



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ»
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΣΙΑΣΟΥ ΖΩΗ**

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ**

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2018

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην εξειδίκευση:

Υλικά κατασκευών και δομές-Σύνθετα υλικά

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε την 26-06-2018 από την εξεταστική επιτροπή:

- 1. Νεκταρία-Μαριάνθη Μπάρκουλα**, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων, **Επιβλέπων**
- 2. Αλκιβιάδης Παϊπέτης**, Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων
- 3. Αθανάσιος Λάνταβος**, Καθηγητής του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων, του Πανεπιστημίου Πατρών

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."

Ζωή Σιάσου

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	4
Περίληψη.....	5
Abstract.....	6
Κεφάλαιο 1 – Εισαγωγή.....	9
Κεφάλαιο 2 – Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	14
2.1 Πολυμερή και Πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά.....	14
2.2 Τρόποι παρασκευής πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών.....	23
2.3 Πολυστυρένιο (PS) - Τροποποιημένο πολυστυρένιο (PScOMA).....	29
2.4 Διοξείδιο του πυριτίου (SiO ₂).....	33
2.5 Νανοσύνθετα πολυστυρενίου.....	39
2.5.1 Νανοσύνθετο PS- SiO ₂	41
Κεφάλαιο 3 – Πειραματική Διαδικασία.....	46
3.1 Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.....	46
3.2 Παρασκευή δειγμάτων - Προετοιμασία νανοσύνθετων μεμβρανών.....	46
3.3 Χαρακτηρισμός.....	50
3.3.1 Μέθοδος ακτινών -X (XRD).....	52
3.3.2 Μηχανικές δοκιμές.....	53
3.3.3 Διαπερατότητα σε υγρασία.....	55
Κεφάλαιο 4 – Αποτελέσματα και ανάλυση.....	57
4.1 Εύρεση κατάλληλων συνθηκών δημιουργίας των υλικών.....	57
4.2 Επίδραση του τύπου της ενίσχυσης.....	63
4.3 Επίδραση του ποσοστού ενίσχυσης και της αλληλεπίδρασης μήτρας - πυριτίας.....	66
4.4 Μελέτη διαπερατότητας των υλικών σε υγρασία.....	75
Κεφάλαιο 5 – Συμπεράσματα-Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	78
Βιβλιογραφία.....	86
Παράρτημα.....	92

Αφιερώνεται,
στον μπαμπά μου....

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Προηγμένα Υλικά» του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, υπό την επίβλεψη της κας Νεκταρίας-Μαριάνθης Μπάρκουλα, Αναπληρώτριας Καθηγήτριας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών. Θα ήθελα να την ευχαριστήσω για την ευκαιρία που μου έδωσε, και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα καθώς επίσης και για την καθοδήγηση και συμπαράστασή της καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον κ. Άρη Γιαννακά Διδάκτορα Χημείας και μέλος Ε.ΔΙ.Π του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων, του Πανεπιστημίου Πατρών με έδρα το Αγρίνιο, για την συνεργασία και την αμέριστη βοήθεια του και τον κ. Αθανάσιο Λάνταβο Καθηγητή του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων, του Πανεπιστημίου Πατρών, για την παραχώρηση του εργαστηριακού εξοπλισμού του εργαστηρίου Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων, του Πανεπιστημίου Πατρών, με έδρα το Αγρίνιο. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Τριανταφυλλίδη Κωνσταντίνο, Αναπληρωτή Καθηγητή στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης και το Εργαστήριο Χημικής και Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας για την παρασκευή των υλικών πυριτίας.

Τέλος ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την στήριξη καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου διατριβής.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι η δημιουργία ενός νέου νανοσύνθετου υλικού που αποτελείται από πολυμερική μήτρα πολυστυρενίου και ενισχυτική φάση διοξειδίου του πυριτίου ή πυριτίας (silica) με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων της πολυμερικής μήτρας (ενίσχυση μηχανικής απόκρισης, μείωση διαπερατότητας κλπ). Χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι μεσοπορώδους πυριτίας με διαφορετικό μέγεθος πόρου (SBA και MCF). Για την βελτίωση της πρόσφυσης της νανοενίσχυσης με την πολυμερική μήτρα χρησιμοποιήθηκαν δύο προσεγγίσεις: α) τροποποίηση της πολυμερικής μήτρας με μηλεϊνικό ανυδρίτη (τροποποιημένο πολυ(στυρένιο-συν-μηλεϊνικού ανυδρίτη) - Poly(styrene-co-maleic anhydride) (PScMA)) και β) επιφανειακή τροποποίηση της νανοενίσχυσης MCF με επιφανειοδραστικές ουσίες (Amino και Phenyl).

Η προσθήκη της μεσοπορώδους πυριτίας στη μήτρα πολυστυρενίου προς δημιουργία νανοσύνθετου έγινε με την τεχνική της εξώθησης τήγματος με χρήση εξωθητή διπλού κοχλίου. Προηγήθηκε πειραματική διαδικασία για την εύρεση των κατάλληλων συνθηκών δημιουργίας των υλικών (θερμοκρασία και στροφές/λεπτό στον διπλοκόχλιο εκβολέα), όπου έδειξε βέλτιστες συνθήκες τις 170°C και 50 στροφές/λεπτό. Στη συνέχεια το παραχθέν υλικό μορφοποιήθηκε στη μορφή φιλμ με τη βοήθεια θερμοπρέσας. Για τον χαρακτηρισμό των υλικών πραγματοποιήθηκε μελέτη της δομής με την μέθοδο περίθλασης ακτίνων-X, μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων και καθορισμός της διαπερατότητας των υλικών σε υγρασία.

Η προσθήκη πυριτίας στην μήτρα πολυστυρενίου έγινε σε τέσσερα διαφορετικά ποσοστά 0.5%, 1%, 3% και 5% κ.β.. Δημιουργήθηκαν δύο ομάδες υλικών α) μη τροποποιημένη μήτρα - τροποποιημένη ενίσχυση και β) τροποποιημένη μήτρα – μη τροποποιημένη ενίσχυση. Τα αποτελέσματα XRD κατέδειξαν ότι η πυριτία ενσωματώνεται καλύτερα στη μήτρα πολυστυρενίου όταν το ποσοστό ενίσχυσης είναι μικρό (μέχρι 1% κ.β.) ενώ φάνηκε και η σημαντική επίδραση του τύπου της πυριτίας και της τροποποίησης της διεπιφάνειας πυριτίας/πολυστυρενίου (είτε της πυριτίας είτε της μήτρας) στην δομή και οργάνωση των νανοσύνθετων πολυστυρενίου. Τα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων έδειξαν ότι σε μικρά ποσοστά 0.5% και 1% υπήρξε σημαντική αύξηση του μέτρου ελαστικότητας E για τους περισσότερους συνδυασμούς υλικών που εξετάστηκαν. Παρόλα αυτά η προσθήκη πυριτίας οδήγησε

στα περισσότερα συστήματα σε μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό και της παραμόρφωσης σε θραύση πιθανόν λόγω συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων και όχι καλής διασποράς τους στο πολυμερές. Η επιφανειακή τροποποίηση με Phenyl της MCF πυριτίας οδήγησε σε βελτίωση όλων των μηχανικών ιδιοτήτων για ποσοστό ενίσχυσης 1% κ.β.. Επίσης ο συνδυασμός τροποποιημένου πολυστυρενίου και MCF σε ποσοστό ενίσχυσης 3% κ.β. οδήγησε σε βελτιωμένη δυσκαμψία και διατήρηση της αντοχής και παραμόρφωσης στην θραύση σε σχέση με το μητρικό υλικό. Η προσθήκη της πυριτίας οδήγησε συνολικά σε αύξηση της διαπερατότητας σε υγρασία σε σχέση με τα μητρικά υλικά. Παρόλα αυτά τα συστήματα πολυστυρένιο / MCF Phenyl 1% κ.β. και τροποποιημένο πολυστυρένιο / MCF 3% κ.β. που παρουσίασαν τις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες παρουσίασαν επίσης διατήρηση ή και βελτιωμένη διαπερατότητα και προκρίνονται για περαιτέρω χρήση.

Abstract

The subject of the present postgraduate thesis is the creation of a new nanocomposite material consisting of a polymeric polystyrene matrix and a reinforcing phase based on silica with the aim to improve the properties of the polystyrene matrix (enhancement of mechanical performance, improvement of barrier properties, etc). Two types of mesoporous silica with different pore size were used (SBA-15 and MCF). For the improvement of the interaction between the nano reinforcement and the polystyrene matrix two approaches were followed a) modification of the polystyrene matrix with Poly(styrene-co-maleic anhydride) (PScMA) and b) modification of the MCF with surface active compounds (Amino and Phenyl).

The incorporation of the mesoporous silica in the polystyrene matrix for the creation of the nanocomposite materials was achieved through melt extrusion using a twin screw extruder. Initial experiments were conducted in order to find the appropriate processing conditions for the creation of the materials (temperature and rotational speed in the twin screw extruder). These experiments concluded that optimal processing conditions are 170°C and 50 rpm. Subsequently the created material was pressed using a thermomechanical press for the production of films. Films were characterized using X-ray diffraction, tensile test and water vapor permeability in order to study the effect of mesoporous silica on the structure, mechanical and barrier properties of the created materials.

Four different contents of mesoporous silica were added in the polystyrene matrix, i.e. 0.5, 1, 3 and 5 wt. %. Two groups of materials were created a) the first group contained non modified matrix - modified reinforcement and b) the second group examined materials with modified matrix - non modified reinforcement. XRD results revealed that silica is better incorporated in the polystyrene matrix at low contents (up to 1 wt. %), while it was demonstrated that the type of mesoporous silica as well as the interface between silica/polystyrene (controlled via silica or via matrix modification) play a significant role on the obtained morphology. Tensile tests revealed that low contents of mesoporous silica (0.5 and 1 wt. %) resulted in enhanced Young's Modulus in most systems. Nevertheless, the addition of silica deteriorated the strength and strain at break of the tested nanocomposites, possibly due to agglomeration issues and/or inferior dispersion of silica in the polystyrene matrix. Surface modification of MCF silica with

Phenyl resulted in enhanced modulus, strength and strain at break at 1 wt. % content. Another successful combination was PScMa with unmodified MCF at 3 wt. % content. Water vapor permeability was inferior in most nanocomposites compared with that of neat polystyrene. However, polystyrene / MCF Phenyl 1 wt. % and PScMa / MCF 3 wt. % which presented optimal mechanical properties showed also adequate permeability (similar or improved compared to neat polystyrene) and can be suggested for further use.

Κεφάλαιο 1 – Εισαγωγή

Η ανάγκη του ανθρώπου να δημιουργήσει υλικά που θα απλουστεύσουν την ζωή του και την καθημερινότητά του αλλά και θα συμβάλλουν στην εξέλιξη της πορείας του, δημιουργήθηκε από πολύ νωρίς και διατηρείται έως σήμερα. Από τις πρώτες μαρτυρίες ευρημάτων διαπιστώνεται ο πειραματισμός του ανθρώπου με τα υλικά και οι συνεχείς συνθέσεις αυτών με σκοπό την δημιουργία νέων υλικών. Μια από τις βασικές κατηγορίες υλικών του 20^{ου} και 21^{ου} αιώνα (τελευταία 100 χρόνια) είναι τα πολυμερή. Τα πολυμερή έχουν κατακλείσει όλους τους τομείς της καθημερινής μας ζωής: από τα υλικά συσκευασίας και τα είδη ένδυσης μέχρι τα περισσότερα βιοϋλικά (φακοί επαφής ράμματα, κ.α.) και τα σύγχρονα νανοσύνθετα υλικά [1]. Τα πολυμερή είναι οργανικές ενώσεις η χημική σύσταση των οποίων βασίζεται στον άνθρακα και το υδρογόνο, αλλά και σε μη μεταλλικά στοιχεία όπως το οξυγόνο το άζωτο και το πυρίτιο. Τα πιο γνωστά πολυμερή είναι το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυστερένιο (PS), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), η σιλικόνη και το πολυκαρβονικό (PC) [2].

Οι τρεις βασικές κατηγορίες των πολυμερών είναι [3]:

1. Τα θερμοπλαστικά: παίρνουν το όνομά τους λόγω της θερμικής τους συμπεριφοράς, όπου με την παροχή θερμότητας μαλακώνουν και γίνονται εύπλαστα και υγρά (ανάλογα με την θερμοκρασία) και στην ψύξη τους στερεοποιούνται στο σχήμα που βρίσκονται. Αυτό μπορεί να επαναληφθεί άπειρες φορές, θεωρητικά, κάτι που τα κάνει και ανακυκλώσιμα. Αποτελούν το 80-85% των παραγόμενων πλαστικών διεθνώς με ευρεία χρήση στην βιομηχανία. Κάποια από τα βασικά θερμοπλαστικά είναι το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυστερένιο (PS), διάφορα πολυαμίδια-nylon, το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και το πολυπροπυλένιο (PP).
2. Τα θερμοσκληρυνόμενα: Έχουν διαφορετική θερμική συμπεριφορά από τα θερμοπλαστικά καθότι αυτά χρειάζονται την θερμότητα για να πολυμεριστούν και να σκληρύνουν και έπειτα δεν ξαναμαλακώνουν. Σε αντίθεση με τα θερμοπλαστικά η διαδικασία είναι μη αντιστρεπτή και περιλαμβάνει την μίξη μιας θερμοσκληρυνόμενης ρητίνης με έναν σκληρυντή και την αύξηση της θερμοκρασίας συνήθως. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι κόλλες που χρησιμοποιούνται και σε προηγμένες εφαρμογές και αποτελούν το 10-15% της

παραγωγής διεθνώς. Κάποιες από τις πιο γνωστές θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες είναι οι εποξικές, μερικές πολυουρεθάνες, οι κυανεστερικές και μερικοί πολυεστέρες.

3. Τα ελαστομερή: Αυτή η κατηγορία πολυμερών ξεχωρίζει λόγω της ιδιότητά τους που ονομάζεται υπερελαστικότητα. Αυτό σημαίνει πως αν ασκηθεί ένα φορτίο στο υλικό θα επέλθει παραμόρφωση, εάν όμως αυτό το φορτίο αφαιρεθεί το υλικό θα επανέλθει στο αρχικό του σχήμα. Κάποια από τα βασικά ελαστομερή είναι το φυσικό ελαστικό (καουτσούκ) και το συνθετικό ελαστικό, όπως επίσης και η σιλικόνη.

Στην κατηγορία των νέων υλικών συγκαταλέγονται και τα σύνθετα υλικά [4]. Η βασική ιδέα ανάπτυξης ενός σύνθετου υλικού είναι η φυσική ανάμιξη σε μακροσκοπική κλίμακα δύο ή περισσότερων υλικών και η δημιουργία ενός νέου υλικού με τελικές ιδιότητες διαφορετικές από τις αντίστοιχες των υλικών που το αποτελούν [4]. Με την πάροδο των χρόνων και την εξέλιξη της τεχνολογίας φτάσαμε στο σημείο χρήσης του όρου “προηγμένα υλικά”. Τα υλικά αυτά βασίζονται σε πολλές περιπτώσεις σε παραδοσιακά υλικά (σύνθετα ή μη) τα οποία τροποποιούνται κατάλληλα ώστε τα νέα υλικά που προκύπτουν να είναι υψηλής απόδοσης και να χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας. Τα προηγμένα υλικά περιλαμβάνουν τους ημιαγωγούς, τα βιοϋλικά, τα ευφυή υλικά και τα νανο-ενισχυμένα υλικά [2].

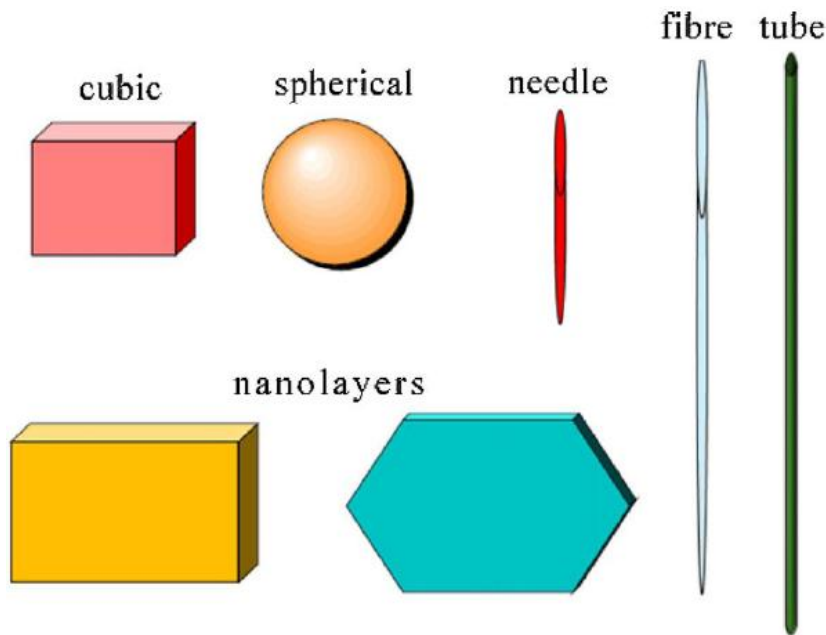
Τα νανοϋλικά είναι μια νέα κατηγορία υλικών με συναρπαστικές ιδιότητες και τεράστιες τεχνολογικές εφαρμογές. Όπως μαρτυρά και το πρόθεμα “νάνο-” οι διαστάσεις των δομικών μονάδων των υλικών αυτών είναι της τάξης του νανόμετρου (10^{-9} m) και πρέπει να είναι μικρότερες των 100 νανόμετρων. Βρίσκουν εφαρμογές σε τομείς με εξεζητημένες απαιτήσεις όπως η βιοϊατρική, η ηλεκτρονική, στην παραγωγή ενέργειας, σε βιομηχανικές εφαρμογές αλλά και σε πιο απλές εφαρμογές όπως τα είδη αναψυχής. Τα νανοϋλικά μπορεί να ανήκουν σε μία από τις τρεις βασικές κατηγορίες: τα μέταλλα, τα κεραμικά ή τα πολυμερή [2].

Ανάλογα με τις διαστάσεις και τη δομή τους τα νανοϋλικά κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες [5]:

1. Τα νανοσωματίδια (nanoparticles): όπου και οι τρεις διαστάσεις των σωματιδίων είναι της τάξης των νανόμετρων. Στα νανοσωματίδια

περιλαμβάνονται σφαιρικά νανοκρύσταλλοι, νανόκοκκοι και σφαιρικά νανοσωματίδια.

2. Τους νανοσωλήνες (nanotubes): όπου οι δύο διαστάσεις είναι της τάξης των νανόμετρων και η τρίτη μεγαλύτερη. Σχηματίζουν μια επιμήκη δομή γι' αυτό και ονομάζονται νανοσωλήνες ή νανοϊνες, νανοράβδοι και νανοθύσσανοι. Στους νανοσωλήνες περιλαμβάνονται οι νανοσωλήνες άνθρακα, τιτανίου και πυριτίας και νανοθύσσανοι κυτταρίνης.
3. Τα νανοστρώματα (nanolayers): όπου μόνο μία διάσταση είναι της τάξης των νανόμετρων. Αναφέρονται επίσης ως νανοφύλλα (nanosheets) γιατί εμφανίζονται με την μορφή φύλλων πάχους μερικών νανομέτρων και μήκους χιλιάδων νανομέτρων. Στα νανοστρώματα περιλαμβάνονται οι πηλοί – clays.



Εικόνα 1.1: Σχηματική απεικόνιση διάφορων τύπων νανοϋλικών [5]

Όταν η ενίσχυση σε ένα σύνθετο υλικό αποτελείται από μία από τις παραπάνω κατηγορίες νανοϋλικών, χρησιμοποιείται ο όρος νανοςύνθετο για να περιγράψει το υλικό.

Το πολυστυρένιο είναι από τα πιο παλιά θερμοπλαστικά και ένα από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά. Είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας ο οποίος παράγεται από το μονομερές στυρενίο και, όπως προαναφέρθηκε, έχει την δυνατότητα μορφοποίησης με την βοήθεια θέρμανσης ώστε να γίνει εύπλαστο και στη συνέχεια ψύξης ώστε να στερεοποιηθεί. Βασικά προβλήματα κατά την εφαρμογή του σχετίζονται με τον ταχύ σχηματισμό ρωγμών υπό κρουστικό φορτίο, την διάδοση αυτών και την τελική καταστροφή του υλικού λόγω χαμηλής δυσθραυστότητας (υψηλής ψαθυρότητας του πολυμερούς) [6].

Τα τελευταία χρόνια μελετάται η ενίσχυση του πολυστυρενίου με ίνες και κόκκους με στόχο την βελτίωση των μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων του. Σε επίπεδο ενίσχυσης της δυσθραυστότητας ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα πολυμερή νανοσύνθετα, τα οποία εμφανίζουν σημαντικότερη βελτίωση της απορρόφησης ενέργειας και της αντίστασης σε διάδοση της ρωγμής σε σύγκριση με τα τροποποιημένα πολυμερή και τα συμβατικά σύνθετα υλικά. Αυτό πηγάζει από το μικρό μέγεθος της νανοενίσχυσης και την μεγάλη της επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο της. Ένα πολύ μικρό ποσοστό νανοενίσχυσης δύναται να τροποποιήσει επιτυχώς την μήτρα ενώ σε συμβατικά σύνθετα υλικά η αντίστοιχη βελτίωση αναμένεται σε πολύ μεγαλύτερα ποσοστά ενίσχυσης [7].

Επιπρόσθετα έχει παρατηρηθεί βιβλιογραφικά τα τελευταία χρόνια ότι λόγω του μεγάλο αριθμού διεπιφανειών που δημιουργούνται μεταξύ της νανοφάσης και της πολυμερικής μήτρας, η δυσθραυστότητα των νανοενισχυμένων συνθέτων αυξάνεται σημαντικά σε σχέση με αυτήν των συμβατικών σύνθετων υλικών. Η εξόλκευση της νανοενίσχυσης αποτελεί τον κύριο μηχανισμό αύξησης της δυσθραυστότητας. Προϋπόθεση για όλα τα παραπάνω είναι η καλή διασπορά της νανοφάσης σε όλο τον όγκο της μήτρας και η αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων. Είναι ευρέως αποδεκτό ότι η μεθοδολογία και οι συνθήκες παρασκευής αποτελούν βασικές παραμέτρους επίτευξης νανοσύνθετου υλικού με ελεγχόμενες ιδιότητες [7].

Οι συνθήκες που προϋποθέτουν την επιτυχή ανάπτυξη νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών εξετάζονται και αναλύονται στην παρούσα διπλωματική εργασία με έμφαση στην υλοποίηση νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών που εμπεριέχουν νανοδομές διοξειδίου του πυριτίου (πυριτία (silica) – SiO_2) σε πολυμερική μήτρα πολυστυρενίου. Η δημιουργία των νανοσύνθετων υλικών πραγματοποιείται με την μέθοδο της

εξώθησης τήγματος με τη χρήση εξωθητή διπλού κοχλίου με βασικές εξεταζόμενες παραμέτρους την θερμοκρασία εξώθησης και την ταχύτητα περιστροφής στους κοχλίες. Πέρα από την μέθοδο και τις συνθήκες μορφοποίησης, η ίδια η δομή των νανοσωματιδίων, που χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά μέσα, καθορίζει την ποιότητα διασποράς και την ικανότητα αποσυσσωμάτωσής τους. Η μεσοδομημένη πυριτία είναι ανόργανο υλικό με μεγάλη επιφάνεια ($>1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), ομοιόμορφη δομή, ελεγχόμενη διάμετρο πόρου (2–50 nm) και υψηλή συγκέντρωση ομάδων υδροξυλίου στην επιφάνειά της. Λόγω αυτών των χαρακτηριστικών της έχει συγκεντρώσει πολύ πρόσφατα το επιστημονικό ενδιαφέρον ως μία νανοδομή που έχει την προοπτική επίλυσης των προβλημάτων συσσωμάτωσης αλλά και διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης.

Στην συγκεκριμένη εργασία γίνεται χρήση δύο τύπων μεσοδομημένης πυριτίας, με διαφορετικό μέσο μέγεθος πόρου (SBA και MCF). Για την περαιτέρω βελτίωση της πρόσφυσης ενίσχυσης/μήτρας ελέγχεται η επίδραση της τροποποίησης της μήτρας χρησιμοποιώντας δύο τύπους πολυστυρενίου, το απλό πολυστυρένιο - polystyrene (PS) και το τροποποιημένο πολυ(στυρένιο-συν-μηλεϊνικού ανυδρίτη) - Poly(styrene-co-maleic anhydride) (PScoMA). Παράλληλα δοκιμάζεται και η τροποποίηση της ενίσχυσης χρησιμοποιώντας δύο τύπους τροποποιημένης πυριτίας (MCF Amino και MCF Phenyl).

Κεφάλαιο 2 – Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1 Πολυμερή και Πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά

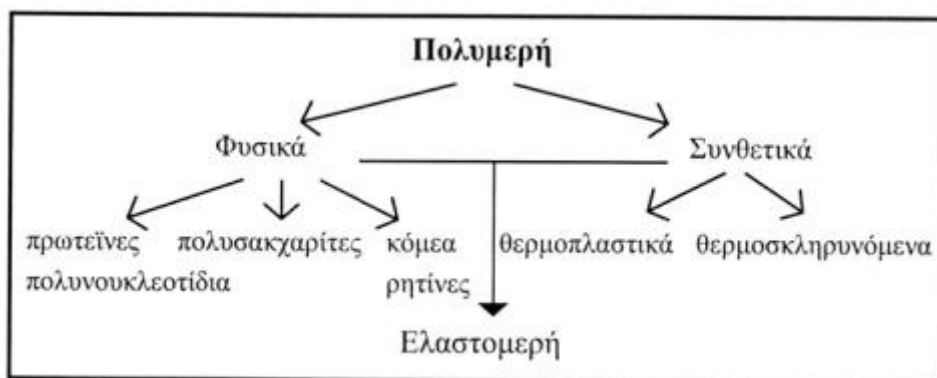
Ο άνθρακας είναι το τέταρτο πιο άφθονο χημικό στοιχείο, κατά μάζα, στο σύμπαν, μετά από το οξυγόνο, το υδρογόνο και το ήλιο. Έχει τέσσερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα, που σημαίνει ότι μπορεί να δημιουργήσει ταυτόχρονα τέσσερις δεσμούς με άλλα άτομα στα οποία συμπεριλαμβάνονται και άτομα άνθρακα, τα οποία στη συνέχεια μπορούν να συνδεθούν με άλλα τρία και ου το καθεξής. Ο δεσμός άνθρακα-άνθρακα είναι ένας ισχυρός ομοιοπολικός δεσμός, κάνοντας τις οργανικές ενώσεις ανθεκτικές και ισχυρές. Η γεωμετρία του ατόμου του άνθρακα θυμίζει τριγωνική ισόπλευρη πυραμίδα, όπου κάθε μία ακμή παριστάνει τη θέση ενός ηλεκτρονίου, δίνοντας τις ίδιες πιθανότητες δημιουργίας δεσμού σε κάθε ηλεκτρόνιο, λόγω αυτής της συμμετρίας [3].

Η ικανότητα, αυτή, του άνθρακα έχει δώσει στη φύση και στους ανθρώπους τη δυνατότητα δημιουργίας μεγάλων συνθετικών δομών άνθρακα. Οι δομές αυτές ονομάζονται μακρομόρια και πρόκειται για αλυσίδες μορίων με βάση τον άνθρακα. Αποτελούνται από μικρές χημικές ομάδες ατόμων που ονομάζονται μονομερή, οι οποίες ομάδες επαναλαμβάνονται για να δημιουργήσουν αυτή την μακρομοριακή αλυσίδα [3].

Τα μακρομόρια δημιουργούν υλικά στα οποία συγκαταλέγονται και τα πολυμερή [3]. Πολυμερή ονομάζονται οι χημικές ενώσεις μακρομορίων που σχηματίζονται από τη σύνδεση πολλών όμοιων μονομερών και προκύπτουν από τη χημική αντίδραση αυτών των μονομερών, που ονομάζεται πολυμερισμός [8].

Το όνομα ενός πολυμερούς έχει σαν πρώτο συνθετικό το “πολύ” και δεύτερο το όνομα ή τα ονόματα των μονομερών από τα οποία προήλθε. Για παράδειγμα το πολυαιθυλένιο, το πολυστερένιο και το πολυακρυλονιτρίλιο σημαίνει ότι είναι πολυμερή που προήλθαν από μονομερή αιθυλενίου, στερενίου και ακρυλονιτριλίου αντίστοιχα. Όταν το μονομερές δεν είναι μια απλή λέξη τότε μπαίνει σε παρενθέσεις, όπως για παράδειγμα πολύ(ακρυλικός μεθυλεστερας, πολύ(βιλυλο χλωρίδιο) [7].

Υπάρχουν πολύ τρόποι κατάταξης των πολυμερών. Οι δύο πιο βασικές κατηγορίες τα φυσικά πολυμερή όπως το DNA, το καουτσούκ, το άμυλο, οι πρωτεΐνες κ.α., και τα συνθετικά όπως για παράδειγμα τα πλαστικά, οι εκρηκτικές ύλες, τα σαπούνια κ.α. [8]. Τα πεδία εφαρμογής των φυσικών και συνθετικών πολυμερών προσδιορίζονται από την χημική και φυσική δομή των μακρομορίων μαζί με την κινητικότητα των μελών της αλυσίδας. Η χημική δομή επηρεάζει την χημική δραστηριότητα ενώ η φυσική τις ιδιότητες του υλικού. Για παράδειγμα κατά την θέρμανση η φυσική συμπεριφορά των πολυμερών επιβάλλει μια συσχέτιση με τη μοριακή δομή τους. Έτσι προέκυψε και η κατάταξή τους σε θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα και ελαστομερή. [9]. Στα πολυμερή γίνονται ακόμα πολύ διαχωρισμοί πολλοί από τους οποίους αναλύονται παρακάτω [17].



Εικόνα 2.1 : Κατάταξη πολυμερών [17].

Γενικά τα πολυμερή αποτελούνται από μακρομόρια ή αλυσίδες μακρομορίων. Για την σύσταση της αλυσίδας απαιτείται η διευκρίνιση των εννοιών: επαναλαμβανόμενο δομικό στοιχείο, δομική μονάδα και βαθμός πολυμερισμού. Η έννοια του επαναλαμβανόμενου δομικού στοιχείου αναφέρεται πάντα στη δομή της έτοιμης αλυσίδας, ενώ η δομική μονάδα δηλώνει την προέλευση αυτών των στοιχείων όπως για παράδειγμα τα μονομερή από τα οποία αποτελούνται. Ο βαθμός πολυμερισμού έχει μεγάλη σημασία καθώς επηρεάζει τόσο τις φυσικές όσο και τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών [10]. Ορίζεται ως ο αριθμός N των δομικών μονάδων που ενώνονται σε μια μακρομοριακή αλυσίδα. Υπολογίζεται από το μοριακό βάρος του πολυμερούς M , το μοριακό βάρος των δομικών μονάδων M_{Δ} και των ακραίων ομάδων M_{Λ} [9].

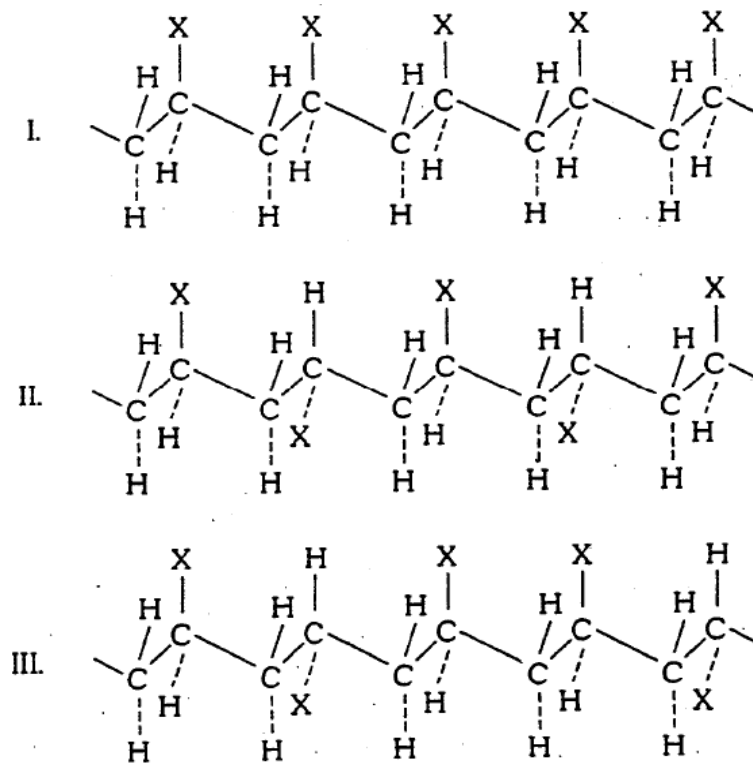
$$X \equiv \frac{(M - M_A)}{M_\Delta} \approx \frac{M}{M_\Delta} \quad (1)$$

Κάθε μακρομόριο ή αλυσίδα μακρομορίου έχει τον κορμό και ενδεχομένως τον υποκαταστάτη, ο οποίος επαναλαμβάνεται εφ' όσον περιέχεται στη δομική μονάδα και είναι ίδιος με τον υποκαταστάτη του μονομερούς από το οποίο αποτελείται το πολυμερές. Τα άτομα που συνδέονται για τον σχηματισμό αλυσίδας μπορεί να είναι όμοια η ανόμοια μεταξύ τους. Έτσι βάση αυτού, προκύπτουν δυο κατηγορίες: το ομοαλυσωτά πολυμερή και τα ετεροαλυσωτά πολυμερή που πέρα από τον άνθρακα περιέχουν και άλλα στοιχεία στην αλυσίδα τους [9].

Όταν σε ένα πολυμερές τα μακρομόρια αποτελούνται μόνο από ένα είδος δομικών μονάδων τότε ονομάζεται ομοπολυμερές. Όταν αποτελείται από δύο η περισσότερα είδη δομικών μονάδων ονομάζεται συμπολυμερές. Τα συμπολυμερή μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τον τρόπο που διατάσσονται αυτές οι μονάδες κατά μήκος της αλυσίδας [11], ως εξής (αναφορικά) [12]:

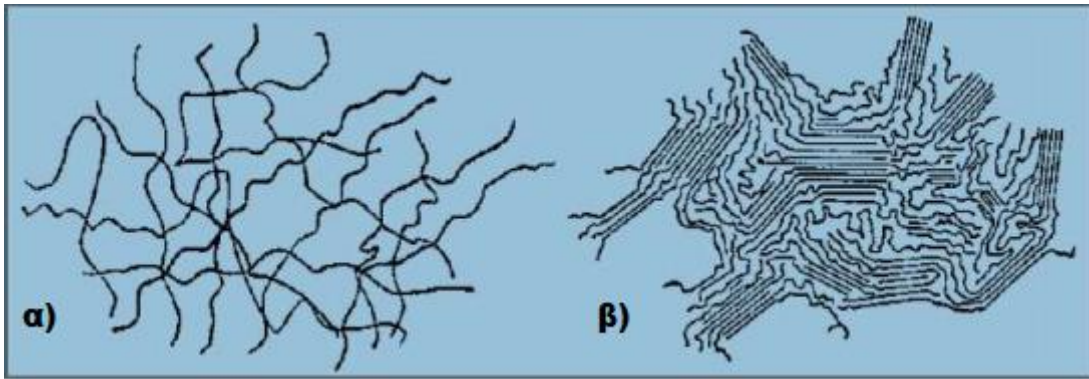
- Εναλλασσόμενα συμπολυμερή
- Περιοδικά συμπολυμερή
- Στατιστικά συμπολυμερή
- Συσταδικά συμπολυμερή
- Στεροσυσταδικά συμπολυμερή
- Ενδοφθαλμισμένα συμπολυμερή

Τα πολυμερή κατατάσσονται ακόμα σε τακτικά και ατακτικά. Η κατάταξη αυτή γίνεται με βάση την στερεοταξική διεύθυνση ή απεικόνιση και ανάλογα αν υφίσταται στερεοτακτική κανονικότητα ή όχι γύρω από κάθε άτομο άνθρακα της αλυσίδας του μακρομορίου. Τα τακτικά πολυμερή με τη σειρά τους διακρίνονται σε ισοτακτικά και συνδυοτακτικά πολυμερή. Στα ισοτακτικά πολυμερή οι όμοιοι υποκαταστάτες τοποθετούνται στο ίδιο μέρος του χώρου ενώ στα συνδυοτακτικά τοποθετούνται εναλλάξ στο κάτω και πάνω μέρους του χώρου [9].



