

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΩΝ
ΤΜΗΜΑ Δ.Ε.Α.Π.Τ.



**Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη Ιδιοτήτων
Καινοτόμων Νανοσύνθετων Υλικών PS, PE-αργίλων**

ΑΝΔΡΕΑΣ Ε. ΓΙΑΝΝΑΚΑΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΓΡΙΝΙΟ 2009

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΩΝ
ΤΜΗΜΑ Δ.Ε.Α.Π.Τ.



Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη Ιδιοτήτων
Καινοτόμων Νανοσύνθετων Υλικών PS, PE-αργίλων

ΑΝΔΡΕΑΣ Ε. ΓΙΑΝΝΑΚΑΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθηγητής	Φίλιππος Πομώνης
Καθηγητής	Χρήστος Κορδούλης
Αναπλ. Καθηγητής	Αθανάσιος Λάνταβος
Αναπλ. Καθηγητής	Παντελής Τρικαλίτης
Αναπλ. Καθηγητής	Τιβέριος Βαϊμάκης
Επικ. Καθηγητής	Κώστας Τριανταφυλλίδης
Επικ. Καθηγητής	Δημήτρης Γουρνής

ΑΓΡΙΝΙΟ 2009

στη Ρούλα

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε από τον Σεπτέμβριο του 2005 μέχρι τον Ιούνιο του 2009 στο Εργαστήριο Φυτικής παραγωγής του Τμήματος Δ.Ε.Α.Π.Τ. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου και τις ευχαριστίες μου σε όλους εκείνους χωρίς τους οποίους θα ήταν αδύνατη η ολοκλήρωσή της.

Ευχαριστώ θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή Α.Κ. Λάνταβο, – ο οποίος υπέδειξε το θέμα της διατριβής – για την άριστη συνεργασία καθόλη την διάρκεια της διατριβής καθώς και για την ουσιαστική βοήθεια που μου παρείχε από επιστημονικής άποψης.

Η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με τον Επικ. Καθηγητή Κώστα Τριανταφυλλίδη και τον υποψήφιο Διδάκτορα Π. Ξυδά, (Τμήμα Χημείας Α.Π.Θ.), ενώ η μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων σε συνεργασία με τον Αναπλ. Καθηγητή Τιβέριο Βαϊμάκη και τον Διδάκτορα Α. Κατσουλίδη (Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων). Όλους τους παραπάνω ευχαριστώ για την άριστη συνεργασία, τις εύστοχες παρατηρήσεις και υποδείξεις τους, καθώς και για τις ουσιαστικές συζητήσεις που είχα μαζί τους.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να αναφερθώ στην ουσιαστική και πολύτιμη βοήθεια σε κρίσιμα σημεία της παρούσας διατριβής του Διδάκτορα Χ.Γ Σπανού.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον διευθύνων σύμβουλο της Αγροτοβιομηχανικής Επιχείρησης ΚΑΜΠΟΣ Α.Ε. κ. Κων/νο Μπόκα για την πολύτιμη συνεισφορά στην ανάληψη και την ολοκλήρωση του έργου στα πλαίσια του οποίου εκπονήθηκε η παρούσα διατριβή.

Το έργο συγχρηματοδοτείται κατά:

- 80% της Δημόσιας Δαπάνης από την Ευρωπαϊκή Ένωση- Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο,
- 20% της Δημόσιας Δαπάνης από το Ελληνικό Δημόσιο- Υπουργείο Ανάπτυξης- Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας
- και από τον Ιδιωτικό Τομέα
στο πλαίσιο του Μέτρου 8.3 του Ε.Π Ανταγωνιστικότητα- Γ' Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
---------------	---

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1^ο

1. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	13
1.1. Φυλλόμορφοι άργιλοι.....	13
1.1.1 Δομή φυλλόμορφων αργίλων.....	13
1.1.2 Κατιονανταλλακτική ικανότητα φυλλόμορφων αργίλων.....	17
1.1.3 Ταξινόμηση φυλλόμορφων αργίλων.....	18
1.1.4 Σμεκτίτες.....	19
1.1.5 Οργανική τροποποίηση των αργίλων.....	23
1.1.6 Χρήσεις των φυλλόμορφων αργίλων.....	26
1.2. Πολυμερή.....	28
1.2.1 Γενικά.....	28
1.2.2 Κατάταξη πολυμερών.....	28
1.2.3 Μέσα μοριακά βάρη πολυμερών.....	29
1.2.4 Στερεή κατάσταση πολυμερών.....	30
1.3. Πολυστυρόλιο.....	32
1.3.1 Παρασκευή μονομερούς.....	32
1.3.2 Πολυμερισμός.....	32
1.3.3 Γενικά χαρακτηριστικά.....	35
1.4 Πολυαιθυλένιο.....	37
1.4.1 Γενικά.....	37
1.4.2 Τύποι πολυαιθυλενίων.....	37
1.4.3 Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE).....	39
1.4.4 Εφαρμογές πολυαιθυλενίου.....	40
1.5 Νανοςύνθετα υλικά.....	41
1.5.1 Ταξινόμηση νανοςύνθετων υλικών.....	41

1.5.2 Τύποι νανοσύνθετων υλικών πολυμερών- αργίλων.....	41
1.5.3 Μέθοδοι σύνθεσης.....	44
1.5.4 Ιδιότητες νανοσύνθετων.....	51
1.5.5 Νανοσύνθετα υλικά πολυστυρολίου- αργίλων.....	60
1.5.6 Νανοσύνθετα υλικά πολυαιθυλενίου- αργίλων.....	61

Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 2^ο

2 Σύνθεση υλικών.....	63
2.1 Προετοιμασία-χαρακτηρισμός μοντμοριλλονίτη.....	64
2.2 Οργανική τροποποίηση αργίλων.....	66
2.3 Σύνθεση νανοσύνθετων υλικών.....	68

Κεφάλαιο 3^ο

3. Χαρακτηρισμός των υλικών.....	73
3.1 Περίθλαση ακτίνων- X.....	73
3.1.1 Πειραματική διαδικασία.....	76
3.1.2 Αποτελέσματα- συζήτηση.....	77
3.2 Πειράματα Θερμικής Ανάλυσης.....	99
3.2.1 Πειραματική διαδικασία.....	101
3.2.2 Αποτελέσματα- συζήτηση.....	101
3.3 Πειράματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).....	119
3.3.1 Πειραματική διαδικασία.....	121
3.3.2 Αποτελέσματα- συζήτηση.....	122

Κεφάλαιο 4^ο

4. Αντοχή στον εφελκυσμό – Διαπερατότητα σε υγρασία, N ₂	125
4.1 Πειράματα αντοχής στον εφελκυσμό.....	125
4.1.1 Πειραματική διαδικασία.....	126
4.1.2 Αποτελέσματα πειραμάτων αντοχής στον εφελκυσμό.....	127
4.2 Πειράματα διαπερατότητας σε υγρασία (W.V.T.) των νανοσύνθετων με πολυστυρόλιο.....	137

4.2.1 Πειραματική διαδικασία.....	137
4.2.2 Αποτελέσματα- Συζήτηση.....	139
4.3 Πειράματα διαπερατότητας σε άζωτο των νανοσύνθετων με πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας.....	143
4.3.1 Πειραματική διαδικασία.....	143
4.3.2 Αποτελέσματα- συζήτηση.....	144
Συμπεράσματα- προοπτικές.....	147
Βιβλιογραφία.....	153

Εισαγωγή

Αντικείμενο της παρούσης διατριβής αποτέλεσε η σύνθεση νανοσύνθετων υλικών πολυστυρενίου (PS) και πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE) με μοντοριλλονίτη και λαπονίτη, με στόχο την βελτίωση των θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους καθώς και την μείωση της διαπερατότητάς τους σε διάφορα μέσα όπως η υγρασία και ο αέρας. Τα νανοσύνθετα υλικά είναι μία νέα κατηγορία μικροσωματιδιακών στερεών στα οποία το ένα τουλάχιστον συστατικό έχει διαστάσεις της τάξεως των μερικών νανομέτρων. Τα τελευταία 15 χρόνια, όπως φαίνεται από τη βιβλιογραφία, γίνεται σημαντική έρευνα σε πολυμερή νανοσύνθετα υλικά με τη χρησιμοποίηση φυλλόμορφων αργίλων. Η σύνθεση τους βασίζεται στην ικανότητα των αργίλων να φιλοξενούν μεταξύ των φύλλων τους υλικά όπως διαλύτες, μονομερείς και πολυμερείς ενώσεις. Μια ελκυστική και επιθυμητή μορφή των υλικών αυτών περιλαμβάνει τη διασπορά ανεξάρτητων φυλλιδίων της αργίλου, πάχους περίπου 1 nm, στη μάζα του πολυμερούς, με αποτέλεσμα το υλικό να χαρακτηρίζεται ισότροπο.

Οι μέθοδοι σύνθεσης που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία, διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες: α) απευθείας παρένθεση του πολυμερούς ή ενός πρόδρομου πολυμερούς στην ενδοστρωματική περιοχή της φυλλόμορφης αργίλου, αφού προηγουμένως τα δύο συστατικά του σύνθετου υλικού διαλυθούν ή διασπαρθούν στον κατάλληλο διαλύτη, β) *in situ* πολυμερισμός του μονομερούς στην ενδοστρωματική περιοχή της αργίλου, ενδεχόμενα με τη βοήθεια εκκινητή ή τη χρήση καταλύτη για επιτάχυνση της διεργασίας πολυμερισμού και γ) παρένθεση με απευθείας ενσωμάτωση του πολυμερούς σε κατάσταση τήγματος στη φυλλόμορφη άργιλο.

Στην παρούσα διατριβή ακολουθήθηκαν δύο μέθοδοι παρασκευής των υλικών, η πρώτη αφορά την απευθείας ένθεση του πολυμερούς στην φυλλόμορφη άργιλο με χρήση κατάλληλου διαλύτη και η δεύτερη μέθοδος περιλαμβάνει τη θέρμανση του μίγματος πολυμερές-άργιλος σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς. Επίσης, δόθηκε έμφαση στις μεθόδους τροποποίησης των ανόργανων αργίλων σε οργανόφιλους, με ιονανταλλαγή των αρχικών κατιόντων με πρωτονιομένες αμίνες με διαφορετικό μέγεθος και δομή ανθρακικής αλυσίδας, με στόχο την βέλτιστη

διεύρυνση του χώρου μεταξύ των φύλλων της αργίλου και την ανάπτυξη ισχυρών διεπιφανειακών δεσμών ανάμεσα στα φύλλα της αργίλου και στις αλυσίδες του πολυμερούς, οι οποίοι στη συνέχεια θα χρησιμοποιηθούν για την ένθεση του πολυμερούς από διάλυμα. Επιπλέον παρασκευάστηκαν υλικά με διάφορα ποσοστά προσθήκης ανόργανης φάσης στο κάθε πολυμερές.

Το πολυστυρόλιο και το πολυαιθυλένιο είναι από τα πλέον σημαντικά θερμοπλαστικά πολυμερή με ευρύ φάσμα εφαρμογών, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους. Οι φυλλόμορφοι άργιλοι είναι κρυσταλλικά φυλλόμορφα αργιλοπυριτικά ορυκτά, και αποτελούν μια από τις σημαντικότερες πρώτες ύλες της χώρας μας. Ο Ελληνικός - προερχόμενος από τη Μήλο - φυσικός μπεντονίτης (με κύριο συστατικό τον μοντοριλλονίτη) είναι ένας από τους πιο γνωστούς αργίλους και χρησιμοποιήθηκε ως ένα από τα συστατικά των νανοσύνθετων υλικών που συντέθηκαν. Ο δεύτερος πηλός που χρησιμοποιήθηκε είναι ο συνθετικός λαπονίτης, ο οποίος είναι τριοκταεδρικός εκτορίτης που ανήκει στην οικογένεια των σμεκτιτών.

Ο χαρακτηρισμός των υλικών που παρασκευάστηκαν, έγινε με τις τεχνικές της περίθλασης ακτίνων-X (XRD), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA) και της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Παράλληλα πραγματοποιήθηκε μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων με προσδιορισμό του μέτρου ελαστικότητας, της τάσης παραμόρφωσης και της τάσης θραύσης, καθώς και μελέτη της διαπερατότητας σε N_2 και υγρασία και συσχέτιση των παραπάνω ιδιοτήτων με την δομή των παρασκευασθέντων σύνθετων υλικών.

Όλα όσα συνοπτικά αναφέρθηκαν παραπάνω θα αναλυθούν διεξοδικά στα επόμενα τέσσερα κεφάλαια από τα οποία απαρτίζεται η συγκεκριμένη διατριβή. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση και στο δεύτερο περιγράφεται η πορεία σύνθεσης των υλικών. Στο τρίτο κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα των τεχνικών χαρακτηρισμού της δομής των υλικών με την μέθοδο της περίθλασης των ακτίνων- X, τα αποτελέσματα των θερμικών ιδιοτήτων, καθώς και αυτά των πειραμάτων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Τέλος το τέταρτο κεφάλαιο περιλαμβάνει την μελέτη και τα αποτελέσματα των πειραμάτων αντοχής των υλικών στον εφελκυσμό και της διαπερατότητάς τους σε υγρασία και άζωτο.

Abstract

The aim of this study was the synthesis of polystyrene (PS) and low density polyethylene (LDPE) nanocomposites using layered silicates (montmorillonite and laponite) as fillers, with improved thermal, mechanical, water and gas barrier properties. Polymer layered silicate nanocomposites are a new class of materials where at least one component is nano-sized. In the last 15 years, a lot of work has been concerned with nanocomposites based on a polymer matrix and organo-modified silicates. Their preparation is based on the ability of layered silicates to accommodate between clay platelets a large variety of molecules such as solvents, monomers and polymers. An attractive and desired nanocomposite structure includes the optimal dispersion of primary 1nm silicate layers in the polymer matrix in order to obtain an isotropic composite.

There are three different ways to synthesize polymer/ clay nanocomposite: a) by solution blending method using the appropriate solvent, b) by polymerizing a monomer in the presence of clay (in situ polymerization) and c) by direct melt intercalation.

In the present study the methods of melt mixing and solution blending using the appropriate solvent were used. The effects of synthesis parameters, type of layered silicate, solvent's polarity, organoclay's surfactant concentration and organoclay/polymer ratio on the nanocomposite morphology and thermal, mechanical water and gas barrier properties were systematically investigated.

Polystyrene and low density polyethylene are of the most important thermoplastic polymers with numerous applications, because of their excellent properties. The layered silicates used in this work were i) a bentonite (Brand Zenith S&B Co., Athens) from the Greek island of Milos in the Aegean sea, ii) the organo-montmorillonite NANOMER[®]-I.44P which is an onium ion modified clay containing ~40wt% dimethyl-dialkyl (C14-C18) ammonium surfactant and iii) laponite, a synthetic hectorite composed of two tetrahedral silica sheets and a central octahedral magnesia sheet, with cation exchange capacity 50meq/100g.

The characterization of the synthesized (nano)composites carried out using XRD analysis, thermogravimetric (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis and by taking scanning electron microscopy (SEM) images.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Βιβλιογραφική ανασκόπηση

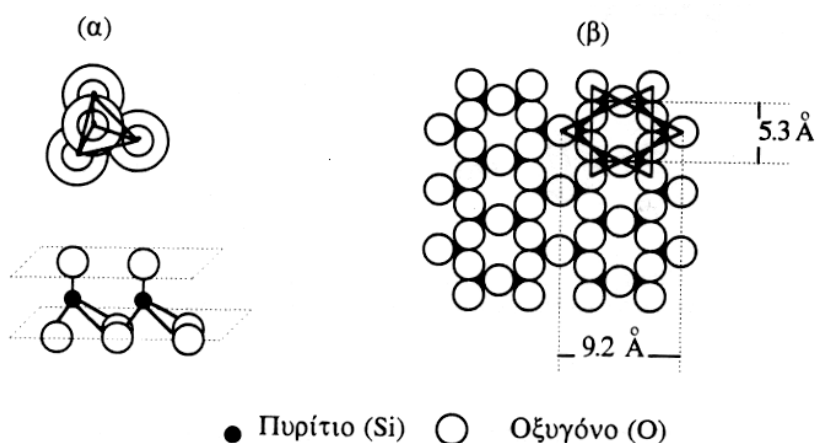
1.1 Φυλλόμορφοι άργιλοι

1.1.1 Δομή φυλλόμορφων αργίλων.

Οι φυλλόμορφοι άργιλοι αποτελούνται από λεπτόκοκκα αργιλοπυριτικά σωματίδια κυρίως μονόκλινης ή τρίκλινης συμμετρίας τα οποία μπορεί να περιέχουν Na^{2+} , Ca^{2+} , K^{+} και άλλα ιόντα. Η κύρια δομική μονάδα των υλικών αυτών αποτελείται κυρίως από φύλλα τετραέδρων $\text{Si}(\text{O},\text{OH})_4$ και οκταέδρων $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$ όπου $\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Mg^{2+} , Fe^{2+} ή Fe^{3+} .

Το τετραεδρικό φύλλο

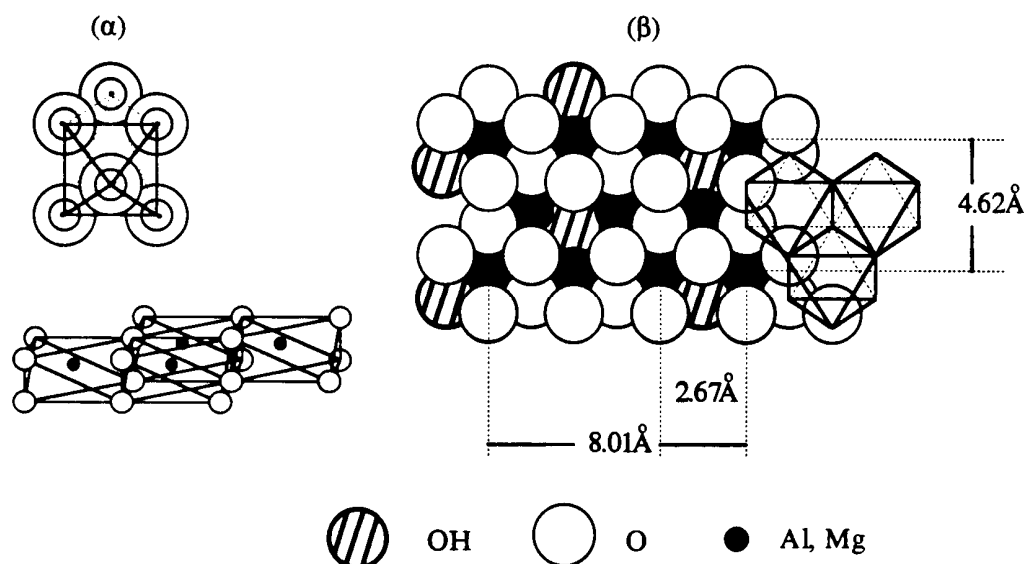
Η πρώτη κύρια δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων είναι το τετραεδρικό φύλλο [Mott, 1988]. Αυτό αποτελείται από τετράεδρα Si-O_4 (Σχήμα 1.1α), όπου το ιόν του πυριτίου (ακτίνα 0.26 Å) περιβάλλεται από τέσσερα οξυγόνα (ακτίνα 1.4 Å) του τετράεδρου. Τα τετράεδρα αυτά μοιράζονται τα τρία οξυγόνα των κορυφών τους με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός δυσδιάστατου φύλλου εξαγωνικών δακτυλίων (Σχήμα 1.1β) με εσωτερική ακτίνα περίπου 1.4 Å. Το τέταρτο ασύνδετο οξυγόνο ή OH των τετραέδρων προβάλλει προς την κάθετη στο φύλλο διεύθυνση (Σχήμα 1.1α).



Σχήμα 1.1 Το τετραεδρικό φύλλο: (α) τρισδιάστατη οριζόντια απεικόνιση των δεσμών του πυριτίου με τα τέσσερα οξυγόνα και (β) δισδιάστατη κατακόρυφη απεικόνιση των εξαγώνων Si-O [Mott C.J.B., 1988].

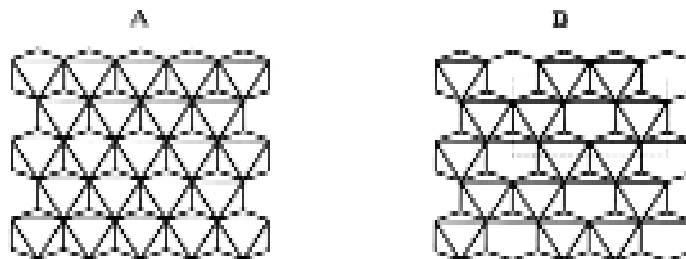
Το οκταεδρικό φύλλο

Η δεύτερη δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων είναι το οκταεδρικό φύλλο. Αυτό αποτελείται από οκτάεδρα κυρίως Al^{3+} , αλλά και Mg^{2+} , Fe^{2+} και Fe^{3+} , όπου το κεντρικό ιόν περιβάλλεται από έξι ιόντα O^{2-} ή OH^- (Σχήμα 1.2). Το οκταεδρικό φύλλο προκύπτει από τη σύνδεση των γειτονικών οκταέδρων που μοιράζονται τέσσερα οξυγόνα. Τα υπόλοιπα δύο είναι ασύνδετα και έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό, πάνω και κάτω από το φύλλο, με αποτέλεσμα το καθαρό αρνητικό φορτίο της κάθε οκταεδρικής μονάδας να είναι 2. Εάν το μεταλλοκατιόν είναι δισθενές (π.χ. Mg^{2+}), τότε όλες οι οπές είναι κατειλημμένες από αυτό.



Σχήμα 1.2 Το οκταεδρικό φύλλο, (α): η οκταεδρική διάταξη του Al ή Mg με το O ή OH και οι δεσμοί τους και (β): σχηματική αναπαράσταση του οκταεδρικού φύλλου [Mott C.J.B., 1988].

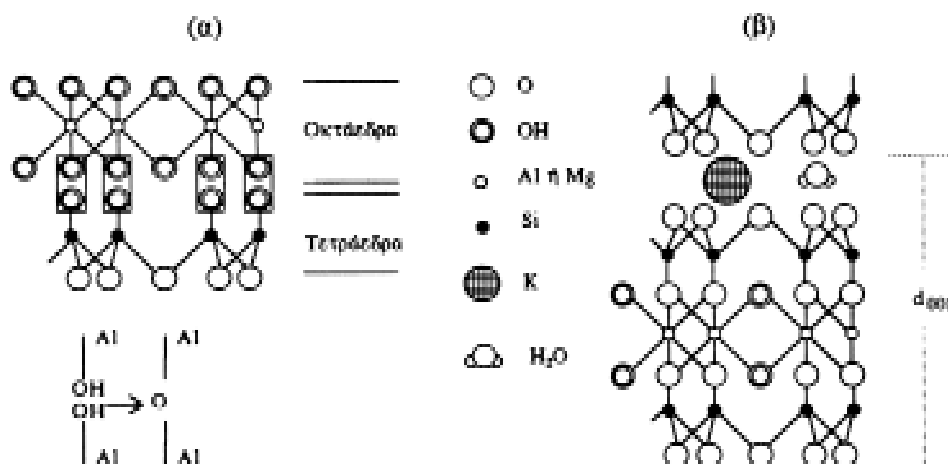
Στην περίπτωση αυτή δημιουργείται το ονομαζόμενο τριοκταεδρικό επίπεδο μιας και οι τρεις κατιονικές θέσεις σε μισή μοναδιαία κυψελίδα πρέπει να καλυφθούν ώστε να εξουδετερωθεί το αρνητικό φορτίο. Εάν τα οκτάεδρα σχηματίζονται από τρισθενή κατιόντα (π.χ. Al^{3+}), τότε μόνο τα 2/3 των διαθέσιμων οκταεδρικών οπών είναι κατειλημμένα και ο τύπος αυτός ονομάζεται διοκταεδρικός. Η τριοκταεδρική και διοκταεδρική διάταξη παριστάνονται στο σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3 Αναπαράσταση (Α) τριοκταεδρικής διάταξης και (Β) διοκταεδρικής διάταξης [Mott C.J.B., 1988].

Σχηματισμός των φυλλόμορφων αργίλων

Η τελική μορφή των φυλλόμορφων αργίλων είναι το αποτέλεσμα της συμπίκνωσης των τετραεδρικών πυριτικών φύλλων με τα οκταεδρικά αργιλικά φύλλα. Η συμπίκνωση αυτή πραγματοποιείται μέσω ασύνδετων οξυγόνων του τετραεδρικού και του οκταεδρικού φύλλου (Σχήμα 1.4α). Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται η δομή του ονομαζόμενου 1:1 αργίλου ή φυλλόμορφων δομών TO.



Σχήμα 1.4 (α): TO- φύλλο: το αποτέλεσμα της συμπίκνωσης ενός τετραεδρικού (T) και ενός οκταεδρικού (O) φύλλου και (β): TOT-φύλλο: το αποτέλεσμα της συμπίκνωσης δύο τετραεδρικών με ένα οκταεδρικό φύλλο. Διακρίνεται επίσης το ιόν του καλίου και το H_2O ανάμεσα στα TOT φύλλα, καθώς και η απόσταση d_{001} [Murray H.H., 1996].

Είναι επίσης δυνατή η σύνδεση δύο τετραεδρικών φύλλων με ένα οκταεδρικό, οπότε δημιουργείται ένα τριπλο-στρωματικό φύλλο (δομή 2:1 ή TOT) με το οκταεδρικό στρώμα στο κέντρο (Σχήμα 1.4β). Στην TOT δομή ένα πολύ χρήσιμο μέγεθος, είναι η απόσταση μεταξύ των αργιλοπυριτικών φύλλων d_{001} , η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε υλικό και μπορεί να μετρηθεί με περίθλαση των ακτίνων X.

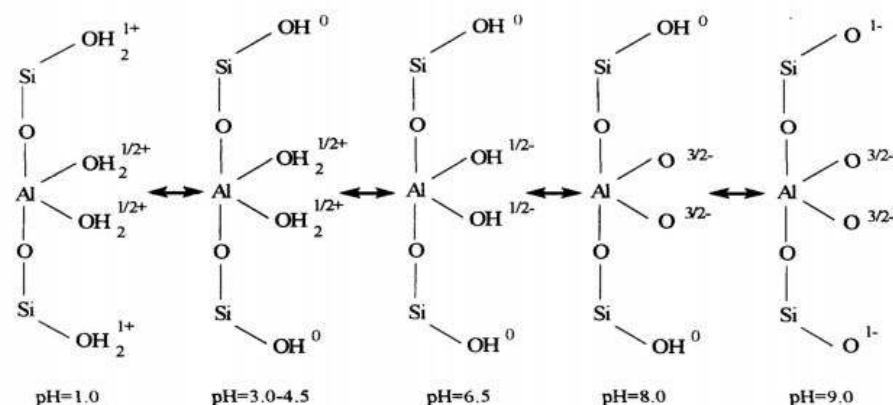
Ισόμορφη υποκατάσταση

Είναι δυνατό τα κατιόντα των οκταέδρων ή των τετραέδρων να υποκατασταθούν από κατιόντα μικρότερου φορτίου που έχουν το ίδιο μέγεθος ώστε να προσαρμοστούν στη δομή. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ισόμορφη υποκατάσταση και είναι υπεύθυνο για μερικές πολύ σημαντικές ιδιότητες των αργίλων. Έτσι η ισόμορφη υποκατάσταση του Si^{4+} από Al^{3+} στα τετράεδρα ή του Al^{3+} από Mg^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ στα οκτάεδρα, έχει ως αποτέλεσμα την αρνητική φόρτιση των αντίστοιχων φύλλων. Το φορτίο αυτό συνήθως εξουδετερώνεται με την εισαγωγή κατιόντων στο χώρο ανάμεσα στα αργιλοπυριτικά φύλλα (Σχήμα 1.4β). Τα κατιόντα αυτά μπορεί να είναι ενυδατωμένα, αφυδατωμένα ή σύμπλοκα κατιόντα, ενώ εκείνα που χρησιμοποιούνται περισσότερο για το σκοπό αυτό είναι τα: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} .

Στην περίπτωση του μοντμοριλλονίτη λόγω της ισόμορφης υποκατάστασης τα οκταεδρικά φυλλίδια είναι ομοιόμορφα αρνητικά φορτισμένα. Αυτό συμβαίνει διότι η ισόμορφη υποκατάσταση λαμβάνει χώρα στο οκταεδρικό φύλλο και στην περίπτωση αυτή το αρνητικό φορτίο δεν εντοπίζεται σε συγκεκριμένη θέση της επιφάνειας του φυλλιδίου, αλλά μοιράζεται σε δώδεκα οξυγόνα της επιφάνειας. Όταν η υποκατάσταση λαμβάνει χώρα στο τετραεδρικό φύλλο, τότε το αρνητικό φορτίο βρίσκεται εντοπισμένο στη θέση του κατιόντος μικρότερου σθένους. Για παράδειγμα στον μπειντιλίτη, όπου έχουμε υποκατάσταση του πυριτίου από αργίλιο, το αρνητικό φορτίο ευρίσκεται στο τετράεδρο του πυριτίου.

1.1.2 Κατιονταλλακτική ικανότητα των φυλλόμορφων αργίλων

Όπως προαναφέραμε το αρνητικό φορτίο που δημιουργείται στα φύλλα της αργίλου λόγω της ισόμορφης υποκατάστασης στην διάρκεια εκατομμυρίων ετών κατά τον σχηματισμό της αργίλου, αντισταθμίζεται από την είσοδο ανάμεσα στα αργιλοπυριτικά φύλλα διαφόρων τύπων κατιόντων. Η ποσότητα του φορτίου που βρίσκεται ανάμεσα στα φύλλα της αργίλου, μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί, είναι χαρακτηριστική για κάθε είδος αργίλου και ονομάζεται κατιονταλλακτική ικανότητα (Cation Exchange Capacity ή CEC) και εκφράζεται σε meq ανταλλάξιμων κατιόντων ανά ποσότητα μάζας της αργίλου. Η CEC εκτός από την ισόμορφη υποκατάσταση στα αργιλοπυριτικά φύλλα, οφείλεται και σε σπασμένους δεσμούς στις άκρες των φύλλων καθώς επίσης και στην πρωτονίωση και αποπρωτονίωση των υδροξυλομάδων του κρυσταλλικού πλέγματος. Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι υπάρχει άμεση εξάρτηση της τιμής της CEC και από το pH του μέσου (Σχήμα 1.5).



Σχήμα 1.5 Επίδραση του pH στις άκρες των φύλλων μιας αργίλου 2:1 [Maes et al., 1976].

Το μέρος της CEC που εξαρτάται από το pH αποτελεί περίπου το 10% της συνολικής CEC [Maes et al., 1976]. Γενικά η CEC μιας αργίλου εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα του κρυστάλλου, το pH, την θερμοκρασία, τον τύπο των αντισταθμιστικών κατιόντων και επίσης από τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της.

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για τον προσδιορισμό της CEC μιας αργίλου, είτε μέσω χημικής ανάλυσης από όπου προσδιορίζεται ο δομικός τύπος της αργίλου, είτε μέσω ιοντανταλλαγής προσδιορίζοντας τον αριθμό των ιόντων που εισέρχονται ή

εξέρχονται από την άργιλο. Μερικές από τις ενώσεις που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό είναι τα κατιόντα Ba^{2+} , οργανικά κατιόντα αλκυλαμμωνίου ή ραδιενεργοί ιχνηθέτες όπως $^{22}Na^{+}$.

1.1.3 Ταξινόμηση των φυλλόμορφων αργίλων

Οι άργιλοι μπορούν να ταξινομηθούν σε ομάδες με βάση διάφορα κριτήρια. Τέτοια κριτήρια είναι συνήθως ο τύπος των φύλλων (2:1 ή 1:1), η πυκνότητα φορτίου από ισόμορφη υποκατάσταση και ο τύπος του οκταεδρικού φύλλου (δι- ή τριοκταεδρικός). Η ταξινόμηση με βάση τα κριτήρια αυτά παρουσιάζεται στον πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1 Ταξινόμηση φυλλόμορφων αργιλοπυριτικών υλικών [Mott C.J.B., 1988].

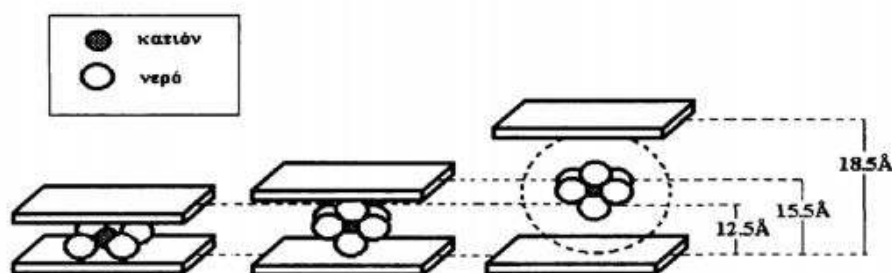
Τύπος φύλλου	Ομάδα	Φορτίο και C.E.C. (δ σε meq/g)	Ενόστρωματικό ιόν	Δι ή Τρι Οκταεδρικό	Υπο-ομάδες	Είδη
1:1	Σερπεντίνες Καολίνες	Πολύ χαμηλό ως μηδέν	Καόνη	Τρι- Δι-	Ερπεντίνες Καολίνες	Χροσιπίτες, Αιτηρίτες, Καολίνες, Διότις
2:1	Τάλκας Πυροφύλλιτες	Μηδέν (0-0)	Καόνη	Τρι- Δι-	Τάλκας Πυροφύλλιτες	Τάλκας, Πυροφύλλιτες, Βιολιτίς
	Σαπιτίτες	Χαμηλό (0.4-0.12)	Ενώστρωμα Καόνη	Τρι- Δι-	Σαπιτίτες Μοντομαυλιάνιτες	Σαπιτίτες, Εικτορίτες, Μοντομαυλιάνιτες, Μαστιλιτίς, Νοναρότις
	Βερμικουλίτες	Ενδιάμεσο (1.3-0.18)	Ενώστρωμα Καόνη (απορρόφαση Mg^{2+})	Τρι- Δι-	Βερμικουλίτες-Τρισκ. Βερμικουλίτες-Διοκτ.	Βερμικουλίτες-Τρισκ., Βερμικουλίτες-Διοκτ.
	Μικα	Υψηλό (0-2)	Μη ενδιάμεσο ισοπύκνο (συνήθως K^{+})	Τρι- Δι-	Τρισκ-Μικα Διοκτ-Μικα	Βασιτίς, Λαυκόλιτις, Μοσκόφιτις, Παργουλιτίς
	Ειδήρεστη Μικα	Πολύ Υψηλό (0-4)	Μη ενδιάμεσο ισοπύκνο (δυσπύκνο)	Τρι- Δι-	Τρι-Ειδή Μικα Δι-Ειδή Μικα	Κλινοπύκτες, Αναλιτίς, Μαργαρίτις
2:2 ή 2:1:1	Κλαριτίς	Μεσαίο	Οκταεδρικό υψηλο-φύλλο	Τρι- Δι-	Τρισκ-Κλαριτίς Διοκτ-Κλαριτίς Δι, Τρι-Κλαριτίς	Κλαριόφιτις, Νιμίτις, Δοβροπύκτες, Κουαίτις, Σουαίτις
2:1 Αποστρωμα πυροφύλλο	Σαπιλίτες Παλαγοροστίτες	Μεσαίο	Οκταεδρικό	Τρι- Δι-	Σαπιλίτες Παλαγοροστίτες	Σαπιλίτις, Παλαγοροστίτις, Λαυλιτίτις

1.1.4 Σμεκτίτες

Οι σμεκτίτες είναι ίσως η πιο σπουδαία ομάδα των φυλλόμορφων αργίλων, εξαιτίας των μοναδικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν, όπως η μεγάλη ειδική επιφάνεια και κατιοντανταλλακτική ικανότητα, η δυνατότητα διόγκωσης σε πολικά διαλύματα, η σταθερότητα, η εκλεκτικότητα σε διάφορα ιόντα και η δυνατότητα υποστύλωσης.

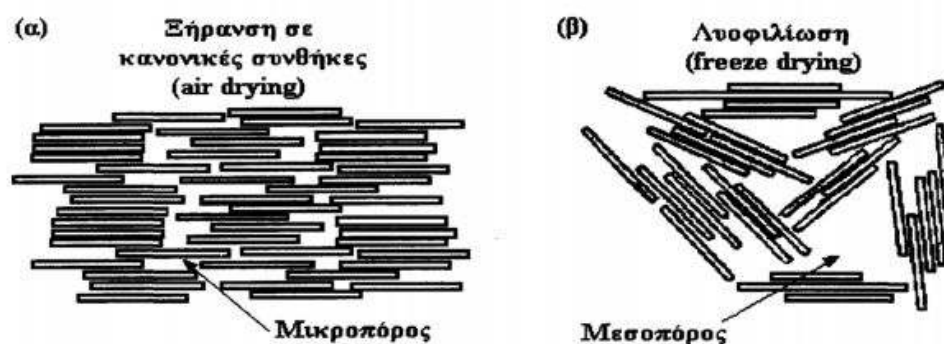
Διόγκωση σμεκτιτών

Στη δομή των αργίλων τα αργιλοπυριτικά φύλλα συγκρατούνται το ένα πάνω στο άλλο με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων επιφανειών και των αντισταθμιστικών κατιόντων. Όταν η άργιλος έρθει σε επαφή με έναν πολικό διαλύτη π.χ. νερό, τα πολικά μόρια του διαλύτη εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο της αργίλου προκαλώντας ενυδάτωση των κατιόντων με αποτέλεσμα την διόγκωση (swelling) της αργίλου. Για να πραγματοποιηθεί η εν λόγω διεργασία θα πρέπει το άθροισμα των απωστικών δυνάμεων να είναι μεγαλύτερο από το άθροισμα των ελκτικών δυνάμεων. Παράλληλα η διαδικασία της διόγκωσης εξαρτάται από το είδος του αντισταθμιστικού κατιόντος καθώς και από την πυκνότητα του φορτίου της αργίλου. Η όλη διεργασία παρουσιάζεται στο σχήμα 1.6 όπου φαίνεται ο σχηματισμός μιας, δύο ή περισσότερων σφαιρών εφυδάτωσης γύρω από το αντισταθμιστικό κατιόν.



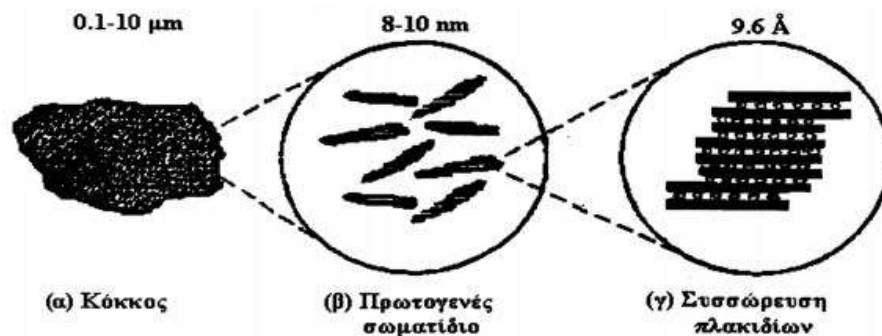
Σχήμα 1.6 Σχηματική αναπαράσταση της διόγκωσης μιας φυλλόμορφης αργίλου. Σχηματισμός μιας, δύο ή περισσότερων σφαιρών εφυδάτωσης γύρω από το αντισταθμιστικό κατιόν [Maes et al., 1976].

Η διαδικασία της διόγκωσης είναι αντιστρεπτή και η άργιλος επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση με αφυδάτωση η οποία λαμβάνει χώρα με ξήρανση. Ο τρόπος ξήρανσης που θα ακολουθηθεί είναι πολύ σημαντικός για τον τελικό προσανατολισμό των αργιλοπυριτικών φύλλων. Αν η ξήρανση είναι ήπια (στην ατμόσφαιρα, air drying) τότε τα φύλλα διατάσσονται με ομογενή και παράλληλο προσανατολισμό. Αντίθετα, εάν το αιώρημα της άργιλου ξηραθεί πολύ γρήγορα (λυοφιλίωση, freeze drying) τότε τα φύλλα της άργιλου διατηρούν την τυχαία κατανομή τους (σχήμα 1.7).



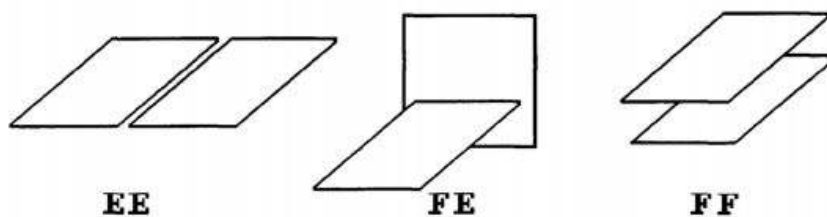
Σχήμα 1.7 Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης που λαμβάνουν τα φύλλα κατά την (α) ξήρανση στην ατμόσφαιρα (air drying) και (β) κατά την ταχεία ξήρανση (λυοφιλίωση, freeze drying).

Όλοι οι σμεκτίτες είναι άργιλοι 2:1 και η κατιοντανταλλακτική τους ικανότητα κυμαίνεται μεταξύ 0.6 και 1.2 meq/g. Στη φυσική τους μορφή ως ορυκτά, οι σμεκτίτες περιέχουν και επιπλέον υλικά όπως χαλαζία, ανθρακικό ασβέστιο, φέλντσπαρ κ.α. Επιπλέον οι σμεκτίτες απαντούν στην φύση με την μορφή κόκκων οι οποίοι αποτελούνται από μικρότερα πρωτογενή σωματίδια όπως φαίνεται στο σχήμα 1.8. Εξετάζοντας προσεκτικότερα τα πρωτογενή σωματίδια διαπιστώνεται ότι το καθένα προκύπτει από τη συσσώρευση βασικών μονάδων (πλακιδίων) ή αργιλοπυριτικών φύλλων. Η απόσταση d_{001} μεταξύ δύο διαδοχικών φύλλων, είναι πολύ σημαντική γιατί αφαιρώντας από αυτή το πάχος του φύλλου που είναι ίσο με 9.6\AA , υπολογίζεται το εύρος του ενδοστρωματικού χώρου.



Σχήμα 1.8 Σχηματική αναπαράσταση της μορφολογίας της αργίλου (α) κόκκος αργίλου, (β) πρωτογενές σωματίδιο αργίλου και (γ) συσσώρευση φύλλων αργίλου

Ο συσσώρευση των φύλλων της αργίλου μπορεί να ληφθεί ως απόρροια της αλληλεπίδρασης των άκρων και των επιφανειών των φυλλιδίων της αργίλου. Τρεις πιθανές διαμορφώσεις είναι γνωστές: άκρης με άκρη (edge to edge, EE), επιφάνειας με άκρη (face to edge FE) και σύνδεση επιφάνειας με επιφάνεια (face to face, FF) όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στο σχήμα 1.9.



Σχήμα 1.9 Οι τρεις δυνατοί τρόποι σύνδεσης των αργιλοπυριτικών φυλλιδίων: άκρη με άκρη (EE), επιφάνεια με άκρη (FE) και επιφάνεια με επιφάνεια (FF).

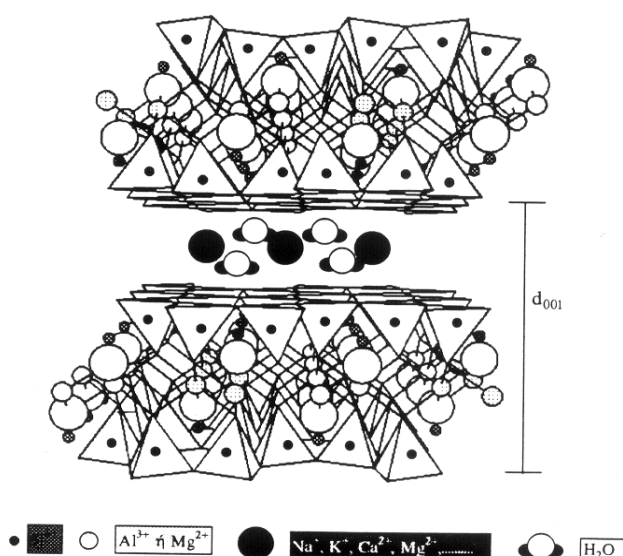
Η διαμόρφωση των φύλλων εξαρτάται από την πυκνότητα του φορτίου της επιφάνειας, από το μέγεθος των σωματιδίων και από το ενδοστρωματικό κατιόν. Τα συσσωματώματα FF, σχηματίζονται εκλεκτικά σε αργίλους με σχετικά μεγάλα σωματίδια, υψηλή πυκνότητα φορτίου και με αντισταθμιστικά κατιόντα που έχουν υψηλό βαθμό πολωσιμότητας, δηλαδή μεγάλο λόγο φορτίου/ακτίνα (π.χ. Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}). Συνθετικοί άργιλοι όπως ο λαπονίτης με πολύ μικρό μέγεθος σωματιδίων δημιουργούν EE και EF συσσωματώματα.

Στην ομάδα των σμεκτιτών κατατάσσονται επίσης δι-οκταεδρικοί και τρι-οκταεδρικοί άργιλοι με σπουδαιότερο ίσως τον δι-οκταεδρικό μοντμοριλλονίτη ο οποίος χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας διατριβής. Ο γενικευμένος χημικός τύπος του μοντμοριλλονίτη είναι:



Όπου: $\langle \rangle$ διακρυσταλλικά κατιόντα (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), $[]$ Τετράεδρα, $\{ \}$ Οκτάεδρα.

Στο σχήμα 1.10 παριστάνεται η κρυσταλλική δομή του μοντμοριλλονίτη.

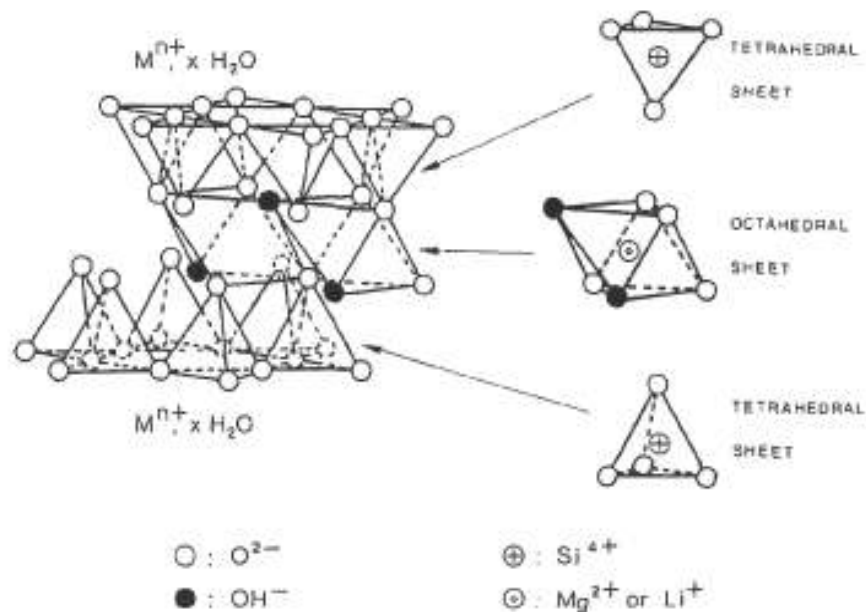


Σχήμα 1.10 Η κρυσταλλική δομή του μοντμοριλλονίτη [Newman et.al. 1970].

Ο λαπονίτης είναι ένας συνθετικός τρι-οκταεδρικός 2:1 εκτορίτης, του οποίου ο εμπειρικός χημικός τύπος είναι:



Όπου το Na είναι το ιοντανταλλάξιμο ενδοστρωματικό κατιόν το οποίο αντισταθμίζει το αρνητικό φορτίο που δημιουργείται στα φυλλίδια λόγω του φαινομένου της ισόμορφης υποκατάστασης και της αντικατάστασης των δισθενών κατιόντων μαγνησίου από τα μονοσθενή κατιόντα του λιθίου (σχήμα 1.11). Ως συνθετικός άργιλος ο λαπονίτης αποτελείται από νανοσωματίδια σχήματος δίσκου (πλακίδια) με πάχος 1 nm και μέση διάμετρο 30 nm. Κάθε ένα φυλλίδιο έχει σχήμα παραλληλεπίπεδου και διαστάσεις 40 nm x 10 nm x 1 nm [Newman et.al. 1970].



Σχήμα 1.11 Σχηματική αναπαράσταση του δικτύου των οξυγόνων και των υδροξυλομάδων σε ένα φυλλίδιο λαπονίτη. Για λόγους ευκρίνειας τα μη ανταλλάξιμα ιόντα που βρίσκονται στις οκταεδρικές θέσεις, έχουν παραληφθεί [Grim R. E. 1968]

Ένα χαρακτηριστικό μέγεθος για κάθε άργιλο αποτελεί ο λόγος του μήκους των φύλλων του προς την απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών φύλλων, ο οποίος είναι γνωστός ως λόγος διαστάσεων (aspect ratio). Ο μοντμοριλλονίτης είναι άργιλος με υψηλό aspect ratio το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 100 και 200, ενώ ο λαπονίτης είναι άργιλος με χαμηλό aspect ratio στην τιμή 20 έως 30 [Wang K.H. et al., 2001].

1.1.5 Οργανική τροποποίηση των αργίλων

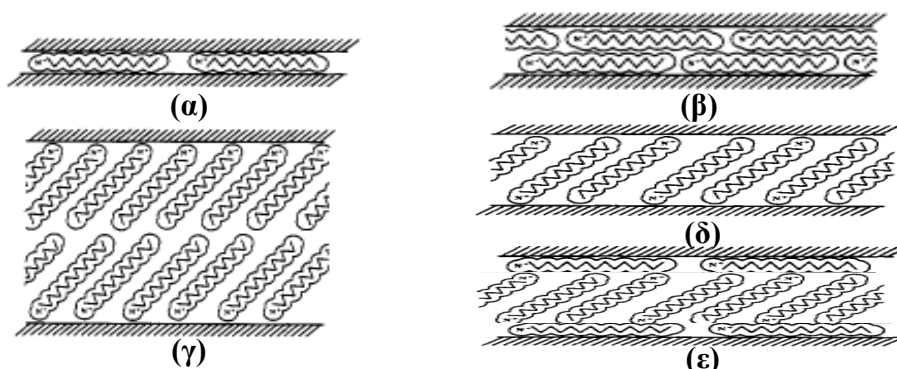
Στην καθαρή φυσική τους κατάσταση η φύση των επιφανειών των φυλλόμορφων αργίλων είναι ανόργανη (υδρόφοβη) και κατά συνέπεια είναι χημικά συγγενής και αναμίξιμη μόνο με πολυμερή που έχουν υδρόφοβη επιφάνεια, όπως για παράδειγμα το πολυαιθυλενοξειδίο (PEO) και η πολυβινυλαλκοόλη (PVA). Στην περίπτωση που τα πολυμερή έχουν υδρόφιλη επιφάνεια, όπως το πολυστυρόλιο (PS) και το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή, τότε έχουμε φτωχή αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο συστατικών του συστήματος

αργίλος/πολυμερές και χαμηλή διασπορά της αργίλου στην μάζα του πολυμερούς, η οποία οδηγεί σε υλικά με αντίστοιχες φτωχές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες [Ray S.S and Okamoto M., 2003].

Για να καταστεί δυνατή και ευνοϊκή η αλληλεπίδραση (ανάμιξη) των αργίλων με τις υδρόφοβες επιφάνειες των πολυμερών απαιτείται η οργανική τροποποίηση της επιφάνειας των πρώτων. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί με απλή ιοντανταλλαγή των κατιόντων που βρίσκονται στον ενδοστρωματικό χώρο των αργιλοπυριτικών υλικών με διάφορα οργανικά κατιόντα. Τα κατιόντα αυτά προέρχονται από πρωτοταγή, δευτεροταγή, τριτοταγή και συνήθως τεταρτοταγή άλατα αλκυλαμμωνίου (alkylammonium cations), αλκυλοφωσφόρου (alkylphosphonium cations) καθώς και αλκυλαντιμονίου (alkylstibonium cations) που χαρακτηρίζονται ως επιφανειοδραστικές ενώσεις (surfactants).

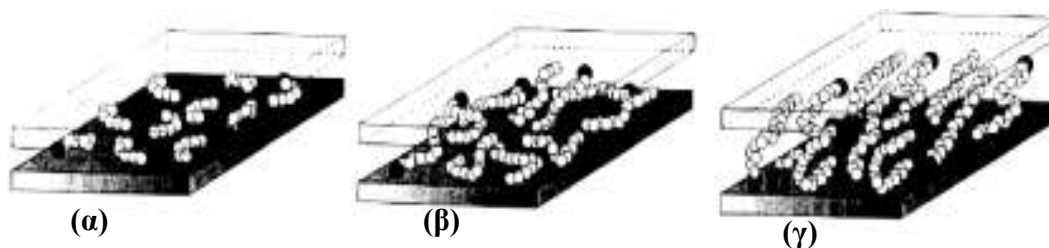
Η εισαγωγή μέσω ιοντανταλλαγής των εν' λόγω κατιόντων στον χώρο ανάμεσα στα φύλλα, μειώνει την επιφανειακή ενέργεια της αργίλου, βελτιώνει τα ενυδατικά χαρακτηριστικά του πολυμερούς και κυρίως αυξάνει την διαστρωματική απόσταση (d_{001}) της αργίλου, καθιστώντας ευκολότερη την μετέπειτα είσοδο των μακρών αλυσίδων του πολυμερούς. Επιπλέον τα κατιόντα αυτά παρέχουν δραστικές ομάδες οι οποίες μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το πολυμερές ή σε άλλες περιπτώσεις να προκαλέσουν την έναρξη του πολυμερισμού των μονομερών που έχουν εισαχθεί στον ενδοστρωματικό χώρο [Blumstein A., 1965].

