

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

# ΠΟΛΥΜΕΡΕΙΣ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΕΣ, ΣΥΜΠΑΓΕΙΣ ΚΑΙ ΠΟΡΩΔΕΙΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΚΑΙ ΙΝΕΣ ΑΠΟ ΡΕΥΣΤΟ ΠΡΟΔΡΟΜΟ

**ΒΑΣΙΛΙΚΗ ΑΘ. ΚΟΣΜΑ** ΧΗΜΙΚΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

 $I\Omega ANNINA 2009$ 

## ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ



## ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

## «Πολυμερείς και σύνθετες, συμπαγείς και πορώδεις μεμβράνες και ίνες από ρευστό πρόδρομο»

Συγγραφέας: Βασιλική Αθ. Κοσμά

Μέλη Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής

Δρ. Κωνσταντίνος Μπέλτσιος: Αναπληρωτής καθηγητής τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων *Επιβλέπων, Μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής* 

Δρ. Μιχαήλ Καρακασίδης: Αναπληρωτής καθηγητής τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων *Μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής* 

Δρ. Απόστολος Αυγερόπουλος: Αναπληρωτής καθηγητής τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής

Δρ. Τιβέριος Βαϊμάκης: Αναπληρωτής καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Δρ. Μελισσάς Βασίλειος: Επίκουρος καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Δρ. Λεκάτου Αγγελική: Επίκουρος καθηγητής τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Δρ. Καράντζαλης Αλέξανδρος: Λέκτορας τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

### ΠΡΟΛΟΓΟΣ- ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Σύνθετων και Κεραμικών Υλικών του τμήματος Μηχανικών της Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Θα ήθελα πρώτα να ευχαριστήσω θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Μπέλτσιο, αρχικά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας το θέμα της διατριβής μου, δεδομένου ότι ως απόφοιτος τμήματος Χημείας ανήκα απλώς στους 'συγγενούς υποβάθρου'. Τον ευχαριστώ για την καθοδήγηση στα θέματα της διατριβής μου όλα αυτά τα χρόνια, την υπομονή σε στιγμές εξάρσεων άγχους και αγωνίας και την έμφαση στην ισορροπία ενθουσιασμών-απογοητεύσεων. Ελπίζω επιστημονικά να έχω πλησιάσει έστω και λίγο στο πρότυπο διδάκτορα που πιθανά είχε υπόψη, όταν μου ανέθεσε το θέμα.

Ταυτόχρονα θα ήθελα πραγματικά να ευχαριστήσω τον Δρ. Μιχάλη Καρακασίδη για την βοήθεια όλα αυτά τα χρόνια σε οποιοδήποτε ζήτημα και αν τέθηκε, αλλά και τον Δρ. Απόστολο Αυγερόπουλο που ανέλαβε την ευθύνη να με συνεπιβλέψει ως μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής. Ευχαριστώ και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής: τον Δρ. Βασίλη Μελισσά με τον οποίο συνεργαστήκαμε στα πλαίσια του προγράμματος ΠΕΝΕΔ (2003), τον Δρ. Τιβέριο Βαϊμάκη, όπως και όλα τα μέλη του Εργαστήριου Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Δρ. Φίλιππος Πομώνης, Δρ. Αλέξανδρος Κατσουλίδης και Δρ. Ελευθερία Κωδωνά), για την φιλική αντιμετώπιση όλα αυτά τα χρόνια, αλλά και την Δρ. Αγγελική Λεκάτου και τον Δρ. Αλέξανδρο Καράντζαλη από το «γειτονικό», συνεργάσιμο και πάντα φιλικό, ερευνητικό εργαστήριο Μεταλλουργίας του τμήματος Υλικών.

Ευχαριστώ ακόμη όλη την «οικογένεια» του CCL, ξεκινώντας από τα μέλη ΔΕΠ που δεν μπόρεσαν να είναι στην επιτροπή μου, μιας και δυστυχώς είναι απλά επταμελής και συνεχίζοντας με την κ. Σουζάννα Παππά όπως και όλους τους συναδέλφους μου, παλιούς και νέους, που κατά καιρούς πέρασαν από το εργαστήριο. Ιδιαίτερα ευχαριστώ εκείνους τους συναδέλφους με τους οποίους συνεργάστηκα πλέον συχνά κατά την εκπόνηση της διπλωματικής τους εργασίας (Χρήστος, Αντωνία, Μαρία, Κώστας, Χρύσα, Ματίνα) και αυτούς με τους οποίους συνέπεσα χρονικά κατά την εκπόνηση της διδακτορικής τους διατριβής ή μεταπτυχιακής τους εργασίας (Νάνσυ, Αφροδίτη, Κούλα, Κώστας, Αποστόλης, Μαρία, Εντέλα, Φούλη, Γιώργος, Κώστας, Θοδωρής, Αρτέμης, Ρούλα, Ελένη, Κατερίνα, Καίτη, Μαρία). Οι περισσότεροί τους αποτελούν ταυτόχρονα και καλούς μου φίλους και αισθάνομαι τυχερή που τους γνώρισα και συνεργάστηκα μαζί τους στα πλαίσια του συνόλου των δραστηριοτήτων του εργαστηρίου.

Θέλω να ευχαριστήσω επίσης το Οριζόντιο Δίκτυο Διατμηματικών Εργαστηρίων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την προσφορά της μονάδας SEM, δίχως την οποία δεν θα ήταν εφικτή η συστηματική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της διατριβής μου.

Το δεύτερο πιο μεγάλο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένειά μου και περισσότερο στους γονείς μου, δυο αξιόλογους ανθρώπους που με στήριξαν και με στηρίζουν αγόγγυστα σε κάθε μου βήμα. Το ελάχιστο που μπορώ να κάνω για αυτούς, είναι να τους αφιερώσω την διατριβή μου και παράλληλα να τους υποσχεθώ ότι θα συνεχίσω να κάνω μόνο πράγματα ανάλογης αξίας, με μοναδική επιδίωξη να νιώθουν πάντα περήφανοι!

Ανεξαρτήτως της μετέπειτα πορείας μου, μιας και η ζωή είναι πολύ απρόβλεπτη, κάνοντας τον τελικό μου απολογισμό όλα αυτά τα χρόνια στα πλαίσια της διατριβής μου, πέρα από το να γνωρίσω σημαντικούς ανθρώπους, μάλλον γνώρισα και τον εαυτό μου, δοκιμάζοντας τις αντοχές μου, τόσο ψυχικές όσο και σωματικές. Για αυτό και τώρα που αποστασιοποιημένα παρατηρώ τα χρόνια που πέρασαν, είμαι ευτυχής που μου έδωσα / έδωσαν αυτή την ευκαιρία και είμαι πεπεισμένη ότι ακόμη και αν υπήρχε η δυνατότητα να γυρίσω τον χρόνο πίσω, αυτό θα ήταν σίγουρα ένα από τα πράγματα που θα ξανάκανα!

Ιωάννινα 2009 Β. Α. Κοσμά

Η παρούσα διατριβή υποστηρίχθηκε οικονομικά από την Γενική Γραμματεία Έρευνας Τεχνολογίας μέσω του προγράμματος ΠΕΝΕΔ 2003 (03ΕΔ855), έργο που συγχρηματοδοτήθηκε κατά:

- 75% της Δημόσιας Δαπάνης από την Ευρωπαϊκή Ένωση- Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο
- 25% της Δημόσιας Δαπάνης από το Ελληνικό Δημόσιο-Υπουργείο Ανάπτυξης- Γενική Γραμματεία Έρευνας Τεχνολογίας

Στα πλαίσια του μέτρου 8.3 του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα- Γ' Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης









ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ (ΕΚΤ)

Στους γονείς μου, Θανάση & Αγγελική

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Α. ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΚΟΠΟΣ			
Β. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	5		
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΚΑΙ ΙΝΕΣ	7		
1.1: ΕΙΔΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	8		
1.2: ΤΥΠΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΩΝ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ	9		
1.3: ΤΡΟΠΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	10		
1.4: ΙΝΕΣ	12		
1.5: ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ ΙΝΟΠΟΙΗΣΕΩΣ	13		
1.6: ΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ-ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ	14		
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	17		
2.1: ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΑΚΑΜΨΙΑ ΑΛΥΣΙΔΩΝ	17		
2.2: ΘΕΩΡΙΑ FLORY-HUGGINS	18		
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΙ & ΑΝΑΣΤΡΟΦΗ ΦΑΣΕΩΝ	23		
3.1: ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΙ ΦΑΣΕΩΝ	23		
3.1.1: ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΠΥΡΗΝΩΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ	24		
3.1.2: ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΑΜΠΗΣ (SD)			
3.1.3: ΕΥΤΗΚΤΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ			
3.2: ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΑΔΡΟΜΕΡΩΝ			
3.3: ΑΝΑΣΤΡΟΦΗ ΦΑΣΕΩΝ	32		
3.3.1: ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΣΤΡΟΦΗ ΦΑΣΕΩΝ			
3.3.2: ΥΓΡΗ ΚΑΙ ΞΗΡΗ ΑΝΑΣΤΡΟΦΗ ΦΑΣΕΩΝ			
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΣΤΑΘΕΙΕΣ & ΜΑΚΡΟΔΑΚΤΥΛΟΙ	47		
4.1: ΥΔΡΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΑΣΤΑΘΕΙΕΣ	47		
4.2: ΘΕΩΡΙΕΣ ΑΣΤΑΘΕΙΩΝ ΓΙΑ ΜΑΚΡΟΔΑΚΤΥΛΟΥΣ			
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ	55		
Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	61		
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΥΓΡΗΣ ΑΝΑΣΤΡΟΦΗΣ ΦΑΣΕΩΝ	63		
1.1 :ΑΝΑΣΤΡΟΦΗ ΦΑΣΕΩΝ ΑΔΡΟΜΕΡΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	63		

1.1.1: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ SBS ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΗ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ	64
1.1.2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ SBS ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΗ ΧΛΩΡΟΦΟΡΜΙΟ	72
1.1.3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ SBS ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΗ ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΙΟ	80
1.1.4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ SBS ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΗ ΤΗΓ	83
1.1.5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΓΙΑ ΑΔΡΟΜΕΡΗ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	86
1.2: ΘΡΟΜΒΩΣΕΙΣ ΣΕ ΠΗΓΜΑΤΑ	
1.2.1: ΠΟΛΥΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΜΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΝΜΡ	
(Ν-ΜΕΘΥΛΟΠΥΡΡΟΛΙΔΟΝΗ)	89
1.2.2: ΠΟΛΥΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΜΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO	
(ΔΙΜΕΘΥΛΟΣΟΥΛΦΟΞΕΙΔΙΟ)	93
1.2.3: ΠΟΛΥΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΜΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMAc	
(ΔΙΜΕΘΥΛΟΑΚΕΤΑΜΙΔΙΟ)	95
1.2.4: ΠΟΛΥΣΟΥΛΦΟΝΗ ΜΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΝΜΡ( Ν-ΜΕΘΥΛΟΠΥΡΡΟΛΙΔΟΝΗ)	97
1.2.5: ΠΟΛΥΣΟΥΛΦΟΝΗ ΜΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMAc( ΔΙΜΕΘΥΛΟΑΚΕΤΑΜΙΔΙΟ)	101
1.2.6: ΠΟΛΥΒΙΝΥΛΙΔΕΝΟΦΘΟΡΙΔΙΟ ΜΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΝΜΡ	101
1.2.7: ΟΞΙΚΗ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ ΜΕ ΔΙΟΞΑΝΗ	103
1.2.8: OEIKH KYTTAPINH ME AKETONH	108
1.2.9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΠΗΓΜΑΤΩΝ	109
1.3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΟΞΙΚΗ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ	111
1.3.1: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΟΞΙΚΗΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ ΣΕ ΛΟΥΤΡΑ ΥΠΕΡΗΧΩΝ	111
1.3.2: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΟΞΙΚΗΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΛΑΤΩΝ	113
1.4: ΙΝΕΣ ΑΝΑΣΤΡΟΦΗΣ ΦΑΣΕΩΝ	117
1.4.1: ΕΥΡΕΣΗ ΤΡΙΑΔΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΡΕΤ ΚΑΙ CA	118
1.4.2: ΣΧΕΣΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΕΚΒΟΛΗΣ/ΠΕΡΙΣΥΛΛΟΓΗΣ ΚΑΙ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΓΙΑ ΤΟ ΣΥΣΤ	HMA
CA/ACE/ H <sub>2</sub> O	119
1.4.3: ΣΧΕΣΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΕΚΒΟΛΗΣ/ΠΕΡΙΣΥΛΛΟΓΗΣ ΚΑΙ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΓΙΑ ΤΟ ΣΥΣΤ	HMA
CA/ THF / H <sub>2</sub> O	124
1.5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΠΟΛΥΔΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΟΞΑΝΗ (PDMS)	126
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΥΓΡΗΣ ΑΝΑΣΤΡΟΦΗΣ ΦΑΣΕΟΝ	127
2.1: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΠΟΛΥΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑ	128
2.1.1: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΠΟΛΥΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑ ΚΑΙ ΕΞΑΝΙΟ	129
2.1.2: ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ α-ΡΜΜΑ	136
2.2: ΘΑΦ/ΥΑΦ ΓΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ	138
2.2.1: Nylon 6-10	139
2.2.2: Nylon 6-12	140
2.2.3: Nylon 6/6	143
2.2.4: ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΤΑ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΑ	144
2.3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΠΟΛΥΤΕΡΕΦΘΑΛΙΚΟ ΑΙΘΥΛΕΝΕΣΤΕΡΑ (ΡΕΤ)	148
2.3.1: ΔΙΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΠΟΛΥΤΕΡΕΦΘΑΛΙΚΟ ΑΙΘΥΛΕΝΕΣΤΕΡΑ	149

2.3.2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΡΕΤ / μ-ΚΡΕΣΟΛΗ/ ΑΙΘΑΝΟΛΗ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ	
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ	151
2.3.3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΡΕΤ/μ-ΚΡΕΣΟΛΗ/ ΑΙΘΑΝΟΛΗ ΣΤΟΥΣ - 40 ° C	153
2.3.4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΡΕΤ/μ-ΚΡΕΣΟΛΗ ΣΤΟΥΣ - 40 ° C ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΜΙΚΡΟ ΥΓΡΑ	MOPIAKA 155
2.3.5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ - 40 ° C ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΑΡΧΙΚΕΣ	
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ	157
2.3.6: ΘΡΟΜΒΩΣΕΙΣ ΣΕ ΕΛΑΙΟ ΣΙΛΙΚΟΝΗΣ ΣΤΟΥΣ - 40 ° C	159
2.3.7: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΒΑΣΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ	161
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΣΤΑΘΕΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ	175
3.1: ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕ α-ΡΜΜΑ	176
3.1.1: ΒΑΣΙΚΑ ΜΑΚΡ/ΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΕΜΦΑΝΙΖΟΜΕΝΗΣ ΑΣΤΑΘΕΙΑΣ	176
3.1.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ, ΠΑΧΟΥΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ	
ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ	184
3.1.3: ΘΡΟΜΒΩΣΗ ΥΠΟ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΠΛΕΥΡΙΚΗΣ ΕΙΣΟΔΟΥ ΤΟΥ ΜΗ ΔΙΑΛΥ	TH185
3.1.4: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΕΣΧΑΡΑΣ/ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ	188
3.1.5: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΒΑΡΥΤΗΤΑΣ	188
3.1.6: ҮПЕРНХОІ	
3.1.7: ΞΗΡΗ ΑΝΑΣΤΡΟΦΗ ΦΑΣΕΩΝ & ΑΠΛΗ ΞΗΡΑΝΣΗ	
3.1.8: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΑΣΕΩΝ	195
3.1.9: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΗΜΑΝΣΕΩΣ ΔΙΑ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ	197
3.1.10: ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ	199
3.1.11: ΣΧΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ	201
3.1.12: ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΠΑΧΟΥΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ	
3.1.13: ΠΑΡΑΛΛΑΓΕΣ ΤΟΥ ΒΑΣΙΚΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΜΕ a- PMMA	208
3.2: ΑΣΤΑΘΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΛΛΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	210
3.3: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	213
Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	219
Ε. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ	225
ΣΤ. ΠΕΡΙΛΗΨΗ	235
Z.ABSTRACT	237
Η. ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ	239

Θ. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ	.241
І. ПАРАРТНМА	.243

# Α. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## Α. ΕΙΣΑΓΩΓΗ- ΣΚΟΠΟΣ

Το φυσικό αέριο, με κυρίαρχο συστατικό το μεθάνιο, είναι φυσικό καύσιμο ιδιαίτερου τρέχοντος πρακτικού ενδιαφέροντος και, μεσοπρόθεσμα (επόμενες μερικές δεκαετίες), συνεχώς διαδιδόμενης χρήσεως, τόσο σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις όσο και σε κατοικίες. Το πρακτικό πρόβλημα που ζητείται να επιλυθεί απώτερα με ασύμμετρες πολυμερικές μεμβράνες Αναστροφής Φάσεων (ΑΦ) τεχνολογίας είναι η απομάκρυνση από το φυσικό αέριο σειράς ανεπιθύμητων συστατικών (βαρείς υδρογονάνθρακες, υδρατμοί, υδρόθειο) που ακόμη και σε χαμηλές έως πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις δημιουργούν ουσιαστικά προβλήματα, τόσο μηχανικού χαρακτήρα (π.χ. απόφραξη αγωγών λόγω σχηματισμού στερεών υδριτών) όσο και χημικής φύσεως (διάβρωση), και η απομάκρυνσή τους αναμένεται να κάνει το προϊόν ευκολότερα χειριζόμενο και μικρότερου πάγιου κόστους (αφού ο διαχωρισμός θα οδηγήσει σε καθαρότερες και μακροβιότερες εγκαταστάσεις) για τους παροχείς και ελκυστικότερο (σαν πλέον καθαρό) για τους τελικούς χρήστες.

Παρά τον τεράστιο πλέον γνωστό αριθμό εργαστηριακών τεχνολογικών οδών για την παρασκευή μεμβρανών διαχωρισμού, είναι μία μόνον τεχνολογία παρασκευής τους, αυτή της ΑΦ, που κατέστησε τις μεμβράνες αξιόπιστο, ευέλικτο, οικονομικό και περιβαλλοντικά ήπιο εναλλακτικό (θερμικών και άλλων λίαν ενεργοβόρων μεθόδων) μέσον επιτεύξεως βιομηχανικών διαχωρισμών. Οι πολυμερικές, τεράστιας ποικιλίας μορφολογίας και υλικών, μεμβράνες ΑΦ τεχνολογίας κυριαρχούν, σε βαθμό τουλάχιστον της τάξεως 90%, στις βιομηχανικές εφαρμογές διαχωρισμού που εμπλέκουν μεμβράνες και παραμένει πρακτική επωδός του συνόλου σχεδόν της τεράστιας τρέχουσας ερευνητικής προσπάθειας για αξιόπιστες άλλες οδούς παρασκευής ότι είναι πλέον ελπιδοφόρα η ανάπτυξη νέων εκδοχών ΑΦ μεμβρανών από την ανάπτυξη μεμβρανών μέσω διαφορετικών οδών. ΑΦ μεμβράνες κατάλληλες για διαχωρισμούς αερίων και ατμών είναι ισχυρά ασύμμετρες, με υπέρλεπτη συμπαγή στοιβάδα-επιδερμίδα (τυπικό πάχος 0.1 μm) ακολουθούμενη από σημαντικού και ελεγχόμενου πάχους κύρια μάζα από το ίδιο πολυμερές αλλά φέρουσα συνεχές δίκτυο μακροπόρων. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται αποκλειστικά από την συμπαγή επιδερμίδα, ενώ η μακροπορώδης κύρια μάζα προσφέρει την αναγκαία μηχανική υποστήριξη με ελάχιστη αντίσταση στην ροή, με αποτέλεσμα οι ΑΦ μεμβράνες να αριστοποιούν τον συνδυασμό διαχωριστικής ικανότητας, μηχανικής αντοχής και επιπέδου ροής.

Δεδομένης της σημασίας του φυσικού αερίου και της ανάγκης επιλύσεως των προαναφερθέντων προβλημάτων και της ενδεδειγμένης αξιοποιήσεως ΑΦ μεμβρανών για τους σκοπούς αυτούς, με την διαχωριστική ικανότητα να καθορίζεται αποκλειστικά από το συμπαγές μέρος των πολυμερικών αυτών μεμβρανών, σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν ο όσο το δυνατό καλύτερος έλεγχος της μικροδομής των μεμβρανών, προκειμένου να παρασκευαστούν μεμβράνες ικανές να ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις ενός επιτυχούς διαχωρισμού.

Η εκπόνηση της παρούσας διατριβής ξεκίνησε πριν την ανάληψη, από το εργαστήριο Κεραμικών και Συνθέτων Υλικών, έργου ΠΕΝΕΔ εστιασμένου στο Φυσικό Αέριο αλλά κρίθηκε συμβατή με τις επιδιώξεις του και όσον αφορά κάποιες επιλογές κατευθύνσεων κατά την εξέλιξή της δόθηκε, κατά το

#### ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΚΟΠΟΣ

δυνατόν και εν συνδυασμώ με κριτήρια καινοτομίας, περαιτέρω έμφαση σε αντικείμενα ενδιαφέροντος για το αναληφθέν έργο.

Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκαν τόσο άμορφα όσο και ημικρυσταλλικά πολυμερή διαφορετικών ομάδων και μελετήθηκε συστηματικά η ανάπτυξη μορφολογικών χαρακτηριστικών κρισίμων για το μέγεθος των επιτρεπτών ροών, την μηχανική αντοχή και την καταλληλότητα για διαχωρισμούς αερίων προκειμένου να διατυπωθούν ασφαλή συμπεράσματα, τόσο ως προς τις ιδιαιτερότητες όσο και ως προς τις γενικές τάσεις. Πέρα από τις συνήθεις εκδοχές ΥΑΦ, στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκαν νέες εκδοχές αναστροφής φάσεων με καινοτόμα και ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα στην έως τώρα βιβλιογραφία ο συνδυασμός δύο τεχνικών αναστροφής φάσεων δεν ήταν συνήθης, αλλά, όπως γίνεται φανερό στα κεφάλαια που ακολουθούν, κατάλληλη επιλογή συστημάτων και εμπλεκομένων παραμέτρων είναι δυνατόν να οδηγήσει σε ενδιαφέροντα, νέα και επαναλήψιμα μορφολογικά αποτελέσματα. Η κλασσική διαδικασία TIPS αφορά κυρίως δυαδικά συστήματα (πολυμερούς-διαλύτη) και η αλλαγή της ποιότητας του διαλύτη επιτυγχάνεται με ψύξη διαλύματος σχηματισθέντος σε υψηλή θερμοκρασία. Στα πειράματα που εκτίθενται στην συνέχεια η διαδικασία TIPS τροποποιείται δια εμπλοκής μίας WPI επιλογής: αξιοποιείται μία πρόσθετη παράμετρος ελέγχου της ποιότητας του διαλύτη, δια ψύξεως του διαλύματος σε λουτρό κατάλληλου τρίτου συστατικού/μη-διαλύτη. Αποτέλεσμα αυτών ήταν η εύρεση ευτηκτικών συστημάτων σε πολυμερή, γεγονός με μεγάλο τεχνολογικό και ερευνητικό ενδιαφέρον, δεδομένου ότι οι έως τώρα προσπάθειες μελέτης ευτηκτικών πολυμερικών συστημάτων δεν έχουν στεφθεί με ιδιαίτερα μεγάλη επιτυχία.

Ακόμη μελετήθηκε πολύ διεξοδικά ένα από τα μείζονα προβλήματα του χώρου της ΥΑΦ, η εμφάνιση μακροδακτύλων. Πρόκειται για μεγαλοπόρους με διαστάσεις που ξεφεύγουν από τα όρια των κλασσικών ΑΦ πόρων και με προέλευση για την οποία έχουν διατυπωθεί πληθώρα θεωριών τις τελευταίες δεκαετίες. Η βασική αδυναμία λεπτομερούς αξιολόγησης πολλών εκ των προταθεισών θεωριών έγκειται στο ότι, συχνά, ο μόνος εφικτός ουσιαστικός έλεγχος είναι αυτός της παρατήρησης της τελικής ξηρής δομής στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Κλίμακα, διεύθυνση και ταχύτητα ανάπτυξης των μακροδακτύλων είναι τέτοιες που η μελέτη της εξέλιξης του φαινομένου σε πραγματικό χρόνο είναι πρακτικά ανέφικτη. Η παρούσα έρευνα καινοτομεί ως προς το ότι αξιοποιεί νέα εκδοχή του φαινομένου η οποία καθιστά ευχερή την μελέτη της εξέλιξής του σε πραγματικό χρόνο, όπως και διάφορες διαφωτιστικές παρεμβάσεις (αλλαγή συνθηκών καθ' οδόν κ.α.).

# **Β. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΚΑΙ ΙΝΕΣ

Ο διαχωρισμός συστατικών βασίζεται στην ανάπτυξη ή και την αξιοποίηση βαθμίδων που σχετίζονται με φαινόμενα μεταφοράς [1, 2]. Οι κυριότερες μέθοδοι διαχωρισμού συστατικών είναι: α) θερμικές όπως η απόσταξη, ισχυρή ψύξη κ.α., β) βαρυτικές και συναφείς αυτών όπως κατακάθιση, φυγοκέντρηση, υπερφυγοκέντρηση κ.α., γ) εισαγωγή κάποιου πρόσθετου συστατικού, π.χ. θρόμβωση και δ) τρόποι κατατμήσεως του χώρου με υλικά μέσα, όπως είναι οι μεμβράνες και τα ροφητικά υλικά.

Από τις παραπάνω μεθόδους διαχωρισμού, στην παρούσα διατριβή θα μελετηθούν αναλυτικά οι μεμβράνες και ειδικότερα οι πολυμερικές μεμβράνες, τόσο όσον αφορά τον τρόπο παρασκευής τους από προδρόμους- διαλύματα όσο και την εφαρμογή τους για διαχωρισμούς αερίων. Καταρχάς θα λέγαμε ότι μια δομή εμφανίζει συμπεριφορά μεμβράνης, όταν μπορεί να τροποποιήσει μετά από επαφή (είτε επιφανειακή είτε διαμέσου της μάζας της) την σύσταση ενός συστήματος που χαρακτηρίζεται από μια κυρίαρχη ρευστή φάση και περιέχει δύο ή και περισσότερα συστατικά. Το μέγεθος των σωματιδίων που μπορούν να διαχωριστούν κυμαίνεται από την μακροσκοπική περιοχή έως και την ατομική περιοχή και εξαρτάται από την δομή της μεμβράνης.

Ο οποιοσδήποτε διαχωρισμός γίνεται με κάποια μεμβράνη (υμένιο), βασίζεται στην εφαρμογή μιας κινούσας δύναμης, που μπορεί να είναι κάποια διαφορά πιέσεως, συγκεντρώσεως (χημικού δυναμικού), ή ακόμη και ηλεκτρικού δυναμικού και αξιοποιούνται κάποιες διαφορές συστάσεως (χημικής ή ισοτοπικής) ή και μεγέθους των προς διαχωρισμό μορίων ή σωματιδίων. Η τροποποίηση της αρχικής συστάσεως συνεπάγεται διαχωρισμό σε δύο νέα μέρη διαφοροποιημένα ως προς την σύσταση ή/και το μέγεθος.

Συναφείς με τις μεμβράνες δομή και εφαρμογές συχνά έχουν τα κοκκόμορφα ροφητικά μέσα (απαντούν τόσο σε συμπαγείς όσο και σε πορώδεις εκδοχές), αλλά διαφέρουν με τις πρώτες ως προς κάποιες δομικές λεπτομέρειες και κυρίως ως προς τον τρόπο λειτουργίας τους. Η βασική τους διαφορά είναι ότι τα κοκκόμορφα ροφητικά υλικά, δεν είναι κατάλληλα για συνεχείς διεργασίες, λόγω του κορεσμού που υφίστανται μετά από κάποια χρήση τους. Πάντως για κάποιου τύπου διαχωρισμούς τα δυο μέσα να συνιστούν ανταγωνιστικές επιλογές, ωστόσο σε άλλου τύπου διαχωρισμούς μόνο η μια κατηγορία να είναι κατάλληλη.

Μακροσκοπικά οι μεμβράνες έχουν συνήθως την μορφή φύλλου ή σωλήνα / κυλίνδρου (στην κατηγορία αυτή εντάσσονται τόσο οι κοίλες ίνες, των οποίων η εξωτερική διάμετρος είναι της τάξης των 0.5-1 μm, ενώ η εσωτερική από 0.1-0.3 μm, αλλά και συστοιχίες κυλίνδρων).

#### 1.1 ΕΙΔΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Μια πρώτη διάκριση των μεμβρανών είναι εφικτή με κριτήριο την ύπαρξη ή όχι πόρων, οπότε αυτές διαχωρίζονται σε συμπαγείς και πορώδεις, δεδομένου ότι στην δεύτερη κατηγορία οι πόροι διατρέχουν το υλικό υπό την μορφή ενός δαιδαλώδους δικτύου και δεν είναι κλειστοί. Περαιτέρω μπορούμε να διαχωρίσουμε τις μεμβράνες σε συμμετρικές και ασύμμετρες. Συμμετρικές είναι εκείνες στις οποίες εμφανίζεται μια στατιστικώς δομική ομοιομορφία στην διεύθυνση του πάχους της μεμβράνης, στις ασύμμετρες μεμβράνες στην ίδια διεύθυνση εμφανίζονται δυο τουλάχιστο στοιβάδες διαφορετικής μικροδομής ή/και υλικού. Οι τελευταίες μεμβράνες, στις οποίες κυρίως εστιάζεται η παρούσα διατριβή, δυνατόν να είναι συνδυασμοί πορωδών στοιβάδων ή πορωδών και συμπαγών στοιβάδων ή συνδυασμός συμπαγών στοιβάδων. Μία από τις στοιβάδες ασύμμετρων μεμβρανών είναι γενικώς λεπτή και διακρίνεται για την διαχωριστική της ικανότητα, ενώ σε όρους πάχους κυριαρχεί μία άλλη στοιβάδα η οποία εμφανίζει μικρή ειδική αντίσταση στην ροή και παρέχει μόνο μηχανική υποστήριξη. Οι πλέον διαδεδομένες ασύμμετρες μεμβράνες τος μεμβράνες είναι στοιβάδες διαμαι απότησητα αναπτύξεώς τους με *ένα* κύριο παρασκευαστικό βήμα (μέθοδος αναστροφής φάσεων).

Τέλος, με κριτήριο την φύση του υλικού, οι μεμβράνες διακρίνονται σε πολυμερικές και κεραμικές (ανθρακούχες ή μη), αλλά και μεταλλικές και σύνθετες. Συγκρίνοντας τις δυο πρώτες μεγάλες κατηγορίες, θα λέγαμε ότι οι πολυμερικές μεμβράνες εμφανίζουν χαμηλό κόστος παρασκευής αλλά και αντικαταστάσεως, παρασκευάζονται εύκολα, είναι εύκαμπτες, αλλά μειονεκτούν ως προς το ότι είναι συχνώς μη ικανοποιητικές στην περίπτωση διαχωρισμού ορισμένων μιγμάτων μη μόνιμων αερίων (π.χ. Ν<sub>2</sub> /O<sub>2</sub>) κάτι που γενικώς συνδέεται με τις δυσκολία να οριστούν σε αυτές μόνιμοι ή/και συγκεκριμένου μεγέθους πόροι σε κλίμακα μικρότερη των λίγων νανομέτρων. Σε αντιπαράθεση οι κεραμικές εμφανίζουν υψηλό κόστος παρασκευής, ψαθυρότητα, δομικά σφάλματα, αλλά από την άλλη πλευρά, αντοχή σε θερμοκρασία και διαλύτες, καθώς και καλό έλεγχο μεγέθους πόρων διαμέτρων ( : έως και την περιοχή των μερικών Å ).

#### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 1.2 ΤΥΠΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΩΝ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

Σε ότι αφορά την κατηγοριοποίησή τους με βάση τον διαχωρισμό για τον οποίο επρόκειτο να χρησιμοποιηθούν, λεπτομέρειες που αφορούν τόσο στο μέγεθος των πόρων που πρέπει να διαθέτει η εκάστοτε μεμβράνη, όσο και την διαφορά πιέσεων που πρέπει να εφαρμοστεί, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Διαχωρισμός	Μέγεθος πόρων μεμβράνης	Διαφορά πιέσεως που εφαρμόζεται ΔΡ (atm)	Παραδείγματα
Μακροδιήθηση (MF, microfiltration)	0.1 – 10 µm	≤ <b>2</b> atm	κόκκοι, βακτήρια, πιγμέντα, πλάσμα αίματος
Υπερδιήθηση (UF, ultrafiltration)	20 - 50 Å έως 0.1 μm	1-10 atm	ιοί,ένζυμα, κολλοειδή
Αντίστροφος ώσμωση, (RO, reverse osmosis)	1- 40 Å	>> Ρ <sub>ωσμωτική</sub> (πχ >> 5-30 atm)	αφαλάτωση, συμπύκνωση φρουτοχυμών
Διαχωρισμός αερίων & ατμών (GS, gas separation)	2 - 15 Å (και: < 40 Å, για ατμούς )	1 – 100 atm	H <sub>2</sub> / CO N <sub>2</sub> / O <sub>2</sub> αέρας / VOC

Πίνακας 1.1: Τύποι διαχωρισμών με μεμβράνες

#### ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ & ΙΝΕΣ

#### 1.3 ΤΡΟΠΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Οι μέθοδοι αναπτύξεως δικτύων πόρων μπορούν ενδεικτικά να καταταγούν σε δώδεκα κατηγορίες οι οποίες και αναφέρονται επιγραμματικά.

- Διάβρωση χημικώς ομοιογενούς υλικού: Η διάβρωση μπορεί να οδηγήσει όχι μόνο σε πόρους, αλλά και σε νέο υλικό-συνεχή φάση, ή μόνο σε πόρους με συνεχή φάση το αρχικό υλικό. Σε περίπτωση που η προσβολή είναι χημικού τύπου, αξιοποιούνται κάποιες διαφορές τάξεως (όπως για παράδειγμα χαμηλότερη οργάνωση συνεπάγεται ευκολότερη διάβρωση), ή προσανατολισμού (επιλεκτική διάβρωση σε συγκεκριμένες κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις), ή ύπαρξη δικόρυφης κατανομής μεγέθους νανοσωματιδίων (τα μικρότερα σωματίδια διαβρώνονται ταχύτερα). Σε κάποιες περιπτώσεις με την μέθοδο αυτή είναι δυνατός ο έλεγχος του πορώδους και σε άλλες το μέγεθος των πόρων που κυμαίνεται περί τα 5 Å -1μm.
- II. Μηχανική έκταση υμενίου: Η μηχανική έκταση οδηγεί σε ανάπτυξη στατιστικώς ομοιόμορφων πόρων, όταν το πρόδρομο υλικό είναι ημικρυσταλλικό, μιας και εκτείνονται/ινοποιούνται οι άμορφες περιοχές, ενώ οι κρυσταλλίτες παραμένουν ως κομβικά σημεία. Η τακτική αυτή εφαρμόζεται σε κατάλληλα πολυμερή, όπου ο έλεγχος πορώδους και μεγέθους πόρων (200 Å -10μm) γίνεται ταυτόχρονα.
- III. Σχηματισμός αφρών: Οι αφροί σχηματίζονται συνήθως με ενσωμάτωση ουσιών που υπό ορισμένες συνθήκες εκλύουν αέρια λόγω π.χ. διαχωρισμού φάσεων, ή θερμικής διασπάσεως, ή άλλης αντιδράσεως. Συνήθως η τεχνική χρησιμοποιείται σε πολυμερή, χωρίς να απαγορεύεται σε κεραμικά και μέταλλα. Σε ότι αφορά το μέγεθος των πόρων που προκύπτει, είναι αρκετά μεγάλο μιας και δημιουργούνται ανοίγματα της τάξης των 20 μm- 20 mm και συχνά σε κλειστά κελία.
- ΙV. Ανάπτυξη δομικών πόρων: Αν οι πόροι είναι μέρος ενός κρυσταλλικού πλέγματος όπως π.χ. σε μικροπορώδεις ζεόλιθους, τότε διασφαλίζεται η στενή κατανομή μεγέθους των. Δομικοί και με αρκετά στενή κατανομή μεγέθους μπορούν επίσης να θεωρηθούν οι πόροι μεσοπορωδών ζεολίθων, όπως επίσης πόροι πρόσφατων οργανικών/πολυμερικών μεσοπορωδών ζεολίθων. Επίσης δομικοί πόροι εμφανίζονται σε ορισμένα πολυμερή, των οποίων οι αλυσίδες φέρουν κοιλότητες ορισμένων διατάξεων. Με την μέθοδο αυτή η επίτευξη ασυμμετρίας είναι δύσκολη έως και αδύνατη, ενώ λαμβάνονται πόροι της τάξης των 4-200 Å.
- V. Διαχωρισμός φάσεων: Ιδιαίτερα όταν λαμβάνει χώρα απουσία πυρηνώσεως (SD, διαχωρισμός καμπής), χρησιμοποιείται ευρύτατα για την παραγωγή πολυμερικών υμενίων αναστροφής φάσεων, καθώς και κεραμικών νανο-, μέσο- και μακροπορωδών πυριτιακών αλάτων.
- VI. Συσσωμάτωση κόκκων: Θερμομηχανική συσσωμάτωση πρότυπων σχετικώς μονοδιάσπαρτων κόκκων με δ =100-200 Å, χρησιμοποιείται για πρότυπα πορώδη υλικά, ενώ συνήθης είναι και η παραγωγή κεραμικών μακροπορωδών υλικών, με διαμέτρους της τάξης των 1-10 μm. Στην περίπτωση που οι κόκκοι είναι ήδη πορώδεις, υπάρχει η δυνατότητα οικοδόμησης διπλών πορωδών δικτύων.

#### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

- VII. Δημιουργία ομοιοπολικών δικτύων: Γενικότερα πορείες διαλύματος-πήγματος χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την λήψη ροφητικών κόκκων, ενώ η λήψη υμενίων είναι εφικτή αλλά ιδιαιτέρως δύσκολη, κυρίως λόγω δημιουργίας ρωγμών κατά την ξήρανση.
- VIII. Δημιουργία/τροποποίηση(λεπτών στοιβάδων): Ένα πορώδες υπόστρωμα τροποποιείται σε μια λεπτή επιφανειακή ή εσωτερική ζώνη. Μια τυπική μέθοδος είναι η απόθεση με χημικούς ατμούς (CVD), όπου δυο αέρια αντιδρούν στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό ενός πορώδους υλικού), ακόμη είναι δυνατή η ανάπτυξη στρώσεων σε μεσο-μακροπορώδη υποστρώματα με μέθοδο διαλύματος-πήγματος ,ενώ επίσης μπορεί να γίνει κάποια κατεργασία πορώδους πολυμερούς με πλάσμα. Τέλος «συμπαγείς» πολυμερικές στοιβάδες μπορούν να αποτεθούν με εφάπλωση δια περιστροφής διαλύματος, αλλά και πολυσυμπύκνωση δυο μονομερών διαλυμένων σε μη αναμείξιμους διαλύτες, στην επιφάνεια ενός πορώδους υλικού.
  - ΙΧ. Διεύρυνση υφισταμένων δικτύων: Μια ακόμη συνήθης μέθοδος είναι αυτή της διεύρυνσης του υφισταμένου δικτύου, που χρησιμοποιείται τόσο σε συμμετρικά, όσο και σε ασύμμετρα υμένια, με κάποιο διαβρωτικό μέσο, αλλά απαιτείται καλός έλεγχος της αντίδρασης, ώστε να μην καταρρεύσει ο σκελετός του υλικού.
  - Χ. Χρήση μήτρας: Η βασική ιδέα αυτής της τεχνικής είναι ουσιαστικά ένα υλικό να μπορέσει να λειτουργήσει ως σκελετός και στα κενά του να οργανωθεί ή να αποτεθεί ένα δεύτερο υλικό. Η μέθοδος χρησιμοποιείται ευρύτατα σε πολλές παραλλαγές, με πιο χαρακτηριστική την απομάκρυνση του υλικού της μήτρας, είτε με καύση, είτε με διάλυση, αφήνοντας μια πορώδη εκδοχή του δεύτερου υλικού.
- XI. Τεχνολογίες υπερκρίσιμου ρευστού: Στην μέθοδο αυτή υπερκρίσιμα ρευστά ενσωματώνονται σε προδρόμους πορωδών υλικών, είτε πρωτογενώς, είτε αντικαθιστώντας άλλα ρευστά για να επιτευχθεί ξήρανση χωρίς να καταρρεύσουν οι πόροι ή να ρηγματωθεί το υλικό.
- XII. Τεχνολογίες μικροηλεκτρονικής: Τεχνολογίες τέτοιου τύπου χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη σχεδόν διδιάστατων δομικών χαρακτηριστικών, ενώ επέκτασή τους μπορεί να οδηγήσει σε λεπτά πορώδη υμένια. Η οπτική λιθογραφία ορίζει εύκολα χαρακτηριστικά έως 0.12 μm, ενώ τρέχουσες τεχνικές οδηγούν ως και τα 700 Å. Η λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης ορίζει εύκολα χαρακτηριστικά με πλάτος έως 0.10 μm και πειραματικά έως και < 100Å.

#### **1.4 INEΣ**

Σε ότι αφορά τις ίνες, αυτές είναι δυνατό να ληφθούν από οποιοδήποτε σχεδόν αρχικό υλικό (πολυμερές, άνθρακα, κεραμικό και μέταλλο), ενώ ταυτόχρονα το πρόδρομο υλικό μπορεί να είναι κρυσταλλικό, ημικρυσταλλικό ή υαλόμορφο στερεό, ισότροπο ή θερμοτροπικό τήγμα, ισότροπο ή λυοτροπικό διάλυμα, πήγμα και αέριο, δηλαδή σχεδόν οποιαδήποτε αρχική κατάσταση ύλης. Ο μη περιορισμός όμως σε ότι αφορά τα αρχικά υλικά δεν σημαίνει απαραίτητα ότι ίνες οποιασδήποτε αρχικής προελεύσεως θα εμφανίσουν τις επιθυμητές ιδιότητες και ταυτόχρονα θα εμφανίζουν χαμηλό κόστος παρασκευής, κάτι που απαιτείται σε βιομηχανική κλίμακα [3-5].

Σε ότι αφορά την ορολογία που χρησιμοποιείται για την διάκριση των ινών με βάση την διάμετρό τους, ο όρος ινίδια (fibrils) αφορά διαμέτρους < 0.1-1μm, ο όρος ίνες, διαμέτρους μεταξύ 1-3 μm και 100 ή 250 μm, ενώ τέλος ο όρος σύρματα ή κλωστές ή νήματα μεγαλύτερες διαμέτρους. Στην παρούσα διατριβή περισσότερη έμφαση έχει δοθεί στην παρασκευή πολυμερικών ινών με διαμέτρους της τάξης των 1- 250 μm.



Σχήμα 1.1 : Διάταξη ινοποιήσεως για κοίλες πολυμερικές ίνες

#### 1.5 ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ ΙΝΟΠΟΙΗΣΕΩΣ

- Ι. Μηχανικός προσανατολισμός σε στερεά κατάσταση: Με την μέθοδο αυτή επιλέγεται ένα κρυσταλλώσιμο πολυμερές και παραμορφώνεται μηχανικά σε θερμοκρασία χαμηλότερη του σημείου τήξεώς του. Το πλεονέκτημα της μεθόδου έγκειται στο γεγονός ότι οι εισαγόμενες αλλαγές στον μακροσκοπικό προσανατολισμό ή και τον βαθμό αλληλεμπλοκής των αλυσίδων έχουν μόνιμο χαρακτήρα, ωστόσο μπορεί να απαιτηθούν περισσότερα από ένα διαδοχικά βήματα και ίσως και συνδυασμός και άλλων κατεργασιών, προκειμένου να επιτευχθούν υψηλές μηχανικές ιδιότητες. Εδώ εντάσσεται και η συνεκβολή σε στερεά κατάσταση, όπου το ως προς προσανατολισμό πολυμερές εγκλείεται υπό μορφή σάντουιτς σε ένα άλλο εύπλαστο πολυμερές, το οποίο εκβάλλεται μέσω στομίου σε θερμοκρασία χαμηλότερη του σημείου τήξης του πολυμερούς που ενδιαφέρει.
- II. Τεχνική ζώνης: Αυτή εφαρμόζεται σε διάφορες παραλλαγές, τόσο σε ίνες όσο και σε υμένια. Στην περίπτωση αυτή το προμορφοποιημένο υλικό θερμαίνεται σε μια ζώνη περιορισμένου πλάτους, η οποία μετατοπίζεται με σταθερή ταχύτητα. Κατά την διέλευση της ζώνης επιτυγχάνεται ανόπτηση ή και τήξη/νέα κρυστάλλωση σε ένα περιορισμένο τμήμα του υλικού, κατά τον τρόπο των αλυσίδων του αμέσως προηγούμενου τμήματος.
- III. Ίνες από τήγμα: Για υλικά που είναι ικανά να σχηματίσουν τήγμα, η ινοποίηση είναι δυνατή δια της εκβολής με πίεση τήγματος μέσα από μικρή οπή. Η ρευστή εκβαλλόμενη ίνα, εκτείνεται (π.χ. κατά 5-100 φορές) και ψύχεται είτε αποκλειστικά στον αέρα, είτε διαδοχικά σε αέρα και σε κάποιο λουτρό. Η ίνα έπειτα συλλέγεται σε τύμπανο, η ταχύτητα περιστροφής του οποίου σε σχέση με την ταχύτητα εκβολής καθορίζει και τον βαθμό εκτάσεως κατά την ινοποίηση και ειδικά αν πρόκειται για οργανικά πολυμερή, το βήμα της εκτάσεως οδηγεί και σε κάποιο βαθμό προσανατολισμού των δομικών στοιχείων. Η τεχνική αυτή ωστόσο είναι ακατάλληλη για προδιασταυρωμένα πολυμερή, για δύστηκτα ή άκαμπτα πολυμερή, καθώς και για μέταλλα, λόγω χαμηλού ιξώδους τήγματος. Επίσης μειονεκτεί στο ότι λόγω ταχείας αύξησης του ιξώδους τήγματος με το μοριακό βάρος του πολυμερών πολύ υψηλού μοριακού βάρους.
- IV. Ίνες από διάλυμα: Τα υλικά που ινοποιούνται από διάλυμα συνήθως είναι γραμμικά πολυμερή για τα οποία η θερμοκρασία ρευστοποιήσεως υπερβαίνει κατά πολύ την θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές υφίσταται έντονη χημική μεταβολή. Ωστόσο τεχνικές διαλύματος προτιμώνται ακόμη και για την ινοποίηση πολυμερών που θα μπορούσαν να ινοποιηθούν από τήγμα. Αυτό συμβαίνει γιατί η ινοποίηση από διάλυμα εμφανίζει:
  - αυξημένη δυνατότητα ελέγχου της τελικής δομής
  - ii. χρήση χαμηλότερων θερμοκρασιών
  - iii. αποφυγή υπερβολικά υψηλού ιξώδους(ή υψηλής θερμοκρασίας)
  - iv. δυνατότητα καλύτερης διασποράς προσθέτων(π.χ. χρωστικές, επιβραδυντικά καύσεως)

#### ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ & ΙΝΕΣ

#### 1.6 ΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ-ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

Σε ότι αφορά τα δομικά τους χαρακτηριστικά οι μεμβράνες διακρίνονται σε δύο κύριες κατηγορίες: συμπαγείς και πορώδεις. Σε ότι αφορά το αντικείμενο της διατριβής, στόχος ήταν ο έλεγχος μορφολογιών πορωδών μεμβρανών, ωστόσο μετρήσεις περατοτήτων έγιναν και σε συμπαγείς μεμβράνες, οπότε είναι κρίσιμο να αναφερθούν οι διαχωριστικές ικανότητες κάθε τύπου μεμβράνης.

Τα συμπαγή υμένια διαχωρισμού είναι συνήθως πολυμερικά και η περατότητά τους εξαρτάται από τον συντελεστή διαχύσεως D και την διαλυτότητα S, δηλαδή P= D x S [2]. Συνήθως υψηλοί συντελεστές διαχύσεως παρατηρούνται κυρίως σε ελαστομερή υμένια, ενώ συντελεστές αρκετά ικανοποιητικοί εμφανίζονται όταν τα μόρια ως προς διαχωρισμό, έχουν πολύ μικρή συνάφεια, ή χημική ομοιότητα με το υλικό της μεμβράνης. Αντίθετα η διαλυτότητα εμφανίζεται να έχει μεγάλες τιμές, μόνο για μόρια με χημική δομή παρόμοια αυτής του πολυμερούς, ή για διαλύτες του αδιασταύρωτου αναλόγου πολυμερικού υλικού. Προκειμένου να επιτευχθεί υψηλή περατότητα (P) αερίων μέσω πολυμερών είναι σαφώς απαραίτητη η υψηλή τιμή συντελεστού διαχύσεως. Θεωρώντας ότι ο συντελεστής διαχύσεως εξαρτάται από την γεωμετρία του διαθέσιμου χώρου για διάχυση, παρατηρείται μεγάλη διευκόλυνση να παρέχουν οι ρευστές αλυσίδες. δηλαδή εκείνες για τις οποίες το Τα είναι μικρότερο κατά τουλάχιστο 50-100 βαθμούς από την θερμοκρασία δωματίου. Επίσης η διευκόλυνση είναι περιορισμένη στην ιξωδοελαστική περιοχή του πολυμερούς, ενώ όταν το Τ<sub>α</sub> συνδυάζεται και με κάποια ημικρυσταλλικότητα, τότε ο συντελεστής διαχύσεως ελαττώνεται σημαντικά, ωστόσο ο βαθμός επηρεασμού εξαρτάται όχι μόνο από τον βαθμό κρυσταλλικότητας, αλλά και από την χωρική κατανομή των κρυσταλλιτών. Συγκρινόμενοι με την ρευστή φάση, οι κρυσταλλίτες χαρακτηρίζονται από μεγάλη ειδική αντίσταση, ειδικά αν η μικρή τους διάσταση είναι παράλληλη του πάχους της μεμβράνης. Στατική διευκόλυνση της διαχύσεως προσφέρουν διατάξεις αλυσίδων μικρής κλασματικής καλύψεως του χώρου και διατάξεις αλυσίδων μεγάλης απόλυτης διαμέτρου. Παράλληλα μεγάλη διευκόλυνση της διαχύσεως προσφέρουν δακτύλιοι με ανοίγματα που επιτρέπουν την διέλευση μορίων. Τέλος παρεμπόδιση της διαχύσεως προκαλούν οι υαλώδεις ή κρυσταλλικές φάσεις μεγάλης κλασματικής καλύψεως του χώρου, διατάξεις αλυσίδων μικρής απόλυτης διαμέτρου και πυκνά τρισδιάστατα δίκτυα με μικρά ανοίγματα (π.χ. δίκτυα δεσμών υδρογόνου ή πολικών ομάδων).

Σε ότι αφορά διαχωρισμούς με πορώδεις μεμβράνες, αυτοί βασίζονται είτε στην ιδέα του κοσκίνου, είτε σε ιδιαίτερους μηχανισμούς και είναι εφικτοί στις παρακάτω περιπτώσεις.

 Διαχωρισμός υπό συνθήκες ροής Knudsen: Ο διαχωρισμός αυτός είναι εφικτός, εφόσον τα αέρια συστατικά διαφέρουν ως προς το μοριακό βάρος. Ωστόσο η αποτελεσματικότητά του είναι περιορισμένη γιατί τα αέρια διασχίζουν την μεμβράνη με ταχύτητα ανάλογη του MB<sup>-1/2</sup>. Οπότε, για παράδειγμα ,για ένα μείγμα υδρογόνου-οξυγόνου αναμένεται μια διαχωριστική ικανότητα της τάξης του (32/2)<sup>1/2</sup>= 4 και στην περίπτωση αυτή διαχωρίζεται το συστατικό με το μικρότερο M.B.

Διαχωρισμός με τριχοειδή συμπύκνωση: Αυτός ο διαχωρισμός αξιοποιεί μεσοπόρους με διαμέτρους στην περιοχή των 20-50 Å. Με αύξηση της πιέσεως το πλέον συμπυκνώσιμο

συστατικό υγροποιείται πρώτο και γεμίζει τους πόρους της μεμβράνης, ενώ αν το ελαφρύτερο συστατικό παραμείνει αέριο και δεν διαλυθεί στην υγρή φάση του βαρύτερου, τότε οι πληρωμένοι με το βαρύτερο συστατικό πόροι συνιστούν φραγμό για το ελαφρότερο συστατικό.

- II. Διαχωρισμός με μοριακούς ηθμούς: Εδώ η λειτουργία της μεμβράνης είναι κάτι ανάλογο ενός μακροσκοπικού κοσκίνου. Οι πόροι της μεμβράνης έχουν μια διάμετρο ενδιάμεση εκείνης των ως προς διαχωρισμό συστατικών. Αν τα προς διαχωρισμό συστατικά έχουν συναφείς διαμέτρους, τότε θα πρέπει η διάμετρος των πόρων της μεμβράνης να μην παρουσιάζει σημαντική διακύμανση, κάτι που είναι δύσκολο για πολυμερικές μεμβράνες, ενώ δείχνει να ικανοποιείται από τους μικροπορώδεις ζεολίθους που όμως είναι δύσκολο να σχηματίσουν συνεχείς στοιβάδες. Συμπεριφορά μοριακού ηθμού, τουλάχιστο για μέτριας δυσκολίας δείγματα έχει επιτευχθεί σε περιπτώσεις μεμβρανών άνθρακα.
- III. Επιφανειακή ρόφηση-διάχυση: Η χρήση κάποιων μεσοπορωδών ή μικροπορωδών μεμβρανών για κάποιους διαχωρισμούς να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική, μιας και το ένα από τα δύο συστατικά ροφάται επιλεκτικά στα τοιχώματα των πόρων. Ακόμη και αν παρατηρηθεί φραγμός των πόρων, ενισχύεται σημαντικά η ροή του περισσότερο ροφούμενου συστατικού.
- IV. Στερική παρεμπόδιση: Στην περίπτωση μικροπόρων είναι πολλές φορές πιθανό το ένα είδος μορίων να μπορεί να κινηθεί διαμέσου των πόρων με ποικιλία προσανατολισμών, ενώ το δεύτερο είδος να μην έχει αυτή την δυνατότητα. Η διαφορά αυτή έχει ως αποτέλεσμα να διαχωρίζεται το πρώτο είδος μορίων.



Σχήμα 1.2: Μονάδα περατότητας μεμβρανών (εξοπλισμένη με GC) :

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Η αλληλεπίδραση των μακρομορίων με υγρά δείχνει να έχει τεράστια πρακτική και θεωρητική σημασία. Τα διαλύματα των πολυμερών συνιστούν συχνά αφετηρία παρασκευής πολυμερικών προϊόντων αλλά και κάποιες φορές ενδιάμεσα ή τελικά προϊόντα, οπότε η κατανόηση της συμπεριφοράς τους, ιδιαίτερα η κατανόηση της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς τους, είναι κρίσιμη και απαραίτητη για την κατανόηση των μιγμάτων γενικά των μακρομορίων [6].

Τα περισσότερα ζεύγη μικρομοριακών οργανικών ενώσεων είναι σχεδόν πλήρως αναμείξιμα, ωστόσο δε θα μπορούσε να ειπωθεί το ίδιο για ζεύγη πολυμερών, τα οποία συνήθως εμφανίζονται να είναι πρακτικώς μη αναμείξιμα. Στην περίπτωση μη διασταυρωμένων πολυμερών (γραμμικά και διακλαδισμένα), πρακτικώς πάντα υπάρχει ένα μικρομοριακό υγρό που τα διαλύει πλήρως, ενώ η περίπτωση να εμφανίζεται κάποια δυσκολία διαλύσεως αφορά πολυμερή που χαρακτηρίζονται από σημαντικό βαθμό κρυσταλλικότητας ( π.χ. ≥ 30%) ο οποίος συνδυάζεται με υψηλό σημείο τήξεως και ορισμένα πολυμερή υψηλής δυσκαμψίας [1]. Σε κάποιες περιπτώσεις υπάρχει η δυνατότητα ένα μικρομοριακό υγρό να διογκώνει σε κάποιο βαθμό το μη-διασταυρωμένο πολυμερή με χαμηλή ή μέτρια κρυσταλλικότητα και οφείλεται στο γεγονός ότι ο διαλύτης προσβάλλει το άμορφο αλλά όχι και το κρυσταλλικό μέρος της δομής. Τέλος σε ότι αφορά τα χημικώς διασταυρωμένα πολυμερή διογκώνονται σε διαλύτες του μη διασταυρωμένου αναλόγου τους, με τον βαθμό διογκώσεως να εξαρτάται τόσο από την ποιότητα του διαλύτη όσο και από την πυκνότητα των διασταυρώσεων.

#### 2.1 ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΑΚΑΜΨΙΑ ΑΛΥΣΙΔΩΝ

Ο βαθμός ακαμψίας μιας αλυσίδας σε ένα διάλυμα ποικίλλει ανάλογα με την χημική σύσταση του πολυμερούς αλλά και την φύση του διαλύτη [1]. Τα πολύ άκαμπτα πολυμερή χαρακτηρίζονται από εκθέτες α της εξισώσεως Mark-Houwink-Sakurada (MHS) της τάξεως του 1.4-2, τα ημιάκαμπτα από 1.1± 0.3 και τέλος τα εύκαμπτα από ένα α ≈ 0.5-0.8 (μικρότερες τιμές α, έως 0.33 είναι εφικτές αλλά αφορούν εύκαμπτα πολυμερή σε κακούς διαλύτες, άρα περιπτώσεις πολύ περιορισμένης διαλυτότητας). Συχνά το α και η ακαμψία της αλυσίδας εξαρτώνται ισχυρά από την αλληλεπίδραση πολυμερούς και διαλύτη. Η τιμή α= 0.5 δηλώνει θ συνθήκες και γενικότερα την μη δυνατότητα σχηματισμού υγροκρυσταλλικού διαλύματος, ασχέτως συγκεντρώσεως του πολυμερούς στον συγκεκριμένο διαλύτη στην δοσμένη θερμοκρασία.

Ο εκθέτης α της εξισώσεως MHS ισούται με 3ν-1, όπου ν ο χαρακτηριστικός εκθέτης της γυροσκοπικής ακτίνας σε πολυμερικό διάλυμα, και ουσιαστικά συνιστά ένα δείκτη του είδους των μακρομοριακών διαμορφώσεων.

$$R_{g} \sim M^{v}$$
 (1.1)

Σε ότι αφορά τον εκθέτη ν , μια τιμή 0.5 αντιστοιχίζεται σε θ συνθήκες και δίνει α = 0.5, μια τιμή ν = 3/5 αντιστοιχίζεται σε έναν [πολύ] καλό διαλύτη και έναν εκθέτη α ≈ 0.8, ενώ εκθέτες μεγαλύτεροι του 3/5 είναι γενικά, ενδεικτικοί κάποιου βαθμού ακαμψίας.

#### 2.2. ΘΕΩΡΙΑ FLORY-HUGGINS

Σε συζητήσεις πολυμερικών διαλυμάτων χρησιμοποιούνται ο όρος καλός διαλύτης και κακός διαλύτης και δηλώνουν ότι ο διαλύτης είναι απουσία φαινομένων κρυσταλλώσεως, ισχυρά συμβατός και ελάχιστα συμβατός με το πολυμερές αντίστοιχα. Όταν χρησιμοποιηθεί ένας καλός διαλύτης για το πολυμερές, τότε λόγω των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων των δυο συστατικών, οι πολυμερικές αλυσίδες υιοθετούν σχετικά εκτεταμένες διαμορφώσεις, ανάλογα πάντα με την ισχύ των αλληλεπιδράσεων. Αντίθετα η χρήση ενός κακού διαλύτη για το πολυμερές οδηγεί σε σχετικά συμπαγείς διαμορφώσεις αλυσίδων. Η συμβατότητα του πολυμερούς και του διαλύτη είναι καθοριστική όχι μόνο για την παρούσα μελέτη των πολυμερικών διαλυμάτων, αλλά συνιστά ίσως ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα της βιομηχανίας των πολυμερών, κάτι που κατέστησε επιτακτική την ανάγκη ανάπτυξης ενός εύχρηστου οδηγού εκτίμησης των αλληλεπιδράσεων διαλύτη-πολυμερούς. Ο πλέον απλός και εύχρηστος σχετικός οδηγός βασίζεται σε μια ημιεμπειρική προσέγγιση του Hildebrand βασισμένη στην αρχή «τα όμοια διαλύουν τα όμοια», ονομάζεται παράμετρος διαλυτότητας διαιαναλύεται κατωτέρω.

Η βασική παράμετρος ωστόσο που περιγράφει την αναμιξιμότητα δυο ή και περισσότερων συστατικών είναι η ελεύθερη ενέργεια αναμείξεως ΔG<sub>m</sub>. Η ελεύθερη ενέργεια ενός συστήματος περιλαμβάνει μία ενθαλπική και μία εντροπική συνιστώσα, η δεύτερη ζυγισμένη με την θερμοκρασία [7]. Ένα σύστημα βρίσκεται σε ευσταθή ισορροπία όταν η ελεύθερη ενέργειά του (ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs) είναι ελάχιστη για κάποιες δεδομένες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και σύστασης. Από μακροσκοπικής απόψεως αυτό σημαίνει ότι τα χαρακτηριστικά του συστήματος δε μεταβάλλονται με τον χρόνο αλλά διατηρούνται επ' αόριστο. Τοπικές μεταβολές συστάσεως υπό σταθερή συνολική σύσταση θα οδηγούσαν σε ανεπιθύμητη αύξηση της ελεύθερη ενέργεια.

Σε μίγματα συστατικών παντός τύπου (πχ κράματα μετάλλων [8, 9], μίγματα 2 πολυμερών, μίγματα πολυμερούς-διαλύτη κ.α.), η διαλυτότητα εξαρτάται από το πρόσημο της ελεύθερης ενέργειας αναμείξεως: δυο (ή περισσότερα) συστατικά αναμιγνύονται αυθόρμητα και μόνιμα, όταν η αντίστοιχη ελεύθερη ενέργεια αναμείξεως ΔG<sub>m</sub> είναι αρνητική. Σε ότι αφορά τώρα την ΔG<sub>m</sub>, αυτή με την σειρά της εξαρτάται από την ενθαλπία αναμείξεως, την εντροπία αναμείξεως και την θερμοκρασία, ως εξής:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \qquad (1.2)$$

Για πολυμερικά συστήματα (πολυμερές- διαλύτης), η ΔS<sub>m</sub> εντροπία αναμείξεως είναι μικρή (για λόγους που περιγράφονται κατωτέρω). Κάτι τέτοιο σημαίνει ότι η αναμιξιμότητα θα καθοριστεί σε υψηλό βαθμό από την συμβολή του όρου ΔH<sub>m</sub>.

Σε ότι αφορά μικρούς και μη πολικούς διαλύτες ο Hildebrand εξήγαγε την επόμενη έκφραση για την ενθαλπία αναμείξεως

## $\Delta H_{m} = V_{m} \left[ \left( \Delta E_{1} / V_{1} \right)^{0.5} - \left( \Delta E_{2} / V_{2} \right)^{0.5} \right] \phi_{1.} \phi_{2} \qquad (1.3)$

Στην σχέση (1.3), τα φ<sub>1</sub>, φ<sub>2</sub> είναι το κλάσμα όγκου του κάθε συστατικού, V<sub>m</sub>, V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub> είναι οι γραμμομοριακοί όγκοι του διαλύματος και των συστατικών αντίστοιχα και ΔΕ η γραμμομοριακή ενέργεια εξάτμισης.

Η ποσότητα (ΔΕ/V) καλείται πυκνότητα συνεκτικής ενέργειας (cohesive energy density, CED) και δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για τον ορισμό της παραμέτρου διαλυτότητας, δ:

#### $\delta = [CED]^{1/2} (1.4)$

Ουσιαστικά, το πηλίκο ΔΕ/V εκφράζει την ενέργεια που πρέπει να προσφερθεί ώστε να αποσπαστεί ένα μόριο από τα όμοια γειτονικά του σε συμπυκνωμένη φάση, όπως στην περίπτωση της εξατμίσεως του αντίστοιχου μονοσυστατικού υγρού. Οι ενδομοριακές δυνάμεις είναι, στην πραγματικότητα (βλέπε δ κατά Hansen, κατωτέρω), το άθροισμα των δυνάμεων διασποράς, των πολικών δυνάμεων, καθώς και των δεσμών υδρογόνου.

Συνδυασμός των (1.3) και (1.4) δίνει την σχέση:  $\Delta H_m = V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1. \phi_2$  (1.5)

Από την (1.5) προκύπτει ότι όταν  $\delta_1 = \delta_2$ , ή έστω οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας είναι παραπλήσιες, τότε η τιμή της  $\Delta H_m$  είναι πολύ μικρή με αποτέλεσμα να προκύπτει αναμιξιμότητα, αφού η παραμένουσα συνιστώσα της ελεύθερης ενέργειας, ο εντροπικός όρος, πάντοτε ευνοεί την ανάμιξη. Εμπειρικά έχει διαπιστωθεί ότι συχνά, για να διαλυθεί ένα οργανικό πολυμερές υψηλού MB σε ένα μικρομοριακό υγρό σε θερμοκρασία δωματίου οι τιμές των δ των δύο συστατικών δεν πρέπει να διαφέρουν κατά περισσότερο από ± 1.1 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup>.

Μια λεπτομερέστερη και αρκετά χρησιμοποιούμενη εκδοχή της παραμέτρου δ του Hildebrand είναι η τρισδιάστατη παράμετρος διαλυτότητας του Hansen [10]. Ο Hansen θεωρώντας ότι η ενέργεια εξάτμισης ΔΕ αποτελείται από τρεις επιμέρους συμβολές, μια λόγω δυνάμεων διασποράς, μια λόγω πολικών δυνάμεων και μια λόγω δεσμών υδρογόνου, όρισε την παράμετρο διαλυτότητας ως εξής:

$$\delta^2 = {\delta_d}^2 + {\delta_p}^2 + {\delta_h}^2$$
 (1.6)

όπου

δ<sub>d</sub> : η παράμετρος διαλυτότητας λόγω δυνάμεων διασποράς

δ<sub>p</sub>: η παράμετρος διαλυτότητας λόγω πολικών δυνάμεων

δ<sub>h</sub> : η παράμετρος διαλυτότητας λόγω δεσμών υδρογόνου

Για την αξιολόγηση των προοπτικών διαλυτότητας ενός πολυμερούς σε ένα διαλύτη, ο Hansen προτείνει εμπειρικά την εξέταση της εξής ποσότητας:

$$R = [(4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^{2} + 0.25 (\delta_{P2} - \delta_{P1})^{2} + 0.25 (\delta_{h2} - \delta_{h1})^{2}]^{0.5}$$
(1.7)

Ο Hansen θεωρεί ότι όλοι οι διαλύτες ενός πολυμερούς εμφανίζουν R που δεν υπερβαίνει κάποια συγκεκριμένη τιμή, ενώ οι μη-διαλύτες αντιστοιχούν σε σημεία εκτός της προηγούμενης 'σφαίρας διαλυτότητας'.

Αν και στα προηγούμενα αναφέρθηκε η έννοια της παραμέτρου διαλυτότητας, πληρέστερη περιγραφή της συμπεριφοράς ενός συστήματος απαιτεί εξέταση της ελεύθερης ενέργειας αναμείξεως ΔG<sub>m</sub>.

#### ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

#### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όπως προαναφέρθηκε ένα κλειστό σύστημα φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας για μια δεδομένη πίεση και θερμοκρασία όταν η ελεύθερη ενέργεια είναι η ελάχιστη. Όταν δυο συστατικά αναμειγνύονται, τότε η ελεύθερη ενέργεια καθορίζεται από τα χημικά δυναμικά των συστατικών. Ο ορισμός του χημικού δυναμικού είναι  $\mu_i = (dG/dn_i)_{T, P, nj}$  και εξαρτάται από την θερμοκρασία, την πίεση και την σύσταση του συστήματος χ<sub>i</sub>. Για καθαρά συστατικά όπου το χ<sub>i</sub> =1, το χημικό δυναμικό μπορεί να γραφεί και ως  $\mu_i^{0}$ .

Η αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια ΔG<sub>m</sub> που συμβαίνει κατά την ανάμιξη n<sub>1</sub> mol ενός συστατικού 1 και n<sub>2</sub> mol ενός συστατικού 2 δίνεται από την σχέση

 $\Delta G_{m} = n_{1} . \mu_{1} + n_{2} . \mu_{2} - n_{1} . \mu_{1}^{0} - n_{2} . \mu_{2}^{0} (1.8)$ 

Δεδομένου ότι ισχύει  $\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^0$ , η προηγούμενη σχέση γίνεται  $\Delta Gm = n_1 \Delta \mu_1 + n_2 \Delta \mu_2$  (1.9)

Όταν η συζήτηση αφορά ιδανικά διαλύματα τότε  $a_i$ =x<sub>i</sub>, οπότε έχουμε  $\mu_i = \mu_i^{0}$  + RT In x<sub>i</sub> (1.10)

 $\Delta G_m = RT (n_1 \ln \chi_1 + n_2 \ln \chi_2) (1.11)$ 

Από την σχέση (1.11) προκύπτει ότι αφού οι όροι lnχ<sub>1</sub> και lnχ<sub>2</sub> είναι πάντα αρνητικοί, άρα και το ΔG<sub>m</sub> θα είναι αρνητικό, δηλαδή ένα ιδανικό διάλυμα θα συνίσταται από συστατικά πάντα αναμείξιμα.

Σε ότι αφορά την εντροπία αναμείξεως αυτή θα δίνεται από την σχέση (1.12)

 $\Delta S_{m} = -R (n_{1} \ln \chi_{1} + n_{2} \ln \chi_{2}) \quad (1.12)$ 

Η συμπεριφορά όμως των πολυμερικών διαλυμάτων είναι εντελώς διαφορετική από εκείνη των διαλυμάτων μικρομοριακών υγρών, γιατί στα πρώτα η εντροπία αναμείξεως ΔS<sub>m</sub> είναι μικρή. Οι Flory και Huggins [11] χρησιμοποίησαν ένα μοντέλο (μοντέλο F-H) πλεγματικής παραστάσεως του χώρου, οπότε τα μόρια καταλαμβάνουν είτε μία θέση (μικρομόρια) είτε πολλές και διαδοχικές θέσεις (μακρομόρια) του πλέγματος. Στην εκδοχή αυτή γίνεται η παραδοχή ότι το μέγεθος των μορίων του διαλύτη είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος μιας επαναλαμβανόμενης μονάδας της πολυμερικής αλυσίδας. Βάσει της παραστάσεως του F-H ο υπολογισμός της εντροπίας ανάμιξης ανάγεται στο παρακάτω σχήμα (1.3).



Σχήμα 1.3: Ενδεικτικά εικονίζονται α) μίγμα 2 μικρομοριακών συστατικών πριν και μετά την ανάμιξη β) μίγμα πολυμερούς- διαλύτη πριν και μετά την ανάμιξη

Εάν υποτεθεί ότι υπάρχουν η<sub>1</sub> μόρια διαλύτη και η<sub>2</sub> μόρια πολυμερούς που καθένα αποτελείται από P κομμάτια-μέρη, τότε ο συνολικός αριθμός των θέσεων του πλέγματος που θα καταληφθούν θα είναι η<sub>1</sub> + P η<sub>2</sub>. Σε περίπτωση που αναμιγνύονται η<sub>1</sub> μόρια ενός πολυμερούς 1 και η<sub>2</sub> μόρια ενός πολυμερούς 2, τότε ο αριθμός των θέσεων που θα καταληφθούν στο πλέγμα θα είναι P<sub>1</sub>. η<sub>1</sub> + P<sub>2</sub>. η<sub>2</sub>, όπου P<sub>1</sub> και P<sub>2</sub> ο αριθμός των τμημάτων που συνίσταται το κάθε πολυμερές αντίστοιχα. Είναι σαφές ότι ο αριθμός των πιθανών συνδυασμών που μπορούν να γίνουν μεταβαίνοντας από 2 μικρομοριακά υγρά, σε ένα σύστημα πολυμερούς- διαλύτη, πόσο μάλλον πολυμερούς- πολυμερούς, μειώνεται δραματικά όπως δείχνει το σχήμα (1.3).

Η εντροπία αναμείξεως εκφρασμένη σε συνάρτηση με τα κλάσματα όγκου των δυο συστατικών, δίνεται από την σχέση:

$$\Delta S_{m} = -R (n_{1} \ln \varphi_{1} + n_{2} \ln \varphi_{2}) \quad (1.13)$$

Σε μικρομοριακές ενώσεις το κλάσμα όγκου ταυτίζεται με το γραμμομοριακό κλάσμα, ενώ σε ένα σύστημα όπως κάποιου πολυμερούς- διαλύτη, τα κλάσματα όγκου εκφράζονται ως εξής:

 $Φ_1 = n_1/(n_1 + P n_2)$  και  $Φ_2 = P n_2/(n_1 + P n_2)$  (1.14)

#### ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Με τον συνολικό αριθμό θέσεων να είναι n<sub>t</sub>= n<sub>1</sub>+ P.n<sub>2</sub> Όπου n<sub>1</sub> = Φ<sub>1</sub> .n<sub>t</sub> και n<sub>2</sub> = (Φ<sub>2</sub>/P) .n<sub>t</sub> (1.15) Αν θεωρηθεί ότι το ΔH<sub>m</sub> =0 τότε από την (1.2) προκύπτει ότι :  $\Delta G_m / R T = -\Delta S_m / R$  (1.16)

Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις (2.10), (2.15) και (2.16) προκύπτει ότι  $\Delta G_m / n t .R.T = (\phi_1/P_1) ln\phi_1 + (\phi_2/P_2) ln\phi_2$  (1.17)

Για χαμηλού μοριακού βάρους μίγματα είναι P<sub>1</sub> =1 και P<sub>2</sub> =1, ενώ για μίγματα που συνίστανται από έναν διαλύτη και ένα πολυμερές είναι P<sub>1β</sub>=β<sub>1</sub> (διαλύτης) και P<sub>2</sub> > 1 (πολυμερές).

Για μίγμα 2 πολυμερών το μήκος της αλυσίδας επηρεάζει δραστικά την ελεύθερη ενέργεια του διαλύματος. Επίσης για ιδανικά διαλύματα όπου ΔH<sub>m</sub> = 0 αποκλείεται το ενδεχόμενο να διαχωριστούν. Ο διαχωρισμός θα συμβεί μόνο αν ισχύει ότι ΔH<sub>m</sub> > 0 και ιδιαίτερα αυτό συμβαίνει αν συζητάμε για την ανάμιξη δυο πολυμερών, όπου ακόμη και ένας μικρός θετικός όρος της ΔH<sub>m</sub> μπορεί να οδηγήσει σε διαχωρισμό, γιατί η συνεισφορά του εντροπικού όρου είναι πάρα πολύ μικρή. Αυτό δίνει μια ικανοποιητική εξήγηση του γιατί τα πολυμερή δεν είναι γενικώς αναμίξιμα μεταξύ τους. Επίσης για ένα σύστημα πολυμερούς- διαλύτη, όπου ο όρος της εντροπίας ανάμιξης δεν είναι αρκετά μεγάλος ακόμη και μια μικρή θετική συνεισφορά του όρου ΔH<sub>m</sub> μπορεί να οδηγήσει σε διαχωρισμός θα του εισφορά του όρου ΔH<sub>m</sub> μπορεί του διαλύματος, ενώ μια μείωση της θερμοκρασίας μπορεί να καταστήσει πλέον έντονο τον διαχωρισμό φάσεων, αυξάνοντας περισσότερο το ΔH<sub>m</sub>.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΙ & ΑΝΑΣΤΡΟΦΗ ΦΑΣΕΩΝ

#### 3.1 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΙ ΦΑΣΕΩΝ

Οι διαχωρισμοί φάσεων ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία μετασχηματισμών φάσεων, όπου ο όρος μετασχηματισμός [8,12], είθισται να αναφέρεται σε διαδικασίες εμφανίσεως νέων φάσεων σε ένα υλικό μετά από αλλαγή πίεσης, θερμοκρασίας ή και μετά από αλλαγή συστάσεως με προσθήκη ή απομάκρυνση συστατικών. Οι μετασχηματισμοί φάσεων ανάλογα με το αν απαιτείται διάχυση ή όχι, για την πρόοδό τους διακρίνονται σε διαχυτικούς και μη διαχυτικούς μετασχηματισμούς. Ξεκινώντας από ένα αρχικά μονοφασικό σύστημα δυο συστατικών, μετασχηματισμός φάσεων μπορεί να οδηγήσει:

 α) στην δημιουργία μεσοσκοπικών περιοχών της τάξης των 100-500 Å και ίσως αν δεν διακοπεί η διαδικασία ωριμάνσεως, μακροσκοπικών περιοχών με διαφορετική σύσταση,

β) σε αλλαγή στην συμμετρία όπου αντί να σχηματιστούν νέες φάσεις με διαφορετική σύσταση, δημιουργούνται φάσεις με νέα δομή, όπου έχουμε κατά βάση αλλαγή μόνο της κρυσταλλικής συμμετρίας.

Οι διαχυτικοί μηχανισμοί που θα μας απασχολήσουν διακρίνονται σε δυο κύριες κατηγορίες:

α) Μετασχηματισμοί που αρχίζουν με μια μεταβολή της συστάσεως με μεγάλη ένταση αλλά μικρή έκταση. Το αρχικό σύστημα είναι μετασταθές ως προς τον σχηματισμό μιας περιοχής της νέας φάσης και για να συμβεί μετασχηματισμός απαιτείται πρώτα πυρήνωση της νέας φάσης, η οποία στην συνέχεια αναπτύσσεται αντλώντας επιλεκτικά συστατικά από το περιβάλλον της. Τέτοιου τύπου μετασχηματισμούς τους ονομάζουμε πυρηνώσεως και αναπτύξεως (NG, Nucleation and Growth). Ιδιαίτερος τύπος μηχανισμού που χαρακτηρίζεται από πυρήνωση και ανάπτυξη, αλλά εμπλέκει ταυτόχρονη & συνεργιστική ανάπτυξη δύο φάσεων είναι ο ευτηκτικός μετασχηματισμός.

β) Μετασχηματισμοί που αρχίζουν με μια μεταβολή της συστάσεως με μικρή ένταση και μεγάλη έκταση. Το σύστημα στην περίπτωση αυτή είναι θερμοδυναμικά ασταθές και αρχίζει να μετασχηματίζεται ταυτόχρονα σε όλη την μάζα του υλικού. Σε ένα ασταθές σύστημα αρκεί μια μικρή διακύμανση της συστάσεως για να το οδηγήσει σε μετασχηματισμό. Τους μετασχηματισμούς αυτού του τύπου τους ονομάζουμε συνεχείς και χαρακτηριστικός είναι ο διαχωρισμός καμπής (SD, Spinodal Decomposition).

Αν θεωρούσαμε το διάγραμμα φάσεων για ένα σύστημα δυο ρευστών συστατικών (άρα και σύστημα ενός μη κρυσταλλώσιμου πολυμερούς και του διαλύτη του), όπως προκύπτει από καμπύλες ελεύθερης ενέργειας για διάφορες θερμοκρασίες θα διακρίναμε την ασταθή περιοχή που εμφανίζεται μόνο σε συνεχείς καμπύλες ελεύθερης ενέργειας-συστάσεως που παρουσιάζουν δυο ελάχιστα και αντιστοιχεί στο ενδιάμεσο, με τα κοίλα προς τα κάτω τμήμα της καμπύλης. Δεξιά και αριστερά της ασταθούς περιοχής υφίστανται δύο μετασταθείς περιοχές (μια ανά πλευρά), με εσωτερικό όριο τα σημεία στα οποία η δεύτερη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας είναι μηδέν και εξωτερικό όριο τα

σημεία της κοινής εφαπτομένης, τα οποία αντιστοιχούν στα όρια της σταθερής μονοφασικής περιοχής του διαγράμματος φάσεων.