Εικόνα 2.2 : Στερεοταξική κανονικότητα μακρομορίων με δομική μονάδα $-CH_2-CHX-$. I. Ισοτακτικό πολυμερές, II. Συνδυστακτικό πολυμερές, III. Ατακτικό πολυμερές [9].

Στα πολυμερή συναντάμε τρία είδη χημικών δεσμών: τους ομοιοπολικούς δεσμούς που είναι πολύ ισχυροί και τους ασθενείς δεσμούς Van der Waals και υδρογόνου. [10]. Οι διαμοριακές δυνάμεις παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη φυσική συμπεριφορά των πολυμερών καθώς καθορίζουν την διευθέτηση των μακρομορίων στη μάζα του πολυμερούς. Έτσι για την στερεή κατάσταση των πολυμερών δημιουργούνται ακόμα δυο κατηγορίες κατάταξης: τα κρυσταλλικά και τα άμορφα πολυμερή [9]. Κρυσταλλικό ορίζεται το πολυμερές του οποίου οι μακρομοριακές αλυσίδες βρίσκονται σε διάταξη περιοδικά επαναλαμβανόμενη. Άμορφο ορίζεται το πολυμερές του οποίου η δομή μοιάζει να βρίσκεται σε υγρή φάση και απουσιάζει η κανονικότητα [10]. Συνήθως τα πολυμερή είναι μερικώς κρυσταλλικά και ονομάζονται ημικρυσταλλικά. Αυτό σημαίνει ότι αποτελούνται και από άμορφες και από κρυσταλλικές περιοχές [9]. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι πιο άκαμπτα από τα άμορφα ημικρυσταλλικά πολυμερή. Η κρυσταλλικότητα επίσης έχει άμεση σχέση με τη διαφάνεια στα πολυμερή, καθότι όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός κρυστάλλωσης τόσο πιο λίγο φως περνάει από το πολυμερές και έτσι τόσο πιο αδιάφανο γίνεται το υλικό. Για τον λόγο αυτό τα άμορφα πολυμερή είναι συνήθως διαφανή. [10]

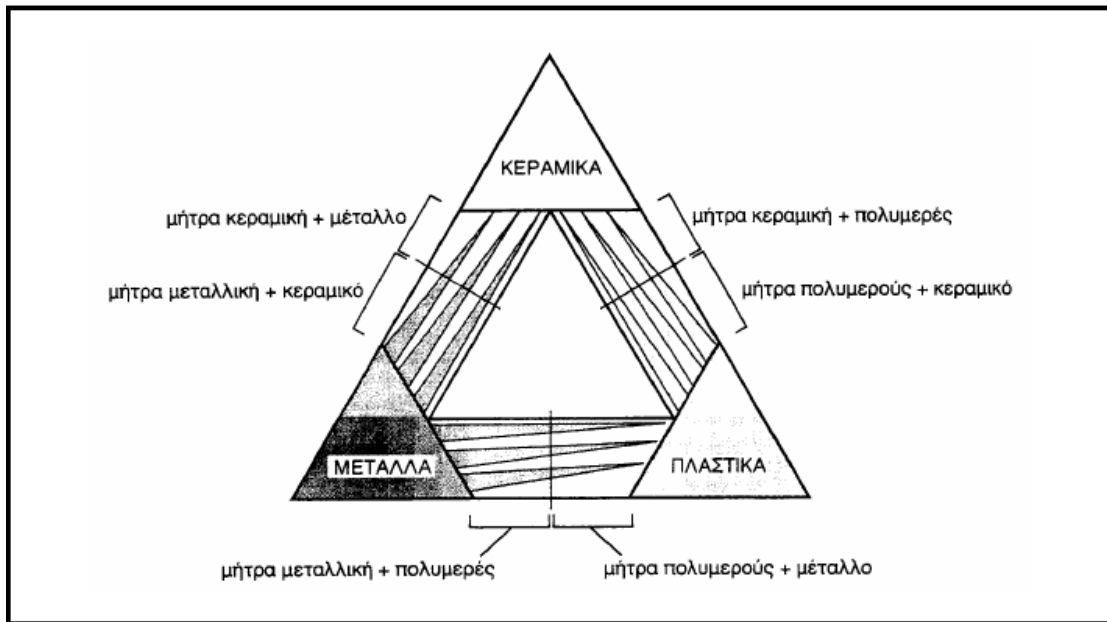


Εικόνα 2.3 : α) Άμορφο πολυμερές και β) ημικρυσταλλικό πολυμερές [10]

Τα πολυμερή παρουσιάζουν πολύ καλές ηλεκτρικές, οπτικές και ακουστικές ιδιότητες. Μπορούν να μορφοποιηθούν εύκολα ακόμα και σε σχήματα πολύπλοκης γεωμετρίας, ενώ λόγω της διαφάνειάς τους μπορούν να αντικαταστήσουν το γυαλι [10]. Ωστόσο η μηχανική αντοχή των πολυμερών είναι σχετικά χαμηλή και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται διάφορα πληρωτικά υλικά για την ενίσχυσή τους. Τα πιο συνήθη υλικά για την αύξηση των ιδιοτήτων των πολυμερών είναι: οι ίνες γυαλιού, οι ίνες άνθρακα, η πυριτία κ.α. [9]. Έτσι με την προσθήκη ενός υλικού στο πολυμερές εισάγεται μια νέα έννοια, αυτή του σύνθετου πολυμερές. Για την αποσαφήνιση του όρου πρέπει πρώτα να οριστεί ο όρος “σύνθετο υλικό”.

Σύνθετο ονομάζεται το υλικό που αποτελείται από δύο ή περισσότερα υλικά [4]. Το ένα, από τα συστατικά μέρη, χαρακτηρίζεται ως συστατικό ενίσχυσης και προσδίδει στο σύνθετο βελτιωμένες μηχανικές, κυρίως, ιδιότητες. Το δεύτερο συστατικό καλείται μήτρα, είναι συνήθως χαμηλής πυκνότητας και η συμμετοχή του στο σύνθετο εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων της ενίσχυσης [13].

Παρακάτω παρουσιάζονται οι συνδυασμοί ανά δύο των βασικών οικογενειών υλικών και οι συνδυασμοί που προκύπτουν με την ένωσή τους [13]:



Εικόνα 2.4 : Κατηγορίες σύνθετων υλικών [13].

Τα σύνθετα υλικά ταξινομούνται επίσης και σύμφωνα με τη μορφή του συστατικού ενίσχυσης και έτσι προκύπτουν οι εξής κατηγορίες [4], [13]:

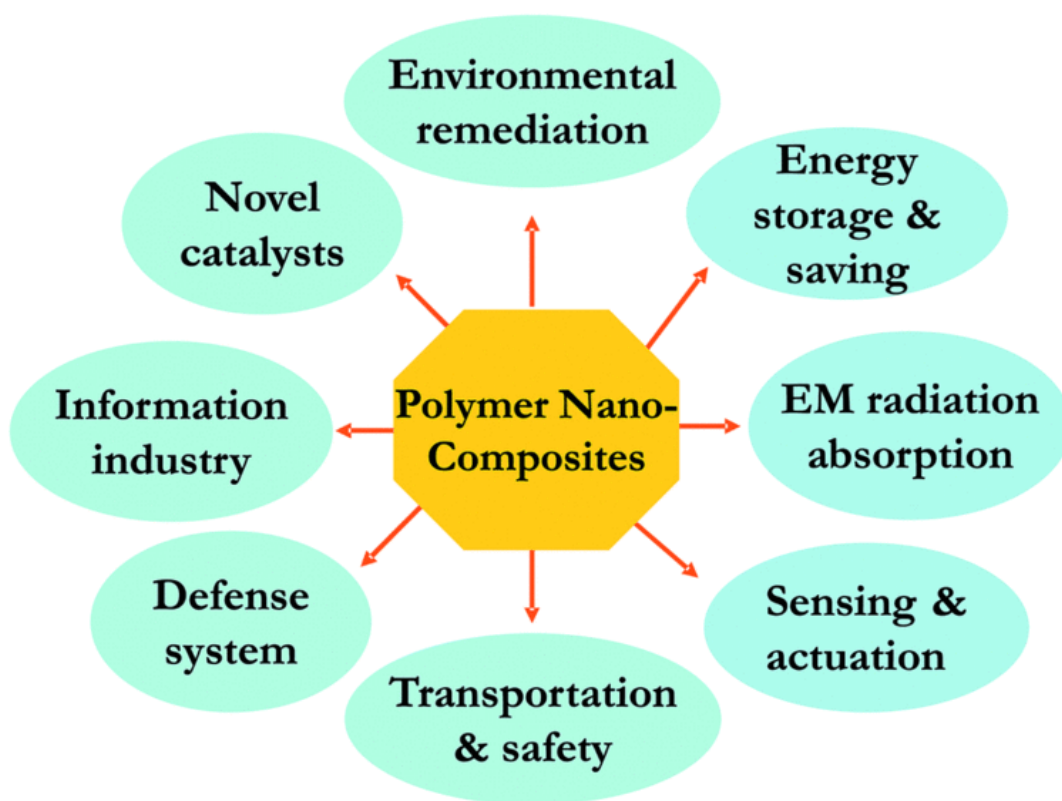
1. Ινώδη σύνθετα (fibrous composites): Με ενίσχυση ινών εμποτισμένων σε υλικό μήτρας.
2. Στρωματικά σύνθετα (laminated composites): Με επάλληλες στρώσεις υλικών.
3. Κοκκώδη σύνθετα (particulate composites): Με ενίσχυση σωματιδίων διασκορπισμένων στο υλικό της μήτρας.

Οι πιο διαδεδομένες μήτρες είναι οι πολυμερικές. Στους λόγους της ευρείας χρήσης τους, καθώς και στο ότι αντικατέστησαν τα μέταλλα σε πολλές κατασκευές, είναι η επάρκειά τους και το χαμηλό τους κόστος. [4]

Η έρευνα στα σύνθετα πολυμερή ξεκίνησε στην Ευρώπη στις αρχές του 20ου αιώνα [4]. Η μελέτη και η παρασκευή των πολυμερών χρονολογείται από το 1930 με τα κυριότερα αρχικά πολυμερικά προϊόντα το άμυλο, το καουτσούκ και τις πρωτεΐνες. Ωστόσο η επιστήμη των πολυμερών εδραιώθηκε σαν επιστήμη μετά το 1950 όπου αναγνώρισε αυτά τα υλικά καθώς και κάποια από τα αρχαιότερα όπως το γυαλί, σαν πολυμερή [14].

Πέρα από τα σύνθετα πολυμερή, υπάρχει και μια νέα κατηγορία υλικών που τα τελευταία χρόνια έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον για ενδελεχή έρευνα αλλά και δημιουργία νέων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες στην μηχανική αντοχή, την δυσκαμψία αλλά και τις θερμικές ιδιότητες συγκριτικά με τα τυπικά σύνθετα πολυμερή. Ο λόγος για τα πολυμερικά νανοσύνθετα, τα οποία μπορούν να οριστούν ως ο συνδυασμός μιας πολυμερικής μήτρας με σωματίδια διαστάσεων 1-100 nm (νανόμετρα) [15]. Το νανόμετρο είναι το ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου (10^{-9} m).

Οι πρώτες εφαρμογές των νανοσύνθετων έγιναν στην αυτοκινητοβιομηχανία και το πρώτο εμπορικό νανοσύνθετο υλικό αναπτύχθηκε στην Ιαπωνία στα τέλη της δεκαετίας του 1980. Πρόκειται για το πολυαμίδιο 6 με περιεκτικότητα 2-3% τροποποιημένη άργιλο που δημιουργήθηκε στο κέντρο έρευνας και ανάπτυξης της Toyota. Πέρα από την αυτοκινητοβιομηχανία τα νανοσύνθετα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή στην συσκευασία τροφίμων και ποτών. Ο κύριος λόγος που γίνεται αυτό είναι λόγω της αδιαπερατότητας των υλικών που χρησιμοποιούνται στην συσκευασία, στους εξωτερικούς ατμοσφαιρικούς παράγοντες (ήλιος, υγρασία κλπ), αλλά και στα εσωτερικά υγρά ή αέρια του σκευαζόμενου προϊόντος [9].

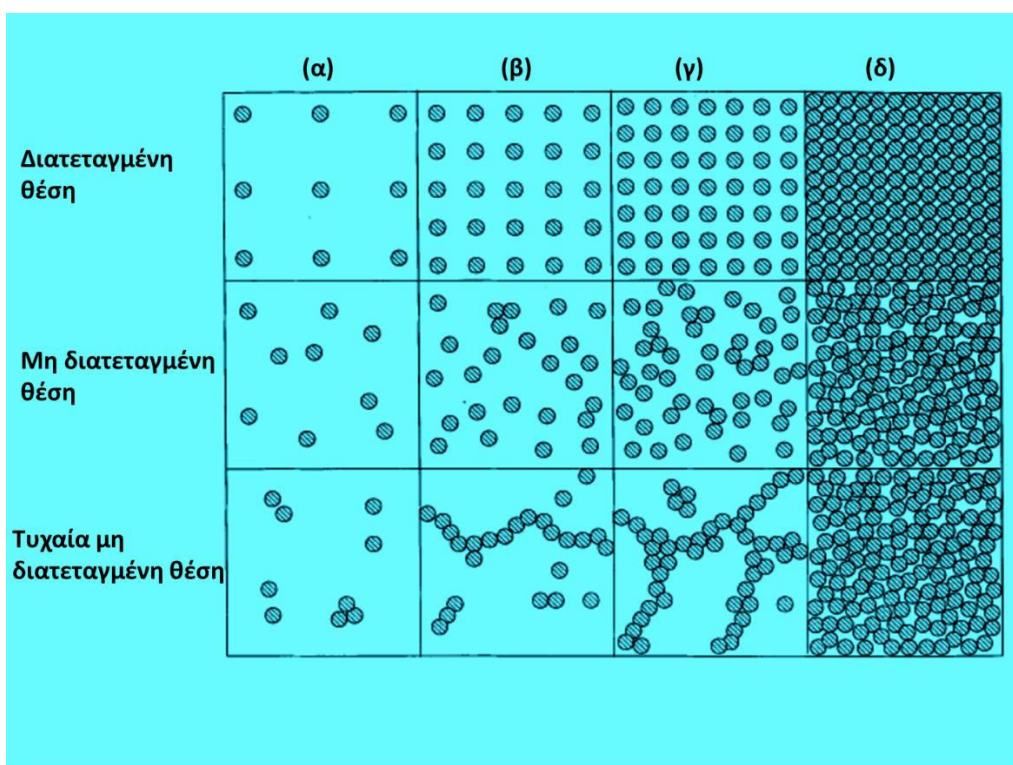


Εικόνα 2.5 : Τομείς εφαρμογών πολυμερικών νανοσύνθετων [https://alchetron.com/Polymer-nanocomposite].

Τα νανοσύνθετα ταξινομούνται με βάση τον αριθμό των διατάσεων των εγκλεισμάτων που περιέχονται στην πολυμερική μήτρα. Κατηγοριοποιούνται στα παρακάτω [16]:

- 1-d διάστασης όπου ανήκουν νανοσύνθετα υλικά όπως ο φυλόμορφος πηλός ή ο αποφλοιωμένος γραφίτης (γραφένιο)
- 2-d διάστασης με νανοσωματίδια που έχουν την μορφή ινών ή σωλήνων, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα
- 3-d διάστασης όπου ανήκουν εγκλείσματα με σφαιρική δομή (αιθάλη, πυριτία)

Γίνεται ακόμη μια ταξινόμηση στα νανοσύνθετα ανάλογα με τον τρόπο ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα. Από χημικής άποψης λοιπόν, οι κύριοι τρόποι που γίνονται είναι είτε με ισχυρούς δεσμούς (όπως οι ομοιοπολικοί δεσμοί) είτε με ασθενείς δεσμούς (όπως οι δεσμοί υδρογόνου, δυνάμεις Van der Waals) ή χωρίς καμία χημική αλληλεπίδραση. Τέλος τα νανοσύνθετα ταξινομούνται ανάλογα με τον προσανατολισμό που έχουν τα νανοεγκλείσματα μέσα στην πολυμερική μήτρα σε: διατεταγμένη θέση, μη διατεταγμένη θέση και τυχαία μη διατεταγμένη θέση [16].



Εικόνα 2.6 : Κατανομή των σωματιδίων ανάλογα με τον προσανατολισμό και το βαθμό περιεκτικότητας των νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα [16].

Οι πιο εμπορικοί τύποι νανοσύνθετων είναι από πολυμερή που ενισχύονται από ρητίνες, νανοσωματίδια αργίλων και νανοσωλήνες άνθρακα. Αξιοσημείωτο είναι το

γεγονός του διπλασιασμού του μέτρου ελαστικότητας και της αντοχής σε εφελκυσμό, χωρίς να μειώνεται η αντοχή σε κρούση, νανοσύνθετων από νάιλον που περιέχουν 2% κ.ο. αργίλων ή αλλιώς ένυδρων φυλλοπυριτικών αλάτων του αργιλίου (layered silicates) [15].

Τα νανοσύνθετα έχουν πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα σύνθετα υλικά, κάποια από τα οποία είναι: η θερμική αντοχή, η αντίσταση στην ανάφλεξη, η αποτελεσματική ενίσχυση με ελάχιστες απώλειες ολκιμότητας και αντοχής σε κρούση, η βελτιωμένη αδιαπερατότητα στο οξυγόνο στο διοξείδιο του άνθρακα και τους υδρατμούς και τέλος οι μειωμένη συρρίκνωση και παραμένουσες τάσεις [18].

Εκτός από τις βελτιωμένες ιδιότητες στα πλεονεκτήματα των νανοσύνθετων συγκαταλέγονται και οι διεργασίες σύνθεσης και μορφοποίησής τους, καθώς ακολουθούν τους συνήθεις τρόπους, απλοποιώντας έτσι την κατασκευή τους. Ανάλογα με τις ιδιότητες που θέλουν να προσδώσουν σε κάθε υλικό απαιτείται διαφορετικός, λεπτομερής σχεδιασμός καθώς και μέθοδο παρασκευής. Δεν υπάρχει μόνο μία τεχνική ανάμειξης καθώς κάθε φορά λαμβάνουν χώρα διαφορετικά φυσικά και χημικά φαινόμενα. Σαν συμπέρασμα μέσα από την βιβλιογραφία έχει διαπιστωθεί ότι διαφορετικές τεχνικές επεξεργασίας δεν δίνουν ισοδύναμα αποτελέσματα [19].

2.2 Τρόποι παρασκευής πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών

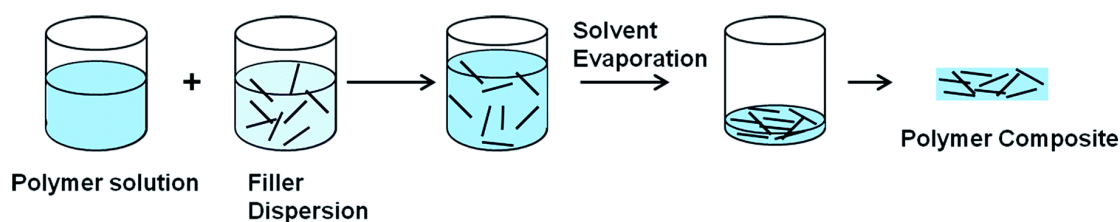
Διάφορες μέθοδοι παρασκευής νανοσύνθετων υλικών είναι διαθέσιμες, με κύριο ζητούμενο σε όλες τις τεχνικές την βελτιστοποίηση της διασποράς των νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα και την ελαχιστοποίηση της συσσωμάτωσης. Ανάλογα με τις τελικές ιδιότητες που επιδιώκονται, είναι επιθυμητός και ο προσανατολισμός των νανοεγκλεισμάτων προς κάποια διεύθυνση ή η ανάπτυξη ισχυρών δεσμών μεταξύ αυτών και της μήτρας. Αυτά προτιμώνται όταν κύριο ζητούμενο είναι η αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων, ενώ όταν δίνεται έμφαση στις ηλεκτρικές ιδιότητες επιδιώκεται στατιστική διασπορά νανοεγκλεισμάτων όπου απουσιάζουν οι ισχυροί δεσμοί μεταξύ μήτρας και ενίσχυσης [20].

Οι κυριότερες τεχνικές παρασκευής πολυμερικών νανοσύνθετων είναι η τεχνική ανάμειξης διαλύματος και ανάμειξης τήγματος. Ωστόσο υπάρχουν και άλλες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται καθώς σε ορισμένες περιπτώσεις εμφανίζονται καταλληλότερες, προσδίδοντας καλύτερες ιδιότητες στα υλικά. Αυτές είναι: με *in situ* πολυμερισμό, η τεχνική διαλύματος - γέλης και οι ανάμειξη υψηλής διατμητικής τάσης και ειδικές τεχνικές άλεσης.

Ανάμειξη διαλύματος

Η ανάμειξη διαλύματος είναι πιθανώς η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την εισαγωγή εναλλακτικής ιδιότητας ή λειτουργίας στο υλικό του πυρήνα. Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει απλώς ανάμειξη δύο τμημάτων σε ένα διάλυμα που ακολουθείται από ανάδευση αυτών είτε μηχανικά, είτε μαγνητικά είτε με χρήση υπερήχων. Τρία πιθανά σενάρια ανάμειξης διαλύματος συναντώνται συνήθως, το πρώτο σενάριο είναι ότι τα υλικά για ανάμειξη είναι διαλυτά σε ένα κοινό διαλύτη, δεύτερον είναι ότι δεν υπάρχει κοινός διαλύτης για να διαλύσει και τα δύο υλικά και το τρίτο είναι ένα υλικό αδιάλυτο. Δεδομένης της ευελιξίας της ανάμειξης, συνδυασμοί των τριών σεναρίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν μαζί [21].

Παρά την ευκολία χρησιμοποίησης της ανάμειξης για την εισαγωγή ξεχωριστής ιδιότητας στο υλικό, ένα σημαντικό μειονέκτημα είναι η πιθανή έκπλυση του προστιθέμενου υλικού, καθώς δεν υπάρχει χημική σύνδεση μεταξύ της βάσης και του προστιθέμενου υλικού. Ωστόσο, εάν το χαμένο υλικό είναι πολύ αργό ή ασήμαντο, το όφελος αυτής της μεθόδου μπορεί να αντισταθμίσει αυτή την αδυναμία [21].



Εικόνα 2.7: Σχηματική διαδικασία τεχνικής ανάμειξης διαλύματος [http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/RA/C5RA01851J].

Μπορούν να προστεθούν σωματίδια σε έναν διαλύτη αρκεί να μην συσσωματώνονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Τα επιφανειοδραστικά προστίθενται μερικές φορές για να εξασφαλιστεί ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων ή για να αυξηθούν τα φορτία των σωματιδίων στο διάλυμα [21]. Η εξάτμιση του διαλύτη πραγματοποιείται είτε κατά την επίστρωση είτε κατά την θερμική επεξεργασία. Συνήθως γίνεται με συνδυασμό αυτών των δύο. Στο τελικό στάδιο που εξατμίζεται ο διαλύτης το πολυμερές οργανώνεται ανάμεσα στις νανοδομές και παραλαμβάνεται το νέο υλικό [22].

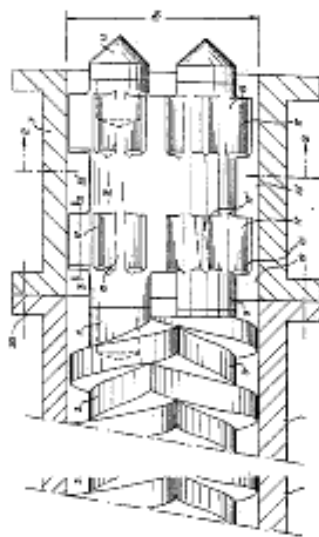
Ανάμειξη τήγματος

Είναι η πιο δημοφιλής τεχνική λόγω του εύκολου διαθέσιμου εξοπλισμού και της ταχύτητας παρασκευής. Οι πιο συμβατικές συσκευές παρασκευής είναι οι εξωθητές μονού και διπλού κοχλίου και οι μονάδες χύτευσης πλαστικών [18]. Σαν τεχνική πλεονεκτεί γιατί είναι απαλλαγμένη από την χρήση διαλυτών ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ανακύκλωση συμβατικών μακροσύνθετων θερμοπλαστικών προστατεύοντας το περιβάλλον και μειώνοντας το κόστος παραγωγής αυτών.

Η αρχή της μεθόδου είναι απλή και περιλαμβάνει την σταδιακή τοποθέτηση του πολυμερούς (συνήθως σε κοκκώδη μορφή) σε θάλαμο μηχανικής ανάδευσης και με την αύξηση της θερμοκρασίας φτάνει σε κατάσταση τήγματος. Στη συνέχεια προστίθενται και τα νανοεγκλείσματα και τα δυο υλικά αναμιγνύονται για καθορισμένο χρόνο. Η επιλογή της θερμοκρασίας και του χρόνου ανάδευσης γίνεται σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά των υλικών έτσι ώστε να μην υποβιβάζονται οι ιδιότητές τους και να μην καταστρέφονται σημαντικές δομικές μονάδες αυτών. Το παραχθέν υλικό συμπίεζεται και παραλαμβάνεται από την ειδική υποδοχή του μηχανήματος.

Αξίζει να γίνει ειδική αναφορά στον εξωθητή διπλού κοχλία ή διπλοκόχλιο εκβολέα καθότι είναι το πιο διαδεδομένο μηχάνημα ανάμειξης τήγματος. Προτιμάται περισσότερο καθότι δεν είναι χρονοβόρο αλλά και διατηρούνται καλύτερα κάποιες ιδιότητες των υλικών [20].

Ο εξωθητής διπλού κοχλία εφευρέθηκε από τον Siegfried Baumgartner το 1989 και καταχωρήθηκε σαν πατέντα στις 19 Μαρτίου του 1991 στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής [23].



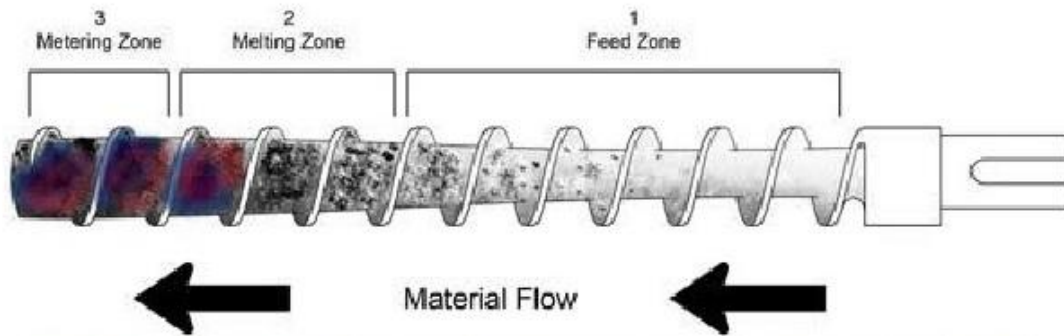
Εικόνα 2.8 : Αρχικό σχέδιο εξωθητή διπλού κοχλία [23].

Ως πρώτη ύλη στην εξώθηση χρησιμοποιούνται συνήθως κόκκοι θερμοπλαστικού πολυμερούς. Μέσω ενός κώνου που υπάρχει στην συσκευή διοχετεύονται σταδιακά στο εσωτερικό αυτής όπου εκεί δύο περιστρεφόμενοι κοχλίες σπρώχνουν και συμπιέζουν τους κόκκους του θερμοπλαστικού και λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας το θερμοπλαστικό ομογενοποιείται και περνώντας από φίλτρα προκειμένου να απομακρυνθούν ξένα σώματα και ανεπιθύμητα κομμάτια πλαστικού, εξέρχεται από το κατάλληλο ακροφύσιο, όπου είτε διοχετεύεται σε καλούπι και ψύχεται, είτε μορφοποιείται με κάποια άλλη διαδικασία όπου επίσης ψύχεται [3].

Στις μηχανές με διπλή κοχλίωση παρατηρείται καλύτερη ομογενοποίηση σε μικρότερες θερμοκρασίες και μικρότερη αντιροή υλικού [3]. Η θερμοκρασία και οι στροφές που περιστρέφονται οι διπλοί κοχλίες ρυθμίζονται στο μηχάνημα με τις κατάλληλες εντολές καθώς λανθασμένα στοιχεία εισαγωγής μπορεί να βλάψουν το υλικό στη δημιουργία του και να το υποβαθμίσουν.

Το θερμοπλαστικό προφίλ του θαλάμου του εξωθητή αναλύεται σε τρεις βασικές ζώνες, όπως φαίνονται και στην εικόνα 2.9 [3].

1. Την ζώνη τροφοδοσίας (feed zone)
2. Την ζώνη τήξης (melting zone)
3. Και την ζώνη μεταφοράς τήγματος (metering zone)



Εικόνα 2.9 : Απεικόνιση ζωνών εξώθησης πάνω στον κοχλία [3].

Υπάρχει ωστόσο και ο μονοκόχλιος εκβολέας, αλλά οι διπλοκόχλιοι ως πιο ευέλικτες μηχανές προτιμώνται καθώς παρουσιάζουν μια σειρά από πλεονεκτήματα όπως: [7]

- a) Αυξημένη παροχή σε χαμηλό αριθμό στροφών
- b) Βελτιωμένο έλεγχο της εξώθησης του υλικού για ευρεία περιοχή συνθηκών λειτουργίας
- c) Μειωμένη απώλεια ενέργειας λόγω ιξώδους θερμότητας
- d) Ικανότητα κατεργασίας δύσκολων να τροφοδοτηθούν υλικών
- e) Αυξημένη αποτελεσματικότητα στην ανάμειξη και
- f) Χαμηλότερες απαιτήσεις σε ισχύ

Οι τρεις τρόποι παρασκευής πολυμερικών νανοσύνθετων: με *in situ* πολυμερισμό, η τεχνική διαλύματος - γέλης και οι ανάμειξη υψηλής διατμητικής τάσης και ειδικές τεχνικές άλεσης αναλύονται πιο συνοπτικά λόγω της μικρότερης χρήσης τους έναντι των δυο πρώτων που αναλύθηκαν [14].

In situ πολυμερισμός

Είναι μια τεχνική παρόμοια με αυτή του διαλύτη, με την διαφορά ότι εδώ τον ρόλο του διαλύτη αναλαμβάνουν τα μονομερή. Λόγω της πολικότητάς τους και του μικρού μεγέθους έχουν την δυνατότητα να εισχωρήσουν καλύτερα και πιο εύκολα μεταξύ των φύλλων του υλικού. Η τεχνική αυτή βρίσκει εφαρμογή σε πολυμερή όπως το νάιλον-6 [14].

Τεχνική διαλύματος – γέλης

Το ανόργανο πρόσθετο με την μορφή γέλης, αναμιγνύεται μηχανικά με το πολυμερές ή ο πολυμερισμός του υλικού γίνεται εντός της γέλης. Με αυτές τις διεργασίες πραγματοποιείται η αντίδραση διαλύματος-γέλης γνωστή στη διεθνή βιβλιογραφία ως sol-gel. Ωστόσο ορισμένες φορές η τεχνική αυτή οδηγεί σε μικροδιασπορά και όχι σε νανοδιασπορά που είναι και το επιθυμητό αποτέλεσμα [14].

Ανάμειξη υψηλής διατμητικής τάσης και ειδικές τεχνικές άλεσης

Τα υλικά τοποθετούνται σε αντιδραστήρες – μύλους και σε υψηλή τάση και ταχύτητα γίνεται άλεση των υλικών σε στερεή ή υγρή κατάσταση με χρήση οργανικού διαλύτη και με το πέρας της διαδικασίας παραλαμβάνεται το υλικό [14].

Παρατίθενται διάφορα χαρακτηριστικά παραδείγματα παρασκευής νανοσύνθετων υλικών μέσω των τεχνικών που αναλύθηκαν παραπάνω:

Ο Vollenberg και ο Heikens [24] χρησιμοποίησαν σαν πολυμερικές μήτρες το πολυστυρένιο (PS), το συμπολυμερές του στυρενίου-ακυλονιτριλίου (SAN), το πολυανθρακικό (PC) και το πολυπροπυλένιο (PP). Τα νανοεγκλίσματα που χρησιμοποίησαν σαν ενισχυτική φάση ήταν σφαιρίδια αλούμινας (35-400 nm) και σφαιρίδια υάλου διαμέτρου 4, 30 και 100 nm. Στα υλικά που δημιούργησαν κατάφεραν να υπάρχει πλήρη ανάμειξη των υλικών. Αρχικά τα πολυμερή διαλύθηκαν σε πολικό διαλύτη και αναμείχθηκαν με τα σφαιρίδια για πολλές ώρες. Προκειμένου να εξατμιστεί ο διαλύτης το παραχθέν υλικό τοποθετήθηκε σε μια επιφάνεια και έπειτα ξηράνθηκε στους 100°C. Το κλάσμα όγκου των σωματιδίων στο μίγμα ανέρχονταν στο 30% και για να έχουν το επιθυμητό πρόσθεσαν καθαρό πολυμερές.

Ο Chan [25] με την μέθοδο ανάμειξης τήγματος έφτιαξε νανοσύνθετα από μήτρα πολυπροπυλενίου με νανοσωματίδια ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃). Στην αρχή

τοποθέτησε τα υλικά σε φούρνο σε θερμοκρασία 120°C προκειμένου να τα ξηράνει και εν συνεχεία τα ψυχθούν σε θερμοκρασία δωματίου. Πριν αναμειχθούν τα δύο υλικά, υπήρξε ξεχωριστή προεργασία του πολυπροπυλενίου όπου αναμείχθηκε με αντιοξειδωτικό. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων του ανθρακικού ασβεστίου ήταν 44 nm και η προσθήκη τους στο πολυπροπυλένιο έγινε με αργό και σταθερό ρυθμό και για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Ο Chan κατέληξε στο συμπέρασμα πως η τεχνική αυτή είναι ιδανική για μικρά κλάσματα όγκου γιατί στα μεγαλύτερα παρατηρείται το φαινόμενο της συσσωμάτωσης.