Ανάλογα με την δραστικότητα, την πυκνότητα τακτοποίησης, το μήκος των αλυσίδων των οργανικών τροποποιητών και την θερμοκρασία είναι δυνατόν η διαμόρφωση των αλυσίδων να είναι παράλληλη προς τα φύλλα των αργιλοπυριτικών υλικών σχηματίζοντας μονές ή διπλές στιβάδες (lateral mono- ή bilayer), οι αλυσίδες να είναι απλωμένες ακτινωτά με συγκεκριμένη γωνία κλίσης ανάμεσα στα αργιλοπυριτικά φύλλα σχηματίζοντας και πάλι μονές ή διπλές στιβάδες (paraffin mono- ή bimolecular) ή τέλος να υπάρχει συνδυασμός παράλληλης και ακτινωτής διαμόρφωσης των οργανικών αλυσίδων (pseudotrilinear) [Vaia et al., 1994]. Οι παραπάνω διαμορφώσεις παρουσιάζονται αναλυτικά στο σχήμα 1.12.



Σχήμα 1.12 Σχηματική αναπαράσταση των δυνατών διαμορφώσεων των αλυσίδων του οργανικού τροποποιητή (α) παράλληλη προς τα φύλλα του αργιλοπυριτικού υλικού διαμόρφωση μονής στιβάδας (lateral monolayer), (β) παράλληλη διαμόρφωση με διπλή στιβάδα (lateral bilayer), (γ) ακτινωτή διαμόρφωση με συγκεκριμένη γωνία διπλής στιβάδας (paraffin bimolecular), (δ) ακτινωτή διαμόρφωση με συγκεκριμένη γωνία μονής στιβάδας (paraffin monomolecular) και (ε) συνδυασμός παράλληλης και ακτινωτής διαμόρφωσης (pseudotrilayer) [Lagaly, 1986].

Παρόλα αυτά οι [Vaia et al, 1994] με χρήση πειραματικών δεδομένων FTIR απέδειξαν ότι οι παραπάνω διαμορφώσεις είναι μη ρεαλιστικές. Απέδειξαν ότι η διαμόρφωση των αλυσίδων του οργανικού τροποποιητή ποικίλει μεταξύ μιας υγρής (liquid-like) και μιας στερεής (solid-like) δομής, με την υγρή δομή να κυριαρχεί όταν αυξάνεται η θερμοκρασία ή όταν έχουμε μείωση του μήκους ή της πυκνότητας τακτοποίησης των αλυσίδων (σχήμα 1.13). Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της σχετικά χαμηλής ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των διαμορφώσεων με εναλλαγή (trans conformers) και των επικαλυμένων διαμορφώσεων (gauche conformers). Τα εξιδανικευμένα μοντέλα που παρουσιάζονται στο σχήμα 1.12 και περιγράφηκαν παραπάνω προϋποθέτουν μόνο trans διαμορφώσεις.



Σχήμα 1.13 Σχηματική αναπαράσταση των μοντέλων συσσώρευσης των ανθρακικών αλυσίδων του επιφανειοδραστικού στον ενδοστρωματικό χώρο της αργίλου (α) μικρά μήκη αλυσίδων, οι οποίες είναι ξεκάθαρα απομονωμένες μεταξύ τους, (β) ενδιάμεσα μήκη αλυσίδων, όπου έχουμε ποικίλους βαθμούς αταξίας και αλληλεμπλοκής των αλυσίδων ανάμεσα στα φύλλα της αργίλου και (γ) μεγάλα μήκη αλυσίδων, όπου η τάξη των αλυσίδων του επιφανειοδραστικού έχει αυξηθεί, οδηγώντας παράλληλα σε μεγαλύτερο άνοιγμα των φύλλων της αργίλου. Με τα μαύρους κύκλους αναπαριστούνται οι δραστικές ομάδες (head groups) και με λευκούς οι μεθυλενομάδες ($-\text{CH}_2-$) που αποτελούν τις ανθρακικές αλυσίδες του επιφανειοδραστικού [Vaia et al, 1994].

1.1.6 Χρήσεις των φυλλόμορφων αργίλων

Η πρώτη χρήση των αργίλων εμφανίστηκε πριν από 25000 χρόνια από πρωτόγονους ανθρώπους στην Ασία και την Ευρώπη και αφορούσε την φαρμακευτική και τον καθαρισμό του ιματισμού [Hulthen, 1986]. Σήμερα οι χρήσεις τους και οι ιδιότητές τους εξαρτώνται από τη σύνθεσή τους, την παρουσία οργανικής ύλης και από άλλους παράγοντες [Murray, 1996]. Οι μεταλλική τους δομή και η κοκκώδης σύστασή τους, προσδίδουν στις αργίλους συγκεκριμένες ιδιότητες, οι οποίες τις καθιστούν πολύ ενδιαφέροντα υλικά, κυρίως στον τομέα της περιβαλλοντικής απορρύπανσης. Οι πιο σημαντικές απ' αυτές τις ιδιότητες είναι: η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η ικανότητά τους να προσροφούν κατιόντα, η οποία οφείλεται στο μόνιμο αρνητικό φορτίο, που αυτές φέρουν εξαιτίας του φαινομένου της ισόμορφης υποκατάστασης.

Ως αποτέλεσμα των ανωτέρω ιδιοτήτων τους, οι άργιλοι χρησιμοποιούνται σε μια μεγάλη ποικιλία περιβαλλοντικών και βιομηχανικών εφαρμογών όπως:

- Στη βιομηχανία αποβλήτων για τον καθαρισμό του νερού από βιομηχανικούς και οργανικούς ρύπους.
- Στην εδαφολογία για τη διατήρηση της υγρασίας, τη βελτίωση της καλλιέργειας και την τροποποίηση του pH.
- Στη μεταλλουργική βιομηχανία για τη κατασκευή εκμαγείων χύτευσης και πυλών γεωτρήσεων.

- Στη βιομηχανία πετρελαίου για την επεξεργασία ορυκτελαίων, στα διάφορα στάδια διήθησης και ως καταλύτες.
- Στη βιομηχανία κεραμικών ως προσθετικές ενώσεις για την αύξηση της αντοχής και πλαστικότητάς τους και την αλλαγή χρώματος.
- Στην παρασκευή φαρμάκων και καλλυντικών.
- Τέλος άργιλοι με μεγάλη κατιοντοανταλλακτική ικανότητα, χρησιμοποιούνται στη διάθεση πυρηνικών αποβλήτων για τη δέσμευση ραδιενεργών ισοτόπων και την πρόληψη της ραδιενεργού μόλυνσης του περιβάλλοντος.

1.2 Πολυμερή

1.2.1 Γενικά

Ο όρος πολυμερές, κατά τον ορισμό της IUPAC, αναφέρεται σε κάθε ουσία που τα μόριά της χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσότερων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων που αποκαλούνται δομικές μονάδες, ενωμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό. Ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων θα πρέπει να είναι ικανοποιητικός, ώστε η ουσία να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων που πρακτικά δεν μεταβάλλεται με την προσθήκη μιας ή περισσότερων τέτοιων δομικών μονάδων. Οι δομικές μονάδες ενός πολυμερούς είναι ενώσεις με μικρό μοριακό βάρος και ονομάζονται μονομερή [Καραγιαννίδης Γ., Σιδερίδου Ε., 2006].

1.2.2 Κατάταξη πολυμερών

Τα πολυμερή εκτός από την διάκρισή τους σε πολυμερή συμπύκνωσης και προσθήκης, ομοπολυμερή και συμπολυμερή, γραμμικά και διακλαδωμένα ή διασταυρωμένα, μπορούν να ταξινομηθούν και:

- Με βάση τη *χημική σύσταση* σε:
 - Οργανικά πολυμερή που είναι τα πολυμερή εκείνα των οποίων η κύρια αλυσίδα αποτελείται από άτομα άνθρακα, μπορεί όμως να περιλάβει και άτομα οξυγόνου, αζώτου ή θείου.
 - Ανόργανα πολυμερή που είναι εκείνα τα πολυμερή των οποίων η κύρια αλυσίδα δεν περιέχει άτομα άνθρακα, αλλά άτομα ενός ή περισσότερων δισθενών ή πολυσθενών στοιχείων.
- Με βάση το *πεδίο εφαρμογών* σε:
 - Πλαστικά
 - Ελαστομερή
 - Ίνες
 - Κόλλες
 - Επιχρίσματα

- Με βάση την *προέλευση* σε:
 - Φυσικά πολυμερή όπως η κυτταρίνη, το άμυλο, το φυσικό ελαστικό κ.α.
 - Τροποποιημένα φυσικά πολυμερή όπως η οξική και νιτρική κυτταρίνη, η αναγεννημένη κυτταρίνη κ.α.
 - Συνθετικά πολυμερή που επινοήθηκαν και παρασκευάστηκαν από τον άνθρωπο με σκοπό να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα άλλων παραδοσιακών υλικών. Π.χ. πολυολεφίνες, πολυαμίδια, πολυεστέρες, σιλκόνες κ.α.

- Με βάση *κάποια χαρακτηριστική ιδιότητα* σε:
 - Υγροκρυσταλλικά πολυμερή
 - Φωτονικά πολυμερή
 - Αγωγή και φωτοαγωγή πολυμερή
 - Θερμοσταθερά πολυμερή
 - Υδατοδιαλυτά πολυμερή

- Με βάση *τον τρόπο μορφοποίησης* σε:
 - Θερμοπλαστικά πολυμερή τα οποία όταν θερμαίνονται πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, μαλακώνουν και με την εφαρμογή πίεσης αποκτούν το επιθυμητό σχήμα.
 - Θερμοσκληραινόμενα πολυμερή τα οποία μορφοποιούνται επίσης με την επίδραση θερμότητας, πίεσης και καταλύτη, αλλά σε αντίθεση με τα θερμοπλαστικά δεν διατηρούν την ίδια δομή και μετά την μορφοποίηση.

1.2.3 Μέσα μοριακά βάρη πολυμερών

Εξαιτίας του διαφορετικού βαθμού πολυμερισμού της αλυσίδας ενός πολυμερούς οι διάφοροι τρόποι προσδιορισμού της μοριακής μάζας των μακρομορίων δίνουν μια μέση τιμή η οποία εξαρτάται από την μέθοδο που χρησιμοποιείται. Δύο κυρίως είναι οι εκφράσεις μέσου μοριακού βάρους \bar{M} που συναντώνται στην βιβλιογραφία:

- Το μέσο μοριακό βάρος σε αριθμό (Number average molecular weight) \bar{M}_n το οποίο ορίζεται ως το πηλίκο του μοριακού βάρους όλων των μακρομορίων του πολυμερικού δείγματος δια του συνολικού αριθμού των μακρομορίων.
- Το μέσο μοριακό βάρος σε βάρος (Weight average molecular weight) \bar{M}_w το οποίο ορίζεται ως το πηλίκο του συνολικού μοριακού βάρους όλων των κατά βάρος κλασμάτων συγκεκριμένου βαθμού πολυμερισμού προς το συνολικό βάρος όλων των μακρομορίων.

Η διαφορά μεταξύ \bar{M}_w και \bar{M}_n είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερη είναι και ανομοιογένεια των μακρομορίων. Ως μέτρο της ανομοιογένειας των πολυμερών χρησιμοποιείται ο λόγος: $I = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ ο οποίος καλείται και δείκτης πολυδιασποράς (polydispersity index) και εξαρτάται από την μέθοδο παρασκευής του πολυμερούς.

1.2.4 Στερεή κατάσταση πολυμερών

Όταν οι μακρομοριακές αλυσίδες είναι διευθετημένες τυχαία στο χώρο (τυχαία αναδίπλωση) και περιπλεγμένες μεταξύ τους με πολύ μικρή δυνατότητα αλλαγής της μορφολογίας τους, η μόνη κίνηση που παρατηρείται είναι οι δονήσεις τάσης, κάμψης ή στρέψης των δεσμών των μακρομορίων. Η κατάσταση αυτή χαρακτηρίζεται ως υαλώδης κατάσταση (glassy state) ή άμορφη κατάσταση (amorphous state). Όταν τα πολυμερή έχουν σαφώς καθορισμένη μορφολογία λέμε ότι βρίσκονται στην κρυσταλλική κατάσταση. Παράδειγμα τέτοιου πολυμερούς αποτελεί το γραμμικό πολυαιθυλένιο. Στις διάφορες εφαρμογές όμως ακόμη και τα κρυσταλλικά πολυμερή, εξαιτίας της ταχύτητας με την οποία μορφοποιούνται (θέρμανση- μορφοποίηση- ψύξη), λαμβάνουν μια ενδιάμεση κατάσταση την ημικρυσταλλική κατάσταση (semi-crystalline state). Σε κάθε περίπτωση η παρουσία κρυσταλλικής φάσης μέσα στην άμορφη φάση επηρεάζει σοβαρά τις φυσικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

Στην περίπτωση την οποία είναι δυνατή η μετακίνηση τμημάτων των μακρομοριακών αλυσίδων, έχουμε μια νέα κατάσταση του πολυμερούς οποία χαρακτηρίζεται ως ελαστομερής κατάσταση (rubbery state).

Η μετάβαση ενός άμορφου πολυμερούς από την υαλώδη στην ελαστομερή κατάσταση γίνεται κατά τη θέρμανσή του μέσα σε μια περιοχή θερμοκρασιών, ο μέσος

όρος των οποίων καλείται **θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (glass transition temperature T_g)**. Η θερμοκρασία αυτή εξαρτάται από τη χημική δομή του πολυμερούς και κυρίως από την ευκαμψία (flexibility) των μακρομοριακών αλυσίδων [Μπόκαρης Ε., 1999].

Όταν τα άμορφα πολυμερή θερμανθούν σε υψηλή θερμοκρασία μεταβαίνουν από την ελαστομερή κατάσταση στην ιξώδη όπου συμπεριφέρονται ως ιξώδη ρευστά. Στην ιξώδη κατάσταση μπορούν να μετακινούνται όχι μόνο τμήματα αλυσίδων, αλλά και ολόκληρες αλυσίδες. Η μετάβαση από την ελαστομερή στην ιξώδη κατάσταση γίνεται μέσα σε μια περιοχή θερμοκρασιών ο μέσος όρος των οποίων αποτελεί την **θερμοκρασία ροής (flow- temperature T_f)**.

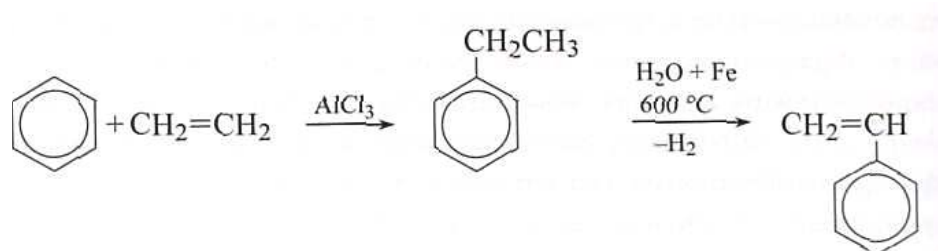
Τα κρυσταλλικά πολυμερή κατά την θέρμανσή τους μεταβαίνουν από την στερεή κατάσταση σχεδόν κατευθείαν στην ιξώδη, χωρίς πρακτικά να μεσολαβεί ελαστομερής κατάσταση. Η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει η μεταβολή αυτή είναι η γνωστή **θερμοκρασία τήξης (T_m) ή θερμοκρασία πρώτης τάξης (first order transition temperature)** και εξαρτάται από την χημική σύσταση του πολυμερούς.

Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή, που συνήθως είναι και τα περισσότερα συνθετικά πολυμερή, παρουσιάζουν και τις δύο θερμοκρασίες T_g και T_m από την άμορφη και την κρυσταλλική τους φάση τους αντίστοιχα. Στα περισσότερα ημικρυσταλλικά ομοπολυμερή η T_g είναι πρακτικά ίση με τα $2/3$ της T_m όταν και οι δύο θερμοκρασίες εκφράζονται σε Κ [Καραγιαννίδης Γ., Σιδερίδου Ε., 2006].

1.3 Πολυστυρόλιο (PS)

1.3.1 Παρασκευή μονομερούς

Το στυρόλιο παράγεται σχεδόν αποκλειστικά με αφυδρογόνωση του αιθυλοβενζολίου (σχήμα 1.14) με θερμική διάσπασή του στους 600 °C με μια απόδοση περίπου 90%.



Σχήμα 1.14 Παρασκευή στυρολίου με αφυδρογόνωση αιθυλοβενζολίου το οποίο προκύπτει από την καταλυτική προσθήκη βενζολίου στο αιθυλένιο [Καραγιαννίδης Γ., Σιδερίδου Ε., 2006].

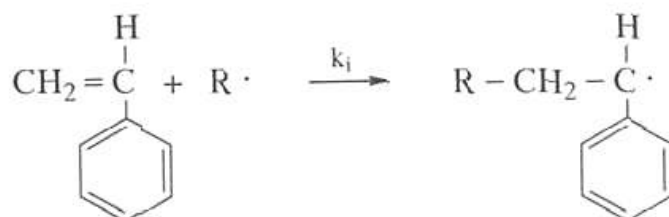
Αποθηκεύεται σε δοχεία που περιέχουν παρεμποδιστή πολυμερισμού συνήθως την τριτοταγή βουτυλοκατεχόλη, διότι μπορεί να πολυμεριστεί και από μόνο του (θερμικά) κατά την εναποθήκευσή του. Χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα στο παρελθόν για την μελέτη των μηχανισμών πολυμερισμού, αφού πολυμερίζεται και με τους τέσσερις τύπους πολυμερισμού (ελεύθερων ριζών, ανιοντικός, κατιοντικός και συναρμογής).

1.3.2 Πολυμερισμός

Το πολυστυρόλιο παράγεται συνήθως με πολυμερισμό ελεύθερων ριζών και αποτελεί ένα από τα πλέον σημαντικά θερμοπλαστικά πολυμερή.

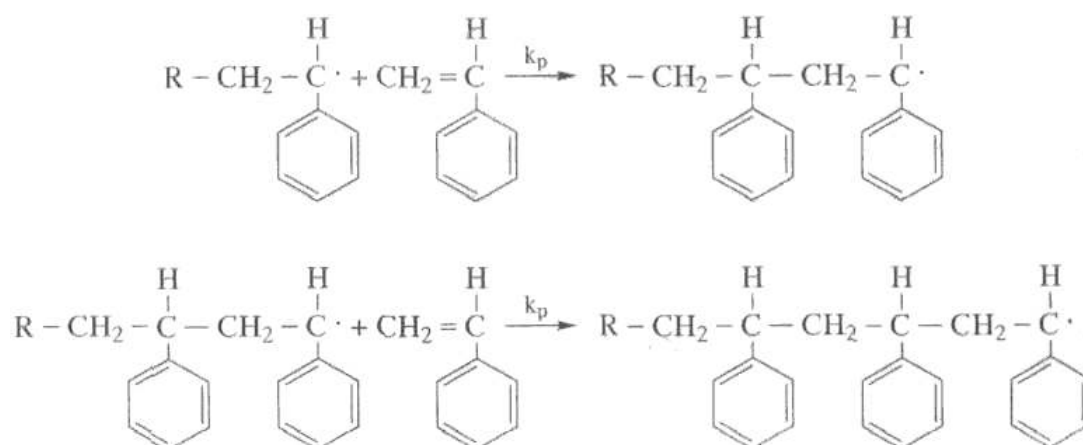
Στον πολυμερισμό του στυρολίου με την τεχνική του πολυμερισμού μάζας με ελεύθερες ρίζες, όπως και σε κάθε αλυσιδωτό πολυμερισμό λαμβάνουν χώρα τρία στάδια: της έναρξης, της προόδου και του τερματισμού [Καραγιαννίδης Γ., Σιδερίδου Ε., 1999].

α) Στάδιο έναρξης

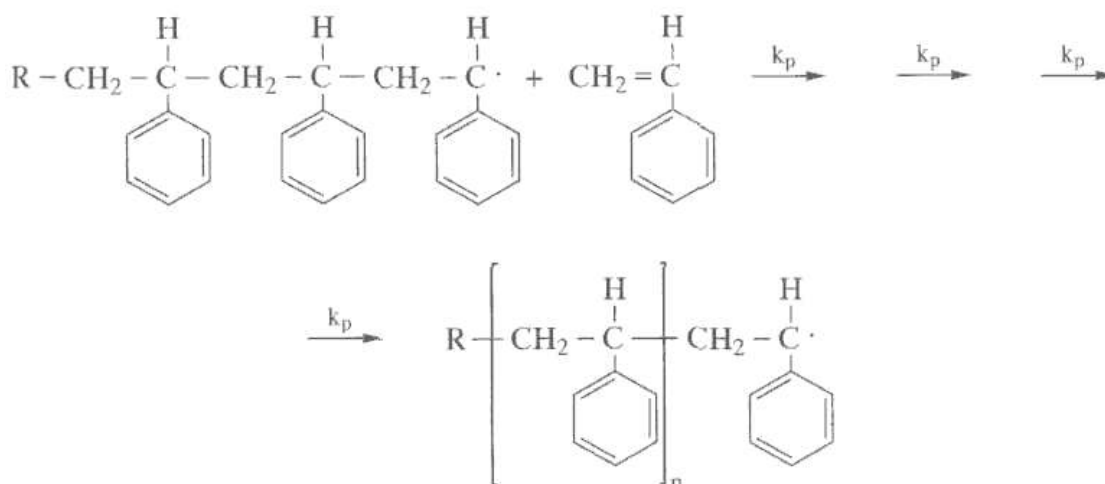


Για τη παραγωγή των ελεύθερων ριζών $\mathbf{R}\cdot$ χρησιμοποιούνται συνήθως ενώσεις (εκκινητές), όπως το βενζοϋλοϋπεροξείδιο ή το αζω-δισ-ισοβουτυρονιτρίλιο, τα οποία με απορρόφηση ενέργειας (θερμότητα, υπεριώδη ακτινοβολία κ.α.) διασπώνται. Η αντίδραση διάσπασης για τους εκκινητές είναι πολύ πιο βραδεία από τη αντίδραση έναρξης του πολυμερισμού και συνεπώς η ταχύτητά της καθορίζει και την έναρξη του πολυμερισμού.

β) Στάδιο προόδου



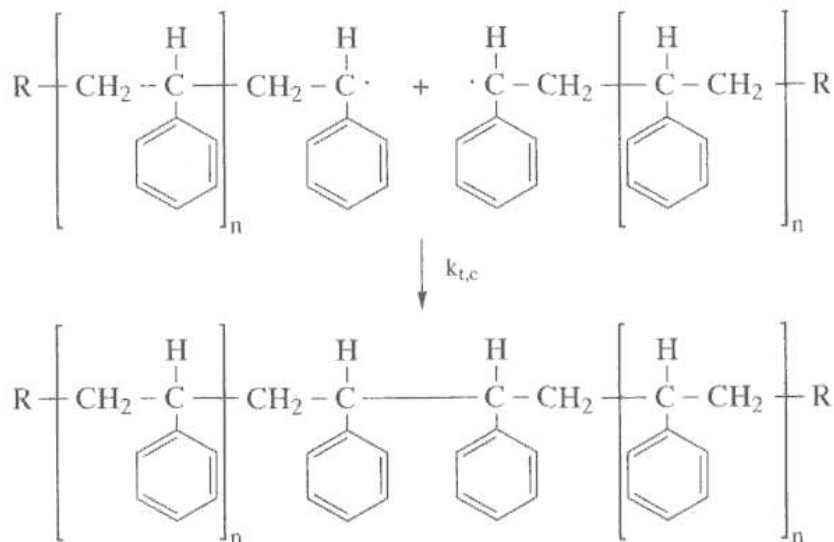
και ούτω καθεξής,



Η δραστηκότητα των ελεύθερων μακροριζών είναι ανεξάρτητη από το μήκος της αλυσίδας.

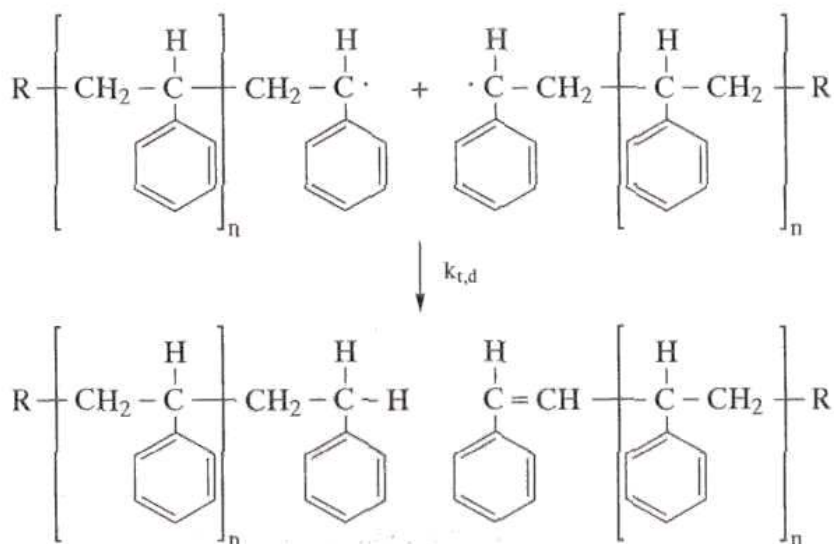
γ) Στάδιο τερματισμού

Η πρόοδος του πολυμερισμού σταματά όταν δύο ελεύθερες ρίζες αντιδράσουν μεταξύ τους (συνένωση ριζών)



Τερματισμός με συνένωση (combination) μακρορριζών

ή όταν ένα άτομο υδρογόνου μεταφερθεί από μια μακρόρριζα σε μια άλλη (ανακατανομή).



Τερματισμός με ανακατανομή (disproportionation) μακρορριζών

Το μονομερές στυρόλιο μπορεί να συμπολυμεριστεί με μια πλειάδα άλλων μονομερών, οπότε συνήθως αντί να αναφερόμαστε στο ομοπολυμερές πολυστυρόλιο, ομιλούμε για τα συμπολυμερή αυτού. Τέτοια προϊόντα είναι τα: συμπολυμερή στυρολίου- ακρυλονιτριλίου και στυρολίου- βουταδιενίου, το τυχαίο ενοφθαλμισμένο συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου- βουταδιενίου- στυρόλιο, τα συσταδικά συμπολυμερή στυρολίου- βουταδιενίου- στυρολίου και στυρολίου- ισοπρενίου- στυρολίου και το εναλασσύμενο συμπολυμερές στυρολίου-μηλεϊνικού ανυδρίτη. Το στυρόλιο επίσης χρησιμοποιείται ως μέσο δικτύωσης κατά την σκλήρυνση των ακόρεστων πολυεστερικών ή αλκυδικών ρητινών.

Το πολυστυρόλιο μπορεί να παραχθεί με κάθε τεχνική πολυμερισμού (μάζας, διαλύματος, αιωρήματος, γαλακτώματος) ακόμη και χωρίς εκκινήτη μόνο με θέρμανση ή έκθεση στην UV ακτινοβολία (θερμικός ή φωτοχημικός πολυμερισμός).

Με ανιοντικό πολυμερισμό μπορεί να παραχθεί ένα μονοδιάσπαρτο πολυστυρόλιο το οποίο χρησιμοποιείται ως πρότυπο δείγμα για την βαθμονόμηση οργάνων προσδιορισμού μοριακών βαρών (GPC).

Με πολυμερισμό συναρμογής και καταλύτες Ziegler- Natta μπορεί να παραχθεί το ισοτακτικό PS, όμως ένα τέτοιο προϊόν δεν είναι εμπορικά διαθέσιμο. Το ατακτικό PS έχει θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g περίπου στους 100°C , όμως αυτό βρίσκεται συνήθως χαμηλότερα εξαιτίας του υπολειπόμενου μονομερούς στυρολίου και αιθυλοβενζολίου που δρουν ως πλαστικοποιητές.

1.3.3 Γενικά χαρακτηριστικά

Το PS είναι διαφανές και έχει μια εξαιρετική διαφάνεια και λάμψη. Διαλύεται σε αρκετούς οργανικούς διαλύτες όπως αρωματικούς υδρογονάνθρακες, κετόνες και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες. Ως υλικό είναι σκληρό δύσκαμπτο αλλά και σχετικά εύθραυστο, γι' αυτό και συχνά ενισχύεται με κάποιο ελαστομερές το οποίο απορροφά την ενέργεια κρούσης. Το πολυστυρόλιο αυτό χαρακτηρίζεται ως πολυστυρόλιο υψηλής κρούσης (High Impact Polystyrene, HIPS). Το μη τροποποιημένο PS χαρακτηρίζεται ως κρυσταλλικό PS (crystal polystyrene). Το ισοτακτικό PS είναι κρυσταλλικό και παρουσιάζει θερμοκρασία τήξης T_m γύρω στους 260°C και θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης $T_g=97^\circ\text{C}$. Κρυσταλλώνεται σφαιρουλιτικά και είναι ακόμη περισσότερο

εύθραυστο από το ατακτικό PS, γι' αυτό δεν βρίσκει καμία εφαρμογή. Τα πολυστυρόλιο μπορεί να μετατραπεί σε διάφορα παράγωγα πολυμερή με διαφορετικές ιδιότητες προκαλώντας ορισμένες επεμβάσεις πάνω στον βενζολικό δακτύλιο (ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση). Τέτοια πολυμερή είναι το χλωρομεθυλιωμένο ή το σουλφουρωμένο πολυστυρόλιο. Μεγάλες ποσότητες PS φέρονται στην αγορά με αφρώδη μορφή (διογκωμένο PS) για θερμικές μονώσεις.

1.4 Πολυαιθυλένιο (PE)

1.4.1 Γενικά

Το πολυαιθυλένιο, το θερμοπλαστικό πολυμερές με τον μεγαλύτερο όγκο παραγωγής παγκοσμίως, διατίθεται στην αγορά σε μια μεγάλη ποικιλία τύπων, που ο καθένας, εξαιτίας των διαφορετικών του ιδιοτήτων, προορίζεται για κάποια άλλη εφαρμογή. Η διαφορετικότητα των διαφόρων πολυαιθυλενίων οφείλεται στον διαφορετικό τρόπο πολυμερισμού του μονομερούς αιθυλενίου, ή στην παρουσία μέσα στην μακρομοριακή αλυσίδα κάποιου άλλου συμμονομερούς [Καραγιαννίδης Γ., Σιδερίδου Ε., 2006].

1.4.2 Τύποι πολυαιθυλενίων

Το πρώτο πολυαιθυλένιο, που παρασκευάστηκε, ήταν ουσιαστικά ένα ολιγομερές, εξαιτίας της δυσκολίας πολυμερισμού του μονομερούς αιθυλενίου. Έτσι για την παραγωγή PE μεγάλου μοριακού βάρους χρειάστηκε να χρησιμοποιηθούν μεγάλες θερμοκρασίες και πιέσεις. Το PE που παράχθηκε με αυτόν τον τρόπο, είχε στις μακρομοριακές αλυσίδες μεγάλους κλάδους, ήταν δηλαδή διακλαδωμένο.

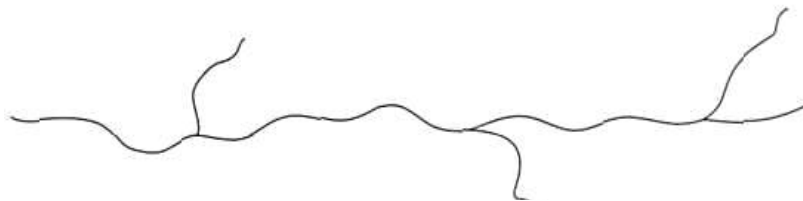
Οι μεγάλες διακλαδώσεις παρεμποδίζουν την κρυστάλλωσή του και το πολυαιθυλένιο αυτό εμφανίζει χαμηλή πυκνότητα. Γι' αυτό και «ονομάστηκε πολυαιθυλένιο υψηλής πίεσης ή χαμηλής πυκνότητας» Low Density Polyethylene (LDPE).



Σχήμα 1.15 Σχηματική αναπαράσταση των αλυσίδων του διακλαδωμένου πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας LDPE [Καραγιαννίδης Γ., Σιδερίδου Ε., 2006].

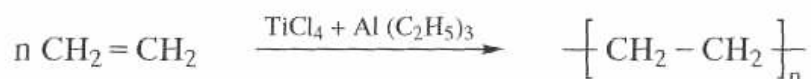
Αργότερα με την χρησιμοποίηση των καταλυτών Ziegler-Natta και πρόσφατα των μεταλλοκενίων παρασκευάστηκε PE σε χαμηλή πίεση, γραμμικό και όχι διακλαδωμένο

και συνεπώς με μεγαλύτερη πυκνότητα. Το PE αυτό ονομάστηκε «πολυαιθυλένιο χαμηλής πίεσης ή υψηλής πυκνότητας» High Density Polyethylene (HDPE).



Σχήμα 1.16 Σχηματική αναπαράσταση των αλυσίδων του πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας HDPE [Καραγιαννίδης Γ., Σιδερίδου Ε., 2006].

Ο καταλύτης που χρησιμοποίησε ο Ziegler για να παρασκευάσει γραμμικό πολυαιθυλένιο ήταν το τριαιθυλαργίλιο, αλλά σήμερα χρησιμοποιείται ένα μίγμα τριαιθυλαργιλίου και τετραχλωριούχου τιτανίου σε αδρανή ατμόσφαιρα.



Πρόσφατα ένα άλλο PE με πολλούς, αλλά μικρούς κλάδους στις μακρομοριακές του αλυσίδες, συνεπώς και αυτό γραμμικό, βρήκε ευρεία εφαρμογή. Το PE αυτό χαρακτηρίστηκε ως «γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας» Linear Low Density Polyethylene (LLDPE).



Σχήμα 1.17 Σχηματική αναπαράσταση των αλυσίδων του γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας LLDPE [Καραγιαννίδης Γ., Σιδερίδου Ε., 2006].

Οι τρεις παραπάνω τύποι PE αποτελούν τον κορμό αυτής της μεγάλης οικογένειας πολυμερών. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας του οποίου ορισμένα χαρακτηριστικά και ιδιότητες θα δούμε αναλυτικότερα παρακάτω.

1.4.3 Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE)

Το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας είναι γνωστό από το 1940, όταν άρχισε να παράγεται με πολυμερισμό του αιθυλενίου με εκκινητές ελεύθερες ρίζες, σε υψηλή πίεση ($\approx 2000 \text{ Atm}$) και υψηλή θερμοκρασία ($\approx 200^\circ\text{C}$).

Ως εκκινητές χρησιμοποιούνται συνήθως το βενζούλο-υπεροξειδίο, το άζω-ισοβουτυρονιτρίλιο ή ακόμη και το οξυγόνο.

Με κατάλληλη ρύθμιση της θερμοκρασίας, της πίεσης, του εκκινητή (εισαγωγή του σε διάφορα σημεία του αντιδραστήρα), της σύστασης είναι δυνατή η παραγωγή LDPE με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά όπως είναι: ο βαθμός διακλάδωσης, το μοριακό βάρος και η κατανομή των μοριακών βαρών. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, προκειμένου να αυξηθεί η ταχύτητα πολυμερισμού, αφού διασπάται γρηγορότερα ο εκκινητής, απαιτούνται υψηλότερες πιέσεις για να αυξηθεί η συγκέντρωση ή η πυκνότητα του μονομερούς. Για ένα συγκεκριμένο σύστημα όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο ταχύτερη είναι η αντίδραση, αλλά το μοριακό βάρος χαμηλότερο. Αντίθετα με τα άλλα πολυαιθυλένια το LDPE έχει αρκετές μικρές και μεγάλες διακλαδώσεις, ως εκ τούτου δυσκολεύεται να κρυσταλλωθεί.

Ο μέγιστος βαθμός κρυσταλλικότητας του είναι περίπου 40%, άρα είναι ημικρυσταλλικό γι' αυτό έχει γαλακτώδη εμφάνιση, λόγω σκεδασμού του φωτός και μικρή πυκνότητα $d = 0,915\text{-}0,940 \text{ gr.cm}^{-3}$.

Τα μακρομόρια του LDPE με τις μικρές και μεγάλες διακλαδώσεις σφαιρώνονται και εμφανίζονται πιο συμπαγή σε σχέση με εκείνα των γραμμικών πολυαιθυλενίων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το υλικό να ρέει ευκολότερα όταν λιώσει, ενώ σε στερεά κατάσταση το LDPE είναι μαλακό με κηρώδη εμφάνιση που μπορεί να χαραχθεί με μαχαίρι ή ακόμη και με το νύχι. Το LDPE κατεργάζεται εύκολα, θερμοσυγκολλάται, είναι χημικώς αδρανές, αντέχει στην κρούση και έχει εξαιρετικές ηλεκτρομονωτικές ιδιότητες.

Το LDPE δεν συγκολλάται με όμοιό του αντικείμενο καθώς δεν υπάρχει διαλύτης που να το διαλύει στην θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Διαλύεται μόνο σε υδρογονάνθρακες (ξυλόλιο) ή χλωριωμένους υδρογονάνθρακες (τριχλωροαιθυλένιο) πάνω από τους 55°C . Εξαιτίας της μη πολικής δομής του και της χημικής αδράνειας δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί καμία κόλλα επιτυχώς. Εάν όμως η επιφάνειά του γίνει πολική

(προσβολή με φλόγα ή ηλεκτρική εκκένωση) τότε μπορεί να κολληθεί με μέταλλα με μια εποξειδική κόλλα. Ανάλογη επεξεργασία μπορεί να βελτιώσει την δυνατότητα εκτύπωσης επάνω στην επιφάνεια των φιλμ από LDPE.

1.4.4 Εφαρμογές LDPE

Οι εφαρμογές του LDPE είναι πράγματι απεριόριστες. Εξωθημένα φιλμ: το 55% της συνολικής παραγωγής μετατρέπεται σε φιλμ με την τεχνική της μορφοποίησης με φύσημα (μπαλόνη) και χρησιμοποιείται στη συσκευασία αφροσκευασμάτων, περιοδικών, κάλυψη θερμοκηπίων, πάμπερς και ως θερμοσυρρικνούμενο φιλμ.

Συνεξωθημένα φιλμ: σχεδόν σε όλα τα πολυστρωματικά φιλμ που απαιτείται χαμηλή διαπερατότητα στην υγρασία, προστίθεται και ένα στρώμα από LDPE.

Χυτευτά αντικείμενα: κυρίως φιάλες και φιαλίδια για ιατρικές και άλλες εφαρμογές. Τέλος μια πολύ σημαντική εφαρμογή είναι οι επικαλύψεις καλωδίων εξαιτίας της άριστης ηλεκτρομονωτικής ιδιότητας του LDPE.

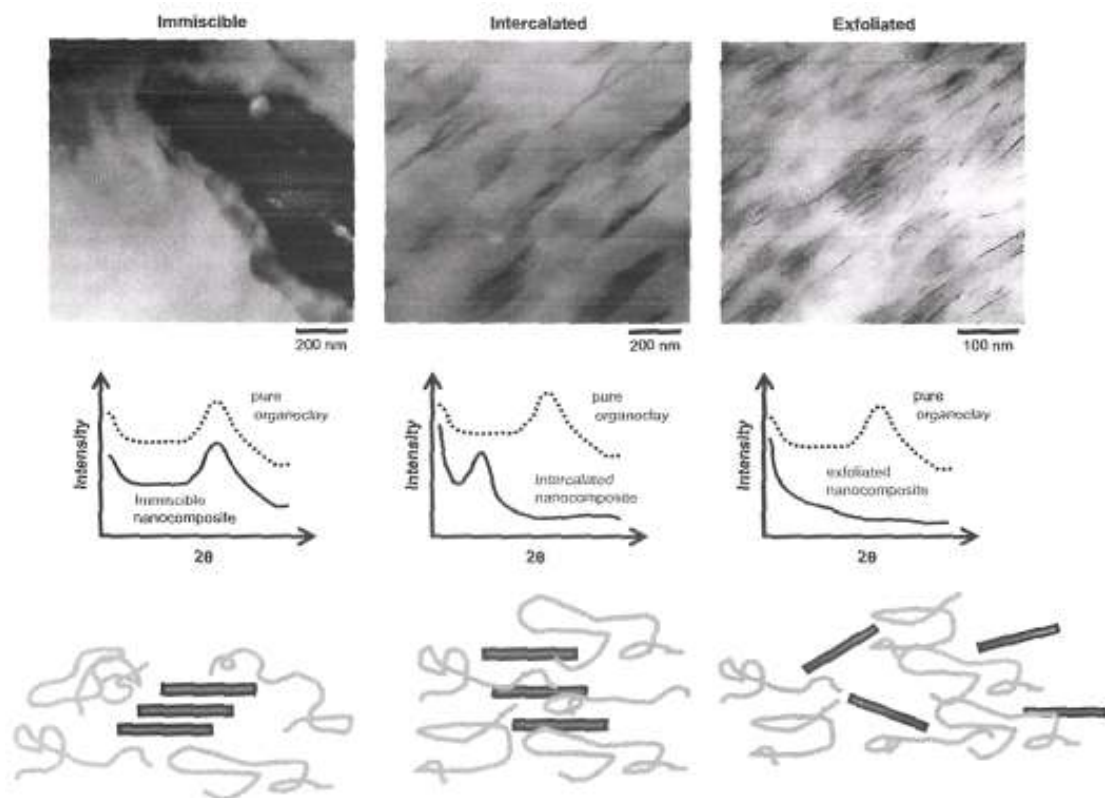
1.5 Νανοσύνθετα υλικά

1.5.1 Ταξινόμηση των νανοσύνθετων υλικών

Τα νανοσύνθετα είναι μια νέα κατηγορία μικροσωματιδιακών στερεών στα οποία το ένα τουλάχιστον συστατικό έχει διαστάσεις της τάξεως μερικών νανομέτρων (10^{-9} m). Η ταξινόμησή τους σε διάφορες κατηγορίες μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους. Ένας από αυτούς έχει να κάνει με τον αριθμό των διαστάσεων των νανοσωματιδίων τα οποία χρησιμοποιούνται ως ενισχυτές, που βρίσκονται στην κλίμακα των νανομέτρων. Υπάρχουν λοιπόν νανοσύνθετα με τρεις διαστάσεις στην κλίμακα των νανομέτρων, όπου στην μήτρα του υλικού βρίσκονται διασπαρμένα νανοσωματίδια με σφαιρικό σχήμα, όπως μόρια διοξειδίου του πυριτίου (silica). Επίσης υπάρχουν νανοσύνθετα με δύο διαστάσεις στην κλίμακα των νανομέτρων, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα και οι ίνες κυτταρίνης και τέλος νανοσύνθετα όπου τα ενισχυτικά νανοσωματίδια έχουν μία διάστασή τους σε μέγεθος μερικών νανομέτρων. Στην τελευταία κατηγορία ανήκουν τα νανοσύνθετα πολυμερών με φυλλόμορφους αργίλους.

1.5.2 Τύποι νανοσύνθετων υλικών πολυμερών- αργίλων

Γενικά η δομή των νανοσύνθετων υλικών πολυμερών με φυλλόμορφους αργίλους καθορίζεται από τον βαθμό διασποράς των φυλλιδίων της αργίλου στην μάζα του πολυμερούς [Q.T. Nguyen and D.G. Baird, 2006]. Ανάλογα με το είδος της αλληλεπίδρασης μεταξύ της αργίλου και του πολυμερούς μπορούν να δημιουργηθούν τρεις διαφορετικοί τύποι νανοσύνθετων. Τα μη αναμίξιμα (immiscible) τυπικά σύνθετα, τα εντεθειμένα (intercalated) και τα αποφυλλοποιημένα (exfoliated) νανοσύνθετα υλικά. Στο σχήμα 1.18 παριστάνεται η διάταξη των φύλλων της αργίλου και των αλυσίδων του πολυμερούς για κάθε μια περίπτωση. Επιπλέον τα αντίστοιχα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X, καθώς και οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM).



Σχήμα 1.18 Σχηματική αναπαράσταση των τριών ειδών νανοσύνθετων υλικών πολυμερών με φυλλόμορφους αργίλους, των αντίστοιχων διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων- X και των εικόνων TEM που λαμβάνονται στην κάθε περίπτωση. [L.M. Robeson and D.R. Paul, 2008]

- 1) Μη αναμίξιμα τυπικά σύνθετα στα οποία για διάφορους λόγους δεν επιτεύχθηκε η αλληλεπίδραση μεταξύ των επιφανειών του πολυμερούς και της αργίλου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στο διάγραμμα της περίθλασης των ακτίνων- X να μην έχουμε μετατόπιση της κορυφής d_{001} σε σχέση με το αντίστοιχο διάγραμμα της οργανόφιλης αργίλου και στην εικόνα TEM να διακρίνονται μεγάλα συσσωματώματα.
- 2) Εντεθειμένα (intercalated) νανοσύνθετα των οποίων η δομή προκύπτει από την διείσδυση των αλυσίδων του πολυμερούς στον χώρο ανάμεσα στα φύλλα της αργίλου το άνοιγμα των οποίων διευρύνεται χωρίς ωστόσο τα φύλλα να χάνουν την τακτοποιημένη τους διάταξη. Όπως μπορούμε να διακρίνουμε από το αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων- X για τα εντεθειμένα νανοσύνθετα υπάρχει μετατόπιση της κορυφής d_{001} σε μικρότερες μοίρες σε

σχέση με την αντίστοιχη κορυφή της οργανικά τροποποιημένης αργίλου. Στην εικόνα TEM για τα εν' λόγω νανοσύνθετα υλικά διακρίνονται τα πακέτα φύλλων της αργίλου.

- 3) Αποφυλλοποιημένα (exfoliated) νανοσύνθετα, όπου η διείδυση των αλυσίδων του πολυμερούς ανάμεσα στα φύλλα της αργίλου προκαλεί σημαντική αύξηση της μεταξύ τους απόστασης και κατά συνέπεια ελάττωση των δυνάμεων συνοχής, με αποτέλεσμα τα μεμονωμένα φύλλα να διασπείρονται τυχαία μέσα στην μάζα του πολυμερούς. Στο διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων- X έχουμε εξαφάνιση της κορυφής και στην εικόνα TEM διακρίνονται τα μεμονωμένα φυλλίδια της αργίλου διεσπαρμένα στην μάζα του πολυμερούς.

Οι παράγοντες που μπορούν να καθορίσουν την μορφολογία των νανοσύνθετων πολυμερών αργίλων είναι:

i) *Αναλογία πολυμερούς- φυλλόμορφης αργίλου.* Ο σχηματισμός αποφυλλοποιημένης νανοδομής ευνοείται στην περίπτωση που η περιεκτικότητα σε φυλλόμορφη άργιλο είναι πολύ χαμηλή (μικρότερη από 2% κ.β.), ενώ σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες (>5% κ.β) προκύπτουν εντεθειμένες νανοδομές ή μη αναμίξιμες δομές τυπικών σύνθετων.

ii) *Είδος της χρησιμοποιούμενης φυλλόμορφης αργίλου.* Τα χαρακτηριστικά της αργίλου όπως η κατιονανταλλακτική της ικανότητα και κυρίως το μέγεθος των φύλλων που την αποτελούν, καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό το είδος της νανοδομής που θα προκύψει. Πιο συγκεκριμένα άργιλοι με μεγάλο μήκος φύλλων όπως ο μοντμοριλλονίτης ευνοούν την δημιουργία εντεθειμένων νανοσύνθετων, ενώ άργιλοι με μικρό μήκος φύλλων όπως ο λαπονίτης στην κατάλληλη περιεκτικότητα και με την απαραίτητη οργανική τροποποίηση συνήθως οδηγούν στον σχηματισμό αποφυλλοποιημένων νανοδομών.

iii) *Είδος του επιφανειοδραστικού που χρησιμοποιείται για την οργανική τροποποίηση του αργίλου.* Το μήκος και η διαμόρφωση των ανθρακικών αλυσίδων, όπως και η πυκνότητα των τακτοποιημένων αλυσίδων του επιφανειοδραστικού στον ενδοστρωματικό χώρο της αργίλου καθορίζουν το μέγεθος του ανοίγματος των φύλλων. Η αύξηση αυτή της διαστρωματικής απόστασης όσο μεγαλύτερη είναι, τόσο

εξασθενίζει της δυνάμεις συνοχής που διατηρούν τα φύλλα της αργίλου σε σταθερή απόσταση μεταξύ τους με αποτέλεσμα να καθίσταται ευκολότερη η διείδυση των αλυσίδων του πολυμερούς και η ομογενής διασπορά (αποφυλλοποίηση) των φύλλων της αργίλου στην μάζα του πολυμερούς [Vaia and Giannelis, 1997].

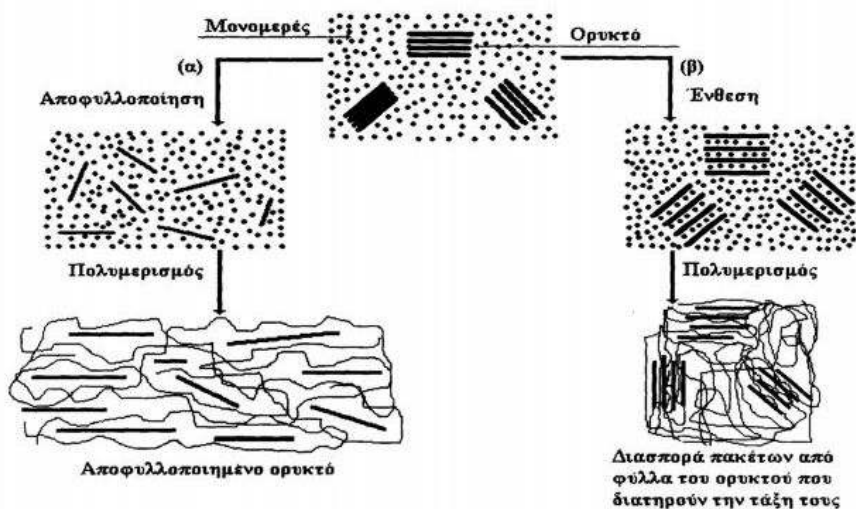
iv) *Μέθοδος σύνθεσης*. Γενικά το είδος της νανοδομής που θα προκύψει εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την μέθοδο σύνθεσης. Με τις μεθόδους της τήξης και του *in situ* πολυμερισμού προκύπτουν συνήθως αποφυλλοποιημένες νανοδομές, ενώ η μέθοδος της διαλυτοποίησης, οδηγεί σε εντεθειμένα νανοςύνθετα υλικά.

1.5.3 Μέθοδοι σύνθεσης

Την τελευταία δεκαετία σημαντικό μερίδιο στην βιβλιογραφία καταλαμβάνουν οι εργασίες για τα νανοςύνθετα πολυμερών με χρήση φυλλόμορφων αργίλων ως ενισχυτές, τα νανοδιάστατα φυλλίδια των οποίων βρίσκονται σε πλήρη και ομογενή διασπορά μέσα στην μάζα του πολυμερούς [Giannelis, 1992]. Η σύνθεσή τους βασίζεται στην ικανότητα των αργίλων να φιλοξενούν ανάμεσα στα φύλλα τους υλικά όπως διαλύτες, μονομερείς και πολυμερείς ενώσεις [Theng 1974 & 1979].

Υπάρχουν τρεις βασικές μέθοδοι σύνθεσης των νανοςύνθετων υλικών πολυμερών- αργίλων.

α) Ένθεση του κατάλληλου μονομερούς στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου και εν' συνεχεία πολυμερισμός του (*In Situ Polymerization*).

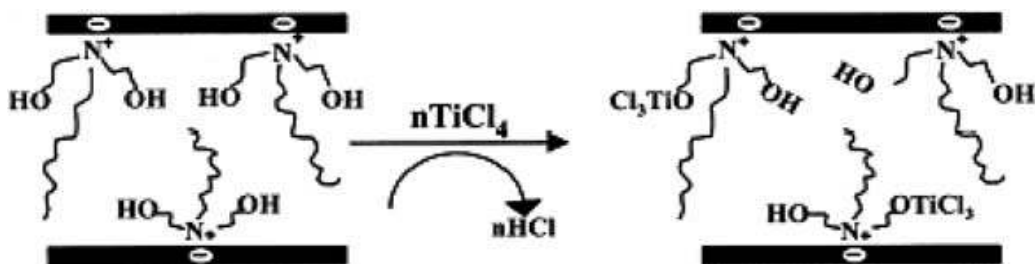


Σχήμα 1.19 Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης νανοςύνθετων υλικών με την μέθοδο του *in-situ* πολυμερισμού [Fournaris et al. 1999].

