



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ  
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ  
ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ  
ΥΛΙΚΩΝ

# **ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΟΝΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΗ UV ΓΗΡΑΝΣΗ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

ΓΕΩΡΓΙΑ ΔΕΚΑΡΙΣΤΟΥ

**Επιβλέπων :** Κωνσταντίνος Θ. Δέρβος

Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα Φεβρουάριος 2021





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ ΚΑΙ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Μέθοδοι προστασίας πολυμερών μονωτικών  
υλικών από τη UV γήρανση

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΩΡΓΙΑ ΔΕΚΑΡΙΣΤΟΥ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή την 12/3/2021

..... Ι.      ..... Ι.      ..... Ι.

Κωνσταντίνος Θ. Δέρβος

Κωνσταντίνα Κόλλια

Παναγιώτης Τσαραμπάρης

Καθηγητής ΣΗΜ-ΜΥ Ε.Μ.Π

Καθηγήτρια Χ.Μ Ε.Μ.Π

Επικ.Καθηγητής ΣΗΜ-ΜΥ Ε.Μ.Π

Αθήνα Φεβρουάριος 2021

.....

Γεωργία Δεκαρίστου

Χημικός Msc, ΕΚΠΑ

Copyright © Γ.Δεκαρίστου, 2021 Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## Περίληψη

Η παρούσα εργασία αποτελεί μια προσπάθεια ανασκόπησης των μεθόδων εκείνων που χρησιμοποιούνται, έτσι ώστε να επιτευχθεί φωτοπροστασία των πολυμερικών υλικών που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρικοί μονωτές.

Σε πρώτη φάση, ο αναγνώστης θα αποκτήσει βασικές γνώσεις που αφορούν στα είδη των πολυμερών, τις ιδιότητες και τις εφαρμογές τους ως ηλεκτρικοί μονωτές. Έπειτα, παρουσιάζονται οι μηχανισμοί φωτοοξειδωσης που υφίστανται αυτοί οι ηλεκτρικοί μονωτές υπό την επίδραση της UV ακτινοβολίας, κατά τη διάρκεια ζωής τους.

Ακολούθως, αναφέρονται και εξηγούνται σε μοριακό επίπεδο οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται με σκοπό τη φωτοπροστασία των ηλεκτρικών μονωτών (φωτοσταθεροποιητές, αντιοξειδωτικά κ.α)

Τέλος, γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση των μεθόδων φωτοπροστασίας χαρακτηριστικών πολυμερικών μονωτών όπως, PP, PE, PVC, SEBS, και SBS .

Λέξεις κλειδιά: Πολυμερή, Μονωτές, UV, Γήρανση, Φωτοπροστασία, Φωτοαποικοδόμηση, Φωτοσταθεροποιητές, Ρίζες, Αντιοξειδωτικά, Απενεργοποιητές, PP, PE, PVC, SEBS, SBS



## Abstract

The present work is an attempt to review the methods used to achieve photoprotection of polymeric materials used as electrical insulators.

At first, readers will acquire basic knowledge regarding the types of polymers, their properties and applications as electrical insulators. Next, the photooxidation mechanisms that electrical insulators undergo under the influence of UV radiation during their service life are demonstrated ,thoroughly.

Then, techniques used for the photoprotection of electrical insulators (photostabilizers, antioxidants, etc.) are reported and explained at a molecular level.

Finally, a bibliographic review of applied photoprotection to typical polymeric insulators such as PP, PE, PVC, SEBS, and SBS etc is presented.

Keywords: Polymers, Insulators, UV, Aging, Photoprotection, Photodegradation, Photostabilizers, Radicals, Antioxidants, Deactivators, PP, PE, PVC, SEBS, SBS