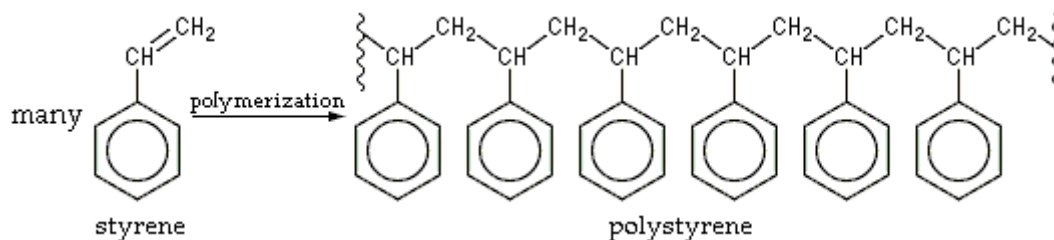
Ο Yang [26] δημιούργησε νανοςύνθετο χρησιμοποιώντας πολυμερική μήτρα πολυαμιδίου-6 και ενισχυτική φάση νανοεγκλεισμάτων πυριτίας. Τα δύο υλικά αναμείχθηκαν ταυτόχρονα και με την προσθήκη εκκινητή πολυμερισμού. Στη συνέχεια το μίγμα των υλικών πολυμερίστηκε σε υψηλή θερμοκρασία και σε ατμόσφαιρα αζώτου. Το συμπέρασμα της τεχνικής αυτής είναι ότι λειτουργεί καλύτερα δημιουργώντας ομοιογενή νανοςύνθετα όταν το μέγεθος της φάσης ενίσχυσης είναι στα 50 nm, ενώ σε μικρότερα μεγέθη περίπου 12 nm παρατηρείται συσσωμάτωση.

Ο Rong [27] κατάφερε μέσω της τεχνικής που χρησιμοποίησε να δημιουργήσει ένα νανοςύνθετο υλικό να ενισχύσει την διεπιφανειακή αλληλεπίδραση μεταξύ μήτρας και νανοσωματιδίων και να εξαλείψει φαινόμενα συσσωμάτωσης. Αρχικά εμπότισε μονομερή από στυρένιο στην επιφάνεια νανοσφαιρών προκειμένου να πετύχει καλύτερη διασπορά. Η μήτρα που χρησιμοποίησε ήταν ισοτακτικό πολυπροπυλένιο και η προσθήκη οξειδίου του πυριτίου. Τα σωματίδια θερμάνθηκαν για την αποβολή της υγρασίας και έπειτα αναμίχθηκαν με ένα από τα μονομερή και τον διαλύτη όπου μετά για την απομάκρυνση του ακτινοβολήθηκε το δείγμα. Με εξωθητή μονού κοχλία έγινε η ανάμειξή τους όπου και προστέθηκε το πολυπροπευλένιο.

2.3 Πολυστυρένιο (PS) - Τροποποιημένο πολυστυρένιο (PScoMA)

Πολυστυρένιο (PS)

Το πολυστυρένιο (PS) ανήκει στα θερμοπλαστικά πολυμερή και είναι από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά διεθνώς, καλύπτοντας το 20% της χρήσης θερμοπλαστικών πολυμερών [15]. Δομικά είναι μια μακρομοριακή αλυσίδα υδρογονανθρακών με φαινυλικές ομάδες κάθε δύο άτομα άνθρακα [14]. Η διαδικασία πολυμερισμού που ακολουθείται για τη δημιουργία του πολυστυρενίου από το μονομερές στυρένιο είναι ο αλυσωτός πολυμερισμός και ιδίως ο πολυμερισμός ελευθέρων ριζών. Οι ελεύθερες ρίζες είναι ενδιάμεσες χημικές οντότητες. Έχουν περιττό αριθμό ηλεκτρονίων και συνεπώς ένα μονήρες ηλεκτρόνιο. Όταν ο διπλός δεσμός σε ένα μονομερές προσβάλλεται από μία ελεύθερη ρίζα, η ίδια η ρίζα ενώνεται με ένα από τα άτομα του διπλού δεσμού και «μεταφέρει» το μονήρες ηλεκτρόνιό του στο άλλο άτομο του διπλού δεσμού. Το μονομερές, με αυτόν τον τρόπο, μετατρέπεται σε ελεύθερη ρίζα, που προσκολλάται σε ένα άλλο μονομερές με τον ίδιο τρόπο όπως και η ρίζα. Η διαδοχική αυτή προσκόλληση των μονομερών οδηγεί στην δημιουργία του πολυμερούς [9].



Εικόνα 2.10 : Πολυμερισμός πολυστυρενίου [6]

Το 1839 έγινε η πρώτη αναφορά στον πολυμερισμό του πολυστυρενίου όπου ο Γερμανός φαρμακοποιός Eduard Simon παρέλαβε ένα στερεό από το στυρένιο, το οποίο έπειτα ονομάστηκε “Μεταστυρόλιο”. Για εμπορική χρήση πρώτα παράχθηκε από την BASF το 1931 και μετέπειτα από την DOW το έτος 1938. Πλέον υπολογίζεται πως η αγορά του το χρόνο παγκοσμίως ανέρχεται στους 10 εκατομμύρια τόνους [14].

Το πολυστυρένιο κατασκευάζεται από το αιθυλοβενζόλιο, το οποίο δημιουργείται όταν ένας μεγάλος δακτύλιος βενζολίου αντικαθιστά ένα άτομο υδρογόνου σε ένα μόριο αιθυλενίου [9]. Είναι κυρίως άμορφο ή ατακτικό (a-PS), άρα όχι κρυσταλλικό. Ως ατακτικό, οι δακτύλιοι του βενζολίου είναι σε τυχαίες θέσεις στις πολυμερικές αλυσίδες

του υλικού. Η παρουσία μιας μεγάλης ομάδας φαινυλίου ως υποκαταστάτης ενός ατόμου άνθρακα στην αλυσίδα προκαλεί το φαινόμενο της σκλήρυνσης της αλυσίδας (chain stiffening) [9], [15].

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυστυρενίου είναι περίπου 100°C (κυμαίνεται από 70-115°C [15]. Όπου η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι χαρακτηριστικό της άμορφης δομής του πολυμερούς. Το υλικό κάτω από αυτή τη θερμοκρασία έχει σταθερές μηχανικές ιδιότητες ενώ όταν την υπερβεί οι ιδιότητες αυτές αλλοιώνονται. Την χρονική αυτή στιγμή το υλικό γίνεται πιο εύκαμπτο και αρχίζει να μαλακώνει. Η θερμοκρασία αυτή είναι χαρακτηριστική για κάθε υλικό και καθορίζει το εύρος της θερμοκρασίας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα υλικό. Το πολυστυρένιο είναι εξαιρετικά εύπλαστο και αρχίζει και λιώνει περίπου μετά τους 115°C [15]. Η θερμοκρασία τήξης του πολυστυρενίου έχει υπολογιστεί περίπου στους 250°C [14], όπου στη θερμοκρασία τήξης του υλικού έχουμε την καταστροφή των τελευταίων κρυστάλλων, την πλήρη αταξία της μικροδομής και το υλικό αρχίζει να ρέει. Όταν το πολυστυρένιο βρίσκεται στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, το μέτρο ελαστικότητάς του μειώνεται από την υαλώδη περιοχή στην ελαστοελαστική ενώ από την εύκαμπτη κατάσταση στην υαλώδη παρατηρείται αύξηση στο ιξώδες του πολυμερούς [15]. Όπου ιξώδες ενός πολυμερούς είναι μια χαρακτηριστική ιδιότητά του που εμποδίζει την επίτευξη της ρευστοποίησης του πολυμερούς.

Στην γενικής χρήσης μορφή του πρόκειται για υλικό διαφανές, δύσκαμπτο και υαλόμορφο. Η αλληλεπίδραση των δακτυλίων του βενζολίου σε γειτονικές αλυσίδες αναστέλλει την παραμόρφωση από κίνηση σχετικής αλυσίδας. Αυτό το φαινόμενο είναι υπεύθυνο για την ψαθυρότητα (ευθραυστότητα) και σκλήρυνση του πολυστυρενίου. Παρουσιάζει καλή διαστατική σταθερότητα και καλές μονωτικές ιδιότητες αλλά μικρή αντοχή σε κρούση κάτι που το κάνει να μην μπορεί να συμπεριληφθεί στα μηχανολογικά πολυμερή. Για να βελτιωθεί η αντοχή στη κρούση σε ορισμένες περιπτώσεις γίνεται προσθήκη ελαστομερών. Αυτή η τροποποίηση όμως καταστρέφει τη διαφάνεια του πολυμερούς.

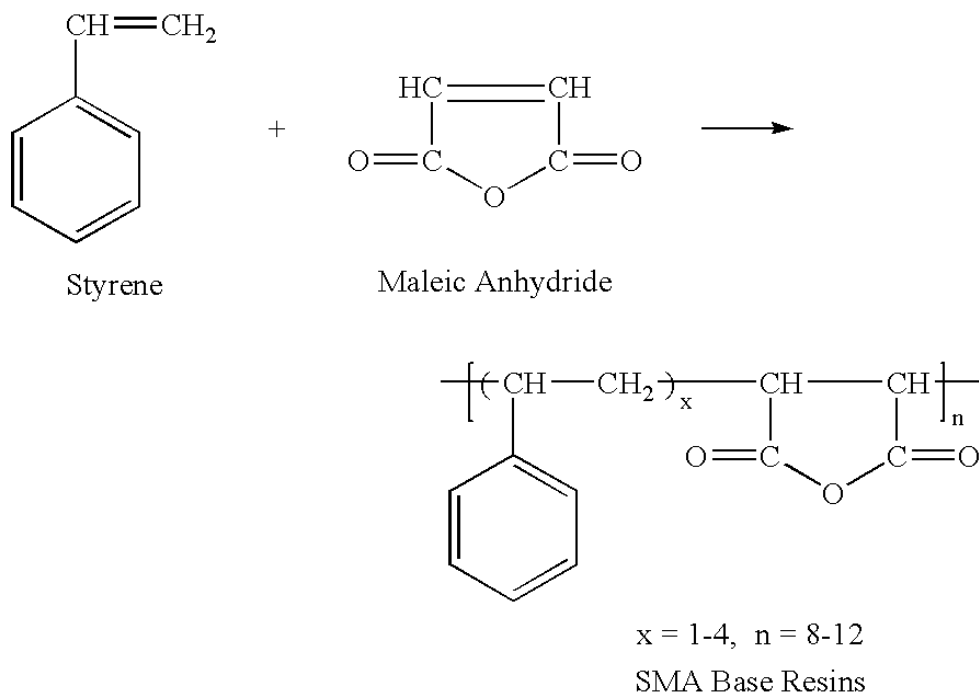
Το πολυστυρένιο δεν είναι ανθεκτικό στη διάβρωση καθώς και στην έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία. Η συνεχής και χρόνια έκθεσή του στο ηλιακό φως οδηγεί σε υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων και αποχρωματισμό. Λόγω της μη ικανοποιητικής αντοχής στο υπεριώδες φως, δεν συνίσταται για παραγωγή

αντικειμένων που εκτίθενται στην ύπαιθρο. Επίσης μπορεί να καταστραφεί από πολλούς διαλύτες και διαλύματα. Ωστόσο παρουσιάζει υψηλή αντοχή στο νερό, τα αλκάλια, τα οξέα, τα απορρυπαντικά μέσα και τις αλκοόλες [9].

Το πολυστυρένιο έχει εξαιρετική ευπλαστικότητα και σε κατάσταση τήγματος μπορεί να μορφοποιηθεί εύκολα. Λόγο του χαμηλού κόστους χρησιμοποιείται για αντικείμενα μιας χρήσης (πλαστικά σκεύη, παιχνίδια κλπ) ενώ ο κύριος τομέας εφαρμογής του είναι η συσκευασία. Δύο από τα βασικότερα υλικά που δημιουργούνται από το πολυστυρένιο είναι η εξηλασμένη πολυστερίνη (XPS) και η διογκωμένη πολυστερίνη (EPS) που χρησιμοποιούνται ευρέως στον κατασκευαστικό τομέα [6].

Τροποποιημένο πολυστυρένιο (PScMA)

Ο συμπολυμερισμός στυρενίου με μηλεϊνικό ανυδρίτη δημιουργεί ένα συμπολυμερές, το πολύ(στυρενίο μηλεϊνικού ανυδρίτη) PScMA. Ο στυρενικός μηλεϊνικός ανυδρίτης είναι ένα συνθετικό πολυμερές που αποτελείται από μονομερή στυρενίου και μηλεϊνικού ανυδρίτη. Τα μονομερή μπορεί να είναι σχεδόν τέλεια εναλλασσόμενα, καθιστώντας το ένα εναλλασσόμενο συμπολυμερές, αλλά είναι επίσης δυνατός και ο (τυχαίος) συμπολυμερισμός με λιγότερο από 50% μηλεϊνικό ανυδρίτη. Το πολυμερές σχηματίζεται από έναν ριζικό πολυμερισμό, χρησιμοποιώντας ένα οργανικό υπεροξείδιο ως εκκινητή [28].



Εικόνα 2.11 : Η χημική αντίδραση συμπολυμερισμού στυρενίου και μηλεϊνικού ανυδρίτη [30]

Τα κύρια χαρακτηριστικά του συμπολυμερούς PSc_oMA είναι η διαφανής εμφάνισή του, η υψηλή αντοχή στη θερμότητα, η υψηλή διαστασιακή σταθερότητα και η ειδική αντιδραστικότητα των ομάδων ανυδρίτη. Το τελευταίο αυτό χαρακτηριστικό έχει ως αποτέλεσμα τη διαλυτότητα του PSc_oMA σε αλκαλικά (με βάση το νερό) διαλύματα και διασπορά [29]. Επιπλέον στην υψηλή λειτουργικότητά του προστίθεται και η καλή αντοχή του σε όξινα περιβάλλοντα [30].

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολύ(στυρενίου μηλεϊνικού ανυδρίτη) είναι 130-160 °C (υψηλότερη από το πολυστυρένιο) και είναι χημικά αντιδραστικό με ορισμένες λειτουργικές ομάδες. Έτσι, τα πολυμερή PSc_oMA χρησιμοποιούνται συχνά σε μείγματα ή σύνθετα όπου η αλληλεπίδραση ή η αντίδραση του μηλεϊνικού ανυδρίτη παρέχει επιθυμητές διεπιφανειακές επιδράσεις. Η αντίδραση ανυδρίτη με πρωτοταγείς αμίνες είναι ιδιαίτερα ισχυρή [28].

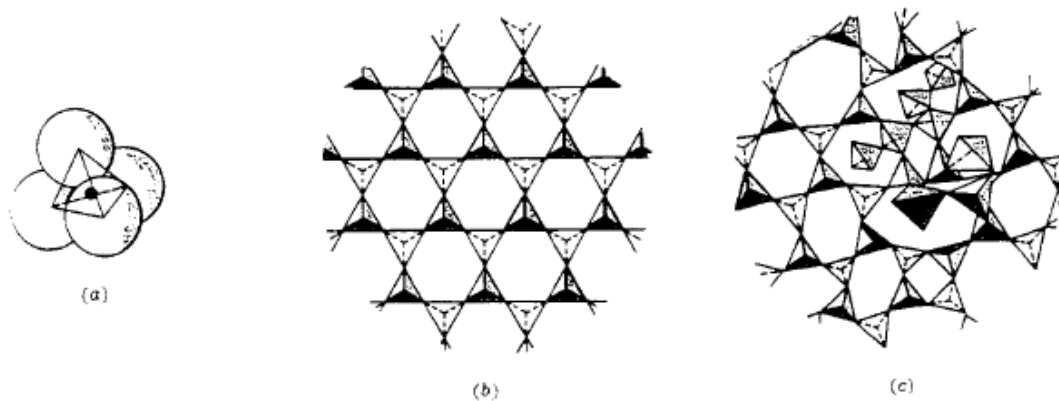
Το PSc_oMA διατίθεται σε ένα ευρύ φάσμα μοριακών βαρών και περιεκτικότητες σε μηλεϊνικό ανυδρίτη (MA). Το PSc_oMA είναι διαθέσιμο ως κρυσταλλικός κόκκος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μια ευρεία ποικιλία εφαρμογών. Τα πολυμερή PSc_oMA με υψηλό μοριακό βάρος χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές μηχανικών πλαστικών, συνήθως εκεί που απαιτείται αντοχή σε κρούση όπου προαιρετικά μπορεί να έχει ενισχυθεί και με ίνες γυαλιού. Εναλλακτικά, το PSc_oMA χρησιμοποιείται λόγω

της διαφάνειάς του σε συνδυασμό με άλλα διαφανή υλικά όπως το PMMA ή της θερμικής αντίστασής του για τη θέρμανση άλλων πολυμερών όπως το ABS ή το PVC. Η διαλυτότητα του PScMA σε αλκαλικά διαλύματα το καθιστά κατάλληλο για διάφορες εφαρμογές στον τομέα των τσιμεντόλιθων, των συνδετικών υλικών, των διασκορπιστικών και των επικαλύψεων. Η ειδική αντιδραστικότητα του PScMA το καθιστά κατάλληλο παράγοντα για την συμβατότητα των κανονικά μη συμβατών πολυμερών (π.χ. μίγματα ABS / PA) ή με σταυροσύνδεση [29]. Τέλος το PScMA χαρακτηρίζεται ως υδρόφιλο υλικό έναντι του απλού πολυστυρενίου (PS) που είναι υδρόφοβο.

2.4 Διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2)

Το πυρίτιο είναι το δεύτερο σε αναλογία στοιχείο στο στερεό φλοιό της Γης. Δεν βρίσκεται ελεύθερο στη φύση, αλλά με τη μορφή ενώσεων [31]. Το διοξείδιο του πυριτίου ή πυριτία - SiO_2 είναι ένωση του πυριτίου με οξυγόνο (οξειδίο), πολύ διαδεδομένη στη φύση σε κρυσταλλική ή άμορφη (υαλώδη) κατάσταση [32]. Είναι το πιο απλό πυριτικό κεραμικό με τρισδιάστατο πλέγμα στο οποίο τα τετράεδρα συνδέονται μεταξύ τους μέσω κοινών ατόμων οξυγόνου στις κορυφές των τετράεδρων. Για τον λόγο αυτό τα άτομα του υλικού αποκτούν σταθερές ηλεκτρονικές δομές κάτι που συνεπάγεται σταθερότητα της χωρικής δομής του [32].

Τόσο στην κρυσταλλική όσο και στην άμορφη πυριτία, η δομική μονάδα είναι το τετράεδρο [15]. Η άμορφη πυριτία έχει τριασδιάστατη δομή και τα τετράεδρα συνδέονται μέσω κοινών κορυφών. Η τρισδιάστατη μορφή της πυριτίας έχει μεγάλα διάκενα και αυτό σημαίνει ότι κατιόντα άλλων μετάλλων μπορούν να πάρουν τις θέσεις σε αυτά τα διάκενα [9]. Πρόκειται δηλαδή για πορώδες υλικό.



Εικόνα 2.12 : α) Δομική μονάδα τετραέδρου, β) κρυσταλλική πυριτία όπου τα τετράεδρα έχουν τάξη μακράς εμβέλειας, γ) άμορφη πυριτία στην οποία απουσιάζει η τάξη μακράς εμβέλειας [9]

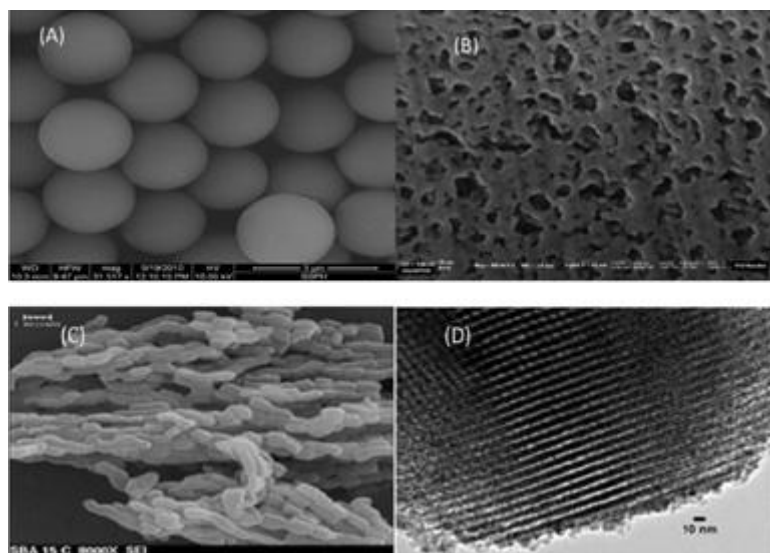
Οι τρεις κύριες δομές κρυσταλλικής πυριτίας αντιστοιχούν στα τρία ορυκτά: χαλαζία (quartz), τριδυμίτη (tridymite) και κριστοβαλίτη (cristobalite). Διαφέρουν είτε ως προς το σύστημα που κρυσταλλώνονται είτε ως προς το μέγεθος της θεμελιώδους κυψελίδας. Ο χαλαζίας αποτελείται σχεδόν από 100% διοξείδιο του πυριτίου. Η δομή του είναι τόσο πυκνή που δεν υπάρχει χώρος για την αντικατάσταση του πυριτίου με άλλα στοιχεία. Συναντάται σε πολλές μικροκρυσταλλικές και κρυπτοκρυσταλλικές μορφές, από τις οποίες οι πιο γνωστές είναι οι ημιπολύτιμοι λίθοι όπως ο αμέθυστος και ο όνυχας. Αποτελεί το 12,5% του φλοιού της γης με την ιδιότητα να μην μεταβάλλεται ούτε να διαβρώνεται. Χαρακτηριστικό παράδειγμα πηγής χαλαζία είναι η άμμος. Ο κριστοβαλίτης, σε αντίθεση με τον χαλαζία, έχει πιο ανοικτή δομή και έτσι επιτρέπει σε ένα μικρό ποσοστό πυριτίου να αντικαθίσταται από άλλα στοιχεία όπως αλουμίνιο, ασβέστιο και νάτριο [9].

Το SiO_2 έχει εξαιρετικές φυσικές ιδιότητες, όπως μεγάλη μηχανική αντοχή και σκληρότητα. Στους λόγους της ευρείας χρήσης τους προστίθενται και η χημική της αδράνεια αλλά και η μεγάλη διαθεσιμότητά της. Το άμορφο χρησιμοποιείται σαν οικοδομικό υλικό, σαν πρώτη ύλη της βιομηχανίας του πυριτίου, του γυαλιού, των οπτικών ινών και των κεραμικών, ενώ το κρυσταλλικό σαν ημιπολύτιμος λίθος για την κατασκευή οπτικών οργάνων καθώς επίσης και σε εφαρμογές της ηλεκτρονικής λόγω των πιεζοηλεκτρικών ιδιοτήτων του [32]. Εκτός από τον κριστοβαλίτη, ο χαλαζίας και ο τριδυμίτης χρησιμοποιούνται ως πληρωτικά μέσα ή ως πρώτες ύλες για την παραγωγή τους. Ως πληρωτικά δεν χρησιμοποιούνται μόνο φυσικά ορυκτά αλλά και συνθετικά προϊόντα.

Η συνθετική άμορφη πυριτία είναι από τα πιο κοινά πληρωτικά μέσα και παράγεται με δύο τρόπους. Η πυρογενής πυριτία (pyrogenic ή fumed silica) παράγεται με θερμική διεργασία, ενώ η πυριτία κατακρήμνισης (precipitated silica) και οι διάφορες πηκτές (silica gel), με διεργασία σε υγρή φάση [9].

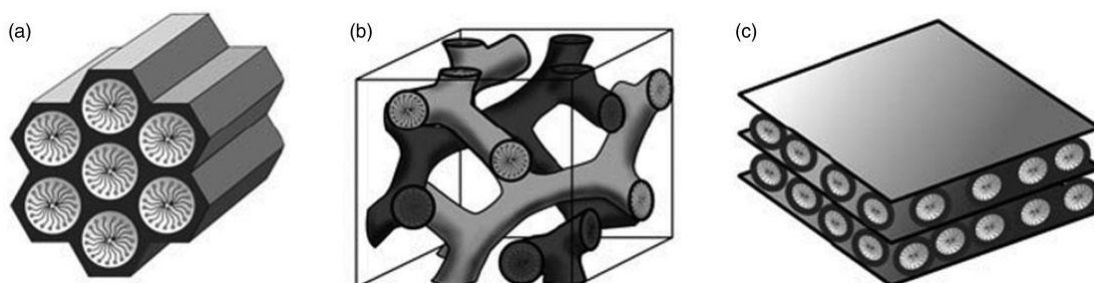
Εκτός από την πορώδη μορφή πυριτίας υπάρχει και η μεσοπορώδης μορφή της, γνωστή ως μεσοπορώδης πυριτία. Σύμφωνα με το International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ένα μεσοπορώδες υλικό είναι ένα υλικό που περιέχει πόρους με διάμετρο μεταξύ 2 και 50 nm. Για σύγκριση, το IUPAC ορίζει το μικροπορώδες υλικό ως υλικό που έχει πόρους μικρότερους από 2 nm σε διάμετρο και μακροπορώδες υλικό ως υλικό που έχει πόρους μεγαλύτερους από 50 nm σε διάμετρο [33].

Η μεσοπορώδης πυριτία ανακαλύφθηκε στα τέλη της δεκαετίας του '70. Έχει προσελκύσει αρκετή προσοχή και αυτό οφείλεται κυρίως στις μοναδικές ιδιότητές της όπως οι διατεταγμένοι πόροι στη δομή της, οι πολύ μεγάλες ειδικές επιφάνειες και η πιθανή σύνθεση αυτών σε ένα ευρύ φάσμα μορφολογιών όπως σφαίρες ράβδοι, δίσκοι, σκόνες κλπ. Σε αντίθεση με την παραδοσιακή πορώδη πυριτία, η μεσοπορώδης πυριτία παρουσιάζει εξαιρετικά διατεταγμένους πόρους. Αυτό οφείλεται στην προσέγγιση νανοτεχνολογίας που εφαρμόζεται κατά τη διάρκεια της σύνθεσης αυτών των υλικών. Τα τελευταία 30 χρόνια έχουν συντεθεί πολλά είδη μεσοπορώδους πυριτίας με μεγάλο εύρος γεωμετρίας πόρων (εξαγωνική, κυβική κ.λπ.) και μορφολογίας σωματιδίων (δίσκοι, σφαίρες, ράβδοι κλπ.) [34].



Εικόνα 2.13: Πορώδη σφαιρίδια πυριτίας (A & B) και μεσοπορώδη πυριτία (C & D) μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και ηλεκτρονικές μικροσκοπίες μετάδοσης (TEM) [34].

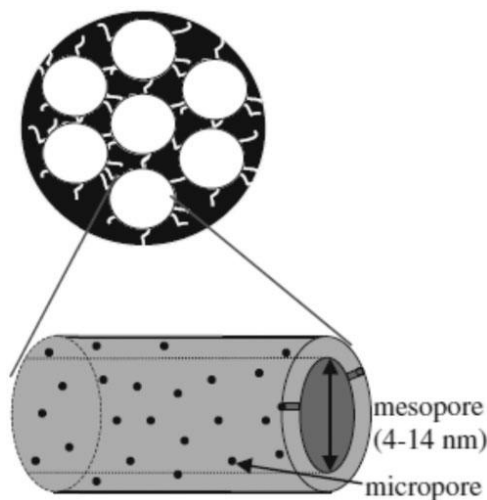
Τα πρώτα ταξινομημένα μεσοπορώδη υλικά είναι γνωστά ως τύπου M41S της μεσοφάσης του διοξειδίου του πυριτίου, και αναπτύχθηκαν από τους ερευνητές της Mobil στις αρχές της δεκαετίας του 1990. Το M41S είναι ο γενικός όρος για τους διάφορους τύπους MCM (Mobil Composition of Matter) στο εύρος των μεσοπορώδων υλικών. Οι πιο γνωστοί τύποι αυτής της κατηγορίας υλικών περιλαμβάνουν το MCM-41 που είναι εξαγωνικό, κυβικό MCM-48 και στρωματικό MCM-50. Η οικογένεια M41s συντίθενται υπό βασικές συνθήκες παρουσία επιφανειοδραστικές ουσίες αλκυλαμμωνίου και TEOS ή πυριτικού νατρίου. Το μέγεθος των πόρων και το πάχος τοιχώματος είναι περίπου 4.0 nm και 2.0 nm, αντίστοιχα [35].



Εικόνα 2.14: Σχηματική αναπαράσταση εξαγωνικής και κυβικής κατασκευής από α) MCM-41 (b) MCM-48 and (c) MCM-50 [35].

Το 1998, διαφορετικά υλικά με ποικιλία περιοδικών ρυθμίσεων δημιουργήθηκαν χρησιμοποιώντας κατιονικά επιφανειοδραστικές ουσίες σε όξινο περιβάλλον και

χαρακτηρίζονται ως SBA υλικά. Πήραν την ονομασία τους από το Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνια, Santa Barbara, όπου και δημιουργήθηκαν [36], [37]. Μια μεγάλη ποικιλία υλικών SBA ανακαλύφθηκαν έκτοτε όπως: SBA-1 (κυβικά), SBA-11 (κυβικά), SBA-12 (τρισεδιάστατο (3D) εξαγωνικό δίκτυο), SBA-14 (ελασματοειδές), SBA-15 (δισεδιάστατο (2D) εξαγωνικό), και SBA-16 (δομή κυβικού κλουβιού). Το SBA-15 με ομοιόμορφα μεγέθη πόρων από 4,6-30 nm [36] είναι η κύρια δομή SBA και προσέλκυσε μεγάλη προσοχή λόγω των επιθυμητών χαρακτηριστικών του [35].

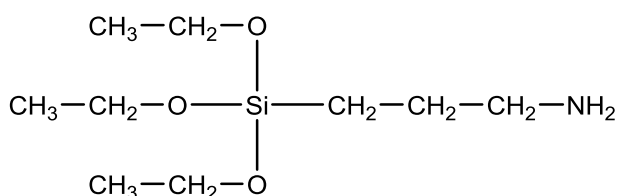


Εικόνα 2.15 : Σχηματική αναπαράσταση μεσοπόρων του SBA-15 [35].

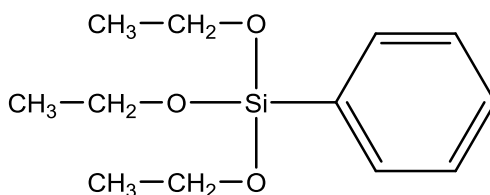
Ένα άλλο μεσοπορώδες υλικό, MSU-X, συντίθεται με μη ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες σε ουδέτερο περιβάλλον, αλλά οι δομές τους είναι πιο ανοργάνωτες και η διάμετρος των πόρων και το πάχος των τοιχωμάτων τους είναι περίπου 2,1-8,0 nm και 1,5-4,0 nm αντίστοιχα. MSU είναι το ακρωνύμιο για Michigan State University όπου έγινε η σύνθεση του για πρώτη φορά και το X είναι ένας αριθμός που διακρίνει τα διαφορετικά υλικά MSU [35].

Άλλα σημαντικά υλικά που ονομάζονται MCF (Mesoporous Cellular Foam) - κυτταρικός αφρός μεσαίας δομής, προκύπτουν με προσθήκη διογκωτικού παράγοντα στην σύνθεση του SBA-15. Το MCF παρουσιάζει αφρώδης 3D δομή σαν σφουγγάρι και μεγάλους όγκους πόρων [35]. Έχει μεσοπόρια μεγαλύτερα από αυτά του SBA15, περίπου 50 νανόμετρα [38]. και παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον σαν υλικό καθότι είναι υδροθερμικά ανθεκτικό, αποτελείται από ομοιόμορφα σφαιρικά κύτταρα με διεσταλμένους πόρους και στενή κατανομή μεγέθους, που παρέχει καλύτερη διάχυση των αντιδρώντων με τα προϊόντα [39], [40].

Η μεσοπορώδης πυριτία MCF μπορεί να τροποποιηθεί με επιφανειοδραστικό μόριο κυρίως με δύο τρόπους: με (3-aminopropyl)-triethoxy silane και phenyl-triethoxy silane. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την τοποθέτηση αμινοπροπυλ- και φαινυλ-ομάδων στην επιφάνεια των σωματιδίων.



Εικόνα 2.16 : (3-aminopropyl)triethoxy silane (APTES) [Εργαστήριο Χημικής και περιβαλλοντικής Τεχνολογίας-Α.Π.Θ.].



Εικόνα 2.17 : Phenyl-triethoxy silane [Εργαστήριο Χημικής και περιβαλλοντικής Τεχνολογίας-Α.Π.Θ.].

Μια μεγάλη ποικιλομορφία στις παραμέτρους σύνθεσης όπως πηγή πυριτίας, τύπος επιφανειοδραστικού, θερμοκρασία, pH και η φύση των χημικών ουσιών και των προσθέτων επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής (τύπος μεσαίας δομής, τη διάμετρο, τον όγκο των πόρων και τον τοίχο πάχος) και τη μακροσκοπική μορφολογία. Οι: M41S, SBA, MSU-X, MCF είναι οι πιο γνωστοί τύποι μεσοπορώδους πυριτίας [35].

Οι ομοιόμορφοι πόροι και η μεγάλη εμβέλεια οργανωμένων πορώδων συστημάτων των μεσοπορώδων υλικών παρέχουν νέες ευκαιρίες για την κατασκευή νανοσωματιδίων. Αυτή η μοναδική δομή παρέχει μια δυνατότητα να εισαχθεί πολυμερές απευθείας στα κανάλια των πόρων ή με επί τόπου πολυμερισμό μονομερούς εντός των μεσοπορώδων

για να σχηματίσουν ένα υβριδικό νανοσύνθετο με ισχυρή διεπιφανειακή αλληλεπίδραση και καλά διεσπαρμένα σωματίδια.

2.5 Νανοσύνθετα πολυστυρενίου

Το πολυστυρένιο χρησιμοποιείται εδώ και χρόνια ως πολυμερική μήτρα και ενισχύεται κυρίως με νανοσωματίδια αργίλων, νανοσωλήνες άνθρακα και νανοσωματίδια ανόργανων ενώσεων όπως τα πυριτικά κεραμικά, δημιουργώντας προηγμένα υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες έναντι των συμβατικών παραδοσιακών υλικών.

Η προσθήκη νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα πολυστυρενίου έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να επιφέρει σημαντικές αλλαγές σε πολλές ιδιότητες όπως μηχανικές, θερμικές οπτικές και ηλεκτρικές ενώ η προσθήκη Ag, Au και TiO₂ μπορεί να βελτιώσει την αντιμικροβιακή αποτελεσματικότητα της πολυμερικής μήτρας. Για την επιλογή της κατάλληλης ενίσχυσης μελετώνται το μέγεθος των νανοσωματιδίων, η χημική αλληλεπίδραση και η διεπιφανειακή αλληλεπίδραση με την μήτρα [41].

Στα περισσότερα νανοσύνθετα πολυστυρενίου παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης καθώς και αύξηση του μέτρου ελαστικότητας έως και 50% σε κάποιες περιπτώσεις. Ωστόσο σημαντικό ρόλο παίζει και η περιεκτικότητα των νανοσωματιδίων στο πολυστυρένιο και η θερμοκρασία παρασκευής καθώς ενδέχεται να το υποβαθμίσει αντί να το βελτιώσει [41].

