
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

***ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΣΥΜΜΕΤΡΩΝ
ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ
ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ***

ΚΑΡΑΛΗΜΟΣ Ι. ΓΕΩΡΓΙΟΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2010

Επταμελής εξεταστική επιτροπή:

Κ.Μπέλτσιος Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής καθηγητής τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (επιβλέπων)

κ.Καρακασίδης Μιχαήλ, Αναπληρωτής καθηγητής τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής)

κ.Μελισσάς Βασίλειος, Επίκουρος καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής)

κ.Γουρνής Δημήτριος, Αναπληρωτής καθηγητής τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

κ.Παναγιωτόπουλος Ιωάννης, Αναπληρωτής καθηγητής τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

κ.Ρομανός Γεώργιος, Ερευνητής Γ' Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

κ.Χαραλαμποπούλου Γεωργία, Ερευνήτρια Γ' Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

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

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



ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ (ΕΚΤ)



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ



Αφιερώνω την εργασία αυτή, στην οικογένεια μου.

Με την αμέριστη στήριξη της κατάφερα να πραγματοποιήσω ότι έχω κάνει μέχρι σήμερα...

Πρόλογος & ευχαριστίες....

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Συνθέτων & Κεραμικών του τμήματος Μηχανικών της Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Πρώτα όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ.Κωνσταντίνο Μπέλτσιο (αναπληρωτή καθηγητή του τμήματος) για την επιλογή και την τιμή που μου έκανε αναθέτοντας μου την εργασία αυτή. Η συνεργασία μαζί του ξεκίνησε από πολύ νωρίς από την φοιτητική μου πορεία ακόμη στο τμήμα, συνεχίστηκε με την διπλωματική μου διατριβή και έκλεισε στα πλαίσια της επίβλεψης του στα πλαίσια της εργασίας αυτής. Θέλω μετά από όλα αυτά να του εκφράσω προσωπικά τις ευχαριστίες μου για την υπομονή που επέδειξε (ακόμη και σε δύσκολες καταστάσεις) και για την αμέριστη επιστημονική του υποστήριξη! Τον ευχαριστώ θερμά...

Εν συνεχεία θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κ.κ. Καρακασίδη Μιχαήλ και Μελισσά Βασίλειο, τα έτερα μέλη της τριμελούς επιτροπής μου, που προσέφεραν άμεσα τις συμβουλές και την εμπειρία τους σε κάθε είδους θέμα που τους ζητήθηκε, επιστημονικό ή μη, υλικό και μη.

Δεν μπορώ βεβαίως να παραλείψω να ευχαριστήσω θερμά και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής, που με τίμησαν με την ανάληψη μιας θέσεως σε αυτή. Να ευχαριστήσω έκαστο προσωπικά τους κ.κ. *Γουρνή Δημήτριο, Παναγιωτόπουλο Ιωάννη* και τον *Ρομανό Γεώργιο* αλλά και την μοναδική κυριά της επιτροπής κ.Χαραλαμποπούλου Γ.. Οφείλω ιδιαίτερη μνεία στην βοήθεια του κ.Ρομανού για την καθοδήγηση και την εκπαίδευση μου σε ζητήματα μετρήσεων περατοτήτων για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω θερμά τους και τις, επί τόσα χρόνια, συναδέλφους και φίλους στο εργαστήριο Βάσω, Αποστόλη, Μαρία, Κώστα, Ευμορφία, Αφροδίτη, , Αρτέμη, Νάνσυ, Εντέλα, Σουζάνα, Θοδωρή αλλά και εκείνους που βρεθήκαμε στο ίδιο εργαστήριο Ρούλα, Ελένη, Κατερίνα, Καίτη, Κώστα.

Καραδήμος Γιώργος

Ιωάννινα, 2010

*«Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός ασύμμετρων πολυμερικών μεμβρανών για τον
διαχωρισμό συστατικών το φυσικού αερίου»*

Καραδήμος Ι. Γεώργιος

Ιωάννινα 2010

Περίληψη

Στην πρώτη φάση της παρούσας εργασίας, οι πειραματικές διαδικασίες επικεντρώνονται στην μελέτη διαφόρων πολυμερών, σχετικώς με την απόδοση τους σε διαδικασίες περατοτήτων απλών αερίων. Η μελέτη διεξάγεται σε συμπαγείς μεμβράνες, οι οποίες κρίνονται ως οι καταλληλότερες για τον συσχετισμό των αποτελεσμάτων με τις «ονομαστικές» ιδιότητες των πολυμερών. Στα εμπλεκόμενα υλικά περιλαμβάνονται πολυμεθεκρυλικός-μεθυλεστερας, πολυσουλφόνη, πολυαιθυλένιο, οξική κυτταρίνη, σε διάφορα διαθέσιμα μοριακά βάρη. Η μελέτη των περατοτήτων επικεντρώνεται κυριότερα σε άζωτο, μεθάνιο, υδρόθειο(σε περιορισμένη έκταση) καθώς και μίγμα αυτών. Η επιλογή των αερίων και οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων γίνεται με γνώμονα την βέλτιστη δυνατή προσομοίωση του φυσικού αερίου αλλά και συνήθων εφαρμογών και χρήσεων.

Σε επόμενο στάδιο της έχοντας επιλέξει τα καταλληλότερα πολυμερή για την χρήση τους σε διαχωρισμό αερίων με μεμβράνες, ελέγχονται διάφοροι παράμετροι της παρασκευής αλλά και διαδικασίες τεχνολογικού ενδιαφέροντος σχετικές με την ανάπτυξη ασύμμετρων πορωδών συστημάτων από τα αυτά. Οι εν λόγω πειραματικές ενότητες αφορούν την συρρίκνωση μεμβρανών, την δυνατότητα επισκευής μεμβρανών αλλά και συνακόλουθες δράσεις όπως ανόπτηση, οι οποίες διαδικασίες δύνανται να αναπτύξουν ιδιαίτερες μορφολογίες.

Ακόλουθο στάδιο της εργασίας αφορά την μελέτη απλών πορωδών ινών, που θεωρούνται ως η δυναμική εκδοχή των ασύμμετρων μεμβρανών. Στην περίπτωση αυτή ελέγχεται η σημαντική παράμετρος της έκτασης των ινών και η επίδραση αυτής, στην μικρομορφολογία και την επιφάνεια των ινών. Οι δομικές λεπτομέρειες που ελέγχονται είναι η εμφάνιση μακροδακτύλων, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των πόρων, η ανάπτυξη οικογενειών πόρων για δύο άμορφα πολυμερή: πολυμεθακρυλικό-μεθυλεστέρα και πολυσουλφόνη, εξεταζόμενα σε διάφορα μοριακά βάρη.

Στο τελικό στάδιο, μελετάται η περίπτωση κοίλων πορωδών μεμβρανών. Η κατηγορία των κοίλων ινών είναι ιδιαίτερος ενδιαφέρουσα από τεχνολογική άποψη, καθώς δύνανται να χρησιμοποιηθούν ως μεμβράνες για διαχωρισμούς αερίων, δεδομένης της πολύ μεγάλης ενεργής επιφάνειας που παρουσιάζουν για δεδομένο όγκο και βάρος προϊόντος. Οι ίνες αυτού του είδους, εξετάζονται σχετικά με την δομή που σχηματίζουν αλλά και την τελική τους ποιότητα, που δύνανται να επηρεάσουν σημαντικά την ενδεχόμενη χρήση σε διαδικασίες διαχωρισμού αερίων και περατοτήτων γενικότερα.

« Preparation and characterization of asymmetric polymer membranes for the separation of substances of natural gas »

Karadimos I.George

Ioannina 2010

Summary

In this research the first experiments concern the performance of various polymers in permeability and gas separation procedures. The study is based on dense membranes, which are considered as the most appropriate products, for the correlation of the obtained experimental data with the materials' native preferences. The materials that are used here are polymethyl-methacrylate, polysulfone, cellulose acetate and polyethylene, in various molecular weights. In the permeability experiments, the gases that are used are N₂, CH₄, H₂S and their mixtures. The gases and experimental conditions (temperature for example) are selected in an attempt to simulate the substances of natural gas or other simple hydrocarbons, in ordinary membrane applications.

The next part of the project, incorporates the study of a variety of aspects of the membrane casting (such as membrane shrinkage). Other technological procedures concerning gas separation with the use of polymeric membranes (such as membrane surface repair or annealing) are also investigated for their effect on the membrane's structure and as of that to the membrane's performance.

The following section of the research, involves the study of simple porous fibers, which are considered as the dynamic aspect of the membranes. In this case the significant parameter of the fibers' extension and its effect on the micro-morphology of the product, is studied. The structural details of interest are: finger like pores, the pores' geometry and their size distribution. The fibers are casted from PMMA and Psf in various MW.

Finally hollow fibers are studied. This category of fibers is interesting from technological point of view, taking into consideration their large permeating surface versus

their small weight and volume, when they are used in procedures such as gas separation or similar. Yet the hollow fiber casting process, being quite similar with the case of simple fibers, is a field of research that the results of the previous experiments can be put into practice. Again the microstructure that is created under stresses during the fiber casting and the product quality, is the point of interest. PMMA and Psf, combined with various solvents are checked.

Περιεχόμενα Θεωρητικού μέρους

Κεφάλαιο 1: Πολυμερή.....	σελ.15
1.1 Εισαγωγή.....	σελ.15
1.1 Δομή πολυμερικής μάζα.....	σελ.15
1.2 Είδη πολυμερών.....	σελ.16
1.3 Ευκαμψία αλυσίδων.....	σελ.16
1.4 Κρυσταλλικότητα.....	σελ.17
1.5 Πυκνότητα.....	σελ.18
1.6 Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες.....	σελ.18
Κεφάλαιο 2 : Πολυμερικές μεμβράνες και ίνες.....	σελ.19
2.1 Εισαγωγή.....	σελ.19
2.2 Παρασκευή μεμβρανών από διάλυμα.....	σελ.20
2.2.1 Γενική περιγραφή της μεθόδου της Αναστροφής Φάσεων.....	σελ.20
2.2.2 Η φυσικοχημεία πίσω από τη μέθοδο.....	σελ.23
2.2.3 Επιλογή συστήματος πολυμερούς- διαλύτη.....	σελ.24
2.2.4 Επιλογή μη-διαλύτη.....	σελ.25
2.2.5 Διασπορά προσθέτων.....	σελ.25
Κεφάλαιο 3 : Περαιτότητα Μεμβρανών\Ινών.....	σελ.27
3.1 Εισαγωγή.....	σελ.27
3.2 Περαιτότητα συμπαγών μεμβρανών.....	σελ.29
3.4 Περαιτότητα κοίλων ινών.....	σελ.33
3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την περαιτότητα.....	σελ.34
3.6 Χαρακτηριστικά των μεμβρανών που επηρεάζουν την περαιτότητα.....	σελ.37
3.7 Σημαντικότερες παράμετροι για τον έλεγχο της μορφολογίας.....	σελ.38

Κεφάλαιο 4: Φυσικό αέριοσελ.39	
4.1 Εισαγωγή.....σελ.39	
4.2 Ανάγκη διαχωρισμού των συστατικών του φ.α.....σελ.40	
4.3 Προσομοίωση φυσικού αερίου.....σελ.41	
Κεφάλαιο 5: Μέθοδοι Χαρακτηρισμούσελ.43	
5.1 Χρωματογραφία αερίων.....σελ.43	
5.2 Περιγραφή της μεθόδου.....σελ.43	
5.3 Σύντομη ανάλυση των βασικών μικροσυσκευών-τμημάτων μιας διάταξης αέρια χρωματογραφίας.....σελ.45	
5.3.1 Σύστημα δειγματοληψίας.....σελ.45	
5.3.2 Σύστημα φέροντος αερίου.....σελ.46	
5.3.3 Στήλη διαχωρισμού.....σελ.47	
5.3.4 Ανιχνευτές.....σελ.48	
5.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.....σελ.49	
5.4.1 Δειγματοληψία.....σελ.50	
5.4.2 Εξασφάλιση αγωγιμότητας.....σελ.50	
5.4.3 Μέτρηση-παρατήρηση.....σελ.50	
Βιβλιογραφίασελ.51	

Περιεχόμενα Πειραματικού μέρους

Κεφάλαιο 6: Συμπαγείς πολυμερικές μεμβράνεςσελ.55	
6.1 Εισαγωγή.....σελ.55	

6.2	Τυπική δομή.....σελ.55
6.3	Χρόνος απόκρισης.....σελ.56
6.3.1.	Σύνθετες μεμβράνες LDPE-πηλού.....σελ.57
6.3.2	Περατότητες συνθέτων μεμβρανών LDPE-πηλού.....σελ.60
6.4	Σύγκριση χρόνου απόκρισης σε σχέση με το MB.....σελ.61
6.5	Χρόνος αποκατάστασης ισορροπίας.....σελ.62
6.6	Σύγκριση περατοτήτων σε σχέση με το MB.....σελ.63
6.7	Σύγκριση περατοτήτων σε σχέση με το MB συναρτήσει θερμοκρασίας.....σελ.65
6.8	Διαχωρισμός αερίων.....σελ.67
6.8.1	Μεθάνιο-Άζωτο.....σελ.67
6.8.2	Μεθάνιο-υδρόθειο.....σελ.69
Κεφάλαιο 7:	Συρρίκνωση/πααραμόρφωση μεμβρανών.....σελ.73
7.1	Εισαγωγή.....σελ.73
7.2	Χρόνοι απλής εξάμμισης.....σελ.74
7.3	Πτητικότητα συνήθων διαλυτών.....σελ.76
7.4	Διερεύνηση απόδοσης περατότητας μεμβρανών.....σελ.81
7.5	Εξαναγκασμένη εξάμμιση.....σελ.82
Κεφάλαιο 8:	Ανόπτηση.....σελ.87
8.1	Επιλογή πρωτοκόλλου ανόπτησης.....σελ.88
8.2.1	Ανόπτηση σε πυριαντήριο.....σελ.88
8.2.2	Επιλογή θερμοκρασίας.....σελ.89
8.3	Επίδραση ανόπτησης στη δομή.....σελ.90
8.4	Απόδοση ανοπτημένων μεμβρανών σε διαδικασίες περατοτήτων.....σελ.97
Κεφάλαιο 9:	Προθρόμβωση μεμβρανών σε υδρατμούς.....σελ.99
9.1	Εισαγωγή.....σελ.99

9.2 Παρασκευή μεμβρανών σε περιβάλλον έντονης υγρασίας.....σελ.100	
9.3 Παρασκευή μεμβρανών σε θάλαμο υδρατμών.....σελ.101	
9.4 Χρονική παράμετρος θρόμβωσης σε υδρατμούς.....σελ.103	
9.5 Επίδραση του MB στη σχηματιζόμενη δομήσελ.107	
9.6 Περαιτότητα μεμβρανών προθρομβούμενων σε υδρατμούς.....σελ.110	
Κεφάλαιο 10: Επίδραση θρομβωτικού λουτρού.....σελ.112	
10.1 Είδος θρομβωτικού.....σελ.112	
10.2 Ερμηνεία δομικών παρατηρήσεων.....σελ.115	
10.3 περάτοτητες.....σελ.116	
10.4 Χρόνος επίδρασης ενδιάμεσου λουτρού.....σελ.117	
Κεφάλαιο11: Διόρθωση μεμβρανών για διαχωρισμούς αερίων.....σελ.120	
11.1 Εισαγωγή.....σελ.120	
11.2 Σημασία ακεραιότητας μεμβρανών.....σελ.120	
11.3 Βασική ιδέα διόρθωσης μεμβρανών.....σελ.121	
11.4 Επιλογή χαρακτηριστικών λεπτόρρευστου διαλύματος.....σελ.122	
11.5 Εφαρμογή διαλυμάτων επί πολυμερικών υποστρωμάτων.....σελ.124	
11.6 Τροποποίηση αρχικού διαλύματος.....σελ.124	
11.7 Εναλλακτικές μέθοδοι ανάπτυξης στερεοποίησης υμενίων: ρεύμα θερμού αέρα.....σελ.129	
11.8 Επίδραση υποστρώματος διορθούμενης μεμβράνης.....σελ.135	
11.9 Εναπόθεση με spin-coating.....σελ.137	
11.10 Μελέτη της αποτελεσματικότητας των spin-coated υμενίων για την βελτίωση περατότητας ασύμμετρων μεμβρανών.....σελ.140	
11.11 Διόρθωση μεμβρανών που φέρουν μακροσκοπικές εισηγμένες ατέλειες..σελ.143	
Κεφάλαιο 12: Απλές ίνες.....σελ.146	

12.1 Εισαγωγή.....	σελ.146
12.2 Γεωμετρική προσέγγιση ινοποίησης.....	σελ.147
12.3 Ινοποίηση PMMA(996k)	σελ.150
12.4 Ινοποίηση PMMA(120k)	σελ.152
12.5 Ινοποίηση PMMA(350k)	σελ.153
12.6 Διερεύνηση επίδρασης DR στη μικροδομή πορωδών ινών.....	σελ.154
12.7 Ινοποίησης Psf(26k).....	σελ.162
Κεφάλαιο 13: Κοίλες ίνες.....	σελ.167
13.1 Εισαγωγή.....	σελ.167
13.2 Γεωμετρική προσέγγιση κοίλων ινών.....	σελ.167
13.3 Ινοποίηση PMMA(350k).	σελ.175
13.4 Ινοποίηση PMMA(120k).	σελ.183
13.5 Ινοποίησης Psf(50k)	σελ.186
13.6 Συμπεράσματα και σύγκριση παρασκευής συμπαγών και κοίλων ινών.....	σελ.188
Κεφάλαιο 14: Drum-casting.....	σελ.190
14.1 Εισαγωγή.....	σελ.190
14.2 Περισυλλογή μεμβρανών από δεξαμενή διαλύματος.....	σελ.192
14.3 Περισυλλογή μεμβρανών από λουτρό διαλύματος.....	σελ.193
Προτάσεις και μελλοντικά σχέδια.....	σελ.195
Παράρτημα.....	σελ.201
Βιβλιογραφία πειραματικού μέρους.....	σελ.206

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

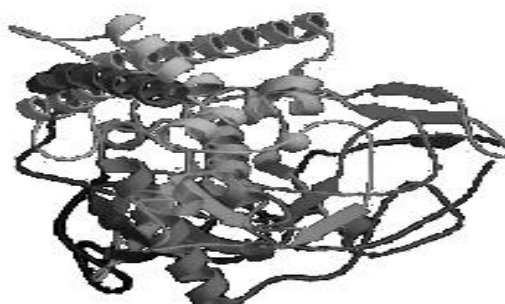
Κεφάλαιο 1: Πολυμερή

1.1 Εισαγωγή

Δίχως αμφιβολία οι ιδιότητες των υλικών απορρέουν από την χημική τους δομή, την σύσταση τους, ενώ ορισμένες είναι δυνατόν να «προστεθούν» έμμεσα κατά τη διάρκεια της τυχόν κατεργασίας και μορφοποίησης του υλικού. Οι «ενδιαφέρουσες» ιδιότητες είναι μόνο συγκεκριμένες κάθε φορά και είναι αυτές που σχετίζονται με την απόδοση του υλικού αυτού στην πολύ συγκεκριμένη διαδικασία στην οποία εμπλέκεται [1].

Ως εκ τούτου στην ενότητα αυτή γίνεται προσπάθεια να περιγραφούν τα πολυμερή υπό το πρίσμα των υλικών που δύναται να χρησιμοποιηθούν για τον διαχωρισμό και λοιπών διαδικασιών σχετικών με την περατότητα αερίων.

1.2 Δομή μιας πολυμερικής μάζας (στην στερεή κατάσταση)



Σχήμα 1.1: Σύμπλεγμα πολυμερικών αλυσίδων (αυτή είναι η «ιδανική» Σχήμα που για μια διαδικασία διαχωρισμού αερίων: σύνολο από αλυσίδες, που σχηματίζουν λαβύρινθους μεταξύ τους, και διατρέχουν όλη την μάζα τους πολυμερούς)

Η δομή που εμφανίζουν τα μακρομόρια, είναι αυτή ενός δαιδαλώδους συμπλέγματος αλυσίδων, που δύναται να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και να είναι τοπικά ακινητοποιημένες. αλλά γενικότερα εμφανίζουν ένα βαθμό κινητοποίησης, τοπικού χαρακτήρα. Αυτή η τοπικού χαρακτήρα σχετική κίνηση των αλυσίδων δημιουργεί διάκενα ανάμεσα τους τα οποία, βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία.

Ακολούθως παρατίθενται μερικές από τις γενικές ιδιότητες των πολυμερών που κρίνονται ότι παρουσιάζουν κάποιο ενδιαφέρον, λόγω του συσχετισμού τους με τη χρήση των πολυμερών σε διαδικασίες περατοτήτων και διαχωρισμού αερίων.

1.3 Είδη πολυμερών

(αναλόγως με την ικανότητα σχηματισμού σταυροδεσμών καθώς και την πυκνότητα αυτών)

Τα πολυμερικά υλικά κατηγοριοποιούνται στις ακόλουθες κατηγορίες [2]:

1. Θερμοπλαστικά (πλήρης απουσία διασταυρώσεων με την θέρμανση δύναται να ρέυσουν)
2. Ελαστομερή (μικρή συγκέντρωση διασταυρώσεων της τάξης 1/100 θέσεις της αλυσίδας, χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλό T_g)
3. Θερμοσκληραινόμενα (υψηλή συγκέντρωση σταυροδεσμών περίπου 1/10 θέσεις αλυσίδας και είναι ιδιαίτερο γνώρισμα τους ότι δεν ρέουν, δεν τήκονται, πρακτικά δεν εμφανίζουν το φαινόμενο της υαλώδους μετάπτωσης και πάνω από μια θερμοκρασία αποσυντίθενται)

1.4 Ευκαμψία αλυσίδων

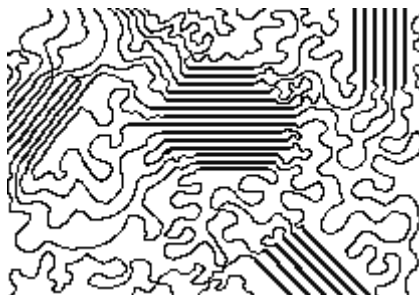
Η ευκαμψία των αλυσίδων του πολυμερούς είναι πρακτικά ένα μέτρο που εκφράζει το πόσο εύκολα μπορεί να αλλάξει, τοπικά ,της θέση της έκαστη αλυσίδα [3]. Υπό αυτό το πρίσμα μπορεί, να εξαχθεί έμμεσα ένα συμπέρασμα σχετικό με την ευκολία που αυτή μπορεί

να αναδιπλωθεί και τελικώς (σκεπτόμενοι τον τρόπο που μπορεί ένα μόριο να διαπεράσει μια πολυμερική μάζα) να παραμεριστεί δημιουργώντας παραπλεύρως ένα διάκενο. Αναφερόμενοι στην πολυμερική μάζα συνολικά, η εν λόγω ιδιότητα είναι ενδεικτική της ευκολίας ενός εξωτερικού μορίου να διανοίξει ένα «μονοπάτι» και να διαχυθεί διαμέσου αυτής.

Ορισμένες από τις παραμέτρους που την καθορίζουν είναι:

- i) Χημική σύσταση και στερεοχημεία των δομικών μονάδων
- ii) το μέγεθος των πλευρικών αλυσίδων
- iii) εισαγωγή ετεροατόμων στην κύρια ανθρακική αλυσίδα
- iv) η παρουσία ή μη διπλών/τριπλών δεσμών
- v) τακτικότητα της αλυσίδας κλπ

1.5 Κρυσταλλικότητα



Σχήμα 1.2: Ημικρυσταλλικό πολυμερές με κρυσταλλίτες περιβαλλόμενους από άμορφο κλάσμα πολυμερούς. Διακρίνεται η εικόνα των αλυσίδων που ανήκουν σε περισσότερους από 1 κρυσταλλίτες.

Τα πολυμερή σαν σύνολο μακρομοριών, είναι, στην γενική περίπτωση, δύσκολο να σχηματίσουν καλά οργανωμένες και περιοδικές δομές στο σύνολο της μάζας τους. Σε κάποιο βαθμό μπορεί να κρυσταλλωθούν τοπικά, σχηματίζοντας κρυσταλλίτες, οπότε και χαρακτηρίζονται είτε άμορφα (πλήρης απουσία τοπικής οργάνωσης) είτε κρυσταλλικά/ημικρυσταλλικά (εμφάνιση έστω και μικρού κλάσματος με κρυσταλλική τάξη) [3]. Οι αλυσίδες συνήθως δεν ανήκουν εξολοκλήρου σε ένα μόνο κρυσταλλίτη. Συχνά διάφορα τμήματα αυτών, ανήκουν σε περισσότερους από έναν κρυστάλλους. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς δυνατόν να είναι από αρκετά χαμηλός

(πχ, ενδεικτικά, 5 % για το κοινό PVC) έως αρκετά υψηλός (πχ, ενδεικτικά, 85 % για το HDPE).

1.6 Πυκνότητα

Όπως είναι ευκόλως κατανοητό η πυκνότητα προσφέρει μία πρώτη ένδειξη σχετικά με την ιδιότητα/ικανότητα του πολυμερούς να περιέχει/σχηματίζει εντός της μάζας του μικρό-κενά ανάμεσα στις αλυσίδες, «αυθόρμητα» χωρίς κάποια εξωτερική παρέμβαση.

1.6 Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες (T_m , T_g , T_D)

Η θερμοκρασία τήξης (T_m), η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και η θερμοκρασία αποσύνθεσης (T_D) είναι ίσως τα σημαντικότερα μεγέθη που λαμβάνονται υπόψη στις διάφορες εφαρμογές των πολυμερών. Ιδιαίτερη βαρύτητα έχουν, σε περιπτώσεις που σχετίζονται με τον «χειρισμό» των ιδιοτήτων των πολυμερικών υλικών και άρα της απόδοσης τους, μέσω του ελέγχου της θερμοκρασίας λειτουργίας, σε διεργασίες όπως περατότητα, διαχωρισμοί αερίων κτλ. Σχετικά με τις δύο πρώτες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, οπότε και παρατηρείται «καταστροφή» της συνοχής της κρυσταλλικής δομής και έντονη κινητοποίηση των αλυσίδων σε τοπική κλίμακα, αντιστοίχως, μπορεί να αναφερθεί ότι η σημασία τους έγκειται στο γεγονός ότι αυτές οριοθετούν αμφότερες ένα θερμοκρασιακό όριο υπεράνω του οποίου, γίνεται εντονότερη εμφάνιση ελευθέρου όγκου και σηματοδοτείται από την απότομη μείωση της πυκνότητας του υλικού. Είναι ως εκ τούτου πολύ σημαντικές διότι δύνανται να υποδείξουν τις συνθήκες βέλτιστης απόδοσης δεδομένου συστήματος, όπως μιας πχ πολυμερικής μεμβράνης που καλείται να διαχωρίσει δύο αέρια. Επιπροσθέτως μαζί με την τελευταία (T_D), είναι κρίσιμες για την μηχανική σταθερότητα και αρά για την δυνατότητα ή μη χρήσης του πολυμερούς σε δεδομένη διεργασία.

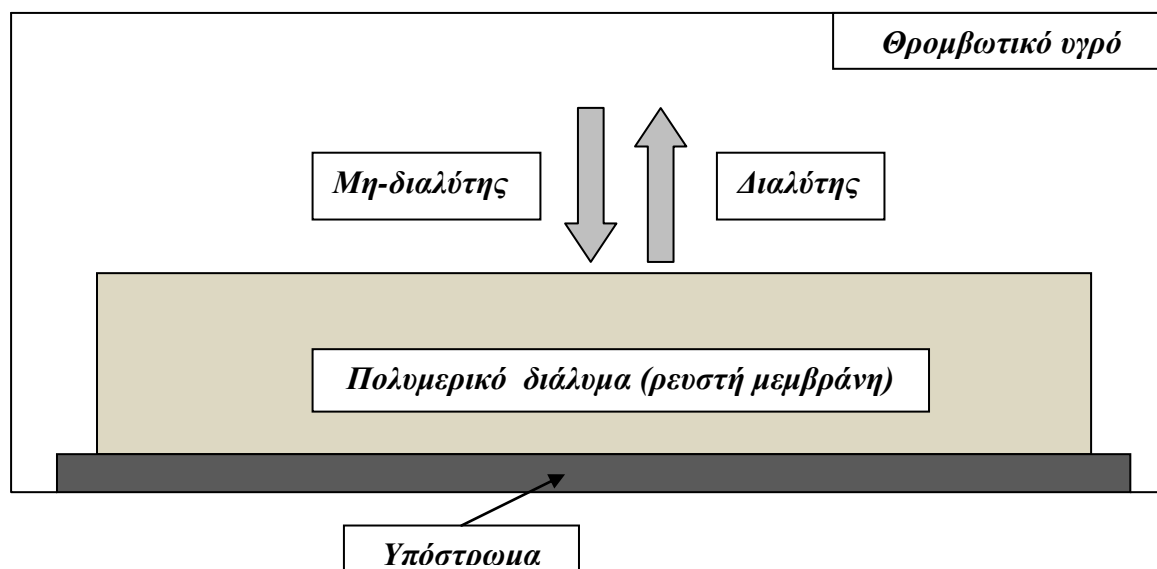
Κεφάλαιο 2: Παρασκευή Μεμβρανών και Ινών

2.1 Εισαγωγή

Το ευρύτατο φάσμα χρήσεων των πολυμερικών ινών και μεμβρανών, έχει καταστήσει τα προϊόντα αυτά, αντικείμενο εκτενούς μελέτης. Ως εκ τούτου, έχει αναπτυχθεί ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων για την παρασκευή τους.

Χαρακτηριστικά μπορούν να αναφερθούν μερικές από τις μεθόδους παραγωγής πολυμερικών ινών και μεμβρανών:

1. Τήγμα (melt casting)
2. Διάλυμα (solution casting)
3. Πήγμα
4. Ψυχρή έκταση (cold-drawing) κλπ



Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση της ανταλλαγής διαλύτη/μη-διαλύτη για την περίπτωση της αναστροφής φάσεων με θρόμβωση

Η μέθοδος που εφαρμόζεται στην παρούσα εργασία χρησιμοποιεί ως πρόδρομο (στη βασική εκδοχή της) ένα πυκνό πολυμερικό διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, με βάση τα διαλύματα των πολυμερών, παρασκευάζονται είτε ασύμμετρες πορώδεις μεμβράνες και ίνες οπότε και βρίσκει εφαρμογή η διαδικασία της *Αναστροφής Φάσεων* (*Phase Inversion process*) αλλά και η *απλή ξήρανση* (*Air Drying*) για την περίπτωση των συμπαγών συμμετρικών μεμβρανών.

Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει ένα πλήθος χαρακτηριστικών που την καθιστούν ως την πλέον ευέλικτη πορεία για την ανάπτυξη μεμβρανών οι οποίες χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερες δομές. Ταυτόχρονα καθιστά τον έλεγχο και την διασκευή των δομών αυτών, προς επιθυμητές κατευθύνσεις σχετικώς εύκολα.

2.2 Παρασκευή μεμβρανών/ινών από διάλυμα

2.2.1 Γενική περιγραφή μεθόδου Αναστροφής Φάσεων (ΑΦ)

Τα βασικά χαρακτηριστικά της ΑΦ μεθόδου έχουν ως εξής:

Από το διάλυμα του μελετώμενου πολυμερούς, μορφοποιείται στην επιθυμητή μορφή αρχικώς το ρευστό τελικό προϊόν, όπως για παράδειγμα η επίπεδη μεμβράνη με τη χρήση κατάλληλης πειραματικής διάταξης (πχ συσκευή «ιατρικής λεπίδας»).

Στη συνέχεια το ρευστό αλλά ιξώδες προϊόν στερεοποιείται με την εισαγωγή του σε λουτρό μη-διαλύτη οπότε παράγεται η διφασική δομή μέσω διαδικασιών μετασχηματισμού/διαχωρισμού φάσεων.

Στο τελικό στάδιο της παρασκευής λαμβάνει χώρα η ξήρανση του, ώστε να ληφθεί το τελικό προϊόν στη στερεή μορφή του.

Πιο συγκεκριμένα για την περίπτωση των ασύμμετρων πορωδών μεμβρανών, η πορεία που ακολουθείται είναι η ακόλουθη:

Το υψηλού, σχετικώς, ιξώδους διάλυμα του πολυμερούς εφαπλώνεται σε υάλινο υπόστρωμα. Στην συνέχεια με τη βοήθεια της συσκευής της ιατρικής λεπίδας η ρευστή πολυμερική μάζα απλώνεται σε ομοιόμορφο πάχος πάνω στο υπόστρωμα και τελικώς

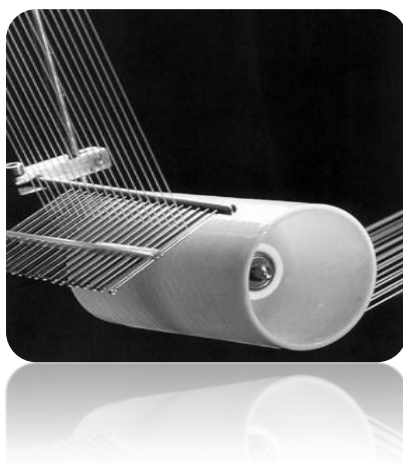
βυθίζεται σε λουτρό μη-διαλύτη. Το τελευταίο στάδιο είναι το στάδιο της ξήρανσης οπότε και απομακρύνεται με φυσικό τρόπο ή και βεβιασμένα ο εναπομείνας μη-διαλύτης κυρίως ή και τυχόν παραμένων διαλύτης.

Η επιλογή του υάλινου υποστρώματος γίνεται με γνώμονα την όσο το δυνατόν ομοιόμορφη επιφάνεια της μεμβράνης αλλά και, τελικά, την ακεραιότητα της, πράγμα που με την σειρά του επιλογή υποστρώματος που είναι αδρανές και σταθερό υλικό, τόσο χημικά όσο και μηχανικά. Έχει αποδειχθεί όμως ότι το υπόστρωμα μπορεί να επηρεάσει και την δομή της τελικής στερεής πλέον μεμβράνης [4],[5].

Για την περίπτωση των πορωδών ινών η διαδικασία είναι όμοια ως προς τα βασικά χαρακτηριστικά με την περίπτωση των επίπεδων μεμβρανών, δεδομένου του γεγονότος ότι οι πορώδεις ίνες (κοίλες ή μη κοίλες) θεωρούνται ως η κινητική εκδοχή των μεμβρανών, αλλά διαφοροποιείται πρακτικά η συσκευή που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη τους.

Το αρχικό πολυμερικό διάλυμα, εκβάλλεται με δεδομένη ταχύτητα από ένα, έμβολο και στόμιο εκβολής, κατάλληλα διαμορφωμένα για την εκάστοτε περίπτωση. Η σχηματιζόμενη «στήλη» ιξώδους ρευστού εισέρχεται στο λουτρό και διατρέχοντας το, θρομβούται και τελικά συλλέγεται, συνήθως επί περιστρεφόμενου τυμπάνου.

Όσον αφορά την είσοδο στο λουτρό θρομβώσεως, είτε μεσολαβεί μια μικρή απόσταση από το στόμιο έως την επιφάνεια του λουτρού [*dry(jet)-wet spinning*], είτε το πολυμερές εκβάλλεται εντός του λουτρού [*wet spinning*]. Ενδιάμεσως του στομίου εκβολής και του τυμπάνου περισυλλογής των ινών, δύναται να παρεμβάλλονται κοχλίες με σκοπό τον περεταίρω έλεγχο της μορφής και της γεωμετρίας των σχηματιζόμενων ινών



Σχήμα 2.2: Κοιλίας έκτασης ινών

Ο ενδεχόμενος διαφορετικός ρυθμός εκβολής και περισυλλογής (συνηθέστερα αυξημένος ρυθμός περισυλλογής), οδηγεί σε έκταση της σχηματιζόμενης ίνας. Προφανώς οι ρυθμοί πρέπει να είναι κατ' ελάχιστο ίσοι, ώστε να εξασφαλιστεί η ομαλή παραγωγή της ίνας.

Για την παρασκευή συμπαγών συμμετρικών μεμβρανών εφαρμόζεται η απλούστερη περίπτωση εξάτμισης του αρχικού διαλύματος, αφού προηγουμένως αυτό έχει μορφοποιηθεί/απλωθεί ομοιόμορφα επί γυάλινου υποστρώματος με τη χρήση της συσκευής ιατρικής λεπίδας.

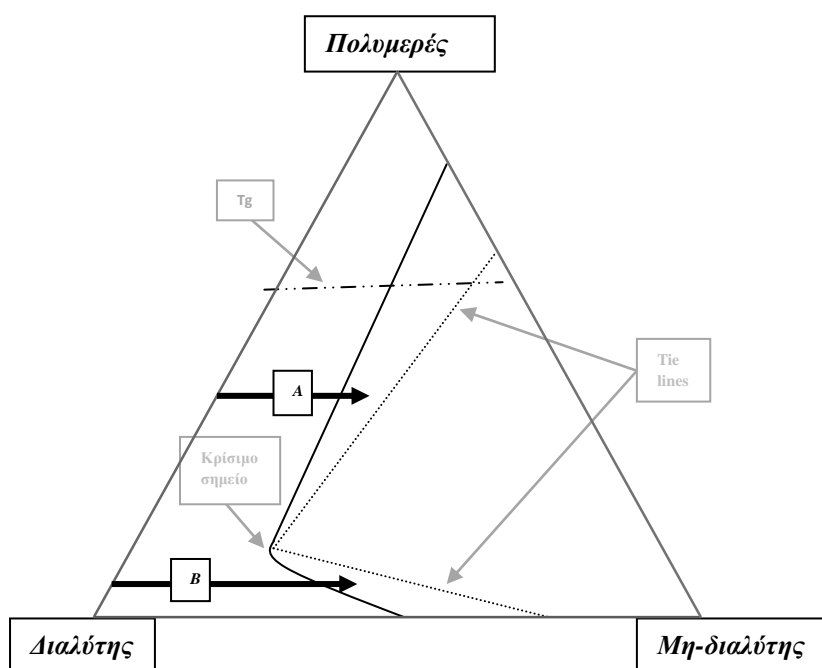
Διαφοροποίηση της διαδικασίας παρασκευής μεμβρανών και ινών:

Η διαδικασία της ινοποίησης διαφοροποιείται, από την παραγωγή μεμβρανών (για την περίπτωση των πορωδών προϊόντων) ως διαδικασία ως προς το ότι στην πρώτη περίπτωση κάθε «σημείο» της ίνας που δημιουργείται ως ρευστό πρόδρομο προϊόν θρομβούται και περισυλλέγεται τελικά στη τελική του μορφή, ενώ στην δεύτερη η μάζα του πολυμερούς περνά από τα διάφορα στάδια της διαδικασίας με διακριτό τρόπο, διαδοχικά και συνολικά σαν προϊόν-ενιαίο αντικείμενο.

2.2.2 Η φυσικοχημεία πίσω από την μέθοδο

Η μέθοδος της παρασκευής μεμβρανών βασίζεται στο φαινόμενο της *αναστροφής φάσεων*.

Το φαινόμενο αυτό αναφέρεται σε σχηματισμό περιοχών πλούσιων σε πολυμερές και σε περιοχές φτωχές σε πολυμερές. Αυτό επιτυγχάνεται λόγω της ασταθούς κατάστασης στην οποία φέρεται το σύστημα με την ανάμιξη και ετεροδιάχυση των μορίων διαλύτη/μη-διαλύτη/πολυμερούς κατά την εμβάπτιση του διαλύματος του πολυμερούς (υπό την μορφή της ρευστής ακόμη μεμβράνης), στο λουτρό του μη-διαλύτη. [6],[7],[8],[9]



Σχήμα 2.3: Τυπικό τριγωνικό διάγραμμα πολυμερούς/διαλύτη/μη-διαλύτη.

Διακρίνονται οι πορείες *A* & *B* (βέλη) υπέρ και υπό της σύστασης με βάση το κρίσιμο σημείο, οπότε και εννοείται η πυρήνωση της φτωχής και πλούσιας σε πολυμερές φάσης

Παρατηρώντας το προηγούμενο τριγωνικό διάγραμμα, για ένα συγκεκριμένο σύστημα με βάση την αψίδα αναμεμιξιμότητας (bimodal), την αψίδα αστάθειας (spinodal) και το

κρίσιμο σημείο, μπορούμε σε γενικές γραμμές να κάνουμε μια πρόβλεψη για την μορφολογία της μεμβράνης που θα προκύψει, αναλόγως βεβαίως με την σύσταση του διαλύματος που χρησιμοποιείται.

Συγκεκριμένα:

- αν η αρχική σύσταση του διαλύματος οδηγεί την πορεία της θρόμβωσης να τέμνει υπεράνω του κρίσιμου σημείου, εννοείται πυρήνωση της φτωχής σε πολυμερές φάσης
- στην αντίθετη περίπτωση εννοείται η πυρήνωση και ανάπτυξη της πλούσιας σε πολυμερές φάσης.

Συνδυάζοντας τα προηγούμενα και αναλόγως της αλληλεπίδρασης του διαλύτη/μη-διαλύτη και την ταχύτητα με την οποία γίνεται η ανάμιξή τους (δηλαδή εάν παρατηρείται καθυστερημένη ή άμεση ανάμιξη) μπορεί να προβλεφθεί, εάν η δομή που σχηματίζεται επιφανειακά είναι πορώδης ή συμπαγής. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να προβλεφθεί η ανάπτυξη μεμβρανών πχ φέρουσες διαχωριστική συμπαγή άνω στοιβάδα κτλ.

Στο σημείο αυτό , λαμβάνοντας υπόψη τις διάφορες παραμέτρους που εμπλέκονται μέσω της φυσικοχημείας που διέπει την αναστροφή φάσεων, μπορούν να τονιστούν ορισμένα βασικά σημεία κλειδιά της μεθόδου τα οποία είναι εκείνα που την καθιστούν τόσο ευέλικτη σε ότι αφορά την τελική δομή του πολυμερούς που επεξεργάζεται.

2.2.3 Επιλογή του συστήματος διαλύτη-πολύμερους

Η τελική δομή που σχηματίζεται κατά την θρόμβωση του διαλύματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον συσχετισμό και τις χημικές αλληλεπιδράσεις του διαλύτη με το πολυμερές. Δηλαδή η σχηματιζόμενη δομή, όπως πχ το πορώδες, το είδος των πόρων που σχηματίζονται, ο σχηματισμός μακροδακτύλων αλλά και άλλα χαρακτηριστικά δομικά στοιχεία, καθορίζονται από το είδος του διαλύτη στον οποίο διαλύονται τα μακρομόρια του υλικού. Αυτή η ιδιαιτερότητα, επιτρέπει την επιλογή της οριστικής δομής που θα σχηματιστεί

με δια απλής αλλαγής του διαλύτη. Άρα ένα και μόνο δεδομένο πολυμερές μπορεί να μορφοποιηθεί σε πληθώρα εναλλακτικών δομών, αναλόγως του διαλύτη που χρησιμοποιείται, δίχως να απαιτείται οποιαδήποτε περαιτέρω παρέμβαση στο σύστημα.

2.2.4 Επιλογή του μη-διαλύτη (θρομβωτικού)

Προηγουμένως ανεφέρθη ότι για τον σχηματισμό του τελικού προϊόντος, η επιλογή του διαλύτη, είναι βαρύνουσα σημασίας. Ομοίως είναι και το είδος του θρομβωτικού λουτρού που χρησιμοποιείται. Υφίσταται δηλαδή η σημαντική αλληλεπίδραση διαλύτη/πολυμερούς και στον αντίποδα η επίσης σημαντική αλληλεπίδραση μη-διαλύτη/πολυμερούς κατά την εισαγωγή του ρευστού, προϊόντος στο θρομβωτικό λουτρό και η εκκίνηση της διαδικασίας της καταβύθισης του [10],[11].

2.2.5 Διασπορά προσθέτων (οργανικά ή ανόργανα) στο αρχικό διάλυμα και στο λουτρό θρόμβωσης

Εκτός από τους προηγούμενους παράγοντες, οι οποίοι καθορίζουν σε πολύ μεγάλο βαθμό την τελική δομή του πολυμερούς, συχνά για την τροποποίηση της γίνεται χρήση, προσθέτων στο αρχικό διάλυμα αλλά και στο λουτρό θρόμβωσης.

Στις περιπτώσεις αυτές βέβαια η επίδραση τους είναι λιγότερο έντονη και θα χαρακτηριζόταν μάλλον σαν τροποποίηση της δομής παρά σαν καθορισμός της. Παράδειγμα προσφέρει η περίπτωση της προσθήκης μη-διαλύτη στο αρχικό διάλυμα (συνηθέστερη περίπτωση) αλλά και η αντίθετη, δηλαδή η προσθήκη διαλύτη στο θρομβωτικό (μάλλον σπανιότερα για πρακτικούς λόγους), όπως το περιορισμένο φάσμα των δυνατών αρχικών μονοφασικών συστάσεων).

Μερικά από τα συνήθη πρόσθετα είναι τα εξής:

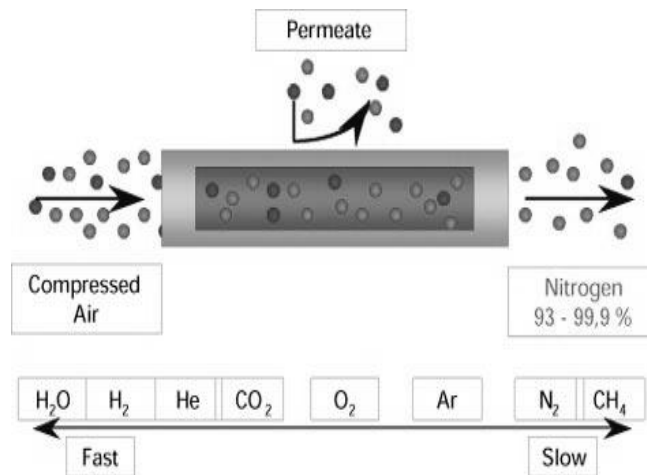
1. Ανόργανα όπως το χλωριούχο λίθιο (LiCl) και τιτανία (TiO₂), [12],[13]. Στην δεύτερο παράδειγμα το πρόσθετο παραμένει διάσπαρτο.

2. Οργανικά όπως πρόσθετα πολυμερή πχ πολυβινυλική-αλκοόλη (PVA) ή πολυαιθυλενο-γλυκόλη (PEG) [14],[15]. Τέτοια πρόσθετα δυνατόν να αποσκοπούν στην αύξηση του ιξώδους του αρχικού διαλύματος, στην αύξηση (κατόπιν εκπλύσεως) του τελικού πορώδους κ.α.

3. Ποσότητα διαλύτη ή μη-διαλύτη (προσθήκη μιας ποσότητας του ενός στο άλλο σε επιλεγμένη αναλογία). Η ιδέα είναι εφαρμόσιμη τόσο στο λουτρό θρομβώσεως όσο και στο αρχικό διάλυμα.

Κεφάλαιο 3: Περαιότητα μεμβρανών/ινών και

Διαχωρισμοί αερίων



Σχήμα 3.1: Διαχωρισμός N₂/O₂ κ.α., με την χρήση πολυμερικής κοίλης μεμβράνης

3.1 Εισαγωγή

Όσον αφορά την χρήση μεμβρανών για τον διαχωρισμό αερίων, η ιδιότητα στην οποία βασίζεται η ίδια η διαδικασία είναι η περαιότητα των εμπλεκόμενων αερίων στην μεμβράνη που χρησιμοποιείται.

Η ιδιότητα της περαιότητας εξαρτάται από ποικιλία παραμέτρων. Πρόκειται για ιδιότητα χαρακτηριστική ενός συγκεκριμένου συστήματος, όπως για παράδειγμα η περαιότητα που παρουσιάζει δεδομένης μορφολογίας μεμβράνη πολυσουλφόνης(Psf), σε δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και αναφερόμενη σε συγκεκριμένο αέριο, πχ μεθάνιο ή προπάνιο κτλ.

Η περατότητα των μεμβρανών εξαρτάται από πολλά από τα μορφολογικά αλλά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του πολυμερούς (δηλαδή του υλικού της μεμβράνης). Ενδεικτικά αναφέρονται ορισμένες από τις ιδιότητες που παρουσιάζουν πρακτικό ενδιαφέρον:

1) φυσικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης, όπως:

- ❖ πάχος
- ❖ ύπαρξη ή όχι συμπαγούς στοιβάδας
- ❖ πορώδες
- ❖ μέγεθος των πόρων (το οποίο δυνατόν να είναι σχεδόν σταθερό ή να ποικίλλει με την απόσταση από την επιφάνεια της μεμβράνης)
- ❖ ακεραιότητα της μεμβράνης

2) οι συνθήκες που λαμβάνει χώρα η διαδικασία, όπως:

- ❖ θερμοκρασία μεμβράνης-αερίου
- ❖ μερική πίεση του αερίου στο χώρο του διαχωρισμού
- ❖ κλάσμα όγκου του αερίου
- ❖ ροή του αερίου

Υπάρχουν εντούτοις και αναφορές για την επίδραση που έχουν διάφορες άλλες παράμετροι όπως πχ οι διαστάσεις του στομίου εκβολής (spinneret) για την περίπτωση των ινών που έστω και έμμεσα επηρεάζουν τις ιδιότητες αυτές [16].

Με βάση λοιπόν τα προηγούμενα είναι κατανοητό ότι η μελετώμενη ιδιότητα είναι αρκετά περίπλοκη διαδικασία η οποία, όπως θα δούμε παρακάτω είναι πρακτικά το αποτέλεσμα της αλληλουχίας επιμέρους φαινομένων που τελικά δικαιολογούν το πλήθος των παραγόντων που την επηρεάζουν. Ως εκ τούτου είναι μάλλον αναμενόμενη η ύπαρξη διαφόρων μοντέλων και μηχανισμών που την περιγράφουν και δικαιολογούν τις ποικίλες ερμηνείες για τα δεδομένα που καταγράφονται.

3.2 Περατότητα αερίου διαμέσου συμπαγούς μεμβράνης

Η «κινούσα δύναμη» στην οποία οφείλεται η διάχυση των μορίων του αερίου διαμέσου της μεμβράνης είναι η διαφορά δυναμικού στα άκρα της μεμβράνης και, πλέον λεπτομερώς, οι τοπικές βαθμίδες χημικού δυναμικού (κατά προσέγγιση ανάλογες των αντιστοιχών βαθμίδων συγκεντρώσεως) [17].

Η διαδικασία της περατότητας ενός αερίου δια μέσου μιας μάζας, στην προκειμένη περίπτωση δια μέσου της πολυμερικής μάζας μιας μεμβράνης, γίνεται ουσιαστικά σε τρία στάδια.

Τα στάδια αυτά είναι:

- 1) Προσρόφηση στην επιφάνεια της μεμβράνης
- 2) Διάχυση διαμέσου της μάζας της μεμβράνης
- 3) Εκρόφηση από την «άλλη» πλευρά της μεμβράνης

Στο 1^ο στάδιο το διαχεόμενο αέριο ερχόμενο σε επαφή με την επιφάνεια της μεμβράνης αλληλεπιδρά φυσικοχημικά με τις δομικές μονάδες που απαρτίζουν τις πολυμερικές αλυσίδες και διαλυτοποιείται εντός της μάζας της μεμβράνης. Για κάθε ένα μόριο αερίου που διαλύεται εντός της μάζας του πολυμερούς, αυτομάτως εκκινεί το 2^ο στάδιο της διαδικασίας.

Στο 2^ο λοιπόν στάδιο τα διαλυμένα μόρια, είτε εκμεταλλεζόμενα τα διάκενα που είναι ενδεχομένως της τάξης του μορίου ή και ελαφρώς μεγαλύτερα και σχηματίζονται ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες είτε προσροφώμενα σε τοιχώματα τυχόν πόρων, κινούνται προς την άλλη πλευρά της μεμβράνης.

Στο 3^ο στάδιο όταν τα μόρια φτάσουν στην «αντίπερα» πλευρά της μεμβράνης, περνούν και πάλι στην αέρια φάση οπότε και ολοκληρώνεται η συνολική διαδικασία της περατότητας.

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι τα μόρια δεν διαχέονται σε απόλυτα κάθετη, στην επιφάνεια της μεμβράνης, διεύθυνση (βεβαίως στατιστικά αυτή η παρατήρηση ισχύει), αλλά η μετακίνηση τους γίνεται με βήματα τυχαίου περιπάτου. Λόγω αυτής της διαδικασίας αρχικά (από χρονικής άποψης), η εντός της πολυμερικής μάζας βαθμίδα συγκέντρωσης εμφανίζει χρονικώς εξαρτώμενη τιμή. Όλα αυτά έχουν σαν συνέπεια το φαινόμενο της περατότητας να εμφανίζει χρονική εξάρτηση. Τελικώς, αποκαθίσταται δυναμική ισορροπία και το σύστημα (μεμβράνη/διαχεόμενα μόρια) πλέον συνεχίζει ως έχει, δίχως μεταβολές, αλλά και χωρίς να ευρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Η τελική αυτή κατάσταση ονομάζεται «μόνιμη κατάσταση» (Steady State).

Κατά την διάρκεια του φαινομένου πριν τη αποκατάσταση της ημίμοιμης κατάστασης, περιγραφή για την ροή διαμέσου της μεμβράνης προσφέρει ο 2^{ος} νόμος του Fick

$$dc/dt = D (dc^2/dx^2).$$

Όταν αποκατασταθεί μόνιμη κατάσταση, η ροή συναρτήσει των συντελεστών διάχυσης και διάλυσης περιγράφεται από την σχέση:

$$J= D S (\Delta p_i)/h$$

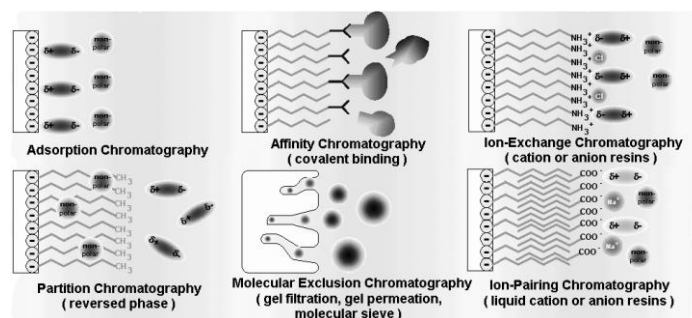
όπου, D & S είναι οι συντελεστές διάλυσης και διάχυσης αντιστοίχως, Δp η διαφορά των μερικών πιέσεων του αερίου εκατέρωθεν της μεμβράνης και h το πάχος του διαχωριστικού φιλμ [18]

Στην περίπτωση των ασύμμετρων πορωδών μεμβρανών ο διαχωρισμός αερίων σε μεγάλο βαθμό, ταυτίζεται με την περίπτωση των συμμετρικών συμπαγών μεμβρανών, αφού η διαδικασία διαχωρισμού λαμβάνει χώρα στην συμπαγή ανώτατη στοιβάδα της όλης δομής, με το υπόστρωμα να παίζει το ρόλο μηχανικής υποστήριξης της διαχωριστικής στοιβάδας (η οποία σε ιδανική περίπτωση εκτείνεται σε πάχος μόλις

μερικών νανομέτρων ή μικρομέτρων (1-2μ), με στόχο την αυξημένη εκλεκτικότητα και περατότητα).

Το υποκείμενο πορώδες τμήμα, προσφέρει αντίσταση στην ροή η οποία, για δεδομένο πάχος και τύπο πόρων, είναι μη-αμελητέα για μικρούς πόρους και μεγάλη ή κυρίαρχη εάν οι πόροι είναι κατά βάση κλειστοί.

Γενικά οι επικρατέστεροι μηχανισμοί που τελικά οδηγούν στον διαχωρισμό αερίων από ασύμμετρες πορώδεις μεμβράνες είναι οι ακόλουθοι [19],[20],[21]:



Σχήμα 3.2: Αλληλεπιδράσεις πολυμερικής μεμβράνης/διαχεόμενης ουσίας

A. Διαχωρισμός που αξιοποιεί την ροή Knudsen(α), ενώ σε συνθήκες ροής Poiseuille (β) δεν είναι εφικτός ο διαχωρισμός ρευστών μειγμάτων. Το είδος της ροής, πχ Knudsen έναντι Poiseuille, εξαρτάται από τη σχέση των παραμέτρων: διάμετρος πόρων-ελεύθερη διαδρομή μορίων-σχετικό μέγεθος μορίων. Η ροή αναλόγως του τύπου είναι:

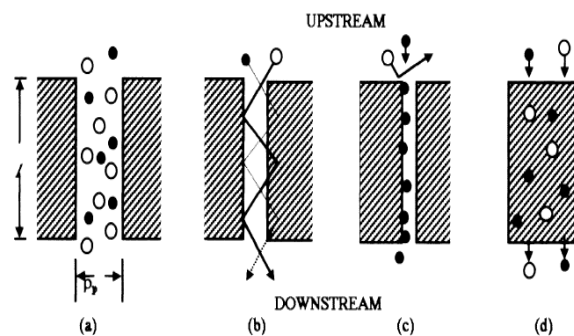
- $G_{mol} = 8 r \Delta P_i / 3 L (2 \pi M_w R T)^{1/2}$ (α)
- $G_{vis} = r (\Delta P_i) / 16 L \eta R T$ (β)

B. Μοριακός ηθμός (για την περίπτωση που οι πόροι έχουν μέγεθος ενδιάμεσο του μεγέθους των προς διαχωρισμό μορίων)

Γ. Όταν πρόκειται για συμπαγές μέσο, ο διαχωρισμός γίνεται με βάση διαφορές των τιμών του γινομένου διαλυτότητα (S) x συντελεστής διάχυσης (D) των αερίων στο υλικό (πολυμερές). Δηλαδή παύουν να επικρατούν φαινόμενα του τύπου «μοριακός ηθμός». Πλέον την περατότητα του αερίου επηρεάζει: (α) η φυσικοχημεία του συστήματος αερίου-πολυμερούς και συγκεκριμένα η μεταξύ τους συνάφεια που καθιστά το συγκεκριμένο μόριο περισσότερο διαλυτό εντός της πολυμερικής μάζας (όσο μεγαλύτερη η διαλυτότητα τόσα περισσότερα μόρια διαχέονται ταυτοχρόνως), (β) το μέγεθος των διαχεομένων μορίων (μικρότερα μόρια διαχέονται ταχύτερα).

Γ. Τριχοειδής συμπίκνωση ενός συστατικού εντός των πόρων που οδηγεί στον αποκλεισμό τα των υπολοίπων συστατικών και τελικώς στον διαχωρισμό του από το μίγμα αυτών.

Δ. Εκλεκτική προσρόφηση ενός αερίου στα τοιχώματα των πόρων του πολυμερούς



Σχήμα 3.3: Απεικόνιση των επιμέρους μηχανισμών διαχωρισμού με μεμβράνες (a,b & c για την περίπτωση πορωδών και η d για συμπαγείς

Όλοι οι προηγούμενοι μηχανισμοί έχουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα σχετικά με το τελικό αποτέλεσμα αναφορικά με την απόδοση της μεμβράνης (εκλεκτικότητα, περατότητα, «ευελιξία» εφαρμογής του συγκεκριμένου μηχανισμό κτλ).