Στην ασταθή περιοχή ακόμη και αν εμφανιστεί κατά την διάρκεια της εγγενούς θερμικής κινήσεως/μοριακής αναδιατάξεως μια ελάχιστου βαθμού απόκλιση δφ από την αρχική σύσταση, τότε οι νέες συστάσεις θα έχουν αθροιστικά μικρότερη ελεύθερη ενέργεια από το αρχικό μονοφασικό υλικό. Στην περίπτωση αυτή οποιαδήποτε μικρή απόκλιση θα οδηγήσει σε διαχωρισμό και το αρχικώς μονοφασικό υλικό θα βρίσκεται ταχέως σε κατάσταση όπου σε όλη του την έκταση, είναι σε ταυτόχρονη εξέλιξη βήματα διαχύσεως που ενισχύουν τον διαχωρισμό. Από την άλλη πλευρά στην μετασταθή περιοχή (ακριβέστερα: στις δυο μετασταθείς περιοχές) τα κοίλα της ελεύθερης ενέργειας είναι στραμμένα προς τα άνω, οπότε μικρές αποκλίσεις δφ στην σύσταση αυξάνουν την συνολική ελεύθερη ενέργεια, για αυτό και δεν ευνοείται ο διαχωρισμός.

#### 3.1.1 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΠΥΡΗΝΩΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ

Έστω ότι διαθέτουμε ένα μονοφασικό σύστημα δυο συστατικών (άτομα A και B) και ασχολούμαστε με την περίπτωση ομογενούς πυρηνώσεως, δηλαδή την περίπτωση σχηματισμού πυρήνων B [8]. Στην περίπτωση αυτή απαιτείται σε πρώτη φάση διάχυση ατόμων μέσα στην φάση α για να δημιουργηθούν μικρές περιοχές με την χημική σύσταση της φάσης β. Η διεργασία αυτή συνοδεύεται από μια μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας και αυτό γιατί η δημιουργία ενός όγκου της φάσεως β, όπου σε δεδομένη θερμοκρασία είναι η φάση που είναι θερμοδυναμικά σταθερή, έχει ως αποτέλεσμα μια μείωση της ελεύθερης ενέργειας. Ταυτόχρονα όμως η πυρήνωση της φάσεως β έχει ως αποτέλεσμα μια αύξηση στην ελεύθερη ενέργεια, λόγω δημιουργίας μιας νέας επιφάνειας, της διεπιφάνειας των α και β.

Αν θεωρήσουμε ότι τα σωματίδια της νέας φάσεως β είναι σφαιρικά με ακτίνα r, τότε:

 $\Delta G(r) = 4/3 \pi r^{3} \Delta G_{v} + 4\pi r^{2} \gamma_{\alpha\beta} + 4/3 \pi r^{3} \Delta G_{s}$  (1.18)

Όπου ΔG<sub>v</sub> η χημική κινούσα δύναμη για πυρήνωση ανά μονάδα όγκου της νέας φάσεως και ΔG<sub>s</sub> η ενέργεια παραμορφώσεως ανά μονάδα όγκου, ενώ γ<sub>αβ</sub> είναι η διεπιφανειακή ενέργεια του διαφασικού ορίου α/β.

Μόνο σωματίδια πυρηνούμενα με μια ακτίνα μεγαλύτερη από την ακτίνα r\* που καλείται κρίσιμη ακτίνα πυρηνώσεως, μπορούν να θεωρηθούν θερμοδυναμικά σταθεροί πυρήνες και να οδηγήσουν τελικά σε μια συνολικά μείωση της ελεύθερης ενέργειας, υπερκαλύπτοντας τις όποιες θετικές συνεισφορές εμφανίζονται.

$$r^* = - (2 \gamma_{\alpha\beta}) / (\Delta G_v + \Delta G_s) (1.19)$$

Αφού πυρηνωθεί η νέα φάση, αυτό που ακολουθεί είναι η ανάπτυξή της, μέχρις ότου αυτή φθάσει στο κλάσμα ισορροπίας όπως αυτό ορίζεται από το διάγραμμα φάσεων. Κατά την ανάπτυξη η ελεύθερη ενέργεια μειώνεται περαιτέρω έως ότου αποκτήσει την ελάχιστη τιμή σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Η ανάπτυξη της φάσης β γίνεται με μετακίνηση του διαφασικού ορίου α/β μέσα στην μητρική φάση α, με μεταφορά ατόμων από την φάση α προς την φάση β. Στο τέλος αυτού του
μετασχηματισμού επικρατεί θερμοδυναμική ισορροπία και το σύστημα αποτελείται από μια κυρίαρχη φάση α και σωματίδια της φάσης β σε διασπορά στην φάση α. Οι συστάσεις των δυο φάσεων είναι Χ<sub>α</sub> και Χ<sub>β</sub> και τα ποσοστά τους δίνονται από τον κανόνα του μοχλού. Η μικροδομή όμως που έχει δημιουργηθεί είναι μετασταθής αφού η ελεύθερη ενέργεια είναι δυνατόν να μειωθεί περαιτέρω, αφού είναι δυνατή η περαιτέρω ελάττωση της συνολικής ελεύθερης ενέργειας που οφείλεται σε α/β διεπιφάνειες. Έτσι μια μικροδομή χαρακτηριζόμενη από μικρά σωματίδια φάσεως β τείνει να εξελιχθεί σε μία διασπορά λιγότερων και μεγαλύτερων σωματιδίων της φάσεως β. Η κινούσα δύναμη για αυτή την διεύρυνση είναι η μείωση της διεπιφανειακής ελεύθερης ενέργειας και η σχετική διαδικασία καλείται ωρίμανση κατά Ostwald (Ostwald ripening).

Παρατηρείται ότι η ελεύθερη ενέργεια της φάσεως β εξαρτάται από την ακτίνα καμπυλότητας των σωματιδίων της φάσης αυτής. Η εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας από την ακτίνα καμπυλότητας ονομάζεται επίδραση Gibbs-Thomson και η αύξηση της ελεύθερης ενέργειας της φάσεως β λόγω του ότι η β περικλείεται από μια επιφάνεια με καμπυλότητα r, είναι:

$$\Delta G = 2 \gamma . V_{m}/r (1.20)$$

Όπου γ η επιφανειακή ενέργεια και V<sub>m</sub> ο μοριακός όγκος της φάσεως β.

Σε ότι αφορά την σύσταση της φάσεως α σε ισορροπία με την φάση β(r) αυτή δίνεται από την σχέση (1.21)

$$X_r = X_{\infty} \exp(2\gamma V_m / kTr)$$
 (1.21)

Όπου X<sub>∞</sub> σύσταση της φάσεως α σε ισορροπία με την φάση β(∞), δηλαδή εκείνη την φάση αντιστοιχεί σε επίπεδο διαφασικό όριο. Αν υποτεθεί λοιπόν, στα πλαίσια ενός στοιχειώδους μοντέλλου, ότι έχουν σχηματιστεί δυο σωματίδια της φάσης β με ακτίνες r<sub>1</sub> και r<sub>2</sub> όπου r<sub>1</sub>> r<sub>2</sub>, τότε λόγω της επιδράσεως Gibbs-Thomson θα δημιουργηθεί μια διαφορά συγκεντρώσεως στην φάση α μεταξύ των δύο σωματιδίων εξαιτίας της οποίας θα υπάρξει διάχυση συστατικού B από το μικρότερο σωματίδιο προς το μεγαλύτερο δια μέσου της φάσης α, με αποτέλεσμα τα μικρά σωματίδια να συρρικνώνονται και να εξαφανίζονται, ενώ τα μεγάλα σωματίδια αναπτύσσονται περισσότερο. Αυτός είναι ο μηχανισμός με τον οποίο εξελίσσεται η κατανομή μεγεθών των σωματιδίων της φάσεως β και αυξάνει με τον χρόνο η μέση ακτίνα r . Ο τρόπος που μεταβάλλεται η μέση ακτίνα μιας διασποράς σωματιδίων μελετήθηκε αρχικά από τον Wagner και είναι γνωστή ως θεωρία LSW.

Σύμφωνα με τον Greenwood και την διαφορική του εξίσωση που δίνεται από την σχέση (1.22) για σωματίδια με r< r η ταχύτητα μεταβολής του μεγέθους των σωματιδίων dr/dt<0, δηλαδή τα σωματίδια συρρικνώνονται, ενώ όταν r> r, τότε dr/dt>0, δηλαδή τα σωματίδια μεγαλώνουν.

 $dr/dt = (2D X_{\infty} \gamma V_m)/kTr(1/\overline{r-1}/r) (1.22)$ 

Σε ότι αφορά την θεωρία LSW περιγράφει την κινητική της διευρύνσεως με την σχέση

$$\overline{r^{3}} - \overline{r_{o}}^{3}$$
 = (8D γ V<sub>m</sub> X<sub>∞</sub> t)/ 9kT (1.23)

όπου r₀ η μέση ακτίνα της διασποράς πριν την διεύρυνση. Σύμφωνα με την σχέση αυτή η κινητική της διευρύνσεως εξαρτάται από τον συντελεστή διαχύσεως D, την σύσταση X∞ της φάσεως α και την διεπιφανειακή ενέργεια γ του συνόρου α/β. Αναμένεται σύμφωνα με τα παραπάνω η ταχύτητα

διευρύνσεως να αυξάνεται πολύ γρήγορα με την θερμοκρασία, εφόσον και το D και το X αυξάνονται εκθετικά με την θερμοκρασία επίσης.

## 3.1.2. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΑΜΠΗΣ (SD)

Στην περίπτωση αυτή ο διαχωρισμός ξεκινά με μια διακύμανση συστάσεως μικρή σε ένταση αλλά μεγάλη σε έκταση. Ξεκινώντας και πάλι από ένα διάλυμα δυο συστατικών Α και Β και θεωρώντας τις καμπύλες ελεύθερης ενέργειας θα παρατηρούσε κανείς ότι σε μια θερμοκρασία Τ<sub>0</sub>, το διάλυμα είναι ομογενές και η ΔG είναι αρνητική για όλες τις συστάσεις. Σε μια χαμηλότερη όμως θερμοκρασία το διάλυμα διαχωρίζεται σε δυο φάσεις α1 και α2 και το διάγραμμα φάσεων εμφανίζει χάσμα διαλυτότητας. Όμως ο μηχανισμός διαχωρισμού εξαρτάται από την σύσταση του αρχικά ομογενούς στερεού διαλύματος. Δηλαδή εάν η αρχική σύσταση είναι η Χ<sub>01</sub> τότε οποιαδήποτε διακύμανση της συστάσεως γύρω από αυτή θα οδηγούσε σε αύξηση της ελεύθερης ενέργειας και επομένως η σύσταση αυτή αντιστοιχεί σε μετασταθή κατάσταση. Για να διαχωριστεί το σύστημα θα πρέπει να αναπτυχθεί μια αρκετά μεγάλη διακύμανση της συστάσεως προς την κατεύθυνση του συστατικού Β. Η ελεύθερη ενέργεια στην περίπτωση αυτή μειώνεται, εάν δημιουργηθούν περιοχές με σημαντικά διαφοροποιημένη σύσταση (πλούσιες σε Β).Ο διαχωρισμός δηλαδή πραγματοποιείται με πυρήνωση και ανάπτυξη και επομένως απαιτεί ενεργοποίηση. Εάν όμως η αρχική σύσταση είναι η χ<sub>02</sub>, τότε οποιαδήποτε μικρή διακύμανση ΔΧ γύρω από αυτή, μειώνει την ελεύθερη ενέργεια. Επομένως η Χ<sub>02</sub> αντιστοιχεί σε ασταθή κατάσταση και ο διαχωρισμός του στερεού διαλύματος είναι αυθόρμητος. Οι διακυμάνσεις αναπτύσσονται έως ότου το σύστημα διαχωριστεί στις δυο φάσεις α1 και α2 με συστάσεις Χ<sub>α1</sub> και Χ<sub>α2</sub> αντίστοιχα. Οι δύο αυτές φάσεις σχηματίζονται με συνεχή μεταβολή της συστάσεως, που είναι και το κύριο γνώρισμα των συνεχών μετασχηματισμών.

Η σύσταση χ<sub>01</sub> ανήκει σε περιοχή όπου η καμπυλότητα της είναι θετική, ενώ αντιθέτως η σύσταση χ<sub>02</sub> ανήκει σε περιοχή όπου η καμπυλότητα είναι αρνητική, μεταξύ των σημείων K<sub>1</sub> και K<sub>2</sub>. Τα σημεία αυτά είναι τα σημεία καμπής της καμπύλης, στα οποία η δεύτερη παράγωγος είναι μηδέν και ορίζονται για την συγκεκριμένη θερμοκρασία. Μεταξύ των σημείων K<sub>1</sub> και K<sub>2</sub> είναι G''<0 και εκτός G''>0. Ο γεωμετρικός τόπος των σημείων καμπής με την μεταβολή της θερμοκρασίας ορίζουν την γραμμή spinodal (όριο μεταστάθειας-αστάθειας). Στην περιοχή Ι το διάλυμα είναι ομογενές και θερμοδυναμικά σταθερό. Στην περιοχή ΙΙ το διάλυμα διαχωρίζεται σε δύο φάσεις α<sub>1</sub> και α<sub>2</sub> με τον μηχανισμό της πυρήνωσης και αναπτύξεως, ενώ τέλος στην περιοχή ΙΙΙ το διάλυμα διαχωρίζεται σε δύο φάσεις α<sub>1</sub> και α<sub>2</sub> με συνεχή μεταβολή της συστάσεως.

Για τον διαχωρισμό καμπής έχει αναπτυχθεί μια μαθηματική θεωρία από τους Cahn και Hilliard η οποία βασίζεται στην λύση της γενικής εξισώσεως διαχύσεως. Σε έναν διαχωρισμό καμπής η διαχυτική ροή J είναι αυθόρμητη και οδηγεί σε μείωση της ελεύθερης ενέργειας, οπότε συνδεόμενη με την βαθμίδα του χημικού δυναμικού λαμβάνουμε:

 $J = -M d\mu/dx (1.24)$ 

Όπου το Μ ορίζεται ως η διαχυτική κινητικότητα

# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Αν χρησιμοποιηθεί ο ορισμός του χημικού δυναμικού τότε προκύπτει ότι:

$$J = -MG'' dC/dx (1.25)$$

Θεωρώντας τον 1° νόμο του Fick J = - D dC/dx (1.26) προκύπτει ότι: D = MG" (1.27)

Επειδή το M > 0 (: για θερμοδυναμικούς λόγους), το αν το D έχει θετική ή αρνητική τιμή εξαρτάται από το πρόσημο του G". Μέσα στην περιοχή III όπως δείχνεται και στο παρακάτω σχήμα (1.2) είναι G" < 0, άρα και D < 0. Αυτό σημαίνει ότι ο διαχωρισμός καμπής προχωρά με διάχυση ενάντια στην βαθμίδα συγκεντρώσεως, δηλαδή διάχυση συστατικού A από περιοχές φτωχές σε A προς περιοχές πλούσιες σε A. Ταυτόχρονα το συστατικό B διαχέεται από περιοχές φτωχές σε B προς περιοχές πλούσιες σε B.Όταν ο συντελεστής διαχύσεως είναι αρνητικός, η διάχυση περιγράφεται ως 'ανηφορική' (up-hill diffusion).

Οι διακυμάνσεις της συστάσεως κατά τον διαχωρισμό καμπής βρίσκονται με επίλυση της εξισώσεως της διαχύσεως (2<sup>ος</sup> νόμος του Fick ) που γίνεται:

$$\partial C/\partial t = (MG''/N_v) \partial^2 C/\partial x^2$$
 (1.28)

όπου Ν<sub>v</sub> ο αριθμός των ατόμων ανά μονάδα όγκου. Ευρίσκεται όμως ότι οι προβλέψεις της (1.28) δεν είναι συμβατές με τις πειραματικές παρατηρήσεις, και απαιτείται μία εξίσωση με πρόσθετους όρους που αντιστοιχούν στην εξάρτηση του χημικού δυναμικού και από την παρουσία βαθμίδων συγκεντρώσεως στο υπό διαχωρισμό υλικό. Η εξίσωση με τους πρόσθετους όρους έχει ως εξής:

$$\partial C/\partial t = (M/N_v) [G'' (\partial^2 C/\partial x^2) - 2 K (\partial^4 C/\partial x^4) ] (1.28a)$$

Η (1.28α) έχει μια απλή ημιτονοειδή λύση της μορφής :

C- C<sub>0</sub> = A( $\beta$ , t) exp(i  $\beta$  x) (1.29)

όπου A(β, t) εξελίσσεται χρονικώς ως εξής:

$$A(\beta, t) = A(\beta, 0) \exp[R(\beta) t]$$
 (1.30)

Το R(β) καλείται συντελεστής ενισχύσεως της διακυμάνσεως και ισχύει ότι R(β)= - (M/ N<sub>v</sub>) G'' β<sup>2</sup> (1.31) Το β που με την σειρά του ορίζεται ως β=2π/λ (1.32) είναι ο κυματάριθμος και το λ είναι το μήκος κύματος της διακυμάνσεως.

Από την σχέση (1.31) προκύπτει ότι μέσα στην περιοχή καμπής είναι R(β)>0, δηλαδή σχεδόν όλες οι διακυμάνσεις εκτός από εκείνες με πολύ μικρό λ, ενισχύονται.

Για τον συντελεστή ενισχύσεως R(β) θα ισχύει:

Για δεδομένη θερμοκρασία και σύσταση μέσα στην περιοχή καμπής υπάρχει ένας κρίσιμος κυματαριθμός β<sub>c</sub> ( ή μήκος κύματος λ<sub>c</sub>) έτσι ώστε R(β<sub>c</sub>)=0.

Για λ< λ<sub>c</sub> είναι R(λ)< 0, οπότε οι διακυμάνσεις φθίνουν και το αντίστροφο, ενώ η διακύμανση που δέχεται και την μέγιστη ενίσχυση έχει μήκος κύματος λ<sub>max</sub>, που ουσιαστικά είναι και το μήκος κύματος που επικρατεί και στην τελική μικροδομή στην οποία εναλλάσσονται μικροπεριοχές των φάσεων α₁ και α<sub>2</sub>. Από την σχέση (1.33) εξάλλου προκύπτει ότι μια οποιαδήποτε ημιτονοειδής διακύμανση συστάσεως θα ενισχυθεί ή θα εξασθενίσει ανάλογα με το αν το R(β) είναι θετικό ή αρνητικό. Για συστάσεις έξω από την περιοχή καμπής το R(β) είναι αρνητικό για όλα τα β επομένως το σύστημα οδηγείται προς ομογενοποίηση, ενώ για συστάσεις μέσα στην περιοχή της καμπής το R(β) είναι θετικό για β< β<sub>c</sub> ή λ> λ<sub>c</sub>.



Σχήμα 1.4: Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας-συστάσεως σε μια θερμοκρασία Τ1 όπου το διάλυμα διαχωρίζεται σε δύο φάσεις και τα K1 και K2 είναι τα σημεία καμπής, ενώ στο δεύτερο διάγραμμα επισημαίνονται οι περιοχές Ι, ΙΙ και ΙΙΙ που απεικονίζουν συνδυασμό συστάσεων και θερμοκρασιών που το διάλυμα είναι θερμοδυναμικά σταθερό, μετασταθές και ασταθές αντίστοιχα.

# 3.1.3 ΕΥΤΗΚΤΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ

Εξετάζοντας την πλέον απλή εκδοχή ευτηκτικού συστήματος, δηλαδή εκείνη των δυο συστατικών, μπορεί κανείς παριστάνοντας τις καμπύλες ελεύθερης ενέργειας σε συνάρτηση με την σύσταση σε διαφορετικές θερμοκρασίες, να προσδιορίσει οριακές χημικές συστάσεις ή τα όρια των φάσεων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Μια από τις πιθανές ισορροπίες σε ένα δυαδικό σύστημα είναι η αμετάβλητη ισορροπία, κατά την οποία συνυπάρχουν τρεις φάσεις με μηδέν βαθμούς ελευθερίας, γεγονός που σημαίνει ότι όταν στο σύστημα προσδίδεται θερμότητα, ενώ η θερμοκρασία και οι χημικές συστάσεις των φάσεων μένουν σταθερές, τα σχετικά ποσοστά των φάσεων αλλάζουν, έως

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ότου η μια από τις φάσεις αναλωθεί και το σύστημα καταστεί μονομεταβλητό. Σε κάποιες περιπτώσεις δύο από τις τρεις φάσεις αναλώνονται ταυτόχρονα και το σύστημα γίνεται διμεταβλητό. Και οι δυο περιπτώσεις ονομάζονται αμετάβλητες αντιδράσεις και σε αυτές εντάσσεται και η ευτηκτική αντίδραση.

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε δυο συστατικά Α και Β με διαφορετική κρυσταλλική δομή. Κατά τον σχεδιασμό των καμπυλών ελεύθερης ενέργειας για την υγρή φάση όσο και για τις δυο στερεές φάσεις α και β των δυο συστατικών, στο σύστημα αυτό υπάρχει μια θερμοκρασία Τ<sub>Ε</sub> στην οποία οι τρεις καμπύλες ελεύθερων ενεργειών έχουν κοινή εφαπτομένη και η θερμοκρασία αυτή καλείται ευτηκτική. Στην περίπτωση αυτή η εφαρμογή του κανόνα των φάσεων του Gibbs δίνει μηδέν βαθμούς ελευθερίας, γεγονός που σημαίνει ότι η ισορροπία είναι αμετάβλητη, οπότε έχουμε συνύπαρξη των τριών φάσεων σύμφωνα με την αντίδραση

## L= $\alpha$ + $\beta$ (1.34)

Κάτω από αυτή τη θερμοκρασία το υγρό εξαφανίζεται και επικρατεί μονομεταβλητή ισορροπία μεταξύ των φάσεων α και β.

Σύμφωνα με την ευτηκτική αντίδραση κατά την στερεοποίηση του υγρού σχηματίζονται ταυτόχρονα στερεές φάσεις των δυο συστατικών. Τις περισσότερες φορές σχηματίζονται λαμέλες των δυο φάσεων σε διαδοχικές στρώσεις και η δομή που προκύπτει λέγεται ευτηκτική. Η ευτηκτική αντίδραση συνεχίζεται στην θερμοκρασία Τ<sub>Ε</sub> μέχρις ότου αναλωθεί όλο το υγρό. Σε όλη την διάρκεια της αντιδράσεως συνυπάρχουν η υγρή φάση και εκείνη των δύο στερεών σε θερμοδυναμική ισορροπία, ενώ στο τέλος αυτής έχουν απομείνει μόνο οι κρυσταλλικές φάσεις των δυο στερεών που βρίσκονται σε ισορροπία και τα σχετικά ποσά αυτών μπορεί να υπολογιστούν εφαρμόζοντας τον κανόνα του μοχλού. Αν η θερμοκρασία μειωθεί περαιτέρω, κάτω της Τ<sub>Ε</sub>, τότε οι συστάσεις των φάσεων σε ισορροπία μεταβάλλονται σύμφωνα με τις γραμμές solvus.

Πιο αναλυτικά στην περίπτωση της ευτηκτικής στερεοποιήσεως, οι δύο νέες φάσεις α και β αναπτύσσονται ταυτόχρονα και συνεργατικά, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια χωρικώς εναλλασσόμενη διφασική δομή (εκ φύλλων ή ράβδων) με ένα χαρακτηριστικό μήκος κύματος λ. Η δημιουργία της εναλλασσόμενης δομής των δύο φάσεων έχει σαν επακόλουθο τον σχηματισμό μιας νέας επιφάνειας, της διεπιφάνειας α/β, η οποία χαρακτηρίζεται από μια αντίστοιχη διεπιφανειακή ενέργεια γ<sub>αβ</sub>. Προκειμένου να διατεθεί επιπλέον κινούσα δύναμη ώστε να δημιουργηθεί νέα επιφάνεια είναι απαραίτητη μια υπέρψυξη ΔΤ της διεπιφάνειας κάτω από την θερμοκρασία ισορροπίας Τ<sub>Ε</sub> (όπου Τ<sub>Ε</sub> η ευτηκτική θερμοκρασία του δισυστατικού συστήματος). Καθώς η φάση α στερεοποιείται, απορρίπτει συστατικό Β στην δεύτερη φάση. Το συστατικό Β διαχέεται από την φάση α προς την β, ενώ αντίστοιχα το συστατικό Α διαχέεται μέσω του υγρού από την φάση β προς την α. Η διεύθυνση της διαχύσεως είναι, κατά μέσον όρο, κάθετη στην κατεύθυνση μετατοπίσεως της διεπιφάνειας των δύο φάσεων, η δε ταχύτητα στερεοποιήσεως R εξαρτάται από το πόσο γρήγορα συντελείται η διάχυση, γεγονός που με την σειρά του εξαρτάται από το μήκος κύματος λ. Δομές με μικρά μήκη κύματος αναπτύσσονται γρηγορότερα γιατί εμπλέκονται μικρότερες αποστάσεις διαχύσεως. Σε ότι αφορά όμως την τιμή του λ υπάρχει ένα θερμοδυναμικής προελεύσεως κάτω όριο, που σχετίζεται με την δυνατότητα του συστήματος να διαθέσει την απαιτούμενη διεπιφανειακή ενέργεια. Έχει

διαπιστωθεί ότι η ταχύτητα στερεοποιήσεως είναι συνάρτηση τόσο του μήκους κύματος της ευτηκτικής, όσο και του βαθμού υπερψύξεως ΔΤ.

$$\Delta T = AR\lambda + B/\lambda (1.35)$$

Οι ποσότητες Α και Β είναι σταθερές και εξαρτώνται από το εξεταζόμενο δυαδικό σύστημα. Μια δεδομένη ταχύτητα στερεοποιήσεως R είναι δυνατό να επιτευχθεί με διαφορετικούς συνδυασμούς υπερψύξεως και μήκους κύματος λ και ο μηχανισμός επιλογής μήκους κύματος στην περίπτωση ευτηκτικών συστημάτων παραμένει ανεπαρκώς κατανοητός. Συχνά εικάζεται ότι προκρίνεται το μήκος κύματος που ελαχιστοποιεί την απαιτούμενη υπέρψυξη, ενώ αντίθετα για δεδομένη υπέρψυξη κυριαρχεί το μήκος κύματος λ που μεγιστοποιεί την ταχύτητα στερεοποιήσεως.



Σχήμα 1.5: ι)σχέση μεταξύ υπερψύξεως και μήκους κύματος ευτηκτικής δομής για δεδομένη ταχύτητα R, ιι) σχέση μεταξύ λ και R, ιιι)σχέση μεταξύ ΔΤ και R

#### 3.2 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΑΔΡΟΜΕΡΩΝ

Ο σχηματισμός των πολυμερών κατά συστάδες συνιστά έναν εναλλακτικό τρόπο σύνδεσης κάποιων διαφορετικών από χημικής απόψεως πολυμερών και οι μοναδικές ιδιότητες που εμφανίζουν κατά βάση τα αδρομερή συμπολυμερή βασίζονται κυρίως στον διαχωρισμό φάσεων που υφίστανται σε μεσοσκοπική κλίμακα (της τάξης των 10 nm). Η διαφορά των συμπολυμερών κατά συστάδες από τα κοινά μίγματα ομοπολυμερών, οφείλεται ακριβώς στο ότι οι αλυσίδες των ανόμοιων συστατικών είναι ενωμένες μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς [14-16]. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τον διαχωρισμό φάσεων είναι οι ίδιοι που ισχύουν και στα μίγματα ομοπολυμερών, όρει στον διαχωρισμό φάσεων του απηρεάζουν τον διαχωρισμό φάσεων είναι οι ίδιοι που ισχύουν και στα μίγματα ομοπολυμερών, όμως στον όρο της ελεύθερης ενέργειας ανάμιξης, ο εντροπικός παράγοντας επηρεάζεται και από το γεγονός ότι οι αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους χημικά. Για αυτό το λόγο στα συμπολυμερή κατά συστάδες, ο διαχωρισμός φάσεων εξαρτάται από τον παράγοντα αλληλεπίδρασης χ, όπου

 $\chi = \alpha T^{-1} + B (1.36)$ 

παράλληλα από τον ολικό βαθμό πολυμερισμού Ν, αλλά και την αρχιτεκτονική του συμπολυμερούς που καθορίζεται από το κλάσμα όγκου του ενός συστατικού και τον παράγοντα Ν. Στην κατάσταση ισορροπίας οι μακρομοριακές αλυσίδες τοποθετούνται κατά τέτοιο τρόπο ώστε το σύστημα να αποκτά ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια. Όταν ο παράγοντας αλληλεπίδρασης χ μεγαλώνει (κάτι που επιτυγχάνεται με μείωση της θερμοκρασίας), τότε οι επαφές ανάμεσα στα διαφορετικά τμήματα του συμπολυμερούς μειώνονται. Αν το Ν είναι αρκετά μεγάλο, τότε οι ετεροεπαφές ελαττώνονται, με μείωση της εντροπίας διαμόρφωσης των αλυσίδων, οπότε και απομακρύνονται από τις αδιατάρακτες διαστάσεις τους. Αυτός ο τοπικός διαχωρισμός φάσεων, που προκαλείται από την ελαχιστοποίηση των επαφών ανάμεσα στα διαφορετικά τμήματα του συμπολυμερούς, καλείται διαχωρισμός μικροφάσεων. Για ένα συμμετρικό γραμμικό συμπολυμερές η μετάπτωση ανάμεσα στην οργανωμένη και την ανοργάνωτη κατάσταση επιτυγχάνεται όταν το χΝ ~ 10. Η μετάπτωση που σχετίζεται με την μετάβαση από μια κατάσταση αταξίας σε μια κατάσταση οργανωμένων μικροφάσεων καλείται μετάπτωση τάξης-αταξίας και συμβολίζεται με ODT (order-disorder transition). Η οργάνωση των μικροφάσεων είναι ανεξάρτητη της τάξης σε μοριακή κλίμακα, οπότε οι αλυσίδες που συμμετέχουν στην οργανωμένη δομή μπορεί να είναι άμορφες ή κρυσταλλικές. Η μορφολογία που θα εμφανίσει το πολυμερές μετά τον διαχωρισμό μικροφάσεων, εξαρτάται από τις εντροπικές και ενθαλπικές τάσεις που καθορίζουν αποκλειστικά την τιμή της ελεύθερης ενέργειας.

Έχει βρεθεί ότι υπάρχουν δυο οριακές περιοχές στο διάγραμμα φάσεων των συμπολυμερών κατά συστάδες. Η πρώτη οριακή περιοχή καλείται όριο ασθενούς διαχωρισμού (weak segregation limit) και αφορά τις περιπτώσεις που το χΝ είναι λίγο παραπάνω από το 10, αλλά δεν το υπερβαίνει αρκετά. Τότε η ισορροπία ανάμεσα σε εντροπικούς και ενθαλπικούς παράγοντες οδηγεί σε μια μετάπτωση από την αταξία στην οργάνωση. Κατά την μετάπτωση αυτή, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των Α και Β είναι αρκετά ασθενείς, οπότε οι αλυσίδες παραμένουν αδιατάρακτες και εμφανίζεται μεγάλο ποσοστό ανάμιξης των δυο συστατικών. Ο διαχωρισμός μικροφάσεων στην περιοχή αυτή εμφανίζεται σαν διακύμανση της συγκέντρωσης του κάθε συστατικού στον χώρο και στην περίπτωση του συμμετρικού συμπολυμερούς με δυο συστάδες, η διακύμανση αυτή περιγράφεται όπως μια ημιτονοειδής συνάρτηση.

Η δεύτερη οριακή περιοχή είναι το όριο ισχυρού διαχωρισμού(strong segregation limit) και αφορά περιπτώσεις όπου το χΝ είναι πολύ μεγαλύτερο το δέκα. Στην περιοχή αυτή μεσεπιφάνειες πολύ μικρού πάχους διαχωρίζουν καλά οργανωμένες μικροφάσεις των δύο συστατικών με σχεδόν μηδενική αναμιξιμότητα. Κάθε μικροφάση περιέχει αποκλειστικά και μόνο το ένα από τα δύο συστατικά και πηγαίνοντας από την μία στην άλλη περιοχή, η σύσταση μεταβάλλεται απότομα. Εδώ ο ενθαλπικός όρος της ελεύθερης ενέργειας εξαρτάται από το εμβαδό της μεσεπιφάνειας αφού εκεί μόνο υπάρχουν ετεροεπαφές και ελαχιστοποιείται όταν οι αλυσίδες επεκτείνονται αρκετά μακριά από την μεσεπιφάνεια, οδηγώντας έτσι σε αύξηση του εντροπικού παράγοντα.

Για ένα γραμμικό συμπολυμερές του τύπου ΑΒ έχουν προβλεφθεί τέσσερα είδη μορφολογιών που εξαρτώνται από την σύσταση αλλά και από το γινόμενο χΝ :

ι) σφαίρες του συστατικού με την μικρότερη αναλογία μέσα στην μήτρα του άλλου.

ιι) κύλινδροι του συστατικού με την μικρότερη αναλογία μέσα στην μήτρα του άλλου.

ιιι) εναλλασσόμενα φύλλα (φυλλοειδής μορφολογία) των δυο συστατικών.

ιν) διπλό γυροειδές όπου παρατηρούνται δύο ανεξάρτητα, συνεχή και περιοδικά και στις τρεις διαστάσεις δίκτυα του συστατικού σε μικρότερη αναλογία μέσα στην μήτρα του άλλου. Τα στοιχεία των δικτύων εμφανίζουν τριγωνική συμμετρία και συνδεόμενα μεταξύ τους σχηματίζουν τρισδιάστατες έλικες που στο ένα δίκτυο είναι αριστερόστροφες και στο άλλο δεξιόστροφες.

Είναι σαφές ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των διαφορετικών τμημάτων που συνιστούν το αδρομερές, τόσο μεγαλύτερος θα είναι και ο συνδυασμός πιθανών δομών που θα ληφθούν, δεδομένου ότι οι μορφολογίες που θα ληφθούν από ένα αδρομερές του τύπου ΑΒΓ, θα είναι διαφορετικές ακόμη και από εκείνες του ΑΓΒ ή του ΒΑΓ.

#### 3. 3 .ΑΝΑΣΤΡΟΦΗ ΦΑΣΕΩΝ

Η αναστροφή φάσεων συνιστά ένα σύνολο φυσικοχημικών δράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την μετάβαση ενός μονοφασικού πολυμερικού διαλύματος σε διφασική ή πολυφασική περιοχή, με ενδιάμεση (πριν την ξήρανση ή πολύ πριν την ξήρανση) συνέπεια τον σχηματισμό περιοχών πλούσιων και φτωχών σε πολυμερές με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός πορώδους υμενίου [1,13]. Αν και με τον όρο αναστροφή φάσεων χαρακτηρίζονται και απλές πορείες ξηράνσεως ζευγών πολυμερούς-καλού διαλύτη, στο παρόν έργο ΑΦ θα θεωρούνται μόνο πορείες που οδηγούν στον σχηματισμό πυκνωμάτων και αραιωμάτων πολυμερικού υλικού, ενώ το ίδιο το σύστημα θα περιέχει και σημαντική ποσότητα υγρού.

Η ΑΦ είναι δυνατό να οδηγήσει τόσο σε εντόνως ασύμμετρα υμένια με επιδερμίδα, όσο και σε συμμετρικά ή ελαφρώς/μέτρια ασύμμετρα πορώδη υμένια. Τα πρώτα ανάλογα με την δομή της επιδερμίδας είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν για υπερδιήθηση, νανο-διήθηση, αντίστροφη ώσμωση ή διαχωρισμό αερίων, ενώ τα δεύτερα είναι κατάλληλα για μικροδιήθηση. Παράλληλα η εφαρμογή της μεθόδου αυτής για την παραγωγή ασύμμετρων υμενίων χαρακτηρίζεται από δύο σχετιζόμενα πλεονεκτήματα. Το ασύμμετρο υμένιο σχηματίζεται με ένα βασικό βήμα και το υλικό των δύο στοιβάδων είναι το ίδιο, γεγονός που σημαίνει ότι δεν παρατηρούνται προβλήματα τυπικά της υπάρξεως διαφορών στις ιδιότητες των δύο υλικών, όπως π.χ. διαφορετικός συντελεστής θερμικής διαστολής, διαφορετική αντοχή σε διαλύτες και ευάλωτη διεπιφάνεια.

Σε ότι αφορά το είδος των πολυμερών που είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν η μέθοδος της αναστροφής φάσεων είναι δυνατό να εφαρμοστεί σε διαλύματα θερμοπλαστικών ευκάμπτων, ημιακάμπτων, αλλά και ακάμπτων πολυμερών και υπό ορισμένες συνθήκες σε διαλύματα ολιγομερών και διασταυρώσιμων προδρόμων ελαστομερών υμενίων. Συνήθως ΑΦ για την παραγωγή υμενίων εφαρμόζεται στις δυο πρώτες κατηγορίες πολυμερών, ενώ δυσκολίες εμφανίζονται σε πολυμερή που κρυσταλλώνονται εύκολα και εκτενώς, γιατί σε αυτά η γραμμή ισορροπίας πολυμερικών

κρυσταλλιτών- διαλύτη εμποδίζει τον σχηματισμό σταθερού πυκνού διαλύματος. Συζητώντας επίσης για το είδος των πόρων που εμφανίζονται φαίνεται στην κύρια μάζα ενός ΑΦ υμενίου να εμφανίζονται μία ή περισσότερες οικογένειες πόρων με μικρό λόγο ασυμμετρίας (π. χ. 1-3) και τυπικές διαμέτρους 0.1-10 μm. Το πορώδες είναι δυνατό να κυμανθεί μεταξύ ευρέων ορίων (π. χ 0.1- 0.9), ενώ οι πόροι της κύριας μάζας θα πρέπει να σχηματίζουν συνεχές δίκτυο και το συγκεκριμένο δομικό χαρακτηριστικό δημιουργείται ευκολότερα όταν ο διαχωρισμός φάσεων κυριαρχείται από διαδικασία χωρίς πυρήνωση (SD διαχωρισμός).

#### 3.3.1 ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΣΤΡΟΦΗ ΦΑΣΕΩΝ

Η μέθοδος ΘΑΦ (thermally induced phase separation TIPS), αξιοποιεί την αλλαγή θερμοκρασίας για να προκληθεί διαχωρισμός φάσεων. Κατά την μέθοδο αυτή το πολυμερές αναμειγνύεται μηχανικώς και μέχρι ομογενοποιήσεως με έναν διαλύτη υψηλού σημείου ζέσης και το μίγμα διατηρούμενο σε υψηλή θερμοκρασία μορφοποιείται στο επιθυμητό σχήμα. Ανάλογα με το ιξώδες του μείγματος η μορφοποίηση δυνατόν να γίνει με έκχυση, επάλειψη ή εκβολή( εκβολή μέσω σχισμής θα οδηγήσει σε υμένιο, ενώ μέσω οπής δυνατόν να οδηγήσει σε κοίλη ίνα). Μετά την ολοκλήρωση του διαχωρισμού φάσεων ο διαλύτης εκχυλίζεται και τέλος το υγρό εκχυλίσεως εξατμίζεται. Η μέθοδος αυτή είθισται να χρησιμοποιείται κυρίως σε πολυμερή που κρυσταλλώνονται εύκολα και εκτενώς, χωρίς βέβαια να αποκλείεται η χρήση της σε άμορφα πολυμερή.

Το σημαντικότερο στην διαδικασία TIPS είναι ότι ο διαχωρισμός υγρού-υγρού που λαμβάνει χώρα οφείλεται ακριβώς στο γεγονός ότι η ποιότητα του διαλύτη υποβαθμίζεται κατά την ψύξη του και ότι οι συνθήκες διαχωρισμού δημιουργούνται μετά από μεταφορά θερμότητας που συνιστά μια σχετικά ταχεία διαδικασία, συγκρινόμενη για παράδειγμα με την μεταφορά μάζας [18]. Βέβαια παράλληλα με τον διαχωρισμό υγρού- υγρού λαμβάνουν χώρα και άλλα φαινόμενα όπως κρυστάλλωση του πολυμερούς, υαλοποίηση, συνδέσεις ανάμεσα στα συστατικά του διαλύματος, που σαφώς επηρεάζουν την τελική μορφολογία της μεμβράνης.

Ξεκινώντας την συζήτηση για μια απλή εκδοχή ενός συστήματος δυο συστατικών πολυμερούς διαλύτη και κατασκευάζοντας το αντίστοιχο δυαδικό διάγραμμα φάσεων βασιζόμενοι σε καμπύλες ελεύθερης ενέργειας (Σχήμα 1.6), παρατηρείται ότι σε υψηλές θερμοκρασίες το διάλυμα είναι ομογενές, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λαμβάνει χώρα διαχωρισμός υγρού- υγρού, οπότε προκύπτουν 2 υγρές φάσεις, η μία εκ των οποίων είναι υψηλής συγκεντρώσεως σε πολυμερές και η άλλη χαμηλής συγκεντρώσεως σε πολυμερές. Συνήθως τα συστήματα αυτά χαρακτηρίζονται από ένα πάνω όριο κρίσιμης θερμοκρασίας διαλύματος UCST (Upper Critical Solubility Temperature), ενώ υπάρχουν και συστήματα που για εντροπικούς λόγους εμφανίζουν ένα κάτω όριο θερμοκρασίας συνδιάλυσης LCST (L:Lower). Ωστόσο, στην τεχνολογική πράξη σπάνια χρησιμοποιείται θέρμανση προκειμένου να επιτευχθεί διαχωρισμός φάσεων σε ένα πολυμερικό διάλυμα.



Σχήμα 1.6: Διάγραμμα θερμοκρασίας- συγκεντρώσεως πολυμερούς για δυαδικό σύστημα πολυμερούς - διαλύτη

Το όριο (αψίδα) μη αναμιξιμότητας υγρού-υγρού συνιστά την binodal, αν και για πολυδιάσπαρτα πολυμερή ο όρος καμπύλη "cloud point" (~ σημείο θολότητας) είναι πιο κατάλληλος. Η διφασική περιοχή χωρίζεται σε μια υποπεριοχή που περιορίζεται από την spinodal και στην οποία λαμβάνει χώρα διαχωρισμός καμπής χωρίς πυρήνωση SD (spinodal decomposition) και δυο υποπεριοχές που περιορίζονται από την binodal και την spinodal, στις οποίες ο διαχωρισμός φάσεων λαμβάνει χώρα με πυρήνωση και ανάπτυξη NG, όπως έχει εξηγηθεί σε προηγούμενη ενότητα. Συστάσεις που βρίσκονται πάνω στην binodal βρίσκονται μεταξύ τους σε ισορροπία και η σχετική τους αναλογία βρίσκεται με τον κανόνα του μοχλού. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η μετάβαση από τον ένα μηχανισμό μετασχηματισμού στον άλλο, δεν είναι κάτι το οποίο γίνεται σαν μια ξαφνική αλλαγή, αλλά πρόκειται για μια σταδιακή μετάβαση.

Το σημείο επαφής των αψίδων binodal και spinodal αντιστοιχεί στο κρίσιμο σημείο. Για ένα μονοδιάσπαρτο πολυμερές αυτό το σημείο τοποθετείται στο ανώτερο σημείο της binodal, ενώ για ένα πολυδιάσπαρτο πολυμερές τα πράγματα είναι πιο περίπλοκα.

Εξαρτώμενος από την συγκέντρωση του πολυμερούς ο διαχωρισμός υγρού-υγρού μπορεί να προχωρήσει με διαφορετικούς μηχανισμούς. Οι συστάσεις που περιορίζονται ανάμεσα στην binodal και στην spinodal θεωρούνται μετασταθείς. Δηλαδή τα διαλύματα που αντιστοιχίζονται σε τέτοιου είδους συστάσεις δυνατόν να παραμείνουν μονοφασικά για αρκετό χρόνο και διαχωρισμοί υγρού-υγρού λαμβάνουν χώρα μόνο όταν υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις στις συστάσεις ή προσφέρονται εξωγενώς κατάλληλοι πυρήνες. Σε περίπτωση που η συγκέντρωση του πολυμερούς είναι υψηλότερη από εκείνη που αντιστοιχίζεται στο κρίσιμο σημείο πρώτα αρχίζουν και πυρηνώνονται περιοχές που διαθέτουν μικρή συγκέντρωση σε πολυμερές και το αντίθετο ισχύει αν η συγκέντρωση είναι κάτω από εκείνη που αντιστοιχίζεται στο κρίσιμο σημείο. Στη συνέχεια, από την στιγμή που σχηματίζεται ο κάθε

πυρήνας εξακολουθεί να αναπτύσσεται, λόγω βαθμίδων συγκεντρώσεως που υπάρχουν. Από την άλλη πλευρά, διαλύματα που εισάγονται στην περιοχή που ορίζει η spinodal είναι ασταθή. Οποιαδήποτε διακύμανση στην σύσταση θα έχει ως αποτέλεσμα μια μείωση στην ελεύθερη ενέργεια και θα προκαλέσει κύμα διακυμάνσεων στο διάλυμα. Συνεπώς διακυμάνσεις συγκεντρώσεως διαφορετικού εύρους φαίνεται να αναπτύσσονται και το εύρος αυτών των διακυμάνσεων φαίνεται να αυξάνεται γιατί τα μόρια και των 2 συστατικών θα αρχίσουν να κινούνται από περιοχές χαμηλών συγκεντρώσεων σε περιοχές υψηλών συγκεντρώσεων. Όταν το κλάσμα της κύριας φάσης είναι ιδιαίτερα υψηλό, τότε ο διαχωρισμός χωρίς πυρήνωση SD προχωρά με την δημιουργία μιας αμφισυνεχούς δομής. Και οι δυο φάσεις, δηλαδή η πλούσια σε πολυμερές και η φτωχή είναι πλήρως αλληλοσυνδεόμενες. Προκειμένου να επιτευχθεί άμεση είσοδος στην ασταθή περιοχή η είσοδος πρέπει να γίνει στο κρίσιμο σημείο, οπότε και η σύσταση πρέπει να είναι η κρίσιμη, ενώ σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση θα μεσολαβήσει είσοδος στην μετασταθή περιοχή . Οι όποιες δομές προκύψουν στην συνέχεια αδροποιούνται / ωριμάζουν με τον χρόνο.

Ένας μηχανισμός αδροποίησης της δομής είναι η ωρίμανση κατά Ostwald σύμφωνα με την οποία οι μεγαλύτερες περιοχές μιας φάσης αναπτύσσονται σε βάρος των μικρότερων, χωρίς όμως να είναι απαραίτητο οι σταγόνες να είναι σφαιρικές. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό μόνο σταγόνες μεγαλύτερες από ένα κρίσιμο μέγεθος είναι ικανές να αναπτυχθούν περαιτέρω, το δε κρίσιμο μέγεθος αυξάνεται με τον χρόνο. Τέτοιου είδους φαινόμενα έχουν μελετηθεί με αρκετή λεπτομέρεια [19].

Ο ρυθμός με τον οποίο αυτό συμβαίνει μειώνεται αυξάνοντας την συγκέντρωση του πολυμερούς και σε μικρότερη έκταση βέβαια επηρεάζεται από την μείωση της θερμοκρασίας θρομβώσεως. Κατά την διάρκεια της ψύξης, ο διαχωρισμός φάσεων μπορεί να επαναληφθεί τόσο στην φάση με υψηλή συγκέντρωση σε πολυμερές όσο και στην φάση με χαμηλή συγκέντρωση που είχαν σχηματιστεί σε προγενέστερα στάδια. Αυτός ο δευτερογενής διαχωρισμός φάσεων μπορείναι στην εμφάνιση πολυμερικών σφαιριδίων.

Οι δομές που σχηματίζονται με SD μπορεί να ωριμάσουν με αύξηση του μεγέθους μιας περιοχής σε βάρος κάποιας άλλης που διαλύεται. Σημαντικές παράμετροι σε αυτή την διαδικασία είναι οι επιφανειακές τάσεις ανάμεσα στις δυο φάσεις. Υφίστανται πάντως και μηχανισμοί ωριμάνσεως όπου σημασία έχει και το ιξώδες.

Παράλληλα με τον διαχωρισμό υγρού-υγρού, προαναφέρθηκε ότι εμφανίζονται και κάποια άλλα φαινόμενα, είτε παράλληλα, είτε προγενέστερα, είτε μεταγενέστερα του παραπάνω διαχωρισμού που σαφώς επηρεάζουν την μορφολογία της λαμβανόμενης μεμβράνης.

#### I) Φαινόμενο κρυστάλλωσης του πολυμερούς

Κάποια πολυμερή εμφανίζουν μια κανονικότητα στην δομή τους, γεγονός που σημαίνει ότι έχουν τη δυνατότητα να κρυσταλλωθούν. Ωστόσο ο σχηματισμός μεμβρανών και ινών μέσω αναστροφής φάσεων είναι μια σχετικά γρήγορη διαδικασία και μόνο πολυμερή που είναι ικανά να κρυσταλλωθούν γρήγορα (π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, ή αλειφατικά πολυαμίδια) θα προλάβουν να

#### ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΙ & ΑΦ

κρυσταλλωθούν σε κάποιο βαθμό. Επίσης το τελικά λαμβανόμενο προϊόν εξαρτάται έντονα από την αρχική συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα, οπότε είναι δυνατό ακόμη και η χρήση του ίδιου πολυμερούς να οδηγήσει σε εντελώς διαφορετικά τελικά αποτελέσματα, αν χρησιμοποιηθούν διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Συνήθως η κρυστάλλωση ενός πολυμερούς από αραιά διαλύματα δίνει φυλλίδια πολυμερικών αλυσίδων, ενώ είναι σύνηθες να λαμβάνονται μορφολογίες όπως αξιαλίτες και σφαιρουλίτες όταν χρησιμοποιούνται υψηλές συγκεντρώσεις πολυμερών. Η κινητική όλων αυτών των διαδικασιών είναι επίσης σημαντική στην οργάνωση των κρυστάλλων. Σε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις όπου υπάρχει έντονη αλληλεμπλοκή των πολυμερικών αλυσίδων, είθισται να σχηματίζονται ασταθή κρυσταλλικά πήγματα. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι η τελική μορφολογία των κρυσταλλιτών εξαρτάται επίσης από την κινητική της πυρήνωσης και ανάπτυξής τους. Εξαιτίας της μεγάλης ενέργειας που απαιτείται για τον σχηματισμό πυρήνων κρυστάλλων και τον μικρό ρυθμό ανάπτυξης, η καμπύλη της κρυσταλλώσεως εντοπίζεται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με αυτή της τήξης.

Ερχόμενοι στο ζητούμενο της συζήτησης, ένας ακόμη τρόπος σταθεροποίησης της δομής που προκύπτει από τον διαχωρισμό υγρού-υγρού είναι η κρυστάλλωση του πολυμερούς [20]. Αυτό το οποίο διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο για το τελικά λαμβανόμενο αποτέλεσμα είναι η κινητική όλων αυτών των μεταπτώσεων. Συνήθως αυτό που ξεκινά πρώτα, είναι κάποιος διαχωρισμός υγρού-υγρού που προχωρά γρήγορα στα πολυμερικά διαλύματα (ακόμη και για μικρούς βαθμούς υπόψυξης), ενώ ο διαχωρισμός στερεού- υγρού εμφανίζεται μεταγενέστερα, δεδομένου ότι απαιτείται πυρήνωση και ανάπτυξη που λαμβάνει χώρα σχετικά αργά, εξαρτώμενη από τον ρυθμό ψύξεως και τον βαθμό υποψύξεως.

Ο διαχωρισμός υγρού-υγρού προηγείται του διαχωρισμού στερεού-υγρού ακόμη και αν ο δεύτερος ευνοείται θερμοδυναμικά [21] και για αυτό το λόγο η απόσταση αυτών των δυο χασμάτων είναι καθοριστική για το τελικό αποτέλεσμα. Η δομή καθορίζεται από τον δεύτερο διαχωρισμό μόνο όταν αυτό το χάσμα εμφανίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

Από την άλλη πλευρά ο διαχωρισμός φάσεων στο πολυμερικό διάλυμα θα γίνει περισσότερο περίπλοκος, εάν τα δυο χάσματα εντοπίζονται σε συναφείς περιοχές συστάσεων-θερμοκρασιών. Διαφορετικές μεταπτώσεις μπορούν να συμβούν εξαρτώμενες από την συγκέντρωση του πολυμερούς.

Ο διαχωρισμός υγρού-υγρού ευνοείται σε χαμηλές συγκεντρώσεις πολυμερούς και σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, ενώ ο διαχωρισμός στερεού-στερεού αφορά κυρίως υψηλές συγκεντρώσεις πολυμερούς σε ανάλογες με πριν θερμοκρασίες. Θερμοδυναμικά, ένα αραιό διάλυμα είναι σε ισορροπία με μια κρυσταλλική φάση του πολυμερούς σε χαμηλές θερμοκρασίες. Δηλαδή και πάλι στα αραιά πολυμερικά διαλύματα λαμβάνει χώρα διαχωρισμός υγρού-υγρού, ενώ η φάση που βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε πολυμερές έχει την δυνατότητα να κρυσταλλωθεί αν η θερμοκρασία πέσει κάτω από το όριο τομής της καμπύλης κρυσταλλώσεως και του χάσματος αναμιξιμότητας υγρού-υγρού, οπότε και η όποια μορφολογία είχε σχηματιστεί σταθεροποιείται επηρεαζόμενη βέβαια ίσως από την διαδικασία κρυσταλλώσεως.

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για πολυμερή που κρυσταλλώνονται με αργούς ρυθμούς, η επίδραση της κρυσταλλώσεως στην δομή που σχηματίζεται κατά τον διαχωρισμό υγρού-υγρού είναι πολύ μικρότερη από πολυμερή που κρυσταλλώνονται πάρα πολύ γρήγορα [22,23], ενώ γενικά οι δύο διαδικασίες είναι ανταγωνιστικές. Όπως προκύπτει από την θεωρία του Flory η ταπείνωση του σημείου τήξεως ενός πολυμερούς λόγω της παρουσίας ενός διαλύτη, καθορίζεται στις περισσότερες περιπτώσεις από την συγκέντρωση του πολυμερούς και από την ενθαλπία τήξης των πολυμερικών κρυστάλλων. Η παράμετρος αλληλεπίδρασης πολυμερούς-διαλύτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της θέσης του χάσματος αναμιξιμότητας σε συνδυασμό με την καμπύλη του χάσματος αναμιξιμότητας σε συνδυασμό με την καμπύλη του χάσματος αναμιξιμότητας στερεού-υγρού. Μεγάλες τιμές της παραμέτρου αλληλεπίδρασης πολυμερούς- διαλύτη έχουν ως αποτέλεσμα να αυξάνει το χάσμα και να οδηγείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.[24-25]



Σχήμα 1.7: Διαγράμματα φάσεων για συνδυασμούς διαχωρισμού υγρού-υγρού και κρυσταλλώσεως του πολυμερούς, σε ισορροπία και εκτός ισορροπίας.

#### II) Στερεοποίηση και υαλοποίηση

Η στερεοποίηση ενός πολυμερικού διαλύματος αποδίδεται συχνά με τον όρο gelation ανεξαρτήτως με το αν πρόκειται για πήγμα ή για γυαλί. Ωστόσο ο όρος πήγμα είναι προβληματικός από μόνος του με την έννοια, ότι από φυσικοχημικής απόψεως μιλώντας κανείς για πήγμα εννοεί ένα δίκτυο από φυσικώς διασταυρωμένες πολυμερικές αλυσίδες με διαλύτη παγιδευμένο μέσα στο δίκτυο. Η δομή ενός τέτοιου πήγματος δεν εμφανίζει κάποιο μόνιμο χαρακτήρα με την έννοια ότι οι φυσικές διασταυρώσεις μπορούν να αναδιαταχτούν κάτω από την εφαρμογή ίσως κάποιας τάσεως. Τα φυσικά πήγματα φαίνεται να ανταποκρίνονται ελαστικά κάτω από την εφαρμογή τάσεων κάτι που εξαρτάται από τον χρόνο χαλάρωσης του κάθε πολυμερούς. Ωστόσο γενικά μιλώντας υπάρχουν πολλών ειδών αλληλεπιδράσεις που μπορεί να εντείνουν τον σχηματισμό πολυμερικών πηγμάτων, όπως δεσμοί

των αλληλεπιδράσεων είναι μεγάλος, αλλά και η διάρκειά τους επίσης μεγάλη, τότε αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι ισχυρές και το πολυμερικό διάλυμα μπορεί να θεωρηθεί ως πήγμα. Επιπλέον ακόμη και η ίδια η κρυστάλλωση πολυμερών μπορεί να θεωρηθεί ως μετάβαση σε κάποιο πήγμα. Ακόμη ο σχηματισμός υάλου από ένα πολυμερικό διάλυμα αποκαλείται από κάποιους ως μετάβαση σε κάποιο πήγμα, ωστόσο κάποιοι ερευνητές προτιμούν τον όρο υαλοποίηση. Αυστηρά μιλώντας, συγκρίνοντας το μέτρο ελαστικότητας κατά Young των γυαλιών και των πηγμάτων, παρατηρούμε ότι αυτό είναι πολύ υψηλότερο στα πρώτα και για αυτό το λόγο τα γυαλιά δεν θα πρέπει να συγχέονται με τα πήγματα, αφού τα τελευταία δεν εμφανίζουν απόκριση στερεού σε μικροσκοπική κλίμακα (πχ η διαχυτότητα μικρομοριακών ουσιών σε αυτά είναι τυπική υγρού και όχι στερεού).

Ίσως λοιπόν ένας από τους πιο ασφαλείς τρόπους προκειμένου να παγιωθούν δομές που έχουν δημιουργηθεί από διαχωρισμό υγρού-υγρού είναι να συνεχίσει κανείς να ψύχει το διάλυμα έως ότου τμήσει την γραμμή υαλώδους μεταπτώσεως. Η τομή των καμπυλών binodal και της γραμμής υαλώδους μεταπτώσεως. Η τομή των καμπυλών binodal και της γραμμής υαλώδους μεταπτώσεως καλείται σημείο Berghmans. Το πλεονέκτημα της συγκεκριμένης πορείας είναι ότι η όποια δομή έχει σχηματιστεί μόνο λόγω του διαχωρισμού υγρού-υγρού, παγιώνεται ως έχει. Το κομμάτι αυτό έχει μελετηθεί από θερμοδυναμικής απόψεως και φαίνεται με τον τρόπο αυτό να παρασκευάζονται πορώδεις μεμβράνες. Το τελικά λαμβανόμενο προϊόν εξαρτάται από την συγκέντρωση του πολυμερούς. Συγκεκριμένα, για χαμηλές συγκεντρώσεις λαμβάνονται συσσωματώματα από σφαίρες πολυμερών, για ενδιάμεσες συγκεντρώσεις αμφισυνεχή δίκτυα και για υψηλές συγκεντρώσεις πορώδεις μεμβράνες. Η μορφολογία της μεμβράνης μπορεί να τροποποιηθεί περαιτέρω με εκτράχυνση κρατώντας το διάλυμα για περισσότερο χρόνο πάνω από το όριο υαλοποιήσεως. Γενικά έχει επίσης παρατηρηθεί ότι υψηλοί ρυθμοί ψύξεως και σχετικά ιξώδεις διαλύτες είναι αποτελεσματικοί ως προς την μείωση του μεγέθους των πόρων.



Σχήμα 1.8: Διάγραμμα φάσεων για συνδυασμούς διαχωρισμού υγρού-υγρού και υαλώδους μεταπτώσεως

#### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### III) Κρυστάλλωση του διαλύτη

Η κρυστάλλωση του διαλύτη είναι ένας ακόμη αποτελεσματικός τρόπος σταθεροποίησης της δομής σε ένα διάλυμα στο οποίο έχει προχωρήσει κάποιος διαχωρισμός φάσεων [23,26,27]. Συνήθως αυτό που λαμβάνεται είναι πορώδεις μεμβράνες με δομές ανάλογης γεωμετρίας εκείνης των κρυσταλλιτών του διαλύτη ,με την προϋπόθεση ότι ο διαλύτης κρυσταλλώνεται προτού ξεκινήσει ο διαχωρισμός φάσεων υγρού-υγρού. Το πολυμερές στην συνέχεια απωθείται στα όρια των κρυσταλλιτών του διαλύτη. Οι πόροι που προκύπτουν είναι μεγάλοι και επιμηκυμένοι. Από την άλλη πλευρά όταν προηγείται ο διαχωρισμός φάσεων υγρού-υγρού.

## 3.3.2 ΥΓΡΗ ΚΑΙ ΞΗΡΗ ΑΝΑΣΤΡΟΦΗ ΦΑΣΕΩΝ

Η ΥΑΦ βασίζεται στην διείσδυση ενός υγρού αναμείξιμου με τον διαλύτη του πολυμερούς αλλά ταυτόχρονα μη διαλύτη του πολυμερούς σε μια λεπτή στοιβάδα (τυπικό πάχος 100-300 μm) του διαλύματος. Η ανταλλαγή διαλύτη και μη διαλύτη οδηγεί σε διαχωρισμό φάσεων και καταβύθιση του πολυμερούς υπό μορφή δικτύου. Κατά την ΞΑΦ το πολυμερές διαλύεται σε μείγμα διαλύτη – μη διαλύτη, με τον διαλύτη να είναι πτητικότερος του μη διαλύτη, δηλαδή τα ΣΖ τους να διαφέρουν κατά 30-40 °C. Αυτή η διαφορά θερμοκρασίας τήξης θα έχει ως συνέπεια η σταδιακή εξάτμιση του διαλύτη, να φέρει το αρχικά μονοφασικό υγρό στην διφασική περιοχή όπου και θα ακολουθήσει διαχωρισμός φάσεων και σχηματισμός δικτύου του πολυμερούς[1]. Σε ότι αφορά την ενδιάμεση ΑΦ δομή αυτή είναι δυνατό να σταθεροποιηθεί με σχηματισμό κρυσταλλιτών ή/και υαλόμορφων περιοχών ή ακόμη και με τον σχηματισμό κάποιων πηγμάτων.

Συγκρίνοντας τις δύο τεχνικές, φαίνεται ότι για μια δεδομένη περιεκτικότητα σε πολυμερές, μια τυπική πορεία ΞΑΦ συνήθως δεν οδηγεί σε είσοδο στην διφασική περιοχή, κάτι που είναι γενικώς εφικτό σε μια τυπική πορεία ΥΑΦ. Προκειμένου να διασφαλιστεί είσοδος στην διφασική περιοχή συνήθως τα διαλύματα ΞΑΦ περιέχουν μικρότερο κλάσμα όγκου πολυμερούς από τα αντίστοιχα ΥΑΦ διαλύματα, γεγονός που οδηγεί γενικά σε χαμηλότερα ιξώδη και συχνά σε κατώτερης ποιότητας υμένια. Μια λύση για το σχετικό πρόβλημα θα ήταν να χρησιμοποιηθεί το μέγιστο δυνατό διαθέσιμο μοριακό βάρος του πολυμερούς, ή η χρήση χαμηλής θερμοκρασίας ή η προσθήκη στο διάλυμα του πολυμερούς μέσων που αυξάνουν το ιξώδες.

Μια σχηματική παρουσίαση της ΥΑΦ τεχνικής, που συνιστά μείζον αντικείμενο της παρούσης διατριβής, φαίνεται στο σχήμα (1.7). Σε σχέση με την θερμική αναστροφή φάσεως που συζητήθηκε στην προηγούμενη ενότητα η συγκεκριμένη μέθοδος είναι περισσότερο περίπλοκη μιας και εμπλέκει τουλάχιστο τρία συστατικά ενώ ταυτόχρονα εμφανίζονται φαινόμενα διάχυσης και συναγωγής που διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο.



Σχήμα 1.9: Τυπική διαδικασία θρομβώσεως πολυμερικού διαλύματος μέσω υγρής αναστροφής φάσεων

Στην προηγούμενη ενότητα φάνηκε ότι ακόμη και αν η συζήτηση αφορά δυαδικά συστήματα, όπως αυτό μόνο ενός πολυμερούς και του διαλύτη του, λαμβάνουν χώρα ανεξάρτητοι μετασχηματισμοί φάσεων καθώς και συνδυασμοί αυτών. Το πλεονέκτημα στην παρούσα μέθοδο είναι ότι μπορεί σε κάποιο βαθμό η διαδικασία να θεωρηθεί ισόθερμη, χωρίς όμως αυτή η παραδοχή να είναι πάντοτε επαρκώς ασφαλής, με αυξημένη την πιθανότητα προβλήματος στην περίπτωση που εμπλέκονται διαλύτες και μη διαλύτες με υψηλές ενθαλπίες ανάμιξης. Επίσης όλες οι μεταπτώσεις που αναφέρθηκαν για δυαδικά συστήματα, ισχύουν και εδώ [13,28,29].

Καταρχήν όλοι οι πιθανοί ισόθερμοι συνδυασμοί για τα τρία συστατικά μπορούν να τοποθετηθούν σε ένα τρίγωνο (σχήμα 1.10), η κάθε κορυφή του οποίου παριστάνει τα τρία καθαρά συστατικά, κάθε πλευρά του τριγώνου αντιστοιχεί τον δυαδικό συνδυασμό συστατικών και κάθε σημείο μέσα στο τρίγωνο παριστάνει μια τριαδική σύσταση.

Σε περιπτώσεις που δεν εμφανίζονται φαινόμενα κρυσταλλώσεως, το τριαδικό ισόθερμο διάγραμμα φάσεων εμφανίζει μία μονοφασική περιοχή και μια διφασική περιοχή που οριοθετείται από το χάσμα αναμιξιμότητας υγρού-υγρού (binodal). Η είσοδος στην διφασική περιοχή γενικά προκύπτει όταν ανατραπεί η αναλογία διαλύτη/μη-διαλύτη υπέρ του δεύτερου και ο τρόπος που οδεύει ο διαχωρισμός είναι αντίστοιχος με εκείνον που περιγράφηκε για τα δυαδικά συστήματα μεταβλητής θερμοκρασίας, είναι δε και εδώ παρούσες οι δύο μετασταθείς περιοχές και η ασταθής περιοχή. Ειδικά η αύξηση του λόγου μη-διαλύτη/διαλύτη με σταθερό το κλάσμα όγκου του πολυμερούς έχει συνέπειες πολύ παρόμοιες με αυτές της αύξησης της παραμέτρου χ (τυπικά μέσω ψύξης) στο δυαδικό σύστημα πολυμερούς-διαλύτη.



Σχήμα 1.10: Τριαδικό διάγραμμα φάσεων για πολυμερές-διαλύτη και μη διαλύτη αυτού και στο οποίο φαίνονται με τα τρία διαφορετικά χρώματα , τόσο η μονοφασική περιοχή όσο και οι διφασικές

Η αρχική διαδικασία για την παρασκευή μεμβρανών από τέτοια τριαδικά διαγράμματα είναι να παρασκευαστεί ένα ομογενές αλλά και θερμοδυναμικά σταθερό διάλυμα. Αυτό συνήθως συνιστά ένα σημείο πάνω στον άξονα πολυμερούς- διαλύτη. Επιπλέον υπάρχει η δυνατότητα προσθήκης μη διαλύτη στο αρχικό διάλυμα σε τέτοιο ποσοστό ώστε όλα τα συστατικά να είναι αναμείξιμα. Όπως και όταν κανείς εξετάζει το δυαδικό διάγραμμα έτσι και εδώ η πλευρά από την οποία θα γίνει εισαγωγή στην διφασική περιοχή είναι σημαντική.

Διαφορετικοί παράγοντες έχουν εντελώς διαφορετική επίδραση πάνω στην μορφολογία της μεμβράνης

- Η επιλογή του πολυμερούς
- Η επιλογή διαλύτη και μη διαλύτη και θέση του χάσματος αναμιξιμότητας
- Η σύσταση του αρχικού διαλύματος
- Η σύσταση του λουτρού θρομβώσεως
- Η συμπεριφορά του πολυμερούς απέναντι σε κρυστάλλωση και στον σχηματισμό πήγματος
- Θερμοκρασία τόσο του αρχικού διαλύματος, όσο και του λουτρού θρομβώσεως
- Ο χρόνος εξατμίσεως

#### Ι. Η επιλογή του πολυμερούς

Η επιλογή του πολυμερούς για την παρασκευή μίας μεμβράνης απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή. Αυτό είναι προφανές στην περίπτωση συμπαγούς μεμβράνης αφού το υλικό καθορίζει την περατότητα του διαχωριστικού μέσου. Αλλά και στην περίπτωση των πορωδών πολυμερικών μεμβρανών, παρότι το μέγεθος των πόρων και το πορώδες συνιστούν κομβικά δομικά χαρακτηριστικά, το υλικό του πολυμερικού σκελετού λαμβάνεται υπόψιν για φαινόμενα προσρόφησης και υδροφιλικότητας / υδροφοβικότητας αλλά και για την χημική ή φυσικοχημική αντοχή και θερμική σταθερότητα της μεμβράνης. Περαιτέρω, στην περίπτωση που οι πορώδεις πολυμερικές μεμβράνες αναπτύσσονται με κάποια εκδοχή μεθόδου αναστροφής φάσεων το πολυμερές καθορίζει τους διαλύτες και μη-διαλύτες που είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή της μεμβράνης.

#### II. Η επιλογή διαλύτη και μη διαλύτη

Μια από τις βασικές παραμέτρους στην παρασκευή μεμβρανών είναι η επιλογή του συστήματος διαλύτη-μη διαλύτη. Είναι σαφές ότι προκειμένου να παρασκευαστεί μια μεμβράνη με την μέθοδο αυτή θα πρέπει σαφώς το πολυμερές να είναι διαλυτό. Αν ένας ή περισσότεροι διαλύτες είναι πιθανοί για ένα πολυμερές η επιλογή θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε τα δυο υγρά (διαλύτης και μη διαλύτης) να είναι πλήρως αναμείξιμα. Σύμφωνα επίσης με την θεωρία των Flory-Huggins σε ότι αφορά την περιγραφή πολυμερικών διαλυμάτων, το μέγεθος και η θέση του χάσματος αναμιξιμότητας εξαρτάται από τον γραμμομοριακό όγκο των συστατικών καθώς και τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς –διαλύτη, πολυμερούς –μη διαλύτη, καθώς και διαλύτη-μη διαλύτη. Το αποτέλεσμα όλων αυτών των επιδράσεων στο τριαδικό διάγραμμα φάσεων έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές, όπως επίσης και η επίδραση της πολυδιασποράς του πολυμερούς και συνοπτικά έχουν ως εξής:[30-32]

- Η παράμετρος αλληλεπίδρασης X<sub>13</sub> πολυμερούς- μη διαλύτη καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το πόση περιοχή θα καταλάβει το χάσμα αναμιξιμότητας υγρού- υγρού. Ισχυρές αλληλεπιδράσεις πολυμερούς- μη διαλύτη έχουν ως αποτέλεσμα η τομή της καμπύλης του χάσματος και του άξονα πολυμερούς- μη διαλύτη τοποθετείται σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις πολυμερούς
- Πολυμερές και διαλύτης με χαμηλή αμοιβαία σχέση (συγγένεια), άρα με υψηλή παράμετρο X<sub>23</sub>, αυξάνουν το μέγεθος της διφασικής περιοχής, ειδικά σε περιπτώσεις χαμηλών τιμών X<sub>12</sub>.
- Χαμηλή συμβατότητα των 2 υγρών, δηλαδή του διαλύτη και μη διαλύτη (άρα υψηλή τιμή X<sub>12</sub>),
   έχει ως συνέπεια να εμφανίζονται μεγάλες διαφορές στην αναλογία διαλύτη/μη διαλύτη στις
   φάσεις που βρίσκονται σε ισορροπία.
- Διαλύτης και μη διαλύτης με υψηλή αμοιβαία σχέση (συγγένεια),( χαμηλή τιμή X<sub>12</sub>) αυξάνουν την διφασική περιοχή.
- Τέλος σε μια πρώτη προσέγγιση μικρές αλλαγές στα μοριακά βάρη, κατανομή μοριακών βαρών και γραμμομοριακών όγκων είναι σχεδόν ασήμαντα συγκρινόμενα με τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης.

Στην πράξη εάν επιλεγεί ένα σύστημα στο οποίο τα δυο υγρά (διαλύτης και μη διαλύτης) εμφανίζουν αυξημένη συνάφεια τότε αυτό σημαίνει ότι η ανταλλαγή των δύο υγρών θα είναι πολύ γρήγορη, οπότε αν ήθελε κανείς να καθυστερήσει την διαδικασία, θα έπρεπε να προσθέσει ποσότητα διαλύτη στο λουτρό θρομβώσεως και μάλιστα όσο πιο μεγάλη θα ήταν η συνάφεια των υγρών, τόσο πιο μεγάλη θα έπρεπε να είναι προστιθέμενη η ποσότητα του διαλύτη. Υγρά με αυξημένη συνάφεια οδηγούν σε πορώδεις μεμβράνες, ενώ υγρά με μειωμένη συνάφεια, οδηγούν σε πιο αργές διαδικασίες και κατ' επέκταση σε πλέον συμπαγείς μεμβράνες.

#### III. Η σύσταση του αρχικού διαλύματος

Μια ακόμη παράμετρος που επηρεάζει την τελική μορφολογία της μεμβράνης είναι η αρχική συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα. Ακόμη και για μια ταχεία διαδικασία αυξημένη συγκέντρωση πολυμερούς οδηγεί σε μικρότερο πορώδες, ενώ για αργές διαδικασίες εμφανίζεται μεγαλύτερο πάχος συμπαγούς στοιβάδας, με αύξηση της συγκεντρώσεως του πολυμερούς. Σε ότι αφορά τώρα συνολικά την σύσταση του αρχικού διαλύματος, η παρουσία ποσότητας μη διαλύτη, τέτοιας ώστε φυσικά το αρχικό διάλυμα να παραμένει μονοφασικό, οδηγεί σε μια ταχύτερη διαδικασία.

## IV. Η σύσταση του λουτρού θρομβώσεως

Μια ακόμη παράμετρος που επηρεάζει το τελικό αποτέλεσμα, είναι η παρουσία διαλύτη, στο λουτρό θρομβώσεως. Πειράματα έχουν δείξει ότι το ποσοστό διαλύτη που μπορεί να προστεθεί, εξαρτάται από το πόσο μετατοπισμένη είναι η binodal ως προς τον άξονα διαλύτη- πολυμερούς. Συγκεκριμένα όσο πιο κοντά είναι ως προς τον συγκεκριμένο άξονα, τόσο πιο μεγάλη ποσότητα διαλύτη μπορεί να προστεθεί στο λουτρό. Η παρουσία τώρα διαλύτη στο λουτρό, μπορεί να καταστήσει ένα γρήγορο σύστημα σχετικά αργό, οπότε μπορεί να οδηγήσει σε μετατροπή μια πορώδους μεμβράνης σε συμπαγή. Κάτι ακόμη που πρέπει να σημειωθεί εδώ, είναι ότι η παρουσία του διαλύτη στο λουτρό μπορεί να ελαττώσει την συγκέντρωση του πολυμερούς στην διεπιφάνεια υγρού και υμενίου. Στην πραγματικότητα, σε τέτοιου είδους περιπτώσεις, έχουμε δυο ανταγωνιστικά φαινόμενα: μια καθυστέρηση της διαδικασίας συνολικά λόγω της παρουσίας του διαλύτη, άρα συμπαγείς μεμβράνες, αλλά και μείωση της συγκέντρωσης στην διεπιφάνεια, με αποτέλεσμα μια πιο ανοιχτή δομή στην πάνω επιφάνεια.

## V. Η συμπεριφορά του πολυμερούς απέναντι σε κρυστάλλωση και στον σχηματισμό πήγματος

Ο πιο συνήθης τρόπος σταθεροποίησης της δομής της μεμβράνης αν έχουν επιλεγεί άμορφα πολυμερή είναι με υαλοποίηση. Ένα διάγραμμα φάσεων στο οποίο εικονίζεται το χάσμα αναμιξιμότητας υγρού-υγρού, αλλά και η γραμμή υαλοποίησης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (1.11). Η τοποθέτηση αυτής της γραμμής εξαρτάται μεταξύ άλλων από το Tg του διαλύτη και του μη διαλύτη,

που ουσιαστικά ανήκουν και στην ίδια περιοχή θερμοκρασιών (100-150K). Ουσιαστικά ο υπολογισμός που γίνεται για να ευρεθεί που ακριβώς θα τοποθετηθεί η συγκεκριμένη ευθεία είναι ο εξής:

$$T_{g} = T_{g\pi} \Phi_{\pi} + T_{g\Delta} \Phi_{\Delta} + T_{gM-\Delta} \Phi_{M-\Delta}, (1.37)$$

όπου οι θερμοκρασίες μετρώνται σε Κ.

Επειδή όμως οι δυο τελευταίοι όροι της δεξιάς πλευράς είναι συχνά πολύ μικροί, τυπικά: Τ<sub>g</sub> ≈ Tg<sub>π</sub> Φ<sub>π</sub> Οι περιοχές που εντοπίζει κανείς σε ένα τέτοιο τριαδικό διάγραμμα φάσεων είναι οι εξής:

- Η υαλώδης περιοχή που διακρίνεται σε μια σταθερή υαλώδη φάση και μια μετασταθή υαλώδη φάση. Στην τελευταία το γυαλί θα διαχωριστεί περαιτέρω με μια πυρήνωση και ανάπτυξη. Ο ρυθμός όμως αυτού του διαχωρισμού θα είναι σχετικά αργός.
- Στην διφασική περιοχή όπου εκεί ο διαχωρισμός φάσεων υγρού –υγρού δεν επηρεάζεται από την υαλώδη μετάπτωση και εξελίσσεται με κανονικό τρόπο.

Μελετώντας ένα τριαδικό διάγραμμα φάσεων αυτού του τύπου εντοπίζει ότι τα άκρα των tie lines που αντιστοιχίζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις πολυμερούς κατά την διάρκεια του διαχωρισμού υγρούυγρού θα υαλοποιηθούν .Κάποιοι [33] υποστηρίζουν ότι θα συνεχίσει να λαμβάνει χώρα διαχωρισμός φάσεων αλλά με αρκετά πιο αργούς ρυθμούς.

Χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο μεταφοράς μάζας [34,35] ερευνητές έδειξαν ότι λόγω της καθαρής εξόδου διαλύτη η επάνω στοιβάδα μπορεί να υαλοποιηθεί άμεσα, όπως δείχνει η πορεία Α στο δεύτερο σχήμα (1.12). Από την άλλη πλευρά, όταν η συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα είναι μικρή, τότε θα γίνει πρώτα η είσοδος στην διφασική περιοχή (πορεία Β) και οι συστάσεις των 2 φάσεων που βρίσκονται σε ισορροπία θα αρχίσουν να κατευθύνονται προς τον άξονα πολυμερούς – μη διαλύτη, οπότε και σε αυτή την περίπτωση κάποια χρονική στιγμή η φάση που είναι πλούσια σε πολυμερές θα υαλοποιηθεί.