Στην σύνθεση νανοσύνθετων υλικών πολυστυρενίου χρησιμοποιούνται πολύ αργιλοπυριτικά υλικά κυρίως με τρεις τεχνικές ανάμειξης. Στον *in situ* πολυμερισμό χρειάζεται η ένθεση του κατάλληλου μονομερούς στα ενδότερα στρώματα της αργίλου και στη συνέχεια ο πολυμερισμός του. Στην μέθοδο του *in situ* πολυμερισμού μετά την ένθεση του μονομερούς στυρενίου στον ενδοστρωματικό χώρο της τροποποιημένης αργίλου, θα πρέπει να βρεθεί ένας κατάλληλος εκκινητής για να προκαλέσει την διαδικασία του πολυμερισμού. Εκκινητές που χρησιμοποιούνται ευρέως στα νανοσύνθετα πολυστυρενίου είναι το αζω-δισ-ισοβουτυρονιτίλιο, το βενζουλοϋπεροξειδίο και το 2,2 αζω-δισ[2-μεθυλ-N-(2-υδροξυαιθύλ-προπιοναμίδιο)]. [42]. Στην τεχνική της διαλυτοποίησης έχει αποδειχθεί ότι στο πολυστυρένιο και στις οργανικά τροποποιημένες αργίλους, είναι εύκολα διαλυτοί, διαλύτες όπως το χλωροφόρμιο, το χλωροβενζόλιο και το τολουόλιο. Με την σύνθεση των παραπάνω

έχουν ληφθεί νανοσύνθετα με βελτιωμένες θερμικές και μηχανικές ιδιότητες. Η τεχνική της τήξης είναι η πλέον διαδεδομένη καθότι προσδίδει στο νανοσύνθετο χαμηλή διαπερατότητα στον αέρα και εξαιρετικές θερμικές και μηχανικές ιδιότητες [42].

Παρακάτω παρατίθενται κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα νανοσύνθετων πολυστυρενίου.

Οι Yonggin Han et al. [43] παρασκεύασαν νανοσύνθετο με πολυμερική μήτρα πολυστυρενίου με προσθήκη οξειδίων γραφίτη με διαφορετικούς βαθμούς οξείδωσης και νανοσφαιρίδια γραφενίου. Τα αποτελέσματα ακτίνων-X έδειξαν ότι τα οξείδια γραφίτη και το γραφένιο διασπάρθηκαν πολύ καλά στην μήτρα πολυστυρενίου κάτι που επιβεβαιώθηκε και από τις εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης που έδειξαν ότι ήταν διεσπαρμένα τα νανοσωματίδια σε όλη την μήτρα χωρίς προφανή συσσωματώματα. Τα αποτελέσματα υποδήλωσαν ότι τόσο η θερμική σταθερότητα όσο και η μείωση του ρυθμού απελευθέρωσης θερμότητας μειώθηκαν με την προσθήκη των νανοσωματιδίων με την βέλτιστη περιεκτικότητα στο 5%.

Οι Chen-Chi M. Ma et al. [44] παρασκεύασαν σύνθετα με αντιστατικές ιδιότητες με την τεχνική ανάμειξης τήγματος και αναμειγνύοντας το πολυστυρένιο με νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου. Ερευνήθηκε η επίδραση του οξειδίου του ψευδαργύρου στα ηλεκτρικά και φυσικά χαρακτηριστικά των νανοσύνθετων πολυστερενίου. Χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη κόνεων σφαιρικού οξειδίου του ψευδαργύρου (s-ZnO) και (w-ZnO). Οι παράγοντες σύζευξης, το βινυλοτριαιθοξισιλάνιο και το φαινυλοτριεθοξισιλάνιο, χρησιμοποιήθηκαν για να βελτιώσουν τη συμβατότητα μεταξύ νανοενίσχυσης και πολυστυρενίου. Η προσθήκη νανοενίσχυσης αύξησε το καμπτικό μέτρο ελαστικότητας ενώ ο παράγοντας σύζευξης σιλάνης βελτίωσε περαιτέρω τις ιδιότητες κάμψης του νανοσύνθετου. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και η θερμοκρασία θερμικής αποδόμησης του νανοσύνθετου οξειδίου ψευδαργύρου / πολυστυρενίου αυξήθηκαν με την περιεκτικότητα σε ZnO. Η επεξεργασία με σιλάνιο αύξησε τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και τη θερμοκρασία θερμικής αποδόμησης σύνθετου υλικού.

2.5.1 Νανοσύνθετο PS- SiO₂

Τα νανοσωματίδια πυριτίας είναι ένα πολύ ελκυστικό υλικό λόγω της σταθερότητάς τους (χημική και θερμική), της χαμηλής τοξικότητας, της δυνατότητας ελέγχου του μεγέθους των σωματιδίων τους, την ικανότητα να λειτουργούν με ένα εύρος πολυμερών, την βιοσυμβατότητα, την ικανότητα αποικοδόμησης υπό φυσιολογικές συνθήκες και το χαμηλό κόστος. Η μεσοπορώδης πυριτία λαμβάνει αυξημένη προσοχή λόγω των μεγάλων επιφανειών και πόρων που μπορούν να παγιδεύσουν μεγαλύτερες ποσότητες μορίων. Με την εισαγωγή πυριτίας στο πολυστυρένιο παρατηρήθηκε αυξημένη σκληρότητα και θερμική σταθερότητα. [41]

Ο Whittington et al., και οι Zhang et al., [41] διαπίστωσαν ότι τα νανοσύνθετα πολυστυρενίου - πυριτίας έδειξαν πολύ υψηλότερη Tg από αυτή του μη ενισχυμένου πολυστυρενίου. Αυτή η ενίσχυση στην τιμή Tg αποδίδεται στη μείωση της κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων, αποτέλεσμα των στενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της επιφάνειας της πυριτίας και του πολυστυρενίου. Η δέσμευση και ο περιορισμός της αλυσίδας είναι τα δύο κυρίαρχα που επηρεάζουν την κινητικότητα.

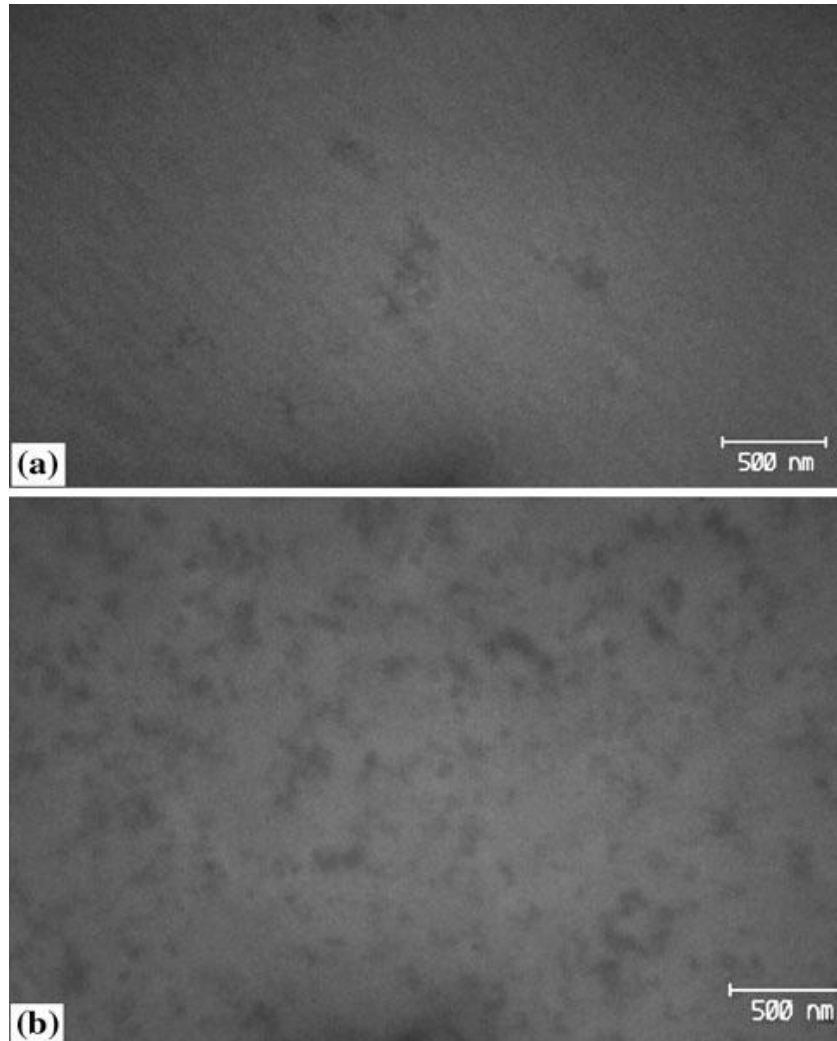
Οι Nodoro et al. [45] διέσπειραν νανοσωματίδια πυριτίας σε μήτρα πολυστυρενίου χαμηλού μοριακού βάρους και μελέτησαν τη δομή και τη δυναμική γύρω από αυτά τα νανοσωματίδια. Αυτό που παρατήρησαν είναι ότι δίπλα σε ένα νανοσωματίδιο πυριτίας δημιουργείται ένα στρώμα αυξημένης πυκνότητας και οι δεσμοί του πολυμερούς σε αυτό το στρώμα είναι ισχυρά προσανατολισμένοι παράλληλα προς την επιφάνεια του νανοσωματιδίου [15],[45].

Το ίδιο παρατήρησαν και οι Vogiatzis & Theodorou [46] όπου μελέτησαν μέσω μιας μεθοδολογίας Monte Carlo, τα δομικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα ενοφθαλμισμένων αλυσίδων πολυστυρενίου σε σφαιρικά νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου. Τα νανοσωματίδια ήταν διεσπαρμένα σε μήτρα μεγάλου μοριακού βάρους.

Οι Kontou & Anthoulis [47] μελετώντας τις μηχανικές ιδιότητες σε ένα νανοσύνθετο πολυστυρενίου-πυριτίας και σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, βρήκαν ότι σε θερμοκρασία δωματίου υπάρχει αύξηση του μέτρου ελαστικότητας σε σύγκριση με το καθαρό πολυμερές.

Οι Hosein Salehi Vaziri et al. [48], [49] μελέτησαν ένας σύστημα πολυστυρενίου-πυριτίας με διαφορετικά ποσοστά πυριτίας 0,1%, 0,2%, 0,75%, 2%, 5% και 10%.

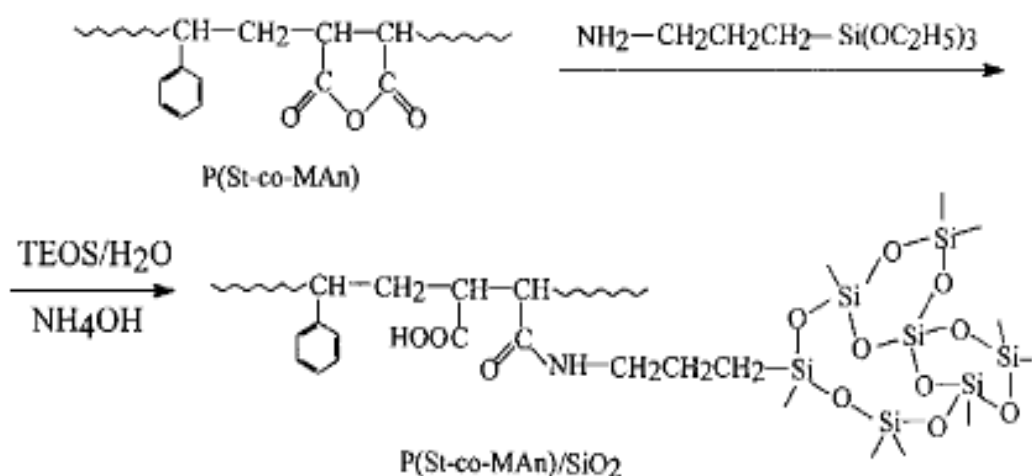
Μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) παρατήρησαν ότι τα συσσωματώματα στο νανοσύνθετο αυξάνονται όσο αυξάνεται και η προσθήκη πυριτίας, όπως φαίνεται και στην εικόνα...που συγκρίνει τα δυο ακραία ποσοστά 0,75% και 10%. Το ίδιο είδαν ότι ισχύει και για τις μηχανικές ιδιότητες και για τα ποσοστά κάτω του 2%.



Εικόνα 2.18 : Homogeneous distribution of particles in transmission electron microscopy (TEM) images of nanocomposite samples: a PS0.75 and b PS10 [49].

Οι Wen Zhou et al. [50] παρασκεύασαν υβριδικό υλικό πολυ(στυρενίου-συν-μηλεϊνικού ανυδρίτη) / πυριτίας από συμπολυμερές στυρενίου-μηλεϊνικού ανυδρίτη και τετρααιθοξυσιλάνιο (TEOS) παρουσία ενός μέσου σύζευξης (3-αμινοπροπυλ) τριαιθοξυσιλάνιο (APTES) με διαδικασία *in situ sol-gel*. Παρατηρήθηκε ότι ο χρόνος πήκτωματος του διαλύματος κολλοειδούς πήγματος επηρεάζεται δραματικά από την ποσότητα του APTES. Το υβριδικό υλικό παρουσιάζει οπτική διαφάνεια σχεδόν τόσο

καλή όσο και το κολλοειδές πήγμα διοξειδίου του πυριτίου και το συμπολυμερές. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ της οργανικής και της ανόργανης φάσης εισήχθησαν με την αντίδραση αμινολύσεως της αμινομάδας με μονάδες μηλεϊνικού ανυδρίτη του συμπολυμερούς για να σχηματιστεί ένα έμβολο συμπολυμερούς τριμεθοξυσιλυλ ομάδες, οι οποίες υφίστανται υδρολυτική πολυσυμπύκνωση με TEOS. Η θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης (DSC) έδειξε ότι η θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης των υβριδικών υλικών αυξάνεται με την αύξηση της προσθήκης SiO₂. Φωτογραφίες από η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) συνήγαγαν ότι το μέγεθος των ανόργανων σωματιδίων στα υβριδικά υλικά ήταν μικρότερο από 20 nm. Απεικόνιση της χημικής ένωσης του πολυστυρενίου μηλεϊνικό ανυδρίτη με πυριτία φαίνεται στην παρακάτω εικόνα 2.5.



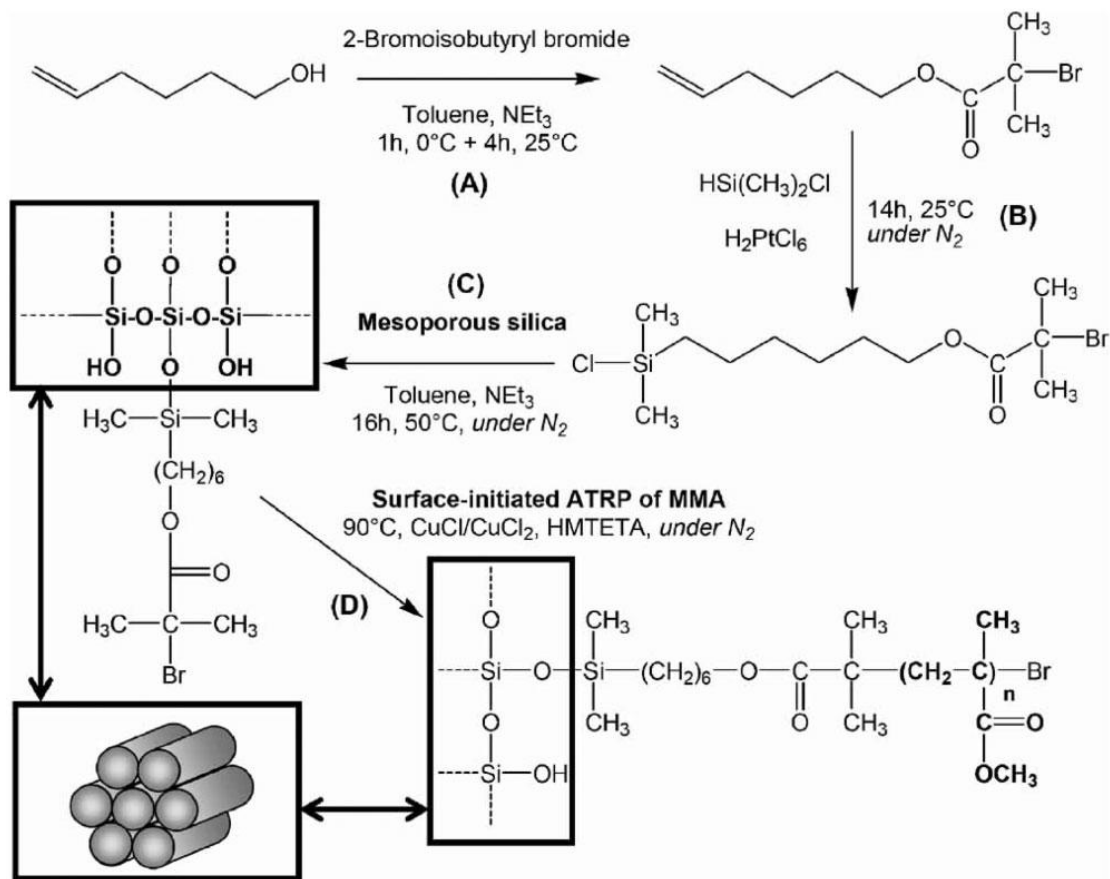
Εικόνα 2.19 : Χημική απεικόνιση πολυ(στυρενίου-συν-μηλεϊνικού ανυδρίτη) / πυριτίας [50].

Το 2011, οι Weng et al. [35] ανέφεραν την προετοιμασία νανοσύνθετου πολυστυρενίου – μεσοπορώδους πυριτίας μέσω πολυμερισμού ελευθέρων ριζών. Η μεσοπορώδης πυριτία τροποποιήθηκε με μεθακρυλικό 3- (τριμεθοξυσιλυλ) προπύλιο (MSMA) πριν από τον πολυμερισμό. Τα σωματίδια πυριτίας αρχικά αιωρήθηκαν σε μονομερές στυρενίου, υπεροξειδίο βενζολίου (BPO · Καταλύτης) και τολουόλιο (Διαλύτης) υπό ανάδευση, και στη συνέχεια το μίγμα αυτό πολυμερίστηκε χρησιμοποιώντας πολυμερισμό διαλύματος ελεύθερης ρίζας στους 80 ° C υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι πυριτίες διασκορπίστηκαν ομοιογενώς στη μήτρα πολυστυρενίου.

Το MCM-48 μελετήθηκε από τους He et al. [35]. Προηγήθηκε η λειτουργική επεξεργασία με σιλάνιο του MCM-48 πριν από τον *in situ* πολυμερισμό του πολυστυρενίου με δύο μεθόδους της συν-συμπύκνωσης και της μετά-σύνθεσης προσθήκης. Και οι δύο μέθοδοι λειτουργικοποίησης σιλανίου έφεραν σημαντική διαφορά στην αντιδραστικότητα των επιφανειακών ομάδων του MCM-48. Στη μέθοδο της συν-συμπύκνωσης παρουσιάστηκαν δείγματα με μεγαλύτερα μεγέθη πόρων ενώ η δεύτερη μέθοδο ήταν πιο αποτελεσματική στην κατασκευή των ενδο-πόρων των νανოსύνθετων δομών που σημαίνει περισσότερο πολυμερές ενσωματωμένο στους πόρους.

Οι Save et al. [35] παρασκεύασαν σύνθετα PS και PMMA που περιέχουν μεσοπορώδη πυριτία MSU με 2D εξαγωνική δομή μέσω επιφανειακής εκκίνησης ATRP. Τα σύνθετα αναπτύχθηκαν έτσι ώστε ο εκκινητής να αναπτύσσεται από την επιφάνεια του διοξειδίου του πυριτίου. Η μονολειτουργική ομάδα χλωροσιλανίου επιλέχθηκε για να ευνοήσει τον πολυστρωματικό προσανατολισμό των μεσοποριών και το εξωτερικό κέλυφος PMMA ή PS με ελεγχόμενο πάχος κατά τον πολυμερισμό του εκκινητή με τις επιφανειακές υδροξυλομάδες των μεσοπορώδων σωματιδίων (Εικόνα 2.20). Ο πολυμερισμός ATRP οδήγησε σε δημιουργία υβριδικών υλικών που αποτελούνται από μεσοπορώδης πυριτία και ομοιοπολικώς εμβολιασμένο πολυμερές με ελεγχόμενο μήκος αλυσίδας.

Οι Lenarda et al. [35] παρασκεύασαν οργανικά / ανόργανα υβριδικά υλικά με διαδικασία τριών βημάτων εμβολιασμού που βασίζεται στον πολυμερισμό CRP του στυρολίου στον εσωτερικό χώρο της MCM-41 πυριτίας. Η διαδικασία εμβολιασμού εμπλέκεται πρώτα η σύνθεση του 3-αμιδοπροπυλσιλυλιωμένου MCM-41 σε ένα εναιώρημα MCM-41 και 3-αμινοπροπυλοτριαιθοξυσιλανίου (APTES) και στη συνέχεια, την ακινητοποίηση του 1-υδροξυ-2-φαινυλ-2-(2', 2', 6', 6'-τετραμεθυλ-1'-πιπεριδινυλοξυ) αιθάνιο με σύνδεση με το 3-αμιδοπροπυλσιλυλιωμένο MCM-41 (TEMPO-MCM-41). Ο πολυμερισμός στυρενίου, που ξεκίνησε με σύστημα βασισμένο σε TEMPO που αγκυρώθηκε στην εσωτερική επιφάνεια του MCM-41 οδήγησε το σχηματισμό ενός υβριδικού νανοσυνθετικού υλικού.



Εικόνα 2.20: Διαδρομή σύνθεσης υβριδικού υλικού τροποποιημένης μεσοπορώδους πυριτίας με πολυστυρένιο (PS) και πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA) [35].

Οι Ver Meer et al. [35] παρακολούθησαν τις διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις και τη συσσωμάτωση εντός σύνθετων πολυμερών. Δύο τύποι των νανοσύνθετων PS / MCM-41 δημιουργήθηκαν με ανάμιξη τήγματος ή πολυμερισμό στυρενίου από την επιφάνεια των σωματιδίων. Ενώ η ATRP οδήγησε σε μοναδική διεπιφανειακή αλληλεπίδραση πολυμερούς-σωματιδίου, η προσβασιμότητα του εκκινητή στην επιφάνεια των σωματιδίων πυριτίας ήταν περιορισμένη, που προκλήθηκε από την ανάπτυξη πολυμερούς στην επιφάνεια του σωματιδίου που ανέστειλε την ανάπτυξη της αλυσίδας του πολυμερούς στο εσωτερικό των μεσοπορώδων σωματιδίων πυριτίας. Από την άλλη, η ανάμειξη με τήξη εξαλείφει την ανάγκη για τον διαλύτη και επιτρέπει στο πολυμερές να διαχέεται πάνω ή μέσα στην επιφάνεια της μεσοπορώδους πυριτίας. Ωστόσο, αυτή η μέθοδος πάσχει από την παρουσία μεγάλων αδρανών υλικών.

Κεφάλαιο 3 – Πειραματική Διαδικασία

3.1 Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι (i) πολυστυρένιο (PS) της εταιρίας Aldrich (CAS Number 9003-53-6), (ii) Polystyrene-co-maleic anhydride (PScoMA) της εταιρίας Aldrich (CAS Number 9011-13-6), (iii) διοξείδιο του πυριτίου SBA15, (iv) διοξείδιο του πυριτίου MCF, (v) διοξείδιο του πυριτίου MCF Amino και (vi) διοξείδιο του πυριτίου MCF Phenyl, όπου τα δύο τελευταία παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο Χημικής και Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας του τμήματος Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

3.2 Παρασκευή δειγμάτων - Προετοιμασία νανοσύνθετων μεμβρανών

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, η παρούσα εργασία στοχεύει στο να ενσωματώσει σωματίδια μεσοπορώδους πυριτίας, με σκοπό την επίτευξη νανοσύνθετων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες. Για το σκοπό αυτό δημιουργήθηκαν τρεις ομάδες υλικών όπως φαίνεται στον πίνακα 3.1. Η κατηγορία «Αρχικά Υλικά» περιέχει τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να μελετηθούν οι συνθήκες μορφοποίησης στον εξωθητή και να επιλεγούν η θερμοκρασία μορφοποίησης και η ταχύτητα περιστροφής του κοχλίου. Όπως είναι γνωστό το πολυστυρένιο εμφανίζει θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g γύρω στους 100°C ενώ θερμοκρασία τήξης T_m γύρω στους 240°C . Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολύ(στυρενίου μηλεϊνικού ανυδρίτη) είναι $130\text{-}160^{\circ}\text{C}$ (υψηλότερη από το πολυστυρένιο). Για την επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε πείραμα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, οι οποίες βρίσκονται ανάμεσα στην T_g και την T_m του πολυστυρενίου και πάνω από την T_g του πολύ(στυρενίου μηλεϊνικού ανυδρίτη): 170° , 190° και 210° .

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία για το πολυστυρένιο που μελετάται σε αυτή την διπλωματική διατριβή έχει αποδειχθεί πως η ταχύτητα περιστροφής από 40 έως 70 περιστροφές το λεπτό αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας του παραχθέντος υλικού [51]. Με βάση αυτό το δεδομένο, πραγματοποιήθηκαν πειράματα μορφοποίησης των νανοσύνθετων υλικών όπου η ταχύτητα περιστροφής ορίστηκε στις 50 στροφές το λεπτό (μεταξύ 40 και 70 όπως προαναφέρθηκε). Επιπλέον δοκιμάστηκε και ακόμη μία ταχύτητα μορφοποίησης (25 στροφές/λεπτό), η οποία είναι πολύ χαμηλότερη από αυτές

που εμφανίζονται βιβλιογραφικά. Εξετάστηκε αν η αργή περιστροφή ευνοεί την ομοιόμορφη και αποτελεσματική κατανομή της πυριτίας στην μάζα του πολυστυρενίου.

Ως ποσοστό ενίσχυσης στα πειράματα αναφοράς επιλέχθηκε το 5% κ.β., το οποίο αποτελεί και το πάνω όριο δοκιμής. Στα πειράματα αναφοράς δοκιμάστηκε ως υλικό ενίσχυσης το SBA-15. Διαπιστώθηκε (όπως αναλύεται στο κεφάλαιο 4) ότι καλύτερη αναμιξιμότητα αλλά και διατήρηση/ενίσχυση ιδιοτήτων επιτυγχάνεται σε θερμοκρασία μορφοποίησης 170°C στις 50 στροφές ανά λεπτό. Με βάση αυτό το συμπέρασμα αυτές είναι και οι συνθήκες που ακολουθήθηκαν για περαιτέρω μελέτη.

Οι επόμενες ομάδες υλικών που εξετάστηκαν περιλαμβάνουν νανοσύνθετα με α) μη τροποποιημένη μήτρα και τροποποιημένη ενίσχυση και β) τροποποιημένη μήτρα και μη τροποποιημένη ενίσχυση. Χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά ποσοστά πυριτίας 0,5%, 1%, 3%, και 5% κ.β.. Βασική παράμετρος εκτός από το ποσοστό ενίσχυσης ήταν σε αυτές τις ομάδες υλικών το είδος της πυριτίας (MCF ή SBA15) και η επιφανειακή τροποποίηση της (Phenyl ή Amino). Επιδίωξη αυτών των πειραμάτων ήταν να καθοριστεί το βέλτιστο ποσοστό ενίσχυσης καθώς και η επίδραση της επιφανειακής τροποποίησης και η επίδραση της τροποποίησης της μήτρας στις τελικές ιδιότητες των παραγόμενων υλικών.

Για την ανάμειξη και παρασκευή των υλικών, όπως αναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκε εξωθητής διπλού κοχλία. Το μείγμα του πολυμερούς και της σκόνης πυριτίας τοποθετείται σταδιακά στη ζώνη τροφοδοσίας και στη συνέχεια οι δίδυμοι περιστρεφόμενοι κοχλίες παραλαμβάνουν τα υλικά, τα μεταφέρουν και τα αναμειγνύουν σε υψηλή θερμοκρασία, με στόχο την ομοιόμορφη κατανομή της νανοενίσχυσης σε όλη τη μάζα του πολυμερούς. Το νέο υλικό στη συνέχεια, συμπιέζεται και παραλαμβάνεται από το τμήμα εξόδου. Η εικόνα 3.1 παρουσιάζει μία φωτογραφία που εξωθητή διπλού κοχλία που χρησιμοποιήθηκε για την ανάμειξη πολυστυρενίου / πυριτίας.



Εικόνα 3.1: Εξωθητής διπλού κοχλίου του εργαστηρίου Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων, του Πανεπιστημίου Πατρών.

Στη συνέχεια μέρος του παραχθέντος υλικού πιέστηκε στη θερμομηχανική πρέσα για την παρασκευή μεμβρανών-φιλμ που χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια για τις μετρήσεις των μηχανικών ιδιοτήτων καθώς και για την μελέτη της δομής του υλικού. Φιλμ μικρότερης διαμέτρου χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση της διαπερατότητας στην υγρασία.



Εικόνα 3.2 : Θερμομηχανική πρέσα του εργαστηρίου Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων, του Πανεπιστημίου Πατρών.

Πίνακας 3.1: Πίνακας ονομασίας υλικών και συνθηκών που δημιουργήθηκαν

ΠΙΝΑΚΑΣ ΥΛΙΚΩΝ				
	ΥΛΙΚΑ	Code	T	Στροφές
Μη τροποποιημένη μήτρα- Τροποποιημένη ενίσχυση	PS Extruder	PS_EX	170	50
	PS MCF Amino_0.5%	PS_AM0,5	170	50
	PS MCF Phenyl_0.5%	PS_PH0,5	170	50
	PS MCF Amino_1%	PS_AM1	170	50
	PS MCF Phenyl_1%	PS_PH1	170	50
	PS MCF Amino_3%	PS_AM3	170	50
	PS MCF Phenyl_3%	PS_PH3	170	50
	PS MCF Amino_5%	PS_AM5	170	50
	PS MCF Phenyl_5%	PS_PH5	170	50
Τροποποιημένη μήτρα-Μη τροποποιημένη ενίσχυση	PScoMA Extruder	PScM_EX	170	50
	PScoMA MCF_0.5%	PScM_MCF0,5	170	50
	PScoMA MCF_1%	PScM_MCF1	170	50
	PScoMA MCF_3%	PScM_MCF3	170	50
	PScoMA MCF_5%	PScM_MCF5	170	50
	PScoMA SBA_0.5%	PScM_SBA0,5	170	50
	PScoMA SBA_5%	PScM_SBA5	170	50
Αρχικά Υλικά	PScoMA Extruder	PScM_EX	190	25
	PScoMA SBA_5%	PScM_SBA5	170	25
	PScoMA SBA_5%	PScM_SBA5	170	50
	PScoMA SBA_5%	PScM_SBA5	190	25
	PScoMA SBA_5%	PScM_SBA5	190	50
	PScoMA SBA_5%	PScM_SBA5	210	25
	PScoMA SBA_5%	PScM_SBA5	210	50

3.3 Χαρακτηρισμός

3.3.1 Μέθοδος ακτίνων -X (XRD)

Οι ακτίνες-X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Wilhelm Röntgen στο πανεπιστήμιο του Wurzburg στη Γερμανία. Παρατήρησε πως μερικοί κρύσταλλοι του συμπλόκου βαρίου με κυανιούχο λευκόχρυσο (barium platincyanoide) που βρίσκονταν δίπλα σε ένα σωλήνα εκκένωσης, καλυμμένοι με μαύρο χαρτί, άρχισαν να φθορίζουν όταν δημιουργήθηκε εκκένωση. Εξετάζοντας τις σκιές που δημιουργήθηκαν από τις ακτίνες, ο Röntgen εντόπισε την προέλευση των ακτίνων στα τοιχώματα του σωλήνα εκκένωσης. Η ονομασία, ακτίνες X (άγνωστες), δόθηκε από την ερευνητική ομάδα του Röntgen, καθώς οι ακτίνες είχαν ξεκάθαρες ομοιότητες με το φως αλλά δεν είχαν καμία παρόμοια ιδιότητα με αυτές της θεμελιωμένης κυματικής οπτικής, πόλωση, περίθλαση, ανάκλαση και διάθλαση. Για τη σημαντική του ανακάλυψη τιμήθηκε με το πρώτο Νόμπελ Φυσικής το 1901, ενώ ακολούθησαν ακόμα πέντε απονομές [52].

Η περίθλαση ακτίνων-X (X-Ray Diffraction ή XRD) είναι μια μη καταστροφική μέθοδος για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση κρυσταλλικών υλικών σε μορφή πούδρας ή σε στερεά μορφή. Περίθλαση ακτίνων-X είναι η ανάκλαση μίας ακτίνας-X από μια οικογένεια παράλληλων και ισαπέχοντων ατομικών επιπέδων. Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg όταν μία μονοχρωματική δέσμη ακτίνων-X με μήκος κύματος L προσπίπτει στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος υπό γωνία θ , πραγματοποιείται περίθλαση της δέσμης αν η διαδρομή των ακτίνων που αντανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα (με απόσταση d) είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος L . Με μέτρηση των γωνιών περίθλασης, είναι δυνατόν να υπολογιστούν οι ενδοκρυσταλλικές αποστάσεις d .

Από την καταγραφή της γωνίας περίθλασης και του αντίστοιχου αριθμού ακτίνων-X που ανιχνεύτηκαν στην συγκεκριμένη γωνία περίθλασης, προκύπτει το φάσμα περίθλασης του υπό εξέταση υλικού. Το φάσμα συγκρίνεται με τη βάση δεδομένων φασμάτων ενός μεγάλου αριθμού υλικών και έτσι ταυτοποιείται ποιοτικά η δομή του υλικού αλλά και ποσοτικά η περιεκτικότητα κάθε φάσης στο υλικό.

Με τη χρήση της περίθλασης ακτίνων-X μπορούν επίσης να προσδιοριστούν πολλές φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών όπως: παραμένουσες τάσεις, μέγεθος

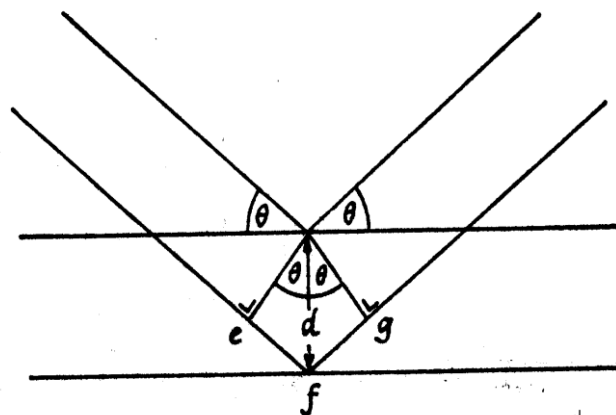
κρυστάλλων και μικροτάσεις, ο προσανατολισμός των κρυστάλλων και η κρυσταλλογραφική δομή του υλικού.