Στην περίπτωση αυτή η άργιλος διασπείρεται στο διάλυμα του μονομερούς και ακολουθεί με την προσθήκη του κατάλληλου εκκινητή η έναρξη της διαδικασίας πολυμερισμού. Η εν' λόγω μέθοδος δίνει συνήθως αποφυλλοποιημένες νανοδομές (σχήμα 1.19α), αλλά υπάρχει και η πιθανότητα να έχουμε διασπορά πακέτων φύλλων της άργιλου τα οποία διατηρούν την τάξη τους (σχήμα 1.19β) [Giannelis, 1993].

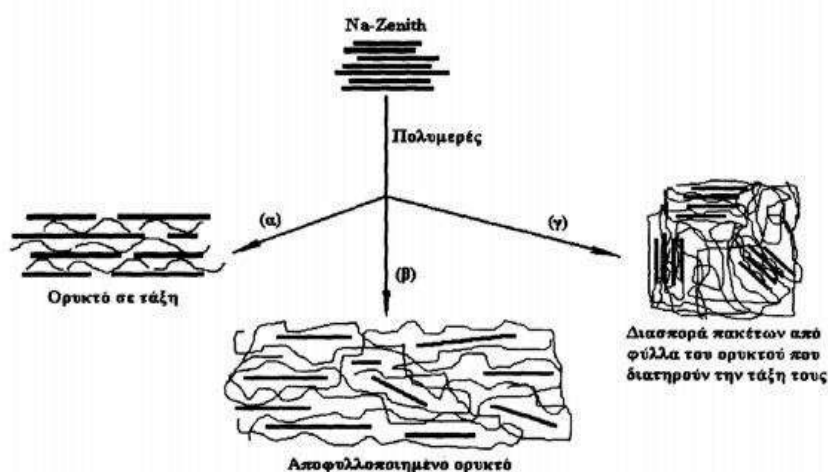
Στην βιβλιογραφία υπάρχει μεγάλος αριθμός αναφορών με σύνθεση νανοϋλικών εντεθειμένης και αποφυλλοποιημένης νανοδομής με την μέθοδο του in-situ πολυμερισμού. Οι [Akelah A. and Moet M., 1996] χρησιμοποίησαν την τεχνική αυτή και πέτυχαν την σύνθεση εντεθειμένων νανοςύνθετων πολυστυρολίου με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη. Τροποποίησαν Na^+ -μοντμοριλλονίτη και Ca^+ -μοντμοριλλονίτη με ιοντανταλλαγή με το κατιόν του βίνυλ-βένζυλ-τριμέθυλ αμμωνίου και εν' συνεχεία χρησιμοποιώντας ως εκκινητή το αζω-δις-ισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN), πραγματοποίησαν τον πολυμερισμό του μονομερούς στυρολίου χρησιμοποιώντας διάφορους διαλύτες όπως ακετονιτρίλιο, μίγμα ακετονιτρίλιου και τολουολίου και μίγμα ακετονιτρίλιου και τετραϋδροφουρανίου. Τα εντεθειμένα νανοςύνθετα που παραλήφθηκαν τελικώς με καταβύθιση με μεθανόλη, είχαν το μειονέκτημα ότι η μακρομοριακές αλυσίδες που εντέθηκαν στον μοντμοριλλονίτη δεν ήταν από καθαρό πολυστυρόλιο, αλλά συμπολυμερές στυρολίου και κατιόντων βίνυλ-βένζυλ-τριμέθυλ αμμωνίου. Επίσης οι [Weimer et al., 1999] και [Zhu et al., 2001] πέτυχαν την σύνθεση αποφυλλοποιημένων νανοςύνθετων PS/οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη χρησιμοποιώντας την τεχνική του in situ πολυμερισμού.

Αποφυλλοποιημένα νανοςύνθετα πολυαιθυλενίου με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη έχουν επίσης συντεθεί με in situ πολυμερισμό του μονομερούς αιθυλενίου [Jin Y-H. et al., 2002]. Πιο συγκεκριμένα τοποθέτησαν ένα τιτανιούχο Ziegler-Natta καταλύτη στο εσωτερικό τη επιφάνειας του μοντμοριλλονίτη και χρησιμοποίησαν οργανικά άλατα που περιείχαν υδροξυλομάδες για την τροποποίηση της επιφάνειας του. Αυτό έγινε διότι οι υδροξυλομάδες διευκόλυναν την είσοδο του καταλύτη (TiCl_4) στον ενδοστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη και κατ' επέκταση την έναρξη του πολυμερισμού του μονομερούς αιθυλενίου(σχήμα 1.20).



Σχήμα 1.20 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού τοποθέτησης TiCl_4 ανάμεσα στα φύλλα οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη OMt-OH [Jin Y-H. et al., 2002].

β) Ένθεση του προσχηματισμένου πολυμερούς με τη μέθοδο της διαλυτοποίησης στον κατάλληλο διαλύτη (solution blend method). Στην προκειμένη περίπτωση η άργιλος και το πολυμερές διαλύονται στον κατάλληλο διαλύτη και κατόπιν αναμιγνύονται. Από την αναλογία αργίλου/ πολυμερούς, καθώς επίσης και από την φύση του πολυμερούς και της αργίλου, εξαρτώνται η δομή και οι ιδιότητες του υλικού που θα προκύψει.



Σχήμα 1.20 Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης νανοςύνθετων υλικών με την μέθοδο της διαλυτοποίησης σε κατάλληλο διαλύτη με διάφορες αναλογίες πολυμερούς με φυλλόμορφη άργιλο [Fournaris et al. 1999].

Όταν η προστιθέμενη ποσότητα της αργίλου είναι μεγάλη και η αλληλεπίδραση των δύο αναμίξιμων φάσεων είναι ευνοϊκή χημικά και ενεργειακά καταλήγουμε σε εντεθειμένα (intercalated) νανοςύνθετα υλικά όπου τα φύλλα της αργίλου διατηρούν την τάξη τους και οι αλυσίδες του πολυμερούς είναι υπό ένθεση στον ενδοστρωματικό χώρο της αργίλου (σχήμα 1.20α) [Fournaris et al. 1999]. Αντίθετα όταν η ποσότητα της αργίλου είναι μικρή (<2,5%) τότε τα νανοςύνθετα που προκύπτουν έχουν τα φύλλα της

αργίλου σε αποφυλλοποιημένη (exfoliated) μορφή μέσα στην μάζα του πολυμερούς (σχήμα 1.20β). Εντούτοις υπάρχει η πιθανότητα, όταν η αλληλεπίδραση αργίλου και πολυμερούς δεν είναι ευνοϊκή, να ληφθεί δομή στην οποία έχουμε διασπορά πακέτων φύλλων της αργίλου στην μάζα του πολυμερούς (flocculated nanocomposite) (σχήμα 1.20γ). Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για την σύνθεση νανοσύνθετων με πολυμερή που έχουν μικρή ή καθόλου πολικότητα και ευνοεί την παραλαβή των υλικών σε μορφή πολύ λεπτών φίλμ. Παρόλα αυτά από εμπορικής άποψης, η άφθονη χρήση οργανικών διαλυτών, την καθιστά περιβαλλοντικά μη φιλική και απαγορευτική οικονομικά.

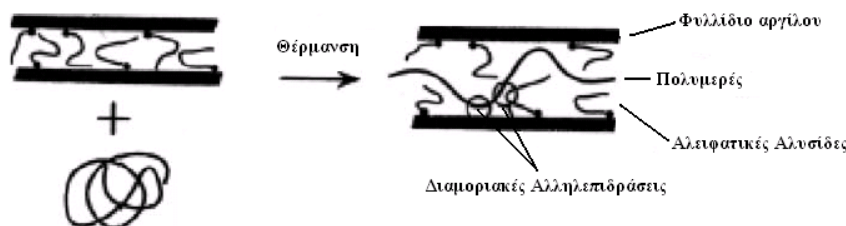
Από θερμοδυναμικής άποψης η αρνητική τιμή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ($\Delta G < 0$) που απαιτείται για να λάβει χώρα η όλη διαδικασία της ένθεσης του πολυμερούς στον ενδοστρωματικό χώρο της αργίλου μέσω διαλύματος, λαμβάνεται από την αύξηση στην τιμή της εντροπίας (ΔS). Πιο συγκεκριμένα η αύξηση της εντροπίας που προκαλείται από την εκρόφηση των μορίων του διαλύτη, υπερκαλύπτει την αντίστοιχη μείωση εντροπίας λόγω της ένθεσης των αλυσίδων του πολυμερούς στην άργιλο [Vaia R.A. and Giannelis E.P., 1997].

Η πρώτη ένθεση πολυμερούς με την εν' λόγω μέθοδο πραγματοποιήθηκε από τους Aranda και Ruiz Jitzky [Aranda P., 1992] οι οποίοι το 1992 πέτυχαν την ένθεση πολυαιθυλενοξειδίου (PEO) σε ιοντανταλλαγμένο με Na^+ μοντμοριλλονίτη, χρησιμοποιώντας 1:1 μίγμα διαλυτών μεθανόλης/νερού και μεθανόλης/ακετονιτριλίου. Στην προκειμένη περίπτωση η φύση του διαλύτη δηλαδή η πολικότητα του μέσου, ήταν ο αποφασιστικός παράγοντας που κατέστησε εφικτή την ένθεση του πολυμερούς στην άργιλο. Από 'κει και πέρα υπάρχει πλούσια βιβλιογραφία για την επίτευξη εντεθειμένων ή αποφυλλοποιημένων νανοδομών χρησιμοποιώντας ποικιλία πολυμερών και οργανικά τροποποιημένων αργίλων στους κατάλληλους διαλύτες.

Νανοσύνθετα με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη και πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας έχουν συντεθεί, με χρήση μίγματος ξυλολίου και βενζονιτριλίου ως διαλύτη [Jeon H.G., et al., 1998]. Τα εν' λόγω σύνθετα παραλήφθηκαν με καταβύθιση σε τετραϋδροφουράνιο (THF) και κατόπιν εκπλύθηκαν αρκετές φορές με τον ίδιο διαλύτη. Επίσης οι [Krishnamoorti R. et al., 2000] πέτυχαν την δημιουργία εντεθειμένης νανοσύνθετης δομής χρησιμοποιώντας οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη με το επιφανειοδραστικό κατιόν διμεθυλ-διοκταδέκυλ-αμμώνιο, συμπολυμερές πολυστυρολίου

και πολυισοπρενίου (PS/PI) και διαλύτη τολουόλιο σε θερμοκρασία δωματίου. Εντεθειμένα νανοσύνθετα καθαρού πολυστυρολίου με οργανικά τροποποιημένο μοντιμοριλλονίτη με το ίδιο επιφανειοδραστικό κατιόν διμεθυλ-διοκταδέκυλ-αμμώνιο, έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία κατά το παρελθόν και από τους [Balanz A.C., et al., 1998] και [Vaia R.A., et al., 1995]. Η ένθεση του πολυστυρολίου στον ενδοστρωματικό χώρο της αργίλου στις παραπάνω περιπτώσεις αποδόθηκε στον ελαφρά βασικό κατά Lewis χαρακτήρα του PS λόγω του φαινυλικού δακτυλίου, ο οποίος καθιστά ευνοϊκή την αλληλεπίδρασή του με την οργανικά τροποποιημένη επιφάνεια της αργίλου.

γ) Ένθεση με την μέθοδο του τήγματος (melt blending). Υπάρχουν αρκετά πολυμερή στα οποία οι δύο προαναφερθείσες διεργασίες παρουσιάζουν περιορισμούς, είτε επειδή δεν υπάρχει ο κατάλληλος εκκινητής για την έναρξη του in situ πολυμερισμού, είτε λόγω απουσίας του κατάλληλου διαλύτη για το σύστημα πολυμερές-άργιλος.



Σχήμα 1.21 Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης νανοσύνθετων υλικών με την μέθοδο της τήξης [Vaia R.A. and Giannelis E.P., 1997].

Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αυτό επινοήθηκε μια πιο γενική και οικολογικά αποδεκτή μέθοδος που βασίζεται στην απευθείας ενσωμάτωση του πολυμερούς σε κατάσταση τήγματος στον ενδοστρωματικό χώρο της αργίλου (σχήμα 1.21) [Giannelis et. al. 1993, Vaia et. al. 1995 & 1996]. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την θέρμανση του μίγματος πολυμερούς και αργίλου σε θερμοκρασία που να υπερβαίνει την θερμοκρασία τήξης ή τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς, δηλαδή την θερμοκρασία μετάβασης του πολυμερούς από την κρυσταλλική ή άμορφη στην υαλώδη κατάσταση. Επιπλέον η εν' λόγω θερμοκρασία δεν θα πρέπει να υπερβαίνει την θερμοκρασία διάσπασης του οργανικού τροποποιητή της αργίλου [Pandey et. al. 2005]. Η σύνθεση νανοσύνθετων υλικών με την μέθοδο της τήξης παρουσιάζει το

πλεονέκτημα ότι είναι πιο φιλική προς το περιβάλλον, λόγω της απουσίας οργανικών διαλυτών, ενώ παράλληλα είναι και οικονομικά πιο προσιτή για τις βιομηχανίες από την άποψη της διαχείρισης των αποβλήτων και της μη απαίτησης τροποποίησης των οργανολογικών και μηχανολογικών εγκαταστάσεών τους. Ανάλογα με την πολικότητα του πολυμερούς δύναται να χρησιμοποιηθεί φυσική ή οργανικά τροποποιημένη άργιλος με ιοντανταλλαγή των ενδοστρωματικών κατιόντων με κατάλληλα τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα.

Από θερμοδυναμικής άποψης η μείωση της εντροπίας που προκαλείται από τον περιορισμό των αλυσίδων του πολυμερούς στον ενδοστρωματικό χώρο της αργίλου, εξισορροπείται από την αυξημένη ελευθερία και κινητικότητα που αποκτούν οι αλυσίδες του επιφανειοδραστικού καθώς αποχωρίζονται μεταξύ τους τα φύλλα της αργίλου. Στην περίπτωση που η μεταβολή στην τιμή της ενθαλπίας είναι μικρή, τότε οι μικρές μεταβολές στην εσωτερική ενέργεια του συστήματος είναι αυτές που καθορίζουν εάν η ένθεση (intercalation) είναι δυνατή θερμοδυναμικά. Ο πλήρης αποχωρισμός (αποφυλλοποίηση) των φύλλων της αργίλου στην μάζα του πολυμερούς εξαρτάται από το κατά πόσον ευνοϊκή είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ του πολυμερούς και της οργανικά τροποποιημένης αργίλου, ώστε να υπερνικηθεί η απώλεια εντροπίας που επιφέρει ο περιορισμός των αλυσίδων του πολυμερούς. Ειδικότερα για αργίλους που έχουν τροποποιηθεί οργανικά με χρήση αλκυλαμμωνιακών κατιόντων, η ευνοϊκή για τον σχηματισμό του νανοσύνθετου ενεργειακή μεταβολή, επιτείνεται μεγιστοποιώντας το μέγεθος και τον αριθμό των ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων του πολυμερούς με την επιφάνεια της αργίλου και ελαχιστοποιώντας το μέγεθος και τον αριθμό των μη ευνοϊκών και μη πολικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πολυμερούς και των αλυσίδων του επιφανειοδραστικού [Vaia R.A. and Giannelis E.P., 1997].

Το πολυστυρόλιο ήταν το πρώτο πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση νανοσύνθετων με την τεχνική της τήξης χρησιμοποιώντας οργανικά τροποποιημένο με αλκυλαμμωνιακά κατιόντα μοντμοριλλονίτη [Vaia et al., 1993]. Η συγκεκριμένη ομάδα ανέμιξε το πολυμερές με την σκόνη του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη δημιουργώντας με την εφαρμογή πίεσης παστίλιες (pellets) τις οποίες κατόπιν θέρμανε υπό κενό σε θερμοκρασία που εξασφάλιζε την τήξη του πολυμερούς και την μη διάσπαση του επιφανειοδραστικού (165°C). Με τον τρόπο αυτό ελήφθησαν

εντεθειμένες (intercalated) νανοδομές. Η ίδια ερευνητική ομάδα διεξήγαγε το ίδιο πείραμα χρησιμοποιώντας μοντμοριλλονίτη ιοντανταλλαγμένο με Na^+ χωρίς ωστόσο να επιτευχθεί ένθεση του πολυμερούς. Επιπλέον επιχειρήθηκε η ένθεση διαλύματος πολυστυρολίου σε τολουόλιο χρησιμοποιώντας τον ίδιο οργανικό τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη κάτι που οδήγησε σε ένθεση του διαλύτη και όχι του πολυμερούς, λόγω πιο ευνοϊκής αλληλεπίδρασης των μορίων του διαλύτη με την επιφάνεια της αργίλου.

Η επίδραση του τύπου της αργίλου καθώς και του μήκους και της διαμόρφωσης των αλυσίδων του επιφανειοδραστικού στην επίτευξη νανοςύνθετης δομής με πολυστυρόλιο μελετήθηκε από τους Vaia R.A και Giannelis E.P. Αυτοί χρησιμοποίησαν τρεις διαφορετικούς τύπους αργίλων, τον ιοντανταλλαγμένο με Li^+ φθοροεκτορίτη, τον σαπονίτη και τον ιοντανταλλαγμένο με Na^+ μοντμοριλλονίτη των οποίων την επιφάνεια κατέστησαν οργανόφιλη με τα αλκυλλαμωνιακά κατιόντα οκταδέκυλ-τριμεθυλαμμώνιο και δι-οκταδέκυλ-τριμεθυλαμμώνιο με μήκη ανθρακικών αλυσίδων 6, 9, 16 και 18 άτομα άνθρακα. Τελικώς εντεθειμένες νανοδομές ελήφθησαν μόνο στις περιπτώσεις των υλικών στα οποία οι άργιλοι είχαν τροποποιηθεί με το επιφανειοδραστικό κατιόν δι-οκταδέκυλ-αμμώνιο, καταδεικνύοντας ότι το άνοιγμα της απόστασης των φύλλων της αργίλου κατά την οργανική τροποποίησή της, παίζει σημαντικό ρόλο στην ένθεση του πολυστυρολίου [Vaia R.A. and Giannelis E.P., 1997].

Η τεχνική της τήξης έχει χρησιμοποιηθεί και για την σύνθεση νανοςύνθετων με πολυαιθυλένιο του οποίου η επιφάνεια έχει τροποποιηθεί με την εισαγωγή μαλεϊκού ανυδρίτη (PE-g-MA) σε ποσοστό 0,1 wt% [Wang K.H. et al., 2001]. Στην προκειμένη περίπτωση η έκταση της αποφυλλοποίησης (exfoliation) και της ένθεσης (intercalation) εξαρτάται από τον υδρόφιλο χαρακτήρα του πολυμερούς, καθώς και από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του επιφανειοδραστικού που χρησιμοποιήθηκε για την οργανική τροποποίηση της αργίλου. Πιο συγκεκριμένα αποφυλλοποιημένα νανοςύνθετα ελήφθησαν στην περίπτωση που ο αριθμός των μεθυλενομάδων στην ανθρακική αλυσίδα του επιφανειοδραστικού ήταν μεγαλύτερος από δεκαέξι.

1.5.4 Ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών

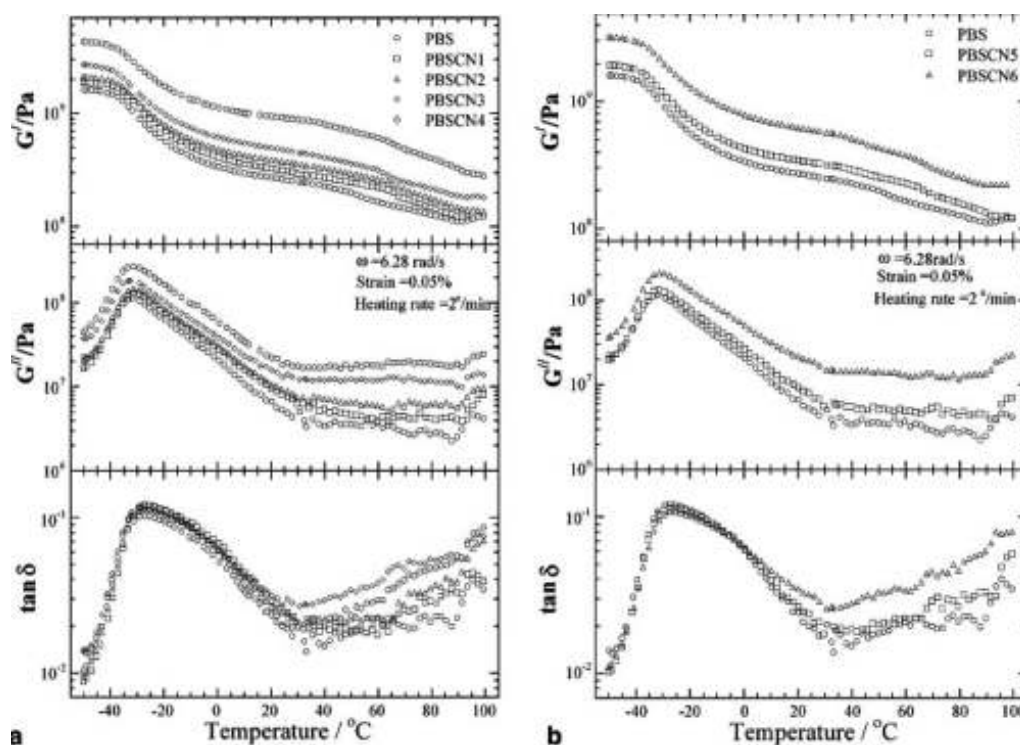
Τα νανοσύνθετα υλικά πολυμερών με φυλλόμορφες αργίλους (τροποποιημένες ή μη) συχνά επιδεικνύουν σημαντική βελτίωση στις ιδιότητες τους σε σχέση με τα καθαρά πολυμερή. Γενικά οι βελτιωμένες ιδιότητες επιτυγχάνονται σε νανοσύνθετα με χαμηλή περιεκτικότητα ($\leq 5\text{wt}\%$) σε άργιλο [Ray S.S. and Okamoto M., 2003].

Ειδικότερα η βελτίωση αφορά ιδιότητες που προσδιορίζονται με τις παρακάτω τεχνικές:

(α) *Δυναμική μηχανική ανάλυση (Dynamic Mechanical Analysis, DMA)*.

Η δυναμική μηχανική ανάλυση συνίσταται στην μέτρηση της μηχανικής παραμόρφωσης κατά την στρέψη (torsion) και κάμψη (tension) ενός υλικού, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA) αποτελούνται από τρεις παραμέτρους: (i) τον συντελεστή αποθήκευσης (storage modulus, G'), (ii) τον συντελεστή απώλειας (loss modulus, G'') και (iii) τον λόγο των δύο παραπάνω συντελεστών, γνωστό ως $\tan\delta$ (G''/G').

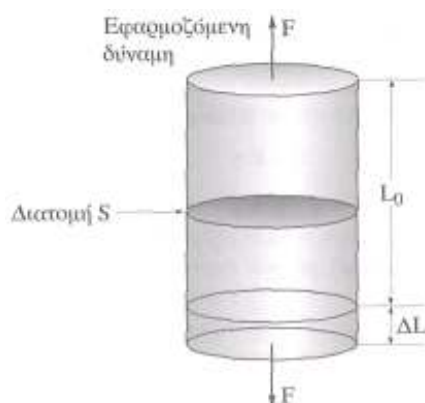
Η δυναμική μηχανική ανάλυση έχει εφαρμοστεί για την εκτίμηση των μηχανικών ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα διάφορων πολυμερών με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη. Ενδεικτικά αναφέρονται το πολυπροπυλένιο (PP) [Liu X. and Wu Q., 2001], πολυλακτίδιο (PLA) [Ray S., et al. 2002], nylon-6 [Okamoto M., 2003] και ο πολυβουτανοδιικός βουτυλεστέρας PBS [Ray S.S et al., 2003]. Τα συγκεκριμένα νανοσύνθετα παρουσιάζουν αύξηση στην τιμή του G' και αντίστοιχη μείωση της τιμής της $\tan\delta$ σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές των καθαρών πολυμερών. Η αύξηση αυτή υποδηλώνει βελτίωση στις ελαστικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών και οφείλεται αφενός στο μεγάλο aspect ratio του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη και αφετέρου στην πολύ καλή τακτοποίηση των εντεθειμένων αλυσίδων των πολυμερών στον ενδοστρωματικό χώρο της αργίλου η οποία συνεπάγεται και μείωση της κινητικότητάς τους. Στο σχήμα 1.22 παρουσιάζεται η εξάρτηση των συντελεστών G' , G'' , και $\tan\delta$ από την θερμοκρασία για τα εντεθειμένα νανοσύνθετα PBS με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη.



Σχήμα 1.21 Σχηματική αναπαράσταση της εξάρτησης των συντελεστών G' , G'' , και $\tan\delta$ από την θερμοκρασία για το καθαρό PBS και τα εντεθειμένα νανοσύνθετα PBS με διάφορα ποσοστά οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη [Okamoto M., 2003].

(β) Μέτρηση αντοχής στον εφελκυσμό (*tensile properties*.)

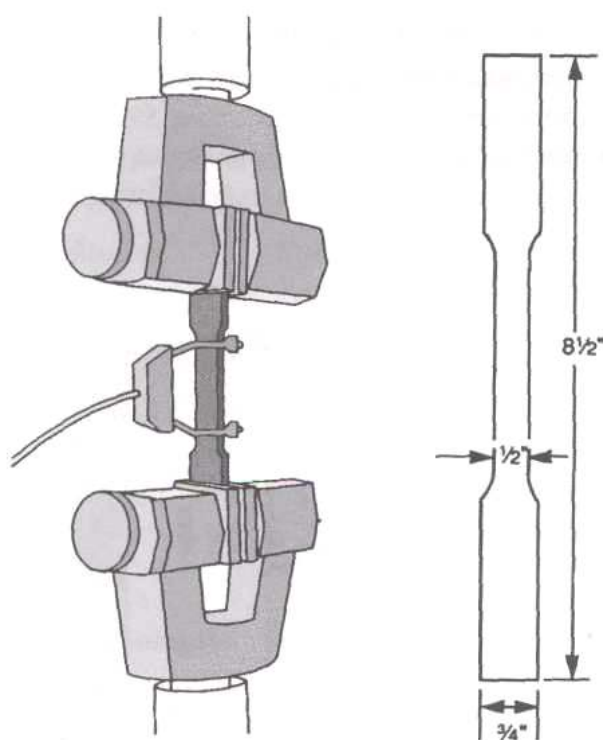
Η αντοχή ενός νανοσύνθετου υλικού πολυμερούς-αργίλου στον εφελκυσμό ορίζεται ως η ανώτερη δύναμη που εφαρμόζεται στα άκρα του δοκιμίου κατά την ώρα της θραύσης του. Εάν F είναι η δύναμη που ασκείται σε δείγμα με εγκάρσια διατομή S (σχήμα 1.23) τότε το πηλίκο $\sigma = F/S$ αποτελεί την τάση εφελκυσμού (*tensile stress*).



Σχήμα 1.23 Εφαρμογή τάσης εφελκυσμού σε κυλινδρικό δοκίμιο [Καραγιαννίδης Γ., Σιδερίδου Ε., 1999].

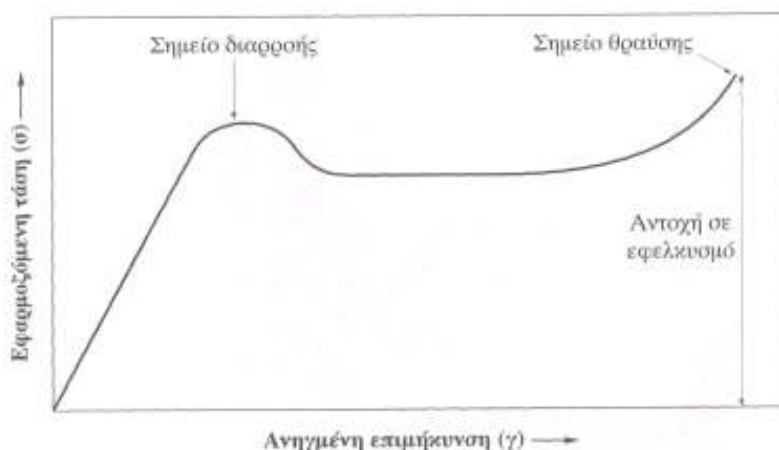
Επίσης εάν L_0 είναι το αρχικό μήκος του δείγματος και L το μήκος του μετά την εφαρμογή της τάσης σ , τότε το πηλίκο $\gamma = (L-L_0)/L_0 = \Delta L/L_0$ αποτελεί την ανοιγμένη επιμήκυνση (strain).

Για τον προσδιορισμό των διαφόρων παραμέτρων αντοχής ενός νανοσύνθετου υλικού στον εφελκυσμό, δείγμα σχήματος βάρους γυμναστικής (dumbbell) με γνωστό μήκος και διατομή συγκρατείται σταθερά από τα δύο του άκρα με δύο σιαγόνες (Σχήμα 1.24) από τις οποίες η κάτω είναι σταθερή, ενώ η πάνω απομακρύνεται με μια σταθερή ταχύτητα μέχρι της τελικής καταστροφής του δείγματος (σπάσιμο).



Σχήμα 1.24 Συγκράτηση του εικονιζόμενου δεξιά δοκιμίου από τις σιαγόνες του δυναμόμετρου [Καραγιαννίδης Γ., Σιδερίδου Ε., 1999].

Η δοκιμή επαναλαμβάνεται με διάφορες ταχύτητες απομάκρυνσης των σιαγόνων, ενώ η δημιουργούμενη επί του δείγματος τάση καταγράφεται ως συνάρτηση της εκάστοτε επιμήκυνσης (Σχήμα 1.25).



Σχήμα 1.25 Καμπύλη μεταβολής της τάσης εφελκυσμού με την ανοιγμένη επιμήκυνση ενός σκληρού και ανθεκτικού δείγματος [Καραγιαννίδης Γ., Σιδερίδου Ε., 1999].

Το αρχικό τμήμα της καμπύλης μέχρι το σημείο διαρροής (yield point) είναι γραμμικό, δηλαδή η τάση εφελκυσμού είναι ανάλογη της ανοιγμένης επιμήκυνσης που δημιουργείται εκ μέρους του οργάνου (ελαστική συμπεριφορά).

$$\sigma = E \cdot \gamma \text{ (νόμος του Hooke)}$$

όπου E είναι το μέτρο ελαστικότητας (Young's modulus).

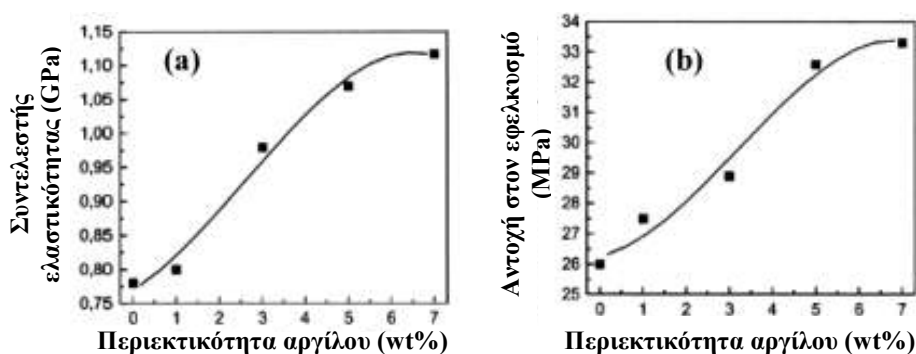
Μετά το σημείο διαρροής η τάση είναι ανεξάρτητη από την επιμήκυνση που δημιουργείται (ιξώδης συμπεριφορά), μέχρις ενός ορισμένου σημείου όπου επέρχεται θραύση του δείγματος [Καραγιαννίδης Γ., Σιδερίδου Ε., 1999].

Υπάρχει σημαντικός αριθμός αναφορών στην βιβλιογραφία όπου μελετάται η αντοχή στον εφελκυσμό για διάφορα νανοσύνθετα πολυμερών αργίλων. Στις αναφορές αυτές είναι προφανής η βελτίωση του μέτρου ελαστικότητας (Young's modulus) των νανοσύνθετων σε σχέση με το καθαρό πολυμερές και τα συμβατικά σύνθετα υλικά. Η βελτίωση αυτή είναι ανάλογη του μέσου μήκους (aspect ratio) των φύλλων της αργίλου που είναι διεσπαρμένα στην μάζα του πολυμερούς καθώς και του βαθμού αποφυλλοποίησης της δομής των νανοσύνθετων. Παράλληλα η διασπορά των φύλλων της οργανικά τροποποιημένης αργίλου στην μάζα του πολυμερούς, καθιστά τα νανοσύνθετα υλικά περισσότερο ανθεκτικά και άκαμπτα.

Σύμφωνα με τους Liu X. και Wu Q. οι οποίοι συνέθεσαν νανοσύνθετα με νάιλον (N6) και μοντμοριλλονίτη, η αύξηση της περιεκτικότητας της αργίλου προκαλεί σταδιακή μείωση της ελαστότητας (ductility) των νανοσύνθετων σε σχέση με το καθαρό

πολυμερές με αντίστοιχη μείωση του μεγέθους που την εκφράζει και ονομάζεται επιμήκυνση θραύσης (elongation at break) [Liu X. and Wu Q., 2002].

Οι ίδια ερευνητική ομάδα με πειράματα αντοχής στον εφελκυσμό σε νανοσύνθετα πολυπροπυλενίου με μοντμοριλλονίτη κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η χαμηλή περιεκτικότητα των νανοσύνθετων σε άργιλο (≤ 3 wt%), προκαλεί σημαντική αύξηση στην ελαστικότητα και την ανθεκτικότητά τους με μικρή μείωση στην ελατότητα. Περαιτέρω αύξηση του ποσοστού της αργίλου (≥ 5 wt%), δεν προκαλεί σημαντική διαφοροποίηση (Σχήμα 1.26) στις ιδιότητες των νανοσύνθετων σε σχέση πάντα με το καθαρό πολυμερές. Τα παραπάνω συμπεράσματα ισχύουν για όλα τα νανοσύνθετα πολυμερών- αργίλων [Liu X. and Wu Q., 2001].



Σχήμα 1.26 Επίδραση της περιεκτικότητας της αργίλου (a) στην ελαστικότητα και (b) στην ανθεκτικότητα των νανοσύνθετων υλικών PP/μοντμοριλλονίτη [Liu X. and Wu Q., 2001].

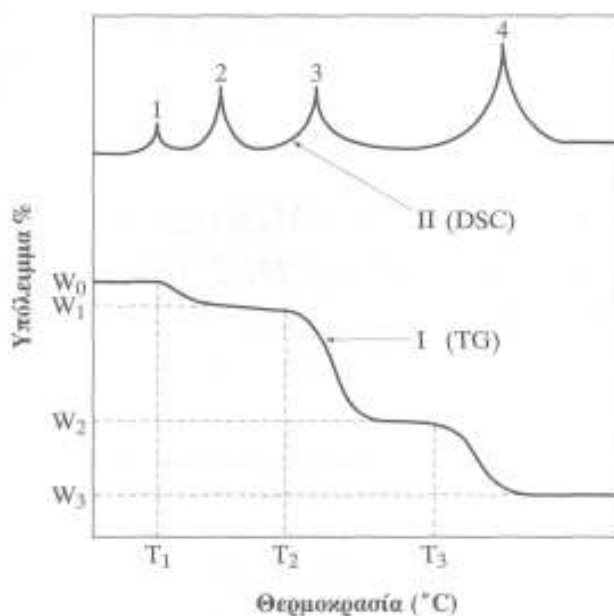
(γ) Θερμική σταθερότητα (Thermal stability)

Η θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric analysis, TGA) είναι η θερμοαναλυτική εκείνη τεχνική που χρησιμοποιείται περισσότερο στην εκτίμηση της θερμικής αντοχής, δηλαδή της θερμοσταθερότητας των πολυμερών. Η συγκεκριμένη ανάλυση βασίζεται στη δυναμική τεχνική κατά την οποία η απώλεια βάρους του δείγματος παρακολουθείται συνεχώς με αυτόματη καταγραφή, ενώ αυξάνεται η θερμοκρασία με σταθερή ταχύτητα.

Η κύρια εφαρμογή της TGA στο πεδίο των πολυμερών και μάλιστα των θερμοσταθερών πολυμερών, αναφέρεται στην μελέτη της θερμικής αποσύνθεσης η οποία πραγματοποιείται με πολύ μεγαλύτερη επιτυχία εάν ο θερμοζυγός συνδυαστεί με την διαφορική θερμοδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Από τον συνδυασμό αυτό η καμπύλη του θερμογραφήματος DSC θα δώσει πληροφορίες για τα

διάφορα θερμικά φαινόμενα (χημικά ή φυσικά) και σε ποιες θερμοκρασίες αυτά λαμβάνουν χώρα. Η καμπύλη TGA πληροφορεί για το αν η θερμική αυτή αλλαγή συνοδεύεται από απώλεια βάρους και για το πόση είναι αυτή.

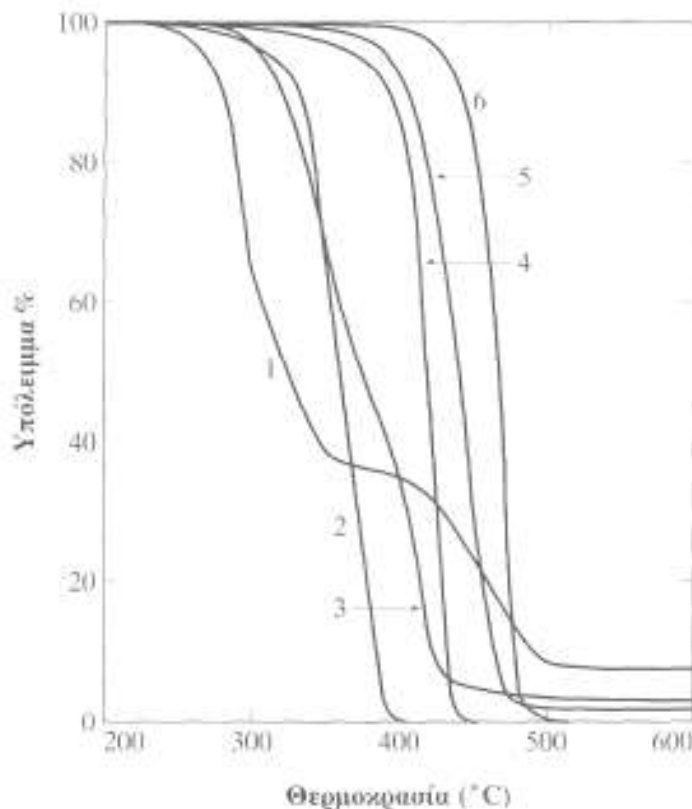
Στο Σχήμα 1.27 παριστάνεται ένα τυπικό θερμοδιάγραμμα στο οποίο η απώλεια βάρους καταγράφεται συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η μικρή απώλεια βάρους w_0-w_1 που παρατηρείται στην θερμοκρασία T_1 αποδίδεται στην απώλεια κάποιου πτητικού συστατικού (π.χ. διαλύτης) και αν η T_1 βρίσκεται γύρω στους 100-110°C τότε η απώλεια μπορεί να αποδοθεί σε υγρασία του δείγματος. Η σχετικά μεγαλύτερη απώλεια βάρους w_1-w_2 που αρχίζει στη θερμοκρασία T_2 αποδίδεται σε μια σημαντική αποσύνθεση του δείγματος, ενώ λίγο ψηλότερα ξεκινά η τελευταία αποσύνθεση του δείγματος w_2-w_3 . Το τελικό υπόλειμμα w_3 αν η ανάλυση έγινε κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα (π.χ. άζωτο, N_2) θα είναι ένα γραφίτοποιημένο προϊόν. Εάν όμως η ατμόσφαιρα στην οποία έγινε η ανάλυση είναι οξειδωτική, τότε το τελικό υπόλειμμα θα είναι τέφρα. Η καμπύλη II στο ίδιο διάγραμμα αποδίδει την θερμοδομετρική ανάλυση του δείγματος, όπου οι διάφορες κορυφές αντιστοιχούν στις απώλειες βάρους της καμπύλης I.



Σχήμα 1.27 Τυπικό θερμοκό διάγραμμα ταυτόχρονης θερμοσταθμικής (TGA) και θερμοδομετρικής (DSC) ανάλυσης [Καραγιαννίδης Γ., Σιδερίδου Ε., 1999].

Οι θερμοσταθμικές καμπύλες TGA ορισμένων γνωστών πολυμερών και μεταξύ αυτών του πολυστυρολίου και του πολυαιθυλενίου που χρησιμοποιήθηκαν στην

παρούσα διατριβή (ταχύτητα θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ σε ατμόσφαιρα ηλίου), παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.28.



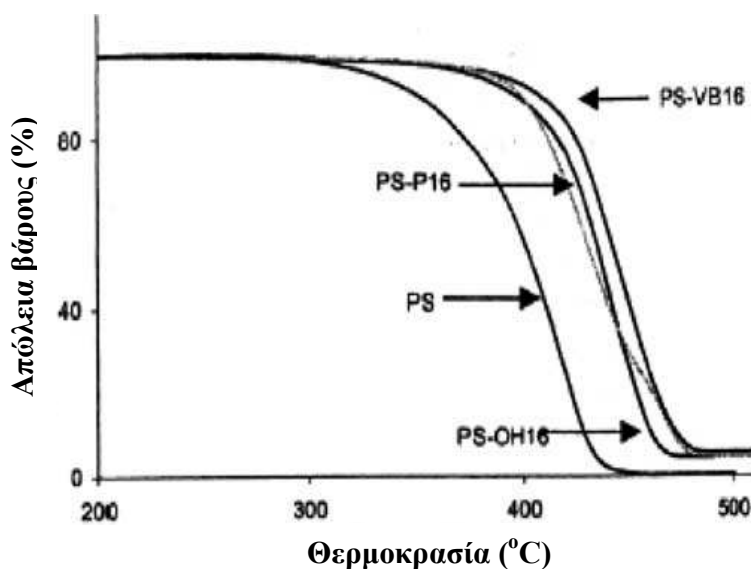
Σχήμα 1.28 Χαρακτηριστικές θερμοσταθμικές καμπύλες TGA 1. πολυβινυλχλωρίδιο, 2. πολυοξομεθυλένιο, 3. πολυεστεροουρεθάνη, 4. πολυστυρόλιο, 5. νάιλον-6, 6. πολυαιθυλένιο [Καραγιαννίδης Γ., Σιδερίδου Ε., 1999].

Η βασική συσκευή της θερμοσταθμικής ανάλυσης είναι ένας ηλεκτρονικός αναλυτικός ζυγός ακριβείας εφοδιασμένος με φούρνο, ο οποίος περιβάλλει το χώρο στον οποίο βρίσκεται το δείγμα. Η συσκευή αυτή καλείται θερμοζυγός. Το δείγμα τοποθετείται εντός καψιδίου από λευκόχρυσο και το όλο φέρεται μέσα σε φούρνο ο οποίος θερμαίνεται προγραμματισμένα. Μια αδρανής ατμόσφαιρα διατηρείται στο χώρο του φούρνου με ένα αργό ρεύμα αζώτου. Επειδή συνήθως είναι ανάγκη να βρεθεί και η τέφρα του δείγματος, στους σύγχρονους θερμοζυγούς υπάρχει η δυνατότητα σε κάποια ορισμένη θερμοκρασία ή χρονική στιγμή της ανάλυσης, να γίνει αυτόματη αλλαγή του αερίου και ατμόσφαιρα από αδρανής να μετατραπεί σε οξειδωτική.

Η σχετική με τα νανοςύνθετα πολυμερών αργίλων βιβλιογραφία κατακλύζεται από πειράματα θερμικής ανάλυσης και το γενικό συμπέρασμα που εξάγεται από αυτά

είναι ότι η διασπορά των φύλλων της αργίλου στην μάζα του πολυμερούς, βελτιώνει την θερμική σταθερότητα των νανοσύνθετων υλικών σε σύγκριση με αυτή του καθαρού πολυμερούς, διότι αυτά δρουν ως “μπαριέρες” παρεμποδίζοντας τόσο την είσοδο των μορίων του O_2 για την έναρξη της διαδικασίας της καύσης, όσο και την μεταφορά μάζας των πτητικών προϊόντων που δημιουργούνται κατά την αποσύνθεση των υλικών. Δημιουργείται τοιούτοτρόπως μια καθυστέρηση στην έναρξη της αποσύνθεσης των νανοσύνθετων υλικών η οποία πραγματοποιείται τελικά σε μεγαλύτερη θερμοκρασία από την αντίστοιχη αποσύνθεση του καθαρού πολυμερούς. Η θερμοκρασία έναρξης της αποσύνθεσης των υλικών T_{onset} καθώς επίσης και η θερμοκρασία στην οποία η μάζα του υλικού έχει μειωθεί κατά το ήμισυ $T_{1/2}$ αποτελούν τα χαρακτηριστικά μεγέθη της θερμικής του σταθερότητας.

Στο Σχήμα 1.29 παριστάνονται τα διαγράμματα TGA του καθαρού πολυστυρολίου καθώς και των νανοσύνθετων υλικών αυτού με μοντμοριλλονίτη οργανικά τροποποιημένο με οργανοφωσφορικά άλατα.



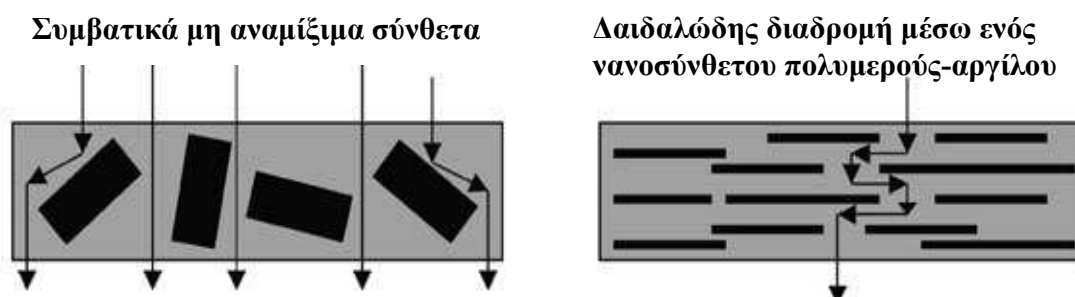
Σχήμα 1.29 Διαγράμματα TGA για το καθαρό πολυστυρόλιο και των νανοσύνθετων αυτού με μοντμοριλλονίτη οργανικά τροποποιημένο με οργανοφωσφορικά άλατα [Zhu J. et al., 2002].

Από αυτά είναι προφανής η βελτίωση της θερμικής σταθερότητας των νανοσύνθετων υλικών κατά περίπου $50^{\circ}C$ σε σχέση με το καθαρό πολυστυρόλιο η οποία οφείλεται στην πολύ υψηλή θερμοκρασία αποσύνθεσης της τροποποιημένης με το οργανοφωσφορικό άλας αργίλου η οποία διατηρεί το πολυστυρόλιο. Αντίθετα στην

περίπτωση νανοσύνθετων με αργίλους τροποποιημένες με αμμωνιακά άλατα η δημιουργία της τέφρας (αποσύνθεση) πραγματοποιείται νωρίτερα και μπορεί να διακοπεί από την διάσπαση του πολυμερούς.

(δ) Διαπερατότητα σε αέρια και νερό

Τα νανοσύνθετα πολυμερών- αργίλων παρουσιάζουν σημαντική μείωση της διαπερατότητάς τους τόσο σε μόρια διάφορων αερίων όπως το οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα και το ήλιο, όσο και στα μόρια του νερού. Αυτό συμβαίνει διότι τα διεσπαρμένα στην μάζα του πολυμερούς φύλλα της αργίλου δημιουργούν ένα δαιδαλώδες και δύσκολο μονοπάτι για τα εκάστοτε μόρια αερίου ή υγρού το οποίο καθυστερεί σε μεγάλο βαθμό την διόδό τους μέσα από το νανοσύνθετο υλικό. Αντίθετα στα συμβατικά σύνθετα υλικά, η διόδος των μορίων του υγρού ή του αερίου γίνεται ευκολότερα και με μεγαλύτερη ταχύτητα διότι δεν παρεμποδίζεται σημαντικά από τα μεγάλα συσσωματώματα των φύλλων της αργίλου που βρίσκονται στην μάζα πολυμερούς (Σχήμα 1.30).



Σχήμα 1.30 Σχηματική αναπαράσταση της δαιδαλώδους διαδρομής που ακολουθούν τα μόρια αερίων ή υγρών κατά την διέλευσή τους μέσα από ένα νανοσύνθετο πολυμερούς- αργίλου και της συγκριτικά πολύ πιο εύκολης διέλευσής τους μέσω ενός συμβατικού μη αναμίξιμου σύνθετου [Ray S.S. and Okamoto M., 2003].

Από τα παραπάνω γίνεται άμεσα αντιληπτό ότι το μήκος των φύλλων της αργίλου (aspect ratio), το είδος της δομής (εντεθειμένη ή αποφυλλοποιημένη) του νανοσύνθετου που θα προκύψει και η περιεκτικότητα της αργίλου στο νανοσύνθετο, είναι παράγοντες καθοριστικοί για την διαπερατότητα που θα επιδείξει το τελευταίο στο νερό όσο και σε μόρια αερίων.

Πιο συγκεκριμένα νανοσύνθετα πολυμερών με αργίλους με υψηλό aspect ratio όπως ο μοντμοριλλονίτης, αναμένεται να έχουν χαμηλότερη διαπερατότητα σε σχέση με

αυτά που περιέχουν αργίλους με μικρότερο aspect ratio όπως ο λαπονίτης. Επιπλέον η επίτευξη αποφυλλοποιημένης νανοδομής με την μέγιστη δυνατή περιεκτικότητα σε άργιλο, οδηγεί σε μεγιστοποίηση της διαδρομής που θα πρέπει να διανύσουν τα μόρια του υγρού ή του στερεού και κατά συνέπεια σε σημαντική ελάττωση της διαπερατότητας [Bharadwaj R.K., 2001].

1.5.5 Νανοςύνθετα υλικά πολυστυρολίου- αργίλων

Για την σύνθεση νανοςύνθετων υλικών πολυστυρολίου με αργιλοπυριτικά υλικά, έχουν χρησιμοποιηθεί και οι τρεις τεχνικές: της ένθεσης του κατάλληλου μονομερούς στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου και εν' συνεχεία πολυμερισμός του (In Situ Polymerization), της ένθεσης του προσχηματισμένου πολυμερούς από διάλυμα (μέθοδος διαλυτοποίησης) και της ένθεσης με την μέθοδο του τήγματος. Με την τεχνική του in situ πολυμερισμού θα πρέπει να βρεθεί ο κατάλληλος εκκινητής, ο οποίος μετά την ένθεση του μονομερούς στυρολίου στον ενδοστρωματικό χώρο της οργανικά τροποποιημένης αργίλου θα προκαλέσει τον πολυμερισμό [Nahm K.S. et al., 2004]. Εκκινητές όπως το αζω-δισ-ισοβουτυρονιτρίλιο [Fu X.A. and Qutubuddin S., 2005] το βενζοϋλοϋπεροξειδίο [Chigwada G. et. al., 2005] και το 2,2 αζω-δισ[2-μέθυλ-N-(2-υδροξυαιθύλ-προπιοναμίδιο)] [Uthirakumar P. et al., 2005], έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως γι' αυτό το σκοπό.

Στην τεχνική της διαλυτοποίησης διαλύτες όπως το χλωροφόρμιο [Kim H.T. et al., 2002], το χλωροβενζόλιο [Morgan A.B. and Harris J.D., 2004] 2 και το τολουόλιο [Sepehr M. et al., 2005] στους οποίους είναι εύκολα διαλυτοί τόσο το πολυστυρόλιο, όσο και οι οργανικά τροποποιημένοι άργιλοι έχουν χρησιμοποιηθεί και έχουν ληφθεί εντεθειμένα νανοςύνθετα με βελτιωμένες θερμικές και μηχανικές ιδιότητες [Kim T.H. et al 2003].

Τέλος στην τεχνική της τήξης [Vaia and Giannelis, 1997], [Gorassi G. Et al., 2003] η οποία είναι και η πλέον διαδεδομένη, η οργανικά τροποποιημένη άργιλος και το πολυστυρόλιο αναμιγνύονται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g του πολυστυρολίου και μικρότερη από την θερμοκρασία διάσπασης του οργανικού τροποποιητή της αργίλου. Η τιμές θερμοκρασίας που χρησιμοποιούνται συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 160-180°C [Limpanart S. Et al., 2005]. Τα νανοςύνθετα

που προκύπτουν με την χρήση αυτής της μεθόδου έχουν αποφυλλοποιημένη δομή, χαμηλή διαπερατότητα στον αέρα και εξαιρετικές θερμικές και μηχανικές ιδιότητες [Gilman J.W. et al., 2000].

1.5.6 Νανοςύνθετα υλικά πολυαιθυλενίου- αργίλων

Η σύνθεση νανοςύνθετων υλικών PE/αργίλων δεν αποτελεί εύκολη διαδικασία διότι υπάρχουν πολλά εμπόδια τα οποία θα πρέπει να ξεπεραστούν. Το πρώτο έχει να κάνει με τον ισχυρά υδρόφοβο ή μη πολικό χαρακτήρα της επιφάνειας του PE και την έλλειψη ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων με την επιφάνεια των αργιλοπυριτικών υλικών. Για το λόγο αυτό έχει επιχειρηθεί η εισαγωγή στην πολικών επιφανειοδραστικών ομάδων όπως ο μαλεϊκός ανυδρίτης (maleic anhydride) [Gopakumar et al., 2002], [Lee et al., 2005] ή το συμπολυμερές αιθυλενίου με βινυλικό αιθυλεστέρα [M. Zanetti et al., 2004], [G. Malucelli et al., 2007] στις αλυσίδες του PE καθιστώντας ευκολότερη την αλληλεπίδρασή τους με την επιφάνεια της αργίλου.