Η περατότητα των συμπαγών πολυμερών για αέριες ουσίες, σχετίζεται με την κινητικότητα των μακροαλυσίδων και την ταυτόχρονη μετακίνηση μορίων του εκάστοτε αερίου από μια θέση σε μια παρακείμενη. Γενικά για καταστεί μια πολυμερική μάζα περάτη σε κάποιο αέριο, είναι αναγκαίο να υπάρχει ή να δημιουργηθεί ελεύθερος όγκος εντός αυτής.

Σύμφωνα με την θεωρία των οπών ή πλεγματού κενού (lattice vacancy) [22], είναι αναγκαίο να καταβληθεί κάποιο έργο-ενέργεια ώστε να δημιουργηθεί αυτός ο διαθέσιμος ελεύθερος όγκος. Αυτό είναι αναμενόμενο, με δεδομένο ότι οι αλυσίδες (όταν το πολυμερές βρίσκεται «εν ηρεμία») δεν ικανοποιούν κατ' ανάγκη την αναγκαία και ικανή συνθήκη ώστε ένα μόριο να μπορέσει να διατρέξει όλη τη μάζα, δηλαδή δεν προσφέρεται ικανοποιητικό συνεχές δίκτυο οπών/κενών. Η προηγούμενη ιδέα υποστηρίζεται και από λοιπές έρευνες [23] που υποδεικνύουν ότι υπάρχει ένα ενεργειακό φράγμα που πρέπει να ξεπεραστεί ώστε να καταστεί δυνατή η διάχυση εκάστοτε μορίου διαμέσου του συμπλέγματος των αλυσίδων.

Με αφορμή λοιπόν από τις προηγούμενες παραδοχές και με τη βοήθεια των θεωρητικών ερευνών, έχουν παραχθεί θεωρητικά μοντέλα που προβλέπουν την δημιουργία τέτοιου είδους δικτύου με τη βοήθεια τόσο Μοριακής Δυναμικής [24] αλλά και με την Θεωρία Μεταβατικής Καταστάσεως.

3.4 Περατότητα κοίλων ινών

Η περατότητα των κοίλων ινών δεν διαφοροποιείται ως προς εκείνη των μεμβρανών σε ότι αφορά την φυσικοχημεία του φαινομένου. Η μόνη ιδιαιτερότητα έγκειται στον τρόπο μέτρησης της περατότητας. Η ιδιαιτερότητα αυτή σχετίζεται με την δυσκολία στο χειρισμό που οι κοίλες ίνες εμφανίζουν ώστε να προσαρμοστούν με ασφάλεια σε ένα σύστημα πολλών ινών μαζί ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε μια τέτοιου είδους διαδικασία.

Στον αντίποδα όμως του δυσχερούς χειρισμού τους, οι κοίλες ίνες εμφανίζουν το μεγάλο πλεονέκτημα της μεγάλης διαχωριστικής επιφάνειας που εμφανίζουν αναλογικά με τον όγκο και το βάρος ενός συστήματος ινών. Η αξιοποίηση κοίλων ινών έχει γίνει αντικείμενο εκτενούς έρευνας για χρήσεις, όπως οι διαχωρισμοί που εμπλέκουν φυσικό αέριο [25], αλλά και γενικά πτητικούς αέριους υδρογονάνθρακες [26].

3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την περατότητα

Με βάση τις προαναφερθείσες παραδοχές και μηχανισμούς για την περατότητα των μεμβρανών, αξίζει να αναφερθούν μερικοί από τους σημαντικότερους παράγοντες που την καθορίζουν. Οι παράγοντες αυτοί είναι σχετικοί με την επιλογή υλικών με βάση τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες, οι οποίες με τη σειρά τους είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με την δομή της αλυσίδας (υποκατάστατες, αλληλουχία μορίων κύριας αλυσίδας κλ)

Μερικοί από τους βασικότερους παράγοντες που εξετάζονται, έχουν κοινό παρονομαστή την επίδραση τους στην συνεκτικότητα μιας μάζας πολυμερούς, εξεταζόμενης σαν πλήθος ξεχωριστών αλυσίδων οι οποίες στοιβαγμένες, αλληλεμπλέκονται και αλληλεπιδρούν, ενώ ταυτοχρόνως αλληλεπιδρούν και με τα μόρια του διαχεομένου αερίου. Ακολούθως αναφέρονται μερικοί από τους προαναφερθέντες παράγοντες:

1. Μια πρώτη παράμετρος είναι η ύπαρξη υποκαταστατών όπως αρωματικοί δακτύλιοι, διάφορες πλευρικές ομάδες κ.α., ιδίως χωρίς κανονικότητα (είτε συμπολυμερικός είτε ατακτικός χαρακτήρας). Οι ομάδες αυτές επηρεάζουν την περατότητα ενός πολυμερικού υλικού διότι παρεμποδίζουν τον σχηματισμό πυκνών διατάξεων αλυσίδων [27].

2. Ένας ακόμη παράγοντας που επιδρά σημαντικά στο πυκνή ή μη πυκνή διάταξη των αλυσίδων αλλά και είναι ενδεικτικός της ευκολίας που το συγκεκριμένο υλικό δύναται να σχηματίσει τοπικά «διαδρόμους» ώστε ένα αέριο να μπορέσει να διαπεράσει την μάζα του είναι η πολικότητα. Η πολικότητα λοιπόν, των χαρακτηριστικών ομάδων που τυχόν φέρει μια αλυσίδα καθορίζει τις μετατοπίσεις μεταξύ των αλυσίδων. Με άλλα λόγια στην περίπτωση

που ένα πολυμερές φέρει εντόνως πολικές ομάδες, οι σχετικές μετατοπίσεις γειτονικών αλυσίδων προβλέπονται μειωμένες και επομένως ο διαθέσιμος ελεύθερος όγκος εντός της μάζας του υλικού ομοίως μικρός και άρα η τελική περατότητα τείνει να είναι χαμηλή και η εκλεκτικότητα υψηλή [28].

3. Από τον παρατιθέμενο πίνακα καθίσταται σαφής η εξάρτηση της περατότητας από την ευκολία που οι αλυσίδες του πολυμερούς σχηματίζουν πυκνή διάταξη και άρα έμμεσα η ικανότητα του υλικού να σχηματίζει υπό συνθήκες ένα (ευρισκόμενο σε δυναμική ισορροπία) συνεχές δίκτυο πόρων ώστε να καταστεί εφικτή η προσπέλαση του από μόρια κάποιου αερίου.

4. Έχει επίσης καταβληθεί προσπάθεια να γίνει και κάποιος συσχετισμός της περατότητας και με και την διηλεκτρική σταθερά του υλικού, σχετιζόμενη έμμεσα με τον ελεύθερο όγκο του. [29]

Μετά βεβαίως από τα προηγούμενα είναι προφανές ότι είναι ιδιαίτερος σημαντική και δημιουργία σταυροδεσμών μεταξύ των αλυσίδων. Δηλαδή η τοπική ακινητοποίηση των αλυσίδων που χαρακτηρίζει τα διασταυρωμένα υλικά, τα καθιστά δύσκολα προσπελάσιμα από τα διάφορα αέρια και ατμούς. Όπως είναι προφανές αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μόρια των διαχεόμενων αερίων δεν δύνανται να προκαλέσουν την μετατόπιση των αλυσίδων και διάνοιξη μεταξύ αυτών διαδρόμου ώστε να συνεχίσουν να προσπέλαση τους ακόμα και αν η διαλυτοποίησή τους ευνοείται από την χημική σύσταση του πολυμερούς. Είναι πάντως σαφές ότι οι συνέπειες της παρουσίας σταυροδεσμών εξαρτώνται ισχυρά από την πυκνότητα και το είδος των σταυροδεσμών. [30] [31]

5. Μερικοί ακόμη σημαντικοί παράγοντες που σχετίζονται με την περατότητα των πολυμερών είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, [32]), το μοριακό βάρος [33] .

Πολυμερή	P($\Delta p=0$) 10^8		D _{av} ($\Delta c=0$) 10^8		S _{av} ($\Delta s=0$) 10^8	
	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄
Μετατροπή πλευρικών ομάδων						
[(CH ₃) ₂ SiO]	45.7	14.5	26.4	24.5	1.72	0.589
(CH ₃ C ₃ H ₇ SiO)	15.2	5.31	10.6	7.59	1.46	0.695
(CH ₃ C ₈ H ₁₇ SiO)	9.17	2.01	8.18	6.54	1.12	0.48
(CF ₃ C ₂ H ₄ CH ₃ SiO)	12.1	0.363	5.26	5.58	2.31	0.361
(C ₆ H ₅ CH ₃ SiO)	2.26		2.03	1.22	1.12	0.296
Μετατροπές κύριας αλυσίδας						
[(CH ₃ Si(CH ₃) ₆ Si(CH ₃) ₂) _n]	13.1	3.95	11.5	8.85	1.14	0.446
[(CH ₃) ₂ SiCH ₂]	5.42	1.30	4.59	3.22	1.18	0.405
[(CH ₃) ₂ Si-p-	0.523	0.104	0.753	0.444	0.695	0.234
[C ₆ H ₄ Si(CH ₃) ₂ O]						

Πίνακας 3.4: (Shah, Hardy V.M. et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **25** (1987) 1263).

Στο σημείο αυτό σημειώνεται ότι η περατότητα είναι το γινόμενο διαλυτότητας και διαχυτότητας. Για το λόγο αυτό, είναι να πιθανό, μια ενδεχόμενη δομική αλλαγή ενός πολυμερούς ώστε να ευνοηθεί πχ η διαχυτότητα του σε ένα δεδομένο αέριο, να διαταράσσει συγχρόνως την διαλυτότητα, με τρόπο που το αποτέλεσμα να είναι συνολικά ίσως και δυσμενέστερο.

Σαν παράδειγμα των προηγούμενων αναφέρονται συμπεράσματα ερευνών σχετικών με σιλοξάνες [34] που δείχνουν ότι η αντικατάσταση ατόμων της αλυσίδας με άλλα περισσότερο άκαμπτα η περατότητα μειώνεται λόγω της πτώσης της διαχυτότητας του υλικού. Αντίθετα σε άλλη περίπτωση η περατότητα τροποποιημένης σιλοξάνης αυξήθηκε λόγω της αύξησης της διαλυτότητας του διαχεόμενου μορίου και όχι της διαχυτότητας.

Τέλος η περατότητα ενός πολυμερούς δεν εξαρτάται μόνον από την χημική δομή των αλυσίδων αλλά και από ιδιαίτερες διατάξεις των μακρομορίων που δημιουργούνται από τον τρόπο παρασκευής της μεμβράνης.

3.6 Χαρακτηριστικά της μεμβράνης (/ διαχωριστικού μέσου) που επιδρούν στην περατότητα

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την περατότητα που παρουσιάζει μια μεμβράνη, σχετίζονται πρακτικά με την «επιλογή» ενός πολύ συγκεκριμένου υλικού για την επίτευξη ενός διαχωρισμού. Άρα, λαμβάνοντας υπόψη τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εκάστοτε πολυμερούς και έχοντας σαν δεδομένο το είδος του αερίου ή του ατμού που θα κλιθεί να διαχωρίσει, θα γίνει τελικώς η επιλογή του καταλληλότερου συνδυασμού (πολυμερές/αέριο).

Είναι όμως δυνατός ο περαιτέρω, μέχρι ένα βαθμό, καθορισμός των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος, είτε πρόκειται για μεμβράνη, είτε για ίνες, συμμετρικές ή ασύμμετρες, μέσω του ελέγχου της μορφολογίας που θα σχηματιστεί. Επομένως η «ονομαστική» τιμή της εκλεκτικότητας ή της περατότητας που αποδίδεται βιβλιογραφικά ή υπολογίζεται με θεωρητικούς υπολογισμούς σε ένα πολυμερές για κάποιο αέριο δεν μπορεί να θεωρηθεί σαν κάτι το δεδομένο που να αποθαρρύνει ή ενθαρρύνει αυστηρά την χρήση του ή όχι.

Για παράδειγμα, ένας διαχωρισμός δύο αερίων δύναται να καταστεί δυνατός, δια αξιοποίησεως της πολύ καλής εκλεκτικότητας που εμφανίζει ένα δεδομένο πολυμερές [35]. Πιο συγκεκριμένα, το πολυϊμίδιο της δεδομένης έρευνας παρουσιάζοντας πολύ αυξημένη εκλεκτικότητα για το H_2 συγκριτικά με το CO δύναται να διαχωρίσει τα δύο μόρια. Η συνολική απόδοση της ίνας/μεμβράνης, δηλαδή η περατότητα της, μπορεί να ενισχυθεί με τον σχηματισμό μιας ασύμμετρης δομής. Με τον τρόπο αυτό η συνεκτική στοιβάδα που σχηματίζεται στην επιφάνεια της μεμβράνης αφενός συνιστά ικανοποιητικό φραγμό για το υδρογόνο, αφετέρου η συνολική ροή του υδρογόνου (δηλαδή του αερίου που το πολυμερικό υλικό επιτρέπει επιλεκτικά να διέρχεται) διαμέσου αυτής είναι αρκετά υψηλό, λόγω της ύπαρξης της πορώδους κύριας μάζας της μεμβράνης.

Με το τελευταίο παράδειγμα καθίσταται σαφές ότι η απόδοση ενός συστήματος πολυμερούς / μείγματος αερίων δεν είναι εκ των προτέρων καθορισμένη από τις ιδιότητες τους, αλλά μπορεί ελέγχει από την σχηματιζόμενη δομή αλλά και τις συνθήκες που λαμβάνει χώρα η διαδικασία.

Προχωρώντας ένα βήμα παραπέρα, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι τελικώς είναι δυνατόν να ελεγχθεί η «ποσοτική» απόδοση ενός συγκεκριμένου συστήματος, δια παρεμβάσεως που επιτρέπει την ανάπτυξη καταλλήλων δομικών χαρακτηριστικών (πχ δίκτυο πόρων στην κύρια μάζα της μεμβράνης).

3.7 Σημαντικότεροι παράμετροι για τον έλεγχο της μορφολογίας είναι οι ακόλουθες: *(για την περίπτωση των μεμβρανών από αναστροφή φάσεων)*

1. Η καθαρότητα του αρχικού διαλύματος και συνεπώς των αρχικών πρώτων υλών (πολυμερές, διαλύτης και μη-διαλύτης).

2. Η πτητικότητα του διαλύτη.

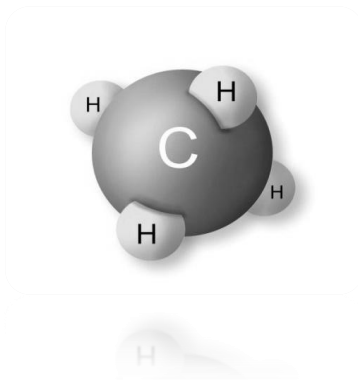
3. Η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος. Ο παράγοντας αυτός είναι αρκετά σημαντικός διότι δύναται να επηρεάσει ποικιλοτρόπως την σχηματιζόμενη μεμβράνη. Η συγκέντρωση του πολυμερούς και με άμεση σχέση και με το μοριακό βάρος καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την ρεολογία του διαλύματος, η οποία με την σειρά της καθορίζει την κινητική της διαδικασίας αλληλοδιάχυσης διαλύτη/μη-διαλύτη, αλλά και τον σχηματισμό ατελειών στην ρευστή μεμβράνη (όπως πχ αέρια εγκλείσματα, επιφανειακές ατέλειες, επιφανειακή τραχύτητα κτλ).

4. Το υπόστρωμα επί του οποίου γίνεται η ανάπτυξη της μεμβράνης παίζει σημαντικό ρόλο στην τελική δομή που σχηματίζεται και κατά συνέπεια και στις τελικές ιδιότητες του προϊόντος σχετικές με την περατότητα αερίων.

5. Τελικά η περατότητα μιας μεμβράνης μπορεί να μεταβληθεί με την εφαρμογή ιδιαίτερων συνθηκών τροποποίησης. Μερικές από τις συνθήκες αυτές είναι :

- 1) η ανόπτηση (μεμβράνης σε τελικό στάδιο) [36]
- 2) η επεξεργασία μεμβράνης με πλάσμα αερίου [37]
- 3) η εμφύτευση ιόντων [38] κα

Κεφάλαιο 4: Φυσικό Αέριο



Σχήμα 4.1: Μόριο μεθανίου

4.1 Εισαγωγή

Το φυσικό αέριο είναι ένα μίγμα διαφόρων υδρογονανθράκων και άλλων αερίων/ατμών. Η σύσταση του φυσικού αερίου ποικίλλει με την περιοχή προέλευσής του, αλλά και με τον τρόπο περισυλλογής του. Στους πίνακες που ακολουθούν παρατίθενται δεδομένα συστάσεως από επίσημους φορείς που εκμεταλλεύονται κοιτάσματα φυσικού αερίου σε διαφορετικές περιοχές.

Οι συστάσεις που αναφέρονται στους ακόλουθους πίνακες δείχνουν πόσο μπορεί να διαφέρει η σύσταση του φυσικού αερίου (αν και λαμβάνοντας υπόψη και άλλες πηγές ([41],[42]) τα στοιχεία του πρώτου πίνακα (πίνακας 4.2) είναι δυνατόν να θεωρηθούν ενδεικτικά ενός τυπικού φυσικού αερίου.

Συστατικό	Συγκέντρωση (%)
Μεθάνιο	92,73
Αιθάνιο	4,07
Προπάνιο	0,77
i-Βουτάνιο	0,08
n-Βουτάνιο	0,06
Διάφοροι HC	0,01
Άζωτο	0,45
Διοξείδιο	1,83

Πίνακας 4.2: Σύσταση φ.α. κατά την GasMalaysia Sdn Bhd [39]

Συστατικό	Συγκέντρωση (%)
Μεθάνιο	70-90
Αιθάνιο	
Προπάνιο	0-20
Βουτάνιο	
CO₂	0-8
Οξυγόνο	0-0,2
Υδρογόνο	0-5
Υδρόθειο	0-5
Ευγενή αέρια (A, He, Ne, Xe)	ίχνη

Πίνακας 4.3: Σύσταση φ.α. κατά την NaturalGas Org. [40]

4.2 Ανάγκη διαχωρισμού συστατικών φυσικού αερίου

Η διαθέσιμη ποικιλία συστάσεων επιμέρους συστατικών στο μίγμα που ονομάζεται «φυσικό αέριο» συνιστά πηγή τεχνικών προβλημάτων με τη χρήση του σαν καύσιμο . Σε εφαρμογές όπως αυτοκίνηση σαν εναλλακτικό καύσιμο, είναι αναγκαία η γνώση της ακριβούς φυσικοχημείας καυσίμου ώστε να ρυθμιστεί επακριβώς ο κύκλος συμπίεσης, ανάφλεξης κτλ ενός κινητήρα εσωτερικής καύσης. Εδώ αξίζει να τονιστεί το γεγονός ότι στο συγκεκριμένο παράδειγμα το φ.α. χρησιμοποιείται για καθαρότερη καύση και εκπομπή καθαρότερων καυσαερίων έναντι των υγρών καυσίμων, που όμως δεν μπορεί να καταστεί δυνατή για τον σκοπό αυτό, εάν δεν είναι δυνατή η ακριβής ρύθμιση του κινητήρα.

Παρατηρώντας μια τυπική σύσταση φ.α. , γίνεται αντιληπτή η ύπαρξη ενώσεων όπως οι ενώσεις του θείου, όπως υδρόθειο, μερκαπτάνες κτλ, η οποίες το καθιστούν δύσχρηστο ή ακόμη και επισφαλές στην χρήση του. Οι ενώσεις αυτές όντας σημαντικά οξειδωτικές (ακόμη και η εργαστηριακή τους χρήση είναι αρκετά ιδιαίτερη και χρήζει ιδιαίτερης προσοχής) και κατά περιπτώσεις και επιβλαβείς για τους οργανισμούς, επιβάλλουν την απομάκρυνση τους πριν από την χρήση του αερίου, τόσο για λόγους ασφαλείας, όσο και για λόγους εύρυθμης λειτουργίας και μακροζωίας των διαφόρων εξαρτημάτων.

Κατόπιν όλων αυτών γίνεται φανερή η ανάγκη της σταθερής συστάσεως του μίγματος, με την απομάκρυνση ορισμένων συστατικών, δεδομένου ότι όταν ορισμένα συστατικά, όπως πχ υδρόθειο, ευρίσκονται παρόντα σε σημαντική συγκέντρωση συνιστούν πηγή προσθέτων προβλημάτων (διάβρωση κ.α.)

4.3 Προσομοίωση φυσικού αερίου

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης είναι πρακτικά αναγκαίο να υιοθετηθεί μια συγκεκριμένη σύσταση φυσικού αερίου. Επιπροσθέτως η διάθεση πραγματικού φυσικού αερίου σε εργαστηριακούς χώρους για πειραματισμό αντιμετωπίζει σημαντικές πρακτικές δυσκολίες (πχ απαγορεύεται η μεταφορά του σε φιάλες αερίων), η δε εργαστηριακή ακριβής ανάπλασή του είναι αφενός ιδιαίτερος δυσχερής και αφετέρου θα οδηγήσει σε αντικείμενο μελέτης του οποίου η συμπεριφορά θα είναι δυσνόητη λόγω περιπλοκότητας συστάσεως,

χωρίς μάλιστα η σχετική περιπλοκότητα να είναι γενικού πρακτικού ενδιαφέροντος αφού, ως προανεφέρθη, η σύσταση του φυσικού αερίου ποικίλλει ευρέως.

Ως εκ τούτου για τις ανάγκες της παρούσας έρευνας, το άθροισμα των υδρογονανθράκων του φυσικού αερίου θα θεωρηθεί συχνά ισοδύναμο με τον κυρίαρχο υδρογονάνθρακα, δηλαδή το μεθάνιο κάτι το οποίο αναλόγως της περιπτώσεως συνιστά μία προσέγγιση η οποία κρίνεται αρκετά έως πολύ ικανοποιητική και έχει υιοθετηθεί και σε άλλες έρευνες σχετικές με αέριους υδρογονάνθρακες([43]).

Ενότητα 5: Τεχνικές Χαρακτηρισμού

5.1 Αέρια Χρωματογραφία (Gas Chromatography)

Η μια από τις δύο βασικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των μελετώμενων πολυμερικών συστημάτων είναι η αέρια χρωματογραφία. Πρόκειται για μια μέθοδο με πλήθος εφαρμογών που επεκτείνονται σε ένα μεγάλο αριθμό πεδίων ενδιαφέροντος της σύγχρονης επιστήμης. Για παράδειγμα μπορούμε να αναφέρουμε την χρήση αέρια χρωματογραφίας για αξιολόγηση προϊόντων στη βιομηχανία παραγωγής τροφίμων, καλλυντικών, αρωμάτων κ.α. [44]. Επίσης η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται στην βιομηχανία πετρελαίου και παραγώγων του, όπως σε περιβαλλοντολογικές έρευνες και αναλύσεις, όπου ενδιαφέρει ο εντοπισμός της ύπαρξης διαφόρων ουσιών και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσής τους. Επίσης ένα μεγάλο και πολύ σημαντικό ερευνητικό, και όχι μόνο, αντικείμενο που χρησιμοποιεί ευρέως την αέρια χρωματογραφία είναι αυτό της βιολογίας και άλλων παραπλήσιων ιατρικών εφαρμογών, όπως παραδείγματος χάρη η αναγνώριση ατμών δηλητηριωδών αερίων σε ασθενείς, η διάγνωση παθήσεων μέσω της διαπιστωμένης παρουσίας παραπροϊόντων, φυσιολογικών ή μη, αντιδράσεων του οργανισμού, που αναγνωρίζονται εύκολα ανάλυση ατμών σωματικών υγρών ασθενών [45].

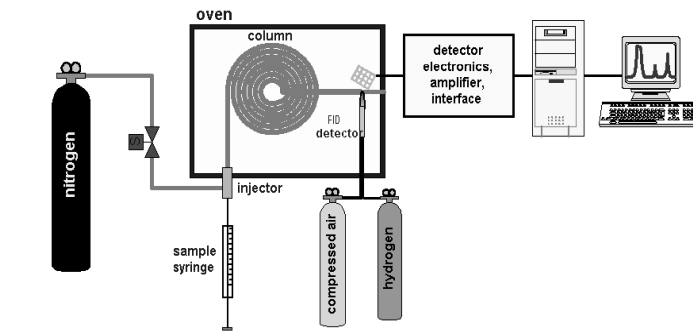
Στην παρούσα περίπτωση η αέρια χρωματογραφία επιτρέπει τον χαρακτηρισμό των πολυμερικών μεμβρανών όσον αφορά την περατότητα και εκλεκτικότητά τους.

5.2 Περιγραφή της μεθόδου

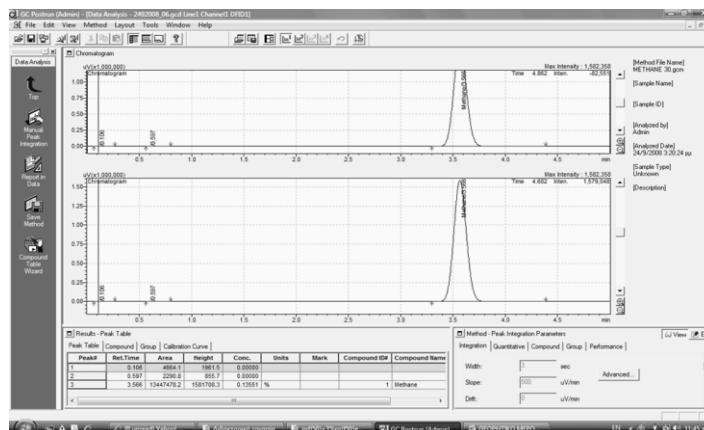
Οι βασικές υπομονάδες-μικροσυσκευές που απαρτίζουν μια πλήρη διάταξη αέριας χρωματογραφίας, είναι :

- 1) η διάταξη δειγματοληψίας (specimen cell, loops & injector)
- 2) η στήλη διαχωρισμού (column)
- 3) οι ανιχνευτές (detectors)

4) το σύστημα καταγραφής (ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής που μέσω του λογισμικού ελέγχου του χρωματογράφου)



Σχήμα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση μιας απλής διάταξης αέριας χρωματογραφίας



Σχήμα 5.2: Χαρακτηριστικό χρωματογράφημα. Η χαρακτηριστική κορυφή εμφανίζεται για δεδομένο αέριο σε δεδομένο χρόνο. Διαπιστώνεται επίσης η ικανότητα ανίχνευσης και τυχόν μικρών ποσοστών ακαθαρσιών ή ίχνη άλλων αερίων στο ρεύμα του αναλυόμενου αερίου από την παρουσία των μικρών κορυφών.

Οι μελετώμενες, ή οι προς ανίχνευση ουσίες, παρασύρονται από ένα ελεγχόμενο και πλήρως ορισμένο ρεύμα αερίου (φέρων αέριο), το οποίο φέρει ένα ενδεικτικό μέρος (δείγμα) του προς την στήλη διαχωρισμού. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα στην συσκευή δειγματοληψίας, η οποία ταυτόχρονα προετοιμάζει το δείγμα και το φέρει στην κατάλληλη

κατάσταση ώστε να μπορεί να εισέλθει με ασφάλεια στην στήλη, όπου θα γίνει ο διαχωρισμός των διαφόρων συστατικών.

Το δείγμα, εισερχόμενο στην στήλη διαχωρισμού, αρχίζει να αλληλεπιδρά με αυτήν, με φυσικοχημικό τρόπο. Συγκεκριμένα, κάθε μια ουσία «συμπεριφέρεται» διαφορετικά εντός της στήλης, οπότε διαφοροποιείται ο χρόνος που απαιτείται ώστε να την διαπεράσει. Αυτός ο απαιτούμενος χρόνος είναι χαρακτηριστικός της ουσίας για την συγκεκριμένη στήλη όντας σχετικός με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και την γεωμετρία της.

Στη συνέχεια το συνεχές ρεύμα φέροντος αερίου που διαπερνά την στήλη εκκλύει τα επιμέρους μόρια των παρόντων ουσιών και τα φέρνει στους ανιχνευτές, όπου και λαμβάνει χώρα η ταυτοποίηση τους και ως προς το είδος(με βάση τον χρόνο που ανιχνεύονται) και ως προς την συγκέντρωσή τους.

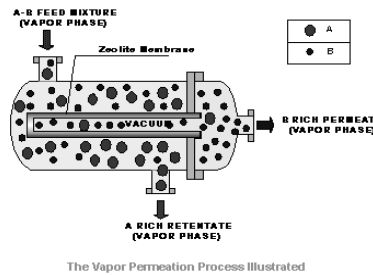
5.3 Σύνοψη ανάλυση των βασικών μικροσυσκευών-τμημάτων μιας διάταξης αέρια χρωματογραφίας

(αέρια, επιμέρους μικροσυσκευές και διατάξεις)

5.3.1 Σύστημα δειγματοληψίας

Αυτό το τμήμα μιας διάταξης αέριας χρωματογραφίας περιλαμβάνει ουσιαστικά ένα κατάλληλο χώρο στον οποίο είναι δυνατή η απομόνωση και ο εγκλεισμός της μελετώμενης μεμβράνης.

Το τμήμα αυτό της διάταξης αποτελείται από ένα σύνολο σωληνώσεων και βαλβίδων ώστε να εισέρχονται και περισυλλέγονται προς και από τον χώρο της μεμβράνης τόσο το φέρον όσο και τα λοιπά εμπλεκόμενα αέρια καθώς και τον χώρο απομόνωσης της μεμβράνης(κελί).



Σχήμα 5.3: Αναπαράσταση κελιού για κυλινδρική μεμβράνη

Η μορφή του δείγματος επομένως που πρόκειται να μελετηθεί υποδεικνύει τον αρχικό σχεδιασμό του συστήματος δειγματοληψίας. Όπως είναι κατανοητό, η ακριβής διαμόρφωση εξαρτάται από το αν μελετώνται επίπεδες μεμβράνες, κυλινδρικές, δέσμη κοίλων ινών κλπ. Στον σχεδιασμό επίσης του τμήματος αυτού πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και οι παράμετροι των εκάστοτε πειραμάτων που θα επιλεγούν, όπως για παράδειγμα θερμοκρασία και πίεση, αλλά και φυσικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών όπως λόγω χάρη οι περιπτώσεις που μελετώνται κεραμικές(ψαθυρές) ή πολυμερικές(ευπαθείς σε θερμοκρασίες) μεμβράνες.

5.3.2 Σύστημα φέροντος αερίου

Πρόκειται ουσιαστικά από ένα σύστημα σωληνώσεων που οδηγεί το φέρον αέριο από την περιοχή της μεμβράνης προς την στήλη και τους ανιχνευτές, ενσωματώνοντας στην διαδρομή διάφορες βαλβίδες,

Βεβαίως όταν λέμε «δείγμα» στην περίπτωση αυτή, υπονοούνται ατμοί της προς ανάλυση ουσίας ή το προς ανίχνευση αέριο. Συγχρόνως, δημιουργεί την κατάλληλη αδρανή και σταθερής σύνθεσης ατμόσφαιρα ώστε να καθίσταται δυνατή η ανίχνευση της οποιασδήποτε μεταβολής αυτής εξαιτίας της παρουσίας διαφόρων ουσιών.

Η επιλογή του φέροντος αερίου γίνεται σε σχέση με τα χαρακτηριστικά της στήλης αλλά και του γενικότερου σχεδιασμού της διάταξης και τους σκοπούς αυτής, εάν στοχεύουμε για παράδειγμα σε βελτιστοποίηση του χρόνου ή της ποιότητας της αναλυτικής ικανότητας της διάταξης. Μάλιστα έχουν παραχθεί και θεωρητικές σχέσεις που υπολογίζουν την ικανότητα της διάταξης, που εμπλέκουν παραμέτρους όπως η ροή εντός της στήλης, σταθερές (χαρακτηριστικές του φέροντος όπως CTE κτλ). Τα συνήθη αέρια που χρησιμοποιούνται

είναι το ήλιο, το άζωτο και ενίοτε το υδρογόνο. Στην πράξη ευρίσκεται ότι το ήλιο βελτιώνει την ποιότητα των αναλύσεων.

5.3.3 Στήλη διαχωρισμού

Οι στήλες διαχωρισμού, χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τις συμπαγείς και τις ανοιχτές στήλες. Σήμερα οι συμπαγείς στήλες έχουν υποσκελίσει σε μεγάλο βαθμό από τις ανοιχτές. Αυτό οφείλεται στην πληθώρα των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν χρηστικά αλλά και πειραματικά συγκρινόμενες με τις συμπαγείς.

Μερικά από τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι ανοιχτές στήλες είναι:

(α) η ευελιξία που εξασφαλίζεται από τα χαρακτηριστικά της στήλης (: μη εύθραυστες), (β) η μεγάλη αδράνεια που εμφανίζουν ακόμα κάτω από έντονα οξειδωτικές συνθήκες όπως παρουσία οξέων σε υψηλές θερμοκρασίες, (γ) το μεγάλο μήκος τους (περίπου 20-30 φορές το μήκος μιας τυπικής συμπαγούς στήλης) το οποίο εξασφαλίζει πολύ καλή διαχωριστική ικανότητα (εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερο αριθμό ενεργών κέντρων 1,5-2 φορές περισσότερα από τις συμπαγείς), και επιτρέπει την αποκάλυψη ακόμη και κορυφών που δεν επιτυγχάνουν να αποκαλύψουν οι συμπαγείς στήλες, (δ) ο ταχύς διαχωρισμός.



Σχήμα 5.4: Χαρακτηριστική διάταξη θερμοστατούμενης στήλης εντός «φούρνου» ενός αέριου χρωματογράφου

5.3.4 Ανιχνευτές

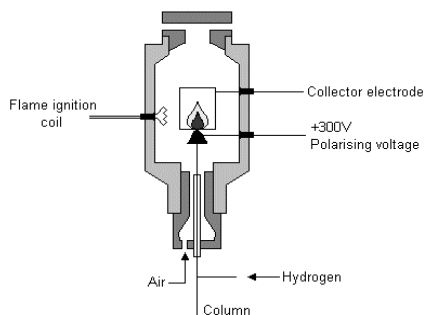
Το τελευταίο και πολύ σημαντικό τμήμα μιας τυπικής γραμμής αέριας χρωματογραφίας, αποτελούν, βεβαίως, οι ανιχνευτές. Οι δύο κατηγορίες που χωρίζονται οι ανιχνευτές είναι οι καταστροφικοί, όπως είναι ο FID, FPD, και οι μη-καταστροφικοί όπως ο TCD. Οι δύο κατηγορίες διαφοροποιούνται βάσει του αν για την ανάλυση απαιτείται / προκαλείται ή όχι καταστροφή του δείγματος. Γίνεται επομένως κατανοητό ότι στην περίπτωση που πρέπει να συνυπάρξουν σε ένα χρωματογράφο και τα δύο είδη ανιχνευτών, συνδεδεμένα σε σειρά (όπως οι αντιστάσεις ενός ηλεκτρικού κυκλώματος), οι καταστροφικού τύπου ανιχνευτές έρχονται στο τέλος. Τέλος, ευνόητο είναι ότι αν υπάρχουν περισσότεροι του ενός καταστροφικού τύπου ανιχνευτές, συνδέονται μεταξύ τους παράλληλα.

Το είδος των ανιχνευτών που θα χρησιμοποιηθούν σε μια συγκεκριμένη διάταξη καθορίζεται από τις ουσίες που πρόκειται να μελετηθούν. Αυτό υπονοεί ότι κάθε ανιχνευτής έχει την ικανότητα να εντοπίζει και να καταγράφει την παρουσία κάποιας συγκεκριμένης ομάδας ουσιών, όπως πχ υδρογονάνθρακες. Ταυτόχρονα όμως και η ακρίβεια-ευαισθησία που επιδεικνύει ο ανιχνευτής στις ουσίες αυτές θα καθορίσει την καταλληλότητα του. Με άλλα λόγια, παρά το γεγονός ότι ένας συγκεκριμένος ανιχνευτής δύναται να εντοπίζει την παρουσία κάποιων συγκεκριμένων ουσιών, η μειωμένη ευαισθησία του σε χαμηλές συγκεντρώσεις τους, τον καθιστά πρακτικά ακατάλληλο για την συγκεκριμένη εφαρμογή. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας που ενώ εντοπίζει υψηλές συγκεντρώσεις HC, η ευαισθησία του τον καθιστά ακατάλληλο για λεπτομερή καταγραφή της συγκέντρωσης τους σε ρεύμα αερίου, συγκριτικά με τον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας που διεγείρεται ακόμα και σε συγκεντρώσεις της τάξης των ppm.

Οι συνηθέστεροι ανιχνευτές είναι οι:

- Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD)
- Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID)
- Φωτομετρικός ανιχνευτής φλόγας (FPD)
- Ανιχνευτής φωτοϊονισμού (PID)
- Ανιχνευτής συλλήψεως ηλεκτρονίων (ECD)

The Flame Ionisation Detector



Σχήμα 5.5: Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας(FID)

5.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy SEM)[46],[47], [48],[49]

Η δεύτερη βασική μέθοδος χαρακτηρισμού των μεμβρανών και ιών που παρήχθησαν στην εργασία αυτή, είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Με βοήθεια αυτής μπορούμε να εξάγουμε τα συμπεράσματα σχετικά με την σχηματιζόμενη δομή και να την συσχετίσουμε με τις ιδιότητες της περατότητας που εμφανίζουν οι διάφορες εκδοχές των μεμβρανών.

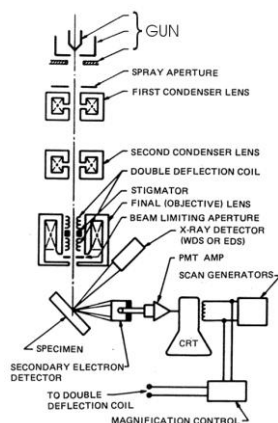


Figure 1.11. Schematic drawing of the electron and x-ray optics of a combined SEM-EPMA.

Σχήμα 5.6: Σχηματική αναπαράσταση συνδυασμένης παρατήρησης με ακτίνες-X και δέσμη ηλεκτρονίων

5.4.1 Δειγματοληψία

Το πρώτο βήμα είναι βεβαίως η λήψη ενός τμήματος υλικού, ενδεικτικού της χαρακτηριστικής του δομής. Στο σημείο αυτό βρίσκεται και η ιδιαιτερότητα των σχετικών με την εργασία υλικών, καθώς πρόκειται για πολυμερικά υλικά, δηλαδή για υλικά οποία κατά την τομή του υπόκεινται εύκολα σε πλαστική παραμόρφωση, η οποία μπορεί να *αποκρύψει* ή να *στρεβλώσει* την πραγματική μικροδομή. Για να αποφευχθεί ο κίνδυνος αυτός, οι μεμβράνες προ της αποκοπής του δείγματος βυθίζονται σε υγρό άζωτο οπότε ακόμη και οι πλέον εύκαμπτες μεμβράνες, καθίστανται ψαθυρές και καθίσταται εφικτή η απόσπαση τμημάτων επιθυμητού μεγέθους άνευ χρήσεως κοπτικού εργαλείου.

5.4.2 Διασφάλιση αγωγιμότητας

Δεδομένου ότι κατά την εφαρμογή μικροσκοπίας SEM σε μονωτικά δείγματα (όπως οι πολυμερικές μεμβράνες) δημιουργείται στατικός ηλεκτρισμός ο οποίος δυσχεραίνει την παρατήρηση είναι απαραίτητη η ανάπτυξη αγωγικών οδών που συνδέουν την επιφάνεια με την βάση του δείγματος. Ως εκ τούτου, μετά την λήψη του δείγματος, από την μεμβράνη ή την ίνα, αυτό σταθεροποιείται επί του δειγματοφορέα με αγωγήμη κόλλα άνθρακα και στην συνέχεια εισάγεται σε συσκευή επιχρύσωσης. Κατά την διαδικασία της επιχρύσωσης, είναι σημαντικός ο προσεκτικός έλεγχος της διαδικασίας ώστε να γίνει όσο τον δυνατόν πιο ομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας του δείγματος με τον αγωγήμο χρυσό.

5.4.3 Μέτρηση-παρατήρηση

Η διαδικασία της παρατήρησης των δειγμάτων γίνεται ουσιαστικά μέσω του διαφορετικού ίχνους που αφήνουν τα ηλεκτρόνια που επιταχύνονται υπό κενό και προσκρούουν πάνω στην αγωγήμη (: λόγω επικάλυψης με χρυσό) μελετώμενη επιφάνεια. Το ίχνος εξαρτάται από το πάχος και άρα την απόσταση από τον ανιχνευτή του μικροσκοπίου. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται η τρισδιάστατη απεικόνιση του σήματος που ανιχνεύεται και τελικώς αποκαλύπτεται η μικροδομή του εκάστοτε δείγματος.

Βιβλιογραφία-πηγές:

- [1] Garbassi F, Engineering Plastics in EPSE 2nd ed.,vol6, pp 84-131, by D.C. Clagett General Electric Co.
- [2] Μπέλτσιος Κ, Επιστήμη και Τεχνολογία Συνθέτων Υλικών, Παν. Ιωαννίνων, 2006-2007
- [3] Αυγερόπουλος Α., Πολυμερικά Υλικά, Παν. Ιωαννίνων
- [4] Χατζηχρηστίδης Ν. , Σημειώσεις Χημείας Πολυμερών
- [5] Kesting Re et al Polymeric gas separation Membranes, New York, 1998, edit. Wiley
- [6] Privalko VP and Lipatov YS, Macromol Chem, **175**(1979) 641
- [7] Frommer M.A., Messalem A.M., Ind Engng Chem Prod Res Dev **16** (1973) 328
- [8] Strathmann H et al., Desalination **16** (1975) 179
- [9] Wijmans JG et al., Polymer **26** (1985) 1539
- [10] Reuver s AJ, Membrane formation PhD Thesis, Twente Uni, The Netherlands. 1987
- [11] Deshmukh S.P. and Li K., J. Memb Scie **1**(1998) 75-85
- [12] Shang M et al, Sep & Purif Techn **45** (2005) 208-212
- [13] Shi L. et al J Membr Sci, **315** (2008)195-204
- [14] Chalaris M and Samios J, J of Molecular Liquids **78** (1998) 201-215
- [15] Xiuli Y. et al, J Membr Sci **146** (1998) 179-184
- [16] Bumsuk J et al J Membr Sci, **243** (2004) 45-57
- [17] P. Na and Chung TS, J Memb. Sci., **310** (2008) 455-465
- [18] Islam MA and Buschatz, Chemical Engineering Science **11** (2002) 2089-2099
- [19] Soney CG, Sabu T, Transport Phenomena through polymeric systems, Prog. Polym. Sci. **26** (2001) 986-1017
- [20]. Rao M.B., Strachan S., J Membrane Sci **85** (1990) 253-262

-
- [21]. Knudsen M., Ann Phys. 1908
- [22]. Baker R.W., Membrane Techn., Kirk Othmer Encyclopedia of chemical technology, vol16 Singapore: Willey 1995, p.178
- [23]. Kumins C.A., Kwei T.K. Diffusion in Polymers, Academic, New York 1968
- [24]. Brandt W.W., J. Phys. Chem. **63** (1959) 1080
- [25]. Greenfield M.L., Theodorou D.T. Polymer Prep(Am. Chem. Soc) **36** (1995) 687
- [26] H. Shabbir, Georgia Int. of Tech., Thesis 2006
- [27] L. Yuijing, Uni of Waterloo, Ontario Canada 2003
- [28] Zimmerman, J. Polyamide encyclopedia of polymer Sc & Techn, New York 1984
- [29] Pilato L, et al, Polym Prep 1975;**16** (2002) 41
- [30] Motsumoto K et al, J Membr Sci **81**(1993)15
- [31] Poh BT et al, Macromolecules **20** (1987) 2574
- [32] Unnikrishman G, Thomas S , Polymer **35** (1994)5504
- [33] Barrer RM, Chio HT, J Polym Sci C **10** (1965)111
- [34] Berens AR, Hopfenberg HB, J. Membr Sci **10** (1982)282
- [35] M. Peer et al, Chem Eng & Processing **48** (2009) 755-761
- [36] B Jung et al, J. Memb. Sci **246** (2005) 67-76
- [37] Thi Dung Tran et al., Thin Solid Films, xx (2006) xxx-xxx
- [38] T.D. Radjadov et al., Nuclear Instrument & Methods in Physics Research B439 (1989) 176-180
- [39] <http://www.gasmalaysia.com/index.asp>
- [40] <http://www.naturalgas.org>
- [41] <http://www.depa.gr/default.asp?pid=79&la=2>
- [42] <http://www.uniongas.com/aboutus/aboutng/composition.asp>

-
- [43] Hao J. et al, J of Membr. Sci. 320(2008) 108-122
- [44] Basic Gas Chromatography, H.M. McNair , J.M. Miller,1998 New York, ed. J Wiley & Sons
- [45] FW Karasek and RE Clement, Basic Chromatography-Mass Spectroscopy, Univ. of Waterloo, Ontario, Canada
- [46] S.L. Flegler et al, Scanning & Transmission electron Microscopy, Oxford Univ. Press 1993
- [47] Α. Αυγερόπουλος, Σημειώσεις «Πολυμερικά Υλικά» , Τμήμα Επιστήμης & Τεχνολογίας Υλικών Παν. Ιωαννίνων, 2002
- [48] http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
- [49] <http://www.chems.msu.edu/curr.stud/mse.sops/sem.intro.htm>

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 6: Συμμετρικές συμπαγείς μεμβράνες

6.1 Εισαγωγή

Στην ενότητα αυτή εξετάζονται συμμετρικές μεμβράνες πολυμερών, χαρακτηριζόμενες από απλή δομή, δίχως κάποιο ιδιαίτερο μορφολογικό χαρακτηριστικό.

Οι συναφείς με περατότητες αερίων ιδιότητες μεμβρανών, καθορίζονται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την δομή που αυτές σχηματίζουν, αναλόγως των συνθηκών που εφαρμόστηκαν κατά την παραγωγή τους. Στην περίπτωση των συμπαγών μεμβρανών, η δομή αυτή είναι η ίδια σε όλες τις περιπτώσεις και για όλα τα συστήματα που μελετώνται. Οι όποιες διαφορές προκύπτουν, οφείλονται, αποκλειστικά στις αλληλεπιδράσεις των μαρκοαλυσίδων του πολυμερούς ανά μεταξύ τους και μεταξύ αυτών και των διαχεόμενων μορίων.

Επομένως, η διερεύνηση αυτού του είδους των μεμβρανών, αποτελεί έμμεσο τρόπο, να μελετηθούν οι ξεχωριστές ιδιότητες που εμφανίζουν τα επιμέρους υλικά. Εφόσον δηλαδή τα αποτελέσματα είναι «απαλλαγμένα» από την επίδραση μια ενδεχόμενης «ξεχωριστής-ιδιαιτέρας» μικροδομής, καθίστανται ένα σημαντικό μέτρο σύγκρισης των ίδιων των υλικών μεταξύ τους.

6.2 Τυπική δομή των συμπαγών μεμβρανών

Η τυπική δομή που σχηματίζεται στις περιπτώσεις αυτές είναι μια πλήρως συμπαγής μάζα πολυμερούς που δεν εμφανίζει κάποια ιδιαίτερη/χαρακτηριστική δομική εικόνα. Πλην όμως και στην περίπτωση αυτή δύναται να σχηματιστούν κάποιες ατέλειες τυχαίου χαρακτήρα που σχετίζονται ενίοτε με την δυσχερή εξάτμιση του διαλύτη και ιδιαίτερος στις περιπτώσεις που η εξάτμιση λαμβάνει χώρα χωρίς εξωτερική παρέμβαση.

Σχόλια-παρατηρήσεις:

➤ Στο σημείο αυτό πρέπει να σχολιαστεί, το γεγονός ότι, οι μεμβράνες αυτού του είδους, εκ πρώτης όψεως παρουσιάζουν πολύ ομοιόμορφη, συνεκτική και μάλλον συμπαγή μορφή. Στην πραγματικότητα όμως, ακόμη και οι συμπαγείς μεμβράνες παρουσιάζουν πορώδες σε μοριακό επίπεδο ή σε κλίμακα που δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως συνεχές/ανοιχτό ή έστω κλειστό δίκτυο πόρων. Ο χαρακτηρισμός που μπορεί να αποδοθεί σε τέτοιου είδους πορώδες είναι «διαμοριακά κενά/οπές». Η ύπαρξη πορώδους αυτού του είδους αποδίδεται στην τοπικής κλίμακας κίνηση των αλυσίδων. Δηλαδή, η κίνηση των αλυσίδων όπως περιγράφεται στο μοντέλο του τυχαίου περιπάτου, σε μοριακή κλίμακα, δύναται να αφήνει ελεύθερο χώρο περί των αλυσίδων [1].

➤ Επίσης στην γενική περίπτωση των μεμβρανών είναι πιθανές κάποιες διάσπαρτες ατέλειες εντός της πολυμερικής μάζας. Οι «ατέλειες» αυτές οφείλονται σε μάζες αρχικά διαλύτη που εγκλωβίζονται εντός της στερεοποιούμενης πολυμερικής μάζας και στη συνέχεια με την εξάτμιση του διαλύτη, όταν η μεμβράνη έχει πλέον στερεοποιηθεί και έχει υποπέσει στην τελική της μορφής σαν συμπαγές τελικό προϊόν, ο διαλύτης «αντικαθίσταται» με μάζα αέρα.

6.3 Χρόνος απόκρισης:

Μια σημαντική παράμετρος που χρήζει διερεύνησης είναι η χρονική απόκριση των μεμβρανών: το «πόσο» δηλαδή ανταποκρίνεται μια μεμβράνη στην επίδραση των μορίων ενός αερίου. Η τελική τιμή της περατότητας που χαρακτηρίζει μια δεδομένη μεμβράνη, είναι παράμετρος κομβικής σημασίας. Επίσης σημαντικό είναι το χρονικό σημείο που ανταποκρίνεται μια μεμβράνη, ζήτημα το οποίο σχετίζεται με τον συνδυασμό του υλικού που μορφοποιείται σε μεμβράνη και των μορφολογικών χαρακτηριστικών της μεμβράνης (πχ, πάχος, τυχόν πορώδες κτλ). Προκειμένου περί συμπαγών συμμετρικών μεμβρανών κυριότερα, το πάχος είναι εκείνο που παίζει πρωτεύοντα ρόλο.

Η διερεύνηση που λαμβάνει χώρα, περιλαμβάνει την χρήση συμμετρικών συμπαγών μεμβρανών σε διάφορα πάχη, οι οποίες υπόκεινται σε μετρήσεις περατότητας με τη χρήση αζώτου (N₂), στις θερμοκρασίες των 35 °C και 55 °C. Η ομάδα αυτή των πειραμάτων περιλαμβάνει την χρήση διαφόρων πολυμερών όπως πολύ-μεθακρυλικός-μεθυλεστέρας, πολυσουλφόνη και πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE, είτε καθαρό είτε με φυλλόμορφη ενίσχυση).

Όσον αφορά την διάρκεια των μετρήσεων, οι 48 ώρες θεωρήθηκαν εύλογο άνω όριο, ενώ σταθεροποίηση της ροής συνήθως επιτυγχάνεται εντός του πρώτου 24ώρου, αφού το πάχος ρυθμίζεται καταλλήλως, δεδομένων απαγορευτικά μεγάλων χρόνων αποκατάστασης ισορροπίας που επιβάλουν μεγάλα πάχη μεμβρανών όπως αναμένεται από την θεωρία της διαχύσεως.

6.3.1 Σύνθετες μεμβράνες πολυαιθυλενίου-πηλού

Αποσκοπώντας στην μεταβολή των ιδιοτήτων φραγμού που παρουσιάζει μια μεμβράνη και στην τροποποίηση αυτής ώστε να παρουσιάζεται λιγότερο ή και περισσότερο περατή, μια εκ των συνηθέστερων μεθόδων είναι η ενσωμάτωση κάποιου προσθέτου στην πολυμερική μάζα. Τα πρόσθετα αυτά μπορεί να είναι είτε ανόργανα όπως κεραμικά (ZrO₂) ή και πολυμερή όπως PVA ή PVP.

Στην ενότητα αυτή μελετάται η συμπεριφορά μεμβρανών πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE) -πηλού και συγκεκριμένα των συστημάτων LDPE με τους 'πηλούς' ('αργίλλους') OMt & OLp. Η σύγκριση σχετίζεται με την απόδοση των μεμβρανών εκ των προαναφερθέντων συστημάτων, οι οποίες παρασκευάζονται με τρεις διαφορετικές μεθόδους: *σύνθεση με διαλυτοποίηση και σύνθεση με ανάμιξη κατόπιν τήξης* αλλά και με συνδυασμό αυτών.

LDPE-OMt:

Η διαδικασία σύνθεσης με την τεχνική της διαλυτοποίησης περιλάμβανε την διάλυση του LDPE (1% κ.ο.) σε τετραχλωράνθρακα στους 85°C, υπό ισχυρή ανάδευση, αραιού (1%

κ.ο.) αιωρήματος του OMT στον ίδιο διαλύτη, το οποίο είχε αναδευτεί υπό ελαφριά θέρμανση για δύο ώρες. Κατά την διαδικασία αυτή έγινε χρήση διάταξης αναρροής ατμών, ώστε να μην διαταράσσεται η αναλογία των συστατικών με την εξάτμιση του διαλύτη, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών. Ακολούθησε ισχυρή ανάδευση υπό θέρμανση στους 85°C επί μία ημέρα 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 μικροαναδευτήρα (IKA- WERKE model DI25) με ταχύτητα ανάδευσης 8000 rpm. 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 υμενίου.

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.

LDPE- Lpt

Η σύνθεση των νανοσύνθετων LDPE-OLp πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές της διαλυτοποίησης με χρήση τετραχλωράνθρακα (CCl₄) 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 νανοϋλικών, 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.

Υλικό	Τεχνική τήξης Περατότητα (barrer)	Τεχνική διαλυτοποίησης σε CCl ₄ Περατότητα(barrer)
LDPE -2% OMt	0,80	0,92
	0,32	0,61
LDPE -2% OLp	0,16	0,60
	0,21	0,85
LDPE-10% OLp	0,63	0,72
LDPE	1,65	1,65

Πίνακας 6.1: Περατότητα αζώτου για σύνθετες πολυμερικές μεμβράνες πολυαιθυλενίου-πηλού, με διάφορες τεχνικές παρασκευής.

Σχόλια- παρατηρήσεις

➤ Η συνολική επισκόπηση των αποτελεσμάτων δείχνει ότι η παρασκευή σύνθετων μεμβρανών με βάση τις προαναφερθείσες τεχνικές είναι εφικτή. Η μείωση της τιμής της περατότητας που προκύπτει, είναι της τάξεως του 50% κατ' ελάχιστο και μπορεί να φτάσει και το 1000%. Η μείωση αυτή κρίνεται ιδιαίτερος σημαντική, αφού επιτυγχάνεται πολύ σημαντική πτώση της τιμής των περατοτήτων που καταγράφονται.

➤ Συγκρίνοντας τις δύο τεχνικές μεταξύ τους, γίνεται φανερό ότι με την μέθοδο της ανάμιξης κατόπιν τήξης, τα παραγόμενα υμένα είναι λιγότερο περατά συγκριτικά με τα αντίστοιχα που παράγονται με την τεχνική της διαλυτοποίησης.

➤ Πλέον αξιοσημείωτα είναι τα ευρήματα για την περίπτωση του λαπονίτη και την τεχνική της τήξης. Η περατότητα υποδεκαπλασιάζεται στην περίπτωση ενσωματώσεως 2 % λαπονίτη αλλά για υψηλότερες συγκεντρώσεις λαπονίτη λαμβάνονται υποδεέστερα αποτελέσματα. Αυτό πρέπει να αποδοθεί σε αλλαγές του τρόπου διατάξεως των φυλλιδίων, αφού εάν ο τρόπος παρέμεινε αυτός η περατότητα θα έπρεπε να μεταβάλλεται με τρόπο αντίθετο του παρατηρουμένου. Είναι πιθανό ότι η αύξηση της συγκεντρώσεως των πλακιδίων μειώνει την δυνατότητα πλήρους διασποράς τους και τα ωθεί να συμπεριφερθούν ως σχεδόν-ισοδύναμα διασποράς κόκκων.

**Η παρασκευή των μεμβρανών έγινε σε συνεργασία με τον Ανδρέα Γιαννακά ο οποίος εκπόνησε διδακτορική διατριβή με τίτλο: «Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων, καινοτόμων νανοσυνθέτων υλικών PS, PE-αργίλων», στο τμήμα « ...» υπό την επίβλεψη του αναπληρωτή καθηγητή Αθ. Λάνταβου*

6.3.2 Περατότητες συνθέτων μεμβρανών πολυαιθυλενίου-πηλού

Στην περίπτωση μεμβρανών από μήτρα LDPE, πάχη της περιοχής των 100-500μ και θερμοκρασίες 35 ή 55 °C, δεν κατέστη εφικτό να ανιχνευθεί σημαντική ροή αζώτου για χρόνους έως και 96 hr. Ελάττωση του πάχους στα 25 μ επέτρεψε τον προσδιορισμό περατοτήτων για πειράματα εύλογης διάρκειας. Τα τελικά ευρήματα εμφανίζονται στον ακόλουθο πίνακα.

α/α	Υλικό	Πάχος (μ)	Χρόνος (h)	Περατότητα (barrer)
Θερμοκρασία 35 °C				
1	LDPE	25	24	0,08
2	LDPE+10%OLp	25	24	0,063
3	LDPE+10%OMe	25	24	0,021

Πίνακας 6.2 Μετρήσεις περατοτήτων απλών και συνθέτων συμπαγών μεμβρανών 35 °C

Σχόλια-παρατηρήσεις:

Παρατηρείται ότι η προσθήκη σημαντικής ποσότητας αποφυλλοποιημένης αργίλλου οδηγεί σε μικρή (περίπτωση λαπονίτη) έως σημαντική (περίπτωση μοντμοριλλονίτη) ελάττωση της περατότητας. Η διαφορά των αποτελεσμάτων δυνατόν να οφείλεται είτε σε διαφορά μεγέθους φύλλων είτε σε διαφορετική διάταξη των φύλλων στην πολαιθυλενική μήτρα.

6.4 Σύγκριση χρόνου απόκρισης μεμβρανών σε σχέση με το MB

Όπως είναι ευκόλως αντιληπτό, ο χρόνος που ανταποκρίνεται μια μεμβράνη και καθίσταται περατή, εξαρτάται και από το MB του πολυμερούς που την σχηματίζει. Για τον σκοπό αυτό λοιπόν διερευνάται το αυτό πολυμερές σε ότι αφορά την χρονική στιγμή από την εκκίνηση της εισαγωγής του σε περιβάλλον συγκεκριμένου συνδυασμού αερίων, που θα εμφανίσει την περατότητα σε σχέση με το μοριακό του βάρος του πολυμερούς που την απαρτίζει.

Χρόνος(h)	PMMA(120k)	PMMA(996k)
Περατότητα μεθανίου, 35C		
24	0,00061	0
48	0,00056	0
72	0,00055	0
96	0,00055	0,0054

Πίνακας 6.3: πίνακας περατοτήτων πολύ-μεθακρυλικού-μεθυλεστέρα μικρού και μέσου MB για πάχος μεμβράνης 0,25-0,3mm.