Ο William L. Bragg έδειξε ότι οι ακτίνες X συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής, όταν αυτές περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο. Η περίθλαση των ακτίνων -X συμβαίνει μόνον όταν ικανοποιείται η εξίσωση Bragg [53]:

$$n \lambda = 2 d \eta\mu(\theta) \quad (2)$$

όπου:

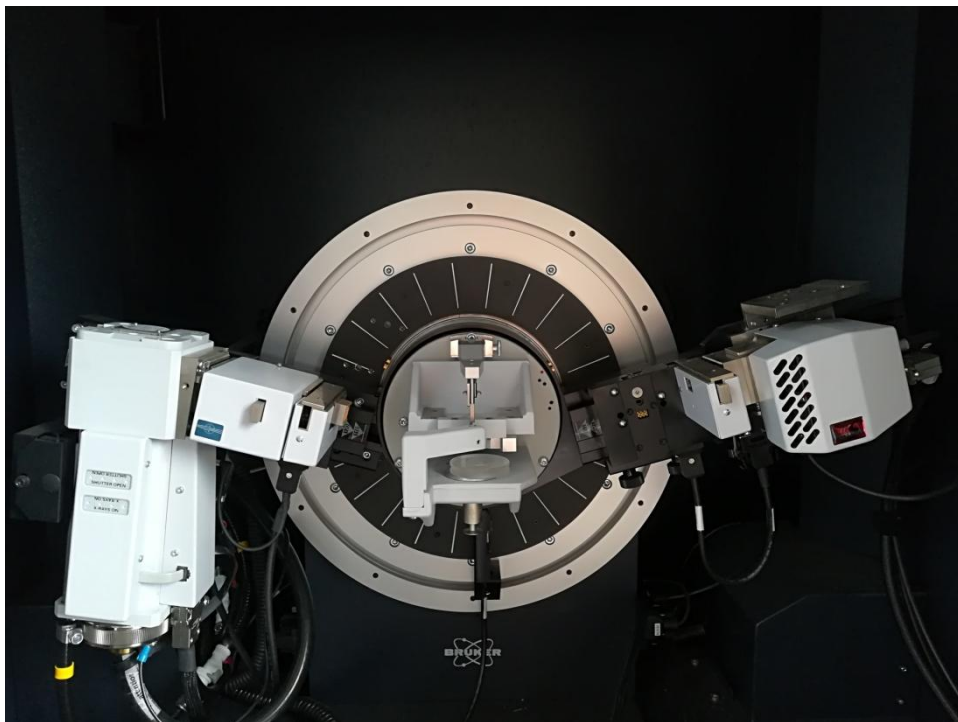
- $n = 1, 2, 3, \dots$ ακέραιος αριθμός
- $\lambda =$ το μήκος κύματος της δέσμης των ακτίνων X που είναι γνωστό και εξαρτάται από το στοιχείο της καθόδου (π.χ. το χρώμιο, Cr, δίνει την K_{α} στα 2.29092nm ενώ ο χαλκός, Cu, δίνει την K_{α} στα 1.54178nm -nm σημαίνει νανόμετρα).
- $\theta =$ είναι η γωνία πρόσπτωσης ή ανάκλασης της ακτίνας X σε σχέση με τα κρυσταλλικά επίπεδα, και την ορίζουμε εμείς μια εμείς ελέγχουμε τον ρυθμό περιστροφής του δείγματος
- $d =$ είναι οι αποστάσεις των διαφορετικών ατόμων στο πλέγμα του κρυστάλλου και αυτό είναι το ζητούμενο. Ένας κρύσταλλος χαρακτηρίζεται από περισσότερες της μιας πλεγματικές αποστάσεις που περιγράφουν την εσωτερική δομή του.



Εικόνα 3.3 :Ανάκλαση Ακτίνων-X [52]

Το περιθλασιόμετρο ακτίνων-Χ που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία είναι τύπου D8 Advance της Bruker Axs του εργαστηρίου Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων, του Πανεπιστημίου Πατρών. Το όργανο αυτό αποτελείται από τα παρακάτω βασικά τμήματα:

- Τη λυχνία των ακτίνων-Χ
- Την μονάδα παραγωγής υψηλής τάσεως
- Τον απαριθμητή ακτίνων-Χ
- Το γωνιόμετρο
- Την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων
- Την μονάδα του υπολογιστή



Εικόνα 3.4 : Εσωτερικό περιθλασιόμετρο ακτίνων-Χ τύπου D8 Advance της Bruker Axs του εργαστηρίου Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων, του Πανεπιστημίου Πατρών.

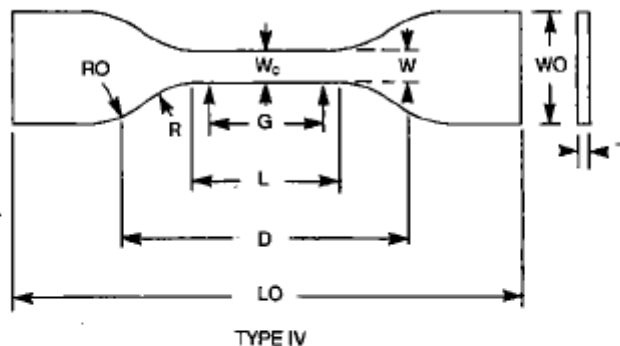
Οι παράμετροι για τις μετρήσεις XRD ορίστηκαν με ανιχνευτή θέσης PSD=0.7665836, γωνίες με εύρος από 0.5-30° και βήμα Inc=0.03.

3.3.2 Μηχανικές δοκιμές

Για τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων όλες οι ομάδες υλικών που δημιουργήθηκαν, υποβλήθηκαν σε δοκιμή εφελκυσμού. Τα υλικά αφού πιάστηκαν στην θερμομηχανική πρέσα και δημιουργήθηκαν φιλμ, κόπηκαν στη συνέχεια σε μορφή dog bone όπως στο σχήμα της Εικόνας και στις διαστάσεις του Πίνακα . Η δοκιμή σε εφελκυσμό των δειγμάτων έγινε σύμφωνα με το ASTM D638 [54].

Στην δοκιμή σε εφελκυσμό το κατάλληλο δοκίμιο σε μορφή dog bone, όπως αναφέρθηκε, πακτώνεται στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού και στη συνέχεια φορτίζεται με μονοαξονικό προοδευτικά αυξανόμενο φορτίο, μέχρι να επέλθει η τελική του θραύση. Έπειτα από αυτό και με βάση την ανάλυση των αποτελεσμάτων και των διαγραμμάτων τάσης – παραμόρφωσης, υπολογίζεται το μέτρο ελαστικότητας E των υλικών, το όριο διαρροής σ_y , η μέγιστη τάση σ_{TS} και η επί τοις εκατό παραμόρφωση στη θραύση ϵ , οι οποίες αποτελούν και τις πιο σημαντικές ιδιότητες για τον χαρακτηρισμό των υλικών.

Here is the spec from the ASTM D638 Type IV:



- W- Width of narrow section = 6mm
- L- Length of the narrow section = 33mm
- WO- Width overall, minimum = 19mm
- LO- Length overall, minimum = 115mm
- G- Gage length = 25mm
- D- Distance between grips = 65mm
- R- Radius of fillet = 14mm
- RO- Outer radius = 25mm
- T = 4mm

Εικόνα 3.5 : Πρότυπες διαστάσεις dog bone τύπου IV με βάση το ASTM D638

Για την πραγματοποίηση της δοκιμής σε εφελκυσμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το εφελκυσιόμετρο Shimadzu Autograph AG-Xplus Series όπως φαίνεται στην Εικόνα, του εργαστηρίου Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων, του Πανεπιστημίου Πατρών.

Προηγήθηκε η ακριβής μέτρηση του πάχους και του πλάτους των δοκιμίων, με τον υπολογισμό του μέσου όρου τους σε τρία διαφορετικά σημεία του λαιμού και χρησιμοποιήθηκε ταχύτητα κεφαλής 20 mm/min. Τέλος ο υπολογισμός της παραμόρφωσης βασίστηκε στη μετατόπιση της μηχανής και όχι με τη χρήση μηχανοσυστήματος. Για το κάθε υλικό πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον τρεις μετρήσεις έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η επαναληψιμότητα και η ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων.



Εικόνα 3.6 : Εφελκυσιόμετρο Shimadzu Autograph AG-Xplus Series, του εργαστηρίου Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων, του Πανεπιστημίου Πατρών.

3.3.3 Διαπερατότητα σε υγρασία

Ως διαπερατότητα σε νερό (Water Vapor Transmission - W.V.T.) ορίζεται η σταθερή ροή ατμών νερού στη μονάδα του χρόνου, διαμέσου της καθορισμένου σχήματος επιφάνειας επίπεδου υλικού σταθερού πάχους, υπό καθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας [42].

Η χαμηλή διαπερατότητα σε υγρασία, άζωτο, οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα, καθώς και σε άλλα αέρια, είναι μία από τις επιθυμητές ιδιότητες των πολυμερών, κυρίως αυτών που χρησιμοποιούνται ως υλικά συσκευασίας, όπως το πολυστυρένιο και το πολυαιθυλένιο.

Η μέτρηση της διαπερατότητας σε νερό των φιλμ του καθαρού PS, PScMA και των αντίστοιχων νανοσύνθετων υλικών που δημιουργήθηκαν, έγινε σύμφωνα με το ASTM E96/E 96M-05.

Πιο συγκεκριμένα φιλμ μικρής διαμέτρου 3 εκατοστών και πάχους 1 χιλιοστού δημιουργήθηκαν στην θερμομηχανική πρέσα και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στο στρογγυλό άνοιγμα δοχείων από Plexiglas, όπου στο εσωτερικό τους είχε τοποθετηθεί προσροφητικό υλικό ξηρής silica-gel. Έπειτα τα δοχεία τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα στο κάτω μέρος του οποίου προστέθηκαν 200ml κορεσμένου διαλύματος $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, δημιουργώντας σχετική υγρασία 50% και το όλο τοποθετήθηκε σε θερμοστατούμενο κλίβανο στους 38°C

Η επί τοις εκατό αύξηση του βάρους μετρήθηκε κάθε 2, 4, 6 και 8 ώρες. Για το κάθε υλικό πραγματοποιήθηκαν τρεις μετρήσεις έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η επαναληψιμότητα και η ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων.



Εικόνα 3.7 : Δοχεία από Plexiglas, με προσροφητικό υλικό ξηρής silica-gel του εργαστηρίου Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων, του Πανεπιστημίου Πατρών.

Η W.V.T. των φιλμ υπολογίστηκε με βάση την σχέση: $WVT = (G/t)/A$ όπου:

G: η αύξηση βάρους των μπουκαλιών σε χρόνο t,

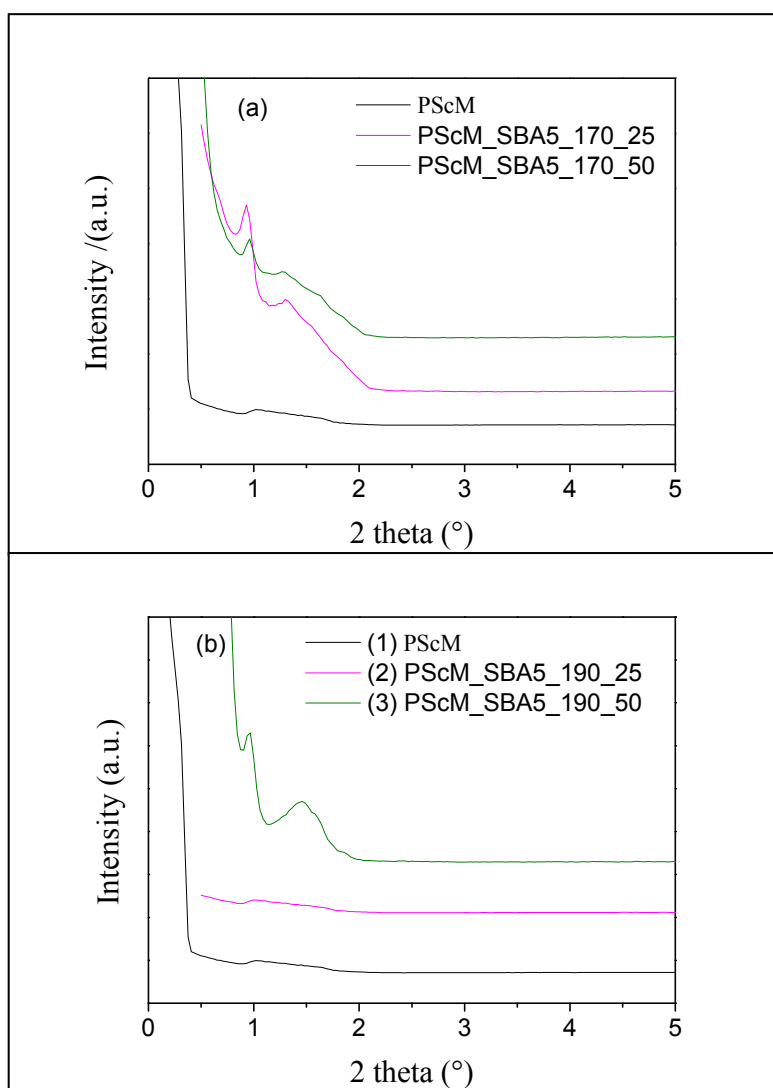
G/t: η κλίση της ευθείας στο διάγραμμα $G = f(t)$ και

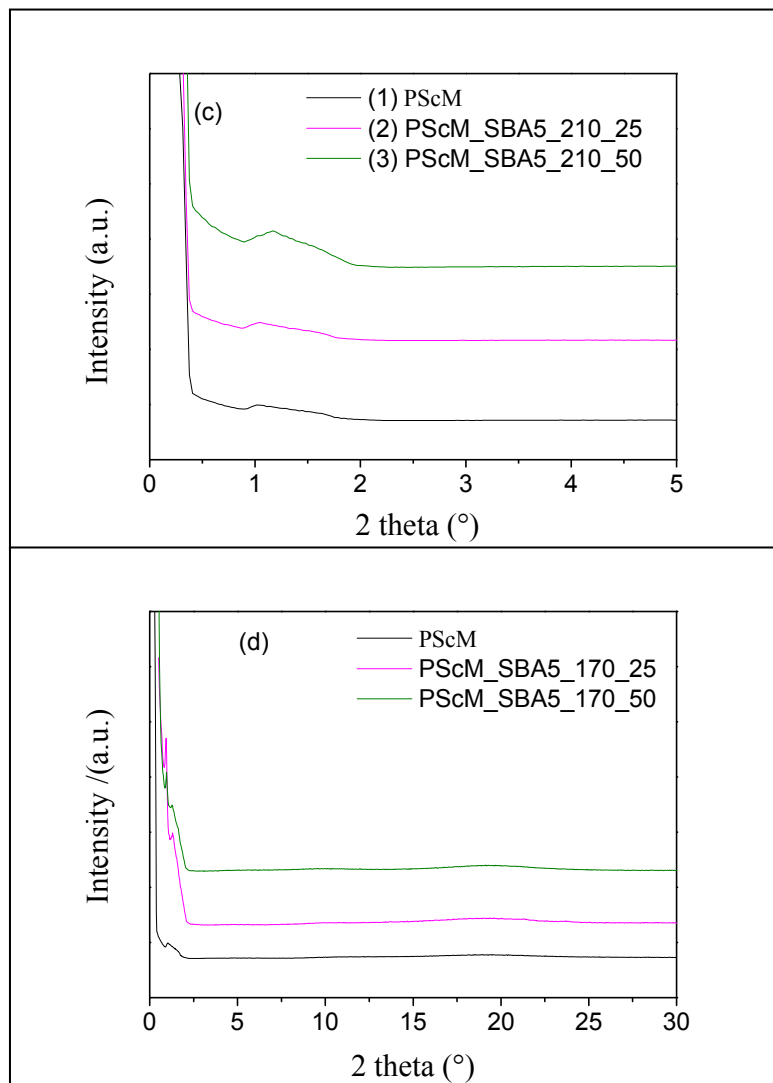
A: το εμβαδόν της επιφάνειας του φιλμ. ($A = \pi r^2 = 3,14 * (0,0125)^2$) [42],[53]

Κεφάλαιο 4 - Αποτελέσματα και ανάλυση

4.1 Εύρεση κατάλληλων συνθηκών δημιουργίας των υλικών

Όπως προαναφέρθηκε, σημαντικό ρόλο στις τελικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών παίζουν οι συνθήκες μορφοποίησης αυτών. Κατά τη μορφοποίηση με χρήση εξωθητή διπλού κοχλία οι πιο σημαντικές παράμετροι είναι η θερμοκρασία και η ταχύτητα περιστροφής του κοχλία. Βασικό κριτήριο για την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών μορφοποίησης αποτελεί η δομή των παραγόμενων σύνθετων υλικών και οι μηχανικές ιδιότητές τους. Η παραμετρική μελέτη που πραγματοποιήθηκε περιορίστηκε σε έναν τύπο πυριτίας (SBA-15) ενώ εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (170, 190 και 210 °C) και δύο διαφορετικές ταχύτητες περιστροφής (25 και 50 στροφές/λεπτό).





Σχήμα 4.1: Περιθλασιογράφημα ακτίνων-X υλικών PScMA-SBA 5% ως συνάρτηση της θερμοκρασίας μορφοποίησης: α) 170°C, β) 190°C, γ) 210°C και δ) 170°C σε μεγαλύτερο εύρος 2θ, για δύο ταχύτητες ανάμειξης (25 και 50 στροφές / λεπτό)

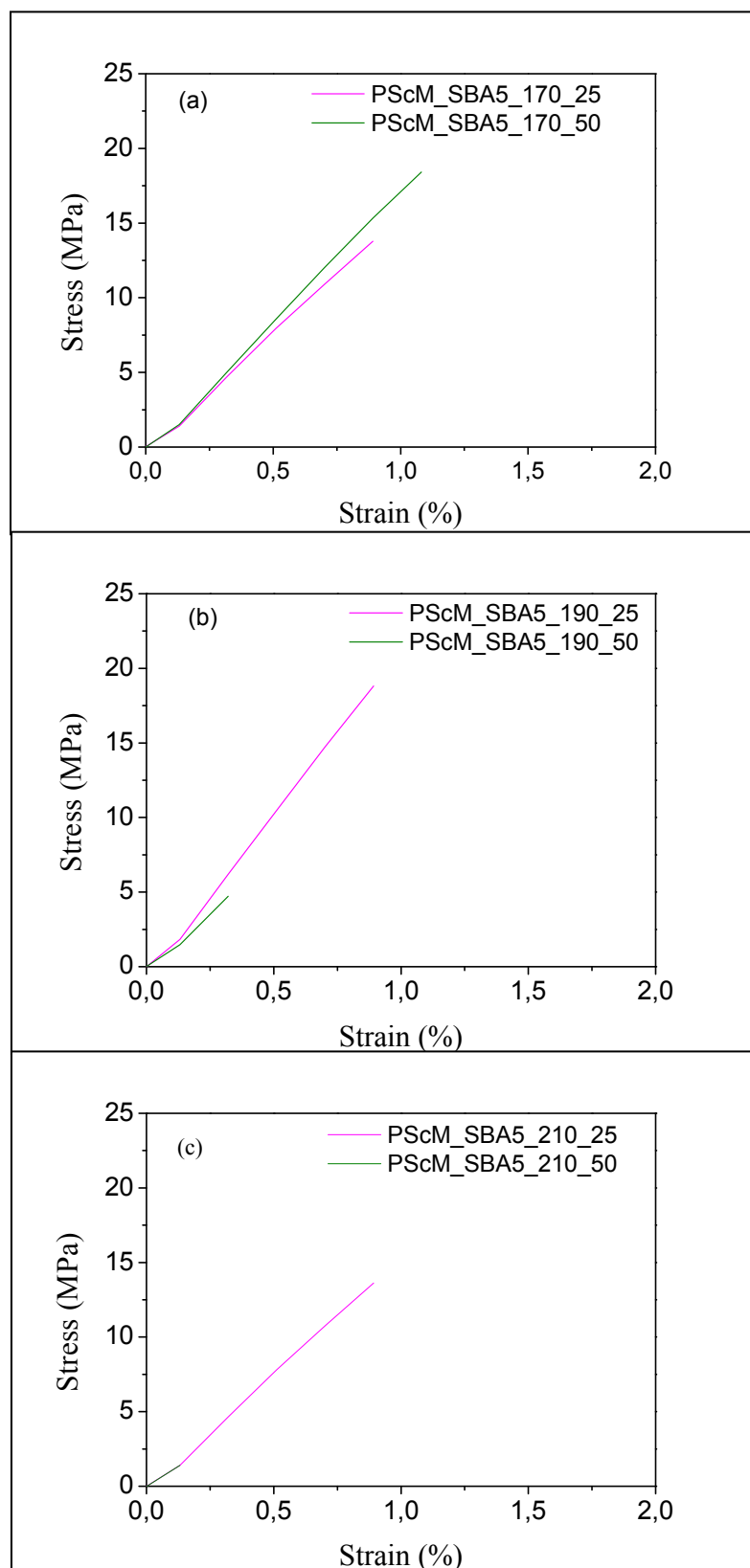
Στα διαγράμματα του σχήματος 4.1 απεικονίζονται τα φάσματα XRD για τα υλικά με μήτρα PS-co-Maleic Anhydride και ενίσχυση SBA15 σε ποσοστό 5% κ.β.. Στόχος της μελέτης είναι να διαπιστωθεί σε ποια θερμοκρασία τα υλικά έχουν καλύτερη αναμειξιμότητα η οποία αξιολογείται με βάση τις χαρακτηριστικές κορυφές της νανοενίσχυσης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το SBA15 εμφανίζει καλώς ορισμένες κορυφές XRD σε γωνίες 2θ στις 0.812°, 1.392° και 1.588°, οι οποίες αντιπροσωπεύουν τις χαρακτηριστικές (100), (110), και (200) ανάκλαση εξαγωνικών μεσοποροδών υλικών [55]. Το γράφημα επικεντρώνεται στην περιοχή 0 έως 5° όπου αναμένεται να εμφανιστεί και η ανάκλαση της πυριτίας (σχήμα 4.1.a – 4.1.c). Ενδεικτικά για μία θερμοκρασία μορφοποίησης παρουσιάζεται το αντίστοιχο γράφημα σε μεγαλύτερο εύρος μέτρησης (σχήμα 4.1.d) για να εξεταστεί ο βαθμός επίδρασης της προσθήκης

πυριτίας στη δομή του πολυστυρενίου. Σύμφωνα με το σχήμα 4.1a για θερμοκρασία μορφοποίησης 170°C τα νανοσύνθετα εμφανίζουν μία χαρακτηριστική κορυφή γύρω στις 0.9°, η οποία αντιπροσωπεύει την (100) ανάκλαση. Επίσης εμφανίζεται ένας ώμος στις καμπύλες γύρω στις 1.3° που αντιστοιχεί στην (110) ανάκλαση. Η ταχύτητα μορφοποίησης δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τις χαρακτηριστικές κορυφές XRD του SBA-15 στους 170°C. Η αύξηση της θερμοκρασίας μορφοποίησης σε 190°C (σχήμα 4.1b) οδηγεί σε πολύ ευρεία κορυφή όταν η ταχύτητα περιστροφής είναι 25 στροφές το λεπτό, ενώ εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του SBA-15 όταν η ταχύτητα περιστροφής αυξάνει στις 50 στροφές/λεπτό, με την δεύτερη κορυφή να αυξάνει σε εύρος και να μετατοπίζεται προς τις 1.5°. Τέλος σύμφωνα με το σχήμα 4.1.c, η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 210°C, μάλλον δεν λειτουργεί θετικά στην ενσωμάτωση της πυριτίας στο πολυστυρένιο, και στη διατήρηση της δομής της μετά την μορφοποίηση, γεγονός που καταδεικνύεται από την μη καλά ορισμένη ανάκλαση στο φάσμα. Αυτό αποτέλεσε μια πρώτη ένδειξη αποδόμησης του SBA-15 όσο η θερμοκρασία αυξάνεται και είναι σύμφωνο με την βιβλιογραφία που αναφέρει ότι η μείωση της έντασης της κορυφής XRD υποδεικνύει ότι η μεσοπορώδης δομή έχει απολέσει την οργάνωσή της [56], [57]. Παράλληλα κοιτώντας το φάσμα των νανοσύνθετων που μορφοποιήθηκαν στους 170°C στο εύρος 0 έως 30° δεν παρατηρείται κάποια επιπλέον κορυφή, γεγονός που παραπέμπει σε τελείως άμορφη δομή του πολυστυρενίου. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν τα φάσματα ακτίνων-X και στις λοιπές θερμοκρασίες μορφοποίησης (παράρτημα). Στο παρελθόν έχει παρατηρηθεί σε νανοσύνθετα πολυστυρενίου με πυριτία και νανοσωλήνες άνθρακα [56], [62] η ύπαρξη μίας ευρείας κορυφής στην περιοχή 2θ μεταξύ 15° και 22° η οποία συνδέεται με την άμορφη δομή του πολυστυρενίου και την επίδραση της νανοενίσχυσης σε αυτήν. Κάποια οργάνωση σε αυτή την περιοχή υποδηλώνει την αλληλεπίδραση της νανοδομής με την μήτρα. Η έλλειψη κορυφής στην προκειμένη περίπτωση παραπέμπει στην ατελή πρόσφυση μήτρας/πυριτίας, και στην μη-αποτελεσματική ενσωμάτωση της πυριτίας στο πολυστυρένιο.

Ένα επόμενο κριτήριο επιλογής της κατάλληλης θερμοκρασίας και ταχύτητας μορφοποίησης βασίζεται στην σύγκριση των μηχανικών ιδιοτήτων των παραχθέντων νανοσύνθετων υλικών. Για κάθε ένα από τα υλικά γίνεται επιλογή χαρακτηριστικής καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης (από τις διαφορετικές δοκιμές επιλέγεται η καμπύλη που εμφανίζει μέτρο ελαστικότητας, μέγιστη αντοχή και παραμόρφωση στην θραύση

κοντά στο μέσο όρο όλων των μετρήσεων), και οι καμπύλες αυτές παρουσιάζονται στα διαγράμματα του σχήματος 4.2. Επίσης ο μέσος όρος των χαρακτηριστικών μεγεθών που χαρακτηρίζουν την μηχανική συμπεριφορά παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1 (μέτρο ελαστικότητας E , αντοχή στον εφελκυσμό σ , και παραμόρφωση στη θραύση ϵ). Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται τα αντίστοιχα μεγέθη για το μητρικό υλικό (χωρίς την ενίσχυση SBA-15). Το πολυστυρένιο ανήκει στα σκληρά πολυμερή με υψηλό μέτρο ελαστικότητας και υψηλή ψαθυρότητα (σπάει σε μικρές παραμορφώσεις). Στα διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης που παρουσιάζονται στην συνέχεια οι καμπύλες των δειγμάτων αποκρίνονται ελαστικά ακολουθώντας το νόμο του Hooke. Από τις καμπύλες παρατηρείται ότι τα δοκίμια δεν εμφανίζουν διαρροή, με την θραύση να επέρχεται απολύτως ψαθυρά (μέγιστο της καμπύλης αντιστοιχεί στο σημείο θραύσης).

Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.1.a και επιβεβαιώνεται από τις τιμές του Πίνακα 4.1, η ταχύτητα περιστροφής δεν επηρεάζει σημαντικά την καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης των νανοσύνθετων που παρασκευάστηκαν στους 170°C . Καθώς αυξάνει η θερμοκρασία ανάμειξης (190°C) (σχήμα 4.1.b), η ταχύτητα περιστροφής παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες. Όπως προκύπτει από τη σύγκριση των καμπυλών γρήγορη περιστροφή του κοχλία (50 στροφές/λεπτό) οδηγεί σε πολύ χαμηλή αντοχή και παραμόρφωση στη θραύση των τροποποιημένων υλικών. Παρόμοιο συμπέρασμα προκύπτει και αν παρατηρήσει κανείς τις αντίστοιχες καμπύλες για θερμοκρασία μορφοποίησης (210°C) (σχήμα 4.1.c), όπου και πάλι για ταχύτητα περιστροφής κοχλία 50 στροφές/λεπτό τα παραγόμενα υλικά εμφανίζουν χαμηλές ιδιότητες.



Σχήμα 4.2: Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης υλικών PScMA-SBA 5% ως συνάρτηση της θερμοκρασίας μορφοποίησης: α) 170°C, β) 190°C και γ) 210°C για δύο ταχύτητες ανάμειξης (25 και 50 στροφές / λεπτό)

Από τις τιμές του Πίνακα 4.1 καταδεικνύεται ότι για θερμοκρασία μορφοποίησης έως και 190°C εμφανίζεται ενίσχυση του μέτρου ελαστικότητας ενώ υψηλότερη

θερμοκρασία οδηγεί σε μείωση αυτού. Ταυτόχρονα για όλες τις συνθήκες μορφοποίησης τα νανοσύνθετα υλικά εμφανίζουν μείωση στην αντοχή και αύξηση της ψαθυρότητας. Η αύξηση της ψαθυρότητας είναι συνυφασμένη με την αύξηση της δυσκαμψίας. Ταυτόχρονα σε πολλά νανοενισχυμένα υλικά παρατηρείται μείωση της αντοχής, η οποία συνδέεται με τις ατέλειες που εισέρχονται μέσα στη μάζα του πολυμερούς λόγω της συσσωμάτωσης της νανοενίσχυσης.

Πίνακας 4.1: Επίδραση των συνθηκών μορφοποίησης στις μηχανικές ιδιότητες (μέτρο ελαστικότητας, αντοχή στον εφελκυσμό σ , και παραμόρφωση στη θραύση ϵ) των νανοσύνθετων PScMA-SBA με 5 % κ.β. SBA-15

ΠΙΝΑΚΑΣ ΥΛΙΚΩΝ PScMA-SBA						
ΥΛΙΚΑ	Code	T (°C)	Στροφές	Young's Modulus (MPa)	σ (MPa)	ϵ (%)
PScMA Extruder	PScM_EX	190	25	1817.00	38.63	2.47
PScMA SBA_5%	PScM_SBA	170	25	1844.00	18.46	1.08
PScMA SBA_5%	PScM_SBA	170	50	1895.75	15.85	0.94
PScMA SBA_5%	PScM_SBA	190	25	2245.67	15.35	0.76
PScMA SBA_5%	PScM_SBA	190	50	1805.00	6.70	0.42
PScMA SBA_5%	PScM_SBA	210	25	1749.50	10.21	0.70
PScMA SBA_5%	PScM_SBA	210	50	1593.00	5.51	0.32

Αυτό που μπορεί να εικάσει κανείς είναι ότι όσο αυξάνει η θερμοκρασία μορφοποίησης τόσο μειώνεται και το ιξώδες του τήγματος του τροποποιημένου πολυστυρενίου, με αποτέλεσμα να μην μπορεί το τήγμα να ασκήσει διατμητικές δυνάμεις πάνω στα συσσωματώματα της πυριτίας και να τα αποσυσσωματώσει. Η μεγάλη ταχύτητα επίσης δεν επιτρέπει την ομοιογενή κατανομή των συσσωματωμάτων στη μάζα του πολυμερούς, με αποτέλεσμα η πυριτία να λειτουργεί ως ατέλεια και όχι ως ενισχυτικό μέσο.

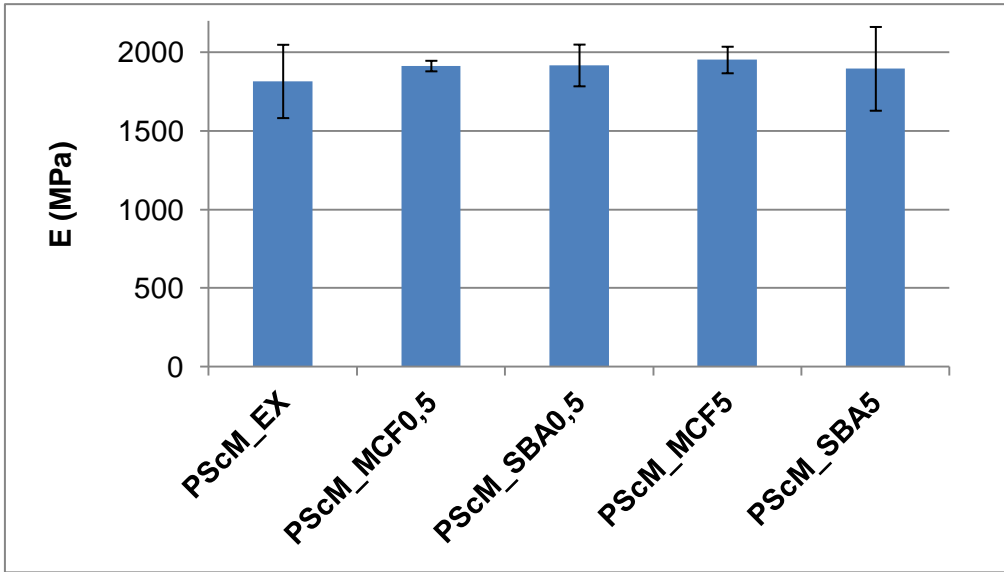
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μηχανικών ιδιοτήτων, συνθήκες που θα μπορούσαν να προκριθούν για το επόμενο στάδιο είναι: 170°C/25 στροφές/λεπτό, 170°C/50 στροφές/λεπτό και 190°C/25 στροφές/λεπτό. Η τελευταία συνθήκη απορρίπτεται γιατί παρόλο που οδηγεί στην μεγαλύτερη δυσκαμψία μειώνει σημαντικά την παραμόρφωση στη θραύση. Από τις προηγούμενες συνθήκες και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα XRD, οι συνθήκες μορφοποίησης που επιλέχθηκαν για την περαιτέρω μελέτη είναι:

θερμοκρασία μορφοποίησης 170°C και ταχύτητα περιστροφής κοχλία: 50 στροφές ανά λεπτό.

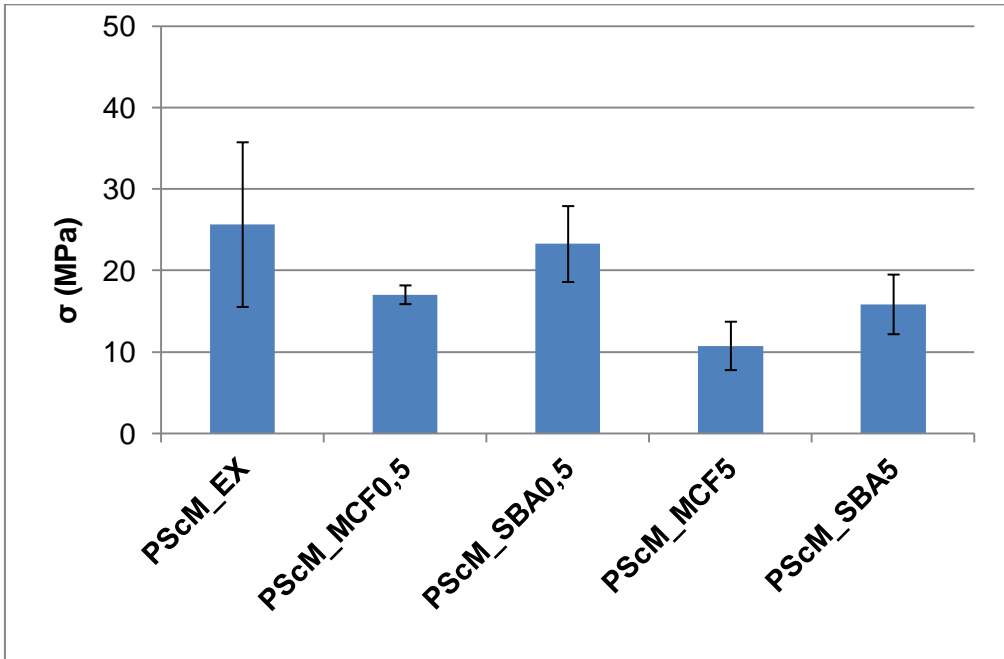
Σε κάθε περίπτωση το ποσοστό ενσωμάτωσης του SBA-15 (5 % κ.β.) είναι πολύ υψηλό, και χρησιμοποιήθηκε ως μέτρο εύρεσης βέλτιστων συνθηκών. Είναι αναμενόμενο σε μικρότερα ποσοστά ενίσχυσης να μπορεί να επιτευχθεί καλύτερη ανάμειξη και ομογενοποίηση.