Παράλληλα με την επιφάνεια του PE επιβάλλεται και η οργανική τροποποίηση της επιφάνειας της αργίλου με διάφορες επιφανειοδραστικές ενώσεις των οποίων το μήκος και την διάταξη των αλυσίδων επηρεάζει σημαντικά το είδος της αλληλεπίδρασης μεταξύ του PE και της αργίλου.

Ένα επίσης σημαντικό πρόβλημα στην σύνθεση νανοςύνθετων PE/αργίλων αποτελεί το γεγονός ότι το PE δεν διαλύεται σε πολλούς διαλύτες και επιπλέον σε όσους διαλύεται απαιτείται ταυτόχρονη θέρμανση. Παρόλα αυτά κατά το παρελθόν έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες, άλλοτε επιτυχείς και άλλοτε όχι, για την σύνθεση νανοςύνθετων PE/αργίλων με την τεχνική της διαλυτοποίησης σε διάφορους διαλύτες όπως ξυλόλιο [Kuila T. et al., 2008], μίγμα ξυλολίου και βενζονιτριλίου [Jeon H.G. et al., 1998] και τολουόλιο [Song L. et al., 2002]. Εντούτοις η βασική τεχνική που χρησιμοποιείται για την σύνθεση νανοςύνθετων PE είναι αυτή της ανάμιξης κατόπιν τήξης [Zhao C. et al., 2005], [Burmistr M.V. et al., 2005].

Τέλος σε ότι αφορά τα νανοςύνθετα LDPE/αργίλων η σύνθεσή τους, σε σχέση με τα αντίστοιχα νανοςύνθετα HDPE/αργίλων, παρουσιάζει το επιπλέον πρόβλημα της δυσκολίας εισχώρησης και διασποράς των αργιλοπυριτικών φύλλων στην μάζα του

πολυμερούς, εξαιτίας των πολλών και μεγάλων διακλαδώσεων που υπάρχουν στη δομή του [Shah R.K.and Paul D.R., 2006]. Για τον λόγο αυτό η βιβλιογραφία σχετικά με τα νανοσύνθετα LDPE και οργανικά τροποποιημένων αργίλων είναι σχετικά φτωχή, συγκρινόμενη με την αντίστοιχη των νανοσύνθετων με HDPE [Chrissopoulou K. et al., 2005].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

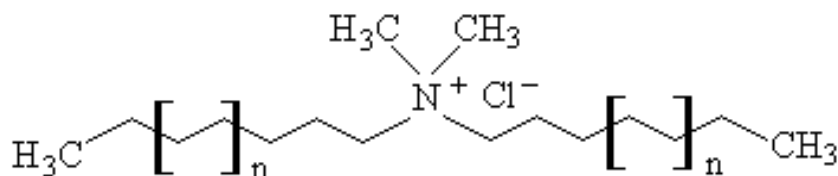
Σύνθεση των υλικών

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο γίνεται αναλυτική περιγραφή όλων των σταδίων σύνθεσης των (νανο)σύνθετων υλικών PS και LDPE αργίλων, τα οποία περιλαμβάνουν τον καθαρισμό της αργίλου όπου αυτός είναι απαραίτητος, την οργανική τροποποίηση της επιφάνειας των αργίλων με διάφορους τύπους επιφανειοδραστικών ουσιών και τέλος την σύνθεση καθεαυτών των (νανο)σύνθετων υλικών με τις τεχνικές της διαλυτοποίησης, της ανάμιξης κατόπιν τήξης καθώς και συνδυασμού αυτών.

Για την σύνθεση των υλικών της παρούσης διατριβής χρησιμοποιήθηκαν δύο άργιλοι:

- Ο φυσικός μπεντονίτης προερχόμενος από τη Μήλο της εταιρείας S&B με κωδική ονομασία Zenith-N με την εξής σύσταση: Montmorillonite:85%, Feldspars:5%, Calcite:3%, Quartz:2.5%, Illite:2%, Christobilate:2% και κατιονανταλλακτική ικανότητα CEC: 76.4meq/100g. Η συγκεκριμένη άργιλος αφού υποβλήθηκε σε μια διαδικασία καθαρισμού από διάφορες προσμίξεις και ιόντα καθώς και ιοντανταλλαγής των διαθέσιμων στον ενδοστρωματικό χώρο κατιόντων της με κατιόντα Na^+ , η οποία περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω, χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των νανοσύνθετων υλικών του πολυστυρολίου.
- Ο οργανικά τροποποιημένος μοντμοριλλονίτης με την κωδική ονομασία NANOMER[®]-I.44P που παρήχθη από την εταιρεία Nanocor και διανέμεται από την Aldrich. Η οργανική τροποποίηση της επιφάνειας του συγκεκριμένου μοντμοριλλονίτη έγινε από ένα τεταρτοταγές άλας του αμμωνίου di(hydrogenated tallow) dimethylammonium chloride και το ποσοστό οργανικής φάσης στο τελικό υλικό είναι 40%. Το εν' λόγω επιφανειοδραστικό ανήκει στην γνωστή κατηγορία των επονομαζόμενων 'onium' salts [Leszczynska A., 2007], έχει κωδική ονομασία Arquad[®] 2HT-75 και παράγεται από την εταιρεία Akzo Nobel. Η δομή του (σχήμα 2.1) είναι $\text{R}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$ και η ποσοστιαία κατανομή των

διαφορετικού μήκους ανθρακικών αλυσίδων στο μόριό του είναι C₁₂: 1%, C₁₄: 4%, C₁₆: 31% και C₁₈: 64% [Yang H-M. Et al., 2006].



Σχήμα 2.1 Η δομή του επιφανειοδραστικού di(hydrogenated tallow) dimethylammonium Chloride.

Ο μοντμοριλλονίτης αυτός χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των νανοσύνθετων υλικών με πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας.

- Ο συνθετικός λαπονίτης της Southern clay products Inc. με κωδική ονομασία SyLn1 και κατιονανταλλακτική ικανότητα CEC: 50meq/100g, οποίος χρησιμοποιήθηκε όπως παραλήφθηκε, για την σύνθεση νανοσύνθετων με πολυστυρένιο και πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας.

2.1 Προετοιμασία- καθαρισμός του μοντμοριλλονίτη

Καταρχήν έγινε παραλαβή του κλάσματος των κόκκων του μοντμοριλλονίτη με διάμετρο $\leq 2\mu\text{m}$, που αποτελεί και την καθαρή άργιλο απελευθερωμένη από τα υπόλοιπα συστατικά (SiO₂ κτλ.). Ο εν' λόγω διαχωρισμός έγινε με σχηματισμό αιωρήματος του μοντμοριλλονίτη (10 gr/L) μέσα σε ογκομετρικό κύλινδρο. Ύστερα από ισχυρή ανάδευση το αιώρημα αφέθηκε σε πλήρη ηρεμία για 25,4 h. Ο χρόνος αυτός είναι απαραίτητος για την πλήρη καταβύθιση των κόκκων με διάμετρο μεγαλύτερη από 2 μm και υπολογίζεται, προσδιορίζοντας αρχικά από τη σχέση του Stokes την ταχύτητα καταβύθισης και στη συνέχεια κάνοντας χρήση της σχέσης: $u = \frac{h}{t}$, όπου h: το ύψος του ογκομετρικού κυλίνδρου. Η σχέση του Stokes η οποία αναφέρεται στην περίπτωση που έχουμε καταβύθιση σφαιρικών σωματιδίων και στρωτή ροή είναι: $u = \frac{d^2(\rho_s - \rho_f)g}{18\eta}$

[Σδούκος Α.Θ., 1992]. Όπου d: η διάμετρος των κόκκων του clay, ρ_s και ρ_f : οι πυκνότητες του υλικού και του νερού αντίστοιχα, η : το ιξώδες του νερού και g: η

επιτάχυνση της βαρύτητας. Μετά την πάροδο των 25,4 h παραλήφθηκε το θολό υπερκείμενο διάλυμα στο οποίο προστέθηκαν 150ml διαλύματος NaCl 1M και ακολούθησε ανάδευση για μία ώρα. Η προσθήκη του NaCl σε αυτό το σημείο, αποσκοπεί στη εξασφάλιση πλήρους καταβύθισης ακόμη και των πλέον ψιλών κόκκων του μοντμοριλλονίτη κατά την διαδικασία της φυγοκέντρωσης στις 4000 rpm για 30min που ακολούθησε.

Απομάκρυνση των ανθρακικών ιόντων

Στο παραληφθέν υλικό με διάμετρο κόκκων $\leq 2\mu\text{m}$ προστέθηκε σε διάλυμα CH_3COONa του οποίου το pH είχε ρυθμιστεί στην τιμή 5 με προσθήκη CH_3COOH και αναδεύτηκε για 3h σε θερμοκρασία 70-80 °C. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίστηκε η απομάκρυνση όλων των ανθρακικών ιόντων που εμπεριέχονται στον μοντμοριλλονίτη. Ακολούθησε φυγοκέντρωση του αιωρήματος και έκπλυσή του δύο φορές με απεσταγμένο νερό.

Κορεσμός των θέσεων ιοντοανταλλαγής με ιόντα Na^+

Μετά την απομάκρυνση των ανθρακικών ιόντων, δημιουργήθηκε αιώρημα (10gr/250mL) του μοντμοριλλονίτη σε απεσταγμένο νερό, το οποίο τοποθετήθηκε σε ιοντανταλλακτική μεμβράνη SERVAPOR διαμέτρου 66mm από την SERVA και βυθίστηκε σε 300ml διαλύματος NaCl 1M για 12h. Κατόπιν αντικαταστάθηκε το διάλυμα του NaCl με νέο, ίδιας περιεκτικότητας και βυθίσαμε σ' αυτό την ιοντανταλλακτική μεμβράνη με το αιώρημα του υλικού μας για άλλες 12h. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε 5 φορές, ούτως ώστε να εξασφαλιστεί ο πλήρης κορεσμός των θέσεων ιοντοανταλλαγής με ιόντα Na^+ .

Απομάκρυνση των χλωριούχων

Η απομάκρυνση των χλωριούχων πραγματοποιήθηκε με τοποθέτηση της ιοντανταλλακτικής μεμβράνης με το αιώρημα του μοντμοριλλονίτη σε ποτήρι ζέσης που περιέχει 500ml απιονισμένου ύδατος για μία μέρα. Κατόπιν ανανεώθηκε το ύδωρ και επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία άλλες 4 φορές για την πλήρη απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου. Ο έλεγχος για την πλήρη απομάκρυνση των χλωριούχων έγινε με φυγοκέντρωση του αιωρήματος και προσθήκη σε μικρή ποσότητα (5ml) του υπερκείμενου υγρού, σταγόνων AgNO_3 0.1N. Στην περίπτωση που είχαμε σχηματισμό λευκού ιζήματος AgCl

αυτό συνεπάγονταν την ύπαρξη ιόντων Cl^- στο υλικό. Ο ανωτέρω έλεγχος έγινε 5 φορές, με αποτέλεσμα μετά το πέρας και της πέμπτης έκπλυσης του υλικού η προσθήκη AgNO_3 στο υπερκείμενο υγρό να μην προκαλέσει θόλωμα, γεγονός που πιστοποίησε την πλήρη απομάκρυνση των ιόντων Cl^- .

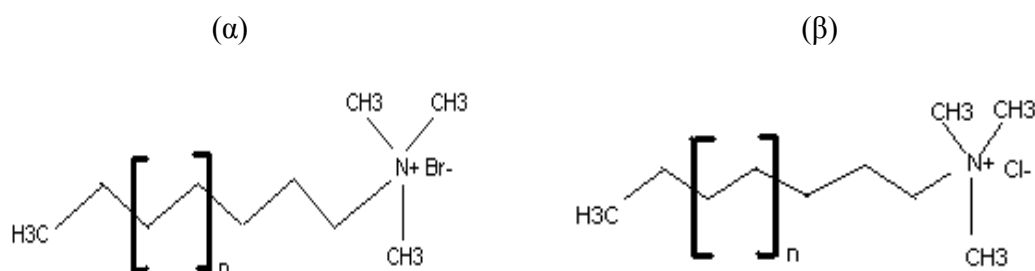
Το παραληφθέν αιώρημα φυγοκεντρήθηκε στις 4000rpm για 30 λεπτά και παραλήφθηκε ο ιοντοανταλαγμένος με Na^+ μοντμοριλλονίτης, ο οποίος ξηράνθηκε υπό κενό στους 45°C και διατηρήθηκε στις εν λόγω συνθήκες καθ' όλη την διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων.

2.2 Οργανική τροποποίηση των αργίλων.

Η τροποποίηση των αργίλων σε οργανόφιλους πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικές αναλογίες επιφανειοδραστικού/ αργίλου, ώστε να συνεκτιμηθεί και ο ρόλος που διαδραματίζει η ποσότητα του οργανικού τροποποιητή που εισάγεται ανάμεσα στα φύλλα της αργίλου στην τελική δομή και στις ιδιότητες των νανοσύνθετων. Ειδικότερα χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλες ποσότητες επιφανειοδραστικού ώστε να καλύπτεται κατά 0.8, 1.5 και 3.0 φορές η κατιοντοανταλλακτική ικανότητα (CEC) της εκάστοτε χρησιμοποιηθείσας αργίλου.

Μοντμοριλλονίτης

Για την οργανική τροποποίηση του φυσικού μοντμοριλλονίτη Zenith-N χρησιμοποιήθηκαν τα τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα: Βρωμιούχο εξαδέκυλ τριμεθυλ-αμμώνιο, Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), Βρωμιούχο οκταδέκυλ-τριμεθυλ-αμμώνιο, Octadecyltrimethylammonium bromide (OCTA) και χλωριούχο εξαδέκυλ-τριμεθυλ-αμμώνιο, Hexadecyltrimethylammonium chloride (CTACl) που διανέμονται από την Merck (σχήμα 2.2α και β).



Σχήμα 2.2 Η δομή των επιφανειοδραστικών ενώσεων (α) βρωμιούχο δεκυλ-τριμεθυλαμμωνιακό άλας με μήκος ανθρακικής αλυσίδας $n=16$ (CTAB) και $n=18$ (OCTA) (β) χλωριούχο εξαδέκυλ-τριμεθυλ-αμμωνιακό άλας (CTACl).

Πιο συγκεκριμένα δημιουργήθηκαν αραιά αιωρήματα (1% κ.ο.) σε νερό με τις κατάλληλες ποσότητες τόσο για τον μοντμοριλλονίτη όσο και για το αντίστοιχο επιφανειοδραστικό, τα οποία αναδεύτηκαν για δύο ώρες υπό ελαφριά θέρμανση ($\sim 50^{\circ}\text{C}$) και στη συνέχεια αναμίχθηκαν με αργή απόχυση του αιωρήματος του επιφανειοδραστικού στο αιώρημα του μοντμοριλλονίτη και αναδεύτηκαν για μία μέρα στην ίδια θερμοκρασία. Το τελικό αιώρημα του οργανόφιλου μοντμοριλλονίτη (OMt) φυγοκεντρήθηκε, εκπλύθηκε τέσσερις φορές με νερό και μία με αιθανόλη για την απομάκρυνση της περίσσειας του επιφανειοδραστικού που δεν εισχώρησε στα φύλλα της αργίλου και ξηράνθηκε υπό κενό στους 45°C .

Λαπονίτης

Η οργανική τροποποίηση της επιφάνειας του λαπονίτη σε οργανόφιλο πραγματοποιήθηκε με τέσσερα διαφορετικά επιφανειοδραστικά σε αναλογίες 0.8 , 1.5 και 3.0 επί την κατιοντοανταλλακτική (CEC) ικανότητά του. Στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν τα τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα: Βρωμιούχο εξαδέκυλ-τριμεθυλ-αμμώνιο, Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) και Βρωμιούχο οκταδέκυλ-τριμεθυλ-αμμώνιο, Octadecyltrimethylammonium bromide (OCTA) από την Merck όπως και στην περίπτωση του μοντμοριλλονίτη και επιπλέον τα: βρωμιούχο οκτυλ-τριμεθυλ-αμμώνιο octyltrimethylammonium bromide (OCTYL) από την Merck και di(hydrogenated tallow) dimethylammonium Chloride με την κωδική ονομασία

Arquad[®] 2HT-75, από την Fluka που είναι το ίδιο επιφανειοδραστικό που καθιστά οργανόφιλη την επιφάνεια του μοντμοριλλονίτη NANOMER[®]-I.44P της Nanocor Company.

Ειδικότερα δημιουργήθηκε αραιό (1% κ.ο.) αιώρημα του λαπονίτη σε θερμό νερό (~50°C) το οποίο αναδεύτηκε για μία μέρα. Στο αιώρημα αυτό προστέθηκε σιγά-σιγά και υπό διαρκή και ισχυρή ανάδευση το αραιό (1% κ.ο.) αιώρημα του εκάστοτε επιφανειοδραστικού το οποίο προηγουμένως είχε αναδευτεί για 2h υπό θέρμανση στους 70 °C. Το τελικό αιώρημα αναδεύτηκε ισχυρά υπό θέρμανση στους 70 °C για μία μέρα. Ακολούθησε φυγοκέντρηση του τελικού αιωρήματος του οργανόφιλου λαπονίτη (OLp), έκπλυσή του τέσσερις φορές με νερό και μία με αιθανόλη ούτως ώστε να εξασφαλιστεί η πλήρης απομάκρυνση της περίσσειας του επιφανειοδραστικού που δεν εισχώρησε στα φύλλα του λαπονίτη και ξήρανσή του υπό κενό στους 45°C.

2.3 Σύνθεση νανοσύνθετων υλικών.

Πολυστυρόλιο - μοντμοριλλονίτης.

Χρησιμοποιήθηκε πολυστυρόλιο της Aldrich για την σύνθεση των νανοσύνθετων PS-OMt με μοριακό βάρος σε βάρος: $M_w = 230000$, μοριακό βάρος σε αριθμό $M_n = 140000$ και θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης $T_g = 94^\circ\text{C}$.

Για την σύνθεση των νανοσύνθετων υλικών PS-μοντμοριλλονίτη χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της διαλυτοποίησης με τη χρήση δύο διαλυτών χαμηλής πολικότητας του χλωροφορμίου CHCl_3 και του τετραχλωράνθρακα CCl_4 . Συντέθηκε επίσης και μια σειρά υλικών με χρήση τολουολίου ως διαλύτη και τον οργανόφιλο μοντμοριλλονίτη OMt με ενδιάμεση ($1.5 \times \text{CEC}$) περιεκτικότητα επιφανειοδραστικού και 2%wt και 10%wt περιεκτικότητα σε OMt. Κατάλληλες ποσότητες του PS και του OMt διαλύθηκαν στους προαναφερθέντες διαλύτες υπό ελαφριά θέρμανση και ανάδευση για μία μέρα. Κατόπιν το διάλυμα του πολυστυρολίου προστέθηκε στο αιώρημα του OMt με τον αντίστοιχο διαλύτη και το όλο μίγμα αναδεύτηκε ισχυρά υπό ελαφριά θέρμανση στους 50°C για δύο μέρες. Τα τελικά αιωρήματα χωρίστηκαν σε δύο μέρη. Στο ένα έγινε

καταβύθιση του υλικού με προσθήκη μεθανόλης και το άλλο απλώθηκε σε γυάλινη επίπεδη επιφάνεια για την εξάτμιση του διαλύτη και την παραλαβή του σε μορφή φιλμ.

Επιπλέον τρία υλικά που συντέθηκαν με χρήση τετραχλωράνθρακα ως διαλύτη με 2wt% περιεκτικότητα σε OMt και χρήση του επιφανειοδραστικού CTAB σε χαμηλή, ενδιάμεση και υψηλή περιεκτικότητα, για την οργανική τροποποίηση του μοντμοριλλονίτη, καθώς και ένα υλικό που συντέθηκε με χλωροφόρμιο και ενδιάμεση περιεκτικότητα σε CTAB, μετά την απομάκρυνση του διαλύτη τοποθετήθηκαν σε θερμαινόμενες στους 180°C πλάκες υδραυλικής πρέσας υπό πίεση 2 τόνων για 5 λεπτά και παρελήφθησαν σε μορφή φιλμ.

Τα αιωρήματα των υλικών σε τετραχλωράνθρακα ήταν πολύ πιο σταθερά σε σχέση με τα αντίστοιχα σε χλωροφόρμιο και τολουόλιο καθώς σε αυτά δεν παρατηρήθηκε καταβύθιση και διαχωρισμός των φάσεων για διάστημα μεγαλύτερο του ενός μηνός. Ιδιαίτερα τα αιωρήματα σε τετραχλωράνθρακα που περιείχαν OMt με υψηλό ποσοστό φόρτωσης σε επιφανειοδραστικό (3.0×CEC) παρέμειναν σταθερά χωρίς να επέλθει καταβύθιση επί μήνες. Παρασκευάστηκαν τοιουτοτρόπως είκοσι τέσσερα συνολικά νανοσύνθετα υλικά με τη μορφή αιωρημάτων τα οποία είχαν περιεκτικότητα 2.5% κ.ο. Δώδεκα από τα νανοσύνθετα υλικά είχαν περιεκτικότητα 2% κ.β. σε OMt σε σχέση με την ποσότητα του PS, ενώ τα υπόλοιπα δώδεκα 10% κ.β σε OMt.

Πολυστυρόλιο - λαπονίτης.

Η σύνθεση των νανοσύνθετων υλικών PS-OLp πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της διαλυτοποίησης (όπως και στην περίπτωση του μοντμοριλλονίτη) και μελετήθηκε η επίδραση της χρήσης τριών διαλυτών: χλωροφορμίου, τετραχλωράνθρακα ή τολουολίου, σε τρεις διαφορετικές περιεκτικότητες OLp: 2% κ.β., 10% κ.β., και 15% κ.β.. Η διαδικασία σύνθεσης ήταν παρόμοια με αυτή των υλικών PS-OMt με τη διαφορά ότι τελικώς τα υλικά δεν καταβυθίστηκαν με μεθανόλη, αλλά παραλήφθηκαν με την μορφή φιλμ με απόχυση του αιωρήματος σε γυάλινες επιφάνειες και εξάτμιση του διαλύτη σε θερμοκρασία δωματίου.

Όπως και στην περίπτωση των υλικών με OMt, έτσι και εδώ, τα αιωρήματα των νανοϋλικών που δημιουργήθηκαν με διαλύτη τετραχλωράνθρακα ήταν σαφώς πιο σταθερά από τα αντίστοιχα με χλωροφόρμιο καθώς στα τελευταία παρατηρήθηκε

διαχωρισμός των φάσεων μια εβδομάδα μετά την παραμονή τους σε ηρεμία, σε αντίθεση με αυτά του τετραχλωράνθρακα τα οποία παρέμειναν σταθερά επί μήνες.

Πολυαιθυλένιο- Μοντμοριλλονίτης.

Για την σύνθεση των νανοσύνθετων LDPE-OMt χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές τόσο της διαλυτοποίησης σε τετραχλωράνθρακα, όσο και της ανάμιξης κατόπιν τήξης, καθώς και ένας συνδυασμός αυτών. Οι περιεκτικότητες των παρασκευασθέντων υλικών σε OMt ήταν 2% και 10% κ.β. σε σχέση με την ποσότητα του LDPE. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν οι OMt που είχαν χρησιμοποιηθεί και στην περίπτωση του πολυστυρολίου και συντέθηκαν υλικά με την μέθοδο της διαλυτοποίησης, ενώ δυο υλικά μετά την σύνθεσή τους τοποθετήθηκαν στις πλάκες υδραυλικής πρέσας και θερμάνθηκαν στους 180°C υπό πίεση 2 τόνους. Επιπλέον συντέθηκαν υλικά με τις τεχνικές της διαλυτοποίησης και της τήξης με χρήση του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη NANOMER®-I.44P της εταιρείας Nanocor στον οποίο το χρησιμοποιούμενο επιφανειοδραστικό (2HT) διαθέτει στο μόριό του δύο μακρές ανθρακικές αλυσίδες (σχήμα 2.1).

Η διαδικασία σύνθεσης με την τεχνική της διαλυτοποίησης περιλάμβανε την διάλυση του LDPE (1% κ.ο.) σε τετραχλωράνθρακα στους 85°C με προσαρμογή στην σφαιρική φιάλη κάθετου ψυκτήρα ώστε να μην υπάρχουν απώλειες διαλύτη λόγω εξάτμισης και την προσθήκη, υπό ισχυρή ανάδευση, αραιού (1% κ.ο.) αιωρήματος του OMt στον ίδιο διαλύτη, το οποίο είχε αναδευτεί υπό ελαφριά θέρμανση για δύο ώρες. Ακολούθησε ισχυρή ανάδευση υπό θέρμανση στους 85°C για μία μέρα και κατόπιν απόθεση του τελικού αιωρήματος σε επίπεδη γυάλινη επιφάνεια για απομάκρυνση του διαλύτη σε θερμοκρασία δωματίου.

Με την μέθοδο της ανάμιξης κατόπιν τήξης, κατάλληλη ποσότητα LDPE τοποθετήθηκε στο φούρνο στους 180°C και μετά την τήξη του, προστέθηκε υπό ανάδευση ο OMt. Για την επίτευξη καλύτερης ομογενοποίησης το μίγμα αναδεύονταν περιοδικά με την βοήθεια μικρομίξερ (IKA- WERKE model DI25) με ταχύτητα ανάδευσης 8000 rpm/min. Ακολούθησε περιοδική ανάδευση του τηγμένου μίγματος για μισή ώρα και στη συνέχεια το υλικό τοποθετήθηκε ανάμεσα σε θερμαινόμενες πλάκες υδραυλικής πρέσας για την παραλαβή του σε μορφή φίλμ.

Επιπλέον των δύο τεχνικών διαλυτοποίησης και τήξης πραγματοποιήθηκε και σύνθεση μιας σειράς υλικών με συνδυασμό τους, καθώς ένα μέρος των υλικών που παραλήφθηκαν με απομάκρυνση του διαλύτη σε επίπεδη γυάλινη επιφάνεια, τοποθετήθηκε στον φούρνο και τήχθηκε στους 180°C όπου παρέμειναν για μισή ώρα υπό περιοδική ανάδευση. Με τον τρόπο αυτό επιτεύχθηκε καλύτερη ομογενοποίηση του μίγματος LDPE και OMT πριν την διαδικασία της τήξης.

Πολυαιθυλένιο- Λαπονίτης.

Η σύνθεση των νανοσύνθετων LDPE-OLp πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές της διαλυτοποίησης με χρήση τετραγλωφάνθρακα ως διαλύτη και του συνδυασμού των τεχνικών διαλυτοποίησης- τήξης. Οι περιεκτικότητες των παρασκευασθέντων υλικών σε OLp ήταν 2%, 5% και 10% κ.β. σε σχέση με την ποσότητα του LDPE.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν παρόμοια με αυτή των υλικών LDPE-OMt, για την τεχνική της διαλυτοποίησης και εν' συνεχεία ένα μέρος του παρασκευασθέντων με την εν' λόγω τεχνική νανούλικών, τοποθετήθηκε στον φούρνο στους 180°C, όπου τήχθηκε υπό περιοδική ανάδευση για μισή ώρα. Κατόπιν της τήξης τα υλικά τοποθετήθηκαν ανάμεσα σε θερμαινόμενες πλάκες υδραυλικής πρέσας για την παραλαβή τους με την μορφή φιλμ.

Στην δεξιά στήλη του παρακάτω πίνακα δίνεται η επεξήγηση όλων των χαρακτηριστικών κωδικών των οργανικά τροποποιημένων αργίλων και των σύνθετων υλικών που συντέθηκαν στην παρούσα διατριβή.

Πίνακας 2.1 Επεξήγηση των κωδικών των υλικών που συντέθηκαν

OMt	Οργανικά τροποποιημένος μοντμοριλλονίτης
OLp	Οργανικά τροποποιημένος λαπονίτης
CEC	Κατιοντανταλλακτική ικανότητα αργίλου
CTAB, OCTA, OCTYL, CTACl, 2HT	Τα επιφανειοδραστικά που χρησιμοποιήθηκαν
CTAB-0.8×CEC- OMt	Οργανικά τροποποιημένος μοντμοριλλονίτης με το επιφανειοδραστικό CTAB σε χαμηλή περιεκτικότητα (0.8επί την κατιοντανταλλακτική του ικανότητα)
CTAB-1.5×CEC- OMt	Οργανικά τροποποιημένος μοντμοριλλονίτης με το επιφανειοδραστικό CTAB σε ενδιάμεση περιεκτικότητα (1.5επί την κατιοντανταλλακτική του ικανότητα)
CTAB-3.0×CEC- OMt	Οργανικά τροποποιημένος μοντμοριλλονίτης με το επιφανειοδραστικό CTAB σε υψηλή περιεκτικότητα (3.0επί την κατιοντανταλλακτική του ικανότητα)
2HT-0.8×CEC OLp	Οργανικά τροποποιημένος λαπονίτης με το επιφανειοδραστικό 2HT σε χαμηλή περιεκτικότητα (0.8επί την κατιοντανταλλακτική του ικανότητα)
2HT-1.5×CEC OLp	Οργανικά τροποποιημένος λαπονίτης με το επιφανειοδραστικό 2HT σε ενδιάμεση περιεκτικότητα (1.5επί την κατιοντανταλλακτική του ικανότητα)
2HT-3.0×CEC OLp	Οργανικά τροποποιημένος λαπονίτης με το επιφανειοδραστικό 2HT σε υψηλή περιεκτικότητα (3.0επί την κατιοντανταλλακτική του ικανότητα)
PS-CTAB-0.8×CEC- 2%OMt	Σύνθετο υλικό πολυστυρολίου με 2wt% περιεκτικότητα σε οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη με χαμηλή περιεκτικότητα CTAB
PS-2HT-0.8×CEC-10% OLp- CCl ₄	Σύνθετο υλικό πολυστυρολίου με 10wt% περιεκτικότητα σε οργανικά τροποποιημένο λαπονίτη με χαμηλή περιεκτικότητα 2HT που συντέθηκε με χρήση CCl ₄ ως διαλύτη
LDPE-CTAB-3.0×CEC 2% OMt	Σύνθετο υλικό πολυαιθυλενίου με 2wt% περιεκτικότητα σε οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη με CTAB που συντέθηκε με την τεχνική της διαλυτοποίησης
LDPE-CTAB-3.0×CEC 2% OMt-180°C	Σύνθετο υλικό πολυαιθυλενίου με 2wt% περιεκτικότητα σε οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη με CTAB που συντέθηκε με την τεχνική της διαλυτοποίησης και εν συνεχεία τοποθετήθηκε στις πλάκες θερμαινόμενης υδραυλικής πρέσας
LDPE-2% OMt (sol)	Σύνθετο υλικό πολυαιθυλενίου με 2wt% περιεκτικότητα σε οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη που συντέθηκε με την τεχνική της διαλυτοποίησης
LDPE-2% OMt (sol-melt)	Σύνθετο υλικό πολυαιθυλενίου με 2wt% περιεκτικότητα σε οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη που συντέθηκε με συνδυασμό των τεχνικών διαλυτοποίησης και τήξης
LDPE-2% OMt (melt)	Σύνθετο υλικό πολυαιθυλενίου με 2wt% περιεκτικότητα σε οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη που συντέθηκε με την τεχνική της τήξης
LDPE-5% OLp (sol)	Σύνθετο υλικό πολυαιθυλενίου με 5wt% περιεκτικότητα σε οργανικά τροποποιημένο λαπονίτη που συντέθηκε με την τεχνική της διαλυτοποίησης
LDPE-5% OLp (melt)	Σύνθετο υλικό πολυαιθυλενίου με 5wt% περιεκτικότητα σε οργανικά τροποποιημένο λαπονίτη που συντέθηκε με την τεχνική της τήξης

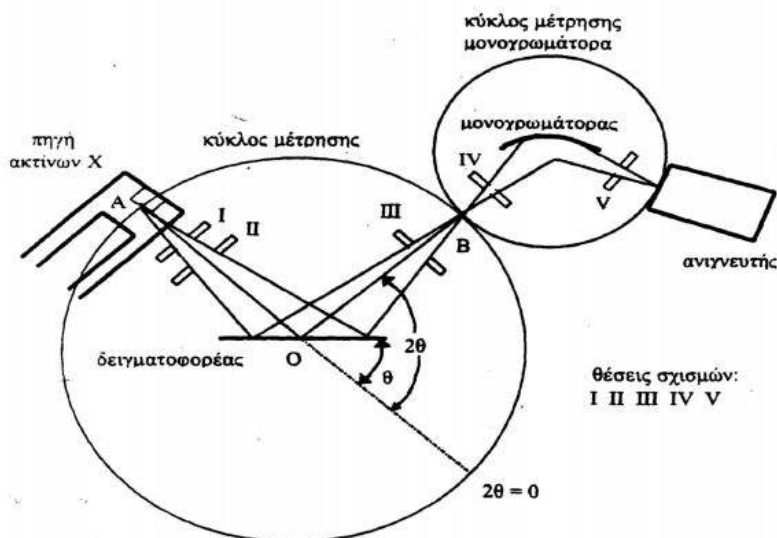
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Χαρακτηρισμός των υλικών

3.1 Περίθλαση ακτίνων- X

Η παραγωγή των ακτίνων- X σε εργαστηριακές συσκευές γίνεται από συμβατικές πηγές τις λεγόμενες λυχνίες ακτίνων- X. Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στην παραγωγή ηλεκτρονίων με θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων και επιτάχυνσή του σε κενό.

Στο σχήμα 3.1 παρουσιάζεται η βασική γεωμετρική διάταξη του περιθλασίμετρου ακτίνων- X.



Σχήμα 3.1 Σχηματική αναπαράσταση περιθλασίμετρου Bragg- Brentanno.

Η αρχή της μεθόδου της περίθλασης των ακτίνων- X, βασίζεται στη διαπίστωση του M.H. Laue το 1912 [Perkampus H.H. 1995] ότι κατά την πρόσπτωση των ακτίνων- X πάνω σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο αυτό δρα ως φράγμα περίθλασης για τις ακτίνες- X επειδή το μήκος κύματος λ των ακτίνων- X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενδοατομικές αποστάσεις στα κρυσταλλικά υλικά, περίπου 2Å . Καθώς η δέσμη των ακτίνων- X προσκρούει στην κρυσταλλική επιφάνεια, ένα μέρος αυτής σκεδάζεται από τα άτομα που βρίσκονται στο πρώτο επίπεδο της κρυσταλλικής επιφάνειας, ένα άλλο μέρος

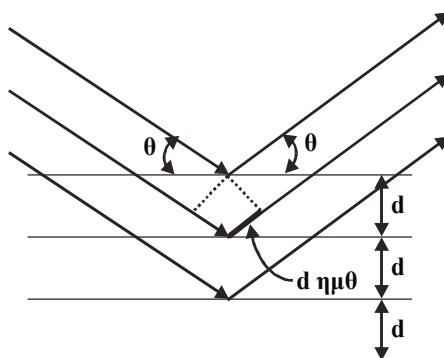
σκεδάζεται από τα άτομα που βρίσκονται στο δεύτερο επίπεδο, ένα μικρότερο μέρος σκεδάζεται από τα άτομα που βρίσκονται στο τρίτο επίπεδο κ.ο.κ.. Τέλος ένα σημαντικό μέρος απορροφάται από τον κρύσταλλο. Επειδή τα άτομα είναι διατεταγμένα περιοδικά στο πλέγμα, οι σκεδαζόμενες ακτίνες-X έχουν μια ορισμένη συσχέτιση φάσης μεταξύ τους με αποτέλεσμα να προκαλείται απόσβεση στις περισσότερες διευθύνσεις σκέδασης. Οι μόνες διευθύνσεις σκέδασης στις οποίες δε συμβαίνει απόσβεση είναι εκείνες στις οποίες εμφανίζεται ενίσχυση λόγω συμβολής.

Για να συμβάλουν οι διάφορες ανακλάσεις θα πρέπει οι διαφορές στις πορείες να είναι ακέραια πολλαπλάσια του μήκους λ των ακτίνων-X (σχήμα 3.2) Η απαίτηση αυτή εκφράστηκε το 1913 από τον W.H. Bragg και το γιο του W.L. Bragg και η μαθηματική έκφραση αυτής δίνεται από την ακόλουθη σχέση, η οποία είναι γνωστή ως νόμος του Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

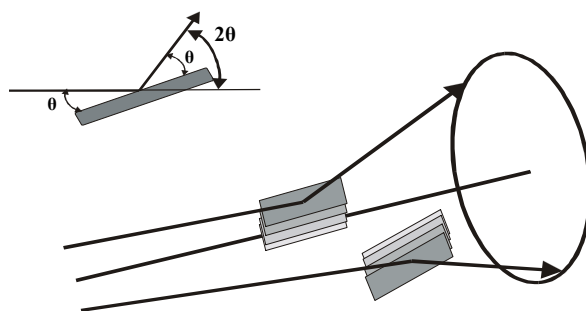
όπου n είναι μικρός ακέραιος αριθμός που δηλώνει την τάξη της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλική διεύθυνση και θ η γωνία πρόσπτωσης.

Ο νόμος του Bragg σημαίνει ότι για δεδομένο μήκος κύματος ακτινοβολίας λ και απόσταση d των κρυσταλλικών επιπέδων η ανάκλαση της ακτινοβολίας είναι δυνατή μόνο σε ορισμένες γωνίες θ . Τα περισσότερα κρυσταλλικά στερεά που πρακτικά χρησιμοποιούνται έχουν έτσι χαρακτηριστεί κρυσταλλογραφικά και στο εργαστήριο γίνεται ταυτοποίηση με γνωστές βάσεις δεδομένων.



Σχήμα 3.2 σκέδαση της δέσμης των ακτίνων-X από διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα (νόμος του Bragg).

Η έλλειψη συνήθως μεγάλων κρυστάλλων ενός υλικού οδηγεί στη χρήση δείγματος υπό μορφή σκόνης σύμφωνα με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε από τους Peter Debye και Paul Scherrer. Ένα δείγμα υλικού σε σκόνη περιέχει ένα τεράστιο αριθμό μικροκρυσταλλιτών, διαστάσεων 10^{-7} - 10^{-4} m οι οποίοι καταλαμβάνουν τυχαία όλους τους πιθανούς προσανατολισμούς. Έτσι μια δέσμη ακτίνων-X μετά την πρόσκρουση σε ένα πολυκρυσταλλικό υλικό περιθλάται προς όλες τις πιθανές διευθύνσεις. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι κάθε κρυσταλλικό επίπεδο θα δημιουργήσει ένα κώνο ανακλώμενων ακτίνων-X, απόλυτα χαρακτηριστικών για κάθε κρυσταλλικό στερεό (σχήμα 3.3). Στην πραγματικότητα, ο κάθε κώνος αποτελείται από ένα σύνολο κοντινών ίχνων καθένα από τα οποία παριστάνει περίθλαση από ένα ανεξάρτητο κρύσταλλο του δείγματος της σκόνης. Με πολύ μεγάλο αριθμό κρυσταλλιτών τα ίχνη αυτά συνενώνονται και δημιουργούν τον κώνο (Weller T.M. 1996].



Σχήμα 3.3 Κώνοι ανακλώμενων ακτίνων – X που λαμβάνονται από πολυκρυσταλλικά υλικά.

3.1.1 Πειραματική διαδικασία

Με την βοήθεια των φασμάτων περίθλασης των ακτίνων- X, για μεν τις οργανικά τροποποιημένες αργίλους διαπιστώθηκε εάν επιτεύχθηκε η ένθεση των ανθρακικών αλυσίδων των επιφανειοδραστικών στον ενδοστρωματικό τους χώρο, για δε τα σύνθετα υλικά πολυστυρολίου/ οργανικά τροποποιημένων αργίλων και πολυαιθυλενίου/ οργανικά τροποποιημένων αργίλων έγινε η ταυτοποίηση της δομής τους. Πιστοποιήθηκε δηλαδή σε μεγάλο βαθμό εάν τα σύνθετα υλικά είχαν μικρο ή νανοδομή και στην περίπτωση νανοδομής το είδος της.

Υπενθυμίζεται ότι, όπως αναφέρθηκε στο πρώτο κεφάλαιο (παρ. 1.5.2), στα μη αναμίξιμα τυπικά σύνθετα στο διάγραμμα της περίθλασης των ακτίνων- X δεν έχουμε μετατόπιση της κορυφής d_{001} σε μικρότερες μοίρες σε σχέση με την αντίστοιχη κορυφή στο διάγραμμα της οργανόφιλης αργίλου. Στα εντεθειμένα (intercalated) νανοςύνθετα των οποίων η δομή προκύπτει από την διείσδυση των αλυσίδων του πολυμερούς στον χώρο ανάμεσα στα φύλλα της αργίλου το άνοιγμα των οποίων διευρύνεται χωρίς ωστόσο τα φύλλα να χάνουν την τακτοποιημένη τους διάταξη, παρατηρείται στο διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων- X, μετατόπιση της κορυφής d_{001} σε μικρότερες μοίρες σε σχέση με την αντίστοιχη κορυφή της οργανικά τροποποιημένης αργίλου.

Τέλος στο διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων- X για τα αποφυλλοποιημένα (exfoliated) νανοςύνθετα, όπου η διείσδυση των αλυσίδων του πολυμερούς ανάμεσα στα φύλλα της αργίλου προκαλεί σημαντική αύξηση της μεταξύ τους απόστασης και κατά συνέπεια ελάττωση των δυνάμεων συνοχής, παρατηρείται απουσία κορυφής.

Στην περίπτωση των καθαρών και των οργανικά τροποποιημένων αργίλων τα δείγματα υπό τη μορφή αραιού αιωρήματος (10mg/mL) απλώθηκαν σε επίπεδη γυάλινη επιφάνεια κατάλληλων διαστάσεων και τα διαγράμματα της περίθλασης των ακτίνων- X ελήφθησαν μετά την εξάτμιση του διαλύτη. Για τα σύνθετα υλικά με πολυστυρόλιο ένα μέρος του τελικού αιωρήματος του κάθε υλικού απλώνονταν σε επίπεδη γυάλινη επιφάνεια και η μέτρηση πραγματοποιούνταν στο φίλμ που προέκυπτε μετά την πλήρη εξάτμιση του διαλύτη. Με παρόμοιο τρόπο λαμβάνονταν τα φάσματα περίθλασης των ακτίνων- X και για τα σύνθετα υλικά με πολυαιθυλένιο με μόνη διαφορά ότι στην περίπτωση των υλικών που συντέθηκαν με τη μέθοδο της ανάμιξης κατόπιν τήξης τα

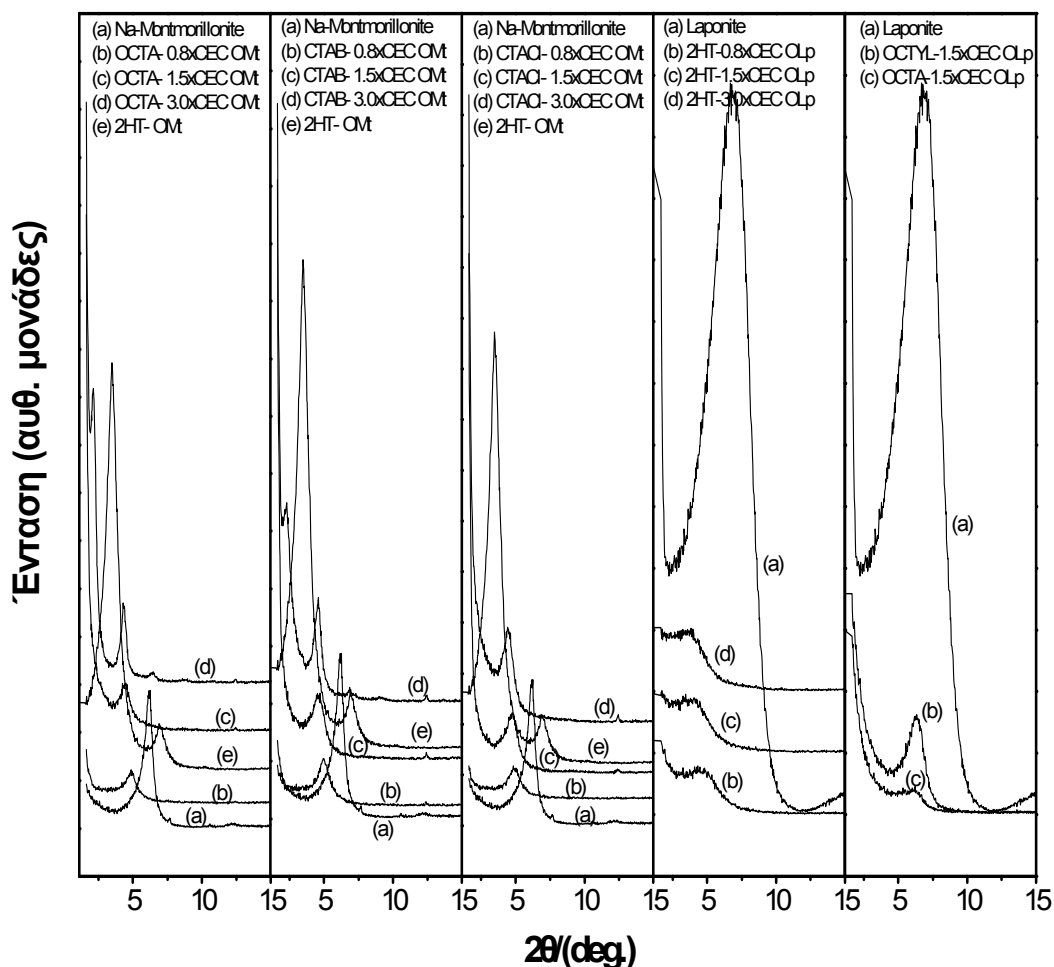
φίλμ των προς μέτρηση υλικών παραλήφθηκαν μετά την τοποθέτηση του τελικού υλικού σε θερμαινόμενες (110°C) πλάκες υδραυλικής πρέσας υπό πίεση 2 τόνων για 2 λεπτά.

Τα φάσματα ελήφθησαν σε διαφρακτόμετρο Bruker D8 Advance με μονοχρωματική ακτινοβολία CuK_α μήκους κύματος $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ στην περιοχή $1,6^\circ < 2\theta < 20^\circ$ με ρυθμό σάρωσης $0,03^\circ/\text{s}$ και χρόνο βήματος 1s.

3.1.2 Αποτελέσματα- Συζήτηση

Περίθλαση ακτίνων-X των οργανικά τροποποιημένων αργίλων

Στο σχήμα 3.4 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X που ελήφθησαν για τον ιοντανταλλαγμένο με κατίοντα νατρίου μοντμοριλλονίτη, τον λαπονίτη καθώς και για τους αντίστοιχους οργανικά τροποποιημένους OMt και OLp με όλα τα επιφανειοδραστικά που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση σε χαμηλή, μέση και υψηλή περιεκτικότητα, ανάλογα με την κατιονανταλλακτική ικανότητα κάθε αργίλου. Όσον αφορά την κωδικοποίηση των παρασκευασθέντων υλικών, σημειώνεται ότι το πρώτο συνθετικό στην κωδική ονομασία αναφέρεται στην επιφανειοδραστική ουσία που χρησιμοποιήθηκε για την οργανική τροποποίηση της αργίλου, το δεύτερο στο επιδιωκόμενο, με βάση την κατιονανταλλακτική ικανότητα, οργανικό φορτίο κάθε αργίλου και το τρίτο στον τύπο της αργίλου.



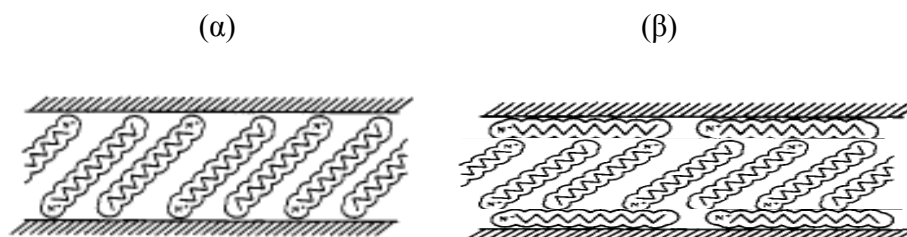
Σχήμα 3.4 Διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X του ιοντανταλλαγμένου με κατιόντα νατρίου μοντμοριλλονίτη, του συνθετικού λαπονίτη και όλων των οργανικά τροποποιημένων δομών τους με διάφορα επιφανειοδραστικά αλκυλαμμωνιακά κατιόντα.

Στον Πίνακα 3.1, παρατίθενται αναλυτικά για τα παραπάνω υλικά, οι τιμές της διαστρωματικής απόστασης d_{001} και d_{002} και της ενδοστρωματικής απόστασης (D) που προκύπτει από την αφαίρεση της τιμής 9.6\AA που αντιστοιχεί στο πάχος ενός μεμονωμένου αργιλοπυριτικού φύλλου [Lee S.Y. et al., 2005] από την τιμή του d_{001} . Είναι δηλαδή: $D = d_{001} - 9.6\text{\AA}$

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.1, σε ότι αφορά τον μοντμοριλλονίτη, παρατηρείται αύξηση της διαστρωματικής απόστασης (d -spacing) που δείχνει την απόσταση δύο διαδοχικών φύλλων του, για όλους τους OMT σε σχέση με τον καθαρό μοντμοριλλονίτη, γεγονός που υποδηλώνει την επιτυχή ένθεση των αλκυλαμμωνιακών αλυσίδων και των τριών επιφανειοδραστικών στον ενδοστρωματικό

χώρο της αργίλου. Επιπλέον η τιμή του d_{001} αυξάνεται παράλληλα με την αύξηση της προστιθέμενης οργανικής φάσης και στην περίπτωση υψηλής περιεκτικότητας επιφανειοδραστικού (3.0xCEC) για τα επιφανειοδραστικά CTAB και OCTA έχουμε εμφάνιση και δεύτερης κορυφής d_{002} η οποία υποδεικνύει πολύ καλή τακτοποίηση των φύλλων στη δομή των οργανικά τροποποιημένων αργίλων.

Λαμβάνοντας υπόψιν το μήκος των ανθρακικών αλυσίδων των επιφανειοδραστικών CTAB, OCTA, και CTACl το οποίο σύμφωνα με διάφορες βιβλιογραφικές αναφορές είναι περίπου 25\AA καθώς επίσης και τις τιμές των ενδοστρωματικών αποστάσεων (D) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι έχουμε ακτινωτή διαμόρφωση με συγκεκριμένη γωνία μονής στιβάδας (paraffin mono-layer) των αλυσίδων των παραπάνω επιφανειοδραστικών στον ενδοστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη (Σχήμα 3.5α) η οποία στην περίπτωση του υψηλού ποσοστού φόρτωσης επιφανειοδραστικού, συνοδεύεται από πολύ καλή τακτοποίηση των φύλλων [Vaia R.A., et al., 1994].



Σχήμα 3.5 Σχηματική αναπαράσταση των δύο διαμορφώσεων των αλυσίδων των οργανικών τροποποιητών του μοντμοριλλονίτη (α) ακτινωτή διαμόρφωση με συγκεκριμένη γωνία μονής στιβάδας (paraffin mono-molecular) και (β) συνδυασμός παράλληλης και ακτινωτής διαμόρφωσης (pseudotrilaer) [Vaia R.A., et al., 1994].

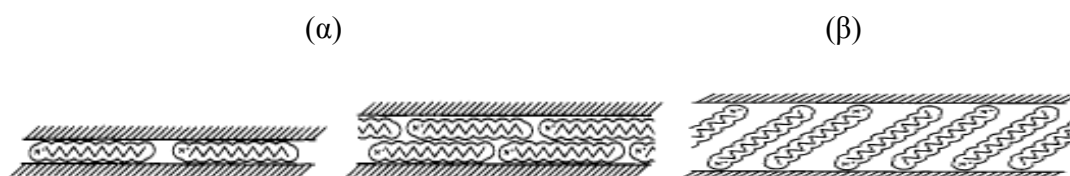
Πίνακας 3.1 Τιμές της διαστρωματικής απόστασης d_{001} και d_{002} και της ενδοστρωματικής απόστασης D των καθαρών και οργανικά τροποποιημένων αργίλων που προκύπτουν από την περίθλαση των ακτίνων X.