Σχόλια-παρατηρήσεις:

➤ Όπως είναι εμφανές, το μικρό MB εμφανίζει πολύ πιο σύντομη απόκριση. Η απλούστερη εξήγηση είναι το μεγαλύτερο ποσοστό ελεύθερου όγκου λόγω μεγαλύτερης πυκνότητας άκρων αλυσίδων. Δεδομένου όμως ότι τελικώς οι τιμές συγκλίνουν φαίνεται ότι η διαφορά στην πυκνότητα άκρων έχει συνέπειες μόνον κατά την μεταβατική κατάσταση (και όχι κατά την μόνιμη κατάσταση).

6.5 Χρόνος αποκατάστασης ισορροπίας

Η περατότητα, είναι μια από τις ιδιότητες που εμφανίζουν τα πολυμερή η οποία εμφανίζει, έντονα κινητική συνιστώσα. Δηλαδή είναι μεταβαλλόμενη με το χρόνο, μέχρι την τελική σταθεροποίηση της. Για την μελέτη της παραμέτρου αυτής, κρίνεται σκόπιμη η μελέτη μιας συμπαγούς μεμβράνης, ώστε τα αποτελέσματα να είναι απαλλαγμένα από άλλους παράγοντες (όπως είναι τα ιδιαίτερα δομικά χαρακτηριστικά που εμφανίζουν οι πορώδεις εκδοχές των μεμβρανών), πέραν των ιδιοτήτων του πολυμερούς.

Η μεμβράνη που επιλέγεται, είναι μια συμμετρική συμπαγής μεμβράνη πολυμεθακρυλικου-μεθυλεστέρα, μέσου μοριακού βάρους (350k) και υπόκειται σε μετρήσεις περατότητας για διάφορα χρονικά διαστήματα, μέχρι να ληφθεί μια σταθερή τιμή περατότητας (ή τουλάχιστον να θεωρηθεί σταθερή η τιμή της περατότητας που υπολογίζεται με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων, παρουσιάζοντας χαμηλή αυξομείωση)

α/α	Χρόνος (ώρες)	% CH₄	% He	Περατότητα (barrer)
1	12	92,12	0,00041	0,000614155
2	24	91,89	0,00038	0,000563048
3	48	92,24	0,00037	0,000551954
4	72	91,84	0,00037	0,000554358

Πίνακας 6.4: Μετρήσεις περατότητας PMMA(350k)

Σχόλια-Παρατηρήσεις:

➤ Γίνεται ξεκάθαρη στην προηγούμενη περίπτωση, η «σχέση» που διέπει την ιδιότητα της περατότητας και τον χρόνο. Η συγκεκριμένη ιδιότητα είναι χρονικά μεταβαλλόμενη για ένα σημαντικό χρονικό διάστημα, όπως και αναμένεται τόσο από μικροσκοπικές όσο και από μακροσκοπικές θεωρήσεις του φαινομένου της περατότητας. Στην συγκεκριμένη περίπτωση του PMMA μέσου μοριακού βάρους, η περατότητα σταθεροποιείται μετά το δεύτερο 24ωρο κατά το οποίο το δείγμα ευρίσκεται στο περιβάλλον του μεθανίου και υφίσταται την επίδραση αυτού.

6.6 Σύγκριση περατοτήτων σε συνάρτηση με το μοριακό βάρος του πολυμερούς

Το πλέον χαρακτηριστικό μέγεθος των πολυμερών είναι το μοριακό τους βάρος. Το μοριακό βάρος είναι μια από τις «ιδιότητες» των πολυμερών που δύναται να μεταβάλλουν εντόνως, πολλές από τις ιδιότητες των πολυμερών, ακόμη και για επακριβώς όμοια υλικά. Παράδειγμα συνιστά η εντονότατη διαφορά που παρουσιάζει το ιξώδες, που εμφανίζουν τα τρία τυπικά μοριακά βάρη του PMMA κατά την παρασκευή διαλυμάτων ακριβώς όμοιας συγκέντρωσης στον ίδιο διαλύτη, όπως είναι η ακετόνη ή το χλωροφόρμιο. Για την διερεύνηση του αποτελέσματος του MB γίνεται χρήση συμπαγών συμμετρικών μεμβρανών δύο άμορφων πολυμερών (Psf & PMMA) με την χρήση μεθανίου σαν διαχεόμενο αέριο.

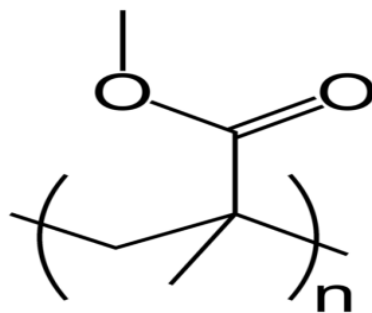
Υλικό	MB	Συγκέντρωση ρεύματος CH₄ (%)	Συγκέντρωση CH₄ στο φέρον (%)	Περατότητα (barrer)
Psf	26k	90,13	0,0032	0,0071
»	50k	90,29	0,0025	0,0056
PMMA	120k	91,12	0,00014	0,0055
»	350k	90,29	0,017	0,014
»	996k	93,9	0,002	0,0054

Πίνακας 6.5: Συγκριτικές τιμές περατοτήτων αναφορικά με το MB του πολυμερούς

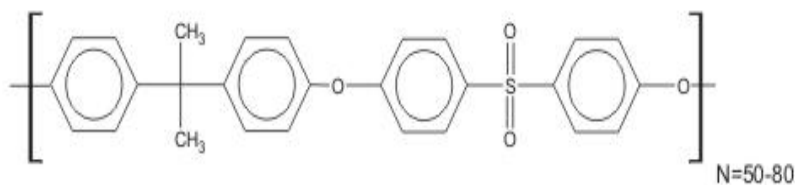
Σχόλια-παρατηρήσεις:

➤ Γίνεται σαφές από την σύγκριση των δύο πολυμερών ότι σε γενικές γραμμές παρουσιάζουν τη ίδια απόδοση στην περατότητα σε μεθάνιο. Παρά το γεγονός ότι οι δομικές μονάδες των δύο πολυμερών διαφέρουν πολύ μεταξύ τους

Ακολούθως παρατίθενται τα μονομερή των προαναφερθέντων πολυμερικών υλικών.



Σχήμα 6.6: Δομική μονάδα πολύ-μεθακρυλικού-μεθυλεστέρα



Σχήμα 6.7: Δομική μονάδα πολυσουλφόνης

➤ Η 2^η παρατήρηση που γίνεται αφορά την σχέση της τιμής της περατότητας σε σχέση με το MB των πολυμερών. Στην περίπτωση του Psf παρατηρείται, για τα δύο διαθέσιμα MB, κάποια μέτρια διαφοροποίηση. Στην περίπτωση του PMMA η μέγιστη διαφοροποίηση είναι σημαντική (τιμές με λόγο 1/2/1), ενώ παρατηρείται και το παράδοξο οι τιμές να είναι πρακτικώς ίσες για μικρό και μεγάλο μοριακό βάρος, ενώ η τιμή διπλασιάζεται για ενδιάμεσο μοριακό βάρος, δηλαδή η συνάρτηση δεν είναι μονότονη. Το τελευταίο παράδοξο είναι δυνατόν να οφείλεται κυρίως σε διαφορές τακτικότητας των προϊόντων

διαφορετικού μοριακού βάρους. Εναλλακτικά (ή και εκ παραλλήλου), παράμετροι σχετικές με την παραγωγή του υμενίου να επηρεάζουν την μικροδομή του υλικού με τρόπο τέτοιο ώστε συνολικά να παρατηρείται μέγιστο περατότητας για ενδιάμεσο μοριακό βάρος. Σημειώνεται ότι τα υμένια από δείγματα διαφορετικού μοριακού βάρους δεν είναι δυνατόν να παρασκευαστούν με απολύτως ταυτόσημο τρόπο: εάν, πχ, το αρχικό διάλυμα πρέπει να έχει το αυτό ιξώδες η συγκέντρωση του πολυμερούς πρέπει να είναι διαφορετική, μικρότερη για μεγαλύτερο MB (ενώ εάν η συγκέντρωση είναι η ίδια το ιξώδες του αρχικού διαλύματος θα είναι διαφορετικό).

6.7 Σύγκριση περατοτήτων σε συνάρτηση με το μοριακό τους βάρος και σε συνάρτηση με την θερμοκρασία

Μια επίσης πολύ σημαντική παράμετρος, σχετικά με την απόδοση ενός υλικού, σε αναφορικά με την περατότητα, είναι, όπως έχει αναφερθεί στο θεωρητικό μέρος, η θερμοκρασία, δεδομένης της επίδρασης της τόσο στην κινητικότητα των μακροαλυσίδων τους πολυμερούς όσο και στην κινητικότητα των μορίων των εκάστοτε αερίων. Ακολουθεί διερεύνηση της περατότητας για διάφορες θερμοκρασίες για το PMMA.

Μοριακό Βάρος πολυμερούς (k)	Θερμοκρασία (°C)	%CH₄ *(%)	%He *(%)
120	35	92.12	0.00041
»	50	91.87	0.00094
»	70	92.12	0.00012
350	35	91.14	0.017
»	50	90.29	0.07
»	70	90.14	0.017
996	35		
»	50	91.55	0.025
»	70	91.88	0.066

Πίνακας 6.8: Περατότητες PMMA διαφόρων MB σε εύρος θερμοκρασίας

Μοριακό Βάρος πολυμερούς (k)	Θερμοκρασία (°C)	Περατότητα (barrer)
120	35	0.0006
»	50	0.01
»	70	0.0006
350	35	0.045
»	50	0.049
»	70	0.014
996	35	0.046
»	50	0.048
»	70	0.021

Πίνακας 6.9: Περατότητες PMMA διαφόρων μοριακών βαρών

Σχόλια-παρατηρήσεις:

Για τις τρεις εξετασθείσες θερμοκρασίες και τα τρία διαθέσιμα μοριακά βάρη παρατηρείται μέγιστο περατότητας για την ενδιάμεση θερμοκρασία. Το φαινόμενο είναι πλέον έντονο για το μικρό MB. Δεδομένου ότι η περατότητα εξαρτάται από το γινόμενο

$$\text{Περατότητα} = \text{διαχυτότητα} * \text{διαλυτότητα}$$

και, για τις υπόψιν θερμοκρασίες και αέριο (CH₄), οι εμπλεκόμενες δύο ποσότητες δυνατόν να μεταβάλλονται με διαφορετικό τρόπο (↑έναντι ↓) με την θερμοκρασία με αποτέλεσμα το γινόμενο αυτών να μεγιστοποιείται για την μέση τιμή θερμοκρασίας.

6.8 Διαχωρισμοί Αερίων:

6.8.1 Μεθάνιο-άζωτο (CH₄-N₂)

Στην παρούσα ενότητα θα διερευνηθεί η περατότητα μίγματος μεθανίου ή αζώτου και η εκλεκτικότητα των διαφόρων μεμβρανών αναφορικά με τα αέρια αυτά, δηλαδή όταν δύο αέρια ανταγωνίζονται για την διέλευση μέσω της μάζας της συμπαγούς πολυμερικής μεμβράνης.

Παρασκευή μεμβρανών

Στην πειραματική αυτή διαδικασία εμπλέκονται συμπαγείς εκδόσεις των μεμβρανών, παρασκευαζόμενες δια της μεθόδου της απλής εξάτμισης διαλύτη.

Συγκεκριμένα διάλυμα συγκέντρωσης 20% κ.β. απλώνεται σε γυάλινο υπόστρωμα και με τη βοήθεια της συσκευής «ιατρικής λεπίδας», το ρευστό στρώμα διαλύματος φέρεται στο επιθυμητό ύψος-πάχος στην περίπτωση των μεμβρανών.

Στη συνέχεια η μεμβράνη αφήνεται στο περιβάλλον προς εξάτμιση του διαλύτη έως την πλήρη στερεοποίηση τους, οπότε και κατόπιν τούτου είναι έτοιμες να υποβληθούν στην μέτρηση περατότητας/ διαχωρισμού.

Μετρήσεις περατότητας:

Για την μέτρηση περατότητας χρησιμοποιείται μίγμα αζώτου-μεθανίου. Το μίγμα δημιουργείται με την ρύθμιση κατάλληλων ροών. Συγκεκριμένα οι ροές ρυθμίζονται σε 19ml/min & 17ml/min περίπου, για τα N₂ & CH₄ αντιστοίχως, με την μεταξύ τους αναλογία να μεταφράζεται σε 52% & 48%. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται για T μεμβράνης = 35°C.

- Οι χρόνοι που αφήνονται οι μεμβράνες για να ανταποκριθούν είναι της τάξης 48ωρών. Το χρονικό αυτό διάστημα κρίνεται ασφαλές για την εξαγωγή συμπερασμάτων, με δεδομένο την διασφαλιζόμενη σταθερή τιμή των ενδείξεων του μεθανίου πέραν τους διαστήματος αυτού.
- Το πάχος των μεμβρανών, το οποίο προκαθορίζεται κατά την παρασκευή των δειγμάτων, είναι αρκούντως μικρό ώστε να εξασφαλίσει σαφή εικόνα του φαινομένου.
- Το ποσοστό του αζώτου που ανιχνεύεται στην έτερη πλευρά της μεμβράνης, είναι τόσο χαμηλό που συχνά το αέριο δεν εντοπίζεται από τους ανιχνευτές.

Οι περατότητες που παρατηρούνται, αναγράφονται ακολούθως:

Κωδικός δείγματος	Υλικό	CH ₄ (%)	N ₂ (%)	CH ₄ →He (%)	N ₂ →He (%)	Περατότητα (barrer)	
						CH ₄	N ₂
MN-pm_1	PMMA 120k	44.9	48.6	0.003	-	3,09479E-05	-
MN-pm_2	PMMA 350k	45.42	49.25	0.00098	-	9,82732E-06	-
MN-pm_3	PMMA 996K	45.26	49.04	0.0011	-	2,40896E-05	-
MN-pf_4	Psf 26k	44,8	44,95	0,0043	4,2	3,80535E-05	-
MN-pf_5	Psf 50k	44,8	50,02	0,0043	-	5,6894E-05	-
MN-pn_6	PAN	44.9	48.6	0.00003	-	4,06985E-05	-
MN-ca_7	Ca	45.15	49.03	0.004	-	1,7065E-07	-

Πίνακας 6.10: Συγκεντρώσεις μεθανίου και αζώτου για αρχική αναλογία 52-48, προκειμένου συμπαγών μεμβρανών πολυμερών σε θερμοκρασία 35°C

Σχόλια-παρατηρήσεις:

➤ Οι μεμβράνες που διερευνώνται στην περίπτωση αυτή είναι ιδιαίτερα εκλεκτικές ως προς το μεθάνιο, όταν πρόκειται για τον συγκεκριμένο συνδυασμό αερίων ($\text{CH}_4\text{-N}_2$). Δεδομένου ότι υψηλότερο ΣΖ από τα δύο αέρια έχει το άζωτο [1], ενώ οι κινητικές διάμετροι των δύο αερίων δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερη διαφορά. Επιπροσθέτως, η παρατηρούμενη διαφορά περατότητας πρέπει να αποδοθεί κυρίως σε διαφορές διαλυτότητας, με το μεθάνιο να παρουσιάζει μεγαλύτερη διαλυτότητα στα οργανικά πολυμερή ως οργανική ουσία.

6.8.2 Διαχωρισμός μεθανίου-υδροθείου ($\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$)

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα το φυσικό αέριο μεταξύ των άλλων, περιέχει σε κάποια μικρά ποσοστά αέριο υδροθείο (σε όλα τα γνωστά κοιτάσματα είναι υπαρκτό αλλά σε διαφορετικά ποσοστά). Το συγκεκριμένο αέριο, είναι μια ουσία σημαντικά τοξική αλλά και οξειδωτική. Πχ, μπορεί να οξειδώσει σωληνώσεις χαλκού μέσα σε λίγες ώρες, έστω και εντελώς επιφανειακά. Το ζητούμενο όμως είναι ότι η μακροχρόνια χρήση του και ιδιαίτερα σε εντόνως δραστικές συνθήκες, όπως πχ σε αυξημένη θερμοκρασία, συνεπάγεται σημαντικά προβλήματα για τις εγκαταστάσεις που υφίστανται την επίδραση του, πέραν βεβαίως των βλαβερών περιπτώσεων του για τους ζωντανούς οργανισμούς. Επομένως είναι πολύ σημαντική η γνώση της συμπεριφοράς του σε ότι αφορά την περατότητα του από τα συνήθη υλικά αλλά και τον διαχωρισμό του συγκριτικά με το μεθάνιο.

Για τον σκοπό αυτό μίγμα μεθανίου-υδροθείου υπόκειται σε διαδικασία μέτρησης της περατότητας που εμφανίζει έκαστο υπό την παρουσία του άλλου στην ίδια μεμβράνη και στο ίδιο ρεύμα αερίων. Η συγκέντρωση του υδροθείου στο φυσικό αέριο είναι της τάξης των 0.005%κ.β. ή 5000ppm (για φυσικό αέριο πολύ χαμηλής ποιότητας). Εντούτοις, η συγκέντρωση του υδροθείου στο χρησιμοποιούμενο μίγμα ως προσέγγιση του φυσικού αερίου είναι πολλαπλάσια. Ο λόγος είναι καθαρά πρακτικός, καθώς οι διαθέσιμες

μικροσυσκευές με τις οποίες δημιουργούνται τα εκάστοτε μίγματα, δεν επιτρέπουν την παραγωγή μείγματος μεθανίου:υδροθείου σε αναλογία που προσεγγίζει την πραγματική (~ 1:200). Ακόμη όμως και στην περίπτωση που καταστεί εφικτή προσεγγιστεί η δεδομένη αναλογία, η κατανάλωση του μεθανίου καθιστά την πειραματική σειρά υπερβολικά δαπανηρή και ως εκ τούτου πρακτικώς αδύνατη για τα πλαίσια της παρούσης εργασίας.

Τα πειράματα που διεξάγονται, οι εφαρμοζόμενες συνθήκες καθώς και οι ανιχνευόμενες συγκεντρώσεις αναγράφονται στους ακόλουθους πίνακες:

	Υλικό	ΜΒ	Θερμοκρασία (C)	Αναλογία αερίων
1	Psf	50	35	1:20
2		26	35	1:20
3	PMMA	120	35	1:20
4		996	35	1:20

Πίνακας 6.11: Διαχωρισμοί Μεθανίου-Υδροθείου για συμπαγείς μεμβράνες

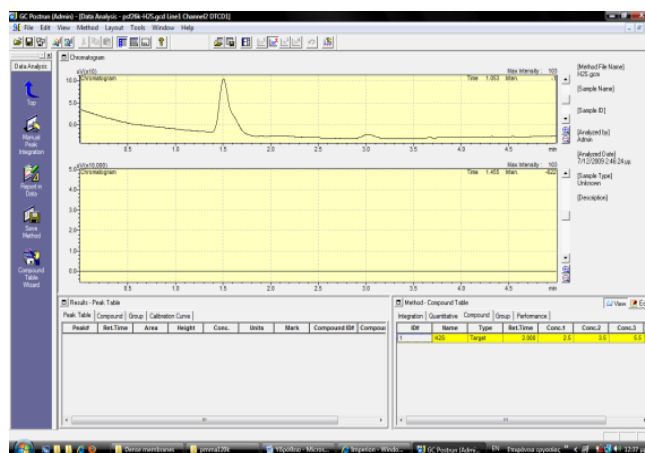
Κωδ.	Υλικό	Χρόνος (h)	C _{CH4} (%)	C _{CH4} (%) *	C _{H2S} (ppm) **	C _{H2S} (%) ***
HSM-1	Psf (50k)	24h	83.7	0.001	16.1	-
HSM-2		48h	82,42	0.003	15.9	-
HSM-3		72h	83,12	0.003	16.4	-
HSM-4	Psf (26k)	72h	84.38	0.0029	15.89	-
HSM-5	PMMA (120k)	72h	86.54	0.012	17.8	-
HSM-6	PMMA (350k)	72h	86.73	0.013	18.1	-

Πίνακας 6.12: Συγκεντρώσεις διαχωρισμών μίγματος μεθανίου-υδροθείου

*Οι συγκεντρώσεις αφορούν το κυρίως ρεύμα του αερίου στην πλευρά του φέροντος αερίου.

** Οι μετρήσεις λαμβάνονται και θεωρούνται τελικές στις 72h. Το χρονικό αυτό σημείο λαμβάνεται κατόπιν σχετικής μέτρησης που φανερώνει την σταθεροποίηση των ανιχνευόμενων συγκεντρώσεων μεθανίου σε έκαστο ρεύμα, λαμβάνοντας υπόψη σαφώς και την πρότερη εμπειρία για την ανάλογη περίπτωση της χρήσης καθαρού μεθανίου για την αυτή μεμβράνη.

*** Κατά την λήψη και ανάλυση του δείγματος, οι συγκεντρώσεις του υδρόθειου που καταγράφονται είναι στα όρια του ασφαλούς σήματος.



Σχήμα 6.13: Χρωματογράφημα ρεύματος ανίχνευσης υδρόθειου.

Διακρίνεται η χαρακτηριστική κορυφή στα 1.6', η οποία όμως αδυνατεί να δώσει επαρκώς ισχυρό σήμα, ώστε να συναχθεί με ασφάλεια κάποια τιμή συγκεντρώσεως.

Σχόλια-παρατηρήσεις:

➤ Αυτό που πρέπει να καταγραφεί είναι σαφώς η πρακτική αδυναμία διάχυσης του υδρόθειου διαμέσου της μεμβράνης και για τις δύο περιπτώσεις.

Οι περατότητες που υπολογίζονται για το μεθάνιο συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Κωδ.	Υλικό	Χρόνος (h)	Περατότητα (barrer): CH ₄	Περατότητα (barrer): H ₂ S
HSM-1	Psf (50k)	24h	0,02022335	-
HSM-2	»	48h	0,06194174	-
HSM-3	»	72h	0,06098449	-
HSM-4	Psf (26k)	72h	0,09695847	-
HSM-5	PMMA (120k)	72h	0,31741762	-
HSM-6	PMMA (350k)	72h	0,34130672	-

Πίνακας 6.14: Περατότητες μίγματος μεθανίου & υδρόθειου

Η τιμή της περατότητας που εμφανίζουν τα δύο υλικά είναι για την πολυσουλφόνη της ίδιας τάξεως αλλά ελαφρώς αυξημένες κατ' αναλογία για τα δύο μελετώμενα MB. Οι αντίστοιχες για την περίπτωση του PMMA είναι σημαντικά αυξημένες με ανάλογη τάση. Και τα δύο διαθέσιμα MB δίνουν μια μεγαλύτερη τιμή περατότητας συγκριτικά με την περίπτωση του καθαρού μεθανίου. Η εξήγηση του φαινομένου αυτού, αποδίδεται στο φαινόμενο της πλαστικοποίησης που υφίσταται το πολυμερές από του υδρόθειου. Είναι γνωστό ότι διάφορα συμπυκνώσιμα αέρια όπως το ευρύτατα μελετημένο διοξείδιο του άνθρακα [2], [3],[4]. Το φαινόμενο αυτό υπαγορεύει την αύξηση της περατότητας εξαιτίας της συμπύκνωσης ενός αερίου στην μάζα ενός πολυμερούς, οπότε και προκαλείται ουσιαστικά η λύση ή η χαλάρωση της στενής αλληλεπίδρασης των αλυσίδων. Με τον τρόπο αυτό, το διαχεόμενο αέριο είτε προσρροφούμενο στην υγροποιημένη μάζα του έτερου αερίου είτε αλληλεπιδρώντας με τις αλυσίδες του πολυμερούς και, πλέον, εκτοπίζοντας ευκολότερα αυτές διαχέεται διαμέσου της πολυμερικής μάζας ευκολότερα.

Κεφάλαιο 7: Συρρίκνωση / παραμόρφωση μεμβρανών

7.1 Εισαγωγή

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται η μελέτη που αφορά την μηχανική απόδοση και χρηστικότητα των μεμβρανών, αλλά ταυτόχρονα και την πιθανή βελτίωση της απόδοσης σχετικά με τις ιδιότητες διαχωρισμού με την ίδια διαδικασία.

Η μελέτη αυτή αρχικά δημιουργήθηκε από την ανάγκη για καλή εφαρμογή και απομόνωση των δύο χωρίων του κελιού κατά τη διάρκεια της μέτρησης της περατότητας όπως περιγράφεται στην αντίστοιχη ενότητα. Το γεγονός αυτό σχετίζεται με το φαινόμενο της συρρίκνωσης της μεμβράνης κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της θρόμβωσης και κυρίως με την μακροσκοπική του επίδραση στην χρήση των παρασκευαζόμενων μεμβρανών. Στα προηγούμενα εμπλέκεται άμεσα με το είδος του διαλύτη που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του αρχικού διαλύματος αλλά οι συνθήκες που εφαρμόζονται κατά τη διάρκεια της παρασκευής των μεμβρανών.

Η συρρίκνωση και η πλαστική παραμόρφωση των μεμβρανών ή υμενίων (ή πιο γενικευμένα δισδιάστατων απλών ή πολυπλοκότερων συστημάτων) είναι αντικείμενο εκτενούς έρευνας ([1], [2], [3]) οπότε και ενδιαφέρει η λεία επιφάνεια των πολυμερικών «δισδιάστατων» αντικειμένων για την ακεραιότητα του τελικού προϊόντος.

Η θρόμβωση μιας ρευστής μεμβράνης εισάγει τάσεις στη μάζα της λόγω της ανταλλαγής διαλύτη/μη-διαλύτη. Η δημιουργία των περιοχών πλούσιων και φτωχών σε πολυμερές, με την αύξηση του όγκου που καταλαμβάνουν στην μάζα του στερεοποιούμενου αντικειμένου (μεμβράνη, ίνα κτλ) δημιουργεί συστολικές τάσεις εντός της μάζας του. Αυτό σε συνδυασμό με το γεγονός ότι κατά την χρονική εξέλιξη του φαινομένου η μεμβράνη

ολοένα στερεοποιείται αφενός και αφετέρου η ένταση των τάσεων αυξάνει, οδηγεί τελικά σε ένα προϊόν το οποίο στην επιφάνεια του φέρει έντονες ρυτίδες, ενώ συχνά παρατηρείται και συνολική κάμψη. Ως αποτέλεσμα αυτών, ότι η μεμβράνη καθίσταται συχνά ακατάλληλη για την χρήση σε εφαρμογές ή συσκευές που απαιτούν την σταθερή πάκτωση της και την «στεγανοποίηση» κάποιου χώρου ή απομόνωση χωριών(όπως πρακτικά εφαρμόζεται στην περίπτωση των μετρήσεων περατότητας). Η ενδεχόμενη ψαθυρότητα του υλικού που παρασκευάζονται οι μεμβράνες εντείνει την ανάγκη επίλυσης του σχετικού προβλήματος.

Η απλούστερη και ευκολότερη μέθοδος για την επιθυμητή σταθεροποίηση της αρχικά ρευστής μεμβράνης, είναι η δημιουργία ενός προστατευτικού «μανδύα» που να περιβάλλει εξωτερικά την μάζα της μεμβράνης. Αυτό μπορεί πολύ απλά να επιτευχθεί με την δημιουργία μιας λεπτής στοιβάδας συμπαγούς στερεοποιημένου πολυμερούς με την επιφανειακή εξάτμιση του διαλύτη. Η παράμετρος αυτή έχει εκτιμηθεί ως ιδιαίτερος σημαντική και για την μορφολογία της μεμβράνης και από άλλους ερευνητές, που την συνεκτίμησαν με άλλες παραμέτρους όπως είναι η συγκέντρωση του διαλύματος (αναλογία μη-διαλύτη/διαλύτη κτλ)[4]

Με τον προηγούμενο συλλογισμό ευρίσκεται ένα «πρωτόκολλο» για την παρασκευή των μεμβρανών. Αυτό λοιπόν που αναζητείται, είναι το πόσος χρόνος είναι αρκετός για την εξάτμιση του διαλύτη εξωτερικά της μεμβράνης, ώστε τα τελικά προϊόντα να είναι χρηστικά στις δεδομένες συνθήκες και γεωμετρία της συσκευής που είναι διαθέσιμη για την μέτρηση της περατότητας των μεμβρανών. Επίσης ενδιαφέρει το πώς διαφοροποιείται πρακτικά ο προηγούμενος χρόνος για διαλύτες διαφορετικών πτητικότητας.

7.2 Χρόνος απλής εξάτμισης

Χρησιμοποιώντας σαν αρχικό διάλυμα πολυσουλφόνης, μοριακού βάρους 26k, 20% w.t., σε διαλύτη διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) παρασκευάζονται μεμβράνες, διαφοροποιώντας τον χρόνο που αυτές αφήνονται εν ηρεμία στο περιβάλλον (χωρίς κάποια

περαιτέρω επέμβαση πχ ρεύμα αέρα ή αυξημένη θερμοκρασία) πριν την εμβάπτιση τους στο θρομβωτικό λουτρό, με σκοπό την επιφανειακή εξάτμιση του διαλύτη και την παγίωση μιας σταθερότερης αρχικής μορφής των μεμβρανών.

Δείγμα	Χρόνος εξάτμισης
Psfev-1	10sec
Psfev-2	30sec
Psfev-3	1
Psfev-4	1.5
Psfev-5	2
Psfev-6	2.5
Psfev-7	3
Psfev-8	4
Psfev-9	5

Πίνακας 7.1: χρόνοι εξάτμισης διαλύτη για την δημιουργία σταθεροποιητικού «μανδύα»

Από τα προηγούμενα δείγματα, παρατηρείται, όπως είναι μάλλον αναμενόμενο, ότι η σταδιακή αύξηση του χρόνου παραμονής στον αέρα τείνει να οδηγήσει στην παρασκευή μεμβρανών μακροσκοπικά καλύτερης ποιότητας. Δηλαδή οι μεμβράνες που αφέθηκαν 1' και πλέον, εμφανίζουν σημαντικά μειωμένη την επιφανειακή τους «τραχύτητα» και έχουν πολύ ομαλότερη άνω επιφάνεια συγκριτικά με εκείνες που αφήνονται για μερικά δευτερόλεπτα.



Σχήμα 7.1: Εξάτμιση 30sec



Σχήμα 7.2: Εξάτμιση 1min



Σχήμα 7.3: Εξάτμιση 2mins



Σχήμα 7.4: Εξάτμιση 4 min

Εκτιμάται λοιπόν ότι το 1min είναι ο ελάχιστος χρόνος εξάτμισης που απαιτείται ώστε οι μεμβράνες να είναι μάλλον κατάλληλες (τουλάχιστον βάσει του κριτηρίου ποιότητας (ομαλότητας) της επιφάνειας) ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πειραματικές διαδικασίες περατοτήτων.

7.3 Πτητικότητα συνήθων διαλυτών

Όπως είναι λογικό, η γενικότερη συμπεριφορά (πχ η εξάτμιση του διαλύτη οδηγεί στην δημιουργία μανδύα κτλ) των πολυμερικών διαλυμάτων είναι μεν παρόμοια ανεξαρτήτως του διαλύτη, εντούτοις οι απόλυτες τιμές των χρόνων, πάχους της συμπαγούς στοιβάδας, συναρτήσει της τελικής «εικόνας» της μεμβράνης θα εξαρτηθούν σε μεγάλο βαθμό από την πτητικότητα του διαλύτη. Στην συνέχεια εξετάζεται το PSf για 4 διαλύτες (DMF, NMP, THF, DMAc).

Στα δείγματα που εξετάζονται εφαρμόζονται τα ακόλουθα:

Κωδικός δείγματος	Διαλύτης	Χρόνος Εξάτμισης (min)
Psfev-10	DMF	2
Psfev-11	»	3
Psfev-12	»	4
Psfev-13	NMP	2
Psfev-14	»	3
Psfev-15	»	4
Psfev-16	THF	2
Psfev-17	»	3
Psfev-18	»	4
Psfev-19	DMAc	2
Psfev-20	»	3
Psfev-21	»	4

Πίνακας 7.2: Μεμβράνες σταθεροποιούμενες με επιφανειακή εξάτμιση του διαλύτη, από αρχικά διαλύματα διαφορετικών διαλυτών.



Σχήμα 7.5: Psf/THF 2min evap.



Σχήμα 7.8: Psf/NMP 4min evap.



Σχήμα 7.7: Psf/NMP 2min evap.



Σχήμα 7.9: Psf/DMAc 2min evap.



Σχήμα 7.6: Psf/THF 4min evap.



Σχήμα 10: Psf/DMAc 4min evap.

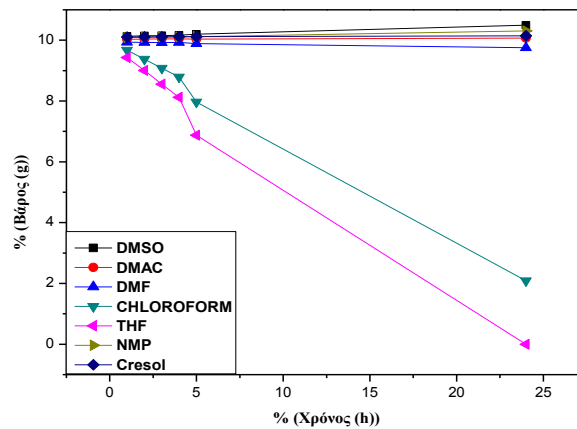
Αντιπαραβάλλοντας τις προηγούμενες εικόνες/μεμβράνες με αυτές του συστήματος Psf/DMF, διαπιστώνει κανείς ότι για την περίπτωση του THF η επιφάνεια των μεμβρανών εμφανίζει πολύ έντονη συρρίκνωση. Επιπροσθέτως οι μεμβράνες εκ διαλυμάτων DMF, DMAc, NMP εμφανίζουν ομοιόμορφη εικόνα της επιφανείας τους.

Για να διαπιστωθεί η σχέση που μπορεί να έχουν τα παραπάνω με την πτητικότητα του διαλύτη, ακολουθείται η εξής διαδικασία:

Σε ίδια γυάλινα φιαλίδια προστίθενται περίπου ίσες ποσότητες από κάθε διαλύτη, η δε ελεύθερη επιφάνεια από την οποία εξατμίζεται ο διαλύτης είναι η ίδια. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα τα φιαλίδια ζυγίζονται και από την διαφορά βάρους υπολογίζεται το ποσοστό της μάζας που έχουν χάσει σε διάστημα 24h και σε ελεύθερη επιφάνεια 4,75cm².

TIME (h)	DMSO	DMAC	DMF	CHLOROFORM	THF	NMP	Cresol
1	10,1274	10,031	9,9318	9,6736	9,4282	10,0877	10,1044
2	10,1405	10,0369	9,9311	9,3726	9,0072	10,0877	10,1091
3	10,1517	10,0405	9,9227	9,0769	8,5532	10,1039	10,1115
4	10,1613	10,0419	9,925	8,7874	8,1242	10,1064	10,1173
5	10,1984	10,0327	9,8852	7,9694	6,8766	10,1145	10,1178
24	10,4966	10,0684	9,7553	2,0869	0	10,3039	10,1448

Πίνακας 7.3: Εναπομένουσες ποσότητες οργανικών διαλυτών κατά την εξάτμιση τους



Σχήμα 7.4: Διάγραμμα απώλειας βάρους διαλυτών στις 24h σε ελεύθερη επιφάνεια $4,75\text{cm}^2$

Σχόλια-Παρατηρήσεις

➤ Ένα πρώτο σχόλιο για τις προηγούμενες μετρήσεις, είναι ότι αυτές έρχονται σε συμφωνία με αυτό που είναι αναμενόμενο, με βάση την θεωρητική τιμή του σημείου ζέσεως (που αποτελεί ένα διαισθητικό μέτρο της πτητικότητας του διαλύτη).

➤ Συσχετίζοντας την μορφολογία της επιφάνειας των μεμβρανών με τον ρυθμό που εξατμίζεται ο εκάστοτε διαλύτης ανά μονάδα επιφάνειας, παρατηρείται ότι για διαλύτες με μικρή πτητικότητα, για τον ίδιο χρόνο εξάτμισης η μεμβράνη εμφανίζει καλύτερη, μακροσκοπικά τουλάχιστον, εικόνα, συγκριτικά με πτητικότερο διαλύτη. Η επιφάνεια των μεμβρανών με διαλύτες όπως το DMF και το DMAC, είναι ομαλότερη με λιγότερες ρυτίδες σε σχέση με την περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε το THF που είναι κατά πολύ πτητικότερο των άλλων διαλυτών. Τα σχετικά αποδίδονται στις τάσεις που δημιουργούνται κατά την επιφανειακή στερεοποίηση της μεμβράνης, από την εντονότερη εξάτμιση του διαλύτη. Οι τάσεις αυτές λόγω του μικρού πάχους που εμφανίζει η μεμβράνη, επηρεάζουν τη συνολική μακρομορφολογία της.

7.4 Διερεύνηση απόδοσης περατοτήτων των μεμβρανών

Διαχωρισμός μεθανίου-αζώτου

Οι μεμβράνες PSf μελετώνται περαιτέρω όσον αφορά την περατότητα μεθανίου, και επίσης συγκρίνονται μεταξύ τους όσον αφορά την επίδραση (: απώτερα στο μικροδομικά χαρακτηριστικά) της φύσεως του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους.

Κωδικός Δείγματος	Διαλύτης	Συγκέντρωση N ₂ (%)	Συγκέντρωση CH ₄ (%)	Συγκέντρωση στο He (%) *
Psfev-15	NMP		84.26	1.35
»	NMP	93.45		1.01
Psfev-18	THF		91	0.01
»	THF	96.43		0.01
Psfev-21	DMAc		79	2.88
»	DMAc	94.17		1.05

Πίνακας 7.6: Συγκεντρώσεις αερίων για θερμοκρασία 35 °C

Από τις προηγούμενες τιμές των συγκεντρώσεων των αερίων προκύπτουν οι ακόλουθες τιμές περατοτήτων

a/a	Κωδικός Δείγματος	Διαλύτης	Περατότητα N ₂ (barrer)	Περατότητα CH ₄ (barrer)
1	Psfev-15	NMP		6.5
2	»	NMP	4.37	
3	Psfev-18	THF		0.02
4	»	THF	0.02	
5	Psfev-21	DMAc		20.98
6	»	DMAc	6.41	

Πίνακας 7.7: Περατότητες αερίων αζώτου και μεθανίου σε θερμοκρασία 35 °C

Σχόλια-παρατηρήσεις:

➤ Για την περίπτωση του μεθανίου (CH_4) βλέπουμε ότι η χρήση διαλυτών με παρόμοια πτητικότητα όπως είναι τα NMP & DMAc, οδηγεί σε μεμβράνες που έχουν συγκρίσιμες περατότητες για το συγκεκριμένο αέριο. Σαφέστατα διαπιστώνεται μια διαφορά της τάξης ενός συντελεστή 3, μεταξύ τους. Εντούτοις, οι μετρούμενες τιμές είναι της ίδιας τάξης μεγέθους, συγκρινόμενες με την περατότητα που εμφανίζει η μεμβράνη που παρασκευάστηκε με διαλύτη THF. Προφανώς η διαφορά αυτή οφείλεται στην μικροδομή που σχηματίζεται, από το σύστημα αυτό.

➤ Η περίπτωση του αζώτου (N_2) αποδίδει τα ίδια ποιοτικώς αποτελέσματα με την προηγούμενη περίπτωση του μεθανίου. Δηλαδή και πάλι η χρήση των διαλυτών που εμφανίζουν περίπου ίδια πτητικότητα, αναπτύσσει μεμβράνες με συναφείς περατότητες, ενώ η χρήση του πολύ πτητικότερου διαλύτη THF, αποδίδει μεμβράνες πολύ λιγότερο περατές κατά 2-3 τάξεις μεγέθους και σε αυτή την περίπτωση.

7.5. Εξαναγκασμένη εξάτμιση διαλύτη

Με σκοπό να διαπιστωθεί η δυνατότητα σταθεροποίησης των μεμβρανών στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ένας σχετικώς μη-πτητικός διαλύτης, διερευνάται η περίπτωση της βεβιασμένης εξάτμισης αυτού από την επιφάνεια της μεμβράνης υπό την επίδραση ρεύματος θερμού αέρα.

Το σύστημα που μελετάται είναι και στην περίπτωση αυτή το:

20% κ.β. Psf (26k) / DMF, θρομβούμενο σε H_2O

Η ακριβής διαδικασία εξάτμισης του διαλύτη περιγράφεται ως ακολούθως:

Υπεράνω της ρευστής μεμβράνης και υπό γωνία 40-45 μοιρών, προσανατολίζεται πιστόλι θερμού αέρα. Από απόσταση 30-40 εκ. θερμαίνεται επιφανειακά η μεμβράνη, οπότε και η θερμοκρασία πλησίον της επιφάνειας της ανέρχεται στους 95°C.

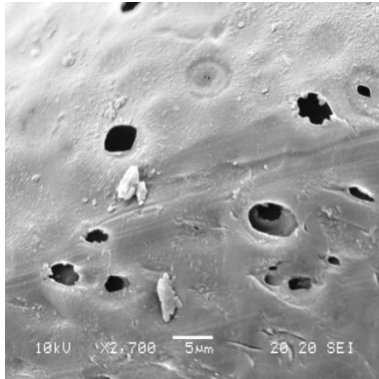
Οι χρόνοι που διαρκεί η θέρμανση για κάθε δείγμα αναγράφονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Κωδικός δείγματος	Χρόνος (mins)
Psfev-	10sec
Psfev-	0.5
Psfev-	1
Psfev-	2
Psfev-	3
Psfev-	4
Psfev-	5

Πίνακας 7.8: Χρόνοι εξαναγκασμένης εξάτμισης διαλύτη υπό ρεύμα θερμού αέρα

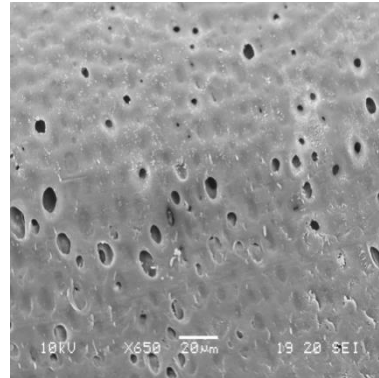
Με την βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου μελετάται η δομική εικόνα που παρουσιάζουν τα δείγματα, επηρεαζόμενα από την ροή του θερμού αέρα στην επιφάνεια τους, με γνώμονα την ποιότητα (βαθμός ακεραιότητας εποδερμίδας κλπ) της επιφάνειας. Ακολούθως παρατίθενται ενδεικτικά τα αποτελέσματα που λαμβάνονται στην περίπτωση αυτή.

Μεμβράνη 1min εξάτμιση διαλύτη

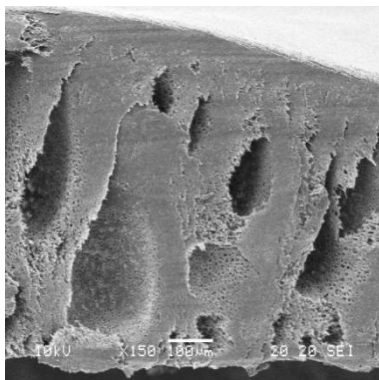


Σχήμα 7.10: επιφάνεια μεμβράνης

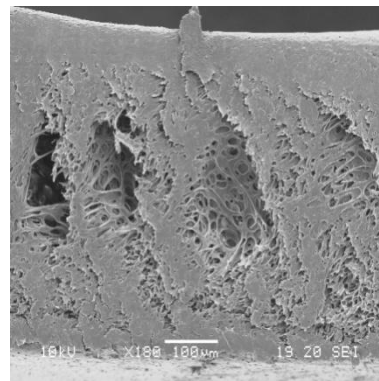
Μεμβράνη 4min εξάτμιση διαλύτη



Σχήμα 7.12: επιφάνεια μεμβράνης



Σχήμα 7.11: τομή μεμβράνης



Σχήμα 7.13: τομή μεμβράνης

Σχόλια-παρατηρήσεις:

➤ Η πρώτη γενική παρατήρηση είναι ότι η μέθοδος αυτή δεν είναι αποτελεσματική για την αποφυγή σχηματισμού μακροδακτύλων. Η συνηθισμένη αυτή ατέλεια του μελετώμενου συστήματος, δεν έχει καταστεί δυνατόν να αντιμετωπιστεί και να αποφευχθεί. Εντούτοις η παρουσία τους μετριάζεται με την αύξηση του χρόνου θέρμανσης. Αυτό οφείλεται στον σχηματισμό ενός σχετικώς παχύτερου και περισσότερο συμπαγούς υποκείμενου στρώματος πολυμερούς, οπότε και η τελική ταχύτητα της θρόμβωσης στο τελικό στάδιο της παρασκευής των μεμβρανών, είναι μικρότερη, με αποτέλεσμα την ηπιότερη ένταση του φαινομένου της ετεροδιάχυσης διαλύτη / μη-διαλύτη κατά την θρόμβωση με την εισαγωγή στο θρομβωτικό λουτρό.

➤ Από την εικόνα της υποκείμενης δομής των μεμβρανών, φαίνεται ότι το τυπικό πορώδες των μεμβρανών αυτού του είδους διατηρείται αναλλοίωτο.

➤ Η επιδερμίδα των μεμβρανών εμφανίζει σχετικά πυκνά οπές-ατέλειες της τάξεως των 4-5 μm και 10-15 μm για 1' και 4' χρόνο θέρμανσης. Η παρατήρηση αυτή, οδηγεί στο συμπέρασμα (συσχετίζοντας βεβαίως τα μεγέθη για τις δύο περιπτώσεις) ότι εκείνη είναι που προκαλεί την εμφάνιση των ατελειών, καταστρέφοντας την επιδερμίδα.

Συγκεκριμένα η έντονη εξάτμιση του διαλύτη να οδηγεί στην στερεοποίηση μέρους του πολυμερούς στην ανώτατη περιοχή της μεμβράνης, στα πρώτα ακόμη δευτερόλεπτα της διαδικασίας. Στην συνέχεια όμως η ένταση της διαδικασίας προκαλεί την τοπική ρευστοποίηση του πολυμερούς κατά τυχαίο τρόπο, ίσως σε περιοχές που ούτως ή άλλως παρουσιάζουν εγγενή αδυναμία στην στιβαρότητα της στοιβάδας, οπότε και δημιουργούνται αυτές οι οπές.

Τελικά η μέθοδος αυτή (ή τουλάχιστον με τις συνθήκες που εφαρμόστηκαν) δεν ενδείκνυται για την σταθεροποίηση μεμβρανών και συγκεκριμένα για τον έλεγχο του πάχους της επιδερμίδας μεμβρανών και κατά συνέπεια και της υποκείμενης δομής (με έμμεσο έλεγχο της ταχύτητας της αναστροφής φάσεων κατά την εισαγωγή στο θρομβωτικό λουτρό).

Με δεδομένο το αρκετά υψηλό σημείο υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς αλλά και την χαμηλή πτητικότητα του διαλύτη, η διαδικασία αυτή αντενδείκνυται για εφαρμογή

και σε άλλα ευπαθέστερα πολυμερικά συστήματα όπως πχ μεμβράνες από μέσο ή μικρό MB PMMA, που χρησιμοποιείται σε άλλες ενότητες της εργασίας αυτής.

Κεφάλαιο 8: Ανόπτηση μεμβρανών

8.1 Εισαγωγή

Μια εκ των συνηθέστερων μεθόδων τροποποίησης προηγουμένως παρασκευασμένων προϊόντων είναι η περαιτέρω θερμική τους επεξεργασία. Η διαδικασία αυτή ακολουθείται σε πολλούς άλλους τομείς διαμορφώσεως υλικών, όπως είναι η μεταλλουργία και η υαλουργία.

Σε γενικές γραμμές, ο στόχος μίας ανόπτησης σε μακροσκοπική κλίμακα είναι η άμβλυνση τυχόν τάσεων που έχουν δημιουργηθεί εντός της μάζας του υλικού. Επίσης πιθανό δομικό ζητούμενο συνιστά και η συγκεκριμένου τύπου αναδιάταξη των μορίων (ή άλλων δομικών στοιχείων σε μεγαλύτερη, έως και στα άνω όρια της μικροσκοπικής, κλίμακα) του υλικού. Στην παρούσα περίπτωση κύριος στόχος είναι η στοχευμένη αναδόμηση του υλικού ώστε να εξαλειφθούν ορισμένες ατέλειες που υπονομεύουν την απόδοση των μεμβρανών.

Η ανόπτηση στην περίπτωση των ασύμμετρων μεμβρανών έχει σαν στόχο την εξομάλυνση των ατελειών που δημιουργούνται κατά την αναστροφή φάσεων για την δημιουργία των μεμβρανών, όπως είναι οι μακροδάκτυλοι κυριότερα αλλά και τον έλεγχο (αν είναι αυτό δυνατόν), της επιφανειακής διαχωριστικής στοιβάδας.

Ο λόγος που προφανώς κρίνεται ιδιαίτερος ενδιαφέρον και ωφέλιμο να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα των μακροδακτύλων είναι διπλός.

➤ Από την μια πλευρά οι δάκτυλοι αποτελούν «κενές» περιοχές εντός της πολυμερικής μάζας οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα να υπονομεύουν την μηχανική ακεραιότητα των μεμβρανών, γεγονός που εντείνεται στις περιπτώσεις που τα χρησιμοποιούμενα πολυμερή αποδίδουν ψαθυρά τελικά προϊόντα όπως το nylon, PMMA κα.

➤ Από την άλλη πλευρά, οι «κενές» αυτές περιοχές στην περίπτωση που οι μεμβράνες χρησιμοποιούνται για διαχωρισμούς αερίων κτλ, υπονομεύουν το αντικειμενικό ωφέλιμο πάχος των μεμβρανών, ιδιαίτερος στην περίπτωση που αυτοί εκτείνονται μέχρι την επιφάνεια ή τουλάχιστον πολύ κοντά σε αυτή.

Πειραματικά η διαδικασία που ακολουθείται είναι η ακόλουθη:

Παρασκευή μεμβρανών από διάλυμα 20%wt Psf (26k) / DMF / di-H₂O (χρησιμοποιείται κλάσμα του ίδιου αρχικού διαλύματος, απολύτως ίδιο υπόστρωμα και ακριβώς ίδιες συνθήκες παρασκευής των μεμβρανών, όπως ταχύτητα λεπίδας, θρομβωτικό λουτρό κτλ)

- Ξήρανση δειγμάτων για 24h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος
- Ανόπτηση των δειγμάτων για διαφορετικούς χρόνους στον αέρα και σε θερμοκρασία 90°C σε ατμοσφαιρική πίεση
- Επαναφορά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ελεύθερα (: χωρίς κάποια εξωτερική παρέμβαση)

8.2 Επιλογή πρωτοκόλλου ανόπτησης

8.2.1 Ανόπτηση σε πυριαντήριο

Υπάρχουν αναφορές που η ανόπτηση των μεμβρανών έγινε σε «ιδιαίτερες» συνθήκες πίεσης και αλλά και περιβάλλοντος. Μια τέτοια διαδικασία όμως μπορεί να θεωρηθεί δύσκολα εφαρμόσιμη. Για παράδειγμα, οι μεμβράνες δύναται να εμβαπτιστούν σε θερμαινόμενο υδατικό λουτρό, οπότε και λαμβάνει χώρα κάποια διαδικασία πλαστικοποίησης [5]. Σε άλλη περίπτωση, η τεχνική της ανόπτησης σε θερμό υδατικό

λουτρό για το υδρόφιλο πολυακρυλονιτρίλιο, οδήγησε βελτίωση των προϊόντων [6]. Στην περίπτωση μας, πλέον εφαρμόσιμη λύση κρίνεται η απλή θέρμανση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης και τυπικής σύστασης του περιβάλλοντος (όσον αφορά ποσοστό υγρασίας, περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) κλπ).

8.2.2 Θερμοκρασία ανόπτησης

Η θερμοκρασία που επιλέγεται για την ανόπτηση είναι σχετικώς υψηλή για πολυμερες, της τάξεως των 100°C. Πιο συγκεκριμένα, εφαρμόζεται μια θερμοκρασία της τάξης των 90°C, η οποία κρίνεται κατάλληλη διότι:

➤ Οι μεμβράνες αυτού του είδους συνήθως σχηματίζουν λεπτότατη στοιβάδα στην επιφάνεια τους, η οποία ακριβώς εξαιτίας του μικρού πάχους της μπορεί εύκολα να καταρρεύσει ή να δημιουργηθούν τοπικά οπές, έστω και πολύ μικρής διαμέτρου, οι οποίες όμως προκειμένου περί διαδικασιών περατοτήτας και διαχωρισμού αερίων, αρκούν για να αχρηστεύσουν το δείγμα. Επομένως η ανάγκη της εφαρμογής μιας αρκετά ήπιας και ελεγχόμενης διαδικασίας ήταν επιτακτική. Με βάση λοιπόν το προηγούμενο επιλέγεται μια θερμοκρασία της τάξης των 100C, που είναι επαρκώς χαμηλότερη από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς (περί τους 190C)

➤ Επίσης είναι αρκούντως υψηλή ώστε να διαφεύγει με σχετική ευκολία η τυχούσα εναπομένουσα υγρασία ή άλλα «απλά» αέρια.

➤ Ταυτόχρονα η επιλεγείσα θερμοκρασία είναι σχετικώς χαμηλή ώστε να μην υπάρχει έντονος ο κίνδυνος τυχόν αλληλεπιδράσεων του πολυμερούς με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας κτλ

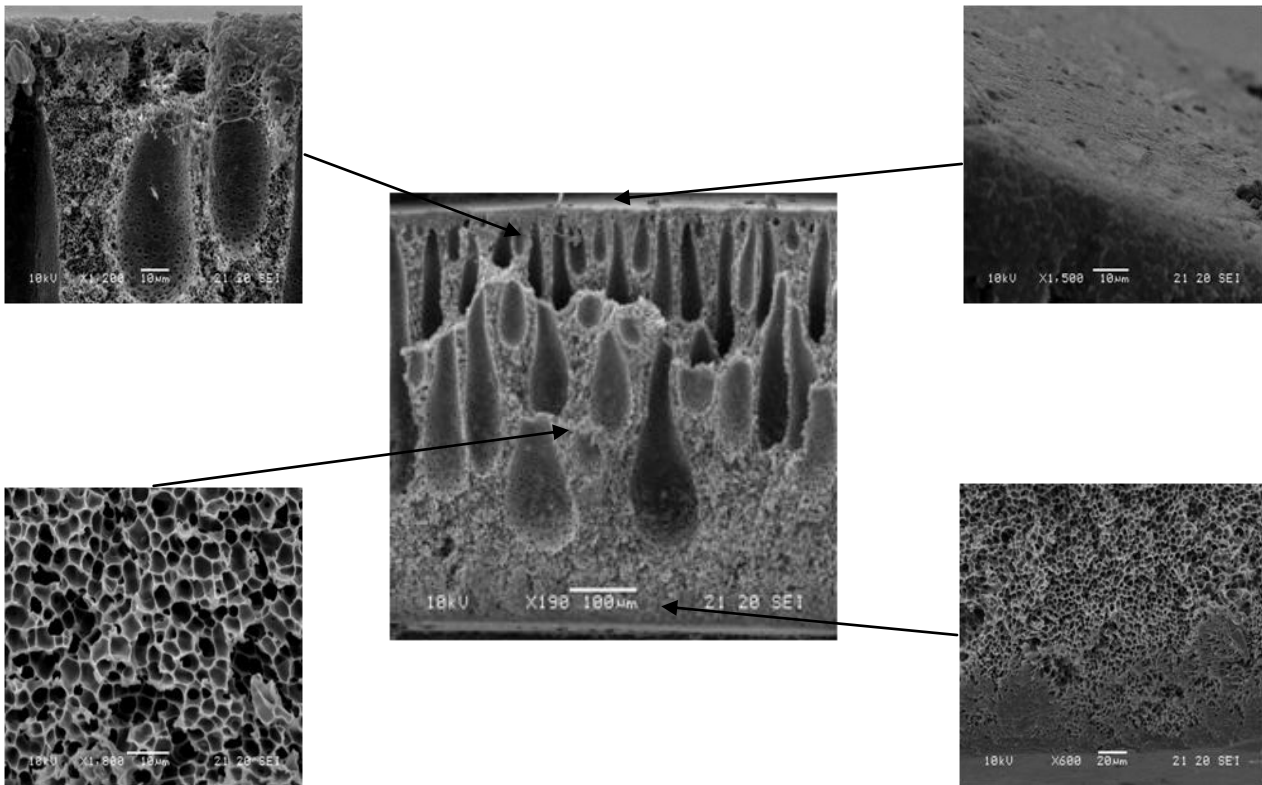
Τα δείγματα υφίστανται την διαδικασία της ανόπτησης για διάφορους χρόνους όπως αναφέρονται ακολούθως

Κωδικός Δείγματος	Θερμοκρασία(°C)	Χρόνος παραμονής (h)
PfA-1	90	0.5 (30min)
PfA-2	90	1
PfA-3	90	1.5
PfA-4	90	2
PfA-5	90	2.5
PfA-6	90	3
PfA-7	90	5
PfA-8	90	7
PfA-9	90	12
PfA-10	90	24

Πίνακας 8.1: Χρόνοι ανόπτησης PSF σε θερμοκρασία 90°C και ατμοσφαιρική πίεση

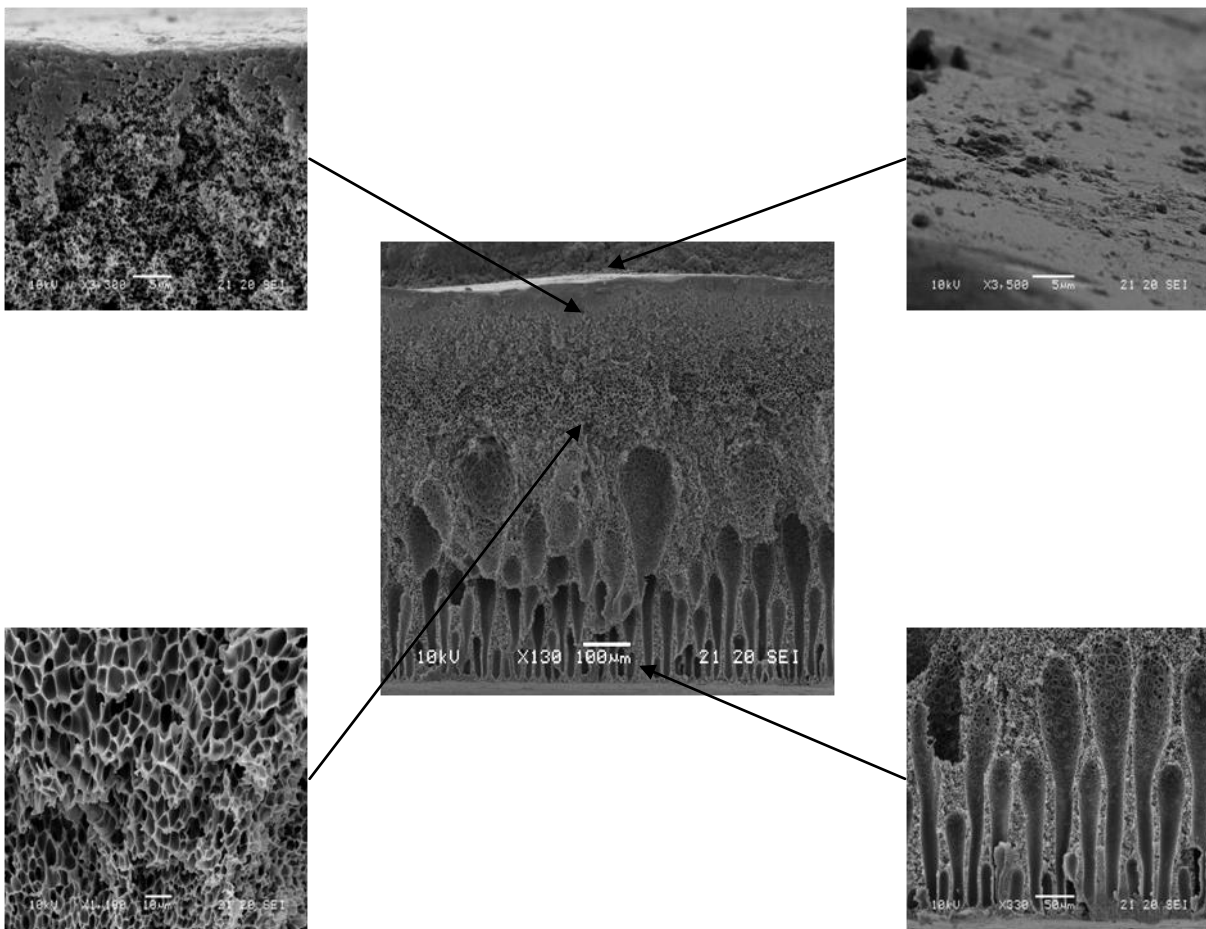
8.3 Επίδραση ανόπτησης στην δομή των μεμβρανών

Αρχικά, επιλεγμένα δείγματα εξετάζονται σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο για να διαπιστωθούν οι μεταβολές που υπέστησαν κατά την διάρκεια της ανόπτησης. Οι διαφορές που ενδιαφέρουν σε μεγάλο βαθμό είναι η ακεραιότητα της εξώτατης στοιβάδας αλλά και ο σχηματισμός μακροδακτύλων ή άλλων τέτοιου είδους ατελειών.