4.2 Επίδραση του τύπου της ενίσχυσης

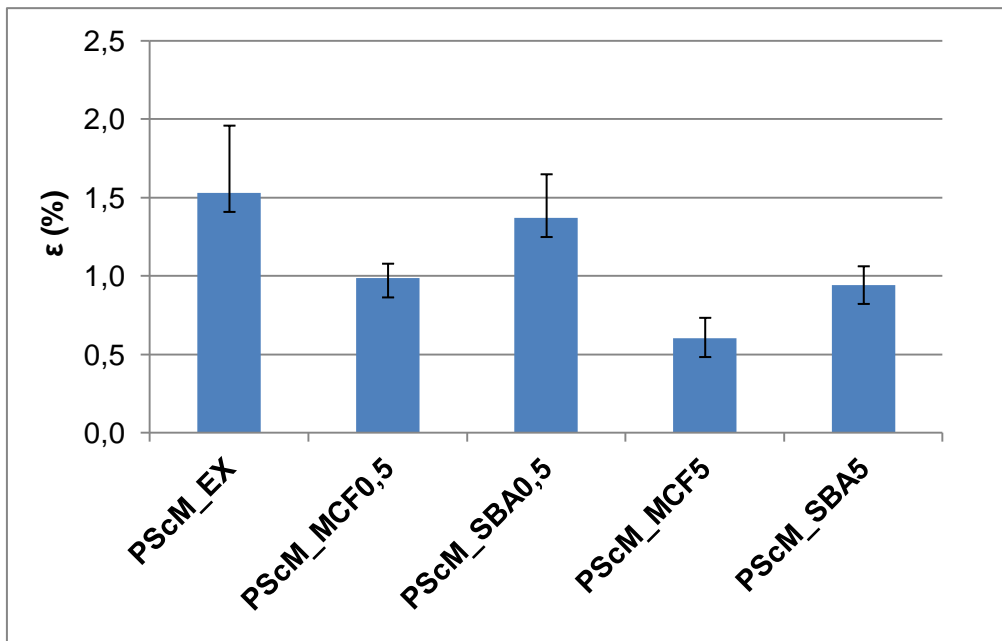
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως οι συνθήκες μορφοποίησης ελέγχθηκαν σε σύνθετα υλικά τροποποιημένης μήτρας (PScMA) ενισχυμένα με 5% κ.β. SBA-15. Μία ακόμη δομή που ελέγχεται στην παρούσα ενότητα είναι το MCF, μια μεσοπορώδης πυριτία αρκετά διαδεδομένη σε διάφορες εφαρμογές. Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος της εργασίας, το SBA έχει μέγεθος πόρου 4.6-30 nm ενώ το MCF διαθέτει μεγαλύτερα μεσοπόρια (περίπου 50 nm). Λόγω των ομοιόμορφων σφαιρικών κυττάρων με διεσταλμένους πόρους και της στενής κατανομής μεγέθους, το MCF αναμένεται να έχει βελτιωμένες ιδιότητες ενσωμάτωσης στην μήτρα πολυστυρενίου σε σχέση με το SBA-15. Στην ενότητα αυτή έγινε επιλογή δύο ακραίων ποσοστών 0.5% και 5% SBA-15 και MCF προκειμένου να γίνει σύγκριση της δυνατότητας ενσωμάτωσης δύο διαφορετικών τύπων μεσοπορώδους πυριτίας στην τροποποιημένη μήτρα. Το σχήμα 4.3 παρέχει μία ευθεία σύγκριση των υλικών που παρήχθησαν ως προς το μέτρο ελαστικότητας, την αντοχή στον εφελκυσμό και την παραμόρφωση στη θραύση, ενώ οι αντίστοιχες τιμές των ραβδογραμμάτων παρουσιάζονται και στον Πίνακα 4.2. Στον Πίνακα 4.2 συμπεριλαμβάνονται οι μηχανικές ιδιότητες του τροποποιημένου πολυστυρενίου (PScMA). Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι αντίθετα με τον Πίνακα 4.1, όπου το PScMA είχε μορφοποιηθεί στους 190°C και 25 στροφές/λεπτό, στην παρούσα μελέτη μορφοποιήθηκε στις ίδιες συνθήκες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των νανοσύνθετων υλικών (170°C και 50 στροφές/λεπτό).



a)



b)



c)

Σχήμα 4.3: Επίδραση του τύπου πυριτίας (SBA-15/MCF – ποσοστά 0.5 και 5 % κ.β.) στις μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών με μήτρα PScO₂MA: a) Μέτρο Ελαστικότητας, E, b) αντοχή στον εφελκυσμό, σ και c) παραμόρφωση στη θραύση, ε

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3a και στον Πίνακα 4.2, το μέτρο ελαστικότητας εμφανίζει αυξητικές τάσεις μετά την προσθήκη πυριτίας. Η δομή MCF δείχνει να ενσωματώνεται καλύτερα στην τροποποιημένη μήτρα πολυστυρενίου, αφού παρατηρούμε αύξηση στο μέτρο ελαστικότητας και για ποσοστό 0.5 και για ποσοστό 5% κ.β. Επιπλέον η τυπική απόκλιση των δειγμάτων που περιέχουν MCF ως δομή είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτήν των δομών SBA-15, γεγονός που συνηγορεί στην καλύτερη ανάμειξη και διασπορά που οδηγεί σε μεγαλύτερη ομοιομορφία σε όλη τη μάζα του πολυμερικού νανοσύνθετου και έτσι μικρότερη διακύμανση στις ιδιότητες. Η ομοιομορφία στις τιμές παρατηρείται και στα αποτελέσματα της αντοχής και παραμόρφωσης στην θραύση των νανοσύνθετων με MCF (Σχήμα 4.3b και 4.3c), οι οποίες παρόλα αυτά εμφανίζουν μικρότερες μέσες τιμές σε σχέση με το υλικό της μήτρας. Μια πιθανή εξήγηση των παραπάνω αποτελεσμάτων μπορεί να σχετίζεται με το μέγεθος των πόρων, όπου μεγαλύτερος πόρος μπορεί να οδηγεί σε υποβάθμιση της αντοχής και αστοχία γύρω από αυτόν. Χρησιμοποιώντας ως κριτήριο την συνολική απόκριση των νανοσύνθετων υλικών, προκύπτει ότι το υλικό με SBA-15 και ποσοστό ενίσχυσης 0.5% κ.β. είναι αυτό που εμφανίζει υψηλότερη δυσκαμψία και παρεμφερείς ιδιότητες αντοχής και παραμόρφωσης με τη μήτρα.

Πίνακας 4.2: Επίδραση του τύπου της μεσοπορώδους πυριτίας (SBA-15/MCF) στις μηχανικές ιδιότητες (μέτρο ελαστικότητας, αντοχή στον εφελκυσμό σ , και παραμόρφωση στη θραύση ϵ) των νανοσύνθετων PScMA για ποσοστά ενίσχυσης 0.5 και 5% κ.β.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΥΛΙΚΩΝ						
ΥΛΙΚΑ	Code	T (°C)	Στροφές	Young's Modulus (MPa)	σ (MPa)	ϵ (%)
PScMA Extruder	PScM_EX	170	50	1815.67	25.64	1.53
PScMA MCF_0,5%	PScM_MCF0.5	170	50	1913.50	17.03	0.99
PScMA SBA_0,5%	PScM_SBA0.5	170	50	1917.25	23.26	1.37
PScMA MCF_5%	PScM_MCF5	170	50	1952.00	10.75	0.61
PScMA SBA_5%	PScM_SBA5	170	50	1895.75	15.85	0.94

4.3 Επίδραση του ποσοστού ενίσχυσης και της αλληλεπίδρασης μήτρας – πυριτίας

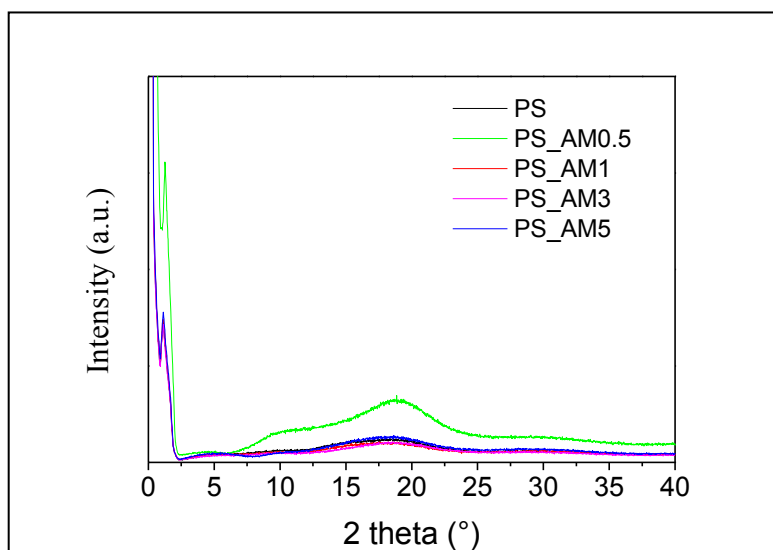
Στην προηγούμενη παράγραφο όπως αναφέρθηκε η προσθήκη MCF δεν επέφερε την αναμενόμενη ενίσχυση της αντοχής στη τροποποιημένη μήτρα πολυστυρενίου. Στην παρούσα παράγραφο πραγματοποιείται περαιτέρω διερεύνηση της αλληλεπίδρασης της MCF πυριτίας με την μήτρα πολυστυρενίου με στόχο την εύρεση βέλτιστου ποσοστού και τύπου τροποποίησης για αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων. Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 2, η τροποποίηση της μεσοπορώδους πυριτίας έγινε με (3-aminopropyl)-triethoxy silane και phenyl-triethoxy silane, που είχε ως αποτέλεσμα την τοποθέτηση αμινοπροπυλ- και φαινυλ-ομάδων στην επιφάνεια των σωματιδίων MCF. Η τροποποίηση σιλανίου είναι μία πολύ κοινή τροποποίηση που εφαρμόζεται κατά κόρον για την βελτίωση της πρόσφυσης μεταξύ πολικών και μη-πολικών ομάδων και απαντάται συχνά σε σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με ενίσχυση υάλου. Πρόσφατα έχει χρησιμοποιηθεί για την τροποποίηση νανοσωματιδίων πυριτίας [58], [59]. Παρομοίως ευρέως διαδεδομένη είναι και η τροποποίηση της μήτρας με μηλεινικό ανιδρύτη για βελτίωση της προαναφερόμενης πρόσφυσης με αντίστοιχες εργασίες σε μήτρα πολυστυρενίου και ενίσχυση με νανο-πυριτία [60], [61].

Για το σκοπό της μελέτης δημιουργήθηκαν δυο κατηγορίες υλικών: α) Μη τροποποιημένη μήτρα – Τροποποιημένη ενίσχυση όπου περιλαμβάνονται τα υλικά PS-MCF Amino και PS-MCF Phenyl και β) Τροποποιημένη μήτρα – Μη τροποποιημένη

ενίσχυση όπου αναλύεται το υλικό PSCoMa-MCF. Το ποσοστό ενίσχυσης και στις δύο ομάδες υλικών ήταν: 0.5, 1, 3 και 5% κ.β.. Για κάθε ομάδα υλικού παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ακτίνων-X καθώς και οι μηχανικές ιδιότητες σε διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης και συγκεντρωτικό πίνακα αποτελεσμάτων.

α) Μη τροποποιημένη μήτρα – Τροποποιημένη ενίσχυση

Στο σχήμα 4.4 απεικονίζονται τα φάσματα XRD για τα υλικά με μη-τροποποιημένη μήτρα πολυστυρενίου και ενίσχυση MCF με τροποποίηση Amino.

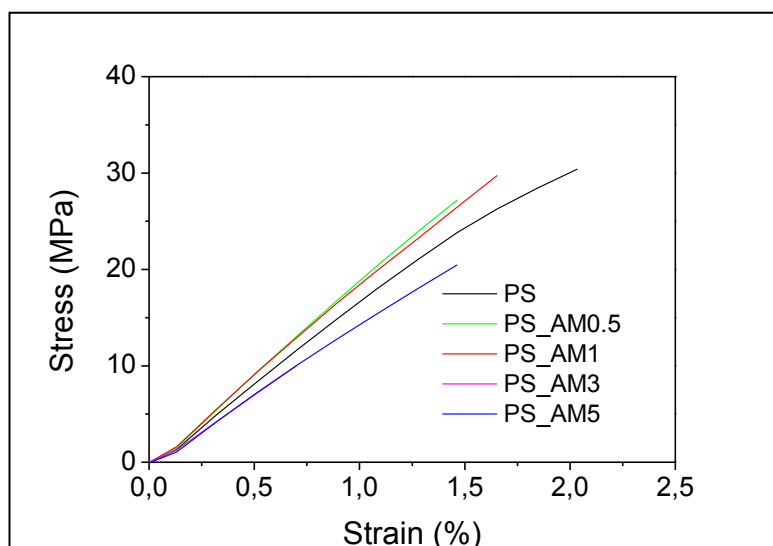


Σχήμα 4.4 : Περιθλασιογράφημα ακτίνων-X υλικών PS-MCF Amino με ποσοστό ενίσχυσης 0.5, 1, 3 και 5% κ.β.

Στο συνολικό φάσμα των αποτελεσμάτων XRD (Σχήμα 4.4) παρατηρούνται δύο κορυφές, μία απότομη στη θέση $2\theta \cong 1^\circ$ και μία ευρεία στην περιοχή 2θ μεταξύ 15° και 22° . Η ευρεία αυτή κορυφή, όπως προαναφέρθηκε, συνδέεται με την άμορφη δομή του πολυστυρενίου [56], [62] ενώ η κορυφή στη 1° όπως συζητήθηκε παραπάνω συνδέεται με την δομή της πυριτίας. Από την ένταση των κορυφών αυτών καταδεικνύεται ότι η προσθήκη MCF Amino σε ποσοστό 0.5% κ.β. οδήγησε στο πιο οργανωμένο νανοσύνθετο, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μικρό ποσοστό ενίσχυσης σε συνδυασμό με επιφανειακή τροποποίηση έχει θετική επίδραση στην δομή του νανοσύνθετου. Τα φάσματα που προκύπτουν για τα άλλα ποσοστά ενίσχυσης δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους.

Όπως παρατηρείται στο σχήμα 4.5 και στον Πίνακα 4.3 η προσθήκη MCF Amino στη μήτρα πολυστυρενίου σε ποσοστά 0.5% και 1% οδηγεί σε σημαντική αύξηση της δυσκαμψιάς, ενώ η αντοχή στον εφελκυσμό και η παραμόρφωση στην θραύση

εμφανίζουν μικρή υποβάθμιση σε σχέση με την μήτρα. Αντίθετα στα ποσοστά 3% και 5% παρατηρείται μείωση τόσο στο μέτρο ελαστικότητας, όσο και στη μέγιστη τάση και παραμόρφωση κατά τη θραύση. Τα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων συνάδουν με τα αποτελέσματα XRD και οδηγούν στο συμπέρασμα ότι βέλτιστη διασπορά επιτυγχάνεται για μικρά ποσοστά πυριτίας.



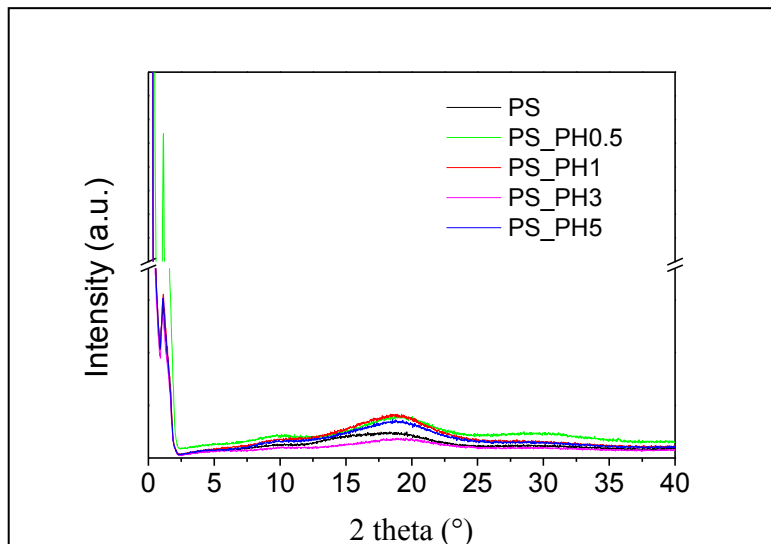
Σχήμα 4.5: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης υλικών PS-MCF Amino ως συνάρτηση του ποσοστού ενίσχυσης

Πίνακας 4.3: Επίδραση του ποσοστού ενίσχυσης στις μηχανικές ιδιότητες (μέτρο ελαστικότητας, αντοχή στον εφελκυσμό σ , και παραμόρφωση στη θραύση ϵ) των νανοσύνθετων PS-MCF Amino

ΠΙΝΑΚΑΣ ΥΛΙΚΩΝ PS-MCF Amino						
ΥΛΙΚΑ	Code	T (°C)	Στροφές	Young's Modulus(MPa)	σ (MPa)	ϵ (%)
PS Extruder	PS_EX	170	50	1832.67	31.15	1.97
PS MCF Amino_0.5%	PS_AM0.5	170	50	2031.33	21.96	1.21
PS MCF Amino_1%	PS_AM1	170	50	2024.83	24.11	1.31
PS MCF Amino_3%	PS_AM3	170	50	1624.00	16.00	1.09
PS MCF Amino_5%	PS_AM5	170	50	1745.00	17.75	1.14

Στο σχήμα 4.6 απεικονίζονται τα αποτελέσματα XRD για τα υλικά με μη-τροποποιημένη μήτρα πολυστυρενίου και ενίσχυση MCF με τροποποίηση Phenyl. Όπως και στην περίπτωση του MCF Amino έτσι και στο MCF Phenyl παρατηρούνται δύο κορυφές, μία απότομη στη θέση $2\theta \cong 1^\circ$ και μία ευρεία στην περιοχή 2θ μεταξύ 15° και 22° . Η κορυφή στη θέση $2\theta \cong 1^\circ$ εμφανίζεται πολύ πιο έντονα στα νανοσύνθετα MCF Phenyl με 0.5% ενίσχυση (σύγκριση ύψους κορυφής με την αντίστοιχη του

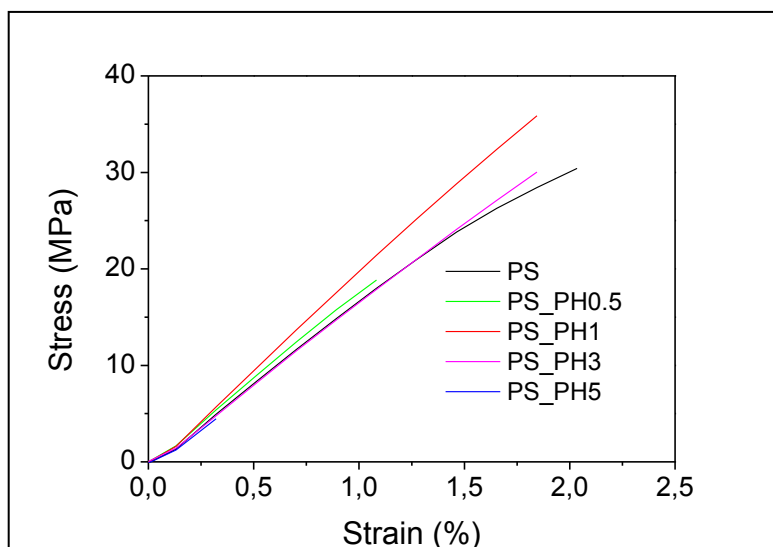
πολυστυρενίου στην περιοχή 15° και 22°). Σε αντίθεση με τα νανοσύνθετα PS MCF Amino τα νανοσύνθετα με MCF Phenyl παρουσιάζουν διαφορές στην ευρεία κορυφή στην περιοχή 2θ μεταξύ 15° και 22° ως συνάρτηση του ποσοστού νανοενίσχυσης. Για ποσοστά 0.5 και 1% η ευρεία κορυφή είναι πιο έντονη σε σχέση με την ανάκλαση του πολυστυρενίου χωρίς ενίσχυση αλλά και αυτού με ποσοστό 3% το οποίο εμφανίζεται λιγότερο οργανωμένο σε σχέση με τη μήτρα.



Σχήμα 4.6: Περιθλασιογράφημα ακτίνων-X υλικών PS-MCF Phenyl με ποσοστό ενίσχυσης 0.5, 1, 3 και 5% κ.β.

Τα αποτελέσματα αυτά καταδεικνύουν ότι ο τύπος της επιφανειακής τροποποίησης παίζει σημαντικό ρόλο στη δομή του νανοσύνθετου υλικού, με την τροποποίηση Phenyl να εμφανίζει μεγαλύτερη ικανότητα βελτίωσης της διασποράς και της αλληλεπίδρασης πολυστυρενίου/MCF σε σχέση με την τροποποίηση Amino.

Όπως παρατηρείται στο σχήμα 4.7 και στον Πίνακα 4.4 η προσθήκη MCF Phenyl σε ποσοστό 1% οδηγεί σε σημαντική αύξηση της δυσκαμψίας (16%), ενώ η αντοχή στον εφελκυσμό αυξάνει επίσης κατά 25% και η παραμόρφωση στην θραύση υπερτερεί σε σχέση με την μήτρα. Τα λοιπά ποσοστά ενίσχυσης δεν οδήγησαν σε συνολική βελτίωση της μηχανικής συμπεριφοράς των νανοσύνθετων υλικών. Έτσι το σύστημα PS MCF Phenyl 1% είναι το μόνο σύστημα από αυτά που εξετάστηκαν έως τώρα που ταυτόχρονα βελτιώνει όλες τις μηχανικές ιδιότητες σε σημαντικό βαθμό.



Σχήμα 4.7: Διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης υλικών PS-MCF Phenyl ως συνάρτηση του ποσοστού ενίσχυσης

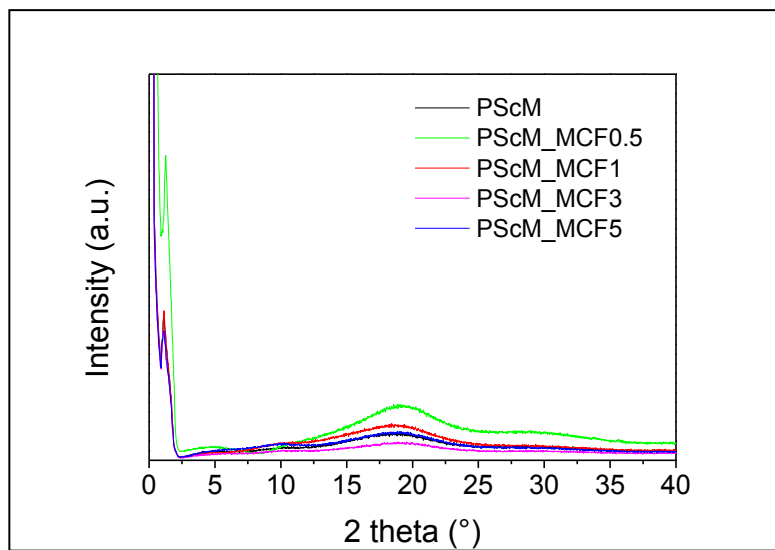
Πίνακας 4.4: Επίδραση του ποσοστού ενίσχυσης στις μηχανικές ιδιότητες (μέτρο ελαστικότητας, αντοχή στον εφελκυσμό σ , και παραμόρφωση στη θραύση ϵ) των νανοσύνθετων PS-MCF Phenyl

ΠΙΝΑΚΑΣ ΥΛΙΚΩΝ PS-MCF Phenyl						
ΥΛΙΚΑ	Code	T (°C)	Στροφές	Young's Modulus (MPa)	σ (MPa)	ϵ (%)
PS Extruder	PS_EX	170	50	1832.67	31.15	1.97
PS MCF Phenyl_0.5%	PS_PH0.5	170	50	1852.99	21.46	1.32
PS MCF Phenyl_1%	PS_PH1	170	50	2137.33	39.10	2.10
PS MCF Phenyl_3%	PS_PH3	170	50	1733.67	20.65	1.34
PS MCF Phenyl_5%	PS_PH5	170	50	1651.33	11.80	0.76

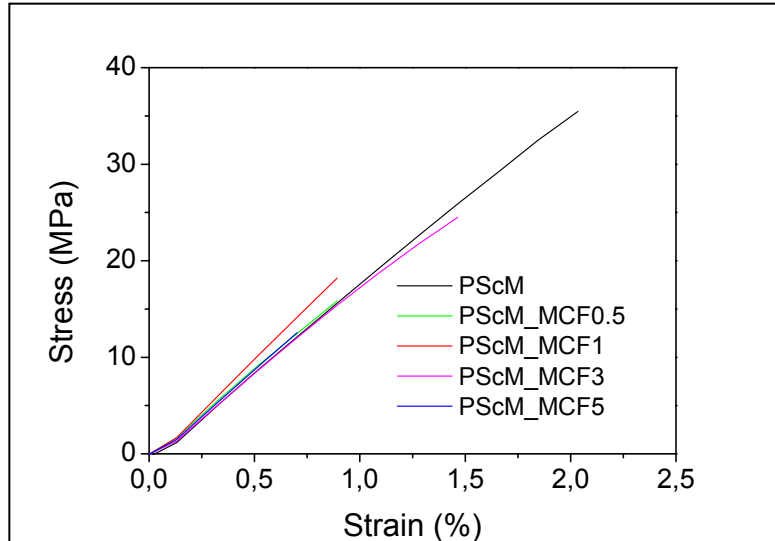
β) Τροποποιημένη μήτρα – Μη τροποποιημένη ενίσχυση

Στο σχήμα 4.8 παρουσιάζονται τα φάσματα XRD για το σύστημα PScoMA / MCF όπου φαίνεται η επίδραση του ποσοστού ενίσχυσης στις χαρακτηριστικές κορυφές XRD. Τα αποτελέσματα μοιάζουν πολύ με αυτά που εξήχθησαν και στην περίπτωση του PS / MCF Phenyl με μία απότομη κορυφή στη θέση $2\theta \cong 1^\circ$ και μία ευρεία στην περιοχή 2θ μεταξύ 15° και 22° . Και εδώ η κορυφή στη θέση $2\theta \cong 1^\circ$ εμφανίζεται πολύ πιο έντονα στα νανοσύνθετα με 0.5% ενίσχυση. Παρομοίως για ποσοστά 0.5 και 1% η ευρεία κορυφή είναι πιο έντονη σε σχέση με την ανάκλαση του πολυστυρενίου χωρίς ενίσχυση

αλλά και αυτού με ποσοστό 3% το οποίο εμφανίζεται λιγότερο οργανωμένο σε σχέση με τη μήτρα.



Σχήμα 4.8: Περιθλασιογράφημα ακτίνων-X υλικών PScMA-MCF με ποσοστό ενίσχυσης 0.5, 1, 3 και 5% κ.β.



Σχήμα 4.9: Διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης υλικών PScMA-MCF ως συνάρτηση του ποσοστού ενίσχυσης

Πίνακας 4.5: Επίδραση του ποσοστού ενίσχυσης στις μηχανικές ιδιότητες (μέτρο ελαστικότητας, αντοχή στον εφελκυσμό σ , και παραμόρφωση στη θραύση ϵ) των νανοσύνθετων PSc_oMA-MCF

ΠΙΝΑΚΑΣ ΥΛΙΚΩΝ PSc _o MA-MCF						
ΥΛΙΚΑ	Code	T(°C)	Στροφές	Young's Modulus(MPa)	σ (MPa)	ϵ (%)
PSc _o MA Extruder	PScM_EX	170	50	1815.67	25.64	1.53
PSc _o MA MCF_0.5%	PScM_MCF0.5	170	50	1913.50	17.03	0.99
PSc _o MA MCF_1%	PScM_MCF1	170	50	2070.00	17.77	1.02
PSc _o MA MCF_3%	PScM_MCF3	170	50	1890.33	22.98	1.40
PSc _o MA MCF_5%	PScM_MCF5	170	50	1952.00	10.75	0.61

Σύμφωνα με το σχήμα 4.9 και τον Πίνακα 4.5 παρατηρούμε ότι και οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων τροποποιημένης μήτρας με μη τροποποιημένη ενίσχυση ακολουθούν τη συμπεριφορά των αντίστοιχων υλικών πολυστυρενίου με MCF Phenyl (μη τροποποιημένη μήτρα / τροποποιημένη ενίσχυση) που αναλύθηκαν παραπάνω. Δηλαδή σε μικρά ποσοστά διακρίνεται αύξηση του μέτρου ελαστικότητας ενώ μείωση της αντοχής και της παραμόρφωσης, ενώ στο ποσοστό 3% παρατηρείται μικρότερη αύξηση στο μέτρο ελαστικότητας αλλά η μέγιστη αντοχή στη θραύση καθώς και η επιμήκυνση εμφανίζουν τα καλύτερα αποτελέσματα συγκριτικά με την συγκεκριμένη κατηγορία παραχθέντων υλικών.

Για ευθεία σύγκριση της επίδρασης της τροποποίησης στις βασικές μηχανικές ιδιότητες επιλέγονται τρία ποσοστά ενίσχυσης (1%, 3%, 5%) και παρουσιάζονται οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας, αντοχής σε εφελκυσμό και παραμόρφωσης της θραύσης στους Πίνακες 4.6, 4.7 και 4.8. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι και για τα τρία ποσοστά ενίσχυσης παρουσιάζονται αποτελέσματα και του υλικού αναφοράς, το οποίο είναι πολυστυρένιο (μη-τροποποιημένο) ενισχυμένο με μεσοπορώδη πυριτία MCF (μη-τροποποιημένη). Αποτελέσματα για αυτό το υλικό δεν έχουν παρουσιαστεί μέχρι τώρα.

Για ποσοστό 1% παρατηρείται ότι τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες παρουσιάζει το υλικό PS-MCF Phenyl όπως είχε γίνει αντιληπτό και στην προηγούμενη ανάλυση. Το υλικό αυτό όχι μόνον υπερτερεί σε σχέση με όλα τα άλλα νανοσύνθετα της κατηγορίας του αλλά οδηγεί και σε σημαντική αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων της μήτρας πολυστυρενίου και γι' αυτό προκρίνεται για περαιτέρω μελέτη / χρήση. Ενδιαφέρον έχει επίσης η σύγκριση μεταξύ συστημάτων α) PS-MCF1 / PS-AM1 και β) PS-MCF1 / PScM-MC1. Από την πρώτη σύγκριση προκύπτει ότι η Amino τροποποίηση της MCF

πυριτίας βελτιώνει όλες τις μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών σε σχέση με τα αντίστοιχα που δεν περιέχουν ούτε τροποποιημένη μήτρα ούτε τροποποιημένη ενίσχυση. Εδώ μπορεί να εξαχθεί στο συμπέρασμα ότι η Amino τροποποίηση βελτιώνει την πρόσφυση μεταξύ πυριτίας και μήτρας – όχι όμως στον βαθμό που απαιτείται ώστε να υπάρξει συνολική αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων – κάτι που καταφέρνει η τροποποίηση Phenyl. Από τη δεύτερη σύγκριση προκύπτει ότι η τροποποίηση της μήτρας με μηλεϊνικό ανυδρίτη οδηγεί σε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας αλλά ταυτόχρονη υποβάθμιση της αντοχής και της παραμόρφωσης στην θραύση. Έτσι μπορεί να εικάσει κανείς ότι η τροποποίηση της μήτρας ενισχύει τον δεσμό μήτρας/πυριτίας αλλά εμποδίζει την αποσυσσωμάτωση των νανοσωματιδίων πυριτίας.

Πίνακας 4.6: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων μηχανικών δοκιμών για υλικά με βάση το πολυστυρένιο (μη-τροποποιημένο και τροποποιημένο) και ενίσχυση MCF πυριτίας (χωρίς και με τροποποίηση) για ποσοστό ενίσχυσης 1%

ΠΙΝΑΚΑΣ ΥΛΙΚΩΝ 1%						
ΥΛΙΚΑ	Code	T(°C)	Στροφές	Young's Modulus(MPa)	σ (MPa)	ε (%)
PS Extruder	PS_EX	170	50	1832.67	31.15	1.97
PScMA Extruder	PScM_EX	170	50	1815.67	25.64	1.53
PS MCF_1%	PS_MCF1	170	50	1906.25	21.33	1.23
PS MCF Amino_1%	PS_AM1	170	50	2024.83	24.11	1.31
PS MCF Phenyl_1%	PS_PH1	170	50	2137.33	39.10	2.10
PScMA MCF_1%	PScM_MC	170	50	2070.00	17.77	1.02

Στο ποσοστό 3%, όπως αναφέρθηκε, αρχίζουν να υποβιβάζονται οι ιδιότητες του υλικού κυρίως λόγω δυσκολίας αποσυσσωμάτωσης της πυριτίας κατά την ανάμιξη. Παρ' όλα αυτά είναι ένα ποσοστό που φαίνεται να λειτουργήσει θετικά στο υλικό τροποποιημένης μήτρας Polystyrene-co-maleic anhydride (PScMA) και μη τροποποιημένης ενίσχυσης MCF καθώς οδήγησε σε μικρή αύξηση του μέτρου ελαστικότητας ενώ διατηρήθηκαν σε καλά επίπεδα η μέγιστη αντοχή και η παραμόρφωση στη θραύση. Συγκρίνοντας και πάλι τα αντίστοιχα συστήματα α) PS-MC3 / PS-AM3 και β) PS-MCF3 / PScM-MC3 παρατηρείται ότι η Amino τροποποίηση έχει θετική συνεισφορά αφού βελτιώνει την αντοχή και την παραμόρφωση ενώ όπως φάνηκε και από την παραπάνω συζήτηση η τροποποίηση της μήτρας οδήγησε στο σύστημα με την καλύτερη απόδοση. Η τροποποίηση Phenyl για 3% ενίσχυση είναι

περισσότερο αποτελεσματική από την Amino αλλά λιγότερο από την τροποποίηση της μήτρας με μηλεϊνικό ανυδρίτη.

Πίνακας 4.7: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων μηχανικών δοκιμών για υλικά με βάση το πολυστυρένιο (μη-τροποποιημένο και τροποποιημένο) και ενίσχυση MCF πυριτίας (χωρίς και με τροποποίηση) για ποσοστό ενίσχυσης 3%

ΠΙΝΑΚΑΣ ΥΛΙΚΩΝ 3%						
ΥΛΙΚΑ	Code	T(°C)	Στροφές	Young's Modulus(MPa)	σ (MPa)	ε (%)
PS Extruder	PS_EX	170	50	1832.67	31.15	1.97
PScMA Extruder	PScM_EX	170	50	1815.67	25.64	1.53
PS MCF_3%	PS_MCF3	170	50	1649.00	11.47	1.02
PS MCF Amino_3%	PS_AM3	170	50	1624.00	16.00	1.09
PS MCF Phenyl_3%	PS_PH3	170	50	1733.67	20.65	1.34
PScMA MCF_3%	PScM_MC	170	50	1890.33	22.68	1.40

Στο ποσοστό 5% όλες οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών εμφανίζουν πτώση σε σχέση με τις αντίστοιχες του πολυστυρενίου. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το σύστημα PScMA-MCF το οποίο εμφανίζει αυξημένο μέτρο ελαστικότητας αλλά σημαντική μείωση στις άλλες ιδιότητες. Το σύστημα που εμφανίζει συνολικά την μικρότερη υποβάθμιση είναι αυτό με ενίσχυση MCF Amino. Όπως έχει ειπωθεί και παραπάνω το ποσοστό 5 % είναι πολύ δύσκολο να ενσωματωθεί ομοιογενώς στην πολυμερική μήτρα με τη μέθοδο της εξώθησης τήγματος.