Υλικό	Διαστρωματική απόσταση		Ενδοστρωματική απόσταση
	d-spacing (Å)		D-spacing (Å)
	d_{001}	d_{002}	D
Na- Μοντοριλλονίτης	12.5	-	2.9
OCTA-0.8×CEC OMt	18.2	-	8.6
OCTA-1.5×CEC OMt	19.8	-	10.2
OCTA-3.0×CEC OMt	41.1	20.3	31.5
CTAB-0.8×CEC OMt	18.1	-	8.5
CTAB-1.5×CEC OMt	19.5	-	9.9
CTAB-3.0×CEC OMt	38.8	19.3	29.2
CTACl-0.8×CEC OMt	18.2	-	8.6
CTACl-1.5×CEC OMt	18.6	-	9.0
CTACl-3.0×CEC OMt	19.8	-	10.2
2HT-OMt	25.1	12.7	15.5
Λαπονίτης	12.1	-	2.5
2HT-0.8×CEC OLp	17.5	-	7.9
2HT-1.5×CEC OLp	19.9	-	10.3
2HT-3.0×CEC OLp	19.9	-	10.3
OCTYL-1.5×CEC OLp	14.2	-	4.6
CTAB-1.5×CEC OLp	14.2	-	4.6
OCTA-1.5×CEC OLp	14.7	-	5.1

Όσον αφορά στον οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη της Nanocor η αύξηση της διαστρωματικής απόστασης d_{001} κατά 12.6 \AA παραπέμπει σε συνδυασμό paraffin-type και lateral-monolayer ή bilayer διαμορφώσεων των αλυσίδων του επιφανειοδραστικού 2HT στον ενδοστρωματικό χώρο του πηλού (Σχήμα 3.5 β).

Στην περίπτωση του λαπονίτη με τη χρησιμοποίηση των επιφανειοδραστικών CTAB, OCTA και OCTYL για την οργανική τροποποίησή του, παρατηρείται μικρή αύξηση της διαστρωματικής απόστασης d_{001} που αντιστοιχεί σε ενδοστρωματική απόσταση $D= 4.5-5.0\text{\AA}$ γεγονός που παραπέμπει σε παράλληλη διαμόρφωση μονής ή διπλής στιβάδας (lateral-monolayer ή bilayer) των αλυσίδων του επιφανειοδραστικού στον ενδοστρωματικό χώρο του πηλού (Σχήμα 3.6α).

Για το επιφανειοδραστικό 2HT έχουμε μεγαλύτερη αύξηση της διαστρωματικής απόστασης d_{001} που αντιστοιχεί ενδοστρωματική απόσταση 7.9 \AA για χαμηλή περιεκτικότητα επιφανειοδραστικού και 10.3 \AA για ενδιάμεση και υψηλή περιεκτικότητα. Οι παραπάνω αποστάσεις αντιστοιχούν σε ακτινωτή διαμόρφωση των αλυσίδων του επιφανειοδραστικού με συγκεκριμένη γωνία κλίσης όπως στην περίπτωση του μοντμοριλλονίτη (Σχήμα 3.6β). Η μεγαλύτερη αύξηση οφείλεται στο σχήμα, την διάταξη και το μήκος αλυσίδων του συγκεκριμένου επιφανειοδραστικού το οποίο διαφέρει από τα άλλα επιφανειοδραστικά που χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση του λαπονίτη, ως προς το ότι διαθέτει δύο μακρές ανθρακικές αλυσίδες αντί για μία (Σχήμα 2.1). Παράλληλα το παρατηρούμενο αυξημένο εύρος των κορυφών στα φάσματα περίθλασης των ακτίνων- X συνεπάγεται ανομοιόμορφη κατανομή του ανοίγματος των φύλλων του λαπονίτη λόγω κυρίως της δομής του επιφανειοδραστικού.

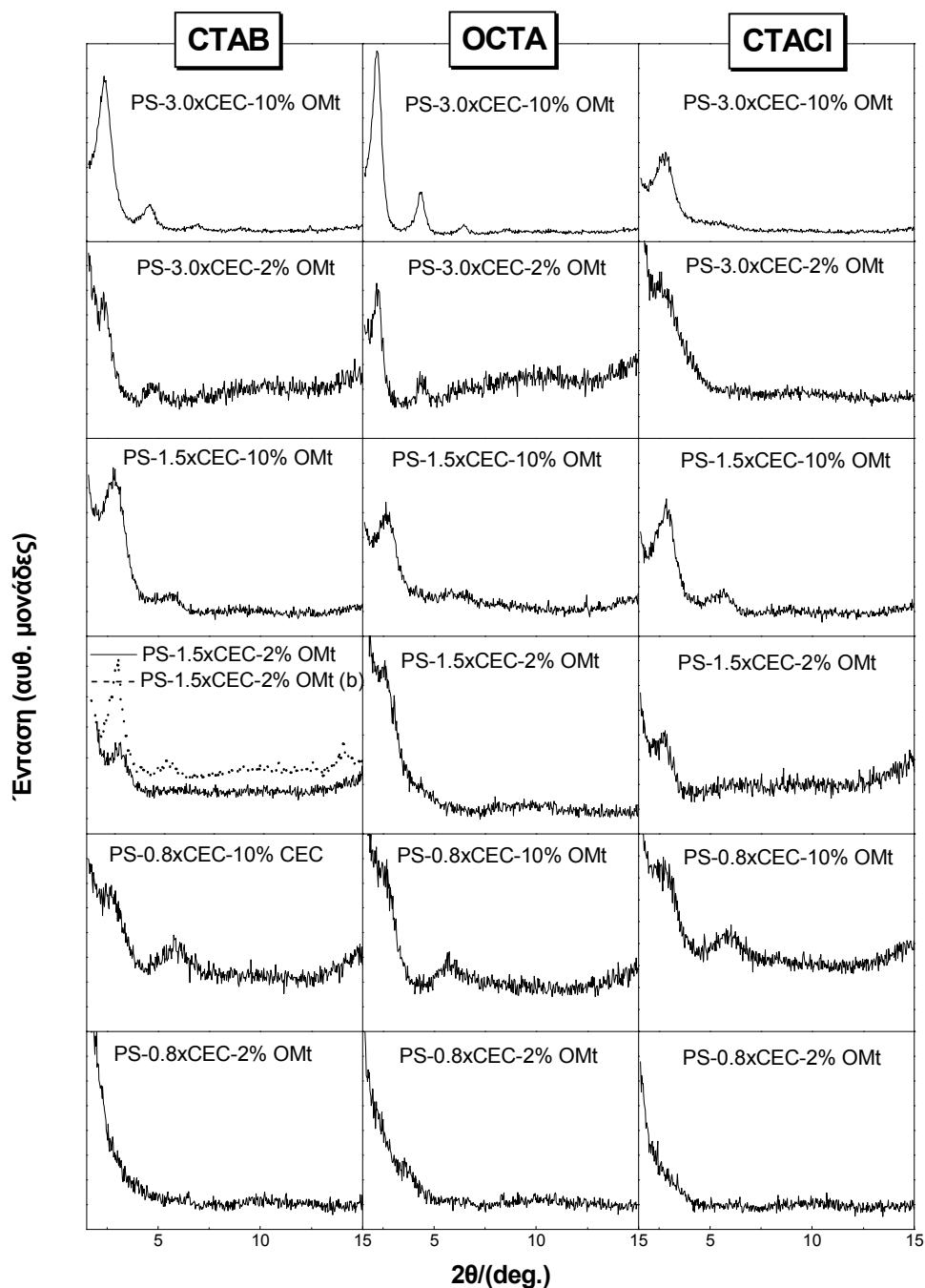


Σχήμα 3.6 Σχηματική αναπαράσταση των δύο διαμορφώσεων των αλυσίδων των οργανικών τροποποιητών του λαπονίτη (α) παράλληλη διαμόρφωση μονής ή διπλής στιβάδας (lateral mono ή bilayer) (β) ακτινωτή διαμόρφωση με συγκεκριμένη γωνία μονής στιβάδας (paraffin monomolecular).

Τέλος το γεγονός ότι το άνοιγμα των φύλλων του λαπονίτη είναι το ίδιο στις περιπτώσεις ενδιάμεσης και υψηλής περιεκτικότητας επιφανειοδραστικού, παρά το γεγονός ότι όπως θα δούμε παρακάτω το οργανικό περιεχόμενο είναι μεγαλύτερο στην περίπτωση που έχουμε υψηλή περιεκτικότητα, καταδεικνύει ότι υπάρχει ένα ανώτατο όριο πέρα από το οποίο τα φύλλα του λαπονίτη δεν μπορούν να διογκωθούν περαιτέρω και το οποίο στην προκειμένη περίπτωση έχει επιτευχθεί.

Περίθλαση ακτίνων-Χ των νανοσύνθετων PS-OMt

Στο σχήμα 3.7 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X που ελήφθησαν για τα νανοσύνθετα υλικά PS-OMt με χρήση χλωροφορμίου ως διαλύτη.



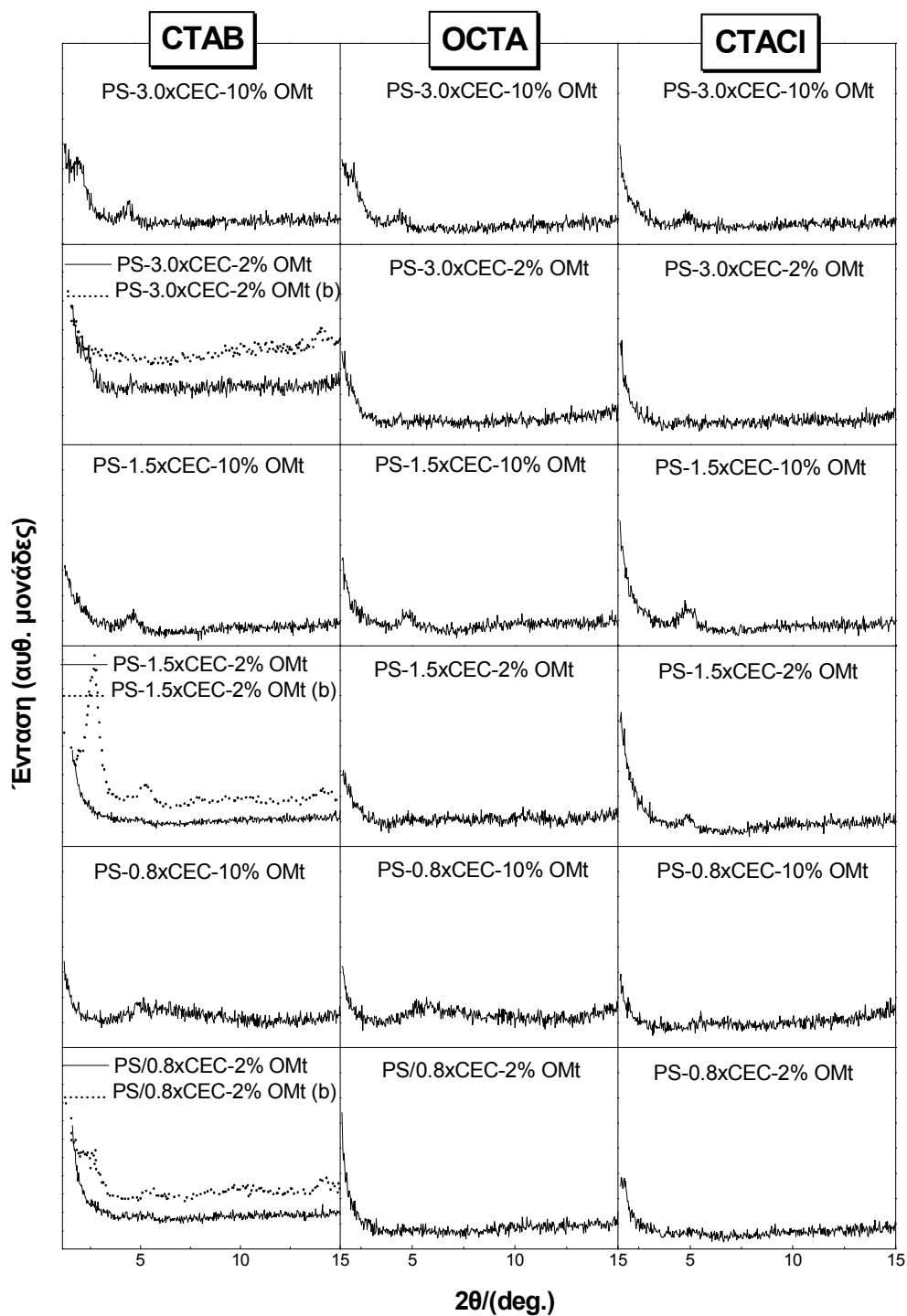
Σχήμα 3.7 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων- X για τα νανοσύνθετα υλικά PS-OMt που συντέθηκαν με χρήση χλωροφορμίου ως διαλύτη.

Στα εν λόγω διαγράμματα παρατηρείται μετατόπιση σε μικρότερες γωνίες 2θ των κορυφών για τα περισσότερα υλικά, κάτι που υποδεικνύει αύξηση της διαστρωματικής απόστασης d_{001} στα υλικά που συντέθηκαν με χρήση χλωροφορμίου ως διαλύτη σε σχέση με τους αντίστοιχους οργανικά τροποποιημένους αργίλους. Το γεγονός αυτό πιστοποιεί την επίτευξη εντεθειμένων νανοδομών στα συγκεκριμένα υλικά, ενώ παράλληλα η παρουσία και κορυφών d_{002} δείχνει την πολύ καλά τακτοποιημένη νανοδομή τους. Η απουσία κορυφών στα υλικά με χαμηλή περιεκτικότητα επιφανειοδραστικού ($0.8 \times \text{CEC}$) και μικρή περιεκτικότητα σε OMt (2wt%) αποτελούν ένδειξη για την επίτευξη αποφυλλοποίησης της αργίλου.

Επιπλέον η μικρή μείωση της τιμής της διαστρωματικής απόστασης d_{001} σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές των οργανικά τροποποιημένων μοντμοριλλονιτών στα νανοςύνθετα PS- $3.0 \times \text{CEC}$ -2%OMt και PS- $3.0 \times \text{CEC}$ -10%OMt με χρήση των επιφανειοδραστικών CTAB και OCTA, πιθανότατα οφείλεται στην μείωση της κινητικότητας των ανθρακικών αλυσίδων των επιφανειοδραστικών μετά την εισχώρηση των αλυσίδων του PS στον ενδοστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη λόγω της επακολουθούμενης διαφορετικής διαμόρφωσής τους. Επίσης παρόμοια φαινόμενα σε νανοςύνθετα υλικά πολυμερών- αργίλων αποδόθηκαν κατά το παρελθόν από άλλες ερευνητικές ομάδες σε διάσπαση (degradation) του επιφανειοδραστικού ή σε απώλεια κάποιων αλυσίδων του επιφανειοδραστικού, οι οποίες βρίσκονται στον ενδοστρωματικό χώρο του μοντμοριλονίτη, αλλά δεν έχουν αλληλεπιδράσει με την επιφάνεια των φύλλων του [Paul D.L. and Robeson R.M., 2008].

Όσον αφορά το νανοςύνθετο υλικό PS- $1.5 \times \text{CEC}$ -2%OMt το οποίο υποβλήθηκε μετά την σύνθεσή του στην διαδικασία θέρμανσης στους 180°C υπό πίεση 2 τόνων στις πλάκες υδραυλικής πρέσας (διάγραμμα με διακεκομμένες γραμμές), αυτό διατηρεί την εντεθειμένη νανοδομή του με μια μικρή αύξηση της διαστρωματικής απόστασης η οποία πιθανόν οφείλεται στην διαφορετική συμπεριφορά και διαμόρφωση των αλυσίδων του PS μετά την τήξη του στον ενδοστρωματικό χώρο του μοντμοριλονίτη.

Τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X που ελήφθησαν για τα νανοςύνθετα υλικά PS- OMt με χρήση τετραχλωράνθρακα ως διαλύτη παρουσιάζονται στο σχήμα 3.8.



Σχήμα 3.8 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων- X για τα νανοσύνθετα υλικά PS-OMt που συντέθηκαν με χρήση τετραχλωράνθρακα ως διαλύτη.

Στα εν' λόγω διαγράμματα παρατηρούμε μη εμφάνιση κορυφών στα νανοσύνθετα υλικά με περιεκτικότητα 2wt% σε OMt, γεγονός που αποτελεί ένδειξη επίτευξης αποφυλλοποιημένης νανοδομής στα συγκεκριμένα υλικά, όπου μεμονωμένα φύλλα του μοντμοριλλονίτη έχοντας χάσει την τακτοποιημένη δομή τους βρίσκονται σε διασπορά στην μάζα του PS. Η απώλεια της τακτοποίησης οφείλεται στην εισχώρηση στον ενδοστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη των αλυσίδων του PS η οποία προκαλεί μεγάλη αύξηση της απόστασης των φύλλων με αποτέλεσμα να υπερνικούνται οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις που διατηρούν τα φύλλα σε σταθερή απόσταση μεταξύ τους και αυτά να διασπείρονται μεμονωμένα. Για τα νανοσύνθετα με 10wt% περιεκτικότητα σε OMt και υψηλή περιεκτικότητα επιφανειοδραστικών, η παρουσία κορυφών πολύ χαμηλότερης έντασης στις ίδιες γωνίες 2θ με τις αντίστοιχες κορυφές του OMt, είναι ενδεικτική σχηματισμού μερικώς αποφυλλοποιημένης νανοδομής παράλληλα με την ύπαρξη δομής τυπικού σύνθετου.

Τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X για τα νανοσύνθετα υλικά με τετραχλωράνθρακα, τα οποία μετά την σύνθεσή τους τοποθετήθηκαν σε θερμαινόμενες πλάκες υδραυλικής πρέσας παριστάνονται με διακεκομμένες γραμμές και τα δύο από τα τρία επιδεικνύουν εντελώς διαφορετική νανοδομή σε σχέση με την αντίστοιχη, πριν την θερμική επεξεργασία τους. Πιο συγκεκριμένα στα υλικά με χαμηλή και ενδιάμεση περιεκτικότητα σε CTAB έχουμε εμφάνιση κορυφών στις ίδιες γωνίες 2θ όπου εμφανίζονται οι κορυφές στα αντίστοιχα υλικά που συντέθηκαν με χλωροφόρμιο ως διαλύτη, κάτι που αποτελεί χαρακτηριστικό σχηματισμού εντεθειμένης νανοδομής.

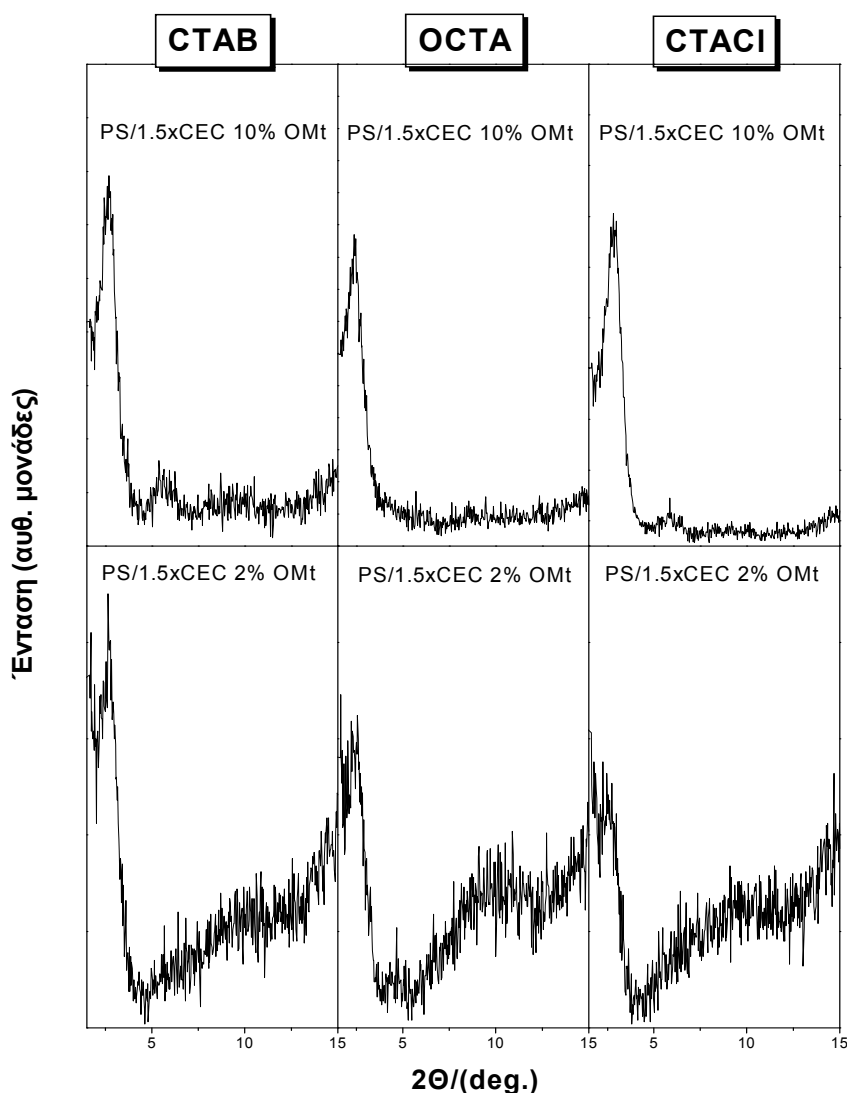
Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα της ομάδας του Wilkie C.A. [Jang B.N., et al., 2005] οι οποίοι συνέθεσαν υλικά με την τεχνική του in-situ πολυμερισμού. Αυτοί κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι αποφυλλοποιημένα νανοσύνθετα υλικά μπορούν να περιέλθουν στην εντεθειμένη νανοδομή εάν υποβληθούν σε θερμική κατεργασία, λόγω μη αποκατάστασης θερμοδυναμικής ισορροπίας όσο τα υλικά είναι αποφυλλοποιημένα.

Αντίθετα στο υλικό υψηλής περιεκτικότητας σε CTAB η μη εμφάνιση κορυφών στο διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων- X, δείχνει ότι η αποφυλλοποίηση διατηρείται στη δομή του συγκεκριμένου νανοσύνθετου παρά την θερμική κατεργασία του στους

180°C. Το γεγονός αυτό μπορεί να συσχετισθεί με την παρατήρηση που αναφέρεται στην παράγραφο σύνθεσης των υλικών PS- OMt, ότι τα αιωρήματα των υλικών με υψηλή περιεκτικότητα σε επιφανειοδραστικό (3.0×CEC) στον τετραχλωράνθρακα ήταν πολύ σταθερά και σε αυτά δεν παρατηρούνταν καταβύθιση και διαχωρισμός φάσεων επί μήνες. Το συγκεκριμένο υλικό περιέχει ~ 40wt% οργανική φάση και το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την χαμηλή περιεκτικότητα σε OMt και το ότι ο τετραχλωράνθρακας είναι ένας εντελώς μη πολικός διαλύτης, ευνοεί τον σχηματισμό πολύ σταθερών αιωρημάτων τα οποία είναι πολύ αποτελεσματικά για την επίτευξη αποφυλλοποιημένων νανοδομών.

Η δύναμη διασποράς του διαλύτη είναι ο καθοριστικός παράγοντας που καθορίζει το αν τα οργανικά τροποποιημένα φύλλα της αργίλου θα παραμείνουν σε διασπορά στο διάλυμα, ενώ η επίδραση της πολικότητας και των δεσμών υδρογόνου προκαλούν τον σχηματισμό τακτοειδών δηλαδή εντεθειμένων νανοδομών [Ho D.L. and Glinka C.J. 2003]. Πιθανότατα για το αιώρημα του εν' λόγω υλικού στον τετραχλωράνθρακα, να έχει αποκατασταθεί θερμοδυναμική ισορροπία η οποία οδήγησε σε σταθερή αποφυλλοποιημένη νανοδομή, που δεν μεταβάλλεται με την επακολουθούμενη θερμική κατεργασία.

Στο σχήμα 3.9 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X για τα υλικά που συντέθηκαν με 2wt% και 10wt% περιεκτικότητα σε OMt με ενδιάμεση (1.5×CEC) φόρτωση επιφανειοδραστικού και χρήση τολουολίου ως διαλύτη. Όπως και στην περίπτωση των υλικών που συντέθηκαν με χλωροφόρμιο, έτσι και εδώ παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών σε μικρότερες μοίρες στα νανοςύνθετα υλικά σε σχέση με τους αντίστοιχους οργανικά τροποποιημένους αργίλους, γεγονός που είναι ενδεικτικό της επιτυχούς ένθεσης των αλυσίδων του PS στον ενδοστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη και της λήψης εντεθειμένων νανοδομών και με τη χρήση τολουολίου ως διαλύτη.



Σχήμα 3.9 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων- X για τα νανοσύνθετα υλικά PS-OMt που συντέθηκαν με χρήση τολουολίου ως διαλύτη.

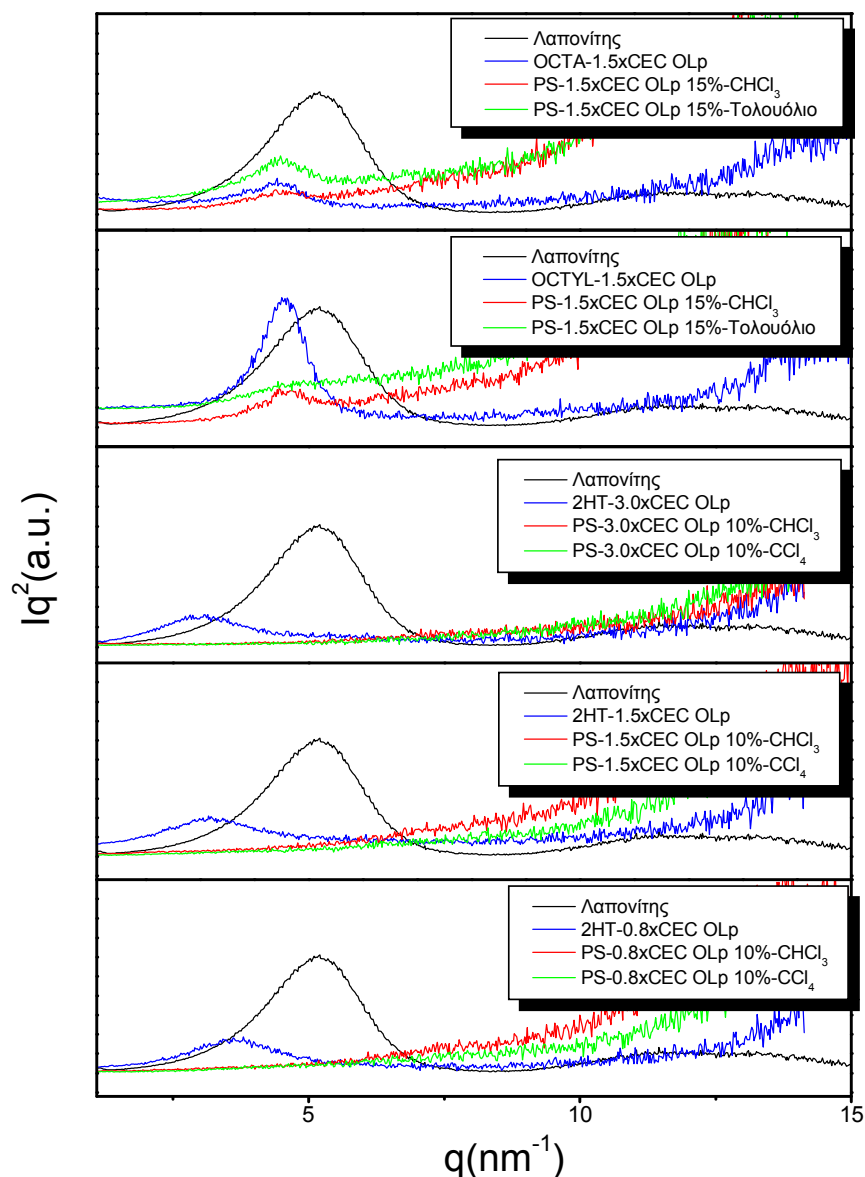
Στον παρακάτω πίνακα 3.2 παρατίθενται αναλυτικά οι τιμές των αποστάσεων d_{001} και d_{002} για όλα τα νανοσύνθετα υλικά PS-OMt που συντέθηκαν με χρήση τετραχλωράνθρακα, χλωροφορμίου και τολουολίου. Οι αριθμοί που βρίσκονται σε παρένθεση δείχνουν τις τιμές των αποστάσεων d_{001} και d_{002} για τα υλικά που υποβλήθηκαν στην διαδικασία της θέρμανσης υπό πίεση στις πλάκες υδραυλικής πρέσας.

Πίνακας 3.2 Τιμές των αποστάσεων d_{001} και d_{002} για όλα τα νανοσύνθετα υλικά PS- OMt που προκύπτουν από την περιθλαση των ακτίνων X.

Υλικό	Διαλύτης CHCl ₃		Διαλύτης CCl ₄		Διαλύτης Τολουόλιο	
	d_{001}	d_{002}	d_{001}	d_{002}	d_{001}	d_{002}
PS-CTAB-0.8×CEC-2%OMt	-	-	-(32.7)	-(15.8)		
PS-CTAB-0.8×CEC-10%OMt	32.5	15.5	-	-		
PS-CTAB-1.5×CEC-2%OMt	32.5 (32.7)	-(16.6)	-(32.4)	-(16.5)	33.3	-
PS-CTAB-1.5×CEC-10%OMt	32.5	15.8	18.1	-	33.3	16.6
PS-CTAB-3.0×CEC-2% OMt	38.1	19.2	- (-)	- (-)		
PS-CTAB-3.0×CEC-10% OMt	38.1	19.2	39.1	19.0		
PS-OCTA-0.8×CEC-2%OMt	-	-	-	-		
PS-OCTA-0.8×CEC-10%OMt	33.3	-	-	-		
PS-OCTA-1.5×CEC-2%OMt	34.1	-	-	-	35.8	-
PS-OCTA-1.5×CEC-10%OMt	33.3	-	18.1	-	35.8	-
PS-OCTA-3.0×CEC-2% OMt	40.7	20.5	-	-		
PS-OCTA-3.0×CEC-10% OMt	40.7	20.5	40.7	20.5		
PS-CTACl-0.8×CEC-2%OMt	-	-	-	-		
PS-CTACl-0.8×CEC-10%OMt	33.3	15.8	-	-		
PS-CTACl-1.5×CEC-2%OMt	31.6	-	-	-	31.6	-
PS-CTACl-1.5×CEC-10%OMt	31.6	15.8	18.1	-	31.6	15.7
PS-CTACl-3.0×CEC-2% OMt	33.7	-	-	-		
PS-CTACl-3.0×CEC-10% OMt	33.7	-	18.1	-		

Περίθλαση ακτίνων-X των νανοσύνθετων PS-OLp

Τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X για τα νανοσύνθετα υλικά PS- OLp παρουσιάζονται στο σχήμα 3.10. Επίσης για άμεση σύγκριση, παριστάνονται και τα αντίστοιχα διαγράμματα του καθαρού λαπονίτη και των οργανικά τροποποιημένων λαπονιτών με τα επιφανειοδραστικά που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση. Για τα συγκεκριμένα υλικά η παρουσίαση γίνεται σε διάγραμμα $Iq^2=f(q)$ όπου το $q = 4\pi \sin\theta / \lambda$ αναπαριστά τις συντεταγμένες του ανάστροφου ιδεατού πλέγματος και επομένως το διάγραμμα αντιπροσωπεύει την πραγματική συμμετρία. Με τον τρόπο αυτό παριστάνεται το φαινόμενο της περίθλασης ανεξαρτήτως του μήκους κύματος της ακτινοβολίας και των παραμέτρων του περιθλασιμέτρου και του τύπου της ακτινοβολίας. Η συγκεκριμένη παρουσίαση επιλέχθηκε για τα υλικά PS-OLp όπως και για τα υλικά LDPE- OLp διότι λόγω του μικρού μήκους των φύλλων του λαπονίτη είναι δύσκολο να εμφανιστούν κορυφές στα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X και κατά συνέπεια υπήρχε ο κίνδυνος να εξαχθούν λανθασμένα συμπεράσματα όσον αφορά την δομή κυρίως των σύνθετων με τα πολυμερή υλικών.



Σχήμα 3.10 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X του καθαρού λαπονίτη, των τριών οργανόφιλων λαπονιτών με τα επιφανειοδραστικά 2HT, OCTA και OCTYL και των αντίστοιχων σύνθετων υλικών με PS με 10wt% και 15wt% περιεκτικότητα σε OLp.

Στον πίνακα 3.3 παρατίθενται οι τιμές της διαστρωματικής απόστασης d_{001} των νανοσύνθετων υλικών PS- OLp που συντέθηκαν με χρήση χλωροφορμίου, τετραχλωράνθρακα και τολουολίου ως διαλύτες με περιεκτικότητες 10wt% και 15wt% σε OLp και με χρήση των επιφανειοδραστικών OCTA, OCTYL και 2HT για την οργανική τροποποίηση του λαπονίτη.

Πίνακας 3.3 Τιμές της διαστρωματικής απόστασης d_{001} για όλα τα νανοσύνθετα υλικά PS- OLP που προκύπτουν από την περίθλαση των ακτίνων X.

Υλικό	Διαστρωματική απόσταση d_{001} (Å)		
	Διαλύτης CHCl ₃	Διαλύτης CCl ₄	Διαλύτης Τολουόλιο
PS- OCTYL-1.5×CEC-15% OLP	14.2		14.2
PS- OCTA-1.5×CEC-15% OLP	14.7		14.7
PS-2HT-0.8×CEC-10% OLP	-	-	
PS-2HT-1.5×CEC-10% OLP	-	-	
PS-2HT-3.0×CEC-10% OLP	-	-	

Από τα διαγράμματα του σχήματος 3.10 καθώς και από τα δεδομένα του πίνακα 3.3 παρατηρούμε ότι όσον αφορά τα υλικά PS- OLP που συντέθηκαν χρησιμοποιώντας CHCl₃ και τολουόλιο ως διαλύτη και κάνοντας χρήση των επιφανειοδραστικών OCTA και OCTYL για την οργανική τροποποίηση του λαπονίτη, δεν έχει προκύψει μετατόπιση των κορυφών σε μικρότερες γωνίες σε σχέση με τους αντίστοιχους οργανικά τροποποιημένους λαπονίτες και κατά συνέπεια ούτε αύξηση της διαστρωματικής απόστασης του λαπονίτη. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι για τα συγκεκριμένα υλικά δεν κατέστη εφικτή η ένθεση των αλυσίδων του PS στον ενδοστρωματικό χώρο του λαπονίτη για την δημιουργία νανοδομής με αποτέλεσμα στην προκειμένη περίπτωση να μιλάμε για σχηματισμό μη αναμίξιμης συμβατικής μικροδομής.

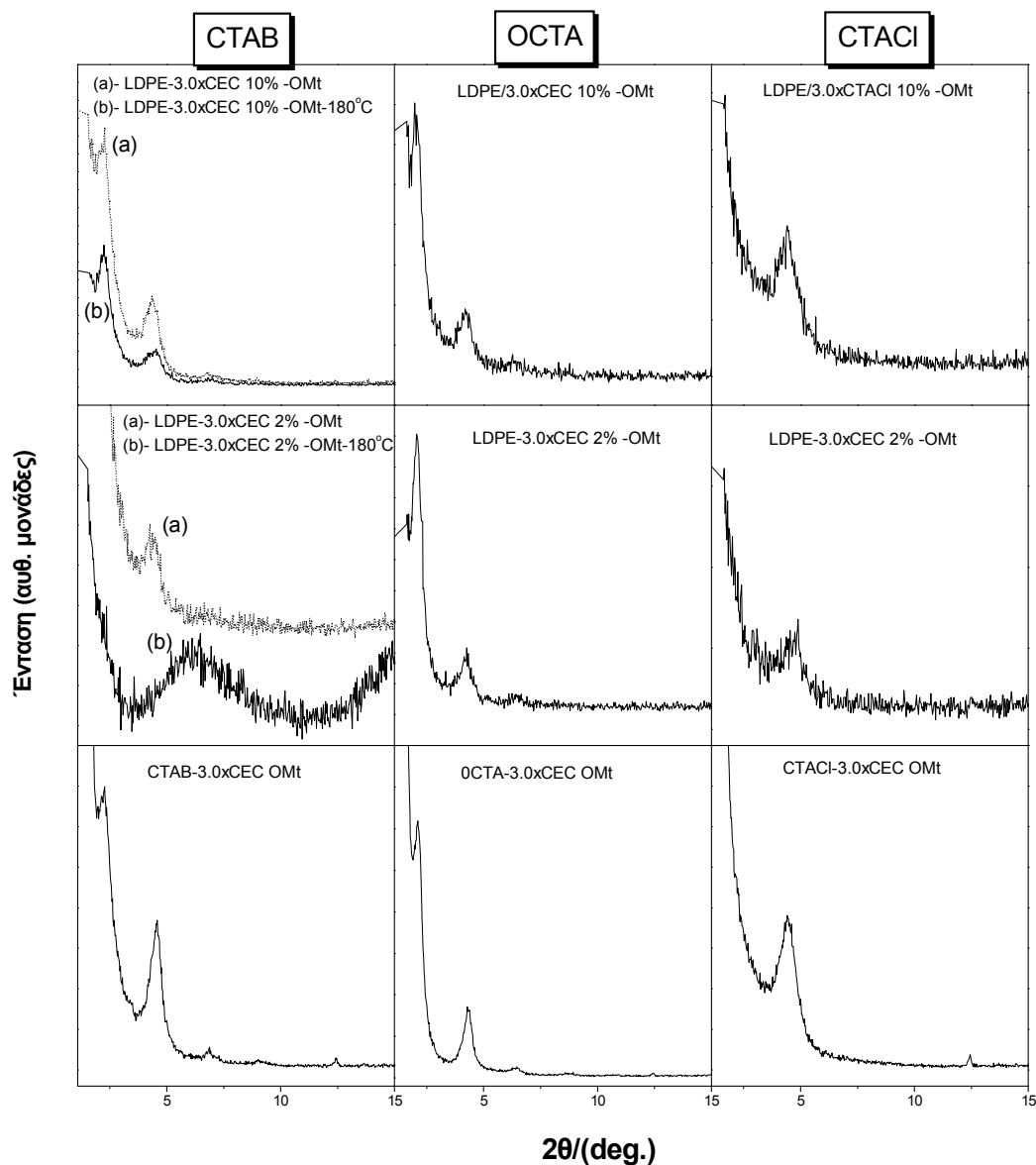
Απεναντίας στα υλικά PS- OLP που συντέθηκαν με διαλυτοποίηση σε τετραχλωράνθρακα ή χλωροφόρμιο και χρήση του επιφανειοδραστικού 2HT για την οργανική τροποποίηση του λαπονίτη, η μη εμφάνιση κορυφών στα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X αποτελεί ένδειξη επίτευξης αποφυλλοποιημένης νανοδομής. Πιθανότερη αιτία για το γεγονός αυτό αποτελεί η στερεοχημική δομή του μορίου του επιφανειοδραστικού 2HT το οποίο κατά την ένθεσή του στον ενδοστρωματικό χώρο του λαπονίτη δημιουργεί, λόγω των δύο μακρών ανθρακικών αλυσίδων που διαθέτει, μεγαλύτερο άνοιγμα των φύλλων του, με αποτέλεσμα την ευκολότερη διείσδυση των αλυσίδων του πολυμερούς [Vaia R.A. and Giannelis E.P., 1997]. Η ένθεση των αλυσίδων

του PS σύμφωνα με τα αποτελέσματα της περίθλασης των ακτίνων- X, προκαλεί την απομάκρυνση των φύλλων του λαπονίτη σε απόσταση ικανή να υπερνικήσει τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που διατηρούν σταθερή την απόσταση φύλλων, με αποτέλεσμα μεμονωμένα φύλλα λαπονίτη να διασπείρονται στην μάζα του πολυμερούς δημιουργώντας αυτό που αποκαλούμε αποφυλλοποιημένη νανοδομή.

Περίθλαση ακτίνων- X των νανοσύνθετων LDPE- OMt

Στο σχήμα 3.11 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X των υλικών LDPE-OMt που συντέθηκαν με χρήση των επιφανειοδραστικών CTAB, OCTA και CTACl για την οργανική τροποποίηση του μοντμοριλλονίτη. Από αυτά γίνεται άμεσα αντιληπτή η μη μετατόπιση των κορυφών των σύνθετων υλικών σε μικρότερες γωνίες σε σχέση με τους οργανικά τροποποιημένους μοντμοριλλονίτες και κατά συνέπεια η μη επίτευξη νανοδομών.

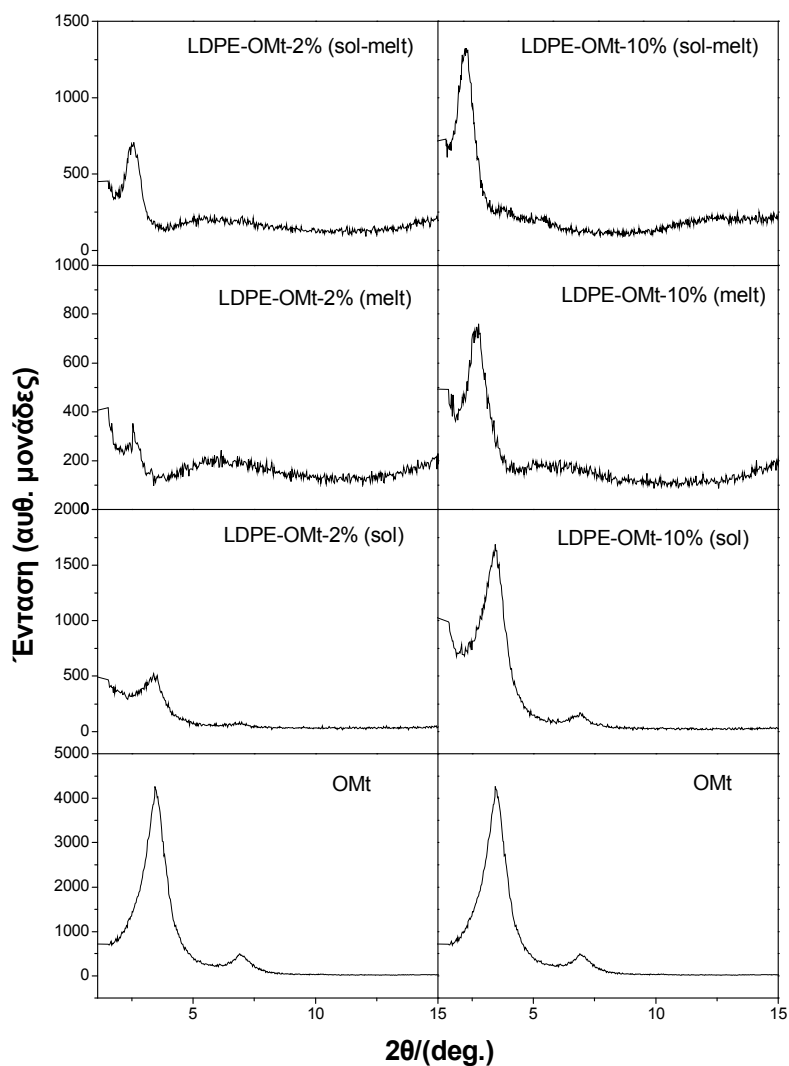
Όσο αφορά τα δύο υλικά με υψηλή φόρτωση ($3.0 \times \text{CEC}$) σε επιφανειοδραστικό CTAB και 2wt% και 10wt% περιεκτικότητες σε OMt, τα οποία μετά την σύνθεσή τους τοποθετήθηκαν σε θερμαινόμενες πλάκες υδραυλικής πρέσας μπορούμε να πούμε ότι αυτό που περιέχει υψηλό ποσοστό οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη δεν παρουσιάζει καμία διαφοροποίηση στη δομή του. Αντίθετα το υλικό με χαμηλή περιεκτικότητα σε OMt εμφανίζει μια ευρεία κορυφή η οποία αντιστοιχεί σε διαστρωματική απόσταση ίδια με αυτή του καθαρού μοντμοριλλονίτη. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι κατά την θερμική κατεργασία του εν' λόγω υλικού είχαμε διάσπαση (degradation) των ανθρακικών αλυσίδων του επιφανειοδραστικού και απομάκρυνσή του από τον ενδοστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη.



Σχήμα 3.11 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των υλικών LDPE- OMt με χρήση των επιφανειοδραστικών CTAB, OCTA και CTACl για την οργανική τροποποίηση του μοντμοριλλονίτη

Η μη επιτυχή σύνθεση νανοςύνθετων LDPE-OMt με τη χρήση των οργανικά τροποποιημένων μοντμοριλλονιτών που χρησιμοποιήσαμε στην περίπτωση του PS μας οδήγησε στην επιλογή ενός οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη του εμπορίου, του οποίου η τροποποίηση της επιφάνειας είχε πραγματοποιηθεί με το επιφανειοδραστικό 2HT. Στο σχήμα 3.12 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης

των ακτίνων-Χ για τα υλικά LDPE-OMt που συντέθηκαν με τις τεχνικές της διαλυτοποίησης σε τετραχλωράνθρακα, της ανάμιξης κατόπιν τήξης καθώς και συνδυασμού των δύο τεχνικών. Οι περιεκτικότητες των υλικών σε OMt ήταν 2wt% και 10wt% .



Σχήμα 3.12 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων- Χ των υλικών LDPE- OMt με χρήση του οργανικά τροποποιημένου με το επιφανειοδραστικό 2HT μοντιμοριλλονίτη της Nanocor.

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων- Χ των σύνθετων υλικών που συντέθηκαν με τις τρεις μεθόδους, συμπεραίνουμε ότι για μεν τα υλικά που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της διαλυτοποίησης σε διαλύτη τετραχλωράνθρακα δεν

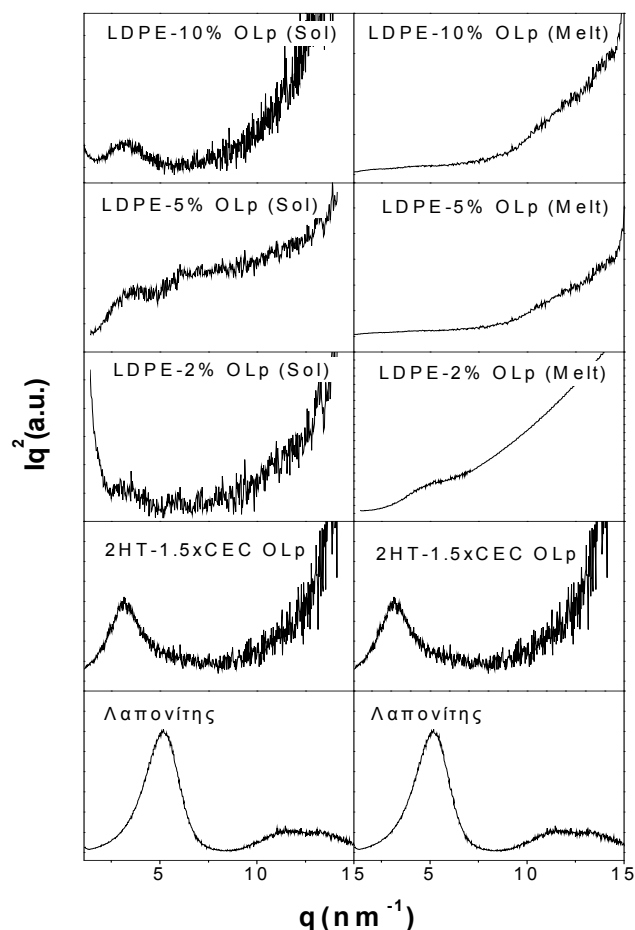
παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών σε σχέση με τον οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη, για δε τα υλικά που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους της τήξης και του συνδυασμού διαλυτοποίησης- τήξης παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών σε μικρότερες γωνίες 2θ , άρα αύξηση της διαστρωματικής απόστασης η οποία υποδηλώνει την ένθεση των αλυσίδων του πολυμερούς μεταξύ των φύλλων του μοντμοριλλονίτη και κατά συνέπεια την επίτευξη εντεθειμένης (intercalated) νανοδομής. Όσο για την περίπτωση των υλικών που συντέθηκαν με την μέθοδο της διαλυτοποίησης σε τετραχλωράνθρακα η μη μετατόπιση των κορυφών δείχνει την δημιουργία τυπικών μη αναμίξιμων σύνθετων υλικών. Πιθανότατα στην προκειμένη περίπτωση η ισχυρή χημική συγγένεια μεταξύ των μορίων του διαλύτη και των οργανικά τροποποιημένων φύλλων του μοντμοριλλονίτη να μην ευνοεί την αλληλεπίδραση και κατ' επέκταση την είσοδο και ένθεση των αλυσίδων του LDPE στον ενδοστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη [Vaia et al., 1993].

Επιπλέον η παρατηρούμενη αύξηση της έντασης των κορυφών στα νανοϋλικά που συντέθηκαν με συνδυασμό των μεθόδων διαλυτοποίησης και τήξης σε σχέση με τα νανοϋλικά που συντέθηκαν με τήξη, δεικνύει την καλύτερη τακτοποίηση της δομής των υλικών αυτών, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στο ότι η διαλυτοποίηση που προηγήθηκε της τήξης βοήθησε στην επίτευξη καλύτερης και πιο ομοιογενούς ανάμιξης μεταξύ του LDPE και του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη.

Τέλος από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι προφανές, ότι η χρήση της μεθόδου της ανάμιξης κατόπιν τήξης είναι πιο αποτελεσματική για την σύνθεση νανοςύνθετων υλικών LDPE-OMt σε σχέση με την μέθοδο της διαλυτοποίησης με χρήση τετραχλωράνθρακα ως διαλύτη. Παράλληλα το ίδιο αποτελεσματικός είναι και ο συνδυασμός των δύο μεθόδων διαλυτοποίησης και τήξης με τις εντεθειμένες νανοδομές των υλικών που προκύπτουν στην περίπτωση αυτή, να παρουσιάζουν πολύ καλή τακτοποίηση.

Περίθλαση ακτίνων- X των νανοςύνθετων LDPE-OLp

Τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X των σύνθετων υλικών LDPE- OLp που συντέθηκαν με τις τεχνικές της διαλυτοποίησης με χρήση τετραχλωράνθρακα ως διαλύτη και της ανάμιξης κατόπιν τήξης παρουσιάζονται στο σχήμα 3.13.



Σχήμα 3.13 Διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X των υλικών LDPE- OLp που συντέθηκαν χρησιμοποιώντας τις τεχνικές της διαλυτοποίησης σε διαλύτη τετραχλωράνθρακα και της ανάμιξης κατόπιν τήξης.

Όπως και στην περίπτωση των σύνθετων υλικών LDPE- OMT έτσι και εδώ παρατηρούμε ότι στα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X των υλικών που συντέθηκαν με την τεχνική της διαλυτοποίησης δεν έχουμε μετατόπιση των κορυφών σε σχέση με την αντίστοιχη του οργανικά τροποποιημένου λαπονίτη, γεγονός που υποδεικνύει τον σχηματισμό μη αναμίξιμων σύνθετων υλικών, πιθανότατα λόγω της ισχυρής χημικής συγγένειας των μορίων του τετραχλωράνθρακα που είναι ένας εντελώς μη πολικός διαλύτης με την φύση της επιφάνειας των φύλλων του οργανικά τροποποιημένου λαπονίτη, η οποία ευνοεί την μεταξύ τους αλληλεπίδραση εις βάρος της

αλληλεπίδρασης του LDPE με τον οργανικά τροποποιημένο λαπονίτη [Giannakas et al., 2009]. Κάτι αντίστοιχο παρατηρήθηκε και κατά το παρελθόν και από άλλες ερευνητικές ομάδες [Vaia et al., 1993].

Αντίθετα με την τεχνική της διαλυτοποίησης πριν την τήξη η μη εμφάνιση κορυφών στα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X των νανοσύνθετων υλικών LDPE- OLp για όλες τις περιεκτικότητες (2wt%, 5wt% και 10wt%) σε οργανικά τροποποιημένο λαπονίτη, είναι χαρακτηριστική ένδειξη επίτευξης αποφυλλοποιημένης (exfoliated) νανοδομής. Η αποφυλλοποιημένη νανοδομή είναι και η αναμενόμενη για τα νανοσύνθετα του λαπονίτη ο οποίος όπως έχει αναφερθεί είναι μια άργιλος με μικρό μήκος φύλλων (aspect ratio) κάτι που ευνοεί την ευκολότερη διασπορά τους ως μεμονωμένα φύλλα στην μάζα του LDPE. Από την άλλη πλευρά ο μοντμοριλλονίτης ως άργιλος με μεγάλο μήκος φύλλων ευνοεί τον σχηματισμό εντεθειμένων (intercalated) νανοδομών, όπως και συνέβη στα υλικά LDPE- OMt που συντέθηκαν στην παρούσα διατριβή. Στον παρακάτω πίνακα 3.4 συνοψίζονται τα αποτελέσματα της περίθλασης των ακτίνων- X για τα σύνθετα υλικά LDPE- OMt και LDPE- OLp.

Πίνακας 3.4 Τιμές της διαστρωματικής απόστασης d_{001} για όλα τα νανοσύνθετα υλικά LDPE-OMt και LDPE-OLp που προκύπτουν από την περίθλαση των ακτίνων X.

