

Περίληψη

Σε αυτή τη διδακτορική διατριβή διερευνάται η σχέση δομής-ιδιοτήτων πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών με μήτρα βασισμένη στους κυανικούς εστέρες και έγκλεισμα οργανόφιλου μοντμοριλλονίτη. Στόχος της έρευνας ήταν η ανάπτυξη καινοτόμων θερμοσκληρυνόμενων πολυμερικών συστημάτων με ιδιότητες ανταγωνιστικές των αντίστοιχων εμπορικών που χρησιμοποιούνται σε επιδιορθώσεις αεροσκαφών (composite batch repair). Τα πολυκυανουρικά πλέγματα (PCN) εμφανίζουν εξαιρετές ιδιότητες, όμως παρόλα αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλή ευθραυστότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με προσθήκη εύκαμπτων πολυμερικών συνιστωσών, που όμως υποβιβάζουν άλλες μηχανικές αντοχές του υλικού. Σε αμιγή πλέγματα PCN, πλέγματα PCN με πολυτετραμεθυλενική γλυκόλη (PTMG) ή πολυσουλφόνη (PSF) ή πολύ(ολίγο ουρεθανικό)μεθακρυλεστέρα (PUMA) προστίθενται μικρές συγκεντρώσεις οργανόφιλου μοντμοριλλονίτη (Cloisite, Nanomer) με στόχο τη μηχανική ενίσχυση τους.

Με τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας μελετήθηκε η μοριακή κινητικότητα των υλικών καθώς και η υαλώδης μετάβασή τους. Με διηλεκτρικές μετρήσεις που ελήφθησαν in-situ σε πολυμεριζόμενα δείγματα μελετήθηκε η πρόοδος της θερμοσκληρυνσης. Με τις τεχνικές σκέδασης ακτίνων-X, μικροσκοπίας TEM, DSC, TGA, φασματοσκοπίας IR και ρόφησης ύδατος ελήφθησαν πληροφορίες σχετικά με την κατανομή των νανοσωματιδίων, την υαλώδη μετάβαση, τη θερμική σταθερότητα, το ποσοστό του πολυμερισμού καθώς και το ποσοστό του προσροφημένου ύδατος.

Από τα πειράματα μορφολογικού χαρακτηρισμού προέκυψε ότι ο MMT έχει κατά το 60% παρεμβαλλόμενη/αποφολιδομένη διασπορά στο πλέγμα του PCN. Το ποσοστό αυτό είναι ανεξάρτητο της μεθόδου ανάμιξης καθώς και του τύπου του MMT. Σε υβριδικά πλέγματα η διαστρωματική απόσταση του παρεμβαλλόμενου MMT βρέθηκε μεγαλύτερη απ' ό,τι στα αμιγή πλέγματα PCN.

Η μελέτη της προόδου του πολυμερισμού κατέληξε στο συμπέρασμα ότι ο MMT δρα καταλυτικά μειώνοντας τον χρόνο έναρξης της αντίδρασης πολυμερισμού και αυξάνοντας το ρυθμό μετατροπής του κυανικού δεσμού. Οι χρόνοι σχηματισμού πήγματος και υάλωσης βρέθηκαν να μειώνονται παρουσία του MMT. Τέλος παρατηρήθηκε ότι η καταλυτική δράση του MMT διαφέρει ανάλογα με το είδος του τροποποιητή του.

Με τη διηλεκτρική φασματοσκοπία παρακολουθήθηκε η διηλεκτρική συνάρτηση των νανοσύνθετων συστημάτων. Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης των νανοσύνθετων βρέθηκε να λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες της αντίστοιχης αμιγούς μήτρας είτε πρόκειται για αμιγή πολυκυανουρική είτε για τροποποιημένη με τους προαναφερθέντες τρόπους. Η μελέτη των διηλεκτρικών χαλαρώσεων έδειξε ότι ο μηχανισμός α του δικτύου PCN που συνδέεται με την υαλώδη μετάβαση πλαστικοποιείται παρουσία του MMT και η πλαστικοποίησή του είναι εξαρτώμενη από το ποσοστό του εγκλείσματος. Πειράματα DSC επαληθεύουν το παραπάνω εύρημα. Η θέση του μηχανισμού β -PCN εξαρτάται από το ποσοστό του πολυμερισμού, με τον μηχανισμό να πλαστικοποιείται καθώς ο πολυμερισμός προάγεται. Παρατηρήθηκε επίσης ότι ο συγκεκριμένος μηχανισμός, που έχει στο παρελθόν χαρακτηριστεί ως ημισυνεργασιακού τύπου, είναι σύνθετος και μπορεί να αναλυθεί υπό περιπτώσεις σε δύο χαλαρώσεις. Ταχύτεροι μηχανισμοί, όπως οι μηχανισμοί γ δεν επηρεάζονται από την παρουσία του MMT στη μήτρα, αλλά επίδραση στη θέση και την ισχύ τους ασκείται από την παρουσία ύδατος και των εύκαμπτων τροποποιητών πλέγματος. Στα υβριδικά νανοσύνθετα υλικά οι

διηλεκτρικές χαλαρώσεις των εύκαμπτων πολυμερικών συνιστωσών αντιπλαστικοποιούνται παρουσία του δικτύου PCN, αλλά δεν εμφανίζουν καμία ουσιώδη τροποποίηση παρουσία του MMT.

Πειράματα ρόφησης ύδατος στα νανοσύνθετα συστήματα όλων των κατηγοριών έδειξαν ότι παρουσία MMT αυξάνει το ποσοστό του προσροφημένου ύδατος, πιθανώς λόγω της αύξησης των ατελειών πλέγματος. Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση που έγινε για τα περισσότερα από τα υλικά έδειξε ότι ο MMT αδυνατεί να μεταβάλει ουσιαστικά τη θερμική σταθερότητα της πολυκυανουρικής μήτρας καθώς και των τροποποιημένων πλεγμάτων.