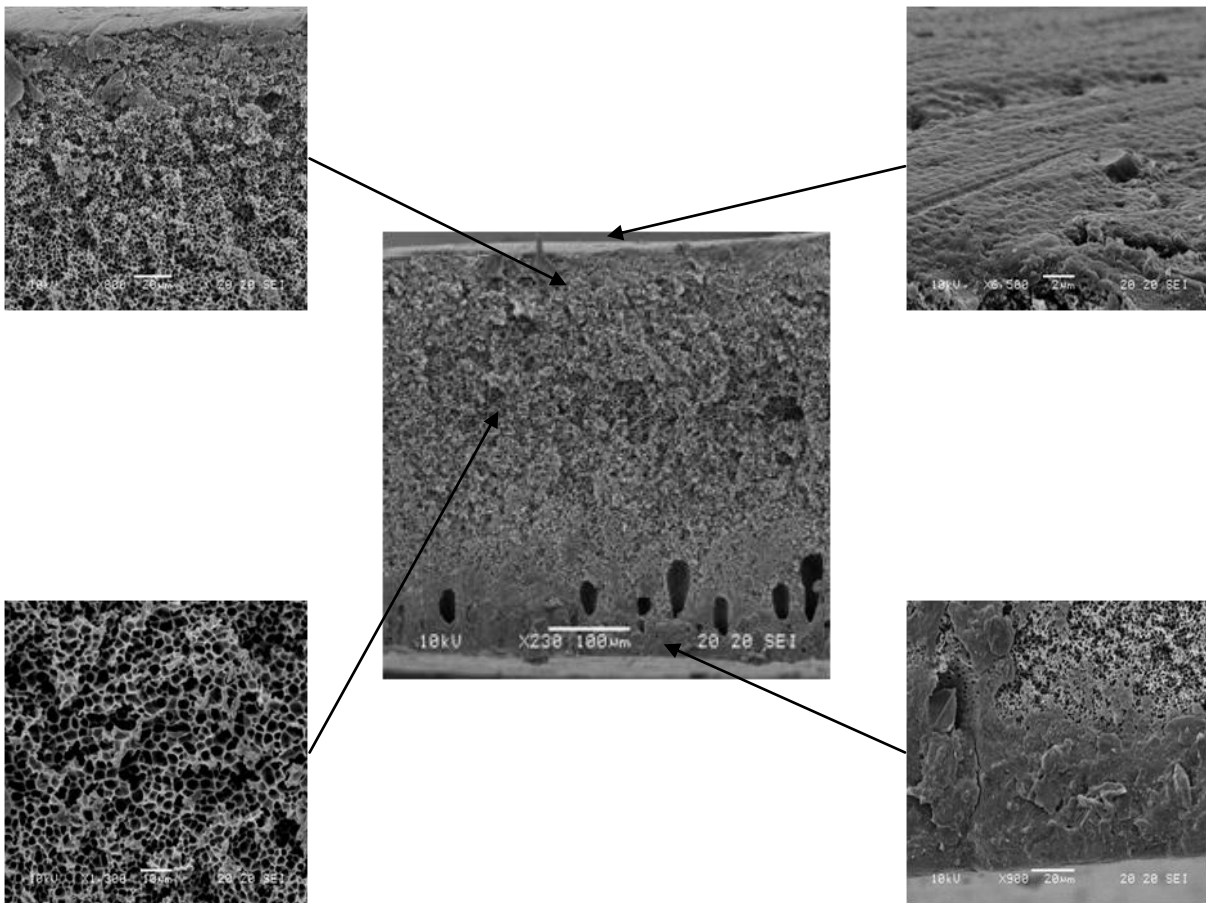
Σχήμα 8.2: 30mins ανόπτηση

Δομικά Χαρακτηριστικά μεμβρανών	Μεγέθος (μm)	Σχόλια
Άνω στοιβάδα	5-7	<ul style="list-style-type: none"> • Παρατηρούνται μακροδάκτυλοι σε όλο το πάχος (‘βάθος’) της μεμβράνης • Πυκνότητα δακτύλων ανά 10-20μ • Ατέλειες δείχνουν να απουσιάζουν από την άνω επιφάνεια
Κάτω στοιβάδα	5-10	
Εύρος πόρων		
Μακροδάκτυλοι	220-40	



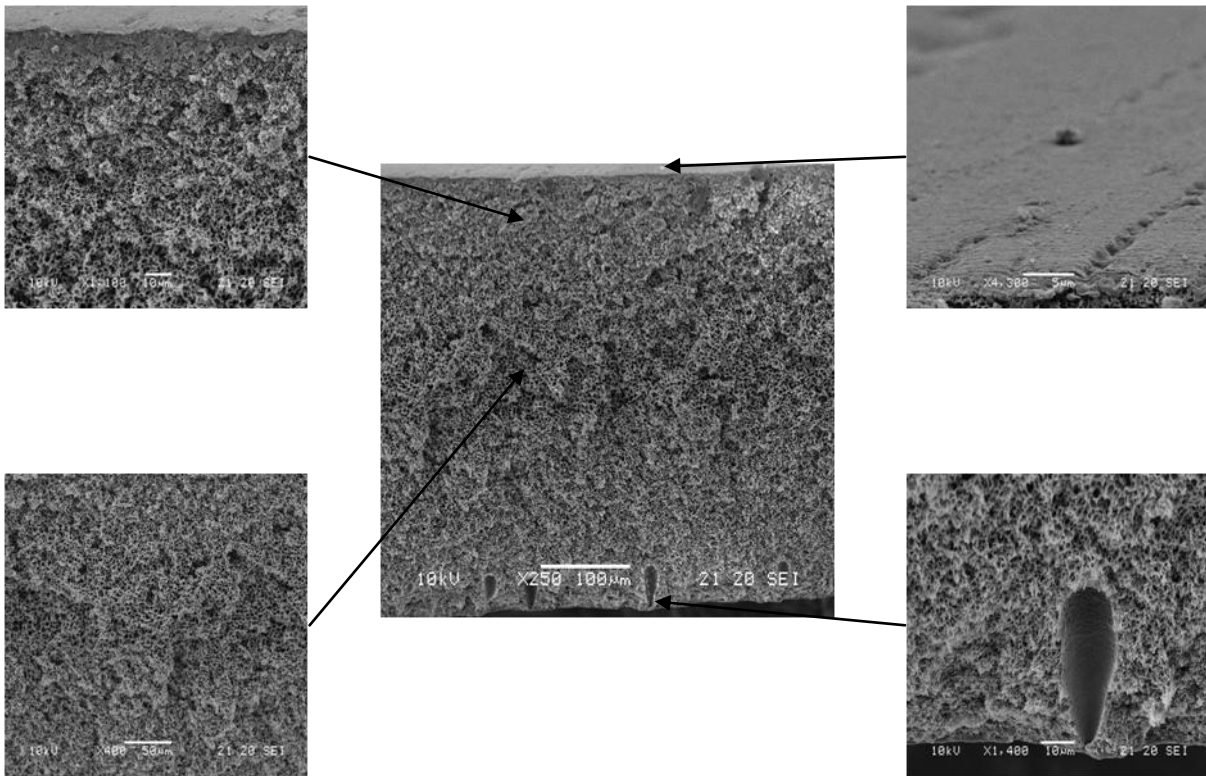
Σχήμα 8.3: Μembrάνη κατόπιν ανόπτησης 120min

Δομικά Χαρακτηριστικά μεμβρανών	Μεγέθος (µm)	Σχόλια
Άνω στοιβάδα	2-5	<ul style="list-style-type: none"> • Παρουσία μακροδακτύλων σε όλη την μάζα της μεμβράνης • πυκνότητα δακτύλων : 1 ανά 10-20µ • Η άνω επιφάνεια δείχνει σχετικώς συνεκτική
Κάτω στοιβάδα	~5	
Εύρος πόρων	0.5- 3 έως 5 – 1	
Μακροδάκτυλοι	220-40	



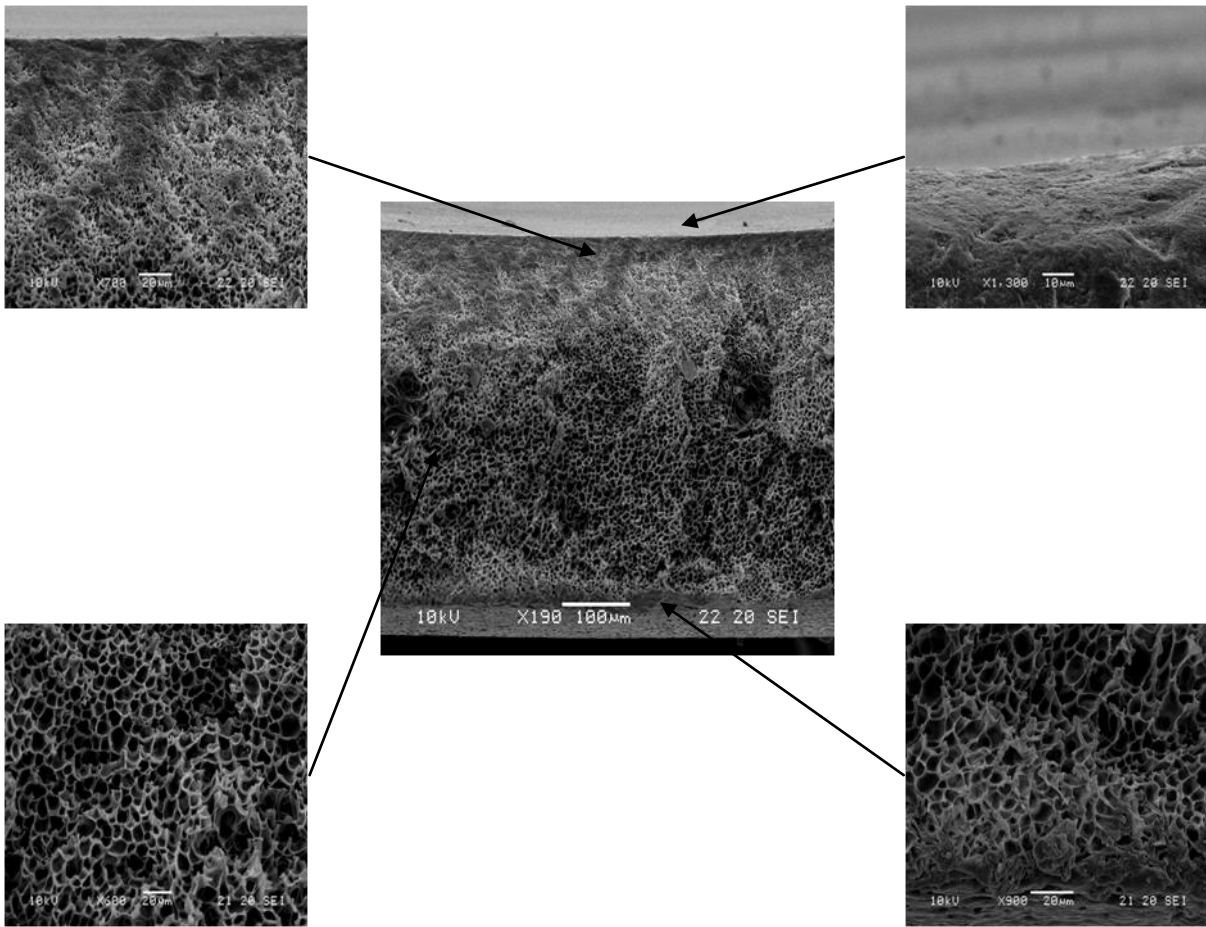
Σχήμα 8.4: Ανοπτημένη μεμβράνη για 180mins

Δομικά Χαρακτηριστικά μεμβρανών	Μεγέθος (μm)	Σχόλια
Άνω στοιβάδα	5-10	<ul style="list-style-type: none"> • Μακροδάκτυλοι μικρότερου με πριν μεγέθους παρουσιάζονται μόνο πολύ κοντά στην επιφάνεια • Πυκνότητα δακτύλων ανά ~60-70μ • Η άνω επιφάνεια δείχνει σχετικώς συνεκτική
Κάτω στοιβάδα	5-7	
Εύρος πόρων	0.5- 2 - 2	
Μακροδάκτυλοι	220-40	



Σχήμα 8.5: Μembrάνη μετά από 300min ανόπτηση

Δομικά Χαρακτηριστικά μεμβρανών	Μεγέθος (µm)	Σχόλια
Άνω στοιβάδα	5-10	<ul style="list-style-type: none"> • Παρατηρούνται μακροδάκτυλοι πάνω και κάτω στην μεμβράνη • Πυκνότητα δακτύλων ανά 100µ • Η άνω επιφάνεια δείχνει ικανοποιητικά συνεκτική
Κάτω στοιβάδα	5-7	
Εύρος πόρων	0.5- 2 - 2	
Μακροδάκτυλοι	220-40	



Σχήμα 8.6: Μembrάνη μετά από ανόπτηση 24h

Δομικά Χαρακτηριστικά μεμβρανών	Μεγέθος (µm)	Σχόλια
Άνω στοιβάδα	-	• Απουσία μακροδακτύλων
Κάτω στοιβάδα	10	• Εικόνα τηγμένου (μερικώς) πολυμερούς κυρίως στην άνω ζώνη
Εύρος πόρων	0.2 - 7έως8	• Η άνω επιφάνεια δείχνει ικανοποιητικά συνεκτική
Μακροδάκτυλοι	-	

Σχόλια-Παρατηρήσεις:

Σχολιασμός της ανόπτωσης σχετικά με την δομική μεταβολή των μεμβρανών

Από τα δείγμα που παρατίθενται ανωτέρω διαπιστώνει κανείς ότι πραγματικά η θερμική κατεργασία των δειγμάτων ακόμη και σε αυτή την φαινομενικά ήπια θερμοκρασία έχει σημαντική επίπτωση στην δομή των μεμβρανών και κυρίως σε σχέση με την παρουσία μακροδακτύλων, αλλά και την συμπαγή στοιβάδα που χαρακτηρίζει την ανώτερη περιοχή της μεμβράνης.

➤ Οι μακροδάκτυλοι τείνουν να εξαφανιστούν ή τουλάχιστον να περιοριστούν σε πολύ μεγάλο βαθμό για χρόνους κατεργασίας της τάξεως των 3 ωρών.

Ο περιορισμός τους είναι ποσοτικός τόσο σε ότι αφορά την πυκνότητα/συχνότητα που αυτοί πλέον απαντώνται εντός της πολυμερικής μάζας όσο και το μέγεθος τους.

Οι προηγούμενες παρατηρήσεις βρίσκονται σε συμφωνία με τα ευρήματα άλλων ερευνών [7],[8] σχετικές με την επίδραση της διαδικασίας ανόπτωσης σαν μέθοδο για την ύστερη «κατεργασία» μεμβρανών για την βελτιστοποίηση τα απόδοσης τους και μέσω της μεταβολής της δομής τους.

Εντούτοις έχει προκύψει από παλαιότερη μελέτη [9], ότι η τάση της ανόπτωσης είναι να οδηγεί σε μια κατανομή μεγέθους πόρων με το ίδιο ή αρκετά όμοιο εύρος αλλά μετατοπισμένο σε μικρότερες μέσες τιμές. Αυτό που συμβαίνει είναι ότι συνολικά μειώνουν τις διαστάσεις τους, με παρόμοιο τρόπο, ανεξαρτήτως του αρχικού του μεγέθους.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι μακροδάκτυλοι σχεδόν εξαφανίζονται, που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι είναι πιθανό μια διαδικασία θερμικής κατεργασίας πολυμερικών μεμβρανών να προκαλεί την κατάρρευση μεγάλου μεγέθους δομικών σχηματισμών όπως είναι οι μακροδάκτυλοι ακόμη και στην περίπτωση που οι εφαρμοζόμενες συνθήκες μπορεί να εκτιμώνται ως ιδιαίτερος ήπιες.

➤ Η επιφάνεια των δειγμάτων δείχνει ότι διατηρείται την ακεραιότητα της ακόμα και για σημαντικούς χρόνους ανόπτησης όπως πχ ανόπτηση διάρκειας 24ωρών. Ο κίνδυνος/φόβος κατάρρευσης της στοιβάδας της μεμβράνης, όπως ίσως να προΐδεάζει η κατάρρευση (;) των μακροδακτύλων, με δεδομένο το τυπικά σημαντικά μικρής έκτασης πάχος της μεμβράνης δεν επιβεβαιώνεται. Η παρατήρηση αυτή ενισχύει την άποψη ότι η επιλεγείσα ήπια διαδικασία είναι ενδεδειγμένη για το ζητούμενο δομικό αποτέλεσμα.

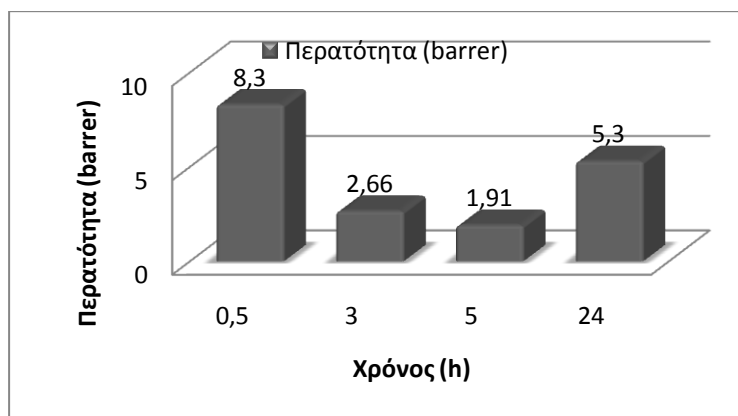
Επίσης η εικόνα της επιφανειακής στοιβάδας δείχνει ότι, όντως, η στοιβάδα αυτή καθίσταται πιο συμπαγής [10] [11], όπως άλλωστε και οι μεμβράνες γενικότερα (το οποίο μπορεί να επιβεβαιωθεί ή όχι και από δοκιμές σχετικές με περατότητες αερίων) αλλά και εκτείνεται σε μεγαλύτερο βάθος εντός της μεμβράνης.

Συμπέρασμα:

Η διαδικασία της ανόπτησης σε θερμοκρασία περίπου 90°C με δεδομένο $T_g = 190^\circ\text{C}$, δηλαδή θερμοκρασία της τάξης του $T = 0.5 * T_g$, οδηγεί σε ικανοποιητική μεταβολή της δομής της τελικής μεμβράνης για χρονική διάρκεια θέρμανσης της τάξεως των 3ωρών και πλέον.

8.4 Απόδοση μεμβρανών στην περατότητα αερίων

Ο ουσιαστικότερος συνδυασμός που μπορεί να γίνει στην περίπτωση αυτή είναι η αντιπαράθεση των στοιχείων των μετρήσεων περατοτήτων με τον χρόνο που η εκάστοτε μεμβράνη υπέστη την ανόπτηση. Όπως είναι ευκόλως κατανοητό η παράμετρος αυτή έχει βαρύνουσα σημασία για την τελική δομή που παγιώνεται στην μεμβράνη και η οποία με τη σειρά της επηρεάζει ή μάλλον καθορίζει σχεδόν αποκλειστικά την απόδοση μιας μεμβράνης.



Σχήμα 8.7: Οι μετρούμενες περατότητες για διάφορους χρόνους ανόπτησης

Σχόλια-Παρατηρήσεις:

➤ Από τον πίνακα των μετρήσεων, γίνεται αντιληπτό ότι η περατότητα, εμφανίζει μια ενδεχομένως, αρχικά πτωτική τάση σε ότι αφορά την επίδοση των μεμβρανών σε περατότητα μεθανίου και τελικά η επίδοση αυτή καθίσταται χειρότερη. Δηλαδή, ενώ αρχικά η διαδικασία της ανόπτησης των μεμβρανών δείχνει ότι οδηγεί σε λιγότερο περατά προϊόντα αρχικά, αλλά σε μεγάλους χρόνους η τάση αυτή αναστρέφεται.

Αυτό συμβαίνει διότι, η θερμοκρασία έχει την τάση να ενεργοποιεί «κλειδωμένες» ενεργειακά κινήσεις των αλυσίδων, τόσο σε τοπική κλίμακα των αλυσίδων (που ούτως ή άλλως είναι εφικτές και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες) όσο και τις κινήσεις των αλυσίδων συνολικά, με αποτέλεσμα την συμπαγοποίηση του πολυμερούς. Κατά την διάρκεια της ανόπτησης ,δηλαδή, οι αλυσίδες έχουν την δυνατότητα τα διευθετηθούν σε πλέον πυκνή διάταξη, με αποτέλεσμα να καθίστανται λιγότερο περατές. Στην περίπτωση της εκτενούς ανόπτησης για 1 ημέρα, υποδεικνύεται πιθανή λύση του συμπαγούς τμήματος (το οποίο ουσιαστικά αποτελεί τον φραγμό για κάποιο αέριο) των μεμβρανών, οπότε πλέον η συνολική απόδοση των μεμβρανών υπονομεύεται και υποβιβάζεται.

Κεφάλαιο 9: Προθρόμβωση μεμβρανών σε περιβάλλον υδρατμών

9.1 Εισαγωγή

Η τυπική διαδικασία της παρασκευής μεμβρανών με αναστροφή φάσεων (όπως περιγράφεται σε άλλη ενότητα), περιλαμβάνει την εμβάπτιση των ρευστών ακόμα μεμβρανών στο θρομβωτικό λουτρό, οπότε και εκκινεί η διαδικασία της καταβύθισης του πολυμερούς και η δημιουργία της μεμβράνης. Μία ιδέα (η εφαρμογή της οποίας δυνατόν να οδηγήσει σε ενδιαφέροντα αποτελέσματα) είναι ο συνδυασμός -παράλληλη υλοποίηση- δύο χαρακτηριστικών σταδίων στην παρασκευή μεμβρανών, της εξάτμισης του διαλύτη και της θρόμβωσης του ιξώδους διαλύματος.

Αυτή η προσέγγιση είναι ευρέως διαδεδομένη στην μορφή της επιφανειακής εξάτμισης του διαλύτη αφήνοντας την μεμβράνη στον αέρα. Υπάρχουν επίσης έρευνες στις οποίες έχουν εφαρμοστεί ασυνήθεις παραλλαγές όπως πχ η θρόμβωση πολυσουλφόνης διαλυμένης σε χλωροφόρμιο, το οποίο είναι μη-αναμειξιμο με το νερό, σε υδρατμούς σε διάφορα ποσοστά, φτάνοντας μάλιστα σε πολύ ιδιαίτερες μορφολογίες [13].

Προχωρώντας την προσέγγιση αυτή ένα βήμα παραπέρα, μπορεί να υποτεθεί ότι 'εντείνοντας' την διαδικασία της στερεοποίησης της μεμβράνης (με τα θετικά αποτελέσματα από μηχανικής άποψης αλλά ενδεχομένως και από φυσικοχημικής με την δημιουργία μιας συμπαγούς επιφανειακής στοιβάδας) μπορεί να επιτευχθούν ακόμη καταλληλότερες για διαχωρισμούς μορφολογίες, ενώ ταυτοχρόνως τα προϊόντα είναι δυνατόν να καταστούν πλέον εύχρηστα/μηχανικώς ανθεκτικά.

Τα οφέλη από την διαδικασία αυτή, είτε άμεσα είτε έμμεσα μέσω του ρυθμού θρόμβωσης, είναι πολλαπλά, ορισμένα από τα οποία είναι τα ακόλουθα:

➤ Οι μεμβράνες σταθεροποιούνται, οπότε στην τελική τους κατάσταση είναι πλέον απαλλαγμένες από μακροαποκλίσεις (ρυτίδες, κοιλώματα, συνολική κάμψη) από το επιθυμητό σχήμα

-
- Η επιφάνεια της δύναται να εμφανίσει μια συμπαγή και συνεκτική στοιβάδα (ελεγχόμενου πάχους)
 - Η μεμβράνη μπορεί να απαλλαγθεί από τους μακροδακτύλους και άλλες μορφολογικές ατέλειες που υπονομεύουν την ακεραιότητα της μεμβράνης.

9.2 Παρασκευή μεμβρανών σε περιβάλλον έντονης υγρασίας

Η 1^η προσπάθεια που γίνεται περιλαμβάνει την παρασκευή των δειγμάτων σε περιβάλλον έντονης υγρασίας με απλή τοποθέτηση των ρευστών ακόμη δειγμάτων υπεράνω θερμαινόμενου υδατικού λουτρού.

Συγκεκριμένα, τα διαλύματα πολυσουλφόνης επιστρώνονται στο επιθυμητό πάχος επί γυάλινου υποστρώματος (ύαλος μικροσκοπίου). Στη συνέχεια φέρονται σε απόσταση περίπου 4-5εκ από την επιφάνεια θερμαινόμενου υδατικού λουτρού, απιονισμένου και απεσταγμένου, το οποίο βρίσκεται σε θερμοκρασία βρασμού.

Η απόσταση αυτή κρίνεται αρχικώς ικανή να αποτρέψει εκτινασσόμενες (λόγω βρασμού) σταγόνες του λουτρού να φθάσουν στην επιφάνεια των δειγμάτων.

a/a	Κωδικός δείγματος	Θερμοκρασία (C)	Χρόνος (min)
1	Pfv-1	38	10sec
2	Pfv-2	39	0.5
3	Pfv-3	38	1
4	Pfv-4	40	2
5	Pfv-5	39	3

Πίνακας 9.1: Χρόνοι προθρόμβωσης σε υδρατμούς

Σχόλια παρατηρήσεις:

➤ Η 1^η αυτή προσπάθεια είναι μάλλον αποτυχημένη αφού στην προσπάθεια να πληρωθεί το δυνατόν το περιβάλλον θρόμβωσης με υδρατμούς, το υποκείμενο λουτρό φέρεται σε θερμοκρασία βρασμού οπότε ο εκσφενδονισμός σταγόνων δεν αποφεύγεται. Ειδικά για τις μεμβράνες που παραμένουν 2' & 3' το φαινόμενο είναι ευδιάκριτο, γεγονός που μας κάνει να υποθέσουμε ότι και οι άλλες μεμβράνες υφίστανται το αυτό αλλά ο χρόνος που παραμένουν υπό αυτές τις συνθήκες είναι μικρός, οπότε και ποσοτικά η επίδραση δεν είναι σημαντική, πλην όμως είναι υπαρκτή.

9.3 Παρασκευή μεμβρανών σε θάλαμο υδρατμών

Η παρασκευή των μεμβρανών που εξετάζονται στο παρόν μέρος μελέτης ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:

➤ Αρχικώς το πολυμερικό διάλυμα 20%Psf(26k) σε διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) εφαπλώνεται επάνω σε γυάλινο υπόστρωμα.

➤ Στο 2^ο βήμα η μεμβράνη επάνω στο υπόστρωμα της με τη βοήθεια κατάλληλου υποδοχέα φέρεται και παραμένει για επιθυμητό χρόνο εντός θαλάμου ο οποίος έχει καρεσθεί σε υδρατμούς και διατηρείται σε $T = 39 \pm 1$ °C. Στη συνέχεια η μεμβράνη που έχει εν μέρει στερεοποιηθεί (αναλόγως του χρόνου παραμονής) εισάγεται στο θρομβωτικό λουτρό το οποίο είναι απιονισμένο ύδωρ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C).

Θάλαμος δειγμάτων:

Πρόκειται για ένα απλό γυάλινο θάλαμο, με πάχος τοιχωμάτων περίπου 0,5 cm, ο οποίος απομονώνει το δείγμα στο περιβάλλον έντονης υγρασίας που δημιουργείται από την παροχή υδρατμών από θερμαινόμενη σφαιρική φιάλη πληρωμένη με απιονισμένο νερό. Οι ατμοί οδηγούνται από την σφαιρική φιάλη στο εσωτερικό του θαλάμου μέσω κατάλληλων εύκαμπτων σωληνώσεων.

Δίδεται προσοχή ώστε το ρεύμα των υδρατμών να μην κατευθύνεται απευθείας πάνω στην μεμβράνη. Με τον τρόπο αυτό δεν δημιουργείται τοπικά έντονο φαινόμενο στερεοποίησης της μεμβράνης εξαιτίας της θέρμανσής αλλά και των υγροποιούμενων υδρατμών κατά την επαφή τους με το πολυμερές.

Ταυτοχρόνως όντας αναγκαίο να αποφεύγεται η, επί των γυάλινων τοιχωμάτων του θαλάμου, συσσώρευση υγροποιούμενου ύδατος και η ιδίως σχετική επίσταξη στην υπό στερεοποίηση μεμβράνη, αφού σε αντίθετη περίπτωση το αποτέλεσμα είναι ισοδύναμο της κατά τόπους άμεσης θρομβώσεως με υγρό ύδωρ . Για να λυθεί το πρόβλημα αυτό ο θάλαμος φέρεται σε μικρή κλίση της τάξης των 5-10° προς την πλευρά που βρίσκεται η εισαγωγή των υδρατμών ενώ η υποκείμενη μεμβράνη τοποθετείται μακριά από την πλευρά αυτή.

Με την προηγούμενη μεθοδολογία παρασκευάζονται δύο ομάδες δειγμάτων για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις πολυμερούς (20 % και 25 %):

Κωδικός δειγμάτων	Χρόνος (min)	Θερμοκρασία (°C)
20%κ.β. Psf/DMF		
Pfv-1	0	38
Pfv-2	10	39
Pfv-3	30	39
Pfv-4	1	38
Pfv-5	1,5	40
Pfv-6	2	39
Pfv-7	3	39
Pfv-8	4	38

Πίνακας 9.2: Χρόνων και θερμοκρασιών κατά την προθρόμβωση μεμβρανών σε υδρατμούς,

Κωδικός δειγμάτων	Χρόνος (min)	Θερμοκρασία (°C)
25%κ.β. Psf/DMF		
Pfv-9	0	38
Pfv-10	10	39
Pfv-11	30	39
Pfv-12	1	38
Pfv-13	1,5	40
Pfv-14	2	39
Pfv-15	3	39
Pfv-16	4	38

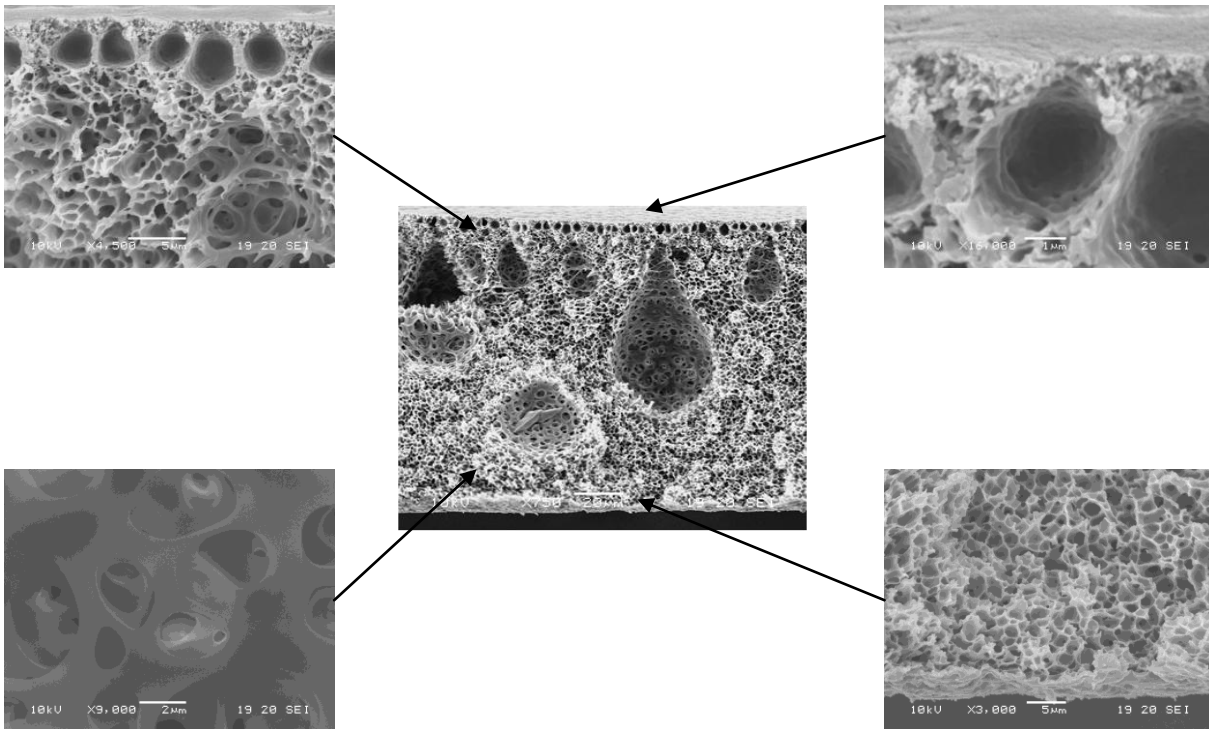
Πίνακας 9.3: Χρόνων και θερμοκρασιών κατά την προθρόμβωση μεμβρανών σε υδρατμούς,

Για την επιλογή των συγκεντρώσεων, ελήφθησαν υπόψιν οι εξής παράμετροι:

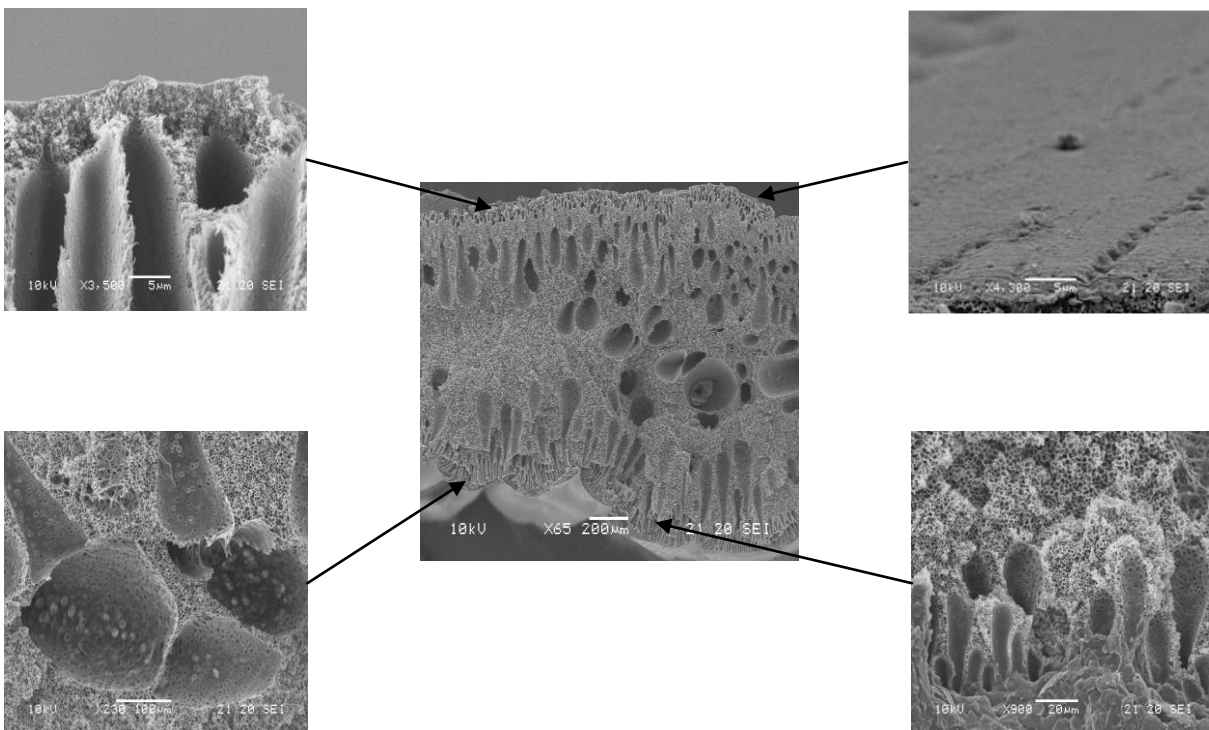
- Ζητείται σχετικώς υψηλό ιξώδες ώστε να μην επηρεαστεί η γεωμετρία της μεμβράνης, όσο αυτή είναι ακόμη ρευστή κατά την εισαγωγή της στον θάλαμο.
- Οι συγκεντρώσεις πρέπει να καλύπτουν εύρος ικανό, ώστε να είναι εμφανείς οι όποιες διαφορές ως προς το αποτέλεσμα.
- Λίαν υψηλό ιξώδες δυσχεραίνει την ομοιόμορφη και άνευ μικροφυσαλλίδων εξάπλωση.

9.4 Η χρονική παράμετρος της θρομβώσεως σε υδρατμούς

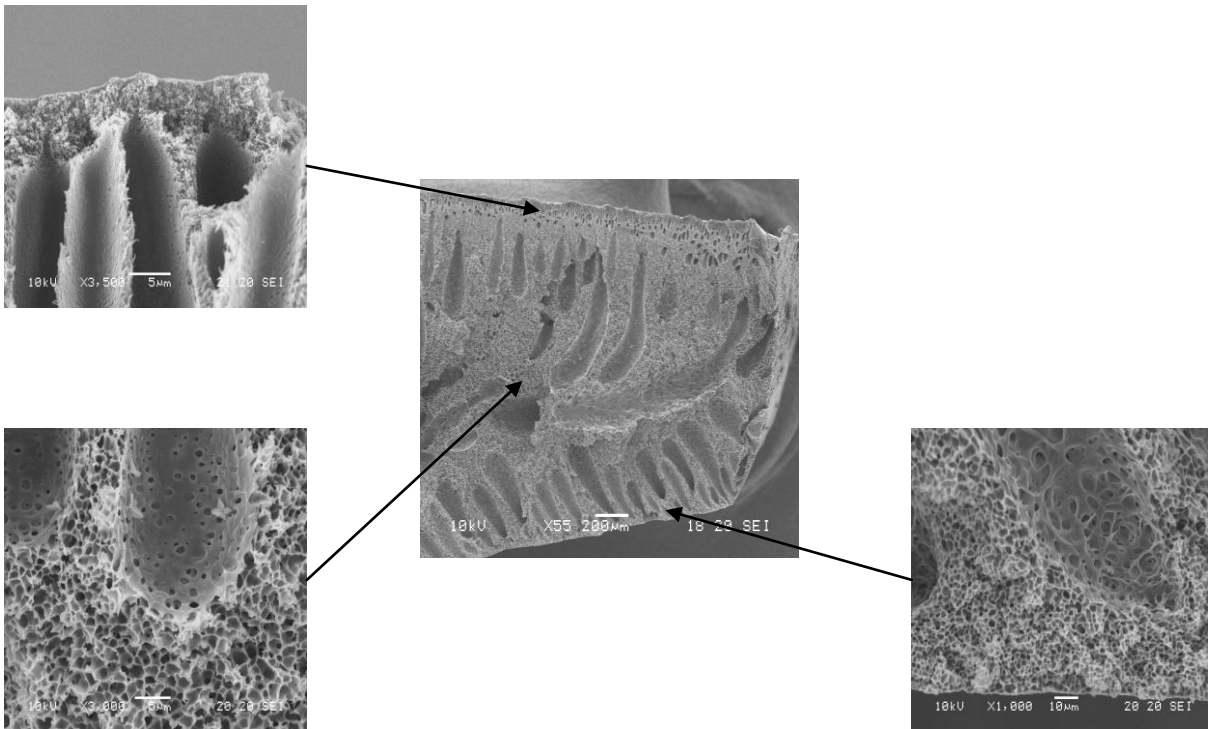
Είναι μάλλον αναμενόμενο ότι η παραμονή σε περιβάλλον έντονης υγρασίας, όπως και το ακριβές επίπεδο υγρασίας, επηρεάζει την δομή που τελικώς αναπτύσσεται [14]. Στην παρούσα ενότητα εξετάζεται η παράμετρος του χρόνου παραμονής πριν την θρόμβωση σε υδατικό λουτρό.



Σχήμα 9.1: Πολυσουλφόνη (26k) στερεοποιούμενη σε περιβάλλον υδρατμών για 30''



Σχήμα 9.2: Πολυσουλφόνη (26k) στερεοποιούμενη σε περιβάλλον υδρατμών για 90''



Σχήμα 9.3: Πολυσουλφόνη (26k)στερεοποιούμενη σε περιβάλλον υδρατμών για 240’’

	Τύπος χαρακτηριστικού	30’’	90’’	240’’
		Μέγεθος (μm)		
Άνω ζώνη μακροδακτύλων	επιφανειακοί	2,5-3	10 & 50	50-60
	υποκείμενοι	20-40	150 έως 300	~250
Κάτω ζώνη μακροδακτύλων	επιφανειακοί	-	>10 & >50	-
	υποκείμενοι	-	170-200	250
Επιδερμίδα	άνω	0,5	0,5	2
	κάτω	0,5	0,5	1
Πόροι			0,5-2	1,5-2

Πίνακας 9.4: Δομικά χαρακτηριστικά Psf,σε περιβάλλον υδρατμών πριν τη θρόμβωση της σε ύδωρ

Σχόλια-παρατηρήσεις:

➤ Μια γενική παρατήρηση σχετικά με τις μεμβράνες της ενότητας, είναι ότι δεν κατέστη δυνατό να αποφευχθεί η δημιουργία μακροδακτύλων, η αποφυγή των οποίων είναι τυπικώς επιθυμητή σε κάθε περίπτωση που εμπλέκεται υγρή αναστροφή φάσεων.

➤ Σχολιάζοντας σχετικά με τους μακροδακτύλους, γίνεται σαφές ότι έχουν δημιουργηθεί 2 ζώνες, πλησίον της άνω και της κάτω επιφάνειας. Έκαστη ζώνη φέρει δύο «υπο-ζώνες» δακτύλων, εκ των οποίων η μια είναι πολύ κοντά στην επιφάνεια της μεμβράνης και η άλλη προς το εσωτερικό της μεμβράνης. Προφανώς οι δυο «κύριες» ζώνες (άνω και κάτω επιφάνεια μεμβράνης) δημιουργούνται εξαιτίας του μετώπου θρόμβωσης κατά την εισαγωγή της μεμβράνης εντός του θρομβωτικού λουτρού.

➤ Οι δύο ομάδες πόρων που απαρτίζουν έκαστη ζώνη διαφέρουν ως προς το μέγεθος και πλήθος των δακτύλων όπως είναι εμφανές και από τις τομές των μεμβρανών. Η αυξημένη πυκνότητα των επιφανειακών δακτύλων, οφείλεται στον ανταγωνισμό αυτών αφού λόγω της εγγύτητας τους στην επιφάνεια και λόγω της γεωμετρικής ομοιότητας τους μάλλον εκκινούν τον σχηματισμό τους ταυτόχρονα και επομένως ανταγωνίζονται κατά την ανάπτυξη τους.

➤ Η παραμονή σε υδρατμούς προκαλεί μερική θρόμβωση των μεμβρανών έστω και επιφανειακά, οδηγώντας τελικά σε προϊόντα με μικρότερο εύρος μεγέθους πόρων. Τα διάφορα δομικά στοιχεία που χαρακτηρίζουν τη εκάστοτε μεμβράνη, αποκλίνουν λιγότερο από μια μέση τιμή μεγέθους. Η πιο ενδεικτική εικόνα είναι εκείνη της τομής της μεμβράνης που παρέμεινε σε υδρατμούς 240'', οπότε και οι μακροδάκτυλοι που παρατηρούνται είναι σχεδόν ίδιου μεγέθους και η μορφολογία τους είναι και αυτή πολύ όμοια.

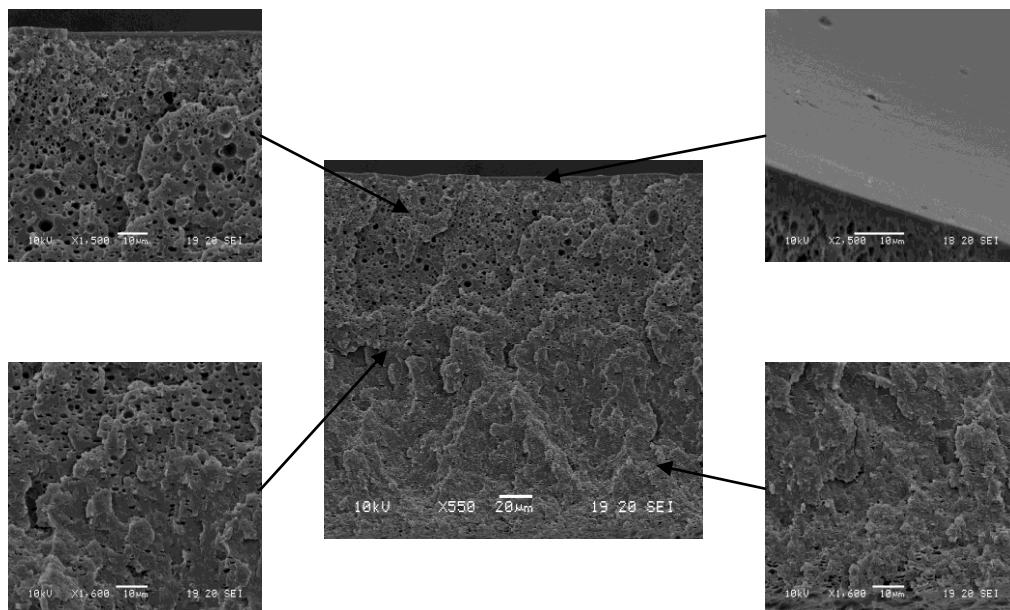
➤ Αναφερόμενοι στην επιδερμίδα που δύναται να σχηματιστεί με αυτή τη μεθοδολογία, διαπιστώνεται ότι το πάχος αυτής επηρεάζεται σημαντικά πάνω από κάποιο χρονικό διάστημα παραμονής, ειδάλλως η διαδικασία είναι αρκετά ήπια ώστε να μην δημιουργεί ανεξέλεγκτη επιδερμίδα αναφορικά με το πάχος της.

Δηλαδή η επιδερμίδα που σχηματίζεται για μικρούς χρόνους παραμονής δεν δείχνει να διαφοροποιείται σημαντικά ως προς το πάχος. Αντίθετα όταν οι μεμβράνες παραμένουν σε περιβάλλον υδρατμών για χρονικό διάστημα της τάξεως των 4' δείχνει ότι επηρεάζονται σημαντικά και η συμπαγής στοιβάδα που σχηματίζεται με υπό αυτές τις συνθήκες είναι της τάξεως των 2μm έναντι των 0.5μm, δηλαδή αυξημένη κατά ένα συντελεστή 4.

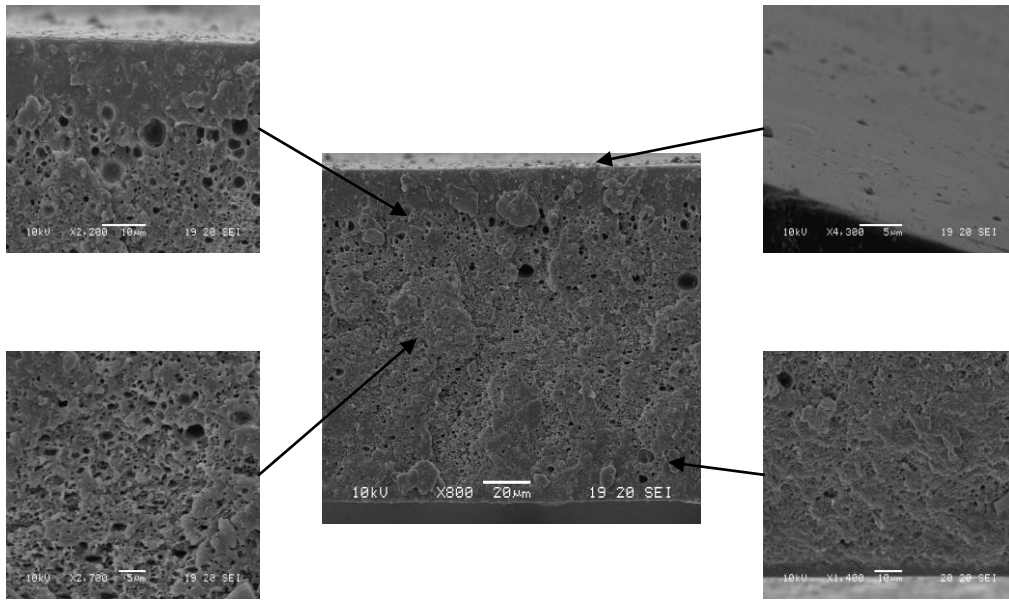
➤ Ενδιαφέρον παρουσιάζει η διαπίστωση ότι για τον μικρό και τον μεγάλο χρόνο παραμονής οι μακροδάκτυλοι τουλάχιστον της επιφανείας της μεμβράνης (άνω και κάτω) παρουσιάζονται εμφανίζονται μειωμένοι, ενώ είναι αυξημένοι στην περίπτωση του μέσου χρόνου παραμονής.

9.5 Επίδραση του μοριακού βάρους στην σχηματιζόμενη δομή

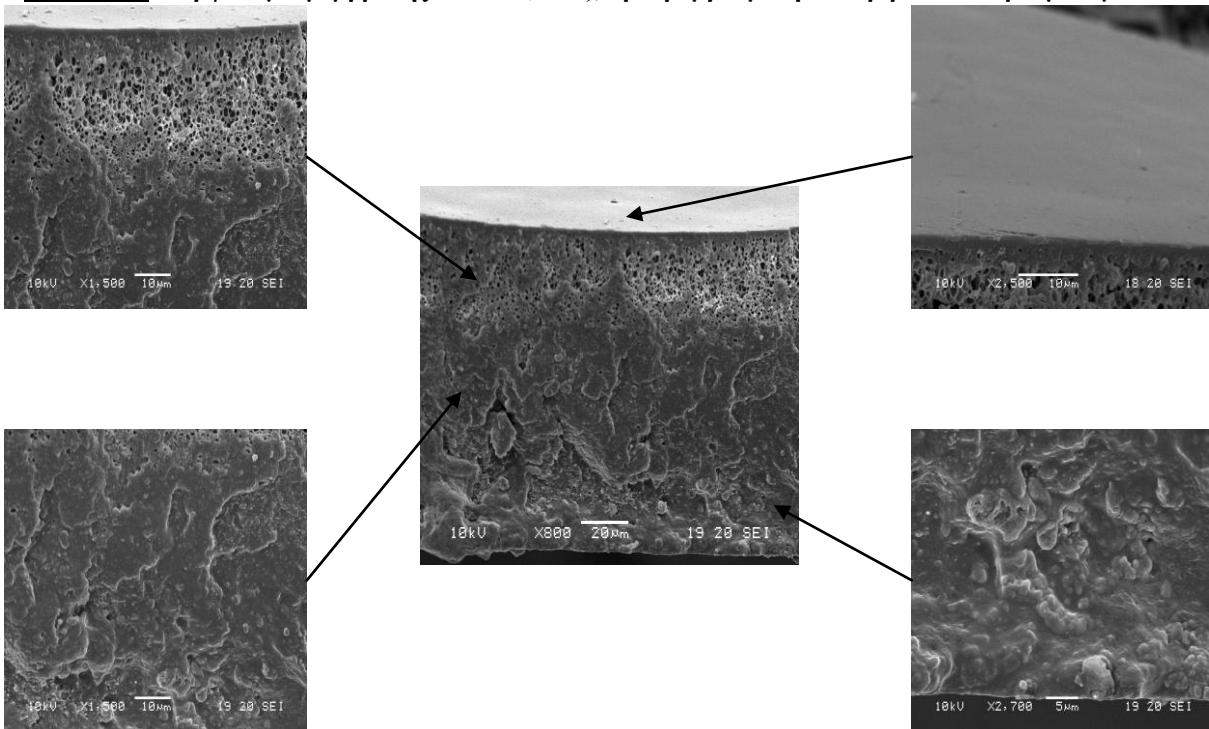
Το μοριακό βάρος του πολυμερούς, επηρεάζοντας την κινητική της θρόμβωσης ενός διαλύματος, είναι πιθανό να επηρεάζει επίσης και την αναπτυσσόμενη δομή και στην περίπτωση αυτή.



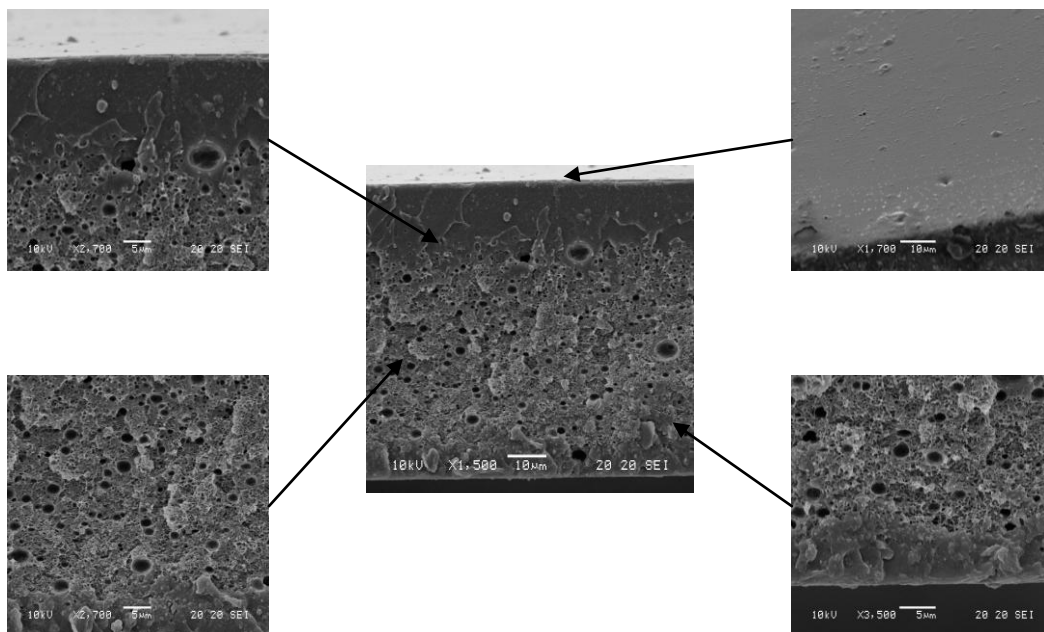
Σχήμα 9.4: Μορφολογία μεμβράνης PMMA(120k), προθρομβούμενη σε περιβάλλον υδρατμών για 90”



Σχήμα 9.5: Μορφολογία μεμβράνης PMMA(120k), προθρομβούμενη σε περιβάλλον υδρατμών για 240''



Σχήμα 9.6: Μορφολογία μεμβράνης PMMA(996k), προθρομβούμενη σε περιβάλλον υδρατμών για 240''



Σχήμα 9.7: Μορφολογία μεμβράνης PMMA(996k), προθρομβούμενη σε περιβάλλον υδρατμών για 90”

Δομικά χαρακτηριστικά	PMMA 120k		PMMA 996K	
	90”	240”	90”	240”
Άνω στοιβάδα	2	2	15-20	10
Κάτω στοιβάδα	1-2	-	6-7	5
Πόροι (άνω)	1-2 & 3	0,5-1	0,5-1	0,5-1 & 5
» (μέσο)	~1	-	0,5 & 3-4	-
» (κάτω)	~1	10	0,5	-

Πίνακας 9.5: Δομικά χαρακτηριστικά μεμβρανών PMMA 120k & 996k, για διάφορους χρόνους προθρόμβωσης σε υδρατμούς

Σχόλια-παρατηρήσεις:

➤ Από την χαμηλής μεγεθύνσεως απεικόνιση της τομής των μεμβρανών, ακόμη, καθίσταται φανερό ότι το μεγάλο MB οδηγεί σε πλέον συμπαγή δομή συγκριτικά με το μικρότερο MB. Λεπτομερέστερα:

-
1. Το συμπαγές τμήμα πλησίον της άνω και κάτω επιφάνειας είναι σημαντικά παχύτερο για το 996k δείγμα συγκριτικά με το 120k.
 2. Στο 996k δείγμα το πορώδες τμήμα του σχηματίζει μικρότερους πόρους συγκριτικά με τον 120k.
 3. Το δείγμα μεγάλου MB εμφανίζει ζώνες συμπαγούς δομής, εν αντιθέσει με το δείγμα μικρού MB που δεν παρουσιάζει τέτοιου είδους διαφοροποίηση.

Οι ανωτέρω διαφοροποιήσεις πρέπει να αποδοθούν στην εντονότερη/ ευκολότερη θρόμβωση για αυξημένο MB για παρεμφερών ρεολογικών χαρακτηριστικών διαλύματα. Η διαδικασία της εισαγωγής της ρευστής μεμβράνης σε περιβάλλον έντονης υγρασίας οδηγεί το πολυμερές σε έντονη αναστροφή φάσης και τείνει προς την στερεοποίηση του. Το γεγονός αυτό σε συσχέτισμό με το ακόλουθο στάδιο της θρόμβωσης σε υδατικό λουτρό έχει σαν αποτέλεσμα, η τελική στερεοποίηση της μεμβράνης να γίνει αρκετά αργά με άμεσο επακόλουθο την σχετικώς συμπαγή δομή που αναπτύσσεται.