Υλικό	Διαστρωματική απόσταση d_{001} (Å)		
	Μέθοδος τήξης	Μέθοδος διαλυτοποίησης σε CCl ₄	Συνδυασμός μεθόδων διαλυτοποίησης σε CCl ₄ - τήξης
2HT 1.5×CEC OLp	19.9	19.9	25.1
OMt	25.1	25.1	
LDPE-2% OLp	-	19.9	34.9
LDPE-5% OLp	-	19.9	
LDPE-10% OLp	-	19.9	
LDPE-2% OMt	34.9	25.1	33.9
LDPE-10% OMt	33.9	25.1	

3.2 Πειράματα Θερμικής Ανάλυσης

Ο όρος Θερμική Ανάλυση είναι γενικός και περιλαμβάνει μια ομάδα τεχνικών με τις οποίες μετρώνται μια ή περισσότερες φυσικές ιδιότητες ενός στερεού ή των προϊόντων της διάσπασης αυτού, όταν αυτό θερμαίνεται ή ψύχεται, με σταθερό ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης, $\beta = dT/dt$ [Εργαστηριακές Ασκήσεις ΧΤΠ, 1999]. Μεταξύ του μεγάλου αριθμού τεχνικών θερμικής ανάλυσης οι πιο σημαντικές και συχνά εφαρμοζόμενες είναι:

Η Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA), κατά την οποία καταγράφεται η μεταβολή του βάρους του δείγματος σε συνάρτηση με το χρόνο ή τη θερμοκρασία. Οι καμπύλες TG είναι χαρακτηριστικές για μια συγκεκριμένη ουσία ή για ένα σύστημα ουσιών εξαιτίας της μοναδικής αλληλουχίας των φυσικοχημικών αντιδράσεων οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε μια ορισμένη περιοχή θερμοκρασιών. Μεταβολές βάρους μπορεί να είναι αποτέλεσμα της διάσπασης ή / και του σχηματισμού διάφορων χημικών δεσμών στις αναπτυσσόμενες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την έκλυση πτητικών προϊόντων ή την αύξηση βάρους του δείγματος. Τα όρια θερμοκρασίας χρήσης της μεθόδου συνήθως είναι 0-1200 °C.

Η Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA) κατά την οποία καταγράφεται η διαφορά θερμοκρασίας ενός δείγματος και μιας ουσίας αναφοράς συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου όταν θερμαίνονται ή ψύχονται με σταθερό ρυθμό. Κάθε μεταβολή που μπορεί να υφίσταται το δείγμα σε αυτή τη διαδικασία θα έχει ως αποτέλεσμα την έκλυση ή απορρόφηση ενέργειας υπό μορφή θερμότητας από το δείγμα με μια αντίστοιχη απόκλιση της θερμοκρασίας του από αυτή της ουσίας αναφοράς. Η διαφορά θερμοκρασίας ως προς τη θερμοκρασία του όλου συστήματος δίνει πληροφορίες για την θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η μεταβολή και αν αυτή η μεταβολή είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη.

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Σε αυτή τη μέθοδο τόσο το δείγμα όσο και η ουσία αναφοράς θερμαίνονται ή ψύχονται με σταθερό ρυθμό. Έτσι στην περίπτωση που στο δείγμα λαμβάνει χώρα μια θερμική μεταβολή, προστίθεται ή αφαιρείται ενέργεια από αυτό ή το υλικό αναφοράς ώστε και τα δύο να εξακολουθήσουν να έχουν την ίδια θερμοκρασία. Αφού η ενέργεια

που προστίθεται ή αφαιρείται από το δείγμα είναι ισοδύναμη με την ενέργεια που απορροφάται ή εκλύεται από την εξωτερική τροφοδοσία, καταγράφεται συναρτήσει του χρόνου.

Η Διαφορική Θερμοσταθμική Ανάλυση (Differential Thermogravimetry, DTG), συνήθως χρησιμοποιείται ώστε να διευκρινιστούν καλύτερα τα στάδια απώλειας βάρους ή και για να διαχωριστούν επικαλυπτόμενα στάδια. Άλλες σημαντικές τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι: Η *Θερμοοπτικομετρία (Thermooptometry)* με την οποία εννοούμε μία ομάδα τεχνικών στις οποίες μελετούνται οι οπτικές ιδιότητες του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως η *Θερμομικροσκοπία (Thermomicroscopy)* - άμεση παρατήρηση του δείγματος μέσω μικροσκοπίου), *Θερμοφασματοσκοπία (Thermospectrometry)* - με παρατήρηση ακτινοβολίας συγκεκριμένων μηκών κύματος), *Θερμοδιαθλασιμετρία (Thermorefractometry)* - παρατήρηση του δείκτη διάθλασης, *Θερμοφωταύγεια (Thermoluminescence)* - παρατήρηση του εκπεμπόμενου φωτός). Μια άλλη ενδιαφέρουσα θερμική μέθοδος είναι η *Θερμοδιαστολομετρία* η οποία καταγράφει τη διαστολή και τη συστολή ενός στερεού δείγματος, το οποίο επηρεάζεται από αμελητέες δυνάμεις. Μεγάλο ενδιαφέρον όμως παρουσιάζει και η περίπτωση στην οποία μελετάται η διαστολή και η συστολή ενός στερεού στην περίπτωση που επιδρούν στο στερεό ισχυρές δυνάμεις, όπως δυνάμεις διάτμησης ή συμπίεσης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Εναλλακτικά, μπορεί να ασκηθούν και διατμητικές δυνάμεις ώστε να μελετηθεί η επίδρασή τους στη συστολή και τη διαστολή του υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας. Όλες αυτές οι τεχνικές ανήκουν στην κατηγορία της *Θερμομηχανικής Ανάλυσης (Thermomechanical Analysis, TMA)* η οποία είναι η πιο ευαίσθητη θερμική αναλυτική τεχνική για την ανίχνευση μεταβολών που αφορούν κινήσεις πολυμερών ή αλυσίδες αυτών. Πιο σπάνια χρησιμοποιούμενες μέθοδοι είναι: α) *Ανάλυση Θερμικής Ακτινοβολίας*, β) *Θερμομαγνητομετρία*, γ) *Θερμοηχητικομετρία* και *Θερμοακουστικομετρία*, δ) *Θερμομετρική τιτλοδότηση*.

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν για όλα τα νανοσύνθετα υλικά η τεχνική της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA), για τον προσδιορισμό της βελτίωσης ή μη της αντοχής τους κατά τη θέρμανση σε σχέση με τα μητρικά πολυμερή, ενώ τα νανοσύνθετα με LDPE χαρακτηρίστηκαν επιπλέον και με την τεχνική της διαφορικής

θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) για τον προσδιορισμό των θερμοκρασιών τήξης (T_m) και κρυστάλλωσης (T_c).

3.2.1 Πειραματική διαδικασία

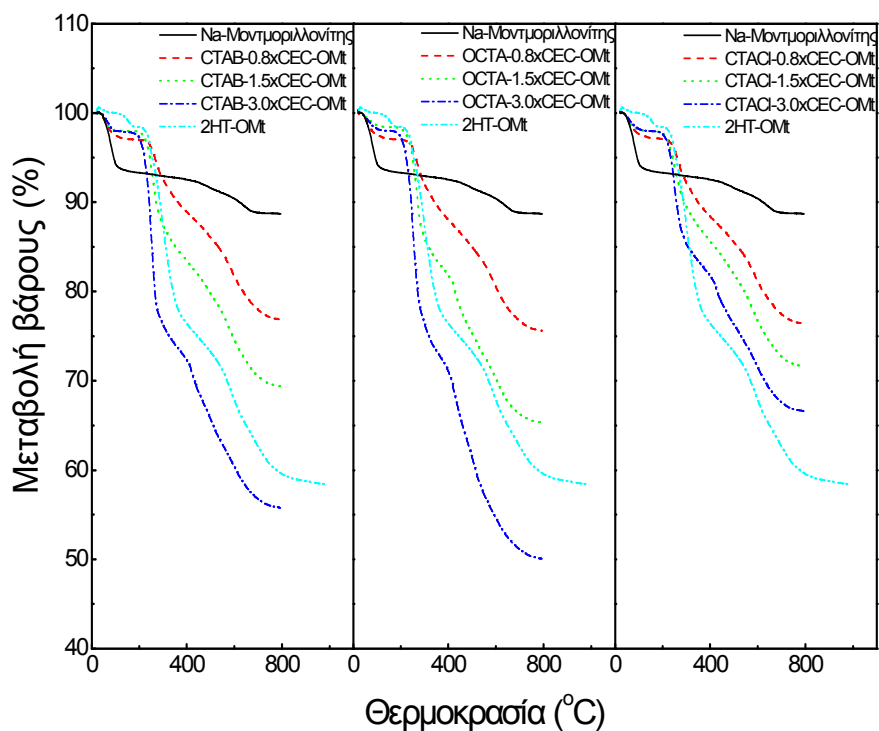
Τα πειράματα θερμικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν σε θερμοζυγό Netzsch STA 449C με ταυτόχρονη καταγραφή της θερμοκρασίας, του βάρους και της διαφορικής μεταβολής του βάρους. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό ροή αέρα $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας $10^\circ\text{C}/\text{min}$ σε περιοχή θερμοκρασιών 25 με 650°C . Το βάρος του υλικού που χρησιμοποιήθηκε κάθε φορά ήταν περίπου 10 mg τοποθετημένο σε καψάκι από Pt ενώ το θερμοζεύγος ήταν από κράμα Pt-Rh.

Οι μετρήσεις της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) για τα σύνθετα υλικά με LDPE πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο όργανο. Ειδικότερα δείγματα περίπου 10mg για κάθε υλικό, θερμάνθηκαν από -15 έως 170°C , παρέμειναν τηγμένα για 5 λεπτά και εν' συνεχεία ψύχθηκαν και θερμάνθηκαν ξανά με σταθερό ρυθμό $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα αζώτου N_2 .

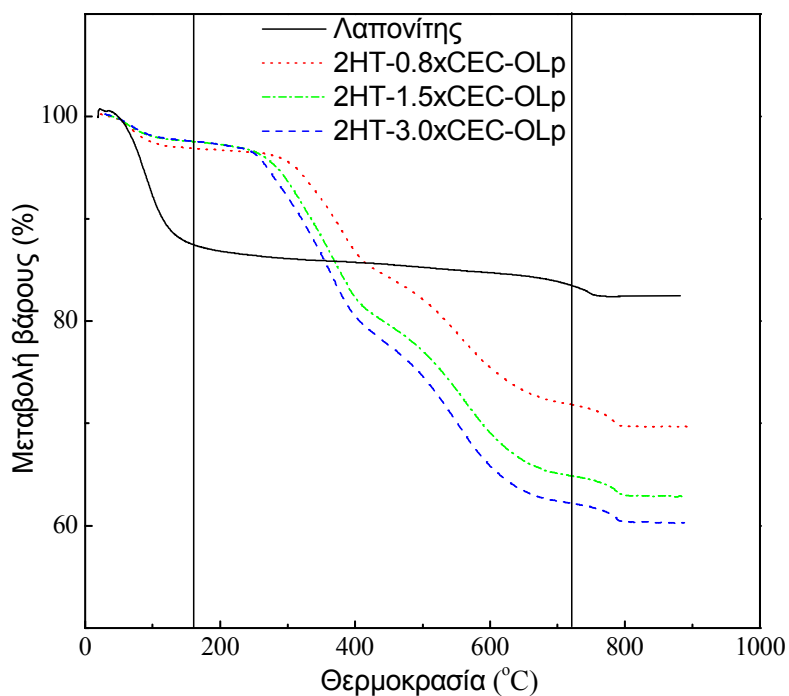
3.2.2 Αποτελέσματα – Συζήτηση

Θερμοσταθμική ανάλυση των οργανικά τροποποιημένων αργίλων

Όσον αφορά τις οργανικά τροποποιημένες αργίλους, η τεχνική της θερμοσταθμικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του οργανικού περιεχομένου τους, ώστε συγκρίνοντας το πειραματικά προσδιοριζόμενο από τα θερμογραφήματα ποσοστό με το αντίστοιχο θεωρητικό, που υπολογίζεται με βάση την κατιοντανταλλακτική ικανότητα της κάθε αργίλου, να εκτιμηθεί ο βαθμός οργανικής τροποποίησης της επιφάνειάς τους. Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης με τη μορφή γραφικών παραστάσεων της θερμοκρασίας συναρτήσει της % απώλειας βάρους ($\text{TG}, \% \text{ μάζα} = f(T)$) παριστάνονται στα σχήματα 3.14 και 3.15 για τους οργανικά τροποποιημένους μοντμοριλλονίτες (OMt) και λαπονίτες (OLp) αντίστοιχα.



Σχήμα 3.14 Θερμογραφήματα θερμικής μεταβολής βάρους (TG) των οργανικά τροποποιημένων μοντμοριλλονιτών OMt.



Σχήμα 3.15 Θερμογραφήματα θερμικής μεταβολής βάρους (TG) των οργανικά τροποποιημένων με το επιφανειοδραστικό 2HT λαπονιτών OLp.

Στον παρακάτω πίνακα 3.5 παρατίθενται οι τιμές του περιεχόμενου στις οργανικά τροποποιημένες αργίλους νερού, το οποίο προσδιορίζεται από το wt% ποσοστό απώλειας βάρους στην περιοχή θερμοκρασίας 30-160°C, του πειραματικά προσδιοριζόμενου οργανικού περιεχομένου που προσδιορίζεται από το wt% ποσοστό απώλειας βάρους στην περιοχή 160-700°C και του θεωρητικά επιδιωκόμενου οργανικού περιεχομένου.

Πίνακας 3.5 Χαρακτηριστικές ιδιότητες των οργανικά τροποποιημένων μοντιμοριλλονιτών και λαπονιτών που προκύπτουν από την μέτρηση της θερμικής απώλειας βάρους.

Υλικό	Νερό (wt.%)	Πειραματικό οργανικό περιεχόμενο (wt.%)	Θεωρητικό οργανικό περιεχόμενο (wt.%)
CTAB 0.8×CEC -OMt	3.1	16.3	18.2
CTAB 1.5×CEC -OMt	2.1	25.2	29.5
CTAB 3.0×CEC -OMt	2.2	39.2	45.5
OCTA 0.8×CEC -OMt	3.1	17.6	19.4
OCTA 1.5×CEC -OMt	1.8	29.6	31.0
OCTA 3.0×CEC -OMt	2.6	44.7	47.4
CTACl 0.8×CEC -OMt	2.9	16.8	16.4
CTACl 1.5×CEC -OMt	2.2	22.7	26.8
CTACl 3.0×CEC -OMt	2.1	28.3	42.3
2HT-OMt	1.1	37.2	35-45*
2HT 0.8×CEC -OLp	3.4	25.1	23.1
2HT 1.5×CEC -OLp	2.4	32.6	35.9
2HT 3.0×CEC -OLp	2.4	35.4	53.1

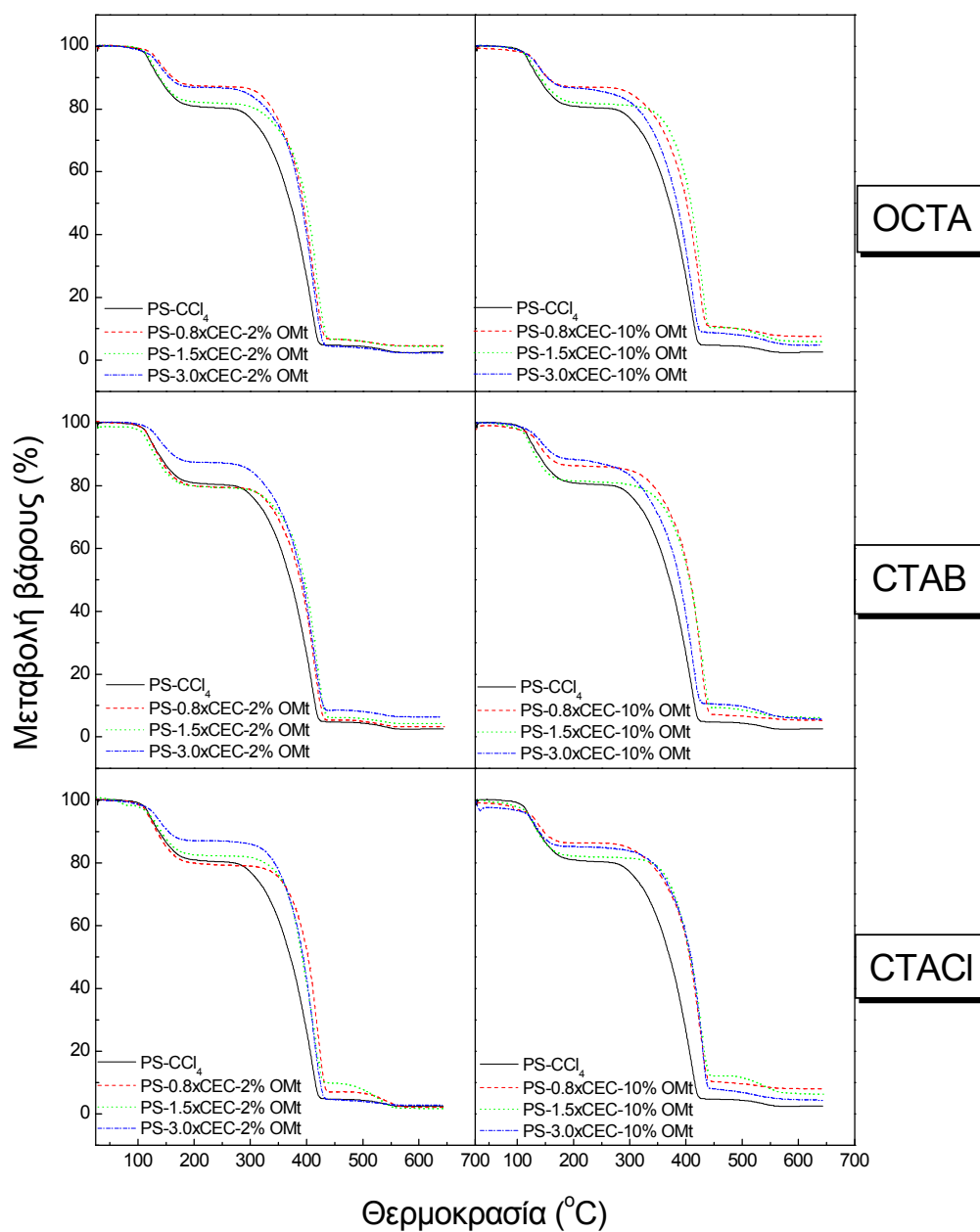
* Δεδομένο από τις προδιαγραφές του υλικού

Από τα δεδομένα του πίνακα 3.5 συμπεραίνουμε ότι για όλες τις οργανικά τροποποιημένες αργίλους η απώλεια βάρους η οποία αντιστοιχεί στο οργανικό περιεχόμενό τους, είναι πολύ κοντά στις τιμές που υπολογίζονται θεωρητικά για πλήρη προσρόφιση-ιοντανταλλαγή της ποσότητας του επιφανειοδραστικού. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ των επιφανειοδραστικών και των επιφανειών φύλλων των αργίλων είναι αποτελεσματική και έχει ως συνέπεια την σχεδόν πλήρη ένταξη των ανθρακικών αλυσίδων των οργανικών τροποποιητών στον ενδοστρωματικό χώρο των δύο αργίλων.

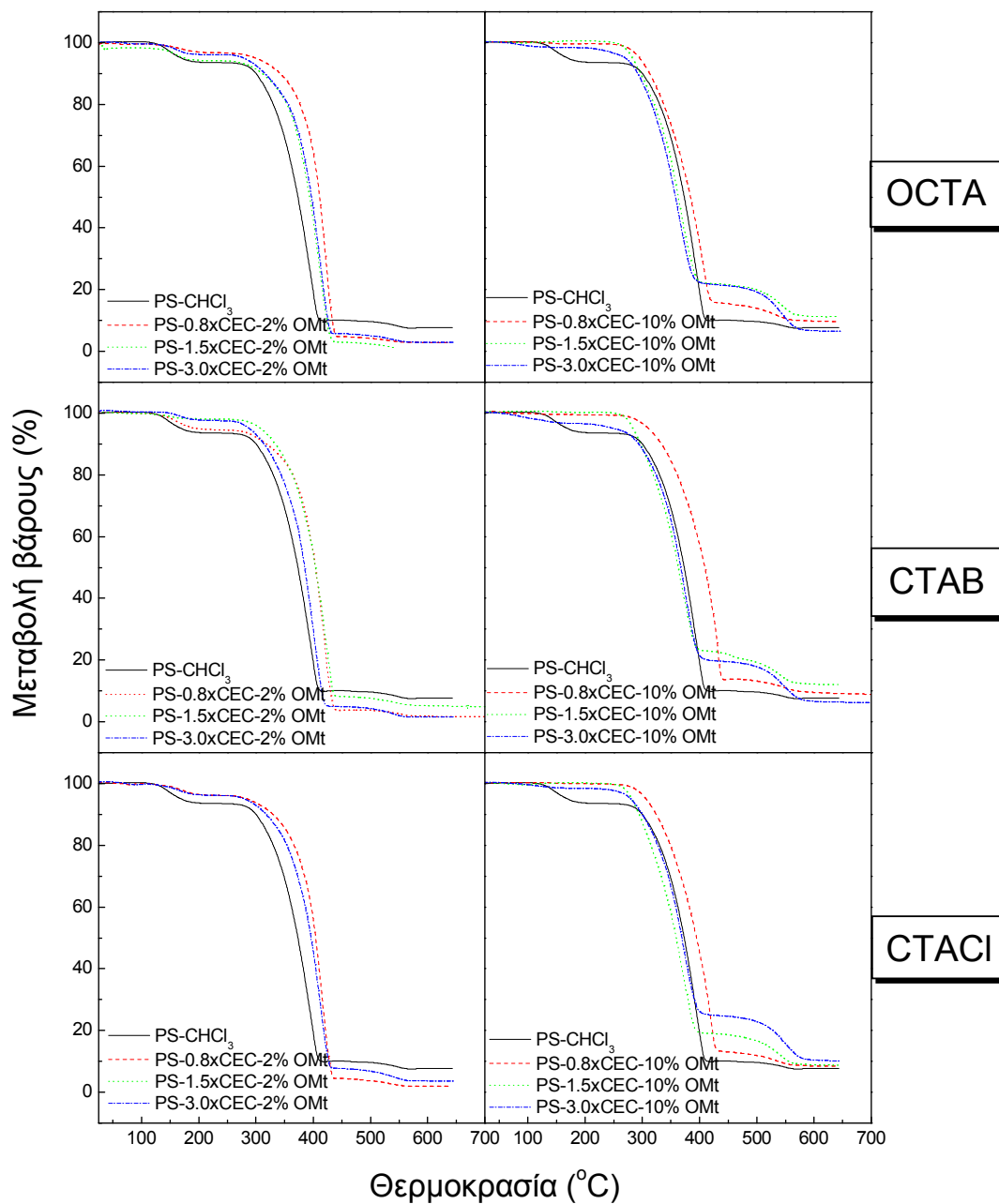
Εξαίρεση αποτελεί ο οργανικά τροποποιημένος λαπονίτης με υψηλή περιεκτικότητα επιφανειοδραστικού (2HT-3.0×CEC-OLp) στον οποίο το πειραματικά προσδιοριζόμενο οργανικό περιεχόμενο (35.4%) είναι πολύ μικρότερο από το θεωρητικά προσδοκώμενο (53.1%) κάτι που σε συνδυασμό με την μη περαιτέρω αύξηση της διαστρωματικής απόστασής του d_{001} , σε σχέση με την αντίστοιχη του OLp με ενδιάμεση (1.5×CEC) περιεκτικότητα επιφανειοδραστικού μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει ένα ανώτατο όριο πάνω από το οποίο δεν μπορούν να ανοίξουν τα φύλλα του λαπονίτη υποδεχόμενα επιπλέον αλυσίδες του επιφανειοδραστικού.

Θερμοσταθμική ανάλυση των νανοσύνθετων PS- OMt

Στα σχήματα 3.16 και 3.17 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα θερμικής μεταβολής του βάρους των νανοσύνθετων υλικών PS- OMt που συντέθηκαν με χρήση τετραχλωράνθρακα και χλωροφορμίου ως διαλύτη αντίστοιχα. Η σχετικά μικρή απώλεια βάρους που παρατηρείται στην περιοχή 100- 180 °C αποδίδεται στην εξάτμιση μορίων διαλύτη τα οποία είχαν παγιδευτεί από τις μεγάλου μήκους ανθρακικές αλυσίδες του πολυστυρολίου ή στο οργανόφιλο διαστρωματικό κενό του μοντμοριλλονίτη. Οι θερμοκρασίες διάσπασης T_{onset} και $T_{50\%}$ όλων των υλικών που αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες έναρξης της απώλειας βάρους και μείωσης του βάρους των υλικών στο μισό του αρχικού τους κατά την διαδικασία θέρμανσής τους, συνοψίζονται στον πίνακα 3.6.



Σχήμα 3.16 Θερμογραφήματα θερμικής μεταβολής βάρους των νανოსύνθετων υλικών PS- OMt που συντέθηκαν με χρήση τετραχλωράνθρακα ως διαλύτη.



Σχήμα 3.17 Θερμογραφήματα θερμικής μεταβολής βάρους των νανοςύνθετων υλικών PS- OMt που συντέθηκαν με χρήση χλωροφορμίου ως διαλύτη.

Πίνακας 3.6 Τιμές των T_{onset} και T_{50} θερμοκρασιών θερμικής διάσπασης των νανοσύνθετων υλικών PS-OMt.

Υλικό	διαλύτης: CHCl_3		διαλύτης: CCl_4	
	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{50} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{50} ($^{\circ}\text{C}$)
PS	337	380	349	385
PS-CTAB-0.8×CEC-2% OMt	372	407	371	404
PS-CTAB-0.8×CEC-10% OMt	387	414	391	421
PS-CTAB-1.5×CEC-2% OMt	385	412	378	409
PS-CTAB-1.5×CEC-10% OMt	314	360	388	420
PS-CTAB-3.0×CEC-2% OMt	360	387	370	403
PS-CTAB-3.0×CEC-10% OMt	327	372	368	403
PS-OCTA-0.8×CEC-2% OMt	391	413	372	401
PS-OCTA-0.8×CEC-10% OMt	347	390	384	413
PS-OCTA-1.5×CEC-2% OMt	367	397	379	410
PS-OCTA-1.5×CEC-10% OMt	317	368	389	421
PS-OCTA-3.0×CEC-2% OMt	374	400	369	398
PS-OCTA-3.0×CEC-10% OMt	310	362	365	397
PS-CTACl-0.8×CEC-2% OMt	385	407	386	413
PS-CTACl-0.8×CEC-10% OMt	374	399	387	417
PS-CTACl-1.5×CEC-2% OMt	376	401	365	405
PS-CTACl-1.5×CEC-10% OMt	314	364	386	422
PS-CTACl-3.0×CEC-2% OMt	369	372	399	401
PS-CTACl-3.0×CEC-10% OMt	320	397	387	419

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 3.6 είναι προφανής η βελτίωση της θερμικής σταθερότητας των νανοσύνθετων υλικών PS- OMt σε σχέση με το καθαρό πολυστυρόλιο. Ειδικότερα οι θερμοκρασίες διάσπασης T_{onset} και T_{50} παρουσιάζουν αύξηση που κυμαίνεται από 20- 50°C. Η αύξηση είναι καθολική για τα αποφυλλοποιημένα (exfoliated) νανοσύνθετα υλικά που συντέθηκαν με χρήση τετραχλωράνθρακα ως διαλύτη, ενώ για τα αντίστοιχα εντεθειμένα (intercalated) νανοσύνθετα με χλωροφόρμιο, παρατηρείται αύξηση της θερμικής σταθερότητας σε μικρότερο βαθμό, αλλά και μείωση στα νανοσύνθετα που περιέχουν 10wt% OMt καθώς και ενδιάμεση και υψηλή περιεκτικότητα επιφανειοδραστικού.

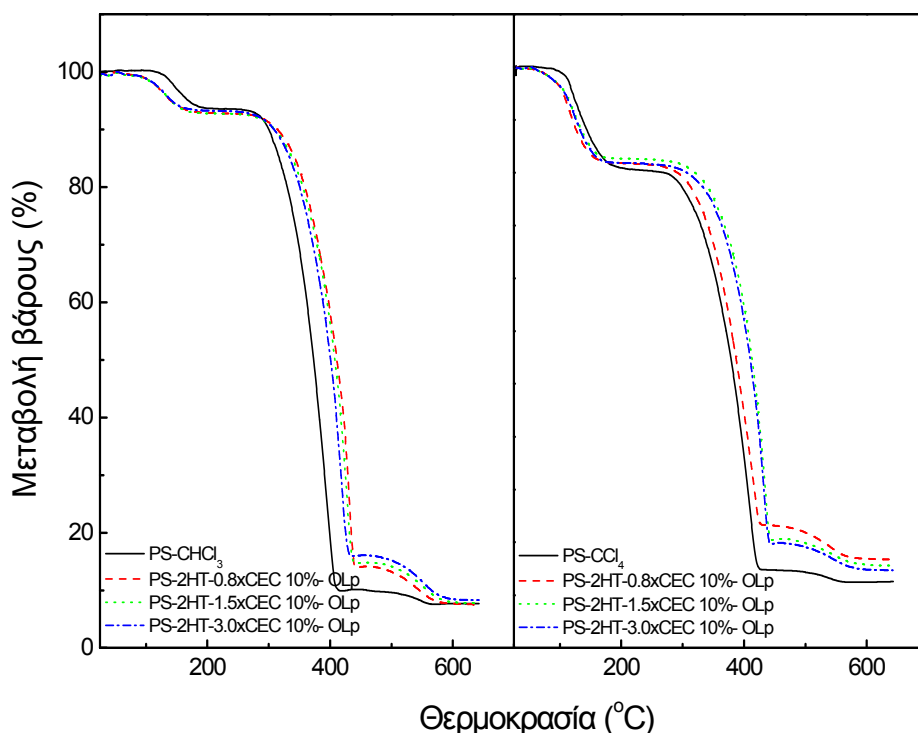
Όσον αφορά τα νανοσύνθετα υλικά που παρουσιάζουν αύξηση της θερμικής τους σταθερότητας, η παρατηρούμενη σε αυτά καθυστέρηση στην έναρξη της αποσύνθεσής τους, η οποία πραγματοποιείται τελικά σε μεγαλύτερη θερμοκρασία από την αντίστοιχη αποσύνθεση του καθαρού πολυμερούς, έρχεται σε συμφωνία με τα συμπεράσματα προηγούμενων εργασιών [Zhu J. et al., 2001] και [Leszczynska A. et al., 2007] και οφείλεται στο γεγονός ότι τα διεσπαρμένα στην μάζα του πολυστυρολίου φύλλα του μοντμοριλλονίτη δρουν ως μονωτές παρεμποδίζοντας τόσο την είσοδο των μορίων του οξυγόνου για την έναρξη της διαδικασίας της καύσης, όσο και την μεταφορά μάζας των πτητικών προϊόντων που δημιουργούνται κατά την αποσύνθεση των υλικών.

Από την άλλη πλευρά η μείωση της θερμικής σταθερότητας των νανοσύνθετων που περιέχουν υψηλό ποσοστό OMt και ενδιάμεση ή υψηλή φόρτωση επιφανειοδραστικού, αποδίδεται στην χαμηλή διασπορά των φύλλων του μοντμοριλλονίτη στην μάζα του πολυστυρολίου, η οποία με την σειρά της οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα των συγκεκριμένων υλικών σε OMt καθώς και στην φύση του χρησιμοποιούμενου διαλύτη (CHCl_3) ο οποίος σε αντίθεση με τον τετραχλωράνθρακα δεν είναι εντελώς μη πολικός και δεν εξασφαλίζει την καλύτερη δυνατή διασπορά των σε μεγάλο βαθμό οργανόφιλων φύλλων του μοντμοριλλονίτη. Επιπλέον σύμφωνα με τους [Belluci F. et al., 2007] ο μηχανισμός διάσπασης των μορίων του επιφανειοδραστικού επηρεάζει την θερμική σταθερότητα των νανοσύνθετων πολυμερών- αργίλων, καθώς κατά την αύξηση της θερμοκρασίας σε υψηλές τιμές, δημιουργούνται κατιόντα υδρογόνου (H^+) λόγω της κατά Hoffman αποικοδόμησης του επιφανειοδραστικού, τα οποία προσκολλούνται στην επιφάνεια των φύλλων του

μοντμοριλλονίτη παρέχοντας πρωτονιωμένο μοντμοριλλονίτη που δρα καταλυτικά. Στα νανοσύνθετα υλικά της συγκεκριμένης διατριβής η περίσσεια του επιφανειοδραστικού στον οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη δεν φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο όσον αφορά την θερμική τους σταθερότητα.

Θερμοσταθμική ανάλυση των νανοσύνθετων PS- OLp

Στο παρακάτω σχήμα 3.18 παρουσιάζονται οι καμπύλες της θερμικής μεταβολής βάρους των αποφυλλοποιημένων (exfoliated) νανοσύνθετων υλικών PS- OLp που συντέθηκαν με χρήση τετραγλωράνθρακα και χλωροφορμίου ως διαλύτη και χρησιμοποιώντας το επιφανειοδραστικό 2HT σε χαμηλή, ενδιάμεση και υψηλή περιεκτικότητα για την οργανική τροποποίηση του λαπονίτη. Οι τιμές των θερμοκρασιών έναρξης της αποσύνθεσης των υλικών (T_{onset}) καθώς επίσης και των θερμοκρασιών στις οποίες η μάζα του υλικού κατά την διαδικασία της καύσης έχει μειωθεί κατά το ήμισυ (T_{50}), παρατίθενται στον πίνακα 3.7.



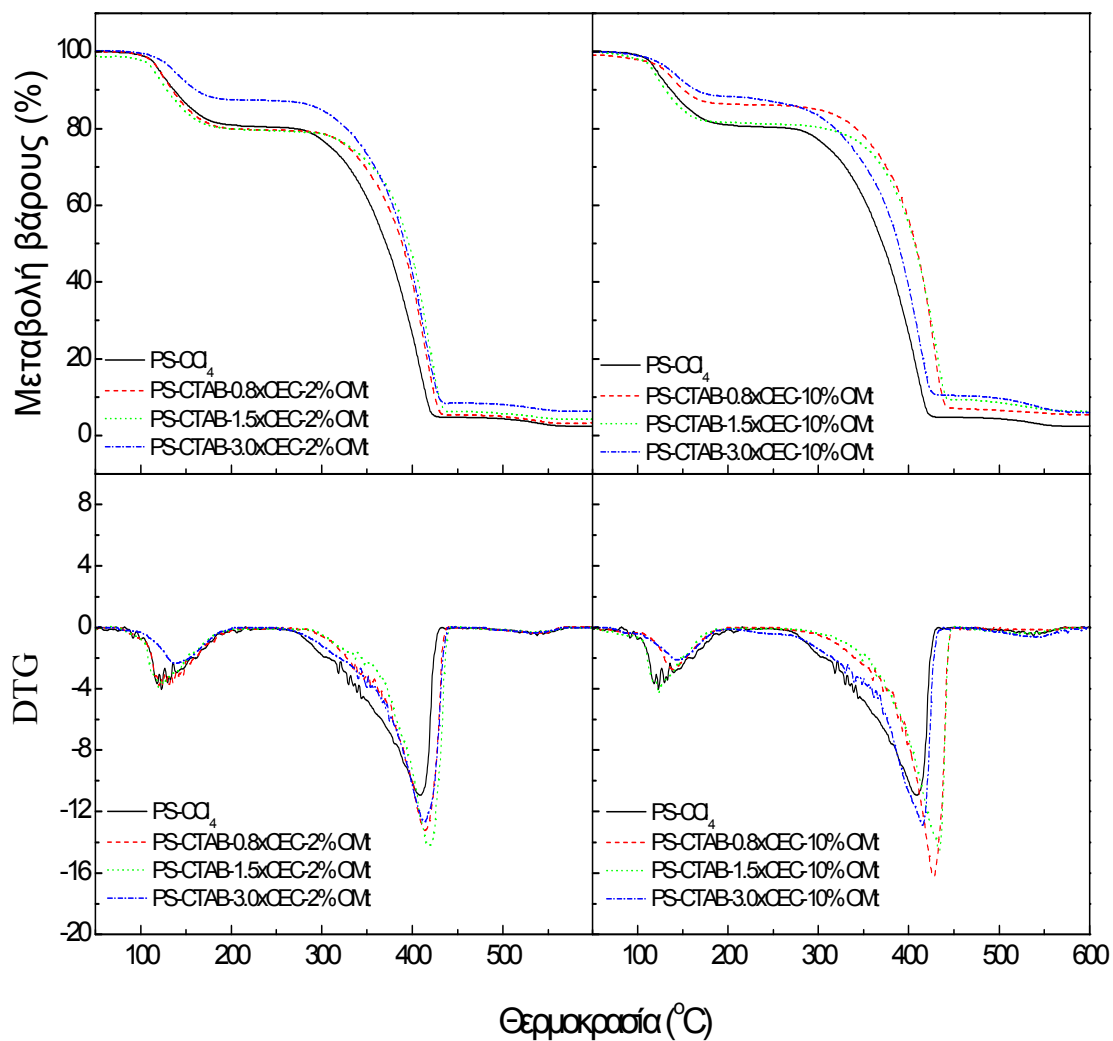
Σχήμα 3.18 Θερμογραφήματα θερμικής μεταβολής βάρους των νανοσύνθετων υλικών PS- OLp που συντέθηκαν με χρήση τετραγλωράνθρακα και χλωροφορμίου ως διαλύτες.

Πίνακας 3.7 Τιμές των T_{onset} και T_{50} θερμοκρασιών θερμικής διάσπασης των νανοσύνθετων υλικών PS- OLp.

Υλικό	διαλύτης: CHCl_3		διαλύτης: CCl_4	
	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{50} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{50} ($^{\circ}\text{C}$)
PS	337	380	349	385
PS-2HT-0.8×CEC-10% OLp	390	422	370	400
PS-2HT-1.5×CEC-10% OLp	385	418	392	422
PS-2HT-3.0×CEC-10% OLp	382	412	387	419

Παρά το γεγονός ότι το aspect ratio των φύλλων του λαπονίτη είναι πολύ μικρότερο σε σχέση με το αντίστοιχο του μοντμοριλλονίτη, παρατηρούμε ότι και για τα νανοσύνθετα υλικά PS- OLp έχουμε παρόμοια με αυτή των νανοσύνθετων PS- OMT αύξηση της θερμικής τους σταθερότητας κατά 21-43 $^{\circ}\text{C}$. Μπορεί λοιπόν το μήκος των διεσπαρμένων φύλλων του λαπονίτη να είναι μικρό, εντούτοις η εξαιρετική διασπορά τους στην μάζα του πολυστυρολίου (αποφυλλοποιημένη, exfoliated νανοδομή), ιδιαίτερα στην περίπτωση χρήσης τετραχλωράνθρακα ως διαλύτη, καθυστερεί όπως και στην περίπτωση των νανοσύνθετων με μοντμοριλλονίτη, την διάχυση των μορίων O_2 για την έναρξη της καύσης, καθώς και την μεταφορά μάζας των πτητικών προϊόντων που δημιουργούνται κατά την αποσύνθεση των υλικών με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμικής σταθερότητας των νανοσύνθετων σε σχέση με το καθαρό πολυστυρόλιο.

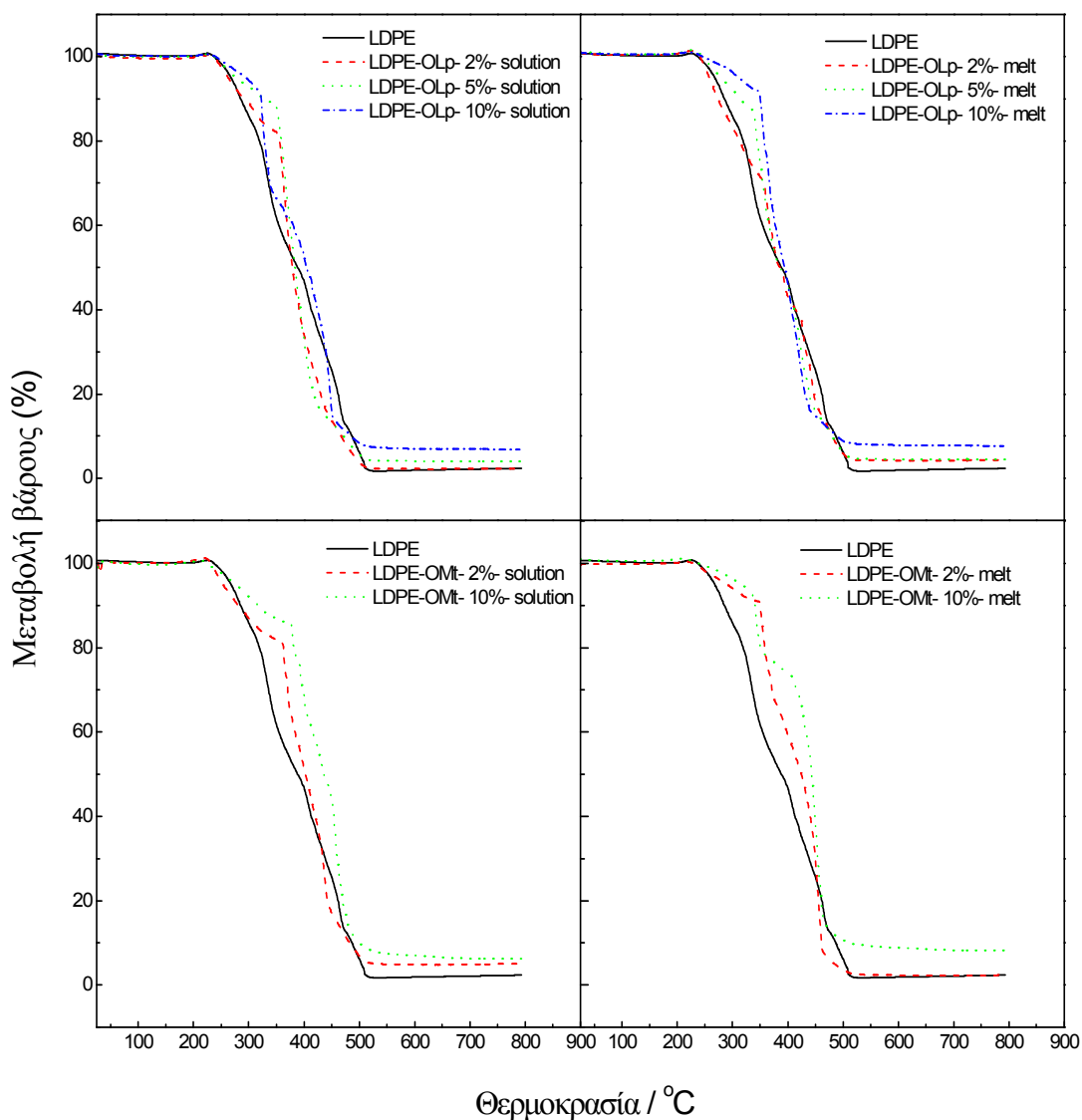
Στο σχήμα 3.19 παριστάνονται μαζί με τα θερμογραφήματα μεταβολής βάρους και οι καμπύλες DTG των νανοσύνθετων υλικών PS- OMT που συντέθηκαν χρησιμοποιώντας τετραχλωράνθρακα ως διαλύτη και το επιφανειοδραστικό CTAB για την οργανική τροποποίηση της αργίλου.



Σχήμα 3.19 Θερμογραφήματα θερμικής μεταβολής βάρους και καμπύλες DTG των νανοςύνθετων υλικών PS- OMt που συντέθηκαν χρησιμοποιώντας τετραχλωράνθρακα ως διαλύτη και το επιφανειοδραστικό CTAB για την οργανική τροποποίηση της αργίλου.

Θερμοσταθμική ανάλυση των νανοςύνθετων LDPE- OMT και LDPE- OLP

Τα θερμογραφήματα θερμικής μεταβολής του βάρους των νανοςύνθετων υλικών του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη OMT και του οργανικά τροποποιημένου λαπονίτη OLP με LDPE χρησιμοποιώντας και τις δύο τεχνικές σύνθεσης, παρουσιάζονται στο σχήμα 3.20. Σημειώνεται ότι τα νανοςύνθετα με τον κωδικό LDPE-OMt- melt αντιστοιχούν στα υλικά που συντέθηκαν με συνδυασμό των τεχνικών διαλυτοποίησης και τήξης.



Σχήμα 3.20 Θερμογραφήματα θερμικής μεταβολής βάρους των νανοςύνθετων υλικών LDPE-OMt και LDPE- OLP που συντέθηκαν με τις τεχνικές της ανάμιξης κατόπιν τήξης και της διαλυτοποίησης με χρήση τετραχλωράνθρακα ως διαλύτη.

Πίνακας 3.8 Τιμές των T_{50} θερμοκρασιών θερμικής διάσπασης των νανοσύνθετων υλικών LDPE- OMt και LDPE- OLp.

Υλικό	Τεχνική τήξης	Τεχνική διαλυτοποίησης σε CCl_4
	T_{50} ($^{\circ}C$)	T_{50} ($^{\circ}C$)
LDPE	391	391
LDPE -2% OMt	426	406
LDPE -10% OMt	445	442
LDPE -2% OLp	393	380
LDPE-5% OLp	396	385
LDPE-10% OLp	412	400

Στον πίνακα 3.8 παρατίθενται μόνο οι τιμές των θερμοκρασιών στις οποίες η μάζα του υλικού κατά την διαδικασία της καύσης έχει μειωθεί κατά το ήμισυ (T_{50}) και όχι οι τιμές των θερμοκρασιών T_{onset} , καθώς λόγω της ιδιομορφίας των καμπυλών οι διαφορές στην θερμική σταθερότητα μεταξύ των υλικών είναι πιο ξεκάθαρες για απώλειες βάρους 50% και όχι κατά την έναρξη.

Από τα θερμογραφήματα του σχήματος 3.20 και τις τιμές των θερμοκρασιών T_{50} του πίνακα 3.8 παρατηρούμε όλα τα υλικά που συντέθηκαν με την τεχνική της ανάμιξης κατόπιν τήξης, παρουσιάζουν βελτίωση της θερμικής τους σταθερότητας σε σχέση με το καθαρό LDPE, ενώ παράλληλα η σταδιακή αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανικά τροποποιημένη άργιλο (OMt ή OLp) δημιουργεί κατ' αναλογία μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα. Τα παραπάνω ισχύουν κυρίως λόγω της πολύ καλής διασποράς των οργανικά τροποποιημένων φύλλων του λαπονίτη και του μοντμοριλλονίτη στην μάζα του LDPE και του γεγονότος ότι αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε OMt ή OLp ο αυξανόμενος αριθμός φύλλων των αργίλων δημιουργεί πιο περίπλοκη και δαιδαλώδη διαδρομή για τα μόρια του O_2 εμποδίζοντας αυτά να εισέλθουν στην μάζα των υλικών για να ξεκινήσει η διαδικασία της καύσης. Υπενθυμίζεται στο σημείο αυτό ότι σύμφωνα με τον χαρακτηρισμό με την τεχνική της περίθλασης των ακτίνων- X των υλικών LDPE-OMt και LDPE- OLp που συντέθηκαν με την τεχνική της ανάμιξης κατόπιν τήξης, αυτά

παρουσιάζουν εντεθειμένες (intercalated) και αποφυλλοποιημένες (exfoliated) νανοδομές αντίστοιχα.

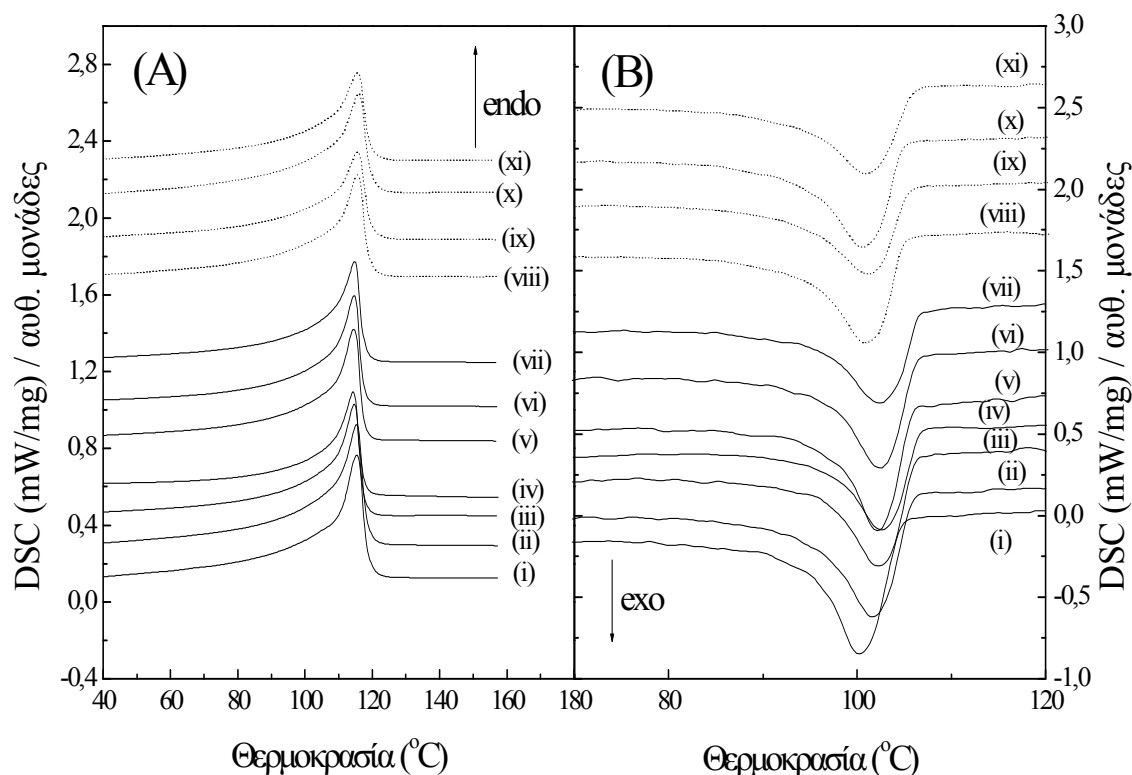
Επιπλέον και για τις δύο τεχνικές σύνθεσης, τα σύνθετα υλικά με OMt παρουσιάζουν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα έναντι των αντίστοιχων με OLP, η οποία μπορεί να αποδοθεί στο ότι τα φύλλα του μοντμοριλλονίτη, έχουν πολύ μεγαλύτερο aspect ratio από αυτά του λαπονίτη με αποτέλεσμα να παρεμποδίζουν σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό τόσο την είσοδο των μορίων του O₂ για την έναρξη της διαδικασίας της καύσης, όσο και την μεταφορά μάζας των πτητικών προϊόντων που δημιουργούνται κατά την αποσύνθεση των υλικών.

Αναφορικά με τα υλικά που συντέθηκαν με την τεχνική της διαλυτοποίησης σε τετραχλωράνθρακα, για μεν την περίπτωση των LDPE- OMt παρατηρούμε αύξηση της θερμικής σταθερότητας ανάλογη με την περιεκτικότητα σε OMt, σε σχέση με το καθαρό LDPE, σε μικρότερο όμως βαθμό από την αύξηση που παρουσιάζουν τα αντίστοιχα υλικά που συντέθηκαν με την τεχνική της ανάμιξης κατόπιν τήξης. Η εν' λόγω αύξηση οφείλεται στο μεγάλο μήκος φυλλιδίων του μοντμοριλλονίτη και παρατηρείται παρά το γεγονός ότι στα συγκεκριμένα υλικά η διασπορά των φύλλων όπως είδαμε και από την περίθλαση των ακτίνων- X δεν είναι η επιδιωκόμενη αλλά έχουμε δομή τυπικού σύνθετου.

Για δε τα υλικά LDPE- OLP, τα οποία υπενθυμίζεται ότι σύμφωνα με τον χαρακτηρισμό τους με την τεχνική της περίθλασης των ακτίνων- X, παρουσιάζουν τυπική μη αναμίξιμη μικροδομή, η θερμική σταθερότητα είναι μειωμένη στις περιπτώσεις 2wt% και 5wt% περιεκτικότητας σε OLP και μόνο στην περίπτωση υψηλής (10wt%) περιεκτικότητας παρατηρείται οριακή αύξηση της τάξης περίπου των 10°C.

Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC).

Στο σχήμα 3.21 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα DSC, όλων των σύνθετων υλικών με πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας και τους οργανικά τροποποιημένους μοντμοριλλονίτη και λαπονίτη και για τις δύο τεχνικές σύνθεσης. Στο διάγραμμα (A) παριστάνονται οι καμπύλες για την διαδικασία θέρμανσης (απορρόφηση θερμότητας από το δείγμα- ενδόθερμη μεταβολή) και στο (B) οι αντίστοιχες για την διαδικασία της ψύξης (απόδοση θερμότητας από το δείγμα- εξώθερμη μεταβολή). Οι τιμές των θερμοκρασιών τήξης (T_m) και κρυστάλλωσης (T_c) των υλικών, που προκύπτουν από τα αντίστοιχα θερμογραφήματα παρατίθενται στον πίνακα 3.9.



Σχήμα 3.21 Θερμογραφήματα DSC (i) LDPE, (ii) LDPE-2%OLp (Solution), (iii) LDPE-5%OLp (Solution), (iv) LDPE-10%OLp (Solution), (v) LDPE-2% OLp (Melt), (vi) LDPE-5% OLp (Melt), (vii) LDPE-10% OLp (Melt), (viii) LDPE-2% OMt (Solution), (ix) LDPE-10% (Solution), (x) LDPE-2 % OMt (Melt), (xi) LDPE-10 % OMt (Melt): (A) διαδικασία θέρμανσης και (B) διαδικασία ψύξης.