Σχήμα 1.11: Τριαδικό διάγραμμα φάσεων για πολυμερές-διαλύτη και μη διαλύτη αυτού στο οποίο εικονίζεται το χάσμα αναμιξιμότητας υγρού-υγρού, αλλά και η γραμμή υαλοποίησης



Σχήμα 1.12: Τριαδικό διάγραμμα φάσεων για πολυμερές-διαλύτη και μη διαλύτη αυτού όπου καταδεικνύονται οι πιθανές πορείες εισόδου στην διφασική περιοχή.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΣΤΑΘΕΙΕΣ & ΜΑΚΡΟΔΑΚΤΥΛΟΙ

## 4.1 ΥΔΡΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΑΣΤΑΘΕΙΕΣ

Η γέννηση και η εξέλιξη της θερμοδυναμικής έχει οδηγήσει στην κοινά αποδεκτή άποψη ότι κάθε σύστημα έχει την τάση να κινηθεί προς μια κατάσταση ισορροπίας. Αυτή η άποψη επιβεβαιώνεται ακόμη και από την αρχή Le Chatelier που θέλει ένα σύστημα που περιγράφεται από μια αμφίδρομη αντίδραση και βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, να προσπαθεί να επανέλθει σε μια νέα θέση ισορροπίας οποτεδήποτε λαμβάνει χώρα μια μεταβολή σε αυτό, κινούμενο με τέτοιο τρόπο ώστε να την αναιρέσει. Ωστόσο μιλώντας κανείς για αστάθειες σε συστήματα θα κατέληγε στο συμπέρασμα ότι συστήματα που δεν είναι σταθερά, δεν σημαίνει απαραίτητα ότι είναι και ασταθή, ή ακόμη ότι υπάρχουν συστήματα που είναι οριακά ασταθή ή εμφανίζουν κάποιου τύπου κυκλική συμπεριφορά. Αστάθεια ύλης εμφανίζεται στην περίπτωση που έχουμε μετάβαση από μια κατάσταση σε κάποια άλλη, σε κάποιο όριό της επειδή με κάποιο τρόπο μεταβάλλουμε κάποια παράμετρο. Στα όρια αυτής της μεταβάσεως συνήθως εμφανίζεται μια χαρακτηριστική μέσο- ή μάκρο-δομή. Τέτοιου τύπου αστάθειες των στερεών όπως η αστάθεια Εuler και διάφορες αστάθειες ρευστομηχανικές, γνωστές και ως υδροδυναμικές αστάθειες. Αστάθειας τέτοιου τύπου είναι γνωστές ήδη από τον 19° αιώνα και αναλύονται θεωρητικά από τότε ως σήμερα [36-38].

Οι μέσο- ή μάκρο-δομές που γενικώς σηματοδοτούν την εμφάνιση ρευστομηχανικών ασταθειών είναι το πλέον αναγνωρίσιμο, αν και επισφαλές σαν κριτήριο ταυτοποίησης, χαρακτηριστικό των τελευταίων. Οι κυριότερες υδροδυναμικές αστάθειες περιγράφονται συνοπτικά στην συνέχεια :

## I. Αστάθεια Rayleigh

Το πρώτο ίσως ιστορικά φαινόμενο αστάθειας που μελετήθηκε ήταν αυτό της διάσπασης ενός ρεύματος ρευστού σε σταγόνες λόγω της εμφάνισης κάποιας διαταραχής στην επιφάνεια του ρεύματος. Αυτή η διαταραχή φαίνεται να ευνοείται, μιας και το σφαιρικό σχήμα μιας σταγόνας είναι θερμοδυναμικά σταθερότερο από το κυλινδρικό ρεύμα κάποιου ρευστού. Το πρόβλημα γίνεται πιο σαφές αν υποτεθεί ότι έχουμε ένα κυλινδρικό ρεύμα ρευστού συνολικού μήκους L και ακτίνας R, που μπορεί να προσομοιωθεί με κύμα μήκους κύματος λ. Τότε μπορεί κάποιος να υποθέσει ότι σε αυτό το μήκος L αντιστοιχούν N= L/λ κύματα, οπότε το ρεύμα δυνατόν να διασπαστεί σε N σταγόνες ακτίνας r η καθεμία.

Τότε η επιφανειακή ενέργεια του κυλίνδρου και των σταγόνων θα είναι αντίστοιχα:



Σχήμα 1.13: Ρεύμα νερού σπάει σε σταγόνες λόγω αστάθειας Rayleigh[ πηγή σχήματος Wikipedia]

# II. Αστάθεια Kelvin–Helmholtz

Η αστάθεια Kelvin-Helmholtz εμφανίζεται όταν έχουμε δυο ρευστά σε επαφή, των οποίων οι ταχύτητες διαφέρουν αρκετά στην διεπιφάνειά τους. Τα δύο ρευστά δεν είναι απαραίτητο να έχουν διαφορετικές πυκνότητες. Ένα απλό παράδειγμα συνιστά ο άνεμος που φυσάει πάνω από την θάλασσα και ο οποίος προκαλεί μια σχετική κίνηση ανάμεσα στα μόρια του νερού και του αέρα. Η αστάθεια θα εκδηλωθεί με τον σχηματισμό κυμάτων στην επιφάνεια του νερού. Σε οποιαδήποτε περίπτωση η εμφάνιση κάποιου είδους επιφανειακής τάσης θα παρεμποδίσει την εμφάνιση αστάθειας αυτού του τύπου. Αν υποτεθεί ότι εμφανίζεται κάποιου δύναμη επαναφοράς T<sub>g</sub>, τότε η αστάθεια θα εμφανιστεί αν ισχύει ότι

$$\Delta u^2 \ge 2(\rho_1 + \rho_2)/\rho_1 \cdot \rho_2 \cdot [T_g(\rho_2 - \rho_1)]^{\frac{1}{2}}$$
 (1.40)



Σχήμα 1.14: ι) Αστάθεια ΚΗ φανερά ορατή στα σύννεφα, όπως καταγράφηκε σε μια περιοχή της Αυστραλίας, ιι) Αστάθεια ΚΗ που κατεγράφη στον πλανήτη Κρόνο κατά την αλληλεπίδραση δυο ζωνών της ατμόσφαιρας του πλανήτη. [ πηγή σχήματος Wikipedia]

## ΙΙΙ. Αστάθεια Bénard

Η αστάθεια αυτή εμφανίζεται στην περίπτωση που μια στρώση υγρού τοποθετείται ανάμεσα σε δύο παράλληλα επίπεδα, με το πάχος αυτής της στρώσεως να είναι μικρό σε σχέση με το μήκος των δυο παράλληλων επιφανειών. Αρχικά η θερμοκρασία είναι ίδια και στα δύο επίπεδα, οπότε το υγρό βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας. Από την στιγμή όμως που θα αρχίσει να αυξάνεται η θερμοκρασία του κάτω επιπέδου, θα παρατηρηθεί μια ροή ενέργειας διαμέσου του υγρού, ενώ η θερμοκρασία, η πυκνότητα και η πίεση θα μεταβάλλονται γραμμικά ανάμεσα στο κάτω και πάνω επίπεδο. Αν η θερμοκρασία του κάτω επιπέδου συνεχίζει να αυξάνεται, θα υπάρξει κάποια τιμή αυτής που θα εμφανιστούν κάποια κελία συναγωγής. Ενώ λοιπόν στην αρχή της διαδικασίας κυριαρχεί η άτακτη κίνηση των μορίων σε όλες τις κλίμακες μεγέθους, τελικά εμφανίζεται μία οργανωμένη, σε μακροσκοπικό επίπεδο, κίνηση, προκύπτουν δε εναλλασσόμενα στον χώρο δεξιόστροφα και αριστερόστροφα κελία. Η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται αυτό το, μακροσκοπικής κανοικότητας, φαινόμενο συναγωγής, εξαρτάται από το ιξώδες, αλλά και την θερμική αγωγιμότητα του ρευστού.





#### IV. Αστάθεια Rayleigh-Bénard και Bénard-Marangoni

Στην περίπτωση που μεταξύ δύο δίσκων έχει τοποθετηθεί ένα ρευστό, τότε μόνο η άνωση προκαλεί φαινόμενα εμφάνισης κελίων συναγωγής. Αυτό το είδος αστάθειας καλείται αστάθεια τύπου Rayleigh-Bénard και η κίνηση που παρατηρείται είναι η ανοδική πορεία των θερμότερων στρωμάτων του ρευστού προς την πάνω επιφάνεια.

Στην περίπτωση που η μία επιφάνεια είναι ελεύθερη, σε επαφή για παράδειγμα με στρώμα αέρα, τότε εκτός από την άνωση σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η χωρική διαφοροποίηση του μεγέθους της επιφανειακής τάσης. Παρατηρείται ότι τα υγρά κινούνται αυθόρμητα από περιοχές χαμηλής επιφανειακής τάσης σε περιοχές υψηλότερης και αυτό καλείται φαινόμενο Marangoni. Εάν υποτεθεί ότι ταυτόχρονα διαβιβάζεται θερμότητα στο κάτω τμήμα, τότε αυτό θα έχει δύο αποτελέσματα: θα μειωθεί η επιφανειακή τάση και ταυτόχρονα θα εμφανιστεί κίνηση υγρού από τις θερμότερες στις ψυχρότερες περιοχές. Προκειμένου να αποφευχθεί οριζόντια μετατόπιση του ρευστού, υγρό θα

## ΑΣΤΑΘΕΙΕΣ & ΜΑΚΡΟΔΑΚΤΥΛΟΙ

αρχίσει να κινείται από τις ψυχρότερες προς τις θερμότερες περιοχές, οπότε η κινητήριος δύναμη για την δημιουργία κελίων συναγωγής είναι η προς τα κάτω κίνηση του υγρού.

## 4.2 ΘΕΩΡΙΕΣ ΑΣΤΑΘΕΙΩΝ ΓΙΑ ΜΑΚΡΟΔΑΚΤΥΛΟΥΣ

Διάφορες συνήθεις υδροδυναμικές αστάθειες, όπως οι περιγραφείσες στην προηγούμενη παράγραφο, έχουν θεωρηθεί ότι οδηγούν συχνά στην εμφάνιση μίας ιδιαίτερης μέσο-/ μάκρο-δομής κατά την διάρκεια της υγρής (ή και ξηρής) αναστροφής φάσεων και για όσο χρόνο η πολυμερική στοιβάδα είναι ρευστή. Οι συχνά παρατηρούμενοι, στις τελικές (: ξηρές) μεμβράνες αναστροφής φάσεων, μακροδάκτυλοι θεωρούνται το μόνιμο αποτύπωμα της υδροδυναμικής αστάθειας που προέκυψε κατά την διάρκεια της θρομβώσεως της μεμβράνης. Οι μακροδάκτυλοι είναι δακτυλόμορφοι πόροι, μεγαλύτεροι των βασικών πόρων της κύριας μάζας και εμφανίζονται σε ομάδες με σχεδόν παράλληλους τους μεγάλους άξονές τους. Η διάμετρος των δακτύλων (μικρή διάσταση) φθάνει τα 10-20 μm και σπανιότερα τα 100 μm. Οι μακροδάκτυλοι εμφανίζονται σε δύο κύριες παραλλαγές: μετά ή άνευ επιδερμίδας. Οι μακροδάκτυλοι γενικώς δεν εκβάλλουν στην επιφάνεια των ΑΦ υμενίων και, ως εκ τούτου, παραμένει εφικτή η αξιοποίηση ΑΦ υμενίων με μακροδακτύλους, ακόμη και για διαχωρισμό αερίων (εφόσον το επιτρέπει η δομή της επιφανειακής στοιβάδος). Εν τούτοις, ανεξαρτήτως δομής επιφανειακής στοιβάδας, η υιοθέτηση ΑΦ υμενίων με μακροδακτύλους για διαχωρισμό αερίων ή για εφαρμογές αντιστρόφου ωσμώσεως θεωρείται επισφαλής επιλογή: κατά τους διαχωρισμούς αυτούς εφαρμόζονται υψηλές πιέσεις και είναι πιθανή η ρήξη της επιλεκτικής στοιβάδας σε σημεία υπερκείμενα μακροδακτύλων. Ως εκ τούτου, καταβάλλονται προσπάθειες για την παραγωγή μεμβρανών αναστροφής φάσεων άνευ μακροδακτύλων [39]. Αν και έχουν εντοπιστεί εμπειρικά κάποιοι τρόποι περιορισμού της εμφάνισης μακροδακτύλων, η κατανόηση του φαινομένου παραμένει μείζον ζητούμενο, αφενός ως αντικείμενο ενός έντονου, μακρού αλλά μάλλον άκαρπου θεωρητικού προβληματισμού και αφετέρου ως πιθανή πηγή ιδεών για συστηματικότερες λύσεις του προβλήματος.

Στην συνέχεια συνοψίζονται οι κυριότερες των θεωριών που έχουν προταθεί κατά καιρούς στην βιβλιογραφία για την εμφάνιση και ανάπτυξη μακροδιακτύλων σε μεμβράνες αναστροφής φάσεων.

Το 1972 ο Matz [40] απέδωσε τον σχηματισμό δακτύλων σε φαινόμενα συναγωγής που έχουν σαν αφετηρία κάποια υδροδυναμική αστάθεια. Μάλιστα ο Matz υποστήριξε ότι όταν η επιφανειακή τάση στην διεπιφάνεια του λουτρού και του διαλύματος, καταστεί μηδενική, τότε ευνοείται η έναρξη των δακτύλων, που ενισχύεται από την διάχυση διαλύτη από το υπάρχον διάλυμα προς αυτές τις κοιλότητες, ενισχύοντάς τες.

Μια άλλη θεωρία διατυπώθηκε το 1973 από τους Frommer και Messalem [41], οι οποίοι πρότειναν ότι η εμφάνιση δακτύλων σχετίζεται με μια υδροδυναμική αστάθεια οφειλόμενη σε βαθμίδες επιφανειακής τάσης. Αυτός ο μηχανισμός αναφέρεται κυρίως σαν αστάθεια Marangoni και βασίζεται στην ιδέα ότι σε συστήματα που εμφανίζεται μεταφορά μάζας, εμφανίζονται βαθμίδες επιφανειακής τάσης που μπορεί να οδηγήσουν σε εμφάνιση κελίων συναγωγής. Αυτά τα κελία συναγωγής δυνατόν να οφείλονται στην

ανάμιξη διαλύτη και μη διαλύτη. Οι ίδιοι ερευνητές προτείνουν και εν μέρει τεκμηριώνουν την ιδέα ότι η αύξηση της συγκεντρώσεως του διαλύματος μπορεί να οδηγήσει σε μια καταστολή των δακτύλων.

Οι Strathmann κ.α. [42,43] σε μία σειρά δημοσιεύσεων από το 1975 ανέπτυξαν έναν μηχανισμό που βασίζεται σε φαινόμενα συναίρεσης τα οποία δημιουργούν στην επιδερμίδα μια τάση για συρρίκνωση. Εάν η καταβύθιση είναι ταχεία τότε τα πολυμερικά μόρια δεν προλαβαίνουν να χαλαρώσουν με αποτέλεσμα να σχηματίζονται μικροανοίγματα στην επιδερμίδα, τα οποία λειτουργούν ως αφετηρία των δακτύλων. Η ανάπτυξη οδεύει με τους δακτύλους να απωθούν το πολυμερές στα άκρα (: όριά ) τους.

Σύμφωνα με τους Altena, Smolders και συνεργάτες [44], σε μία σειρά δημοσιεύσεων από το 1980, οι δάκτυλοι εμφανίζονται μόνο στις περιπτώσεις που έχουμε υγρή αναστροφή φάσεων. Η ομάδα αυτή θεωρεί ότι μετά τον σχηματισμό της επιδερμίδας ο μη διαλύτης εισχωρεί στην μεμβράνη και ξεκινούν οι δάκτυλοι, οι οποίοι αναπτύσσονται περαιτέρω λόγω της ανταλλαγής μέσω διαχύσεως των δύο υγρών.

Οι Ray, Krantz και Sani [45] το 1985 απέρριψαν το ενδεχόμενο οι δάκτυλοι να εμφανίζονται λόγω αστάθειας τύπου Marangoni, σημειώνοντας ότι οι μακροδάκτυλοι των μεμβρανών αναστροφής φάσεως αναπτύσσονται σε χρόνους μικρότερους των αναμενομένων βάσει μίας αστάθειας του τύπου Marangoni και σε οποιαδήποτε περίπτωση, η απόδοση της εμφάνισης των δακτύλων σε μια τέτοιου αστάθεια δεν μπορεί να καλύψει όλες τις πιθανές περιπτώσεις σχηματισμού δακτύλων. Η ίδια ομάδα πρότεινε έναν μηχανισμό που οφείλεται σε μια αστάθεια που ανάγεται όμως σε απότομες βαθμίδες συγκεντρώσεως του διαλύτη κατά την έναρξη της διαδικασίας υγρής αναστροφής φάσεων. Σύμφωνα με την σχετική ανάλυση, εάν η αλληλεπίδραση διαλύτη- μη διαλύτη είναι μεγαλύτερη από εκείνη διαλύτη-διαλύτη, ή διαλύτη-πολυμερούς τότε μικρά κενά στην διεπιφάνεια. Τα τελευταία κελία προσανατολίζουν τις πολυμερικές αλυσίδες με τρόπο τέτοιο ώστε, περιοδικά, να εμφανίζονται μονοπάτια εισόδου του μη διαλύτη παράλληλα στην κίνηση των δύο υγρών. Το πλάτος αυτών των μονοπατιών σύμφωνα με αναλύσεις φαίνεται να συμφωνεί με το πλάτος των εμφανίζομενων δακτύλων για μια ποικιλία πειραματικών συνθηκών. Πάντως, η θεωρία αυτή αδυνατεί να εξηγήσει την δυνατότητα εμφάνισης δακτύλων και στην περίπτωση πορειών ξηρής αναστροφής φάσεων.

Σύμφωνα με τους Smolders, Reuvers και συνεργάτες [46, 47], σε δημοσιεύσεις του 1987-1992, οι δάκτυλοι εμφανίζονται σε συστήματα που παρατηρείται σχεδόν ακαριαία ανταλλαγή των δύο υγρών, κάτι που συνήθως αντιστοιχεί σε περιπτώσεις που ο διαλύτης και ο μη διαλύτης εμφανίζουν πολύ μεγάλη αναμιξιμότητα. Προτάθηκε λοιπόν ένας ακόμη μηχανισμός που αφορούσε ανταλλαγή υγρούυγρού σε συνδυασμό με φαινόμενα διαχύσεως. Σύμφωνα με την σχετική θεωρία οι δάκτυλοι ξεκινούν ως μικρές σταγόνες που πυρηνώνονται ακριβώς κάτω από την επιδερμίδα (άρα υποτίθεται ότι εμπλέκεται, ή τουλάχιστον είναι πιο ευνοϊκός, ο NG μηχανισμός σχηματισμού δομής) και εξελίσσονται λόγω της διαχυτικής πορείας μορίων διαλύτη και μη διαλύτη στα όρια αυτού του πυρήνα. Και στην περίπτωση αυτή απορρίπτεται η σύνδεση με κάποια αστάθεια τύπου Marangoni, ενώ θεωρείται ότι η προσθήκη μη διαλύτη στο αρχικό διάλυμα, ή διαλύτη στο λουτρό θρομβώσεως καταστέλλει την εμφάνιση των δακτύλων. Επίσης σημειώνεται ότι η αύξηση του ιξώδους του διαλύματος πιθανόν να

# ΑΣΤΑΘΕΙΕΣ & ΜΑΚΡΟΔΑΚΤΥΛΟΙ

μην έχει καμία επίδραση στην διαδικασία εμφάνισης των δακτύλων. Η θεωρία αυτή, κεντρική για την Ολλανδική σχολή μελέτης των φαινομένων αναστροφής φάσεων, είχε ως έμμεση, ιδιαίτερα ατυχή, συνέπεια πληθώρα δημοσιεύσεων στην οποία οι μικροδομές λόγω διαχωρισμού φάσεων αποδιδόταν σε NG και όχι σε SD μηχανισμό, σχεδόν αποκλειστικά λόγω συνυπάρξεως μακροδακτύλων.

Το 1994 οι Shojaie, Krantz και Greenberg [48, 49] έδειξαν ότι δάκτυλοι δεν εμφανίζονται μόνο στις περιπτώσεις υγρής αναστροφής φάσεων. Συγκεκριμένα παρατήρησαν ότι μεμβράνες οξικής κυτταρίνης σε διαλύτη ακετόνη, έδιναν ακόμη και σε εκδοχές ξηρής αναστροφής φάσεων δακτύλους, ενώ πρόσθεσαν ότι η σχετική διαδικασία είναι σχεδόν ακαριαία, με ενδεικτική διάρκεια 2-5 sec. Η ομάδα αυτή πρότεινε έναν μηχανισμό που βασίζεται σε πυρήνωση, θεωρώντας ότι μέσω της πυρήνωσης ένα διάλυμα ελαχιστοποιεί την ελεύθερη ενέργειά του.

Ο Allegrezza [50] ανέφερε επίσης την εμφάνιση δακτύλων σε μεμβράνες από ξηρή αναστροφή φάσεων και πρότεινε ένα νέο μοντέλο για τον σχηματισμό των μακροδακτύλων, βασιζόμενο σε μια αστάθεια που οφείλεται σε βαθμίδες συγκεντρώσεως. Αυτό το μοντέλο φαίνεται να εξηγεί ικανοποιητικά την εξάρτηση του φαινομένου εμφάνισης δακτύλων από το ιξώδες και το πάχος του διαλύματος.

Η ομάδα του Krantz (Pekny et al. [51]) επανήλθε, περί το 2002, με μία περίπλοκη υπόθεση ('solutocapillary convection hypothesis') η οποία αφορά ΞΑΦ και εμπλέκει συμβολή από αστάθεια Marangoni, οπισθέλκουσα (περιοχή ιξώδους ροής) και άνωση, Διερεύνηση μέρους των σχετικών ισχυρισμών επιχειρήθηκε με πειράματα υπό συνθήκες σχεδόν-μηδενικής βαρύτητας σε σκάφος της NASA, χωρίς όμως να καταστεί εφικτή η εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων.

Σύμφωνα με την υπόθεση αυτή οι δυνάμεις τριβής και άνωσης που ορίζονται από τις σχέσεις (1.41) και (1.42) παρακάτω εμποδίζουν την ανάπτυξη των μακροδακτύλων

 $F_D = 6 \pi \mu_0 b. u. K [(1 + 2/3 \beta)/(1 + \beta)]$  (1.41)

 $F_B = V g (p_{CS} - p_{MV})$  (1.42)

Στις σχέσεις αυτές μ<sub>0</sub> είναι το ιξώδες του διαλύματος, u η ταχύτητα εξέλιξης των μακροδακτύλων και β ο λόγος του ιξώδους του διαλύματος προς το ιξώδες του υγρού στο εσωτερικό των δακτύλων.



Σχήμα 1.16: Παρουσίαση της υπόθεσης ('solutocapillary convection hypothesis') για την ανάπτυξη των μακροδακτύλων[ πηγή σχήματος M.R. Penky et .al./J.Mem.Sc., 205 , 11, (2002)]

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

[1] Κ. Γ. Μπέλτσιος (α) Φυσικοχημεία και Τεχνολογία Πολυμερών, Σημειώσεις, Ιωάννινα, 2006 και (β) Επιστήμη και Μικρο/νανοτεχνολογία Πολυμερών, Αθήνα, 2000

[2] Κ. Γ. Μπέλτσιος, Κεραμικές και άλλες Μεμβράνες, Σημειώσεις, Ιωάννινα, 2004-5

[3] Κ. Γ. Μπέλτσιος, Επιστήμη και Τεχνολογία Σύνθετων Υλικών, Ιωάννινα, 2006

[4] Zbigniew K. Walczak, Formation of Synthetic Fibers, Gordon and Breach Publ., NY, 1977

[5] Andrzej Ziabicki, Fundamentals of Fiber Formation, Wiley, 1976

[6] Κ. Παναγιώτου, Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών, 2<sup>η</sup> έκδοση, Πήγασος , Θεσσαλονίκη, 2000

[7] W. Callister, Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, 5<sup>η</sup> έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2004

[8] Γ. Ν. Χαϊδεμενόπουλος (α) Φυσική Μεταλλουργία- Θεμελιώδεις Αρχές, Παν/κές Εκδόσεις Θεσσαλίας, Βόλος 2000, (β) Φυσική Μεταλλουργία, Εκδόσεις Τζιόλα, 2007

[9] D.A. Porter and K.E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys, Van Nostrand Reinhold (UK), 1987

[10] C. M. Hansen, Hansen Solubility Parameters, CRC Press, 2000

[11] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Chapter XII, Cornell U.P., 1953

[12] Κ. Γ. Μπέλτσιος, Διάχυση και Φαινόμενα Μεταφοράς, 2006 (και: εκδόσεις Εφύρα 2009)

[13] M.Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, 1991

[14] Α. Αυγερόπουλος, Πολυμερικά Υλικά, Σημειώσεις, Ιωάννινα 2002

[15] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, Block copolymers-Designer soft materials, Physics Today, 32 (1999)

[16] I. W. Hamley, The physics of block copolymers, Oxford University Press, 1998

[17] D. R. Paul, Y.P. Yampol'skii, Polymeric Gas Separation Membranes, CRC Press, 1994

[18] P. van de Witte et. al, Phase separation processes in polymer solutions in relation to

membrane formation J. Membrane Sci, 117, 1 (1996)

**[19]** K. S. McGuire, A. Laxminarayan and D.R. Lloyd, Kinetics of droplet-growth in liquid- liquid phase separation of polymer-diluent systems: experimental results, Polymer, **36**, 4951(1995)

**[20]** W. R. Burghardt, Phase diagrams for binary polymer systems exhibiting both crystallization and limited liquid-liquid miscibility, Macromolecules, **22**, 2482(1989)

[21] H. K. Lee, A. S. Myerson and K. Levon, Nonequilibrium liquid-liquid phase separation in crystallizable polymer solutions, Macromolecules, **25**, 4002 (1992)

[22] A. Prasad and L. Mandelkern, Thermoreversible gelation of syndiotactic polystyrene, Macromolecules, 23, 5041 (1990)

[23] J.H. Aubert, Isotactic polystyrene phase diagrams and physical gelation, Macromolecules, 21, 3468 (1988)

[24] D. R. Lloyd, K. E. Kinzer and H. S. Tseng, Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. I. Solid-liquid phase separation, J. Membrane Sci., **52**, 239 (1990)

**[25]** G. B. A. Lim, S. S. Kim, Q. Ye, Y. F. Wang and D. R. Lloyd, Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. IV. Effect of isotactic polypropylene crystallization kinetics on membrane structure, J. Membrane Sci., **64**, 31 (1991)

[26] J. H. Aubert and R.L. Clough, Low density, microcellular polystyrene foams, Polymer, 26, 2047(1985)

**[27]** A. A. Alwattari and D. R. Lloyd, Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. VI. Effect of diluent morphology and relative crystallization kinetics ov polypropylene membrane structure, J. Membrane Sci., **64**, 55 (1991)

[28] R. Kesting and A. Fritzsche, Polymeric Gas Separation Membranes, Wiley Interscience, NY, 1993

[29] K. Beltsios et al,, Membrane Science and Applications, Chapter in 'Handbook of Porous Solids',p. 2281-2433, Wiley, 2002

**[30]** F. W. Altena and C. A. Smolders, Calculation of liquid-liquid phase separation in a ternary system of a polymer in a mixture of a solvent and a nonsolvent, Macromolecules, **15**, 1491 (1982).

**[31]** L. Yilmaz and A. J. McHugh, Analysis of nonsolvent solvent-polymer phase diagrams and their relevance to membrane formation modelling, J. Appl. Polym. Sci., **31**, 997 (1986)

**[32]** K. Kamide and S. Matsuda, Phase equilibria of quasi-ternarysystems consisting of multicomponents polymers in a binarysolvent mixture II. Role of initial concentration and relative amount of polymers partitioned in two phases, Polym. J., **7**, 515 (1984)

**[33]** S. Callister, A. Keller and R. M. Hikmet, On thermoreversible gels: their classification, relation to phase transitions and vitrification, their morphology and properties, Makromol. Chem. Macromol. Symp., **39**,19 (1990)

**[34]** P. Radovanovic, S. W. Thiel and S.-T. Hwang, Formation of asymmetric polysulfone membranes by immersion precipitation. Part I. Modelling mass transport during gelation, J. Membrane Sci., **65**, 213 (1992)

**[35]** P. Radovanovic, S. W. Thiel and S.-T. Hwang, Formation of asymmetric polysulfone membranes by immersion precipitation. Part II. The effect of casting solution and gelation bath compositions on membrane structure and skin formation, J. Membrane Sci., **65** ,231 (1992)

[36] D.J. Tritton, Physical Fluid Dynamics, Ch. 22, 2<sup>nd</sup> Edition, Clarendon Press, Oxford, 1988
[37]P.G. Drazin, Introduction to Hydrodynamic Stability, Cambridge University Press, 2002

[38] T.E.Faber, Fluid Dynamics for Physicists, Cambridge University Press, 1997

**[39]** J. S. Kang, et al, Morphology control of asymmetric membranes by UV irradiation on polyimide dope solution, J. Membrane Sci., **169**, 229 (2000)

**[40]** R. Matz, The structure of cellulose acetate membranes. II. The physical and transport characteristics of the porous layer of anisotropic membranes, Desalination, **11**, 207 (1972)

**[41]** M.A. Frommer and R.M. Messalem, Mechanism of membrane formation. VI. Convective flows and large void formation during membrane precipitation, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **12**, 328 (1973)

**[42]** H. Strathmann, K. Kock, P. Amar and R.W. Baker, The formation mechanism of asymmetric membranes, Desalination, **16**, 179, (1975)

[43] H. Strathmann, Production of microporous media by phase inversion processes, ACS Symp. Ser., **269**, 165, (1985)

**[44]** ( $\alpha$ ) L. Broens, F. W. Altena, C.A. Smolders, D.M. Koenhen, Asymmetric membrane structures as a result of phase separation phenomena, **32**, 33 (1980), ( $\beta$ ) F.W. Altena, Phase separation phenomena in Cellulose Acetate Solutions in relation to asymmetric membranes, PhD Dissertation, Twente U. of Technology, Netherlands (1982).

**[45]** R. J. Ray, W. B. Krantz and R. L. Sani, Linear stability theory model for finger formation in asymmetric membranes, J. Membrane Sci., **23**, 155 (1985)

[46] C. A. Smolders, A. J. Reuvers, R .M. Boom and I. M. Wienk, Microstructures in phase-inversion membranes. Part I. Formation of macrovoids, Journal of Membrane Science, **73**, 259 (1992)

**[47]** A. J. Reuvers, C. A. Smolders, Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part II. The mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetateacetone- water, Journal of Membrane Science, **34**, 67 (1987)

**[48]** S. S. Shojaie W. B. Krantz and A. R. Greenberg, Dense polymer film and membrane formation via the dry-cast process Part II. Model validation and morphological studies, J. Membrane Sci. **94**, 281 (1994)

**[49]** S. S. Shojaie, W. B. Krantz and A. R. Greenberg, Dense polymer film and membrane formation via the dry-cast process. Part I. Model development, J. Membrane Science, **94**, 215 (1994)

[50] Allegrezza, Void formation in asymmetric membranes- effects of manufacturing variables, paper3.1, International Congress on Membranes and Membrane Processes, Heidelberg, 1993

[51] M. R. Pekny et al., Macrovoid pore formation in dry-cast cellulose acetate membranes: buoyancy studies, J. Membrane Science, 205, 11 (2002)
# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΥΓΡΗΣ ΑΝΑΣΤΡΟΦΗΣ ΦΑΣΕΩΝ

#### 1.1 ΑΝΑΣΤΡΟΦΗ ΦΑΣΕΩΝ ΑΔΡΟΜΕΡΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα αδρομερή (ή 'κατά συστάδες') συμπολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως σε προϊόντα όπως υλικά ταπετσαρίας, αυτοκόλλητες ταινίες αλλά και ως ασφαλτικά και άλλα πρόσθετα [1] και προκύπτουν όταν δύο ή και περισσότερα διαφορετικά τμήματα ομοπολυμερών (: συστάδες) συνδεθούν σειριακά με χημικούς δεσμούς. Οι παράγοντες που θα καθορίσουν την συμπεριφορά ενός αδρομερούς σε κάποιο διάλυμα είναι κατά κύριο λόγο η επιλογή των μονομερών, η αρχιτεκτονική των μορίων, η σύσταση, η θερμοκρασία, αλλά και το μοριακό βάρος της κάθε επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας [2,3]. Σε οποιαδήποτε περίπτωση ωστόσο, ανεξάρτητα της επιλογής των μονομερών, ο απώτερος λόγος της αδυναμίας μακροσκοπικού διαχωρισμού των χημικώς/φυσικοχημικώς διαφορετικών συστάδων, είναι η σύνδεση μεταξύ τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Αντιθέτως διαχωρισμός στην νανοκλίμακα είναι εφικτός.

Στα πλαίσια συστηματικής έρευνας των διαδικασιών ΑΦ για διάφορες δομικές οικογένειες πολυμερών, στην παρούσα ενότητα εξετάζεται η ΥΑΦ αδρομερών πολυμερών, υπερκαλύπτοντας την περιορισμένη σχετική βιβλιογραφία. Ως αδρομερή επιλέγησαν δυο άμορφα θερμοπλαστικά ελαστομερή, εμπορικά προϊόντα. Το πρώτο ήταν ένα αδρομερές πολυστυρενίου –βουταδιενίου(79%)πολυστυρενίου (SBS), το οποίο φέρεται να εμφανίζει 2-4 κλάδους πολυστυρενίου –βουταδιενίου(79%)πολυστυρενίου (SBS), το οποίο φέρεται να εμφανίζει 2-4 κλάδους πολυστυρενίου ανά αλυσίδα και το δεύτερο, ένα αδρομερές πολυστυρενίου-co-πολύ(αιθυλενίου-βουτυλενίου)(69%)-πολυστυρενίου. Η μέχρι τώρα έρευνα που αφορά αδρομερή πολυμερή τύπου SBS ή S-B εστιάζεται στην διερεύνηση των προκυπτουσών μορφολογιών όταν αλλάζουν οι αναλογίες των δομικών μονάδων [4], στην βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των ελαστομερών με προσθήκη διασταυρωτικών, αργίλων ή και τροποποιήσεις των επιφανειών τους με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ή ακόμη και ενίσχυσή τους με ομοπολυμερή PS και s-PB [5-7], ελέγχους της θερμοκρασίας μετάβασης από τάξη σε αταξία με εφαρμογή κατάλληλης πιέσεως[8,9], αλλά και ενοφθαλμισμό άλλων ομοπολυμερών για αλλαγή ιδιοτήτων [10].

Με τα δυο προαναφερθέντα συμπολυμερή εκτελέστηκαν πειράματα ΥΑΦ και διερευνήθησαν περισσότεροι των δέκα οργανικών διαλύτες με παραμέτρους διαλυτότητας από 7.7 έως και 9.4 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup> και επιλεγμένοι μη διαλύτες με παραμέτρους διαλυτότητας > 9.4(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup> και χαρακτηριζόμενοι από σημαντική ή και πλήρη αναμειξιμότητα με τον κατά περίπτωση διαλύτη. Στις ενότητες που ακολουθούν παρουσιάζονται πειράματα από το πολυμερές τύπου S-B-S, δεδομένου ότι μελετήθηκε εκτενέστερα, ωστόσο ανάλογα συμπεράσματα προκύπτουν και από το δεύτερο αδρομερές. Απώτερος στόχος ήταν η παραγωγή μεμβρανών διαχωρισμού ατμών ή /και αερίων (συμπαγείς επιδερμίδες, ελαστομερικός χαρακτήρας και υψηλή περατότητα), όσο και μεμβρανών με επιφανειακό μακροπορώδες για εφαρμογές που απαιτούν λίαν εύκαμπτα συστήματα μικροδιηθήσεως.

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 1.1: Συσκευή εφαπλώσεως πολυμερικών μεμβρανών από ιξώδη διαλύματα

#### 1.1.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ SBS ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΗ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΜΗ ΔΙΑΛΥΤΗΣ
ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	% w/w		
b263	7	τολουόλιο	αιθανόλη
b258	7	Τολουόλιο +αιθανόλη	αιθανόλη
b261	7	Τολουόλιο +αιθανόλη	Αιθανόλη/τολουόλιο =2:1
b228	10	τολουόλιο	αιθανόλη
b259+ b245	10	Τολουόλιο +αιθανόλη	αιθανόλη
b262	10	Τολουόλιο +αιθανόλη	Αιθανόλη/τολουόλιο =2:1
b264	15	τολουόλιο	αιθανόλη
b260	15	Τολουόλιο +αιθανόλη	αιθανόλη

b265	15	Τολουόλιο +αιθανόλη	Αιθανόλη/τολουόλιο
			=2:1
b229	10	τολουόλιο	εξάνιο
b230	10	τολουόλιο	ακετόνη
b231	10	τολουόλιο	ακετονιτρίλιο
b232	10	τολουόλιο	μεθανόλη
b233	10	τολουόλιο	THF
b234	10	τολουόλιο	MEK
b235	10	τολουόλιο	1-νιτροπροπάνιο
b246	10	τολουόλιο	Οξικό οξύ

Πίνακας 1.1: Στον πίνακα παρατίθενται συνοπτικά οι παράμετροι των ΥΑΦ πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν με διαλύτη τολουόλιο και διάφορα λουτρά μη διαλυτών, για περιεκτικότητες αρχικών διαλυμάτων 7-15% κ. β. σε πολυμερές.

#### Διαφορετικές συστάσεις SBS/ τολουόλιο

#### Δείγματα περιεκτικότητας 7% κ. β SBS

Η χαμηλότερη συγκέντρωση που δοκιμάστηκε αφορούσε διαλύματα συστάσεως 7% κ. β/ SBS/ τολουόλιο. Η θρόμβωση σε καθαρή αιθανόλη (b263) ολοκληρώνεται σε μερικά λεπτά, ενώ η παρουσία μη διαλύτη στο αρχικό διάλυμα (b258), επιταχύνει την είσοδο στην διφασική περιοχή και εμφανίζεται θόλωμα σχεδόν ακαριαία σε όλη την επιφάνεια της στοιβάδας του πολυμερικού διαλύματος. Η προσθήκη μη-διαλύτη στο αρχικό διάλυμα και προσθήκη διαλύτη στο λουτρό θρομβώσεως (b261) δυνατόν να θεωρηθεί ως ένα ζεύγος αντιρρόπων ρυθμίσεων. Πλην όμως, μικροσκοπικά, οι δύο ρυθμίσεις δεν αλληλοακυρώνονται και προκύπτουν νέα μορφολογικά αποτελέσματα. Μακροσκοπικώς παρατηρείται ταχεία θρόμβωση του δείγματος.

#### Δείγματα περιεκτικότητας 10% κ. β SBS

Η λίγο μεγαλύτερη συγκέντρωση πολυμερούς (b228) οδηγεί σε αποτελέσματα ανάλογα με εκείνα της συγκεντρώσεως 7% κ. β σε SBS, ωστόσο η παρουσία μη διαλύτη στο αρχικό διάλυμα (b245) οδηγεί σε θεαματική αύξηση του πορώδους της, όπως υποδεικνύουν οι σχετικές ηλεκτρονικές μικροφωτογραφίες σάρωσης, ενώ σε ανάλογα συμπεράσματα οδηγεί και η ταυτόχρονη παρουσία μη διαλύτη στο αρχικό διάλυμα, όσο και διαλύτη στο θρομβωτικό λουτρό (b262).

#### Δείγματα περιεκτικότητας 15% κ. β SBS

Σε ανάλογες με τα προηγούμενα δείγματα μακροσκοπικές παρατηρήσεις οδηγεί η χρήση διαλυμάτων μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε πολυμερές, με το βασικό όμως πείραμα, δηλαδή την θρόμβωση σε καθαρή αιθανόλη να οδεύει πιο αργά σε σχέση με τις μικρότερες συγκεντρώσεις.

#### Δείγματα περιεκτικότητας 10% κ. β SBS και θρόμβωση σε ποικιλία μη διαλυτών

Δεδομένου ότι το αδρομερές που χρησιμοποιήθηκε συνίσταται από συστάδες πολυστυρενίου και τμήμα πολυβουταδιενίου, ακολούθησαν πειράματα αναστροφής φάσεων στα οποία οι χρησιμοποιούμενοι μη διαλύτες ήταν εκλεκτικοί μη διαλύτες του ενός μόνο τμήματος και οριακοί διαλύτες ή διαλύτες για το άλλο τμήμα. Ως κριτήριο για την κατηγοριοποίηση των λουτρών χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι διαλυτότητας κατά Hildebrand και τα αποτελέσματα περιγράφονται αναλυτικά στο σχήμα.

To a-PS έχει παράμετρο διαλυτότητας κατά Hildebrand 9.15(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup>, ενώ το πολυβουταδιένιο 8.2(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup>. Προκειμένου να γίνει μια πρόχειρη εκτίμηση χρησιμοποιείται ο εμπειρικός κανόνας ότι για να διαλυθεί ένα πολυμερές (ή να διογκωθεί η ελαστομερής εκδοχή του) σε ένα μικρομοριακό υγρό θα πρέπει οι τιμές των δ (H-S) των δυο συστατικών να μην διαφέρουν περισσότερο από ±1.1 ή ±1.2(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup>. Οι συνέπειες της εφαρμογής του συγκεκριμένου εμπειρικού κανόνα για τα δυο μονομερή παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα.



# Θεωρητικός πίνακας με όριο ± 1.2 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup>

Σχήμα 1.2: Στο ανωτέρω σχήμα οριοθετούνται οι περιοχές διαλυτών και μη διαλυτών για τις συστάδες του αδρομερούς SBS και υποδεικνύονται οι περιοχές δ στις οποίες περιέχονται εκλεκτικοί διαλύτες, κοινοί διαλύτες, καθώς και κοινοί μη διαλύτες για τις συστάδες.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν ευρίσκονται γενικά σε συμφωνία με τις προβλέψεις των παραμέτρων διαλυτότητας κατά Hildebrand και συνοψίζονται στα παρακάτω:

- Το η- εξάνιο (δ = 7.27) είναι σχεδόν οριακός διαλύτης για το PBtd. Ο ακριβής χαρακτηρισμός φαίνεται να εξαρτάται από την ακριβή θερμοκρασία καθώς και από την αρχιτεκτονική της PBtd στοιβάδας, ενώ περισσότερο περίπλοκη φαίνεται η περίπτωση διαλύματος με αυξημένο κλάσμα όγκου πολυμερούς.
- Το 1-νιτροπροπάνιο (δ = 10.5) συνιστά μη διαλύτη και των δυο τμημάτων.
- Η μεθανόλη (δ = 14.5) είναι μη διαλύτης και των δυο συστατικών, με αποτέλεσμα να οδηγήσει σε αναστροφή φάσεων.
- Το ακετονιτρίλιο (δ =11.8) συνιστά μη διαλύτη και των δυο συστατικών και η διαδικασία εμπβαπτίσεως οδηγεί σε θολότητα / διαδικασία διαχωρισμού φάσεων, αλλά δεν κατέστη εφικτή η λήψη συνεκτικής στοιβάδας / μεμβράνης.

- Η ακετόνη (δ = 9.71), είναι οριακός διαλύτης για το a-PS και δεν ελήφθη τελικά κάποιου τύπου μεμβράνη.
- Το ΜΕΚ (δ = 9.3) λειτουργεί σαν οριακός διαλύτης οπότε διαλυτοποιεί και τα δύο συστατικά του αδρομερούς.
- Το THF (δ = 9.6) είναι οριακός διαλύτης για το a-PS και δεν ελήφθη τελικά κάποιου τύπου μεμβράνη.
- Το οξικό οξύ (δ = 12.6) συνιστά μη διαλύτη και των δυο τμημάτων.

Σε ορισμένες από τις παραπάνω περιπτώσεις είναι φανερό ότι κάποια λουτρά λειτουργούν ως μη διαλύτες και για τα δυο τμήματα του αδρομερούς, οπότε λαμβάνει χώρα μια τυπική διαδικασία υγρής αναστροφής φάσεων. Τα φαινόμενα καθίστανται πλέον περίπλοκα στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται εκλεκτικοί διαλύτες του ενός μόνο συστατικού, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικκυλίων που αναμένεται να είναι δύο τύπων:

A) Μικκύλια με ιξώδη πυρήνα PBtd, σε περίπτωση που χρησιμοποιείται ένας διαλύτης για το a-PS και ταυτόχρονα μη διαλύτης του PBtd.

B) Μικκύλια με υαλώδη πυρήνα a-PS, στην περίπτωση χρησιμοποίησης υγρού που είναι διαλύτης του PBtd και μη διαλύτης του a-PS. Στην περίπτωση αυτή αναμένεται να ληφθεί ένα διογκωμένο θερμοπλαστικό με καθορισμένο μέγιστο βαθμό διογκώσεως (δηλαδή υπάρχει δυνατότητα δεσμεύσεως διαλύτη μέχρις ενός οριακού κλάσματος όγκου).

Τα ανωτέρω δεν επαρκούν για την πρόβλεψη της ποικιλίας των δομικών δυνατοτήτων σε όλες τις περιπτώσεις αφού λαμβάνει υπόψιν μόνον το τελικό μικρομοριακό περιβάλλον του πολυμερούς αλλά όχι το αρχικό περιβάλλον (τολουόλιο, διαλύτης) και τα της μεταβάσεως από το ένα περιβάλλον, ενώ οι λεπτομέρειες της μεταβάσεως δυνατόν να επηρεάζουν ουσιαστικά, για κινητικούς λόγους, το μορφολογικό αποτέλεσμα. Το αποτέλεσμα δυνατόν να περιπλέκεται περαιτέρω όταν το υγρό που χρησιμοποιείται είναι μη διαλύτης του ενός συστατικού και οριακός διαλύτης του άλλου.

Εν συνεχεία παρατίθενται ενδεικτικές μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, για δυο από τα βασικά πειράματα της συγκεκριμένης σειράς δειγμάτων, με σκοπό να καταδείξουν την σημασία που έχει η παρουσία μη διαλύτη στο αρχικό διάλυμα.





Σχήμα 1.3: Στις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης παρουσιάζεται η κύρια μάζα και άνω επιφάνεια αντίστοιχα του δείγματος b228(10% κ. β.SBS /τολουόλιο/αιθανόλη) και του δείγματος b245 (10% SBS σε τολουόλιο/αιθανόλη και θρόμβωση σε αιθανόλη )



Σχήμα 1.4: Στις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης εικονίζονται (ι) λεπτομέρειες της κύριας μάζας και στις (ιι, ιιι) κατόψεις από την κάτω επιφάνεια του δείγματος b245 που περιέχει ποσότητα μη διαλύτη στο αρχικό διάλυμα.

Συγκρίνοντας τα δυο παραπάνω δείγματα, δηλαδή το δείγμα που προέκυψε με μια απλή αναστροφή φάσεων σε μη διαλύτη αιθανόλη και σε αυτό που περιείχε σημαντική ποσότητα μη διαλύτη στο αρχικό διάλυμα, είναι φανερό ότι στο δείγμα αναφοράς εμφανίζεται ένα πολύ μικρό πορώδες και λεία άνω επιφάνεια, ενώ αντιθέτως για το δείγμα που περιείχε σημαντική ποσότητα μη διαλύτη, τέτοια όμως ώστε να διατηρήσει το αρχικό διάλυμα στην μονοφασική περιοχή, παρατηρείται ότι η λαμβανόμενη μεμβράνη παρουσιάζει έντονη πορώδη δομή με μια διάμετρο πόρων περί τα 10 μm, άνευ επιδερμίδας. Το πορώδες της μεμβράνης είναι λίαν υψηλό και ευνοεί την χρήση της μεμβράνης για εφαρμογές μικροδιήθησης. Αν και το κυρτό σχήμα των περιγραμμάτων των πόρων φαίνεται να υποδεικνύει διαχωρισμό φάσεων μέσω διαδικασίας πυρηνώσεως και αναπτύξεως (NG), δεν είναι δυνατό να αποκλειστεί η εμπλοκή SD διαχωρισμού (με συνακόλουθη εκτενή ωρίμανση), αφού παρατηρείται σημαντική συνδετικότητα μεταξύ των πόρων.



Σχήμα 1.5: Μερικό τριαδικό διάγραμμα φάσεων του PS-PBtd-PS (SBS, 21% PS) σε διαλύτη τολουόλιο και μη διαλύτη αιθανόλη.

Το παραπάνω διάγραμμα υποδεικνύει ότι το υπό μελέτη σύστημα αδρομερούς εμφανίζει αψίδα αναμειξιμότητας παρεμφερή εκείνης αντίστοιχων συστημάτων απλών άμορφων πολυμερών. Για συγκριτικούς λόγους προσδιορίστηκε το αντίστοιχο μερικό διάγραμμα του ενός συστατικού εκ των δυο του αδρομερούς για τον ίδιο διαλύτη και μη διαλύτη και παρατίθεται παρακάτω.

70





Από τα λουτρά θρομβώσεως που χρησιμοποιήθηκαν πέραν της αιθανόλης και τα οποία πειραματικά ευρίσκεται ότι είναι λιγότερο αποτελεσματικά όσον αφορά την δυνατότητα λήψεως πορωδών μεμβρανών, παρουσιάζονται ενδεικτικά τα μορφολογικά χαρακτηριστικά μεμβράνης που προέκυψε από θρόμβωση διαλύματος σε λουτρό οξικού οξέος. Η κύρια μάζα είναι σχεδόν συμπαγής και η άνω επιφάνεια είναι λεία.



Σχήμα 1.7: η φωτογραφία (ι) του σχήματος απεικονίζει την κύρια μάζα και η (ιι)την άνω επιφάνεια του δείγματος b246:10% SBS / τολουόλιο/ οξικό οξύ

# 1 1.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ SBS ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΗ ΧΛΩΡΟΦΟΡΜΙΟ

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΜΗ ΔΙΑΛΥΤΗΣ
ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	% w/w		
b206	3	χλωροφόρμιο	αιθανόλη
b208	3	χλωροφόρμιο	Αιθανόλη/χλωροφόρ μιο=4/1
b207	3	χλωροφόρμιο	Αιθανόλη/χλωροφόρ μιο =2/1
b209	5	χλωροφόρμιο	αιθανόλη
b211	5	χλωροφόρμιο	Αιθανόλη/χλωροφόρ μιο =4/1
b210	5	χλωροφόρμιο	Αιθανόλη/χλωροφόρ μιο =2/1
b266	7	χλωροφόρμιο	Αιθανόλη
b267	7	Χλωροφόρμιο+ Αιθανόλη	Αιθανόλη
b268	7	χλωροφόρμιο +Αιθανόλη	Αιθανόλη+ χλωροφόρμιο=2/1
b212	10	χλωροφόρμιο	αιθανόλη
b214	10	χλωροφόρμιο	Αιθανόλη/χλωροφόρ μιο =4/1
b213	10	χλωροφόρμιο	Αιθανόλη/χλωροφόρ μιο =2/1
b212+ b269	10	χλωροφόρμιο	Αιθανόλη
b270	10	Χλωροφόρμιο+ Αιθανόλη	Αιθανόλη
b271	10	χλωροφόρμιο +Αιθανόλη	Αιθανόλη+ χλωροφόρμιο=2/1
b272	15	χλωροφόρμιο	Αιθανόλη
b273	15	Χλωροφόρμιο+ Αιθανόλη	Αιθανόλη
b274	15	χλωροφόρμιο +Αιθανόλη	Αιθανόλη+ χλωροφόρμιο=2/1

Πίνακας 1.2: Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με διαλύτη χλωροφόρμιο για συστάσεις από 3-15 %κ. β σε πολυμερές

Το χλωροφόρμιο και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες όπως το τολουόλιο είναι καλοί διαλύτες για αδρομερή του τύπου SBS [11], ενώ καλή συμβατότητα εμφανίζει και το κυκλοεξάνιο που χρησιμοποιείται στα πειράματα που ακολουθούν. Το σύστημα SBS /χλωροφόρμιο/ αιθανόλη οδηγεί γενικότερα στην λήψη μεμβρανών με ελάχιστους και απομονωμένους πόρους και άνω επιφάνεια με κλειστούς πόρους που πιθανό είναι να έχουν προέλθει από κάποιο διαχωρισμό πυρήνωσης και ανάπτυξης όπως υποδεικνύεται από τις ενδεικτικές μικροφωτογραφίες που παρατίθενται και αφορούν την σύσταση 10% κ.β. Ταυτόχρονα παρατίθεται και το μερικό διάγραμμα φάσεων του συστήματος, που όπως και για το σύστημα SBS / τολουόλιο / αιθανόλη εμφανίζει αψίδα αναμειξιμότητας αντίστοιχη εκείνης συστημάτων απλών άμορφων πολυμερών.



Σχήμα 1.8: Στις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φαίνονται κατόψεις κύριας μάζας και άνω επιφάνειας του δείγματος b212 (10% SBS /CHCl<sub>3</sub>/EtOH)



Σχήμα 1.9: Μερικό τριαδικό διάγραμμα φάσεων του PS-PBtd-PS (SBS, 21% PS) σε διαλύτη χλωροφόρμιο και μη διαλύτη αιθανόλη.





Σχήμα 1.10: κύρια μάζα(ι,ιιι) και (ιι,ιν)λεπτομέρειες της κάτω επιφάνειας για το δείγμα b267(7% SBS/CHCl<sub>3</sub>/ EtOH και θρόμβωση σε EtOH)και b270(10% SBS σε CHCl<sub>3</sub>/ EtOH και θρόμβωση σε EtOH)

Στην προσπάθεια επιτεύξεως προϊόντων με αυξημένο πορώδες προστέθηκε ποσότητα μη διαλύτη στο αρχικό διάλυμα, προκειμένου να επιταχυνθεί η είσοδος στην διφασική περιοχή. Αν και η μέθοδος αυτή φάνηκε αποδοτική στην περίπτωση που ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης ήταν το τολουόλιο, τα αποτελέσματα δεν ήταν ενθαρρυντικά στην περίπτωση του χλωροφορμίου. Οι εικόνες του σχήματος (1.10) που αφορούν δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις 7 και 10% κ.β. αντίστοιχα δείχνουν ότι οι κύριες μάζες είναι σχεδόν συμπαγείς, αν και, όπως και σε όλες τις περιπτώσεις που υπάρχει δυνατότητα έντονης πλαστικής παραμορφώσεως κατά την προετοιμασία της τομής του δείγματος, το πραγματικό πορώδες δυνατόν να είναι μεγαλύτερο του παρατηρούμενου.



#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 1.11: Στις φωτογραφίες του σχήματος φαίνονται κατόψεις κύριας μάζας(ι, ιιι, ν) και άνω επιφάνειας(ιι, ιν, νι) για τα δείγματα b207, b210, b213: 3%, 5% και 10% SBS σε CHCl<sub>3</sub> και θρόμβωση σε EtOH/ CHCl<sub>3</sub>=2/1 αντίστοιχα.



Σχήμα 1.12: Λεπτομέρειες της κάτω επιφάνειας για το δείγμα b207

Στην περίπτωση που το λουτρό θρομβώσεως περιέχει ποσότητα διαλύτη είναι γνωστό βιβλιογραφικά [12-14] ότι στο σύστημα λαμβάνει χώρα μια βραδεία ανταλλαγή διαλύτη και μη διαλύτη. Για την συγκεκριμένη σειρά δειγμάτων τα πειράματά μας υποδεικνύουν ότι όντως η παρουσία διαλύτη στο θρομβωτικό λουτρό επιβραδύνει την διαδικασία της υγρής αναστροφής φάσεων και το αποτέλεσμα είναι η λήψη μεμβρανών με χαμηλό πορώδες, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις λαμβάνονται μεμβράνες με μακροπορώδεις επιφάνειες. Τέλος, το δείγμα από διάλυμα περιεκτικότητας 10% κ.β σε SBS παρέχει ενδείξεις παρουσίας δικτύου πόρων και λειτουργίας μηχανισμού διαχωρισμού φάσεων τύπου SD.

Εκτός από την αιθανόλη πραγματοποιήθηκαν θρομβώσεις και σε άλλα λουτρά μη διαλυτών, όπως δηλώνεται στον πίνακα που ακολουθεί.

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΜΗ ΔΙΑΛΥΤΗΣ
ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	% w/w		
b215	3	χλωροφόρμιο	ακετόνη
b216	5	χλωροφόρμιο	ακετόνη
b217	10	χλωροφόρμιο	ακετόνη
b219	10	χλωροφόρμιο	THF
b218	10	χλωροφόρμιο	εξάνιο
b221	10	χλωροφόρμιο	ακετονιτρίλιο
b222	10	χλωροφόρμιο	1-νιτροπροπάνιο
b224	10	χλωροφόρμιο	μεθανόλη
b227	10	χλωροφόρμιο	MEK
b225	3	χλωροφόρμιο	MEK
b226	5	χλωροφόρμιο	MEK
b247	10	χλωροφόρμιο	Οξικό οξύ

Πίνακας 1.3: Διαλύματα SBS/ CHCl<sub>3</sub> και θρόμβωση σε λουτρά μη διαλυτών διάφορων της αιθανόλης

Στις μικροφωτογραφίες των σχημάτων που ακολουθούν παρουσιάζονται ενδεικτικές φωτογραφίες από την θρόμβωση διαλυμάτων σε εξάνιο, μεθανόλη και οξικό οξύ θερμοκρασίας περιβάλλοντος και ακολουθεί μια συζήτηση των μορφολογιών που προέκυψαν.

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 1.13 : Στις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φαίνονται κατόψεις κύριας μάζας και άνω επιφάνειας για το δείγμα b218 (10% SBS / CHCl<sub>3</sub> / εξάνιο)



Σχήμα 1.14: Στις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φαίνονται κατόψεις κύριας μάζας και άνω επιφάνειας για το δείγμα b224( 10% SBS / CHCl<sub>3</sub>/MeOH )



Σχήμα 1.15: (ι,ιι)επιδερμίδα τύπου ερπετού και το εσωτερικό αυτής, (ιιι) σωματίδια διαφόρων γεωμετρικών σχημάτων στην άνω επιφάνεια του δείγματος

#### ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ Υ.Α.Φ



Σχήμα 1.16: Στις μικροφωτογραφίες (ι,ιι) παρουσιάζεται η κύρια μάζα και η άνω επιφάνεια του δείγματος b247:10% SBS/ CHCl<sub>3</sub>/ CH<sub>3</sub>COOH και στις (ιιι, ιν) λεπτομέρεια της μικροδομής της κύριας μάζας όπου φαίνεται ότι λαμβάνεται πορώδης μεμβράνη, με ανοικτούς αλλά και απομονωμένους πόρους διαμέτρου 2.5-3 μm και η κάτω επιφάνεια του δείγματος αντίστοιχα.

Στην κύρια μάζα των μεμβρανών παρατηρούνται έντονες γραμμώσεις ενδεικτικές της παγιδεύσεως μακροδιαμορφώσεων που προκύπτουν κατά την διαδικασία εφαπλώσεως της υπό θρόμβωση στοιβάδας. Οι γραμμώσεις αυτές δεν υπονομεύουν την μηχανική ακεραιότητα της μεμβράνης, οπότε κατά βάση θέτουν ένα απλό ζήτημα αισθητικής, ο δε περιορισμός της παρουσίας τους είναι εφικτός με πειραματικές επιλογές που στόχο έχουν την επιβράδυνση της θρομβώσεως (π.χ. θρόμβωση με μείγμα διαλύτη/μη διαλύτη). Στο σχήμα παρατίθενται μικροφωτογραφίες θραύσματος μιας επιδερμίδας «τύπου ερπετού», χαρακτηριστικό άγνωστο στην έως τώρα ΑΦ βιβλιογραφία, όπως προέκυψαν κατά την θρόμβωση διαλύματος 10% SBS/ CHCl<sub>3</sub> σε μεθανόλη.

79

# 1.1.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ SBS ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΗ ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΙΟ

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	····	
ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	% w/w	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΜΗ ΔΙΑΛΥΤΗΣ
b236	10	κυκλοεξάνιο	εξάνιο
		,, <b>,</b>	,
b237	10	κυκλοεξάνιο	ακετόνη
b238	10	κυκλοεξάνιο	Ακετονιτρίλιο
b239	10	κυκλοεξάνιο	αιθανόλη
b241	10	κυκλοεξάνιο	MEK
b242	10	κυκλοεξάνιο	THF
b243	10	κυκλοεξάνιο	1-νιτροπροπάνιο
b244	10	κυκλοεξάνιο	2, 2-διμέθυλοβουτάνιο
b254	3	κυκλοεξάνιο	μεθανόλη
b255	3	κυκλοεξάνιο	Παγωμένη μεθανόλη
b256	7	κυκλοεξάνιο	μεθανόλη
		····· <b>,</b> ····	[]
	7		
0257		κυκλοεςανίο	ι ιαγωμενή μεθανολή
b240/252	10	κυκλοεξάνιο	μεθανόλη
b253	10	κυκλοεξάνιο	Παγωμένη μεθανόλη

# Πίνακας 1.4: Πειράματα με SBS σε διαλύτη κυκλοεξάνιο



Σχήμα 1.17: Στις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείχνονται κατόψεις της κύριας μάζας και της άνω επιφάνειας για το δείγμα b257 (7% SBS/ κυκλοεξάνιο /παγωμένη μεθανόλη)



Σχήμα 1.18 : Στις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φαίνονται η κύρια μάζα και η άνω επιφάνεια για το δείγμα b240 (10% SBS/ κυκλοεξάνιο /μεθανόλη)



Σχήμα 1.19: Στις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φαίνονται κατόψεις των άνω και κάτω επιφανειών για το δείγμα b240(10% SBS/ κυκλοεξάνιο /μεθανόλη)



Σχήμα 1.20: Η ενδεικτική ΤΕΜ φωτογραφία συμπαγούς πάνω επιφάνειας δείχνει μια νανοδιαχωρισμένη (λευκό = πολυστυρένιο) του τύπου αποδιοργανωμένοι /σκωληκόμορφοι κύλινδροι για το δείγμα b240(10% SBS/ κυκλοεξάνιο /μεθανόλη).[Παρατήρηση/μικροφωτογραφία: Δρ. Α. Αυγερόπουλος.]



Σχήμα 1.21: Στις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φαίνονται κατόψεις κύριας μάζας και άνω και κάτω επιφανειών για το δείγμα b253 (10% SBS/ κυκλοεξάνιο /παγωμένη μεθανόλη).

#### 1.1.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ SBS ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΗ ΤΗΓ

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΜΗ ΔΙΑΛΥΤΗΣ
ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	% w/w		
b250	10	THF	ύδωρ
b275	10	THF + H₂O	ύδωρ (0 <sup>0</sup> C)
b248	10	THF	ύδωρ με 0.5 %κ.β. λαπονίτη
b276	10	THF + H₂O	ΞΑΦ
b250(ЕПАN)	10	THF	ύδωρ
b277	10	THF	ύδωρ/υπέρηχοι
b278	10	THF	αιθανόλη
b279	10	THF	αιθανόλη/υπέρηχοι
B251	10	MEK	ύδωρ
b249	10	MEK	Ύδωρ με 0.5 %κ.β. λαπονίτη

Πίνακας 1.5 : πειράματα SBS σε διαλύτη THF και ΜΕΚ



Σχήμα 1.22: Στις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης παρουσιάζονται κατόψεις κύριας μάζας και άνω επιφάνειας για το δείγμα b250 (10% SBS /THF/ H<sub>2</sub>O )



Σχήμα 1.23: (ι,ιι) κύρια μάζα και λεπτομέρεια αυτής,(ιιι, ιν) κατόψεις άνω και κάτω επιφάνειας για το δείγμα b248 10% SBS / THF / ύδωρ με 0.5 %κ.β. λαπονίτη

Το σύστημα SBS / THF ευρίσκεται, για όλες τις εξετασθείσες εκδοχές του, λιγότερο αποτελεσματικό όσον αφορά την δυνατότητα λήψεως μεμβρανών σημαντικού πορώδους, όπως καθίσταται φανερό και από τις παρατιθέμενες μικροφωτογραφίες ενδεικτικών δειγμάτων.



#### ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ Υ.Α.Φ



Σχήμα 1.24: Στα εικονίδια (ι, ιιι, ν, νιι) εμφανίζονται οι κύριες μάζες δειγμάτων και οι άνω επιφάνειές τους αντίστοιχα (ιι, ιν, νι, νιι) με χρήση μοντομοριλονίτη στο αρχικό διάλυμα.

Εκτός των πειραμάτων που άργιλος περιέχεται στο υγρό θρομβώσεως (ύδωρ/λαπονίτης) εκτελέστηκαν και πειράματα στα οποία άργιλος (μοντμοριλονίτης) ευρίσκεται διεσπαρμένος στο πολυμερικό διάλυμα. Η εμπλοκή αργίλων (με απώτερη παγίδευση/διασπορά τους στον σκελετό της μεμβράνης) δυνατόν να οδηγήσει σε μεμβράνες υψηλότερου μέτρου ελαστικότητας (κάτι ελκυστικό στην περίπτωση μεμβράνης ελαστομερικού σκελετού, δηλ. σκελετού λίαν χαμηλού Ε), ενώ είναι δυνατόν να επηρεάσει και την διαχωριστική τους ικανότητα σε περίπτωση που οι προκύπτουσες μεμβράνες εμφανίζουν επιδερμίδα. Δεδομένου όμως ότι η εμπλοκή αργίλων είναι δυνατόν να επηρεάσει κινητικά τις διαδικασίες θρομβώσεως είναι δυνατόν να επηρεαστεί και η τελική μορφολογία της μεμβράνης. Η διερεύνησή μας υποδεικνύει ότι είναι δυνατή εμπλοκή αργίλων (με αμφοτέρους τους προαναφερθέντες τρόπους) προς λήψη ΥΑΦ μεμβρανών άνευ ιδιαιτέρων δομικών σφαλμάτων. Μία ιδιαίτερη εκδοχή της περιπτώσεως εμπλοκής πηλού στην παρασκευή ΥΑΦ μεμβρανών προκύπτει με μία διαδικασία διαστρωματώσεως και παρατίθενται μικροφωτογραφίες αποτελεσμάτων εφαρμογής της μεθόδου. Τα δείγματα προέκυψαν από διαστρωμάτωση διαλυμάτων 10% SBS/τολουόλιο και 10% SBS/0.05 % MMT/ τολουόλιο σε διάφορες παραλλαγές προκειμένου να ελεγχθεί πως η παρουσία μίας αργίλου μπορεί να επηρεάσει το πορώδες και να παρασκευαστούν μεμβράνες σε ένα βήμα που θα περιείχαν μια συμπαγή στρώση και μια πορώδη σε εναλλαγή.

#### Μετρήσεις περατοτήτων:

Για συμπαγείς εκδοχές του SBS πάχους 300μm σε θερμοκρασία 35  $^{\circ}$  C η περατότητα σε N<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> αντίστοιχα είναι 0.029 και 0.056 Barrer.

#### 1.1.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΓΙΑ ΑΔΡΟΜΕΡΗ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Τα παρατιθέμενα ευρήματα τεκμηριώνουν την εφαρμοσιμότητα της διαδικασίας ΥΑΦ και στην περίπτωση αδρομερών πολυμερών, προκειμένου να ληφθούν μεμβράνες για χρήσεις που απαιτούν ιδιαίτερα υψηλές περατότητες και ευκαμψία. Παρότι το θέμα δεν εξαντλείται με την παρούσα μελέτη, ή τελευταία είναι η πλέον συστηματική και εκτεταμένη της έως τώρα βιβλιογραφίας και από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η ΥΑΦ διαδικασία βάσει αδρομερών πολυμερών συνιστά ελκυστικό πεδίο για περαιτέρω έρευνα.

Τα σημαντικότερα ευρήματα της παρούσας ΥΑΦ μελέτης αδρομερών έχουν ως εξής:

- Το σύστημα SBS/ τολουόλιο/ αιθανόλη εμφανίζει αψίδα αναμειξιμότητας παρεμφερή εκείνης αντίστοιχων συστημάτων απλών άμορφων πολυμερών. Βάσει των συστάσεων που διερευνήθηκαν πλέον κατάλληλα συστήματα για την λήψη ικανοποιητικών μεμβρανών είναι αυτά που εμπλέκουν διάλυμα που περιέχει πολυμερές της τάξεως του 10% κ.β και ποσότητα μη διαλύτη (εντός των ορίων μονοφασικότητας)
- II. Για το σύστημα SBS/ τολουόλιο και ποικιλία μη διαλυτών (επιλεκτικοί διαλύτες ή μη διαλύτες μόνο του ενός συστατικού) οι βασικές τάσεις είναι σύμφωνες με τα αναμενόμενα των παραμέτρων διαλυτότητας κατά Hildebrand και τον εμπειρικό κανόνα ότι για να διαλυθεί ένα πολυμερές (ή να

διογκωθεί η ελαστομερής εκδοχή του) σε ένα μικρομοριακό υγρό θα πρέπει οι τιμές των δ (H-S) των δυο συστατικών να μην διαφέρουν περισσότερο από ±1.1 έως ±1.2(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup>.

- III. Το σύστημα SBS/χλωροφόρμιο/αιθανόλη εμφανίζει επίσης αψίδα αναμειξιμότητας παρεμφερή εκείνης αντίστοιχων συστημάτων απλών άμορφων πολυμερών, ενώ φάνηκε να είναι λιγότερο αποδοτικό σε σχέση με το αντίστοιχο του τολουολίου. Η αλλαγή μη διαλύτη οδήγησε στην λήψη ορισμένων ενδιαφερουσών μορφολογιών όπως στην περίπτωση χρησιμοποίησης μη διαλύτη μεθανόλης, με αποτέλεσμα την εμφάνιση αξιοσημείωτης φολιδωτής επιδερμίδας.
- IV. Το σύστημα SBS/κυκλοεξάνιο/μεθανόλη ενδείκνυται για περαιτέρω διερεύνηση. Η απλή εκδοχή θρομβώσεως σε λουτρό μη διαλύτη οδηγεί στην λήψη ανοικτών και απομονωμένων πόρων, αφήνοντας περιθώρια αυξήσεως του πορώδους με το ενδεχόμενο προσθήκης μη διαλύτη στο αρχικό διάλυμα.
- V. Από την μορφολογική οπτική γωνία, η εμπλοκή αργίλων δεν είναι αποδοτική ως προς την λήψη ΥΑΦ μεμβρανών με ικανοποιητικό πορώδες όταν αυτές προστίθενται στο λουτρό θρομβώσεως. Διαπιστώνεται όμως η δυνατότητα αξιοποιήσεως μίας ιδιαίτερης εκδοχής της περιπτώσεως εμπλοκής πηλού στο αρχικό πολυμερικό διάλυμα, αφού είναι δυνατή η λήψη ασυμμέτρων πλήρως συνεκτικών μεμβρανών με θρόμβωση διαστρωματωμένου διαλύματος: η βασισμένη σε διάλυμα άνευ πηλού, κάτω στοιβάδα διαλύματος οδηγεί σε πορώδη στοιβάδα μεμβράνης.

#### 1.2 ΘΡΟΜΒΩΣΕΙΣ ΣΕ ΠΗΓΜΑΤΑ

Σε ότι αφορά τους μακροδακτύλους έχουν προταθεί πολλές και αντικρουόμενες θεωρίες σχετικά με τον τρόπο σχηματισμού τους, βασισμένες κυρίως σε θεωρίες ασταθειών πολυμερικών διαλυμάτων. Στην συγκεκριμένη ενότητα δεν θα διερευνηθούν τα αίτια σχηματισμού των δακτύλων αφού η σχετική πλευρά του θέματος αναλύεται διεξοδικά στο κεφάλαιο 3 που ακολουθεί. Στόχος των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν ήταν η επίτευξη καλού ελέγχου της τελικά λαμβανόμενης δομής με χρήση κατάλληλων πηγμάτων-θρομβωτικών μέσων που είχαν ως βάση το νερό.

Επελέγησαν τριαδικά συστήματα πολυμερές/ διαλύτης/ ύδωρ (μη διαλύτης), τα οποία μέσω υγρής αναστροφής φάσεων οδηγούσαν στη λήψη δομών με μακροδακτύλους, ένα γενικώς ανεπιθύμητο χαρακτηριστικό των μεμβρανών αναστροφής φάσεων. Η επιλογή του ύδατος ως μη διαλύτη έγινε αφενός λόγω του χαμηλού κόστους του, αφετέρου λόγω της ευκολίας σχηματισμού υδατοδιαλυτών πηγμάτων.

Τα πολυμερή που επελέγησαν ήταν τόσο άμορφα, όπως ατακτικός πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας με Mw=996.000 και πολυσουλφόνη με Mn=26000, όσο και ημικρυσταλλικά όπως οξική κυτταρίνη 398-3 και πολυβινυλιδενοφθορίδιο. Πειράματα ΥΑΦ εκτελέστηκαν με οργανικούς διαλύτες υψηλής καθαρότητας όπως 1,4 διοξάνη, ακετόνη, διμέθυλοσουλφοξείδιο, διμέθυλακεταμίδιο, και 1-μέθυλο-2πυρρολιδόνη, οπότε παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκεντρώσεων της περιοχής των 15-25% κ.β σε πολυμερές, ενώ διευρευνήθηκαν τουλάχιστο δέκα λουτρά θρομβώσεως. Τα θρομβωτικά λουτρά περιείχαν τόσο μικρομοριακά υγρά όσο και πήγματα πολυβινυλικής αλκοόλης με βόρακα (χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικού βαθμού υδρολύσεως πολυβινυλικές αλκοόλες, μία 80% και μια 98-99% υδρολυμένη), πήγματα πολυβινυλικής αλκοόλης σε νερό της τάξης των 10, 20 και 30% κ.β. σε πολυμερές καθώς επίσης και εμπορικά προϊόντα. Σε ότι αφορά το πήγμα βόρακα-πολυβινυλικής αλκοόλης, παρασκευάστηκε με ανάμειξη διαλυμάτων 2.5gr PVOH 98-99%/100 ml H<sub>2</sub>0 με διάλυμα 2.5gr βόρακα/50ml H<sub>2</sub>0 και συνεχή ανάδευση αυτών μέχρις ότου σχηματιστεί το πήγμα, ενώ για τους αφρούς εμπορίου η σύσταση ήταν: 30% κ.β. σάπωνες καλίου και λιπαρών οξέων, 15% σορβιτόλη και 25,6% ύδωρ, ενώ περιείχαν και σε μικρότερο ποσοστό και άλλα συστατικά. Στην παρούσα παράγραφο ο όρος πήγματα καλύπτει τόσο κυρίως πήγματα όσο και λίαν ιξώδη διαλύματα.

Η χρήση πηγμάτων και αφρών στοχεύει στην πλέον ήπια (λόγω περιορισμού συναγωγής ή έστω λόγω περιορισμού της ενεργής διατομής του θρομβωτικού) είσοδο του μη διαλύτη (ύδατος) στην στρώση διαλύματος. Η επιλογή εισαγωγής θρομβωτικού σε σχετικώς ΄δεσμευμένη' εκδοχή συνιστά καινοτόμο προσέγγιση για την ΥΑΦ διαδικασία.

88

=

# 1.2.1 ΠΟΛΥΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΜΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΝΜΡ( Ν-ΜΕΘΥΛΟΠΥΡΡΟΛΙΔΟΝΗ)

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΛΟΥΤΡΟ
ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	% w/w		<b>ΘΡΟΜΒΩΣΗΣ</b>
PV009	15	NMP	H <sub>2</sub> O
PV010	15	NMP	Gel βόρακα
PV046	15	NMP	2.5% PVOH 98-99%
PV047	15	NMP	2.5% βόρακας
PV048	15	NMP	10% PVOH 80%
PV049	15	NMP	20% PVOH 80%
PV050	15	NMP	30% PVOH 80%
PV051	15	NMP	Αφρός εμπορίου
PV052	15	NMP	Gel εμπορίου
PV053	15	NMP	Gel εμπορίου αραιωμένο

Πίνακας 1.6: Σειρά δειγμάτων για το PMMA/ NMP



Σχήμα 1.25: Στις μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης παρατίθενται οι κατόψεις κύριας μάζας των δειγμάτων που προέκυψαν από θρόμβωση σε (ι) Η<sub>2</sub>Ο,(ιι) πήγμα βόρακα, καθώς και στα δυο πήγματα πολυβινυλικής αλκοόλης (ιιι) 10 και (ιν) 30% κ.β. αντίστοιχα.

Στο σχήμα παρατίθενται ενδεικτικές μικροφωτογραφίες δειγμάτων από την σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκε για το σύστημα 15% PMMA/ NMP. Εκτός από τους τυπικούς μακροδακτύλους που εμφανίζονται στα δείγματα, είναι φανερή η ύπαρξη κοιλοτήτων διαμέτρου της τάξης 500<sup>+</sup> μm, δηλαδή πολύ μεγαλύτερη αυτής των πόρων YAΦ οι οποίοι κυμαίνονται περί τα 0,5 έως και 5 με 10 μm. Τέτοιου τύπου δομικά χαρακτηριστικά δεν είναι ασυνήθη για το υπό μελέτη πολυμερές, αφού εμφανίζονται και σε άλλα συστήματά του όπως το PMMA/ακετόνη/εξάνιο που παρουσιάζεται σε επόμενο κεφάλαιο και πιθανόν είναι αποτέλεσμα της προσαρμογής πυκνότητας που υφίσταται η μεμβράνη κατά την ξήρανσή της. Το χαρακτηριστικό αυτό είναι αξιοσημείωτο αν και γενικώς ανεπιθύμητο.



Σχήμα 1.26: Λεπτομέρειες της μικροδομής της κύριας μάζας μετά θρόμβωση σε (ι) Η<sub>2</sub>Ο,(ιι) πήγμα βόρακα, καθώς και στα δυο πήγματα πολυβινυλικής αλκοόλης (ιιι) 10 και (ιν) 30% κ.β. αντίστοιχα.

Σε καμία από τις περιπτώσεις που παρουσιάζονται δεν επετεύχθη πλήρης εξάλειψη των δακτύλων και των κοιλοτήτων. Ωστόσο η χρήση διαφορετικών λουτρών επιδρά στο μέγεθος και την κατανομή των πόρων. Συγκεκριμένα η θρόμβωση σε μη δεσμευμένο ύδωρ, που συνιστά και το σύστημα αναφοράς, οδηγεί στην λήψη μεμβράνης με διάμετρο πόρων της τάξης των 0.07-0.25 μm στο μέσο της κύριας μάζας, ενώ η θρόμβωση σε πήγμα βόρακα και πολυβινυλικής 10% κ.β. οδηγεί στην λήψη μεμβρανών με λίγο περισσότερο αυξημένη διάμετρο σε σχέση με το δείγμα αναφοράς, δηλαδή 0.25-0.4 μm. Την μεγαλύτερη αύξηση σε ότι αφορά το μέγεθος των πόρων την εμφανίζει το δείγμα που προέκυψε από θρόμβωση σε διάλυμα 30% κ.β πολυβινυλικής, δίνοντας πόρους διαμέτρου 0.6 μm, πάλι συγκρίνοντας σημεία στο μέσο της κύριας μάζας. Όλα τα διαλύματα ήταν της ίδιας αρχικής συγκεντρώσεως επομένως η αύξηση του μεγέθους των πόρων θα αναζητηθεί στις συνέπειες που δημιουργεί η χρήση σταδιακά ολοένα και πιο ιξωδών λουτρών. Στόχος εξαρχής ήταν να χρησιμοποιηθούν πήγματα και αφροί υδατικής βάσεως προκειμένου να επιτευχθούν βραδείες διαδικασίες ανταλλαγής διαλύτη και νερού. Αν και ο κύριος στόχος, δηλαδή η εξάλειψη των μακροδακτύλων και των κοιλοτήτων δεν επετεύχθη στον μέγιστο βαθμό, ωστόσο τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά δεδομένου ότι η αύξηση των πόρων που παρατηρείται θα αποδοθεί σύμφωνα με τον Strathmann κ.α. [15,16] σε μια πιο αργή διαδικασία θρομβώσεως. Σε ότι αφορά την μικρή κατανομή πόρων που παρατηρείται στο εκάστοτε δείγμα, σύμφωνα με τους Reuvers και Smolders [17] θα αποδοθεί στα μεγάλα πάχη μεμβρανών, που έχουν ως συνέπεια ο ρυθμός με τον οποίο

αλλάζει η σύσταση στο κάτω μέρος της μεμβράνης να είναι πιο αργός σε σχέση με τα ανώτερα στρώματα, οπότε να λαμβάνονται μεγαλύτεροι πόροι.