➤ Συγκρίνοντας τους χρόνους παραμονής, είναι εμφανές ότι η αύξηση του χρόνου παραμονής σε υδρατμούς προκαλεί την μείωση του πορώδους. Το γεγονός αυτό οφείλεται αφενός στην αύξηση του συμπαγούς τμήματος (όπως και στην περίπτωση της πολυσουλφόνης προηγούμενης), οπότε και η διαδικασία της θρόμβωσης στο υδατικό λουτρό είναι ηπιότερη και αφετέρου, η παραμονή σε σχετικώς αυξημένη θερμοκρασία οδηγεί στην απομάκρυνση περισσότερου διαλύτη εξαιτίας του χρόνου και της αυξημένης θερμοκρασίας

➤ Η επίδραση του χρόνου παραμονής ίσως είναι σημαντικότερη και στην περίπτωση του συστήματος PMMA-ακετόνη συγκριτικά με το PSf-διμεθυλοφορμαμίδιο εξαιτίας του πτητικότερου διαλύτη του 1^{ου} συστήματος, δεδομένης και της σχετικώς αυξημένης θερμοκρασίας που σημειώνεται και την παρασκευή των μεμβρανών στο στάδιο της εισαγωγής τους στο περιβάλλον των υδρατμών.

9.6 Περαιότητα μεμβρανών προ-θρομβούμενων σε υδρατμούς

Η απόδοση των μεμβρανών τροποποιούμενων σε περιβάλλον υδρατμών πριν την θρόμβωση, μελετάται σε ότι αφορά την περαιότητα μεθανίου, όπως φαίνεται από τον ακόλουθο πίνακα.

Χρόνος παραμονής (sec)	Συγκέντρωση ρεύματος CH ₄ (%)	Συγκέντρωση ρεύματος He (%)	Περατότητα (barrer)
0	91.98	0.0047	0.005
10	83.95	0.678	9.15
50	84.25	1.34	34.54
90	84.38	0.68	1.44
180	86.92	0.76	11.75
240	8.31	1.01	3.085

Πίνακας 9.6: Περατότητα μεθανίου για μεμβράνες πολυσουλφόνης, προθρομβούμενες σε υδρατμούς

Σχόλια:

- Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν περίπλοκη, μη μονότονη, σχέση χρόνου παραμονής και περατότητας. Τα σχετικά ανάγονται στην μεταβολή ποικιλίας δομικών χαρακτηριστικών (το σύνολο των οποίων επηρεάζει την περατότητα) με τον χρόνο παραμονής.

Κεφάλαιο 10: Επίδραση θρομβωτικού λουτρού

10.1 Είδος θρομβωτικού λουτρού

Μια εκ των βασικότερων παραμέτρων της διαδικασίας παρασκευής μεμβρανών με τη μέθοδο της αναστροφής φάσεων, είναι το θρομβωτικό λουτρό. Πολλά από τα φυσικά αλλά και χημικά χαρακτηριστικά του θρομβωτικού λουτρού, προσδιορίζουν σε μεγάλο βαθμό την μορφολογία και κατά συνέπεια την συμπεριφορά της τελικής μεμβράνης. Στα πλαίσια αυτής αυτού, του γεγονότος, γίνεται μια πολύπλευρη προσέγγιση της σχέσης του με την απόδοση που εμφανίζει μια μεμβράνη σε διαδικασίες που εμπλέκουν περατότητα αερίων.

Τα συστήματα που μελετώνται στην ενότητα αυτή, είναι τα:

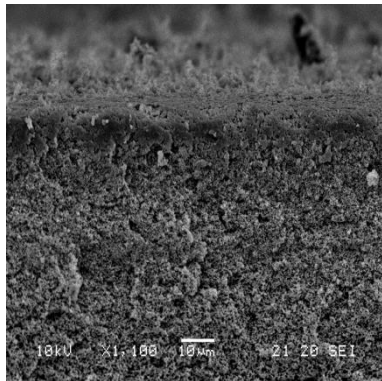
- 20%wt PMMA / Ακετόνη / Αιθανόλη
- 20%wt PMMA / Ακετόνη / Μεθανόλη

Παρασκευή δειγμάτων: Η παρασκευή των μεμβρανών γίνεται με την μέθοδο της απλούστερης περίπτωσης υγρής αναστροφής φάσεων. Τα προαναφερθέντα συστήματα μορφοποιούνται σε λεπτή στρώση ρευστής μεμβράνης επί γυάλινου υποστρώματος και στη συνέχεια εμβαπτίζονται στο ανάλογο λουτρό θρόμβωσης. Τελικά οι λαμβανόμενες μεμβράνες εξετάζονται ως προς την μορφολογική τους εικόνα ώστε αυτή στη συνέχεια να συσχετιστεί με την απόδοση τους σε ότι αφορά την περατότητα που εμφανίζει σε αέριο άζωτο.

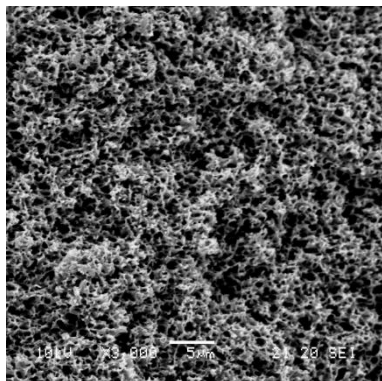
Κωδικός δείγματος	Διαλύτης
Pm-**	Αιθανόλη (EtOH)
Pm-**	Μεθανόλη (MetOH)

Πίνακας 10.1: Θρόμβωση μεμβρανών σε ποικίλα θρομβωτικά λουτρά

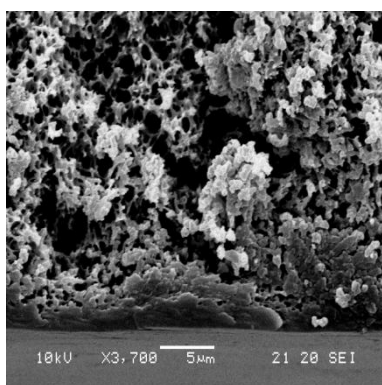
Θρόμβωση σε Μεθανόλη (MetOH)



Σχήμα 10.1: Άνω περιοχή μεμβράνης

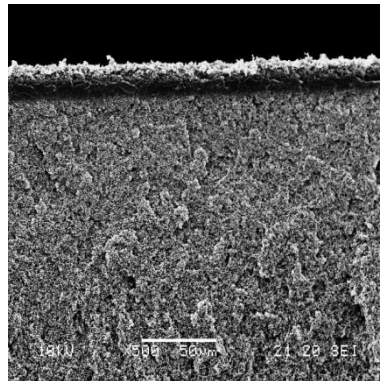


Σχήμα 10.2: Μέσο μεμβράνης

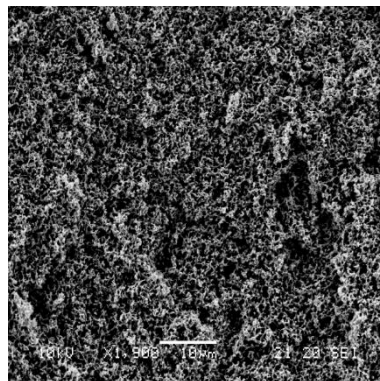


Σχήμα 10.3: Κάτω περιοχή μεμβράνης

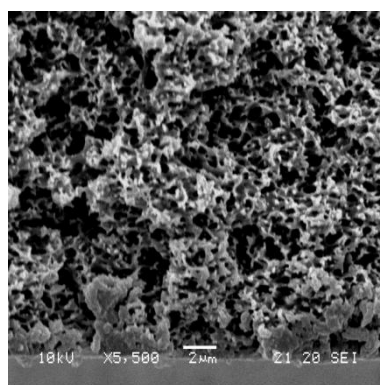
Θρόμβωση σε Αιθανόλη (EtOH)



Σχήμα 10.4: Άνω περιοχή μεμβράνης



Σχήμα 10.5: Μέσο μεμβράνης



Σχήμα 10.6: Κάτω περιοχή μεμβράνης

	EtOH	MetOH
Άνω στοιβάδα (μm)	17	5-6
Κάτω στοιβάδα (μm)	2	0,7-0,8
Άνω περιοχή (μm)	0,3-0,4	0,5-0,6
Μέση »	0,7-0,8	0,7-0,8
Κάτω »	0,2-0,3	0,5-0,7

Πίνακας 10.2: Μεγέθη δομικών χαρακτηριστικών PMMA θρομβούμενου σε αλκοόλη

Σχόλια-Παρατηρήσεις:

➤ Ένα εκ των χαρακτηριστικότερων δομικών στοιχείων που παρουσιάζονται στον πολύ-μεθακρυλικό-μεθυλεστέρα είναι οι μακροδάκτυλοι, που στην προκειμένη περίπτωση απουσιάζουν εντελώς από την μάζα του πολυμερούς.

Οι μακροδάκτυλοι που αποτελούν μια συχνά αναπόφευκτη συνέπεια της αναστροφής φάσεων για το δεδομένο πολυμερές, εδώ δεν έχουν σχηματιστεί, γεγονός που θεωρείται πολύ θετικό λαμβάνοντας υπόψη την ψαθυρότητα του υλικού.

➤ Συγκρίνοντας τις δύο αυτές περιπτώσεις, παρατηρείται ότι η αλκοόλη με το μεγαλύτερο αριθμό ατόμων ανθρακικής αλυσίδας, δηλαδή η αιθανόλη, οδηγεί στον σχηματισμό περισσότερο συμπαγών προϊόντων, όπως γίνεται αντιληπτό από τον ανάλογο πίνακα.

➤ Τα σημαντικότερα οφέλη εντοπίζονται στην έντονη αύξηση των συμπαγών στοιβάδων, τόσο στην άνω περιοχή όσο και στην κάτω περιοχή των μεμβρανών, πλησίον της επιφάνειας έκαστης μεμβράνης. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερος σημαντικό αφού στις ασύμμετρες εκδοχές των μεμβρανών, σε εφαρμογές όπως η περατότητες των αερίων που ενδιαφέρει ιδιαίτερος στη παρούσα εργασία, λαμβάνουν χώρα στο συμπαγές τμήμα.

➤ Το συνολικό πορώδες της κύρια μάζας των μεμβρανών παρουσιάζεται μειωμένο. Το μέγεθος των πόρων στο μεγαλύτερο τμήμα της μάζας της μεμβράνης, δείχνει ότι έχει μειωθεί (στατιστικά) ασχέτως της αποστάσεως αυτού από το μέτωπο θρόμβωσης τόσο συγκριτικά με τις περιπτώσεις που οι μεμβράνες θρομβούνται σε απλό υδατικό λουτρό,

όσο και στην παρούσα περίπτωση που η μείωση του πορώδους ακολουθεί την αύξηση του μεγέθους των αλκοολών κατά τρόπο αντιστρόφως ανάλογο. Δηλαδή το πορώδες μειώνεται με την θρόμβωση σε «μεγαλύτερη» αλκοόλη

10.2 Ερμηνεία των δομικών παρατηρήσεων

A) Μέγεθος μορίων μη-διαλύτη:

Παρόμοια με τα προηγούμενα αποτελέσματα, σε ότι αφορά την δομή των μεμβρανών παρατηρούνται και για την περίπτωση της χρήσης της ισοτακτικής προπανόλης, οπότε διαπιστώνεται αύξηση του πάχους της επιφανειακής στοιβάδας [15] σε σχέση με την χρήση του απλού απιονισμένου νερού ως θρομβωτικού. Επίσης η σχέση των δομών μεταξύ των προηγούμενων περιπτώσεων, αναφορικά με την επίδραση τους στην δομή των μεμβρανών, είναι σε συμφωνία με ανάλογη μελέτη που έγινε για αλκοόλες ή θρομβωτικά τύπου R-OH [16] κατά το οποίο συμπεράθηκε ότι η αύξηση του μεγέθους των αλυσίδων των αλκοολών, οδηγεί σε μείωση του πορώδους των μεμβρανών.

Φαίνεται δηλαδή, ότι η ταχύτητα θρόμβωσης με την χρήση των αλκοολών μειώνεται σημαντικά εξαιτίας του μειωμένου συντελεστή διάχυσης που παρουσιάζουν τα μόρια αυτά εντός της θρομβούμενης/στερεοποιούμενης πολυμερικής μάζας. Επομένως στην περίπτωση αυτή, η μειωμένη ταχύτητα θρόμβωσης που χαρακτηρίζει χρονικά την διαδικασία εξαιτίας του είδους του θρομβωτικού και της αυξημένης συμπαγής στοιβάδας, οδηγεί τελικώς στην ομοιόμορφη παρατηρούμενη δομική εικόνα.

B) Οξύτητα θρομβωτικού λουτρού

Η επίδραση των διαφόρων θρομβωτικών και ιδιαίτερα η διαφορά που παρατηρείται στην μικροδομή των μεμβρανών για τα διάφορα λουτρά δικαιολογείται δευτερευόντως και από την διαφορά της οξύτητας που χαρακτηρίζουν τις αλκοόλες.

Η κατάταξη των αλκοολών με βάση την οξύτητα τους, ακολουθεί την τάση που ορίζει την σταθερά pK_a να αυξάνει με αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα της αλκοόλης.

Συνοπτικά αυτό παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα
(περιλαμβάνονται οι συνηθέστερες των αλκοολών).

Αλκοόλη	pK _a
2-μέθυλο-2-προπανόλη	18
2-προπανόλη	17
Αιθανόλη	15,9
Μεθανόλη	15,5

Πίνακας 10.3: Οξύτητα συνηθέστερων αλκοολών

Συνδυάζοντας λοιπόν τα προηγούμενα γίνεται αντιληπτό ότι η αιθανόλη είναι ελαφρώς πιο όξινη συγκριτικά με την μεθανόλη. Η τάση αυτή στην περίπτωση της θρόμβωσης πολυμερών με χρήση αλκοολών αυξάνει το πορώδες [17]. Δηλαδή με αύξηση του pH (άρα μείωση της οξύτητας) του διαλύματος θρόμβωσης, το τελικό προϊόν καθίσταται περισσότερο πορώδες.

10.3 Περαιτότητες μεμβρανών

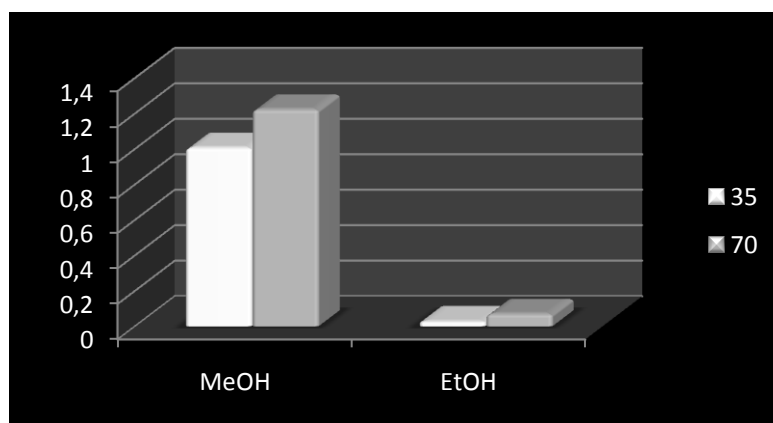
Ο απώτερος στόχος βεβαίως είναι η διαπίστωση της απόδοσης των μεμβρανών σε ότι αφορά την περαιτότητα αερίων. Έτσι λοιπόν διεξάγονται τα ακόλουθα πειράματα:

Κωδικός	Θρομβωτικό λουτρό	Θερμοκρασία Μεμβράνης (°C)	Συγκέντρωση Ρεύματος N ₂ (%)	Συγκέντρωση N ₂ (%)
Perm-pm1	EtOH	70	96,52	0,28
Perm-pm2	EtOH	35	97,25	0,108
Perm-pm3	MetOH	70	85,4	4,17
Perm-pm4	MetOH	35	84,56	3,49

Πίνακας 10.4: Πειράματα περαιτοτήτων αζώτου (N₂) για PMMA (350k)

Κωδικός	Θερμοκρασία Μεμβράνης (°C)	Περατότητα (barrer)
Perm-pm1	70	0,070
Perm-pm2	35	0,028
Perm-pm3	70	1,223
Perm-pm4	35	1,007

Πίνακας 10.4: Περατότητα σε barrer για PMMA θρομβούμενο σε MeOH & EtOH



Σχήμα 10.7: Περατότητα σε barrer για PMMA θρομβούμενο σε MeOH & EtOH

Από τις μετρούμενες τιμές επομένως μπορούμε να συμπεράνουμε ότι πραγματικά η θρόμβωση σε λουτρό μεθανόλης οδηγεί σε περισσότερο περατές μεμβράνες συγκριτικά με την περίπτωση της χρήσης αιθανόλης, οπότε και επιβεβαιώνονται οι προαναφερθέντες παρατηρήσεις.

10.4 Χρόνος επίδρασης ενδιάμεσου σταδίου λουτρού

Με δεδομένα τα αποτελέσματα που έχει στην μικροδομή μίας μεμβράνης ένα ενδιάμεσο στάδιο θρόμβωσης, προκύπτει το εύλογο ερώτημα της επίδρασης που εμφανίζει στην περατότητα ο χρόνος του σταδίου αυτού. Εφόσον δηλαδή το ενδιάμεσο αυτό στάδιο καλείται να μεταβάλει την κινητική του φαινομένου της θρόμβωσης και επομένως την τελική σχηματιζόμενη δομή.

Στα πλαίσια της μελέτης αυτής, παρασκευάζονται μεμβράνες πολυσουλφόνης σε διαλύτη DMF και θρομβούνται σε νερό. Πριν όμως την τελική εμφύσηση τους στο υδατικό λουτρό, εμφύονται σε λουτρό καθαρής αιθανόλης (που όπως είναι φανερό από την προηγηθείσα ενότητα έχει την μεγαλύτερη επίδραση στην δομή της μεμβράνης) για διάφορους χρόνους και τελικά ακολουθεί το στάδιο της ξήρανσης που λαμβάνει χώρα στον αέρα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για 24h.

Οι συγκεκριμένες παράμετροι παρασκευής αναγράφονται ακολούθως:

- Σύστημα: Psf (26k) / DMF
- Λουτρό προθρόμβωσης : Αιθανόλη
- Λουτρό θρόμβωσης: απιονισμένο νερό
- Θερμοκρασία παρασκευής: 25°C
- Ξήρανση: 25°C για 24h (συνθήκες περιβάλλοντος)

Τα δείγματα που παρασκευάζονται και οι χρόνοι που αφήνονται στο ενδιάμεσο λουτρό της αιθανόλης, αναγράφονται στον ακόλουθο πίνακα:

Κωδικός Δείγματος	Χρόνος (min)
Pf-5	0.5
Pf-6	1
Pf-7	1.5
Pf-8	2
Pf-9	2.5
Pf-10	3
Pf-11	3.5
Pf-12	5
*Pf13	∞

Πίνακας **: Χρόνοι θρόμβωσης σε λουτρό αιθανόλης, μεμβρανών πολυσουλφόνης 26k

**το δείγμα αυτό είναι θρομβούται εξ' ολοκλήρου σε λουτρό αιθανόλης*

Τα δείγματα αυτά μελετώνται όσον αφορά την απόδοσή τους σε περατότητα μεθανίου επιλέγοντας τα ενδεικτικότερα εξ αυτών.

Κωδικός Δείγματος	Χρόνος προθρόμβωσης(min)	Συγκέντρωση Ρεύματος CH ₄ (%)	Συγκέντρωση CH ₄ (%)	Περατότητα (barrer)
Pf-5	0.5	0,33	91,49	5,76
Pf-8	1.5	0,31	91,73	4,53
Pf-10	3	0,35	87,39	4,37
Pf-12	5	0,33	86,93	5,09
*Pf-13	∞	1,04	86,3	2,39

Πίνακας **: περατότητες μεμβρανών με ενδιάμεσο λουτρό θρόμβωσης αιθανόλης

**το δείγμα αυτό είναι θρομβούται εξ' ολοκλήρου σε λουτρό αιθανόλης*

Σχόλια-παρατηρήσεις:

➤ Συγκρίνοντας μεμβράνες που «τροποποιήθηκαν» τμηματικά πριν την θρόμβωση τους σε αιθανόλη, με την αντίστοιχη περίπτωση της θρόμβωσης εξ ολοκλήρου σε αιθανόλη, γίνεται ευκόλως αντιληπτό, ότι τώρα οι μεμβράνες καθίσταται περισσότερο περατές. Δηλαδή η επίδραση του υδατικού λουτρού, σαν μέσο για την ολοκλήρωση της διαδικασίας της θρόμβωσης, οδηγεί σε περατά προϊόντα. Η επίδραση είναι σημαντική, καθώς η πλήρης θρόμβωση σε αιθανόλη, οδηγεί σε συστήματα που παρουσιάζουν τιμές περατότητας μειωμένες κατά ένα συντελεστή της τάξης του 2.

➤ Η τιμή της περατότητας για μεμβράνες αυτού του είδους, είναι σχετικά υψηλή, συγκρινόμενη με την αντίστοιχη άλλων ασύμμετρων πορώδων συστημάτων, όπως πχ πολυσουλφόνη κατόπιν ανοπτήσεως ή ακόμη και στην περίπτωση της πολυσουλφόνης θρομβούμενης σε μεθανόλη έστω και μερικώς, (βλ. προηγούμενες ενότητες).

Κεφάλαιο 11: Διόρθωση μεμβρανών για διαχωρισμό αερίων

11.1 Εισαγωγή

Βιβλιογραφικά, η επιφανειακή τροποποίηση (είτε για διόρθωση σφαλμάτων είτε για μεταβολή της επιφανειακής φυσικοχημείας) πολυμερικών μεμβρανών επιχειρείται με ποικιλία τρόπων. Ενδεικτικά, εφαρμόζεται κατεργασία πλάσματος για την βελτίωση της υδροφιλικότητας [18], αναπτύσσεται λεπτή επιφανειακή στρώση με φωτο-πολυμερισμό [19], αναπτύσσεται λεπτή στρώση υψηλής περατότητας (πχ στρώση σιλικόνης), αναπτύσσεται λεπτή επιφανειακή στρώση άνθρακα για την βελτίωση της διαπερατότητας / εκλεκτικότητας μεμβρανών [20] κ.α.

11.2 Σημασία ακεραιότητας μεμβρανών

Η απόδοση, όμως των μεμβρανών όσον αφορά τον διαχωρισμό αερίων και γενικότερα την απόδοση τους σε ζητήματα που αφορούν περατότητα αερίων, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό, μεταξύ των άλλων και από την ακεραιότητα τους. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση των ασύμμετρων μεμβρανών, το προαναφερθέν ζήτημα γίνεται κρισιμότερο, γιατί ο διαχωρισμός γίνεται από την επιφανειακή, συμπαγούς υφής, στοιβάδα της μεμβράνης η οποία ως επί το πλείστον εκτείνεται σε απόσταση μερικών μικρομέτρων από την επιφάνεια.

Ως εκ τούτου κρίνεται σημαντική η διερεύνηση, της διόρθωσης της επιφάνειας των μεμβρανών, για τις περιπτώσεις που διαπιστώνεται ασυνέχεια ή μη-ακεραιότητα της επιφάνειας κάποιας μεμβράνης.

Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει συνήθως την επίστρωση κάποιου ελαστομερούς πολυμερούς στην επιφάνεια της εν λόγω μεμβράνης, με διάφορες παραλλαγές όπως πχ [21], [22]. Επίσης, με δεδομένο το γεγονός ότι είναι απόλυτα θεμιτό το διορθωτικό υμένιο να μην

καθίσταται το ίδιο ισχυρός φραγμός (> χαμηλή περατότητα), η επιλογή ελαστομερών υλικών ενδείκνυται λόγω των σχετικώς μεγάλων περατοτήτων που επιδεικνύει συγκριτικά με άλλα υλικά [23], όπως φαίνεται και στον ακόλουθο πίνακα.

Πολυμερές διόρθωσης	Περατότητα (barrers)				
	O ₂	N ₂	He	CO ₂	CH ₄
PTMSP	9710	6890	6750	3700	18400
Poly(4-methyl-1-pentyne)	2700	1330	2630	10700	2900
Σιλικόνη (άμορφη)	781	351	590	4550	1430
TMPA-6FDA Polyimide	27	35.6	440	-	28.2
PPO	14.6	6.7	95.4	84.6	14.9
Tetrabromobisphenol A Polycarbonate	1.36	0.182	17.6	4.23	0.126
PSf	1.2	0.2	11	4.9	0.21

Πίνακας 11.1: Ενδεικτικές περατότητες διαφόρων «απλών αερίων», για διάφορα ελαστομερή χρησιμοποιούμενα σε διορθώσεις υμενίων

11.3 Βασική ιδέα διόρθωσης μεμβρανών:

Η διόρθωση μη-συνεκτικών/μη-ακέραιων βασίζεται στην απλή ιδέα της διάχυσης των μορίων ενός αερίου με τυχαία διεύθυνση μέσα στην μάζα ενός συμπαγούς υμενίου πολυμερούς.

Προσέγγιση:

Για να διορθωθεί το προαναφερθέν πρόβλημα με βάση την εκτεθείσα λογική, μπορεί να αναπτυχθεί στην άνω επιφάνεια της μεμβράνης, ένα λεπτό υμένιο πολυμερούς, το οποίο δρα ουσιαστικά ως ένα στρώμα εντός του οποίου το διαχεόμενο αέριο «διαλύεται» και διασκορπίζεται εντός ολόκληρης της μάζας του. Αυτό συνεπάγεται ότι τελικά μόνο ένα μικρό

ποσοστό των μορίων του αερίου θα συναντήσει την ατέλεια, παρακάμπτοντας τη μεμβράνη. Δηλαδή το υμένιο αυτό δεν καλείται να αντικαταστήσει την ίδια την μεμβράνη εξολοκλήρου ή έστω την διαχωριστική της στοιβάδα, αλλά απλώς χρησιμοποιείται για να αμβλύνει την επίδραση της ατέλειας.

Με βάση λοιπόν την λογική αυτή, ότι δηλαδή από το υμένιο απαιτείται απλώς και μόνο να καταστήσει την ατέλεια δυσπρόσιτη για το σύνολο του προς διάχυση αερίου, τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον είναι ελαστομερή υλικά που μορφοποιούνται εύκολα αλλά και είναι εντόνως περατά.

Για λόγους βέλτιστης δυνατής συνέχειας του συστήματος μεμβράνη-διορθωτικό υμένιο, γίνεται προσπάθεια να αναπτυχθεί υμένιο από το ίδιο πολυμερές με αυτό της μεμβράνης. Η εναπόθεση του γίνεται με απλή εξάτμιση, με «βεβιασμένη εξάτμιση» είτε με τη μέθοδο εφαπλώσεως δια περιστροφής (spin-coating) χρησιμοποιώντας πάντοτε σχετικά λεπτόρρευστα διαλύματα. Οι διαδικασίες αυτές επιλέγονται με βάση την απλότητα που τις διακρίνει σαν διαδικασίες ανάπτυξης υμενίων, οπότε και μάλλον είναι ιδανικοί υποψήφιοι ώστε τελικά να ευρεθεί η καταλληλότερη μέθοδος για την λύση του προαναφερθέντος προβλήματος.

11.4 Επιλογή χαρακτηριστικών λεπτόρρευστου διαλύματος επίστρωσης, με απλή εξάτμιση

Σε ένα 1^ο σύνολο πειραμάτων, εφαρμόζεται η απλούστερη εκδοχή για την ανάπτυξη συμπαγών υμενίων: η απλή εξάτμιση του διαλύτη. Με δεδομένη λοιπόν την μέθοδο που χρησιμοποιείται, ο διαλύτης που επιλέγεται για την παρασκευή των λεπτόρρευστων διαλυμάτων των υμενίων, είναι οι πτητικότεροι εκ των διαθέσιμων «απλών» διαλυτών (βλ. προηγούμενες ενότητες) και συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται τα:

α) χλωροφόρμιο

β) τετραϋδροφουράνιο (THF)

- Τα διαλύματα που παρασκευάζονται είναι συγκέντρωσης 2%κ.β., 3%κ.β. & 6%κ.β. και για τα δύο διαθέσιμα μοριακά βάρη πολυσουλφόνης 26k και 50k .
- Η μεμβράνη που χρησιμοποιείται σαν υπόστρωμα παρασκευάζεται από 20%κ.β. Psf / DMF θρομβούμενη σε νερό και το πάχος της είναι της τάξεως των 700μm.

Διαδικασία επίστρωσης: Η εφάπλωση των διαλυμάτων επί των μεμβρανών-υποστρωμάτων, λαμβάνει χώρα με την βοήθεια σιφωνίου ώστε να χρησιμοποιείται σταθερή ποσότητα διαλύματος. Το πολυμερικό υπόστρωμα έχει σταθερό εμβαδόν περίπου 2,25-4cm² (τετράγωνα τμήματα μεμβρανών μήκους 1,5-2cm), ενώ το πολυμερικό διάλυμα που προστίθεται είναι περίπου 2ml. Μετά την εφάπλωση των διαλυμάτων, το λεπτόρρευστο διάλυμα αφήνεται στον αέρα προς εξάτμιση του διαλύτη και σε συνθήκες περιβάλλοντος για χρονικό διάστημα 24h.

Κωδικός δείγματος	MB πολυμερούς	Συγκέντρωση (%κ.β.)	Διαλύτης
Psfm-1	26k	2	THF
Psfm-2	»	2	Χλωροφόρμιο
Psfm-3	»	3	THF
Psfm-4	»	3	Χλωροφόρμιο
Psfm-5	»	6	THF
Psfm-6	»	6	Χλωροφόρμιο
Psfm-7	50k	2	THF
Psfm-8	»	2	Χλωροφόρμιο
Psfm-9	»	3	THF
Psfm-10	»	3	Χλωροφόρμιο
Psfm-11	»	6	THF
Psfm-12	»	6	Χλωροφόρμιο

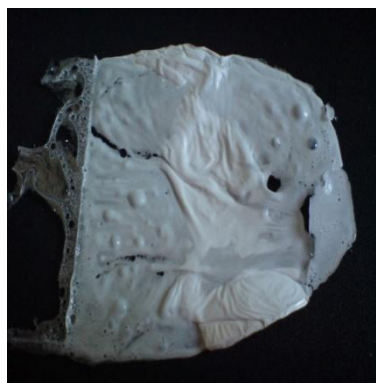
Πίνακας 11.2: Πίνακας διορθωτικών υμενίων πολυσουλφόνης

11.5 Εφαρμογή των διαλυμάτων επί του πολυμερικού υποστρώματος:

Στις ακόλουθες εικόνες, φαίνεται καθαρά η επίδραση του διαλύματος στην βασική υποκείμενη διορθωμένη μεμβράνη.



Σχήμα 11.1: Μεμβράνη μετά την προσθήκη διαλύματος 3%Psf / THF



Σχήμα 11.2: Μεμβράνη μετά την προσθήκη διαλύματος 3%Psf / Χλωροφόρμιο

Σχόλια-παρατηρήσεις:

➤ Η προσπάθεια ανάπτυξης υμενίων υπό τις προαναφερθείσες συνθήκες δεν ήταν επιτυχής. Οι μεμβράνες παρά τον έντονα πηκτικό χαρακτήρα των διαλυτών που χρησιμοποιούνται προσβάλλονται από αυτούς σε βαθμό τέτοιο ώστε λαμβάνονται μη ικανοποιητικά τελικά προϊόντα, όπως καθίσταται φανερό από την περιορισμένη μηχανική αντοχή των τελευταίων κατά την προσπάθεια εφαρμογής ακεραίων μερών τους για διαδικασίες περατότητας αερίων.

11.6 Τροποποίηση αρχικού διαλύματος

Τα δείγματα της αυτής παρασκευάζονται με στόχο την βελτιστοποίηση της ταχύτητας θρόμβωσης και πιθανή την αποφυγή καταστροφής τους. Από την θεωρία της αναστροφής φάσεων, ένας εκ των τρόπων για την επιτάχυνση της διαδικασίας της θρόμβωσης είναι η παρασκευή αρχικού διαλύματος που περιέχει μικρή ποσότητα μη-διαλύτη, ώστε το τελικό

διάλυμα να προσεγγίσει την γραμμή της διαφασικής περιοχής στο διάγραμμα φάσεων. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το ζητούμενο είναι επιτεύξιμο με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας αιθανόλης.

Η επιλογή της αιθανόλης (μη-διαλύτη) για την επιτάχυνση της θρόμβωσης έγινε πρωτίστως με σκοπό να υπάρχει ένα κοινό μέτρο αναφοράς για τις δύο περιπτώσεις των διαλυτών που χρησιμοποιούνται (THF & Χλωροφόρμιο). Η πολυσουλφόνη θρομβούται και στο απλούστερο αντιδραστήριο όλων, το H₂O, πλην όμως το ύδωρ είναι μεν αναμίξιμο με το THF αλλά όχι με το χλωροφόρμιο, οπότε στην περίπτωση που τα δείγματα ήταν επιτυχημένα άμεση σύγκριση δεν θα ήταν εφικτή. Δευτερευόντως, η αιθανόλη είναι μάλλον ισχυρότερο θρομβωτικό συγκριτικά με το ύδωρ, όπως φαίνεται και σε ανάλογη ενότητα της παρούσας εργασίας.

Επιπροσθέτως η αιθανόλη, είναι πολύ πτητικότερη του ύδατος, οπότε το υπερκείμενο υμένιο φτάνει στην τελική του στερεή κατάσταση σε συντομότερο χρονικό διάστημα. Πλην όμως είναι μη διαλύτης για τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στην μελέτη αυτή, όπως και το ύδωρ, οπότε η παραμονή του ύδατος επί της μεμβράνης θα άφηνε την μεμβράνη ανεπηρέαστη. Επομένως κατά μια έννοια το επιχείρημα δεν είναι βαρύνουσας σημασίας πλην όμως ήταν ένας δευτερεύων λόγος για την συγκεκριμένη επιλογή.

Διαδικασία επίστρωσης: Η εφάπλωση των διαλυμάτων επί των μεμβρανών υποστρωμάτων με την βοήθεια σιφωνίου ώστε να χρησιμοποιείται σταθερή το δυνατόν ποσότητα διαλύματος. Το πολυμερικό υπόστρωμα έχει σταθερό εμβαδό περίπου 2,25-4cm² (τετράγωνα τμήματα μεμβρανών μήκους 1,5-2cm), ενώ το πολυμερικό διάλυμα που προστίθεται είναι περίπου 2ml. Μετά την εφάπλωση των διαλυμάτων, το λεπτόρρευστο διάλυμα αφήνεται στον αέρα προς εξάτμιση του διαλύτη, σε συνθήκες περιβάλλοντος για χρονικό διάστημα 24h. (Η διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων είναι η ίδια με την 1^η σειρά δειγμάτων)

Η μεμβράνη που χρησιμοποιείται σαν υπόστρωμα είναι όμοια με αυτή της προηγούμενης περίπτωσης: Η μεμβράνη που χρησιμοποιείται σαν υπόστρωμα

παρασκευάζεται από 20%κ.β. Psf / DMF θρομβούμενη σε νερό και το πάχος της είναι της τάξεως των 700μm.

Το δείγμα Psfm-21 αποτελεί μόνο του ένα διερευνητικό πείραμα που δύναται να προσανατολίσει προς την κατεύθυνση που πρέπει να στραφεί η περαιτέρω μελέτη του ζητήματος αυτού. Για το σκοπό αυτό προστίθεται σχετικώς μεγάλο ποσοστό μη-διαλύτη ενώ εφαρμόζονται και συνθήκες έντονης εξάτμισης του διαλύτη με την χρήση ρεύματος θερμού αέρα.

Κωδικός δείγματος	ΜΒ πολυμερούς	Συγκέντρωση (%κ.β.)	Διαλύτης	Ποσοστό Αιθανόλης (%κ.β.)
Psfm-13	26	3	THF	5
Psfm-14	»	6	Χλωροφόρμιο	5
Psfm-15	»	3	THF	5
Psfm-16	»	6	Χλωροφόρμιο	5
Psfm-17	50	3	THF	5
Psfm-18	»	6	Χλωροφόρμιο	5
Psfm-19	»	3	THF	5
Psfm-20	»	6	Χλωροφόρμιο	5
Psfm-21	26	3	Χλωροφόρμιο	10

Πίνακας 11.3: Συστήματα ανάπτυξης διορθωτικών υμενίων

Ακολούθως παρατίθενται οι τελικές εικόνες των μεμβρανών Psf, όπως αυτές λαμβάνονται μετά την εφάπλωση του λεπτόρρευστου διαλύματος και την προσβολή της υποκείμενης μεμβράνης από τον διαλύτη.



Σχήμα 11.3: Μembrάνη μετά την προσθήκη διαλύματος 3%Psf / THF



Σχήμα 11.4: Μembrάνη μετά την προσθήκη διαλύματος 3%Psf / 5% H₂O / Χλωροφόρμιο



Σχήμα 11.5: Μembrάνη μετά την προσθήκη διαλύματος 10%Psf / Χλωροφόρμιο και εξαναγκασμένη εξάτμιση με ρεύμα θερμού αέρα.

Με τον ίδιο τρόπο παρασκευάζονται και δείγματα από πολυμεθεκρυλικού-μεθυλεστέρα (εκτός του psfm-21), όπως παρατίθενται ακολούθως:

Κωδικός δείγματος	ΜΒ πολυμερούς	Συγκέντρωση Ποιμερούς (%κ.β.)	Διαλύτης	Ποσοστό Αιθανόλης (%κ.β.)
Pmm-1	120	1	Ακετόνη	5
Pmm-2	120	3	Ακετόνη	5
Pmm-3	120	6	Ακετόνη	5
Pmm-4	120	12	Ακετόνη	5

Πίνακας 11.4: Εξάτμιση διαλυμάτων PMMA για την παραγωγή υμενίων

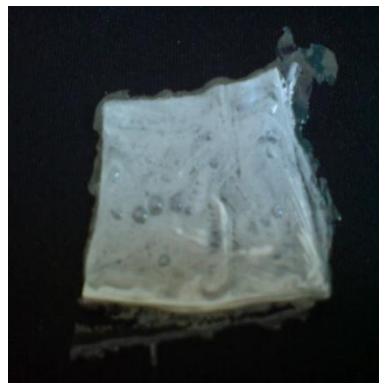
Ακολούθως παρατίθενται οι τελικές εικόνες των μεμβρανών PMMA, όπως αυτές λαμβάνονται μετά την εφάπλωση του λεπτόρρευστου διαλύματος και την προσβολή της υποκείμενης μεμβράνης από τον διαλύτη.



Σχήμα 11.6: PMMA(120k)+ 3%κ.β.
PMMA(120k)



Σχήμα 11.7: PMMA(120k)+ 6%κ.β.
PMMA(120k)



Σχήμα 11.8: PMMA(120k)+ 12%κ.β. PMMA(120k)

Σχόλια-παρατηρήσεις

➤ Οι μεμβράνες Psf, συγκρινόμενες με τις μεμβράνες της 1^{ης} σειράς δειγμάτων (που παρασκευάζονται με την απλούστερη μεθοδολογία της φυσικής εξάτμισης του διαλύτη) είναι σαφώς βελτιωμένες. Ο διαλύτης, τις έχει σαφώς επηρεάσει αλλά η έκταση της διάλυσης (με πιθανή ενδιάμεση διόγκωση) που έχει λάβει χώρα δεν είναι εκτενής στο βαθμό που

παρατηρήθηκε στα πρώτα δείγματα. Ως εκ τούτου φαίνεται πιθανό ότι περαιτέρω επιτάχυνση της εξάτμισης του διαλύτη να βελτιώσει περαιτέρω τα αποτελέσματα.

➤ Τα δείγματα του PMMA δεν αποτελούν εξαίρεση και τελικώς καταστρέφονται υπό την επίδραση του διαλύτη του προστιθέμενου διαλύματος. Η ακετόνη είναι σχετικώς πτητικός διαλύτης, που σημαίνει ότι διαφεύγει αρκετά γρήγορα. Εντούτοις, αποδεικνύεται στην πράξη, ότι η ταχύτητα εξάτμισης της δεν είναι ικανή ώστε να αποφευχθεί η καταστροφή της μεμβράνης.

➤ Η χρήση μεγάλων σχετικά συγκεντρώσεων διαλύματος δεν δείχνει να είναι επαρκής για την δημιουργία ικανοποιητικά διορθωμένων μεμβρανών, καθώς η υποκείμενη μεμβράνη καταστρέφεται.

➤ Το δείγμα Psfm-21 είναι σχετικώς ανέπαφο από την διαδικασία. Από την τελική κατάσταση της μεμβράνης, συμπεραίνουμε ότι οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν στην περίπτωση αυτή, δεν ενδείκνυται για την ανάπτυξη επαρκώς συνεκτικών υμενίων, προς την διόρθωση δομικών σφαλμάτων.

Τα προηγούμενα αποτελέσματα ενισχύουν την άποψη ότι δεν είναι το κλάσμα όγκου του διαλύτη που αποτελεί την κρίσιμη παράμετρο, αλλά ο χρόνος παραμονής του διαλύτη στην επιφάνεια της μεμβράνης, δηλαδή η ταχύτητα εξάτμισης του διαλύματος.

Συμπέρασμα: Κατόπιν των προηγούμενων παρατηρήσεων, επιλέγεται η εφαρμογή των συνθηκών (παρομοίων με αυτές της περίπτωσης psfm-21), εξαναγκασμένης εξάτμισης του διαλύτη, με σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση της ανάπτυξης διορθωτικών υμενίων μεμβρανών εκ του ιδίου πολυμερούς. Τα σχετικά εφαρμόζονται στην επόμενη σειρά δειγμάτων.

11.7 Εναλλακτικές μέθοδοι ανάπτυξης/στερεοποίησης υμενίων: Ρεύμα Θερμού αέρα

Σε αυτή την σειρά δειγμάτων τα υμένια που επιστρώνονται επί της βασικής μεμβράνης, είναι αρχικά δείγματα στα οποία χρησιμοποιείται η πολυσουλφόνη. Στη συνέχεια η διαδικασία εφαρμόζεται και για την περίπτωση του πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα.

Τα συστήματα που μελετώνται είναι:

1. Psf 26k / Χλωροφόρμιο (MB-Psf : 26& 50K)
2. PMMA / Χλωροφόρμιο (MB-pmma : 120k, 350k & 996k)

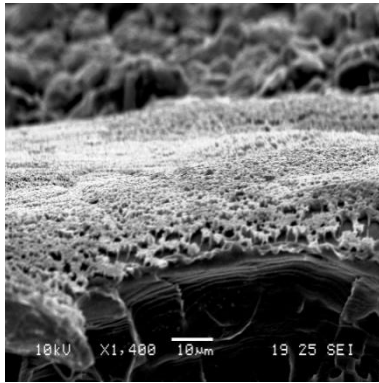
Η εξάτμιση του διαλύματος γίνεται με τη χρήση πιστολιού θερμού αέρα, με το οποίο η μεμβράνη «βάλλεται» από απόσταση περί τα 35-40 cm. Ο σχεδιασμός αποβλέπει στην ανάπτυξη θερμοκρασίας της τάξης των 35°C.

Τα συστήματα που αναπτύσσονται για την περίπτωση της πολυσουλφόνης φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί:

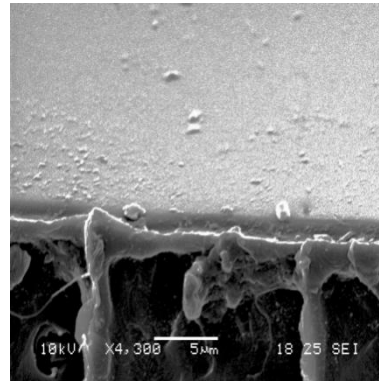
Κωδικός Δείγματος	MB Υποστρώματος	MB Πολυμερούς διαλύματος	Συγκέντρωση Διαλύματος (%κ.β.)	Διαλύτης
Psfm-22	26	26	1	Χλωροφόρμιο
Psfm-23	»	26	3	»
Psfm-24	»	50	1	»
Psfm-25	»	50	3	»
Psfm-26	50	26	1	»
Psfm-27	»	26	3	»
Psfm-28	»	50	1	»
Psfm-29	»	50	3	»

Πίνακας 11.5: Συστήματα ανάπτυξης υμενίων πολυσουλφόνης (3^{ης} σειρά)

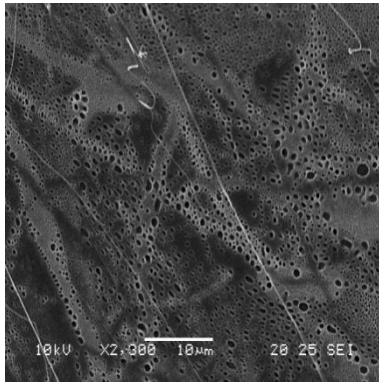
Τα συστήματα διερευνώνται ως προς την συνοχή του υμενίου που σχηματίζουν με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου



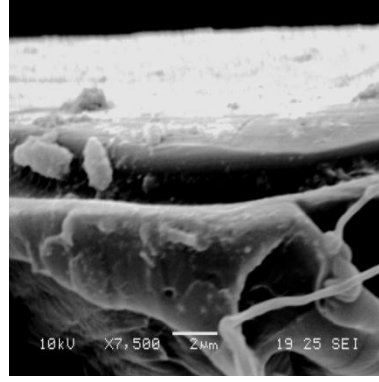
Σχήμα 11.9: Υμένιο από διάλυμα 3%Psf(26k)
επί μεμβράνης MB 26k



Σχήμα 11.10: Υμένιο από διάλυμα 3%Psf(50k)
επί μεμβράνης MB 26k



Σχήμα 11.11: Υμένιο από διάλυμα 3%Psf(26k),
επί μεμβράνης MB 50k



Σχήμα 11.12: Υμένιο από διάλυμα 3%Psf(50k),
επί μεμβράνης MB 50k

Σχόλια-παρατηρήσεις

➤ Οι συνθήκες που εφαρμόζονται, είναι δυνατό να οδηγήσουν στην λήψη ακέραιων υμενίων, αποφεύγοντας την καταστροφή της υποκείμενης μεμβράνης. Ο χρόνος που μένει ο διαλύτης για να δράσει είναι αρκούτσως σύντομος. Προς αποφυγή παγιδεύσεως, σε κάποιες περιοχές, διαλύτη με αποτέλεσμα τοπική καταστροφή της αρχικής δομής, η μεμβράνη φέρεται σε κλίση λίγων μοιρών.

Δηλαδή το πρόβλημα που παρουσιάστηκε κατά την ανάπτυξη υμενίων από απλή εξάτμιση και που σχετίζεται με την ανεπιθύμητη διαλυτοποίηση της «διορθωόμενης» μεμβράνης, τελικώς παρακάμπτεται.

➤ Τα υμένια του 1%κ.β. δεν μπορούν να δώσουν συνεχή υμένια σε κανένα από τα δύο μοριακά βάρη που δοκιμάζονται. Η χαμηλή αυτή συγκέντρωση, δείχνει ότι προφανώς

δεν περιέχει επαρκή ποσότητα πολυμερούς ανά μονάδα όγκου του πολυμερούς, ώστε το εναπομείναν υλικό κατά την εξάτμιση να σχηματίσει την επιθυμητή συμπαγή και συνεχή στοιβάδα.

➤ Σε αντίθεση με το μεγάλο MB (50k), το μικρό MB(26k) και σε συγκέντρωση 3% δεν δύναται να αποδώσει συνεχή υμένια. Η διαφορά πρέπει να αποδοθεί στον μικρότερο βαθμό αλληλεμπλοκής των αλυσίδων για μικρότερα MB (\Rightarrow μικρότερη συνοχή αποτιθέμενης στρώσεως) και δεδομένη συγκέντρωση.

➤ Με το διαλύτη να μένει μικρό χρόνο στην επιφάνεια της μεμβράνης ώστε, να την διαλύσει σε μικρό βαθμό, το αναπτυσσόμενο υμένιο δύναται να συγκολληθεί, δημιουργώντας ικανοποιητική συνέχεια μεταξύ των δύο. Στην μεθοδολογία αυτή υπό μια έννοια εκμεταλλευόμαστε το πρόβλημα που παρουσιάζεται στην απλή εξάτμιση του διαλύματός. Πλέον ο ρυθμός που ο διαλύτης απομακρύνεται δια της εξατμίσεως του είναι επαρκώς ταχύς να μην υπονομεύσει την ποιότητα/ακεραιότητα του προϊόντος

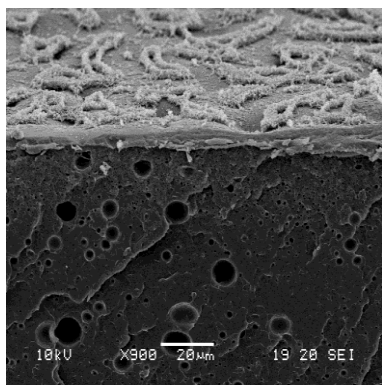
Περίπτωση PMMA:

Κωδικός Δείγματος	MB Υποστρώματος	MB Πολυμερούς δ/τος	Συγκέντρωση Διαλύματος (% κ.β.)	Διαλύτης
Psfm-30	350	996	1	Ακετόνη
Psfm-31	350	350	3	»
Psfm-32	350	120	1	»
Psfm-33	350	996	3	»
Psfm-34	350	350	1	»
Psfm-35	350	120	3	»
Psfm-36	996	996	1	»
Psfm-37	996	350	3	»
Psfm-38	996	120	1	»
Psfm-39	996	996	3	»
Psfm-40	996	350	1	»
Psfm-41	996	120	3	»

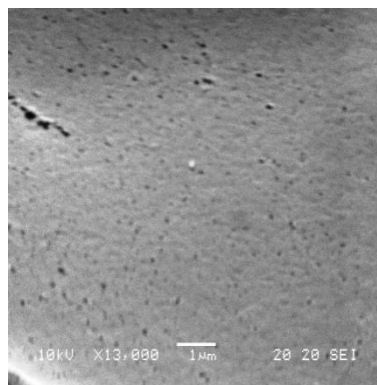
Πίνακας 11.6: Συστήματα ανάπτυξης διορθωτικών υμενίων

Με σκοπό την επέκταση των προηγούμενων αποτελεσμάτων και γενίκευση τους, την προηγούμενη σειρά δειγμάτων με την χρήση πολυσουλφόνης, ακολουθεί η χρήση PMMA σε τρία μοριακά βάρη 120k, 350k, 996k και γίνονται διάφοροι συνδυασμοί, με δεδομένα τα υποστρώματα των 350k & 996k.

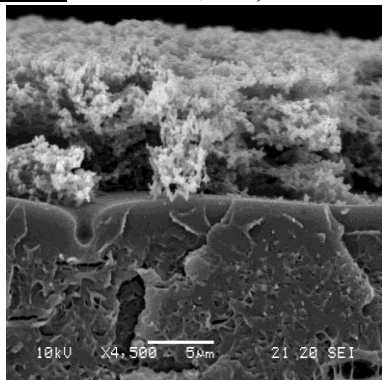
Σε 1^η φάση γίνονται τα πειράματα χρησιμοποιώντας διαλύματα 1%κ.β. & 3%κ.β. για την λήψη των υμενίων πάνω σε μεμβράνη μοριακού βάρους 996k.



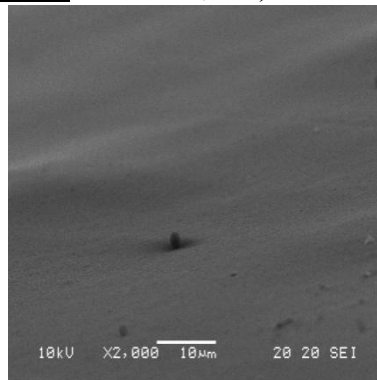
Σχήμα 11.13:1% PMMa(120k) σε PMMA (996k)



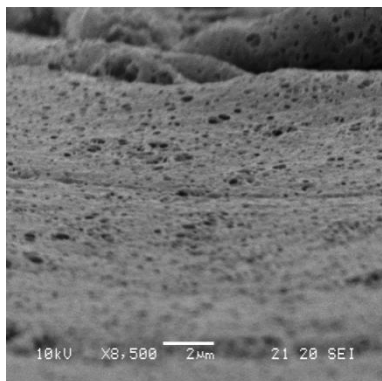
Σχήμα 11.15:1% PMMa(996k) σε PMMA (996k)



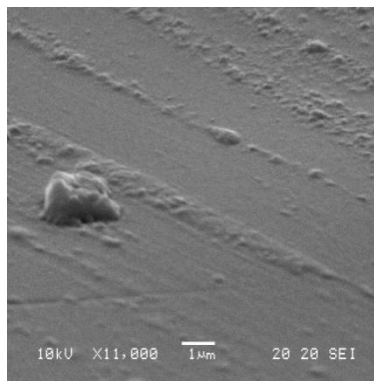
Σχήμα 10.14:1% PMMa(350k) σε PMMA (996k)



Σχήμα 11.15:3% PMMa(120k) σε PMMA (996k)



Σχήμα 11.16:3% PMMa(350k) σε PMMA (996k)



Σχήμα 11.17:3% PMMa(350k) σε PMMA (996k)

Σχόλια - Παρατηρήσεις:

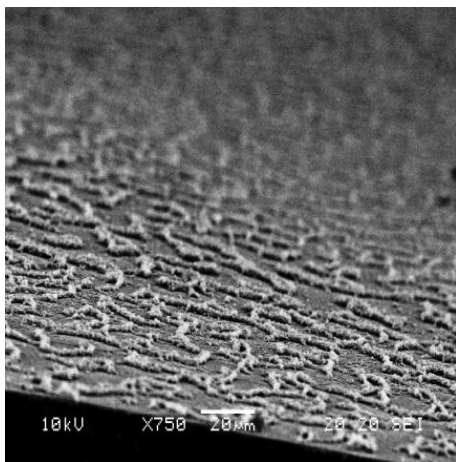
➤ Όπως διαπιστώνεται από τον έλεγχο των μεμβρανών στο SEM, το διάλυμα συγκέντρωσης 1%κ.β. δεν δύναται να δώσει την επιθυμητή μορφολογία για το μικρό και μέσο MB. Η συγκέντρωση του πολυμερούς είναι πολύ μικρή ώστε να παρέχει αρκετή ποσότητα πολυμερούς το οποίο στερεοποιούμενο, να οδηγήσει στον σχηματισμό συνεχούς στοιβάδας. Το μεγάλο MB δείχνει να αποδίδει συνεκτικά υμένια αλλά πιθανώς πρόκειται για οριακή περίπτωση. Άρα και στην περίπτωση αυτή είναι εμφανής η αδυναμία του μικρού κλάσματος όγκου να αποδώσει ικανοποιητικά, όσον αφορά το συνεχές της στρώσεως, υμένια.

➤ Για τις συγκεντρώσεις 3%κ.β., η δομική εικόνα των υμενίων που αναπτύσσονται, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα υμένια που προκύπτουν είναι συνεκτικά, οπότε η συγκέντρωση κρίνεται κατάλληλη για τον στόχο που έχει τεθεί.

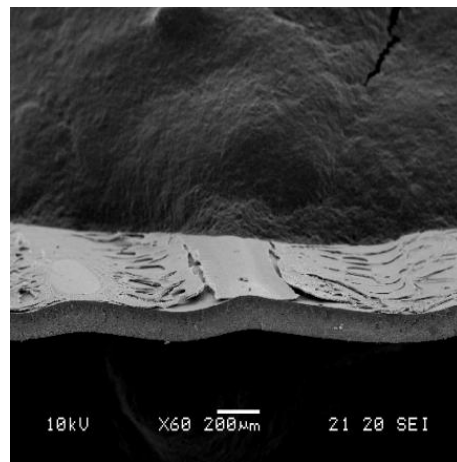
➤ Επικεντρώνοντας την προσοχή στην επιφάνεια του υποστρώματος, διαπιστώνεται ότι αυτή δεν δείχνει σημάδια διάλυσης γενικότερα και για τις δύο συγκεντρώσεις. Στην περίπτωση αυτή είναι πιθανόν να παίζει κάποιο ρόλο και η φύση του υποστρώματος. Δηλαδή με δεδομένο το μεγάλο μοριακό βάρος της υποστρωματικής μεμβράνης που χρησιμοποιείται στην περίπτωση αυτή διάλυση της επιφάνειας του υποστρώματος λαμβάνει μεν χώρα, αλλά πιθανώς σε ανεπαίσθητο βαθμό ή, έστω, σε βαθμό τέτοιο που δεν συνεπάγεται αλλοίωση της αρχικής μικροδομής. Σημειώνεται ότι και στην παρούσα περίπτωση εφαρμόζεται το προαναφερθέν τέχνασμα της προσδόσεως μικρής κλίσεως στην μεμβράνη.

11.8 Επίδραση υποστρώματος-διορθούμενης μεμβράνης

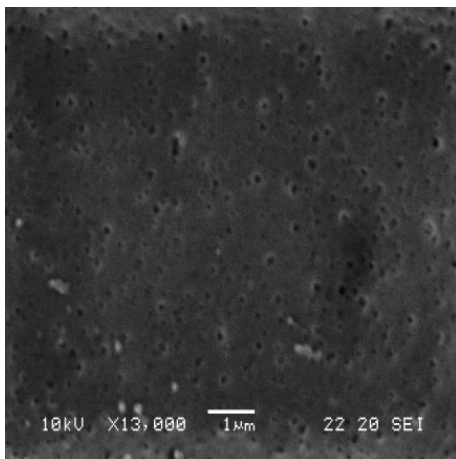
Σε 2^η φάση επαναλαμβάνονται επακριβώς τα πειράματα χρησιμοποιώντας διαλύματα 1%κ.β. & 3% κ.β., με τη διαφορά ότι η μεμβράνη η οποία καλείται να διαδραματίσει το ρόλο του υποστρώματος είναι μέσου μοριακού βάρους (350k). Η συγκεκριμένη επιλογή αποβλέπει εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικών με την συμβολή του υποστρώματος στην σταθερότητα και την τελική δομή του σχηματιζόμενου συστήματος.



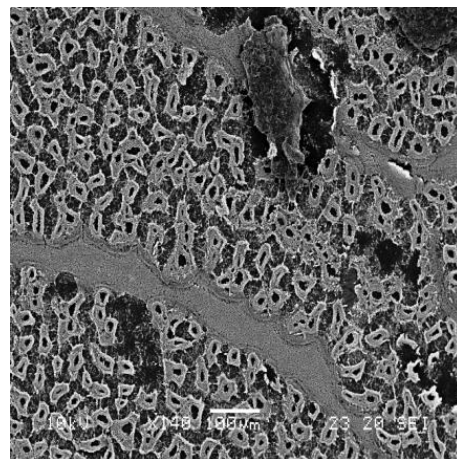
Σχήμα 11.18: 1% PMMa(120k) σε PMMA (350k)



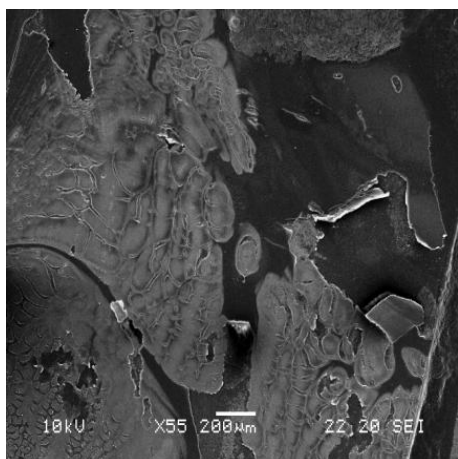
Σχήμα 11.20: 1% PMMa(996k) σε PMMA (350k)



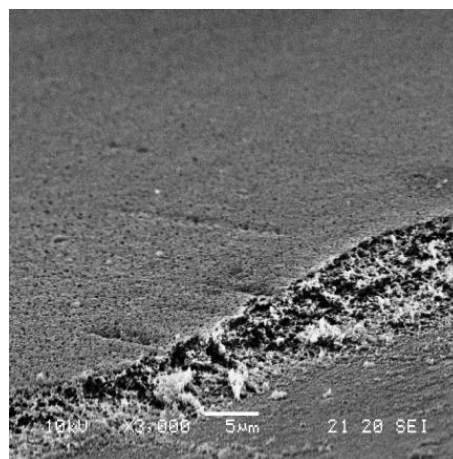
Σχήμα 11.19: 1% PMMa(350k) σε PMMA (350k)



Σχήμα 11.21: 3% PMMa(120k) σε PMMA (350k)



Σχήμα 11.22: 3% PMMa(350k) σε PMMA (350k)



Σχήμα 11.23: 3% PMMa(996k) σε PMMA (350k)

Σχόλια- Παρατηρήσεις

➤ Από την μελέτη των δομών και των διαμορφώσεων που αναπτύσσονται σε αυτή την σειρά δειγμάτων συμπεραίνεται ότι και για την περίπτωση που το μοριακό βάρος της μεμβράνης που λειτουργεί σαν υπόστρωμα είναι το μέσο, η δομή ανθίσταται λίαν ικανοποιητικά στην προσβολή από τον διαλύτη. Δεν παρατηρούνται ούτε συνολικά ούτε τοπικά ενδείξεις έναρξης διάλυσης.