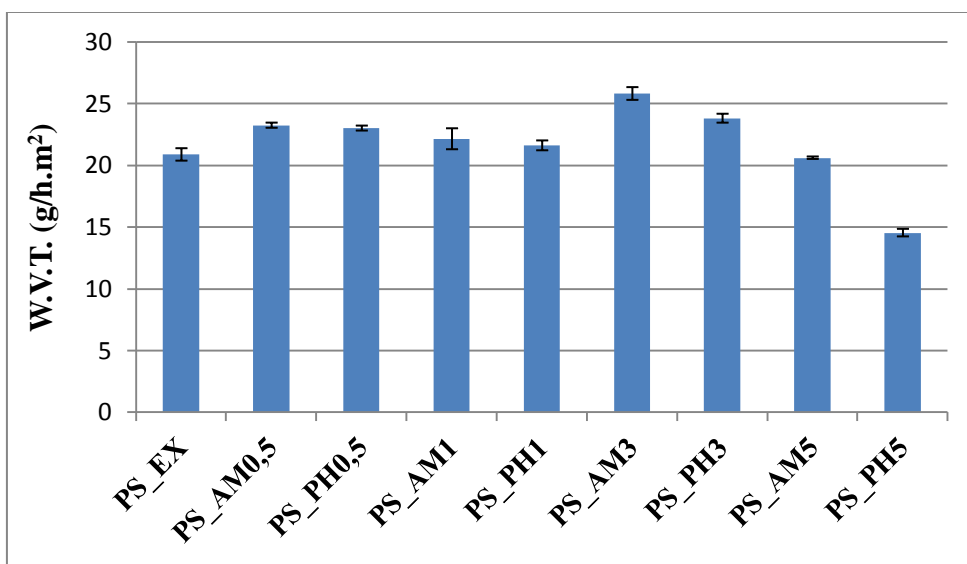
Πίνακας 4.8: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων μηχανικών δοκιμών για υλικά με βάση το πολυστυρένιο (μη-τροποποιημένο και τροποποιημένο) και ενίσχυση MCF πυριτίας (χωρίς και με τροποποίηση) για ποσοστό ενίσχυσης 5%

ΠΙΝΑΚΑΣ ΥΛΙΚΩΝ 5%						
ΥΛΙΚΑ	Code	T(°C)	Στροφές	Young's Modulus(MPa)	σ (MPa)	ε (%)
PS Extruder	PS_EX	170	50	1832.67	31.15	1.97
PScMA Extruder	PScM_EX	170	50	1815.67	25.64	1.53
PS MCF_5%	PS_MCF5	170	50	1737.67	10.36	0.64
PS MCF Amino_5%	PS_AM5	170	50	1745.00	17.75	1.14
PS MCF Phenyl_5%	PS_PH5	170	50	1651.33	11.80	0.76
PScMA MCF_5%	PScM_MC	170	50	1952.00	10.75	0.61

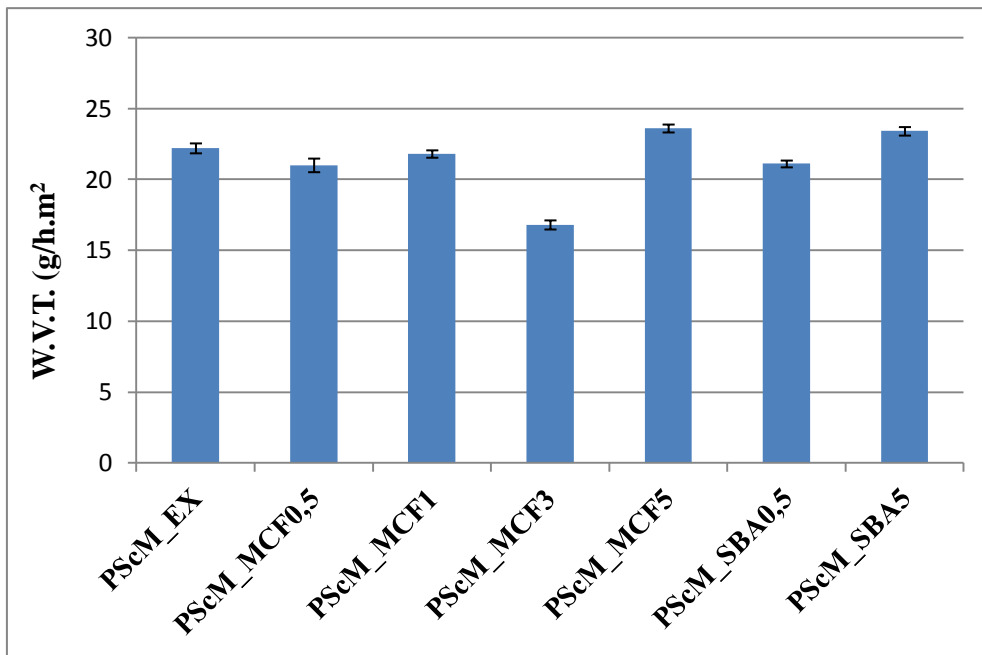
Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν που δεν μπορούν να συγκριθούν ευθέως με αυτά της βιβλιογραφίας λόγω λίγων δεδομένων πάνω σε παρόμοια συστήματα και διαφορών στα υλικά και τον τρόπο σύνθεσης που ακολουθείται. Παρόλα αυτά συμφωνούν ως προς το γενικό συμπέρασμα ότι βέλτιστη ενίσχυση παρουσιάζεται σε μικρά ποσοστά γύρω στο 1 % κ.β. [63] ενώ υπερέχουν σε σχέση με αντίστοιχα συστήματα πολυστυρενίου/μεσοδομημένης πυριτίας [64], [65].

4.4 Μελέτη διαπερατότητας των υλικών σε υγρασία

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαπερατότητας σε υγρασία των υλικών που παρασκευάστηκαν. Για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων διατηρήθηκε και εδώ ο διαχωρισμός σε υλικά με μη-τροποποιημένη μήτρα (PS) και τροποποιημένη ενίσχυση διοξειδίου του πυριτίου όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.10, και τροποποιημένη μήτρα (PScoMA) με μη-τροποποιημένη ενίσχυση όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.11. Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα διαπερατότητας σε υγρασία των υλικών, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.9.



Σχήμα 4.10 : Ραβδόγραμμα αποτελεσμάτων διαπερατότητας σε υγρασία (W.V.T.) για τα υλικά με μη-τροποποιημένη μήτρα PS



Σχήμα 4.11 : Ραβδόγραμμα αποτελεσμάτων διαπερατότητας σε υγρασία (W.V.T.) για τα υλικά με τροποποιημένη μήτρα PScMA.

Πίνακας 4.9 : Αποτελέσματα διαπερατότητας των υλικών σε υγρασία

ΠΙΝΑΚΑΣ ΥΛΙΚΩΝ				
ΥΛΙΚΑ	Code	T	Στροφές	W.V.T. (g/h.m²)
PS Extruder	PS_EX	170	50	20.87
PS MCF Amino_0.5%	PS_AM0.5	170	50	23.23
PS MCF phenyl_0.5%	PS_PH0.5	170	50	23.00
PS MCF Amino_1%	PS_AM1	170	50	22.13
PS MCF Phenyl_1%	PS_PH1	170	50	21.60
PS MCF Amino_3%	PS_AM3	170	50	25.80
PS MCF Phenyl_3%	PS_PH3	170	50	23.80
PS MCF Amino_5%	PS_AM5	170	50	20.60
PS MCF Phenyl_5%	PS_PH5	170	50	14.53
PScMA Extruder	PScM_EX	170	50	22.20
PScMA MCF_0.5%	PScM_MCF0.5	170	50	21.00
PScMA MCF_1%	PScM_MCF1	170	50	21.80
PScMA MCF_3%	PScM_MCF3	170	50	16.80
PScMA MCF_5%	PScM_MCF5	170	50	23.60
PScMA SBA_0.5%	PScM_SBA0.5	170	50	21.10
PScMA SBA_5%	PScM_SBA5	170	50	23.40

Στην πρώτη κατηγορία υλικών με μη τροποποιημένη μήτρα πολυστυρενίου όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.10, παρατηρείται μείωση της διαπερατότητας σε υγρασία στα μεγάλα ποσοστά προσθήκης (5%) τροποποιημένης πυριτίας με πιο αξιοσημείωτο το σύστημα PS-MCF Phenyl και ακολουθεί το PS-MCF Amino. Το PS-MCF Phenyl με ποσοστό 1% αυξάνει ελάχιστα τη διαπερατότητα σε υγρασία ενώ την μεγαλύτερη τιμή παρουσιάζει το υλικό PS-MCF Amino με ποσοστό 3%. Παρατηρείται ότι στη διαπερατότητα σε υγρασία τα υλικά ακολουθούν αντίστροφη συμπεριφορά σε σχέση με τα αποτελέσματα σε μηχανικές ιδιότητες, μιας και εδώ φαίνεται να λειτουργούν θετικά τα ποσοστά 5% ενώ στα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων παρατηρήθηκε βελτίωση στα ποσοστά 0.5 και 1%. Ωστόσο συμφωνούν στο ίδιο υλικό, καθώς και στη διαπερατότητα σε υγρασία το PS-MCF Phenyl φέρει καλύτερα αποτελέσματα και προτείνεται για περαιτέρω έρευνα.

Στην δεύτερη κατηγορία υλικών με τροποποιημένη μήτρα PScMA όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.11, παρατηρείται μείωση της διαπερατότητας σε υγρασία σχεδόν σε όλα τα υλικά. Εξαιρέση αποτελούν τα συστήματα PScMA-MCF_5% και PScMA-SBA_5% όπου παρατηρήθηκε σχετική αύξηση της διαπερατότητας. Σημαντικότερη μείωση εμφανίζει το υλικό PScMA-MCF_3% που πλησιάζει σε τιμή το υλικό PS-MCF Phenyl_5%. Στην συγκεκριμένη ομάδα υλικών ακόμα και τα μικρά ποσοστά 0.5 και 1% παρουσιάζουν μείωση της διαπερατότητας κάτι που δεν παρατηρήθηκε στην κατηγορία με τα υλικά μη τροποποιημένης μήτρας. Ο λόγος που ενδεχομένως συμβαίνει αυτό μπορεί να οφείλεται στην υδρόφιλη φύση της τροποποιημένης μήτρας και στο ότι η ενισχυτική φάση πυριτίας δεν έχει υποστεί τροποποίηση και έχει διατηρήσει σε μεγάλο βαθμό τις προσροφητικές ιδιότητες σε υγρασία.

Περισσότερα αποτελέσματα και διαγράμματα που προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων παρατίθενται στο Παράρτημα.

Κεφάλαιο 5 – Συμπεράσματα – Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Σύμφωνα με όσα αναλύθηκαν παραπάνω και σε ότι αφορά την δομή των υλικών παρατηρήθηκε ότι για για θερμοκρασία μορφοποίησης 170°C και 50 στροφές/ λεπτό τα νανοσύνθετα εμφανίζουν μία χαρακτηριστική κορυφή γύρω στις 0.9°, η οποία αντιπροσωπεύει την (100) ανάκλαση. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 190°C εμφανίζονται επίσης χαρακτηριστικές κορυφές του SBA-15 ενώ με την περαιτέρω αύξηση στους 210°C, δεν υπήρξε μια καλά ορισμένη ανάκλαση στο φάσμα. Αυτό αποτέλεσε μια πρώτη ένδειξη αποδόμησης του SBA-15 όσο η θερμοκρασία αυξάνεται. Έχοντας επιλέξει συνθήκες μορφοποίησης 170°C και 50 στροφές/λεπτό στα υλικά που δημιουργήθηκαν παρατηρήθηκε ως προς την ανάλυση της δομής ότι η προσθήκη MCF Amino σε ποσοστό 0.5% κ.β. οδήγησε στο πιο οργανωμένο νανοσύνθετο, αλλά η κορυφή στη θέση $2\theta \cong 1^\circ$ εμφανίζεται πολύ πιο έντονα στα νανοσύνθετα MCF Phenyl με 0.5% ενίσχυση. Για το σύστημα PScOMA / MCF τα αποτελέσματα μοιάζουν πολύ με αυτά που εξήχθησαν και στην περίπτωση του PS / MCF Phenyl με μία απότομη κορυφή στη θέση $2\theta \cong 1^\circ$ και μία ευρεία στην περιοχή 2θ μεταξύ 15° και 22° και για τα ποσοστά 0,5 και 1%.

Σε ότι αφορά τις μηχανικές ιδιότητες σε όλα τα δοκίμια στα διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης οι καμπύλες ξεκινούν από το μηδέν και συνεχίζουν ευθύγραμμα χωρίς να φέρουν τάση στο σημείο διαρροής και το μέγιστο της καμπύλης να αντιστοιχεί στο σημείο θραύσης. Παρατηρήθηκε ότι η ταχύτητα περιστροφής δεν επηρεάζει σημαντικά την καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης των νανοσύνθετων που παρασκευάστηκαν στους 170°C, ενώ αυξημένη ταχύτητα σε συνδυασμό με την αυξημένη θερμοκρασία (190°C και 210°C) οδηγούν σε χαμηλή αντοχή και χαμηλή παραμόρφωση στη θραύση. Η προσθήκη MCF Amino στη μήτρα πολυστυρενίου σε ποσοστά 0.5% και 1% οδηγεί σε σημαντική αύξηση της δυσκαμψίας, ενώ η αντοχή στον εφελκυσμό και η παραμόρφωση στην θραύση εμφανίζουν μικρή υποβάθμιση σε σχέση με την μήτρα. Αντίθετα στα ποσοστά 3% και 5% παρατηρείται μείωση τόσο στο μέτρο ελαστικότητας, όσο και στη μέγιστη τάση και παραμόρφωση κατά τη θραύση. Η προσθήκη MCF Phenyl σε ποσοστό 1% οδηγεί σε σημαντική αύξηση της δυσκαμψίας (16%), ενώ η αντοχή στον εφελκυσμό αυξάνει επίσης κατά 25% και η παραμόρφωση στην θραύση υπερτερεί σε σχέση με την μήτρα. Οι μηχανικές ιδιότητες των

νανοσύνθετων τροποποιημένης μήτρας με μη τροποποιημένη ενίσχυση ακολουθούν τη συμπεριφορά των αντίστοιχων υλικών πολυστυρενίου με MCF Phenyl.

Συγκρίνοντας όλα τα υλικά που δημιουργήθηκαν από τις δυο κατηγορίες α) μη τροποποιημένη μήτρα – τροποποιημένη ενίσχυση και β) τροποποιημένη μήτρα – μη τροποποιημένη ενίσχυση βρέθηκε ότι καλύτερη απόδοση στις ιδιότητες έχει το υλικό PS - MCF Phenyl. Ενώ συγκρίνοντας τις δύο σκόρες πυριτίας MCF και SBA η δομή MCF έδειξε να ενσωματώνεται καλύτερα στην τροποποιημένη μήτρα πολυστυρενίου.

Όσον αφορά την μελέτη της διαπερατότητας των υλικών σε υγρασία παρατηρήθηκαν σημαντικές ιδιότητες στα υλικά της κατηγορίας με τροποποιημένη μήτρα PScMA καθώς στα περισσότερα από αυτά μειώθηκε η διαπερατότητα με πιο αξιοσημείωτο το υλικό PScMA-MCF_3%. Την πιο σημαντική μείωση ωστόσο έδειξε το υλικό PS-MCF Phenyl και σε ποσοστό 5% κ.β. όπου είναι και το υλικό που στο σύνολό του εμφάνισε τις καλύτερες ιδιότητες.

Εν κατακλείδι τα ποσοστά 0,5% και 1% αποδείχθηκαν καλύτερη επιλογή έναντι των μεγαλύτερων ποσοστών 3% και 5% καθώς επέφεραν καλύτερα αποτελέσματα μιας και μικρές περιεκτικότητες προσθήκης δεν προκαλούν μεγάλες μεταβολές στις ιδιότητες του υλικού, ενώ μεγαλύτερες προσθήκες αυξάνουν την συσσωμάτωση και τις μηχανικές αστοχίες.

Η έρευνα που πραγματοποιήθηκε για τις ανάγκες της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής (υλικά, σύνθεση, ανάλυση), αποτελεί θέμα που μελετήθηκε για πρώτη φορά. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι υπάρχουν πολλές δυνατότητες εξέλιξης και επέκτασης της έρευνας πάνω στο θέμα των ιδιοτήτων των υλικών με αξιοποίηση των αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια. Στις προτάσεις για μελλοντική έρευνα περιλαμβάνεται η ανάλυση των δειγμάτων με: φασματοσκοπία υπέρυθρου (FT-IR), έτσι ώστε να ληφθούν αποτελέσματα σχετικά με την ταυτότητα των χημικών ειδών που υπάρχουν στο δείγμα, θερμική ανάλυση (TGA), όπου θα παρατηρηθεί η αύξηση της θερμικής σταθερότητας και τέλος δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA) για την μέτρηση των δυναμικών μηχανικών ιδιοτήτων.

Βιβλιογραφία

- [1] Αχιλιάς, Δ. (2015). *Η επιστήμη των πολυμερών μέσα από λυμένες ασκήσεις*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσ/νίκης, Τμήμα Χημείας.
- [2] Callister D. William, Rethwisch G. David., *Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών*. Εκδόσεις Τζιόλα. 9^η έκδοση.
- [5] Καραβασίλη, Μ. (2013). *Νανοσύνθετα πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE) / νανοϊνών χαλκού (Cu-nanofibers) με βελτιωμένη σταθερότητα στην υπεριώδη ακτινοβολία*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Φυσικής.
- [3] Κυριακόπουλος, Δ. (2015). *Σχεδιασμός και ανάπτυξη εξωθητή μικρών διαστάσεων για την παραγωγή ενισχυμένων θερμοπλαστικών ως πρώτη ύλη 3d printing και σύνθετων υλικών*. Πάτρα, Α.Τ.Ε.Ι Δυτικής Ελλάδας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών.
- [4] Παπανικολάου, Γ. Μουζάκης, Δ. (2007). *Σύνθετα υλικά*. Εκδόσεις Κλειδάριθμος.
- [6] *Πολυστυρένιο*. Ανακτήθηκε από: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polystyrene>
- [7] Παναγιώτου, Κ. (2006) *Επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών*. Θεσσαλονίκη. 3^η έκδοση.
- [8] *Πολυμερές*. Ανακτήθηκε από: <https://el.wikipedia.org/wiki/Πολυμερές>
- [9] Μαθιουδάκης, Ι. (2006). *Θερμομηχανική Συμπεριφορά Πολυμερικών Νανοσύνθετων Υλικών*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών.
- [10] Κωνσταντινίδης, Β. (2013) *Αντοχή μονοϊνών και πολυμερών υλικών*. Καβάλα, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Καβάλας. Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών Τμήμα Μηχανολογίας. Τομέας Υποδομής.
- [11] Jenkins, A. D., Kratochvíl, P., Stepto, R. F. T., Suter, U. W. (1996). *Glossary of Basic Terms in Polymer Science*. (IUPAC Recommendations 1996).
- [12] *Συμπολυμερές*: Ανακτήθηκε από: <https://el.wikipedia.org/wiki/Συμπολυμερές>
- [13] *Σύνθετα υλικά (Composites)* – Σημειώσεις διαδικτυακά: http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1_Sintheta_ilika.pdf
- [14] Νιανιάς, Ν. (2012). *Σύνθεση και μελέτη νανοσύνθετων υλικών συνδιοτακτικού πολυστυρενίου*. Θεσσαλονίκη : Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημείας.
- [15] Μαθιουδάκης, Ι. (2016). *Ατομιστική και αδρανοποιημένη προσομοίωση Νανοδομημένων πολυμερικών υλικών: Νανοσύνθετα ατακτικού πολυστυρενίου – Άμορφης πυριτίας*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών.

- [16] Παύλου, Χρ. (2013). *Παρασκευή Νανοσύνθετων Υλικών που Βασίζονται σε Βιο-αποικοδομήσιμα Πολυμερή με Εγκλείσματα Οργανικών Νανοσωματιδίων*. Πάτρα, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημείας.
- [17] Γιώτη, Ε. (2009). *Βιοδιασπώμενα πολυμερή. Εφαρμογές και θερμομηχανικές ιδιότητες*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών.
- [18] Γκουβιέρου, Ν. (2012). *Παρασκευή και χαρακτηρισμός νανοσύνθετων πολυπροπυλενίου / τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [19] Park, C.I., Park, O.O., Lim, J.G., Kim, H.J. (2001). “*The Fabrication of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties*”, Polymer.
- [20] Nevra Ercan, Ali Durmus and Ahmet Kasgoz. (2015). *Comparing of melt blending and solution mixing methods on the physical properties of thermoplastic polyurethane/organoclay nanocomposite films*. Journal of Thermoplastic Composite Materials.
- [21] *Ανάμειξη διαλύματος*. Ανακτήθηκε από: <http://electrospintech.com/blend.html#.WyUJJ9IzbIU>
- [22] Μπότση, Σ. (2017). *Ανάπτυξη και Μελέτη Νανοσύνθετων Πολυμερικών Υλικών με Νανοδομές Οξειδίου του Ψευδαργύρου*. ΑΘΗΝΑ: Εθνικό Και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας.
- [23] Twin Screw Extruder. (1991). U.S. Patent Documents.
- [24] J.-X. Li, J. Wu, C.M. Chan. (2000) “*Particle size dependence of the Young's modulus of filled polymers: 1. Preliminary experiments*”, Polymer.
- [25] C.-M. Chan, J. Wu, J.-X. Li, Y.-K. Cheung. (2002). *Polypropylene/calcium carbonates nanocomposites*. Polymer.
- [26] M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Y.X. Zheng, H.M. Zeng, R. Walter, K.Friedrich. (2001) *Structure–property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites*. Polymer.
- [27] F. Yang, Y. Ou, Z. Yu. (1998). *Polyamide 6/Silica Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization*. Journal of Applied Polymer Science.
- [28] *Πολύ(στυρένιο συν-μηλεϊνικού ανυδρίτη*. Ανακτήθηκε από: <http://www.polymerprocessing.com/polymers/SMA.html>
- [29] *Πολύ(στυρένιο συν-μηλεϊνικού ανυδρίτη*. Ανακτήθηκε από: https://en.wikipedia.org/wiki/Styrene_maleic_anhydride

- [30] Πολύ(στυρένιο συν-μηλεϊνικού ανυδρίτη. Ανακτήθηκε από: <https://patents.google.com/patent/US7413685>
- [31] Πυρίτιο. Ανακτήθηκε από: <https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon>
- [32] Διοξείδιο του πυριτίου. Ανακτήθηκε από: https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_dioxide
- [33] Μεσοπορώδη υλικά. Ανακτήθηκε από: https://en.wikipedia.org/wiki/Mesoporous_material
- [34] Hanrahan, J., O'Mahony, T., Tobin, J., Hogan J.. *Mesoporous Silica and their Applications*
- [35] Salimian, S., Zadhoush A. and Mohammadi, A. (2018). *A review on new mesostructured composite materials: Part I. synthesis of polymer-mesoporous silica nanocomposite*. Journal of Reinforced Plastics and Composites.
- [36] Michal Kruk, Mietek Jaroniec, Chang Hyun Ko and Ryong Ryoo. (2000). *Characterization of the Porous Structure of SBA-15*. Chem. Mater., Vol. 12, No. 7.
- [37] Sandra Maria Lopes dos Santos, Karina Alexandre Barros Nogueira, Marlon de Souza Gama, Jeann Diniz Ferreira Lima, Ivanildo Jose da Silva Junior, Diana Cristina Silva de Azevedo. (2013). *Synthesis and characterization of ordered mesoporous silica (SBA-15 and SBA-16) for adsorption of biomolecules*. ELSEVIER. Microporous and Mesoporous Materials.
- [38] Lilis Hermida, Ahmad Zuhairi Abdullah, Abdul Rahman Mohamed. (2013) *Synthesis and Characterization of Mesostructured Cellular Foam (MCF) Silica Loaded with Nickel Nanoparticles as a Novel Catalyst*. Materials Sciences and Applications.
- [39] Heesoo Kim, Ji Chul Jung, Pil Kim, Kwan-Young Lee, Sung Ho Yeom and In Kyu Song. (2007) *Preparation and Characterization of Surface Modified MCF (Mesostructured Cellular Foam) Silica for the Immobilization of Heteropolyacid Catalyst*. Solid State Phenomena Vol. 119 pp 139-142,
- [40] Yong-Mei Liu, Jie Xu, Lu-Cun Wang, Yong Cao, He-Yong He, Kang-Nian Fan. (2008). *Aluminum Containing MCF Silica as Highly Efficient Solid AcidCatalyst for Alcohol Esterification*. Catal Lett.
- [41] Lynwood, C. (2014). Polystyrene, synthesis characteristic and applications Chapter8 .
- [42] Γιαννακάς, Α., (2009). *Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων καινοτόμων ναοσύνθετων υλικών PS, PE-αργίλων*.

- [43] Yongqin Han, Wu, Mingxia Shen, Xianli Huang, Jiajia Zhu, Xiaogang Zhang. (2013). *Preparation and properties of polystyrene nanocomposites with graphite oxide and graphene as flame retardant*.
- [44] Chen-Chi M. Ma, Yi-Jie Chen, Hsu-Chiang Kuan. (2006). *Polystyrene nanocomposite materials—Preparation, mechanical, electrical and thermal properties, and morphology*.
- [45] Tinashe V. M. Nodoro, Evangelos Voyiatzis, Azadeh Ghanbari, Doros N. Theodorou, Michael C. Böhm, and Florian Müller-Plathe. (2011) *Interface of Grafted and Ungrafted Silica Nanoparticles with a Polystyrene Matrix: Atomistic Molecular Dynamics Simulations*.
- [46] Vogiatzis, G. and Theodorou, D. (2013). *Structure of Polymer Layers Grafted to Nanoparticles in Silica–Polystyrene Nanocomposites*.
- [47] Kontou, E., Anthoulis, G. (2007) *The effect of silica nanoparticles on the thermomechanical properties of polystyrene*.
- [48] Hossein Salehi Vaziri, Iraj Amiri Omaraei, Mohamadreza Abadyan, Mehrzad Mortezaei, Nariman Yousefi. (2011). *Thermophysical and rheological behavior of polystyrene/silica nanocomposites: Investigation of nanoparticle content*. ELSEVIER. Materials and Design.
- [49] Hossein Salehi Vaziri, Mohamadreza Abadyan, Meisam Nouri, Iraj Amiri Omaraei, Zahra Sadredini, Mohamad Ebrahimnia.(2011). *Investigation of the fracture mechanism and mechanical properties of polystyrene/silica nanocomposite in various silica contents*. Springer Science+Business Media.
- [50] Wen Zhou, Jian Hua Dong, Kun Yun Qiu, Yen Wei. (1998). *Preparation and Properties of Poly (styrene-co-maleic anhydride) /Silica Hybrid Materials by the in Situ Sol–Gel Process*.
- [51] Shuichi Tanoue, Aniwat Hasook, Takumi Itoh, Masaharu Yanou, Yoshiyuki Iemoto, Tsunemune Unryu. (2005). *Effect of Screw Rotation Speed on the Properties of Polystyrene/Organoclay Nanocomposites Prepared by a Twin-Screw Extruder*. Department of Materials Science and Engineering, University of Fukui, Japan.
- [52] Στεργιούλης, Γ., Ακτίνες – X (XRD)
- [53] Μπουρα Θεοδωρίδου, Όλ. (2017). *Χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών χιτοζάνης με ZnO και διαφορετικούς τύπους πλαστικοποιητών*. Διπλωματική διατριβή. Ιωάννινα 2017.
- [54] Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. s.l.: ASTM International.

- [55] John S. Lettow, Yong Jin Han, Patrick Schmidt-Winkel, Peidong Yang, Dongyuan Zhao, Galen D. Stucky, and Jackie Y. Ying. (2000) *Hexagonal to mesocellular foam phase transition in polymer-templated mesoporous silicas*. *Langmuir* 16, 8291-8295.
- [56] Yang Chen, Ailian Chen and Jiawei Qina *Polystyrene core-silica shell composite particles: effect of mesoporous shell structures on oxide CMP and mechanical stability* DOI: 10.1039/C6RA26437A (Paper) *RSC Adv.*, 2017, 7, 6548-6558
- [57] S. Liu, H. Zhang, X. Meng, Y. Zhang, L. Ren, F. Nawaz, J. Liu, Z. Li and F. S. Xiao. (2010). *Ordered hexagonal mesoporous silica materials (SBA-15) with additional disordered large-mesopore networks formed by gaseous expansion* *Microporous Mesoporous Mater.*, 136, 126-131
- [58] Rostamzadeh, P., Mojtaba, Mirabedini, S., Esfandeh, M., (2014). *APS-silane modification of silica nanoparticles: effect of treatment's variables on the grafting content and colloidal stability of the nanoparticles*. *Journal of Coatings Technology and Research*.
- [59] Kamiya, H. and Motoyuki, I. (2010). *Surface modification and characterization for dispersion stability of inorganic nanometer-scaled particles in liquid media*. *Science and Technology of Advanced Materials*.
- [60] Wang, Y., Shen, Y., Pei, X., Zhang, Sh., Liu, H., Ren, J. (2008) *In situ synthesis of poly(styrene-co-maleic anhydride)/SiO₂ hybrid composites via "grafting onto" strategy based on nitroxide-mediated radical polymerization*. *ELSEVIER. Reactive and Functional Polymers*.
- [61] Kiaei, M., Amiri, H., Samariha, Ah., Amani, N., (2018). *Effect of nanosilica on thermal, flammability, and morphological properties of wf/rps-based nanocomposites*. *CERNE vol.24*.
- [62] Xuemei, H. and Hao, Y. (2013). *Fabrication of Polystyrene/Detonation Nanographite Composite Microspheres with the Core/Shell Structure via Pickering Emulsion Polymerization*. *Journal of Nanomaterials*. Volume 2013, Article ID 751497.
- [63] Vaziri, H. S., Abadyan, M., Nouri, M., Omaraei, I. A., Sadredini, Z., Ebrahimnia, M., (2011) *Investigation of the fracture mechanism and mechanical properties of polystyrene/silica nanocomposite in various silica contents*. *Journal of Materials Science* Volume 46, Issue 17, pp 5628-5638.
- [64] He J, Shen Y, Evans DG. (2008). *A nanocomposite structure based on modified MCM-48 and polystyrene*. *Microporous Mesoporous Mater.* 109: 73-83.

