

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία διερευνά τη σχέση δομής – ιδιοτήτων υβριδικών νανοδομημένων συστημάτων υπερδιακλαδωμένων πολυιμιδίων (HBPI) που έχουν παρασκευασθεί χρησιμοποιώντας ως μονομερή την τριδραστική 2,4,6-τριάμινοπυριμιδίνη (TAP) και το 4,4'-οξυδιφθαλικό ανυδρίτη (ODPA) και διασταυρώθηκαν μέσω συμπολυμερισμού με τον διγλυκικό αιθέρα της αιθυλενογλυκόλης (EGDE) σε διάφορα ποσοστά. Δοκίμια με ποσοστό διασταυρώσεως πλέγματος 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 50%, 75% και 100% προετοιμάστηκαν στην Πράγα από τη Ερευνητική Ομάδα της Τσεχίας η οποία αποτελείται από τους Petr Sysel, Jiří Kotek και Radka Hobzova, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των δύο σταδίων της σύνθεσης πολυιμιδίων, με αποτέλεσμα το σχηματισμό λεπτών διάφανων υμενίων με πάχη μεταξύ 0.03-0.1mm. Τα δοκίμια λαμβάνουν κωδικές ονομασίες Sxx, όπου ο αριθμός xx εκπροσωπεί το ποσοστό διασταυρώσεως.

Πρωταρχικός σκοπός της εν λόγω εργασίας είναι η παρασκευή πολυιμιδίων με σκοπό να χρησιμοποιηθούν στο μέλλον ως μεμβράνες διαχωρισμού στις πετροχημικές και σε άλλες βιομηχανίες. Για τα γραμμικά πολυιμίδια έχουν παρατηρηθεί χαμηλές τιμές διαπερατότητας, οδηγώντας τους ερευνητές προς αναζήτηση μεθόδων έτσι ώστε να αυξηθεί ο ελεύθερος όγκος αυτών των υλικών. Η διακλάδωση και η διασταύρωση με συμπολυμερισμό με εύκαμπτα μονομερή είναι πιθανώς μια λύση στο πρόβλημα που διερευνάται στα πλαίσια αυτής της εργασίας.

Τα δοκίμια εξετάστηκαν με δύο μεθόδους διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, τη κλασική φασματοσκοπία εναλλασσομένου πεδίου (DRS) και τη τεχνική των θερμορευμάτων αποπόλωσης (TSDC). Στα ίδια δοκίμια διεξήχθησαν μετρήσεις DMA και DSC σε εργαστήρια του εξωτερικού. Στα δοκίμια παρατηρήθηκαν και μελετήθηκαν δύο μηχανισμοί, ο α και ο γ, καθώς επίσης και φαινόμενα αγωγιμότητας.

Μια χαλάρωση α, που σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση, εμφανίζεται σαν κορυφή στα θερμογράμματα της μεθόδου TSDC, ενώ κατά την μέθοδο DRS επικαλύπτεται από την αγωγιμότητα και είναι αμυδρώς ορατή, μόνο σε μερικές περιπτώσεις. Συνήθως καταγράφηκε μόνο μια θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) με τα θερμογράμματα της TSDC, εκτός από τις περιπτώσεις των δοκιμών S15 και S30 που εμφανίζουν δύο κορυφές. Το γενικό μοτίβο του διαγράμματος T_g συναρτήσει του ποσοστού διασταυρώσεων πλέγματος ακολουθείται από όλες τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για να καταγράψουν την T_g , δεικνύοντας μείωση της τιμής της T_g για τα δοκίμια S00 έως S35 και έπειτα μια σταθεροποίηση της τιμής T_g έναντι της αύξησης του ποσοστού διασταυρώσεως πλέγματος. Οι άλλες θερμοανλυτικές μέθοδοι, DSC και η DMA παρατηρούν μεγαλύτερες τιμές για την T_g . Η μέθοδος DSC καταγράφει δύο διαφορετικές T_g δίδοντας για την T_{g1} (με το μικρότερο βήμα της ενθαλπίας μετάβασης (ΔC_p)) και τις μικρότερες τιμές T_g τιμές κοντά σε αυτές που καταγράφονται με τη μέθοδο TSDC. Γι' αυτό το λόγο πιστεύουμε ότι η μέθοδος TSDC (όπως και κάθε άλλη μέθοδος) μας βοηθά να καταγράψουμε μόνο μία πτυχή της μετάβασης υάλου.

Εντοπιζόμενη μόνο στα φάσματα της μεθόδου DRS, η χαλάρωση γ καταγράφεται και αναλύεται δια μαθηματικής παρεμβολής με την εξίσωση Cole-Cole. Ο μηχανισμός της χαλάρωσης γ οφείλεται σε τοπικές κινήσεις των διπολικών ιμιδικών δακτυλίων εβρισκόμενων στην αλυσίδα του πολυιμιδίου. Βρέθηκε ότι ο μηχανισμός γ γίνεται πιο αργός και πιο ισχυρός όσο αυξάνεται το ποσοστό διασταυρώσεως πλέγματος. Όσον αφορά το σχήμα του μηχανισμού, η κορυφή γίνεται πιο απότομη με αύξηση του ποσοστού διασταυρώσεως πλέγματος. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματά

μας με τα αντίστοιχα για τον μηχανισμό γ στα γραμμικά πολυιμίδια, ο δευτερεύων μηχανισμός στα HBPI είναι ταχύτερος και πιο έντονος σε σύγκριση με αυτόν της χαλάρωσης γ των γραμμικών PI δεικνύοντας αύξηση του ελευθέρου όγκου στα HBPI.

Επιπρόσθετες μελέτες στα φάσματα της μεθόδου DRS, αποκαλύπτουν την ύπαρξη του καλούμενου μηχανισμού CCR (conductivity current relaxation) ο οποίος υπερκαλύπτει μια αμυδρώς παρατηρούμενη σε κάποιες συχνότητες χαλάρωση CR (conductivity relaxation). Αυτά τα φαινόμενα αγωγιμότητας είναι αποτελέσματα ενός είδους μορφολογίας στον όγκο των πολυιμιδικών δοκιμίων, όπου περιοχές με διαφορά στην αγωγιμότητα παρεμποδίζουν την κίνηση των φορέων αγωγιμότητας και σχηματίζουν διεπιφάνειες όπου οι φορείς πολώνονται από το εξωτερικό πεδίο όπως παρατηρείται από τα φάσματα DRS για μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Αναμένεται ότι επιπλέον σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την μορφολογία αυτών των περιοχών θα αποκτηθούν από πειράματα διάχυσης H_2O που θα γίνουν στο μέλλον.

Λέξεις κλειδιά

Υπερδιακλαδωμένα πολυιμίδια, διασταυρώσεις πλέγματος, 2,4,6-τριάμινοπυριμιδίνη, 4,4'-οξυδιφθαλικός ανυδρίτης, διγλυκυλικός αιθέρας αιθυλενογλυκόλης, φασματοσκοπία εναλλασσομένου πεδίου, τεχνική θερμορευμάτων αποπόλωσης, υαλώδης μετάβαση, χαλάρωση γ , χαλάρωση α , μηχανισμός αποκατάστασης ηλεκτρικής αγωγής, ρόφηση ύδατος