➤ Σε ότι αφορά την συνεκτικότητα των αναπτυσσόμενων υμενίων, επιβεβαιώνεται ότι η χρήση διαλυμάτων μικρού και μέσου μοριακού βάρους είναι ικανοποιητική. Επαγωγικά θα μπορούσε να ειπωθεί ότι μάλλον επιβάλλεται η χρήση μεγάλου μοριακού βάρους, το οποίο κρίνεται περισσότερο ασφαλές, τουλάχιστον για συγκεντρώσεις >3%κ.β.. Υποδεικνύεται και στην περίπτωση των υμενίων αυτών δηλαδή ότι το MB σαν απόλυτο μέγεθος δεν έχει τελικώς τόσο βαρύνουσα σημασία, όσο το κλάσμα όγκου αυτού, στο λεπτόρρευστο διάλυμα που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη των υμενίων.

Και για την περίπτωση αυτή δηλαδή ισχύουν οι παρατηρήσεις των προηγουμένων ενοτήτων. Τα διαλύματα πολυμερούς μικρού MB, δεν φαίνονται κατάλληλα να οδηγήσουν σε συνεκτικά υμένια.. Αντίθετα στην περίπτωση μέσου και μεγάλου MB τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά.

11.9 Εναπόθεση με spin-coating

Από τα προηγούμενα αποτελέσματα, συμπεραίνεται ότι ο πλέον ικανοποιητικός τρόπος αποθέσεως διορθωτικών υμενίων επί πολυμερικών μεμβρανών εμπλέκει την έντονη και ταχύτατη εξάτμιση του διαλύτη του λεπτόρρευστου διαλύματος. Ταυτοχρόνως πρέπει να είναι αρκετά ήπιος και ασφαλής ώστε να χρησιμοποιεί και περισσότερο «ευπαθή» υλικά όπως είναι ελαστομερή ή πολυμερή πολύ μικρού μοριακού βάρους. Αυτά τα χαρακτηριστικά περισσότερο από όλες τις ευκόλως εφαρμόσιμες διαδικασίες, περιλαμβάνει η μέθοδος της εφαπλώσεως δια περιστροφής (spin-coating).

Με την βοήθεια ενός spin-coater, επαναλαμβάνονται τα πειράματα που έγιναν, με χρήση PMMA(350k) ως μεμβράνη/υποστρώμα και τους διαφόρους συνδυασμούς με 3 MB PMMA για την ανάπτυξη των υμενίων, ως ακολούθως:

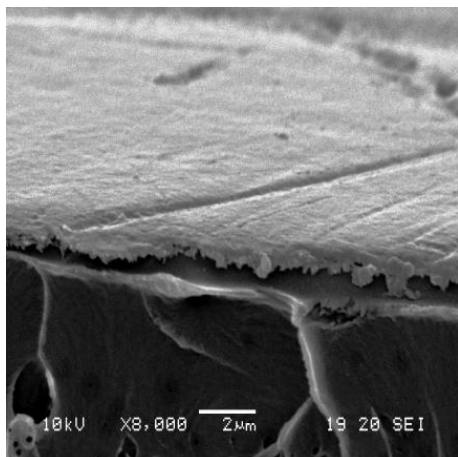
Κωδικός Δείγματος	MB υποστρώματος	MB διαλύματος	Συγκέντρωση (%κ.β.)
Psfm-42	350	120	1
Psfm-43	350	350	1
Psfm-44	350	996	1
Psfm-45	350	120	3
Psfm-46	350	350	3
Psfm-47	350	996	3

Πίνακας 11.8: Ανάπτυξη υμενίων με τη μέθοδο spin-coating

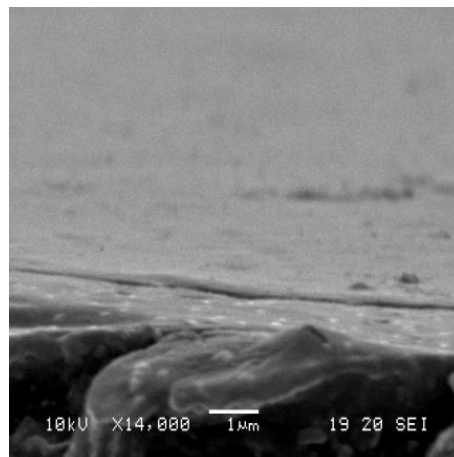
- Η ποσότητα του λεπτόρρευστου διαλύματος που αποχύνεται είναι 2ml
- Επιφάνεια της μεμβράνης/δείγματος: 2,25-4 cm²

Στάδιο περιστροφής	Στροφές ανα λεπτό	Χρόνος (sec)
1 ^ο	550	6
2 ^ο	2300	40

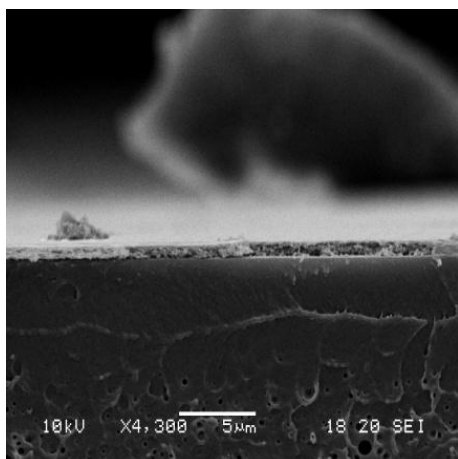
Πίνακας 11.9: Συνθήκες εφαπλώσεως δια περιστροφής (spin-coating).



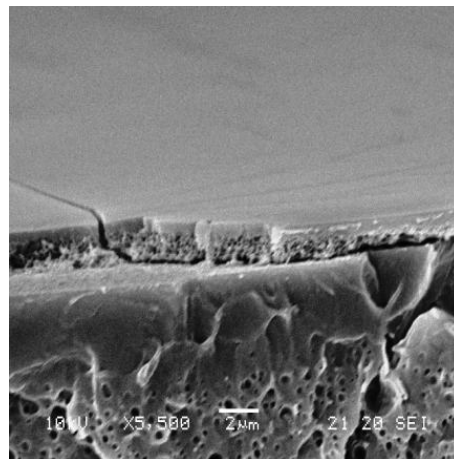
Σχήμα 11.25: Spin-coated υμένιο από δ/μα 1%PMMA (120k)



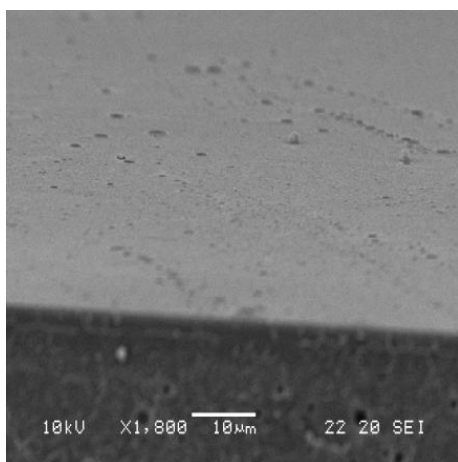
Σχήμα 11.28: Spin-coated υμένιο από δ/μα 1%PMMA (996k)



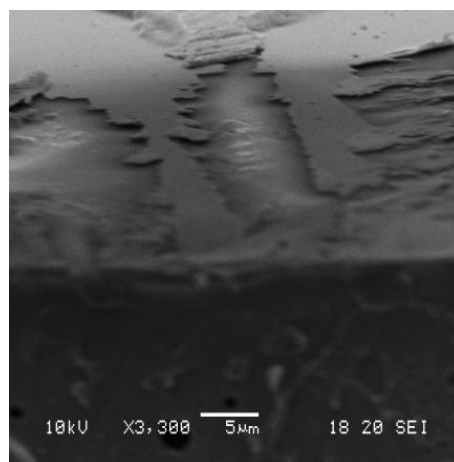
Σχήμα 11.26: 'Spin-coated' υμένιο από δ/μα 1%PMMA (350k)



Σχήμα 11.29: 'Spin-coated' υμένιο από δ/μα 3%PMMA (120k)



Σχήμα 11.27: 'Spin-coated' υμένιο από δ/μα 3%PMMA (350k)



Σχήμα 11.30: 'Spin-coated' υμένιο από δ/μα 3%PMMA (996k)

Σχόλια-Παρατηρήσεις:

➤ Η γενική εικόνα που προκύπτει από την δομική μελέτη των αποτελεσμάτων της εφαρμογής της μεθόδου του spin-coating για την ανάπτυξη συμπαγών διορθωτικών υμενίων επί πολυμερικών μεμβρανών είναι ότι λαμβάνονται υμένια τα οποία είναι περισσότερο συνεκτικά και συμπαγή συγκριτικά με εκείνα που προκύπτουν από απλή εξάτμιση. Η φυγόκεντρος δύναμη που αναπτύσσεται έχει ως συνέπεια την ταχύτερη εξάτμιση του υπερκείμενου λεπτόρρευστου πολυμερικού διαλύματος, η οποία με τη σειρά της εξασφαλίζει την μικρής έντασης αλληλεπίδραση του διαλύτη του διαλύματος με το υπόστρωμα, οπότε η διαλυτοποίηση του υποστρώματος είναι μόνο τοπικού χαρακτήρα και εντελώς επιφανειακή. Το αποτέλεσμα είναι η καλή συγκόλληση του αναπτυσσόμενου υμενίου επί του υποστρώματος, αποφεύγοντας ενδεχομένως την περίπτωση της απλής επικάλυψης αυτού επί της επιφάνειας της μεμβράνης. Σημειώνεται ότι το ζητούμενο δεν περιορίζεται στην δημιουργία συνεχούς υμενίου: πρέπει, περαιτέρω, το υμένιο να προσφύεται ικανοποιητικά στην υποκείμενη κύρια μεμβράνη.

➤ Από τις δομές των παραγομένων υμενίων προκύπτει ότι με την εφάπλωση δια περιστροφής λαμβάνονται υμένια ποιότητας συναφούς αυτών από εξαναγκασμένη εξάτμιση υπό την επίδραση θερμού αέρα, αλλά η παρούσα μέθοδος πλεονεκτεί ως προς το ότι εμπλέκει πλέον ελεγχόμενη διαδικασία.

➤ Με την μέθοδο αυτή, μοριακά βάρη που με άλλες μεθόδους εκρίνοντο επισφαλείς επιλογές (πχ περίπτωση μέσου MB) για την ανάπτυξη ακέραιων υμενίων, τώρα αξιολογούνται ως κατάλληλα.

➤ Στην περίπτωση αυτή παρατηρούνται και κατά βάση συμπαγή υμένια τα οποία όμως έχουν ρηγματωθεί και καταλήξει να σχηματίζουν νησίδες κατά τυχαίο τρόπο πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται για το μεγάλο μοριακό βάρος, οπότε και συμπεραίνεται ότι, το MB η ταχύτητα στερεοποίησης του είναι πολύ αυξημένη που κατά της διάρκεια της πλήρους εξάτμισης τους διαλύτη και λόγω του μειούμενου όγκου του σχηματιζόμενου/στερεοποιούμενου υμενίου, οι τάσεις που δημιουργούνται, οδηγούν στη θραύση (παράλληλα με την ψαθυρή φύση του ίδιου του πολυμερούς).

11.10 Μελέτη της αποτελεσματικότητας των spin-coated υμενίων για την βελτίωση περατότητας ασύμμετρων μεμβρανών

Όπως είναι ευκόλως κατανοητό η διόρθωση μεμβρανών έχει σαν βασική εφαρμογή της την βελτίωση της απόδοσης πολυμερικών μεμβρανών σε χρήσεις αέριας χρωματογραφίας. Σε περιπτώσεις δηλαδή που είτε είναι επιθυμητή η μείωση της περατότητας ενός συστήματος, είτε είναι αναγκαία η διόρθωση κάποιας δομικής ατέλειας που παρουσιάζει η εκάστοτε μεμβράνη.

Στην ενότητα αυτή εξετάζονται οι ιδιότητες φραγμού που παρουσιάζουν διαφόρων ειδών μεμβράνες συγκριτικά με την αρχική τους κατάσταση, αντιπαραβάλλοντας διάφορους συνδυασμούς που εφαρμόζονται με βάση την δομική μελέτη των ανάλογων συστημάτων.

Τα συστήματα που μελετώνται είναι αυτά που αναπτύσσονται από διαλύματα συγκέντρωσης 3%κ.β. σε πολυμερές. Η επιλογή αυτή γίνεται με βάση την παρατήρηση που έγινε νωρίτερα, ότι δηλαδή η συγκέντρωση αυτή είναι μάλλον επαρκής, ώστε να δώσει, επαρκώς συνεκτικά και ακέραια υμένια, που βεβαίως είναι απολύτως απαραίτητα προϋπόθεση για την επιτυχημένη εφαρμογή.

Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται τα ποσοστά αερίου που ανιχνεύονται σε διορθωμένες μεμβράνες:

Κωδικός δείγματος	Περιγραφή	% CH₄	% He
Psf-corr-1	S.C. corr (psf 24h annealed+ 26k)	0,005	92,3
Psf-corr-2	S.C. corr (psf 24h annealed+ 50k)	0,036	92,65
Psf-corr-3	S.C. corr (psf/nmp 4' evap+ 26k)	0,021	92,65
Psf-corr-4	S.C. corr (psf/nmp 4' evap+ 50k)	11,68	89,2
Psf-corr-5	S.C. corr (psf-dmac 4' evap+26k)	0,11	90,48
Psf-corr-6	S.C. corr (psf-dmac 4' evap+50k)	0,79	90
Psf-corr-7	H.A. corr (psf/nmp 4' evap+ 26k)	0,56	91,78
Psf-corr-8	H.A. corr (psf/nmp 4' evap+ 50k)	0,3	92,3

Πίνακας 11.9: Πίνακας περατοτήτων διορθωμένων μεμβρανών

Τα δείγματα που αναφέρονται σαν «S.C.» φέρουν υμένια ανεπτυγμένα με εφάπλωση δια περιστροφής (*spin-coating*), ενώ τα «H.A.» δείγματα φέρουν υμένια ανεπτυγμένα με εξάτμιση με εφαρμογή ρεύματος θερμού αέρα (*hot-air gun evaporation*).

Κωδικός δείγματος	Περιγραφή	Permeability (barrer)
Psf-corr-1	S.C. corr (psf 24h annealed+ 26k)	0,03
Psf-corr-2	S.C. corr (psf 24h annealed+ 50k)	0,26
Psf-corr-3	S.C. corr (psf/nmp 4' evap+ 26k)	0,30
Psf-corr-4	S.C. corr (psf/nmp 4' evap+ 50k)	172,15
Psf-corr-5	S.C. corr (psf-dmac 4' evap+26k)	0,89
Psf-corr-6	S.C. corr (psf-dmac 4' evap+50k)	6,45
Psf-corr-7	H.A. corr (psf/nmp 4' evap+ 26k)	4,07
Psf-corr-8	H.A. corr (psf/nmp 4' evap+ 50k)	2,17

Πίνακας 11.10: Περρατότητες διορθωμένων μεμβρανών Psf σε μεθάνιο

Σχόλια-Παρατηρήσεις:

➤ Η ουσιαστικότερη παρατήρηση έχει ως βάση την σύγκριση, της απόδοσης των διαφόρων μεμβρανών στην περατότητα σε μεθάνιο, τόσο πριν όσο και κατόπιν της ανάπτυξης διορθωτικών υμενίων επί της επιφανείας τους.

Όπως μπορεί να διαπιστωθεί εύκολα από τον παρακάτω πίνακα, η διόρθωση των μεμβρανών πρέπει να θεωρηθεί επιτυχής.

Περιγραφή μεμβράνης	Περατότητα (barrer)
S.C. corr (psf 24h annealed+ 26k)	0,03
S.C. corr (psf 24h annealed+ 50k)	0,26
Psf 24h annealed	5,34
S.C. corr (psf/nmp 4' evap+ 26k)	0,30
S.C. corr (psf/nmp 4' evap+ 50k)*	172,15
psf/nmp 4' evap	6,48
S.C. corr (psf-dmac 4' evap+26k)	0,89
S.C. corr (psf-dmac 4' evap+50k)	6,45
psf/dmac 4' evap	20,98

Πίνακας 11.11: Συγκριτικός πίνακας περατοτήτων, διορθωμένων και αρχικών μεμβρανών

Αποκαλύπτεται, πράγματι μια συστηματική βελτίωση, των τιμών της περατότητας που διαπιστώνεται. Η πτώση της περατότητας των διορθωμένων μεμβρανών είναι σε αρκετές περιπτώσεις πολύ σημαντική (τυπικά κατά μια τάξη μεγέθους).

Συμπερασματικά, η μέθοδος που εφαρμόστηκε, είναι αποτελεσματική για την βελτίωση της απόδοσης μεμβρανών, όταν βεβαίως το ζητούμενο, είναι η ανάπτυξη προϊόντων, που να αποτελούν φραγμό για τα κατά περίπτωση αέρια.

Σημείωση:

1. S.C. corr (psf/nmp 4' evap+ 50k): για την περίπτωση αυτή σημειώνεται ότι η συστηματική βελτίωση που σημειώνεται στις άλλες περιπτώσεις, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η περίπτωση αποτελεί μάλλον, μια ειδική περίπτωση προβληματικού πειραματικού δείγματος.

➤ Μια ακόμη παρατήρηση, των περατοτήτων για τα 2 διαθέσιμα MB, είναι ότι το μεγαλύτερο μοριακό βάρος, με της διαδικασία του spin-coating, παραδόξως δίνει περισσότερο περατά προϊόντα, ενώ ήταν αναμενόμενο το αντίθετο αποτέλεσμα. Λαμβάνοντας υπόψη τις παρατηρήσεις από την δομική εικόνα μεμβρανών, τα υμένα που σχηματίζονται με την χρήση του υψηλότερου εκ των δύο MB, δείχνουν ότι είναι μάλλον περισσότερο συνεκτικά και ακέραια. Ως εκ τούτου, τα υμένα αυτής της κατηγορίας, αναμένονταν να παρουσιάζονται λιγότερο περατά, λόγω της σχηματιζόμενης συμπαγέστερης δομής.

Η εξήγηση για το «φαινόμενο» , τελικώς έγκειται στον ρυθμό που ένα διάλυμα, ανεξαρτήτως συγκέντρωσης, στερεοποιείται, λόγω εξάτμισης, όπως συμβαίνει στην συγκεκριμένη περίπτωση. Τα διαλύματα, με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος, στερεοποιούνται σε πολύ μικρότερο χρονικό διάστημα αναφορικά με τον χρόνο που διαρκεί η παρασκευή των δειγμάτων (ουσιαστικά η βαρύνουσα παράμετρος είναι η κρίσιμη συγκέντρωση στην οποία το διάλυμα θα στερεοποιηθεί και η οποία προσεγγίζεται με την αποβολή του διαλύτη κατά την εξάτμιση). Αυτό, όπως υπονοούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων περατότητας, έχει σαν συνέπεια, την «άτακτη» στερεοποίηση των μακροαλυσίδων. Με τη σειρά της, αυτή η πλήρως ανοργάνωτη διεύθετη των αλυσίδων, έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό υμενίου με κενά και δίκτυο ελευθέρου όγκου σε επίπεδο μεγέθους μακροαλυσίδων.

11.11 Διόρθωση μεμβρανών που φέρουν μακροσκοπικά εισηγμένες ατέλειες

Συχνά η καταστροφή μεμβρανών από πολυμερικά υλικά τυγχάνει από εξωτερικούς παράγοντες ή άλλες καταστρεπτικές επιδράσεις, όπως αμυχές κτλ. Οι περιπτώσεις αυτές είναι ιδιαίτερες σημαντικές και έχουν σημαντικά δυσμενή αποτελέσματα, αναλογιζόμενοι την δομική ιδιαιτερότητα τους. Δηλαδή η παραμικρή αμυχή επί ασύμμετρης μεμβράνης, μπορεί να προκύψει εύκολα κατά τον χειρισμό και να καταστρέψει την λειτουργικότητα της μεμβράνης. Εντούτοις στην περίπτωση αυτή, κατέστη δυνατή η επιδιόρθωση μεμβρανών.

Ακολούθως παρατίθενται τα αποτελέσματα μετρήσεων περατότητας προσπαθειών που έγιναν προς αυτή την κατεύθυνση.

Κωδικός	Περιγραφή	Συγκέντρωση μεθανίου (%)	Συγκέντρωση μεθανίου στο ρεύμα φέροντος (%)	Περατότητα (barrer)
Mpsfh_1	26k υμένιο	94.31	0.023	0.17
Mpsfh_2	50k υμένιο	93.54	0.063	0.48
Mpsfh_3	26k υμένιο	94.9	0.246	3.43

Πίνακας 11.12: Περατότητα μεθανίου σε μεμβράνες πολυσουλφόνης διορθωμένες κατόπιν μακροσκοπικής καταστροφής τους

Σχόλια-παρατηρήσεις:

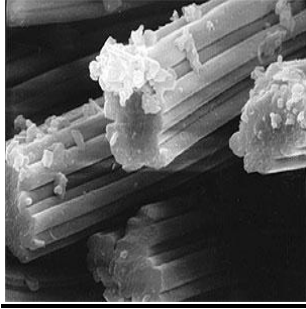
➤ Το 1^ο και βασικό στοιχείο που προκύπτει από την προσπάθεια αυτή είναι ότι η απόδοση των μεμβρανών μετά την διόρθωση είναι κατά το πλείστον ικανοποιητική. Οι ατέλειες που σκοπίμως εισήχθησαν σε αυτές, υπό άλλες συνθήκες θα είχαν καταστροφικά αποτελέσματα. Οι οπές αυτού του μεγέθους, αναιρούν καθολικά την διαχωριστική λειτουργία των μεμβρανών, καθώς τα αέρια ευρίσκουν διέξοδο και τις παρακάμπτουν, μέσω των οπών αυτών. Εντούτοις στην περίπτωση αυτή η αναίρεση του αποτελέσματος της παρουσίας τους κατέστη δυνατή.

➤ Η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε και απέδωσε τα αποτελέσματα αυτά ήταν η μέθοδος της επίστρωσης δια περιστροφής (spin-coating). Η χρήση άλλων μεθόδων, δεν απέδωσε τα αναμενόμενα. Ο συνήθης λόγος ήταν η διεύρυνση των ορίων των οπών κατά την επαφή των διαλυμάτων με την μεμβράνη και την κατά συνέπεια περαιτέρω καταστροφή της. Το φαινόμενο αυτό εν μέρει παρατηρείται και στην περίπτωση αυτή πλην όμως με

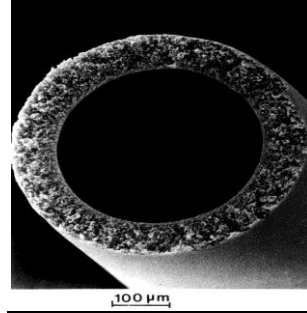
ελαφρά μείωση του χρόνου του 1^{ου} σταδίου της διαδικασίας με ταυτόχρονη αύξηση του ρυθμού περιστροφής το ζήτημα παρακάμπτεται.

- Ένα λεπτό ζήτημα χειρισμού που απαντάται στη διαδικασία αυτή είναι η αναρρόφηση διαμέσου της μεμβράνης από την συσκευή εφαπλώσεως δια περιστροφής (spin-coating) λόγω της παρουσίας των οπών οπότε και το διάλυμα κατά την στιγμή της επαφής του με τη μεμβράνη αναρροφάται και εντείνει το πρόβλημα της διερεύνησης των ορίων των οπών. Αφενός οι νέες εντονότερες συνθήκες που εφαρμόζονται και εφετέρου η τοποθέτηση του τμήματος που περιέχει τις οπές, όχι απευθείας πάνω από την οπή αναρρόφησης της συσκευής, αλλά παραπλεύρως οδηγούν σε λύση του σχετικού προβλήματος.

Κεφάλαιο 12: Απλές ίνες



Σχήμα 11.1: Συμπαγείς πολυμερικές ίνες



Σχήμα 11.2: Κοίλη πορώδης πολυμερική ίνα

12.1 Εισαγωγή

Σε αυτή την ενότητα εξετάζεται η περίπτωση πολυμερικών ινών, όπως αυτές προκύπτουν από την αναστροφή φάσεων πολυμερικών διαλυμάτων. Χρησιμοποιούνται άμορφα πολυμερή, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν και για την παρασκευή μεμβρανών καταλλήλων για διαδικασίες διαχωρισμού αερίων ή ατμών.

Κεντρικό θέμα της παρούσας ενότητας είναι η διερεύνηση της δυνατότητας ελέγχου του πορώδους πολυμερικών ινών δια του ελέγχου των συνθηκών οι οποίες εφαρμόζονται κατά την διαδικασία της ινοποίησης. Ιδιαίτερη βαρύτητα δίδεται στον παράγοντα της έκτασης των ινών που εισάγεται με τιμές του λόγου των ταχυτήτων περισυλλογής και εκβολής μεγαλύτερου και αρκετά μεγαλύτερου, της μονάδας.

Επίσης μελετάται η επίδραση του μοριακού βάρους του χρησιμοποιούμενου για την ινοποίηση υλικού και το αποτέλεσμα αυτού στην γεωμετρία της λαμβανόμενης ίνας. Για τον σκοπό αυτό ινοποιούνται πολυμερή σε διάφορα μοριακά βάρη και μελετάται η γεωμετρία της ίνας που λαμβάνεται σε μακροσκοπική κλίμακα ακόμη.

12.2 Γεωμετρική προσέγγιση της ινοποίησης:

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενες ενότητες, οι ίνες που παράγονται με θρόμβωση ρεύματος πολυμερικού διαλύματος παρουσιάζουν δομική συγγένεια με μεμβράνες υγρής αναστροφής φάσεων. Οι κύριες διαφορές είναι δύο: (α) παρουσία εκτάσεως παράλληλα στην επιφάνεια κατά την διαδικασία θρομβώσεως, (β) σχήμα με κυλινδρική έναντι επίπεδης μακρογεωμετρίας.

Αρχικά θα πρέπει να οριστούν ορισμένα από τα μεγέθη που ελέγχονται κατά τη διαδικασία, όπως είναι οι ταχύτητες εκβολής, περισυλλογής αλλά και ο λόγος αυτών.

Ταχύτητα εκβολής είναι η γραμμική ταχύτητα με την οποία εκβάλλεται το ρευστό πολυμερικό διάλυμα από το στόμιο εκβολής.

Στο σημείο αυτό θα διευκρινιστεί ο τρόπος που υπολογίζεται η πραγματική ταχύτητα με βάση την ταχύτητα που κατέρχεται το έμβολο του κυλίνδρου που χρησιμοποιείται σαν «σύριγγα» για την έκχυση του διαλύματος. Το ζήτημα αυτό τίθεται εξαιτίας των διαφορετικών διαμέτρων του κυρίως εμβόλου και του στομίου εκβολής. Η ροή κατά μήκος ενός αγωγού παραμένει σταθερή ανεξαρτήτως της μεταβολής της διαμέτρου του αγωγού. Εξ αυτού συνεπάγεται :

$$A_1 u_1 = A_2 u_2$$

όπου :

A_1 = διατομή της εσωτερικής κοιλότητας του κυλίνδρου, $A_1 = \pi r_1^2$, $r_1 = 0,6\text{cm} = 6\text{mm}$

U_{org} = η ταχύτητα που κατέρχεται το έμβολο (εκφραζόμενη σε mm/min , άρα 10^{-3}m/min)

A_2 = διατομή στομίου εκβολής = πr_2^2 , $r_2 = 0,175\text{mm}$

u_2 = η ζητούμενη ταχύτητα εκβολής

$$\text{Άρα : } u_2 = (A_1/A_2) * u_{org} * 10^{-3} \Rightarrow$$

$$u_2 = 1.175 * u_{org} \quad (1)$$

Ταχύτητα περισυλλογής:

Η ταχύτητα περισυλλογής είναι η γραμμική ταχύτητα με την οποία συλλέγεται η τελικά στερεή ίνα επί του τυμπάνου περισυλλογής. Στην χρησιμοποιούμενη διάταξη η ταχύτητα του κινητήρα που κινεί το τύμπανο περισυλλογής, ελέγχεται από ένας ρυθμιστή τάσης. Για να υπολογιστεί επομένως η ταχύτητα του τυμπάνου από μια θεωρητική σχέση, αρχικά έγιναν ορισμένες δοκιμές και προσδιορίστηκε το μήκος νήματος που περισυλλέγεται από το συγκεκριμένο σύστημα για διάφορες τάσεις και τελικώς από το γράφημα και την σχέση των διαφόρων τιμών εξάγεται η σχέση που υπολογίζει την ταχύτητα περισυλλογής για οποιαδήποτε τιμή τάσης:

$$U_{\text{περισυλλογής}} = V/0,107(m/Volt*min) \quad (2)$$

V : τάση ποτενσιόμετρου

Draw Ratio (DR).

Σαν DR ορίζεται ο λόγος της ταχύτητας περισυλλογής προς την ταχύτητα εκβολής. Όπως υπονοείται ο λόγος αυτός πρέπει να είναι μεγαλύτερος ή ίσος της μονάδας ώστε να μπορεί να περισυλλέγεται ίνα επί του τυμπάνου χωρίς να συσσωρεύεται χαλαρή εντός του λουτρού θρόμβωσης.

Από τις σχέσεις (1) και (2) η τελική σχέση με βάση την οποία θα υπολογίζεται ο λόγος DR και που θα εμπλέκει τις παραμέτρους του πειράματος τις οποίες είναι δυνατό να μεταβάλλουμε είναι:

$$DR = 10.98 u_{org} / V$$

(*V* = τάση ποτενσιόμετρου ελέγχου ταχύτητας τυμπάνου περισυλλογής)

Παράμετροι Ινοποίησης:

I. Μια σημαντική παράμετρος σε ότι αφορά την ινοποίηση των διαλυμάτων ειδικώς με τη μέθοδο του dry-wet casting, είναι η απόσταση του στομίου εκβολής των ινών από τη στάθμη του θρομβωτικού λουτρού [24]. Στην συγκεκριμένη περίπτωση επιλέγεται απόσταση ίση με 1-2 cm. .

II. Το μήκος του θρομβωτικού λουτρού, το οποίο είναι αποσταγμένο και απιονισμένο νερό είναι περίπου 1,5m.

III. Το στόμιο εκβολής δυνατόν να έχει διατομή ποικιλία σχημάτων [25] αλλά εδώ επιλέγεται το πλέον κοινό, αυτό κυκλικής διατομής (διάμετρος: 350μm).

IV. Την θρόμβωση κατά την διάρκεια της περισυλλογής των ινών ακολουθεί θρόμβωση σε υδατικό λουτρό ταυτόσημο [26] με το θρομβωτικό που χρησιμοποιείται στην κυρίως διαδικασία.

Προκειμένου να ευρεθεί το βέλτιστο σύστημα σύμφωνα με τις απαιτήσεις της δεδομένης διάταξης και σύμφωνα με τον σκοπό έχει τεθεί, αρχικά δοκιμάζεται το PMMA(996k) και συγκεκριμένα το σύστημα

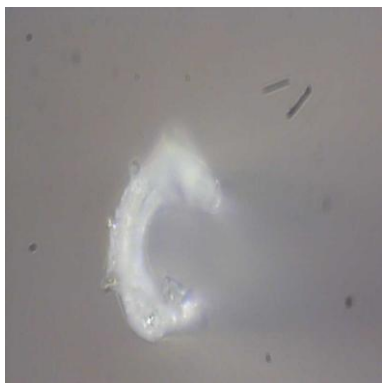
20%w.t. PMMA(996k) /Ακετόνη / di-H₂O.

Με το προαναφερθέν σύστημα γίνονται προσπάθειες για την παραγωγή ινών με διάφορα DR, όπως αυτά αναγράφονται στον ακόλουθο πίνακα

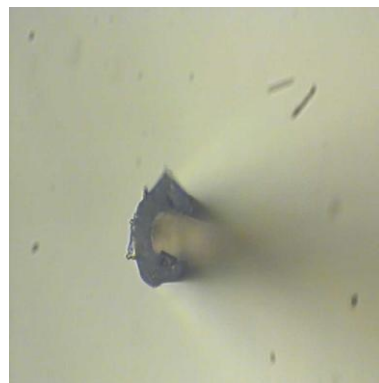
Κωδικός δείγματος	DR
Pm996f-1	1,59
Pm996f-2	1,59
Pm996f-3	1,98
Pm996f-4	1,98
Pm996f-5	2,65
Pm996f-6	2,92

Πίνακας 12.1: Ινοποίηση PMMA(996k) / Ακετόνη / H₂O

Τα αποτελέσματα της προσπάθειας αυτής ήταν υποδεέστερα του επιθυμητού, όσον αφορά την διατομή που τυπικά είχε σχήμα ημισελήνου, όπως φαίνεται στα σχήματα (φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου) που ακολουθούν.



Σχήμα 12.3: Τομή ίνας PMMA 996k,
DR=1,59



Σχήμα 12.4: Τομή ίνας PMMA 996k,
DR=2,65

Η μορφολογία αυτή οφείλεται στις τάσεις που εισάγονται στην επιφάνεια των ινών κατά την εκβολή και την έκταση τους λόγω του DR. Στην περίπτωση μιας ίνας της οποίας το εξωτερικό στερεοποιείται αρκετά ταχύτερα από το εσωτερικό, σε συνδυασμό με τις τάσεις που εισάγονται κατά την επαφή των ινών με τους οδηγούς (που οδηγούν την ίνα εντός του λουτρού) και το τύμπανο ινοποίησης, είναι δυνατόν να συρρικνωθεί σε σχήμα, αποκτώντας διατομή σημαντικά διάφορη της κυκλικής, όπως συνέβη και στην περίπτωση αυτή.

12.3 Ινοποίηση PMMA (996k)

Η ινοποίηση PMMA(996k) με προσθήκη κλάσματος θρομβωτικού(μη-διαλύτης) στο αρχικό διάλυμα με σκοπό την βελτίωση της στερεοποίησης και συγκεκριμένα την επιτάχυνση της διαδικασίας θρόμβωσης έχει επιτευχθεί σε ανάλογες περιπτώσεις [27], ενώ ενδιαφέρουσα και μάλλον ευεργετική είναι η συμβολή του στην αποφυγή, αν όχι την πλήρης εξαφάνιση ατελειών ([28], [26]), όπως είναι οι μακροδάκτυλοι (που για το συγκεκριμένο πολυμερές είναι συνήθεις). Το τέχνασμα αυτό συνιστά τυπική επιλογή (τόσο για ίνες όσο και

για μεμβράνες από θρόμβωση) για τον χειρισμό προβλημάτων όπως τα προαναφερθέντα. Στα παρόντα πειράματα εξετάζεται και πάλι το σύστημα *PMMA (996k) / Ακετόνη / d.i.-H₂O* αλλά με την προσθήκη συγκεκριμένου ποσοστού νερού στο αρχικό διάλυμα και συγκέντρωση 16% w.t.

Στη 1^η ομάδα πειραμάτων στο αρχικό διάλυμα προστίθεται μη-διαλύτης σε αναλογία *Ace: H₂O* → **7,5:1**. Ενώ σε 2^η ομάδα δειγμάτων προστίθεται σε αναλογία *Ace: H₂O* → **11:1**. Γίνεται προσπάθεια ινοποίησης για διάφορα DR 1 έως 4

Κωδικός Δείγματος	DR	Ace:H ₂ O
Pm996f-7	1.2	7,5:1
Pm996f-8	1.9	7,5:1
Pm996f-9	2	7,5:1
Pm996f-10	1.2	11:1
Pm996f-11	1.4	11:1
Pm996f-12	2	11:1

Πίνακας 12.2: Ινοποίηση PMMA(996k)/Ακετόνη/H₂O

Οι ίνες που εξήχθησαν από την σειρά αυτή των πειραμάτων εξετάζονται όσον αφορά την γεωμετρία τους με σκοπό να διαπιστωθεί εάν προκύπτει κάποια βελτίωση όσον αφορά το σχήμα της διατομής. Όπως αποκαλύπτεται από τις παρατιθέμενες εικόνες οπτικού μικροσκοπίου το σχήμα της διατομής προσεγγίζει περισσότερο το κυκλικό στις προαναφερθείσες περιπτώσεις.



Σχήμα 12.5: Διατομή ίνας 996k με προσθήκη 7.5:1 μη-διαλύτη στο αρχικό διάλυμα



Σχήμα 12.6: Διατομή ίνας 996k με προσθήκη 11:1 μη-διαλύτη στο αρχικό διάλυμα

12.4 Ινοποίηση PMMA (120k)

Ινοποίηση PMMA μικρού μοριακού βάρους 120k από το σύστημα PMMA(120k) / Ακετόνη / d.i.-H₂O με την προσθήκη μη-διαλύτη στο αρχικό διάλυμα

- i) 30% w.t. PMMA, σε αναλογία Ακετόνη: H₂O → **4:1**
- ii) 32% w.t. PMMA με αναλογία Ακετόνη: H₂O → **5.5:1**

Στην περίπτωση αυτή δεν κατέστη δυνατό να ινοποιηθεί το διάλυμα εξαιτίας των ρεολογικών χαρακτηριστικών του. Ενώ συγκριτικά με τις προηγούμενες ομάδες ινών που ινοποιήθηκαν η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος αυξήθηκε σημαντικά ώστε να επιτευχθεί το απαιτούμενο ιξώδες του διαλύματος (καταλλήλου για ινοποίηση), αυτή δεν κατέστη δυνατή. Σημειώνεται ότι το ιξώδες πρέπει να κυμαίνεται, για δεδομένη ταχύτητα εκβολής εντός στενών ορίων. Χαμηλότερες τομές οδηγούν σε σταγονοποίηση ενώ υψηλότερες τιμές σε θραύση μετά ελάχιστη έκταση. Επίσης, η προσθήκη του μη-διαλύτη διευκολύνει την θρόμβωση του διαλύματος [30]. Εντούτοις το συνολικό αποτέλεσμα ήταν η παραγωγή ακανόνιστων μαζών αντί συνεχών και λείων ινών.

12.5 Ινοποίηση PMMA 350k

Οι αποτυχημένες προσπάθειες με την χρήση των ακραίων μοριακών βαρών κάνει την χρήση του μέσου MB επιβεβλημένη. Οι ίνες στην περίπτωση αυτή παρασκευάζονται με επιτυχία από στο σύστημα PMMA (350k) / Ακετόνη / d.i.-H₂O με συγκέντρωση 18%w.t. και προσθήκη μη-διαλύτη σε αναλογία με τον διαλύτη → **7.5:1**.

Αρχικά παρασκευάζεται μια μικρή ομάδα δειγμάτων για να επιβεβαιωθεί η ποιότητα των παραγόμενων ινών, ώστε να επιλεγεί τελικώς το βέλτιστο σύστημα.

Κωδικός δείγματος	DR	Ακετόνη:H ₂ O
Pm350f-1	1.325	7.5:1
Pm350f-2	1.657	7.5:1
Pm350f-3	1.325	7.5:1
Pm350-4	1.169	7.5:1
Pm350-5	1.98	7.5:1

Πίνακας 12.3: Διερευνητική ινοποίηση PMMA350k

Τα αποτελέσματα αυτής της σειράς δειγμάτων είναι ικανοποιητικά σε ότι αφορά την γεωμετρία των ινών. Επομένως το βέλτιστο σύστημα που δείχνει ότι εξασφαλίζει ορθή μορφολογία/γεωμετρία ινών και άρα είναι κατάλληλο για την περαιτέρω μελέτη των παραμέτρων της ινοποίησης είναι το σύστημα (υπό την έννοια ότι η αναμενόμενη γεωμετρία των ινών είναι μάλλον αναγκαία συνθήκη ώστε να υποτεθεί ότι η διαδικασία της ινοποίησης δεν εμπεριέχει κάποια λανθασμένη παράμετρο/χειρισμό που θα οδηγήσει σε εσφαλμένα αποτελέσματα και συμπεράσματα):

18%wt PMMA (350k) / Ακετόνη / d.i.-H₂O (Ακετ.:H₂O 7.5 : 1)

Συνολικά από τις πρώτες σειρές δειγμάτων συνάγεται ότι η γεωμετρία της ίδιας της ινοποιητικής διάταξης επιβάλλει ορισμένες κρίσιμες παραμέτρους στα πειραματικές διαδικασίες οι οποίες μπορούν να διεξαχθούν. Το πρόβλημα που αντιμετωπίστηκε και σχετίζεται με την ανομοιογένεια στην μορφολογία των ινών για την περίπτωση του μεγάλου μοριακού βάρους που χρησιμοποιήθηκε (996k), δύναται να αντιμετωπιστεί με τρόπους όπως οι ακόλουθοι□

- I. δραστικότερο θρομβωτικό λουτρό
- II. αλλαγή του ιξώδους του αρχικού διαλύματος
- III. λουτρό θρόμβωσης μεγαλύτερου μήκους (άρα η διάρκεια του σταδίου της θρόμβωσης πριν την τελική περισυλλογή να μεγαλώσει)
- IV. αλλαγές διαστάσεων / γεωμετρίας του ακροφυσίου εκβολής.

12.6 Διερεύνηση της επίδρασης του DR στην μικροδομή πορωδών πολυμερικών ινών.

Για τον σκοπό αυτό, διεξάγονται πειράματα κατά οποία λαμβάνονται ίνες PMMA(350k) για διάφορες αρχικές ταχύτητες και τελικώς διαφορετικά DR. Οι τιμές των μεγεθών που επιτυγχάνονται καθορίζονται κυρίως από την διαθέσιμη ινοποιητική διάταξη σε συνδυασμό με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (ιξώδες, ταχύτητα θρόμβωσης κα) των διαλυμάτων/πολυμερών που χρησιμοποιούνται.

<i>Κωδικός Δείγματος</i>	<i>Ταχύτητα Εκβολής(m/min)</i>	<i>Ταχύτητα Περισυλλογής (m/min)</i>	<i>DR</i>	<i>Ακετόνη:H₂O</i>
<i>Pm350f-6</i>	<i>5.875</i>	<i>14.020</i>	<i>2.386</i>	<i>7.5:1</i>
<i>Pm350f-7</i>	<i>5.875</i>	<i>23.360</i>	<i>3.976</i>	<i>7.5:1</i>
<i>Pm350f-8</i>	<i>5.875</i>	<i>32.710</i>	<i>5.567</i>	<i>7.5:1</i>
<i>Pm350f-9</i>	<i>5.875</i>	<i>46.720</i>	<i>7.952</i>	<i>7.5:1</i>
<i>Pm350f-10</i>	<i>11.750</i>	<i>14.020</i>	<i>1.193</i>	<i>7.5:1</i>
<i>Pm350f-11</i>	<i>11.750</i>	<i>23.360</i>	<i>1.988</i>	<i>7.5:1</i>
<i>Pm350f-12</i>	<i>11.750</i>	<i>32.710</i>	<i>2.783</i>	<i>7.5:1</i>
<i>Pm350f-13</i>	<i>11.750</i>	<i>46.720</i>	<i>3.976</i>	<i>7.5:1</i>
<i>Pm350f-14</i>	<i>17.625</i>	<i>23.360</i>	<i>1.325</i>	<i>7.5:1</i>
<i>Pm350f-15</i>	<i>17.625</i>	<i>32.710</i>	<i>1.855</i>	<i>7.5:1</i>
<i>Pm350f-16</i>	<i>17.625</i>	<i>46.720</i>	<i>2.650</i>	<i>7.5:1</i>
<i>Pm350f-17</i>	<i>23.500</i>	<i>32.710</i>	<i>1.391</i>	<i>7.5:1</i>
<i>Pm350f-18</i>	<i>23.500</i>	<i>46.720</i>	<i>1.988</i>	<i>7.5:1</i>

Πίνακας 12.4: Ινοποίηση συστήματος 18%wt PMMA (350k) / Ακετόνη / d.i.-H₂O (Ακετ.:H₂O 7.5 : 1)

Οι ίνες που παρασκευάζονται όπως παραπάνω, εξετάζονται με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Η διερεύνηση που διεξάγεται γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να αποκαλυφθεί η τυχόν επιμήκυνση των πόρων και των λοιπών άλλων δομικών χαρακτηριστικών των ινών (όπως λόγου χάρη μακροδάκτυλοι) σε άξονα παράλληλο της διεύθυνσης ινοποίησης και επομένως έκτασης των ινών. Για να καταστεί δυνατό το τελευταίο, είναι αναγκαία η αποκάλυψη της τομής των ινών κατά μήκος του άξονα τους. Οι ίνες λοιπόν, αφού ψυχθούν σε υγρό άζωτο για μικρό χρονικό διάστημα, τέμνονται αξονικά με τη χρήση λεπίδας και καθίσταται έτσι δυνατή η παρατήρησή τους, η οποία λαμβάνει χώρα σε

επιλεγμένα σημεία επί την ακτίνα της. Συγκεκριμένα επιλέγονται τα ακόλουθα τρία αντιπροσωπευτικά σημεία:

- I. Κέντρο της ίνας
- II. Μέσο της ακτίνας της ίνας
- III. Άκρη της ίνας (κοντά στην εξωτερική της στοιβάδα)

Τα επιλεγόμενα σημεία αντιπροσωπεύουν περιοχές που υπόκεινται σε διαφορετικές παραμορφώσεις κατά την ινοποίηση αλλά και θρομβούνται σε διαφορετικούς χρόνους (δεδομένου ότι η θρόμβωση οδεύει από την περιφέρεια προς το κέντρο της ίνας).

Τα δείγματα μελετώνται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και αποκαλύπτουν την δομική τους εικόνα σε σχέση με το μέγεθος και το σχήμα (δηλαδή την συμμετρία) των πόρων σε σχέση πάντα με την απόσταση από το κέντρο (ή αντίστροφα από την επιφάνεια της ίνας) και αναλόγως του DR το οποίο χαρακτήρισε την ινοποίηση.

Για την περιγραφή των αποτελεσμάτων εισάγεται η παράμετρος λ που εκφράζει τον λόγο των δύο κάθετων διαμέτρων/αξόνων ενός πόρου ελλειψοειδούς πόρου:

$$\lambda = \text{αξονική διάμετρος} / \text{ακτινική διάμετρος.}$$

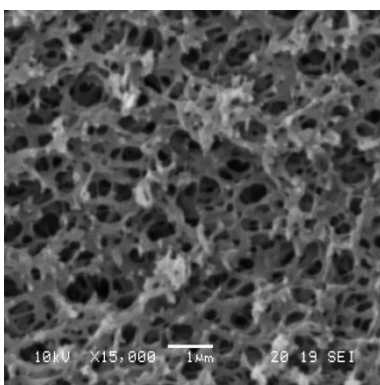
Δηλαδή, με βάση της απλούστερη εκδοχή της γεωμετρίας, με αρχικό σχήμα διατομής σφαιρικό ή σχεδόν σφαιρικό, οπότε το $\lambda \rightarrow 1$, η εφαρμογή έκτασης ή εφελκυστικών δυνάμεων γενικά έχει σαν αποτέλεσμα την διεύρυνση των διαμέτρων (τόσο της κύριας όσο και των δευτερευόντων) που είναι παράλληλες στην διεύθυνση εφαρμογής των δυνάμεων αυτών. Παρατηρείται λόγω αυτού, η μεταβολή του σχήματος της διατομής σε έντονο ελλειπτικό, με το « λ » αποκλίνει από την τιμή «1» και βαίνει αυξητικά με αύξηση της δύναμης. Γενικότερα οι αποκλίσεις του λ από την τιμή 1 συνιστούν αποτύπωση μίας ποικιλίας παραμορφώσεων. Εκ παραλλήλου και δεδομένου ότι οι πόροι είναι αποτέλεσμα περισσοτέρων του ενός και πρακτικά διαδοχικών βημάτων διαχωρισμού φάσεων, πόροι διαφορετικής γενεάς είναι δυνατόν να χαρακτηρίζονται τόσο από διαφορετικό μέγεθος όσο και από διαφορετικό λ (αφού, τυπικά, μεταγενέστεροι πόροι θα υποστούν λιγότερη παραμόρφωση). Σημειώνεται

όμως ότι οι τελικώς αποτυπωμένες παραμορφώσεις είναι μόνον αυτές για τις οποίες το άμεσο περιβάλλον (πλούσια σε πολυμερές περιοχή) ήταν αρκετά ιξώδες έως στερεό.

Η εμφάνιση των γενεών πόρων(βλ. ακόλουθη εικόνα) οφείλεται στην χρονική εξέλιξη του φαινομένου της θρόμβωσης. Πιο συγκεκριμένα οι περιοχές, φτωχές σε πολυμερές που δημιουργούνται σε διάφορες χρονικές στιγμές κατά την εξέλιξη του φαινομένου της θρόμβωσης, από τη στιγμή της «γένεσης» τους, υπόκεινται σε εφελκυστικές τάσεις. Το αποτέλεσμα αυτών είναι, το σχήμα του κενού χώρου που δημιουργείται, να αποκτά ασυμμετρία κατά τον άξονα του εφελκυσμού (ο οποίος επομένως, συμπίπτει με τον κύριο άξονα της ίνας). Τελικά αναλόγως της χρονικής στιγμής που οι πόροι δημιουργούνται, ο συνολικός βαθμός έκτασης τους ποικίλλει, λαμβάνοντας, υπόψη και το γεγονός ότι όσο προχωρά χρονικά η θρόμβωση, το πολυμερές τείνει να στερεοποιηθεί, άρα σε τοπική κλίμακα ανθίσταται στην εισαγόμενη από τον εφελκυσμό παραμόρφωση.

Ένας πόρος n γενεάς συγκρινόμενος με ένα πόρο $n+1$ γενεάς έχει υποστεί συνολικώς μεγαλύτερη παραμόρφωση, αλλά όταν σχηματίστηκε περιβαλλόταν από μάζα χαμηλότερου ιξώδους άρα μάζα πλέον ικανή να αναιρέσει γρήγορα την αρχική παραμόρφωση. Τέλος, εάν κάποιοι πόροι περιβάλλονται από πλήρως στερεό υλικό, ενώ κάποιοι άλλοι περιβάλλονται από ημίρρευστο υλικό και το σύνολο του υλικού παραμορφωθεί η σχετική παραμόρφωση δυνατόν να αποτυπωθεί κυρίως στους δεύτερους πόρους (βλέπε και κατωτέρω).

Στην ακόλουθη εικόνα, ενδεικτική της δομής κοντά στην άκρη της ίνας, διακρίνονται ομάδες πόρων που σχηματίζονται στα διάφορα στάδια της διαδικασίας ινοποίησης:



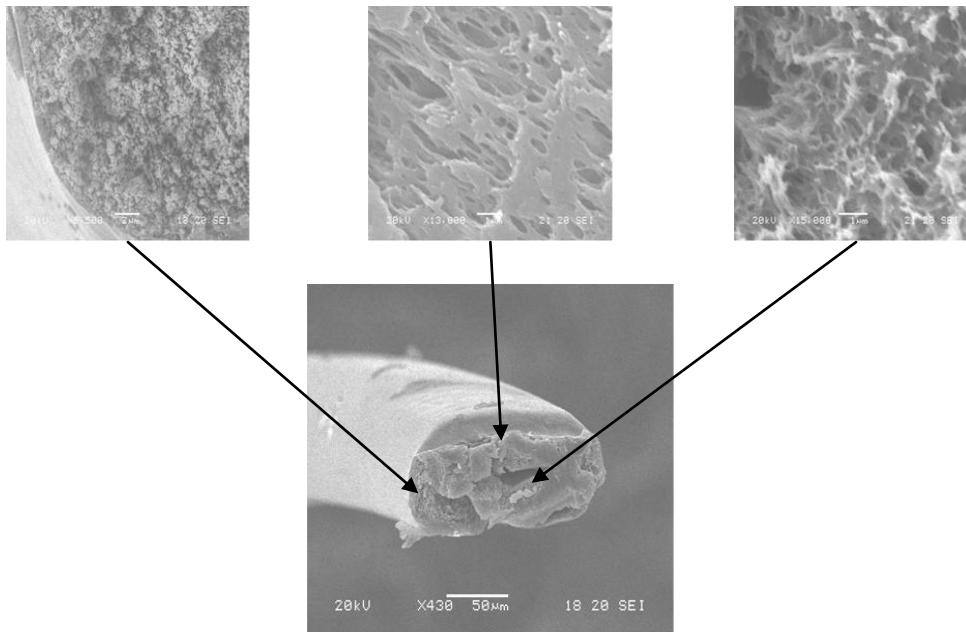
Σχήμα 12.7: Tna Psf (26k)

I. Διακρίνονται οι πλέον επιμήκεις πόροι: 1^η γενιά πόρων με $\lambda \gg 1$

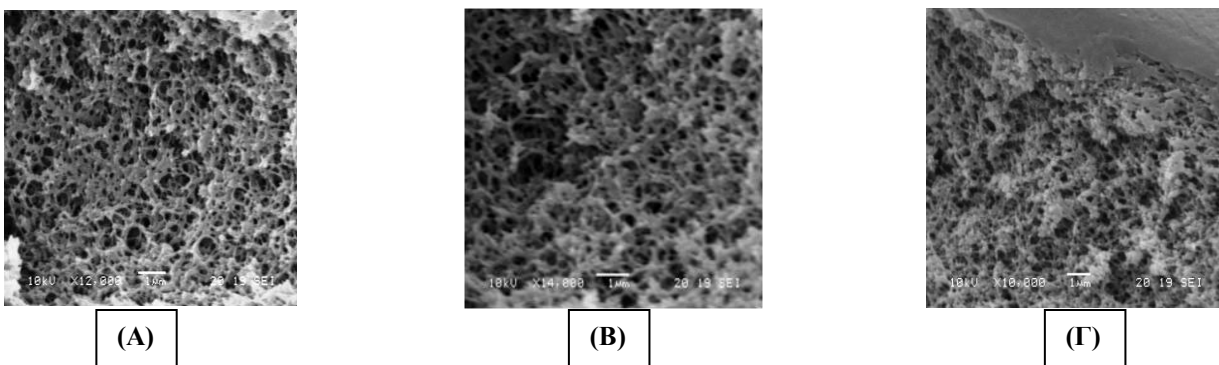
II. Στη 2^η γενιά πόρων ανήκουν εκείνοι που χαρακτηρίζονται από $\lambda > 1$

III. Τελικά στην 3^η τελευταία γενιά ανήκουν πόροι των οποίων $\lambda \rightarrow 1$

Ακολουθως παρατίθενται ορισμένα από τα αποτελέσματα της μελέτης δειγμάτων, με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, καταγράφονται και σχολιάζονται τα σχετικά με τις διαστάσεις των πόρων.

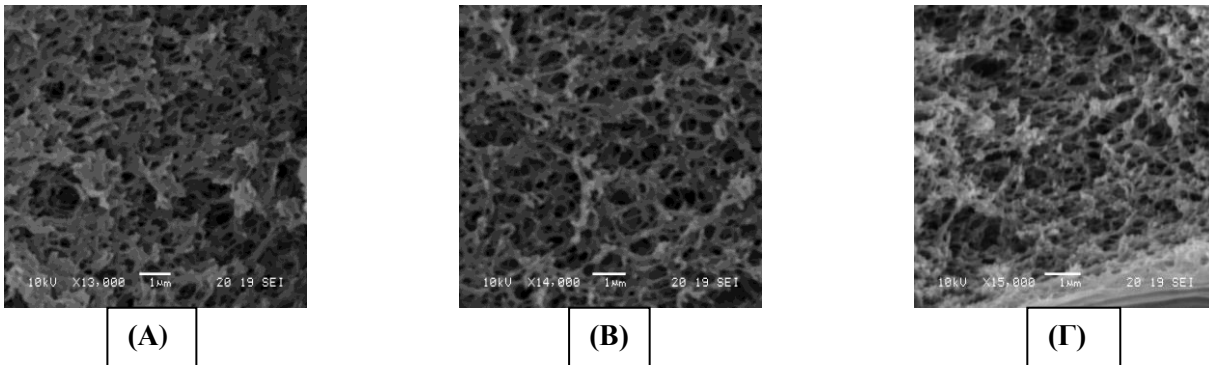


Σχήμα 12.8: Μορφολογία ίνας παραγόμενη με DR=1.32



Σχήμα 12.9: Μορφολογία ίνας παραγόμενη με DR=4.

(οι μικροδομές που απεικονίζονται απαντώνται στο κέντρο της ίνας, στο 1/2 της ακτίνας και στην άκρη, για τις (Α), (Β), (Γ) αντίστοιχα)



Σχήμα 12.10: Μορφολογία ίνας παραγόμενη με DR=8.
(οι μικροδομές που απεικονίζονται απαντώνται στο κέντρο της ίνας, στο $\frac{1}{2}$ της ακτίνας και στην άκρη, για τις (A), (B), (Γ) αντίστοιχα)

Σχόλια-Παρατηρήσεις:

➤ Μια προσεκτική ματιά σε τοπική κλίμακα των φωτογραφιών της διατομής των ινών αποκαλύπτει την ανομοιομορφία του μεγέθους και του σχήματος των πόρων.

Η εικόνα αυτή έρχεται να ενισχύσει και να επιβεβαιώσει την κινητική εξέλιξη και επίδραση της εφελκυστικής τάσης που υφίσταται η στερεοποιούμενη ίνα, καθόλη την χρονική διάρκεια που διατρέχει το θρομβωτικό λουτρό. Έτσι λοιπόν, αφενός η χρονική εξέλιξη της θρόμβωσης οδηγεί στην δημιουργία κατανομής μεγέθους πόρων (όπως αναμένεται άλλωστε λαμβάνοντας υπόψη την στατική εκδοχή των ινών (= κοινές επίπεδες μεμβράνες από υγρή αναστροφή φάσεων) που επιβεβαιώνει το προηγούμενο γεγονός), αφετέρου η έκταση της πολυμερικής μάζας οδηγεί στην εισαγωγή ασυμμετρίας στους δημιουργούμενους πόρους. Τελικά τα δύο αυτά φαινόμενα δρουν συμπληρωματικά το ένα του άλλου, για την δομική εικόνα που εμφανίζουν συνολικά οι ίνες.