Στον καθηγητή μου,  
κ. Κωνσταντίνο Θ. Δέρβο



<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>7</b>
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ</b>	<b>13</b>
1.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ	13
1.2 Η ΔΟΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	14
1.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	15
<b>2. ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΙ ΜΟΝΩΤΕΣ</b>	<b>18</b>
2.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΜΟΝΩΤΩΝ	18
<b>3. ΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΩΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΙ ΜΟΝΩΤΕΣ</b>	<b>20</b>
3.1 ΙΣΤΟΡΙΚΑ	20
3.2 Η ΘΕΡΜΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΜΟΝΩΤΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ	21
3.3 Η ΘΕΩΡΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΖΩΝΩΝ	25
3.3.1 ΑΓΩΓΟΙ, ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ ΚΑΙ ΜΟΝΩΤΕΣ	25
3.4 Η ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΖΩΝΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ	29
3.5 Η ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΟΝΩΤΩΝ	33
3.5.1 ΜΕΡΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΟΝΩΤΩΝ	34
3.6 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΟΝΩΤΩΝ	38
<b>4. ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ</b>	<b>39</b>
4.1 ΓΕΝΙΚΑ	39
<b>5. ΦΩΤΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ/UV ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ</b>	<b>41</b>
5.1 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΦΩΤΟΣ	41
5.2 ΚΑΤΑΜΕΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ	41
5.3 Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΩΤΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	44
5.4 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΣΥΜΒΑΛΟΥΝ ΣΤΗ ΦΩΤΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	50
5.4.1 ΓΕΝΙΚΑ	50
5.4.2 Η ΦΩΤΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΩΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΔΡΑΣΗ	51
5.4.3 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΣΤΗ ΦΩΤΟΟΞΕΙΔΩΣΗ	52
5.4.4 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΣΤΗ ΦΩΤΟΟΞΕΙΔΩΣΗ	53
5.4.5 Η ΔΙΑΧΥΣΗ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ	53
<b>5.5 ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ</b>	<b>54</b>

<b>5.6 ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗ ΦΩΤΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ</b>	<b>55</b>
<b>6. ΦΩΤΟΠΡΟΣΤΑΣΙΑ</b>	<b>56</b>
6.1 ΓΕΝΙΚΑ	56
6.2 ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ	57
6.3 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΤΩΝ ΑΟΣ	61
6.4 ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΦΩΤΟΣ	63
6.5 Ο ΤΡΟΠΟΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ UV ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΩΝ	64
6.6 UV-ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΤΕΣ/ΦΙΛΤΡΑ	73
6.7 ΑΠΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΔΙΕΓΕΡΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ	74
6.8 ΑΠΟΣΥΝΘΕΤΕΣ ΥΔΡΟΪΠΕΡΟΞΕΙΔΙΩΝ	76
6.9 ΑΠΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΜΟΝΗΡΟΥΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ	77
6.10 ΡΙΖΙΚΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΤΕΣ	79
6.11 ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΜΕΝΕΣ ΑΜΙΝΕΣ (ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΦΩΤΟΣ ΑΜΙΝΗΣ, HALS)	79
6.12 ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ	86
6.13 Η ΦΩΤΟΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ	89
<b>7. ΦΩΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ</b>	<b>89</b>
7.1 ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ	89
7.2 ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ	95
7.3 ΆΛΛΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	100
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	<b>104</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>105</b>

# 1. Εισαγωγή στα πολυμερή

## 1.1 Βασικές έννοιες [1-4]

Τα πολυμερή είναι ουσίες που αποτελούνται από μακρομόρια, πολύ μεγάλα μόρια, με μοριακά βάρη που κυμαίνονται από μερικές χιλιάδες έως και εκατομμύρια γραμμάρια / γραμμομόριο. Κατά IUPAC, μακρομόριο ορίζεται ως: “Ένα μόριο υψηλής σχετικής μοριακής μάζας, η δομή του οποίου περιλαμβάνει ουσιαστικά την πολλαπλή επανάληψη μονάδων που προέρχονται, στην πραγματικότητα ή εννοιολογικά, από μόρια χαμηλής σχετικής μοριακής μάζας”.

Με άλλα λόγια, τα πολυμερή παράγονται από επαναλαμβανόμενες αντιδράσεις (αντιδράσεις πολυμερισμού) που περιλαμβάνουν την χημική μετατροπή απλών χημικών ενώσεων (των μονομερών). Ο όρος μονομερές (monomer) δεν είναι καθορισμένος αυστηρά, και αναφέρεται σε διμερή ή τριμερή, αν αυτά τα ίδια μπορούν να μετατραπούν μέσω της αντίδρασης πολυμερισμού στο επιθυμητό πολυμερές. Πιο συγκεκριμένα, μια χημική ένωση μπορεί να χαρακτηριστεί ως μονομερές αρκεί να φέρει τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό ή δύο μονοδραστικές ομάδες, δηλαδή να έχει βαθμό δραστηριότητας τουλάχιστον δύο.