Οι σημαντικότερες παρατηρήσεις για την συγκεκριμένη σειρά δειγμάτων συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα

	15%κ.β PMMA	15%к.β РММА	15%κ.β ΡΜΜΑ σε	15%κ.β ΡΜΜΑ σε
	σε ΝΜΡ και	σε ΝΜΡ και	ΝΜΡ και	ΝΜΡ και
	θρόμβωση σε	θρόμβωση σε	θρόμβωση σε	θρόμβωση σε
	H <sub>2</sub> O	πήγμα βόρακα	ψευδόπηγμα 10%	ψευδόπηγμα 30%
			κ.β ΡVΟΗ	κ.β ΡΥΟΗ
ΜΑΚΡΟΔΑΚΤΥΛΟΙ	98%	94%	42.2%	73.6%
ΑΝΩ ΣΤΟΙΒΑΔΑ	6%	9.7%	14.45%	7.5%
ΜΕΓΕΘΟΣ ΠΟΡΩΝ	0.07-0.25	0.25-0.4	0.25	0.6
ΤΥΠΟΣ ΠΟΡΩΝ	Ανοικτοί πόροι	Ανοικτοί πόροι	Ανοικτοί πόροι	Ανοικτοί πόροι

Πίνακας 1.7 : Δεδομένα για το σύστημα 15%κ.β PMMA/ NMP

Παρατηρούμενες τάσεις λόγω αυξήσεως του βαθμού δεσμεύσεως του θρομβωτικού μέσου:

- Περιορισμός των δακτύλων
- Αύξηση του πάχους της άνω στοιβάδας
- Αύξηση του μεγέθους των πόρων

1.2.2	ΠΟΛΥΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΣ	ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	ME	ΔΙΑΛΥΤΗ	DMSO
(ΔΙΜΕΘΥΛ	ΟΣΟΥΛΦΟΞΕΙΔΙΟ)				

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΛΟΥΤΡΟ
ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	% w/w		ΘΡΟΜΒΩΣΗΣ
PV019	15	DMSO	H <sub>2</sub> O
PV020	15	DMSO	πήγμα βόρακα
PV021	15	DMSO	2.5% PVOH 98-99%
PV022	15	DMSO	2.5% βόρακας

Πίνακας 1.8 : Σειρά δειγμάτων χρησιμοποιώντας το σύστημα 15% PMMA / DMSO

Το σύστημα PMMA / DMSO/ H<sub>2</sub>O δεν οδηγεί στην λήψη μεμβρανών με δακτύλους, όποτε οι παρεμβάσεις στον βαθμό δεσμεύσεως του θρομβωτικού έχουν ως στόχο τον εντοπισμό των λοιπών δομικών συνεπειών της προσεγγίσεώς μας, χωρίς αλληλεπιδράσεις από μακροδακτύλους. Στο σχήμα (1.27), παρατίθενται μικροφωτογραφίες της κύριας μάζας των μεμβρανών που προέκυψαν από θρόμβωση σε H<sub>2</sub>O και πήγμα βόρακα αντίστοιχα. Η πρώτη εντύπωση που δημιουργείται είναι ότι οι δύο μεμβράνες δεν διαφέρουν στην μικροδομή τους, ωστόσο οι φωτογραφίες που παρατίθενται στο σχήμα και αφορούν τις επάνω στοιβάδες των δύο μεμβρανών σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις φανερώνουν ότι το πήγμα βόρακα οδηγεί στην εμφάνιση μιας μεγαλύτερου πάχους συμπαγούς στρώσης στο επάνω τμήμα της μεμβράνης, χωρίς ταυτόχρονα να επηρεάζεται δραστικά το μέγεθος των πόρων. Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο δεδομένου ότι σε συστήματα που πραγματοποιούνται βραδείες διαδικασίες διαχωρισμού υγρού- υγρού, παρατηρείται μια αύξηση του πάχους της συμπαγούς στοιβάδας [18,19], οπότε αυτή η παρατήρηση αναδεικνύει ακόμη ένα πλεονέκτημα της χρήσης πηγμάτων: χωρίς να παρουσιάζεται ιδιαίτερη διαφοροποίηση στην μικροδομή της κύριας μάζας της μεμβράνης, είναι εφικτό να μεταβληθεί το πάχος της συμπαγούς(διαχωριστικής) στοιβάδας, ή να εμφανιστεί διαχωριστική στοιβάδα σε ένα σύστημα που δεν εμφανίζει. Ταυτόχρονα το δείγμα που παρατίθεται διαθέτει απόλυτα λεία επιφάνεια, μια παρατήρηση ιδιαίτερα σημαντική κατά την περαιτέρω χρήση της μεμβράνης για κάποιον πιθανό διαχωρισμό αερίου.

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 1.27: Στις μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φαίνεται η κύρια μάζα των δειγμάτων που προέκυψαν από θρόμβωση σε Η₂Ο και πήγμα βόρακα αντίστοιχα.



Σχήμα 1.28: Στις μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φαίνεται η συμπαγής στοιβάδα του επάνω τμήματος της κύριας μάζας των δειγμάτων που προέκυψαν από θρόμβωση σε (ι)Η<sub>2</sub>Ο και (ιι) πήγμα βόρακα αντίστοιχα.

Στο δείγμα αναφοράς η συμπαγής ζώνη που εμφανίζεται στο άνω τμήμα της μεμβράνης έχει πάχος περί τα 2 μm, ενώ στο δείγμα που χρησιμοποιήθηκε το πήγμα βόρακα έχει ένα πάχος της τάξης των 8-10 μm. Σε ότι αφορά την μικροδομή της κύριας μάζας, και στην δύο περιπτώσεις αυτή χαρακτηρίζεται από δίκτυο ανοικτών πόρων διαμέτρων της τάξης των 0.2-0.45 και 0.15 μm αντίστοιχα ακριβώς κάτω από την συμπαγή ζώνη, ενώ περί τα 0,25-0,45 μm και 0,06-0,35 μm αντίστοιχα στο κέντρο της μεμβράνης.

Τα συμπεράσματα δίνονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα

94

	15%κ.β ΡΜΜΑ σε DMSO και	15%κ.β ΡΜΜΑ σε DMSO και
	θρόμβωση σε Η₂Ο	θρόμβωση σε πήγμα βόρακα
ΜΑΚΡΟΔΑΚΤΥΛΟΙ	-	-
ΑΝΩ ΣΤΟΙΒΑΔΑ	0.2%	0.65%
ΜΕΓΕΘΟΣ ΠΟΡΩΝ	0.25-0.45	0.06-0.35
ΤΥΠΟΣ ΠΟΡΩΝ	ανοικτοί	ανοικτοί

Πίνακας 1.9: Δεδομένα για το σύστημα 15%κ.β ΡΜΜΑ/ DMSO

#### 1.2.3 ΠΟΛΥΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΜΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMAc (ΔΙΜΕΘΥΛΟΑΚΕΤΑΜΙΔΙΟ)

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΛΟΥΤΡΟ
ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	% w/w		ΘΡΟΜΒΩΣΗΣ
PV045	15	DMAc	H <sub>2</sub> O
PV044	15	DMAc	Gel βόρακα
PV041	15	DMAc	2.5% PVOH 98-99%
PV043	15	DMAc	2.5% βόρακας
PV033	15	DMAc	10% PVOH 80%
PV036	15	DMAc	20% PVOH 80%
PV039	15	DMAc	30% PVOH 80%
PV026	15	DMAc	Αφρός εμπορίου
PV027	15	DMAc	Gel εμπορίου
PV028	15	DMAc	Gel εμπορίου αραιωμένο

Πίνακας 1.10: Σειρά δειγμάτων για το σύστημα 15%κ.β PMMA / DMAc

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 1.29: Στις μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φαίνεται η κύρια μάζα των δειγμάτων που προέκυψαν μετά από θρόμβωση σε (ι) Η<sub>2</sub>Ο,(ιι) πήγμα βόρακα, καθώς και στα δυο πήγματα πολυβινυλικής αλκοόλης (ιιι) 10 και (ιν) 30% κ.β. αντίστοιχα.

Συγκρίνοντας την μικροδομή των τεσσάρων μεμβρανών, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η χρήση πηγμάτων όχι μόνο περιορίζει το μέγεθος των ανοιγμάτων, αλλά σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρείται έντονα ότι αυξάνει το βάθος στο οποίο εμφανίζονται. Αυτή η παρατήρηση είναι ενθαρρυντική με την έννοια ότι η παρουσία των δακτύλων δεν συνιστά πάντα μειονέκτημα σε περίπτωση διαχωρισμών, εφόσον αυτοί εμφανίζονται σε σχετικά μεγάλο βάθος και δεν υπονομεύουν την μηχανική ακεραιότητα της μεμβράνης, αφού ουσιαστικά επρόκειτο για επιμήκεις πόρους, των οποίων η συμβολή στην αντίσταση στην ροή είναι ελάχιστη. Σε ότι αφορά την μικροδομή τους, τα δείγματα από θρόμβωση σε πήγματα οδηγούν στην λήψη ανοικτού δικτύου πόρων χωρίς σημαντικές διαφορές αφού στο λουτρό βόρακα οι πόροι ξεκινούν από 0.05 έως 0.3 μm, στο ψευδόπηγμα 10% πολυβινυλικής από 0.03 έως 0.25 μm και στο ψευδόπηγμα 30% πολυβινυλικής από 0.2 έως 0.4 μm.
	15%κ.β ΡΜΜΑ	15%κ.β ΡΜΜΑ	15%κ.β ΡΜΜΑ σε	15%κ.β ΡΜΜΑ σε
	σε DMAc και	σε DMAc και	DMAc και	DMAc και
	θρόμβωση σε	θρόμβωση σε	θρόμβωση σε	θρόμβωση σε
	H <sub>2</sub> O	πήγμα βόρακα	ψευδόπηγμα 10%	ψευδόπηγμα 30%
			κ.β ΡVΟΗ	κ.β ΡΥΟΗ
ΜΑΚΡΟΔΑΚΤΥΛΟΙ	95%	87.5%	42%	95%
ΑΝΩ ΣΤΟΙΒΑΔΑ	8%	12.5%	21%	5%
ΜΕΓΕΘΟΣ ΠΟΡΩΝ	0.3-1.5	0.05-0.3	0.03-0.25	0.2-0.4
ΤΥΠΟΣ ΠΟΡΩΝ	ανοικτοί	ανοικτοί	ανοικτοί	ανοικτοί

Πίνακας 1.11: Δεδομένα για το σύστημα 15% κ.β ΡΜΜΑ σε DMAc

## 1.2.4 ΠΟΛΥΣΟΥΛΦΟΝΗ ΜΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΝΜΡ( Ν-ΜΕΘΥΛΟΠΥΡΡΟΛΙΔΟΝΗ)

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΛΟΥΤΡΟ
ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	% w/w		<b>ΘΡΟΜΒΩΣΗΣ</b>
PV007	25	NMP	H <sub>2</sub> O
PV008	25	NMP	Gel βόρακα
PV062	25	NMP	2.5% PVOH 98-99%
PV063	25	NMP	2.5% βόρακας
PV064	25	NMP	10% PVOH 80%
PV065	25	NMP	20% PVOH 80%
PV066	25	NMP	30% PVOH 80%
PV067	25	NMP	Αφρός εμπορίου
PV068	25	NMP	Gel εμπορίου
PV069	25	NMP	Gel εμπορίου αραιωμένο

Πίνακας 1.12 : Σειρά δειγμάτων για το σύστημα 25%κ.β. Psf/ NMP

Η πρώτη σειρά δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με διαλύτη 1-μέθυλο-2-πυρρολιδόνη σε συνδυασμό με μη διαλύτη ύδωρ καθώς και υδατικής βάσεως πήγματα. Η απλούστερη εκδοχή αυτού του συστήματος

δηλαδή η θρόμβωση σε ύδωρ οδηγεί σε μεμβράνη με έντονο το φαινόμενο της εμφάνισης μακροδακτύλων.



Σχήμα 1.30: Στις μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φαίνεται η κύρια μάζα των δειγμάτων που προέκυψαν από θρόμβωση σε (ι) Η<sub>2</sub>Ο,(ιι) πήγμα βόρακα, καθώς και στα δυο πήγματα πολυβινυλικής αλκοόλης (ιιι) 10 και (ιν) 30% κ.β. αντίστοιχα.



#### ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ Υ.Α.Φ



Σχήμα 1.31: Στις μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φαίνεται το επάνω τμήμα της μεμβράνης για τα δείγματα που προέκυψαν από θρόμβωση σε (ι) Η<sub>2</sub>Ο,(ιι) πήγμα βόρακα, καθώς και στα δυο πήγματα πολυβινυλικής αλκοόλης (ιιι) 10 και (ιν) 30% κ.β. αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τις φωτογραφίες του σχήματος (1.30) στο οποίο παρατίθενται οι κύριες μάζες των μεμβρανών, προκύπτει ότι η χρήση περισσότερο ιξωδών υγρών σε σχέση με το λουτρό αναφοράς δεν εξαλείφει πλήρως τους μακροδακτύλους. Στο δείγμα που θρομβώθηκε σε ύδωρ υπάρχει επιδερμίδα, ακολουθεί μια σειρά δακτύλων για μήκος περί τα 600 μm ,παρεμβάλλεται μια πορώδης στρώση με ανοικτούς πόρους της τάξης των 2-3 μm για περίπου 150 μm και τέλος ακολουθεί ξανά μια ζώνη δακτύλων για 600 μm. Η παρουσία των δακτύλων στην την κάτω πλευρά του δείγματος οφείλεται στο γεγονός ότι πιθανόν η μεμβράνη αποκολλήθηκε από το υάλινο υπόστρωμα οπότε και εισχώρησε υγρό. Σε ότι αφορά τους δακτύλους που προέκυψαν δεν εμφανίζεται να έχουν κάποια ιδιαίτερη μικροδομή και ίσως το πιο αξιοπρόσεκτο χαρακτηριστικό είναι η εμφάνιση μονοκρυστάλλων ολιγομερών πολυσουλφόνης και κάποιων πόρων διαμέτρου της τάξης των 0.9-1 μm. Σε ότι αφορά το δείγμα στο άνω τμήμα εμφανίζονται πόροι διαμέτρου 1 μm καταλήγοντας στο κάτω τμήμα της μεμβράνης σε κλειστούς πόρους διαμέτρου 20 μm. Σε ότι αφορά τους μακροδακτύλους σου διαμέτρου 20 μm.

Σε ότι αφορά τα δείγματα που προέκυψαν με χρήση πηγμάτων πολυβινυλικής και πιο συγκεκριμένα στο δείγμα που χρησιμοποιήθηκε λουτρό με 10 % κ. β. PVOH, εμφανίζεται επίσης μια διαβάθμιση στο μέγεθος των πόρων, από 2 μm στο επάνω τμήμα της κύριας μάζας, 5 μm στο μέσο και 6 μm στο κάτω τμήμα της κύριας μάζας, ενώ για το δείγμα με λουτρό που περιείχε 30 % κ. β. PVOH, οι πόροι ξεκινούν από τα 4 και καταλήγουν στα 9 μm. Σε ότι αφορά τους δακτύλους, ενώ για το πρώτο δείγμα δεν εμφανίζεται κάποια έντονη διαφορά στην μορφολογία τους συγκριτικά με τα προηγούμενα δείγματα, στο δείγμα που χρησιμοποιήθηκε λουτρό μότης μάζας του δείγματος, ενώ ταυτόχρονα δεν είναι λείοι, αλλά αντιθέτως εμφανίζουν ραβδώσεις. Σε ότι αφορά τις κοιλότητες που εμφανίστηκαν, αυτές πιθανώς οφείλονται σε κάποια αλλαγή της πυκνότητας του διαλύματος και περιορισμό εξόδου του διαλύτη.

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 1.32: Στις μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φαίνονται οι άνω επιφάνειες των μεμβρανών για τα δείγματα που προέκυψαν από θρόμβωση σε (ι) Η<sub>2</sub>O,(ιι) πήγμα βόρακα, καθώς και στα δυο πήγματα πολυβινυλικής αλκοόλης (ιιι) 10 και (ιν) 30% κ.β. αντίστοιχα.

Τα συνολικά συμπεράσματα και μετρήσεις των 4 ενδεικτικών δειγμάτων για το σύστημα 25% PSF/NMP παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

	25% PSF/NMP/	25% PSF/NMP/	25% PSF/NMP/	25% PSF/NMP/
	H <sub>2</sub> O	τζελ βόρακα	10%PVOH	30%PVOH
ΜΑΚΡΟΔΑΚΤΥΛΟΙ	90%	90%	81%	100%
ΑΝΩ ΣΤΟΙΒΑΔΑ	0.1 µm	0.1 µm	0.1 µm	0.1 µm
ΜΕΓΕΘΟΣ ΠΟΡΩΝ	2-3 µm	1-20 µm	2-6 µm	4-9 µm
ΤΥΠΟΣ ΠΟΡΩΝ	ανοικτοί	κλειστοί	κλειστοί	κλειστοί
ΑΝΩ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ	Σχεδόν χωρίς ατέλειες	λεία	λεία	πορώδης

Πίνακας 1.13: Δεδομένα για το σύστημα 25% PSF/NMP

#### 1.2.5. ΠΟΛΥΣΟΥΛΦΟΝΗ ΜΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMAc( ΔΙΜΕΘΥΛΟΑΚΕΤΑΜΙΔΙΟ)

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΛΟΥΤΡΟ
ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	% w/w		<b>ΘΡΟΜΒΩΣΗΣ</b>
PV034	32	DMAc	10% PVOH 80%
PV037	32	DMAc	20% PVOH 80%
PV029	32	DMAc	Αφρός εμπορίου
PV030	32	DMAc	Gel εμπορίου
PV031	32	DMAc	Gel εμπορίου αραιωμένο

Πίνακας 1.14 : Σειρά δειγμάτων χρησιμοποιώντας για πολυσουλφόνη και διαλύτη DMAc

# 1.2.6. ΠΟΛΥΒΙΝΥΛΙΔΕΝΟΦΘΟΡΙΔΙΟ ΜΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΝΜΡ

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΛΟΥΤΡΟ
ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	% w/w		ΘΡΟΜΒΩΣΗΣ
PV013	20	NMP	H <sub>2</sub> O
PV014	20	NMP	Gel βόρακα
PV054	20	NMP	2.5% PVOH 98-99%
PV055	20	NMP	2.5% βόρακας
PV056	20	NMP	10% PVOH 80%
PV057	20	NMP	20% PVOH 80%
PV058	20	NMP	30% PVOH 80%
PV059	20	NMP	Αφρός εμπορίου
PV060	20	NMP	Gel εμπορίου
PV061	20	NMP	Gel εμπορίου αραιωμένο

Πίνακας 1.15: Σειρά δειγμάτων για το σύστημα 20%κ.β PVDF/ NMP

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 1.33: Στις μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φαίνονται οι κύριες μάζες των μεμβρανών, καθώς επίσης παρατίθεται σε ένθετη φωτογραφία η μικροδομή καθεμιάς, για τα δείγματα που προέκυψαν από θρόμβωση σε (ι) Η<sub>2</sub>O, (ιι) πήγμα βόρακα, καθώς και στα (ιιι,ιν) δυο πήγματα πολυβινυλικής αλκοόλης 10 και 30% κ.β. αντίστοιχα

Ανάλογα με τα προηγούμενα συστήματα συμπεράσματα προκύπτουν και από την μελέτη του συγκεκριμένου συστήματος, ενώ σε ότι αφορά την κύρια μάζα οι μορφολογίες που εμφανίζονται είναι τυπικές εκείνων ημικρυσταλλικών πολυμερών, με βασικά δομικά στοιχεία σφαιρίδια ή σφαιρουλίτες.

# 1.2.7 ΟΞΙΚΗ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ ΜΕ ΔΙΟΞΑΝΗ

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΛΟΥΤΡΟ
ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	% w/w		ΘΡΟΜΒΩΣΗΣ
PV005	15	1.4 διοξάνη	H <sub>2</sub> O
PV006	15	1.4 διοξάνη	Gel βόρακα
PV040	15	1.4 διοξάνη	2.5% PVOH 98-99%
PV042	15	1.4 διοξάνη	2.5% βόρακας
PV032	15	1.4 διοξάνη	10% PVOH 80%
PV035	15	1.4 διοξάνη	20% PVOH 80%
PV038	15	1.4 διοξάνη	30% PVOH 80%
PV023	15	1.4 διοξάνη	Αφρός εμπορίου
PV024	15	1.4 διοξάνη	Gel εμπορίου
PV025	15	1.4 διοξάνη	Gel εμπορίου
			αραιωμένο

Πίνακας 1.16: Σειρά δειγμάτων για 15%κ.β. οξική κυτταρίνη/ 1.4 διοξάνη

#### ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ Υ.Α.Φ



Σχήμα 1.34: Στις μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φαίνονται οι κατόψεις των κυρίων μαζών για τα δείγματα που προέκυψαν από θρόμβωση σε (ι) Η<sub>2</sub>Ο, (ιι) πήγμα βόρακα, καθώς και στα δυο (ιιι, ιν) πήγματα πολυβινυλικής αλκοόλης 10 και 30% κ. β. αντίστοιχα

Στο ανωτέρω σχήμα (1.34) φαίνεται το αποτέλεσμα της θρομβώσεως του συστήματος 15% κ.β CA/ 1,4 διοξάνη σε διαφορετικά λουτρά. Είναι φανερό ότι η θρόμβωση σε διάλυμα 30% κ. β. πολυβινυλικής αλκοόλης εξαλείφει πλήρως τους μακροδακτύλους. Περαιτέρω παρατηρείται ότι οι πόροι στα δείγματα από θρόμβωση σε πήγμα βόρακα και 10% κ.β. PVOH, εμφανίζουν αμφισυνεχή δομή, κάτι που συμπεριλαμβάνεται μεταξύ των βασικών επιθυμητών χαρακτηριστικών μία πορώδους μεμβράνης κατάλληλης για υψηλές ροές.

Περισσότερο αναλυτικά το δείγμα αναφοράς εμφανίζει ανοικτούς πόρους στο επάνω τμήμα διαμέτρου d = 0.7-1.7 μm ως και 5 μm, αλλά κλειστούς στο κάτω τμήμα της μεμβράνης. Στο δείγμα που χρησιμοποιήθηκε το πήγμα βόρακα και στο ψευδόπηγμα πολυβινυλικής 10%κ.β εμφανίζονται πόροι τύπου SD ενώ στο πήγμα 30% κ. β PVOH, αντίστοιχα οι πόροι είναι κλειστοί και σχετικά κυκλικής διατομής παραπέμποντας σε έναν διαχωρισμό μέσω πυρήνωσης και ανάπτυξης, ωστόσο είναι αρκετά συνεκτικοί αφήνοντας περιθώριο να έχει λάβει χώρα μηχανισμός τύπου SD.Συγκεκριμένα εμφανίζονται κλειστοί πόροι με d = 3.5 μm και κλειστοί με διαβάθμιση από d = 2.5-3 μm ως και 1.5-2 μm αντίστοιχα.



Σχήμα 1.35: Στις φωτογραφίες φαίνεται η μικροδομή των δακτύλων και στις ένθετες φωτογραφίες η άνω επιφάνεια για την κάθε μεμβράνη. Φαίνεται να λαμβάνονται συμπαγείς επιφάνειες για τα δείγματα σε ύδωρ και ύδωρ + πολυβινυλική αλκοόλη, ενώ πορώδης επιφάνεια για το δείγμα σε βόρακα.



Σχήμα 1.36: Στις φωτογραφίες φαίνονται οι μορφολογίες που προκύπτουν κατά την χρήση αφρών εμπορίου. Είναι φανερή η πλήρης εξάλειψη των μακροδακτύλων και η εμφάνιση μιας αμφισυνεχούς δομής στις μεμβράνες, όπως φαίνεται στις ένθετες φωτογραφίες.

Τα συμπεράσματα από την χρήση αφρών για το συγκεκριμένο σύστημα πολυμερούς διαλύτη συνοψίζονται στον επόμενο πίνακα.

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

	15% CA	15% CA	15% CA	15% CA	15% CA	15% CA
	ΔΙΟΞΑΝΗ	ΔΙΟΞΑΝΗ	ΔΙΟΞΑΝΗ	ΔΙΟΞΑΝΗ	ΔΙΟΞΑΝΗ	ΔΙΟΞΑΝΗ
	H2O	βόρακας	10% PVOH	30% PVOH	Αφρός εμπορίου	Αφρός εμπορίου
ΜΑΚΡΟΔΑ -ΚΤΥΛΟΙ	100%	100%	76%	0%	0%	0%
ΑΝΩ ΣΤΟΙΒΑΔΑ	0.1µm	0.1µm	0.1µm	0.1µm	1.4 µm	0.6 µm
ΜΕΓΕΘΟΣ ΠΟΡΩΝ	0.7-1.7 μm Και ως 5 μm	1.5-2 μm Και ως 7 μm	3.5 µm	2.5-3 μm και 1.5-2 μm	2-3 µm	2-3 µm
ΕΙΔΟΣ ΠΟΡΩΝ	Ανοικτοί πάνω και κλειστοί κάτω	Κλειστοί πόροι. Αμφι/χής δομή τύπου SD	Κλειστοί πόροι. Αμφι/χής δομή τύπου SD	Κλειστοί πόροι, τύπου NG	δομή τύπου SD	δομή τύπου SD
ΑΝΩ ΕΠΙ/ΝΕΙΑ	Λεία	πορώδης	Επιδερμίδα και συμπαγής επιφάνεια + σφαιρίδια CA	Λεία επιφάνεια	-	-

Πίνακας 1.17: Συγκεντρωτικά συμπεράσματα για το σύστημα 15% κ.β CA/ 1,4 διοξάνη σε διαφορετικά λουτρά



Σχήμα 1.37: Μετρήσεις περατοτήτων για ενδεικτικά δείγματα του συστήματος συστήματος 15% κ.β CA/ 1,4 διοξάνη σε N<sub>2</sub> και μεθάνιο για δυο διαφορετικές θερμοκρασίες, οι κωδικοί των οποίων περιγράφονται στον πίνακα 1.16

#### **1.2.8 OEIKH KYTTAPINH ME AKETONH**

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΛΟΥΤΡΟ
ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	% w/w		ΘΡΟΜΒΩΣΗΣ
PV011	22.6	ακετόνη	H <sub>2</sub> O
PV012	22.6	ακετόνη	Πήγμα βόρακα
PV018	22.6	ακετόνη	H <sub>2</sub> O
PV015	22.6	ακετόνη	Πήγμα βόρακα
PV016	22.6	ακετόνη	2.5% PVOH 98-99%
PV017	22.6	ακετόνη	2.5% βόρακας

Πίνακας 1.18: σειρά δειγμάτων για την οξική κυτταρίνη και διαλύτη ακετόνη



Σχήμα 1.38: Στις μικροφωτογραφίες απεικονίζονται τα αποτελέσματα από την θρόμβωση σε H<sub>2</sub>O (ι, ιιι) και της χρήσης πήγματος βόρακα (ιι, ιν). Στην δεύτερη περίπτωση οι μακροδάκτυλοι της κύριας μάζας εξαφανίζονται πλήρως.

#### 1.2.9 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΠΗΓΜΑΤΩΝ

Οι μακροδάκτυλοι συνιστούν ένα από τα πιο συχνά απαντώμενα δομικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών αναστροφής φάσεων και η εξάλειψή τους γίνεται συνήθως με αύξηση της συγκέντρωσης του πολυμερούς στο διάλυμα, με ανάμειξη του μη διαλύτη στο λουτρό θρομβώσεως με διαλύτη (με αποτέλεσμα θρόμβωση με βραδύτερο ρυθμό) αλλά και επιλογή ζευγών διαλύτη – μη διαλύτη τέτοιων ώστε να εμφανίζουν ελαττωμένη συνάφεια μεταξύ τους [12-14,18-20]. Στις περιπτώσεις αυτές οι επιλεγόμενες λύσεις πρακτικώς συνιστούν επιλογή άλλου συστήματος με ποικιλία μορφολογικών και άλλων συνεπειών (πχ αλλαγή πορώδους & μεγέθους πόρων, διαλύτης ή μη διαλύτης διαφορετικού κόστους, σπατάλη διαλύτη, αφού απαιτείται η ενσωμάτωση μεγάλης ποσότητος του στο λουτρό θρομβώσεως κ.α.).

Σε κάποιες ειδικές περιπτώσεις η στοιβάδα του πρόδρομου διαλύματος φέρεται πρώτα σε κατάσταση πήγματος και κατόπιν θρομβώνεται, οπότε με αυτό τον τρόπο η αρχικά σχηματισθείσα μικροδομή παρεμποδίζει την ανάπτυξη μακροδακτύλων [21], ενώ έχει δοκιμαστεί να ενσωματωθεί στο πρόδρομο διάλυμα κάποια ουσία που οδηγεί σε διασταυρώσεις μετά από ακτινοβόληση UV. Ο χρόνος που πραγματοποιείται η ακτινοβόληση είναι μικρός αλλά αρκετός ώστε να μπορέσουν να αναπτυχθούν ορισμένες διασταυρώσεις και εν συνεχεία το πρόδρομο διάλυμα να εισαχθεί στο θρομβωτικό λουτρό [22]. Σε κάποιες περιπτώσεις επίσης έχουν προστεθεί στα αρχικά διαλύματα συγκεντρώσεις απορρυπαντικών είτε πολυμερικών προσθέτων προκειμένου να επηρεάσουν την ανάπτυξη των δακτύλων [23-25], ενώ σε άλλες περιπτώσεις προστίθενται άλατα [26] στο λουτρό θρομβώσεως.

Στις σειρές πειραμάτων που παρουσιάστηκαν προηγουμένως, επιλέχθηκαν οκτώ διαφορετικά συστήματα τόσο ημικρυσταλλικών όσο και άμορφων πολυμερών και μελετήθηκαν συστηματικά σε δέκα διαφορετικά λουτρά θρομβώσεως με μια νέα τεχνική που απέβλεπε στον έλεγχο της μικροδομής των μεμβρανών ΥΑΦ, με χρήση υδατικής βάσεως πηγμάτων βόρακα και πολυβινυλικής αλκοόλης, αλλά και αφρών εμπορίου. Η μέθοδος καινοτομεί δεδομένου ότι η ιδέα χρήσης δεσμευμένων εκδοχών θρομβωτικού μέσου, προκειμένου να λάβει χώρα θρόμβωση με βραδύτερο ρυθμό δεν έχει πραγματοποιηθεί ξανά στον χώρο της ΥΑΦ.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων συνοψίζονται στα εξής:

- Ι. Για το σύστημα 15% κ.β ΡΜΜΑ/ ΝΜΡ η χρήση πηγμάτων έχει ως αποτέλεσμα να περιορίζονται οι δάκτυλοι, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται μια αύξηση του πάχους της άνω στοιβάδας και μια τάση για αύξηση του μεγέθους των πόρων της κύριας μάζας, σε σχέση με το δείγμα αναφοράς.
- II. Η χρήση πηγμάτων για διαλύματα 15% κ.β PMMA / DMAc όχι μόνο περιορίζει το μέγεθος των ανοιγμάτων, αλλά σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρείται ότι μεταβάλλει εντόνως (αυξάνει) το βάθος στο οποίο τα ανοίγματα εμφανίζονται. Και σε αυτό το σύστημα παρατηρείται μια τάση για αύξηση του μεγέθους των πόρων κατά την χρήση πηγμάτων. Μια

ανάλογη τάση παρατηρείται στα συστήματα 25% κ.β. PSF/NMP και 20% κ.β PVDF/ NMP, με το πήγμα βόρακα να είναι περισσότερο αποδοτικό στην περίπτωση του συστήματος 25% κ.β. PSF/NMP

III. Τα πιο εντυπωσιακά ίσως αποτελέσματα επιτυγχάνονται για τα συστήματα 15% κ .β. CA/ 1.4 διοξάνη και 22.6% κ. β CA/ ACE στα οποία σε κάποιες περιπτώσεις επιτυγχάνεται πλήρης εξάλειψη των δακτύλων, ενώ ταυτόχρονα λαμβάνονται ενδιαφέρουσες μορφολογίες με αμφισυνεχείς δομές.

Συμπερασματικά κάποια συστήματα επηρεάζονται λιγότερο και κάποια περισσότερο από την χρήση πηγμάτων( αυτό είναι αναμενόμενο γιατί ακόμη και για το ίδιο πολυμερές σε διαφορετικό διαλύτη, το αποτέλεσμα πιθανόν να είναι πιο έντονο ή λιγότερο έντονο, ανάλογα με την χημική συνάφεια των δυο ανταλλασσόμενων υγρών).

Συνοπτικά τα συμπεράσματα συνοψίζονται στα εξής:

- Μελετήθηκαν συστήματα εκ των οποίων επιβεβαιώνεται ότι η χρήση πηγμάτων εξαλείφει/ ή περιορίζει τους δακτύλους.
- Είναι δυνατό η εφαρμογή θρομβωτικών στην μορφή πηγμάτων να αυξήσει το πάχος της εκλεκτικής /συμπαγούς στοιβάδας
- Είναι εφικτή η λήψη μεμβρανών με μεγαλύτερους πόρους.

#### 1.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΟΞΙΚΗ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ

Η οξική κυτταρίνη, ίσως ένα από τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα πολυμερή στην βιβλιογραφία της υγρής αναστροφής φάσεων, δοκιμάστηκε σε κάποιες παραλλαγές θρομβώσεως, όπως αυτής σε λουτρό υπερήχων ενώ πραγματοποιήθηκαν και κάποιες δοκιμές με χρήση αλάτων τόσο στο αρχικό διάλυμα, όσο και στο λουτρό μη διαλύτη. Σε ότι αφορά την πρώτη εκδοχή πειραμάτων, έγιναν κάποιες δοκιμές με δυο κοινούς μη διαλύτες, την αιθανόλη και το νερό για το σύστημα 15% CA/1,4 διοξάνη. Σε ότι αφορά την δεύτερη ομάδα πειραμάτων, η CA δοκιμάστηκε σε διαλύτες όπως η ακετόνη, το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), η 1,4 διοξάνη και η η-μεθυλοπυρρολιδόνη και έγιναν προσπάθειες παρασκευής διαλυμάτων LiCl στον εκάστοτε διαλύτη, εκ των οποίων καταλληλότερος για την διεξαγωγή των πειραμάτων αποδείχτηκε το διμεθυλοφορμαμίδιο.

Σε ότι αφορά την επίδραση των υπερήχων στα υπό μελέτη συστήματα η εξαγωγή γενικευμένων συμπερασμάτων φαίνεται δύσκολη, αλλά. όπως δείχνουν πειράματα που πραγματοποιήθηκαν και για άλλα συστήματα που παρουσιάζονται σε επόμενα κεφάλαια, το πιο πιθανό είναι ότι τις περισσότερες φορές η χρήση υπερήχων οδηγεί σε μια πιο ταχεία θρόμβωση του δείγματος. Σε ότι αφορά την χρήση ανόργανων αλάτων κατά την διαδικασία της υγρής αναστροφής φάσεων πολλές εργασίες έχουν δημοσιευτεί στον αντίστοιχο χώρο, τόσο για ημικρυσταλλικά πολυμερή, όσο και για άμορφα πολυμερή, προκειμένου να βελτιωθεί η περατότητα και/ ή εκλεκτικότητα των μεμβρανών.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ПЕРІЕКТІКОТНТА % w/w	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΛΟΥΤΡΟ ΘΡΟΜΒΩΣΗΣ
C01	15	1,4 διοξάνη	Αιθανόλη
C02	15	1,4 διοξάνη	Αιθανόλη σε λουτρό υπερήχων
C03	15	1,4 διοξάνη	Ύδωρ
C04	15	1,4 διοξάνη	Ύδωρ σε λουτρό υπερήχων

#### 1.3.1 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΟΞΙΚΗΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ ΣΕ ΛΟΥΤΡΑ ΥΠΕΡΗΧΩΝ

Πίνακας 1.19: Πειράματα για το σύστημα 15% CA/1,4 διοξάνη

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 1.39: Στα εικονίδια (ι,ιι) του σχήματος παρατίθενται τομές των δειγμάτων από θρόμβωση σε αιθανόλη και αιθανόλη σε λουτρό υπερήχων, αντίστοιχα, ενώ στις (ιιι, ν) άνω επιφάνειες των δειγμάτων και στην (ιν) λεπτομέρεια της μικροδομής του δεύτερου δείγματος.





Σχήμα 1.40: Στα εικονίδια (ι,ιι) του σχήματος παρατίθενται τομές των δειγμάτων από θρόμβωση σε ύδωρ και ύδωρ σε λουτρό υπερήχων αντίστοιχα, στις (ιιι, ιν) λεπτομέρειες της μικροδομής της πρώτης μεμβράνης και στην (ν)άνω επιφάνεια της δεύτερης

Τα δείγματα από θρόμβωση σε αιθανόλη και σε λουτρό υπερήχων δείχνουν πέρα από τους διαφορετικούς χρόνους θρομβώσεως (το δείγμα σε λουτρό υπερήχων θρομβώνεται ταχύτερα) να μην

διαφέρουν σε ότι αφορά την μικροδομή τους. Και στις δυο περιπτώσεις η δομή κυριαρχείται από δακτύλους που καλύπτουν σχεδόν όλη την κύρια μάζα, οι άνω επιφάνειες είναι συμπαγείς και λείες και η δομή χαρακτηρίζεται από ανοικτό δίκτυο πόρων.

Στην περίπτωση που ο χρησιμοποιούμενος μη διαλύτης είναι το ύδωρ, οι χρόνοι θρομβώσεως τόσο στην απλή εκδοχή όσο και κατά την θρόμβωση σε λουτρό υπερήχων είναι πρακτικά ταυτόσημοι, πιθανόν γιατί το ύδωρ οδηγεί εκ των πραγμάτων σε μια πολύ ταχεία θρόμβωση του δείγματος. Κατά την χρήση ύδατος άνευ υπερήχων λαμβάνεται πορώδης μεμβράνη με ένα συνεκτικό δίκτυο πόρων ενώ απουσιάζουν μακροδάκτυλοι. Στην περίπτωση εφαρμογής υπερήχων παρατηρούνται οριζόντιοι δάκτυλοι, παράλληλοι στην επιφάνεια της μεμβράνης σε αντίθεση με τους τυπικούς μακροδακτύλους ΥΑΦ που αναπτύσσονται κάθετα στην επιφάνεια του δείγματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ПЕРІЕКТІКОТНТА % w/w	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΛΟΥΤΡΟ ΘΡΟΜΒΩΣΗΣ
A047	15	DMF	H <sub>2</sub> O 25 ° C
A048	15	0.05% LiCl / DMF	0.05% AgNO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O 25 ° C
A049	15	0.1% LiCI /DMF	0.1% AgNO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O 25 ° C
A050	15	0.3% LiCI / DMF	0.3% AgNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O 25 ° C
A051	15	DMF	H <sub>2</sub> O 7 ° C
A052	15	0.05% LiCl / DMF	0.05% AgNO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O 7 ° C
A053	15	0.1% LiCI /DMF	0.1% AgNO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O 7 ° C
A054	15	0.3% LiCI / DMF	0.3% AgNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O 7 °C

# 1.3.2 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΟΞΙΚΗΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΛΑΤΩΝ

Πίνακας 1.20: Πειράματα για το σύστημα 15% CA/ DMF

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 1.41: Στις μικροφωτογραφίες του σχήματος (ι, ιιι, ν) παρουσιάζονται οι τομές του δείγματος αναφοράς και των δειγμάτων με συστάσεις σε άλατα 0.05 και 0.3% κ.β αντίστοιχα, ενώ στην δεύτερη στήλη, οι μικροφωτογραφίες (ιι, ιν και νι) απεικονίζουν λεπτομέρειες της μικροδομής της κύριας μάζας κάθε μεμβράνης αντίστοιχα.



Σχήμα 1.42: (ι, ιι) παρατίθενται για λόγους σύγκρισης δομές από τα δείγματα με χρήση αλάτων και διαπιστώνεται ότι η χρήση μεγαλύτερων συγκεντρώσεων αλάτων οδηγεί στην εμφάνιση πολύ περισσότερων κρυσταλλικών σωματιδίων που πιθανότατα είναι καταβυθιζόμενοι κρύσταλλοι AgCl, (ιιι) πορώδης δομή για το δείγμα A050 και εμφάνιση μονοκρυστάλλων, (ιν) άνω επιφάνεια του δείγματος αναφοράς, (ν, νι) άνω και κάτω επιφάνεια του δείγματος A048

Στις μικροφωτογραφίες του σχήματος (1.41) παρουσιάζονται τομές τριών δειγμάτων, εκ των οποίων το δείγμα της εικόνας (ι) συνιστά το δείγμα αναφοράς και τα (ιιι,ν) εκδοχές δειγμάτων στα οποία υπήρχαν ποσότητες αλάτων τόσο στα αρχικά διαλύματα, όσο και στα λουτρά θρομβώσεως, όπως περιγράφεται εξάλλου. Οι μεμβράνες είναι ίδιου αρχικού πάχους και είναι φανερό ότι η παρουσία αλάτων ναι μεν δεν εξαλείφει εντελώς τους δακτύλους, ωστόσο τους περιορίζει αισθητά τόσο σε μήκος όσο και σε πλάτος. Όλες οι μεμβράνες χαρακτηρίζονται από ανοικτό δίκτυο πόρων, αλλά τείνουν να εμφανίζουν διαφορετική μικροδομή. Η χρήση κάποιου ανόργανου άλατος ή μίγματος αλάτων είτε στο αρχικό πολυμερικό διάλυμα [27,28], είτε στο λουτρό θρομβώσεως έχει εξεταστεί στην βιβλιογραφία, τόσο για συστήματα οξικής κυτταρίνης, όσο και άλλων πολυμερών όπως το πολυβινυλενοφθορίδιο (PVDF). Για παράδειγμα, οι Cheng κ.α [29] έχουν διαπιστώσει ότι η προσθήκη LiClO₄ σε διάλυμα PVDF/ DMF και θρόμβωση σε νερό οδηγεί σε αύξηση του πορώδους και μάλιστα σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 7% κ.β. οδηγεί στην ανάπτυξη μακροδακτύλων, ενώ οι Bottino κ.α. [30] έχουν δείξει ότι προσθήκη LiCl στα αρχικά διαλύματα πολυμερούς οδηγεί σε περισσότερο πορώδεις δομές. Ο Termonia [26] από την άλλη πλευρά παρατήρησε ότι η χρήση πολύ μεγάλων ποσοστών αλάτων της τάξης των 35, 40 και 50% κ.β. τόσο στο θρομβωτικό λουτρό, όσο και στο αρχικό διάλυμα οδηγεί σε πλήρη εξάλειψη των δακτύλων για διαλύματα 20% κ.β.Nomex /NMP.

Για την οξική κυτταρίνη έχουν γίνει δοκιμές για πάρα πολλά ανόργανα άλατα και για τον τρόπο που επιδρούν στο πολυμερές λόγω σχηματισμού συμπλόκων ανάμεσα στα κατιόντα των αλάτων και των

υδρόξυ- και ακέτο- ομάδων του πολυμερούς [31] ενώ σύμφωνα με τους Frommer και Strathmann [32,33] η παρουσία κάποιου άλατος σε μία από τις δυο αρχικές φάσεις (πολυμερικό διάλυμα ή θρομβωτικό λουτρό), μειώνει τον ρυθμό με τον οποίο διαχέεται το υγρό από την φάση που περιέχει άλας. Άρα στην περίπτωση που το πολυμερικό διάλυμα περιέχει ποσότητα άλατος, αλλά και το θρομβωτικό λουτρό επίσης, σύμφωνα με τους παραπάνω θα πρέπει να παρατηρούνται ελαττωμένοι ρυθμοί διαχύσεως, τόσο του διαλύτη, όσο και του μη διαλύτη. Η βραδεία ανταλλαγή των δύο υγρών συνεπάγεται μεν πορώδη δομή αλλά ταυτόχρονα οδηγεί σε μικρότερους δακτύλους.

#### 1.4. ΙΝΕΣ ΑΝΑΣΤΡΟΦΗΣ ΦΑΣΕΩΝ

Στα πλαίσια συστηματικής μελέτης πολυμερών μέσω αναστροφής φάσεων κρίθηκε σκόπιμο να ελεγχθούν κάποια συστήματα σε εκδοχές υγρής ινοποιήσεως με ξηρό ρεύμα (DJWS).Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκαν δύο ημικρυσταλλικά πολυμερή, ο πολύ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET) και η οξική κυτταρίνη (CA) και έγιναν δοκιμές εντοπισμού συστημάτων κατάλληλων για ινοποίηση. Είναι γνωστό ότι μια πορεία διαλύματος είναι δυνατό να οδηγήσει σε ίνες με πλούσια μικροδομή ανάλογης εκείνης ενός πορώδους υμενίου, δεδομένου ότι η ινοποίηση προσανατολισμένου διαλύματος με θρόμβωση και ο σχηματισμός πορωδών υμενίων με θρόμβωση στατικού διαλύματος συνιστούν δύο ακραίες εκδοχές της ίδιας διαδικασίας [34-36].

Στην περίπτωση ινοποίησης όμως από διάλυμα απαιτούνται κάποιες επιπλέον παράμετροι που πρέπει να ελεγχθούν προκειμένου να ληφθούν ίνες με ικανοποιητικές ιδιότητες. Στην συγκεκριμένη ενότητα αφού εντοπίστηκαν ορισμένα κατάλληλα συστήματα, πραγματοποιήθηκε έλεγχος επίδρασης της ταχύτητας εκβολής και περισυλλογής στο μέγεθος και το είδος των πόρων. Η επίδραση των παραπάνω ταχυτήτων γίνεται μέσω υπολογισμού του DR (draw ratio). Το DR είναι μια μακροσκοπική παράμετρος που περιγράφει τον λόγο 'τελικό μήκος ίνας'/ 'αρχικό μήκος ίνας'. Ο συσχετισμός της παραμέτρου DR με το μικροσκοπικό αποτέλεσμα (μικροδομή) της ίνας είναι γενικά αδρός. Για πολύ υψηλό DR το αποτέλεσμα είναι η σχεδόν-εξάλειψη του πορώδους αλλά τα σχετικώς χαμηλά DR μεταβάλλουν σε κάποιο βαθμό το πορώδες και σχήμα των πόρων, αλλά ουσιαστικά η επιδίωξη στα πλαίσια του πεδίου ενδιαφερόντων των μεμβρανών διαχωρισμών είναι απλώς μία μικροσωληνωτή εκδοχή της κοινής μεμβράνης αναστροφής φάσεων, ενώ οι μεγάλες αποκλίσεις από την εικόνα αυτή είναι συχνά ανεπιθύμητες.

Ποσότητα διαλύματος εκβάλλεται από τον κύλινδρο της κεφαλής εκβολής ( spinneret, dε<sub>σωτ</sub>.= 0.35mm) και αφού διέλθει από κενό άνοιγμα περί τα 2cm, βυθίζεται στο λουτρό μη διαλύτη. Τα συστήματα που παρουσιάζονται ήταν 22% κ. β. CA/ ACE



Σχήμα 1.43: Κεφαλή εκβολής για απλές πολυμερικές ίνες που χρησιμοποιήθηκε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων με στόμιο εκβολής διαμέτρου 0.35mm.

#### 1.4.1 ΕΥΡΕΣΗ ΤΡΙΑΔΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΡΕΤ ΚΑΙ CA

#### Ι. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΡΕΤ/ πυρρολιδόνη, NMP

Είναι θεμιτό κατά την εφαρμογή της τεχνικής DJWS κατά την αναζήτηση ζευγών διαλύτη/μη διαλύτη. να χρησιμοποιείται ως μη διαλύτης το H<sub>2</sub>O, αφενός λόγω του χαμηλού κόστους αυτού, αφετέρου λόγω του ότι είναι φιλικό τόσο ως προς τον άνθρωπο όσο και ως προς το περιβάλλον. Το ΡΕΤ αν και ευρέως χρησιμοποιούμενο πολυμερές όπως αναλύεται και στο κεφάλαιο 2 εξακολουθεί να έχει μελετηθεί ελάχιστα με την τεχνική της αναστροφής φάσεων δεδομένου ότι απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες για την διαλυτοποίησή του και κατά επέκταση εμφανίζονται δυσκολίες χειρισμού των διαλυμάτων του. Στην προσπάθεια ινοποιήσεως από διάλυμα PET παρασκευάστηκαν με θέρμανση διαλύματα τόσο χαμηλών όσο και υψηλών συγκεντρώσεων σε πολυμερές. Συγκεκριμένα παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκεντρώσεων 9.72, 10.79, 11.29, 13.59, 20.62 και 39.77% κ.β. και πραγματοποιήθηκαν πειράματα αλλά πρακτικώς απεδείχθη το σχεδόν ανέφικτο της ινοποιήσεως από τα διαλύματα τόσο χαμηλών όσο και υψηλών συγκεντρώσεων: η επιλογή χαμηλών συγκεντρώσεων είχε ως αποτέλεσμα την σταγονοποίηση του διαλύματος ακριβώς μετά την εκβολή του, ενώ η επιλογή υψηλών συγκεντρώσεων είχε ως αποτέλεσμα την άμεση στερεοποίηση (και αδυναμία εκβολής) αμέσως μετά ελάχιστη ψύξη του διαλύματος. Τονίζεται ότι το τελευταίο πρόβλημα δεν αποτελεί εκδοχή της συνήθους δυσκολίας εκβολής λίαν ιξωδών διαλυμάτων, αφού το τελευταίο πρόβλημα είναι επιλύσιμο με ρύθμιση του ιξώδους δια ρυθμίσεως της συγκεντρώσεως. Στην παρούσα περίπτωση υφίσταται παράθυρο μη-επιτεύξιμων τιμών ιξώδους και οι κατάλληλες τιμές ιξώδους ανήκουν στο του τελευταίο παράθυρο τιμών.

#### ΙΙ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ CA/ μεθυλενοχλωρίδιο,CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Το σύστημα αυτό πάλι δεν φάνηκε κατάλληλο για την παρασκευή ινών (τουλάχιστον με την διαθέσιμη διάταξη), αν και δοκιμάστηκαν συγκεντρώσεις 6.5, 7.1 και 8% κ.β, εκ των οποίων οι δύο πρώτες είχαν ως αποτέλεσμα την εύκολη σταγονοποίηση.

#### **ΙΙΙ.ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ CA/ ακετόνη, ACE**

Παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκεντρώσεων από 18.78% κ. β. έως και 23.5% τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή ινών που αναλύονται στην παρακάτω ενότητα 4.2.

## ΙV.ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ CA/ τετραϋδροφουράνιο, THF

Διαλύματα συγκεντρώσεως 10% κ.β κρίθηκαν μη κατάλληλα για την παρασκευή ινών λόγω χαμηλού ιξώδους αυτών, ενώ κατάλληλες συγκεντρώσεις για ινοποίηση χαρακτηρίζονται αυτές της τάξης των 18 και 19% κ.β.

# 1.4.2 **EXECH TAXYTHTAE EKBOAHE/REPIEYAAOFHE KAI ROPQAOYE FIA TO EYETHMA** CA/ ACE/ $H_2O$

Τα δύο πρώτα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με συγκέντρωση 22% κ. β. CA/ ACE και δύο διαφορετικές ταχύτητες περισυλλογής.

Δείγματα	Περιεκτικότητα	Ταχύτητα εκβολής(m/s)	Ταχύτητα περισυλλογής(m/s)	DR
F020	22%	0.29375	0.141	0.48
F021	22%	0.29375	0.1145	0.39

Πίνακας 1.21: Δεδομένα ταχυτήτων εκβολής & περισυλλογής για το σύστημα 22% κ. β. CA/ ACE



#### F020 : DR =0.48

Σχήμα 1.44: κύρια μάζα και δομή της επιφάνειας αντίστοιχα για το δείγμα F020

F021 : DR =0.39



Σχήμα 1.45: κύρια μάζα και δομή της επιφάνειας αντίστοιχα για το δείγμα F021



Σχήμα 1.46: (ι, ιι) κατόψεις της F020 και (ιιι) λεπτομέρειες της μικροδομής της F021

Πόροι διαμέτρου 1-1.5 μm και 0.7-1.5 μm για τα δυο δείγματα αντίστοιχα. Τα δείγματα δεν εμφανίζουν ουσιαστικές διαφορές δεδομένου ότι έχουν υποστεί σχεδόν την ίδια έκταση.

Η επόμενη δοκιμή πραγματοποιήθηκε με διαλύματα συγκέντρωσης 23.34% κ.β CA/ ACE για τέσσερεις διαφορετικούς συνδυασμούς ταχυτήτων εκβολής και περισυλλογής.

Δείγματα	Περιεκτικότητα	Ταχύτητα εκβολής(m/s)	Ταχύτητα περισυλλογής(m/s)	DR
F022	23.34%	0.29375	0.352	1.1982
F023	23.34%	0.29375	0.362	1.2323
F024	23.34%	0.235	0.362	1.54
F036	23.34%	0.29375	1.385	4.71

Πίνακας 1.22: Δεδομένα ταχυτήτων εκβολής & περισυλλογής για το σύστημα 23.34% κ. β. CA/ ACE

F022 : DR =1.1982



Σχήμα 1.47: Στο εικονίδιο (ι) του σχήματος εμφανίζεται μια σειρά ινών διαμέτρου 100 μm από το σύστημα 23.34%κ.β.CA/ACE/H<sub>2</sub>O το οποίο όπως φανερώνουν οι μικροφωτογραφίες (ιι), (ιι) και (ιν) του σχήματος είναι πορώδης στο εσωτερικό της.

Όπως φαίνεται και στις μικροφωτογραφίες του σχήματος η επιφάνεια των ινών είναι λεία και συμπαγής, ενώ στο εσωτερικό τους πορώδεις και χαρακτηρίζονται από ένα δίκτυο ανοικτών πόρων διαμέτρου από 0.5-2.8 μm. Ταυτόχρονα δεν φαίνεται να έχουν σχηματιστεί δάκτυλοι ή να εμφανίζεται κάποιο άλλο ιδιαίτερο δομικό χαρακτηριστικό.



F023 : DR =1.2323

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 1.48: (ι) συμπαγής και λεία επιφάνεια για το σύστημα 23.34% κ.β.CA/ACE/H<sub>2</sub>O (ιι, ιν) λεπτομέρειες μικροδομής ,(ιι)κάτοψη τομής της ίνας όπου διακρίνεται το πορώδες της.

Το δείγμα εμφανίζει όπως και το προηγούμενο συμπαγή και λεία επιφάνεια, ενώ οι πόροι του εμφανίζουν διαμέτρους της τάξης των 0.5 έως και 2 μm.

F024 : DR =1.54



Σχήμα 1.49: Στα εικονίδια (ι, ιν)του σχήματος απεικονίζονται τομές των ινών, ενώ στις (ιι, ιν) λεπτομέρειες της μικροδομής της κύριας μάζας, όπου καταφαίνεται και η παρουσία μακροδακτύλων.

Το δείγμα αυτό μπορεί να συγκριθεί άμεσα με το δείγμα 023 αφού έχουν την ίδια ταχύτητα περισυλλογής, αλλά εκβάλλεται με μικρότερη ταχύτητα. Το δείγμα εμφανίζει τόσο δακτύλους, όσο και ανοικτό δίκτυο πόρων από 0.5-1.5 μm.

F036 : DR =1.385



Σχήμα 1.50: Στο εικονίδιο (ι) εικονίζονται τρεις ίνες από το παραπάνω σύστημα των οποίων η μικροδομή φαίνεται στα σχήματα (ιι, ιιι) από όπου είναι φανερή η ύπαρξη μακροδακτύλων, ενώ στο εικονίδιο (ιν) απεικονίζεται τομή ενός μόνο δείγματος.

Η μεγαλύτερη ταχύτητα περισυλλογής επηρεάζει το μέγεθος πόρων όπως φαίνεται στο εικονίδιο (ιι) του σχήματος, οδηγώντας σε ανοικτούς πόρους διαμέτρου έως και 1 μm και όπως είναι φανερό αρκετά συμπιεσμένους, ενώ είναι εμφανής και η παρουσία δακτύλων.

Μια ακόμη δοκιμή που πραγματοποιήθηκε για την οξική κυτταρίνη περιελάμβανε διαλύματα συγκέντρωσης 23.44% κ.β CA/ ACE για δυο διαφορετικούς συνδυασμούς ταχυτήτων εκβολής και περισυλλογής.

Δείγματα	Περιεκτικότητα	Ταχύτητα εκβολής(m/s)	Ταχύτητα περισυλλογής(m/s)	DR
F031	23.44%	0.29375	0.332	1.13
F033	23.44%	0.29375	0.956	3.25

Πίνακας 1.23: Δεδομένα ταχυτήτων εκβολής & περισυλλογής για το σύστημα 23.44 % κ. β. CA/ ACE

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 1.51: στα εικονίδια (ι) και (ιι) απεικονίζεται η κύρια μάζα των μεμβρανών F031 και F033 αντίστοιχα, ενώ στις (ιιι, ιν, ν)λεπτομέρειες της μικροδομής της μεμβράνης F031, εκ των οποίων είναι φανερή η ύπαρξη μακροδακτύλων.

Παρατηρείται αισθητή μείωση του μεγέθους των πόρων κατά τον τριπλασιασμό του DR, εφόσον η αρχική μεμβράνη διαθέτει πόρους της τάξης των 0.8 μm , ενώ η τελική 0.23 μm.

# 1.4.3 EXECH TAXYTHTAE EKBOAHE/ΠΕΡΙΣΥΛΛΟΓΗΣ ΚΑΙ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΓΙΑ ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ CA/ THF / H2O

Δείγματα	Περιεκτικότητα	Ταχύτητα εκβολής(m/s)	Ταχύτητα περισυλλογής(m/s)	DR
F025	19.01%	0.29375	0.362	1.2323
F028	19.01%	0.1562	0.362	2.3175

Πίνακας 1.24: Δεδομένα ταχυτήτων εκβολής & περισυλλογής για το σύστημα 19.01 % κ. β. CA/ THF

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 1.52: (ι,ιιι) κατόψεις των ινών και (ιι, ιν) μικροδομή των F025 και F028 αντίστοιχα

Για το σύστημα CA/ THF / H<sub>2</sub>O ο διπλασιασμός του DR έχει ως αποτέλεσμα μείωση και του μεγέθους των πόρων 0.7 μm έναντι 1.5 μm και αισθητή παραμόρφωση αυτών.

#### 1.5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΠΟΛΥΔΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΟΞΑΝΗ(PDMS)

Προκειμένου να ελεγχθεί η συμπεριφορά του PDMS σε ότι αφορά την παρασκευή μεμβρανών χρησιμοποιήθηκαν 5 σιλικόνες εμπορίου. Χρησιμοποιήθηκαν 2 της εταιρίας Henkel: η SL620 και η SILICON 5 SISTA ,μια της εταιρίας GE Silicones, η Aqua-silicone της εταιρίας Den Braven και τέλος μια σιλικόνη της εταιρίας Bison.

Μια μεγάλη σειρά δειγμάτων παρασκευάστηκε με έναν συνδυασμό θερμικής και υγρής αναστροφής φάσεων, χρησιμοποιώντας ως διαλύτες κυρίως τολουόλιο αλλά και βενζόλιο, ενώ ο κύριος μη διαλύτης ήταν η αιθανόλη και μίγμα αιθανόλης με νερό σε μια συγκεκριμένη αναλογία.

Μεμβράνες παρασκευάστηκαν από αρχικές λεπτές (100-400 μm) ιξώδεις στρώσεις διαλυμάτων περιεκτικότητας 20, 25, 30 και 40% κ.β. πολυμερούς σε διαλύτη , αλλά και 20, 25, 30 και 40% κ.ο.

Σε κάποια επίσης δείγματα τα αρχικά διαλύματα περιείχαν και ποσότητα μη διαλύτη. Τα διαλύματα μετά την εφάπλωσή τους σε υάλινα πλακίδια θρομβώθηκαν σε λουτρό που περιείχε μη διαλύτη σε θερμοκρασίες που κάλυπταν την περιοχή από –123°C (που είναι και το σημείο υαλώδους μετάπτωσης της σιλικόνης) έως 0° C (± 0.5°C).

Αν και δοκιμάστηκαν πάρα πολλές παραλλαγές της παραπάνω τεχνικής, όπως προσθήκη μη διαλύτη στο αρχικό διάλυμα, παραμονή του δείγματος για ελεγχόμενο χρόνο σε συνθήκες περιβάλλοντος προκειμένου να διασταυρωθεί εν μέρει το πολυμερές από την υγρασία του ατμοσφαιρικού αέρα, είτε παραμονή του δείγματος σε περιβάλλον υδρατμών, ελεγχόμενη ξήρανση του δείγματος και μετά θρόμβωσή του σε λουτρό του εκάστοτε μη διαλύτη ωστόσο τα αποτελέσματα δεν ήταν ικανοποιητικά διότι οι προκύπτουσες πορώδεις μικροδομές κατέρρεαν πριν σταθεροποιηθούν επαρκώς.

Δοκιμάστηκαν επίσης κάποιες προσθήκες αλκοξειδίων του πυριτίου όπως TEOS και TMOS με ταυτόχρονη οξίνιση στα αρχικά διαλύματα, προκειμένου να επιταχυνθεί υδρόλυση (και ακολουθήσει συμπύκνωση και πολυμερισμός των υδρολυμένων πυριτικών ομάδων). Παρασκευάστηκαν επίσης σειρές δειγμάτων που εμπλέκουν προσθήκη διαφόρων ποσοστών νανοσωματιδίων πυριτίας (τόσο υδροφίλου όσο και υδροφόβου τύπου) στο υπό θρόμβωση διάλυμα ώστε οι επιφάνειες των νανοσωματιδίων τους να λειτουργήσουν ως πρόσκαιρα σημεία διασταυρώσεως, καθώς και άλλοι τύποι κεραμικών σωματιδίων και προσθήκη σε διαλύματα οξέων μετά το λουτρό μη διαλύτη.

Συνολικά παρασκευάστηκαν 65 δείγματα [στην πλειοψηφία τους αποτέλεσμα διαδικασίας που περιλάμβανε θρόμβωση στην περιοχή των -123 °C(υγρού αζώτου)] με ποικιλία τεχνασμάτων και όλα εξετάστηκαν λεπτομερώς με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Δυστυχώς σε λίγες μόνον περιπτώσεις διεπιστώθη η επίτευξη περιορισμένου βαθμού σταθεροποιήσεως μικροχαρακτηριστικών, ενώ σε καμία περίπτωση δεν κατέστη εφικτή η σταθεροποίηση μεμβράνης σημαντικού πορώδους

126

# <u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΥΓΡΗΣ ΑΝΑΣΤΡΟΦΗΣ</u> <u>ΦΑΣΕΩΝ</u>

Η αναστροφή φάσεων στην γενικότερη εκδοχή της είναι μία διαδικασία όπου ένα πολυμερικό ρευστό (πχ ένα πολυμερικό διάλυμα στο οποίο ο διαλύτης συνιστά την συνεχή φάση), μετατρέπεται σε υλικό στο οποίο το πολυμερές αντιστοιχεί σε στερεά συνεχή φάση [37]. Ειδική περίπτωση αναστροφής φάσεων είναι η παραγωγή πορωδών πολυμερικών μεμβρανών με αφετηρία λεπτής στοιβάδας κατάλληλου πυκνού πολυμερικού διαλύματος. Αν και υφίστανται διάφορες μέθοδοι παραγωγής μεμβρανών δια αναστροφής φάσεων, ο μηχανισμός που ακολουθείται κατά βάση είναι ίδιος, με την έννοια ότι σε κάθε περίπτωση επιλέγεται κατάλληλος διαλύτης, σχηματίζεται ένα ομογενές διάλυμα και το οποίο εν τέλει, είτε λόγω βαθμίδων συγκεντρώσεως, είτε θερμοκρασιακών βαθμίδων, καθίσταται θερμοδυναμικά μετασταθές ή ασταθές και διαχωρίζεται σε δύο φάσεις προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Από τις δύο προκύπτουσες φάσεις, μια υψηλής συγκέντρωσεως και μια χαμηλής συγκεντρώσεως σε πολυμερές, η πρώτη τελικώς στερεοποιείται (πχ δια υαλοποιήσεως της ή δια κρυσταλλώσεως του πολυμερούς) και σχηματίζει τον σκελετό της μεμβράνης [38].

Στην συγκεκριμένη ενότητα διερευνώνται συνδυασμοί δυο βασικών τεχνικών αναστροφής φάσεων, της υγρής αναστροφής (WPI) και της θερμικής αναστροφής (TIPS). Η τεχνική WPI συνιστά μια από τις πλέον πιο δημοφιλείς τεχνικές παρασκευής πολυμερικών μεμβρανών [39], ενώ σε ότι αφορά την τεχνική TIPS, η σχετική έρευνα επικεντρώνεται σε ημικρυσταλλικά πολυμερή όπως το ι-PP και PE[40-47] και το ι-PS [48,49] και υφίστανται μόνον λίγα παραδείγματα TIPS μελετών άμορφων πολυμερών, όπως το α-PMMA [50-52].

Στην βιβλιογραφία ο συνδυασμός δύο τεχνικών αναστροφής φάσεων δεν είναι συνήθης, αλλά, όπως γίνεται φανερό στην συνέχεια, κατάλληλη επιλογή συστημάτων και εμπλεκομένων παραμέτρων είναι δυνατόν να οδηγήσει σε ενδιαφέροντα, νέα και επαναλήψιμα μορφολογικά αποτελέσματα. Η κλασσική διαδικασία TIPS αφορά κυρίως δυαδικά συστήματα (πολυμερούς-διαλύτη) και η αλλαγή της ποιότητας του διαλύτη επιτυγχάνεται με ψύξη διαλύματος σχηματισθέντος σε υψηλή θερμοκρασία. Στα πειράματα που εκτίθενται στην συνέχεια η διαδικασία TIPS τροποποιείται δια εμπλοκής μίας WPI επιλογής: αξιοποιείται μία πρόσθετη παράμετρος ελέγχου της ποιότητας του διαλύτη, δια ψύξεως του διαλύματος σε λουτρό κατάλληλου τρίτου συστατικού/μη-διαλύτη. Το μεγάλο εύρος των διερευνηθεισών θερμοκρασιών, ο αυξημένος αριθμός συστατικών και το δυσδιάλυτο του πλέον εκτενώς μελετηθέντος πολυμερούς (PET) είχαν ως συχνή συνέπεια ιδιαίτερες τεχνικές δυσκολίες, αλλά τα καινοφανή αποτελέσματα, ιδίως στην περίπτωση του PET, δικαιώνουν τις σχετικές προσπάθειες.

Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τόσο άμορφα, όπως ο ατακτικός πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας, όσο και ημικρυσταλλικά πολυμερή όπως διάφορα πολυαμίδια και ο πολυτερεφθαλικός αιθυλενεστέρας. Σε όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν, οι μεμβράνες συγκρίνονται μεταξύ τους με σκοπό την εύρεση διαφορών ανάμεσα στην περίπτωση συνδυασμού των μεθόδων και της

127

ανεξάρτητης εφαρμογής τους, της επιρροής του βαθμού ψύξης ή του ρόλου που διαδραματίζει το μέσο ψύξης. Σε κάποια από τα μελετώμενα συστήματα ελήφθησαν καινοτόμες μορφολογίες, με ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον, όπως φαίνεται στις ενότητες που ακολουθούν.



Σχήμα 2.1: Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τον συνδυασμό των δυο τεχνικών

#### 2.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΠΟΛΥΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑ

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε το α-PMMA, δεδομένου ότι πρόκειται για ένα εντελώς άμορφο πολυμερές, οπότε διασφαλίζεται το γεγονός ότι στις διαδικασίες σχηματισμού των μεμβρανών εμπλέκονται μόνο διαδικασίες διαχωρισμού υγρού-υγρού. Το συγκεκριμένο πολυμερές έχει μελετηθεί εκτενώς τόσο στην παρούσα διατριβή, όσο και από άλλους ερευνητές [23,24], σε εκδοχές WPI, ενώ περιορισμένη έρευνα έχει γίνει για κάποια δυαδικά συστήματα α-PMMA- διαλύτη υπό συνθήκες θερμικής αναστροφής φάσεων (TIPS), χωρίς όμως να εμπλέκεται τρίτο συστατικό [ 50-52 ]. Εν συνόψει, η περίπτωση άμορφου πολυμερούς συνιστά, λόγω απλότητας (: εμπλέκεται μόνον ένας γενικός μηχανισμός διαχωρισμού φάσεων) λογική αφετηρία για την διερεύνηση των συνεπειών συνδυασμού TPIS και WPI.

Στην περίπτωση ενός άμορφου πολυμερούς αναμένεται είναι ότι με κατάλληλο συνδυασμό υγρής και θερμικής αναστροφής φάσεων, θα επιτευχθεί ταχύτερα η είσοδος στην διφασική περιοχή, δεδομένου ότι όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα [12], η χρήση μιας χαμηλότερης θερμοκρασίας οδηγεί σε μια διεύρυνση του χάσματος μη αναμειξιμότητας.



Σχήμα 2.2: Ενδεικτικά ισόθερμα διαγράμματα φάσεων για άμορφο, κοινό εύκαμπτο ή αδρομερές εύκαμπτο, πολυμερές. Το δεξιό γράφημα αφορά θερμοκρασία σημαντικά χαμηλότερη αυτής του αριστερού γραφήματος (: χαμηλότερες θερμοκρασίες αφενός διευρύνουν την διφασική περιοχή και αφετέρου ταπεινώνουν την θέση της γραμμής Τ<sub>α</sub>).

#### 2.1.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΠΟΛΥΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑ ΚΑΙ ΕΞΑΝΙΟ

Στην πρώτη ομάδα δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ο πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας με διαλύτη ακετόνη και μη-διαλύτη εξάνιο. Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν περιελάμβαναν ποσότητα μη διαλύτη στο αρχικό διάλυμα με σκοπό να επιτευχθεί ταχεία είσοδος στην διφασική περιοχή. Τα αρχικά διαλύματα ήταν συστάσεως 24% κ.β ως προς PMMA και 15%κ.β. ως προς n- εξάνιο σε ακετόνη. Η σειρά δειγμάτων που πραγματοποιήθηκε καθώς και οι πειραματικές συνθήκες παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΛΟΥΤΡΟ ΘΡΟΜΒΩΣΕΩΣ
X037	ACE+η-εξάνιο	n- εξάνιο 25°C
X039	ACE+η-εξάνιο	N <sub>2</sub> 15 sec
X038A	ACE+η-εξάνιο	N <sub>2</sub> 2 sec και n- εξάνιο 25 °C
X038B	ACE+η-εξάνιο	N <sub>2</sub> 15 sec και n- εξάνιο 25 ° C
X030	ACE+η-εξάνιο	Έλαιο σιλικόνης - 40 ° C
X035	ACE+η-εξάνιο	Έλαιο σιλικόνης - 40 ° C και n- εξάνιο -40 ° C
X034	ΑϹΕ+η-εξάνιο	Έλαιο σιλικόνης -40 ° C και n- εξάνιο 25 ° C
X036	ΑϹΕ+η-εξάνιο	Έλαιο σιλικόνης 25 °C και n- εξάνιο 25 °C
X033A	ΑϹΕ+η-εξάνιο	N <sub>2</sub> 2 sec και H <sub>2</sub> O 25 °C
X033B	ΑϹΕ+η-εξάνιο	N <sub>2</sub> 15 sec ка। H <sub>2</sub> O 25 ° C
X031	ACE+η-εξάνιο	Έλαιο σιλικόνης -40 ° C και Η₂Ο 25 ° C
X032	ACE+η-εξάνιο	Έλαιο σιλικόνης 25 ° C και Η₂Ο 25 ° C

Πίνακας 2.1: Ομάδα δειγμάτων για το ΡΜΜΑ με διαλύτη ακετόνη/η-εξάνιο και μη-διαλύτη εξάνιο

Εκτελέστηκε επίσης μία δεύτερη, ανάλογη, σειρά πειραμάτων με αιθανόλη στην θέση του εξανίου και με επιλογή των συστάσεων αναφοράς βάσει των ορίων του διαγράμματος φάσεων PMMA-ακετόνη-

#### ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΘΑΦ & ΥΑΦ

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

αιθανόλη. Το διάλυμα αναφοράς ήταν συστάσεως 18 % κ.β. ως προς PMMA και 37 %κ.β ως προς αιθανόλη. Οι σχετικές μορφολογικές διαπιστώσεις είναι, στην συνήθη περίπτωση, συναφείς των εκτεθεισών βάσει του συστήματος με εξάνιο μη-διαλύτη, οπότε τα σχετικά ευρήματα παραλείπονται.

Σε ότι αφορά τον τρόπο παρασκευής των διαλυμάτων, δεν εφαρμόζεται θέρμανση ενώ τα συστατικά προστίθενται σχετικά αργά και η παρασκευή των αρχικών διαλυμάτων ολοκληρώνεται εντός 2-3 ημερών. Η ακριβής ποσότητα μη διαλύτη που προστίθεται στο αρχικό διάλυμα, ευρίσκεται αφού προηγουμένως έχει γίνει το αντίστοιχο μερικό τριαδικό διάγραμμα φάσεων προκειμένου να αποφευχθεί προσθήκη μη διαλύτη σε ποσοστό μεγαλύτερο εκείνου που διασφαλίζει την παραμονή στην μονοφασική περιοχή.

Ακολουθεί παράθεση μικροφωτογραφιών προκυπτουσών μορφολογιών για μη διαλύτη εξάνιο και ανάλυσή τους.



# Σχήμα 2.3: Στις μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φαίνεται ι) η τομή της μεμβράνης και ιι) μια λεπτομέρεια της μεταβατικής περιοχής από την άνω στην κάτω στοιβάδα

#### X037: διάλυμα 24% κ.β /ακετόνη με 15% κ.β. εξάνιο και θρόμβωση σε n- εξάνιο 25°C

Η μεμβράνη προέκυψε από την WPI εκδοχή που εμπλέκει αρχικό μονοφασικό διάλυμα με ποσότητα μη διαλύτη, ώστε να επιτευχθεί ταχύτερη είσοδος στην διφασική περιοχή. Λαμβάνεται ένα υμένιο που περιλαμβάνει δύο βασικές στοιβάδες. Η άνω στοιβάδα είναι κυρίως συμπαγής αλλά ενσωματώνει διάσπαρτους ογκώδεις θύλακες οι οποίοι είναι δυνατόν να αντιστοιχούν σε συμπιεσμένους μακροδάκτυλους. Στην δεύτερη στοιβάδα επικρατεί κλειστό πορώδες χαρακτηριστικής διαμέτρου πόρων 1-10μm. Η έλλειψη συνδετικότητας και το γενικότερο σχήμα των πόρων υποδεικνύει σχηματισμό μέσω διαχωρισμού ο οποίος οδεύει με πυρήνωση και ανάπτυξη (NG), πιθανώς σε δύο κύρια βήματα. Οι μεγαλύτεροι πόροι αντιστοιχούν στο πρώτο βήμα διαχωρισμού και το ωοειδές τους σχήμα αντανακλά συρρίκνωση (κατά ένα συντελεστή της τάξης του 2.5) / αυτό-συμπίεση της δομής κάθετα στην μεγάλη επιφάνεια. Οι μικρότεροι πόροι είναι αποτέλεσμα μεταγενέστερου βήματος διαχωρισμού οπότε η συμπίεση είναι πλέον περιορισμένη.

#### X039: διάλυμα 24% κ.β. / ακετόνη με 15% κ.β. εξάνιο και θρόμβωση σε υγρό $N_2$ για 15 sec







Σχήμα 2.4: ι) Κύρια μάζα του δείγματος και λεπτομέρειες ιι) από την μικροδομή της τομής καθώς και ιιι) την κάτω επιφάνεια

Εάν ο βαθμός ψύξης είναι μικρός, τότε υπάρχει περίπτωση το σύστημα να καταλήξει στη μετασταθή περιοχή του χάσματος αναμειξιμότητας και να επέλθει διαχωρισμός φάσεων με NG (όπως προηγουμένως). Εάν όμως ο βαθμός ψύξης είναι μεγάλος, όπως συμβαίνει στην περίπτωση που το δείγμα ψύχεται κατευθείαν σε υγρό άζωτο, όπως το συγκεκριμένο δείγμα Χ039, τότε το σύστημα μπορεί να καταλήξει στην ασταθή περιοχή και να επικρατήσει διαχωρισμός φάσεων SD, δηλαδή χωρίς πυρήνωση. Στις μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φαίνεται τόσο η μικροδομή της κύριας μάζας που συνίσταται από μια αμφισυνεχή δομή, όσο και της κάτω επιφάνειας που εμφανίζει μια δαντελοειδή δομή. Η τελευταία φαίνεται να παραπέμπει σε διαχωρισμό φάσεων χωρίς πυρήνωση, αλλά υπάρχουν αρκετοί κυκλικοί πόροι, πιθανώς αποτύπωμα ενός δευτέρου βήματος διαχωρισμού, αυτή την φορά NG τύπου. Κατά πάσα πιθανότητα το κάτω τμήμα της μεμβράνης δεν πρόλαβε να ψυχθεί όσο η κύρια μάζα της, μιας και το πρώτο έρχεται σε επαφή με το υάλινο πλακίδιο το οποίο περιορίζει τον ρυθμό ψύξεως, με αποτέλεσμα να επικρατήσει εκεί ο διαχωρισμός με πυρήνωση και ανάπτυξη.

X038A :διάλυμα 24% κ.β./ ακετόνη με 15% κ.β. εξάνιο και θρόμβωση σε N<sub>2</sub> 2 sec και n- εξάνιο 25 °C και X038B :διάλυμα 24% κ.β./ ακετόνη με 15% κ.β. εξάνιο και θρόμβωση σε N<sub>2</sub> 15 sec και n- εξάνιο 25 °C



Σχήμα 2.5: Στην πρώτη στήλη φαίνεται η κύρια μάζα για τα δείγματα που εβάφησαν (= ψύχθηκαν ταχύτατα) σε υγρό N<sub>2</sub> για 2 sec και 15 sec αντίστοιχα και στην δεύτερη στήλη λεπτομέρειες της μικροδομής καθεμιάς από αυτές.

Και στις δυο περιπτώσεις λαμβάνονται υμένια των οποίων η κύρια μάζα συνίσταται από δύο ζώνες. Μια συμπαγή στο επάνω τμήμα, αρκετά μεγάλου πάχους (30-200 μm), ενώ και στις δύο περιπτώσεις το πορώδες τμήμα, όπως προκύπτει από τις μικροφωτογραφίες της δεύτερης στήλης, εμφανίζει μια αμφισυνεχή δομή (με περιγράμματα πόρων εναλλασσόμενης καμπυλότητας), οπότε καθοριστικός για την σχετική μορφολογία ήταν ένας διαχωρισμός καμπής (SD). Από σύγκριση του δείγματος X039 που συνιστά την απλή εκδοχή TIPS με τα X038A, X038B, στα οποία η διαδικασία TIPS ακολουθείται από ένα βήμα WPI (εμβάπτιση σε λουτρό μη-διαλύτη), προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο χρόνος παραμονής στο άζωτο δεν είναι κρίσιμος για το τελικό αποτέλεσμα, καθώς επίσης ότι η τελικά λαμβανόμενη μορφολογία καθορίζεται μόνο από την βαφή σε άζωτο και ο ρόλος του δεύτερου υγρού, περιορίζεται στο να επηρεάζει κάποιες λεπτομέρειες της μικροδομής κατά την ξήρανση. Τέλος σε όλα τα δείγματα (X039, X038A, X038B) παρατηρείται συρρίκνωση/(αυτό)-συμπίεση της δομής (κάθετα στην επιφάνεια της μεμβράνης) κατά ένα συντελεστή της τάξης του 3-4, μετά την ολοκλήρωση του καθοριστικού για την μορφολογία βήματος SD διαχωρισμού.
### ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΘΑΦ & ΥΑΦ

## X030 :διάλυμα 24% κ.β./ ακετόνη σε 15% κ.β. εξάνιο και θρόμβωση σε έλαιο σιλικόνης - 40 ° C





Σχήμα 2.6: ι) Τομή της μεμβράνης, ιι) κάτω επιφάνεια της μεμβράνης

Η πρώτη φωτογραφία του παρακείμενου σχήματος απεικονίζει την κύρια μάζα της μεμβράνης, όπου παρατηρούνται τεράστιες κοιλότητες χαρακτηριστικής διάστασης της τάξης των 250 μm. Οι τυπικοί ΑΦ πόροι έχουν μέγεθος από 0.5 μm - 10 μm, δηλαδή είναι κατά πολύ μικρότεροι από τις παρατηρούμενες μακροκοιλότητες, οι οποίες δυνατόν να θεωρηθούν συμπιεσμένες εκδοχές μακροδακτύλων [54] Στην δεύτερη φωτογραφία του σχήματος απεικονίζεται η κάτω επιφάνεια της μεμβράνης που έρχεται σε επαφή με το υάλινο πλακίδιο όπου και υπάρχουν ενδείξεις πραγματοποιήσεως διαχωρισμού φάσεων με πυρήνωση και ανάπτυξη. Αυτό αναμένεται στις περιπτώσεις όπου ο βαθμός ψύξης είναι μικρός, οπότε υπάρχει περίπτωση το σύστημα να καταλήξει στη μετασταθή περιοχή του χάσματος αναμειξιμότητας και να επέλθει διαχωρισμός φάσεων με NG μηχανισμό.