Πίνακας 3.9 Τιμές των θερμοκρασιών τήξης (T_m) και κρυστάλλωσης (T_c) των σύνθετων υλικών LDPE- OMt και LDPE- OLp που συντέθηκαν με τις τεχνικές της διαλυτοποίησης σε τετραγλωράνθρακα και της ανάμιξης κατόπιν τήξης.

Υλικό	Θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c (°C)	Θερμοκρασία τήξης T_m (°C)
LDPE (neat)	100.2	115.2
LDPE-2%OLp (Solution)	101.7	115.1
LDPE-5%OLp (Solution)	102.1	114.7
LDPE-10%OLp (Solution)	102.6	114.2
LDPE-2% OLp (Melt)	102.1	114.5
LDPE-5% OLp (Melt)	102.4	114.5
LDPE-10% OLp (Melt)	102.6	114.7
LDPE-2%OMt (Solution)	100.9	115.5
LDPE-10%OMt (Solution)	100.9	115.4
LDPE-2% OMt (Melt)	100.6	115.7
LDPE-10% OMt (Melt)	100.9	115.5

Από τις τιμές του πίνακα 3.9 παρατηρούμε ότι τόσο για το καθαρό LDPE, όσο και για τα σύνθετα υλικά με οργανικά τροποποιημένο μονιμοριλλονίτη ή λαπονίτη, η τήξη ξεκίνησε νωρίς παρουσιάζοντας κορυφές στην περιοχή θερμοκρασιών 114.2-115.7°C. Όσον αφορά την διαδικασία κρυστάλλωσης για τα σύνθετα υλικά LDPE- OLp και ανεξαρτήτως μεθόδου σύνθεσης, παρατηρείται μια σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης T_c με την αύξηση της περιεκτικότητας των υλικών σε οργανικά τροποποιημένο λαπονίτη από 100.2 °C για το καθαρό LDPE έως 102.6 °C για τα υλικά με 10wt% περιεκτικότητα σε OLp.

Η συγκεκριμένη αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης αναλογικά με την αύξηση της περιεκτικότητας των υλικών σε οργανικά τροποποιημένο λαπονίτη, αποδίδεται στο γεγονός ότι τα μικρού μήκους φυλλίδια του λαπονίτη δρουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης προκαλώντας σε υψηλές θερμοκρασίες τήν δημιουργία κρυστάλλων

γύρω από το καθένα με αποτέλεσμα να αυξάνει η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) των υλικών σε σχέση με το καθαρό LDPE. Η δράση των χαμηλού aspect ratio αργίλων ως πυρήνες κρυστάλλωσης, παρατηρήθηκε κατά το παρελθόν και από άλλη ερευνητική ομάδα σε νανοσύνθετα υλικά τροποποιημένου πολυαιθυλενίου με μαλεϊκό ανυδρίτη (PE-g-MA) και οργανικά τροποποιημένους μοντμοριλλονίτη και λαπονίτη [Gorakumar et. al, 2002]. Στην προκειμένη περίπτωση η θερμοκρασία κρυστάλλωσης των νανοσύνθετων υλικών ήταν κατά περίπου 5°C υψηλότερη από τις αντίστοιχες του καθαρού PE και του PE-g-MAn και η αύξηση της T_c συνοδευμένη από την ανάπτυξη κρυστάλλων, αποδόθηκε στην δράση των φυλλιδίων της αργίλου ως πυρήνες κρυστάλλωσης.

Σε νανοσύνθετα υλικά PE-g-MAn/ OLP παρατηρήθηκε επίσης αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης με προσθήκη της αργίλου, η οποία όμως δεν μεταβάλλεται περαιτέρω με επιπλέον προσθήκη αργίλου [Wang et. al., 2002].

Στην περίπτωση των σύνθετων υλικών LDPE- OMt η αύξηση στην θερμοκρασία κρυστάλλωσης είναι οριακή (από 100.2°C για το καθαρό LDPE στους $100.6-100.9^\circ\text{C}$ για τα σύνθετα υλικά με OMt) και όχι συστηματικά επηρεαζόμενη από την περιεκτικότητα σε οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη (πίνακας 3.9). Εδώ φαίνεται ότι το σχετικά υψηλό aspect ratio των φύλλων του μοντμοριλλονίτη δεν ευνοεί την δημιουργία πυρήνων κρυστάλλωσης του πολυμερούς όπως συμβαίνει στην περίπτωση του λαπονίτη, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης των υλικών σε σχέση με το καθαρό LDPE [Giannakas A., et al., 2009]. Παρόμοια αποτελέσματα δημοσιεύτηκαν πρόσφατα και από τους [Morawiec et.al., 2005] οι οποίοι για νανοσύνθετα καθαρού (LDPE) και τροποποιημένου με μαλεϊκό ανυδρίτη πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE-g-MA) με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη (OMt). Αυτοί υπογραμμίζουν στα συμπεράσματά τους τον αποτρεπτικό ρόλο των φυλλιδίων του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη στην δημιουργία πυρήνων κρυστάλλωσης με συνέπεια οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης των αποφυλλοποιημένων νανοσύνθετων να είναι παρόμοιες με αυτές των LDPE και LDPE-g-MA γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με την συμπεριφορά αντίστοιχων νανοσύνθετων υλικών που έχουν ως βάση το πολυαιθυλένιο υψηλής

πυκνότητας (HDPE) [Wang K.H., et al., 2002] και [Koo C.M., et al., 2002] και το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο (iPP) [Nowacki R., et al., 2004] και [Xu W., et al., 2002].

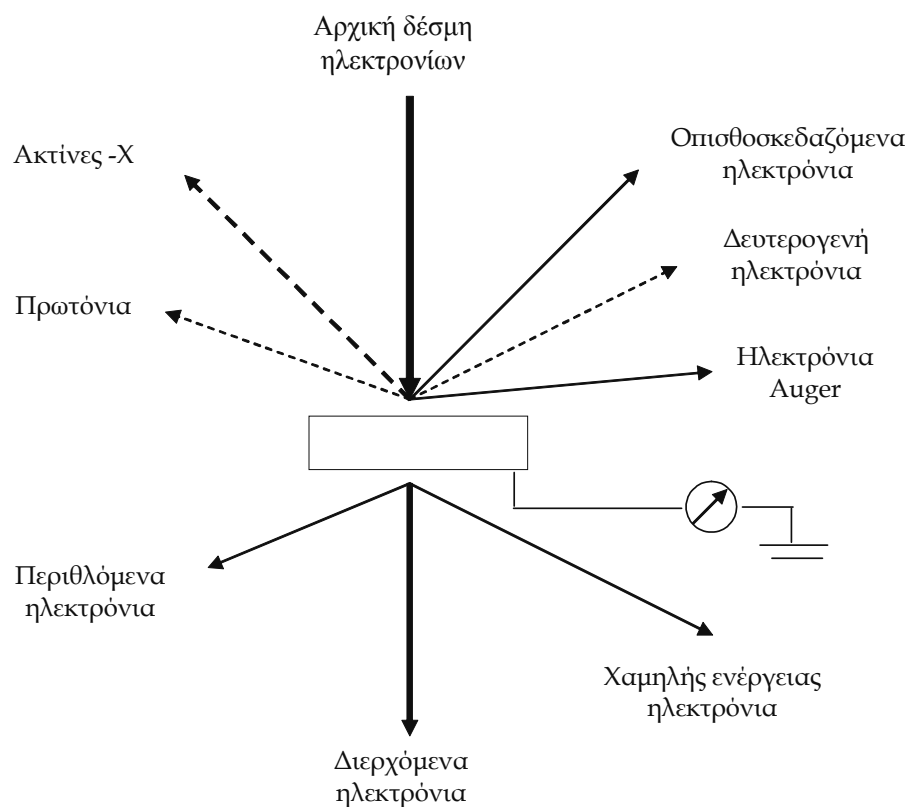
3.3 Πειράματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι τεχνική που εφαρμόζεται για την ταυτοποίηση του μεγέθους και του σχήματος στερεών σωματιδίων καθώς και για τον προσδιορισμό της σύστασης των σωματιδίων από το φάσμα ακτίνων X που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το στερεό.

Τα ηλεκτρόνια έχουν χαρακτηριστικό μήκος κύματος 0,1 – 1 nm (ορατό φως 400 – 700 nm) που αντιστοιχεί σε ατομικές λεπτομέρειες των επιφανειών. Το σχήμα 3.22 δείχνει τι συμβαίνει όταν μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (100 – 400 keV) χτυπήσει ένα στερεό. Πιο συγκεκριμένα:

- Αν το δείγμα είναι λεπτό, ένα κλάσμα των ηλεκτρονίων διέρχεται από αυτό χωρίς απώλεια ενέργειας. Αυτά ακριβώς τα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται στη μικροσκοπία TEM.
- Ένα άλλο κλάσμα ηλεκτρονίων περιθλάται από κατάλληλα προσανατολισμένα κρυσταλλικά επίπεδα και δίνουν κρυσταλλογραφικές πληροφορίες (*diffracted electrons*).
- Κάποια ηλεκτρόνια διεγείρουν χαρακτηριστικές δονήσεις του στερεού, οι οποίες μελετώνται αναλύοντας την απώλεια ενέργειας που υφίστανται τα πρωτογενή ηλεκτρόνια.
- Ένα κλάσμα των ηλεκτρονίων συγκρούονται με τα άτομα του στερεού και ανακλώνται προς τα πίσω (*back scattering*). Η οπισθοσκέδαση είναι εντονότερη όσο αυξάνει η μάζα των ατόμων του δείγματος.
- Ένα μέρος των ηλεκτρονίων προκαλεί δημιουργία ακτίνων X και δευτερογενών ηλεκτρονίων Auger.
- Αρκετά ηλεκτρόνια χάνουν διαδοχικά ενέργεια σε διαδοχικές ανακλαστικές συγκρούσεις. Αυτά ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια (*secondary electrons*). Για πολλά από αυτά η τελευταία απώλεια ενέργειας συμβαίνει στη επιφάνεια, ακριβώς πριν διαφύγουν από το στερεό.

- Τέλος, προκαλείται εκπομπή φωτονίων που κυμαίνονται από το UV ως το IR που δημιουργεί καθοδοφωταύγεια (*cathodoluminescence*) και προκύπτει από ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων και θετικών οπών.



Σχήμα 3.22 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία – Η αλληλεπίδραση της αρχικής δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και η εκπομπή όλων των ανιχνευόμενων σημάτων.

Με άλλα λόγια, η αλληλεπίδραση της δέσμης των ηλεκτρονίων με το στερεό παρέχει πλήθος πληροφοριών για τη μορφολογία, την κρυσταλλογραφία και την χημική του σύσταση.

Η τεχνική SEM λειτουργεί με βάση τη σάρωση του δείγματος με μία λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων και ανίχνευση των ανακλώμενων (*back-scattered*) και των δευτερογενών (*secondary*) ηλεκτρονίων.

Η διακριτική ικανότητα προκύπτει από τη διαφορετική κατεύθυνση των διαφόρων τμημάτων της επιφάνειας: Τα μέρη της επιφάνειας που είναι παράλληλα προς τον ανιχνευτή φαίνονται πιο φωτεινά ενώ αν είναι κάθετα ως προς τον ανιχνευτή

φαίνονται σκοτεινά. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έχουν χαμηλές ενέργειες (10–50 eV) και προέρχονται από την επιφάνεια του στερεού. Τα οπισθοσκεδαζόμενα (back-scattered) ηλεκτρόνια, προέρχονται από το εσωτερικό του στερεού και παρέχουν πληροφορίες για τη σύσταση αυτού καθώς τα βαρύτερα άτομα προκαλούν εντονότερη ανάκλαση της δέσμης των ηλεκτρονίων και εμφανίζονται πιο φωτεινά στην εικόνα που λαμβάνεται.

Στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια η εκπεμπόμενη ακτινοβολία X είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό της χημικής σύστασης περιοχών του δείγματος ~ 10 nm (100 Å), όση δηλαδή είναι περίπου και η διαχωριστική ικανότητα του SEM (5 nm - 50 Å). Η ευκρίνεια στην τεχνική SEM εξαρτάται περισσότερο από τη φύση του υλικού. Συνήθως η μικρή ευκρίνεια είναι αποτέλεσμα παρατήρησης δείγματος με χαμηλή αγωγιμότητα, το οποίο δεν διαθέτει αρκετά ηλεκτρόνια για οπισθοσκέδαση.

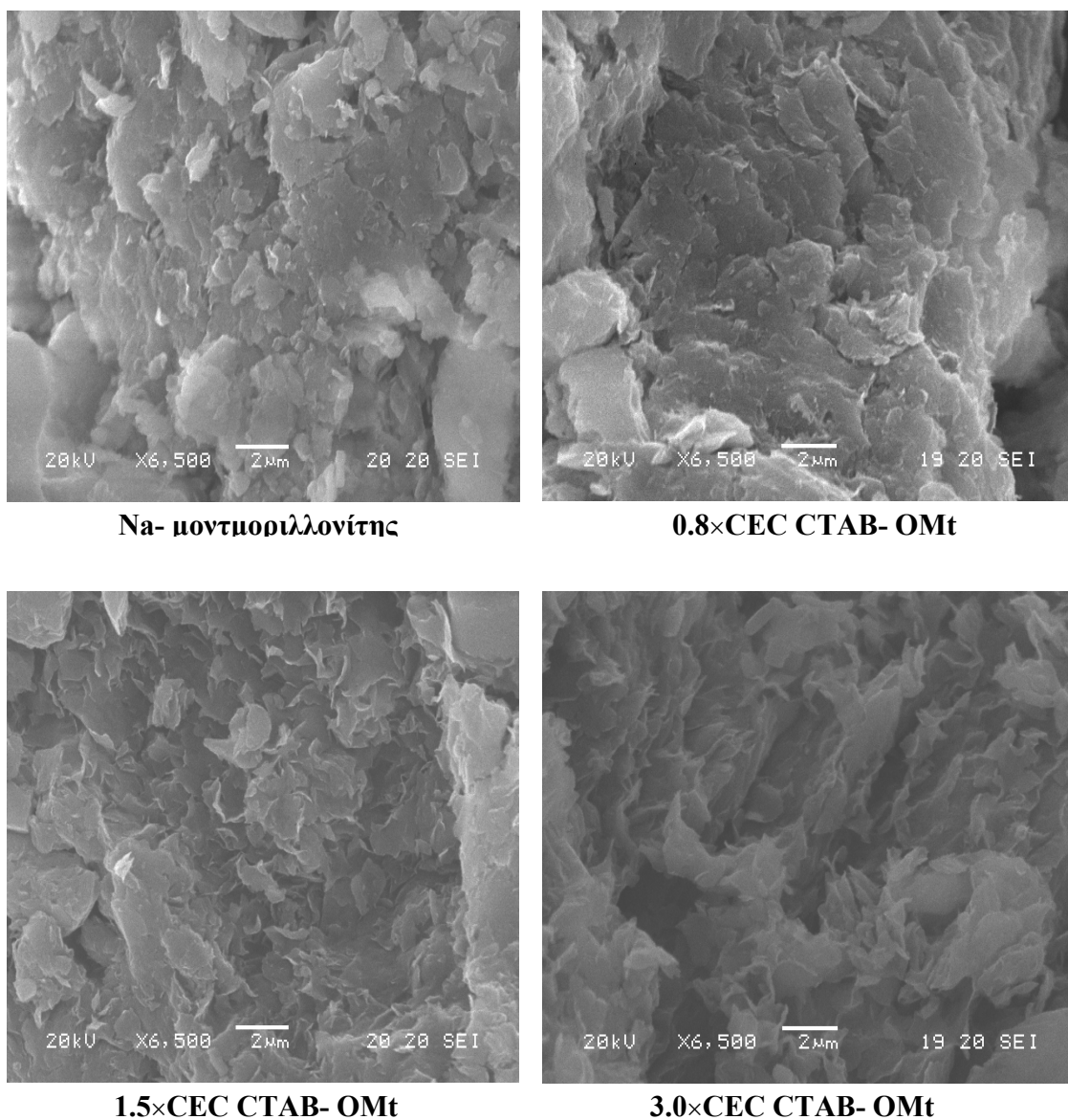
Η μέθοδος της Ηλεκτρονικής Ανάλυσης Διασποράς των ακτίνων-X (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της επιφανειακής σύστασης των υλικών. Κατά τη μέθοδο αυτή προσδιορίζεται η εκπεμπόμενη ακτινοβολία ακτίνων-X. Η εκπομπή ακτίνων-X είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο και έτσι είναι δυνατός ο υπολογισμός της επιφανειακής χημικής σύστασης ενός συγκεκριμένου τμήματος του δείγματος διαμέτρου περίπου 10 nm.

3.3.1 Πειραματική διαδικασία

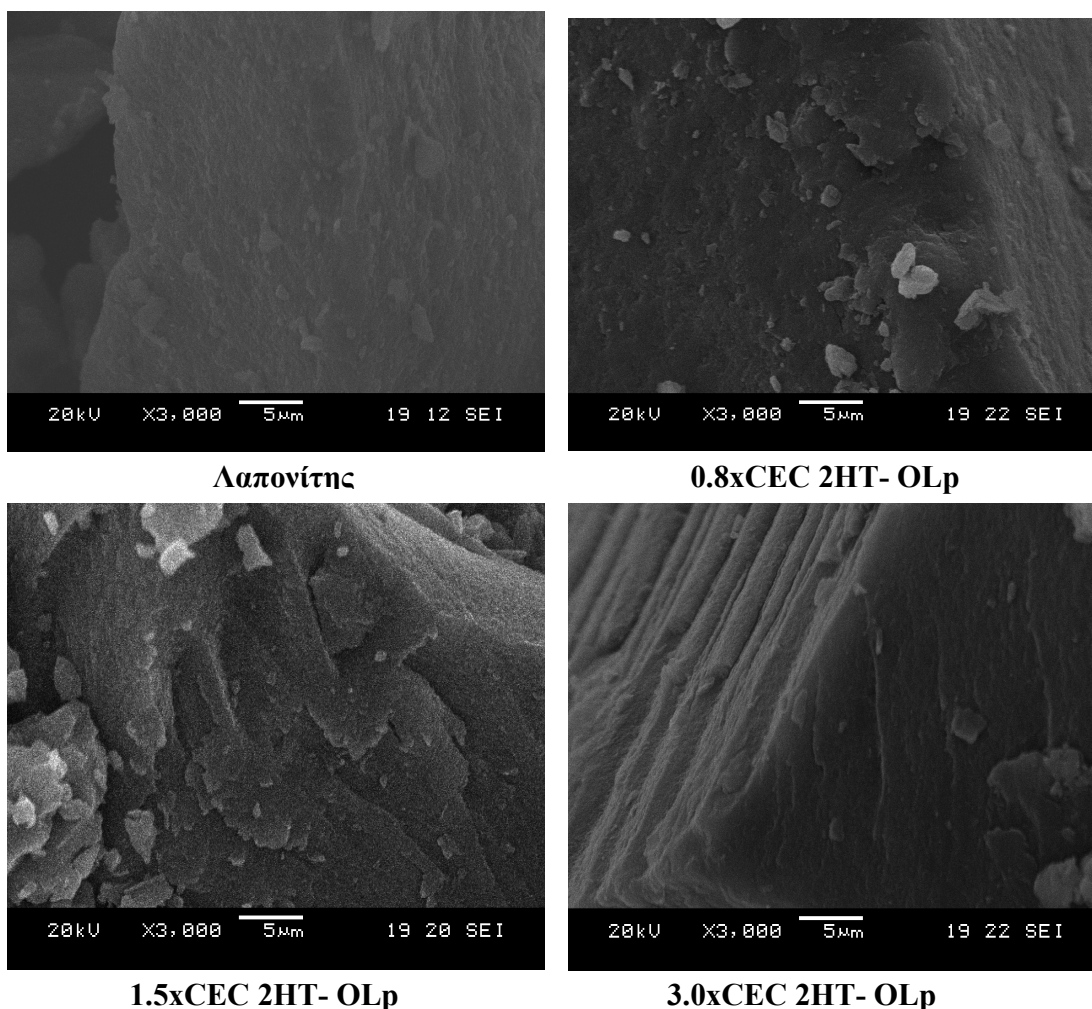
Οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των οργανικά τροποποιημένων αργίλων και των νανοσύνθετων υλικών του πολυστυρολίου και του πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας ελήφθησαν με χρήση του μικροσκοπίου JEOL JSM 5600.

3.3.2 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)

Παρακάτω παρουσιάζονται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) των οργανικά τροποποιημένων αργίλων OMt και OLp με τα επιφανειοδραστικά CTAB και 2HT αντίστοιχα, καθώς και των νανοσύνθετων υλικών που συντέθηκαν με χρήση πολυστυρολίου (PS) και πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE).



Σχήμα 3.23 Φωτογραφίες SEM για τους οργανικά τροποποιημένους με το επιφανειοδραστικό CTAB μοντμοριλλονίτες.



Σχήμα 3.24 Φωτογραφίες SEM για τους οργανικά τροποποιημένους με το επιφανειοδραστικό 2HT λαπονίτες.

Από τα παραπάνω σχήματα παρατηρούμε ότι για μεν τις καθαρές και οργανικά τροποποιημένες αργίλους (Σχήματα 3.23 και 3.24) είναι εμφανής η φυλλόμορφη δομή τους ιδιαίτερα στην περίπτωση του μοντμοριλλονίτη όπου τα μήκος των φυλλιδίων είναι αρκετά μεγάλο. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να διευκρινίσουμε ότι στις εν' λόγω φωτογραφίες τα διακρινόμενα φύλλα δεν είναι μεμονωμένα φυλλίδια, αλλά συμπυκνωμένα πακέτα μεγάλου αριθμού φύλλων. Επισημαίνεται ότι η διακριτική ικανότητα της τεχνικής της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) δεν επιτρέπει να παρατηρηθούν διακριτά φυλλίδια των αργίλων, ούτε να προσδιοριστούν οι διαστάσεις τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Αντοχή στον εφελκυσμό- Διαπερατότητα σε υγρασία, N₂

4.1 Πειράματα αντοχής στον εφελκυσμό

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρατεθούν τα αποτελέσματα της μελέτης της αντοχής στον εφελκυσμό των σύνθετων υλικών που συντέθηκαν με βάση τα πολυμερή PS και LDPE και τους οργανικά τροποποιημένους αργίλους OMT και OLP. Στα πειράματα αντοχής στον εφελκυσμό, δύο είναι οι σημαντικές ιδιότητες που μεταβάλλονται σε ένα υλικό, οι οποίες καταγράφονται και είναι εξ' ορισμού αντίθετες: η αντοχή (δυσθραυστότητα) και η ολκιμότητα (ελαστικότητα). Τα μεγέθη που χαρακτηρίζουν την αντοχή ενός υλικού στα πειράματα εφελκυσμού είναι:

i. Το μέτρο ελαστικότητας (*Young's Modulus*)(MPa) το οποίο αποτελεί το μέτρο αντοχής ενός υλικού και εκφράζει την ενέργεια που μπορεί αυτό να αποθηκεύσει μέχρι να σπάσει.

ii. Η τάση θραύσης ή μέγιστη τάση (*Stress at break ή Maximum stress*) (MPa) η οποία εκφράζει την μέγιστη τάση που μπορεί να αντέξει ένα υλικό μέχρι να σπάσει.

iii. Η επιμήκυνση θραύσης (*Strain at break*) (%) η οποία εκφράζει την μέγιστη επιμήκυνση ενός υλικού μέχρι το σημείο θραύσης του.

Η προσθήκη αργίλου σε πολυμερή μειώνει την ελαστικότητά (ολκιμότητα) δηλαδή την τιμή του strain at break λόγω της αλληλεπίδρασης και διασποράς των φυλλιδίων της αργίλου στην πολυμερική μάζα, η οποία μειώνει την κινητικότητα των αλυσίδων του πολυμερούς με αποτέλεσμα αυτές να μην μπορούν να μετακινηθούν ή να εκταθούν πολύ. Το γεγονός αυτό όμως συνεπάγεται συνήθως την αύξηση του stress at break διότι ένα μέρος της τάσης που δέχονται οι αλυσίδες του πολυμερούς, μεταφέρεται στα πολύ ανθεκτικά φυλλίδια της αργίλου που είναι διεσπαρμένα στην μάζα του πολυμερούς [Osman M.A. et al, 2005]. Όσο καλύτερη είναι η διασπορά των φυλλιδίων της αργίλου τόσο μεγαλύτερη είναι και η τάση στην οποία μπορεί να αντέξει ένα σύνθετο υλικό [Ray S.S. and Okamoto M., 2003]. Αύξηση του Young's Modulus σε ένα υλικό σημαίνει βελτίωση της αντοχής του ανεξάρτητα από τις τιμές των strain at break και stress at break. Όταν το μέτρο ελαστικότητας (*Young's Modulus*) και η τάση θραύσης

(stress at break) ενός σύνθετου υλικού πολυμερούς/ αργίλου υλικού είναι αυξημένα σε σχέση με το καθαρό πολυμερές και η επιμήκυνση θραύσης (strain at break) μειώνεται, αυτό σημαίνει ότι η αντοχή του υλικού στην εφαρμοζόμενη τάση έχει αυξηθεί, αλλά με περιορισμούς ως προς την επιμήκυνση θραύσης. Η αυξημένη δυσθραυστότητα σε συνδυασμό με την μειωμένη ελαστικότητα ενός υλικού δείχνουν ότι το εν' λόγω υλικό είναι περισσότερο ψαθιρό, δηλαδή είναι υλικό με πολύ μικρά περιθώρια επιμήκυνσης, ανθεκτικό στην τάση το οποίο σπάει απότομα [Park C.I. et al, 2004].

Όλα τα παραπάνω ισχύουν για υαλώδη (glassy) δείγματα. Στα ελαστομερή δείγματα υπάρχει η δυνατότητα ταυτόχρονης αύξησης τόσο της τάσης θραύσης, όσο και της επιμήκυνσης θραύσης και φυσικά του μέτρου ελαστικότητας. Επίσης όμως στα ελαστομερή δείγματα μπορεί η καμπύλη μεταβολής της τάσης εφελκυσμού με την ανοιγμένη επιμήκυνση (Σχήμα 1.25) να κάνει μια μικρή κορυφή και το δείγμα να σπάει σε χαμηλότερες τιμές. Αυτό σημαίνει ότι η μέγιστη τάση που μπορεί να αντέξει το υλικό δεν ταυτίζεται με την τάση θραύσης και γι' αυτό τις διαχωρίζουμε.

Το *Yield point* είναι το σημείο που το δείγμα περνάει από την ελαστική στην πλαστική περιοχή (δηλ. στην μόνιμη παραμόρφωση) και η τιμή της τάσης σε αυτό το σημείο μας παρέχει αυτή την πληροφορία, δηλαδή με την εφαρμογή ποιας τάσης θα παραμορφωθεί μόνιμα το υλικό. Όταν αυξάνεται η τάση στο yield point αυτό σημαίνει ότι έχει αυξηθεί η αντοχή του υλικού, αφού μπορεί να αντέξει μεγαλύτερη τάση μέχρι να παραμορφωθεί πλαστικά.

Το *Strain at yield point* είναι η επιμήκυνση που έχει υποστεί το υλικό εξαιτίας της εφαρμογής της τάσης που του ασκείται στο σημείο μετάβασης από την ελαστική στην πλαστική περιοχή [Lee Y.H. et al, 2007].

4.1.1 Πειραματική διαδικασία

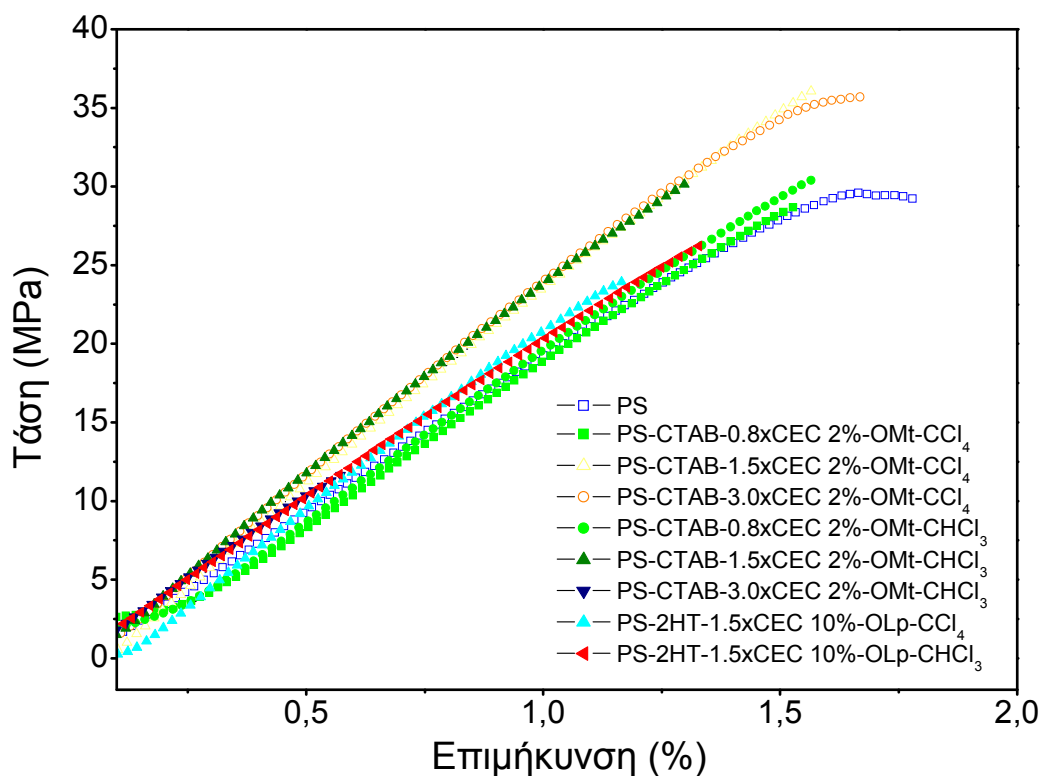
Οι μετρήσεις αντοχής στον εφελκυσμό των νανοσύνθετων υλικών πραγματοποιήθηκαν με μηχανικό εφελκυσμόμετρο Instron 3344 dynamometer σύμφωνα με τις προδιαγραφές ASTM D638 σε δείγματα με σχήμα βάρους γυμναστικής διαστάσεων $22 \times 5 \times 0.22 \text{ mm}$ και με ρυθμό εφελκυσμού 50 mm/min . Για κάθε δείγμα λήφθηκαν τρεις μετρήσεις ώστε να εξασφαλιστεί η καλύτερη δυνατή επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

4.1.2 Αποτελέσματα πειραμάτων αντοχής στον εφελκυσμό

Στην παράγραφο αυτή παρατίθενται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των ιδιοτήτων εφελκυσμού των νανოსύνθετων υλικών πολυστυρολίου (PS) και πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE) με οργανικά τροποποιημένους μοντμοριλλονίτη (OMt) και λαπονίτη (OLp). Σκοπός των μετρήσεων αυτών ήταν ο προσδιορισμός του μέτρου ελαστικότητας, της μέγιστης τάσης και της επιμήκυνσης θραύσης των νανოსύνθετων υλικών και η εξαγωγή από τις εν' λόγω τιμές χρήσιμων συμπερασμάτων για την βελτίωση της αντοχής τους στον εφελκυσμό σε σχέση με τα καθαρά πολυμερή.

Αντοχή στον εφελκυσμό των νανοςύνθετων με PS

Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζονται ενδεικτικά καμπύλες τάσης- επιμήκυνσης του πολυστυρολίου (PS) καθώς και των νανοςύνθετων υλικών PS- OMt με χαμηλή περιεκτικότητα (2wt%) και PS- OLp



Σχήμα 4.1 Καμπύλες τάσης- επιμήκυνσης του πολυστυρολίου (PS) καθώς και των νανοςύνθετων υλικών αυτού με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη σε ποσοστό 2wt% και οργανικά τροποποιημένο λαπονίτη σε ποσοστό 10wt%.

Στον πίνακα 4.1 παρατίθενται αναλυτικά οι προσδιοριζόμενες από το διάγραμμα του σχήματος 4.1 τιμές του μέτρου ελαστικότητας, της τάσης θραύσης και της επιμήκυνσης θραύσης, τόσο για το καθαρό πολυστυρόλιο, όσο και για τα νανοσύνθετα υλικά αυτού με τους οργανικά τροποποιημένους μοντμοριλλονίτη και λαπονίτη. Ο προσδιορισμός του μέτρου ελαστικότητας έγινε επιλέγοντας το ευθύγραμμο τμήμα σε κάθε καμπύλη και υπολογίζοντας την κλίση του από την σχέση:

$$\text{εφφ} = \text{τάση θραύσης} / \text{επιμήκυνση θραύσης}.$$

Πίνακας 4.1 Τιμές του μέτρου ελαστικότητας, της τάσης θραύσης και της επιμήκυνσης θραύσης για το καθαρό πολυστυρόλιο και για τα νανοσύνθετα υλικά αυτού με οργανικά τροποποιημένους μοντμοριλλονίτη και λαπονίτη.

Υλικό	Τάση- επιμήκυνση		
	Τάση θραύσης (MPa)	Επιμήκυνση θραύσης (%)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)
PS	26±5%	1,7±5%	1961±5%
PS-CTAB-0,8×CEC-2% OMt-CCl ₄	36±5%	1,5±5%	2549±5%
PS-CTAB-0,8×CEC-10% OMt-CCl ₄	21±5%	1,1±5%	2112±5%
PS-CTAB-1.5×CEC-2% OMt-CCl ₄	35±5%	1,6±5%	2465±5%
PS-CTAB-1.5×CEC-10% OMt-CCl ₄	12±5%	0,7±5%	1939±5%
PS-CTAB-3.0×CEC-2% OMt-CCl ₄	30±5%	1,4±5%	2396±5%
PS-CTAB-3.0×CEC-10% OMt-CCl ₄	10±5%	0,5±5%	2239±5%
PS-CTAB-0.8×CEC-2% OMt-CHCl ₃	28±5%	1,6±5%	2044±5%
PS-CTAB-0.8×CEC-10% OMt-CHCl ₃	24±5%	1,1±5%	2209±5%
PS-CTAB-1.5×CEC-2% OMt-CHCl ₃	25±5%	1,1±5%	2462±5%
PS-CTAB-1.5×CEC-10% OMt-CHCl ₃	21±5%	1±5%	2318±5%
PS-CTAB-3.0×CEC-2% OMt-CHCl ₃	23±5%	1,3±5%	1947±5%
PS-CTAB-3.0×CEC-10% OMt-CHCl ₃	21±5%	1,2±5%	2119±5%
PS-2HT-1.5×CEC-10% OLp- CCl ₄	21±5%	1,1±5%	2516±5%
PS-2HT-1.5×CEC-10% OLp- CHCl ₃	26±5%	1,3±5%	2077±5%

Από τις τιμές του πίνακα 4.1 συμπεραίνουμε ότι τα νανοσύνθετα υλικά PS-OMt που συντέθηκαν με χρήση CCl_4 και χαμηλή 2% περιεκτικότητα σε OMt παρουσιάζουν σημαντική αύξηση (έως 30%) του μέτρου ελαστικότητας, η οποία είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες αυξήσεις που έχουν αναφερθεί κατά το παρελθόν σε παρόμοια υλικά με 2wt% περιεκτικότητα σε OMt. Πιο συγκεκριμένα η ερευνητική ομάδα του [Uthirakumar P. et al., 2005] σε αποφυλλοποιημένα νανοσύνθετα PS- OMt που συντέθηκαν με την τεχνική του *in situ* πολυμερισμού για 2wt% ενίσχυση του πολυστυρολίου PS, ανέφερε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας της τάξης του 20%. Ομοίως και οι [Park CI et al., 2004] οι οποίοι πέτυχαν με την τεχνική της ανάμιξης κατόπιν τήξης, την σύνθεση νανοσύνθετων PS- OMt με αποφυλλοποιημένη νανοδομή, κατέγραψαν οριακή αύξηση του μέτρου ελαστικότητας της τάξης του 4% για 3wt% περιεκτικότητα των νανοσύνθετων σε OMt.

Όσον αφορά την τάση θραύσης, σε όλα τα νανοσύνθετα υλικά με 2wt% περιεκτικότητα σε OMt παρατηρήθηκε αύξηση που αγγίζει και το 40% για το νανοσύνθετο PS-CTAB-0,8×CEC-2% OMt- CCl_4 σε σχέση με το καθαρό πολυστυρόλιο και η οποία είναι ενδεικτική της πολύ καλής διασποράς των φυλλιδίων του μοντμοριλλονίτη που επιτεύχθηκε στα εν' λόγω υλικά που συντέθηκαν με χρήση τετραχλωράνθρακα ως διαλύτη.

Παράλληλα η οριακή μείωση της επιμήκυνσης θραύσης συγκρινόμενη με την αντίστοιχη του καθαρού πολυστυρολίου, συνεπάγεται και πολύ μικρή διαφοροποίηση της ελαστικότητας (ολκιμότητας) των συγκεκριμένων υλικών και του καθαρού πολυστυρολίου. Η μείωση στην επιμήκυνση θραύσης είναι ανάλογη της αύξησης της περιεκτικότητας του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (OMt) σε επιφανειοδραστικό και το γεγονός αυτό είναι απολύτως λογικό, καθώς όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, η παρουσία μεγάλου αριθμού φυλλιδίων της αργίλου με υψηλή συγκέντρωση αλυσίδων του επιφανειοδραστικού, μειώνει την κινητικότητα των αλυσίδων του πολυμερούς με αποτέλεσμα αυτές να μην μπορούν να μετακινηθούν ή να εκταθούν πολύ [Hwa J.M. et al., 2004].

Η αύξηση σε 10wt% της περιεκτικότητας σε OMt έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας κατά 14% και 8% για τα νανοσύνθετα PS-CTAB-3,0×CEC-10%OMt- CCl_4 και PS-CTAB-0,8×CEC-10%OMt- CCl_4 αντίστοιχα, αλλά και

οριακή μείωση για το νανοσύνθετο PS-CTAB-1,5×CEC-10%OMt-CCl₄ σε σχέση με το καθαρό πολυστυρόλιο. Η εν' λόγω αύξηση (14%) είναι από τις μεγαλύτερες που παρατηρήθηκαν σε παρόμοια υλικά καθώς οι [Park C.I. et al., 2004] για νανοσύνθετα PS-OMt με παραπλήσια περιεκτικότητα (9wt%) σε OMt κατέγραψαν αύξηση της τάξης του 7% περίπου. Επιπλέον η μείωση της μέγιστης τάσης θραύσης σε συνδυασμό με την αντίστοιχη μείωση της επιμήκυνσης θραύσης, υποδηλώνει ότι σε όλα τα νανοσύνθετα η υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη, τα καθιστά λιγότερο ανθεκτικά στην τάση λόγω μη ικανοποιητικής διασποράς των φυλλιδίων του μοντμοριλλονίτη, ενώ παράλληλα αποκτούν μικρότερα περιθώρια επιμήκυνσης.

Όσον αφορά τα νανοσύνθετα που συντέθηκαν με χρήση CHCl₃, ως διαλύτη, δεν μπορούμε να ισχυριστούμε ότι παρουσιάζουν ανάλογη συμπεριφορά με τα αντίστοιχα νανοσύνθετα που συντέθηκαν με χρήση CCl₄, ως διαλύτη.

Ειδικότερα τα μεν νανοσύνθετα με χαμηλή (2wt%) περιεκτικότητα σε OMt, παρουσιάζουν αύξηση έως και 26% του μέτρου ελαστικότητάς τους πλην του νανοσύνθετου PS-CTAB-3.0×CEC-2%OMt-CHCl₃, το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλό ποσοστό οργανικής τροποποίησης του μοντμοριλλονίτη και το οποίο εμφανίζει παραπλήσια με το καθαρό πολυστυρόλιο τιμή του μέτρου ελαστικότητας.

Παράλληλα λόγω της όχι και τόσο καλής διασποράς των φυλλιδίων του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη OMt στην πολυμερική μήτρα, σε σχέση με τα αντίστοιχα νανοσύνθετα που συντέθηκαν με CCl₄ ως διαλύτη, οι τιμές της τάσης θραύσης, πλην του νανοσύνθετου PS-CTAB-0.8×CEC-2%OMt-CHCl₃ εμφανίζουν οριακή πτώση συγκρινόμενες με αυτές του καθαρού πολυστυρολίου. Λογική επίσης είναι και μείωση της επιμήκυνσης θραύσης όλων των υλικών σε σχέση με το καθαρό πολυμερές, καθώς όπως έχει παρατηρηθεί σε όλες τις προηγούμενες αναφορές μετρήσεων της αντοχής παρόμοιων υλικών στον εφέλκυσμό, η προσθήκη αργίλου περιορίζει τα περιθώρια επιμήκυνσής τους, καθιστώντας τα πιο εύθραυστα [Hasegawa N. et al., 1999], [Mohanty S. and Nayak S.K., 2007].

Τα δε νανοσύνθετα με υψηλή (10wt%) περιεκτικότητα σε OMt, παρουσιάζουν καθολική αύξηση του μέτρου ελαστικότητάς τους σε σχέση με το καθαρό πολυστυρόλιο που φθάνει και το 18% για το PS-CTAB-1.5×CEC-10%OMt-CHCl₃. Επίσης η αύξηση της περιεκτικότητας σε OMt από 2wt% σε 10wt%, οδηγεί σε πιο ομαλή πτώση της

μέγιστης τάσης θραύσης σε σχέση με την αντίστοιχη των νανοσύνθετων που συντέθηκαν με χρήση CCl_4 ως διαλύτη γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο ότι, όπως διαπιστώσαμε από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X στην παράγραφο 3.1.2, για υψηλές συγκεντρώσεις του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, στην περίπτωση χρήσης CHCl_3 ως διαλύτη, οδηγούμαστε σε εντεθειμένες (intercalated) νανοδομές με υψηλή τακτοποίηση των φυλλιδίων, ενώ αντίθετα στη περίπτωση χρήσης CCl_4 ως διαλύτη λαμβάνονται εν μέρει αποφυλλοποιημένες νανοδομές μαζί με μη αναμίξιμες δομές τυπικού σύνθετου. Είναι λοιπόν αναμενόμενες λόγω της καλύτερης διασποράς των φυλλιδίων -στην περίπτωση υψηλών συγκεντρώσεων- στο CHCl_3 απ' ότι στον CCl_4 οι μεγαλύτερες τιμές στην τάση θραύσης, οι οποίες υποδηλώνουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα των συγκεκριμένων νανοσύνθετων στην τάση.

Συνοψίζοντας μπορούμε να αναφέρουμε ότι όσον αφορά τα νανοσύνθετα PS-OMt την μεγαλύτερη αντοχή στον εφελκυσμό, επιδεικνύουν τα νανοσύνθετα PS-CTAB-1.5×CEC-2%-OMt- CCl_4 , και PS-CTAB-3.0×CEC-2%-OMt- CCl_4 , καθώς παρουσιάζουν σημαντική αύξηση του μέτρου ελαστικότητας και της μέγιστης τάσης, με μικρή μείωση της παραμόρφωσης θραύσης σε σχέση με το καθαρό πολυστυρόλιο. Τα εν' λόγω νανοσύνθετα λόγω της πιθανότατα αποφυλλοποιημένης νανοδομής τους (απουσία κορυφών στα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X), χαρακτηρίζονται από την εξαιρετική διασπορά των φυλλιδίων του μοντμοριλλονίτη στην μάζα του πολυστυρολίου, η οποία εξασφαλίζει αυξημένη ελαστικότητα και υψηλή αντοχή στην εφαρμοζόμενη τάση.

Όσον αφορά τα νανοσύνθετα PS-OLp σε γενικές γραμμές παρατηρούμε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας συνοδευμένη από μείωση της επιμήκυνσης θραύσης σε σχέση με το καθαρό πολυστυρόλιο. Η μεγαλύτερη αύξηση (28%) του μέτρου ελαστικότητας για το νανοσύνθετο που συντέθηκε με χρήση CCl_4 ως διαλύτη από το αντίστοιχο με CHCl_3 (6%), αποδίδεται στην καλύτερη διασπορά των φυλλιδίων του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη που υπήρξε στην περίπτωση χρήσης CCl_4 ως διαλύτη, καθώς όπως αναφέρθηκε στο δεύτερο κεφάλαιο (παρ. 2.3) τα αιωρήματα των νανοσύνθετων που δημιουργήθηκαν στον CCl_4 παρέμειναν σταθερά επί μήνες σε αντίθεση με τα αντίστοιχα αιωρήματα σε CHCl_3 όπου επήλθε διαχωρισμός των φάσεων μια εβδομάδα μετά την παραμονή τους σε ακινησία.

Η σημαντική μείωση στην τιμή της τάσης θραύσης (~19%) και της επιμήκυνσης θραύσης (~35%) για τα νανοσύνθετα που συντέθηκαν με χρήση CCl₄ ως διαλύτη, έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα συμπεράσματα της ερευνητικής ομάδας των [Ruqerone R. et al., 2009], οι οποίοι συνέθεσαν, μέσω πολυμερισμού σε μικρογαλακτώματα, αποφυλλοποιημένα νανοσύνθετα PS- OLP και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι για περιεκτικότητες άνω του 5wt% σε OLP, τα νανοσύνθετα καθίστανται λιγότερο εύπλαστα και εξαιρετικά εύθραυστα, λόγω της μειωμένης αλληλεπίδρασης των φυλλιδίων του οργανικά τροποποιημένου λαπονίτη με την πολυμερική μήτρα και συνεπεία αυτής της φτωχής διασποράς τους ώστε να μην μπορούν να απορροφήσουν σε ικανοποιητικό βαθμό ένα μέρος της τάσης που δέχονται οι αλυσίδες του πολυμερούς.

Αντοχή στον εφέλκυσμό των νανοσύνθετων με LDPE

Στον πίνακα 4.2 παρατίθενται οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας, των τάσεων θραύσης και πλαστικής παραμόρφωσης και των αντίστοιχων επιμηκύνσεων θραύσης και πλαστικής παραμόρφωσης, τόσο για το καθαρό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας, όσο και για τα νανοσύνθετα υλικά αυτού με τους οργανικά τροποποιημένους μοντμοριλλονίτη και λαπονίτη.

Πίνακας 4.2 Τιμές του μέτρου ελαστικότητας, των τάσεων θραύσης και πλαστικής παραμόρφωσης και των επιμηκύνσεων θραύσης και πλαστικής παραμόρφωσης για το καθαρό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας και για τα νανοσύνθετα υλικά αυτού με οργανικά τροποποιημένους μοντμοριλλονίτη και λαπονίτη.

Υλικό	Τάση- επιμήκυνση				Μέτρο ελαστικότητας (MPa)
	Τάση θραύσης (MPa)	Επιμήκυνση θραύσης (%)	Τάση πλαστικής παραμόρφωσης (MPa)	Επιμήκυνση πλαστικής παραμόρφωσης (%)	
LDPE (neat)	6.0±5%	69.6±5%	18.1±10%	10.2±10%	288±5%
LDPE-2%OLp (Sol)	10.2±5%	31.7±5%	18.3±10%	10.1±10%	286±5%
LDPE-5%OLp (Sol)	12.2±5%	19.9±5%	18.8±10%	8.8±10%	295±5%
LDPE-10%OLp (Sol)	11.1±5%	7.7±5%	18.3±10%	7.3±10%	215±5%
LDPE-2% OLp (Melt)	12.7±5%	29.2±5%	17.3±10%	9.4±10%	269±5%
LDPE-5% OLp (Melt)	14.4±5%	22.7±5%	18.3±10%	9.9±10%	305±5%
LDPE-10% OLp (Melt)	10.6±5%	18.1±5%	18.4±10%	10.8±10%	345±5%
LDPE-2%OMt (Sol)	11.4±5%	47.9±5%	18.1±10%	9.9±10%	311±5%
LDPE-10%OMt (Sol)	19.6±5%	7.8±5%	19.6±10%	8.9±10%	350±5%
LDPE-2% OMt (Melt)	12.1±5%	41.4±5%	18.2±10%	10.4±10%	303±5%
LDPE-10% OMt (Melt)	17.5±5%	13.2±5%	18.4±10%	9.9±10%	423±5%

Σύμφωνα με τις τιμές του πίνακα 4.2 παρατηρούμε ότι στα σύνθετα υλικά LDPE-OMt, ανεξαρτήτως μεθόδου σύνθεσης παρατηρείται αύξηση του μέτρου ελαστικότητας σε σχέση με το καθαρό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας, που είναι ανάλογη με την περιεκτικότητα σε οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη OMt. Ειδικότερα για χαμηλή περιεκτικότητα σε OMt (2wt%) παρατηρείται μικρή αύξηση της τάξης του 8%

και 5% σε σχέση με το καθαρό πολυμερές, για τα σύνθετα υλικά που συντέθηκαν με την τεχνική της διαλυτοποίησης και της ανάμιξης κατόπιν τήξης αντίστοιχα.

Η αύξηση της περιεκτικότητας σε 10wt% προκαλεί αντίστοιχη αύξηση στην τιμή του μέτρου ελαστικότητας, το οποίο αυξάνεται κατά 22% για το σύνθετο υλικό LDPE-10%OMt (Sol) που συντέθηκε με την τεχνική της ανάμιξης κατόπιν τήξης και 47% για το νανοσύνθετο υλικό LDPE-10% OMt (Melt) εντεθειμένης νανοδομής. Η σημαντική αυτή αύξηση του μέτρου ελαστικότητας είναι από τις μεγαλύτερες που έχουν επιτευχθεί, καθότι οι [Morawiek J. et al., 2005] για μη αναμίξιμη δομή τυπικού σύνθετου σε παρόμοια υλικά LDPE- OMt παρατήρησαν αύξηση της τάξης του 10% για 6wt% περιεκτικότητα σε OMt, ενώ για αποφυλλοποιημένη νανοδομή τροποποιημένου με μαλεϊκό ανυδρίτη πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE-g-MA) με 6wt% περιεκτικότητα σε οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη OMt, η αύξηση ήταν μόλις 3%. Επιπλέον η ερευνητική ομάδα των [Malucelli et al., 2007] για εντεθειμένα νανοσύνθετα καθώς και για μη αναμίξιμα σύνθετα LDPE περιεκτικότητας 3wt% σε διάφορους τύπους οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη OMt, παρατήρησε εντυπωσιακή αύξηση του μέτρου ελαστικότητας η οποία άγγιξε το 83%.

Όσο αφορά τις τιμές της τάσης θραύσης, παρατηρήθηκε εντυπωσιακή αύξηση σε σχέση με το καθαρό πολυμερές, η οποία φθάνει το 100% για τα υλικά περιεκτικότητας 2wt% και το 225% για περιεκτικότητα 10wt% σε OMt. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην πολύ καλή διασπορά, ακόμα και στα υλικά με υψηλή περιεκτικότητα σε OMt, των ανθεκτικών φυλλιδίων του μοντμοριλλονίτη την μάζα του πολυμερούς τα οποία απορροφούν ένα σημαντικό μέρος της εφαρμοζόμενης τάσης. Παράλληλα με τη αύξηση της ανθεκτικότητας των υλικών στην τάση, αυτά καθίστανται και εξαιρετικά εύθραυστα με την προσθήκη OMt και αυτό πιστοποιείται από την απότομη πτώση των τιμών της επιμήκυνσης θραύσης η οποία είναι ανάλογη της περιεκτικότητας σε οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη. Τέλος καθώς όλα τα υλικά κατά την διάρκεια των πειραμάτων εφελκυσμού, υπέστησαν πλαστική παραμόρφωση, οι αντίστοιχες τιμές της τάσης και της επιμήκυνσης πλαστικής παραμόρφωσης δεν παρουσιάζουν όπως αναμένονταν σημαντική διαφοροποίηση από αυτές του καθαρού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας.

Συμπερασματικά μπορούμε να ισχυριστούμε ότι από τα υλικά LDPE- OMT που συντέθηκαν και με τις δύο τεχνικές σύνθεσης, το νανοσύνθετο LDPE-10%OMt (Melt), παρουσίασε σημαντική βελτίωση του μέτρου ελαστικότητας κατά 47% σε σχέση με το καθαρό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας, γεγονός που σε συνδυασμό με την εξίσου σημαντική αύξηση της ανθεκτικότητάς του στην εφαρμοζόμενη τάση, καθιστά εξαιρετικές τις ιδιότητες αντοχής του στον εφελκυσμό.

Στα νανοσύνθετα υλικά LDPE- OLP που συντέθηκαν με την τεχνική της ανάμιξης κατόπιν τήξης παρατηρήθηκε σταδιακή αύξηση του μέτρου ελαστικότητας με την αύξηση της περιεκτικότητας σε OLP σε σχέση με το καθαρό πολυμερές, η οποία φθάνει το 20% για το νανοσύνθετο LDPE-10%-OLP (Melt).