Ο πολυμερισμός ενός μονομερούς συχνά γίνεται μέσω διαδοχικών σταδίων. Σε πρώτη φάση, δύο μονομερή αντιδρούν και σχηματίζουν ένα διμερές (dimer). Το διμερές έπειτα, αντιδρά με ένα τρίτο μονομερές σχηματίζοντας ένα τριμερές (trimer) και ούτω καθεξής. Τα διμερή είναι συνήθως γραμμικά μόρια, όμως τα τριμερή, τετραμερή, πενταμερή, κλπ, μπορεί να είναι γραμμικά ή κυκλικά υιοθετώντας ποικίλες στερεοχημικές διατάξεις. Τα προϊόντα πολυμερισμού χαμηλού μοριακού βάρους, τα οποία περιλαμβάνουν τα διμερή, τριμερή, τετραμερή, κλπ, είτε γραμμικά είτε κυκλικά, αποτελούν τα λεγόμενα ολιγομερή (oligomers). Γενικά, αποφεύγεται να χαρακτηρίζονται ως πολυμερή υλικά, τα οποία στην πραγματικότητα ανήκουν στα ολιγομερή, γιατί οι δύο αυτοί τύποι προϊόντων εμφανίζουν πολύ διαφορετικές ιδιότητες [3]. Βαθμός δραστηριότητας ή

απλά δραστικότητα ορίζεται ως ο αριθμός των δραστικών θέσεων προς αντίδραση σε ένα μόριο, για τις ειδικές συνθήκες της αντίδρασης. Η δραστικότητα μπορεί να λάβει τιμές ακέραιες θετικές ακόμα και κλασματικές Αυτό συμβαίνει όταν για παράδειγμα υπάρχουν διαφορετικά μόρια στο σύστημα, καθώς η δραστικότητα αυτή παριστά μια μέση τιμή, αντιπροσωπευτική για όλα τα μόρια.

## **1.2 Η δομή πολυμερών**

Η δομή ενός πολυμερούς περιγράφεται συγκεντρωτικά από

- τη σύσταση (constitution),
- την στερεοχημική διευθέτηση ή απεικόνιση (configuration),
- τη διαμόρφωση (conformation),
- τον προσανατολισμό (orientation) και
- την κρυσταλλικότητα (crystallinity)

Η σύσταση και η στερεοχημική διευθέτηση εντάσσονται στη χημική δομή, ενώ ο προσανατολισμός και η κρυσταλλικότητα στη φυσική δομή. Η διαμόρφωση εντάσσεται τόσο στη χημική όσο και στη φυσική δομή. Η έννοια της χημικής δομής περιλαμβάνει ουσιαστικά τη δόμηση του χωριστού μορίου, ενώ η φυσική δομή περιλαμβάνει τη δόμηση συγκροτημάτων των μορίων. Ο προσανατολισμός και η κρυσταλλικότητα είναι αποτέλεσμα της διαμόρφωσης, η οποία με τη σειρά της είναι αποτέλεσμα της συστάσεως και της στερεοχημικής διευθέτησης των μακρομορίων [1]. Τόσο η χημική δομή όσο και η φυσική δομή μαζί με την κινητικότητα των μελών της αλυσίδας και των μακρομορίων προσδιορίζουν τις ιδιότητες και τα πεδία εφαρμογών των συνθετικών και των φυσικών πολυμερών. Η χημική δομή των μακρομορίων επηρεάζει τη χημική δραστικότητα, ενώ η φυσική δομή επηρεάζει τις ιδιότητες του κατασκευαστικού υλικού [1]. Η φυσική δομή του πολυμερούς είναι αποτέλεσμα της διαμόρφωσης, η οποία συνδέεται άμεσα με τη χημική δομή. Τέλος, οι ιδιότητες των μακρομορίων καθορίζουν τη

χρησιμότητα των πολυμερών, υποδεικνύοντας με από τον τρόπο τα πιθανά πεδία εφαρμογών.

### **1.3 Κατηγορίες πολυμερών**

Τα πολυμερή μπορούν να χωριστούν σε διάφορες κατηγορίες δεδομένου ότι υπάρχει πλήθος κριτηρίων με βάση τα οποία μπορούν να διαχωριστούν. Τα κριτήρια αυτά μπορεί να αφορούν τόσο σε στοιχεία της δομής ή της σύστασης του υλικού όσο και σε μακροσκοπικές ιδιότητές του, ή ακόμα και σε οικονομικούς παράγοντες [1].

- Βάση της προέλευσής τους, τα πολυμερή διακρίνονται σε φυσικά (natural) ή συνθετικά (synthetic) πολυμερή, ενώ τα πολυμερή βιολογικής προέλευσης ονομάζονται βιοπολυμερή (biopolymers).