X035: διάλυμα 24% κ.β. / ακετόνη και 15% κ.β. εξάνιο και θρόμβωση σε έλαιο σιλικόνης - 40 ° C και n- εξάνιο - 40 ° C. X034: διάλυμα 24% κ.β. / ακετόνη με 15% κ.β. εξάνιο και θρόμβωση σε έλαιο σιλικόνης θερμοκρασίας -40 ° C και εν συνεχεία σε n- εξάνιο στους 25 ° C



Σχήμα 2.7: Στην πρώτη στήλη απεικονίζονται λεπτομέρειες των κυρίων μαζών των μεμβρανών μετά από βαφή σε έλαιο σιλικόνης στους - 40° C και εν συνεχεία θρόμβωση σε εξάνιο θερμοκρασίας - 40° C (άνω μικροφωτογραφία) ή 25° C (κάτω μικροφωτογραφία). Στην δεύτερη στήλη εμφανίζονται οι αντίστοιχες μορφολογίες των κάτω επιφανειών των δειγμάτων.

Στην περίπτωση που η βαφή σε έλαιο σιλικόνης ακολουθείται από θρόμβωση σε μη-διαλύτη ίδιας θερμοκρασίας (T = - 40 °C), η δομή κυριαρχείται από NG κλειστούς πόρους χωρίς συνδετικότητα. Τα αυτά υποδεικνύει η μικροφωτογραφία της αντίστοιχης κάτω επιφάνειας. Σε ότι αφορά το δεύτερο δείγμα η κύρια μάζα εμφανίζεται αλλού συμπαγής και αλλού περιέχουσα κάποιους κλειστούς πόρους. Συνάγεται ότι είτε έλαβε χώρα διαχωρισμός φάσεων περιορισμένος σε έκταση είτε ότι σχηματίστηκε μεν παντού διφασική δομή, αλλά τελικά κατέρρευσε διότι δεν σταθεροποιήθηκε έγκαιρα δια υαλοποιήσεως των πλούσιων σε πολυμερές περιοχών. Η διαφοροποίηση των μορφολογιών των δειγμάτων X035 και X034 ανάγεται απώτερα στην διαφορετική θερμοκρασία του τελευταίου λουτρού. Συγκρίνοντας την περίπτωση απλής εκδοχής TIPS στους – 40 ° C του δείγματος X030, με τις περιπτώσεις των δειγμάτων X034 και X035, διαπιστώνεται ότι η διαδικασία TIPS στους – 40 ° C δεν αρκεί από μόνη της για το σχηματισμό πόρων και απαιτείται η συνδρομή της υγρής αναστροφής φάσεων. Εναλλακτική επιλογή συνιστά η εφαρμογή διαδικασίας TIPS σε πολύ χαμηλότερες

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

θερμοκρασίες, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του δείγματος X039, όπου σχηματίζονται SD πόροι σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Το έλαιο σιλικόνης ευνοεί το σχηματισμό κοιλοτήτων (δείγμα X030), οι οποίες όμως εκλείπουν σε περίπτωση περαιτέρω θρομβώσεως σε n-εξάνιο (δείγματα X034 και X035).

X036: διάλυμα 24% κ.β./ ακετόνη με 15% κ.β. εξάνιο και θρόμβωση σε έλαιο σιλικόνης 25 ° C και n- εξάνιο 25 ° C



Σχήμα 2.8: ι) Τομή της μεμβράνης, ιι) λεπτομέρειες της μικροδομής, ιιι) κάτω επιφάνεια δείγματος

Η διαφορά με τα δυο προηγούμενα δείγματα είναι ότι στο συγκεκριμένο πείραμα δεν εμπλέκονται χαμηλές θερμοκρασίες. στρώση Συγκεκριμένα, διαλύματος εμβαπτίζεται πρώτα σε λουτρό που περιέχει έλαιο σιλικόνης σε θερμοκρασία 25 ° C και ακολουθεί θρόμβωση σε η-εξάνιο της ίδιας θερμοκρασίας. Και εδώ η κύρια μάζα συνίσταται από μια συμπαγή επάνω στρώση και μια πορώδη, ενώ είναι εμφανής και η παρουσία μακροκοιλοτήτων. Σε ότι αφορά την κάτω επιφάνεια εμφανίζονται πόροι τύπου NG, ενώ παρατηρείται και τάση πολυγωνικότητας στην διατομή τους, πιθανώς λόγω της μεγάλης χωρικής πυκνότητάς τους. Δηλαδή, η NG ανάπτυξη μέχρι σχεδόν επαφής των αναπτυσσόμενων περιοχών isovus ανάπτυξη πολυγωνικών тην περιγραμμάτων, όπως συμβαίνει στην πλέον οικεία περίπτωση NG πολυσφαιρουλιτικών δομών από τήγμα.

Από σύγκριση των δειγμάτων Χ036 και Χ037 των οποίων η διαφορά έγκειται στο ότι στο πρώτο δείγμα πριν από την θρόμβωση στο λουτρό μη διαλύτη (= εξάνιο) παρεμβάλλεται θρόμβωση σε έλαιο σιλικόνης ίδιας θερμοκρασίας, προκύπτει το συμπέρασμα ότι το έλαιο σιλικόνης δεν επιδρά εν τέλει στη μορφολογία της μεμβράνης, γι' αυτό και είναι κατάλληλο (τουλάχιστον για το σύστημα PMMA/ακετόνη/n-εξάνιο) ως φυσικοχημικά-¨δρανές μέσο ψύξης.

#### 

Το σύστημα PMMA/ακετόνη+η-εξάνιο έχει μελετηθεί εκτενώς στην παρούσα διατριβή σε συνθήκες τόσο υγρής όσο και ξηρής αναστροφής φάσεως όπως φαίνεται στο κεφάλαιο 3 που ακολουθεί. Ανήκει στα συστήματα που εμφανίζουν μακροδακτύλους, τόσο κάτω από συνθήκες καθαρά υγρής αναστροφής φάσεων, όσο και σε τυπικές απλές ξηράνσεις διαλυμάτων. Πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί αποδεικνύουν ότι μια απλή ξήρανση για 30 sec πριν από την θρόμβωση του δείγματος οδηγεί στον σχηματισμό επιδερμίδας και την εμφάνιση τεράστιων κοιλοτήτων που αναπτύσσονται σε διεύθυνση κάθετη ως προς το επίπεδο θρομβώσεως, χωρίς κατά ανάγκη ακόμη και όταν εμπλέκεται ως τρίτο συστατικό μη διαλύτης να εμφανίζεται κάποια μικροδομή στο γειτνιάζον περιβάλλον. Σε όλα τα δείγματα που παρουσιάστηκαν προγενέστερα είναι φανερή η παρουσία μιας σχετικά μεγάλου πάχους συμπαγούς στρώσεως και η εμφάνιση τέτοιου τύπου κοιλοτήτων όταν η θρόμβωση γίνεται είτε σε συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος είτε σε συνθήκες ψύξεως έως και τους -40 ° C. Δάκτυλοι εξάλλου τέτοιων διαστάσεων έχουν ευρεθεί και σε άλλα συστήματα όπως έχει δείξει ο J.C. Remigy κ.α. [54], με την διαφορά ότι στα δείγματα που εκτέθηκαν στην παρούσα ενότητα οι ταχέως σχηματιζόμενοι μακροδάκτυλοι συμπιέζονται προς πλέον σφαιρικά σχήματα λόγω μίας συνακόλουθης (αυτό-)συρρικνώσεως του υλικού της μεμβράνης σε κατεύθυνση κάθετη προς την ελεύθερη επιφάνειά του. Δεδομένου ότι στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν συνδυάστηκε η διαδικασία TIPS, χρησιμοποιώντας είτε ως ήπιο ψυκτικό μέσο έλαιο σιλικόνης για επίτευξη ψύξεων στους -40° C, αλλά και υγρό άζωτο για επίτευξη ψύξεων στους - 196° C και δεδομένου ότι το α-ΡΜΜΑ είναι μη κρυσταλλώσιμο πολυμερές, τα συμπεράσματα που αφορούν την επίδραση των βαθμίδων θερμοκρασίας θα εστιαστούν μόνο σε διαχωρισμούς υγρού-υγρού [50,51].Επίσης, από την γενική τάση διεύρυνσης του πλάτους της διφασικής περιοχής με έντονη ταπείνωση της θερμοκρασίας, είναι σαφές ότι για δεδομένη σύσταση του αρχικού διαλύματος ευνοείται, τουλάχιστον στην γενική περίπτωση, η είσοδος στην ασταθή περιοχή και ο σχηματισμός αμφισυνεχούς δομής μέσω SD διαχωρισμού. Κατ' αναλογία, βραδύτερη ψύξη (ή/και ψύξη σε μετρίως χαμηλές θερμοκρασίες) προσφέρει συνθήκες που ευνοούν κυρίαρχο διαχωρισμό στην μετασταθή περιοχή, δηλαδή NG διαχωρισμό.

Τα συμπεράσματα στα οποία καταλήγει κανείς με βάση τα παραπάνω συνοψίζονται ως εξής :

Ι. Η διαδικασία TIPS σε θερμοκρασίες υγρού αζώτου οδηγεί στην ανάπτυξη αμφισυνεχούς δομής, ανεξάρτητα από το αν εμπλέκεται και διαδικασία υγρής αναστροφής φάσεων και ανεξάρτητα από τον χρόνο παραμονής στο υγρό άζωτο. Παράλληλα, σε όλα τα δείγματα που παρήχθησαν υπό συνθήκες του προαναφερθέντος τύπου δεν εμφανίστηκαν κοιλότητες (δάκτυλοι) στο συμπαγές επάνω τμήμα της μεμβράνης. Αυτό πιθανόν συμβαίνει λόγω του ότι το επάνω τμήμα της μεμβράνης είναι σε άμεση επαφή με το ψυκτικό μέσο ενώ ταυτόχρονα η θερμοκρασία του πειράματος είναι πολύ πιο χαμηλή από την θερμοκρασία τήξεως των δύο μικρομοριακών υγρών (της ακετόνης -94 ° C και του εξανίου -95 ° C αντίστοιχα), που πιθανόν κρυσταλλώνονται και δεν επιτρέπουν καμία τύπου κινητικότητα στις πολυμερικές αλυσίδες, με αποτέλεσμα να μην λαμβάνει χώρα κανένας διαχωρισμός υγρού-υγρού στο επάνω τμήμα.

- II. Η διαδικασία TIPS στους 40° C, οδηγεί στον σχηματισμό κοιλοτήτων ενώ η κύρια μάζα της μεμβράνης δεν εμφανίζει καμία ιδιαίτερη μικροδομή. Όταν η ψύξη σε έλαιο σιλικόνης ακολουθείται από θρόμβωση σε λουτρό μη διαλύτη, προκύπτει πορώδης δομή κυριαρχούμενη από κλειστούς πόρους, άρα οι συνθήκες είναι τέτοιες ώστε να ευνοείται είσοδος στην μετασταθή περιοχή και παραμονή σε αυτή επί χρόνο τέτοιο ώστε να λάβει χώρα NG διαχωρισμός, ενώ δεν παρατηρείται σχηματισμός μακροκοιλοτήτων.
- III. Για συστήματα που απλά παρεμβάλλεται εμβάπτιση σε έλαιο σιλικόνης σε συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος, παρατηρείται ότι το σχετικό βήμα εμβάπτισης δεν επηρεάζει εμφανώς την μορφολογία, οπότε το έλαιο σιλικόνης είναι κατάλληλο ως φυσικοχημικάαδρανές μέσο ψύξης (τουλάχιστον για το σύστημα PMMA/ακετόνη/n-εξάνιο).

#### 2.2 ΘΑΦ/ΥΑΦ ΓΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ

Τα αλειφατικά πολυαμίδια χρησιμοποιούνται ευρέως για την παρασκευή μικροπορωδών μεμβρανών λόγω της μηχανικής αντοχής αλλά και της θερμικής τους σταθερότητας. Ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες καταβυθίσεως (τις συνθήκες που επικρατούν στο λουτρό θρομβώσεως αλλά και στο αρχικό διάλυμα) είναι δυνατό να ληφθούν από πορώδεις μεμβράνες, χωρίς όμως καμία αλληλοσυνδετικότητα ανάμεσα στους πόρους, έως και μεμβράνες που δυνατό να περιέχουν διάσπαρτα ημικρυσταλλικά στοιχεία (σφαιρουλιτικά και άλλα), με το πορώδες να αντιστοιχεί στα κενά μεταξύ των τελευταίων στοιχείων [55-66]. Επιλέχθηκαν τρία διαφορετικά ευρέως διαδεδομένα πολυαμίδια (nylon), τα 6/10, 6/12 και 6/6 και μελετήθηκε η συμπεριφορά τους σε ένα εύρος θερμοκρασιών από - 90 έως 37 ° C. Παρασκευάστηκαν διαλύματα περιεκτικοτήτων της τάξης των 20% κ. β. πολυμερές σε μ-κρεσόλη, με χρήση θέρμανσης .Σε όλες τις περιπτώσεις, λεπτή στρώση διαλύματος θερμοκρασίας 25 ° C εφαπλώνεται σε υάλινο υπόστρωμα και μετά από 30 sec θρομβώνεται σε λουτρό μη-διαλύτη που σε όλα τα παρακάτω πειράματα ήταν η αιθανόλη. Το κάτω θερμοκρασιακό όριο του λουτρού αιθανόλης επιβάλλεται από το σημείο τήξεως της αιθανόλης, ενώ το αντίστοιχο άνω θερμοκρασιακό όριο καθορίζεται βάσει κριτηρίων ασφαλούς πειραματισμού (προσέγγιση του σημείου ζέσεως ευνοεί ατμόσφαιρα εύφλεκτων ατμών) αλλά και προσθέτων πρακτικών λόγων (φυσαλίδες στο λουτρό θρομβώσεως υπονομεύουν την ποιότητα της παραγομένης μεμβράνης).

ΛΟΥΤΡΟ ΘΡΟΜΒΩΣΕΩΣ	nylon 6/10	nylon 6/12	nylon 6/6
Αιθανόλη 37 ° C	N005	N010	N015
Αιθανόλη 25 ° C	N004	N009	N014
Αιθανόλη 0 ° C	N003	N008	N013
Αιθανόλη - 40 ° C	N002	N007	N012
Αιθανόλη - 90 ° C	N001	N006	N011

Πίνακας 2.2: Δεδομένα για τις πειραματικές συνθήκες που εξετάστηκαν για συνδυασμούς ΞΑΦ και ΥΑΦ (TIPS και WPI) για τα τρία διαφορετικά πολυαμίδια.

# 2.2.1 Nylon 6-10



Σχήμα 2.9: Στις μικροφωτογραφίες του σχήματος απεικονίζεται η κύρια μάζα και λεπτομέρειες της άνω στοιβάδας για τις μεμβράνες μετά από θρόμβωση σε αιθανόλη θερμοκρασίας:(ι,ιι) 0°C, (ιιι, ιν) - 40°C και (ν, νι) -90°C.

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 2.10: Στις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του σχήματος δείχνονται μικρολεπτομέρειες της κύριας μάζας και των κάτω επιφανειών των δειγμάτων.

Σε όλες τις περιπτώσεις αυτό που λαμβάνεται είναι κρυσταλλικά σφαιρίδια χωρίς κάποια ιδιαίτερη μικροδομή, ενώ ταυτόχρονα σε όλα τα δείγματα εμφανίζεται μια κατανομή μεγέθους σφαιριδίων. Συγκεκριμένα:

(α) Στο δείγμα με θρόμβωση στους 0 ° C, εμφανίζονται σφαίρες μεγέθους από 10 μm έως και 60 μm στο κάτω τμήμα της μεμβράνης

(β) Στο δείγμα με θρόμβωση στους - 40 ° C η άνω επιφάνεια εμφανίζει σφαιρίδια της τάξης των 2.7 μm, ακολουθούν σφαιρίδια διαμέτρου 5-8 μm και τέλος σφαιρίδια της τάξης των 50 μm στο κάτω τμήμα της μεμβράνης.

(γ) Στο δείγμα με θρόμβωση στους -90 ° C η επάνω επιφάνεια συνίστανται από σφαιρίδια της τάξης των 4 μm, ακολουθούν σφαιρίδια διαμέτρου 10 μm στο επάνω τμήμα και 80 μm στο κάτω τμήμα της μεμβράνης.

Σε όλα τα δείγματα επίσης εμφανίζεται μια συμπαγής ζώνη πάχους 50 μm στο κάτω τμήμα της μεμβράνης.

# 2.2.2 Nylon 6-12





Σχήμα 2.11: Στις μικροφωτογραφίες του σχήματος απεικονίζεται η κύρια μάζα και λεπτομέρειες της άνω στοιβάδας για τις μεμβράνες μετά από θρόμβωση σε αιθανόλη θερμοκρασίας:(ι,ιι) 0°C, (ιιι, ιν) -40°C και (ν, νι) -90°C.



Σχήμα 2.12: Λεπτομέρειες του δείγματος από θρόμβωση στους 0°C. Η μορφολογία της πορώδους άνω επιφάνειας (: απουσία επιδερμίδας) εμφανίζεται στο εικονίδιο (ι). Στο εικονίδιο (ιι) εμφανίζεται η δομή διατομής της μεμβράνης στο όρια άνω επιφάνειας και κύριας μάζας. Στο εικονίδιο (ιιι) εμφανίζεται λεπτομέρεια με σφαιρουλιτική ή αξιαλιτική μικροδομή στο κάτω τμήμα της κύριας μάζας της μεμβράνης.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 2.13: Λεπτομέρειες του δείγματος από θρόμβωση στους - 40 ° C. Στην μικροφωτογραφία (ι) απεικονίζονται λεπτομέρειες της αξιαλιτικής μορφολογίας που συνιστά και τον κυριότερο όγκο της κύριας μάζας της μεμβράνης, ενώ στις (ιι, ιιι) απεικονίζονται λεπτομέρειες της μικροδομής από το κάτω τμήμα της μεμβράνης, όπου φαίνεται ότι η δομή συνίσταται από σφαιρίδια ελαττούμενου μεγέθους από 2.6 μm έως και 1.7 μm και χωρίς κάποια ιδιαίτερη μικροδομή στην επιφάνειά τους.



Σχήμα 2.14: Στο εικονίδιο (ι) εμφανίζεται μικροφωτογραφία τομής της μεμβράνης από θρόμβωση στους - 90 ° C εστιασμένη στο κέντρο του δείγματος ενώ στην φωτογραφία (ιι) απεικονίζεται η κύρια μάζα της μεμβράνης στα όρια της κάτω επιφάνειας στην οποία είναι εμφανής μια συμπαγής ζώνη. Και στις δυο μικροφωτογραφίες είναι φανερή η ύπαρξη ζωνών (: εναλλαγή περιοχών πλέον συμπαγούς και πλέον πορώδους / κοκκώδους υλικού) των οποίων η μικροδομή απεικονίζεται στο εικονίδιο (ιι).

Εδώ, η πλέον ενδιαφέρουσα διαπίστωση είναι η λήψη, αναλόγως της θερμοκρασίας του λουτρού θρομβώσεως, σε άλλες περιπτώσεις σφαιρόμορφων ημικρυσταλλικών στοιχείων και σε άλλες αξιαλιτικών ημικρυσταλλικών στοιχείων, χωρίς όμως να επικρατεί ομοιομορφία στην δομή.

## 2.2.3 Nylon 6/6



Σχήμα 2.15: Στις μικροφωτογραφίες του σχήματος απεικονίζεται η κύρια μάζα και λεπτομέρειες της άνω στοιβάδας για τις μεμβράνες μετά από θρόμβωση σε αιθανόλη θερμοκρασίας:(ι, ιι) 0°C, (ιιι, ιν) -40°C και (ν, νι) -90°C.

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 2.16: Στις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του σχήματος δείχνονται μικρολεπτομέρειες της κύριας μάζας και των κάτω επιφανειών των δειγμάτων.

Τα δείγματα εμφανίζουν μικροδομή αποτελούμενη από σφαιρίδια αυξανόμενης (: συνήθως) διαμέτρου με την απόσταση από την άνω επιφάνεια, και δεν διαθέτουν επιδερμίδα όπως φαίνεται και στις μικροφωτογραφίες του σχήματος (2.15). Συγκεκριμένα το δείγμα από θρόμβωση σε αιθανόλη θερμοκρασίας 0 ° C εμφανίζει στην άνω επιφάνειά του σφαιρίδια διαμέτρου 5-6 μm,ακολουθούν σφαιρίδια διαμέτρου 6.5 μm στα επάνω στρώματα ενώ τα σφαιρίδια συνεχίζονται με μια βαθμιαία αύξηση στο μέγεθός τους. Στο δείγμα που προέκυψε με θρόμβωση στους - 40 ° C σημειώνεται ότι οι πόροι εμφανίζουν διάμετρο 2.3-3 μm στο άνω τμήμα, διάμετρο περί τα 45-50 μm στο μεσαίο τμήμα της μεμβράνης, και στο κάτω τμήμα κυμαίνονται από 25-30 μm. Το μονότονο ή μη-μονότονο της μεταβολής μεγέθους πόρων (ή σφαιρικών σωματιδίων) με την απόσταση από την επιφάνεια θα αναλυθεί στην συνέχεια. Σημειώνεται επίσης η παρουσία συμπαγούς στοιβάδας / παχιάς επιδερμίδας (πάχος ≈ 20 μm) στο κάτω μέρος της μεμβράνης, κάτι που παρατηρείται και στην περίπτωση των δειγμάτων με Nylon 6-10.

#### 2.2.4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΤΑ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΑ

Στην περίπτωση που σε ένα πολυαμιδικό σύστημα λάβει χώρα διαχωρισμός υγρού-υγρού, ενώ η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα σε ασήμαντο βαθμό (ή, τουλάχιστον, βραδυπορεί), τότε αρχικώς πυρηνώνονται σταγόνες υγρού χαμηλής συγκεντρώσεως σε πολυμερές [56]. Τα μικύλλια αυτά περιβάλλονται από μια φάση πλούσια σε πολυμερές και με την πάροδο του χρόνου μεγαλώνουν σε μέγεθος λόγω περαιτέρω ανταλλαγής διαλύτη και μη διαλύτη και λόγω ωριμάνσεως, ενώ κάποια στιγμή η διαδικασία αυξήσεως μεγέθους θα ανακοπεί, διότι η πλούσια σε πολυμερές φάση θα κρυσταλλωθεί ή θα υαλοποιηθεί και η δομή θα παγιωθεί με αποτέλεσμα πορώδη μεμβράνη. Η αρχική παγίωση της δομής με υαλοποίηση είναι ευκολότερη για χαμηλή θερμοκρασία TIPS (αφού το T<sub>g</sub> των πολαμιδίων δεν είναι κατά πολύ υψηλότερο της RT) ενώ η παγίωση δια κρυσταλλώσεως είναι εφικτή ανεξαρτήτως θερμοκρασίας στερεοποιήσεως. Ως εκ τούτου το στερεό μέρος της τελικής μεμβράνης θα περιλαμβάνει οπωσδήποτε κρυσταλλίτες πολυαμιδίων, αλλά η στιγμή σχηματισμού τους (και ο ρόλος στην διαμόρφωση της μικρομορφολογίας θα ποικίλλει κατά περίπτωση). Κάτω από ορισμένες συνθήκες καταβυθίσεως είναι επίσης δυνατό στο σύστημα ο κυρίαρχος αρχικός διαχωρισμός φάσεων να είναι διαδικασία κρυσταλλώσεως, οπότε ανάλογα με την πυκνότητα των πυρήνων κρυσταλλώσεως είναι δυνατό τα κρυσταλλικά σωματίδια να έχουν διαφορετικά μεγέθη και σχήματα, όπως σφαιρουλίτες και αξιαλίτες. Επίσης είναι δυνατόν η τελική δομή της μεμβράνης να κυριαρχείται από σφαιρικά ή σχεδόν σφαιρικά ημικρυσταλλικά σωματίδια τα οποία όμως να έχουν προκύψει με κρυστάλλωση που ανακόπτει στην διαδικασία ωριμάνσεως μίας δομής από SD διαχωρισμό υγρού-υγρού.

Στα πειράματα που παρουσιάστηκαν τα αρχικά διαλύματα πολυαμιδίου/ μ-κρεσόλης καταβυθίστηκαν συνδυάζοντας υγρή και θερμική αναστροφές φάσεων. Συνεπώς τα συστήματα υπόκεινται όχι μόνο σε βαθμίδες συγκεντρώσεως αλλά και θερμοκρασιακές βαθμίδες.

Σύμφωνα με τους Kim και Lloyd [42] ο διαχωρισμός που θα λάβει χώρα σε ένα πολυμερικό διάλυμα κατά την διάρκεια μιας διαδικασίας TIPS εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το πόσο ισχυρή είναι η αλληλεπίδραση ανάμεσα στο πολυμερές και τον διαλύτη. Εάν η αλληλεπίδραση είναι ισχυρή και τα ΣΤ πολυμερούς και διαλύτη διαφέρουν κατά πολύ, όπως στην περίπτωση πολυαμιδιών και μ-κρεσόλης, τότε το διάγραμμα φάσεων για το δυαδικό σύστημα είναι αυτό που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα και ένα τέτοιο σύστημα συχνά ευνοεί κρυστάλλωση του πολυμερούς (στα πλαίσια ισορροπίας στερεού-υγρού στο δεξιό τμήμα του διαγράμματος) εκτός και εάν ο μη-διαλύτης διεισδύει ταχέως (σε περίπτωση συνδυασμού TIPS με WPI), οπότε πρέπει να ληφθεί υπόψιν το διάγραμμα φάσεων του προκύπτοντος τριαδικού συστήματος.



Σχήμα 2.17: Διάγραμμα θερμοκρασίας- σύστασης πολυμερούς για δυαδικό σύστημα με ισχυρές αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη.

Υπό συνήθεις συνθήκες υγρής αναστροφής φάσεων αναμένεται να προκύψει μεγάλη ποικιλία μορφολογιών [55-66], όπως αυτές που εικονίζονται στο σχήμα (2.11) και αφορούν το Nylon 6-12. Είναι σύνηθες ένα κρυσταλλώσιμο πολυμερές να οδηγεί σε μορφολογίες τύπου αξιαλιτών κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες καταβυθίσεως. Τα Nylon 6-10 και Nylon 6-6, αντιθέτως φάνηκε να οδηγούν σε περισσότερο οικείες (: συγκρίσιμες με ήδη γνωστές από την βιβλιογραφία) δομές από άποψη

μορφολογίας, δεδομένου ότι ελήφθησαν, σε όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν, σφαιρίδια χωρίς κάποια μικροδομή και με κάποια διαφοροποίηση μεγέθους με την θέση. Σημειώνεται, δηλαδή μια τάση για αύξηση του μεγέθους κατά την μετάβαση από την άνω στην κάτω επιφάνεια. Σε όλες τις περιπτώσεις λαμβάνονται ηπίως έως ισχυρώς ασύμμετρες μορφολογίες, κυριαρχούμενες από συσσωματώματα σχεδόν-σφαιρικών ή συμπιεσμένων σφαιρικών πολυμερικών σωματιδίων διαμέτρου 10<sup>-</sup> - 100<sup>-</sup> μm. Τα σφαιρίδια τείνουν να είναι μεγαλύτερα με αύξηση της αποστάσεως από την άνω επιφάνεια της μεμβράνης, ενώ όπου εμφανίζουν πεπλατυσμένες διεπιφάνειες, οι τελευταίες τείνουν να είναι επίπεδες, κάτι που είναι συμβατό με διαδικασία ομογενούς πυρηνώσεως των (ημικρυσταλλικών) σφαιριδίων, αν και τα σχετικά δεδομένα είναι ανεπαρκή για διατύπωση σχετικού γενικευμένου ασφαλούς συμπεράσματος. Τα σφαιρίδια συνιστούν ίσως την πιο απλή διαμόρφωση ενός κρυσταλλιώσιμου πολυμερούς, ωστόσο η προέλευσή τους δεν οφείλεται πάντα σε έναν μηχανισμό [67-70].Ειδικά στην περίπτωση που δεν εμφανίζουν κάποια μικροδομή, όπως στην περίπτωση των παραπάνω δειγμάτων η ερμηγεία καθίσταται ακόμη πιο δύσκολη, οπότε δεν είναι εφικτή η εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων όσον αφορά τις λεπτομέρειες αναπτύξεως της στερεάς φάσεως εντός των σφαιριδίων.

Σύμφωνα με τους Lin et al [69], στην περίπτωση που το διάλυμα ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς υπόκειται σε αναστροφή φάσεων, οι κρυσταλλίτες του πολυμερούς είναι δυνατόν, εναλλακτικώς, να αναπτυχθούν σε ένα διφασικό υγρό από SD διαχωρισμό υγρού-υγρού. Ο κρυσταλλίτης αναπτυσσόμενος τροφοδοτείται με πολυμερές από την πλούσια σε πολυμερές φάση και ταυτόχρονα ο διαλύτης ανταλλάσσεται με μη διαλύτη. Η πλούσια σε πολυμερές φάση μεταπίπτει λόγω συρρικνώσεως (: συνέπεια της κρυσταλλώσεως και αποβολής μικρομοριακών συστατικών) σε συνεκτική διάταξη σφαρικών ημικρυσταλλικών σωματιδίων. Τελική καταβύθιση μικροποσοτήτων πολυμερούς από την περίπτως φάση οδηγεί στην επιφανειακή 'διακόσμηση' των σφαριδίων με μικροσωματίδια πολυμερούς που καθιστούν μη-λεία την επιφάνεια των σφαιριδίων.

Σε ότι αφορά την κατανομή μεγέθους που εμφανίζεται, οι μικρότερες διάμετροι σφαιριδίων στα ανώτερα στρώματα δυνατόν να οφείλονται στην επικράτηση, κατά την περίοδο της πυρηνώσεως των σφαιριδίων, χαμηλότερων θερμοκρασιών λόγω ισχυρότερης γειτνιάσεως των σχετικών στρωμάτων με το ψυχρό λουτρό. Χαμηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν, σύμφωνα με τους Bulte και Smolders [71], αυξημένο ρυθμό ομογενούς πυρηνώσεως, οπότε τελικά προκύπτουν περισσότερα αλλά μικρότερα σφαιρίδια. Η τάση για μέγιστο διαμέτρου σωματιδίων περί το μέσον της μεμβράνης (πλέον εμφανές στην περίπτωση του δείγματος με WPI λουτρό αιθανόλης, T = – 40 °C) δυνατόν να αποδοθεί σε μέγιστο θερμοκρασίας στο οποίο έλαβε χώρα η πυρήνωση σε κάποια ζώνη μακριά από τις δύο επιφάνειες της μεμβράνης (ψύξη λαμβάνει χώρα και από το κάτω μέρος της μεμβράνης αν και στην περίπτωση αυτή η σχετική διαδικασία ψύξεως είναι βραδύτερη αφού παρεμβάλλεται θερμομονωτικό υάλινο πλακίδιο).Τονίζεται πάντως ότι οι προαναφερθείσες τάσεις είναι δυνατόν να τροποποιηθούν, εάν η πυρήνωση σε μη-διαλύτη, αφού ο ρυθμός πυρηνώσεως εξαρτάται τόσο από την θερμοκρασίας όσο και από την συνολική σύσταση.

Η παρατηρούμενη ασυμμετρία στο υπό εξέταση σύστημα Nylon 6-10/ κρεσόλη / ψυχρή αιθανόλη, αλλά και στο σύστημα Nylon 6-6/ κρεσόλη/ ψυχρή αιθανόλη, δυνατόν να θεωρηθεί το κυριότερο πλεονέκτημα της εφαρμογής της συνδυασμένης TIPS-WPI μεθόδου, αφού ασύμμετρες δομές

## ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΘΑΦ & ΥΑΦ

επιτρέπουν τον συνδυασμό της διαχωριστικής ικανότητας στοιβάδας της άνω στοιβάδας (μικρότεροι πόροι) με αυξημένες ροές λόγω μεγαλυτέρων πόρων στην κύρια μάζα της μεμβράνης. Παρόλα αυτά, δεδομένου ότι λαμβάνονται μεμβράνες κατάλληλες για εφαρμογές μακροδιηθήσεως το όφελος από την ασυμμετρία δεν είναι εξίσου μεγάλο με αυτό των περιπτώσεων ασυμμέτρων μεμβρανών για άλλους τύπους διαχωρισμών (πχ διαχωρισμός αερίων κ.α.)

Τελικά για διαλύματα πολυαμιδίων (N6, N6/6 ή N6/12)/μ-κρεσόλης και θρομβώσεις σε αιθανόλη σε T [-90 °C, 37 ° C] ελήφθησαν μορφολογίες συγκρίσιμες με τις βιβλιογραφικά γνωστές (: κυρίως συγκροτήματα σφαιριδίων) που προκύπτουν από απλούστερες διαδικασίες, με εξαίρεση την δυνατότητα αναπτύξεως και χαρακτηριστικών ασυμμετρίας.

## 2.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΠΟΛΥΤΕΡΕΦΘΑΛΙΚΟ ΑΙΘΥΛΕΝΕΣΤΕΡΑ (ΡΕΤ)

Αν και οι μέθοδοι της ΥΑΦ και ΘΑΦ έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς για την παρασκευή πορωδών μεμβρανών για ποικιλία άμορφων και ημικρυσταλλικών πολυμερών ωστόσο ένα κομβικό τεχνολογικό πολυμερές, ο πολυτερεφθαλικός αιθυλενεστέρας (PET), έχει μελετηθεί ελάχιστα [Ulbricht], πιθανώς λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που απαιτούνται για την διαλυτοποίησή του και την κατ'επέκταση δυσκολία χειρισμού των διαλυμάτων του. Ταυτόχρονα η έρευνα που αφορά ευτηκτικές δομές από κρυσταλλώσιμα πολυμερή και κρυσταλλώσιμους διαλύτες παραμένει περιορισμένη και οι όποιες μελέτες έχουν γίνει αφορούν κυρίως ένα περιορισμένο φάσμα πολυμερών: πολυαιθυλένιο, ι-πολυπροπυλένιο, πολυαιθυλενοξείδιο και ε-καπρολακτόνη [72-77]. Επίσης οι θεωρητικές συζητήσεις για ευτηκτικά συστήματα πολυμερών είναι λίγες και σύντομες [78-80]. Παρ' όλα αυτά, τα πολυμερικά ευτηκτικά συστήματα δεν πρέπει να εκλαμβάνονται ως θεωρητικές & εργαστηριακές ιδιαιτερότητες άνευ τεχνολογικών προοπτικών. Αρκεί να αναλογιστεί κανείς ότι ένα από τα σημαντικότερα ευρήματα της τεχνολογίας πολυμερών της τελευταίας 30ετίας, οι ίνες Spectra UHMWPE πολυαιθυλενίου που εμφανίζουν αξονικό μέτρο ελαστικότητας συγκρίσιμο με του χάλυβα, βασίζονται στην αξιοποίηση ενός ευτηκτικού πολυμερικού συστήματος [76].Παρόλα αυτά τα πολυμερικά ευτηκτικά συστήματα παραμένουν στο περιθώριο της έρευνας των πολυμερών και ο μεγαλύτερος όγκος μελετών που αφορούν ευτηκτικές δομές περιορίζεται σε μεταλλικά συστήματα (ήδη τεχνολογικώς σημαντικά, στην περίπτωση του Pb-Sn συστήματος, από την αρχαιότητα), ενώ κάποια έρευνα αφορά συστήματα που περιλαμβάνουν μικρομοριακές οργανικές ενώσεις [ 81,82], καθώς και κεραμικά συστήματα [83].

Στην παρούσα ενότητα, μελετήθηκαν συνδυασμοί θερμικής και υγρής αναστροφής φάσεων για το PET με μοριακό βάρος M<sub>n</sub> = 18,000 (Aldrich) στους διαλύτες διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO), μκρεσόλη, n-μεθυλοπυρρολιδόνη (NMP) και τους, επιτρεπτούς βάσει αναμειξιμότητας, συνδυασμούς τους με τους μη-διαλύτες αιθανόλη, μεθανόλη, εξάνιο και ύδωρ. Επίσης, εξετάστηκαν ως ψυκτικά μέσα το υγρό άζωτο και το έλαιο σιλικόνης. Παρότι διερευνήθηκαν οι διάφοροι επιτρεπτοί συνδυασμοί διαλύτη/μη-διαλύτη, αρκετοί εγκαταλείφθηκαν λόγω πρακτικών προβλημάτων (βλέπε κατωτέρω) ενώ κάποιοι άλλοι διερευνήθηκαν σε περιορισμένο βαθμό γιατί δεν προέκυψαν ενδείξεις για προϊόντα ιδιαίτερου μορφολογικού ενδιαφέροντος.

Όπως γίνεται φανερό στην συνέχεια, ο μεγαλύτερος όγκος πειραμάτων αφορά το σύστημα PET/ μκρεσόλη / αιθανόλη (για ένα ευρύ φάσμα συστάσεων και θερμοκρασιών). Η επιλογή εστιάσεως αντανακλά την διαπίστωση δυνατότητας λήψεως καινοφανών και ιδιαίτερης πρακτικής σημασίας πορωδών δομών, κυρίως δια σχηματισμού προσανατολισμένων ευτηκτικών μορφολογιών. Εκτίθενται επίσης αποτελέσματα για τριαδικά συστήματα PET/μ-κρεσόλη / μη-διαλύτης X (≠ αιθανόλη), όπου X άλλοι μη-διαλύτες, ώστε, στις περιπτώσεις που η τελική μεμβράνη κυριαρχείται από τις συνέπειες του σχηματισμού ευτηκτικών δομών PET/μ-κρεσόλη, να διευκρινιστεί η ακριβής

συμβολή του μη διαλύτη (Χ ή αιθανόλη). Τα σημαντικά ευρήματα των συστημάτων PET/ μ-κρεσόλη / μη-διαλύτης εκτίθενται αναλυτικά στις επόμενες ενότητες, ελπίζεται δε να αποτελέσουν κίνητρο και για άλλες εργασίες στον λίαν ενδιαφέροντα αλλά παραμελημένο χώρο των ευτηκτικών δομών από πολυμερή.

# 2.3.1. ΔΙΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΠΟΛΥΤΕΡΕΦΘΑΛΙΚΟ ΑΙΘΥΛΕΝΕΣΤΕΡΑ

Προκειμένου να ευρεθούν οι κατάλληλοι διαλύτες για το πολυμερές έγιναν κάποιες δοκιμές με κριτήριο την παράμετρο διαλυτότητας κατά Hildebrand και τα αποτελέσματα των δοκιμών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Διαλύτης	Αποτελέσματα	
Διμέθυλοσουλφοξείδιο (DMSO)	Δυσκολία διαλυτοποιήσεως του πολυμερούς στους 88 <sup>0</sup> C και ταχεία πήξη του διαλύματος κατά την ψύξη του	
μ-κρεσόλη	Διαλυτοποίηση του πολυμερούς σε υψηλή θερμοκρασία ( κοντά στο Σ.Ζ. του διαλύτη)	
Ακετόνη & 1,4 διοξάνη	Προσπάθεια διαλυτοποιήσεως χωρίς θέρμανση <sup>1</sup> κρίθηκε ανεπιτυχής	
n-μεθυλοπυρρολιδόνη (NMP)	Διαλυτοποίηση του πολυμερούς σε υψηλή θερμοκρασία ( κοντά στο Σ.Ζ. του διαλύτη)	

<sup>1</sup>Περιορισμένες δυνατότητες λόγω χαμηλού ΣΖ των σχετικών διαλυτών Πίνακας 2.3: Χρησιμοποιούμενοι διαλύτες για τον πολυτερεφθαλικό αιθυλενεστέρα

Εκτός της ακετόνης και της διοξάνης απερρίφθη και το DMSO λόγω δυσκολίας χειρισμών των σχετικών διαλυμάτων. Σημειώνεται ότι στην βιβλιογραφία αναφέρονται και αρκετοί άλλοι διαλύτες του PET οι οποίοι δεν διερευνήθησαν είτε λόγω του ότι είναι μεικτού χαρακτήρος (κάτι που θα οδηγούσε σε ΥΑΦ σύστημα 4 συστατικών) είτε λόγω αυξημένου κόστους ή/και επικινδυνότητας.

Σε ότι αφορά την μ-κρεσόλη (διαλύτης), διερευνήθηκε ποικιλία μη-διαλυτών, προκειμένου να επιλεχθούν ΥΑΦ ζεύγη διαλύτη-μη διαλύτη και τα αποτελέσματα εμφανίζονται στον πίνακα που ακολουθεί. Σε ότι αφορά την ΝΜΡ πραγματοποιήθηκαν ενδεικτικά πειράματα κυρίως με μη-διαλύτη = απεσταγμένο ύδωρ, χωρίς όμως να ληφθούν δομές ιδιαίτερου μορφολογικού ενδιαφέροντος.

	δ -Hildebrand	Αποτελέσματα ΥΑΦ
Μη-διαλύτης	$((cal/cm^3)^{0.5})$	(RT μη-διαλύτης)
n- εξάνιο	7.27	Σχηματισμός πήγματος λόγω περιορισμένης Δ/ΜΔ αναμειξιμότητας
κυκλοεξάνιο	8.2	Σχηματισμός πήγματος λόγω περιορισμένης Δ/ΜΔ αναμειξιμότητας
Αιθανόλη (EtOH)	12.7	Μεγάλη αναμειξιμότητα Δ/ΜΔ
Μεθανόλη (MeOH)	14.5	Μεγάλη αναμειξιμότητα Δ/ΜΔ
Απεσταγμένο ύδωρ (H₂O)	23.4	Λίαν περιορισμένη αναμειξιμότητα Δ/ΜΔ
Τολουόλιο	8.9	Αδυναμία λήψεως ικανοποιητικής μεμβράνης
Χλωροφόρμιο (CHCl₃)	9.3	Αδυναμία λήψεως ικανοποιητικής μεμβράνης
Μέθυλοαιθυλοκετόνη	9.3	Μεγάλη αναμειξιμότητα Δ/ΜΔ
Τετραϋδροφουράνιο	9.6	Μεγάλη αναμειξιμότητα Δ/ΜΔ
Διμεθυλοφορμαμίδιο	12.2	Μεγάλη αναμειξιμότητα Δ/ΜΔ

Πίνακας 2.4: Δοκιμές αναμειξιμότητας της μ-κρεσόλης με άλλα μικρομοριακά υγρά (υποψήφιοι μηδιαλύτες)

# 2.3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΡΕΤ / μ-ΚΡΕΣΟΛΗ/ ΑΙΘΑΝΟΛΗ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ

Κωδικός δείγματος	Συνθἡκες- θερμοκρασία (º C)
X063	37
X050	25
X062	0
X053	-40
X061	-90

Πίνακας 2.5: Δοκιμές για το σύστημα 20% κ.β.ΡΕΤ/κρεσόλη σε διαφορετικές θερμοκρασίες



Στο σχήμα 2.18 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές τομές μεμβρανών που προέκυψαν από διαλύματα συγκεντρώσεως 20% κ. β ΡΕΤ σε μ-κρεσόλη, αρχικής θερμοκρασίας 65 ° C μετά από θρόμβωση σε λουτρά αιθανόλης διαφορετικών θερμοκρασιών στο εύρος 37 °C έως -90 °C. Η χρήση λουτρών αρχικής θερμοκρασίας μεγαλύτερης των 0 °C, οδήγησε σε μεμβράνες συμμετρικές και κοκκώδεις ( με κόκκους διαμέτρου της τάξης των 1-2 μm), χωρίς επιδερμίδα. Δεδομένου ότι η συγκεκριμένη μορφολογία απαντάται συχνά σε μεμβράνες και άλλων ημικρυσταλλικών πολυμερών (οπότε και έχει ήδη μελετηθεί εκτενώς [69,70] και ερμηνευτεί ικανοποιητικώς), η ανάλυση της συγκεκριμένης ενότητας για τέτοιου τύπου μορφολογίες θα είναι περιορισμένη.







Για τα λουτρά θερμοκρασιών T  $\leq$  0  $^{\circ}$  C, λαμβάνονται μεμβράνες με επιδερμίδα και σχετικά απότομη διαστρωμάτωση στοιβάδων με απόλυτα κανονική ευτηκτική δομή. Η χαρακτηριστική διάσταση της ευτηκτικής δομής έχει ως κάτω όριο το 1μm (ίσως και μικρότερο) ενώ μπορεί να εμφανιστεί και χαρακτηριστική διάσταση > 10µm. Н χαρακτηριστική διάσταση εξαρτάται κυρίως από τον βαθμό υπέρψυξης όπως αναλύεται παρακάτω. Σε μεμβράνες που εμφανίζουν περισσότερες από δύο στοιβάδες τέτοιου τύπου, όπως συμβαίνει στα δείγματα iv) και v) που προέκυψαν από θρόμβωση στους - 40 και -90 ° C αντίστοιχα, υπάρχει διαφορά στην χαρακτηριστική διάσταση των επιμέρους στοιβάδων ενώ κατά μήκος μιας ζώνης επικρατεί ομοιομορφία. 0 σχηματισμός ευτηκτικών δομών είναι δυνατός σε θερμοκρασίες χαμηλότερης της ευτηκτικής θερμοκρασίας. Η τελευταία για το σύστημα ΡΕΤ /μ-κρεσόλης εμπίπτει στην περιοχή από -10 ° C έως 11 ° C (= ΣΤ καθαρού διαλύτη), με πλέον πιθανή μία θερμοκρασία στην γειτονία των 0 ° C. Αυτό το οποίο εν τέλει λαμβάνεται είναι ευτηκτικές δομές Jμ απόλυτη κατευθυντικότητα, που πιθανόν στο ως προς σύστημα μελέτη οφείλονται στις θερμοκρασιακές βαθμίδες που εμφανίζονται σε διεύθυνση κάθετη ως προς την επιφάνεια της στρώσεως διαλύματος στα πρώιμα στάδια της διαδικασίας θρομβώσεως.

Σχήμα 2.18: Στις μικροφωτογραφίες του σχήματος παρατίθενται ενδεικτικές φωτογραφίες της κύριας μάζας μεμβρανών που προέκυψαν από το υπό εξέταση σύστημα, μετά από θρόμβωση σε καθαρή αιθανόλη και θερμοκρασίες από 37, 25, 0, - 40 και -90 °C αντίστοιχα.

## 2.3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΡΕΤ/μ-ΚΡΕΣΟΛΗ/ ΑΙΘΑΝΟΛΗ ΣΤΟΥΣ - 40 ° C

Κωδικός δείγματος	Συνθἡκες- θερμοκρασία °C
X078	Προσθήκη τασιενεργού περιεκτικότητας 1% κ.β στο λουτρό θρομβώσεως
X085	Χρήση υποστρώματος φύλλου αργιλίου αντί πλακιδίου υάλου
X081	Επιλεκτική είσοδος του μη διαλύτη στα επάνω στρώματα του διαλύματος, με χρήση μακροπορώδους μεμβράνης ΡΕ
X082	Επιλεκτική είσοδος του μη διαλύτη μόνο στα κάτω στρώματα του διαλύματος, με χρήση μακροπορώδους μεμβράνης ΡΕ
X086	Κατακόρυφη θρόμβωση του πολυμερικού διαλύματος

Πίνακας 2.6: Διαφορετικές συνθήκες πειραμάτων στους- 40 ° C



Στη περίπτωση που το λουτρό θρομβώσεως περιέχει ποσότητα τασιενεργού (αιθανόλη με 1% κ.β. διαλύματος εμπορικού τασιενεργού (= υγρό απορρυπαντικό), το δείγμα εμφανίζει ευτηκτική δομή για περίπου 20-25 μm ενώ ακολουθεί κοκκώδης δομή με διάμετρο σφαιριδίων περί τα 5 μm. Αυτή η παρατήρηση είναι συμβατή με την ιδέα ότι η πρώτη ευτηκτική ζώνη σχηματίζεται σχεδόν άμεσα, οπότε επηρεάζεται ελάχιστα από την παρουσία άλλων συστατικών. Ωστόσο η παρουσία της αμφιφιλικής ουσίας επηρεάζει την μορφολογία του κύριου όγκου της μεμβράνης, είτε γιατί τροποποιεί τον τρόπο κρυσταλλώσεως του συστήματος πολυμερούς-διαλύτη, είτε γιατί μειώνει τον ρυθμό με τον οποίο κρυσταλλώνεται το σύστημα, επιτρέποντας στο τρίτο συστατικό να αναμειχθεί αρκετά γρήγορα, οπότε να λάβει χώρα μια διαδικασία τυπική υγρής αναστροφής φάσεων τριών συστατικών.

(11)

## ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΘΑΦ & ΥΑΦ



Σχήμα 2.19: Στις μικροφωτογραφίες του σχήματος απεικονίζονται (ι) το δείγμα με χρήση τασιενεργού στο λουτρό θρομβώσεως, (ιι),(ιιι) προϊόν εφαρμογής μικροπορώδους μεμβράνης PE με αποτέλεσμα την παρεμποδισμένη έξοδο του διαλύτη, (ιν) αλλεπάλληλες ευτηκτικές στοιβάδες που προέκυψαν από την κατακόρυφη θρόμβωση του δείγματος,(ν),(νι) τομή και κάτω επιφάνεια του δείγματος που εφαπλώθηκε σε υπόστρωμα αργιλίου.

Μια επιπλέον παράμετρος που ελέγχθηκε ήταν το κατά πόσο ο ελαττωμένος ρυθμός ανταλλαγής διαλύτη και μη-διαλύτη θα επηρεάσει το τελικώς λαμβανόμενο αποτέλεσμα. Για την επίτευξη του παραπάνω σκοπού χρησιμοποιήθηκε μακροπορώδης μεμβράνη PE( Celgard, με μέγεθος πόρων της τάξης των 0.18 μm) η οποία απετέλεσε την βάση της στρώσεως του πολυμερικού διαλύματος και επέτρεπε την επιλεκτική είσοδο αιθανόλης (= μη-διαλύτης) στο πολυμερικό διάλυμα, ενώ δεν επέτρεπε την έξοδο διαλύτη (: τουλάχιστον στην αρχική, άνευ μη-διαλύτη, εκδοχή του). Με κατάλληλη διάταξη η θρόμβωση επετράπη με διείσδυση του θρομβωτικού υγρού μόνον από το κάτω μέρος του πολυμερικού διαλύματος.

Στην περίπτωση αυτή οι θερμοκρασιακές βαθμίδες στο άνω τμήμα της μεμβράνης είναι διαφορετικές σε σχέση με το κάτω τμήμα, ενώ ο ρυθμός με τον οποίο ανταλλάσσεται ο διαλύτης με τον μη διαλύτη είναι πολύ πιο αργός σε σχέση με τον ρυθμό ανταλλαγής υπό συνήθεις συνθήκες πειράματος. Όπως φαίνεται στα εικονίδια ΙΙ) και ΙΙΙ) λαμβάνεται ευτηκτική δομή με μέτρια κατευθυντικότητα και περιορισμένη μεσοσκοπική τάξη. Περαιτέρω η χαρακτηριστική ευτηκτική διάσταση είναι περίπου 0.8 μm και παραμένει σχεδόν σταθερή σε όλη την μάζα της μεμβράνης, ενώ είναι 2 ή 3 τάξεις μικρότερη εκείνης που παρατηρείται στο άνω τμήμα μεμβρανών που προκύπτουν όταν δεν υπάρχει κανένα

εμπόδιο στην ανταλλαγή των δύο υγρών. Οι δομές που λαμβάνονται είναι μορφολογικά συναφείς αυτών που προκύπτουν κατά την θρόμβωση του δείγματος δια ψύξεως σε έλαιο σιλικόνης στους – 40 ° C. (σχήμα 2.18). Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της δομής (ΙΙ) είναι ότι εμφανίζει ογκώδεις σφαιρουλίτες (διαμέτρου τουλάχιστο 200 μm), ενώ στην δομή (ΙΙΙ) είναι φανερή η ύπαρξη δύο συμπαγών στρώσεων πάχους 50-100 μm, στο επάνω και κάτω τμήμα της μεμβράνης.

Η κατακόρυφη (: έναντι της συνήθους οριζόντιας) θρόμβωση του δείγματος δεν αλλοιώνει τα βασικά χαρακτηριστικά που εμφανίζονται κατά την θρόμβωση σε λουτρό αιθανόλης θερμοκρασίας - 40 ° C. Σχηματίζονται και σε αυτή την περίπτωση εναλλασσόμενες ζώνες συμπαγούς και ευτηκτικής δομής, χωρίς οι βαθμίδες πυκνότητας που αναπτύσσονται κατά την εξέλιξη του πειράματος, να επηρεάζουν ριζικά το τελικά λαμβανόμενο αποτέλεσμα. Μια παρατηρούμενη διαφορά ωστόσο είναι ότι εμφανίζεται μεγαλύτερος αριθμός διαστρωμάτωσης σε σχέση με την απλή εκδοχή πειράματος δεδομένου ότι λόγω βαρύτητας αναπτύσσονται τάσεις που πιθανόν αναγκάζουν μια στοιβάδα να διαχωριστεί σε δύο μικρότερου πάχους αλλά ίδιας μικροδομής. Ακόμη είναι φανερό από την σχετική μικροφωτογραφία (2.19-ιν), ότι τα κατώτερα στρώματα της μεμβράνης είναι αυτά που έχουν υποστεί την μεγαλύτερη παραμόρφωση σε σχέση με τα ανώτερα στρώματα, προφανώς γιατί έχουν σχηματιστεί από ποσότητα πολυμερικού διαλύματος που ήταν σε άμεση επαφή με την μονωτική ύαλο, οπότε ευρέθησαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες και άρα εμφάνιζαν χαμηλότερο ιξώδες από τα υπόλοιπα τμήματα της μεμβράνης, με αποτέλεσμα να παραμορφωθούν περισσότερο από τις διατμητικές τάσεις λόγω βαρυτικού πεδίου. Η χρήση υποστρώματος φύλλου αργιλίου αντί πλακιδίου υάλου οδηγεί σε ευτηκτική δομή, όχι όμως υψηλής κατευθυντικότητας, πιθανώς λόγω ανταγωνιστικότητας (όσον αφορά την κατεύθυνση αναπτύξεως) από τους ευτηκτικούς σφαιρουλιτικούς σχηματισμούς που πυρηνώνονται στην κάτω επιφάνεια (= επιφάνεια φύλλου αργιλίου).

# 2.3.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΡΕΤ/μ-ΚΡΕΣΟΛΗ ΣΤΟΥΣ - 40 ° C ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΜΙΚΡΟΜΟΡΙΑΚΑ ΥΓΡΑ

Κωδικός δείγματος	Συνθήκες- θερμοκρασία °C	Παρἁμετρος διαλυτότητας δ
X054	μεθανόλη -40 ° C	14.5
X053	αιθανόλη -40°C	12.7
X087	ακετόνη -40 ° C	9.71
X084	n-εξάνιο -40 ° C	7.27

Πίνακας 2.7: Διαφορετικά μικρομοριακά υγρά στους- 40 ° C

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



(I)





(111)

Σχήμα 2.20: (I) Τομή κύριας μάζας μετά από ψύξη στους - 40 ° C σε λουτρό μεθανόλης, (II) τομή κύριας μάζας μετά από ψύξη στους - 40 ° C σε λουτρό ακετόνης,(III) τομή κύριας μάζας μετά από ψύξη στους - 40 ° C σε λουτρό εξανίου Από τα πειράματα που παρουσιάστηκαν στην ενότητα 2.3.3 προέκυψε ότι η θρόμβωση στην θερμοκρασία των - 40 °C, παρουσίασε το μεγαλύτερο μορφολογικό ενδιαφέρον και για αυτό κρίθηκε σκόπιμο το δυαδικό σύστημα πολυμερούς-διαλύτη να δοκιμαστεί και σε άλλα λουτρά μη διαλυτών πέραν της αιθανόλης. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν ΜΔ λουτρά ακετόνης και εξανίου. μεθανόλης, Στην περίπτωση που ως τρίτο συστατικό (ΜΔ) χρησιμοποιήθηκε η μεθανόλη, η βασική διαφορά εστιάζεται στο ότι η «συμπαγής» ζώνη συνίσταται από πόρους της τάξης του 1 μm, ενώ η διαφορά ανάμεσα στο δείγμα που προέκυψε από θρόμβωση σε αιθανόλη και εκείνου σε ακετόνη, είναι ότι στο δεύτερο η πρώτη ευτηκτική ζώνη απουσιάζει. Στο δείγμα αυτό όπως φαίνεται και στο εικονίδιο (ΙΙ) του η κύρια μάζα της μεμβράνης σχήματος συνίσταται από μια συμπαγή ζώνη, ενώ ακολουθεί μια ευτηκτική δομή με χαρακτηριστική διάσταση 6 μm. Οι βασικές διαφορές που εμφανίζονται ανάμεσα στα δείγματα δυνατόν να αποδοθούν κατά βάση στους διαφορετικούς συντελεστές διαχύσεως των διαφορετικών μη διαλυτών και τις προκύπτουσες συνέπειες όσον αφορά τις διαδικασίες ανταλλαγής των δυο μικρομοριακών υγρών(διαλύτη-μη διαλύτη) κατά τον σχηματισμό της μεμβράνης. Ωστόσο αξίζει να σημειωθεί ότι τα γενικά χαρακτηριστικά (διαστρωματωμένες ευτηκτικές δομές) είναι σχεδόν παρόμοια, γεγονός συμβατό με την ιδέα ότι οι παράλληλοι πόροι που σχηματίζονται οφείλονται απώτερα στο σχηματιζόμενο ευτηκτικό των δύο συστατικών (πολυμερέςδιαλύτη) για διαφόρους (κατά περιοχή) βαθμούς υποψύξεως.

# 2.3.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ - 40 ° C ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΑΡΧΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ

Κωδικός δείγματος	Συνθήκες- θερμοκρασία °C
X080	10% w/w αρχικό διάλυμα και χρήση αιθανόλης στους -40°C ως θρομβωτικό μέσο.
X068	15% w/w αρχικό διάλυμα και χρήση αιθανόλης στους -40°C ως θρομβωτικό μέσο.
X064	25% w/w αρχικό διάλυμα και χρήση αιθανόλης στους -40 ° C ως θρομβωτικό μέσο.

Πίνακας 2.8: Διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις στους- 40 ° C



Σχήμα 2.21: (I) Κύρια μάζα δείγματος περιεκτικότητας 10% κ.β σε PET (II) κύρια μάζα δείγματος περιεκτικότητας 15% κ.β σε PET, (III), (IV) οι μικροφωτογραφίες απεικονίζουν την κύρια μάζα του

δείγματος περιεκτικότητας 25% κ.β. σε ΡΕΤ που συνίσταται από δυο διαφορετικές στρώσεις, μια ανώτερη ευτηκτικών χαρακτηριστικών και μια κατώτερη μεγαλύτερη κοκκόμορφη, Όπως γίνεται φανερό από το εικονίδιο (ιν), η κάτω (κοκκόμορφη) στοιβάδα (της οποίας το ανώτερο τμήμα εμφανίζεται στο κάτω τρίτο του εικονιδίου (ιιι) δυνατόν να αποσπαστεί ευκόλως, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα σχηματισμού δύο ανεξαρτήτων μεμβρανών διαφορετικής μορφολογίας.

Διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης 20% κ. β. σε πολυμερές χρησιμοποιήθηκαν στον μεγαλύτερο όγκο πειραμάτων και διερευνήθηκαν για ποικιλία συνθηκών. Μια παράμετρος που κρίθηκε απαραίτητο να διερευνηθεί στο σημείο αυτό ήταν το κατά πόσο η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος επηρεάζει τις προκύπτουσες μορφολογίες, δεδομένου όπως φαίνεται και στο ενδεικτικό διάγραμμα φάσεων που ακολουθεί, η αρχική σύσταση και ο βαθμός υπερψύξεως του δείγματος είναι καθοριστικοί παράγοντες για τους περαιτέρω διαχωρισμούς που θα λάβουν χώρα. Προκειμένου να ελεγχθεί η επίδραση της συγκεντρώσεως παρασκευάστηκαν διαλύματα αρχικών συστάσεων από 5- 25% κ. β., ενώ σε ότι αφορά τις πειραματικές συνθήκες, επιλέχθηκε η θερμοκρασία των - 40 ° C για την διεξαγωγή των πειραμάτων, δεδομένου ότι ήταν η θερμοκρασία που οδήγησε στις περισσότερο ενδιαφέρουσες δομές από τεχνολογικής απόψεως.

Από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν δεν ήταν εφικτή η παρασκευή μεμβράνης από διάλυμα αρχικής συγκεντρώσεως 5% κ. β. διότι το διάλυμα ήταν αρκετά λεπτόρρευστο και παρουσίασε δυσκολίες χειρισμού του. Στις μικροφωτογραφίες του σχήματος 2.21, η δομή της μεμβράνης συστάσεως 15% κ. β. φαίνεται μηχανικά ευάλωτη. Αυτό πιθανώς οφείλεται κυρίως στο ότι η μεγάλη χαρακτηριστική ευτηκτική διάσταση σε συνδυασμό με το υψηλό πορώδες διευκολύνει την μερική παραμόρφωση της δομής κατά το βήμα της ξηράνσεως. Διάλυμα αρχικής συστάσεως 25% κ. β ΡΕΤ ουσιαστικά οδηγεί σε ψαθυρό, κατά την οριζόντια κατεύθυνση, υμένιο το οποίο λόγω μεγάλης ανομοιομορφίας στην μικροδομή του «διασπάται» σε δυο επιμέρους μεμβράνες εντελώς διαφορετικές στην μικροδομή του. Όπως καταφαίνεται και στα εικονίδια (ιιι) και (ιν) η αρχική ψαθυρή μεμβράνη εκ του 25% διαλύματος δυνατόν να χωριστεί ευχερώς σε δύο στιβαρές μεμβράνες διαφορετικής μορφολογίας. Η ανώτερη μεμβράνη φέρει επιδερμίδα (δηλ. είναι ασύμμετρη), χαρακτηρίζεται από υψηλό πορώδες (ενδεικτικώς, ε = 0.80-0.90) και κυλινδρικούς πόρους, ενώ σημειώνεται και η παρουσία μίας δεύτερης συμπαγούς στοιβάδας τυπικού πάχους 10-30 μm. Μέτρηση περατότητας μεθανίου στους 35 ° C δίνει 47.563 Barrer. για την επάνω στοιβάδα. Η κατώτερη μεμβράνη είναι συμμετρική, κοκκόμορφη με μέσο πορώδες (ενδεικτικώς, ε = 0.5-0.65) και δαιδαλώδεις πόρους.

Από την μεταξύ τους σύγκριση, προκύπτει ότι σε όλες τις συστάσεις που δοκιμάστηκαν η ανώτερη ευτηκτική ζώνη έχει πάχος από 7 έως 30 μm, ενώ η συμπαγής ζώνη που ακολουθεί έχει πάχος περίπου 8μm για συστάσεις από 10-15 % κ. β. PET, 22μm για αρχική σύσταση 20 % κ. β. PET και 32 μm για σύσταση 25 κ. β. % PET. Το πάχος της πρώτης ευτηκτικής ζώνης είναι συγκρίσιμο με εκείνο της πρώτης συμπαγούς ζώνης, ωστόσο είναι πιθανό να εμφανιστούν και αποκλίσεις που μπορεί να οφείλονται σε διαφορές θερμοκρασίας του διαλύματος την στιγμή της θρόμβωσης, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται μια τάση για αύξηση του πάχους και των δύο αυτών ζωνών καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση σε πολυμερές. Την συμπαγή ζώνη ακολουθεί μια ζώνη ευτηκτικής δομής που στην περίπτωση του δείγματος συγκεντρώσεως 10% κ. β. χαρακτηρίζεται από χαρακτηριστική διάσταση 2-

5 μm, χωρίς όμως καμία κατευθυντικότητα, πιθανόν λόγω κατάρρευσης της δομής, ενώ ανάλογα συμπεράσματα προκύπτουν κατά την παρατήρηση του δείγματος συγκεντρώσεως 15% κ. β. Επιπλέον, στην περίπτωση των δειγμάτων συγκεντρώσεως από 10-20 %κ. β PET, η ευτηκτική ζώνη ακολουθείται από ακόμη μια συμπαγή ζώνη, ενώ το δείγμα συστάσεως 25% κ. β. εμφανίζεται διαφορετικό, αφού αντί μιας συμπαγούς ζώνης ακολουθεί μια κοκκώδης ζώνη μεγάλου πάχους. Στην τελευταία περίπτωση πιθανόν το σύστημα βρίσκεται σε σύσταση αρκετά μακριά από την ευτηκτική και η μορφολογία που έχει προκύψει οφείλεται σε κάποιο διαχωρισμό τύπου υγρού-υγρού.

# 2.3.6 ΘΡΟΜΒΩΣΕΙΣ ΣΕ ΕΛΑΙΟ ΣΙΛΙΚΟΝΗΣ ΣΤΟΥΣ - 40 ° C

Κωδικός δείγματος	Συνθήκες- θερμοκρασία ° C
X052	Έλαιο σιλικόνης
X070	Έλαιο σιλικόνης και ακολούθως αιθανόλη
X055	Έλαιο σιλικόνης σε διάλυμα που περιέχει και ποσότητα μη διαλύτη

Πίνακας 2.9: Χρήση ελαίου σιλικόνης στους- 40 ° C



#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 2.22: (ι-ιν) Μικροφωτογραφίες δείγματος από θρόμβωση σε έλαιο σιλικόνης στους - 40 ° C, (ν) θρόμβωση πρώτα σε έλαιο σιλικόνης και ακολούθως σε αιθανόλη στους - 40 ° C, (νι) θρόμβωση σε έλαιο σιλικόνης στους - 40 ° C, με το αρχικό διάλυμα να περιέχει ποσότητα μη διαλύτη.

Τόσο η θρόμβωση σε καθαρή αιθανόλη που παρουσιάστηκε σε προηγούμενη ενότητα όσο και η θρόμβωση σε έλαιο σιλικόνης στην θερμοκρασία των - 40 ° C οδηγούν σε ευτηκτικές δομές. Ωστόσο η δομή που προκύπτει από βύθιση σε έλαιο είναι λιγότερο κανονική /καλά-ορισμένη (εικονίδιο ι) σε σχέση με εκείνη που προκύπτει από την χρήση αιθανόλης. Περιπλοκή σε ότι αφορά τις ερμηνείες δημιουργεί η εμφάνιση τεράστιων σφαιρουλιτών (εικονίδιο ιιι) ακτίνας μεγαλύτερης από 100 μm. Οι σφαιρουλίτες αυτοί πιθανώς σχηματίζονται κατά την διάρκεια ψύξης του συστήματος σε θερμοκρασίες ευρισκόμενες ανάμεσα στην ευτηκτική και την γραμμή ισορροπίας υγρού-υγρού. Ο τρόπος αναπτύξεως των σφαιρουλιτών υποχρεώνει το σύστημα σε μια ακτινική διάταξη της ευτηκτικής δομής (εικονίδιο ιι).

Ταυτόχρονα το δείγμα από θρόμβωση σε έλαιο σιλικόνης στους - 40 °C εμφανίζει συμμετρική δομή χωρίς επιδερμίδα, με το τελευταίο χαρακτηριστικό δυνατόν να οφείλεται στην απουσία επαφής με κάποιον μη διαλύτη δυνάμενο να εισδύσει μαζικώς στο ιξώδες πολυμερικό διάλυμα. Μάλιστα, ένας λόγος που γενικά το έλαιο σιλικόνης έχει επιλεχθεί σε όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν σε αυτό το κεφάλαιο είναι ότι λόγω μεγέθους των μορίων του δεν είναι δυνατό να εισχωρήσει στο πολυμερικό διάλυμα και ο ρόλος του περιορίζεται σε ένα απλό ψυκτικό μέσο. Παρατηρείται ακόμη ότι η χαρακτηριστική διάσταση της ευτηκτικής δομής είναι αρκετά μικρότερη από εκείνη που προκύπτει μετά από θρόμβωση σε αιθανόλη, δεδομένου ότι οι ρυθμοί ανάπτυξης της ευτηκτικής δομής δυνατόν να επηρεαστούν ακόμη από την παρουσία μικροποσοτήτων καταλλήλων άλλων συστατικών, ιδίως κάποιων με τασιενεργή δράση αλλά και, γενικότερα, ουσιών που είναι δυνατόν να συγκεντρωθούν στις διεπιφάνειες αναπτυσσόμενου διφασικού συστήματος. Η παρουσία μικρών συσσωματωμάτων από ακαθαρσίες λόγου χάρη θα επηρεάσει την επιφανειακή ενέργεια στην διεπιφάνεια πολυμερούςδιαλύτη, με αποτέλεσμα να επηρεαστεί εντόνως η χαρακτηριστική διάσταση ή και ο ευρύτερος τύπος (πχ εναλλασσόμενα πλακίδια, ράβδοι, σφαίρες κλπ) ευτηκτικής δομής. Η δομή εμφανίζεται πλέον οξεία (: με λιγότερο διάχυτο περίγραμμα στερεών περιοχών) όταν την θρόμβωση δια ψύξεως σε έλαιο σιλικόνης στους - 40 ° C για 5 min ακολουθήσει εμβάπτιση / θρόμβωση σε αιθανόλη ίδιας θερμοκρασίας όπως φαίνεται στο εικονίδιο (ν) του σχήματος. Στην περίπτωση που το προς

θρόμβωση διάλυμα περιέχει και ποσότητα μη διαλύτη, συγκεκριμένα διάλυμα συγκέντρωσης 13% κ.β. σε αιθανόλη, η ευτηκτική δομή εξαφανίζεται πλήρως (εικονίδιο νι) και αντί αυτής εμφανίζονται συσσωματώματα σφαιριδίων διαμέτρου της τάξης των 2μm. Εδώ είναι πιθανό ότι το εξ αρχής παρόν τρίτο συστατικό παρεμποδίζει τον σχηματισμό ευτηκτικού, το οποίο στις λοιπές περιπτώσεις είναι κυρίως αποτέλεσμα της ψύξεως του δισυστατικού συστήματος (PET/μ-κρεσόλη), παρότι το τρίτο συστατικό έχει ουσιαστικές μορφολογικές συνέπειες (πχ ευνοείται η κατευθυντικότητα των πόρων σε μεγάλη κλίμακα).

# 2.3.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΒΑΣΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ

Όπως προαναφέρθηκε, οι βιβλιογραφικές μελέτες σχηματισμού ευτηκτικών δομών αφορούν κυρίως μεταλλικά συστήματα, ενώ περαιτέρω στα βιβλιογραφικά συστήματα δεν εμπλέκεται διάχυση (ταυτοχρόνως με την ψύξη) τρίτου συστατικού (συνδυασμός ΘΑΦ και ΥΑΦ). Τα σχετικά έχουν ως συνέπεια ποικιλία μορφολογικών ιδιαιτεροτήτων χωρίς βιβλιογραφικά ανάλογα.

Για τον σχηματισμό ευτηκτικών δομών είναι απαραίτητο όπως το αρχικά μονοφασικό διάλυμα ημικρυσταλλικού πολυμερούς - διαλύτη (εδώ το σύστημα ΡΕΤ μ-κρεσόλη) καταστεί κορεσμένο και ως προς τα δύο συστατικά. Στην περίπτωση της ευτηκτικής στερεοποιήσεως, οι δύο νέες φάσεις α και β (αντίστοιχα φάσεις πολυμερούς και διαλύτη) αναπτύσσονται ταυτόχρονα και συνεργατικά, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια χωρικώς εναλλασσόμενη διφασική δομή (εκ φύλλων ή ράβδων) με ένα χαρακτηριστικό μήκος κύματος λ. Η δημιουργία της εναλλασσόμενης δομής των δύο φάσεων έχει σαν επακόλουθο τον σχηματισμό μιας νέας επιφάνειας, της διεπιφάνειας α/β, η οποία χαρακτηρίζεται από μια αντίστοιχη διεπιφανειακή ενέργεια γαβ. Προκειμένου να διατεθεί επιπλέον κινούσα δύναμη ώστε να δημιουργηθεί νέα επιφάνεια είναι απαραίτητη μια υπέρψυξη ΔΤ της διεπιφάνειας κάτω από την θερμοκρασία ισορροπίας Τ<sub>F</sub> (όπου Τ<sub>F</sub> η ευτηκτική θερμοκρασία του δισυστατικού συστήματος). Καθώς η φάση α στερεοποιείται, απορρίπτει συστατικό Β στην δεύτερη φάση. Το συστατικό Β διαχέεται από την φάση α προς την β, ενώ αντίστοιχα το συστατικό Α διαχέεται μέσω του υγρού από την φάση β προς την α. Η διεύθυνση της διαχύσεως είναι, κατά μέσον όρο, κάθετη στην κατεύθυνση μετατοπίσεως της διεπιφάνειας των δύο φάσεων, η δε ταχύτητα στερεοποιήσεως R εξαρτάται από το πόσο γρήγορα συντελείται η διάχυση, γεγονός που με την σειρά του εξαρτάται από το μήκος κύματος λ. Δομές με μικρά μήκη κύματος αναπτύσσονται γρηγορότερα γιατί εμπλέκονται μικρότερες αποστάσεις διαχύσεως.

Εάν η αρχική σύσταση είναι αρκετά διαφορετική από την ευτηκτική, τότε είναι πιθανό κατά την ψύξη του διαλύματος να κρυσταλλωθεί το ένα συστατικό και εν συνεχεία να ακολουθήσει η ευτηκτική αντίδραση, ενώ αν η σύσταση είναι κοντά στην ευτηκτική, μπορεί μια απότομη ψύξη να οδηγήσει το σύστημα σε ανάπτυξη ευτηκτικής δομής. Είναι λογικό ότι στην περίπτωση εμπλοκής μακρομοριακών συστατικών (πολυμερή), όπως στο υπό μελέτην συστήματα ΡΕΤ/μ-κρεσόλη (/μη διαλύτης), το σύστημα να καθίσταται αρκετά πιο περίπλοκο. Για παράδειγμα το ένα εκ των δύο βασικών συστατικών (το πολυμερές) μετέχει στην ευτηκτική δομή μερικώς-μόνον κρυσταλλούμενο, ενώ,

περαιτέρω, στα πειράματά μας γενικώς εμπλέκεται ένα τρίτο συστατικό (μη-διαλύτης), το οποίο άλλοτε οξύνει και άλλοτε καταστρέφει την ευτηκτική μορφολογία.

Ακολουθεί νέα, ομαδοποιημένη, περιγραφή και ερμηνεία των σχετικών με ΥΑΦ-ΘΑΦ πορώδεις ΡΕΤ μεμβράνες ευρημάτων μας. Περιλαμβάνονται πρόσθετα πειραματικά ευρήματα, ενώ η ομαδοποίηση γίνεται ανά τύπο δομικού χαρακτηριστικού.

#### Ι. Υπαρξη επιδερμίδας και επιφάνειες μεμβρανών

Παρατηρήθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις που εμπλέκεται τρίτο συστατικό και ταυτόχρονα λαμβάνεται ευτηκτική δομή προκύπτουν μεμβράνες με επιδερμίδα, δηλαδή τα προϊόντα είναι ασύμμετρα και προσφέρονται για διαχωρισμούς πλέον απαιτητικούς της μακροδιηθήσεως. Τα του σχηματισμού επιδερμίδας σε υμένια αναστροφής φάσεων παραμένουν ασαφή στην βιβλιογραφία, παρότι η σχετική έρευνα καλύπτει τουλάχιστον 4 δεκαετίες. Οι σχετικές βιβλιογραφικές συζητήσεις εστιάζονται στην συμπεριφορά της επιφάνειας του αρχικού ιξώδους διαλύματος, όπως αυτή μεταπίπτει σε διεπιφάνεια δύο υγρών (μη-ιξώδες λουτρό θρομβώσεως / ιξώδες πολυμερικό διάλυμα) [12,39]. Πειραματικά διαπιστώνεται ότι ΥΑΦ πορείες ευνοούν σχηματισμό επιδερμίδας (έστω και ατελούς) με κύρια εξαίρεση περιπτώσεις λήψεως κοκκωδών μορφολογιών. Επίσης απλές ΘΑΦ πορείες (οπότε δεν εμπλέκεται εξωτερικό λουτρό θρομβώσεως) ευνοούν μορφολογίες άνευ επιδερμίδας. Βάσει της παρούσας εργασίας συμπληρώνεται ότι ΘΑΦ-ΥΑΦ πορείες με αποτέλεσμα ευτηκτικές δομές ευνοούν τον σχηματισμό επιδερμίδας. Οι δομές που παράγονται με ψύξη σε έλαιο σιλικόνης ουσιαστικώς είναι ΘΑΦ πορείες άνευ ΥΑΦ συνιστώσας (αφού η σιλικόνη δεν διεισδύει τουλάχιστον σε μεγάλες ποσότητες στην μάζα του πολυμερικού διαλύματος) οπότε η τάση για απουσία επιδερμίδας στην σχετική υποομάδα πειραμάτων δυνατόν αν θεωρηθεί σε αρμονία με την γενική τάση της περιπτώσεως απλών ΘΑΦ πορειών.

Ένα συχνό γνώρισμα των επιφανειών σε κάποιες από τις ΘΑΦ-ΥΑΦ μεμβράνες της παρούσας έρευνας, ήσαν σφαιρουλιτικής γεωμετρίας στοιχεία μεγάλων διαστάσεων (διαμέτρου ως και 200 μm). Χαρακτηριστικό ήταν το δείγμα που προέκυψε αντικαθιστώντας το υάλινο υπόστρωμα, με αντίστοιχο αργιλίου. Πρέπει πάντως να τονιστεί ότι σφαιρουλιτικές γεωμετρίες δεν εγγυώνται παρά την ακτινική ανάπτυξη δομικών στοιχείων, αλλά δεν δικαιολογείται γενικευμένη σύγκριση με την περίπτωση συνήθων πολυμερικών σφαιρουλιτών λαμβανομένων κατά την κρυστάλλωση πολυμερών από τήγμα ή πυκνό διάλυμα, αφού στην παρούσα περίπτωση συχνώς οι σφαιρουλιτικοί βραχίονες εμφανίζουν ευτηκτική μικροδομή. Περαιτέρω, σφαιρουλίτες με το κέντρο τους στην επιφάνεια ορισμένων υποστρωμάτων (πχ μεταλλικά υποστρώματα) συνιστούν παράδειγμα ετερογενούς πυρηνώσεως σε κατάλληλη ευρεία επιφάνεια ενώ σφαιρουλίτες με το κέντρο τους στην κύρια μάζα της μεμβράνης οφείλονται είτε σε ομογενή πυρήνωση, είτε σε ετερογενή αλλά με πυρήνες σωματίδια διάσπαρτα στην κύρια μάζα του πολυμερικού υγρού. Σε οποιαδήποτε περίπτωση, σημειώνεται ότι η ανάπτυξη υπερδομών σφαιρουλιτικής γεωμετρίας δρα ανταγωνιστικά προς την κατευθυνόμενη (καθέτως προς την επιφάνεια της μεμβράνης) ανάπτυξη των ευτηκτικών χαρακτηριστικών.

#### ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΘΑΦ & ΥΑΦ

Τέλος ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό επιφανειών ορισμένων μεμβρανών ήταν η εμφάνιση καλώς σχηματισμένων μονοκρυστάλλων. Το χαρακτηριστικό αυτό παρατηρήθηκε τόσο σε μεμβράνες με επιδερμίδα όσο και σε μεμβράνες άνευ επιδερμίδας. Οι μονοκρύσταλλοι πρέπει να αποδοθούν σε εξάνθηση ολιγομερών (διμερή έως πενταμερή) του PET, Ο σχηματισμός τέτοιων μονοκρυστάλλων σε επιφάνειες PET είναι γνωστός βιβλιογραφικά [84]. Περαιτέρω διαπιστώνεται ότι οι μονοκρύσταλλοι της επιφανείας των μεμβρανών μας είναι δυνατόν να απομακρυνθούν δια εκπλύσεως με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (διαλύτης για τα ολιγομερή του PET, ενώ μη διαλύτης για το υψιπολυμερές), όπως φαίνεται στο παρατιθέμενο σχήμα (2.23).



Σχήμα 2.23:(ι, ιι, ιιι) Εμφάνιση μονοκρυστάλλων ΡΕΤ στην πάνω επιφάνεια μεμβράνης άνευ επιδερμίδας. (ιν, ν) Αποτύπωμα μονοκρυστάλλων στην επιφάνεια μεμβράνης μετά επιδερμίδας. Ο μονοκρύσταλλος απεμακρύνθη κατόπιν κατεργασίας της επιφάνειας με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ενώ είναι αξιοσημείωτη η ύπαρξη επιδερμίδας στην βάση του αποτυπώματος. Από την τελευταία παρατήρηση συνάγεται ότι οι μονοκρύσταλλοι του μονομερούς ή ολιγομερούς δεν υπονομεύουν την ακεραιότητα, άρα και την διαχωριστική ικανότητα, της επιδερμίδας.

## II. Συμπαγείς στοιβάδες,αρχικά πάχη δειγμάτων και λεπτομέρειες άκρων

Η εμφάνιση συμπαγών στοιβάδων σε μεμβράνες αναστροφής φάσεων οδηγεί σε ερμηνευτικές δυσκολίες για δύο γενικούς λόγους: (α) οι βασικές διαδικασίες στερεοποιήσεως στηρίζονται σε διαχωρισμούς φάσεων (από τους οποίους αναμένεται η δημιουργία μορφολογιών με κυμαινόμενη πυκνότητα), (β) η απουσία εμφανούς μικροδομής περιορίζει την δυνατότητα αναγνωρίσεως μηχανισμού σχηματισμού βάσει γεωμετρικών / μικρομορφολογικών αποτυπωμάτων (πχ σχήμα περιγραμμάτων μικροπεριοχών/πόρων). Στις ενότητες που παρουσιάστηκαν προηγουμένως

λαμβάνονται συμπαγείς ή σχεδόν συμπαγείς στρώσεις σε δείγματα που παρασκευάστηκαν κάτω από διαφορετικές συνθήκες αφήνοντας πιο πιθανό το ενδεχόμενο να έχουν προκύψει μέσω περισσοτέρων του ενός μηχανισμούς. Πιθανοί λόγοι εμφανίσεως μιας συμπαγούς στοιβάδας υπό συνθήκες αναστροφής φάσεων είναι οι εξής:

(ι) Μία συμπαγής ζώνη δυνατόν να είναι το αποτέλεσμα της καταβύθισης του πολυμερούς ξεκινώντας από μια σύσταση πολυμερικού διαλύματος διάφορη της ευτηκτικής και μιας υπέρψυξης του διαλύματος που δεν ευνοεί ανάπτυξη ευτηκτικής δομής.

(II)Το διμερές σύστημα πολυμερούς- διαλύτη είναι δυνατόν να εισέρχεται στην μετασταθή αψίδα αναμειξιμότητας που κείτεται κάτω από την ευτηκτική σύσταση, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα φάσεων του σχήματος (2.28) και να συμβαίνει είτε ένας νέος διαχωρισμός φάσεων ρευστού-ρευστού με πυρήνωση και ανάπτυξη της πλούσιας σε πολυμερές φάσης, είτε η ωρίμανση μιας ήδη υπάρχουσας αμφισυνεχούς δομής, οπότε εν τέλει να λαμβάνεται μια σχεδόν συμπαγής στρώση.

(III)Συμπαγής ή σχεδόν συμπαγής στρώση είναι δυνατόν να προκύψει και από την ουσιαστική αλληλεπίδραση των τριών συστατικών (πολυμερές-διαλύτης-μη διαλύτης), ενώ τα (I) και (II) εστιάζονται σε πιθανές εξηγήσεις που εμπλέκουν κατά βάση δύο συστατικά (πολυμερές-διαλύτης). Συγκεκριμένα, είναι δυνατόν μια ενδιάμεση συμπαγής στοιβάδα να αποτελεί ένα είδος «εσωτερικής» επιδερμίδας, δηλαδή να προκύπτει όπως οι επιφανειακές επιδερμίδες WPI μεμβρανών, οπότε οι αιτίες σχηματισμού της θα πρέπει αν εστιαστούν στο πως αλληλεπιδρά το πολυμερικό σύστημα με τον μη διαλύτη. Τέλος, η υπό συζήτηση στρώση δυνατόν είναι το αποτέλεσμα της συσσωμάτωσης ημίρρευστων σφαιρικών σωματιδίων (αντίστοιχα με εκείνα τα οποία στερεοποιούμενα παρατηρούνται στην μικροδομή μεμβρανών που λαμβάνονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες).



Σχήμα 2.24 α: Στο εικονίδιο (ι) του σχήματος παρουσιάζεται η «συμπαγής» στοιβάδα που παρεμβάλλεται ανάμεσα στην πρώτη και δεύτερη ευτηκτική ζώνη του δείγματος συστάσεως 20%κ.β. μετά από θρόμβωση σε αιθανόλη θερμοκρασίας - 40 ° C. Στην μεγέθυνση του εικονιδίου (ιι) διακρίνονται κόκκοι (διάμετρος: ≈ 500 Å) και περιστασιακά ανοίγματα συγκρίσιμου ή μεγαλυτέρου μεγέθους (: δυνατόν να πρόκεται είτε για γνήσιους πόρους είτε για χαρακτηριστικά που προέκυψαν με αποκόλληση κάποιων σφαιριδιίων κατά την παρασκευή της τομής)

## ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΘΑΦ & ΥΑΦ

Σε ότι αφορά το κρίσιμο ή όχι της τιμής του πάχους του αρχικού διαλύματος για την εμφάνιση ή όχι ευτηκτικής δομής, το καταλληλότερο δείγμα για προσφορά σχετικών πληροφοριών φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (2.25). Στο σχήμα εικονίζονται μικροφωτογραφίες κύριας μάζας ενός δείγματος στο οποίο το πάχος διαλύματος δεν ήταν παντού εξαρχής το ίδιο, αλλά οι συνθήκες θρομβώσεως είναι ταυτόσημες. Από τις παρατιθέμενες και πρόσθετες μικροφωτογραφίες προκύπτει ότι η πρώτη συμπαγής ζώνη (στην πραγματικότητα πρόκειται για μια κοκκώδη μάζα με μέγεθος κόκκων της τάξης των 500 Å), είναι παρούσα όσο είναι παρούσα και η πρώτη ευτηκτική ζώνη. Κατά την μείωση του πάχους του διαλύματος η δεύτερη ευτηκτική ζώνη (: η πρώτη ευτηκτική ζώνη κάτω από την συμπαγή ζώνη) μειώνεται σταδιακά, έως ότου να εξαφανιστεί εντελώς, ενώ την ίδια στιγμή το πάχος της συμπαγούς ζώνης μένει σχεδόν ανεπηρέαστο. Καθώς το πάχος της μεμβράνης ελαττώνεται περαιτέρω τόσο η πρώτη ευτηκτική ζώνη όσο και η συμπαγής ζώνη παρουσιάζουν μια αντίστοιχη μείωση, ενώ ταυτόχρονα η ευτηκτική ζώνη εμφανίζει μια κλίση, η οποία όμως δυνατόν να επιβάλλεται μηχανικώς από τη επιδερμίδα που εμφανίζεται έως και την άκρη του δείγματος και προσφύεται στο υάλινο υπόστρωμα. Τα αντίστοιχα συμπεράσματα από την μέτρηση των σχετικών παχών συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα (2.10). Είναι πολύ πιθανό η πρώτη ευτηκτική και η πρώτη συμπαγής ζώνη να οφείλουν την ύπαρξή τους σε διαφορετικές διαδικασίες διαχωρισμού φάσεων παρόλο που ακολουθούν μια ανάλογη συμπεριφορά. Η σχεδόν-σταθερή σχετική τους αναλογία δυνατόν να συνιστά απώτερα απλή αντανάκλαση της ισχύος του κανόνα του μοχλού στο αντίστοιχο διάγραμμα φάσεων.



Σχήμα 2.25: Μεμβράνη από διάλυμα συστάσεως 20% κ.β .ΡΕΤ και θρόμβωση σε αιθανόλη στους - 40 ° C. Στις μικροφωτογραφίες (σε διάφορες μεγεθύνσεις) απεικονίζεται η κύρια μάζα κατά σειρά ελαττωμένου πάχους. Στο κάτω μέρος των μικροφωτογραφιών φαίνεται και το υάλινο υπόστρωμα (πχ αντιστοιχεί στο κάτω τέταρτο της μικροφωτογραφίας ιν).

	E1Z (µm)	Σ1Ζ (μm)	E2Z (µm)
1	12-13	22	*
2	12-13	22	0
3	9.5± 1.5	18	0
4	7±1	15	0
5	≥4	11	0

Πίνακας 2.10: Μετρήσεις παχών για τις τρεις διαφορετικές ζώνες βάσει μικροφωτογραφιών Ε1Ζ= πρώτη ευτηκτική ζώνη, Σ1Ζ= πρώτη συμπαγής ζώνη, Ε2Ζ = δεύτερη ευτηκτική ζώνη.



Σχήμα 2.26: Μικροφωτογραφίες από θρόμβωση σε αιθανόλη στους (ι)-40 και (ιι)-90°C, αντίστοιχα διαλυμάτων 20% κ. β., λεπτών στρώσεων διαλυμάτων.

Στην μικροφωτογραφία (ι) του σχήματος (2.26) απεικονίζεται η γωνία δείγματος του βασικού συστήματος που προέκυψε από θρόμβωση σε λουτρό θερμοκρασίας -40 °C. Οι ζώνες A1 και A3 είναι σχεδόν πανομοιότυπες, ενώ η A2 φαίνεται προϊόν συγκλίσεως των ζωνών A1 και A3. Η ζώνη A4 δημιουργεί την εντύπωση προϊόντος αλληλεπίδρασης των δύο ευτηκτικών ζωνών που έχουν αναπτυχθεί κάθετα στις ζώνες A1 και A3 αντίστοιχα. Η γενίκευση της τελευταίας ερμηνείας δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για την στήριξη της ιδέα ότι και οι οριζόντιες συμπαγείς στοιβάδες προκύπτουν από 'καταστροφική' αλληλεπίδραση δύο ευτηκτικών στοιβάδων. Ωστόσο τα πειράματα που έχουν παρουσιαστεί σε προηγούμενες ενότητες ενισχύουν περισσότερο την άποψη ότι η εμφάνιση μιας συμπαγούς ζώνης απλά συνοδεύει μια ευτηκτική δομή, οπότε η στοιβάδα A4 πιθανώς συνιστά απλή προέκταση της στοιβάδας A2. Περαιτέρω, στην μικροφωτογραφία (ιι) του σχήματος απεικονίζεται η γωνία δείγματος που προέκυψε όμως από θρόμβωση σε λουτρό θερμοκρασίας -90 °C.Οι ευτηκτικές ζώνες αναπτύσσονται κάθετα ως προς τις επιφάνειες των δειγμάτων, ωστόσο την στιγμή της συνάντησής τους κάθε ζώνη φαίνεται να μην επηρεάζεται σε σχέση με την άλλη, ενώ ταυτόχρονα

ενισχύεται το επιχείρημα που διατυπώθηκε προηγουμένως, ότι δηλαδή η αλληλεπίδρασή τους δεν συνεπάγεται τον σχηματισμό κάποιας συμπαγούς ζώνης (τουλάχιστον, συμπαγούς ζώνης σημαντικού, > 1-5 μm, πάχους). Σε ένθετη μικροφωτογραφία της (ιι) δίνεται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση η επιδερμίδα της μεμβράνης, από όπου και είναι φανερό ότι εμφανίζονται μακροδάκτυλοι (εδώ συμπιεσμένοι σε σχήμα τύπου πιονιού), φαινόμενο αντίστοιχο με αυτό που εμφανίζεται στις συνήθεις μεμβράνες WPI, λόγω της αλληλεπίδρασης τριών συστατικών.

#### III. Ευτηκτικά χαρακτηριστικά

Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι η ψύξη ενός οποιουδήποτε ευτηκτικού πολυμερικού συστήματος κάτω από την θερμοκρασία T<sub>E</sub> δεν οδηγεί στην γενική περίπτωση σε *οργανωμένη* ευτηκτική δομή [77] και συνιστά ιδιαιτερότητα και επιτυχία της παρούσας έρευνας ο σχηματισμός ευτηκτικών δομών οργανωμένων σε μεγάλες αποστάσεις. Η, συχνά, σχεδόν-απόλυτη κατευθυντικότητα που εμφανίζουν οι δομές του συστήματος PET- μ-κρεσόλης συνιστούν ίσως το πιο ενδιαφέρον εύρημα της συγκεκριμένης ομάδας πειραμάτων και για αυτό το λόγο ακολουθεί μια εκτενής συζήτηση για τον τρόπο σχηματισμού τους αλλά και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους, όπως η χαρακτηριστική διάσταση (πλάτος, μήκος κύματος) και η μικροδομή τους.

Η εμφάνιση κατευθυντικότητας προϋποθέτει την ύπαρξη χωρικώς προσανατολισμένων θερμοκρασιακών βαθμίδων κατά την διάρκεια σχηματισμού των ευτηκτικών δομών. Στις περιπτώσεις που παρουσιάστηκαν προηγουμένως μια στρώση διαλύματος αρχικής θερμοκρασίας περίπου 65 ° C μετά από εφάπλωση κυρίως σε υάλινο υπόστρωμα βυθιζόταν σε κάποιο λουτρό χαμηλότερης θερμοκρασίας. Εκ των πραγμάτων το άνω τμήμα του διαλύματος στα πρώτα στάδια βύθισής του στο λουτρό θρομβώσεως ευρισκόταν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το κάτω τμήμα που βρίσκονταν σε επαφή με το μονωτικό (: υάλινο) υπόστρωμα. Αν κανείς παραβλέψει την πολυπλοκότητα που μπορεί να επιφέρουν στην ανάλυση διαδικασίες συναγωγής που λαμβάνουν χώρα και εστιάσει στο ότι οι συντελεστές θερμικής διαχύσεως είναι πολύ μεγαλύτεροι από τους συντελεστές διαχύσεως μάζας, μπορεί να καταλήξει στο συμπέρασμα ότι τα περισσότερα δομικά χαρακτηριστικά που εμφανίζονται στις συγκεκριμένες μεμβράνες οφείλονται στην ψύξη του δυαδικού συστήματος πολυμερούς- διαλύτη, αφού το τρίτο συστατικό (μη διαλύτης) δεν θα έχει προλάβει να αλληλεπιδράσει με το πολυμερικό διάλυμα. Είναι όμως δυνατό η μορφολογία της μεμβράνης να καθορίζεται από διαχωρισμούς τύπου υγρού-υγρού σε περίπτωση που η κινητική των υπόλοιπων διαδικασιών (ευτηκτική κρυστάλλωση) είναι σχετικά αργή (ή αδύνατη, όπως για TIPS σε T > 10 °C). Στην περίπτωση ευτηκτικών συστημάτων δύο μετάλλων ή δυο μικρομοριακών οργανικών υγρών η μορφολογία της ευτηκτικής δομής χαρακτηρίζεται κυρίως από εναλλασσόμενα φύλλα των δύο

φάσεων, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις η φάση με το μικρότερο ποσοστό σχηματίζεται με την μορφή ράβδων ή και νιφάδων, σφαιριδίων κ.α.[85-89]. Αντιθέτως, στις περιπτώσεις που παρουσιάστηκαν (και αφορούν πολυμερικό σύστημα), οι ράβδοι (σχήμα 2.27) (των οποίων αποτυπώματα συνιστούν οι

τελικοί πόροι) οφείλονται στον διαλύτη που αντιστοιχεί στο μείζον, σε όρους κλάσματος όγκου, συστατικό του πολυμερικού διαλύματος. Για την κατανόηση της συγκεκριμένης αναστροφής ρόλων πρέπει να ληφθεί υπόψιν ο διαφορετικός χαρακτήρας (: μικρομοριακός έναντι μακρομοριακού χαρακτήρα) των δύο συστατικών. Κατά την διάρκεια της ευτηκτικής στερεοποιήσεως δημιουργείται μια διεπιφάνεια μεταξύ υγρού και στερεών, ακολουθεί δε συνεργιστική διάχυση των δύο συστατικών, ώστε να σχηματιστούν μια φάση πλούσια σε πολυμερές και μια πλούσια σε διαλύτη. Η διεπιφάνεια μεταξύ υγρού και δύο στερεών είναι πρακτικά διδιάστατη, η δε τοπολογία στις δύο διαστάσεις (: διεπιφάνεια, πλευρά στερεοποιήσεως) επιτρέπει το συνεχές μόνον σε μία από τις δύο σχηματιζόμενες φάσεις. Στην περίπτωση δύο μικρομοριακών συστατικών συνεχή φάση σχηματίζει το μείζον, σε όρους κλάσματος όγκου, συστατικό. Όμως στην περίπτωσή μας, τον ρόλο της συνεχούς φάσεως αναλαμβάνει, παρότι μικρότερη σε όρους κλάσματος όγκου, η πυκνή πολυμερική φάση, αφού την συνέχειά της επιβάλλει η αλληλεμπλοκή των πολυμερικών αλυσίδων. Το τριδιάστατο τελικό αποτέλεσμα είναι συνέπεια της χωρικής επαναλήψεως της προαναφερθείσας καταστάσεως που επιβάλλεται τοπολογικά στις δύο διαστάσεις (= διεπιφάνεια υγρού-διφασικού στερεού). Προκειμένου πάντως να ληφθεί μια ευτηκτική δομή όπου η φάση του πολυμερούς θα λειτουργεί σαν σκελετός, θα πρέπει το αρχικό πολυμερικό διάλυμά μας να είναι συγκέντρωσης τουλάχιστο 10% κ. β., κάτι επίσης ερμηνεύσιμο βάσει της προηγούμενης εξηγήσεως αφού για αισθητά μικρότερες συγκεντρώσεις δεν διασφαλίζεται υψηλός βαθμός αλληλεμπλοκής των αλυσίδων.

Τελικώς, στις τρεις διαστάσεις αυτό που λαμβάνεται αρχικώς είναι ένας (ημι-)κρυσταλλικός πολυμερικός σκελετός που συγκρατεί μια διάταξη ράβδων κρυσταλλωμένου διαλύτη (σχήμα 2.26).



Σχήμα 2.27: (ι)Κυλινδρικοί πόροι απόρροια της κρυσταλλώσεως του μη διαλύτη, (ιι)πάνω επιφάνεια στην οποία είναι φανερή η μικροδομή στο εσωτερικό της μεμβράνης.

Όσον αφορά το πλάτος της ευτηκτικής δομής, η θερμοδυναμική καθορίζει, για κάθε υπόψυξη, ένα ελάχιστο μήκος κύματος για την ευτηκτική δομή. Όπως γίνεται κατανοητό και από το σχήμα (2.28) που απεικονίζει διμερές διάγραμμα μ-κρεσόλης /PET με ευτηκτικό σημείο, η μορφολογία που θα προκύψει εξαρτάται από την αρχική σύσταση του διαλύματος, αλλά και τον βαθμό υπέρψυξης. Έχει συζητηθεί στην προηγούμενη παράγραφο ότι διαλύματα χαμηλών συγκεντρώσεων σε πολυμερές δεν είναι ικανά να δώσουν ευτηκτικές δομές, οπότε η συζήτηση που ακολουθεί αφορά κυρίως υπερευτηκτικές συστάσεις. Ανάλογα με τον βαθμό υπέρψυξης είναι δυνατό, εάν αυτός είναι σχετικά
#### ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΘΑΦ & ΥΑΦ

μικρός, να σχηματιστεί πρώτα κάποια φάση πολυμερούς (πχ δια κρυσταλλώσεως μεταξύ των γραμμών solidus και liquidus) και το υπόλοιπο, εμπλουτισμένο σε διαλύτη υγρό, να μετασχηματιστεί λόγω ευτηκτικής αντιδράσεως σε διάταξη δύο φάσεων μιας πλούσιας σε πολυμερές και μιας πλούσιας σε διαλύτη. Είναι επίσης κατανοητό ότι όσο το διάλυμα εμφανίζει θερμοκρασιακές βαθμίδες είναι δυνατό ένα τμήμα του να σχηματίζει ευτηκτική δομή και ένα άλλο να σχηματίζει δομή κυριαρχούμενη από διαφορετικού τύπου διαχωρισμό φάσεων.

Υφίσταται επίσης η δυνατότητα όταν ο βαθμός υπέρψυξης είναι μεγάλος το σύστημα να δώσει σχεδόν αποκλειστικά ευτηκτικές δομές ακόμη και για αρχικές συστάσεις που απέχουν αρκετά από την ευτηκτική, αφού το κατάλληλο σχετικό παράθυρο συστάσεων διευρύνεται με τον βαθμό υπέρψυξης και αντιστοιχεί, τουλάχιστον προσεγγιστικά, στις συστάσεις που ορίζονται από προέκταση των γραμμών liquidus κάτω του ευτηκτικού σημείου.



Σχήμα 2.28: Ποιοτικό διμερές διάγραμμα φάσεων κρεσόλης- ΡΕΤ με ευτηκτική σύσταση. Εικονίζεται και πιθανώς εντοπιζόμενη κάτω της ευτηκτικής θερμοκρασίας μετασταθής αψίδα αναμειξιμότητας. Υποδεικνύεται και η δυνατότητα ενός αρχικού διαχωρισμού στερεού-υγρού σε T > T<sub>E</sub> και η περαιτέρω δυνατότητα διαχωρισμού υγρού-υγρού (είτε NG, για βέλος συστάσεως που καταλήγει σε μετασταθή περιοχή της αψίδας αναμειξιμότητας).

Ο διαχωρισμός υγρού-υγρού θα είναι ανταγωνιστικός του ευτηκτικού διαχωρισμού.

Για την κατανόηση των παρατηρουμένων ευτηκτικών μηκών κύματος (τυπικά 0.5±0.1 μm έως 5 μm) θα υιοθετήσουμε την βιβλιογραφική πρόταση ότι το μήκος κύματος είναι διπλάσιο του θερμοδυναμικά επιτρεπτού για κάθε υπέρψυξη [90]. Το θερμοδυναμικά επιτρεπτό μήκος κύματος είναι αντιστρόφως ανάλογο του βαθμού υπερψύξεως, και οι βαθμοί υπερψύξεως δυνατόν να εκτιμηθούν υποθέτοντας T<sub>E</sub> = 0-2 °C. Η T<sub>E</sub> έχει εκτιμηθεί εμμέσως: πρέπει να είναι χαμηλότερη του ΣΤ της μ-κρεσόλης (=10 °C) και ελαφρά υψηλότερη της πρώτης των θερμοκρασιών ψύξεως που οδηγεί σε ίχνη ευτηκτικής δομής. Τα πρώτα ίχνη ευτηκτικής δομής παρατηρούνται για ψύξη στους 0°C. Αυτό που *δεν* πρέπει να υποτεθεί, όπως γίνεται φανερό στην συνέχεια, είναι ότι η υπέρψυξη στην οποία σχηματίζονται τα ευτηκτικά χαρακτηριστικά είναι σε κάθε περίπτωση ίση με |Τ<sub>λουτρού</sub>-Τ<sub>E</sub>|.

Η εμφάνιση πολύ διαφορετικών ευτηκτικών μηκών κύματος στην ίδια μεμβράνη πρέπει να αποδοθεί σε πολύ διαφορετικούς βαθμούς υπερψύξεως κατά την στιγμή σχηματισμού της κάθε στοιβάδας. Τα σχετικά υποδεικνύουν ότι τα ευτηκτικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών μας σχηματίζονται εξαιρετικώς

## ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΘΑΦ & ΥΑΦ

ταχέως, πριν καταστεί εφικτή η ομογενοποίηση της θερμοκρασίας της στρώσεως (άρα και πολύ πριν διεισδύσουν σημαντικές ποσότητες μη-διαλύτη, τουλάχιστον με διάχυση μάζας). Αξιοσημείωτη είναι και η παρατηρούμενη τάση για κβάντωση των παρατηρουμένων ευτηκτικών μηκών. Η κβάντωση δυνατόν να ερμηνευτεί ως εξής:Αρχικώς αναπτύσσεται ένα μήκος κύματος το οποίο διατηρείται έως ότου απαγορευτεί θερμοδυναμικώς, δηλ. έως ότου η αναπτυσσόμενη δομή συναντήσει περιοχή διαλύματος χαρακτηριζόμενη από βαθμό υπερψύξεως ίσο με το ήμισυ αυτού που επικρατούσε στο σημείο εκκινήσεως. Στο σημείο αυτό η δομή καθίσταται θερμοδυναμικά ασταθής και υιοθετείται νέο μήκος κύματος το οποίο είναι διπλάσιο του προηγουμένου. Το νέο μήκος κύματος θα μείνει σταθερό έως το σημείο του διαλύματος που η τοπική υπέρψυξη υποδιπλασιαστεί εκ νέου κ.ο.κ. Στην πραγματικότητα, η κατάσταση δυνατόν να περιπλέκεται λόγω ανταγωνιστικών διαδικασιών διαχωρισμού φάσεων και παρουσίας τρίτων συστατικών, έστω και σε μικροποσότητες. Τα προηγούμενα επηρεάζουν τιμές ποσοτήτων που εμπλέκονται στο καθορισμό του μήκους κύματος και οι οποίες είναι δυνατόν να εκληφθούν ως αυστηρά σταθερές μόνον για σταθερή σύσταση του διαθέσιμου υγρού για σχηματισμό ευτηκτικής δομής. Στην πράξη, στις μελετηθείσες μεμβράνες παρατηρείται αλλαγή μήκους κύματος, η οποία για διαδοχικές στοιβάδες αντιστοιχεί σε συντελεστές οι οποίοι όντως είναι γενικώς της τάξεως του 2. Σε λίγες περιπτώσεις που η διαδοχή μηκών κύματος φαίνεται λιγότερο κβαντωμένη, αυτό δυνατόν να οφείλεται σε πολύ μεγάλες βαθμίδες θερμοκρασίας (με αποτέλεσμα απαίτηση για αλλαγή μήκους κύματος για αποστάσεις συγκρίσιμες με το μήκος κύματος) ή/και συμβολή από την αυτοσυμπίεση του δείγματος σε κατεύθυνση κάθετη με την επιφάνεια, με αποτέλεσμα κυματισμούς λόγω αστάθειας Euler (Euler instability / buckling). Σε περιπτώσεις που μεταξύ ευτηκτικών στοιβάδων παρεμβάλλονται συμπαγείς στοιβάδες, οι ευτηκτικές στοιβάδες είναι δυνατόν να αναπτύσσονται ανεξαρτήτως (: μεταξύ τους), οπότε και ο περιγραφείς μηχανισμός δεν επιβάλλει κάποια σχέση μεταξύ των αντιστοίχων μηκών κύματος.

Εν συνόψει, η προαναφερθείσα ερμηνεία (: σταθερό μήκος κύματος, έως του σημείου θερμοδυναμικής ασταθείας, οπότε το μήκος κύματος διπλασιάζεται), καλύπτει ικανοποιητικά τον μηχανισμό της κβαντώσεως του μήκους κύματος της ευτηκτικής δομής, παρά την εξαιρετική περιπλοκότητα των πραγματικών φαινομένων, λόγω ποικιλίας εμπλεκομένων παραμέτρων. Ποιοτική επαλήθευση της προαναφερθείσας ερμηνείας συνιστά και η παρατήρηση του μικρότερου μήκους κύματος ακριβώς μετά την επιφανειακή επιδερμίδα, εκεί δηλαδή που αρχικά η υπέρψυξη είναι μεγαλύτερη, αφού το διάλυμα είναι, πρακτικά, σε άμεση επαφή με το ψυχρό λουτρό. Τέλος, σύγκριση των μηκών κύματος που λαμβάνονται για διάφορες εξωτερικά-εφαρμοσθείσες υπερψύξεις (: υπερψύξεις που φθάνουν τους ~ 90 °C), υποδεικνύει ότι οι λαμβανόμενες ευτηκτικές δομές κατά βάσιν σχηματίζονται όσο το ρευστό ευρίσκεται σε σχετικώς χαμηλή υπόψυξη. Για παράδειγμα, παρόλο που σε κάποιες περιπτώσεις το λουτρό επιτρέπει τελική υπέρψυξη ~ 40 ή 90 °C, από τα παρατηρούμενα μήκη κύματος συνάγεται ότι οι ευτηκτικές δομές σχηματίστηκαν ενώ το ψυχόμενο πολυμερικό διάλυμα ευρίσκετο ακόμη σε θερμοκρασίες που αντιστοιχούν σε υπέρψυξη τυπικά της τάξεως των 3 - 25±5 °C.

170

#### ΙΥ.Ο ρόλος του μη διαλύτη και του ψυκτικού μέσου

Από τα ανωτέρω καθίσταται φανερό ότι είτε χρησιμοποιείται ως ψυκτικό μέσο ένα μικρομοριακό υγρό το οποίο μπορεί να εισχωρήσει μαζικώς στο πολυμερικό διάλυμα, όπως για παράδειγμα η αιθανόλη ή η μεθανόλη, είτε χρησιμοποιηθεί ως ψυκτικό μέσο έλαιο σιλικόνης το οποίο δεν έχει την δυνατότητα μαζικής διείσδυσης, λαμβάνονται ευτηκτικές δομές. Τα σχετικά δεν σημαίνουν ότι η αιθανόλη (ή ο όποιος άλλος μικρομοριακός μη-διαλύτης) λειτουργούν απλώς ως ψυκτικό μέσο. Εντούτοις τα διαφορετικού χαρακτήρα λουτρά (διεισδύον μικρομοριακό ή μη-διεισδύον μακρομοριακό) οδηγούν σε δομές που παρουσιάζουν μορφολογικές διαφορές κρίσιμες για την διαχωριστική λειτουργία της τελικής μεμβράνης. Συγκεκριμένα:

(ι) Κατευθυντικότητα πορώδους δομής. Όταν χρησιμοποιείται λουτρό αιθανόλης (= ο κύριος μη διαλύτης της παρούσας έρευνας), η ευτηκτική δομή εμφανίζεται με την μορφή ράβδων που αναπτύσσονται σε κατεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια της μεμβράνης. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται έλαιο σιλικόνης η ευτηκτική δομή αναπτύσσεται σχεδόν ακτινικά, με αφετηρία ένα ή λίγα κέντρα τα οποία δυνατόν να εντοπίζονται σε οποιαδήποτε θέση στην μάζα της μεμβράνης. Η εμφάνιση ευτηκτικών δομών στην περίπτωση χρήσης ελαίου συνιστά επίσης ισχυρό επιχείρημα αντίθετο στην πρόταση ότι οι παρατηρούμενοι επιμήκεις πόροι είναι απλά μακροδάκτυλοι, με τους οποίους πράγματι είναι εφικτή μία φαινομενολογική σύγκριση μορφολογίας.

Περαιτέρω όταν χρησιμοποιείται έλαιο σιλικόνης ως ψυκτικό μέσο η ευτηκτική δομή δεν είναι τόσο οργανωμένη έστω και σε τοπική κλίμακα πιθανώς διότι η τοπική κατεύθυνση αναπτύξεως είναι διάφορη της κατευθύνσεως των θερμοκρασιακών βαθμίδων. Ως εκ τούτων ο μικρομοριακός μη διαλύτης παρότι παρών στο μέτωπο ευτηκτικής αναπτύξεως αρχικά σε μικροποσότητες ευνοεί την πυρήνωση ευτηκτικών δομών αρχικά στην επιφάνεια (και όχι σε τυχαίο σημείο, όπως στην περίπτωση ψύξεως σε σιλικόνη) και επιβάλλει την ανάπτυξη της ευτηκτικής δομής στην κατεύθυνση που ευνοούν και οι θερμοκρασιακές βαθμίδες. Είναι η 'συνεργασία' αυτή των ΘΑΦ και ΥΑΦ διαδικασιών που επιτρέπει την ανάπτυξη ευτηκτικών δομών αρχικά στηνξη ευτηκτικών δομών αρχικά στη μαρίδες.

(II) Μια δεύτερη βασική διαφορά των δειγμάτων είναι ότι στην περίπτωση που χρησιμοποιείται η αιθανόλη (ως ψυκτικό+ θρομωτικό), οι μεμβράνες εμφανίζεται να έχουν επιδερμίδες όπως ακριβώς θα προέκυπτε και στην περίπτωση μιας τυπικής υγρής αναστροφής φάσεως τριών συστατικών. Αντί αυτού στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε έλαιο σιλικόνης οι επιφάνειες δεν είναι επίπεδες, αλλά αντίθετα σε κάποιες περιπτώσεις φαίνεται σαν να σχηματίζονται «μωσαϊκά» σφαιρουλιτών. Ως εκ τούτου, η πιθανή εφαρμογή των τελικών πορωδών μεμβρανών είναι διαφορετική σε κάθε περίπτωση.

Ιδιαιτερότητες σε περίπτωση λουτρού σιλικόνης ή υγρού αζώτου:

(I) Οι διαδικασίες TIPS με λουτρά ελαίου σιλικόνης χαμηλής θερμοκρασίας ή λουτρό υγρού αζώτου (σχήμα 2.28), είναι δυνατό να οδηγήσουν σε σφαιροειδή μικρομορφολογία, όταν το αρχικό διάλυμα περιέχει σημαντικό ποσοστό μη-διαλύτη. Εκ παραλλήλου είναι πειραματικά τεκμηριωμένο ότι οι σφαιροειδείς μορφολογίες είναι ίσως οι πιο συχνά απαντημένες μορφολογίες σε ημικρυσταλλικά πολυμερή αναστροφής φάσεων και δυνατόν να προκύψουν από την ουσιαστική αλληλεπίδραση και

των τριών εμπλεκομένων συστατικών (πολυμερές/διαλύτης/μη διαλύτης). Ως εκ τούτου, σε περιπτώσεις ψύξεως σε μη-μαζικώς διεισδύον υγρό (πχ σιλικόνη) και διαλύματα που περιέχουν και μη διαλύτη, το πολυμερές, ο διαλύτης και ο μη-διαλύτης είναι εξαρχής σε μεταξύ τους επαφή οπότε δυνατόν απλώς η αλλαγή της θερμοκρασίας να είναι αυτή που επιφέρει τον διαχωρισμό φάσεων προς μορφολογίες τυπικές ΥΑΦ προσεγγίσεων, ενώ οι ευτηκτικές δομές είναι είτε θερμοδυναμικά αδύνατες (απουσία ευτηκτικού) είτε πρακτικά (κινητικά, λόγω επικρατήσεως άλλων διαδικασιών διαχωρισμού φάσεων) αδύνατες. Πάντως, παρότι τα σφαιρίδια συνιστούν μικροδομικά στοιχεία απλής μορφολογίας, ο μηχανισμός σχηματισμού τους δεν είναι πάντα μια απλή και εύκολα ερμηνεύσιμη διαδικασία..

(II) Ενδιαφέρον παρουσιάζει η λήψη σφαιροειδούς μορφολογίας (σχήμα 2.28) κατόπιν ψύξεως σε έλαιο σιλικόνης στους 0 ° C διαλύματος που δεν περιέχει μη διαλύτη. Σημειώνονται δύο πιθανές γενικές ερμηνείες.

(a). Το έλαιο σιλικόνης, έχοντας την δυνατότητα σε κλίμακα λίγων Å να επιδείξει αμφιφιλικό χαρακτήρα, ίσως παρεμβάλλεται (έστω και σε εξαιρετικά μικρή ποσότητα) μεταξύ περιοχών διαλύτη και περιοχών πολυμερούς και επιβάλλει την σφαιροποίηση των πολυμερικών περιοχών της ευτηκτικής δομής

(β). Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα φάσεων είναι δυνατό το σύστημα να υποστεί έναν διαχωρισμό υγρού-υγρού εάν βρεθεί εντός συνολικώς μετασταθούς αψίδας αναμειξιμότητας με κορυφή κάτω από την ευτηκτική θερμοκρασία. Το αποτέλεσμα μια φάση πλούσια σε πολυμερές και μια πτωχή σε πολυμερές, εκ των οποίων η πρώτη δυνατόν να υιοθετήσει σχεδόν σφαιροειδές σχήμα, πχ δια μερικής ωριμάνσεως μίας δομής από SD διαχωρισμό. Η διαδικασία ωριμάνσεως θα ανακοπεί όταν το πολυμερές κρυσταλλωθεί. Η μικρή υπέρψυξη δυνατόν να ευνοεί αρχικό διαχωρισμό υγρού-υγρού έναντι του ευτηκτικού διαχωρισμού στερεού-στερεού.



Σχήμα 2.29: (ι) Τομή δείγματος που έχει προκύψει από θρόμβωση σε υγρό Ν<sub>2</sub> για διάλυμα περιέχον ποσότητας μη διαλύτη και (ιι) θρόμβωση σε έλαιο σιλικόνης στους 0° C,, με τυπική μικροδομή σε μεγέθυνση.

#### V. Τελικά συμπεράσματα

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα, με έμφαση στα ευρήματα σχετικά με PET μεμβράνες, έχουν ως εξής:

α. Θρομβώσεις σε αιθανόλη σε T > 0 ° C, για διαλύματα PET/μ-κρεσόλης οδηγούν σε κοκκώδεις μορφολογίες ανάλογες εκείνων που προκύπτουν από τα περισσότερα κρυσταλλώσιμα πολυμερή υπό συνθήκες κοινής υγρής αναστροφής φάσεων.

β. Θρομβώσεις (σε αιθανόλη ή μεθανόλη ή ακετόνη) σε θερμοκρασίες < 0 ° C για διαλύματα PET/μ-κρεσόλης οδηγούν σε καινοφανείς μεμβράνες με επιδερμίδα και κυριαρχούμενες από ευτηκτικής προελεύσεως δομές με κυλινδρικούς ισχυρώς προσανατολισμένους πόρους και πορώδες ≥ 80 %, με τεχνολογικό ενδιαφέρον [91].Η υψηλή κατευθυντικότητα των ευτηκτικών δομών οφείλεται στις θερμοκρασιακές βαθμίδες που εμφανίζονται στα πρώτα στάδια της ψύξεως, αλλά με κρίσιμη συμβολή από την πρώιμη θρομβωτική δράση του μη-διαλύτη.</p>

γ. Για ψυκτικό μέσο έλαιο σιλικόνης, θερμοκρασίες 0 ° C > T - ≥ 40 ° C και διαλύματα PET/μκρεσόλης λαμβάνονται καινοφανείς μεμβράνες άνευ επιδερμίδας με σφαιρουλιτικής οργανώσεως ευτηκτικές δομές.

173

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΣΤΑΘΕΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Οι μακροδάκτυλοι συνιστούν ένα σύνηθες και, γενικά, ανεπιθύμητο δομικό χαρακτηριστικό μεμβρανών και ινών αναστροφής φάσεων. Για τον σχηματισμό τους έχουν προσφερθεί αρκετές, συχνά λίαν-αντικρουόμενες, ερμηνείες, βασισμένες κυρίως σε θεωρίες ασταθειών στα πολυμερικά διαλύματα [ 92-102 ]. Σχεδόν 4 δεκαετίες μετά την έναρξη των σχετικών θεωρητικών προσπαθειών μόνον ελάχιστα συμπεράσματα όσον αφορά τις λεπτομέρειες του φαινομένου κρίνονται ασφαλή.

Η βασική αδυναμία λεπτομερούς αξιολόγησης πολλών εκ των προταθεισών θεωριών έγκειται στο ότι συχνά, ο μόνος εφικτός ουσιαστικός έλεγχος είναι αυτός της παρατήρησης της τελικής ξηρής δομής στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Κλίμακα, διεύθυνση και ταχύτητα ανάπτυξης των μακροδακτύλων είναι τέτοιες που η μελέτη της εξέλιξης του φαινομένου σε πραγματικό χρόνο είναι πρακτικά ανέφικτη.

Στόχος της παρούσας ενότητας είναι η συστηματική διερεύνηση της εμφάνισης ασταθειών σε πολυμερικά διαλύματα, τόσο σε εκδοχές απλής ξηράνσεως όσο και σε συνδυασμό με αναστροφή φάσεων. Η παρούσα έρευνα καινοτομεί ως προς το ότι αξιοποιεί νέα εκδοχή του φαινομένου η οποία καθιστά ευχερή την μελέτη της εξέλιξής του σε πραγματικό χρόνο, όπως και διάφορες διαφωτιστικές παρεμβάσεις (αλλαγή συνθηκών καθ' οδόν κ.α.).

Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκαν διαφορετικά πολυμερή όπως πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας, οξική κυτταρίνη, πολυσουλφόνη, πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυστυρένιο αλλά και ένα αδρομερές πολυβουταδιενίου-πολυστυρενίου και το φαινόμενο χαρτογραφείται με ιδιαίτερη λεπτομέρεια, βάσει της μελέτης πλέον των διακοσίων (200) δειγμάτων παρασκευασθέντων υπό ποικίλες συνθήκες (διαφορετικές θερμοκρασίες, λουτρά θρομβώσεως, διαλύτες, όσο και διαφορετικά υποστρώματα). Αφετηρία για την συστηματική μελέτη αυτού του φαινομένου ήταν η εμφάνιση οριζόντιων δακτύλων μακροσκοπικά παρατηρήσιμους κατά την θρόμβωση διαλύματος 15% PMMA /ακετόνη σε λουτρό εξανίου στους 35 ° C, ένα φαινόμενο ιδιαιτέρως αξιοσημείωτο δεδομένου ότι στην μέχρι τώρα βιβλιογραφία περί μεμβρανών αναστροφής φάσεων, οι μακροδάκτυλοι εμφανίζονται κάθετα στην κύρια μάζα της μεμβράνης, ξεκινώντας συνήθως από την επάνω επιφάνειά της και καταλήγοντας πολλές φορές ως την κάτω. Παρόλα αυτά κατά την παράλληλη συστηματική μελέτη μας συμβατικών μεμβρανών και ινών αναστροφής φάσεων κατέστη δυνατός ο εντοπισμός περιστασιακών, αγνώστων στην βιβλιογραφία, παραδειγμάτων που οι μακροδάκτυλοι είχαν αναπτυχθεί σχεδόν παράλληλα προς την επιφάνεια.

Η παρούσα μελέτη οδηγεί σε λεπτομερή κατανόηση των παραμέτρων που επηρεάζουν το φαινόμενο. Ευρίσκεται ότι οι περισσότερες των διαθέσιμων θεωριών αστοχούν πλήρως ενώ επαληθεύονται ορισμένες πλευρές δύο εκ των διαθεσίμων θεωριών, χωρίς όμως κάποια από τις τελευταίες να συμβαδίζει επαρκώς με την πραγματικότητα.

#### 3.1. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕ α-ΡΜΜΑ

Το πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε στην πλειοψηφία των πειραμάτων ήταν το α-PMMA και το κύριο σχετικό εξετασθέν τριαδικό σύστημα ήταν το: α-PMMA / ακετόνη (διαλύτης) / εξάνιο (μη διαλύτης). Ωστόσο ποικιλία πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με εμπλοκή άλλων διαλυτών, όπως 1, 4διοξάνη, NMP, βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλιο και μεσιτυλένιο και άλλων μη -διαλυτών, όπως ύδωρ, αιθανόλη, μεθανόλη και, τέλος, διάφορα μίγματα των προηγουμένων. Το a-PMMA επελέγη ως το βασικό πολυμερές της σχετικής έρευνας βάσει των ακόλουθων κριτηρίων:

(ι) το πολυμερές είναι εντελώς άμορφο, οπότε διασφαλίζονται μη αλληλεπίδραση των φαινομένων που ενδιαφέρουν με διαδικασίες κρυσταλλώσεως και διαφάνεια σε περίπτωση σχηματισμού συμπαγών περιοχών,

(ιι) υφίσταται ποικιλία διαλυτών και (αναμίξιμων με διαλύτες) μη διαλυτών για πειραματισμό σε θερμοκρασία δωματίου,

(III) το πολυμερές διατίθεται εμπορικά σε 3 επαρκώς απομακρυσμένα μοριακά βάρη ( $M_w$  = 120.000,  $M_w$  = 350.000 και  $M_w$  = 996.000).

## 3.1.1 ΒΑΣΙΚΑ ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΕΜΦΑΝΙΖΟΜΕΝΗΣ ΑΣΤΑΘΕΙΑΣ

Τα βασικά χαρακτηριστικά της εμφανιζόμενης αστάθειας φαίνονται στο σχήμα, στο οποίο απεικονίζεται η χρονική εξέλιξη του βασικού πειράματος, δηλαδή του υμενίου που προήλθε από το σύστημα α-PMMA- ακετόνη με θρόμβωση σε εξάνιο στους 35 °C.



Σχήμα 3.1: Χρονική εξέλιξη του βασικού πειράματος α-ΡΜΜΑ- ακετόνη-εξάνιο στους 35° C, στα 20, 40, 60, 80 και 100 min αντίστοιχα από την έναρξη του πειράματος. Διάμετρος δίσκου = 10 cm Οι ομόκεντροι κύκλοι που εμφανίζονται στην γαλακτόχρωμη στερεοποιημένη μάζα (ούτως ώστε, πχ, το δείγμα V να εμφανίζεται 4 σαφείς ζώνες) αντιστοιχούν σε σύντομες διακοπές του πειράματος (: εξαγωγή δείγματος από το λουτρό θρομβώσεως) για την εκτέλεση ακριβών μετρήσεων διαστάσεων.

### ΑΣΤΑΘΕΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

I) Ένα δομικό χαρακτηριστικό των δειγμάτων είναι οι φυσαλίδες (ήδη εμφανείς στο εικονίδιο ι του σχήματος 3.1), που, πρακτικά, διατηρούνται σε αριθμό (: άρα ευνοείται η υπόθεση της πρώιμης πυρηνώσεώς τους) κατά την χρονική εξέλιξη του πειράματος, εκτός περιπτώσεων που ενσωματώνονται σε αυξανόμενους μακροδακτύλους. Όπως είναι εμφανές και από τα εικονίδια, η ανάπτυξη των φυσαλίδων δεν έχει σχέση με τα φαινόμενα που προοδεύουν ακτινικά (πρόοδος γαλακτόχρωμου μετώπου και ακτινική ανάπτυξη μακροδακτύλων), ενώ σημειώνεται ότι οι φυσαλίδες δεν είναι εμφανείς κατά την έναρξη της διαδικασίας θρομβώσεως, αν και η δήλωση αυτή έχει τον χαρακτήρα μόνον μακροσκοπικής εμπειρικής διαπιστώσεως.

Η διάμετρος, δ, των φυσαλίδων αυξάνει με τον χρόνο ακολουθώντας νόμους του τύπου δ ~ t<sup>n</sup> όπου, ενδεικτικά, 0.5 < n < 1, αν και η προσαρμογή όλων των δεδομένων σε μία τέτοια σχέση με σταθερό n δυνατόν να λειτουργήσει συσκοτιστικά όσον αφορά τις λεπτομέρειες του φαινομένου. Η ανάπτυξη των φυσαλίδων πρέπει να συνδεθεί με την κατακόρυφη ανταλλαγή διαλύτη και μη-διαλύτη, μέσω της επιδερμίδος της επιφάνειας του πολυμερικού διαλύματος. Ακόμη και εάν το δείγμα αναπτύξει ταχέως επιδερμίδα σταθερού πάχους η οποία στην συνέχεια ελέγχει τον ρυθμό κατακόρυφης ανταλλαγής διαλύτη-μη διαλύτη το δείγμα προσαρμόζει το συνολικό πάχος του (ως απόκριση στο πεδίο μηχανικών τάσεων που είναι παρόν σε κάθε στιγμή) καθόλη την διάρκεια του φαινομένου με αποτέλεσμα, μεταξύ των άλλων, το μη σταθερό μήκος διαχύσεως για τα ανταλλασόμενα μικρομοριακά συστατικά στην κατακόρυφη διεύθυνση, κάτι που αρκεί για καθοδόν μεταβολές του n (στην σχέση δ ~ t<sup>n</sup>).





Σχήμα 3.2: Στα ανωτέρω γραφήματα απεικονίζεται, για δύο δείγματα, η εξέλιξη της διαμέτρου φυσαλίδων σε συνάρτηση με τον χρόνο ακολουθώντας νόμους του τύπου  $\delta \sim t^n$  όπου 0.5 < n < 1.

Προεκβολή των δεδομένων των παρατιθέμενων γραφημάτων σε μικρούς χρόνους φαίνεται να υποδεικνύει μη-μηδενικό μέγεθος φυσαλίδων (πχ d<sub>o</sub> ≈ 1-3 mm) σε μηδενικό χρόνο, κάτι το οποίο ισοδυναμεί με την υπόθεση αναπτύξεως γύρω από προϋπάρχουσες φυσαλίδες. Όμως η τελευταία υπόθεση είναι επισφαλής, διότι κατά την έναρξη του φαινομένου δεν υφίσταται η στερεά επιδερμίδα, οπότε η αρχική ανάπτυξη δυνατόν να είναι ταχύτερη πολύ ταχύτερη αυτής για μεγάλους χρόνους. Ως εκ τούτου, το γράφημα της συναρτήσεως (χρόνος, διάμετρος) είναι δυνατόν να αντιστοιχεί σε μηδενική τιμή διαμέτρου για t = 0.

Η ανάπτυξη των φυσαλίδων είναι μέρος μόνον της παρούσας εκδοχής του φαινομένου αναπτύξεως των μακροδακτύλων (και όχι εκείνης των συνήθως μακροδακτύλων στις μεμβράνες αναστροφής φάσεων) και αυτό οφείλεται στην δυνατότητα προσβάσεως στην μάζα του θρομβουμένου διαλύματος από μία πρόσθετη κατεύθυνση, κάθετη στην κατεύθυνση αναπτύξεως των μακροδακτύλων. Πλην όμως, οι φυσαλίδες δεν παρεμποδίζουν την ανάπτυξη μακροδακτύλων β΄γενεάς (βλέπε κατωτέρω), οι οποίοι όμως στην συνέχεια εξελίσσονται όπως οι αρχικοί μακροδάκτυλοι. Ως εκ τούτου η ανάπτυξη φυσαλίδων στην παρούσα εκδοχή τους δεν διαφοροποιεί ουσιαστικά τις δύο εκδοχές του φαινομένου αναπτύξεως μακροδακτύλων.

II) Μελέτη της χρονικής εξέλιξης του πειράματος οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το γαλακτόχρωμο μέτωπο θρομβώσεως προοδεύει από την περιφέρεια προς το κέντρο, σχεδόν γραμμικά με τον χρόνο, διανύοντας στην περίπτωση του πειράματος αναφοράς (T = 35 ° C, PMMA / ακετόνη / εξάνιο, PMMA (: MB 996.000): 15 % κ.β.), ενδεικτικά, περί τα 16 mm κατά την διάρκεια της πρώτης ώρας θρομβώσεως. Σε ότι αφορά την υφή, διαπιστώθηκε με παρακέντηση ότι τα γαλακτόχρωμα τμήματα (: δακτύλιοι από την περιφέρεια έως λίγο πριν το μέτωπο των μακροδακτύλων) εμφανίζονται

178

στερεοποιημένα. Παρατίθεται σχήμα που περιέχει τρία γραφήματα με δεδομένα θέσεως του μετώπου θρομβώσεως συναρτήσει του χρόνου για το σύστημα αναφοράς.





Σχήμα 3.3: Στα ανωτέρω γραφήματα φαίνεται η εξέλιξη του μετώπου θρομβώσεως συναρτήσει του χρόνου για 3 διαφορετικά δείγματα υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (T = 35 ° C, PMMA / ακετόνη / εξάνιο, PMMA (: MB 996.000): 15 % κ.β.). Σημειώνεται ενδεικτικά: (α) η δυνατότητα χαράξεως δύο ευθειών με διαφορετική κλίση, μία για δεδομένων μικρών και μία για δεδομένα μεγάλων χρόνων (β΄γράφημα), (β) η δυνατότητα χαράξεως προσεγγιστικής συνολικής ευθείας που περιλαμβάνει το σημείο (0,0) σε άλλη περίπτωση (γ΄ γράφημα).

III) Το σημαντικότερο, για την παρούσα μελέτη, δομικό χαρακτηριστικό των δειγμάτων είναι η εμφάνιση δακτύλων, που αναπτύσσονται σχεδόν γραμμικά από την περιφέρεια προς το κέντρο. Για το βασικό σύστημα α-PMMA-ακετόνη-εξάνιο (T = 35 ° C, PMMA (: MB 996.000): 15 % κ.β.), οι δάκτυλοι αναπτύσσονται, ενδεικτικά, κατά 26 mm κατά την πρώτη ώρα βύθισης του δείγματος στο εξάνιο. Η εμφάνισή τους συνιστά φαινόμενο υδροδυναμικής αστάθειας και αναλύεται διεξοδικά στο κεφάλαιο αυτό. Σειρά πειραμάτων κατέδειξε ότι οι δάκτυλοι δεν περιέχουν, κατά το στάδιο της ανάπτυξής τους, κάποιο υγρό, τουλάχιστον σε σημαντική ποσότητα. Οι δάκτυλοι κατά την ανάπτυξή τους πιθανώς περιέχουν ατμούς διαλύτη και μη διαλύτη από την τοπική εξάτμιση αυτών. Αναγνωρίζονται δυο οικογένειες δακτύλων: οι δάκτυλοι α' γενεάς (δηλαδή αυτοί που ξεκινούν από την περιφέρεια του δείγματος) και οι δάκτυλοι β' γενεάς οι οποίοι διαπιστώνεται ότι πυρηνώνονται σε φυσαλίδες που βρίσκονται στην γειτονία του προοδεύοντος μετώπου θρομβώσεως. Το μέτωπο ανάπτυξής των δακτύλων γενικά προηγείται χωρικώς του μετώπου θρομβώσεως στο μεγαλύτερο μέρος της εξέλιξης της όλης διαδικασίας, ενώ όταν το δεύτερο υπερβεί το πρώτο (κάτι σύνηθες προς το τέλος της διαδικασίας) παγιώνεται η δομή.

Δεδομένου ότι το μέτωπο θρομβώσεως και οι μακροδάκτυλοι αναπτύσσονται στην ίδια κατεύθυνση, είναι δυνατόν να υποτεθεί ότι οι μακροδάκτυλοι των πειραμάτων μας είναι προϊόν διαδικασίας ανάλογης αυτής που οδηγεί στους μακροδακτύλους των συμβατικών μεμβρανών αναστροφής φάσεων και άρα επιτρέπουν την κατανόηση του μηχανισμού αναπτύξεως των

180

τελευταίων, ένα θέμα που έχει απασχολήσει επί δεκαετίες την βιβλιογραφία του πεδίου, όπου αφθονούν οι αλληλοκαταρριπτόμενες θεωρίες. Η βασική ερμηνευτική δυσκολία έγκειται στο ότι στις συμβατικές μεμβράνες αναστροφής φάσεων οι μακροδάκτυλοι αναπτύσσονται εντός πολύ μικρού χρόνου ( < 1 min ή και << 1min), σε δυσκόλως παρατηρήσιμη κατεύθυνση και με πλάτος που είναι εκτός φάσματος οπτικών παρατηρήσεων. Ως εκ τούτου αναπτύσσονται θεωρίες για τις οποίες ο πειραματικός έλεγχος περιορίζεται συνήθως σε σύγκριση με το τελικό δομικό αποτέλεσμα. Αντίθετα, στην εδώ εξεταζόμενη εκδοχή της αναπτύξεως μακροδακτύλων, πλάτος στοιχείων, κατεύθυνση της εξελίξεως του φαινομένου



Σχήμα 3.4: Στα ανωτέρω γραφήματα εικονίζεται η εξέλιξη του μεγέθους των δακτύλων συναρτήσει του χρόνου για 4 διαφορετικά δείγματα υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (T = 35 ° C, PMMA / ακετόνη / εξάνιο, PMMA (: MB 996.000): 15 % κ.β.). Διαφοροποίηση του χρόνου που απαιτείται για την επίτευξη συγκεκριμένου μήκους δακτύλου παρατηρείται και στο αυτό δείγμα (βλέπε κείμενο), δυνατόν δε να είναι εντονότερη (όπως στα παρατιθέμενα γραφήματα) για διαφορετικά δείγματα, λόγω και κάποιας ποικιλίας στο αρχικό πάχος της στρώσεως του ιξώδους διαλύματος. Τα 4 δείγματα είναι διάφορα αυτών που χρησιμοποιήθηκαν για την λήψη δεδομένων ταχύτητας αναπτύξεως δακτύλων που παρουσιάστηκαν σε προηγούμενα γραφήματα.



Σχήμα 3.5: Στα ανωτέρω γραφήματα εικονίζεται η εξέλιξη του μεγέθους των δακτύλων συναρτήσει της ρίζας χρόνου για 4 διαφορετικά δείγματα (αυτά του προηγουμένου σχήματος) κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (T = 35 ° C, PMMA / ακετόνη / εξάνιο, PMMA (: MB 996.000): 15 % κ.β.).

Οι τέσσερις ομάδες δεδομένων για την αύξηση του μεγέθους των δακτύλων συναρτήσει του χρόνου υποδεικνύουν ότι η επιλογή μεταξύ γραμμικής (μήκος ~ t) και 'διαχυτικού τύπου' (μήκος ~ t<sup>1/2</sup>) αναπτύξεως δεν είναι σαφής. Η προεκβολή δεδομένων σε μικρούς χρόνους υποδεικνύει ότι σε κάποιες περιπτώσεις είναι δυνατόν να περιλαμβάνεται το σημείο (0,0), ενώ σε άλλες φαίνεται δυνατόν να περιλαμβάνονται σημεία (X,0) ή σημεία (0,Ψ), όπου X, Ψ ≠ 0. Αυτό συνιστά εν μέρει αντανάκλαση ιδιαιτεροτήτων του φαινομένου για μικρούς χρόνους (ιδιαιτερότητες σχετικές με την διαμόρφωση του δείγματος περί το σημείο πυρηνώσεως του δακτύλου). Επίσης, ακόμη και στο ίδιο δείγμα όλοι οι δάκτυλοι δεν πυρηνώνονται ταυτοχρόνως ή/και δεν αναπτύσσονται με ταυτόσημο ρυθμό, οπότε, για παράδειγμα, κάποιοι δάκτυλοι δυνατόν να ξεκινούν την ανάπτυξή τους αρκετά αργότερα από άλλους. Αν και εξετάζουμε δακτύλους μεμονωμένα ως προς την ανάπτυξή τους, οι αναπτυσσόμενοι δάκτυλοι αλληλεπιδρούν (πχ μέσω αλληλεπιδράσεως των τοπικών πεδίων μηχανικών τάσεων), το δε περιβάλλον ενός δακτύλου όσον αφορά την παρουσία άλλων δακτύλων συχνά μεταβάλλεται με τον χρόνο (πχ ένας δάκτυλος δυνατόν να πάψει να αναπτύσσεται διότι συμπτωματικώς προσπεράστηκε από το τοπικό μέτωπο θρομβώσεως). Τα σχετικά δυνατόν να τροποποιήσουν καθοδόν, σε μικρό ή μεγάλο βαθμό, τον τρόπο αναπτύξεως ενός παρακολουθουμένου μακροδακτύλου

## ΑΣΤΑΘΕΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Στο σχήμα (3.6) που ακολουθεί παρατίθενται, ως παράδειγμα ιδιαιτερότητας, μικροφωτογραφίες όπου έχει παρατηρηθεί ένα πρόσθετο φαινόμενο αστάθειας (: σε συνθήκες διάφορες αυτών του βασικού πειράματος), αυτή την φορά συγγενές με την υδροδυναμική αστάθεια τύπου Rayleigh. Το φαινόμενο αυτό θα συζητηθεί και στην συνέχεια.



Σχήμα 3.6 : (ι) Διάλυμα 15% PMMA/ακετόνη και θρόμβωση σε H<sub>2</sub>O/ακετόνη=3/1 και σε μεγέθυνση (ιι) η εμφανιζόμενη αστάθεια (: συναφής της αστάθειας Rayleigh). Ένας μακροδάκτυλος κατά την εξέλιξή του έχει διασπαστεί σε αλυσίδα φυσαλίδων.

IV) Κατά την ξήρανση των δειγμάτων πέρα από την αναμενόμενη συρρίκνωση του πάχους της μεμβράνης, τα υπόλοιπα δομικά χαρακτηριστικά δεν επηρεάζονται.

# 3.1.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ, ΠΑΧΟΥΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ



Μια παράμετρος που κρίθηκε απαραίτητο να ελεγχθεί ήταν то μοριακό βάρος του χρησιμοποιούμενου πολυμερούς То σχήμα . καταδεικνύει την επίδραση του ΜΒ βάσει τριών, αρκετά απομακρυσμένων μεταξύ τους, διαφορετικών μοριακών βαρών α-, από όπου προκύπτει το συμπέρασμα ότι διαλύματα χαμηλού αλλά και μέτριου μοριακού βάρους του πολυμερούς δεν οδηγούν στην εμφάνιση δακτύλων, σε αντίθεση με διαλύματα πολυμερούς υψηλού μοριακού βάρους.

Συστηματική μελέτη ωστόσο του φαινομένου, έδειξε ότι η χρήση πολυμερών υψηλών μοριακών βαρών δεν αρκεί για την εμφάνιση κάποιου τύπου αστάθειας. Συγκεκριμένα, ακόμη και για ένα πολύ ιξώδες διάλυμα, απαιτείται ένα ελάχιστο πάχος αρχικού διαλύματος περί τα 2.15 mm, ενώ εάν το πάχος της στρώσεως μειωθεί αρκετά, π.χ. περί τα 900 μm, τότε λαμβάνονται δάκτυλοι μόνο στην περιφέρεια του δείγματος ενώ η διαδικασία της αναστροφής φάσεων θα ολοκληρωθεί εντός, ενδεικτικά, 3 min. Το αντίστροφο πείραμα πραγματοποιήθηκε με χρήση μεγάλου πάχους στρώσεως διαλύματος αλλά από πολυμερές χαμηλού μοριακού βάρους, το οποίο δεν οδήγησε στα αναμενόμενα αποτελέσματα, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι το πάχος διαλύματος δεν συνιστά την ικανή συνθήκη σχηματισμού δακτύλων. Σε ότι αφορά την θερμοκρασία, αυτή φαίνεται να επηρεάζει τόσο την μικροδομή των μεμβρανών, όπως συνάγεται από μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, όσο και τον ρυθμό ανάπτυξής τους, μιας και είναι φανερό ότι σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες το φαινόμενο είναι αρκετά πιο έντονο, όπως προκύπτει από τις παρατιθέμενες [μακρο]φωτογραφίες στο σχήμα.(3.7)

Σχήμα 3.7: Εικονίζονται δείγματα που προήλθαν από διαλύματα 15% κ.β. ΡΜΜΑ σε διαλύτη ακετόνη και θρόμβωση σε εξάνιο για τα ΜΒ 120.000, 350.000 και 996.000 αντίστοιχα σε θερμοκρασία 25<sup>°</sup>C.



Σχήμα 3.8 : Διάλυμα 15% κ.β. ΡΜΜΑ (996.000) σε διαλύτη ακετόνη και θρόμβωση σε εξάνιο σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45 <sup>°</sup> C αντίστοιχα.

#### 3.1.3 ΘΡΟΜΒΩΣΗ ΥΠΟ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΠΛΕΥΡΙΚΗΣ ΕΙΣΟΔΟΥ ΤΟΥ ΜΗ ΔΙΑΛΥΤΗ

Ακολούθησε μια σειρά πειραμάτων που οδήγησαν σε πραγματικά ενδιαφέροντα συμπεράσματα, τόσο από την μακροσκοπική παρατήρηση των δειγμάτων, όσο και από την εξέταση της μικροδομής των μεμβρανών με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και αφορούσαν σε συνθήκες περιορισμού της εισόδου του μη διαλύτη σε διαφορετικά χρονικά στάδια εξέλιξης του πειράματος.

Ο περιορισμός της εισόδου του μη διαλύτη στο υπό θρόμβωση διάλυμα έγινε κατά βάση με δυο τρόπους, ενώ ακολούθησαν και κάποιες παραλλαγές αυτών: ι) προσθήκη διαλύματος σε ένα εξαρχής κλειστό πλευρικά κυκλικό δοχείο, διαμέτρου 10 cm και συνολικού ύψους 0.5 cm, εικονίδιο 1 του σχήματος (3.9) και ιι)προσθήκη διαλύματος σε υάλινο υπόστρωμα στο οποίο υπάρχει η δυνατότητα πλευρικού περιορισμού του από μεταλλικό περίβλημα (: εφαρμοσμένο, με κόλλα άμεσης στερεοποιήσεως, εύκαμπτο φύλλο AI).

Όπως φαίνεται στην εικόνα (ι) του σχήματος (3.9) ο περιορισμός της πλευρικής εισόδου του μη διαλύτη αποτρέπει την εμφάνιση δακτύλων. Κατά την διαδικασία εξακολουθούν να σχηματίζονται και να μεγεθύνονται φυσαλίδες, λόγω της κατακόρυφης αντιδιάχυσης διαλύτη και μη διαλύτη, αλλά, γενικά, δεν μετασχηματίζονται σε δακτύλους. Επίσης η παρακολούθηση του αντίστοιχου πειράματος οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η εξέλιξη των φυσαλίδων (όπως άλλωστε και των δακτύλων) σταματά όταν φτάσει σε αυτούς το μέτωπο θρομβώσεως. Μια ακόμη συνέπεια του περιορισμού εισόδου του μη διαλύτη είναι ότι εμφανίζεται μια λιγότερο γραμμική ανάπτυξη του μετώπου σε σχέση με το δείγμα αναφοράς, ενώ υπάρχουν και σημεία στα οποία φαίνεται ότι η μεμβράνη παραμορφώνεται.

Στο εικονίδιο (ιι) του σχήματος (3.9) φαίνεται ότι δείγμα το οποίο αφέθηκε σε λουτρό εξανίου για τουλάχιστο 20 λεπτά και ακολούθησε πλευρικός εγκλεισμός, δεν διαφέρει από το δείγμα αναφοράς.

Μια παραλλαγή των παραπάνω συνιστά το πείραμα που απεικονίζεται στο εικονίδιο (ΙΙΙ) του σχήματος και δείχνει το αποτέλεσμα του περιορισμού της ελεύθερης εισόδου του μη διαλύτη στα πρώτα 20 λεπτά εξέλιξης του πειράματος. Στην διάρκεια αυτού του χρόνου φάνηκε ότι το μέτωπο θρομβώσεως προχωρά κανονικά, χωρίς όμως να εμφανίζονται δάκτυλοι, ενώ στην δεύτερη φάση του πειράματος, όταν δεν υπήρχε πλέον κάποιος πλευρικός περιορισμός, φάνηκε να εμφανίζονται κάποιο δάκτυλοι, πυρηνούμενοι σε φυσαλίδες που είχαν σχηματιστεί κάποια προγενέστερη στιγμή.

Από τα ανωτέρω προκύπτει ότι ο περιορισμός της πλευρικής εισόδου του μη διαλύτη εμποδίζει τον σχηματισμό δακτύλων, ωστόσο δεν επηρεάζει την ανάπτυξη των ήδη σχηματιζόμενων. Επίσης το πείραμα της εικόνας (ΙΙΙ) επιβεβαιώνει την ιδέα ότι οι δάκτυλοι είναι δυνατό να πυρηνωθούν και σε σημεία που δεν βρίσκονται στην περιφέρεια του δείγματος, ακόμη και αν το δείγμα είναι αρχικά περιορισμένο. Μια πρόσθετη διαπίστωση είναι ότι το μέτωπο θρομβώσεως εξακολουθεί να εξελίσσεται ακτινικά, ανεξαρτήτως από το αν το δείγμα είναι περιορισμένο ή όχι.



Σχήμα 3.9 : Το εικονίδιο (ι) απεικονίζει το δείγμα σε ένα εξαρχής κλειστό πλευρικά κυκλικό δοχείο, διαμέτρου 10 cm, το εικονίδιο (ιι )αφορά το δείγμα που θρομβώθηκε σε λουτρό εξανίου για τουλάχιστο 20 λεπτά και ακολούθησε πλευρικός εγκλεισμός, ενώ τέλος το δείγμα (ιιι) αφορά τον περιορισμό της ελεύθερης εισόδου του μη διαλύτη στα πρώτα 20 λεπτά εξέλιξης του πειράματος.

Στα επόμενα σχήματα παρατίθενται φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης τόσο για το βασικό πείραμα που περιελάμβανε θρόμβωση σε λουτρό εξανίου στους 35 <sup>0</sup>C, όσο και από το δείγμα με περιορισμό της εισόδου μη διαλύτη που απεικονίζεται στο εικονίδιο ι του προηγούμενου σχήματος.

## ΑΣΤΑΘΕΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ



Σχήμα 3.10 : Μικροφωτογραφίες από το βασικό πείραμα σε απόσταση 1mm από το άκρο του δείγματος. Η μεμβράνη είναι πορώδης στο επάνω τμήμα της, ενώ ο δάκτυλος φαίνεται να μην εμφανίζει κάποια ιδιαίτερη μικροδομή.



Σχήμα 3.11 : Μικροφωτογραφίες από το βασικό πείραμα σε απόσταση 1cm από το άκρο του δείγματος, από όπου φαίνεται και πάλι ο συμπαγής δάκτυλος, ενώ η τελευταία φωτογραφία έχει παρθεί από περιοχές του δείγματος στις οποίες δεν εμφανίζονται δάκτυλοι και στις οποίες εμφανίζεται ένα κλειστό πορώδες.



Σχήμα 3.12: Κλειστό πορώδες για το δείγμα στο οποίο παρεμποδίστηκε η είσοδος του μη διαλύτη. Η επιμήκης κοιλότητα στο κάτω τρίτο της μεμβράνης είναι αποτέλεσμα της τομής και δεν σχετίζεται με μακροδάκτυλο.

#### 3.1.4. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΕΣΧΑΡΑΣ/ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ

Μια σειρά πειραμάτων με χρήση πλεγμάτων έδειξε ότι είναι δυνατή η εξάλειψη των δακτύλων ή η μετατροπή τους σε φυσαλίδες αν χρησιμοποιηθεί πλέγμα κατάλληλων διαστάσεων. Αυτό έγινε με δυο τρόπους: ι) είτε με χρήση συρμάτινων πλεγμάτων ιι) είτε με χάραξη εσχάρας συγκεκριμένων διαστάσεων πάνω σε μεταλλική επιφάνεια. Το αποτέλεσμα της παραπάνω μεθόδου είναι ότι το σύστημα υπόκειται σε μια αστάθεια τύπου Rayleigh που επιτυγχάνεται όμως μόνο όταν τα κελία του πλέγματος φέρουν κάποιες συγκεκριμένες διαστάσεις. Συγκεκριμένα αποτελεσματικά φάνηκε να είναι τα πλέγματα με διαστάσεις κάτω από τα 5mm, με τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα να επιτυγχάνονται όταν η διάσταση είναι στα 1.5mm ενώ σε ότι αφορά πλέγματα πλευράς μεγαλύτερων διαστάσεων όπως π.χ. 10mm φαίνεται να είναι εντελώς αναποτελεσματικά, με την έννοια ότι δεν επηρεάζουν καθόλου τα της εξέλιξης των δακτύλων. Δυνατόν επίσης να διατυπωθεί η εικασία ότι υφίσταται και κάτω όριο (: αισθητά μικρότερο του πλάτους των δακτύλων) όσον αφορά το μεγέθος της πλευράς της εσχάρας που επηρεάζει την ανάπτυξη των δακτύλων.





Σχήμα 3.13: Δείγματα που προέκυψαν από πλέγματα με χαρακτηριστική διάσταση 1.5cm και 0.5cm αντίστοιχα

### 3.1.5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΒΑΡΥΤΗΤΑΣ

Η εκδοχή των ΑΦ πειραμάτων που εξετάζεται στο παρόν κεφάλαιο επιτρέπει την πρόσδοση σημαντικής κλίσης στο θρομβούμενο διάλυμα χωρίς το τελευταίο να ρεύσει (: με τρόπο που οδηγεί σε αλλαγές πάχους, όπως, πχ, θα συμβεί στην περίπτωση απλών ΑΦ πειραμάτων στο γήινο βαρυτικό πεδίο), αφού συγκρατείται από την ταχέως σχηματιζόμενη επιδερμίδα. Ενδεικτικά παρουσιάζεται στο σχήμα (3.14) η δομή που προέκυψε από θρόμβωση δείγματος σε λουτρό εξανίου υπό κλίση 30° σε σχέση με το οριζόντιο επίπεδο. Τόσο η τελική μορφολογία όσο και λεπτομέρειες που καταγράφονται κατά την εξέλιξη του πειράματος (πχ διαπιστώνεται ότι ταχύτητα ανάπτυξης αντιδιαμετρικών δακτύλων κειμένων στο κατακόρυφο επίπεδο είναι πρακτικά η αυτή) υποδεικνύουν ότι η εξέλιξη του φαινομένου δεν επηρεάζεται, τουλάχιστον εμφανώς, παρά την έντονη κλίση του υποστρώματος. Άρα, οι βαρυτικού χαρακτήρα δυνάμεις (βαρύτητα και άνωση) δεν επηρεάζουν ουσιαστικά τα της εμφάνισης δακτύλων (: τουλάχιστον της ειδικής εκδοχής των ΑΦ δακτύλων που μελετάται στα παρόντα πειράματα), σε αντίθεση με βιβλιογραφικές εικασίες βασισμένες σε επισφαλείς και οριακές

ερμηνείες αποτελεσμάτων δαπανηρότατων πειραμάτων (πειράματα υπό συνθήκες έλλειψης βαρύτητας για συμβατική, κατακόρυφη, θρόμβωση [102].



Σχήμα 3.14 : Στο παραπάνω σχήμα απεικονίζεται το δείγμα που θρομβώθηκε υπό κλίση 30° σε σχέση με το οριζόντιο επίπεδο κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες με το βασικό πείραμα.

#### 3.1.6. ҮПЕРНХОІ

Παρότι η αλληλεπίδραση των υπόψιν συστημάτων με υπερήχους είναι εξαιρετικά δύσκολο να περιγραφεί θεωρητικώς, οι όποιες δομικές διαφοροποιήσεις είναι εύκολα παρατηρήσιμες με την πειραματική μας διάταξη. Διαπιστώνεται ότι κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες η χρήση υπερήχων οδηγεί, γενικά, σε μια πιο ταχεία θρόμβωση του δείγματος, σε σχέση με την εκδοχή άνευ εφαρμογής υπερήχων, και σε κάποιες περιπτώσεις επηρεάζεται ο ρυθμός ανάπτυξης των δακτύλων. Εντοπίστηκαν πάντως και περιπτώσεις στις οποίες οι υπέρηχοι δεν είχαν καμία ιδιαίτερη επίδραση.

Ένας αρκετά γενικός πιθανός λόγος που οι υπέρηχοι επηρεάζουν συχνά την εξέλιξη των υπόψιν φαινομένων είναι ο εξής: οι υπέρηχοι είναι δυνατόν να επηρεάζουν το πάχος της σχηματιζόμενης επιδερμίδας και συγκεκριμένα να την εξασθενίζουν, ή ακόμη να επηρεάζουν και την ακεραιότητά της, με αποτέλεσμα την ταχύτερη θρόμβωση του δείγματος. Δεδομένου επίσης ότι η θρόμβωση του δείγματος αλλά και η εξέλιξη των δακτύλων βασίζονται σε διάχυση του μη διαλύτη, πιθανές αλλαγές στην μικροδομή των μεμβρανών λόγω των υπερήχων σαφώς θα έχουν επίδραση και στην ένταση του φαινομένου της αστάθειας. Λαμβάνοντας υπόψιν και δεδομένα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης προκύπτει ότι, τουλάχιστον ως προς το τελικό δομικό αποτέλεσμα, η εφαρμογή υπερήχων τείνει να οδηγεί στην τροποποίηση της μικροδομής γύρω από τους εμφανιζόμενους μακροδακτύλους.

Διερευνήθηκε επίσης μια ενδιάμεση κατάσταση, όπου το δείγμα θρομβώθηκε σε λουτρό εξανίου επί 20 min (: άνευ υπερήχων) και κατόπιν βυθίστηκε σε λουτρό εξανίου υπό την επίδραση υπερήχων. Στην περίπτωση αυτή, το δομικό αποτέλεσμα δεν διαφοροποιείται ιδιαίτερα από αυτό του βασικού (: άνευ εφαρμογής υπερήχων) πείραμα, πέραν του ότι ένα ποσοστό δακτύλων ( ενδεικτικά το 20 % εξ αυτών), εμφανίζονται πλέον οργανωμένοι σε ομάδες/δέσμες των 5-6 δακτύλων.



Σχήμα 3.15 : Μεμβράνες από αρχικό διάλυμα 15% ΡΜΜΑ σε ακετόνη και θρόμβωση σε εξάνιο σε λουτρό υπερήχων στους  $25^{\circ}$  C για τα μοριακά βάρη 120.000, 350.000 και 996.000 αντίστοιχα.

Παρατίθενται ενδεικτικές μικροφωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης όπου φαίνονται οι διαφορές στην μικροδομή μεμβρανών τόσο στην κύρια μάζα, όσο και στο περιβάλλον των δακτύλων.



Σχήμα 3.16 : Οι μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείχνουν τις μεμβράνες από αρχικά διαλύματα 15% PMMA (MB: 120.000) σε ακετόνη και θρόμβωση στους 25 °C σε: (ι) απλό λουτρό εξανίου και (ιι) λουτρό εξανίου με υπερήχους. Φαίνεται ότι τα δείγματα διαφέρουν στην μικροδομή τους. Το πρώτο δείγμα εμφανίζει μια συμπαγή στρώση και κλειστούς πόρους από NG διαχωρισμό ενώ το δεύτερο εμφανίζεται αρκετά συμπαγές.

## ΑΣΤΑΘΕΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ



Σχήμα 3.17 : Οι μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείχνουν τις μεμβράνες από αρχικά διαλύματα 15% PMMA (MB: 350.000) σε ακετόνη και θρόμβωση στους 25 °C σε: (ι) απλό λουτρό εξανίου και (ιι) λουτρό εξανίου με υπερήχους. Τα δύο δείγματα εμφανίζουν συναφή μικροδομή



Σχήμα 3.18 : Οι μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείχνουν τις μεμβράνες από αρχικά διαλύματα 15% PMMA MB: 996.000) σε ακετόνη και θρόμβωση στους 25 °C σε: (ι) απλό λουτρό εξανίου και (ιι) λουτρό εξανίου με υπερήχους. Το συμπέρασμα είναι ότι για το συγκεκριμένο M.B., η χρήση υπερήχων οδηγεί στον σχηματισμό πορώδους δομής στο περιβάλλον των δακτύλων, σε αντίθεση με την απλή εκδοχή Υ.Α.Φ. που οδηγεί σε συμπαγή μεμβράνη.



Σχήμα 3.19: Στην παραπάνω εικόνα παρατίθενται κατόψεις υδρόλουτρου και λουτρού υπερήχων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων.

#### 3.1.7. ΞΗΡΗ ΑΝΑΣΤΡΟΦΗ ΦΑΣΕΩΝ & ΑΠΛΗ ΞΗΡΑΝΣΗ



Οι τυπικοί μακροδάκτυλοι συνήθως απαντούν σε συστήματα στα οποία έχει λάβει χώρα υγρή αναστροφή φάσεων [23,24], ωστόσο έχουν αναφερθεί και περιπτώσεις από τους Shojai και Allegrezza,[99-101] όπου δάκτυλοι εμφανίζονται και σε συνθήκες ξηρής αναστροφής φάσεως.