[65] Xiang Xu, Yanning Zeng & Fa-Ai Zhang. (2018). *Enhancement of polystyrene composites by hyper-branched polymer-grafted nano-SiO₂*, *Plastics, Rubber and Composites*, DOI: 10.1080/14658011.2018.1475167

Εικόνα 1.1: Σχηματική απεικόνιση διάφορων τύπων νανοϋλικών [5].....	11
Εικόνα 2.1 : Κατάταξη πολυμερών [17].....	15
Εικόνα 2.2 : Στερεοταξική κανονικότητα μακρομορίων με δομική μονάδα -CH ₂ -CHX-. I. Ισοτακτικό πολυμερές, II. Συνδυστακτικό πολυμερές, III. Ατακτικό πολυμερές [9].....	17
Εικόνα 2.3 : α) Άμορφο πολυμερές και β) ημικρυσταλλικό πολυμερές [10].....	18
Εικόνα 2.4 : Κατηγορίες σύνθετων υλικών [13].....	19
Εικόνα 2.5: Τομείς εφαρμογών πολυμερικών νανοσύνθετων [https://alchetron.com/Polymer-nanocomposite].....	20
Εικόνα 2.6 : Κατανομή των σωματιδίων ανάλογα με τον προσανατολισμό και το βαθμό περιεκτικότητας των νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα [16].....	21
Εικόνα 2.7: Σχηματική διαδικασία τεχνικής ανάμειξης διαλύματος. [http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/RA/C5RA01851J].....	24
Εικόνα 2.8 : Αρχικό σχέδιο εξωθητή διπλού κοχλίου [23].....	25
Εικόνα 2.9 : Απεικόνιση ζωνών εξώθησης πάνω στον κοχλίο [3].....	26
Εικόνα 2.10 : Πολυμερισμός πολυστυρενίου [6].....	29
Εικόνα 2.11 : Η χημική αντίδραση συμπολυμερισμού στυρενίου και μηλεϊνικού ανυδρίτη [30].....	32
Εικόνα 2.12 : α) Δομική μονάδα τετραέδρου, b) κρυσταλλική πυριτία όπου τα τετράεδρα έχουν τάξη μακράς εμβέλειας, c) άμορφη πυριτία στην οποία απουσιάζει η τάξη μακράς εμβέλειας [9].....	34
Εικόνα 2.13: Πορώδη σφαιρίδια πυριτίας (A & B) και μεσοπορώδη πυριτία (C & D) μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και ηλεκτρονικές μικροσκοπίες μετάδοσης (TEM) [34].....	36
Εικόνα 2.14: Σχηματική αναπαράσταση εξαγωνικής και κυβικής κατασκευής από α) MCM-41 (b) MCM-48 and (c) MCM-50 [35].....	36

Εικόνα 2.15: Σχηματική αναπαράσταση μεσοπόρων του SBA-15 [35].....	37
Εικόνα 2.16: (3-aminopropyl)triethoxy silane (APTES) [Εργαστήριο Χημικής και περιβαλλοντικής Τεχνολογίας-Α.Π.Θ.].....	38
Εικόνα 2.17: Phenyl-triethoxy silane [Εργαστήριο Χημικής και περιβαλλοντικής Τεχνολογίας-Α.Π.Θ.].....	38
Εικόνα 2.18: Homogeneous distribution of particles in transmission electron microscopy (TEM) images of nanocomposite samples: a PS0.75 and b PS10 [49].....	42
Εικόνα 2.19: Χημική απεικόνιση πολυ(στυρενίου-συν-μηλεϊνικού ανυδρίτη) / πυριτίας [50].....	43
Εικόνα 2.20: Διαδρομή σύνθεσης υβριδικού υλικού τροποποιημένης μεσοπορώδους πυριτίας με πολυστυρένιο (PS) και πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA) [35].....	45
Εικόνα 3.1: Εξωθητής διπλού κοχλίας του εργαστηρίου Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων, του Πανεπιστημίου Πατρών.....	48
Εικόνα 3.2 : Θερμομηχανική πρέσα του εργαστηρίου Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων, του Πανεπιστημίου Πατρών.....	48
Εικόνα 3.3 :Ανάκλαση Ακτίνων-X [52].....	51
Εικόνα 3.4 : Εσωτερικό περιθλασιόμετρο ακτίνων-X τύπου D8 Advance της Bruker Axs του εργαστηρίου Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων, του Πανεπιστημίου Πατρών.....	52
Εικόνα 3.5 : Πρότυπες διαστάσεις dog bone τύπου IV με βάση το ASTM D638 [http://archive.fabacademy.org/archives/2017/fablabsantiago/students/356/work12.html].....	53
Εικόνα 3.6 : Εφελκόμετρο Shimadzu Autograph AG-Xplus Series, του εργαστηρίου Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων, του Πανεπιστημίου Πατρών.....	54

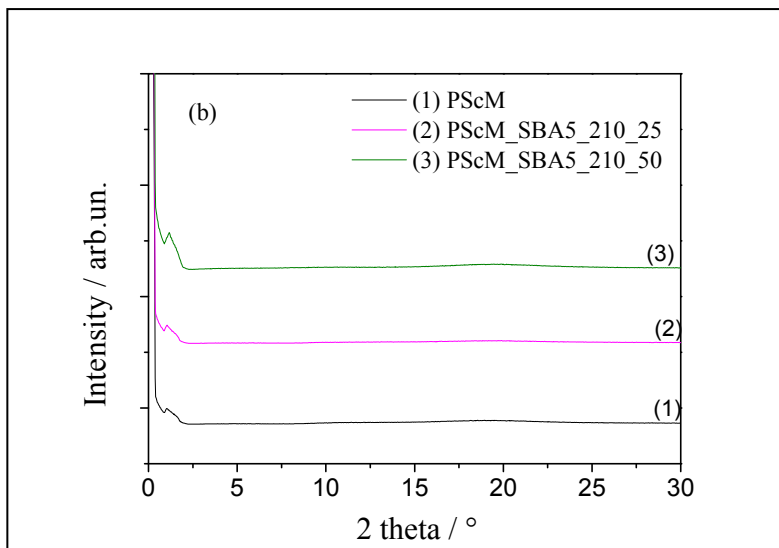
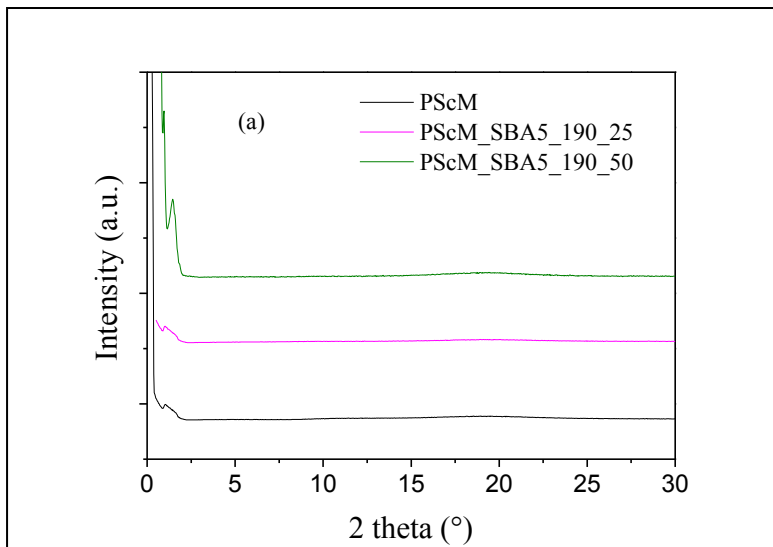
Εικόνα 3.7 : Δοχεία από Plexiglas, με προσροφητικό υλικό ξηρής silica-gel του εργαστηρίου Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων, του Πανεπιστημίου Πατρών.....56

Πίνακας 3.1 : Πίνακας ονομασίας υλικών και συνθηκών που δημιουργήθηκαν.....	48
Πίνακας 4.1: Επίδραση των συνθηκών μορφοποίησης στις μηχανικές ιδιότητες (μέτρο ελαστικότητας, αντοχή στον εφελκυσμό σ , και παραμόρφωση στη θραύση ϵ) των νανοσύνθετων PSc _o MA-SBA με 5 % κ.β. SBA-15.....	62
Πίνακας 4.2: Επίδραση του τύπου της μεσοπορώδους πυριτίας (SBA-15/MCF) στις μηχανικές ιδιότητες (μέτρο ελαστικότητας, αντοχή στον εφελκυσμό σ , και παραμόρφωση στη θραύση ϵ) των νανοσύνθετων PSc _o MA για ποσοστά ενίσχυσης 0.5 και 5% κ.β.....	66
Πίνακας 4.3: Επίδραση του ποσοστού ενίσχυσης στις μηχανικές ιδιότητες (μέτρο ελαστικότητας, αντοχή στον εφελκυσμό σ , και παραμόρφωση στη θραύση ϵ) των νανοσύνθετων PS-MCF Amino.....	68
Πίνακας 4.4: Επίδραση του ποσοστού ενίσχυσης στις μηχανικές ιδιότητες (μέτρο ελαστικότητας, αντοχή στον εφελκυσμό σ , και παραμόρφωση στη θραύση ϵ) των νανοσύνθετων PS-MCF Phenyl.....	70
Πίνακας 4.5: Επίδραση του ποσοστού ενίσχυσης στις μηχανικές ιδιότητες (μέτρο ελαστικότητας, αντοχή στον εφελκυσμό σ , και παραμόρφωση στη θραύση ϵ) των νανοσύνθετων PSc _o MA-MCF.....	72
Πίνακας 4.6: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων μηχανικών δοκιμών για υλικά με βάση το πολυστυρένιο (μη-τροποποιημένο και τροποποιημένο) και ενίσχυση MCF πυριτίας (χωρίς και με τροποποίηση) για ποσοστό ενίσχυσης 1%.....	73
Πίνακας 4.7: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων μηχανικών δοκιμών για υλικά με βάση το πολυστυρένιο (μη-τροποποιημένο και τροποποιημένο) και ενίσχυση MCF πυριτίας (χωρίς και με τροποποίηση) για ποσοστό ενίσχυσης 3%.....	74
Πίνακας 4.8: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων μηχανικών δοκιμών για υλικά με βάση το πολυστυρένιο (μη-τροποποιημένο και τροποποιημένο) και ενίσχυση MCF πυριτίας (χωρίς και με τροποποίηση) για ποσοστό ενίσχυσης 5%.....	74
Πίνακας 4.9 : Αποτελέσματα διαπερατότητας των υλικών σε υγρασία.....	76

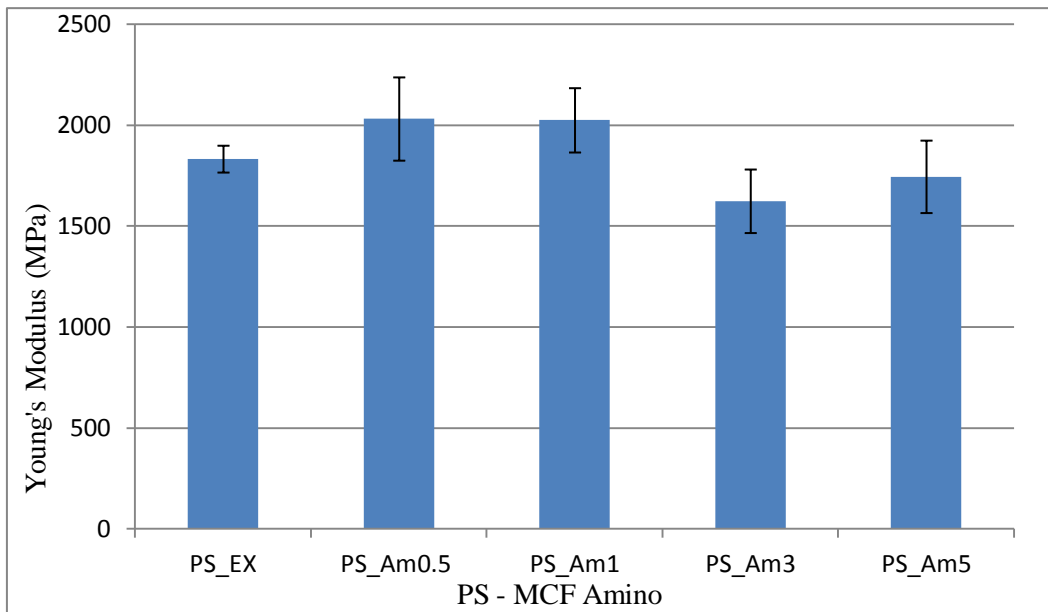
Σχήμα 4.1: Περιθλασιογράφημα ακτίνων-X υλικών PScoMA-SBA 5% ως συνάρτηση της θερμοκρασίας μορφοποίησης: α) 170°C, b) 190°C, c) 210°C και d) 170°C σε μεγαλύτερο εύρος 2θ, για δύο ταχύτητες ανάμειξης (25 και 50 στροφές / λεπτό).....	58
Σχήμα 4.2: Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης υλικών PScoMA-SBA 5% ως συνάρτηση της θερμοκρασίας μορφοποίησης: α) 170°C, b) 190°C και c) 210°C για δύο ταχύτητες ανάμειξης (25 και 50 στροφές / λεπτό).....	61
Σχήμα 4.3: Επίδραση του τύπου πυριτίας (SBA-15/MCF – ποσοστά 0.5 και 5 % κ.β.) στις μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών με μήτρα PScoMA: α) Μέτρο Ελαστικότητας, E, b) αντοχή στον εφελκυσμό, σ και c) παραμόρφωση στη θραύση, ε	65
Σχήμα 4.4 : Περιθλασιογράφημα ακτίνων-X υλικών PS-MCF Amino με ποσοστό ενίσχυσης 0.5, 1, 3 και 5% κ.β.....	67
Σχήμα 4.5: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης υλικών PS-MCF Amino ως συνάρτηση του ποσοστού ενίσχυσης	68
Σχήμα 4.6: Περιθλασιογράφημα ακτίνων-X υλικών PS-MCF Phenyl με ποσοστό ενίσχυσης 0.5, 1, 3 και 5% κ.β.....	69
Σχήμα 4.7: Διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης υλικών PS-MCF Phenyl ως συνάρτηση του ποσοστού ενίσχυσης.....	70
Σχήμα 4.8: Περιθλασιογράφημα ακτίνων-X υλικών PScoMA-MCF με ποσοστό ενίσχυσης 0.5, 1, 3 και 5% κ.β.....	71
Σχήμα 4.9: Διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης υλικών PScoMA-MCF ως συνάρτηση του ποσοστού ενίσχυσης.....	71
Σχήμα 4.10 : Ραβδόγραμμα αποτελεσμάτων διαπερατότητας σε υγρασία (W.V.T.) για τα υλικά με μη-τροποποιημένη μήτρα PS.....	75
Σχήμα 4.11 : Ραβδόγραμμα αποτελεσμάτων διαπερατότητας σε υγρασία (W.V.T.) για τα υλικά με τροποποιημένη μήτρα PScoMA.....	76

Σχήμα Π.1: Περιθλασιογράφημα ακτίνων-X υλικών PScoMA-SBA 5% ως συνάρτηση της θερμοκρασίας μορφοποίησης: b) 190°C, c) 210°C σε μεγαλύτερο εύρος 2θ, για δύο ταχύτητες ανάμειξης (25 και 50 στροφές / λεπτό).....	92
Σχήμα Π.2: Ραβδόγραμμα μέτρου ελαστικότητας E για PS-MCF Amino.....	93
Σχήμα Π.3: Ραβδόγραμμα μέτρου ελαστικότητας E για PS-MCF Phenyl.....	93
Σχήμα Π.4: Ραβδόγραμμα μέτρου ελαστικότητας E για PScoMA-MCF.....	94
Σχήμα Π.5: Συγκριτικά αποτελέσματα E, σ, ε για ποσοστό 1%.....	95
Σχήμα Π.6: Συγκριτικά αποτελέσματα E, σ, ε για ποσοστό 3%.....	96
Σχήμα Π.7: Συγκριτικά αποτελέσματα E, σ, ε για ποσοστό 5%.....	97
Σχήμα Π.8: Διάγραμμα αύξησης βάρους δοκιμίων συναρτήσει του χρόνου $G = f(t)$, για τον προσδιορισμό του ρυθμού διαπερατότητας υγρασίας (W.V.T.) για τα υλικά με μη-τροποποιημένη μήτρα PS.....	98
Σχήμα Π.9: Διάγραμμα αύξησης βάρους των μπουκαλιών συναρτήσει του χρόνου $G = f(t)$, για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας σε νερό (W.V.T.) για τα υλικά με τροποποιημένη μήτρα PScoMA.....	98

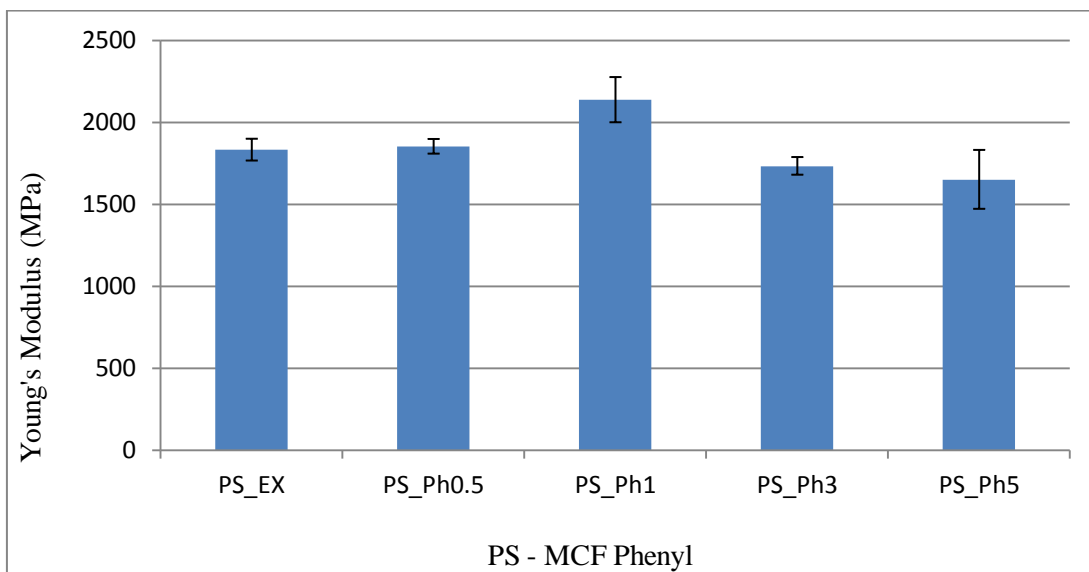
Παράρτημα



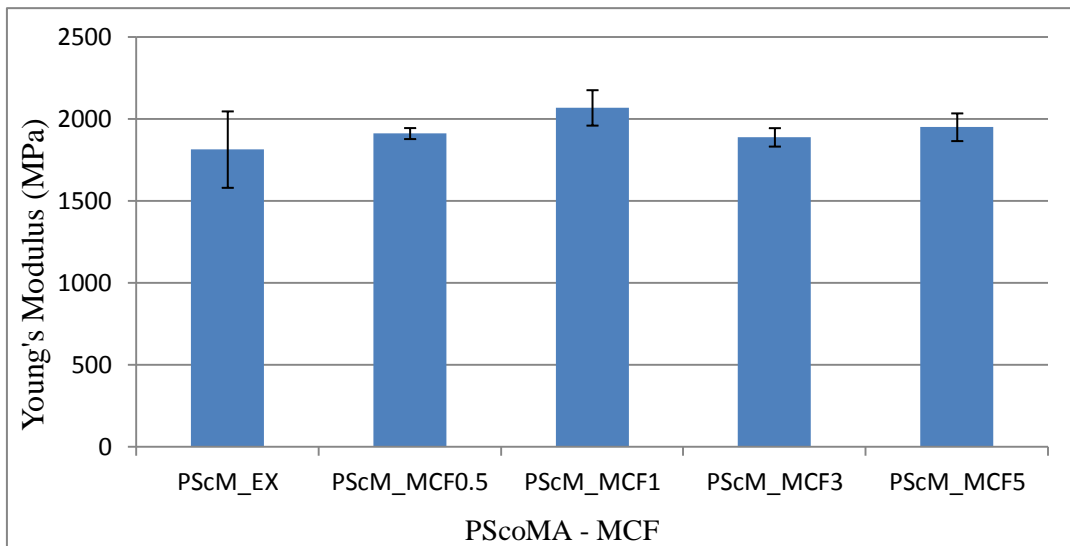
Σχήμα Π.1: Περιθλασιογράφημα ακτίνων-X υλικών PScMA-SBA 5% ως συνάρτηση της θερμοκρασίας μορφοποίησης: a) 190°C, b) 210°C σε μεγαλύτερο εύρος 2θ, για δύο ταχύτητες ανάμειξης (25 και 50 στροφές / λεπτό).



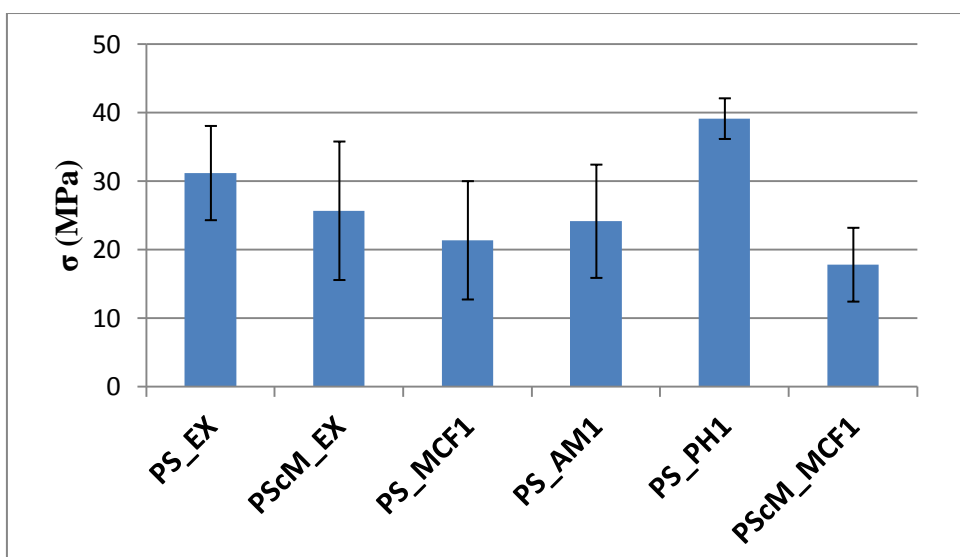
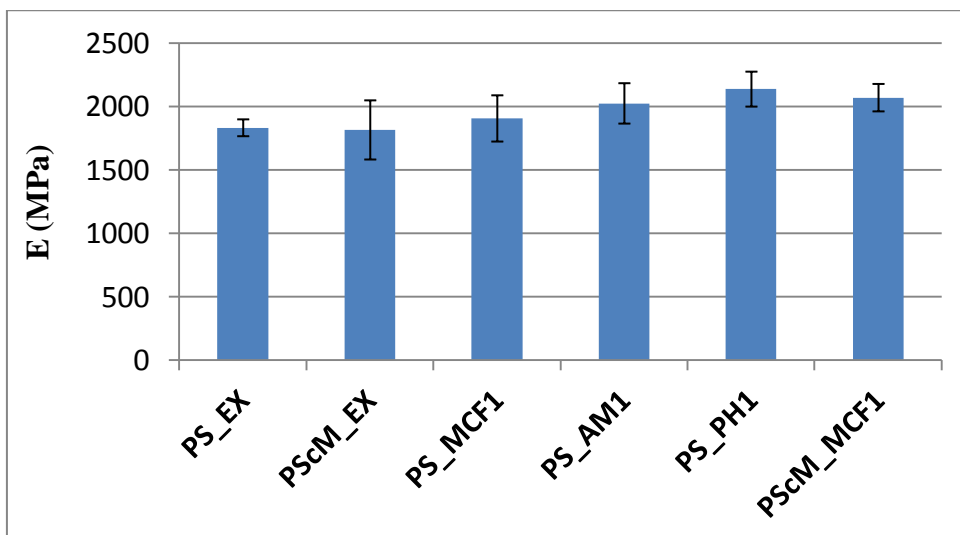
Σχήμα Π.2: Ραβδόγραμμα μέτρου ελαστικότητας E για PS-MCF Amino

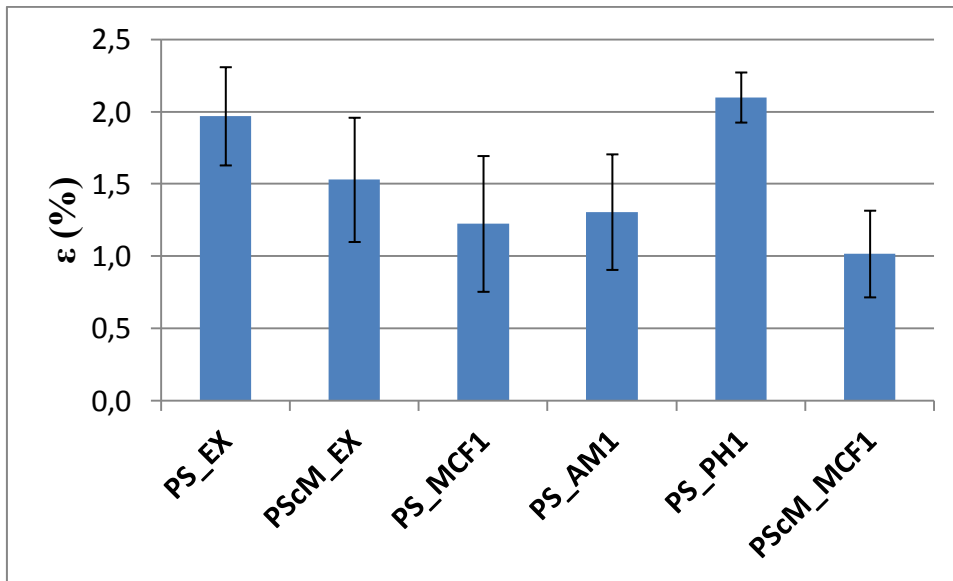


Σχήμα Π.3: Ραβδόγραμμα μέτρου ελαστικότητας E για PS-MCF Phenyl

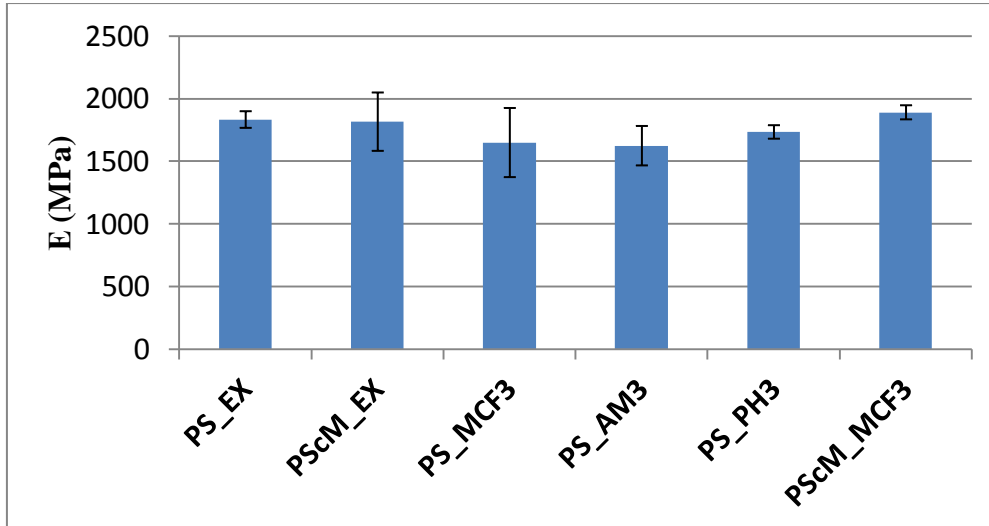


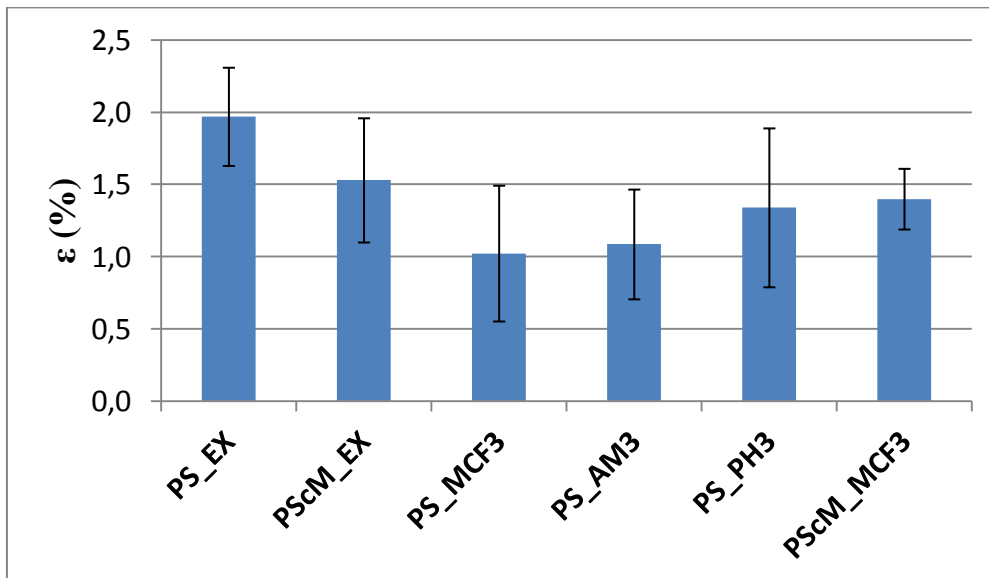
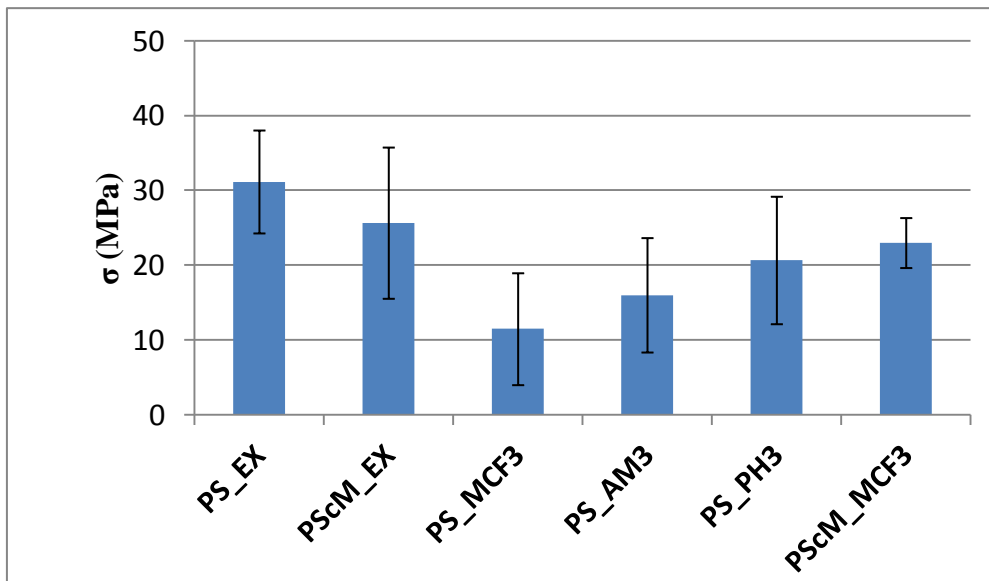
Σχήμα Π.4: Ραβδόγραμμα μέτρου ελαστικότητας E για PScoMA-MCF



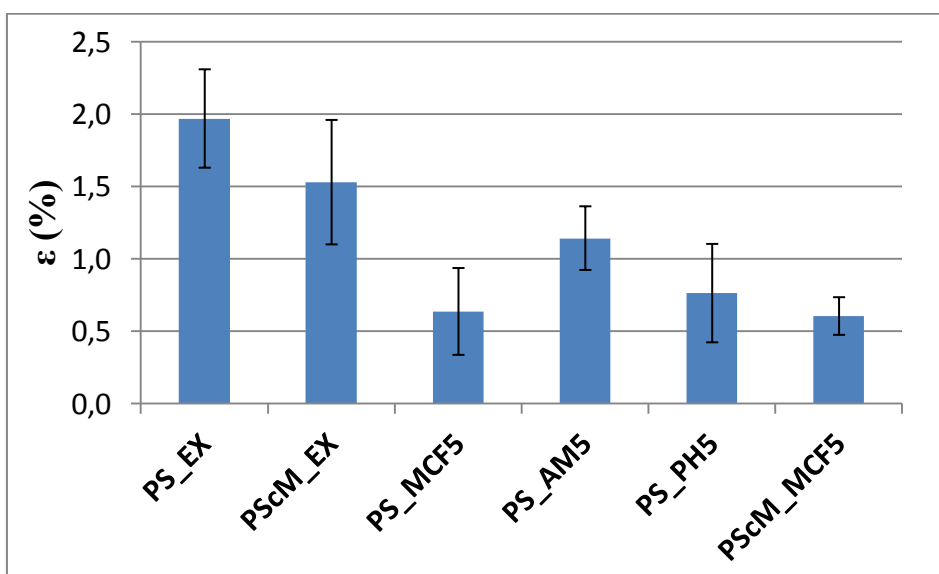
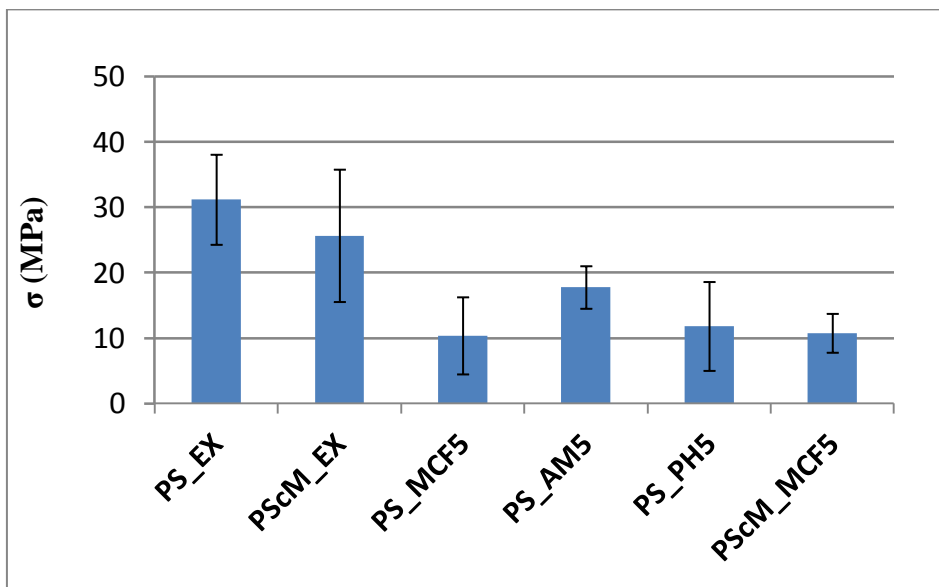
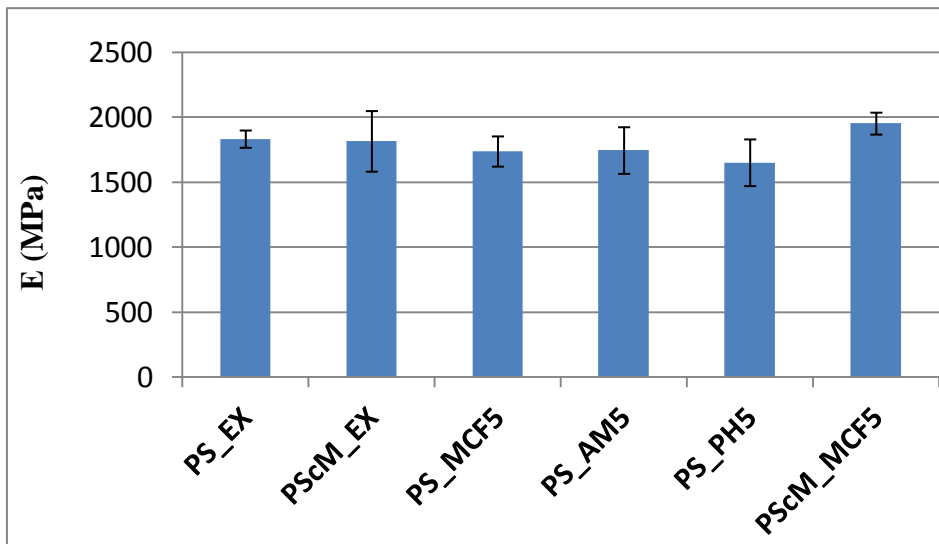


Σχήμα Π.5: Συγκριτικά αποτελέσματα E, σ, ε για ποσοστό 1%

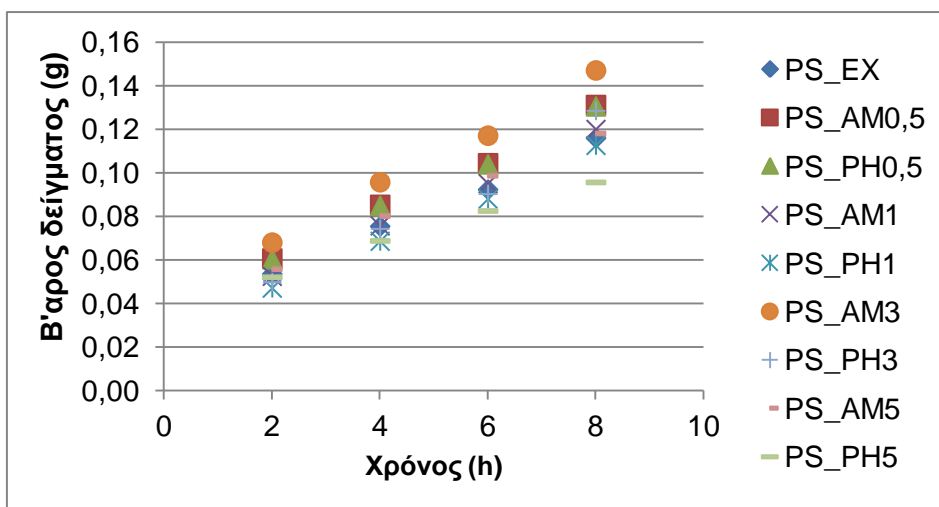




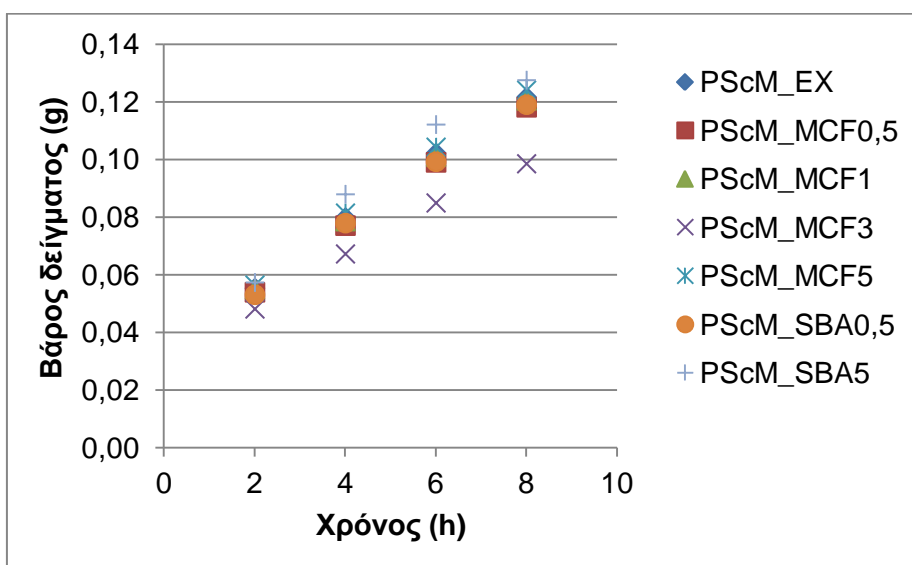
Σχήμα Π.6: Συγκριτικά αποτελέσματα E, σ, ε για ποσοστό 3%



Σχήμα Π.7: Συγκριτικά αποτελέσματα E, σ, ε για ποσοστό 5%



Σχήμα Π.8: Διάγραμμα αύξησης βάρους δοκιμίων συναρτήσει του χρόνου $G = f(t)$, για τον προσδιορισμό του ρυθμού διαπερατότητας υγρασίας (W.V.T.) για τα υλικά με μη- τροποποιημένη μήτρα PS



Σχήμα Π.9: Διάγραμμα αύξησης βάρους των μπουκαλιών συναρτήσει του χρόνου $G = f(t)$, για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας σε νερό (W.V.T.) για τα υλικά με τροποποιημένη μήτρα PScMA.