➤ Η 2^η παρατήρηση αφορά στην απουσία μακροδακτύλων. Τυπικά το σύστημα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ινών, σχηματίζει δομικές ατέλειες, υπό την μορφή μακροδακτύλων (όταν ουσιαστικά υφίσταται την διαδικασία της υγρής αναστροφής φάσεων). Εντούτοις στην περίπτωση των ινών, όπως στη περίπτωση αυτή, οι μακροδάκτυλοι σχεδόν απουσιάζουν. Η απουσία αυτή πρέπει να αποδοθεί στην έκταση των ινών αλλά και την ίδια

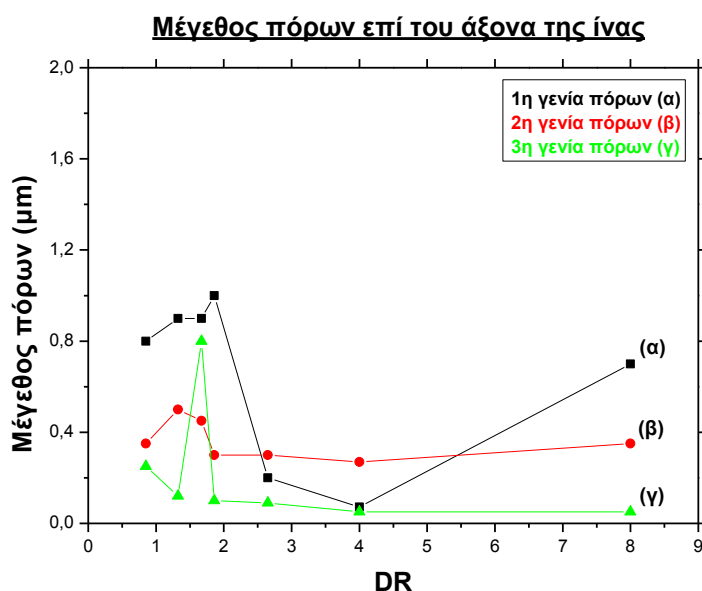
την μορφή των ινών, δηλαδή στα δύο θεμελιώδη μεγέθη που διαφοροποιούν τις ίνες από τις μεμβράνες. Η σχετικά μικρή διάσταση της διαδρομής θρομβώσεως (ίση με την ακτίνα της ίνας) είναι επίσης πιθανό ότι συμβάλλει στην προαναφερθείσα διαφοροποίηση.

Οι σχεδόν ταυτόχρονες έκταση και θρόμβωση οδηγούν σε ένα προϊόν το οποίο χαρακτηρίζεται από πολύ μικρή διάσταση κάθετη στο μέτωπο θρόμβωσης και «άπειρη» (συγκριτικά με την προηγούμενη) διάσταση σε κάθετο αυτής άξονα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η μάζα της ίνας να στερεοποιείται με σχετικώς μεγάλη ταχύτητα (για τον δεδομένο συντελεστή διάχυσης, βλ. κατωτέρω), λόγω του μικρού πάχους της μάζας του πολυμερούς, ενώ ταυτόχρονα η μάζα εκτείνεται λόγω της διαφοράς ταχυτήτων «παραγωγής» & «περισυλλογής». Τελικά οι μεγάλοι μεγέθους/όγκου περιοχές πλούσιες σε διαλύτη (που υπό άλλες συνθήκες όταν παγιωθούν αποτελούν τους μακροδακτύλους), εκτείνονται και η μια τους διάσταση (η παράλληλη στον άξονα της ινοποίησης) «χάνεται» λόγω της υπέρμετρης έκτασης αυτής ενώ τη ίδια στιγμή, η κάθετη διάσταση συμπιέζεται λόγω της μείωσης της συνολικής διάστασης της ίνας σε αυτή την διεύθυνση.

Η υπόνοια για την λειτουργία τέτοιου μηχανισμού σχετικού με την αύξηση της πυκνότητας της ίνας ενισχύει και η σχετική έρευνα, [31], που έδειξε ότι το μειούμενο πάχος υμενίου, οδηγεί σε μείωση της περατότητας των εν λόγω υμενίων (για συγκεκριμένο σύστημα πολυμερούς/διαλύτη/μη-διαλύτη) λόγω μείωσης του διαθέσιμου ελευθέρου όγκου εντός της πολυμερικής μάζας.

Ο όρος «δεδομένος συντελεστής διάχυσης» που χρησιμοποιείται σε προηγούμενη παράγραφο υπονοεί τον συντελεστή που χαρακτηρίζει το σύστημα, αναλόγως της μορφολογίας & γεωμετρίας που αυτό υιοθετεί κάθε χρονική στιγμή και ο οποίος μεταβάλλεται με την εξέλιξη της διαδικασίας λόγω μεταβολής των προαναφερθέντων χαρακτηριστικών αυξανόμενου βαθμού έκτασης. Το φαινόμενο αυτό εντοπίστηκε αρχικά σε μεμβράνες μειούμενου πάχους. Στην περίπτωση των ινών, οι οποίες εκτός του γεγονότος ότι αποτελούν την 'κινητική' εκδοχή των μεμβρανών, αποτελούν και συστήματα τα οποία με την εξέλιξη της παραγωγής τους εφελκούνται και εκτείνονται καθόλη τη διάρκεια της διαδικασίας, με αποτέλεσμα την μείωση της διατομής τους άρα των διαστάσεων τους σε ένα επίπεδο και κατά συνέπεια την συρρίκνωση του ελεύθερου όγκου, όπως αναφέρεται και σε ανάλογη μελέτη [31].

➤ Σημειώνεται η διαφορά στην ασυμμετρία των πόρων, αναλόγως της απόστασης τους από το κέντρο της ίνας. Παρατηρώντας δηλαδή την κατανομή των πόρων, με κριτήριο την ασυμμετρία που εμφανίζουν, διαπιστώνονται έντονες διαφοροποιήσεις τόσο ανάμεσα στους πόρους των διαφόρων γενεών που απαντώνται στην ίδια περιοχή της ίνας, όσο και ανάμεσα σε πόρους που ανήκουν στην ίδια γενιά μεν αλλά σε διαφορετικό σημείο της ίνας αναφορικά με την απόσταση τους από τον κεντρικό άξονα της ίνας ή αντίστροφα από την άκρη αυτής. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι σχετικές διαφοροποιήσεις συναρτήσει του DR παραγωγής της ίνας.



Σχήμα 12.11: Σχηματική αναπαράσταση της σχέσης που διέπει το μέγεθος των πόρων με το DR

Από το προηγούμενο γράφημα, αποκαλύπτεται ότι οι πόροι, εμφανίζουν μια πτωτική τάση σε ότι αφορά το μέγεθος τους, όσο το DR αυξάνει, δηλαδή όσο η ίνα εφελκύεται εντονότερα. Με άλλα λόγια, οι πόροι που χαρακτηρίζονται σαν 1^{ης} γενιάς, για δεδομένη τιμή DR, μειώνουν το μέγεθος τους πολύ εντονότερα, συγκριτικά με αυτούς της 2^{ης}, οι οποίοι με τη σειρά τους μειώνονται εντονότερα από αυτούς της 3^{ης}. Δηλαδή όσο νωρίτερα έχουν δημιουργηθεί οι πόροι τόσο περισσότερο «ευάλωτοι» καθίστανται στην μεταβολή του εφελκυσμού και στις συνεπαγόμενες τάσεις.

Η προηγούμενη παρατήρηση, αποσαφηνίζεται, υπό το πρίσμα της χρονικής εξέλιξης του φαινομένου της θρόμβωσης, με την ταυτόχρονη έκταση των ινών.

12.7 Κοινές πορώδεις ίνες πολυσουλφόνης

Η μελέτη της συμπεριφοράς άμορφων πολυμερών τα οποία ινοποιούνται και η μορφολογία / πορώδες που αυτά εμφανίζουν μελετάται περαιτέρω με το επίσης άμορφο πολυμερές: πολυσουλφόνη (Polysulfone Psf)

Ινοποιούμενο σύστημα: 30%wt Psf (26k) / DMF / d.i.-H₂O

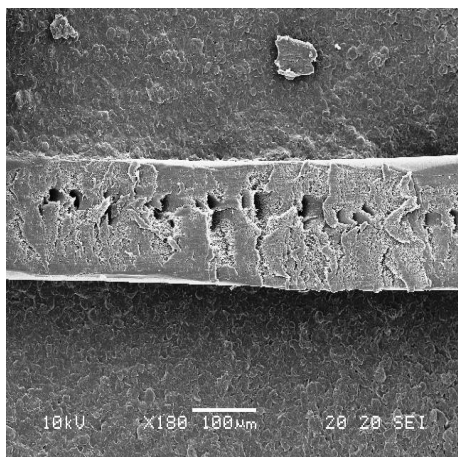
Και στην περίπτωση αυτή διερευνάται η επίδραση του βαθμού έκτασης στο πορώδες και στα λοιπά δομικά χαρακτηριστικά των ινών, όπως και στην περίπτωση του πολυμεθακρυλικού-μεθυλεστέρα.

Τα δείγματα που παρασκευάζονται καλύπτουν εύρος DR από 1.3 έως 7. Οι ακριβείς συνθήκες της ινοποίησης αναγράφονται στον ακόλουθο πίνακα:

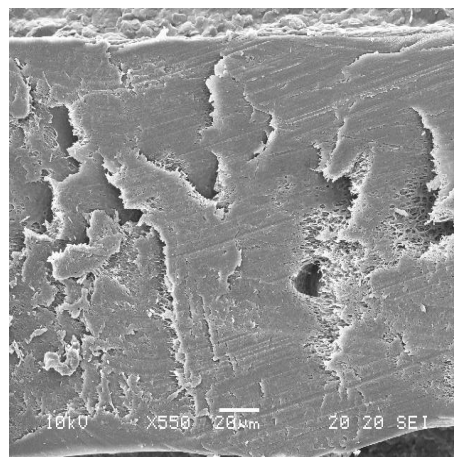
Κωδικός Δείγματος	Ταχύτητα Εκβολής (m/min)	Ταχύτητα Περισπλογής (m/min)	DR
<i>F-Psf-1</i>	11.750	23.360	1.988
<i>F-Psf-2</i>	11.750	32.710	2.873
<i>F-Psf-3</i>	17.625	46.720	2.650
<i>F-Psf-4</i>	23.500	32.710	1.391
<i>F-Psf-5</i>	23.500	46.720	1.988
<i>F-Psf-6</i>	5.875	46.720	7.952

Πίνακας 12.4: Συνθήκες ινοποίησης 30wt Psf / DMF /d.i.-H₂O

Η μορφολογία ινών πολυσουλφόνης που αποκαλύπτεται με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, όπως φαίνεται στις ακόλουθες εικόνες:



Σχήμα 12.12: Ίνα Psf, παραγόμενη με DR= 2.9

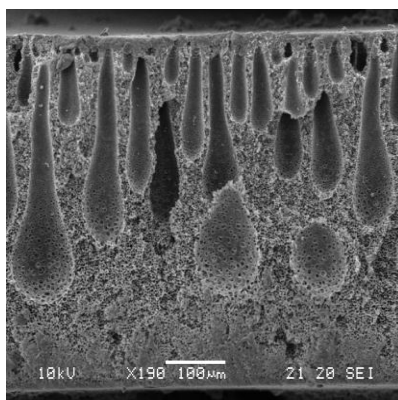


Σχήμα 12.13: Ίνα Psf, παραγόμενη με DR= 1.4

Σχόλια-Παρατηρήσεις

Αντιπαραβάλλοντας τις δύο ουσιαστικά ακραίες περιπτώσεις παραγωγής μεμβρανών και ινών προκύπτουν τα πρώτα συμπεράσματα σχετικά με τη αναπτυσσόμενη δομή των ινών.

Η βασική παρατήρηση, έχει να κάνει με τους χαρακτηριστικούς, αλλά και γενικά ανεπιθύμητους, μακροδακτύλους που σχηματίζει το σύστημα αυτό. Η εμφάνιση τους είναι μάλλον αναμενόμενη για πλήθος πολυμερών που μορφοποιούνται με την μέθοδο της αναστροφής φάσεων [32], [33]. Η τυπική τους θέση για την περίπτωση των μεμβρανών, εκτείνεται σε σημαντικό βάθος από την επιφάνεια της μεμβράνης (συχνώς σημαντικά βαθύτερα του 1/2 του συνολικού πάχους της τομής μιας μεμβράνης), όπως απεικονίζεται πολύ χαρακτηριστικά στην εικόνα που ακολουθεί και παρουσιάζει την τομή μιας μεμβράνης πολυσουλφόνης, παραγόμενη από το προαναφερθέν σύστημα πολυμερούς / διαλύτη / μη-διαλύτη.



Σχήμα 12.13: Τομή μεμβράνης από 20%κ.β. Psf σε DMF θρομβούμενη σε υδατικό λουτρό

Στην παρούσα περίπτωση οι μακροδάκτυλοι δεν εξαφανίζονται υπό την επίδραση των εφελκυστικών τάσεων που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της ινοποίησης, όπως συνέβη για την περίπτωση του ινοποιούμενου PMMA. Εντούτοις η θέση, το μέγεθος και η κατανομή τους μεταβάλλονται αισθητά.

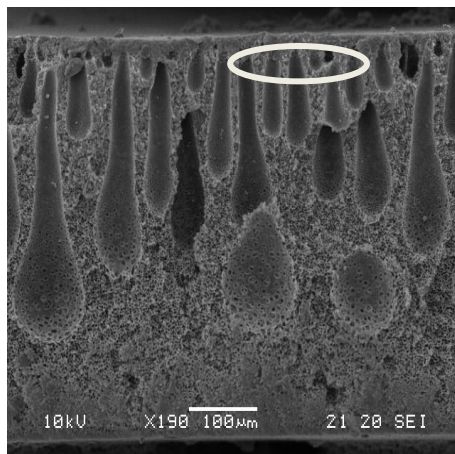
Συγκεκριμένα θεωρώντας σαν «τυπική» δομή εκείνη που συναντάται σε μια μεμβράνη, γίνεται αμέσως αντιληπτό ότι στην περίπτωση των ινών το φαινόμενο των μακροδακτύλων είναι λιγότερο έντονο (: μικρότερο μέγεθος και χαμηλότερη 'πυκνότητα' / συχνότητα-εμφάνισης).

Στην στατική εκδοχή, της μεμβράνης, οι μακροδάκτυλοι εμφανίζονται σχεδόν σε όλο το πάχος της μεμβράνης και το μέγεθος τους εμφανίζει μια κατανομή (αναλόγως προφανώς την χρονική στιγμή κατά την παρασκευή των μεμβρανών που πυρηνώθηκαν και άρχισαν να αναπτύσσονται). Αντίθετα όταν το πολυμερές μορφοποιείται σαν ίνα, οι μακροδάκτυλοι, αφενός συρρικνώνονται και αφετέρου εμφανίζονται με μικρότερη κατανομή σε σχέση με το μέσο μέγεθος τους.

➤ Επιπροσθέτως οι δάκτυλοι πλέον είναι διατεταγμένοι επί του κεντρικού άξονα της ίνας. Αυτό σε αντιπαράβολή με την περίπτωση της μεμβράνης, δείχνει ότι τώρα οι δάκτυλοι απομακρύνονται από την επιφάνεια και άρα από το μέτωπο του διαλύτη που εισχωρεί από το θρομβωτικό λουτρό, εν αντιθέσει με την συνηθισμένη τους θέση πλησίον της επιφάνειας της μεμβράνης.

Η παρατήρηση αυτή ενδεχομένως είναι το αποτέλεσμα την έντονης έκτασης των ινών πλησίον της επιφάνειας τους. Δηλαδή η έκταση είναι δυνατόν είτε να παρεμποδίζει την ανάπτυξη των μακροδακτύλων είτε να εξαλείφει, σε υψηλό βαθμό, αυτούς που

σχηματίζονται, με αποτέλεσμα να απουσιάζουν επιφανειακοί δάκτυλοι ανάλογοι αυτών που σημειώνονται σε επίπεδη μεμβράνη στην μικροφωτογραφία που ακολουθεί.

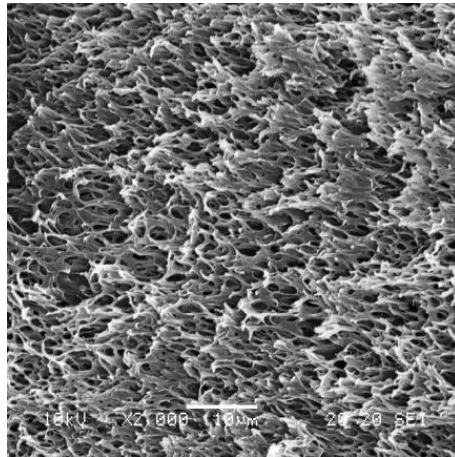


Σχήμα 12.14: Επιφανειακοί μακροδάκτυλοι μεμβράνης

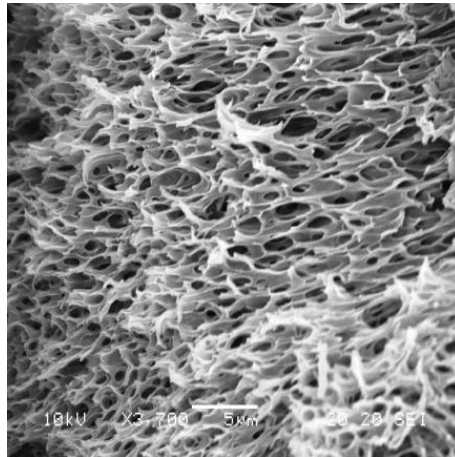
➤ Επιπλέον οι μακροδάκτυλοι δείχνουν να αποκτούν μια μάλλον κανονική διάταξη εμφανιζόμενοι ανά διαστήματα της τάξεως των 50-60µm, εν αντιθέσει με τα 20-30µm που συμβαίνει στην περίπτωση των μεμβρανών.

Η διατεταγμένη παρουσία τους είναι προϊόν της έκτασης της αρχικής διάταξης τους, όπως αυτή αναμένεται σύμφωνα με το «πρότυπο» της μεμβράνης, κατά τα πρώτα στάδια της ινοποίησης. Συγκεκριμένα παρατηρούμε ότι πλέον η απόσταση μεταξύ των μακροδακτύλων είναι στατιστικά περίπου η τριπλάσια συγκριτικά με εκείνη που απέχουν στην περίπτωση της μεμβράνης ή γενικότερα ανάλογη του DR, πράγμα που ενισχύει την άποψη ότι η διευθέτηση των δακτύλων οφείλεται στην έκταση της ίνας.

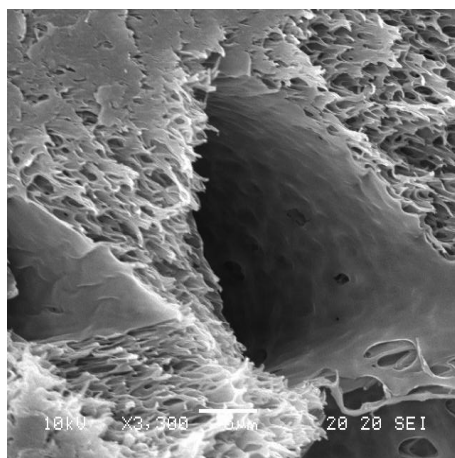
➤ Στις ακόλουθες εικόνες που είναι ενδεικτικές του τρόπου μεταβολής του πορώδους των ινών, διακρίνονται καθαρά πόροι της πολυμερικής μάζας, οι οποίοι έχουν αλλάξει την μορφολογία τους και τα γεωμετρικά τους χαρακτηριστικά υπό την επίδραση των εκτατικών τάσεων.



Σχήμα 12.15: DR=1.4



Σχήμα 12.16: DR=2.9



Σχήμα 12.17: Μορφολογία μακροδακτύλου ίνας psf ινοποιούμενη με DR=1.4

Γενιά πόρων	DR=1.4		DR=2.9	
	d	λ	d	λ
1 ^η	3-3.5	2.5-3	5-6	4.5-5
2 ^η	0.75-1.25	1.5	2.5-3	2-3

Σχήμα 12.6: Πίνακας γεωμετρικών χαρακτηριστικών πόρων (d: μήκος μεγάλης διαμέτρου πόρων) και λόγων ασυμμετρίας (λ).

Από τα προηγούμενα αποτελέσματα διαπιστώνεται ότι η γεωμετρία των πόρων για την περίπτωση του υψηλότερου DR, είναι περισσότερο ασύμμετρη. Η διαπίστωση αυτή βεβαίως δεν είναι απροσδόκητη, δεδομένων των αποτελεσμάτων και των παρατηρήσεων για την περίπτωση των ινών PMMA.

Γενικότερα είναι εμφανής η τάση, να αυξάνει η διάσταση των πόρων που είναι παράλληλη στον άξονα της ίνας και επομένως στον άξονα εφαρμογής του εφελκυσμού. Είναι επομένως λογικό να υποτεθεί ότι η αυξανόμενη έκταση των ινών τελικώς θα οδηγήσει σε συμπαγή ή πολύ χαμηλού πορώδους προϊόντα. Η εδώ χρησιμοποιούμενη διάταξη δεν επιτρέπει την παραγωγή ινών με $DR \gg 8$, αλλά και στα πλαίσια της παρούσας έρευνας δεν ενδιαφέρουν πολύ υψηλές τιμές DR αφού στόχος είναι μία πρώτη προσέγγιση των δομών που είναι δυνατόν να παραχθούν στην μορφή των κοίλων ινών που είναι κατάλληλες για διαχωρισμό αερίων και συναφείς διαδικασίες.

Κεφάλαιο 13: Κοίλες ίνες

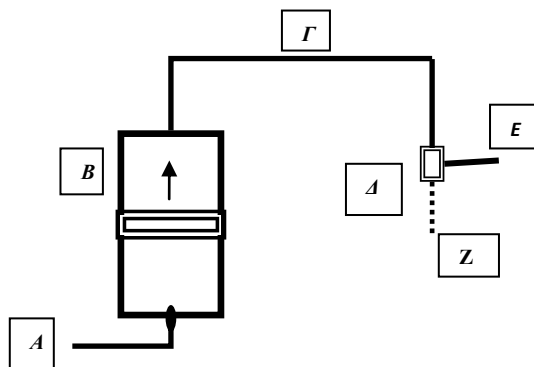
13.1 Εισαγωγή

Η εκδοχή πολυμερών μορφοποιούμενων σε κοίλες ίνες παρουσιάζει ενδιαφέρον για την χρήση των προϊόντων αυτών σε διαδικασίες διαχωρισμού αερίων κτλ. Η ιδιαιτερότητα της περιπτώσεως αυτής σχετίζεται με το μέγεθος των ινών και την ως εκ τούτου μεγάλη ενεργή επιφάνεια που τις χαρακτηρίζει ανά μονάδα όγκου ή βάρους του προϊόντος, κάτι που επιτρέπει, με την χρήση δεσμών ινών, τον διαχωρισμό μεγάλων ροών αερίων από μικρό όγκο μονάδας διαχωρισμού.

Τα συστήματα που χρησιμοποιούνται στην περίπτωση αυτή είναι και πάλι άμορφα πολυμερή με συνήθεις διαλύτες και σαν θρομβωτικό λουτρό χρησιμοποιείται αποσταγμένο ύδωρ.

13.2 Γεωμετρική προσέγγιση της ινοποίησης κοίλων ινών:

Σε πρώτη φάση είναι αναγκαίο να υπολογιστεί η ταχύτητα εκβολής της ίνας με βάση την συγκεκριμένη γεωμετρία της ινοποιητικής διάταξης και τις γνωστές παραμέτρους που καθορίζονται εξωτερικά(από την συσκευή κτλ) κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων.



Σχήμα 13,1: Σχηματική απεικόνιση της συσκευής ινοποίησης

A: Παροχή ύδατος για την ανύψωση του εμβόλου
B: Κινούμενο έμβολο
Γ: Παροχή πολυμερικού διαλύματος (dope solution)
Δ: Κεφαλή εκβολής ινών (spinneret)
Ε: Παροχή θρομβωτικού υγρού (bore)
Z: Παραγόμενη κοίλη ίνα

Σύντομη περιγραφή της ινοποίησης:

Αρχικά το έμβολο στο άνω χωρίο, πληρούται με το πολυμερικό διάλυμα. Στη συνέχεια με τη χρήση αντλίας παρέχεται (Α), στο κάτω χωρίο υγρό (νερό) με σταθερή και ορισμένη ροή, ώστε να δημιουργηθεί υδραυλική πίεση που έχει σαν αποτέλεσμα την ανύψωση του εμβόλου Β.

Στη συνέχεια διαμέσου του σωλήνα Γ το διάλυμα οδηγείται στην κεφαλή εκβολής Δ, όπου ταυτόχρονα παρέχεται και θρομβωτικό υγρό. Ακριβώς στο στόμιο εκβολής το πολυμερικό διάλυμα εκβάλλεται από οπή σχήματος κυκλικού δίσκου, εκ της οποίας εκβάλλεται συγχρόνως το θρομβωτικό εκ της εσωτερικής ομόκεντρης οπής.

Τελικά η κοίλη ίνα σχηματίζεται ακριβώς μετά το στόμιο εκβολής εισέρχεται στο λουτρό θρόμβωσης, όπου και εκτεινόμενη λαμβάνει χώρα η οριστική θρόμβωση της.

Η κοίλη ίνα είναι ουσιαστικά για ένας κυλινδρικός σωλήνας ο οποίος εκβάλλεται σαν δύο ομόκεντρες κυλινδρικές «στήλες» υγρών, την εσωτερική του θρομβωτικού και την εξωτερική του πολυμερικού διαλύματος. Στη συνέχεια και κατόπιν της οριστικής στερεοποίησης του συστήματος, αυτό που απομένει είναι ένας πολυμερικός ‘μικροσωλήνας’ με πορώδη μικροδομή.

Σύμφωνα με την προηγούμενη περιγραφή, γίνεται και ο υπολογισμός των διαφόρων γεωμετρικών χαρακτηριστικών των παραγόμενων κοίλων ινών. Λαμβάνοντας υπόψη βεβαίως τα συγκεκριμένα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διαθέσιμης πειραματικής ινοποιητικής συσκευής/διάταξης, προσδιορίζονται τα κρίσιμα για την μελέτη μεγέθη.

Υπολογισμός ταχύτητα εκβολής:

Έχοντας λοιπόν κατά νου προηγούμενη σχηματική απεικόνιση θα υπολογιστεί η ταχύτητα εκβολής της ίνας.

A) παραδοχές:

Για τον υπολογισμό της ταχύτητας εκβολής, αρχικά είναι αναγκαίο να γίνουν ορισμένες παραδοχές και αναφερθούν ορισμένες «σταθερές».

1^η παραδοχή:

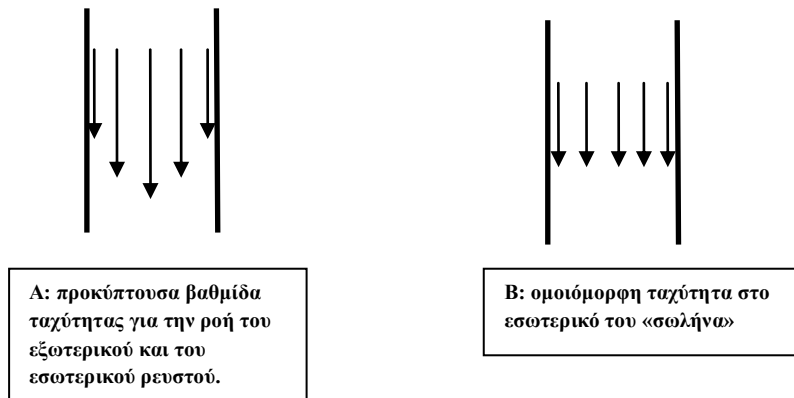
Το σύστημα (και ειδικά το πολυμερικό διάλυμα) δεν διογκώνεται αμέσως μετά την εκβολή του στα όρια του στομίου εκβολής. Στην πραγματικότητα, το διάλυμα, αμέσως μετά την «απελευθέρωση» του από τα στενά όρια που θέτουν τα τοιχώματα της κεφαλής εκβολής διογκώνεται, ενώ στην παρούσα φάση θεωρείται ότι το φαινόμενο είναι αμελητέο και δεν λαμβάνεται υπόψη.

2^η παραδοχή:

Τα τοιχώματα που οριοθετούν το εσωτερικό στόμιο από όπου εκβάλλεται το εσωτερικό θρομβωτικό υγρό δεν λαμβάνονται υπόψη. Το τοίχωμα που οριοθετεί την εσωτερική «στήλη» του θρομβωτικού δεν λαμβάνεται υπόψη στην μέθοδο. Θεωρούμε δηλαδή ότι το σύστημα των ομόκεντρων στηλών των δύο υγρών ευρίσκονται σε επαφή αμέσως μετά την εκβολή τους από την άκρη του στόμιο.

3^η παραδοχή:

Τα δύο υγρά (πολυμερές και εσωτερικό θρομβωτικό) ρέουν με την αυτή ταχύτητα. Λόγω της διαφορετικής φύσης των δύο υγρών, στην πραγματικότητα παρουσιάζεται βαθμίδα ταχύτητας εντός του «πολυμερικού σωλήνα». Όπως φαίνεται δηλαδή στο ακόλουθο σχήμα, η περίπτωση αυτή, εμπίπτει στην «B» υποθετική υποπερίπτωση.



Σχήμα 13.2: Σχετικές ταχύτητες ρευστού εντός ακίνητων τοιχωμάτων.

Δηλαδή το λεπτόρρευστο νερό εσωτερικά «αντιλαμβάνεται» τον εξωτερικό του παχύρρευστο πολυμερικό σωλήνα σαν σταθερό και ακίνητο και κατά συνέπεια εμφανίζει διαφορετική ροή αναλόγως της απόστασης από τα τοιχώματα αυτού.

4^η παραδοχή:

Σαν κοίλη ίνα στην τελική της στερεοποιημένη μορφή θεωρείται συνολικά το πολυμερικό τοίχωμα και ο περιεχόμενος σε αυτό κενός χώρος. Στην αντίστροφη πορεία και όταν η πολυμερική ίνα ευρίσκεται σε ρευστή μορφή ακόμη κατά τα αρχικά στάδια της μορφοποίησης της, ο κενός αυτός χώρος καταλαμβάνεται από θρομβωτικό υγρό. Επομένως προκειμένου για την ίνα συνολικά, πρέπει να ληφθούν υπόψη τόσο η ογκομετρική παροχή του πολυμερικού διαλύματος που σχηματίζει το «κέλυφος» της ίνας, όσο και το θρομβωτικό λουτρό που διατρέχει το εσωτερικό της.

B) Παράμετροι Ινοποίησης:

I. Μια σημαντική παράμετρος σε ότι αφορά την ινοποίηση των διαλυμάτων ειδικώς με τη μέθοδο του dry-wet casting, είναι η απόσταση του στομίου εκβολής των ινών από τη

στάθμη του θρομβωτικού λουτρού [34]. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το κενό ορίστηκε περίπου στο 1 cm .

II. Το σχήμα του στομίου εκβολής είναι κυκλικό, ενώ είναι εφικτή η ινοποίηση και ιδιαίτερων σχημάτων, αναλόγως του σχήματος του στομίου [35]

III. Το μήκος του θρομβωτικού λουτρού, το οποίο είναι αποσταγμένο και απιονισμένο νερό είναι περίπου 1,6-1,7m.

IV. Την θρόμβωση, κατά την διάρκεια της περισυλλογής των ινών, ακολουθεί θρόμβωση σε υδατικό λουτρό ακριβώς όμοιου [36] με το θρομβωτικό που χρησιμοποιείται στην κυρίως διαδικασία.

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της κεφαλής και συγκεκριμένα του στομίου εκβολής των ινών είναι εκ κατασκευής τα ακόλουθα:

I. Κύρια διάμετρος : 1.2mm

II. Εσωτερική διάμετρος εσωτερικής οπής: 0.5mm

III. Εξωτερική διάμετρος εσωτερικής οπής: 0.7mm

Γ) Υπολογισμός ταχύτητας μέσω της ογκομετρικής παροχής:

Με δεδομένο το γεγονός ότι στην διαδικασία της ινοποίησης χρησιμοποιούνται ρευστά, είναι ευνόητο το γεγονός ότι ο όγκος αυτών, όπως λχ κατά την κίνηση του εμβόλου ή κατά την παροχέτευση του διαλύματος διαμέσου του σωλήνα «Γ» (όπως αυτός φαίνεται στο ανάλογο σχήμα 13.1) παραμένει αμετάβλητος. Δηλαδή τα ρευστά παραμένουν ασυμπίεστα. Επομένως:

Η αρχική παροχή ύδατος για την κίνηση του εμβόλου μεταφράζεται στην αρχική παροχή διαλύματος στο σύστημα.

$$F_{w.p.} = F_{solution} \quad (I)$$

ή

$$S_{w.p.} V_{w.p.} = S_{solution, initial} V_{solution, initial} \quad (I')$$

όπου S_1 & V_1 είναι η ταχύτητα και η διατομή στην έξοδο του εμβόλου.

Και λόγω της γεωμετρίας της διάταξης η είσοδος του, η ογκομετρική παροχή του διαλύματος, μεταφέρεται αυτούσια στην είσοδο της κεφαλή ινοποίησης, ακριβώς προ του στομίου εκβολής.

$$F_{bore} = S_{solution,final} V_{solution,final} = S_{solution,initial} V_{solution,initial}$$

ή

$$F_{w.p.} = S_{solution,final} V_{solution,final} = F_{bore} \quad (3)$$

Όπου $S_{solution,final}$: η διατομή του κυκλικού στομίου εκβολής από όπου εκβάλλεται το πολυμερές και εφόσον πρόκειται για κυκλικό δίσκο ισούται με την διαφορά των διαμέτρων των κυλίνδρων,

$$S_{solution,final} = S_{external} - S_{internal} \quad (4)$$

Η σχέση (2) τελικώς αποδίδει την τελική παροχή του πολυμερούς (F_{dope})

$$F_{dope} = S_{internal} V_{dope} \quad (5)$$

όπου $S_{internal}$ είναι η εσωτερική διάμετρος της οπής εκ της οποίας εκβάλλεται το θρομβωτικό

Στην έξοδο της κεφαλής και ακριβώς πριν το στόμιο εκβολής, το διάλυμα «εμπλουτίζεται» εσωτερικά με το θρομβωτικό υγρό (V_{bore}), οπότε ακριβώς μετά το στόμιο εκβολής η συνολική παροχή των δύο προστίθεται, οπότε και σχηματίζεται τελικώς η κοίλη ίνα:

$$F_{fiber} = S_{fiber} V_{fiber} = F_{dope} + F_{bore} \quad (6) \quad \text{ή}$$

$$S_{fiber} V_{fiber} = S_{internal} V_{dope} + (S_{external} - S_{internal}) V_{solution,final}$$

Και λόγω της (3),

$$F_{fiber} = (S_{internal} V_{dope} + (F_{w.p.} / S_{solution, initial}) (S_{external} - S_{internal})) / S_{fiber}$$

Τελικά με βάση των χαρακτηριστικών της αντλίας για το εσωτερικό υγρό (bore liquid):

$$F_{fiber} = (S_{internal} (F_{bore} / S_{bore}) + (F_{w.p.} / S_{solution, initial}) (S_{external} - S_{internal})) / S_{fiber}$$

όπου F_{bore} & $F_{w.p.}$ οι ογκομετρικές παροχές των αντλιών.

Εν συνεχεία, εφόσον έχει υπολογιστεί η τελική ογκομετρική παροχή της ίνας η ταχύτητα εκβολής της θα προκύψει διαιρώντας την παροχή με την διατομή αυτής, δηλαδή:

$$V_{fiber} = F_{fiber} / S_{fiber}$$

Δ) Ταχύτητα περισυλλογής

Ταχύτητα περισυλλογής είναι η γραμμική ταχύτητα με την οποία συλλέγεται η τελικά στερεή ίνα πάνω στο τύμπανο περισυλλογής. Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι στην χρησιμοποιούμενη διάταξη το τύμπανο ελέγχεται από ένα ρυθμιστή τάσης (ποτενσιόμετρο) οπότε και καθορίζεται η ταχύτητα του κινητήρα που περιστρέφει το τύμπανο.

Για να υπολογιστεί επομένως η ταχύτητα του τυμπάνου από μια θεωρητική σχέση, αρχικά έγιναν ορισμένες δοκιμές και προσδιορίστηκε το μήκος νήματος που περισυλλέγεται από το συγκεκριμένο σύστημα για διάφορες τάσεις και τελικώς από το γράφημα και την σχέση των διαφόρων τιμών εξάγεται η σχέση που υπολογίζει την ταχύτητα περισυλλογής για οποιαδήποτε τιμή τάσης:

$$U_{\text{περισυλλογής}} = V / 0,107 (m/Volt * min) \quad (2)$$

V : τάση ποτενσιόμετρου

13.3 Ινοποίηση πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MB 350k)

Σε 1^η φάση για την ανάπτυξη ιών κοίλης διατομής, χρησιμοποιείται το PMMA μέσου MB, που στην περίπτωση των συμπαγών ιών, έδωσε επανειλημμένως ικανοποιητικά αποτελέσματα ικανά για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων. Με τον τρόπο αυτό γίνεται προσπάθεια να αποκτηθεί η βασική τεχνογνωσία παραγωγής κοίλων ιών. Έχοντας λοιπόν γνωστές ιδιότητες σε ότι αφορά τον χειρισμό του σε συναφείς διαδικασίες και με δεδομένη την εμπειρία των συμπαγών ιών, το συγκεκριμένο υλικό, εκτιμάται ως το πλέον αποδοτικό για την συγκεκριμένη διαδικασία.

Το ινοποιούμενο σύστημα είναι στην προκειμένη περίπτωση το:

18%κ.β. PMMA (350k)+5%κ.β.H₂O – Ακετόνη – H₂O (θρομβωτικό λουτρό)

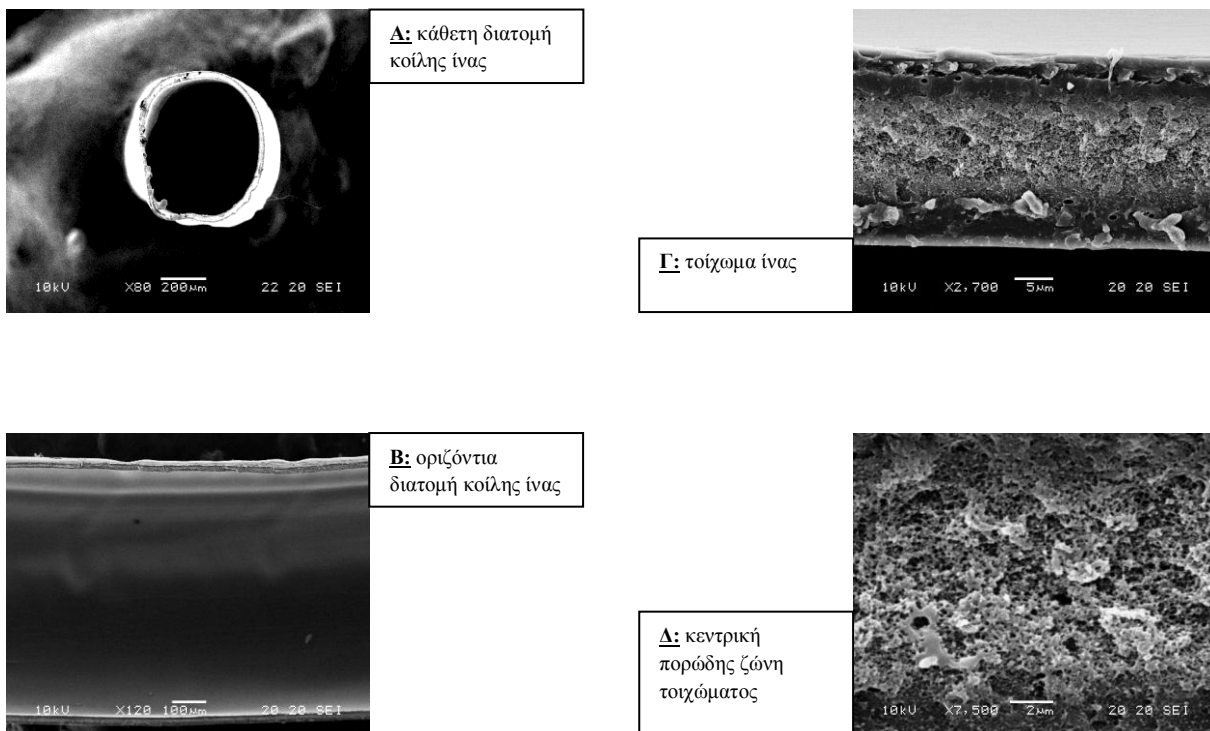
Τα δείγματα και οι συνθήκες που εφαρμόζονται, αναφέρονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Κωδικός	Dope (ml/min)	Bore (ml/min)	Ταχύτητα Εκβολής (m/min)	Ταχύτητα περισυλλογής (m/min)	DR
Gkhf1	7.9	8.9	14.85	18.7	1.25
Gkhf2	7.9	8.9	14.85	23.4	1.58
Gkhf3	7.9	8.9	14.85	28	1.9
Gkhf4	7.9	8.9	14.85	32.7	2.2
Gkhf5	7.9	8.9	14.85	38.3	2.57
Gkhf6	7.9	8.9	14.85	43	2.9
Gkhf7	7.9	8.9	14.85	46.7	3.14
Gkhf8	7.9	8.9	14.85	48.6	3.27
Gkhf9	7.9	8.9	14.85	51	3.43

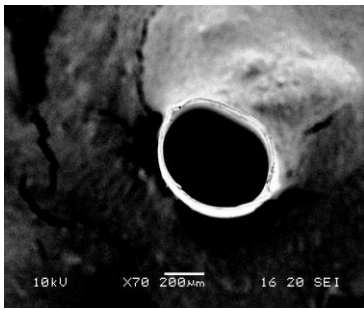
Πίνακας 13.1: Ινοποίηση(κοίλη εκδοχή) του *18%κ.β. PMMA (350k)+5%κ.β.H₂O – Ακετόνη*

Στη συνέχεια μελετάται η μορφολογία των ινών, σε SEM για να παρατηρηθούν και να συγκριθούν οι διαφορές που τυχόν υπάρχουν, στην δομή τους.

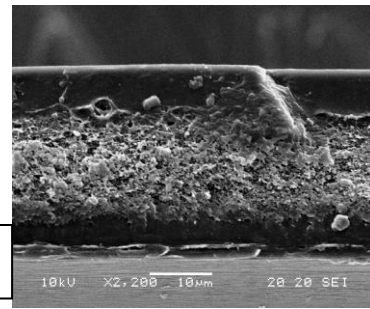
Για τη μελέτη της μορφολογίας των ινών, θεωρείται αναγκαία η λήψη μικροφωτογραφιών, από την εγκάρσια διατομή της ίνας αλλά και της κάθετης, λαμβάνοντας πληροφορίες από διάφορα σημεία των διατομών.



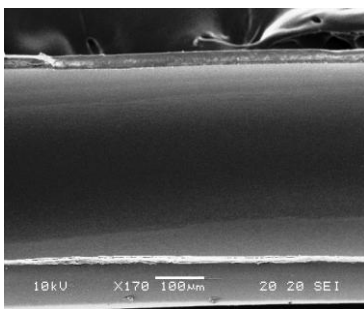
Σχήμα 13.3: Μορφολογία κοίλης ίνας για DR = 1.58



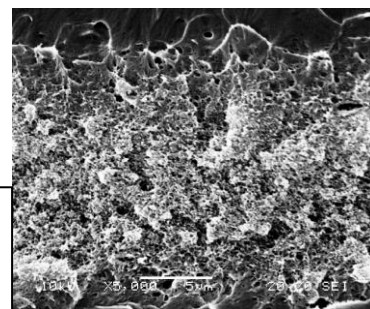
Α: κάθετη διατομή
κοίλης ίνας



Γ: τοίχωμα ίνας

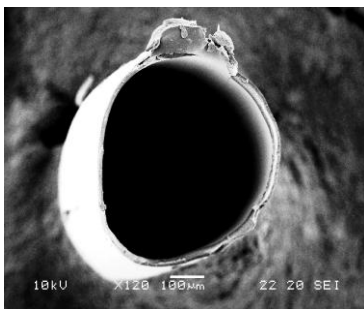


Β: οριζόντια
διατομή κοίλης ίνας

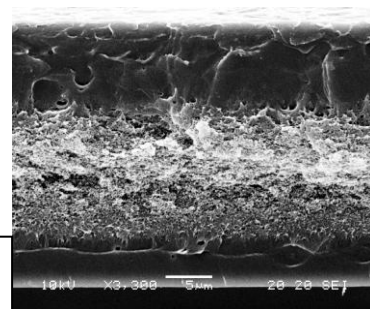


Δ: κεντρική
πορώδης ζώνη
τοιχώματος

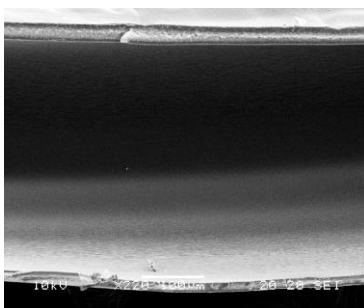
Σχήμα 13.4: Μορφολογία κοίλης ίνας, για DR = 1.9



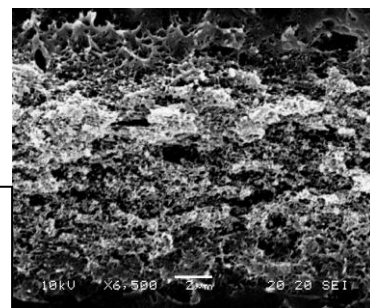
Α: κάθετη διατομή
κοίλης ίνας



Γ: τοίχωμα ίνας

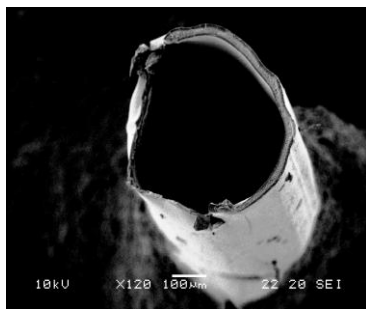


Β: οριζόντια
διατομή κοίλης ίνας

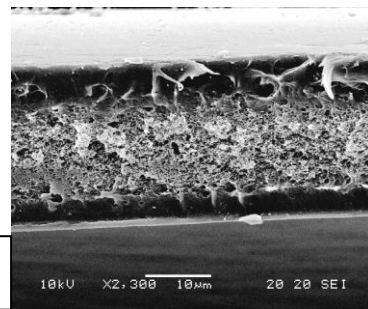


Δ: κεντρική
πορώδης ζώνη
τοιχώματος

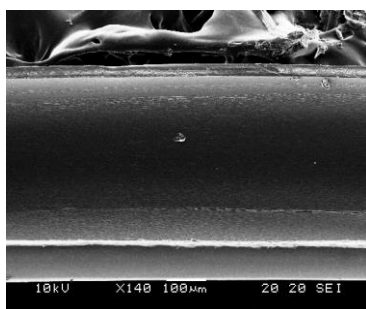
Σχήμα 13.5: Μορφολογία κοίλης ίνας, για DR = 2.57



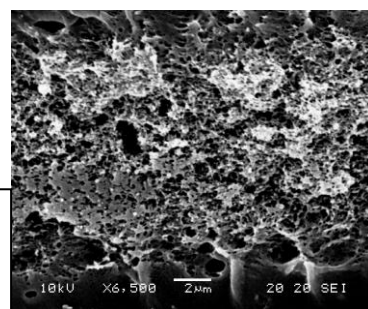
Α: κάθετη διατομή
κοίλης ίνας



Γ: τοίχωμα ίνας



Β: οριζόντια
διατομή κοίλης ίνας



Δ: κεντρική
πορώδης ζώνη
τοιχώματος

Σχήμα 13.6: Μορφολογία κοίλης ίνας, για DR = 3.43

Σχόλια-παρατηρήσεις:

➤ Η πρώτη διαπίστωση είναι ότι η γεωμετρία των καθέτων τομών των ινών είναι ικανοποιητική. Δηλαδή οι συνθήκες που εφαρμόζονται τελικώς μπορούν να αποφέρουν ικανοποιητικής ποιότητας ίνες (ως προς αυτό το συγκεκριμένο γεωμετρικό χαρακτηριστικό). Είναι σαφές ότι η μέθοδος, λόγω του εσωτερικού θρομβωτικού και γενικότερα του περίπλοκης γεωμετρίας της κεφαλής εκβολής, είναι δυνατόν να οδηγήσει, για διαφορετικά συστήματα ή/και συνθήκες εκβολής, εύκολα σε ίνες με ακανόνιστη γεωμετρία.

➤ Σχετικώς με την εσωτερική επιφάνεια των ινών, όπως αυτή απεικονίζεται στην οριζόντια τομή των ινών, αυτή παρουσιάζεται πολύ λεία και ομαλή. Όπως προκύπτει από εκτενή διερεύνηση διερεύνησης της επιφάνειας των ινών σε μικροσκόπιο, απουσιάζουν ατέλειες, όπως αμυχές ή οπές. Επίσης, δεν εντοπίζονται ίχνη ανομοιόμορφης θρόμβωσης κατά μήκος της ίνας χαρακτηριστικό επίσης ενδεικτικό της καλής ποιότητας των ινών.

Κωδικός	Διάμετρος ίνας (μ)	Πάχος τοιχώματος (μ)	Εσωτερική στοιβάδα (μ)	Εξωτερική στοιβάδα (μ)	Πορώδης ζώνη (μ)	Εύρος πόρων (μ)
gkhf-2	550-600	30-32	5	4-5	15	0.4 / 0.1-0.2
gkhf-3	500	28-30	5-6	5-6	12-13	0.3-0.4
gkhf-4	500-550	20-22	5-6	7-8	7-8	0.3-0.4 / 0.1
gkhf-8	400-450	20-22	4-5	6-7	11-13	0.3-0.4 / 0.1-0.2

Σχήμα 13.2: πίνακας μεγεθών κοίλων ινών PMMA(350k)-ακετόνη

Εξετάζοντας τις ίνες σε μικρότερη κλίμακα, καταγράφονται και οι λοιπές, ιδιαίτερες σημαντικές μορφολογικές λεπτομέρειες. Στον προηγούμενο πίνακα, συγκεντρώνονται τα μεγέθη των δομικών αυτών στοιχείων.

➤ Αναφορικά με τα προηγούμενα μεγέθη γίνεται αντιληπτή η μείωση της διαμέτρου της ίνας με αύξηση του DR. Όπως είχε παρατηρηθεί και στην περίπτωση των μη-κοίλων ινών, αλλά και αναμένεται διαισθητικά, η αύξηση της σχετικής ταχύτητας εκβολής και περισυλλογής έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της διαμέτρου των ινών. Μάλιστα, η μείωση της διαμέτρου του τοιχώματος των ινών συνοδεύεται και από ελάττωση του πάχους αυτού. Η μείωση δεν είναι ιδιαίτερος έντονη, όμως υπάρχει μια τάση προς αυτή τη κατεύθυνση. Είναι ίσως λογικό να υποθεθεί ότι επιπλέον έκταση των κοίλων ινών, θα ενέτεινε το φαινόμενο αυτό.

➤ Μια ακόμη ιδιαιτερότητα που εμφανίζεται στην περίπτωση αυτή είναι η παρουσία δύο σχετικά συμπαγών ζωνών πλησίον των δύο επιφανειών (εσωτερική και εξωτερική) της ίνας. Οι ζώνες αυτές αντιστοιχούν στις άμεσες επιφάνειες θρομβώσεως (με το εσωτερικό και το εξωτερικό υγρό).

Οι δύο ζώνες όμως δεν έχουν το αυτό πάχος. Πιο συγκεκριμένα, η «εξωτερική» ζώνη είναι τυπικά παχύτερη από την «εσωτερική». Η διαφορά μεταξύ τους μάλιστα αυξάνει με τη αύξηση του DR. Δηλαδή περισσότερο αυξάνει η έκταση που υφίσταται η δεδομένη ίνα, το πάχος των συμπαγών ζωνών, αυξάνει.

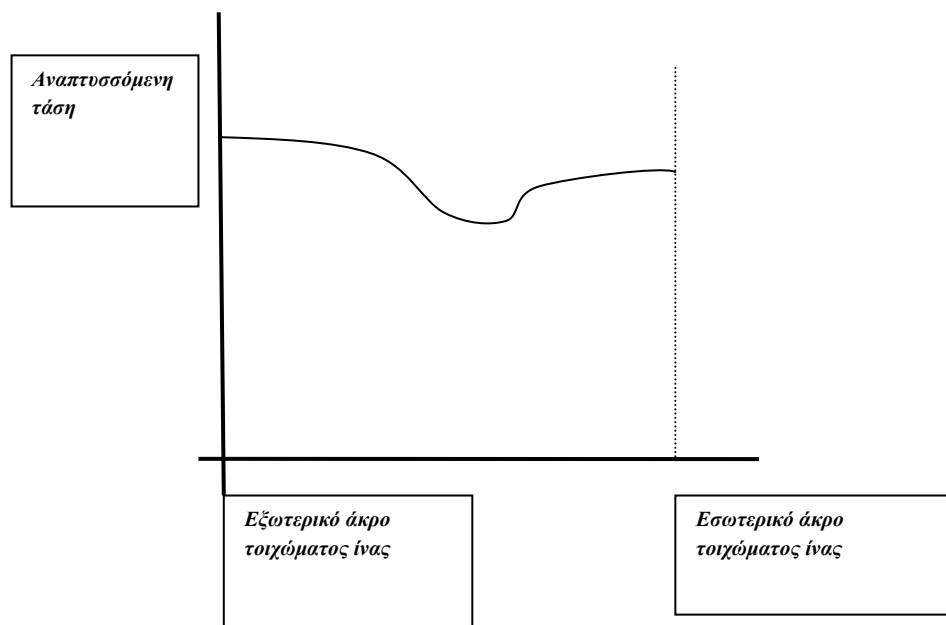
Η παρατήρηση αυτή, και τα ανάλογα συμπεράσματα για την περίπτωση των μη-κοίλων πορωδών ινών, οδηγούν στο συμπέρασμα, ότι η δομική εικόνα που λαμβάνεται, είναι απόρροια της έκτασης των ινών. Δηλαδή η έκταση της πολυμερικής μάζας, οδηγεί τους πόρους που έχουν δημιουργηθεί κατά την αναστροφή φάσεων στο στάδιο της θρόμβωσης, να εκταθούν και τελικώς να εξαλειφθούν. Είναι επίσης πιθανό ότι η ταχεία θρόμβωση αλυσίδων κοντά στις επιφάνειες, με τις αλυσίδες σε κάποια έκταση, ευνοεί εξαρχής πόρους με επίμηκες σχήμα ή, έστω, πλέον συμπιεσίμους πόρους. Υπέρ της βασιζόμενης στην έκταση της ίνας ομάδας ερμηνειών, συνηγορεί και το παρατηρούμενο μεταβατικό στάδιο μεταξύ της πορώδους ζώνης κατά τον άξονα της ίνας (στο κέντρο του τοιχώματος) και των εκατέρωθεν αυτής προαναφερθέντων ζωνών. Η δομή που σχηματίζεται, είναι ενδεικτικό αποτέλεσμα της βαθμίδας τάσεως που αναπτύσσεται «ακτινικά» της ίνας οπότε και δημιουργείται η εικόνα της σταδιακής μετάβασης από το πλήρες συμπαγές τμήμα, που υφίσταται και την εντονότερη έκταση (ακρότατα σημεία της ίνας), στο λιγότερο πορώδες και τελικώς στο αμιγώς πορώδες.

➤ Ένα ακόμη ενδιαφέρον στοιχείο σχετικό με την δομή της ίνας προκύπτει από την σύγκριση των συμπαγών ζωνών της εκάστοτε ίνας. Παρακολουθώντας συνολικά το πάχος κάθε ζώνης για τα διάφορα DR, παρατηρούμε ότι η εξωτερική ίνα, εκτείνεται συστηματικά έως μεγαλύτερο πάχος για τις διάφορες περιπτώσεις. Το συμπέρασμα αυτό μάλλον υπονοεί ότι η έκταση της ίνας στο εξωτερικό τμήμα της είναι αυξημένη. Ενδεχομένως όμως να εμπλέκεται και ο βαθμός θρόμβωσης της ίνας. Δηλαδή, το εξωτερικό τμήμα της συνολικής ίνας, η αρχικά ρευστή ίνα λόγω της ταχύτητας που κινείται εντός το λουτρού, συναντά συνεχώς «καθαρό» μη-διαλύτη. Ως εκ τούτου η θρόμβωση της είναι μάλλον εντονότερη και η αναπτυσσόμενη τάση αναλόγως αυξημένη. Τελικά τα δύο αυτά φαινόμενα συμβάλλουν στην δημιουργία μια παχύτερη συμπαγούς στοιβάδας σαν «κέλυφος» εξωτερικά της ίνας.

Κατά παρόμοιο τρόπο, στο εσωτερικό της ίνας, το πολυμερικό διάλυμα κατά την εκβολή του, συναντά ένα «στατικό» ρεύμα μη-διαλύτη (τουλάχιστον πρέπει να θεωρηθεί

σταθερό, συγκρινόμενο με την ταχύτατη ανανέωση της σύστασης του θρομβωτικού στην εξωτερική πλευρά της ίνας). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η ίνα στο εσωτερικό της να μην δύναται να στερεοποιηθεί τόσο έντονα, οπότε και η αναπτυσσόμενη τάση να είναι μάλλον μειωμένη και τελικά να σχηματίζεται λεπτότερη στοιβάδα.

Συνδυάζοντας λοιπόν τα συμπεράσματα από την ύπαρξη των διαφόρων στοιβάδων (των δύο συμπαγών και της πορώδους) προτείνεται το ακόλουθο ποιοτικό γράφημα για το μέγεθος της τάσεως συναρτήσει της θέσεως:



Σχήμα 13.7: Γράφημα έντασης θρόμβωσης κατά μήκος της μάζας του τοιχώματος κοίλης ίνας, από το εξωτερικό προς το εσωτερικό.

Ερμηνεύοντας το προηγούμενο σχήμα, αποκαλύπτεται ότι η συσσωρευόμενη τάση είναι μεγαλύτερη κοντά στις δύο πλευρές των του τοιχώματος των ινών και σαφώς μειωμένη στο κέντρο του τοιχώματος. Επίσης κρίνεται πιθανό ότι στην εξωτερική πλευρά του τοιχώματος, η αναπτυσσόμενη τάση είναι επίσης μεγαλύτερη από ότι εσωτερικά, οπότε και

μεγαλύτερο κλάσμα του πολυμερούς φέρεται σε συμπαγή μορφή που οδηγεί σε αυξημένο πάχος της αντίστοιχης ζώνης.

Επίσης, η εξωτερική συμπαγής στοιβάδα, δικαιολογείται ως προς την διαφοροποίηση της αναφορικά με το πάχος της, συγκριτικά με την εσωτερική, λόγω της διαφοράς ταχυτήτων σχετικής ροής του θρομβωτικού που έκαστη πλευρά «αισθάνεται» (ταχύτητα που «αντιλαμβάνεται» η εσωτερική και η εξωτερική πλευρά της ίνας). Όπως έχει δειχθεί σε σχετικές έρευνες[37], όσο αυξάνει η ταχύτητα του θρομβωτικού που ρέει επί της επιφάνειας ινοποιούμενου πολυμερούς, ο προσανατολισμός των αλυσίδων αυξάνει αλλά συγχρόνως δημιουργείται και ένα συμπαγές στρώμα υλικού που αυξάνει σε πάχος αναλογική με την ταχύτητα.