Η επόμενη παράμετρος λοιπόν που κρίθηκε απαραίτητο να ελεγχθεί ήταν το αναγκαίο (ή μη αναγκαίο) της παρουσίας του μη διαλύτη για την εμφάνιση ή όχι της αστάθειας, στα συστήματα που μελετήθηκαν. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν τόσο πειράματα απλής ξήρανσης στρώσεως διαλύματος σε διαφορετικές θερμοκρασίες, όσο και πειράματα που περιελάμβαναν ποσότητες μη διαλύτη στο αρχικό διάλυμα, δηλαδή τυπικές περιπτώσεις ξηρής αναστροφής φάσεων (Ξ.Α.Φ.). Ενδεικτικά δομικά αποτελέσματα εμφανίζονται στο σχήμα 3.20.

Το δείγμα ι) του σχήματος συνιστά ένα απλό παράδειγμα ξήρανσης υμενίου που προέκυψε από εφάπλωση διαλύματος πάνω σε κάποιο υπόστρωμα. Ωστόσο όπως είναι φανερό σχηματίστηκαν ακτινικοί δάκτυλοι σε όλη την επιφάνεια της μεμβράνης. Πιθανότατα η εξάτμιση του διαλύτη από το επάνω τμήμα της μεμβράνης λόγω της άμεσης επαφής με το περιβάλλον και δημιουργία κάποιας επιδερμίδας, λειτούργησε η αποτρεπτικά σε ότι αφορά την ξήρανση της υπόλοιπης μεμβράνης επιτρέποντας την ακτινική ανάπτυξη των δακτύλων. Στις εικόνες (ΙΙ) και (ΙΙΙ) εμφανίζονται δείγματα στα οποία τα αρχικά διαλύματα περιείχαν και ποσότητες μη διαλύτη. Συγκεκριμένα στην εικόνα (ΙΙ) η αναλογία εξανίου/ακετόνης είναι 17/83, ενώ στην εικόνα (ΙΙΙ) η αναλογία εξανίου/ακετόνης είναι 24/76. Και στις δύο περιπτώσεις αναπτύσσονται δάκτυλοι. Στην περίπτωση του δείγματος (ΙΙΙ), λόγω του μεγαλύτερου ποσοστού μη διαλύτη στο αρχικό διάλυμα, η καταβύθιση του πολυμερούς είναι ταχύτερη, οπότε εμφανίζονται μικρότεροι δάκτυλοι, δεδομένου ότι η ανάπτυξή τους υπονομεύεται από το ταχέως αναπτυσσόμενο μέτωπο θρομβώσεως.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σχήμα 3.20:(ι) δείγμα συστάσεως 15 %κ.β. ΡΜΜΑ σε ακετόνη και ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου, (ιι) δείγμα συστάσεως 15 %κ.β. ΡΜΜΑ σε εξάνιο /ακετόνη = 17/83, (ιιι) δείγμα συστάσεως 15 %κ.β. ΡΜΜΑ σε εξάνιο /ακετόνη = 24/76, (ιν) δείγμα συστάσεως 15 %κ.β. ΡΜΜΑ σε ακετόνη και ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου σε κλειστό πλευρικά δοχείο

Ενδεικτικά παρατίθενται φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σαρώσεως και συγκρίνεται η μικροδομή μεμβρανών που προέκυψαν από απλή ξήρανση, καθώς και κάποιας εκδοχής ξηρής αναστροφής φάσεων.



Σχήμα 3.21 : Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα δείγματα : ι) συστάσεως 15 %κ.β. ΡΜΜΑ σε ακετόνη και ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου (ιι) συστάσεως 15 %κ.β. ΡΜΜΑ σε εξάνιο /ακετόνη =17/83, από όπου φαίνεται ότι δεν εμφανίζουν κάποια διαφορά στην μικροδομή.

#### 3.1.8. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΑΣΕΩΝ

Στην παράγραφο αυτή ελέγχεται η υπόθεση ότι εξέλιξη σημαντικό ρόλο στην της αστάθειας διαδραματίζουν μηχανικές τάσεις που αναπτύσσονται κατά την εξέλιξη του φαινομένου της θρομβώσεως. Για τον έλεγχο της υποθέσεως το φαινόμενο αφήνεται να εξελιχθεί για κάποιο χρόνο και κατόπιν εφαρμόζεται εξωτερικώς σύστημα μηχανικών τάσεων συμμετρικών ως προς άξονα επί του δίσκου ενώ στο αρχικό σύστημα είναι παρούσες μηχανικές τάσεις συμμετρικές ως προς άξονα κάθετο στο δίσκο. Εάν οι μηχανικές τάσεις είναι σημαντικές για την μορφολογική εξέλιξη τότε οι συνιστάμενες τάσεις θα πρέπει να οδηγήσουν σε μορφολογική εξέλιξη άνευ συμμετρίας ως προς άξονα κάθετο στο δίσκο.

Για την υλοποίηση του ανωτέρω ελέγχου, το σύστημα αναφοράς θρομβώθηκε σε εξάνιο στους 35<sup>0</sup> C και μετά από 25 min εξέλιξης του πειράματος (χρόνος επαρκής αρκετά για τον σχηματισμό επιδερμίδας αλλά και για την πρόοδο του μετώπου θρομβώσεως κατά 8 mm και αυτού των δακτύλων κατά 12 mm) το εύκαμπτο μεταλλικό υπόστρωμα κάμφθηκε κατά 45° και επανατοποθετήθηκε στο λουτρό εξανίου. Η διαδικασία, ολοκληρώθηκε με τρόπο τέτοιο ώστε: (ι) ο χρόνος παραμονής του δείγματος εκτός λουτρού να είναι πολύ σύντομος (≤ 1 min), (ιι) η διαδικασία κάμψεως υποστρώματος δεν επηρεάζει (τουλάχιστον μακροσκοπικά) την ακεραιότητα της επιδερμίδας του δείγματος. Από την σχετική μελέτη προκύπτουν τα εξής:

Σχήμα 3.22 : Στο σχήμα απεικονίζονται παραδείγματα δειγμάτων που έχουν υποστεί κάποια παραμόρφωση σε διαφορετικούς χρόνους( στα 25 τα (ι), (ιι) και 30 min το (III) από την έναρξη του πειράματος) κατά την διεξαγωγή του πειράματος και στα οποία επισημαίνονται ενδεικτικά δάκτυλοι οι που πυρηνώνονται από φυσαλίδες κατά μήκος της διαμέτρου του δείγματος, καθώς και η υιοθέτηση υιοειδούς μορφής από κάποιομς από αυτούς







ι) Σε ότι αφορά τους δακτύλους που εμφανίζονται στο κέντρο του δείγματος η ύπαρξή τους οφείλεται στην τάση που ασκήθηκε, ενώ σε ότι αφορά τους δακτύλους που εμφανίστηκαν στα πρώτα λεπτά διεξαγωγής του πειράματος, ο ρυθμός περαιτέρω ανάπτυξής τους ελαττώνεται κατά μία τάξη μεγέθους ενώ, τουλάχιστον αρχικά, η κατεύθυνση ανάπτυξής τους φαίνεται να μην επηρεάζεται δραστικά.

Σε ότι αφορά τους σχεδόν ισημερινούς δάκτυλους (= δάκτυλοι που αναπτύσσονταν αρχικά σε διεύθυνση σχεδόν παράλληλη με την διάμετρο του δείγματος κατά μήκος της οποίας εφαρμόστηκε κάμψη), η περαιτέρω εξέλιξή τους χαρακτηρίζεται από μία ελαφρά τάση υιοθέτησης υοειδούς ( = σχήματος ύψιλον) μορφής.

II) Παράλληλα με τους δακτύλους που εμφανίστηκαν στο κέντρο του δείγματος λόγω της εφαρμογής τάσης στο δείγμα εμφανίστηκαν και κάποιες φυσαλίδες, οι οποίες με την πάροδο του χρόνου απλά μεγάλωσαν κάθετα στην διάμετρο του δείγματος που είχε υποστεί την τάση, χωρίς να αυξηθούν κατά αριθμό.

III) Σε ότι αφορά το ρυθμό καταβυθίσεως του δείγματος φαίνεται να επηρεάστηκε δραστικά, αφού οι γαλακτόχρωμες περιοχές που υποδηλώνουν μια μικροδιαχωρισμένη περιοχή περιορίζονται μόνο στα άκρα του δείγματος.

Από τα ανωτέρω συνάγεται ότι οι μηχανικές τάσεις επηρεάζουν έντονα την μορφολογική εξέλιξη του συστήματος, αφού διαπιστώνεται η δυνατότητα έντονων αλλαγών όσον αφορά την εμφάνιση και την εξέλιξη (συμπεριλαμβανόμενης της κατεύθυνσης ανάπτυξης) των δακτύλων αλλά και στην ίδια την καταβύθιση του πολυμερούς. Από τα ανωτέρω προκύπτει ότι οι μηχανικές τάσεις είναι δυνατόν να συνιστούν τον πλέον καθοριστικό παράγοντα για την εμφάνιση (ή, τουλάχιστον, τον τρόπο εξέλιξης) της εξεταζόμενης αστάθειας (ανάπτυξη μακροδακτύλων), ενώ προηγουμένως εντοπίστηκε ένας βασικός παράγοντας (η ύπαρξη ελεύθερης επιφάνειας πλησίον της χωρικής αφετηρίας των μακροδακτύλων) σχετικός με τον τρόπο ενάρξεως/πυρηνώσεως του φαινομένου.

## 3.1.9. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΗΜΑΝΣΕΩΣ ΔΙΑ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ

Ένα από τα κρίσιμα ερωτήματα που ανέκυψαν κατά την πρόοδο της παρούσας έρευνας είναι το κατά πόσο η εμφάνιση των δακτύλων, τουλάχιστον όσον αφορά τα δείγματα που προέκυψαν με υγρή αναστροφή φάσεων, οφείλεται κυρίως σε ένα από τα δύο μικρομοριακά συστατικά (διαλύτης και μηδιαλύτης). Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων με χρωστικές που επιλεκτικά ήταν διαλυτές σε μόνο ένα από τα δύο χρησιμοποιούμενα υγρά, ώστε να είναι εφικτή η χρωματική παρακολούθηση της χωροχρονικής κατανομής των δύο βασικών μικρομοριακών συστατικών (διαλύτης).

1° πείραμα. Διάλυμα του συστήματος αναφοράς περιεκτικότητας 0.1% κ.β. σε βρωμοπυρρογαλλόλη θρομβώνεται σε λουτρό εξανίου. Η ένταση του κόκκινου χρώματος της χρωστικής ευρίσκεται να εξασθενεί ακτινικά και κατά μήκος των δακτύλων. Στο τέλος του πειράματος το κόκκινο χρώμα που υποδήλωνε ποσότητα της χρωστικής εστιάστηκε στο κέντρο του δείγματος, πιθανόν σε περιοχές που εμφανιζόταν μια περίσσεια ακετόνης.

2° πείραμα. Διάλυμα του συστήματος αναφοράς θρομβώνεται αρχικά σε λουτρό εξανίου για 30 min και ακολούθως μεταφέρεται σε λουτρό ύδατος στο οποίο ήταν διαλυμένο ένα ποσοστό χρωστικής (0.03% κ. β βρωμοπυρρογαλλόλη). Η ιδέα ήταν ότι αφού το εξάνιο δεν είναι αναμείξιμο με την συγκεκριμένη χρωστική περιοχές του δείγματος στις οποίες υπήρχε περίσσεια μη διαλύτη δεν θα επέτρεπαν την είσοδο της χρωστικής. Το πείραμα δεν λειτούργησε πολύ αποσαφηνιστικά μιας και δεν φάνηκε να εμφανίζονται περιοχές που να χρωματίζονται από την χρωστική, ενώ η ιδέα να γίνει η αντίστροφη πορεία του πρώτου πειράματος δεν φάνηκε ενδιαφέρουσα με την έννοια ότι αν είχε χρησιμοποιηθεί το λουτρό νερού από την αρχή, λόγω της μεγάλης έντασης της αστάθειας, το πείραμα θα τερματιζόταν πολύ σύντομα.

**3° πείραμα.** Μία δεύτερη χρωστική που εξετάζεται είναι αυτή με μοριακό τύπο C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>. Παρασκευάστηκε διάλυμα του συστήματος αναφοράς περιεκτικότητας (0.025 % κ. β. ως προς C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>), οπότε παρατηρήθηκε κάτι αντίστοιχο με το 1° πείραμα. Στο τέλος του πειράματος εμφανίστηκε μια περιοχή στο κέντρο της μεμβράνης όπου ήταν συγκεντρωμένη ποσότητα της χρωστικής ενώ ταυτόχρονα το λουτρό χρωματίστηκε κίτρινο, πιθανόν λόγω της ανταλλαγής των δύο υγρών και την μεταφορά της χρωστικής στο υπερκείμενο υγρό.

**4° πείραμα**. Η αντίστροφη πορεία του προηγούμενου πειράματος περιλαμβάνει την προσθήκη ίδιου ποσοστού χρωστικής, αυτή την φορά στο λουτρό θρομβώσεως. Εδώ εξετάστηκαν δύο παραλλαγές. Στην πρώτη περίπτωση το λουτρό εξανίου περιείχε χρωστική εξαρχής, ενώ στην δεύτερη περίπτωση η χρωστική διαλύθηκε στο λουτρό εξανίου μετά τα 30 min πειράματος. Και στις δυο περιπτώσεις η παρακολούθηση του φαινομένου γινόταν με εξαγωγή του δείγματος από το λουτρό ανά 10 min και έκπλυση του δείγματος με καθαρό εξάνιο. Σε ότι αφορά το 1° δείγμα στο τέλος του πειράματος και μετά την ξήρανση φάνηκε να έχει μια κίτρινη απόχρωση σε ότι αφορά την επάνω επιφάνειά του, ενώ σε ότι αφορά το κάτω τμήμα του αυτό φάνηκε να είναι απλά γαλακτόχρωμο. Η προηγούμενη διαπίστωση σημαίνει ότι το εξάνιο και η χρωστική εισχώρησαν μόνο στο άνω μέρος της στρώσης διαλύματος, στα πρώτα στάδια σχηματισμού της επιδερμίδας. Προκειμένου να εξακριβωθεί το ενδεχόμενο διαφορετικής κατανομής της συγκεντρώσεως της χρωστικής στο δείγμα,

197

πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις IR κατά μήκος μιας ακτινικής ζώνης του δείγματος, απαλλαγμένης από δακτύλους και φυσαλίδες (συνολικά 7 μετρήσεις σε περιοχές της τάξης των 1mm<sup>2</sup> η καθεμία). Από τις μετρήσεις αυτές προέκυψε ότι η ακτινική ζώνη είναι αρκετά ομοιόμορφη σε ότι αφορά την περιεκτικότητά της σε χρωστική και σαφώς διαφοροποιημένη από το δείγμα αναφοράς. Στην δεύτερη εκδοχή πειράματος φάνηκε να μην εισχώρησε καθόλου χρωστική στην λαμβανόμενη μεμβράνη, κάτι που επιβεβαιώθηκε και με μετρήσεις IR και ενισχύει την άποψη ότι σημαντικά ποσά εξανίου εισχωρούν στην στρώση διαλύματος κατά τα πρώτα στάδια της θρόμβωσης, μέχρις ότου να σχηματιστεί επιδερμίδα. Πάντως στις δυο εκδοχές παρατηρήθηκε μακροσκοπική ολοκλήρωση της διαδικασίας στα περίπου 63 % του χρόνου του πειράματος αναφοράς (~75 min έναντι ~120 min), χαρακτηριστικό ενδεικτικό κάποιας συμβολής της χρωστικής στην εξέλιξη των φαινομένων. Παρόλα αυτά δεν υφίσταται κάποια μορφολογική ένδειξη που να δικαιολογεί ουσιαστικές επιφυλάξεις όσον αφορά την σχέση των ευρημάτων με τις βασικές διαδικασίες του συστήματος αναφοράς.



Σχήμα 3.23 : Στο ανωτέρω σχήμα παρατίθενται μετρήσεις ΙR κατά μήκος μιας ζώνης του δείγματος που θρομβώθηκε σε λουτρό εξανίου που περιείχε ποσότητα χρωστικής C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>. Στο ίδιο διάγραμμα παρατίθεται για συγκριτικούς λόγους επίσης, το φάσμα IR του βασικού πειράματος.

Από τα ανωτέρω ευρήματα συνάγονται τα εξής σχετικά με την χωροχρονική κατανομή των δύο μικρομοριακών χαρακτηριστικών:

Από την στιγμή που σχηματίζεται επιδερμίδα, η ποσότητα του μη διαλύτη που εισέρχεται πλέον στην στρώση διαλύματος είναι πολύ μικρή, οπότε κατά βάση η εξέλιξη των δακτύλων σχετίζεται με τις διαδικασίες απώλειας διαλύτη. Η επιδερμίδα είναι πρακτικά συμπαγής και αρκετά παχιά ώστε να επιτρέψει την είσοδο του μη διαλύτη στον κύριο όγκο της μεμβράνης. Αντίθετα ο ρυθμός με τον οποίο ο διαλύτης έχει πρόσβαση στην επιφάνεια είναι πολύ μεγαλύτερος. Αυτός ο ρυθμός ενισχύεται και από το γεγονός ότι το σύστημα θέλει να μειώσει τον όγκο του στο εσωτερικό κάτω από την επιδερμίδα.



Έπεται ότι ειδικά όσον αφορά τον σχηματισμό μακροδακτύλων η κύρια άμεση συμβολή του μη διαλύτη είναι ο ταχύς σχηματισμός μιας συμπαγούς επιδερμίδας, αφού μακροδάκτυλοι σχηματίζονται και απουσία μη-διαλύτη, αν και με βραδύτερο ρυθμό, ενδεικτικά (13mm / hr για δείγμα με απλή ξήρανση και 26mm / hr για αντίστοιχο δείγμα υγρής αναστροφής φάσεων. Βέβαια σε καμία περίπτωση νзδ υποστηρίζεται η αντίθετη άποψη, ότι δηλαδή είναι απαραίτητη η απουσία του μη-διαλύτη, μιας και υπάρχουν και δείγματα όπου η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης φανερώνει δομή από διαχωρισμό φάσεων στο περιβάλλον των δακτύλων, κάτι που προϋποθέτει είσοδο του μη διαλύτη στο αρχικό διάλυμα .Υπενθυμίζεται εξάλλου, ότι ο βασικός λόγος της παρούσας μελέτης της διαδικασίας σχηματισμού μακροδακτύλων είναι η εμφάνιση αναλόγων σχηματισμών σε πορώδεις μεμβράνες, με το πορώδες να προκύπτει με διαχωρισμό φάσεων κατόπιν μικροσκοπικής μεταβολής της αναλογίας των δύο μικρομοριακών συστατικών.

Σχήμα 3.24 : ι)Διάλυμα 15% κ.β ΡΜΜΑ/ακετόνη σε λουτρό εξανίου που περιέχει 0.025%κ.β. χρωστική C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> και ιι) Διάλυμα 15% κ.β ΡΜΜΑ και 0.025%κ.β. χρωστική C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> σε ακετόνη και θρόμβωση σε λουτρό εξανίου

#### 3.1.10. ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ

Στόχος της συγκεκριμένης ενότητας ήταν να ελεγχθεί η επίδραση της παρουσίας κάποιου τασιενεργού ή κάποιας μεγαλομοριακής ένωσης τόσο στο διάλυμα του πολυμερούς όσο και στο θρομβωτικό μέσο, προκειμένου να ελεγχθεί η συμβολή επιφανειακών τάσεων στην εμφάνιση του φαινομένου.

Η παρουσία μικρού ποσοστού τασιενεργού (0.3-1% κ.β) στο αρχικό διάλυμα, δείχνει ότι η θρόμβωση προχωρά ακτινικά με ρυθμό συγκρίσιμο εκείνου του βασικού πειράματος. Εντούτοις, οι δάκτυλοι είναι σχετικά λίγοι (σχεδόν 2-3 ανά δείγμα), παρότι εμφανίζουν το συνηθισμένο τους μέγεθος. Το εύρημα υποδεικνύει ότι η επιφανειακή τάση επηρεάζει τον ρυθμό πυρηνώσεως αλλά όχι τον ρυθμό αναπτύξεως των δακτύλων.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 3.25 : Τα παραπάνω δείγματα (ι) και (ιι) έχουν προκύψει κατά την προσθήκη 0.3 και 1% κ.β. αντίστοιχα τασιενεργού στο αρχικό διάλυμα και θρόμβωση του δείγματος με αναστροφή φάσεων σε λουτρό εξανίου.

Σε ότι αφορά το δείγμα που περιελάμβανε ποσότητα ελαίου σιλικόνης στο αρχικό διάλυμα δεν εμφανίζει καμία ουσιαστική διαφορά σε σχέση με το βασικό σύστημα. Ωστόσο η παρουσία του ελαίου στο λουτρό θρομβώσεως περιορίζει την ανάπτυξη των δακτύλων στο εξωτερικό 1/3 της ακτίνας του δείγματος, καθώς επίσης εμφανίζονται πολλές φυσαλίδες οργανωμένες κυκλικά, προερχόμενες από το αποβαλλόμενο έλαιο σιλικόνης όπως δείχνεται στο εικονίδιο ιι του σχήματος.



Σχήμα 3.26 : Στα εικονίδια απεικονίζονται τα δείγματα που προέκυψαν με προσθήκη 1% κ.β ελαίου σιλικόνης στο αρχικό διάλυμα (ι) και στο λουτρό θρομβώσεως (ιι) αντίστοιχα.

#### 3.1.11. ΣΧΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

Τα συνήθη υποστρώματα στην πλειοψηφία των πειραμάτων που διεξήχθησαν, ήταν κυκλικά υάλινα υποστρώματα διαμέτρου 10 cm. Σε όλες τις περιπτώσεις, πλην εκείνων που αφορούσαν την εφαρμογή τάσεων στο σύστημα, οι δάκτυλοι είθισται να εξελίσσονται ακτινικά μέχρις ότου συναντηθούν στο κέντρο του υποστρώματος. Σειρά πειραμάτων σε υποστρώματα τόσο διαφορετικών υλικών, διαφορετικών διαμέτρων, όσο και διαφορετικής γεωμετρίας επιβεβαιώνουν την ίδια ακριβώς εικόνα με το βασικό πείραμα. Σε οποιαδήποτε περίπτωση, οι δάκτυλοι φαίνεται να αναπτύσσονται κάθετα στο περίγραμμα του σχήματος, ενώ σχήματα διάφορα του κυκλικού ευνοούν γεωμετρικώς την συνάντηση και αλληλεπίδραση δακτύλων, χωρίς όμως να προκύπτουν συνενώσεις (: σε περιοχές όπου οι δακτύλιοι συναντώνται), όπως φαίνεται για παράδειγμα στο υπόστρωμα τριγωνικού σχήματος στο εικονίδιο ιιι του σχήματος. Επίσης σημειώνεται ότι στην περίπτωση του ελλειψοειδούς υποστρώματος οι δάκτυλοι δεν συγκλίνουν προς ένα σημείο: ο γεωμετρικός τόπος της συγκλίσεως είναι ένα ευθύγραμμο τμήμα.



Σχήμα 3.27 : Στα παραπάνω εικονίδια φαίνεται το αποτέλεσμα θρομβώσεως διαλύματος 15% κ.β .ΡΜΜΑ σε λουτρό εξανίου κάτω από τις ίδιες συνθήκες σε υποστρώματα διαφορετικού σχήματος: (Ι) τετραγωνικό υπόστρωμα, (ΙΙ) ελλειψοειδές υπόστρωμα, (ΙΙΙ) τριγωνικό υπόστρωμα.

Από τα ανωτέρω πειράματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

 ι) οι δάκτυλοι εξελίσσονται κάθετα στο περιφερειακό επίπεδο θρομβώσεως και δεν εκκινούν απαραίτητα από όλα τα σημεία της περιφέρειας,

ι) οι δεύτερης γενεάς δάκτυλοι πυρηνώνονται πάνω σε φυσαλίδες.

Η στενή σχέση ανάμεσα στο μέτωπο προόδου θρομβώσεως και το μέτωπο ανάπτυξης των δακτύλων φαίνεται συμβατή με τρεις εναλλακτικές ερμηνείες σε ότι αφορά τον τρόπο συνδέσεων των δύο αυτών χαρακτηριστικών.

Ερμηνεία Α. Το μέτωπο θρομβώσεως προχωρά λόγω της ανάπτυξης των δακτύλων που τροφοδοτούν το μέτωπο με μη-διαλύτη, με αποτέλεσμα την στερεοποίηση του δείγματος. Δηλαδή το μέτωπο της θρόμβωσης είναι, τουλάχιστον στην ΑΦ εκδοχή των εδώ πειραμάτων, αποτέλεσμα, τρόπον τινά, του μετώπου των δακτύλων.

Ερμηνεία Β. Οι δάκτυλοι δημιουργούνται από το γεγονός ότι καθώς προοδεύει το μέτωπο θρομβώσεως και εισέρχεται μη διαλύτης στο αρχικό διάλυμα, αλλάζει η τοπική σύσταση, με το διάλυμα να γίνεται λιγότερο ιξώδες, δηλαδή πρόκειται για διαδικασία συναφή αυτής που προτείνουν για τον σχηματισμό των δακτύλων οι Reuvers και άλλοι [97,98]

Ερμηνεία Γ. Το μέτωπο θρομβώσεως και οι δάκτυλοι δεν έχουν σχέση αιτίου και αποτελέσματος, αλλά δυνατόν να συνιστούν συχνά-παράλληλες αντανακλάσεις κάποιου άλλου φαινομένου.

Η Α ερμηνεία πρέπει, τουλάχιστον στην απλή της εκδοχή, να απορριφθεί δεδομένου ότι έχουν παρατηρηθεί και περιπτώσεις όπου το μέτωπο θρομβώσεως προχωρά χωρίς την παρουσία δακτύλων. Σε ότι αφορά την Β ερμηνεία, πληθώρα πειραμάτων έδειξε ότι το γειτνιάζον περιβάλλον των μακροδακτύλων μπορεί να είναι είτε συμπαγές, είτε να εμφανίζει κάποια μικροδομή, αποτέλεσμα ενός ή περισσοτέρων βημάτων θερμοδυναμικού διαχωρισμού φάσεων (SD ή NG τύπου). Ταυτόχρονα σε προηγούμενη ενότητα έχει τεκμηριωθεί ότι οι δάκτυλοι μπορεί να είναι από την παρουσία ή όχι μη διαλύτη, άρα η Β ερμηνεία πρέπει, τουλάχιστον στην γενική της εκδοχή, να απορριφθεί, αφού η παρουσία μη διαλύτη δεν είναι απαραίτητη για την τροφοδοσία των δακτύλων. Εάν πάντως στην ερμηνεία Β η 'θρόμβωση' (οφειλόμενη, στην περίπτωση της ΑΦ, στον διαχωρισμό φάσεων που, τελικώς, οδηγεί στην στερεοποίηση) αντικατασταθεί με την 'στερεοποίηση' στην γενική της εκδοχή (οπότε δυνατόν να οδεύει και μέσω απλής αυξήσεως του Τ<sub>g</sub> δια της απώλειας διαλύτη) η άμεση σύνδεση των δύο μετώπων παραμένει πιθανή. Στην συνέχεια εξετάζεται η Γ ερμηνεία, σύμφωνα με την οποία τα δύο μέτωπα δεν συνδέονται άμεσα αλλά οι παράμετροι του συστήματος είναι συχνά εκ παραλλήλου ευνοϊκές για την καταβύθισή του πολυμερούς και τον σχηματισμό δακτύλων.

Μια σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας υποστρώματα διαφορετικών υλικών όπως κοινή ύαλο, φύλλο χαλκού, φύλλο αργιλίου και καθαρό SiO<sub>2</sub>. Μεταβαίνοντας από το κοινό γυαλί στον χαλκό δάκτυλοι εμφανίστηκαν πολύ πιο αραιά, ενώ ο ρυθμός ανάπτυξής τους ήταν ίδιος, ενώ το δείγμα σε φύλλο αργιλίου φάνηκε να δίνει πρακτικά τα ίδια αποτελέσματα με αυτά με υπόστρωμα ύαλο. Η μικρή διαφορά όμως του δείγματος σε φύλλο χαλκού, διότι το χρησιμοποιούμενο φύλλο αργιλίου (που οδηγεί στα ίδια σχεδόν αποτελέσματα με την περίπτωση υάλινου υποστρώματος) είναι πλέον

202

## ΑΣΤΑΘΕΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

εύκαμπτο. Τέλος στην εικόνα ιι του σχήματος φαίνεται ότι η τροποποίηση του υποστρώματος SiO<sub>2</sub> με ΗF, καθιστώντας το υπόστρωμα υδρόφοβο, επηρεάζει ριζικά τα λαμβανόμενα αποτελέσματα. Ως εκ τούτου ο βαθμός διαβροχής του υποστρώματος συνιστά σημαντική παράμετρο.



Σχήμα 3.28 : 15% κ.β.διάλυμα PMMA σε ακετόνη χρησιμοποιώντας υπόστρωμα υάλου και χαλκού αντίστοιχα και θρόμβωση σε εξάνιο.



Σχήμα 3.29 : 15% κ.β. διάλυμα PMMA σε ακετόνη χρησιμοποιώντας υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου απλά και τροποποιημένου με HF αντίστοιχα.

#### 3.1.12. ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΠΑΧΟΥΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ

Σε όλες τις περιπτώσεις υγρής αναστροφής φάσεων είναι σύνηθες φαινόμενο να εμφανίζεται μια ελάττωση του πάχους της τελικά λαμβανόμενης μεμβράνης σε σχέση με την αρχική στρώση διαλύματος. Προκειμένου να ελεγχθεί κατά πόσο η παράμετρος πάχος διαλύματος επηρεάζει την ένταση της αστάθειας και το κατά πόσο η μείωσή της θα σημάνει το τέλος στην εξέλιξη των δακτύλων, παρασκευάστηκε πληθώρα μεμβρανών από το βασικό σύστημα 15% κ.β PMMA/ακετόνη και καταγράφηκε η μεταβολή του πάχους σημείων που ανήκαν σε επιλεγμένες χορδές πάνω στο στρογγυλό υπόστρωμα διαμέτρου 10 cm. Συγκεκριμένα καταγράφονται οι χρονικές μεταβολές πάχους για τα σημεία που βρίσκονται πάνω στην διάμετρο καθώς και για τα σημεία που απέχουν 1 και 2 εκατοστά αντίστοιχα από την διάμετρο του δείγματος.

Από τα διαγράμματα παρατηρούμε ότι τα πρώτα 20 min μειώνεται απότομα το πάχος της μεμβράνης. Στην πορεία ακολουθεί μια ομαλή μείωση του πάχους της κάθε μεμβράνης συναρτήσει του χρόνου. Τέλος, περίπου μετά από 90 min, παρατηρείται μια μικρή αύξηση της μεμβράνης, της τάξης των 0,1 mm. Σε δείγματα που δεν εμφανίστηκε αυτή η αύξηση, παρατηρήθηκε στασιμότητα στην ίδια τιμή πάχους. Όπως φαίνεται και στα σχήματα (3.30, 3.31, 3.32) παρακάτω, το βασικό πείραμα επαναλήφθηκε πολλές φορές και παρατίθενται μετρήσεις και για τις τρεις χορδές, από όπου σε γενικές γραμμές φάνηκε να υπάρχει μια συμφωνία στα συμπεράσματα.




Σχήμα 3.30: Στα 2 παραπάνω σχήματα παρατίθενται μεταβολές σε συνάρτηση με τον χρόνο για τα σημεία που ανήκουν στην εξωτερική χορδή





Σχήμα 3.31: Στα 2 παραπάνω σχήματα παρατίθενται μεταβολές σε συνάρτηση με τον χρόνο για τα σημεία που ανήκουν στην ενδιάμεση χορδή





Σχήμα 3.32: Στα 2 παραπάνω σχήματα παρατίθενται μεταβολές σε συνάρτηση με τον χρόνο για τα σημεία που ανήκουν διάμετρο του κυκλικού υποστρώματος

# ΑΣΤΑΘΕΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

## 3.1.13. ΠΑΡΑΛΛΑΓΕΣ ΤΟΥ ΒΑΣΙΚΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΜΕ a- PMMA



Σχήμα 3.33: Στην εικόνα φαίνονται τα δείγματα από διάλυμα PMMA σε ακετόνη και θρόμβωση σε λουτρό ύδατος-ακετόνης αναλογίας 3/1 σε θερμοκρασίες 35, 40, 45, 49 και 52 °C αντίστοιχα. Στο δείγμα (III) θερμοκρασίας 45 °C έχει επισημανθεί μία σαφής αποτύπωση μίας δευτερογενούς υδροδυναμικής αστάθειας. Πρόκειται για εκδοχή της αστάθειας Rayleigh: ο οιονεί κύλινδρος του δακτύλου διασπάται, πριν το περιβάλλον υλικό στερεοποιηθεί, προς αλυσίδα φυσαλίδων.

Ο μεγαλύτερος όγκος πειραμάτων πραγματοποιήθηκε για το σύστημα ΡΜΜΑ-ακετόνη(Δ)-η-Εξάνιο (M-Δ). ωστόσο το σύστημα ΡΜΜΑ-ακετόνη δοκιμάστηκε και σε άλλα λουτρά μη διαλυτών όπως νερό ή νερό/ακετόνη σε αναλογίες  $H_2O/ACE=1:1, 1:2, 1:3,$ 2:3, και 3:1 κατ' όγκο. Ακόμη, πραγματοποιήθηκε αριθμός πειραμάτων με παραφινέλαιο (μίγμα κορεσμένων υδρογονανθράκων με 5-20 άτομα άνθρακα) ως θρομβωτικό. Το παραφινέλαιο επιλέχθηκε ως πλέον ιξώδες και χαμηλότερης διαχυτότητας φυσικοχημικά ισοδύναμης θρομβωτικής ικανότητας με το εξάνιο. Τα προαναφερθέντα πειράματα έδειξαν ÓΤΙ η υδροδυναμική αστάθεια μπορεί να λάβει χώρα ακόμη και σε άλλα συστήματα εκτός από βασικό σύστημα ΡΜΜΑ-Ακετόνη(Δ)-η-Εξάνιο (Μ-Δ). Προέκυψε επίσης ότι το σύστημα με ύδωρ ως μη διαλύτη είναι πολύ πιο γρήγορο στην εξέλιξή του σε σχέση με αυτό του εξανίου (σχήμα 3.33), οπότε έγιναν προσπάθειες επιβράδυνσής του είτε δια προσθήκης ποσότητας μn διαλύτη στο λουτρό θρομβώσεως, είτε διά μειώσεως της θερμοκρασίας διεξαγωγής του πειράματος.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## ΑΣΤΑΘΕΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Η χρήση παραφινέλαιου (χημικά παρόμοιου με το εξάνιο, αλλά υψηλότερου Μ.Β.) σε θερμοκρασίες όπως 30, 35 και 40 ° C, φάνηκε να οδηγεί σε ελαφρώς διαφοροποιημένα δείγματα: οι μακροδάκτυλοι μεγαλώνουν με συγκρίσιμους ρυθμούς (± 20%), αν και είναι λιγότεροι από εκείνους που εμφανίστηκαν στο σύστημα του εξανίου για την ίδια θερμοκρασία και το ίδιο υπόστρωμα. Ως εκ τούτου, το ιξώδες του μη-διαλύτη είναι παράμετρος δευτερεύουσας σημασίας.



Σχήμα 3.34 : Δείγματα από διάλυμα 15% κ.β PMMA σε ακετόνη και θρόμβωση σε λουτρό παραφινέλαιου στους 30, 35 και 40  $^{\circ}$  C.

Φαίνεται τελικά να είναι δυνατό να ληφθούν δάκτυλοι, σε οποιαδήποτε περίπτωση τα μόρια του διαλύτη ανταλλάσσονται γρήγορα με τα μόρια του μη διαλύτη, υπό την προϋπόθεση ότι το σύστημα προλαβαίνει να σταθεροποιήσει την προκύπτουσα δομή. Ο σχηματισμός κοιλοτήτων, άρα δακτύλων ουσιαστικά είναι αναμενόμενος δεδομένου ότι καθώς εισέρχεται μη διαλύτης στο αρχικό διάλυμα, ελαττώνεται η ποιότητα του διαλύτη, οπότε εμφανίζεται μια τάση σε ότι αφορά τις αλυσίδες του πολυμερούς να καταβυθιστούν. Εάν όμως ο χρόνος χαλάρωσης των αλυσίδων είναι σχετικά μεγάλος, τότε είναι δυνατό η δομή να προλάβει να παγιωθεί (π.χ. με κάποιου τύπου υαλοποίηση) οπότε και θα εμφανιστούν μορφολογίες όπως αυτές που συζητιούνται στην συγκεκριμένη ενότητα. Σε ότι αφορά την μικροδομή των δακτύλων αυτή φαίνεται να εξαρτάται από τις ιδιαίτερες πειραματικές συνθήκες, αλλά ακόμη και στην ίδια μεμβράνη φαίνεται να μην υπάρχει ιδιαίτερη ομοιομορφία λόγω της διαφορετικής συστάσεως κατά περιοχές.

## ΑΣΤΑΘΕΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

#### 3.2. ΑΣΤΑΘΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΛΛΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Συστήματα που περιελάμβαναν το α-PMMA μελετήθηκαν εκτενώς και παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες ενότητες. Ωστόσο σκοπός της συγκεκριμένης ενότητας είναι να δειχτεί ότι το φαινόμενο υδροδυναμικής αστάθειας που περιγράφεται παραπάνω είναι γενικό και απαντά και σε άλλα πολυμερικά συστήματα.

Το πρώτο πολυμερές που δοκιμάστηκε ήταν η οξική κυτταρίνη (CA) 398-3, δεδομένου ότι συνιστά ένα πολυμερές πολύ δημοφιλές στην βιβλιογραφία της αναστροφής φάσεων και ιδιαίτερα γιατί εμφανίζει κοινούς μακροδακτύλους σε πάρα πολλά συστήματα διαλυτών και μη διαλυτών. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκεντρώσεως 25.1 και 23.5-24.5% κ.β. σε διαλύτη ακετόνη, για συγκριτικούς λόγους με το εκτενώς μελετημένο σύστημα. Κάποια πειράματα περιορίστηκαν σε μια απλή ξήρανση του δείγματος όπως τα (ι) και (ιι) στο σχήμα παρακάτω, ενώ εφαρμόστηκε και ΥΑΦ όπως στην περίπτωση του δείγματος της εικόνας (ιιι) του σχήματος (3.35) Εκτός από την ακετόνη χρησιμοποιήθηκε επίσης ως διαλύτης τετραϋδροφουράνιο και παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκεντρώσεως 18.78 αλλά και 25.8% κ.β. σε πολυμερές και δοκιμάστηκαν επίσης εκδοχές απλής ξήρανσης του δείγματος όπως και ΥΑΦ. Όπως φαίνεται στις παρατιθέμενες εικόνες του σχήματος, δάκτυλοι εμφανίζονται και σε άλλα συστήματα πέραν του ΡΜΜΑ και επομένως το φαινόμενο που εξετάζεται στην παρούσα μελέτη είναι εξίσου γενικό με το φαινόμενο αναφοράς.



Σχήμα 3.35 : Τα δύο πρώτα δείγματα (ι) και (ιι) παρασκευάστηκαν από διαλύματα οξικής κυτταρίνης 25.1 και 23.5-24.5% κ. β σε ακετόνη αντίστοιχα και ξήρανση στους 35°C, ενώ το (ιιι) προέκυψε από διάλυμα 25.8% κ. β CA σε THF και ξήρανση στους 32°C.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 3.36 : ι, ιι) δείγματα που προέκυψαν από ΥΑΦ διαλυμάτων οξικής κυτταρίνης 25.8% και 18.78% κ.β. σε THF και θρόμβωση σε εξάνιο σε θερμοκρασίες 40 και 35°C αντίστοιχα, καθώς και ιιι) θρόμβωση διαλύματος οξικής κυτταρίνης 23.5-24.5% κ.β./ακετόνη σε λουτρό εξανίου των 35°C.

Εξετάστηκαν επίσης συστήματα πολυστυρενίου με διαλύτη τολουόλιο σε διάφορες πειραματικές συνθήκες, τόσο σε εκδοχές ΥΑΦ με θρόμβωση σε εξάνιο και αιθανόλη, όσο και συνθήκες απλής ξηράνσεως, καθώς και συστήματα ενός αδρομερούς SBS, αλλά δεν κατέστη εφικτό να ληφθούν συστήματα δακτυλίων σε μεγάλη έκταση όπως φαίνεται στο σχήμα 3.37.



Σχήμα 3.37 : (ι) Διάλυμα 15.2% κ.β SBS /CHCl<sub>3</sub> και θρόμβωση σε λουτρό εξανίου στους 48 ° C, (ιι) το ίδιο σύστημα για ξήρανση στον αέρα στους 32 °C. Η μορφολογία που εμφανίζεται στην αριστερή εικόνα είναι κατά βάση αποτέλεσμα της διαδικασίας ξηράνσεως.

Τέλος, εκτελέστηκαν πειράματα με πολυσουλφόνη και κοινό (~ ατακτικό) πολυβινυλοχλωρίδιο σε διάφορους διαλύτες. Σε ότι αφορά την πολυσουλφόνη δοκιμάστηκε ποικιλία διαλυτών, όπως διμεθυλοφορμαμίδιο, τετραϋδροφουράνιο, η-μεθυλοπυρρολιδόνη και μεθυλενοχλωρίδιο, τόσο σε εκδοχές απλής ξηράνσεως, όσο και σε εκδοχές ΥΑΦ σε λουτρά μη διαλυτών όπως νερό, αιθανόλη και εξάνιο σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα δεν ήταν ικανοποιητικά δεδομένου, ότι στα

# ΑΣΤΑΘΕΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

περισσότερα συστήματα δεν σχηματίστηκαν δάκτυλοι, εκτός από το σύστημα 20% Psf σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και θρόμβωση σε αιθανόλη, που φαίνεται στο εικονίδιο ι του σχήματος

Σε ότι αφορά το σύστημα του πολυβινυλοχλωριδίου, τα αποτελέσματα είναι πλέον ενδιαφέροντα: το σύστημα PVC/THF θρομβούμενο σε λουτρά με διάφορες αναλογίες THF/H<sub>2</sub>0 οδηγεί συχνά στην εμφάνιση δακτύλων. Συγκεκριμένα παρασκευάστηκαν διαλύματα 13, 13.5,14.5 και 15% κ. β σε πολυμερές και θρομβώθηκαν σε λουτρά που περιείχαν αναλογίες διαλύτη / μη διαλύτη από 1:2 έως 1:3 σε θερμοκρασίες από 20-40 ° C καθώς και σε δυο διαφορετικά υποστρώματα (υάλου και χαλκού). Φωτογραφίες αντιπροσωπευτικών δειγμάτων εμφανίζονται στα εικονίδια II- ν του σχήματος.





Σχήμα 3.38 : 1) διάλυμα 20% Psf /CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και θρόμβωση σε αιθανόλη στους 35 °C, 11) διάλυμα 13,36% κ. β. PVC/THF και θρόμβωση σε THF/H<sub>2</sub>0 = 1/3 στους 35 °C, 111) διάλυμα 14.7% κ. β. PVC/THF και θρόμβωση σε THF H<sub>2</sub>0 = 1/3 στους 35 °C, 1ν) διάλυμα 12% κ. β. PVC/THF και θρόμβωση σε THF/H<sub>2</sub>0 = 1/3 στους 30 °C σε υάλινο υπόστρωμα, ν) διάλυμα 12% κ. β. PVC/THF και θρόμβωση σε THF/H<sub>2</sub>0 = 1/3 στους 20 °C σε χάλκινο υπόστρωμα.

#### 3.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε ένα διάλυμα ενός μη κρυσταλλώσιμου πολυμερούς. Σε ένα πυκνό διάλυμα οι αλυσίδες είναι μπλεγμένες μεταξύ τους (με τον βαθμό αλληλοεμπλοκής να εξαρτάται από την ποιότητα του διαλύτη), σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο αναδιατασσόμενο δίκτυο. Εάν αυτό το διάλυμα στερεοποιηθεί είτε με μια απλή ξήρανση, είτε με κάποιο διαχωρισμό φάσεων, τότε το πολυμερικό δίκτυο θα προσπαθήσει να μειώσει τον όγκο που καταλαμβάνουν οι αλυσίδες του. Στην περίπτωση που ταυτόχρονα λαμβάνει χώρα και αναστροφή φάσεων, θα εμφανιστεί μια μεγαλύτερη τάση για μετακίνηση των αλυσίδων δεδομένου ότι εμφανίζεται η τάση να σχηματιστούν περιοχές μικρής και μεγάλης συγκέντρωσης σε πολυμερές, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζονται και φαινόμενα συναγωγής που ποικίλλουν ανάλογα με το προς εξέταση σύστημα και τις συνθήκες. Το κοινό γνώρισμα όλων των λαμβανόμενων δειγμάτων είναι ότι κατά την ξήρανσή τους εμφανίζεται μια τάση για συρρίκνωση του δείγματος.

Προκειμένου να λάβει χώρα αυτή η συρρίκνωση, οι αλυσίδες μετακινούνται σε τοπικό επίπεδο είτε κάθετα στην κύρια επιφάνεια, είτε σε κατεύθυνση παράλληλη προς αυτή. Βέβαια η πρώτη περίπτωση φαίνεται να ευνοείται κινητικά, για αυτό το λόγο η μεμβράνη υπόκειται μεγαλύτερη συρρίκνωση ως προς αυτή την κατεύθυνση. Αυτή όμως η δυσανάλογη συρρίκνωση του δείγματος έχει ως αποτέλεσμα, να συμπιέζονται οι αλυσίδες και να χάνουν την στατιστικά-σφαιρική τους διαμόρφωση. Προκειμένου λοιπόν οι αλυσίδες να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση, χωρίζουν μεταξύ τους προσπαθώντας να υιοθετήσουν και πάλι την εντροπικά-ευνοούμενη στατιστικά-σφαιρική διαμόρφωσή τους. Η κλίμακα στην οποία γίνεται αυτός ο χωρικός διαχωρισμός των αλυσίδων ποικίλλει τόσο με τα φυσικοχημικά όσο και με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του εξεταζόμενου συστήματος και προφανώς δεν είναι η ίδια για όλα τα συστήματα. Για παράδειγμα είναι αισθητώς διαφορετικά τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του συστήματος και την εκδοχή της που εξετάστηκε διεξοδικά στο παρόν κεφάλαιο. Είναι πάντως ο προαναφερθείς διαχωρισμός αλυσίδων αυτός που οδηγεί στην εμφάνιση των δακτύλων, οι οποίοι εμφανίζονται να προοδεύουν κάθετα στο μέτωπο στερεοποιήσεως και παράλληλα στην κύρια επιφάνεια του δείγματος.

Τα πειραματικά δεδομένα που παρουσιάστηκαν παραπάνω ουσιαστικά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η εμφάνιση των δακτύλων συνιστά προσπάθεια του συστήματος να ρυθμίσει / αναπροσαρμόσει τον όγκο του και μέρος της σχετικής απόκρισης είναι η δημιουργία δακτύλων που περιορίζεται σε υποπεριοχές του δείγματος. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι τουλάχιστο για τα συστήματα που εξετάστηκαν στην παρούσα ενότητα, η παρεμπόδιση της εμφάνισης δακτύλων είχε ως αποτέλεσμα το δείγμα να καταστρέφεται είτε με την διάρρηξή του σε κάποια σημεία, είτε με την απόσπασή του από το υπόστρωμα κ.α. Σε ότι αφορά την εφαρμογή εξωτερικών τάσεων, είδαμε ότι μπορεί αυτές να επηρεάσουν έντονα τα της ανάπτυξης των δακτύλων, αφού και ο χωρικός διαχωρισμός των αλυσίδων απώτερα ενεργοποιείται στην προσπάθεια διαχειρίσεως των τάσεων που αναπτύσσονται στο σύστημα.

Προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούνται για την παρατήρηση της αστάθειας στην ειδική παρούσα εκδοχή του ΑΦ φαινομένου:

# ΑΣΤΑΘΕΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Καταρχάς είναι απαραίτητος ο σχετικά ταχύς σχηματισμός της συμπαγούς επιδερμίδας, η οποία θα επιβραδύνει την περαιτέρω ανταλλαγή μορίων διαλύτη και μη-διαλύτη τουλάχιστον στην κατακόρυφη διεύθυνση. Το σύστημα πολυμερούς και διαλύτη- μη διαλύτη πρέπει να είναι τέτοιο ώστε η αυθόρμητη ανταλλαγή των δύο υγρών να οδηγεί σε συρρίκνωση του δείγματος, κάτι που εκ των πραγμάτων είναι, στην περίπτωση αναστροφής φάσεων, σχεδόν πάντοτε διασφαλισμένο, διότι ελαττώνεται η ποιότητα του, περιβάλλοντος τις αλυσίδες, διαλύτη. Στην περίπτωση που με κάποιο τρόπο εμφανίζεται κάποιο εμπόδιο στην προσαρμογή όγκου, στο σύστημα εμφανίζονται φυσαλίδες.

Η ανταλλαγή των δύο υγρών στην ακτινική διεύθυνση είναι σχετικά γρήγορη και φαίνεται ότι από απόψεως μικροδομής η διαδικασία ευνοείται από μια αμφισυνεχούς τύπου SD δομή, παρά από δομή κλειστών πόρων, δηλαδή δομή τύπου NG. Ο μη διαλύτης απωθείται στα όρια των δακτύλων ενώ μπροστά από το μέτωπο θρομβώσεως υπάρχει μια περιοχή όπου η παρουσία ταυτόχρονα των δύο υγρών, έχει υποβαθμίσει την ποιότητα του διαλύτη, όχι όμως τόσο ώστε να καταβυθιστεί το πολυμερές.

Τα λεπτομερή συμπεράσματα σε ότι αφορά διάφορες πλευρές του φαινομένου του σχηματισμού δακτύλων κατά την αναστροφή φάσεων έχουν ως εξής.

## Ι. Σχέση μεγαλοδακτύλων και ΑΦ μακροδακτύλων και άλλα γενικά χαρακτηριστικά

 Οι μεγαλοδάκτυλοι των πειραμάτων του παρόντος κεφαλαίου αν και μεγαλύτεροι είναι γεωμετρικά όμοιοι με τους μακροδακτύλους της συνήθους αναστροφής φάσεων.





Σχήμα 3.39: Τυπικοί δάκτυλοι υγρής αναστροφής φάσεων από συστήματα (ι)PMMA και(ιι, ιιι) οξικής κυτταρίνης που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 1 της διατριβής

- Λήψη μεγαλοδακτύλων είναι εφικτή κάτω από συνθήκες διαφορετικές από υγρή αναστροφή φάσεων
- Ορισμένες από τις θεωρίες που έχουν αναπτυχθεί για τους κοινούς ΑΦ μακροδακτύλους επαληθεύονται μερικά αλλά καμία από τις προηγούμενες θεωρίες δεν είναι επαρκώς λεπτομερής και ικανοποιητική.
- Παρατίθεται ένα σκαρίφημα που συνοψίζει τυπικές παρατηρήσεις στην περιοχή γύρω από το μέτωπο θρόμβωσης για ορθογώνιο παραλληλόγραμμο υπόστρωμα με την οριζόντια διάσταση πολύ μεγαλύτερη της κάθετης.



Σχήμα 3.40: Σκαρίφημα στο οποίο παρουσιάζονται δάκτυλοι α' και β' γενεάς, αλλά και φυσαλίδες

- 1. Μεγαλοδάκτυλοι α΄ γενεάς υπερκερασθέντες από το μέτωπο
- 1α. Μεγαλοδάκτυλος α΄ γενεάς που συνεχίζει να αυξάνεται
- 2. Μεγαλοδάκτυλοι β΄γενεάς με πυρήνα φυσαλίδα σε μικρή απόσταση από το μέτωπο
- 2b. Μεγαλοδάκτυλος β' γενεάς με ανάπτυξη κάθετη στο τοπικό σχήμα του μετώπου

# ΑΣΤΑΘΕΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

3. Φυσαλίδες (από αντιδιάχυση Δ/ΜΔ) σε μεγάλη απόσταση από το μέτωπο, οπότε διατηρούν το σφαιρικό σχήμα.

# ΙΙ. Πυρήνωση δακτύλων

- Οι δάκτυλοι α΄ γενεάς πυρηνώνονται κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια του διαλύματος (εδώ η ελεύθερη επιφάνεια είναι αυτή της περιφέρειας του διαλύματος).
- Εφαρμογή στερεού περιορισμού στην ελεύθερη επιφάνεια οδηγεί σε περιορισμό της πυρήνωσης δακτύλων α' γενεάς
- Οι δάκτυλοι β΄ γενεάς πυρηνώνονται σε φυσαλίδες που προκύπτουν από ανταλλαγή διαλύτη/ μη διαλύτη. Δηλαδή είναι δυνατός ο σχηματισμός μακροδακτύλων και με τον τρόπο που έχει προτείνει ο Smolders, αλλά με την διαφορά ότι δεν απαιτείται διαχωρισμός του διαλύματος με NG μηχανισμό για να σχηματιστούν οι σχετικοί πυρήνες των μακροδακτύλων. Η τελευταία διαφορά είναι κρίσιμη γιατί έχει οδηγήσει σε πληθώρα εργασιών που οι παρατηρούμενες πορώδεις μικροδομές έχουν ερμηνευτεί εσφαλμένα ως αποτέλεσμα NG διαχωρισμού, λόγω συνυπάρξεως μακροδακτύλων.
- Ένα από τα σημαντικότερα ευρήματα συνιστά η πειραματική τεκμηρίωση του ότι οι δάκτυλοι είναι δυνατόν να πυρηνωθούν ακόμη και απουσία μη διαλύτη.

# III. Ανάπτυξη δακτύλων

- Η ανάπτυξη των δακτύλων γίνεται σε κατεύθυνση κάθετη στην αφετηρία της επιφανειακής στερεοποιήσεως (είτε λόγω θρομβώσεως είτε λόγω απλής ξηράνσεως). Τα φαινόμενα αλλαγής διαστάσεων προοδεύουν παράλληλα προς μία αρχική επιφάνεια ως χωρικά και χρονικά αλλεπάλληλες ζώνες, οι οποίες και αποκρίνονται στην ανάγκη αναπροσαρμογής όγκου δημιουργώντας ανοίγματα. Τα τελευταία σχηματίζονται ευκολότερα σαν συνέχεια προϋπαρχόντων ανοιγμάτων (: σε προηγούμενες ζώνες), με τυπικό συνολικό αποτέλεσμα ανοίγματα υπό μορφή δικτύων καθέτων στην αρχική επιφάνεια.
- Οι δάκτυλοι είναι δυνατό να υποστούν υδροδυναμική αστάθεια τύπου Rayleigh
- Η ανάπτυξη των δακτύλων είναι, τουλάχιστον στα μελετηθέντα συστήματα, γραμμική με τον χρόνο
- Οι δάκτυλοι όχι μόνον είναι δυνατόν να πυρηνωθούν απουσία μη διαλύτη, αλλά είναι δυνατόν και να αναπτυχθούν υπό τις αυτές συνθήκες.

# ΙV. Επίδραση μηχανικών τάσεων

Το σύστημα προσπαθεί να αναπροσαρμόσει τον όγκο του υπό την επίδραση ενός πεδίου,
 εγγενώς αναπτυσσομένων, τάσεων κατά την διάρκεια αλλαγών σύστασης (είτε λόγω
 αναστροφής φάσεων είτε λόγω απλής ξήρανσης αλλά υπό χωρικούς περιορισμούς).

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

- Η εφαρμογή προσθέτων μηχανικών τάσεων είναι δυνατόν να επιφέρει αλλαγές στην κατεύθυνση ανάπτυξης των δακτύλων, όπως και στο σχήμα που υιοθετούν, αφού τροποποιείται το πεδίο τάσεων στο οποίο το σύστημα αποκρίνεται δια σχηματισμού δακτυλίων.
- V. Ανταλλαγή ρευστών κατά την Υγρή Αναστροφή Φάσεων
  - Πειράματα με χρωστικές υποδεικνύουν ότι από την στιγμή που σχηματίζεται επιδερμίδα, η ποσότητα του μη διαλύτη που εισέρχεται πλέον στην στρώση διαλύματος είναι πολύ μικρή, οπότε κατά βάση η εξέλιξη των δακτύλων σχετίζεται με τις διαδικασίες απώλειας διαλύτη. Η επιδερμίδα είναι πρακτικά συμπαγής και αρκετά παχιά ώστε να επιτρέψει την είσοδο του μη διαλύτη στον κύριο όγκο της μεμβράνης. Αντίθετα ο ρυθμός με τον οποίο ο διαλύτης έχει πρόσβαση στην επιφάνεια είναι πολύ μεγαλύτερος. Αυτός ο ρυθμός ενισχύεται και από το γεγονός ότι το σύστημα θέλει να μειώσει τον όγκο του στο εσωτερικό κάτω από την επιδερμίδα.
  - Η κατακόρυφη ανταλλαγή διαλύτη και μη-διαλύτη οδηγεί στον σχηματισμό φυσαλίδων, που μπορεί να απουσιάζουν κατά την έναρξη της διαδικασίας θρομβώσεως και των οποίων η διάμετρος αυξάνει με τον χρόνο ακολουθώντας νόμους του τύπου δ ~ t<sup>n</sup> όπου 0.5 < n < 1.</li>
- VI. Επίδραση θερμοκρασίας
  - Η θερμοκρασία επηρεάζει τόσο την μικροδομή των μεμβρανών, όπως προκύπτει με την βοήθεια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, όσο και τον ρυθμό ανάπτυξης των δακτύλων. Πειράματα έδειξαν ότι σε υψηλές θερμοκρασίες το φαινόμενο είναι αρκετά πιο έντονο.
- VII. Επίδραση τασιενεργών ουσιών
  - Η παρουσία μικρού ποσοστού τασιενεργού (0.3-1% κ.β) στο αρχικό διάλυμα, δείχνει ότι η θρόμβωση προχωρά ακτινικά με ρυθμό συγκρίσιμο εκείνου του βασικού πειράματος. Εντούτοις, οι δάκτυλοι είναι σχετικά λίγοι (σχεδόν 2-3 ανά δείγμα), παρότι εμφανίζουν το σύνηθες μέγεθος τους. Το εύρημα υποδεικνύει ότι η επιφανειακή τάση επηρεάζει τον ρυθμό πυρηνώσεως αλλά όχι τον ρυθμό αναπτύξεως των δακτύλων.

VIII. Επίδραση υποστρωματικής εσχάρας

 Στην περίπτωση παρουσίας υποστρωματικής εσχάρας ευνοείται η εμφάνιση δευτερογενούς αστάθειας τύπου Rayleigh, η οποία πάντως ενεργοποιείται εύκολα όταν τα κελία του πλέγματος φέρουν κάποιες συγκεκριμένες διαστάσεις. Για τις εξετασθείσες συνθήκες το φαινόμενο ενεργοποιείται για εσχάρα με με χαρακτηριστική διάσταση μικρότερη των 5mm.

- ΙΧ. Επίδραση φαινομένων διαβροχής
  - Τα αποτελέσματα της αξιοποίησης διαφορετικών υποστρωμάτων συνοψίζονται στα εξής:

(α) κατά την μετάβαση από υάλινο σε χάλκινο υπόστρωμα οι δάκτυλοι εμφανίζονται πολύ πιο αραιά, ενώ ο ρυθμός ανάπτυξής τους ήταν ίδιος,

(β) στην περίπτωση μεταβάσεως από υάλινο υπόστρωμα σε υπόστρωμα αργιλίου δεν παρατηρήθηκε καμία τύπου αλλαγή.

(γ) η τροποποίηση του υποστρώματος SiO<sub>2</sub> με HF, καθιστώντας το υπόστρωμα υδρόφοβο, επηρεάζει ουσιαστικά την εξέλιξη του φαινομένου, αλλά δεν αποτρέπει την εμφάνισή του.

 Από τα προηγούμενα συνάγεται ότι τα φαινόμενα διαβροχής δυνατόν να επηρεάσουν της λεπτομέρειες της παρούσας ΑΦ εκδοχής του φαινομένου. Τα της διαβροχής καθορίζονται από επιφανειακές τάσεις, άρα, απώτερα, συνάδουν με τις λοιπές διαπιστώσεις για την μεγάλη σημασία των μηχανικών τάσεων (είτε ενδογενείς είτε εξωτερικά επιβαλλόμενες) στην εξέλιξη του φαινομένου.

# ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

# ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Ι. Στην πρώτη ενότητα της διατριβής μελετήθηκε η εφαρμοσιμότητα της διαδικασίας ΥΑΦ και στην περίπτωση αδρομερών πολυμερών, προκειμένου να ληφθούν μεμβράνες για χρήσεις που απαιτούν ιδιαίτερα υψηλές περατότητες και ευκαμψία. Μελετήθηκε εκτενώς ένα αδρομερές πολυστυρενίου-βουταδιενίου(79%)-πολυστυρενίου (SBS) μέσα από ένα μεγάλο αριθμό παρασκευαστικών προσπαθειών που επέτρεψε την διερεύνηση/καταλληλότητα πληθώρας διαλυτών και μη διαλυτών (επιλεκτικοί διαλύτες ή μη διαλύτες μόνο του ενός συστατικού του αδρομερούς). Η διερεύνηση υπέδειξε ως πλέον ελκυστικά τα συστήματα SBS / τολουόλιο / αιθανόλη αλλά και SBS / χλωροφόρμιο / αιθανόλη για τα οποία παρατίθενται και μερικά τριγωνικά διαγράμματα φάσεων τα οποία εμφανίζουν αψίδα αναμειξιμότητας παρεμφερή εκείνης αντίστοιχων συστημάτων απλών άμορφων πολυμερών, ενώ ευρέθη ότι πλέον κατάλληλα συστήματα για την λήψη ικανοποιητικών μεμβρανών είναι αυτά που εμπλέκουν διάλυμα που περιέχει πολυμερές της τάξεως του 10% κ.β και ποσότητα μη διαλύτη (εντός των ορίων μονοφασικότητας). Επόμενο σε σειρά ενδιαφέροντος ευρέθη το σύστημα SBS / κυκλοεξάνιο / μεθανόλη. Τέλος διαπιστώθηκε η δυνατότητα αξιοποιήσεως ενός απλού διαλύματος πολυμερούς και ενός αντιστοίχου διαλύματος που περιέχει επιπροσθέτως άργιλο ώστε να παραχθούν με τεχνική διαστρωματώσεως απόλυτα συνεκτικές ασύμμετρες μεμβράνες.
- II. Η χρήση πολυμερικών πηγμάτων αλλά και εκδοχών αφρών εμπορίου ως μερικά δεσμευμένων θρομβωτικών μέσων, έχει την δυνατότητα ανάλογα με το ως προς μελέτη σύστημα να εξαλείφει/ ή περιορίζει τους δακτύλους, σε άλλες περιπτώσεις να επηρεάζει το πάχος της εκλεκτικής /συμπαγούς στοιβάδας, ενώ παρατηρήθηκε σε κάποια συστήματα μια τάση για λήψη μεμβρανών με αυξημένο μέγεθος πόρων. Ενδεικτικά, για το σύστημα 15% κ.β PMMA/ NMP η χρήση πηγμάτων έχει ως αποτέλεσμα να περιορίζονται οι δάκτυλοι, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται μια αύξηση του πάχους της άνω στοιβάδας και μια τάση για αύξηση του μεγέθους των πόρων της κύριας μάζας, σε σχέση με το δείγμα αναφοράς. Για τα συστήματα 15% κ.β PMMA / DMAc ,25% κ.β. PSF/NMP και 20% κ.β PVDF/ NMP επιτυγχάνεται περιορισμός του μεγέθους των ανοιγμάτων και ταυτόχρονα, σε κάποιες περιπτώσεις, παρατηρείται έντονη μεταβολή (αύξηση) του βάθους στο οποίο τα ανοίγματα εμφανίζονται, κάτι που καθιστά τις μεμβράνες πολύ λιγότερο επιρρεπείς σε μηχανική αστοχία. Τα πλέον επιτυχή αποτελέσματα ελήφθησαν με συστήματα οξικής κυτταρίνης και συγκεκριμένα με τα 15% κ .β. CA/ 1,4 διοξάνη και 22.6% κ. β CA/ ACE, στα οποία σε κάποιες περιπτώσεις επιτυγχάνεται πλήρης εξάλειψη των δακτύλων, ενώ ταυτόχρονα λαμβάνονται ενδιαφέρουσες μορφολογίες με αμφισυνεχείς δομές και για τα οποία παρατίθενται μετρήσεις περατοτήτων για N2 και CH4.
- III. Η παρασκευή ινών από συστήματα πολυτερεφθαλικού αιθυλενεστέρα δεν κατέστη εφικτή, λόγω ασυνεχείας των τιμών ιξώδους στην περιοχή τιμών καταλλήλων για ινοποίηση στις θερμοκρασίες που επέτρεπε η διαθέσιμη διάταξη. Οι προσπάθειες ινοποίησης της οξικής

κυτταρίνης αντιθέτως κρίθηκαν ικανοποιητικές, με φανερή την επίδραση στο σχήμα των πόρων της εφαρμοζόμενης τάσης λόγω διαφοράς ταχυτήτων εκβολής και περισυλλογής. Ταυτόχρονα η οξική κυτταρίνη χρησιμοποιήθηκε σε νέες εκδοχές αναστροφής φάσεων, όπως αυτή της χρήσης λουτρού υπερήχων ως μέσο θρόμβωσης, οδηγώντας ακόμη και στην λήψη ασυνήθων για τα δεδομένα της ΥΑΦ βιβλιογραφίας οριζόντιων δακτύλων. Η χρήση μικρής συγκέντρωσης αλάτων τόσο στο πολυμερικό διάλυμα όσο και στο θρομβωτικό λουτρό για το ίδιο πολυμερές (CA) φάνηκε να είναι αποδοτική ως προς τον περιορισμό των δακτύλων. Το γεγονός αυτό είναι ενθαρρυντικό μιας και οι μικρές συγκεντρώσεις αλάτων δεν επηρεάζουν αισθητά τα διαγράμματα φάσεων των αντίστοιχων συστημάτων, σε αντίθεση με τις έως τώρα εργασίες που έχουν γίνει στο αντίστοιχο πεδίο και στις οποίες γενικώς χρησιμοποιούνται υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων.

IV. Η συνδυασμένη εκδοχή θερμικής και υγρής αναστροφής φάσεων (ΘΑΦ +ΥΑΦ) οδήγησε σε ποικιλία καινοφανών και ελκυστικών δομικών αποτελεσμάτων, ιδίως στην περίπτωση θρομβώσεως διαλυμάτων ΡΕΤ/ κρεσόλης. Τα κυριώτερα ευρήματα από την εκτεταμένη διερεύνηση συστημάτων του τελευταίου τύπου συνοψίζονται στα εξής: (ι) Θρομβώσεις σε αιθανόλη σε T > 0 ° C, για διαλύματα PET/μ-κρεσόλης οδηγούν σε κοκκώδεις μορφολογίες ανάλογες εκείνων που προκύπτουν από τα περισσότερα κρυσταλλώσιμα πολυμερή υπό συνθήκες κοινής υγρής αναστροφής φάσεων, (ιι) Θρομβώσεις (σε αιθανόλη ή μεθανόλη ή ακετόνη) σε θερμοκρασίες < 0 ° C για διαλύματα PET/μ-κρεσόλης οδηγούν σε καινοφανείς μεμβράνες με επιδερμίδα και κυριαρχούμενες από ευτηκτικής προελεύσεως δομές με κυλινδρικούς, ισχυρώς προσανατολισμένους πόρους και πορώδες ≥ 80 %. Η υψηλή κατευθυντικότητα των ευτηκτικών δομών οφείλεται στις θερμοκρασιακές βαθμίδες που εμφανίζονται στα πρώτα στάδια της ψύξεως, αλλά με κρίσιμη συμβολή από την πρώιμη θρομβωτική δράση του μη-δαλύτη, (ιιι) Για ψυκτικό μέσο έλαιο σιλικόνης, θερμοκρασίες 0 ° C > T - ≥ 40 ° C και διαλύματα PET/μ-κρεσόλης λαμβάνονται καινοφανείς μεμβράνες άνευ επιδερμίδας με σφαιρουλιτικής οργανώσεως ευτηκτικές δομές

Σε ότι αφορά τα τα βασισμένα σε διαλύματα PMMA συστήματα τα σημαντικότερα ευρήματα είναι ότι η διαδικασία TIPS σε θερμοκρασίες υγρού αζώτου οδηγεί στην ανάπτυξη αμφισυνεχούς δομής, ανεξάρτητα από το αν εμπλέκεται και διαδικασία υγρής αναστροφής φάσεων και ανεξάρτητα από τον χρόνο παραμονής στο υγρό άζωτο, ενώ για συστήματα που απλά παρεμβάλλεται εμβάπτιση σε έλαιο σιλικόνης σε συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος, παρατηρείται ότι το σχετικό βήμα εμβάπτισης δεν επηρεάζει εμφανώς την μορφολογία, οπότε το έλαιο σιλικόνης είναι κατάλληλο ως φυσικοχημικά-αδρανές μέσο ψύξης (τουλάχιστον για το σύστημα PMMA/ακετόνη/n-εξάνιο).

Τέλος, για τα συστήματα των πολυαμιδίων η παρατηρούμενη ασυμμετρία στο υπό εξέταση σύστημα Nylon 6-10/ κρεσόλη / ψυχρή αιθανόλη, αλλά και στο σύστημα Nylon 6-6/ κρεσόλη/ ψυχρή αιθανόλη, δυνατόν να θεωρηθεί το κυριότερο πλεονέκτημα της εφαρμογής της συνδυασμένης TIPS-WPI μεθόδου, αφού ασύμμετρες δομές επιτρέπουν τον συνδυασμό της διαχωριστικής ικανότητας στοιβάδας της άνω στοιβάδας (μικρότεροι πόροι) με αυξημένες

ροές λόγω μεγαλυτέρων πόρων στην κύρια μάζα της μεμβράνης. Παρόλα αυτά, δεδομένου ότι λαμβάνονται μεμβράνες κατάλληλες για εφαρμογές μακροδιηθήσεως, το όφελος από την ασυμμετρία δεν είναι εξίσου μεγάλο με αυτό των περιπτώσεων ασυμμέτρων μεμβρανών για άλλους τύπους διαχωρισμών (πχ διαχωρισμός αερίων κ.α.)Τελικά για διαλύματα πολυαμιδίων (N6, N6/6 ή N6/12)/μ-κρεσόλης και θρομβώσεις σε αιθανόλη σε T [-90 °C, 37 °C] ελήφθησαν μορφολογίες συγκρίσιμες με τις βιβλιογραφικά γνωστές (: κυρίως συγκροτήματα σφαιριδίων) που προκύπτουν από απλούστερες διαδικασίες, με εξαίρεση την δυνατότητα αναπτύξεως και χαρακτηριστικών ασυμμετρίας.

V. Ένα από τα βασικότερα προβλήματα που εμφανίζουν οι τυπικές μεμβράνες αναστροφής φάσεων, αυτό της εμφάνισης μακροδακτύλων, διερευνήθηκε για πρώτη φορά εξαντλητικά και δόθηκαν συστηματικές απαντήσεις σε ότι αφορά τον τρόπο σχηματισμού τους και την εξέλιξή τους οι οποίες ελπίζεται να εκτοπίσουν τις προτάσεις ποικιλίας αλληλοσυγκρουομένων θεωριών που έχουν διατυπωθεί αλλά ελάχιστα ελεγχθεί κατά τις τελευταίες τέσσερεις δεκαετίες. Η παρούσα εργασία πλεονεκτεί ως προς το ότι παρέχει έναν άμεσο τρόπο παρατήρησης και εξέλιξης του φαινομένου και πειραματικού ελέγχου υποθέσεων σε συνθήκες πραγματικού χρόνου, ενώ οι υφιστάμενες θεωρίες βασίζονται κυρίως σε απλουστευμένες εικασίες και απλές μορφολογικές παρατηρήσεις του τελικού αποτελέσματος. Εν συντομία από τα δεδομένα της παρούσας έρευνας διαπιστώνεται η ιδιαίτερη σημασία των μηχανικών τάσεων & και των διαδικασιών αναπροσαρμογής όγκου της θρομβούμενης μάζας, ενώ τόσο οι λεπτομέρειες των διαδικασιών αναπτύξεως μικροδομής (σε κλίμακα ≤ 10 μ) όσο και η βαρυτική συμβολή (: τα κεντρικά θέματα εστιάσεων δύο εκ των πλέον δημοφιλών τρεχουσών θεωριών) ευρίσκεται ότι έχουν ελάχιστη συμβολή.

# ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΑ ΣΧΕΔΙΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Ίσως ένα από τα σημαντικότερα ευρήματα της διατριβής είναι αυτό της τεκμηριώσης, και μάλιστα στην περίπτωση του παραμελημένου (της ΑΦ βιβλιογραφίας) ΡΕΤ, της δυνατότητας ανάπτυξης, με κατάλληλη εφαρμογή διαδικασιών Αναστροφής Φάσεων, πολυμερικών πορωδών μεμβρανών με ευτηκτικές δομές υψηλής κανονικότητας και κατευθυντικότητας, σε αντίθεση με τα πενιχρά ως τώρα σχετικά αποτελέσματα της βιβλιογραφίας. Η παρούσα εργασία ελπίζεται να προσφέρει κίνητρο για περαιτέρω διερεύνηση στον αντίστοιχο χώρο και την αναζήτηση και άλλων συστημάτων που οδηγούν σε αντίστοιχες δομές, αφού πρακτικά προτείνεται μία νέα οικογένεια μορφολογικών τύπων μεμβρανών Αναστροφής Φάσεων, τόσο ασυμμέτρων (με επιδερμίδα) όσο και οιονεί συμμετρικών άνευ επιδερμίδας. Τα συστήματα αυτά εμφανίζουν όχι μόνο ερευνητικό αλλά και τεχνολογικό ενδιαφέρον. Μετρήσεις περατοτήτων των ασυμμέτρων εκδοχών υποδεικνύουν ελκυστικές υψηλές περατότητες αερίων και θα ήταν σκόπιμο να ελεγχθούν μετρήσεις περατοτήτων σε ευρύτερο φάσμα αερίων όπως και η διαχωριστική ικανότητά τους.

Αξιοσημείωτος και πιθανού περαιτέρω ενδιαφέροντος κρίνεται και ο εύκολος μηχανικός διαχωρισμός των υπό κατάλληλες συνθήκες παραγομένων μεμβρανών σε δύο μέρη, ένα ευτηκτικό ασύμμετρο με κυλινδρικούς πόρους κατάλληλο για διαχωρισμούς αερίων και ένα συμμετρικό με κοκκώδη μικροδομή κατάλληλο για μικροδιήθηση. Το πρώτο καθαρά ευτηκτικό σύστημα δυνατόν επίσης να διερευνηθεί ως προς την δυνατότητα να αξιοποιηθεί ως μήτρα μικροτεχνολογικού ενδιαφέροντος.

Στον χώρο των ινών είναι σκόπιμο να επιχειρηθεί η εκβολή κοίλων ινών του συστήματος PET/ κρεσόλης σε ινοποιητικό σύστημα στο οποίο θα είναι δυνατός ο θερμοκρασιακός έλεγχος σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών.

Η καινοτόμος διαδικασία θρομβώσεως με μερικώς δεσμευμένο μη-διαλύτη προσφέρεται για ευρεία διερεύνηση όσον αφορά την δυνατότητα περιορισμού των μακροδακτύλων σε ποικιλία συστημάτων υγρής αναστροφής φάσεων.

Τέλος, τα λεπτομερή ευρήματα σχετικά με την πυρήνωση και ανάπτυξη μακροδακτύλων είναι σκόπιμο να αποτελέσουν αφετηρία για σχεδιασμό καταλλήλως τροποιημένων διαδικασιών ΑΦ ώστε, μελλοντικά, να προκύψουν μηχανικά πλέον αξιόπιστες ΑΦ μεμβράνες διαχωρισμού αερίων.