Επίσης λόγω της πολύ καλής διασποράς των φυλλιδίων του οργανικά τροποποιημένου λαπονίτη OLP στην μάζα του πολυμερούς, η τιμή της τάσης θραύσης των νανοσύνθετων υλικών παρουσίασε αύξηση της τάξης του 100% συγκρινόμενη με την αντίστοιχη του καθαρού LDPE, υποδηλώνοντας εξαιρετική αντοχή αυτών στην εφαρμοζόμενη τάση. Η μικρή μείωση της τάσης θραύσης για το νανοσύνθετο LDPE-10%OLP(Melt) σε σχέση με τα άλλα δύο νανοσύνθετα χαρακτηρίζεται φυσιολογική λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης OLP η οποία μειώνει ως ένα βαθμό την άριστη αλληλεπίδραση των φυλλιδίων του οργανικά τροποποιημένου λαπονίτη με το πολυμερές.

Το ίδιο φυσιολογική κρίνεται και η πτώση της τιμής της επιμήκυνσης θραύσης ανάλογα με την περιεκτικότητα των νανοσύνθετων σε OLP, λόγω της αυξημένης ευθραυστότητας που προκαλεί στα νανοσύνθετα πολυμερών/ αργίλων η προσθήκη αργίλου. Όσο για τις τιμές της μέγιστης τάσης που απαιτείται για την μόνιμη (πλαστική) παραμόρφωση των νανοσύνθετων, καθώς και τις τιμές της μέγιστης επιμήκυνσης, όπως και στην περίπτωση των σύνθετων υλικών PS- OMT αυτές δεν παρουσιάζουν σημαντική διαφοροποίηση σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές για το καθαρό πολυμερές.

Αντίθετα για τα σύνθετα υλικά LDPE-OLP που συντέθηκαν με την τεχνική της διαλυτοποίησης σε CCl_4 και που όπως διαπιστώθηκε από τα διαγράμματα της περίθλασης των ακτίνων- X, παρουσιάζουν δομή τυπικού σύνθετου, το μέτρο ελαστικότητας είναι παρόμοιο με αυτό του καθαρού πολυμερούς για περιεκτικότητες 2wt% και 5wt% σε OLP, ενώ για 10% OLP παρατηρείται μείωση της τάξης του 25% η

οποία πιθανότατα οφείλεται στην κακή διασπορά των φυλλιδίων του λαπονίτη στην μάζα του πολυμερούς.

Η αυξημένη ευθραυστότητα καθώς και η μειωμένη ανθεκτικότητα στην τάση θραύσης σε σχέση με το καθαρό πολυμερές και τα υπόλοιπα σύνθετα υλικά, συνηγορούν επίσης στην μειωμένη αντοχή του σύνθετου LDPE-10%OLp (Sol) στον εφέλκυσμό.

Συνοψίζοντας για τα πειράματα αντοχής στον εφέλκυσμό των σύνθετων υλικών LDPE- OLp μπορούμε να αναφέρουμε ότι τα νανοσύνθετα που συντέθηκαν με την τεχνική της ανάμιξης κατόπιν τήξης εμφανίζουν σημαντική βελτίωση των ιδιοτήτων αντοχής στον εφέλκυσμό σε σχέση τόσο με το καθαρό LDPE, όσο και με τα σύνθετα υλικά που συντέθηκαν με την τεχνική της διαλυτοποίησης με χρήση CCl_4 ως διαλύτη. Παράλληλα το νανοσύνθετο LDPE-10% OLp (Melt) εμφανίζει τις καλύτερες ιδιότητες απ' όλα τα υπόλοιπα νανοσύνθετα, λόγω της υψηλής τιμής του μέτρου ελαστικότητας που επιδεικνύει.

4.2 Πειράματα διαπερατότητας σε υγρασία (W.V.T.) των νανوسύνθετων με πολυστυρόλιο

Στο κεφάλαιο αυτό της παρούσης διατριβής πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας στο νερό (Water Vapor Transmission, W.V.T.) του πολυστυρολίου καθώς και των νανوسύνθετων αυτού με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη και λαπονίτη. Ως διαπερατότητα στο νερό (W.V.T.) ορίζεται η σταθερή ροή ατμών ύδατος στην μονάδα του χρόνου διαμέσου της καθορισμένου σχήματος επιφάνειας επίπεδου υλικού σταθερού πάχους, υπό καθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας.

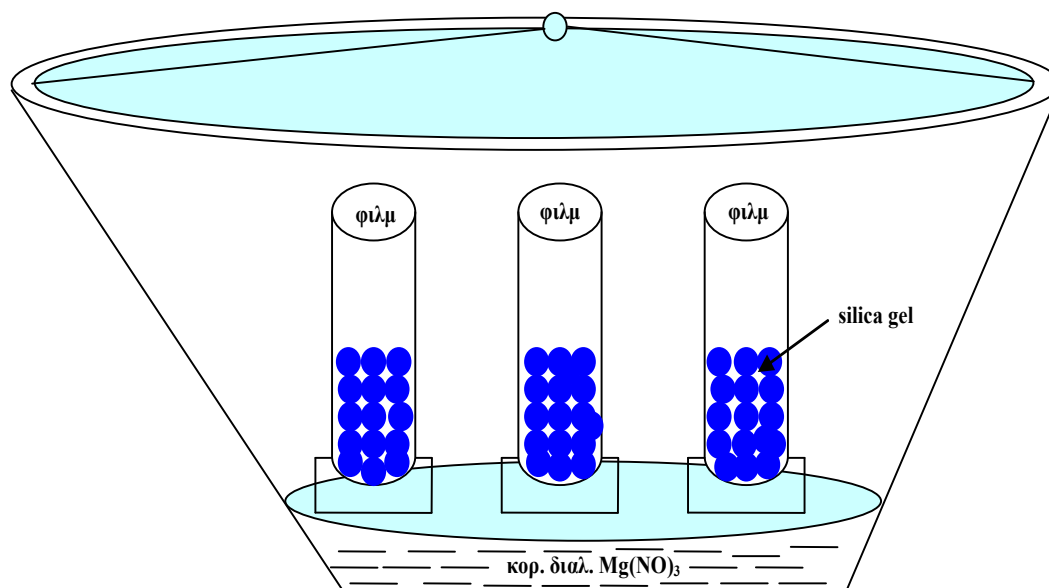
Η χαμηλή διαπερατότητα σε νερό, οξυγόνο, άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και άλλα αέρια αποτελεί μια από τις πλέον επιθυμητές ιδιότητες των πολυμερών και ιδιαίτερα αυτών που χρησιμοποιούνται ευρέως ως υλικά συσκευασίας, όπως το πολυστυρόλιο και το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας. Λόγω της εξαιρετικά χαμηλής διαπερατότητας σε νερό του πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE) και των νανوسύνθετων αυτού με OMt και OLP, η μέθοδος που περιγράφεται παρακάτω έδωσε διαφοροποιημένα αποτελέσματα μόνο για τα νανوسύνθετα υλικά PS- OMt τα οποία και παρουσιάζονται στην συγκεκριμένη διατριβή.

4.2.1 Πειραματική διαδικασία

Αρχικά έγινε μετατροπή των νανوسύνθετων PS- OMt σε φιλμ σταθερού πάχους. Για το σκοπό κατάλληλη ποσότητα υλικού τοποθετήθηκε ανάμεσα σε θερμαινόμενες (110°C) πλάκες υδραυλικής πρέσας της εταιρείας Specac όπου του ασκήθηκε πίεση 2 τόνων για 2 λεπτά. Με την χρήση ειδικής διάταξης δακτυλιδιών εξασφαλίστηκε το πάχος των υλικών να είναι σταθερό και ίσο με 0,1mm.

Η διαπερατότητα σε νερό (Water Vapor Transmission, W.V.T.) των φιλμ του καθαρού PS και των αντίστοιχων νανوسύνθετων υλικών με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη και λαπονίτη, προσδιορίστηκε στους 38°C χρησιμοποιώντας παραλλαγμένη ως ένα βαθμό την διαδικασία και την συσκευή που περιγράφεται στην standard μέθοδο ASTM E96/E 96M-05, [Parra D.F., et al. 2004].

Πιο συγκεκριμένα τα προς μέτρηση φιλμ των υλικών προσαρμόστηκαν σταθερά με χρήση O-ring και βιδωτού καπακιού, πάνω από το στρογγυλό άνοιγμα υποδοχέων από Plexiglas μέσα στα οποία είχε τοποθετηθεί ξηρή silica gel. Οι υποδοχείς τοποθετήθηκαν σε γυάλινο ξηραντήρα στο κάτω μέρος του οποίου προστέθηκαν 200ml κορεσμένου διαλύματος $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, δημιουργώντας τοιουτοτρόπως σχετική υγρασία 50% (Σχήμα 4.2). Το όλο τοποθετήθηκε σε θερμοστατούμενο κλίβανο στους $38 \pm 0,5^\circ C$ και οι υποδοχείς ζυγίζονταν κάθε τρεις ώρες για μια μέρα. Για κάθε υλικό πραγματοποιήθηκαν πέντε μετρήσεις ώστε να εξασφαλιστεί ικανοποιητική επαναληψιμότητα και ελαχιστοποίηση των παρατηρούμενων σφαλμάτων στις μετρήσεις.



Σχήμα 4.2 Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας των φιλμ PS- OMt

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

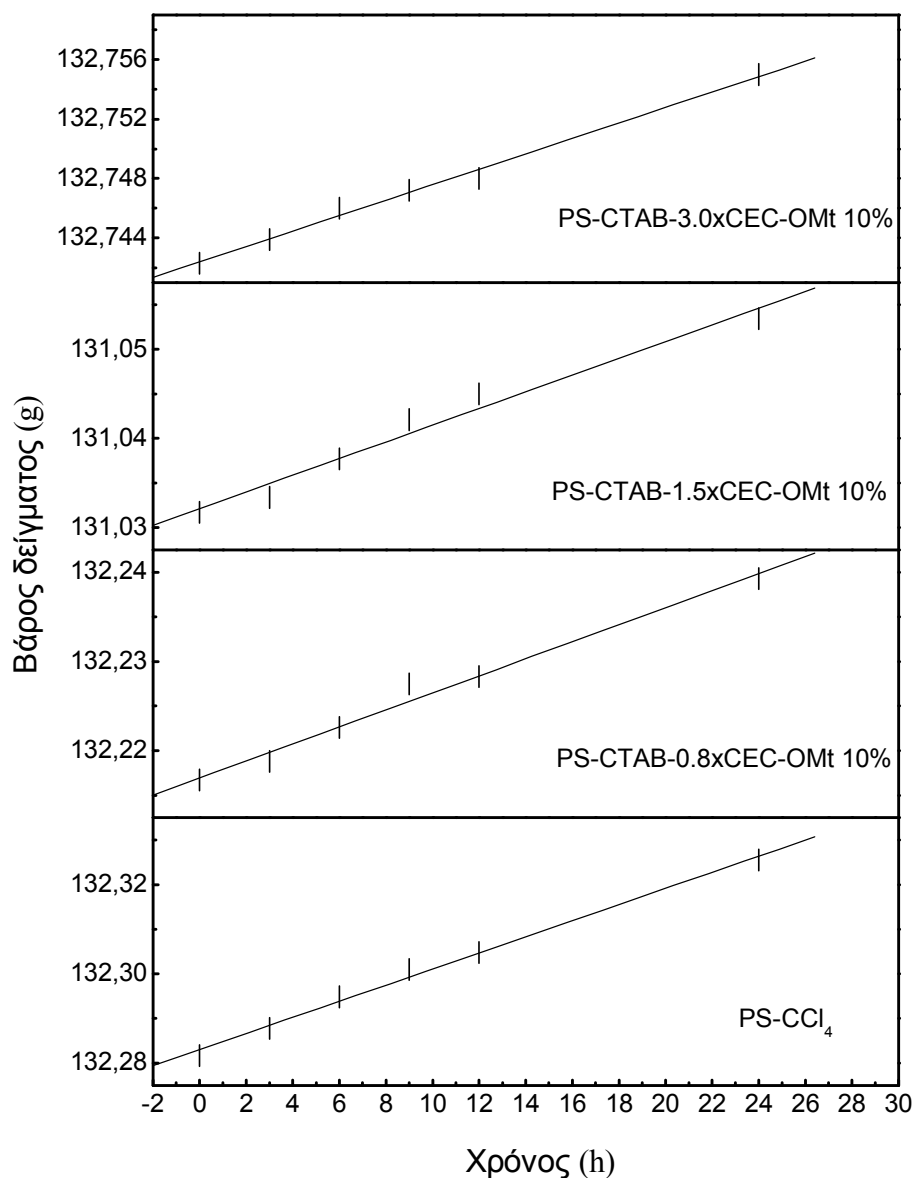
G η αύξηση βάρους των μπουκαλιών σε χρόνο t ,

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

A το εμβαδόν της επιφάνειας του φιλμ [Kim J-K. et al., 2005].

4.2.2 Αποτελέσματα- Συζήτηση

Στο Σχήμα 4.3 παριστάνονται ενδεικτικά διαγράμματα της αύξησης βάρους των δοχείων συναρτήσει του χρόνου $G = f(t)$ για μερικά από τα νανοσύνθετα PS-OMt τα οποία συντέθηκαν με χρήση του επιφανειοδραστικού CTAB, σε διάφορες περιεκτικότητες, για την οργανική τροποποίηση του μοντμοριλλονίτη και με υψηλή περιεκτικότητα (10wt%) σε OMt.



Σχήμα 4.3 Διαγράμματα αύξησης βάρους των υποδοχείων συναρτήσει του χρόνου $G = f(t)$, για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας σε νερό (W.V.T.)

Στον παρακάτω πίνακα 4.3 παρουσιάζονται αναλυτικά οι τιμές (μέσος όρος πέντε μετρήσεων) της διαπερατότητας στο νερό (W.V.T.) των νανοσύνθετων PS- OMt και PS-OLp που συντέθηκαν με την τεχνική της διαλυτοποίησης με τη χρήση χλωροφορμίου, αλλά και τετραχλωράνθρακα ως διαλύτες.

Πίνακας 4.3 Τιμές της διαπερατότητας στο νερό των νανοσύνθετων PS- OMt και PS-OLp που συντέθηκαν με χρήση CHCl_3 και CCl_4 ως διαλύτες.

Υλικό	Σύνθεση με χρήση διαλύτη CHCl_3 W.V.T. (g/hm ²)	Σύνθεση με χρήση διαλύτη CCl_4 W.V.T. (g/hm ²)
PS	3.17±0.05	3.15±0.05
PS-CTAB-0.8xCEC-2% OMt	2.68±0.1	2.44±0.1
PS-CTAB-0.8xCEC-10% OMt	2.09±0.1	1.98±0.1
PS-CTAB-1.5xCEC-2% OMt	2.57±0.1	2.36±0.1
PS-CTAB-1.5xCEC-10% OMt	1.97±0.05	1.78±0.05
PS-CTAB-3.0xCEC-2% OMt	2.30±0.1	2.15±0.1
PS-CTAB-3.0xCEC-10% OMt	1.76±0.05	1.44±0.05
PS-2HT-0.8xCEC-10% OLp	2.93±0.1	2.88±0.1
PS-2HT-1.5xCEC-10% OLp	2.80±0.05	2.71±0.05
PS-2HT-3.0xCEC-10% OLp	2.66±0.05	2.51±0.05

Από τα δεδομένα του πίνακα 4.3 παρατηρείται μείωση της διαπερατότητας στο νερό σε όλα τα υλικά σε σχέση με το καθαρό PS. Όσον αφορά τα νανοσύνθετα PS- OMt η μείωση κυμαίνεται μεταξύ 23-54% και 15-44% για τα υλικά που συντέθηκαν με χρήση CCl₄ και CHCl₃ ως διαλύτη αντίστοιχα. Η μείωση στην διαπερατότητα είναι ανάλογη της αύξησης της περιεκτικότητας του OMt (από 2% σε 10%) και της αύξησης της περιεκτικότητας του επιφανειοδραστικού στους OMt (από 0.8xCEC σε 1.5xCEC και 3.0xCEC). Κατά συνέπεια μπορούμε να συμπεράνουμε ότι την υψηλότερη μείωση της διαπερατότητας στο νερό παρουσιάζουν, όπως αναμένονταν τα υλικά που συνδυάζουν εξαιρετική διασπορά των οργανικά τροποποιημένων φυλλιδίων του μοντμοριλλονίτη στην μάζα του PS, δηλαδή αποφυλλοποιημένη (exfoliated) νανοδομή, υψηλή περιεκτικότητα σε OMt και υψηλό ποσοστό οργανικού τροποποιητή στην επιφάνεια των φύλλων του OMt.

Στα νανοσύνθετα PS- OLp παρατηρείται επίσης μείωση της διαπερατότητας στο νερό σε όλα τα υλικά σε σχέση με το καθαρό PS. Η μείωση κυμαίνεται μεταξύ 9-20% και 8-16% για τα υλικά που συντέθηκαν με χρήση CCl₄ και CHCl₃ αντίστοιχα. Η μείωση είναι ανάλογη του ποσοστού οργανικής τροποποίησης της επιφάνειας των φύλλων του λαπονίτη και το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς η διέλευση των μορίων του νερού παρεμποδίζεται σε μεγαλύτερο βαθμό από μια επιφάνεια με την οποία αυτά δεν είναι εξ' ολοκλήρου χημικά συγγενείς, όπως αυτή του πλήρως οργανικά τροποποιημένου λαπονίτη, σε σχέση με μια εν' μέρει ή καθόλου οργανικά τροποποιημένη επιφάνεια.

Η σαφώς μικρότερη μείωση στην διαπερατότητα που παρουσιάζουν τα υλικά PS- OLp σε σχέση με τα αντίστοιχα PS-OMt οφείλεται στο πολύ μεγαλύτερο μήκος των φύλλων του μοντμοριλλονίτη, σε σχέση με τα αντίστοιχα του λαπονίτη. Το γεγονός αυτό έχει ως άμεση συνέπεια τα μόρια του νερού για να περάσουν διαμέσου της επιφάνειας των νανοσύνθετων PS- OMt να είναι υποχρεωμένα να διανύσουν πολύ πιο μεγάλη και περίπλοκη διαδρομή. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρθηκαν κατά το παρελθόν και από την ερευνητική ομάδα των Yano K., et al. οι οποίοι σε νανοσύνθετα πολυϊμιδίου με διαφόρους τύπους αργίλου (εκτορίτη, σαπονίτη, μοντμοριλλονίτη και συνθετική μίκα)

παρατήρησαν μείωση της διαπερατότητας σε υγρασία ανάλογη με το μέγεθος των φύλλων της κάθε αργίλου [Yano K., et al., 1997]

4.3 Πειράματα διαπερατότητας σε άζωτο των νανοσύνθετων με πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας

4.3.1 Πειραματική διαδικασία

Η διάταξη που χρησιμοποιήσαμε για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας σε άζωτο των νανοσύνθετων υλικών LDPE- OMt και LDPE- OLp, αποτελείται ουσιαστικά από δύο τμήματα. Το ένα είναι η συσκευή διαπερατοτήτων όπου ορίζονται οι ροές των αερίων, γίνονται τυχόν αναμίξεις αερίων και περιλαμβάνει το κελί της μεμβράνης όπου γίνεται ο διαχωρισμός. Το τμήμα αυτό της συσκευής -που σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε για ανάγκες δεδομένων πειραματικών διαδικασιών- ουσιαστικά αποτελείται από το θερμοστατούμενο κελί, όπου απομονώνεται η μεμβράνη η οποία επιτελεί τον διαχωρισμό. Στο κελί και εκατέρωθεν της μεμβράνης οδηγούνται με την κατάλληλη διάταξη σωληνώσεων και με την βοήθεια ρυθμιστών ροής MFC (Mass Flow Controllers) και πίεσης BPR (Back Pressure Regulators) το φέρον αέριο και το αέριο προς μέτρηση,

Η συσκευή δίνει επίσης την δυνατότητα να διοχετευτούν τόσο ατμοί όσο και μίγμα 3 αερίων προς το επιθυμητό μέρος του κελιού. Στη συνέχεια τα δυο ρεύματα αερίων που εξέρχονται από το κελί μπορούν να κατευθύνονται εναλλάξ στο περιβάλλον και στον χρωματογράφο που αποτελεί το δεύτερο τμήμα της συνολικής διάταξης.

Ο χρωματογράφος είναι ένα σύστημα της Shimadzu με τύπο GC-2014 το οποίο είναι εφοδιασμένο με ένα ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD (Thermal Conductivity Detector) και έναν ιονισμού φλογός FID (Flame Ionization Detector) συνδεδεμένους σε σειρά, ενώ η στήλη διαχωρισμού είναι μια στήλη πορώδους τύπου με μήκος 60cm και υλικό πλήρωσης. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας είναι αυτή των Wicke- Kalenbach. Απαιτεί τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του μετρούμενου αερίου, π.χ. αζώτου σε συγκεκριμένο όγκο (ροή) φέροντος αερίου π.χ. ηλίου (το φέρον τρέχει στη μία πλευρά της μεμβράνης) καθώς επίσης και την τελική συγκέντρωση του ρεύματος του αερίου (τρέχει στην αντίθετη πλευρά της μεμβράνης) που ενδιαφέρει. Για τον τελικό υπολογισμό της διαπερατότητας

δεδομένης μεμβράνης, λήφθηκαν υπόψη τόσο το πάχος, όσο και το εμβαδό των προς μέτρηση φίλμ των υλικών.

4.3.2 Αποτελέσματα- Συζήτηση

Η διαπερατότητα σε N₂ των νανοσύνθετων υλικών LDPE- OMt και LDPE- OLp προσδιορίστηκε από την σχέση:

$$\text{Permeability} = (A\% \times B \times L) / (Bf\% \times R \times T \times s)$$

όπου A%: τελική συγκέντρωση αερίου στο φέρον (N₂)

B: τελική ροή ρεύματος φέροντος αερίου (He)

L: πάχος μεμβράνης

Bf%: τελική συγκέντρωση διαχεόμενου αερίου στο ρεύμα τροφοδοσίας

R: σταθερά των αερίων

T: θερμοκρασία μέτρησης ροών των αερίων

s: ενεργή επιφάνεια μεμβράνης (ελεύθερη επιφάνεια μεμβράνης)

Ανάλογα με τις μονάδες μέτρησης των παραπάνω μεγεθών, οι αντίστοιχες μονάδες μέτρησης της περατότητας μπορεί να είναι:

i) $\text{mole} \times \text{sec}^{-1} \times \text{Pa}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$

ii) $\text{Barrer} = 10^{-11} \times \text{cm}^3 \times \text{cm} \times \text{cm}^{-2} \times \text{sec}^{-1} \times \text{mmHg}^{-1}$

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή τα αποτελέσματα της διαπερατότητας αζώτου επιλέχθηκε να εκφραστούν σε Barrer, η οποία είναι και η πιο διαδεδομένη μονάδα έκφρασης της διαπερατότητας ενός αερίου, [Stern S.A. and Fried J.R., 2007] [Stern S.A., 1999].

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για όλα τα υλικά LDPE- OMt και LDPE- OLp παρουσιάζονται στον πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4 Τιμές διαπερατότητας αζώτου των νανوسύνθετων LDPE- OMt και LDPE-OLp.

Υλικό	Τεχνική τήξης	Τεχνική διαλυτοποίησης σε CCl ₄
	Διαπερατότητα N ₂ -Barrer	Διαπερατότητα N ₂ -Barrer
LDPE	1,65	1,65
LDPE -2% OMt	0,80	0,92
LDPE -10% OMt	0,32	0,61
LDPE -2% OLp	0,16	0,60
LDPE-5% OLp	0,21	0,85
LDPE-10% OLp	0,63	0,72

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 4.4 είναι προφανής η μείωση της διαπερατότητας αζώτου όλων των σύνθετων υλικών σε σχέση με το καθαρό LDPE. Ιδιαίτερα τα νανوسύνθετα υλικά που συντέθηκαν με την τεχνική της ανάμιξης κατόπιν τήξης παρουσιάζουν χαμηλότερη διαπερατότητα στο εν' λόγω αέριο από τα συμβατικά σύνθετα υλικά που παραλήφθηκαν με την τεχνική της διαλυτοποίησης με χρήση CCl₄ ως διαλύτη.

Επιπλέον τα νανوسύνθετα LDPE- OMt επιδεικνύουν μείωση της διαπερατότητας ανάλογη με την περιεκτικότητά τους σε οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη, σε αντίθεση με τα νανوسύνθετα LDPE-OLp όπου την χαμηλότερη διαπερατότητα εμφανίζει το υλικό με το μικρότερο ποσοστό ανόργανης φάσης. Παράλληλα η πολύ μικρότερη διαπερατότητα των νανوسύνθετων LDPE-OLp σε σύγκριση με τα αντίστοιχα νανوسύνθετα LDPE- OMt αποδίδεται στην αποφυλλοποιημένη νανοδομή που παρουσιάζουν τα πρώτα, η οποία δυσκολεύει σε μεγαλύτερο βαθμό την κίνηση των μορίων του αζώτου διαμέσου της μεμβράνης των υλικών. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν δημοσιευτεί κατά το παρελθόν από τις ερευνητικές ομάδες των [Agunvist S., et al., 2007] και [Jacquelot E., et al., 2006] για αποφυλλοποιημένα νανوسύνθετα τροποποιημένου με μαλεϊκό ανυδρίτη, πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE-g-MA).

Η παρατηρούμενη αύξηση της διαπερατότητας παράλληλα με την αύξηση της περιεκτικότητας σε OLP μόνο για τα νανოსύνθετα LDPE/OLP, μπορεί να αποδοθεί σε πιθανή κάθετη ως προς το επίπεδο του φιλμ διεύθυνση των φύλλων του οργανικά τροποποιημένου λαπονίτη (σχήμα 4.4), η οποία σύμφωνα με τον Bharadwai R. K. αποτελεί και την μόνη περίπτωση να αυξηθεί η διαπερατότητα αποφυλλοποιημένων νανοςύνθετων υλικών [Bharadwai R. K., 2001]. Πιθανότατα λοιπόν στα νανοςύνθετα LDPE-5% OLP και LDPE-10% OLP η διεύθυνση των φύλλων του OLP να μην είναι παράλληλη στο επίπεδο του φιλμ του υλικού (όπως συμβαίνει στο LDPE-2% OLP), αλλά κάθετη, διευκολύνοντας τοιουτοτόπως, αντί να παρεμποδίζουν την δίοδο των μορίων του N₂.



Σχήμα 4.4 Καθετη στο επίπεδο του φιλμ διεύθυνση των μεμονωμένων φύλλων της αργίλου για αποφυλλοποιημένο νανοςύνθετο υλικό [Bharadwai R. K., 2001].

Τέλος η μειωμένη διαπερατότητα ακόμα και των συμβατικών σύνθετων υλικών σε σχέση με το καθαρό LDPE υλικών οφείλεται στο γεγονός ότι, τα φυλλίδια των αργίλων παρότι δεν έχουν αλληλεπιδράσει με τις αλυσίδες του πολυμερούς, εντούτοις παρεμποδίζουν την δίοδο των μορίων του αζώτου διαμέσου της μεμβράνης του υλικού. Η εν' λόγω παρεμπόδιση στα μόρια του αζώτου, παρατηρείται σε μεγαλύτερο βαθμό όταν αυτά καλούνται να διαπεράσουν την μεμβράνη ενός νανοςύνθετου υλικού πιθανότατα αποφυλλοποιημένης ή εντεθειμένης νανοδομής, εκεί όπου η άριστη διασπορά μεμονωμένων ή πακέτων φυλλιδίων της αργίλου στην μάζα του πολυμερούς, δημιουργεί εξαιρετικά περίπλοκη διαδρομή [Gain O. et al., 2005], [Hoffman J.D. and Miller R.L., 1997].

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Όπως αναφέρεται και στο τίτλο της παρούσας διατριβής, πρωταρχικός στόχος ήταν η σύνθεση νανοσύνθετων υλικών πολυστυρολίου (PS) και πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE) με μοντμοριλλονίτη και λαπονίτη και εν' συνεχεία η μελέτη της δομής τους με απώτερο στόχο την βελτίωση των θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους καθώς και η μείωσης της διαπερατότητάς τους σε διάφορα μέσα όπως η υγρασία και ο αέρας. Στο γενικό αυτό πλαίσιο όσον αφορά τα **νανοσύνθετα με πολυστυρόλιο (PS)** εξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα:

1. Στην περίπτωση σύνθεσης υλικών με μοντμοριλλονίτη, με την τεχνική της διαλυτοποίησης επιτεύχθηκε η σύνθεση δύο διαφορετικών δομών νανοσύνθετων. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί διαλύτες και τρία διαφορετικά επιφανειοδραστικά (CTAB, OCTA, και CTACl) σε χαμηλή, ενδιάμεση και υψηλή περιεκτικότητα για την οργανική τροποποίηση της επιφάνειας της αργίλου. Η παρατηρούμενη από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X, αύξηση της διαστρωματικής απόστασης (d-spacing) για τους οργανικά τροποποιημένους OMT σε σχέση με τον καθαρό μοντμοριλλονίτη, υποδήλωσε την επιτυχή ένθεση των αλκυλαμμωνιακών αλυσίδων και των τριών επιφανειοδραστικών στον ενδοστρωματικό χώρο της αργίλου με ακτινωτή διαμόρφωση με συγκεκριμένη γωνία μονής στιβάδας (paraffin mono-layer).
2. Με βάση τα αποτελέσματα από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X η χρήση τετραχλωράνθρακα (CCl_4) ως διαλύτη οδήγησε στον σχηματισμό εν' μέρη ή πλήρους αποφυλλοποιημένων (exfoliated) νανοδομών, λόγω της πολύ καλής διασποράς των οργανικά τροποποιημένων φυλλιδίων του μοντμοριλλονίτη σε έναν εντελώς μη πολικό διαλύτη όπως είναι ο CCl_4 η οποία συνεπάγεται την δημιουργία πολύ σταθερών αιωρημάτων.
3. Από την άλλη πλευρά με τη χρήση δύο περισσότερο πολικών, σε σχέση με τον CCl_4 , διαλυτών όπως είναι το χλωροφόρμιο (CHCl_3) και το τολουόλιο, επιτεύχθηκε η ένθεση των αλυσίδων του πολυστυρολίου (PS) στον ενδοστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη δημιουργώντας εντεθειμένες (intercalated) νανοδομές.

4. Χαρακτηριστική για τα νανοσύνθετα PS-OMt ήταν η βελτίωση της θερμικής τους σταθερότητας, η οποία ήταν της τάξης των 20- 50°C σε σχέση με το καθαρό πολυστυρόλιο. Η αύξηση ήταν καθολική για τα αποφυλλοποιημένα (exfoliated) νανοσύνθετα υλικά που συντέθηκαν με χρήση τετραχλωράνθρακα ως διαλύτη, ενώ για τα αντίστοιχα εντεθειμένα (intercalated) νανοσύνθετα με χλωροφόρμιο, παρατηρήθηκε αύξηση της θερμικής σταθερότητας σε μικρότερο βαθμό, αλλά και μείωση στα νανοσύνθετα που περιέχουν 10wt% OMt καθώς και ενδιάμεση και υψηλή περιεκτικότητα επιφανειοδραστικού.
5. Η καλύτερη διασπορά (λόγω πιθανής αποφυλλοποίησης) των φυλλιδίων του μοντμοριλλονίτη στην μάζα του πολυστυρολίου, προσέδωσε στα νανοσύνθετα υλικά που συντέθηκαν με χρήση τετραχλωράνθρακα (CCl_4) ως διαλύτη, χαμηλότερη διαπερατότητα στην υγρασία και μεγαλύτερη αντοχή στον εφελκυσμό από τα αντίστοιχα που συντέθηκαν με χρήση χλωροφορμίου (CHCl_3) ως διαλύτη. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε την μείωση της διαπερατότητας σε υγρασία έως 54% και 44% καθώς και την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας κατά 30% και 26% σε σχέση με το καθαρό PS για τα νανοσύνθετα υλικά που συντέθηκαν με χρήση CCl_4 και CHCl_3 ως διαλύτη αντίστοιχα.
6. Στην περίπτωση σύνθεσης υλικών με λαπονίτη, με τη χρησιμοποίηση των επιφανειοδραστικών CTAB, OCTA και OCTYL για την οργανική τροποποίηση του, παρατηρήθηκε μικρή αύξηση της διαστρωματικής απόστασης, η οποία δεν ήταν ικανή να επιτρέψει στις αλυσίδες του πολυστυρολίου να εισχωρήσουν στον ενδοστρωματικό του χώρο και να δημιουργήσουν εντεθειμένες ή αποφυλλοποιημένες νανοδομές. Αντίθετα το επιφανειοδραστικό 2HT λόγω του ότι το μόριό του διαθέτει δύο μακρές ανθρακικές αλυσίδες δημιούργησε μεγαλύτερη αύξηση της διαστρωματικής απόστασης με αποτέλεσμα να καταστεί ευκολότερη η διείσδυση των αλυσίδων του πολυστυρολίου στον ενδοστρωματικό χώρο και η αλληλεπίδρασή τους με τα φυλλίδια του λαπονίτη να είναι πιο αποτελεσματική, δημιουργώντας πιθανότατα αποφυλλοποιημένες (exfoliated) νανοδομές (απουσία κορυφών στα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων- X) στα υλικά που συντέθηκαν τόσο με χρήση CCl_4 όσο και CHCl_3 ως διαλύτες.

7. Στην επίτευξη αποφυλλοποιημένων (exfoliated) νανοδομών στα νανοσύνθετα PS-OLp συνηγορεί και το γεγονός της βελτίωσης που παρουσιάζουν σε σχέση με το καθαρό πολυστυρόλιο τόσο στην θερμική σταθερότητα, όσο και στην διαπερατότητα στην υγρασία και στην αντοχή στον εφελκυσμό.
8. Το γεγονός της μεγαλύτερης βελτίωσης των παραπάνω ιδιοτήτων που παρουσιάζουν τα νανοσύνθετα υλικά που συντέθηκαν με χρήση CCl_4 ως διαλύτη σε σχέση με τα αντίστοιχα με CHCl_3 , έχει να κάνει με την καλύτερη διασπορά που παρέχει ο CCl_4 , καθώς παρατηρήθηκαν σταθερότερα αιωρήματα στον εν' λόγω διαλύτη κατά την διαδικασία σύνθεσης των υλικών.

Όσον αφορά τα νανοσύνθετα με πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE)

1. Στην περίπτωση του μοντμοριλλονίτη από τα αποτελέσματα της περίθλασης των ακτίνων- X κατέστη σαφές ότι η χρήση της τεχνικής της ανάμιξης κατόπιν τήξης είναι πιο αποτελεσματική για την σύνθεση νανοσύνθετων υλικών LDPE-OMt εντεθειμένης (intercalated) δομής, σε σχέση με την αντίστοιχη της διαλυτοποίησης με χρήση τετραχλωράνθρακα (CCl_4) ως διαλύτη. Η τελευταία έδωσε συμβατικές μη αναμίξιμες δομές τυπικών σύνθετων πιθανότατα λόγω της ισχυρής χημικής συγγένειας μεταξύ των μορίων του διαλύτη και των οργανικά τροποποιημένων φύλλων του μοντμοριλλονίτη που δεν κατέστησε ευνοϊκή την αλληλεπίδραση και κατ' επέκταση την είσοδο και ένθεση των αλυσίδων του LDPE στον ενδοστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη. Παράλληλα το ίδιο αποτελεσματικός αποδείχθηκε και ο συνδυασμός των δύο τεχνικών διαλυτοποίησης και τήξης με τις εντεθειμένες νανοδομές των υλικών που προκύπτουν στην περίπτωση αυτή, να παρουσιάζουν πολύ καλή τακτοποίηση.
2. Παρόμοια συμπεράσματα εξήχθησαν και για την περίπτωση του οργανικά τροποποιημένου με το επιφανειοδραστικό 2HT λαπονίτη, με τα υλικά που συντέθηκαν με την τεχνική της ανάμιξης κατόπιν τήξης να παρουσιάζουν αποφυλλοποιημένη (exfoliated) νανοδομή, σε αντίθεση με αυτά που συντέθηκαν με την τεχνική της διαλυτοποίησης σε CCl_4 που είχαν δομή τυπικού σύνθετου. Η αποφυλλοποίηση ευνοήθηκε και από το μικρό μήκος των φυλλιδίων του

- λαπονίτη. Το μεγάλο μήκος των φυλλιδίων του μοντμοριλλονίτη αντίθετα, οδήγησε στον σχηματισμό εντεθειμένων (intercalated) νανοδομών.
3. Όλα τα νανοςύνθετα παρουσίασαν βελτίωση στην θερμική τους σταθερότητα σε σχέση με το καθαρό πολυμερές. Επιπλέον και για τις δύο τεχνικές σύνθεσης, τα σύνθετα υλικά με OMt παρουσίασαν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα έναντι των αντίστοιχων με OLp, η οποία αποδόθηκε στο ότι τα φύλλα του μοντμοριλλονίτη, έχουν πολύ μεγαλύτερο μήκος από τα αντίστοιχα του λαπονίτη με αποτέλεσμα να παρεμποδίζουν σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό τόσο την είσοδο των μορίων του O₂ για την έναρξη της διαδικασίας της καύσης, όσο και την μεταφορά μάζας των πτητικών προϊόντων που δημιουργούνται κατά την αποσύνθεση των υλικών.
 4. Όσον αφορά την διαπερατότητα σε αέριο N₂, όλα τα σύνθετα υλικά εμφάνισαν μείωση της διαπερατότητας σε σχέση με το καθαρό LDPE. Πιο συγκεκριμένα τα νανοςύνθετα υλικά που συντέθηκαν με την τεχνική της ανάμιξης κατόπιν τήξης παρουσίασαν χαμηλότερη διαπερατότητα, λόγω καλύτερης διασποράς των φυλλιδίων των αργίλων στην μάζα του πολυμερούς, από τα συμβατικά σύνθετα υλικά που παραλήφθηκαν με την τεχνική της διαλυτοποίησης με χρήση CCl₄ ως διαλύτη. Επιπλέον τα νανοςύνθετα LDPE- OMt επέδειξαν βελτίωση της διαπερατότητας ανάλογη με την περιεκτικότητά τους σε οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη, σε αντίθεση με τα νανοςύνθετα LDPE-OLp όπου η προσθήκη OLp αύξησε την περατότητα σε N₂.
 5. Από τα πειράματα αντοχής των υλικών LDPE- OMt στον εφελκυσμό, παρατηρήθηκε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας σε σχέση με το καθαρό πολυμερές, ανεξαρτήτως μεθόδου σύνθεσης, η οποία είναι ανάλογη με την περιεκτικότητα σε οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη OMt. Παράλληλα λόγω της εξαιρετικής διασποράς των ανθεκτικών φυλλιδίων του μοντμοριλλονίτη στην μάζα του πολυμερούς τα οποία απορροφούν ένα σημαντικό μέρος της εφαρμοζόμενης τάσης η αύξηση της περιεκτικότητας σε OMt κατέστησε όλα τα υλικά πιο ανθεκτικά στην τάση σε σχέση με το καθαρό LDPE, ενώ η αύξηση της περιεκτικότητας σε OMt από 2wt% σε 10wt% κατέστησε όλα τα υλικά πολύ πιο εύθραυστα.

6. Τέλος στην περίπτωση των σύνθετων υλικών LDPE- OLP φαίνεται η δομή των υλικών να επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό την αντοχή τους στον εφελκυσμό. Αυτό γιατί σε όλα τα υλικά που συντέθηκαν με την τεχνική της ανάμιξης κατόπιν τήξης παρατηρήθηκε σταδιακή αύξηση του μέτρου ελαστικότητας με την αύξηση της περιεκτικότητας σε OLP σε σχέση με το καθαρό πολυμερές, η οποία φθάνει το 20% για το νανοσύνθετο LDPE-10%-OLP (Melt). Επιπλέον τα εν' λόγω νανοσύνθετα παρουσίασαν σημαντική αύξηση στην τιμή της μέγιστης τάσης θραύσης, η οποία υποδηλώνει πολύ καλή αλληλεπίδραση μεταξύ των φυλλιδίων του λαπονίτη και του πολυμερούς. Αντίθετα στα σύνθετα υλικά που συντέθηκαν με την τεχνική της διαλυτοποίησης σε CCl_4 και έχουν δομή τυπικού σύνθετου, το μέτρο ελαστικότητας ήταν παρόμοιο με αυτό του καθαρού πολυμερούς για περιεκτικότητες 2wt% και 5wt% OLP, ενώ για 10wt% OLP παρατηρήθηκε μείωση της τάξης του 25% η οποία πιθανότατα οφείλεται στην κακή διασπορά των φυλλιδίων του λαπονίτη στην μάζα του πολυμερούς.

Με δεδομένα τα παραπάνω συμπεράσματα της παρούσας διατριβής, καθώς και την πληθώρα ερευνητικών προσπαθειών που πραγματοποιήθηκαν και πραγματοποιούνται σε παρόμοια υλικά, μπορούμε να πούμε ότι υπάρχουν σημαντικά περιθώρια περαιτέρω ανάπτυξης και εφαρμογής των νανοσύνθετων υλικών που συντέθηκαν. Η βελτίωση για παράδειγμα της διαπερατότητας στην υγρασία και στο N_2 που παρουσίασαν τα νανοσύνθετα του PS και του LDPE αντίστοιχα σε συνδυασμό με την υψηλή αντοχή μερικών νανοσύνθετων στον εφελκυσμό και την αύξηση της θερμικής αντοχής τους, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν ως βάση για περαιτέρω διερεύνηση θεμάτων άμεσου πρακτικού ενδιαφέροντος όπως δοκιμές των παρασκευασθέντων νανοϋλικών ως ανθεκτικά πολυμερικά υλικά με χαμηλή διαπερατότητα σε μικρά μόρια, π.χ. υγρασία και άζωτο για τη συσκευασία τροφίμων ή την επικάλυψη επιφανειών δεξαμενών, σωλήνων, κ.α., ή υλικά για την κατασκευή πολυμερικών εξαρτημάτων όπου απαιτείται υψηλή μηχανική αντοχή ή αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες.

Παράλληλα η επιτυχής σύνθεση νανοσύνθετων υλικών PS και LDPE με λαπονίτη και οι βελτιωμένες μηχανικές, θερμικές και ιδιότητες διαπερατότητας που αυτά παρουσιάζουν, ανοίγει το δρόμο για την χρήση και της συγκεκριμένης αργίλου στην

προσπάθεια σύνθεσης βιοαποικοδομήσιμων νανοσύνθετων με άμυλο, τα οποία έχουν βρει μεγάλη απήχηση την τελευταία δεκαπενταετία ιδιαίτερα στους τομείς της συσκευασίας τροφίμων και των γεωργικών λιπασμάτων.

Βιβλιογραφία

- Akelah A.**, Moet M., Journal of Material Science, 1996, 31, 3589.
- Aranda P.**, Ruiz- Hitzky E. Chemistry Materials, 1992, 4, 1395.
- Arunvist S.**, Phummanee S. and Somwangthanaroj A., Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106, 2210.
- Balazs A.C.**, Singh C., Zhulina E., Macromolecules, 1998, 31, 8370.
- Bharadwaj R.K.**, Macromolecules, 2001, 34, 1989.
- Blumstein A.**, Journal of Polymer Science, 1965, 3, 2665.
- Burmistr M.V.**, Sukhyy K.M., Shilov V.V, Pissis P., Spanoudaki A., Sukha I.V., Tomilo V.I. and Gomza Y.P. Polymer 2005, 46, 2005.
- Chigwada G.**, Jiang D.D. and Wilkie C.A. Thermochemica Acta, 2005, 436, 113.
- Chrissopoulou K.**, Altintzi I., Anastasiadis S.H., Giannelis E.P., Pitsikalis M., Hadjichristidis N. and Theofilou N., Polymer 2005, 46, 12440.
- Fournaris K.G.**, Karakassides M.A., Petridis D. and Yiannakopoulou K., Chemistry Materials, 1999, 11, 2372.
- Fu X.S.** and Qutubuddin S., Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 283, 373.
- Gain O.**, Espuche E., Pollet E., Alexandre M. and Dubois Ph., Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005, 43, 205.
- Giannakas A.**, Xidas P., Triantafyllidis K.S., Katsoulidis A. and Ladavos A., Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114, 83.
- Giannelis E.P.**, Advanced materials, 1992, 4, 474.
- Giannelis E.P.**, Chemistry Materials, 1993, 5, 1064.
- Gilman J.W.**, Jackson C.L., Morgan A., Harris R., Manias E., Giannelis E.P., Wuthenow M., Hilton D., Philips S.H., Chem. Mater., 2000, 12, 1866.
- Gopakumar T.G.**, Lee J.A., Kontopoulou M. and Parent J.S. Polymer, 2002, 43, 5483.
- Grim R.E.**, 2nd ed., Clay Mineralogy MacGraw- Hill San Francisco, 1968, 86.
- Gorassi G.**, Tortora M., Vittoria V., Kaempfer D. and Mulhaupt R., Polymer, 2003, 44, 3679.
- Halthen B.** In Clay Minerals – Modern Society (N.A. Shaikh and N.G. Wik, Eds.) Nordic Society for Clay research, Uppsala 1986, 99.

- Hasegawa N.**, Okamoto H., Kawasumi M. and Usuki A., *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 74, 3359.
- Hoffman J.D.** and Miller R.L., *Polymer*, 1997, 38, 13, 3151.
- Hottaand S.** and Paul D.R., *Polymer*, 2004, 45, 7639.
- Hwa J.M.**, Ko T.H., Yang W.-T., Lin J.C., Jiang G.J. and Xie W., *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 91,(1), 101.
- Jacquelot E.**, Espuche E., Gerard J-F., Duchet J. and Mazabraund P., *Journal of Applied Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2006, 44, 431.
- Jang B.N.**, Wang D and Wilkie C.A., *Macromolecules*, 2005, 38, 6533.
- Jeon H.G.**, Jung H.T., Lee S.W., Hudson S.D., *Polymer Bulletin*, 1998, 41, 107.
- Jin Y-H.**, Park H-J., Im S-S., Kwak S-Y., Kwak S., *Macromolecule Rapid Communication*, 2002, 23, 135.
- Nguyen Q.T.** and Baird D.G., *Advances in Polymer Technology*, 2006, 25, 270.
- Καραγιαννίδης Γ.**, Σιδερίδου Ε., *Σύνθεση και Χαρακτηρισμός πολυμερών., Εργαστηριακός οδηγός, Θεσσαλονίκη 1999.*
- Καραγιαννίδης Γ.**, Σιδερίδου Ε., *Χημεία Πολυμερών., Θεσσαλονίκη 2006.*
- Kim J-K.**, Hu C., Woo R.S.C. and Shum M-L., *Composites Science and Technology*, 2004, 2005, 65(5), 805.
- Kim T.H.**, Lim S.T., Lee C.H., Choi H.J. and Jhon M.S., *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 87, 2106.
- Koo C.M.**, Ham H.T., Kim S.O., Wang K.H., Choi M.H. and Kim D.C., *Macromolecules*, 2002, 35, 5116.
- Kuila T.**, Srivastava S.K., Bhowmick A.K. and Saxeva A.K., *Composites Science and Technology*, 2008.
- Lagaly G.**, *Solid State Ionics*, 1986, 22, 43.
- Lee J.-H.**, Jung D., Hong C.-H., Rhee K.Y. and Advani S.G., *Composite Science and Technology*, 2005, 65, 1996.
- Lee Y.H.**, Park C.B., Sain M., Kontopoulou M., Zheng W., 2007, 10, 1993.
- Limparnat S.**, Khunthon S., Taepaiboon P., Supaphol P., Srihirin T., Udomkichecha W. and Boontongkong Y., *Materials Letters*, 2005, 59, 2292.
- Liu X.**, Wu Q., *Polymer*, 2001, 42, 10013.

- Liu X**, Wu Q., *Polymer*, 2002, 43, 1933.
- Maes A.**, Peigneur P., and Cremers A., *Proc. Int. Clay Conf.*, 1976, 319.
- Malucelli G.**, Ronchetti S., Lak N., Priola A., Dintcheva N.T. and La Mantia F.P., 2007, 43, 328.
- Mohanty S.** and Nayak S.K., *Journal of Thermoplastic Composite Materials.*, 2007, 20, 175.
- Morawiek J.**, Pawlak A., Slouf M., Galeski A., Piorkowska E. and Krasnikowa N., *European Polymer Journal*, 2005, 41, 1115.
- Morgan A.B.** and Harris J.D., *Polymer*, 2004.
- Mott C.J.B.**, *Clay minerals- (R. Burch, Ed.) Catalysis Today*, 1988, 2, 2.
- Μπόκαρης Ε.**, *Σύνθεση και Τεχνολογία Πολυμερών.*, Ιωάννινα 1999.
- Murray H.H.** Clays. In *Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry*, 5th Ed.; Campbell F.T., Pfefferkorn J.F., Rounsaville J.F., Eds.; VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1996, A7, 109.
- Neumann B.S.**, Sansom K.G., *Isr. J. Chem.* 1970, 8, 315.
- Nielsen L.E.**, *Ind. Eng. Chem. Fund* 1974, 13, 17.
- Noh M.W.** and Lee D.C., *Polymer Bulletin*, 1999, 42, 619.
- Nowacki R.**, Monasse B., Piorkowska E., Galeski A. and Haudin J.M., *Polymer*, 2004, 45, 4877.
- Okamoto M.**, Nam P.H, Haegawa H., Usuki A., *Macromolecule Material Engineering*, Submitted for publication.
- Osman M. A.**, Rupp J.E.P., Suter U.W., 2005, 46, 1653.
- Park C.I.**, Choi W.M., Kim M. H., Park O.O., *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 2004, 42, 1685.
- Paul D.R.** and Robeson L.M., *Polymer*, 2008, 49, 3187.
- Pandey J.K.**, Reddy K.R., Kumar A.P., and Singh R.P., *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88, 234.
- Perkampus H.H.**, *Encyclopedia of Spectroscopy*, VCH, 1995, ISBN, 3-527-29281-0
- Ren J.**, Silva A. S., Krishnamoorti R., *Macromolecules*, 2000, 33, 3739.
- Ray S.S.** and Okamoto M., *Progress in Polymer Science*, 2003, 28, 1539.
- Ray S.S.**, Okamoto K., Okamoto M., *Macromolecules*, 2003, 36, 2355.

- Ray S.S.**, Maity P., Okamoto M., Yamada K., Ueda K., *Macromolecules*, 2002, 35, 3104.
- Sepehr M., Utracki L.A., Zheng X. and Wilkie C.A., *Polymer* 2005, 46, 11557.
- Ruqquerone R.**, Plummer C.J.G., Herrera N.N., Bourquet-Lami E. and Manson J.A.E. *Engineering Fracture Mechanics*. Article in Press.
- Shah R.K.**, and Paul D.R., *Polymer*, 2006, 47, 4075.
- Song L.**, Hu Y., Wang S., Chen Z. and Fan W., *J. Material Chem.* 2002, 12, 3152.
- Stern S.A.**, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 1999, 6 (11), 1933.
- Stern S.A.**, Fried J.R., *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2007, 1033.
- Theng, B.K.G.**, London, Adam Hilger/New York, John Wiley. 1974, 343.
- Theng, B.K.G.**, Amsterdam/Oxford/New York, Elsevier Scientific Publishing Company. 1979, 362.
- Uthirakumar P.**, Song K-M., Nah C. and Lee Y-S., *European Polymer Journal*, 2005, 41, 211.
- Uthirakumar P.**, Nahm K.S., Hahn Y.B. and Lee Y-S., *European Polymer Journal*, 2004, 40, 2437.
- Vaia R.A.**, Jandt K.D., Kramer E.J., and Giannelis E.P., *Macromolecules*, 1995, 28, 8080.
- Vaia R.A.**, Jandt K.D., Kramer E.J., and Giannelis E.P., *Chemistry Materials*, 1996, 8, 2628.
- Vaia R.A.**, Ishii H., and Giannelis E.P., *Chemistry Materials*, 1993, 5, 1694.
- Vaia R.A.**, Teukolsky R.K. and Giannelis E.P., *Chemistry Materials*, 1994, 6, 1017.
- Vaia R.A.** and Giannelis E.P., *Macromolecules*, 1997, 30, 7990.
- Vaia R.A.**, and Giannelis E.P., *Macromolecules*, 1997, 30, 8000.
- Wang K.H.**, Choi M.H., Koo C.M., Choi Y.S. and Chung I.J., *Polymer*, 2001, 42, 9819.
- Wang K.H.**, Choi M.H., Koo C.M., Hu M.Z., Jang M.C. and Chung I.J., *J. Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2002, 40, 1454.
- Wang K.H.**, Xu M., Choi Y.S. and Chung I.J., *Polymer Bulletin*, 2001, 46, 499.
- Weimer M.W.**, Chen H., Giannelis E.P., Sogah D.Y., *Journal of American Chemical Society*, 1999, 121, 1615.
- Weller T.M.**, *Inorganic Material Chemistry*, Oxford Univesrity Press, IBBN 0-19-855798-1.

Xu W., Ge M., and He P., *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 2002, 40, 408.

Yano K., Usuki A. and Okada A., Toyota Central Research & Development Laboratories, Inc., 1997.

Zanetti M., Bracco P. and Costa L., *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 85, 657.

Zhao C., Qin H., Gong F., Feng M., Zhang S. and Yang M., *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 87, 183.

Zhu J., Morgan A.B., Lamelas F.J., Wilkie C.A., *Chemistry Materials*, 2001, 13, 3774.