➤ Ένα πολύ ενδιαφέρον εύρημα είναι η παντελής απουσία μακροδακτύλων, από τη μάζα των ιών. Οι δάκτυλοι που αποτελούν χαρακτηριστικό δομικό γνώρισμα του συστήματος PMMA/ακετόνη/ύδωρ (τουλάχιστον για την περίπτωση των μεμβρανών), στην περίπτωση των κοίλων, ιών απουσιάζουν παντελώς. Ακόμη και για τα μικρότερα εκ των μελετώμενων DR, η απουσία τους είναι χαρακτηριστική. Ο λόγος της απουσίας τους, θα πρέπει να αναζητηθεί στις συνθήκες ινοποίησης και στην ιδιαιτερότητα της γεωμετρίας του σχηματισμού των κοίλων ιών αλλά και το μικρό πάχος της πορώδους στοιβάδας, κατά τα προαναφερθέντα στην περίπτωση των μη-κοίλων πορώδων ιών (βλέπε και [38]). Το θρομβωτικό στο διάλυμα του PMMA δυνατόν επίσης να καθιστά τις συνθήκες λιγότερο ευνοϊκές για τον σχηματισμό μακροδακτύλων [39].

Τονίζεται πάντως ότι η διαδικασία σχηματισμού κοίλων ιών δεν αποκλείει τον σχηματισμό μακροδακτύλων: στην βιβλιογραφία είναι γνωστές αρκετές περιπτώσεις κοίλων ιών που περιλαμβάνουν μακροδακτύλους, αλλά και το αυτό παρατηρείται σε δείγματα πολυσουλφόνης που εξετάζονται σε άλλη παράγραφο της παρούσας εργασίας.

➤ Σε ότι αφορά την κεντρική πορώδη ζώνη (διάυλος) του τοιχώματος του πολυμερούς, με αύξηση του DR η διάμετρος διαύλου τείνει να ελαττώνεται αλλά ταυτόχρονα ελαττώνεται το πάχος της πορώδους στοιβάδας (τοιχώμα), με αποτέλεσμα ο διάυλος να καταλαμβάνει ένα σχεδόν σταθερό κλάσμα της συνολικής διαμέτρου της ίνας.

➤ Το πορώδες της εσωτερικής ζώνης των ινών, φαίνεται μην διαφοροποιείται σημαντικά με την αύξηση του DR. Οι μικροπόροι που εμφανίζονται στην κεντρική ζώνη της ίνας δεν παρουσιάζουν κάποια σημαντική διαφοροποίηση, σε ότι αφορά την συμμετρία τους, παρά τις 2 γενεές πόρων που εντοπίζονται.

13.4 Ινοποίηση PMMA (120k)

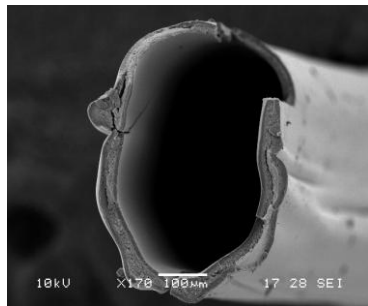
Στη συνέχεια εξετάζεται η ινοποίηση πολυμεθακρυλικού-μεθυλεστέρα μικρού MB (120k). Όπως γίνεται αντιληπτό και από τον σχετικό πίνακα, η διαδικασία παρασκευής ινών από αυτό το πολυμερές, παρουσιάζει δυσκολίες και δεν καθίσταται δυνατή, σε όλες τις περιπτώσεις

Ιδιαιτερότητα: Το πολυμερές αυτό, δεν είναι επαρκώς στερεοποιήσιμο για τα δεδομένα της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας. Για το λόγο αυτό σε πολλές περιπτώσεις, είτε η περισυλλογή του καθίσταται προβληματική (δεν παράγεται/συλλέγεται συνεχές ομοιόμορφο τμήμα ινών) είτε λαμβάνονται προβληματικά προϊόντα (συσσωματώματα ινών, κατάρρευση της στοιχειώδους κυκλικής γεωμετρίας).

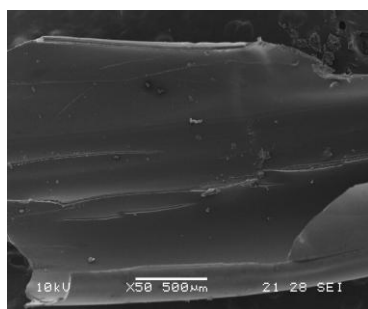
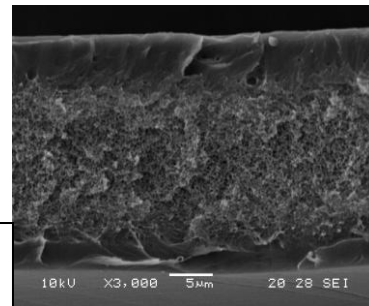
Κωδικός	Dope (ml/min)	Bore (ml/min)	Ταχύτητα Εκβολής (m/min)	Ταχύτητα περισυλλογής (m/min)
gkhf-10	7	8	20.56	1.79
gkhf-11	7	8	23.36	2.04
gkhf-12	7	8	25.23	2.2
gkhf-13	7	8	28.03	2.44

Πίνακας 13.3: Ινοποίηση PMMA(120k)

Ακολούθως παρατίθενται μικροφωτογραφίες της δομής που σχηματίζεται σε κάθε περίπτωση

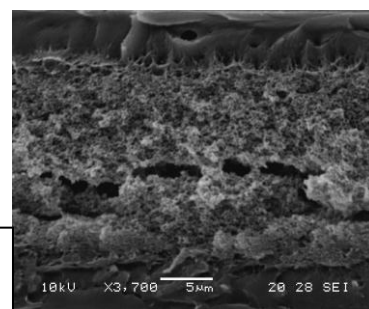


Γ: Τοίχωμα κοίλης ίνας

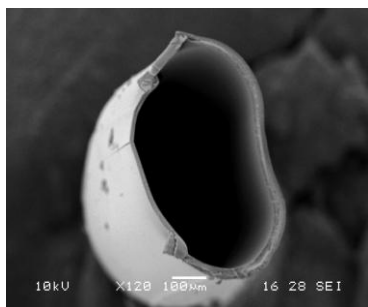


Β: Οριζόντια τομή κοίλης ίνας

Δ: Πορώδης κεντρική ζώνη κοίλης ίνας

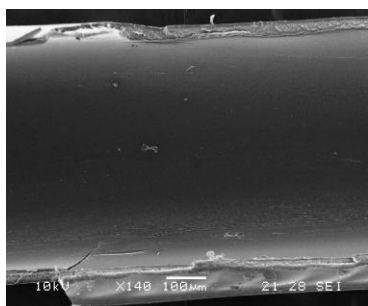
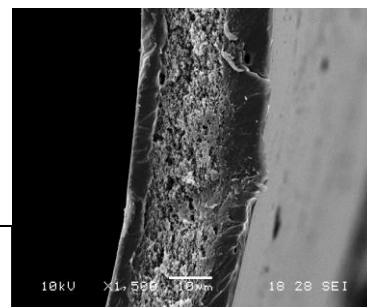


Σχήμα 13.8: Κοίλη ίνα PMMA(120k) με βαθμό έκτασης DR=1.8



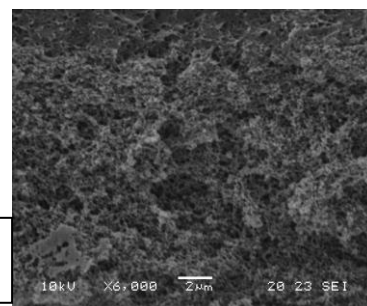
Α: Εγκάρσια τομή κοίλης ίνας

Γ: Τοίχωμα κοίλης ίνας



Β: Οριζόντια τομή κοίλης ίνας

Δ: Κεντρική πορώδης ζώνη κοίλης ίνας



Σχήμα 13.9: Κοίλη ίνα PMMA(120k) με βαθμό έκτασης DR=2.44

Σχόλια-παρατηρήσεις:

➤ Όπως και στην περίπτωση δειγμάτων PMMA μέσου MB: (α) υφίστανται ζώνες συμπαγούς δομής και μέση πορώδης ζώνη, (β) το σχήμα της διατομής είναι ικανοποιητικό, (γ) η εσωτερική επιφάνεια των ινών, είναι λεία και συνεχής.

➤ Σε ότι αφορά τα δομικά χαρακτηριστικά των ινών, αυτά συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα,

Κωδικός	Διάμετρος ίνας (μ)	Πάχος τοιχώματος (μ)	Πάχη συμπαγών ζωνών / κεντρικής ζώνης (μ)			Μέγεθος πόρων (μ)	
			Εσωτερική ζώνη	Εξωτερική ζώνη	Κεντρ ζώνη	Μικροί	Μεγάλοι
gkhf-11	500	35	6-7	4.5-5	18-20	0.6-0.7	0.3-0.4
gkhf-14	500	30	7-8	5-5.5	15-16	0.5	0.3-0.35

Πίνακας 13.4: μεγέθη δομικών χαρακτηριστικών κοίλων ινών PMMA (120k)

Από τον προηγούμενο πίνακα παρατηρούμε ότι και πάλι η συμπαγής ζώνη που δημιουργείται στην εξωτερική πλευρά των ινών, είναι ευρύτερη από την αντίστοιχη στο εσωτερικό της ίνας. Συγκεκριμένα, η διαφορά τους είναι σημαντική, της τάξεως του 25-30%. Και πάλι η διαφοροποίηση αυτή πρέπει να αποδοθεί στην εντονότερη θρόμβωση της ίνας λόγω της μεγαλύτερης ροής/περίσσειας θρομβωτικού αφενός στην πλευρά αυτή της ίνας και στην ταυτόχρονη έκταση της ίνας στα ακρότατα τμήματα των ινών.

➤ Η εσωτερική ζώνη που χαρακτηρίζεται από έντονο πορώδες (τουλάχιστον συγκριτικά με εξώτατες ζώνες) εκτείνεται σε πάχος της τάξης του 40-45% του συνολικού πάχους των ινών. Το εύρος αυτής όπως γίνεται αντιληπτό, από τα σχετικά μεγέθη, είναι μεγαλύτερο για το μικρότερο DR. Αντίστροφη είναι η σχέση που διακρίνει τις συμπαγείς ζώνες.

Συγκρίνοντας τις δύο περιπτώσεις των μοριακών βαρών του PMMA για την σχέση των διαφόρων ζωνών, παρατηρούμε ότι το εύρος τους δεν έχει άμεση συσχέτιση με το μοριακό βάρος του πολυμερούς, αλλά πολύ περισσότερο με τον βαθμό έκτασης των ινών.

Η παρατήρηση αυτή μάλλον υπονοεί ότι η εμφάνιση τους τελικώς καθορίζεται σημαντικά από την έκταση των ινών. Επίσης μπορεί να υπονοηθεί ότι τα εξωτερικά τμήματα των ινών υφίστανται εντονότερα την επίδραση του θρομβωτικού και ως εκ τούτου αναπτύσσουν μεγαλύτερες τάσεις στο εσωτερικό τους λόγω της παγίωσης της δομής, που τείνει να ανθίσταται στην παραμόρφωση λόγω του εφελκυσμού.

➤ Σημαντική παρατήρηση είναι η σχέση που διακρίνει τους μικροπόρους της πορώδους ζώνης στο κέντρο του τοιχώματος. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται σαφές ότι η δομή κυριαρχείται από πόρους της τάξης των 0.3-0.4μ, ενώ η συχνότητα των μεγαλύτερων πόρων (~ 0.6⁺ μ) είναι πολύ μικρή. Η κατανομή αλλά και το απόλυτο μέγεθος των πόρων δεν φαίνεται να σχετίζεται ισχυρά με το DR.

13.5 Σύστημα Psf(50k)

- 20% w.t.Psf(50k)/ THF / H₂O

Η ινοποίηση του συστήματος αυτού δεν κατέστη δυνατή, λόγω της ανεπαρκούς θρόμβωσης κατά τη δεδομένη διαδρομή των ινών. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται αρχικά, το τετραϋδροφουράνιο (THF) είναι μεν αναμίξιμος με το θρομβωτικό υγρό (νερό στην περίπτωση μας) αλλά η δυνατότητα του θρομβωτικού να στερεοποιεί/θρομβώνει την ίνα, υπό τις δεδομένες συνθήκες, τόσο γεωμετρικές όσο και φυσικοχημικές, είναι μειωμένη. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η περισυλλογή ακέρατου τμήματος πολυμερικής ίνας, ώστε να μπορέσει η διαδικασία να θεωρηθεί ικανοποιητική και ως εκ τούτου η ινοποίηση εφικτή.

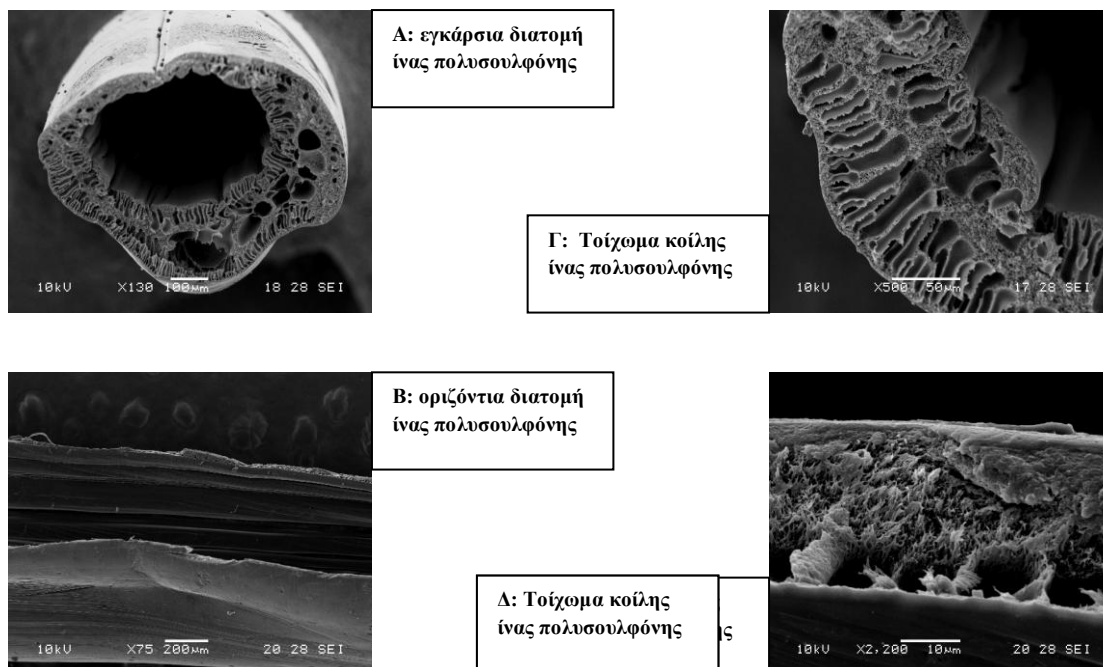
- 20% w.t.Psf(50k)/ DM / H₂O

Σε 2^η περίπτωση ο διαλύτης αντικαθίσταται από το 2-2,διμέθυλο-φορμαμίδιο (DMF). Εδώ κατέστη μεν εφικτή η ινοποίηση αλλά μόνον για χαμηλές τιμές DR (~ 1.05).

Κωδικός	Dope (ml/min)	Bore (ml/min)	Ταχύτητα εκβολής (m/min)	Ταχύτητα περισυλλογής (m/min)	DR
gkhf-14	7	8	14.15	14.85	1.04
gkhf-15	7	8	14.15	14.9	1.05
gkhf-16	7	8	14.15	14.95	1.06

Πίνακας 13.5: Ινοποίηση Psf(50k)

Ενδεικτική είναι η ακόλουθη εικόνα που παρουσιάζει η ινοποιούμενη πολυσουλφόνη.



Σχήμα 13.10: Κοίλη ίνα πολυσουλφόνης βαθμού έκτασης DR= 1.2

Σχόλια-παρατηρήσεις:

➤ Στις κοίλες ίνες PSf παρατηρείται ο σχηματισμός επιδερμίδας μικρών πόρων και αφθόνων μακροπόρων (όπως και στην αντίστοιχη περίπτωση συμβατικής επίπεδης μεμβράνης. Οι μείζονες μακροδακτύλοι είναι διευθετημένοι σχεδόν παράλληλα και ανά, περίπου, 5 μ. Η μόνη περιοχή χωρίς μακροδακτύλους είναι μία ζώνη πλάτους λίγων μικρών που εντοπίζεται περίπου στο μισό της αποστάσεως εξωτερικής και εσωτερικής διαμέτρου.

➤ Γενικευμένη σύγκριση της παρούσας περιπτώσεως με την περίπτωση της ινοποίησης (σε κοίλες ίνες) του PMMA (όπου η ινοποίηση έδωσε ίνες χωρίς μακροδακτύλους, παρότι λαμβάνονται μακροδακτύλοι στην στατική εκδοχή της θρομβώσεως) είναι επισφαλής. Σημειώνεται πάντως η σημαντικά μικρότερη πτητικότητα που εμφανίζει ο διαλύτης DMF από την ακετόνη [41],[42] (ενώ το διάστημα από το στόμιο εκβολής μέχρι την επιφάνεια του θρομβωτικού λουτρού είναι το αυτό (2cm)). Η διαφορά αυτή δυνατόν να επηρεάζει σε κάποιο βαθμό την έκταση του φαινομένου του σχηματισμού μακροπόρων, όσο και το μέγιστο επιτεύξιμο DR.

13.6 Γενικά συμπεράσματα και σύγκριση των ‘συμπαγών’ (μη κοίλων) και κοίλων ινών:

➤ Η πολυσουλφόνη εμφανίζεται να σχηματίζει σχετικώς επισφαλείς κοίλες ίνες (τουλάχιστον για την περίπτωση που τα προϊόντα θα χρησιμοποιηθούν σε διαδικασίες διαχωρισμών αερίων) συγκριτικά με τον πολυμεθακρυλικό-μεθυλεστέρα, χωρίς όμως να αποκλείεται η εφαρμοσιμότητα κοίλων ινών πολυσουλφόνης για διαχωρισμούς φυσικού αερίου.

➤ Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των ινών (ή και ο συνδυασμός του με περιορισμένη ποσότητα μη- διαλύτη), μπορεί να αποτελέσει σημαντική παράμετρο για την επιτυχή ή όχι, μορφοποίηση ενός πολυμερούς σε ίνες.

➤ Το MB του πολυμερούς συνιστά παράμετρο που επηρεάζει την ινοποίηση προς κοίλες ίνες και ως προς χαρακτηριστικά πέραν αυτών που είναι γνωστά για την στατική περίπτωση (πχ θέση ανίδα αναμειξιμότητας στο διάγραμμα φάσεων του συστήματος πολυμερές / διαλύτης / μη-διαλύτης).

➤ Η έκταση των ινών σε γενικές γραμμές τείνει να παράγει πλέον συμπαγή προϊόντα. Ο βαθμός που οι ίνες εκτείνονται μπορεί να αποδειχθεί μια ευέλικτη παράμετρος για τον έλεγχο του πορώδους ινών αλλά είναι δυνατόν, τουλάχιστον σε κάποιες περιπτώσεις, να επιτρέψει τον σχηματισμό ινών οι οποίες εμφανίζουν σημαντικό πορώδες αλλά είναι απαλλαγμένες από μακροδακτύλους. Η έκταση των ινών οδηγεί σε διαφοροποιήσεις του λόγου ασυμμετρίας πόρων βάσει γενεάς και αποστάσεως από την επιφάνεια.

Ενότητα 14: Μέθοδος ανάπτυξης μεμβρανών Drum Casting

14.1 Εισαγωγή

Εδώ και πολλά χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες για την ανάπτυξη μεμβρανών. Έκαστη μέθοδος είτε απλώς ενδείκνυται για την εφαρμογή με συγκεκριμένα υλικά είτε ενίοτε καθίστα εαυτόν απαγορευτική ή δυσχερή για την χρήση της με συγκεκριμένες κατηγορίες υλικών. Στην προκειμένη περίπτωση η παγκόσμια ερευνητική κοινότητα έχει αναπτύξει πλειάδα μεθόδων για την ανάπτυξη πολυμερικών μεμβρανών.

Χαρακτηριστικά μπορούν να αναφερθούν μερικές από τις πιο ενδιαφέρουσες και ταυτόχρονα πιο ιδιαίτερες προσπάθειες που έχουν γίνει στον τομέα της ανάπτυξης νέων τεχνικών:

- Μέθοδος ιατρικής λεπίδας με διπλή εφάπλωση [43]: η μέθοδος αυτή αποτελεί μια παραλλαγή της απλής μεθόδου με τη διαφοροποίηση ότι το ρευστό διάλυμα εφαπλώνεται εκ νέου μετά την αρχική εφάπλωση του επί του υποστρώματος.
- Μέθοδος άμεσης θρόμβωσης στην επιφάνεια λουτρού [44]: στην περίπτωση αυτή η θρόμβωση λαμβάνει χώρα με την απόχυση λεπτόρρευστου διαλύματος πολυμερούς στην επιφάνεια του θρομβωτικού υγρού με άμεση συνέπεια την στερεοποίηση της επιπλέουσας μεμβράνης/υμενίου.
- Φυγοκεντρική εναπόθεση σωματιδίων από διάλυμα [47]: Στην περίπτωση, αυτή κυρίως κυλινδρικά προϊόντα εξήχθησαν με την εναπόθεση αργιλίας στα τοιχώματα κυλίνδρου οπότε παρήχθη ένα πορώδες διαστρωματομένο προϊόν.

Οι προηγούμενες μέθοδοι, δίνουν το έναυσμα για την προσπάθεια ανάπτυξης μιας νέας μεθόδου ανάπτυξης μεμβρανών, λαμβάνοντας σοβαρά υπόψη μελέτες που καταδεικνύουν την σημαντική επίδραση του ρυθμού διατμήσεως. Συγκεκριμένα αναφέρεται ότι ο ρυθμός διατμήσεως επηρεάζει τον προσανατολισμό των αλυσίδων και κατά συνέπεια τον βαθμό στοιχειωδώς παράλληλης ή και πυκνής διευθετήσεως αλυσίδων του πολυμερούς. Έτσι συμπεραίνεται ότι η αύξηση του ρυθμού οδηγεί σε περισσότερο συμπαγή προϊόντα και άρα

σε μεμβράνες λιγότερο περατές και περισσότερο εκλεκτικές [46],[44], [48]. Ακόμη και στις περιπτώσεις των ινών, ο ρυθμός εφάπλωσης (αλλά προκειμένου περί ινοποιητικών διαδικασιών ρυθμός εκβολής ουσιαστικά) δείχνει ότι επηρεάζει την μορφολογία των ινών έστω και σε μικρό βαθμό [49],[50].

Μετά από όλα αυτά θεωρήθηκε άκρως ενδιαφέρον να ευρεθεί μια νέα τεχνική που να πληροί την απαίτηση ικανοποιητικού χειρισμού του ρυθμού διατμήσεως αλλά και του πάχους. Η προτεινόμενη οργανολογία, εμπνέεται από την εμπειρία που υπάρχει πάνω στην ινοποίηση με υγρή αναστροφή φάσεων και περιλαμβάνει την χρήση περιστρεφόμενου τυμπάνου.

Πλεονεκτήματα τυμπάνου ως υποστρώματος εφάπλωσης:

➤ Με την μέθοδο αυτή μπορεί να επιτευχθεί πολύ σημαντικό εύρος ρυθμών διατμήσεως, κάτι που μπορεί να αποδειχθεί ιδιαίτερος χρήσιμη και πιθανώς και πολύ σημαντική παράμετρος προκειμένου περί μεμβρανών για διαχωρισμούς αερίων και συναφείς διαδικασίες.

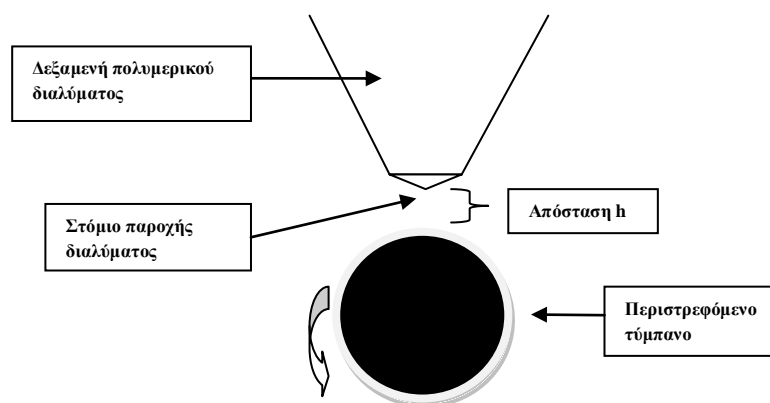
➤ Ταυτόχρονα εφαρμόζεται η μέθοδος της διπλής/πολλαπλής επίστρωσης. Καθώς το τύμπανο περιστρέφεται και αναλόγως του χρόνου η μεμβράνη επιστρώνεται δύο ή περισσότερες φορές.

➤ Εφαρμόζοντας τέτοιου είδους τεχνικές με σταδιακή απομάκρυνση του εξαρτήματος που λειαίνει την μεμβράνη και καθορίζει το πάχος της μπορεί να αναπτυχθούν διαστρωματωμένες μεμβράνες με πολλαπλές επιφάνειες (οπότε και περαιτέρω εφαρμόζοντας για παράδειγμα ανόπτηση, μπορούν να ελεγχθούν τα τοπικά διεπιφανειακά χαρακτηριστικά, όπως συνέχεια, εξάλειψη κενών κτλ).

Με βάση, λοιπόν την ιδέα της εμπλοκής περιστρεφόμενου τυμπάνου ως υποστρώματος των μεμβρανών δοκιμάζονται διάφορες παραλλαγές, όπως αναφέρονται παρακάτω.

14.2 Περισυλλογή με δεξαμενή παροχής διαλύματος

Η διάταξη φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 13.1: Πειραματική διάταξη ανάπτυξης υμενίων επί περιστρεφόμενου τυμπάνου

Σύντομη περιγραφή:

Η διαδικασία περιλαμβάνει την παροχή διαλύματος επί του περιστρεφόμενου τυμπάνου ενώ το πάχος της μεμβράνης δύναται να καθοριστεί από την ρυθμιζόμενη απόσταση «h». Μετά την εφάπλωση της μεμβράνης ακολουθεί η βύθιση του τυμπάνου σε υδατικό λουτρό (συνεχίζοντας την περιστροφή του ώστε να μην ρεύσει η μη-στερεά ακόμη μεμβράνη).

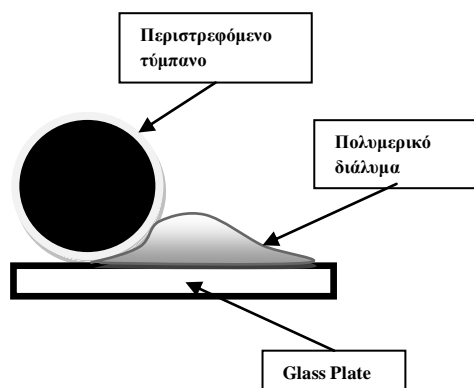
Προβλήματα:

- Παρατηρείται έντονο πρόβλημα διαβροχής της επιφάνειας του τυμπάνου αργιλίου που χρησιμοποιείται, με αποτέλεσμα να μην καθίσταται δυνατός ο σχηματισμός ενιαίας μάζας επί του τυμπάνου.
- Επιπροσθέτως λόγω του επιμήκους σχήματος διατομής του στομίου παροχής διαλύματος (βλ. σχήμα 13.1) η παροχή του πολυμερούς δεν είναι σταθερή αλλά παρέχεται υπό μορφή «καταρράκτη» πράγμα που δυσχεραίνει επιπλέον την δημιουργία σταθερής παροχής.

➤ Προς επίλυση του προβλήματος της ανομοιομορφής παροχής πολυμερούς δοκιμάζονται τόσο περισσότερο λεπτόρρευστα διαλύματα οπότε ανακύπτει εντονότερο το πρόβλημα της διαβροχής, όσο και πιο παχύρρευστα διαλύματα οπότε όμως παρατηρούνται προβλήματα ανομοιομορφίας και χειρισμού του διαλύματος λόγω έντονης μεταβολής της ρεολογίας του λόγω της στερεοποίησης του διαλύματος από την εξάτμιση του διαλύτη.

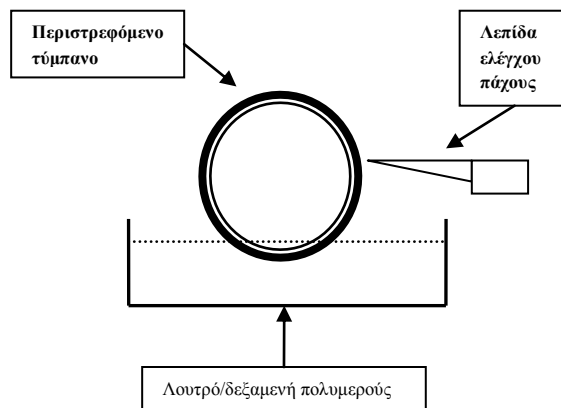
14.3 Περισυλλογή μεμβρανών από «λουτρό» πολυμερούς

Σύντομη περιγραφή: Στην περίπτωση αυτή, το διάλυμα, δεν αποχύνεται επί του τυμπάνου, αλλά φέρεται επί γυάλινου υποστρώματος σε σχετικώς μεγάλη ποσότητα, με σκοπό να δημιουργηθεί επιφάνεια πολυμερούς η οποία στερεοποιείται ελαφρώς με την εξάτμιση του διαλύτη, οπότε υπονοείται ότι η προσκόλληση μπορεί να βελτιωθεί. Συχνά το γυάλινο υπόστρωμα φέρεται υπό κλίση με σκοπό την επίτευξη συσσώρευσης μάζας πολυμερούς κοντά στο τύμπανο.



Σχήμα 14.2: Περισυλλογή μεμβρανών από «λουτρό» πολυμερούς

Μια παραλλαγή της προηγούμενης περίπτωσης διερευνάται στη συνέχεια, κατά την οποία το διάλυμα περιέχεται σε δοχείο, της «παροχής» του από



Σχήμα 14.3: Σχηματική αναπαράσταση «περισυλλογής μεμβρανών από λουτρό πολυμερούς»

Σύντομη περιγραφή: Στην περίπτωση αυτή το πολυμερές παρέχεται στο σύστημα μέσα από την εμβάπτιση του τυμπάνου σε δεξαμενή πολυμερικού διαλύματος και το καθορισμό του πάχους από λεπίδα με ελεγχόμενη την απόσταση της τελευταίας από το τύμπανο.

Στην περίπτωση αυτή έγινε προσπάθεια να λυθεί το ζήτημα της επαρκούς προσκόλλησης του πολυμερούς επί του τυμπάνου με αλλαγή του τρόπου παροχής του πολυμερούς σε αυτό. Δυστυχώς όμως ακόμη και μετά από την δοκιμή διαφόρων συγκεντρώσεων πολυμερούς και άρα διαφορετικών τιμών ιξώδους αυτό δεν κατέστη δυνατό να επιτευχθεί. Επίσης ελέγχθηκαν πρόσθετοι ι διαλύτες (DMAc, DMF, THF για το Psf και ακετόνη, χλωροφόρμιο για PMMA).

Συνοπτικά, η ανάπτυξη μεμβρανών με την εμπλοκή περιστρεφόμενου τυμπάνου, δείχνει υποσχόμενη τεχνική πλην όμως παρουσίασε δύο σημαντικά προβλήματα:

1. Διαβροχή επιφάνειας τυμπάνου
2. Ομοιομορφία στην παροχή πολυμερούς

Η ευελιξία και δυνατότητα ελέγχου, του ρυθμού επίστρωσης των μεμβρανών που προσέφερε, είτε μέσω του ρυθμού περιστροφής του τυμπάνου είτε μέσω της χρήσης τυμπάνων διαφόρων διατομών και με την ταυτόχρονη πολυστρωματική δομή που μπορεί να

δημιουργήσει, δύναται να δώσει πολύ αξιόλογα προϊόντα (διαισθητικά μπορεί να υποτεθεί ότι τα προϊόντα αυτά όντας εκ του ιδίου πολυμερούς, θα παρουσιάζουν π.χ. καλή δομική συνέχεια αλλά και πολύ ελεγχόμενη απόδοση μέσω του ελέγχου των επιμέρους στρωμάτων).

Προτάσεις-μελλοντικά σχέδια

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμη η καταγραφή προτάσεων για περαιτέρω έρευνα, οι οποίες σαν ιδέα ξεκίνησαν κατά την διάρκεια της εκπόνησης των διαφόρων πειραμάτων που περιγράφονται στο προηγηθέν κείμενο.

1) Ασύμμετρες μεμβράνες 2 σταδίων

Προτείνεται η προσπάθεια ανάπτυξης ασύμμετρων πολυμερικών μεμβρανών σε δύο στάδια.

Συγκεκριμένα είναι δυνατό να επιχειρηθεί αρχικώς η παρασκευή πλήρως συμμετρικού πορώδους «υπόστρωματος» σε μορφή μεμβράνης. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί για παράδειγμα εισάγοντας ρευστή μεμβράνη (πρακτικά ρευστό πολυμερικό διάλυμα εφαπλωμένο επί υποστρώματος) εντός στεγανού δοχείου το οποίο περιέχει υψηλό ποσοστό υγρασίας. Εντός του δοχείου θα λάβει χώρα εξάτμιση του διαλύτη με ταυτόχρονη θρόμβωση από την υγρασία. Για παράδειγμα, δυνατόν να χρησιμοποιηθεί «ξηραντήρας» εντός του οποίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με την ταυτόχρονη δημιουργία κενού με αντλία αέρος, εμπλουτίζεται η ατμόσφαιρα με υγρασία από δοχείο ύδατος, οπότε το τελικό προϊόν είναι η πλήρως συμμετρική πορώδης δομή. Επίσης τέτοιου είδους πορώδεις δομές είναι δυνατόν να παραχθούν με θρόμβωση σε ατμούς μη διαλύτη όπως στη περίπτωση που περιγράφεται ε ανάλογη έρευνα του συστήματος Psf-Chloroform-H₂O_(g).

Επί του πορώδους υποστρώματος λοιπόν, με την μέθοδο εφαπλώσεως δια περιστροφής (spin-coating) ή την εξαναγκασμένη εξάτμιση (οι δύο πλέον προτεινόμενες τεχνικές) μπορεί να αναπτυχθεί συμπαγές διαχωριστικό υμένιο.

2) Δημιουργία συνθέτων ασύμμετρων μεμβρανών 2 σταδίων, υβριδικών συστημάτων 2 πολυμερών

Πρόκειται πρακτικά για την ανάπτυξη μεμβρανών, με μια μεθοδολογία που βασίζεται στην προηγούμενη πρόταση. Η διαφορά έγκειται στην χρήση διαφορετικών υλικών για την άνω και την κάτω στοιβάδες.

Δηλαδή το πορώδες συμμετρικό και υποστηρικτικό τμήμα, είναι δυνατόν να αναπτύσσεται σαν πλήρως συμμετρικό και πορώδες. Η παρουσία του θα είναι καθαρά για την μηχανική υποστήριξη της διαχωριστικής στοιβάδας η οποία θα ενσωματώνεται επί αυτού σε 2^ο στάδιο.

Η μεθοδολογία αυτή επιτρέπει την μεγάλη ευελιξία ανάπτυξης μεμβρανών, παρακάμπτοντας πολλά από τα προβλήματα που απαντώνται με τους συνηθισμένους τρόπους. Ενδεικτικά μπορούν να αναφερθούν μερικές περιπτώσεις:

1. Ευελιξία στην ανάπτυξη μεγάλης ποικιλίας συστημάτων, εκμεταλλευόμενοι την διάλυση ή μη των πολυμερών (πχ. το υπόστρωμα παραμένει αδιάλυτο στον διαλύτη του πολυμερούς που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη της στοιβάδας οπότε αποφεύγονται προβλήματα, καταστροφής του, όπως πχ PVP ή PVA και τα PMMA & PSf)

2. Μπορούν να αναπτυχθούν ίσως και διαχωριστικές στοιβάδες πολυμερών ή άλλων συστημάτων, πολύ δύσκλητων ή σημαντικά ακριβών κτλ, αφού οι απαιτήσεις σε διάλυμα είναι σχετικώς μικρές.

3. Η υπερκείμενη στοιβάδα μπορεί να μορφοποιηθεί σε πολύ συγκεκριμένες και σχετικώς ελεγχόμενες γεωμετρίες. Για παράδειγμα προκειμένου περί ψαθυρών πολυμερών το υπόστρωμα δύναται να σχηματιστεί εκ των προτέρων σε επίπεδο ή οποιοδήποτε άλλο ομαλό σχήμα.

3) Δημιουργία συνθέτων συμπαγών μεμβρανών κατά τα πρότυπα τις περιπτώσεως Nylon

Η ιδιαίτερη δομή που έχει αναπτυχθεί για την περίπτωση του nylon, είναι ενδιαφέρον να παραχθεί και σε συμμετρική συμπαγή μορφή σε δύο στάδια. Συγκεκριμένα, ίσως παρατηρηθούν ενδιαφέρουσες ιδιότητες για το σύνθετο υλικό nylon το οποίο να περιέχει την

κεραμική φάση, του οποίου οι εφαρμογή ίσως να μπορεί να επεκταθεί και σε μελέτες που εμπλέκουν μηχανικές ιδιότητες πέραν των ιδιοτήτων διαχωρισμού αερίων και περατοτήτων. Μια πιθανή λύση είναι η παραγωγή των ασύμμετρων εκδοχών των μεμβρανών και στη συνέχεια η εξάλειψη του πορώδους τους με την χρήση πίεσης σε υψηλή θερμοκρασία (θερμαινόμενη μηχανική πρέσα). Η προσπάθεια τήξης και επαναστερεοποίησης μεμβρανών του είδους σε αδρανές περιβάλλον λόγω κινδύνου οξειδωσης του nylon, δεν απέδωσε τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Επομένως είναι πιθανό ότι η χρήση μιας «συσκευής» όπως είναι η μηχανική πρέσα να δώσει ακέραιες και μη οξειδωμένες μεμβράνες.

4)Τελειοποίηση της πρώιμης μεθόδου ανάπτυξης μεμβρανών με την χρήση περιστρεφόμενου τυμπάνου.

Η χρήση του τυμπάνου περιστροφής μπορεί να αποδώσει ενδιαφέροντα προϊόντα. Επομένως ίσως είναι σκόπιμο να διερευνηθεί η δυνατότητα ή μη της ανάπτυξης μεμβρανών αυτού του είδους, αλλά και κάτω υπό ποιες συνθήκες αυτό είναι δυνατό.

5)Επίδραση της κρυσταλλικότητας πολυμερών στις ιδιότητες περατοτήτων & διαχωρισμών αερίων

Από τις διάφορες σειρές πειραμάτων που εκτέθηκαν, γίνεται σαφές ότι τα ημικρυσταλλικά πολυμερή, όπως η οξική κυτταρίνη ή το (οιονεί ημοκρυσταλλικό) πολυάκρυλονιτρίλιο διαφοροποιούνται σημαντικά σε ότι αφορά την απόδοση τους σε διαδικασίες διαχωρισμών αερίων κτλ. Εκτός λοιπόν από την διαφοροποίηση τους αναφορικά με την δομή των μακρομορίων τους, η παρουσία των καλώς διατεταγμένων περιοχών (κρυσταλλιτών) δύναται να επηρεάσει την ιδιότητα αυτή. Επομένως είναι αρκετά ενδιαφέρον να μελετηθεί η ιδιότητα φραγμού που παρουσιάζουν πολυμερή του είδους, και ίσως η επί τούτου τροποποίηση τους με διάφορες διαδικασίες όπως ανοπτήσεις ή ο έλεγχος της ταχύτητας σχηματισμού των μεμβρανών (με διαφορετικούς διαλύτες ή με παρεμβολή των εξωτερικών συνθηκών θρόμβωσης), σαν συνάρτηση του ποσοστού κρυσταλλικότητας τους.

6) Διαλύματα πολλαπλών διαλυτών

Λαμβάνοντας υπόψη την διαφοροποίηση που υφίσταται μεταξύ των δομών που σχηματίζει το ίδιο πολυμερές και επεκτείνοντας την ιδέα της «παρασκευής» ενός επιθυμητού MB με τη χρήση εντός του ίδιου διαλύματος κλασμάτων πολυμερούς διαφορετικού MB, προτείνεται η χρήση διπλού ίσως διαλύτη για την παρασκευή μεμβρανών. Συγκεκριμένα χρησιμοποιώντας την εμπειρία και την γνώση που υπάρχει στην επίδραση απλών μεθόδων-συνθηκών παρασκευής μεμβρανών, ίσως η χρήση περισσοτέρων του ενός διαλυτών, δύναται να αποφέρει ελκυστικά αποτελέσματα, όπως λ.χ. η αποφυγή ανάπτυξης μακροδακτύλων λόγω των διαφορετικών ταχυτήτων θρόμβωσης ή την δημιουργία ανοιχτού ή κλειστού δικτύου πόρων. Σε άλλες περιπτώσεις όπως για παράδειγμα στην περίπτωση ινοποίησης πολυμερών από συγκεκριμένους διαλύτες, δύναται να καταστεί εφικτή, όπως για παράδειγμα η περίπτωση της πολυσουλφόνης που δεν κατέστη δυνατόν να παράξει ικανοποιητικές ίνες όταν διαλύθηκε σε THF.

7) Σύγκριση μεθανίου με άλλους μεγαλύτερους υδρογονάνθρακες

Τα μέχρι τώρα αποτελέσματα της μελέτης/σύγκρισης μεθανίου με το προπάνιο (αρ. ανθράκων 1 & 3, αντιστοίχως) δείχνει ότι η απλή περατότητα του προπανίου είναι αισθητά χαμηλότερη συγκριτικά με αυτή του μεθανίου. Αυτή η σχέση είναι μάλλον λογικό να εκτιμάται ότι μπορεί να επεκταθεί και στην περίπτωση του διαχωρισμού και άλλων υδρογονανθράκων που διαφέρουν στην κύρια ανθρακική αλυσίδα, πλην όμως χρήζει περαιτέρω διερεύνησης για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων.

8) Περαιότητα κοίλων ινών

Η ιδέα αν και εκ πρώτης όψεως δεν μοιάζει καθόλου ιδιαίτερος πρωτότυπη, ίσως αποδειχθεί ως τέτοια, αν συνδυαστεί με την επίδραση της έκτασης των ινών στην μορφολογία και δομή των ινών. Έχοντας δηλαδή σαν γνώμονα την μεταβολή του πορώδους, του πάχους του τοιχώματος αλλά και την ύπαρξη των συμπαγών ζωνών, ίσως αποδειχθεί αρκετά

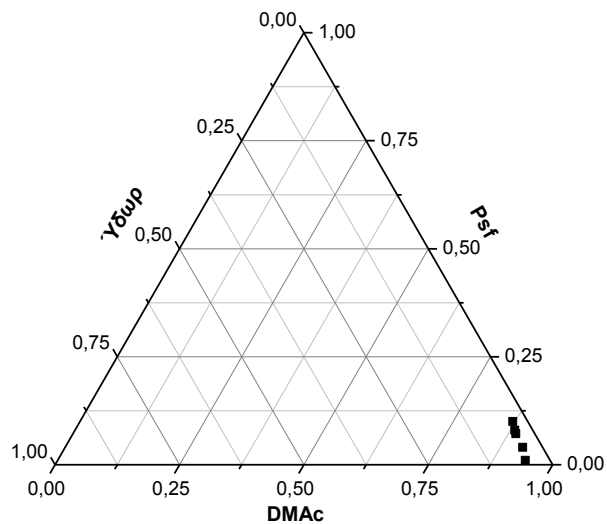
ελκυστική η ιδέα να αναπτυχθεί κελί που να επιτρέπει την μέτρηση της περατότητας που παρουσιάζουν κοίλες ίνες διαφόρων πολυμερών αλλά και διαφόρων «παρασκευών».

Στην συγκεκριμένη περίπτωση επίσης ίσως αποδειχθεί ιδιαίτερος δελεαστικό ένα υβριδικό σύστημα κοίλων ινών, συνδυάζοντας την πρόταση 2, οπότε και θα αναπτυχθεί κέλυφος πολυμερικού υλικό επί έτοιμης κοίλης ίνας, αφενός ελέγχοντας την δυνατότητα διόρθωσης των κοίλων ινών και αφετέρου αλλάζοντας κατά βούληση τις ιδιότητες διαχωρισμού των ινών.

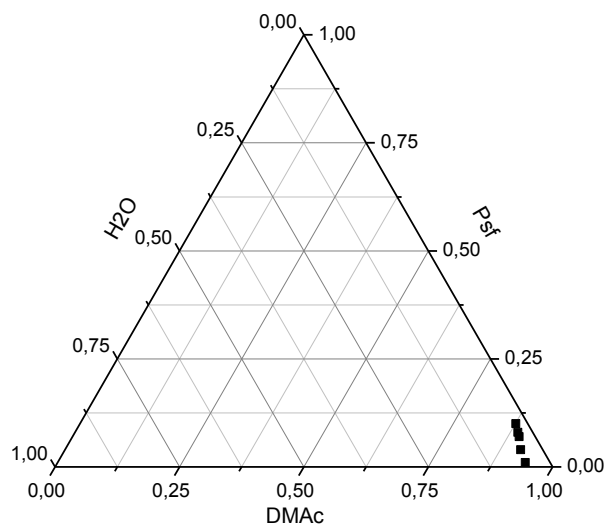
Παράρτημα

Α. Τρισυσταδικά διαγράμματα φάσεων

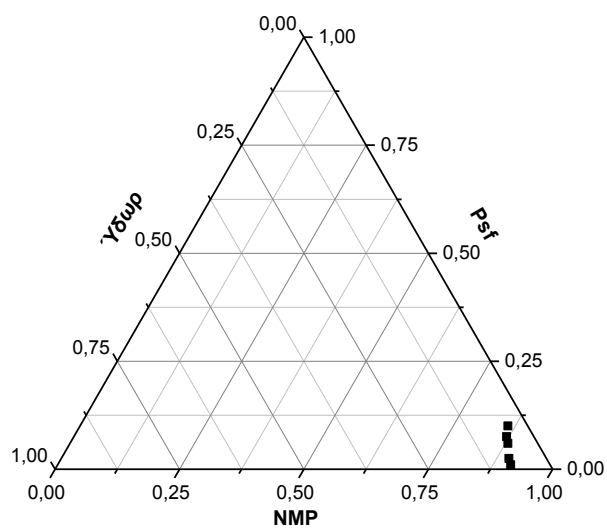
Ακολούθως παρατίθενται, τα διαγράμματα φάσεων πολυμερούς/διαλύτη/μη-διαλύτη για διάφορα συστήματα πολυσουλφόνης σε διάφορους διαλύτες κε κοινό μη-διαλύτη το ύδωρ.



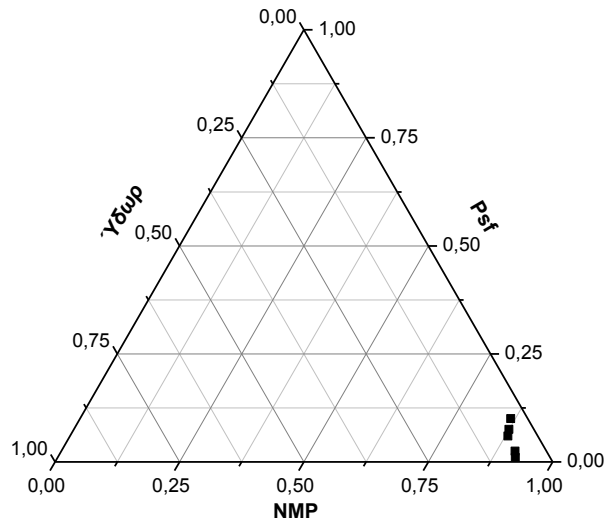
Διάγραμμα 1: Psf/DMAc/H₂O για μικρό MB=26k σε θερμοκρασία 25C



Διάγραμμα 2: Psf/DMAc/H₂O για μικρό MB=50k σε θερμοκρασία 25°C



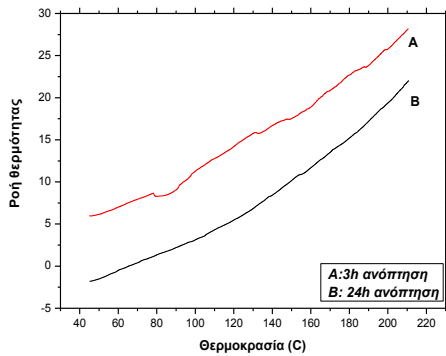
Διάγραμμα 3: Psf/NMP/H₂O για μικρό MB=26k σε θερμοκρασία 25°C



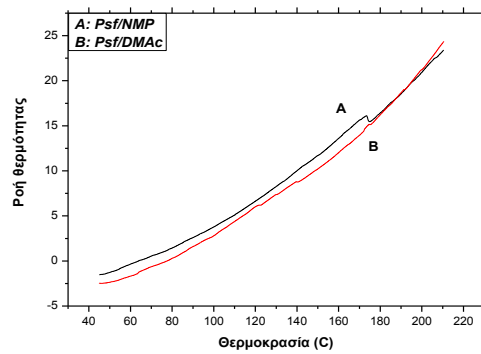
Διάγραμμα 4: Psf/NMP/H₂O για μικρό MB=26k σε θερμοκρασία 25C

B. Διαγράμματα διαφορικής θερμιδομετρίας μεμβρανών

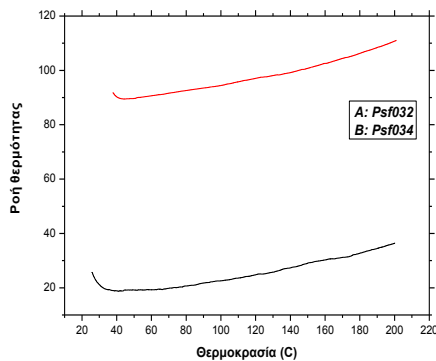
Παρατίθενται διαγράμματα DSC διαφόρων ειδών μεμβρανών.



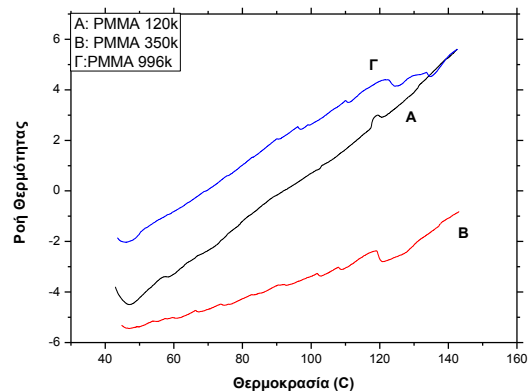
Γράφημα 6: Πολυμερικές μεμβράνες Psf(26k), του συστήματος Psf/DMF/H₂O, κατόπιν απόπτησεως.



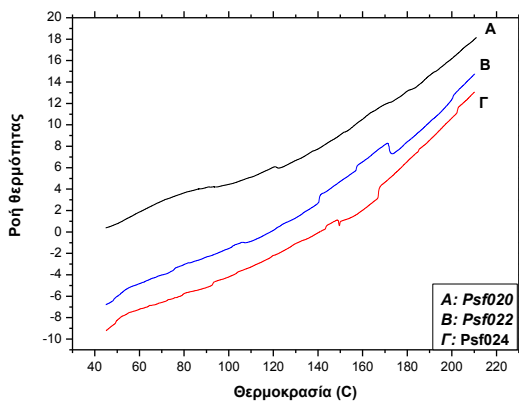
Γράφημα 9: Μεμβράνες Psf(26k), του συστήματος Psf/DMF/H₂O, με ενδιάμεσο στάδιο μερική εξάτμιση του διαλύτη



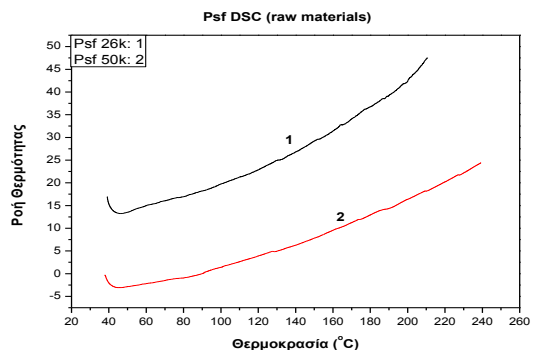
Γράφημα 7: Πολυμερικές μεμβράνες Psf(26k), του συστήματος Psf/DMF/H₂O, με ενδιάμεσο στάδιο, λουτρό αιθανόλης



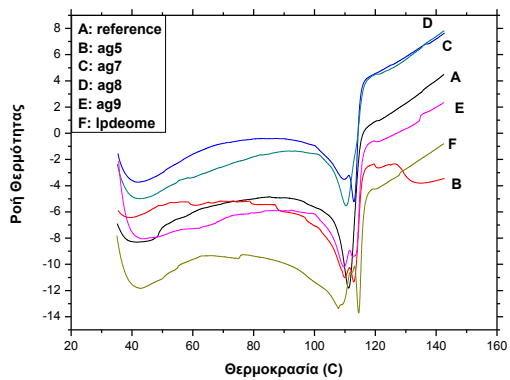
Γράφημα 10: Θερμιδογραφήματα bulk αρχικών υλικών: PMMA



Γράφημα 8: Μεμβράνες του συστήματος Psf(26k)/DMF/H₂O, με ενδιάμεσο στάδιο, μερικής θρόμβωση σε υδρατιμούς



Γράφημα 11: Θερμιδογραφήματα bulk αρχικών υλικών: Psf



Γράφημα 12: Θερμιδογραφήματα bulk αρχικών υλικών: LDPE

Βιβλιογραφία πειραματικού μέρους:

- [1] Chem R.T. J Membr Sci., **152** (1999) 29-40
- [2] Ismail A.F & Yacoob N, J Membr Sci. **275** (2006) 151-165
- [3] Ismail A.F. & Lorna W, Separ. & Purif. Techn. **30** (2003) 37-46
- [4] Jiang Lang Yin et al, J Membr Sci. **276** (2006) 113-125
- [5] Zahir B. Et al., Polymer **35** (1994) 967-976
- [6] Jung B. et al, J of Membr Sci **246** (2005) 67-76
- [7] In-Chun K.et al, J. of Membr. Sci. **199** (2002) 75-84
- [8] Ismail A.F. et al, Separation & Purification Technology **30** (2003) 37-46
- [9] Schwarz H-H et al J. of Membr. Sci. **34** (1987) 283-296
- [10] Qui Gen Z. et al Microporous & Mesoporous Materials **110** (2008) 379-391
- [11] Tsai Hui-An et al Desalination **234** (2008) 232-243
- [12] Ho Bum Park et al, J of Membr Sci **247** (2005) 103-110
- [13] Xu Y. et al, Polymer **46** (2006) 713-717
- [14] Park Hyun Chae et al, J. Membr Sci. **156** (1999) 169-178
- [15] Yamasaki A. et al., J of Membr. Sci. 123 (1997) 89-94
- [16] Fan S.-C. et al, J of Membr. Sci. 204 (2002) 67-79
- [17] Ying L. et al , J of Membr. Sci. 265 (2003) 396-403
- [18] Tran Thi Dung et al, J. of Thin Film Solids **xx** (2006) xxx-xxx
- [19] Frahn J. J of materials processing Technology **143-144** (2003) 277-280

-
- [20] Radjobov T.D., Nuclear Instruments 7 Methods in Physics Resaearch **B43** (1989) 176-180
- [21] Nakagawa T. et al, J of Membr. Sci. **94** (1994) 183-193
- [22] Vankelekom I.F.J., J of Membr. Sci.**158** (1999) 289-297
- [23] Robeson L.M., Current Opinion in Solid State & Materials Science **4** (1999) 549-552
- [24] Khayet M., Chemical Eng. Sci. **58** (2003) 3091-3104
- [25] Nijdam et al, J. of Membr. Sci. **256** (2005) 209-215
- [26] Jie X. et al, J. Of Membr. Sci. **246** (2005) 157-165
- [27] Khayet M. Desalination **148** (2002) 321-327
- [28] Xu Zhen andAlsalyh Qusay F., J. of Membr. Sci. **233** (2004) 101-111
- [29] Wang Zhen et al, J. of Membr. Sci. **278** (2006) 447-456
- [30] McKay G.R. et al., J. Of Non-Newtonian Fluids, **2** (1978) 89-98
- [31] Shishatskii AM et al, J. of Membr. Sci.**112** (1996) 275-285
- [32] Juin-Yih Lai, J. Memrb Sci. **155** (1999) 31-43
- [33] Nusa Vogrin et al., J Membr. Sci. **207** (2002) 139-141
- [34] Khayet M., Chemical Eng. Sci. **58** (2003) 3091-3104
- [35] Nijdam et al, J. of Membr. Sci. **256** (2005) 209-215
- [36] Jie X. et al, J. Of Membr. Sci. **246** (2005) 157-165
- [37] Qin JianJun et al, J Membr. Sci., **157** (1999) 35-51
- [38] Vogrin N. et al, J Membr Sci, **207** (2002) 139-141
- [39] Wang Zhen-Gang et al, J Membr Sci, **278** (2006) 447-456
- [40] Dongliang W et al, J Membr. Sci **204** (2002) 247-256
- [41] Pinnau I. et Koros J.W., Polym Phys. **31**(1999) 419-427

-
- [42] Pesece S.C. et Koros W.J., *J Membr Sci* **81** (1993) 71-88
- [43] Huyen T. Dang et al., *J Membr Sci* **323** (2008) 45-52
- [44] Liu Li et al., *J Membr Sci* **235** (2004) 43-52
- [45] Kyung-Hee K. et al., *J Membr Sci* **199** (2002) 69-74
- [46] Kusworo T.D. et al., *Separ & Purif Tech* **61** (2008) 249-257
- [47] Ismail A.F. *Separ & Purif Tech* **33** (2003) 255-272
- [48] Kai Yu W. et al., *J Membr Sci* **240** (2004) 67-79
- [49] Tai-Shung et al., *J Membr Sci*, **167** (2000) 55-66
- [50] Tai-Shung et al., *Chem Eng Sci* **55** (2000) 1077-1091

Συμμετοχές σε συνέδρια:

1. 7^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Πολυμερών, 28-1 Οκτωβρίου 2008 Ιωάννινα, «*Plain and modified phase inversion membranes for gas separation*»
2. XXIV Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, 21-24 Σεπτεμβρίου 2008, Ηράκλειο Κρήτης, «*Porous Membranes and Fibers Structures Through Coagulation and in the Presence of Flow Fields*»
3. 3^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Πορωδών Υλικών, 1-2 Νοεμβρίου 2007, Ε.Κ.Ε.Τ.Α. Θεσσαλονίκη, "Μελέτη δομικών αλλαγών πολυμερικών ινών μέσω του ελέγχου των παραμέτρων ινοποίησης»

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

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



ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ (ΕΚΤ)



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

Γ' ΚΟΙΝΟΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΣΤΗΡΙΞΗΣ
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ



ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