# <u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ</u>

# ΜΕΡΟΥΣ

[1] F. S. Bates, G .H .Fredrickson, Block Copolymers-Designer Soft Materials, Physics Today, 32, (1999)

[2] F.S.Bates, Polymer-Polymer Phase Behavior, Science, 251, 898,(1991)

[3] I. W. Hamley, The physics of block copolymers, Oxford University Press, 1998

[4] Trinh An Huy, Rameshwar Adhikari, Goerg H. Michler, Deformation behavior of styrene-block-block-block-styrene triblock copolymers having different morphologies, Polymer ,44, 1247,(2003)
[5] Shinichi Sakurai, Sakae Aida, Shunji Nomura, Mechanical properties of polystyrene-block-polybutadiene-blockpolystyrene triblock copolymers crosslinked in the disordered state, Polymer, 40, 2071, (1999)

**[6]** Kiriaki Litina, Androniki Miriouni et.al, Nanocomposites of polystyrene-b-polyisoprene copolymer with layered silicates and carbon nanotubes, European Polymer Journal, **42**, 2098, (2006)

[7] Carmen M. Cepeda-Jimenez, M. Mercedes Pastor-Blas, T. P. Ferrandiz- Gomez, J.M. Martin-Martinez, Influence of the styrene content of thermoplastic styrene-butadiene rubbers in the effectiveness of the treatment with sulfuric acid, International Journal of Adhesion & Adhesives, **21**, 161, (2001)

[8] Chang Dae Han, Jinhwan Kim, Jin Kon Kim, Determination of the order-disorder transition temperature of block copolymers, Macromolecules, **22**, 383, (1989)

[9] H. Ladynski , W. De Odorico , M. Stamm, Effect of pressure on the microphase separation of the symmetric diblock copolymer poly(styrene-block-butadiene), Journal of Non-Crystalline Solids, **235**, 491, (1998)

[10] M. Fischer and G. P. Hellmann, Block-graft copolymers on the basis of a styrene-butadiene diblock copolymer, Polymer, **37**, 4547, (1996)

[11] Hadj Romdhane, A. Plana, S. Hwang, and R. P. Danner, Thermodynamic Interactions of Solvents with Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymers, Journal of Applied Polymer Science, 45, 2049, (1992)

**[12]** Κ. Γ. Μπέλτσιος (α) Φυσικοχημεία και Τεχνολογία Πολυμερών, Σημειώσεις, Ιωάννινα 2006 και (β) Επιστήμη και Μικρο/νανοτεχνολογία Πολυμερών, Αθήνα, 2000

[13] M.Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, 1991

[14] R. Kesting and A. Fritzsche, Polymeric Gas Separation Membranes, Wiley Interscience, NY, 1993

**[15]** H. Strathmann, K. Kock. P. Amar, The formation mechanism of asymmetric membranes, Desalination, **16**,179, (1975)

**[16]** Philip Radovanovic, Stephen W. Thiel and Sun-Tak Hwang Formation of asymmetric polysulfone membranes by immersion precipitation. Part II. The effects of casting solution and gelation bath compositions on membrane structure and skin formation, Journal of Membrane Science, **65**, 231, (1992)

**[17]** A. J. Reuvers and C.A. Smolders, Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part II. The mechanism of formation of membranes by means prepared from the system cellulose acetate- acetone-water, Journal of Membrane Science, **34**, 67,(1987)

[18] C.A. Smolders, A J. Reuvers, R. M. Boom and I. M. Wienk, Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids, Journal of Membrane Science, **73**, 259, (1992)

[19] C. A. Smolders, A. J. Reuvers, Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids. Journal of Membrane Science, **73**, 259,(1992)

[20] H. Strathmann, K. Kock, P. Amar and R. W. Baker, The formation mechanism of asymmetric membranes, Desalination, 16, 179, (1975)

**[21]** Jongok Won, Hyun Chae Park, et.al, The effect of dope solution characteristics on the membrane morphology and gas transport properties: PES/γ-BL/ NMP system, Journal of Membrane Science, **162**, 247 ,(1999)

**[22]** Jong Suk Kang, Jongok Won et.al, Morphology control of asymmetric membranes by UV irradiation on polyimide dope solution Journal of Membrane Science, **169**, 229 (2000)

**[23]** Da-Ming Wang, Fung-Ching Lin, Tian-Tsair Wu, Juin-Yih Lai, Formation mechanism of the macrovoids induced by surfactant additives, Journal of Membrane Science, **142**, 191,(1998)

**[24]** Juin-Yih Lai, Fung-Ching Lin, Tian-Tsair Wu, Da-Ming Wang, On the formation of macrovoids in PMMA membranes, Journal of Membrane Science, **155**, 31, (1999)

**[25]** R. M. Boom, I. M. Wienk, Th. van den Boomgaard and C A. Smolders, Microstructures in phase inversion membranes. Part 2. The role of a polymeric additive, Journal of Membrane Science, **73**, 277, (1992)

[26] Y. Termonia, Molecular modeling of phase-inversion membranes: effect of additives in the coagulant, Journal of Membrane Science, **104**, 173, (1995)

**[27]** Sue Ryeon Kim , Kew Ho Lee , Mu Shik Jhon ,The effect of ZnCl<sub>2</sub> on the formation of polysulfone membrane, Journal of Membrane Science ,**119**, 59, (1996)

[28] M. A. Kraus, M. Nemas, and M. A. Frommer, The Effect of Low Molecular Weight Additives on the Properties of Aromatic Polyamide Membranes, Journal of Applied Polymer Science, 23, 445, (1979)

**[29]** Dar-Jong Lin, Cheng-Liang Chang, Fane-Ming Huang, Liao-Ping Cheng Effect of salt additive on the formation of microporous poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion from LiCIO<sub>4</sub>/Water/DMF/PVDF system, Polymer, **44** ,413, (2003)

**[30]** A. Bottino, G. Capannelli, S. Munari and A. Turturro, High Performance Ultrafiltration Membranes Cast from LiCI Doped Solutions, Desalination, **68**, 167, (1988)

**[31]** R. E. Kesting, Semipermeable membranes of cellulose acetate for desalination in the process of reverse osmosis. I. Lyotropic swelling of secondary cellulose acetate, Journal of applied polymer science, **9**, 663, (1965)

**[32]** M. A. Frommer, I. Feiner, O. Kedem and R. Bloch, The mechanism for formation of "skinned" membranes ii. equilibrium properties and osmotic flows determining membrane structure, Desalination, **7**, 393, (1970)

[33] H. Strathmann, P. Scheible, and R. W. Baker, A Rationale for the Preparation of Loeb-Sourirajan-Type Cellulose Acetate Membranes J. Appl. Polym. Sci., **15**, 811, (1971)

[34] Κ. Γ. Μπέλτσιος, Επιστήμη και Τεχνολογία Σύνθετων Υλικών, Ιωάννινα, 2006

[35] Zbigniew K. Walczak, Formation of Synthetic Fibers, Gordon and Breach Publ., NY, 1977

[36] Andrzej Ziabicki, Fundamentals of Fiber Formation, Wiley, 1976

[37] R. E. Kesting, Synthetic Polymeric Membranes—A Structural Perspective, 2nd Ed., Wiley, New York, 1985

**[38]** Hanyong Lee, Siladitya Ray Chaudhuri, William B. Krantz, Sun-Tak Hwang, A model for evaporative casting of polymeric membranes incorporating convection due to density changes, Journal of Membrane Science ,**284**, 161, (2006)

**[39]** K. Beltsios, Th. Steriotis, K. Stephanopoulos, N. Kanellopoulos, Handbook of Porous Solids, Ed. by F. Schüth, K. Sing and J. Weitkamp, Chapter 6.2.1, Wiley, 2002

**[40]** D.R. Lloyd, K.E. Kinzer, H.S. Tseng, Microporous membrane formation via thermally induced phase-separation. 1. Solid liquid-phase separation, Journal of Membrane Science ,**52** , 239, (1990)

**[41]** D.R. Lloyd, S.S. Kim, K.E. Kinzer, Microporous membrane formation via thermally induced phase-separation. 2. Liquid-liquid phase separation, Journal of Membrane Science, **64**, 1, (1991)

[42] S.S. Kim, D.R. Lloyd, Microporous membrane formation via thermally induced phase-separation.

3. Effect of thermodynamic interactions on the structure of isotactic polypropylene membranes, Journal of Membrane Science, **64**, 13, (1991)

**[43]** G.B.A. Lim, S. S. Kim, Q. H. Ye, Y. F. Wang, D. R. Lloyd, Microporous membrane formation via thermally-induced phase-separation. 4. Effect of isotactic polypropylene crystallization kinetics on membrane-structure, Journal of Membrane Science, **64**, 31, (1991)

**[44]** S.S. Kim, G. B.A. Lim, A. A. Alwattari, Y. F. Wang, D. R. Lloyd, Microporous membrane formation via thermally-induced phase-separation. 5. Effect of diluent mobility and crystallization on the structure of isotactic polypropylene membranes, Journal of Membrane Science, **64**, 41, (1991)

**[45]** K. S. McGuire, D. R. Lloyd, G. B.A. Lim, Microporous membrane formation via thermally-induced phase-separation. 7. Effect of dilution, cooling rate, and nucleating-agent addition on morphology, Journal of Membrane Science, **79**, 27,(1993)

[46] H. Matsuyama, T. Iwatani, Y. Kitamura, M. Tearamoto, N. Sugoh, Formation of porous poly(ethylene-co-vinyl alcohol) membrane via thermally induced phase separation, J. Appl. Polym. Sci., **79**, 2449, (2001)

**[47]** H. Matsuyama, K. Kobayashi, T. Maki, M. Tearamoto, H. Tsuruta, Effect of the ethylene content of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) on the formation of microporous membranes via thermally induced phase separation, J. Appl. Polym. Sci., **82**, 2583, (2001)

**[48]** J. H. Aubert and R. L. Clough, Low-density microcellular polystyrene foams, Polymer, **26**, 2047, (1985)

**[49]** J. H. Aubert, Isotactic Polystyrene Phase Diagrams and Physical Gelation, Macromolecules, **21**, 3468, (1988)

**[50]** Gerard T. Caneba, and David S. Soong, Polymer membrane formation through the thermalinversion process. 1. Experimental study of membrane structure formation, Macromolecules, **18**, 2538, (1985)

**[51]** Gerard T. Caneba, and David S. Soong, Polymer membrane formation through the thermalinversion process. 2. Mathematical modeling of membrane structure formation, Macromolecules, **18**, 2545, (1985)

**[52]** Fu Jya Tsai, and John M. Torkelson, The roles of phase separation mechanism and coarsening in the formation of poly(methyl methacrylate) asymmetric membranes, Macromolecules, **23**, 775, (1990)

**[53]** Patrick L. Hanks, Douglas R. Lloyd, Deterministic model for matrix solidification in liquid–liquid thermally induced phase separation, Journal of Membrane Science, **306**, 125, (2007)

**[54]** J.C. Remigy, M. Meireles, X. Thibault, Morphological characterization of a polymeric microfiltration membrane by synchrotron radiation computed microtomography, Journal of Membrane Science, **305**, 27, (2007)

**[55]** Dar-Jong Lin, Chi-Lin Chang, Chih-Kang Lee, Liao-Ping Cheng, Fine structure and crystallinity of porous Nylon 66 membranes prepared by phase inversion in the water/formic acid/Nylon 66 system, European Polymer Journal **42**, 356,(2006)

**[56]** Chien-Hsueh Shih, Carl C. Gryte , Liao-Ping Cheng, Morphology of Membranes Formed by the Isothermal Precipitation of Polyamide Solutions from Water/Formic Acid Systems, Journal of Applied Polymer Science, **96**, 944, (2005)

**[57]** M. W. Bulte, E. M. Naafs, F. van Eeten, M. H. V. Mulder, C.A. Smolders and H. Strathmann, Equilibrium thermodynamics of the ternary membrane-forming system nylon, formic acid and water, Polymer, **37**, 1647, (1996)

**[58]** Cheng LP, Dwan AW, Gryte CC. Membrane Formation by Isothermal Precipitation in Polyamide-Formic Acid-Water Systems 1. Description of Membrane Morphology, J Polym Sci, Polym. Phys, **33**, 211, (1995)

**[59]** C. W. Yao, R. P. Burford, A.G. Fane and C. J. D. Fell, Effect of coagulation conditions on structure and properties of membranes from aliphatic polyamides, Journal of Membrane Science, **38**, 113, (1988)

**[60]** I. M. Wienk, R. M Boom, M. A.M. Beerlage, A. M. W. Bulte, C.A. Smolders, H. Strathmann, Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semicrystalline polymers, Journal of Membrane Science, **113**, 361, (1996)

**[61]** R. M. McDonogh, C. J.D. Fell and A.G. Fane, Characteristics of membranes formed by acid dissolution of polyamides, Journal of Membrane Science, **31**, 321, (1987)

**[62]** A. M. W. Bulte, M. H. V. Mulder, C.A. Smolders, H. Strathmann, Diffusion induced phase separation with crystallizable nylons. I. Mass transfer processes for nylon 4,6, Journal of Membrane Science, **121**,37, (1996)

**[63]** Liao-Ping Cheng, An-Hwa Dwan, and Carl C. Gryte, Isothermal Phase Behavior of Nylon-6, -66, and -610 Polyamides in Formic Acid-Water Systems, Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, **32**, 1183, (1994)

**[64]** Dar-Jong Lin , Liao-Ping Cheng, Shih-Pin Lin, Effect of compatible nucleation seeds on the morphology of porous Nylon 6 membrane, Desalination, **145**, 31,(2002)

**[65]** Chien-Hsueh Shih, Carl C. Gryte, Liao-Ping Cheng, Morphology of Membranes Formed by the Isothermal Precipitation of Polyamide Solutions from Water/Formic Acid Systems, Journal of Applied Polymer Science, **96**, 944, (2005)

**[66]** Tai-Horng Young, Dar-Jong Lin, Jy-Jye Gau, Wen-Yuan Chuang, Liao-Ping Cheng, Morphology of crystalline Nylon-610 membranes prepared by the immersion-precipitation process: competition between crystallization and liquid–liquid phase separation, Polymer, **40**, 5011, (1999)

**[67]** M.G. Buonomenna , P. Macchi , M. Davoli , E. Drioli, Poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion: the role the casting and coagulation conditions play in their morphology, crystalline structure and properties, European Polymer Journal, **43**, 1557,(2007)

**[68]** Tai-Horng Young, Liao-Ping Cheng, Dar-Jong Lin, Ling Fane, Wen-Yuan Chuang, Mechanisms of PVDF membrane formation by immersion-precipitation in soft (1-octanol) and harsh (water) nonsolvents, Polymer, **40**, 5315, (1999)

[69] D.J. Lin, K. Beltsios, C.L. Chang, L.P. Cheng, Fine structure and formation mechanism of particulate phase-inversion poly(vinylidene fluoride) membranes, J. Pol. Sc., Pol. Phys., 41, 1578, (2003)

**[70]** D.J. Lin, K. Beltsios, T.H. Young, Y.S. Jeng, L.P. Cheng, Strong effect of precursor preparation on the morphology of semicrystalline phase inversion poly(vinylidene fluoride) membranes ,J. Membr. Sc., **274**, 64, (2006)

**[71]** A. M. W. Bulte, B. Folkers, H. V. Mulder, and C.A. Smolders, Membranes of Semicrystalline Aliphatic Polyamide Nylon 4,6: Formation by Diffusion-Induced Phase Separation, Journal of Applied Polymer Science, **50**, 13, (1993)

[72] P. Smith and A.J Pennings, J. Mat. Sc, 11, 1450-1458, 1976

**[73]** P. Smith and A.J. Pennings, Eutectic crystallization of pseudo binary systems of polyethylene and high melting diluents ,Polymer, **15**, 413, (1974)

**[74]** A.J. Pennings and P. Smith, Eutectic Solidification of the Quasi Binary System of Isotactic Polypropylene and Pentaerythrityl Tetrabromide J. Pol. Sc., **15**, 523, 1977

[75] P. Smith, R. Koningsveld, C.J.H. Schouteten, A.J. Pennings, Br. Polymer J., [1980], 215, 1980

[76] P. Smith and P.J. Lemstra, J. Mat. Sc., 15, 505, 1980

**[77]** A.A. Alwattari and D.R. Lloyd, Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. VI. Effect of diluent morphology and relative crystallization kinetics on polypropylene membrane structure ,J. Membr. Sc., **64**, 55, (1991)

[78] R. Koningsveld, W.H. Stockmayer, E. Nies, Polymer Phase Diagrams – A Textbook, Section 3.2.1, Oxford U. Press, 2001.

**[79]** W. Burghardt, Phase diagrams for binary polymer systems exhibiting both crystallization and limited liquid-liquid miscibility, Macromolecules, **22**, 2482, (1989)

**[80]** S.P. Papkov, Types of phase diagrams for polymeric systems containing a crystallizing solvent, Polymer Science USSR, **20**, 2824, 1978

**[81]** K. A. Jackson, J.D. Hunt, Transparent compounds that freeze like metals, Acta Metallurgica, **13**, 1212, (1965)

**[82]** L. Sturz. V.T. Witusiewicz, U. Hecht, S. Rex, Organic alloy systems suitable for the investigation of regular binary and ternary eutectic growth, J. Crystal Growth, **270**, 273, (2004)

**[83]** J. LLorca and V.M. Orera, Directionally solidified eutectic ceramic oxides, Progress in Materials Science, **51**, 711, (2006)

**[84]** V. Vermylen, P. Lodefier and J. DeVaux, Study of the thermal evolution of the cyclic-oligomer formation in a cyclic-oligomer-free PET, J. Pol. Sc., A, Pol. Chem., **38**, 416, (2000)

[85] Γ. Ν. Χαϊδεμενόπουλος (α) Φυσική Μεταλλουργία- Θεμελιώδεις Αρχές, Παν/κές Εκδόσεις Θεσσαλίας, Βόλος 2000, (β) Φυσική Μεταλλουργία, Εκδόσεις Τζιόλα, 2007

[86] W.A. Tiller, The science of crystallization, Macroscopic Phenomena and Defect Generation, Ch.6, Cambridge U. Press, 1991

[87] G. A. Chadwick, Eutectic alloy solidification, Progress in Materials Science, 12, 99, (1963)
[88] S.H. Davis, Theory of Solidification, Ch. 8, Cambridge University Press, 2001
[89] G.A. Chadwick, 'Eutectic Solidification', Chapter in 'Liquids: Structure, properties and Interactions', ed. by T.J. Hughel, pages 326-352, Elsevier, Amsterdam, 1965 [Fig. 7, page 337]
[90] K.A. Jackson and J.D. Hunt, Lamellar and Rod Eutectic Growth, Trans. AIME, 236, 1129, 1966
[91]P.-V. Mercea and M. Bartan, The permeation of gases through a poly (ethylene terephthalate ) membrane deposited with SiO<sub>2</sub>, Journal of Membrane Science, 59, 353, (1991)

**[92]** M.A. Frommer and R.M. Messalem, Mechanism of membrane formation. VI. Convective flows and large void formation during membrane precipitation, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **12**, 328 (1973)

**[93]** H. Strathmann, K. Kock, P. Amar and R.W. Baker, The formation mechanism of asymmetric membranes, Desalination, **16**, 179, (1975)

[94] H. Strathmann, Production of microporous media by phase inversion processes, ACS Symp. Ser., **269**, 165, (1985)

**[95]** ( $\alpha$ ) L. Broens, F. W. Altena, C.A. Smolders, D.M. Koenhen, Asymmetric membrane structures as a result of phase separation phenomena, **32**, 33 (1980), ( $\beta$ ) F.W. Altena, Phase separation phenomena in Cellulose Acetate Solutions in relation to asymmetric membranes, PhD Dissertation, Twente U. of Technology, Netherlands (1982).

[96] R. J. Ray, W. B. Krantz and R. L. Sani, Linear stability theory model for finger formation in asymmetric membranes, J. Membrane Sci., 23, 155 (1985)

[97] C. A. Smolders, A. J. Reuvers, R. M. Boom and I. M. Wienk, Microstructures in phase-inversion membranes. Part I. Formation of macrovoids, Journal of Membrane Science, **73**, 259 (1992)

**[98]** A. J. Reuvers, C. A. Smolders, Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part II. The mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetateacetone- water, Journal of Membrane Science, **34**, 67 (1987)

**[99]** S. S. Shojaie W. B. Krantz and A. R. Greenberg, Dense polymer film and membrane formation via the dry-cast process Part II. Model validation and morphological studies, J. Membrane Sci. **94**, 281 (1994)

**[100]** S. S. Shojaie, W. B. Krantz and A. R. Greenberg, Dense polymer film and membrane formation via the dry-cast process. Part I. Model development, J. Membrane Science, **94**, 215 (1994)

[101] Allegrezza, Void formation in asymmetric membranes- effects of manufacturing variables, paper3.1, International Congress on Membranes and Membrane Processes, Heidelberg, 1993

**[102]** M. R. Pekny et al., Macrovoid pore formation in dry-cast cellulose acetate membranes: buoyancy studies, J. Membrane Science, **205**, 11 (2002)

# Πολυμερείς και σύνθετες, συμπαγείς και πορώδεις μεμβράνες και ίνες από ρευστό πρόδρομο

# Β.Α. ΚΟΣΜΑ

Διδακτορική Διατριβή Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων Ιωάννινα, 45110

# ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εξελίχθηκε με ένα από τα βασικά ζητούμενα την ικανοποίηση ερευνητικών αναγκών υποέργου ΠΕΝΕΔ με τίτλο «Μελέτη, ανάπτυξη και χαρακτηρισμός ασύμμετρων πολυμερικών μεμβρανών για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων συστατικών του φυσικού αερίου». Στα πλαίσια της καθοδόν εντάξεως της εργασίας στο συγκεκριμένο πρόγραμμα, προέκυψε η ανάγκη μελέτης μεγάλης ποικιλίας πολυμερών ως προς την καταλληλότητά τους για διαμόρφωση σε ασύμμετρες μεμβράνες, αλλά διατηρήθηκαν και οι αρχικοί στόχοι, αυτοί της επιτεύξεως μεμβρανών με, ταυτοχρόνως, καινοτόμες και αξιοποιήσιμες μικροδομές, της διερευνήσεως της εφαρμοσιμότητας της αναστροφής φάσεων σε ελαστομερή, του τεχνολογικού περιορισμού των μακροδακτύλων και της μεμβρανών αναστροφής φάσεων, σχετικά με την φύση των μακροδακτύλων.

Στο πρώτο τμήμα της διατριβής ελέγχθηκε συστηματικά η χρήση της ΑΦ σε ελαστομερή πολυμερή, κυρίως αδρομερή συμπολυμερή, για τα οποία η έως τώρα βιβλιογραφία ήταν πολύ περιορισμένη. Πειράματα υγρής αναστροφής φάσεων (Υ.Α.Φ.) τριών συστατικών και προσδιορισμού με κατάλληλες φυσικοχημικές τεχνικές διαγραμμάτων φάσεων εκτελέστηκαν για ένα ευρύ φάσμα συνδυασμών διαλυτών/μη-διαλυτών και συγκεντρώσεων πολυμερούς και παρασκευάστηκαν μεμβράνες από αρχικές λεπτές (100-400 μm) ιξώδεις στρώσεις διαλυμάτων από 3 έως και 30% κ.β. περίπου σε πολυμερές. Ελήφθησαν εικόνες (κατόψεις και τομές) ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σαρώσεως (SEM) και μετρήσεις περατοτήτων. Απώτερος στόχος ήταν η παραγωγή μεμβρανών διαχωρισμού ατμών ή /και αερίων (συμπαγείς επιδερμίδες, ελαστομερικός χαρακτήρας και υψηλή περατότητα), όσο και μεμβρανών με επιφανειακό μακροπορώδες για εφαρμογές που απαιτούν λίαν εύκαμπτα συστήματα μικροδιηθήσεως.

Ταυτόχρονα διερευνήθηκε μια νέα εκδοχή ΥΑΦ αυτή της εισαγωγής θρομβωτικού / ύδατος σε σχετικώς δεσμευμένη' εκδοχή κάτι που συνιστά καινοτόμο προσέγγιση για την ΥΑΦ διαδικασία. Ως δεσμευμένα θρομβωτικά χρησιμοποιήθηκαν πήγματα πολυβινυλικής αλκοόλης (μία 80% και μια 98-99% υδρολυμένη) με βόρακα, ψευδοπήγματα πολυβινυλικής αλκοόλης σε νερό της τάξης των 10, 20 και 30% κ.β. σε πολυμερές καθώς επίσης και εμπορικοί αφροί και αφρίζοντα 'πήγματα'. Η χρήση

πηγμάτων και αφρών στοχεύει στην πλέον ήπια (λόγω περιορισμού συναγωγής ή έστω λόγω περιορισμού της ενεργής διατομής του θρομβωτικού) είσοδο του μη διαλύτη (ύδατος) στην στρώση διαλύματος. Παράλληλα παρασκευάστηκαν ίνες από κάποια πολυμερή με ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τον χώρο της ΑΦ όπως η οξική κυτταρίνη, ενώ για το ίδιο πολυμερές έγιναν πειράματα σε λουτρά υπερήχων και ελέγχθηκαν οι συνέπειες της προσθήκης μικροποσοτήτων καταλλήλων αλάτων προκειμένου να ελεγχθεί η επίδραση ετερογενούς πυρηνώσεως στην μικρομορφολογία των μεμβρανών.

Η δεύτερη μεγάλη ενότητα της διατριβής καταπιάνεται με τον συνδυασμό δύο τεχνικών αναστροφής φάσεων της κλασσικής διαδικασίας θερμικής αναστροφής φάσεων (ΘΑΦ, TIPS) που αφορά κυρίως δυαδικά συστήματα (πολυμερούς-διαλύτη) και βασίζεται στην αλλαγή της ποιότητας του διαλύτη με ψύξη διαλύματος σχηματισθέντος σε υψηλή θερμοκρασία, καθώς και της κλασσικής ΥΑΦ. Το μεγάλο εύρος των διερευνηθεισών θερμοκρασιών, ο αυξημένος αριθμός συστατικών και το δυσδιάλυτο του πλέον εκτενώς μελετηθέντος πολυμερούς (PET) είχαν ως συχνή συνέπεια ιδιαίτερες τεχνικές δυσκολίες, αλλά τα καινοφανή αποτελέσματα, ιδίως στην περίπτωση του PET, δικαιώνουν τις σχετικές προσπάθειες. Εκτός από το PET στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν επίσης και άλλα πολυμερή, όπως ο άμορφος ατακτικός πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας, όσο και άλλα ημικρυσταλλικά πολυμερή, τρία πολυαμίδια Σε όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν, οι μεμβράνες συγκρίνονται μεταξύ τους με σκοπό την εύρεση διαφορών ανάμεσα στην περίπτωση συνδυασμού των μεθόδων και της ανεξάρτητης εφαρμογής τους, της επιρροής του βαθμού ψύξης ή του ρόλου που διαδραματίζει το μέσο ψύξης. Σε κάποια από τα μελετώμενα συστήματα ελήφθησαν καινοτόμες μορφολογίες, με ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον.

Τέλος ένα από τα σημαντικότερα κεφάλαια της διατριβής συνιστά αυτό της συστηματικής διερεύνησης της εμφάνισης ασταθειών σε πολυμερικά διαλύματα, τόσο σε εκδοχές απλής ξηράνσεως όσο και σε συνδυασμό με αναστροφή φάσεων, με εστίαση στην εμφάνιση μακροδακτύλων, των οποίων ο σχηματισμός είναι ανεπιθύμητος αλλά και συχνότατος, στα τριαδικά συστήματα που οδηγούν σε ασύμμετρες μεμβράνες. Για τον σχηματισμό των μακροδακτύλων η βιβλιογραφία προσφέρει πολλές, συχνά λίαν-αντικρουόμενες, προτάσεις, βασισμένες κυρίως σε θεωρίες ασταθειών στα πολυμερικά διαλύματα, με την βασικότερη αδυναμία τους να έγκειται στο ότι ο κύριος σχετικός έλεγχος είναι αυτός της παρατήρησης της, επιδεχομένης ποικιλία ερμηνειών, τελικής ξηρής δομής στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Η παρούσα έρευνα καινοτομεί ως προς το ότι αξιοποιεί νέα εκδοχή του φαινομένου, η οποία καθιστά ευχερή την μελέτη της εξέλιξής του σε πραγματικό χρόνο, όπως και διάφορες διαφωτιστικές παρεμβάσεις (αλλαγή συνθηκών καθ' οδόν κ.α.). Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκαν διαφορετικά πολυμερή όπως πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας, οξική κυτταρίνη, πολυσουλφόνη, πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυστυρένιο αλλά και ένα αδρομερές πολυβουταδιενίου-πολυστυρενίου και το φαινόμενο χαρτογραφείται με ιδιαίτερη λεπτομέρεια, βάσει της παραγωγής και δομικής μελέτης πλέον των διακοσίων (200) δειγμάτων παρασκευασθέντων υπό ποικίλες συνθήκες (διαφορετικές θερμοκρασίες, λουτρά θρομβώσεως, διαλύτες, όσο και διαφορετικά υποστρώματα).

# Polymeric and composite, compact and porous membranes and fibers from a fluid precursor

## V.A. KOSMA

PhD Dissertation

Department of Materials Science and Engineering, University of Ioannina, Ioannina, Greece, GR-45110

#### ABSTRACT

This work evolved as part of a PENED research program titled: 'Study, development and characterization of asymmetric polymeric membranes, for the removal of the undesirable components of natural gas', with emphasis on the following: (a) development of asymmetric polymeric membranes exhibiting novel morphologies, (b) exploration of phase inversion for elastomers, (c) development of phase inversion technique versions that allows for the suppression or elimination of macrofingers, (d) understanding of the physical chemical processes responsible for the appearance of macrofingers in phase inversion membranes.

In the first part of the PhD thesis we have explored systematically the applicability of the phase inversion route to polymeric membranes to the case of elastomers, emphasizing the case of SBS thermoplastic elastomers. Solutions (dopes) containing 3-30 % polymers and a wide variety of solvents and non-solvents were explored. The coagulation in an ethanol bath of toluene solutions containing ca. 10 % polymer and a quantity of ethanol (non-solvent) led to the most attractive results, though additional systems of interest were also located.

A novel, as regards coagulation, version of wet phase inversion was developed. The coagulant (water) is introduced in the form of gels or foams, i.e. in forms that coagulant penetration to the dope layer is less massive and/or violent because of the chains present (case of gels) or because of the substantially reduced active cross-section (case of foams). Overall the results approximate those of the case of standard 'delayed demixing' approach (which involves substantial compositional modifications), but certain morphological details differ and, at the same time, no substantial change in the composition of the dope or the coagulant composition is introduced. Near elimination of macrovoids was achieved in a number of cases, through the application of the new technique.

Cellulose acetate, possibly the extensively studied polymer in the phase inversion field, was used for the preparation of polymeric fibers in various draw ratios, whereas the same polymer was also examined in new wet phase inversion processes, such as sonication baths and salts.

In the second part of this work, combinations of thermal and non-solvent phase inversion were applied to solutions of PMMA, three polyamides and PET. Among findings the most remarkable ones pertain to the discovery that layered microstructures bearing highly ordered and directional eutectic asymmetric membrane structures are possible for appropriate semicrystalline polymers; PET/cresol

## ABSTRACT

based systems were explored in great detail for the [-90 °C, 37 °C] temperature range and it was possible to obtain: (a) membranes with globular microstructures, (b) asymmetric layered membranes dominated by ordered and oriented eutectic microstructures, (c) quasi-symmetric membranes with eutectic microstructures.

In the third and final part of this thesis a hydrodynamic instability in the form of growing fingers in a layer of concentrated polymer solution within a coagulation bath was studied as a macroscopic analog of macrofinger growth in phase inversion membranes. Most work was performed with PMMA dope which is amorphous (and hence interference from crystallization processes is eliminated) and also available in three well-spaced molecular weights (hence the molecular weight contribution can be explored), but six additional polymers were studied in some detail in order to examine the generality of the conclusions drawn on the basis of the PMMA dopes. The formation of undesirable macrofingers in phase inversion membranes has been a subject of numerous theories in the phase inversion literature for four decades, while detailed experimental data are limited except for the final structural outcome which, nevertheless, is compatible with a variety of interpretations. In this work the evolution of the phenomenon is studied in great detail; macrofingers are found to result primarily from local volume adjustments as a result of compositional changes while directionality is greatly affected by mechanical stresses. The precise mechanism yielding microstructural features ( $\leq 10 \ \mu m \$  scale) as well as gravitational contribution, two key factors according to two of the most popular current theories, are found to be minor only contributors.

# ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ

# 1.Άρθρα σε περιοδικά με κριτές

**1**. Andreadis N., Chatzandroulis S., Goustouridis D, **Kosma V**, Beltsios K, Raptis I.\_Volume 84, Issue 5-8, Microelectronic Engineering ,Pages 1211-1214, 2007, Fabrication of conductometric chemical sensors by photolithography of conductive polymer composites

Σε προετοιμασία:

**2**. **Vassiliki A. Kosma**, Konstantinos Beltsios ,A hydrodynamic finger-type instability of membrane-forming polymer solutions. I.Fundamentals, (to be submitted to the J. Membrane Science).

**3**. **Vassiliki A. Kosma**, Konstantinos Beltsios, Maria Rapti, A hydrodynamic finger-type instability of membrane-forming polymer solutions. II. Application to different polymers. (to be submitted to the J. Membrane Science).

**4.** Vassiliki Kosma, Konstantinos G. Beltsios' Poly(ethylene terephthalate) membranes with directional eutectic features though combinations of thermal and non-solvent phase inversion (to be submitted to the J. Membrane Science).
## ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

## ΟΜΙΛΙΕΣ

**1. Βασιλική Α. Κοσμά** και Κωνσταντίνος Γ. Μπέλτσιος, «Χρήση πηγμάτων ως θρομβωτικά μέσα σε μεμβράνες αναστροφής φάσεων», Πρακτικά 3<sup>ου</sup> Πανελλήνιου Συμποσίου Πορωδών Υλικών,[σ.19-20], Θεσσαλονίκη, Νοέμβρης 2007

**2. Βασιλική Α. Κοσμά** και Κωνσταντίνος Γ. Μπέλτσιος, «Νέα υδροδυναμική αστάθεια πολυμερικών διαλυμάτων κατά την αναστροφή φάσεων», Πρακτικά 5<sup>ου</sup> Πανελλήνιου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής ,[σ.769-772], Θεσσαλονίκη, Μάϊος 2005

**3. Βασιλική Α. Κοσμά** και Κωνσταντίνος Γ. Μπέλτσιος, « Αναστροφή φάσεων αδρομερών πολυμερών», Πρακτικά ΧΙΧ Πανελλήνιου Συνεδρίου Φυσικής Στερεάς Κατάστασης & Επιστήμης Υλικών, [σ.475-478], Θεσσαλονίκη, Σεπτέμβρης 2003

## ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΑΦΙΣΑΣ

**1.** George Karadimos, **Vassiliki A. Kosma,** Konstantinos G.Beltsios , Plain and modified phase inversion membranes for gas separation, 7<sup>th</sup> Hellenic Polymer Conference, Ioannina, 28 September-1 October, 2008

**2**. **Vassiliki A. Kosma**, Konstantinos G.Beltsios, Formation of Polymeric Membranes with Layered Eutectic Structures through Combination of Wet and Thermally Induced Phase Inversion, XXIV Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science Heraklion, Crete, September 21-24, 2008

**3.** George Karadimos, Th.Koliou, **Vassiliki A. Kosma**, Konstantinos G.Beltsios, Porous Membranes and Fibers Structures Through Coagulation and in the Presence of Flow Fields , XXIV Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, Heraklion, Crete, September 21-24, 2008

**4.** Αντωνία Μάλαινου, Χρήστος Κοΐδης Χ, **Βασιλική Α. Κοσμά** και Κωνσταντίνος Γ. Μπέλτσιος, «Νέες Πορείες αναστροφής φάσεων», Πρακτικά ΧΧ Πανελλήνιου Συνεδρίου Φυσικής Στερεάς Κατάστασης & Επιστήμης Υλικών, ,[σ.1,2,3] Ιωάννινα, Σεπτέμβρης 2004

## ΘΕΡΙΝΑ ΣΧΟΛΕΙΑ

Παρακολούθηση θερινού σχολείου (κατόπιν λήψεως υποτροφίας) από το ερευνητικό ίδρυμα ITE/EIXHMYΘ στα πλαίσια δράσης Marie-Curie με θέμα" EF2: Nanostructured materials and membrane modelling and simulation", Πάτρα, 18-27 Ιουνίου, 2008

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

#### ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

#### Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) ή (PMMA)

#### <u>Παραγωγή</u>

To a-PMMA είναι ένα βινυλικό πολυμερές και παράγεται από το μονομερές του ( σημείο ζέσεως= 100,5 ° C) με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών.

Για τον πολυμερισμό μάζας εφαρμόζονται θερμοκρασίες έως και 100<sup>0</sup> C (απουσία οξυγόνου) και εκκινητής π.χ. βενζουλουπεροξείδιο, οπότε η αντίδραση οδεύει ταχέως, ενώ βραδέως είναι εφικτός και σε αποθηκευμένο MMA σε θερμοκρασία δωματίου (οπότε στο μονομερές συνήθως ενσωματώνεται ποσότητα μέσου αναστολής, π.χ. υδροκινόνη).

#### Ιδιότητες

To a-PMMA δεν κρυσταλλώνεται και είναι διαφανές, παρουσιάζει T<sub>g</sub> ≈ 105<sup>°</sup> C και είναι ευάλωτο σε πολλούς διαλύτες. Με ισχυρή θέρμανση το PMMA διασπάται ποσοτικά προς το μονομερές του. Συνήθη εμπορικά προϊόντα: Lucite (ομοπολυμερές PMMA), Perspex, Plexiglas. Κατά την ψύξη, τα μόρια του PMMA σχηματίζουν μια σταθερή αλλά ακανόνιστη δομή τριών διαστάσεων. Έτσι, δεν συγκρατούνται με ομοιοπολικούς δεσμούς, αλλά με ισχυρές δυνάμεις διπόλου –διπόλου, οι οποίες συγκρατούν τα μόρια σε μια θέση, πριν καταλάβουν την κανονική διευθέτηση, που απαιτείται από έναν κρύσταλλο. Ως εκ τούτου, δεν διαθέτουν κρυσταλλικά επίπεδα για την αντανάκλαση του φωτός, και είναι διαπερατά.

#### <u>Διαλύτες</u>

Τυπικοί διαλύτες είναι οι: βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλένιο, αιθυλενοδιχλωρίδιο, μεθυλενοχλωρίδιο, τριχλωροαιθυλένιο, χλωροφόρμιο, χλωροβενζόλιο, διοξάνη, ΜΕΚ, οξικός αιθυλεστέρας, οξικό οξύ, μυρμηγκικό οξύ. Παράδειγμα Θ –διαλύτη: ακετονιτρίλιο / 30 <sup>0</sup> C. Σε θερμοκρασία δωματίου το PMMA δεν προσβάλλεται από καυστικά αλκάλεα και μη οξειδωτικά οξέα, αλλά προσβάλλεται από αυτά σε αυξημένες θερμοκρασίες (π.χ. 90 <sup>0</sup> C).Η επίδραση αλκοολών παρουσιάζει ιδιαίτερο θεωρητικό αλλά και πρακτικό ενδιαφέρον. Η κρίσιμη θερμοκρασία για τυπικά μοριακά βάρη ( MB≈ 10<sup>6</sup>) και αλειφατικές αλκοόλες (μεθανόλη –βουτανόλη) ανήκει στην περιοχή των 80 -100 <sup>0</sup> C. Μείγματα των αυτών αλκοολών με ύδωρ παρουσιάζουν φαινόμενο συνδιαλυτότητας, που επιτρέπει την προσβολή του a-PMMA σε θερμοκρασία δωματίου για τις 2- και 1- προπανόλες και σε ελαφρώς υψηλότερη θερμοκρασία στην περίπτωση της αιθανόλης. Το φαινόμενο είναι λιγότερο έντονο στην περίπτωση της μεθανόλης.

#### <u>Χρήσεις</u>

Οι περισσότερες χρήσεις του PMMA σχετίζονται με τη διαφάνειά του (διέλευση φωτός: 91 -92%, ανάκλαση: 4%), την αντοχή στην κρούση και την υψηλή, για πολυμερές, επιφανειακή σκληρότητα. Το PMMA θραύεται πιο δύσκολα από την ύαλο και το a-PS, και συχνά χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο της υάλου (διαφανή άχρωμα ή έγχρωμα φύλλα για παράθυρα ασφαλείας, φωτεινές επιγραφές, καλύμματα φώτων οροφής κτιρίων και φανών αυτοκινήτου, κ.α.). Χρησιμοποιείται επίσης για οπτικές ίνες, ψευδοκοσμήματα, διακοσμητικά και υλικά οδοντιατρικών εφαρμογών.

245

#### • Πολυ(βίνυλοχλωρίδιο) (PVC)

#### <u>Παραγωγή</u>

To PVC παράγεται από το μονομερές του (σημείο βρασμού: -13 <sup>0</sup> C) κυρίως με πολυμερισμό αιωρήματος και δευτερευόντως με πολυμερισμό γαλακτώματος ή πολυμερισμό μάζας.

#### <u>Διαλύτες</u>

Κοινοί διαλύτες του [κοινού] PVC είναι το THF, το νιτροβενζόλιο και η κυκλοεξανόνη. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι εξής διαλύτες: DMF, DMSO, MEK, χλωροβενζόλιο, κυκλοπεντανόνη και μείγμα ακετόνης/ CS<sub>2</sub>. Λόγω πολικότητας του πολυμερούς, η δημιουργία διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου, απαιτεί συχνά τον σχηματισμό του διαλύματος σε υψηλότερη θερμοκρασία. Τέλος, το PVC είναι ανθεκτικό σε ισχυρές βάσεις και μη οξειδωτικά οξέα, ενώ παρουσιάζει μέτρια αντοχή σε ορισμένα οξειδωτικά οξέα.

#### <u>Χρήσεις</u>

Τα χαρακτηριστικά του PVC είναι η ικανότητα πλαστικοποιήσεως, οι καλές μηχανικές ιδιότητες της άκαμπτης εκδοχής του, η χαμηλή τιμή, η δυνατότητα εκτυπώσεως και η αντοχή του σε διαλύτες. Στα αδύνατα σημεία του PVC συγκαταλέγονται η πιθανότητα παρουσίας ιχνών μονομερούς, η ανεπιθύμητη πιθανότητα εισόδου του πλαστικοποιητού στο περιεχόμενο δοχείου PVC, η αποσταθεροποιητική επίδραση φωτός και υψηλής θερμοκρασίας και τέλος, η έκλυση HCI κατά την ισχυρή θέρμανση/ καύση. Έτσι, το PVC μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε σκληρούς και εύκαμπτους σωλήνες, πλαστικά δαπέδων, μόνωση καλωδίων, εύκαμπτες συσκευασίες και περιτυλίγματα τροφίμων, κουρτίνες μπάνιου, φιάλες ύδατος και ελαίων, κ.α.

## • Πολυβινυλική αλκοόλη (PVOH)

#### <u>Παραγωγή</u>

Η ΡVOΗ μπορεί να είναι ισοτακτική, συνδυοτακτική και ατακτική. Δεν παράγεται με άμεσο πολυμερισμό του αντίστοιχου μονομερούς, αλλά μετά από διάσπαση κατάλληλου πολυβινυλεστέρα, πολυβινυλαιθέρα κ.λ.π. Η κοινή πολυβινυλική αλκοόλη είναι ατακτική και παράγεται συνήθως μετά από λύση των πλευρικών εστερικών δεσμών του ατακτικού οξικού βινυλεστέρος κατά την αντίδρασή του εν θερμώ με μεθανόλη ή αιθανόλη παρουσία ΝαΟΗ ως καταλύτη. Η δυνατότητα υδρολύσεως του α-PVAc προς α-PVOH ανακαλύφθηκε περί το 1924-1927 και επιπλέον οι όποιες ιδιαιτερότητες κατά την παρασκευή του α-PVAc μεταφέρονται και στην PVOH.

Ο βαθμός στον οποίο έχει υδρολυθεί (BY) ο πολυοξικός βινυλεστέρας επηρεάζει τον βαθμό κρυσταλλικότητας και την διαλυτότητα της PVOH στο ύδωρ, οπότε ανάλογα με την προβλεπόμενη χρήση χρησιμοποιείται και το αντίστοιχου βαθμού κρυσταλλικότητας. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η εμφανίζει ένα  $T_g$  =85 °C, ενώ ευρύτερα χρησιμοποιούμενες τιμές είναι οι 70-99 °C που βέβαια εξαρτώνται από τον βαθμό υδρόλυσης αλλά και από το μοριακό βάρος, ενώ έχει  $T_m$ =228-248 °C. Πάντως η πλήρως υδρολυμένη και μη πλαστικοποιημένη τείνει να αποσυντίθεται προ της τήξεως. Επίσης δίνεται για την s-PVOH  $T_m$ =243-274 °C και 212 °C για την i-PVOH.

#### <u>Διαλύτες</u>

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι όσο μεγαλώνει ο βαθμός υδρολύσεως του α-PVAc, τόσο δυσχεραίνεται η διάλυση του πολυμερούς στο ύδωρ. Συγκεκριμένα προϊόντα με BY 70-80% διαλύονται εύκολα στο νερό, αυτά με BY 80-95% και μέσο Μ.Β. διαλύονται υπό αργή προσθήκη πολυμερούς και υπό ανάδευση, ενώ τέλος προϊόντα με BY 95-100% απαιτούν προσοχή κατά την διάλυσή τους γιατί υπερβολική θέρμανση μπορεί να επιφέρει εντελώς αντίθετα αποτελέσματα, όπως μερική αδιαλυτοποίηση. Στους διαλύτες του πολυμερούς ανήκουν εκτός από το νερό, η αιθυλενογλυκόλη και άλλες γλυκόλες, το φορμαμίδιο, το διμέθυλοφορμαμίδιο, το DMSO κ.α. Σε ότι αφορά την κρυσταλλικότητά της χαρακτηριστικό είναι ότι οι αλυσίδες της α-PVOH υιοθετούν διαμόρφωση τύπου ζικ-ζακ λόγω του μικρού μεγέθους της υδροξυλομάδας που φέρει, αλλά και την δυνατότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου.

#### Πολύ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET)

Παραγωγή: Η θεωρητικώς απλούστερη παρασκευή PET είναι μέσω πορείας πολυσυμπυκνώσεως, σε τήγμα ή διάλυμα, τερεφθαλικού οξέος και αιθυλενογλυκόλης (χρησιμοποιείται περίσσεια γλυκόλης, αρχικώς παράγεται προϊόν χαμηλού MB και ακολουθεί μετεστεροποίηση, απομακρύνεται η περίσσεια γλυκόλης και λαμβάνεται προϊόν υψηλότερου MB. Το τυπικό MB των εμπορικών προϊόντων είναι 20.000). Λόγω υψηλού σημείου τήξεως και δυσκολίας διαλύσεως του διοξέος, αντί του διοξέος συχνά χρησιμοποιείται ο ακριβότερος διμεθυλεστέρας του. Σε μία εναλλακτική πορεία, το τερεφθαλικό οξύ αντιδρά με αιθυλενοξείδιο.

Διαλύτες: Το PET σε θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες (υδρογονάνθρακες, κετόνες, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, αλειφατικές αλκοόλες κ.α.) και δεν προσβάλλεται από καυστικά αλκάλια και μη οξειδωτικά οξέα, αν και τα δύο τελευταία τείνουν να αποσυνθέτουν το ΡΕΤ σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ακόμη και στην περίπτωση που ο σχηματισμός διαλύματος ΡΕΤ σε οργανικό διαλύτη σε θερμοκρασία δωματίου είναι δυνατός, το διάλυμα είναι συχνά απαραίτητο να σχηματιστεί πρώτα σε υψηλή θερμοκρασία. Τυπικοί διαλύτες (σημειώνεται ότι για ορισμένους διαλύτες δίνονται τιμές α»0.8 (ενδεικτικές ημι-ακαμψίας): τετραχλωροαιθάνιο (50° C): α=0.87, μ-κρεσόλη (25° C): α=0.95) είναι η φαινόλη [κυρίως σε κατάλληλα μείγματα: φαινόλη/τετραχλωροαιθάνιο (1/1κ.o., 10/3κ.β., "P(-)TCE") (10% στους 130°C), φαινόλη/2,4,6 τριχλωροφαινόλη (10/7κ.ο., 59/41κ.β.)], το τριφθοροξικό οξύ(TFA), [διαλυτότητα στο TFA: 11% στους 70° C, αλλά με κάποια ελάττωση MB (π.χ. 20000→ 17000). Επίσης το μείγμα ΤFA/DCM (διχλωρομεθάνιο), 1:1 κ.ο., διαλύει το PET στους 35 °C έως και 12.5% με πολύ περιορισμένη ταπείνωση MB και θεωρείται η πλέον αποτελεσματική επιλογή διαλύτη για το PET] το νιτροβενζόλιο (6.7% στους 0 °C), η μ-κρεσόλη, η ο-χλωροφαινόλη (OCP, 10,4% στους 160 °C), η Νμέθυλ-2πυρρολιδόνη (NMP) (διαλυτοποίηση στο NMP είναι εφικτή για T> 130 °C και λίαν ταχεία στους 160°C), και η βενζυλική αλκοόλη (9% στους 190 °C). Θ-διαλύτης: διχλωροξικό οξύ, 45 °C.

Κρυσταλλικότητα - Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες: Για τις περισσότερες χρήσεις του είναι επιθυμητό το PET να έχει χαμηλή κρυσταλλικότητα, ενώ κατά την μορφοποίηση πρέπει να αποφεύγεται η εκτενής κρυστάλλωση του τήγματος. Το  $T_g$  του πλήρως άμορφου PET είναι ίσο με 69 ° C. Το  $T_g$  κυμαίνεται στην περιοχή των 73-82°C στις εξής περιπτώσεις:

(α)Δείγματα διαξονικώς προσανατολισμένα αλλά χωρίς ανόπτηση/ψυχρή κρυστάλλωση (παρότι ήδη εμφανίζεται βαθμός (μικρο)-κρυσταλλικότητας 0.20-0.25)

(β)Δείγματα εκτενώς κρυσταλλωμένα (κ≈0.5) αλλά μη προσανατολισμένα.

Όταν διαξονικώς προσανατολισμένα δείγματα υποστούν ανόπτηση (π.χ. στους 100160°C, με αποτέλεσμα το συνολικό κ να λάβει τιμή ≈0.30), το Τ<sub>g</sub> εμφανίζει τιμές 95-125°C, γεγονός που αποδίδεται στην παγίδευση των άμορφων αλυσίδων σε διαμορφώσεις και γενικότερη τοπολογία (π.χ. τρόπος συνδέσεως με κρυσταλλίτες κ.α.) ιδιαίτερου τοπικού προσανατολισμού και ελαττωμένης κινητικότητας. Περαιτέρω, σημειώνεται ότι ψυχρή κρυστάλλωση διαξονικώς προσανατολισμένων δειγμάτων λαμβάνει χώρα λίγο μετά τους 90° C (κορυφή εξώθερμου: 110-120° C), ενώ τα μη διαξονικώς προσανατολισμένα δείγματα υφίστανται ψυχρή κρυστάλλωση μετά τους 150° C (τυπική κορυφή εξώθερμου στους 170° C). Η διαφορά στην θερμοκρασία ψυχρής κρυσταλλώσεως ερμηνεύεται θεωρώντας ότι στην πρώτη περίπτωση οι άμορφες περιοχές χαρακτηρίζονται ήδη από ικανό προσανατολισμό (και, άρα, πιθανώς προδιάθεση προς κρυστάλλωση. Είναι επίσης πιθανό ότι κάποιες διαμορφώσεις ευνοούν την πυρήνωση) ώστε η κρυστάλλωση να είναι εφικτή σε χαμηλή σχετικώς θερμοκρασία. Πάντως για την μεγιστοποίηση του κ (τυπικό άνω όριο: 0.5-0.6) απαιτείται ανόπτηση στους 170-230°C. Τυπικές θερμοκρασίες μορφοποιήσεως (molding) του ΡΕΤ ανήκουν στην περιοχή 140-160°C. Το σημείο τήξεως δειγμάτων ΡΕΤ κυμαίνεται μεταξύ 256 και 265° C, ενώ το θερμοδυναμικό σημείο τήξεως είναι ~280°C.

<u>Χρήσεις:</u> (α) Πολυεστερικές' συμβατικές (: υφαντικές) ίνες (Kodel [Kodak], Dacron [du Pont], Terylene [ICI] κ.α.). Οι ίνες αυτές εμφανίζουν ελκυστικές μηχανικές ιδιότητες (επίσης, θεωρητικώς τουλάχιστον, δεν απαιτούν σιδέρωμα), αλλά και δύο αδυναμίες: στατικός ηλεκτρισμός και μη απορρόφηση υγρασίας του σώματος. Ως εκ τούτου οι ίνες PET συνήθως αναμειγνύονται (πχ: 65/35 = PET/ άλλες) με φυσικές ή αναγεννημένες-φυσικές ίνες (βάμβαξ, rayon, αέριο). (β)«Άθραυστες» διαφανείς, διαξονικώς προσανατολισμένες φιάλες αναψυκτικών και επιτραπέζιου ύδατος. (γ)διαξονικώς προσανατολισμένα συμπαγή υμένια (φιλμ) Mylar [du Pont], ταινίες κασετών κ.α. Εκτίμηση σχετικής παραγωγής (Brydson, 1999): ίνες/φιάλες/φιλμ: 72/20/7. (δ)μέρος του υλικού των φιαλών ανακυκλώνεται (ή δύναται να ανακυκλωθεί) υπό την μορφή ινών ρουχισμού και συναφών ειδών (ίνες για πουλόβερ, χαλιά, γεμίσματα μαξιλαριών, υπνόσακων κ.α.).

#### • Οξική κυτταρίνη ( CA)

Παραγωγή: Η οξική κυτταρίνη παράγεται από καθαρισμένη φυτική κυτταρίνη με ακετυλίωση (συνήθως δράση οξικού ανυδρίτη συνεπικουρούμενου από το αντίστοιχο οξύ) μέχρι σχηματισμού τριοξικής κυτταρίνης (DS= 3.00/3.00, περιεκτικότητα σε ακετύλιο ~44.8%) και στη συνέχεια ελεγχόμενη μερική υδρόλυση μέχρι επιθυμητού DS. Αν και σε υψηλές συγκεντρώσεις η CA σχηματίζει υγροκρυσταλλικά διαλύματα (ισοδύναμου λόγου ακαμψίας ~26, ν\*=0.3-0.5), η ημιακαμψία της ήπιου (ή οριακού) τύπου (π.χ. η αψίδα ι-ι είναι, τουλάχιστον για ορισμένους διαλύτες, σταθερή) και συχνώς αντιμετωπίζεται ως κοινό θερμοπλαστικό ελαστομερές. Η CA τήκεται στους 230-255° C και εμφανίζει T<sub>g</sub>~100°C και τυπική πυκνότητα 1.31-1.32 gr/cm<sup>3</sup>.

<u>Διαλύτες:</u> ακετόνη (α = 0.62, LCST = 160°C), ακετόνη / μεθανόλη (4/1), THF (α=0.69), 2-βουτανόλη (UCST~5-15°C, LCST~183°C, για φ<sub>c</sub> που αντιστοιχεί σε 5%κ.β.), 1,4-διοξάνη, DMAc (α=0.82), μυρμηκικό οξύ, οξικό οξύ, οξικός μεθυλεστέρας, οξικός αιθυλεστέρας / νιτροβενζόλιο, οξικός αιθυλεστέρας / αιθανόλη (4/1), οξικός μεθυλεστέρας, γαλακτικός αιθυλεστέρας, ανιλίνη, πυριδίνη, νιτροβενζόλιο, νιτρομεθάνιο, νιτροαιθάνιο/αιθανόλη (1/1, 4/1), MEK, μεθυλενοδιχλωρίδιο, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / CH<sub>3</sub>OH (4/1), CHCl<sub>3</sub> /CH<sub>3</sub>OH, βενζυλική αλκοόλη, φαινόλες. Για 15% διαλύματα CA -398-3 στους 25°C η ακετόνη οδηγεί σε σχετικώς χαμηλό ιξώδες (17000 cp), ενώ το μεθυλένο-διχλωρίδιο / μεθανόλη (4/1) σε σχετικά χαμηλό ιξώδες (450cp).

<u>Χρήσεις:</u> Η οξική κυτταρίνη χρησιμοποιείται για συσκευασία, φωτογραφικά φιλμ, διαφανείς επιστρώσεις και ΑΦ υμένια. Στα ελκυστικά χαρακτηριστικά περιλαμβάνονται η διαφάνεια (και η δυνατότητα ποικιλίας χρωματισμών), η ικανοποιητική αντοχή στην θερμοκρασία, το υπεριώδες, την σαπουνάδα και σε ορισμένους σημαντικούς διαλύτες (αλειφατικοί και αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αιθανόλη, διαιθυλαιθέρας).

#### • Nylon

Παραγωγή: Τα Nylon τύπου α, β παράγονται κυρίως με αντίδραση ζευγών δηλαδή:

R(COOH)<sub>2</sub> + R'(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> , R(COOH)<sub>2</sub> + R'(NCO)<sub>2</sub> και R(COCI)<sub>2</sub> + R'(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Τα Nylon τύπου γ παράγονται κυρίως με διάνοιξη δακτυλίου αντίστοιχης λακτάμης ή αυτοσυμπύκνωση καταλλήλου ωαμινοξέος. Στο εμπόριο κυκλοφορούν περισσότερα από 10 πλήρως αλειφατικά Nylon, ενώ εργαστηριακώς έχουν παρασκευαστεί και μελετηθεί περισσότερα από 100. Τα σημαντικότερα είναι τα : Nylon 6, Nylon 6.6, Nylon 6.10, Nylon 11, Nylon 12 και Nylon 4.6.

<u>Απορρόφηση υγρασίας</u> :Ο αμιδικός δεσμός προσδίδει υδροφιλικότητα στα Nylon, αν και η απορρόφηση υγρασίας δεν είναι υπερβολική, λόγω της ανταγωνιστικής δράσεως των διαμοριακών δεσμών υδρογόνου και της παρουσίας του σχετικώς αδιαπέραστου και σημαντικού κρυσταλλικού κλάσματος. Τα πολυαμίδια απορροφούν υγρασία σε βαθμό κατά προσέγγιση αντιστρόφως ανάλογο της πυκνότητας, γεγονός που ενισχύει την άποψη ότι η ρόφηση ύδατος λαμβάνει χώρα κατά βάση στις άμορφες περιοχές.

Διαλύτες: Σε θερμοκρασία δωματίου το Nylon 6, Nylon 66 διαλύονται ή διογκώνονται σε διαλύτες όπως το μυρμηκικό οξύ, φωσφορικό οξύ, θειικό οξύ, αλογονωμένα οξικά οξέα και φαινόλες/κρεσόλες. Το Nylon 610 διαλύεται ευχερέστερα στο χλωροβενζόλιο και σε υψηλότερη θερμοκρασία στον ηλεκτρικό διαιθυλαιθέρα. Το Nylon 612 διαλύεται σε κρεσόλη.

Οι υδρογονάνθρακες δεν προσβάλλουν τα Nylon τουλάχιστον μέχρι N=12 και έχουν γενικά καλή αντοχή στα αλκυλαλογονίδια. Τα Nylon είναι γενικώς ευάλωτα στα ανόργανα οξέα και παρατηρούνται φαινόμενα όπως διόγκωση, διάλυση και σε κάποιο βαθμό υδρόλυση, ενώ αντίθετα η αντοχή σε διαλύματα καυστικών αλκαλίων σε θερμοκρασία δωματίου είναι ικανοποιητική.

#### • SBS

Τα SBS είναι θερμοπλαστικά (: μη χημικώς διασταυρωμένα) ελαστομερή που περιλαμβάνουν στυρένιο και 1, 4 βουταδιένιο, υπό την μορφή αδρομερούς συμπολυμερούς  $S_x$ - $B_y$ - $S_z$ . Τυπικό είναι ένα προϊόν Kraton με x/y/z = 1/6/1 ( $\Rightarrow$  S/B = 1/3) της Shell. Ενδεικτικά μεγέθη (MB) συστάδων:  $S_{x nz} = 50.000 - 100.000$ ,  $B_y = 10.000 - 20.000$ .

Το σύνηθες Kraton (μεσαία συστάδα: 1,4 βουταδιένιο) υαλοποιείται πλήρως στους ~ -80 °C έως -100 °C (: τιμές συγκρίσιμες με το T<sub>g</sub> του πολυ (cis-1,4-βουταδιένιου)), ενώ είναι δυνατόν να επαναμορφοποιηθεί μετά θέρμανση στους 110 °C (θερμοκρασία ελαφρώς υψηλότερη του T<sub>g</sub> του PS), αν και συνήθως εφαρμόζονται υψηλότερες θερμοκρασίες (βλέπε κατωτέρω). Τα SBS καλύπτουν ένα αρκετά ευρύ φάσμα συνήθων εφαρμογών ελαστομερών, αλλά είναι ακατάλληλα για, πχ, τροχούς αυτοκινήτων. Η απόκριση θερμοπλαστικών πολυμερών ΧΨΧ σε οργανικούς διαλύτες δυνατόν να είναι περίπλοκη, αφού υφίστανται οι δύο συνήθεις υποπεριπτώσεις:

(α) διαλύτης Χ και Ψ,

(β) μη διαλύτης των Χ και Ψ, αλλά και άλλες δύο, ιδιαίτερες υποπεριπτώσεις:

(γ) διαλύτης του X αλλά μη-διαλύτης του Ψ (πιθανός ο σχηματισμός μικκυλίων με πυρήνα Ψ και περίβλημα X),

(δ) διαλύτης του Ψ αλλά μη-διαλύτης του Χ (πιθανός ο σχηματισμός διογκωμένου (: στις περιοχές Ψ) θερμοπλαστικού ελαστομερούς (: ουσιαστικώς θα πρόκειται για πήγμα με φυσικοχημικούς κόμβους θύλακες στερεού Χ)).

Για το Kraton D1100 (: ένα SBS) δίδονται:

 $ρ = 0.94 \text{ gr/cm}^3$ . T<sub>g</sub> = -95 °C. S/B (κ.β.) = 31/69. E<sub>300%</sub> = 2.8 MPa,  $σ_{θρ,εφ}$  = 32 MPa.  $ε_{θρ,εφ}$  = 880 %. Συνήθεις θερμοκρασίες μορφοποιήσεως: 150-200 °C. Ικανοποιητική χημική αντοχή σε οξέα και βάσεις. Μη-ανθεκτικά (: φυσικοχημικώς) σε αρωματικούς και αλειφατικούς διαλύτες.

Για τα Kraton G1600 (: οικογένεια S(EB)S) δίδονται:

 $ρ = 0.91 \text{ gr/cm}^3$ . T<sub>g</sub> = -60 °C. M<sub>w</sub> = 2x10.000 (στυρένιο) + 54.000 (EB) (: S/EB/S (κ.β.) = 15 /70 /15). E<sub>300%</sub> = 3.8-5.5 MPa, σ<sub>θρ,εφ</sub> = 27 MPa, ε<sub>θρ, εφ</sub> = 520-560 %. Ικανοποιητική χημική αντοχή σε οξέα και βάσεις. Μη-ανθεκτικά (: φυσικοχημικώς) σε αρωματικούς διαλύτες και μετρίως ανθεκτικά έως μηανθεκτικά σε αλειφατικούς διαλύτες.

#### • Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS)

Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη. T<sub>g</sub> = -123 °C. T<sub>m</sub> = -48 °C, -36 °C. Σε ελαφρώς διασταυρωμένη εκδοχή δίνει ένα από τα πλέον οικεία ελαστομερή θερμοκρασίας δωματίου ή ανώτερης. Πολυμερές σημαντικής θερμικής αντοχής (~200° C παρουσία οξυγόνου και σημαντικά υψηλότερη απουσία του) χρησιμοποιούμενο εκτενώς ως μεμβράνη σε συμπαγή μορφή.

#### • Ατακτικό (κοινό) Πολυστυρένιο

#### <u>Παραγωγή</u>

To μονομερές (στυρένιο, Σ.Τ. = -30.6 °C, Σ.Ζ. = 145.2 °C, ρ = 0.9 gr/cm<sup>3</sup>) λαμβάνεται σήμερα κυρίως με την μέθοδο Dow που περιλαμβάνει αντίδραση βενζολίου και αιθυλενίου προς αιθυλοβενζόλιο παρουσία καταλύτου Friedel-Crafts στους 95 °C και στην συνέχεια καταλυτική αφυδρογόνωση του αιθυλοβενζολίου σε υψηλή θερμοκρασία. Το a-PS παράγεται κυρίως με πολυμερισμούς κυρίας μάζας και αιωρήματος, ενώ δευτερευόντως με πολυμερισμούς διαλύματος και αιωρήματος. Το a-PS μπορεί να ληφθεί σε ευρύ φάσμα μοριακών βαρών, αλλά για τις περισσότερες εφαρμογές ενδιαφέρουν μοριακά βάρη της περιοχής 0.5-1 x 10<sup>5</sup>. Ενδεικτικά εμπορικά προϊόντα M<sub>w</sub>: 8.000, 50.000, 200.000, 315.000 (: για ένα προϊόν 'φελιζόλ'), 350.000. Τυπικώς: M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> 2. Για ειδικές εφαρμογές υφίστανται και προϊόντα με M<sub>w</sub> = 2<sup>+</sup> x 10<sup>6</sup>. Επίσης, για εργαστηριακές μελέτες υφίστανται δείγματα με M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> < 1.1.

#### Ιδιότητες

To ατακτικό PS δεν κρυσταλλώνεται, είναι διαφανές, παρουσιάζει  $T_g ≈ 100$  °C και είναι ευάλωτο σε πολλούς διαλύτες. Η πυκνότητα του κοινού πολυστυρενίου είναι ≈ 1.04 (έως 1.054<sup>+</sup>) gr/cm<sup>3</sup>.

#### <u>Διαλυτότητα</u>

Τυπικοί διαλύτες: βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, κατώτεροι χλωριωμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, 1-νιτροπροπάνιο, THF, MEK, διοξάνη, κυκλοεξανόνη, οξικός αιθυλεστέρας, φθαλικός διμεθυλεστέρας, CS<sub>2</sub>, κυκλοεξάνιο και κυκλοεξάνιο/ακετόνη, φαινόλη/ακετόνη, PCl<sub>3</sub>.

Θ-διαλύτες: κυκλοπεντάνιο (20 °C), κυκλοεξάνιο (35 °C), trans-δεκαλίνη (34.5 °C), αιθυλοκυκλοεξάνιο (70 °C).

Διαλύτης για μελέτη διαχωρισμού φάσεων υπό σταθερή πυκνότητα: μαλονικός διαιθυλεστέρας. UCST,  $T_c = 18$  °C (γιά  $M_w = 3 \times 10^5$ ), 29 °C (γιά  $M_w = 1.9 \times 10^6$ ).

Η συμπεριφορά του a-PS στην αιθανόλη, το αραιό διάλυμα NaOH και το 20% διάλυμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> είναι ικανοποιητική.

#### Αναμειξιμότητα με άλλα πολυμερή

Αναφέρεται αναμειξιμότητα με τα: PVME (πολύ(βινυλομεθυλαιθέρας)), σύνηθες PPE/PP(h)O (πολυ (2,6 διμεθυλο-1,4-φαινυλενοξείδιο)), πολυ-2-χλωροστυρένιο, PMS (πολυ(μεθυλστυρένια)), ωρισμένα

μεθακρυλικά πολυμερή (PEMA, P(n-)PMA, PCHA (polycyclohexyl acrylate)), TMCP (πολυανθρακικός εστέρας της τετραμεθυλο-διφανόλης Α) κ.α.

## <u>Χρήσεις</u>

Σκληρές (& ψαθυρές) διαφανείς (ή έγχρωμες με κατάλληλες προσθήκες) θήκες, Κελύφη για στυλό, Πλαστικά ποτήρια μιάς χρήσεως (διαφανή ή λευκά λεπτού τοιχώματος όσο και λευκά παχέος τοιχώματος & διογκωμένα), Διογκωμένες μορφές για μόνωση (π.χ. γαλάζια φύλλα μονωτικού της Dow) και προστασία συσκευαζομένων αντικειμένων ('φελιζόλ').

## • Πολυβινυλιδενοφθορίδιο, PVDF ή PVF<sub>2</sub>, (CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.

## Παραγωγή και ιδιότητες

Το PVDF παράγεται από το μονομερές του:(α) με πολυμερισμό γαλακτώματος ,(β) με πολυμερισμό αιωρήματος

Μηχανικές ιδιότητες PVDF νημάτων (d = 200-300μm) πετονιών. Εδώ ο προσανατολισμός είναι σημαντικός (ενώ τα προηγούμενα δείγματα είναι, τουλάχιστον κατά προσέγγισιν, στατιστικώς ισότροπα) και οι μηχανικές (αξονικές) ιδιότητες πολύ διαφορετικές, πχ: σ<sub>θρ</sub> = 600-700 GPa, ε<sub>θρ</sub> = 23-28 %.

## <u>Διαλύτες κ.α</u>.

Το PVDF διαλύεται στα DMF, DMAc, DMSO, NMP, κυκλοεξανόνη, γ-βουτυρολακτόνη (γ-BL) και τους ανθρακικούς εστέρες της αιθυλενογλυκόλης και προπυλενογλυκόλης, αφού, γενικώς, προηγηθεί θέρμανση. Επίσης το PVDF είναι σχετικώς ευάλωτο στην ακετόνη (ή, τουλάχιστον, σε μείγματα ακετόνης με κάποιες αλκοόλες), καθίσταται εύθραστο και υφίσταται αλλοίωση χρώματος κατόπιν επαφής με ωρισμένες ισχυρώς-βασικές πρωτοταγείς αμίνες (π.χ. n-βουτυλαμίνη), προσβάλλεται από ωρισμένα πυκνά διαλύματα οξέων και καθίσταται μαλακότερο κατόπιν επαφής με διαλύματα καυστικών αλκαλίων. Το ατμίζον HNO<sub>3</sub> (π.χ. έκθεση για 10 min στους 80 °C) προσβάλλει πλήρως τις άμορφες περιοχές και μόνον ελαφρώς τις κρυσταλλικές.

Θ-διαλύτης: Βενζοφαινόνη, 190 °C.

Σημειώνεται επίσης ότι το PVDF εμφανίζει σε κατάλληλη περιοχή θερμοκρασιών σημαντική αναμειξιμότητα με ωρισμένα πολυμερή, μεταξύ αυτών τα PMMA, PEMA, PMA, PVAc και PVMK (: πολυβίνυλομέθυλοκετόνη).

## <u>Χρήσεις</u>

Οι θερμοκρασίες κοινών χρήσεων του PVDF είναι –60 έως 150 °C. Το PVDF χρησιμοποιείται για σωληνώσεις θερμού και υπερκαθαρού (: πχ ενδιαφέροντος μικροηλεκτρονικής) ύδατος και ωρισμένων άλλων ρευστών, επικαλύψεις αλουμινοκατασκευών και παρασκευή ωρισμένων τύπων μεμβρανών αναστροφής φάσεων. Νήματα PVDF χρησιμοποιούνται και ως εναλλακτικά νημάτων νάϋλον για πετονιές.

Στις ιδιαίτερες χρήσεις του PVDF περιλαμβάνονται όσες αξιοποιούν τις ασυνήθεις πιεζοηλεκτρικές (για ηχεία κ.α.) και πυροηλεκτρικές (για πυροηλεκτρικούς ανιχνευτές) ιδιότητές του. Το υψηλό (ή υψηλότατο) LOI του PVDF συνιστά προφανές πλεονέκτημα, όπως και η, σε αντίθεση με το PTFE, δυνατότητα μορφοποιήσεώς του με τεχνολογία θερμοπλαστικών πολυμερών (κατεργασία τήγματος στους 240 - 260 °C), η αντοχή του σε καιρικές συνθήκες και σε τριβή και η ικανοποιητική αντοχή του σε πολλούς διαλύτες. Τέλος, η έκλυση τοξικού HF κατά την θερμική διάσπαση του PVDF εμφανώς συνιστά μειονέκτημα. Τα σχετικά με διαφάνεια συναρτήσει πάχους κλπ χαρακτηριστικά είναι τυπικώς ενδιάμεσα αυτών των i–PP και PE.

#### Αρωματικές πολυσουλφόνες

Οι αρωματικές πολυσουλφόνες είναι αυτοσβεννύμενα πολυμερή με σημαντικό κόστος και προσφέρονται σε ποικιλία εμπορικών προϊόντων περίπου 10 διαφορετικών συστάσεων και, συχνώς, 2-3 μοριακών βαρών. Το πρώτο συναφές προϊόν εμφανίζεται στο εμπόριο το 1965 από την Union Carbide. Οι αρωματικές πολυσουλφόνες χρησιμοποιούνται σήμερα ως θερμοπλαστικές μήτρες συνθέτων αλλά και σε καθαρή μορφή ως πολυμερή υψηλής θερμοκρασίας (υψηλού HDT), αφού το θερμοκρασιακό όριο των μηχανικών ιδιοτήτων τους είναι αντανάκλαση μόνον του υψηλού T<sub>g</sub> (: διότι δεν υφίσταται T<sub>m</sub>, ώστε να επεκταθεί το θερμοκρασιακό όριο χρήσεως μετά από ενίσχυση με ίνες). Αρωματικές πολυσουλφόνες χρησιμοποιούνται εκτενώς και ως υλικά υδροφίλων συμμετρικών πορωδών και ασυμμέτρων μεμβρανών (: επίπεδες μεμβράνες και κοίλες ίνες) αναστροφής φάσεων (ΑΦ).

Επίσης, υφίστανται μη-αρωματικές (επίσης: άνευ αιθερικών θέσεων) πολυσουλφόνες (πχ: 'πολυολεφινο-σουλφόνες') οι οποίες ανεφέρθησαν για πρώτη φορά στην βιβλιογραφία από τις ομάδες των C.S. Marvel (1934) και H. Staudinger (1935), αλλά έως σήμερα ευρίσκουν περιωρισμένες μόνον, λιθογραφικές κυρίως, εφαρμογές.

Η απλούστερη εκδοχή *αρωματικής* πολυσουλφόνης, η [-φ-SO<sub>2</sub>-]<sub>n</sub> ( $\leftarrow^{H202}$ - [φ-S-]<sub>n</sub>), αποσυντίθεται στους 500 °C άνευ προηγουμένης ρευστοποιήσεως (με προεκβολή υπολογίζεται T<sub>m</sub>  $\approx$  520 °C). Ως εκ τούτου, η επιζητούμενη (προς παραγωγή καθαρών και συνθέτων 3-D αντικειμένων) θερμοπλαστικότητα επιτυγχάνεται με πλέον περίπλοκα μονομερή που περιλαμβάνουν και αιθερικές συνδέσεις, ενώ διατίθενται τόσο ομοπολυμερή όσο και συμπολυμερή προϊόντα. Όροι όπως 'απλή' ή 'συνήθης' πολυσουλφόνη, PSf (συχνώς για τα προϊόντα ως το Udel), και πολυαιθεροσουλφόνη, PES (συχνώς για τα προϊόντα ως το Victrex-PES), δεν χρησιμοποιούνται πάντοτε για τα ίδια πολυμερή (αφού, για παράδειγμα, όλα τα εμπορικά προϊόντα περιέχουν και αιθερικές συνδέσεις) και πρέπει να διευκρινίζονται. Τα αρχικά PSf και PSU δυνατόν να αναφέρονται ειδικώς σε προϊόντα συστάσεως τύπου Udel ή γενικώς σε αρωματικές πολυσουλφόνες.

Τα τυπικά M<sub>n</sub> των εμπορικών *αρωματικών* πολυσουλφονών είναι της τάξεως των 2 x 10<sup>4</sup> και η πολυδιασπορά της τάξεως του 2-3<sup>+</sup>. Ως προανεφέρθη, οι περισσότερες αρωματικές πολυσουλφόνες *δεν* αναπτύσσουν κρυσταλλικότητα, ακόμη και στην περίπτωση συμμετρικών ομοπολυμερών (πχ [-φ-

Ο-φ-SO<sub>2</sub>-]<sub>n</sub>)<sup>1</sup>, οπότε τα θερμοκρασιακά όρια χρήσεως καθορίζονται από το T<sub>g</sub> το οποίο, για τα συνήθη προϊόντα, ανήκει στην περιοχή των 185 - 290 °C. Η εμφάνιση μίας ή δύο δευτερευουσών χαλαρώσεων (: αντιστοιχούν σε τοπικές κινήσεις της βασικής αλυσίδας και αυξάνουν τοπικώς τον ελεύθερο όγκο) σε T << RT (συνήθως σε T: –70 έως –100 °C) συντελεί στην εμφάνιση δυσθραυστότητος από σχετικώς χαμηλές θερμοκρασίες, επιτρέποντας την χρήση έως και T →

–100° C.

Οι λοιπές πληροφορίες του παρόντος αφορούν αρωματικά προϊόντα. Οι πολυσουλφόνες είναι διαφανή (: σε καθαρή μορφή) προϊόντα αρκετά υψηλής (: για θερμοπλαστικά) θερμομηχανικής αντοχής και εμφανίζουν μεγάλη αντίσταση στον ερπυσμό. Οι πολυσουλφόνες δεν προσβάλλονται από υδατικά διαλύματα καυστικών αλκαλίων (πχ 10% NaOH) και των περισσοτέρων οξέων (πχ 20% HCl), όπως και από χλώριο ή όζον. Στους μη διαλύτες περιλαμβάνονται και οι ακόλουθοι: αιθανόλη, αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, οξικό οξύ κ.α.

Οι πολυσουλφόνες προσβάλλονται χημικώς από πυκνό θειϊκό οξύ, ενώ τυπικοί διαλύτες είναι διάφοροι απρωτικοί όπως οι DMF και DMAc, αλλά και πολλοί αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες κ.α. Παρατηρείται επίσης κάποια ή μεγάλη ευαισθησία σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες, MEK, ακετόνη κ.α. Η απουσία κρυσταλλικότητος διευκολύνει την διάλυση σε θερμοκρασία δωματίου. Οι πολυσουλφόνες χαρακτηρίζονται από κάποιες: (α) ευαισθησία στην υπεριώδη ακτινοβολία και την υδρόλυση και (β) τάση για μηχανική αστοχία παρουσία εγκοπών (: παρά την γενική δυσθραυστότητα των ακεραίων δειγμάτων). Πάντως, η υδρολυτική αντοχή των πολυσουλφονών σε υγρασία/ υδρατμούς είναι ικανοποιητική τουλάχιστον μέχρι τους 130 °C (οπότε, πχ, είναι δυνατόν να αποστειρωθούν δια βρασμού<sup>-</sup> αποστείρωσή τους είναι επίσης εφικτή με γ-ακτινοβολία). Απουσία υδρατμών οι πολυσουλφόνες δυνατόν να χρησιμοποιηθούν έως σχεδόν το T<sub>g</sub> (πχ έως T = T<sub>g</sub> - 40 °C).

Συνήθης πολυσουλφόνη (PSf). [-φ-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-φ-Ο-φ-SO<sub>2</sub>-φ-Ο-]<sub>n</sub>

<u>Ιδιότητες</u>

 $T_g$  = 190 ± 6 °C.  $T_\beta$  = 85 °C.  $T\gamma_2$  =(-100 έως) -80 °C.

HDT (φορτίο 1.84 MPa, έλεγχος D 648)  $\approx$  174 ° C.

Μέγιστη θερμοκρασία συνεχούς χρήσεως: 150 °C.

a = 5.58 x 10<sup>-5</sup> K<sup>-1</sup>. LOI = 30 (αυτοσβεννύμενο). Θερμοκρασία αυταναφλέξεως: 550 °C.

 $M_w/M_n$  = 6.6 x 10<sup>4</sup> / 1.86 x 10<sup>4</sup> (προϊόν Udel P-1700) και  $M_w/M_n$  = 7.9 x 10<sup>4</sup> / 2.0 x 10<sup>4</sup> (προϊόν Udel P-3500).  $M_w$  = 39000 (προϊόν Ultrason S 3010).

E = 2.48 GPa,  $\sigma_{\theta \rho}$  = 59 MPa ,  $\epsilon_{\theta \rho}$  = 50-100 %,  $\sigma_{vield}$  = 70 MPa,  $\epsilon_{vield}$  = 5.7 %.

Αντοχή στην κρούση (Izod με εγκοπή): 69 J/m.

Απορρόφηση υγρασίας (24 hr/ 23 °C, έλεγχος D 570) = 0.3 % (σε κορεσμό: 0.8 %). ρ = 1.24 gr/cm<sup>3</sup>.

Τυπικές θερμοκρασίες μορφοποιήσεως από τήγμα: 330-385 °C.

254

Για πολλές από τις μορφοποιήσεις είναι σκόπιμο να προηγηθεί η ξήρανση κόκκων στους 135-163 ℃ για 3.5hr.

#### <u>Διαλύτες</u>

Τουλάχιστον 10 % κ.β. RT διαλύματα: DMF (: τουλάχιστον 16 % κ.β.), DMAc, NMP, 1,1,2τριχλωροαιθάνιο, 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο, χλωροφόρμιο, μεθυλενοχλωρίδιο (τουλάχιστον 18% κ.β.), επιχλωρυδρίνη, THF (: τουλάχιστον 29% κ.β.), διοξάνη, κυκλοεξανόνη, 2-μέθυλο-2πυρρολιδ[ιν]όνη, χλωροβενζόλιο, φαινόλη, π-κρεσόλη, βενζαλδεΰδη, πυριδίνη, νιτροβενζόλιο κ.α.

Επίσης διαλύτες είναι 1:1 μείγματα όπως ΡΑ (προπιονικό οξύ): DMAc και PA: NMP.

Εν θερμώ: DMSO, σουλφονάνιο

Γενικώτερα το πολυμερές συμπεριφέρεται ως βάση κατά Lewis.

Ικανοποιητική αντίσταση σε ανόργανα οξέα, διαλύματα αλκαλίων και αλάτων. Η συνήθης PSf θεωρείται ανθεκτική σε pH 2-13.

#### <u>Χρήσεις</u>

Πρόκειται για ένα διαφανές, συνήθως ελαφρώς-κίτρινο, υλικό, ανθεκτικό στην κρούση, κατάλληλο για αποστείρωση με υδρατμό και ανθεκτικό στην ακτινοβόληση (γ και ηλεκτρονική δέσμη). Χρησιμοποιείται για σκεύη φούρνων μικροκυμάτων, χειρουργικά εργαλεία, ηλεκτρικά εξαρτήματα αυτοκινήτων, τυπωμένα ηλεκτρικά κυκλώματα, εξαρτήματα υδραυλικής και μεμβράνες.

#### ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ή SEM είναι ένα πολύτιμο εργαλείο για την μελέτη της μορφολογίας πολυμερικών μεμβρανών. Αυτό το οποίο προσφέρει το SEM σε αντίθεση με ένα απλό οπτικό μικροσκόπιο είναι μεγάλο βάθος πεδίου μέσω μιας δέσμης ηλεκτρονίων που παράγεται από ένα θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου.

Η δέσμη ηλεκτρονίων συμπυκνώνεται όταν περάσει από μια σειρά ηλεκτρομαγνητικών φακών και εστιάζεται στην επιφάνεια του δείγματος ως στίγμα με διάμετρο ανάμεσα στα 2 και 10nm. Τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την εξεταζόμενη επιφάνεια συλλέγονται από έναν αναλυτή, ενισχύονται και προκύπτει μια εικόνα της εξεταζόμενης επιφάνειας σε έναν καθοδικό σωλήνα. Για την αποφυγή φαινομένων φόρτισης σε μη αγώγιμα υλικά εφαρμόζεται μια λεπτή επικάλυψη χρυσού ή άνθρακα σε πάχος της τάξης των 200-400 Å σε αργό χαμηλής πίεσης.