- Ανάλογα με τον τρόπο χρήσης, τις εφαρμογές, την ευκολία παραγωγής κλπ, τα διάφορα πολυμερή παράγονται σε αντίστοιχες ποσότητες. Με σειρά φθίνουσας παραγόμενης ποσότητας τα πολυμερή διακρίνονται σε

- πολυμερή μαζικής παραγωγής ή ευρείας χρήσης (commodity polymers) όπως το πολυαιθυλένιο (PE),
- τεχνικά πολυμερή (engineering polymers) όπως τα πολυαμίδια (PA)
- και ειδικά ή προηγμένα πολυμερή (high performance polymers) όπως το πολύ (μεθακρυλικό μεθύλιο) (PMMA).

Η δυσκολία παραγωγής ενός πολυμερούς, σχετίζεται με την ποσότητα αλλά και το κόστος παραγωγής του, το οποίο επηρεάζει καθοριστικά την τιμή του τελικού προϊόντος. Τα πολυμερή ευρείας χρήσης είναι γενικά πιο φθηνά, ενώ τα προηγμένα πολυμερή συνήθως κοστολογούνται πιο ακριβά .

- Όταν τα παραγόμενα πολυμερή διατίθενται σε συγκεκριμένες μορφές προς επεξεργασία, μορφοποίηση κλπ, όπως είναι οι συνθετικές ρητίνες (synthetic resins), η μάζα μορφώσεως (morphing mass) και τα προπολυμερή (propolymers).

- Ανάλογα με τη σύσταση του κορμού της αλυσίδας υπάρχουν τα οργανικά (organic) και τα ανόργανα (inorganic) πολυμερή.
- Σε σχέση με το πλήθος των δομικών στοιχειωδών μονάδων έχουμε τα ομοπολυμερή, τα οποία αποτελούνται από ένα και μόνο είδος δομικών στοιχειωδών μονάδων (homopolymers), τα συμπολυμερή (copolymers), τα οποία προέρχονται από περισσότερα από ένα είδος δομικών στοιχειωδών μονάδων. Τα συμπολυμερή διακρίνονται σε συνήθη συμπολυμερή, τα οποία με τη σειρά τους υποδιαιρούνται σε τυχαία (statical) και εναλλασσόμενα (alternating), αδρομερή (block), ενοφθαλμισμένα (graft) πολυμερή και πολυμίγματα (polyblends).
- Σε σχέση με τον τρόπο σύνδεσης των αλυσίδων διακρίνονται σε
  - γραμμικά (linear),
  - διακλαδισμένα (branched) και σε
  - πολυμερή πλέγματος (crosslinking)
- Σε σχέση με τη φυσική τους κατάσταση, τα πολυμερή διακρίνονται σε στερεά που χωρίζονται σε κρυσταλλικά (crystalline) και υαλώδη (glassy), ιξωδοελαστικά (viscoelastic), διαλύματα (solutions) και πηγμέντα (pigments).
- Ανάλογα με τη φυσική συμπεριφορά των πολυμερών. Βάσει της θερμομηχανικής συμπεριφοράς διακρίνονται τρεις κατηγορίες πολυμερών:
  - Τα θερμοπλαστικά πολυμερή (thermoplastics) που αποκτούν πλαστικότητα και μορφοποιούνται υπό την επίδραση θερμοκρασίας και πίεσης. Το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό και το πολυμερές μπορεί επανειλημμένα να θερμανθεί και να μεταβεί σε πλαστική κατάσταση χωρίς καμία χημική μεταβολή. Επίσης τήκονται, διαποτίζονται (φουσκώνουν) από διαλύτες και διαλύονται. Τα μόριά τους είναι γραμμικά ή διακλαδισμένα.
  - Τα ελαστομερή (elastomers), τα οποία έχουν ανεπτυγμένη την ιδιότητα της ελαστικότητας και τα οποία εφελκόμενα παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση, με ταχεία και πλήρη



επαναφορά (όταν παύσει να εξασκείται η εφελκούσα δύναμη). Τα μακρομόρια αυτών των πολυμερών εμφανίζουν μερικές διασταυρούμενες συνδέσεις, που όμως δεν είναι εκτεταμένες ώστε να δώσουν πλέγμα. Τα ελαστομερή είναι άτηκτα, αδιάλυτα, αλλά διαποτίζονται από διαλύτες.

- Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή (thermosettings), τα οποία κατά την τελική φάση επεξεργασίας, υπό την επίδραση της θερμοκρασίας και πίεσης αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις, οι οποίες οδηγούν σε σχηματισμό πλέγματος. Κατά αυτό τον τρόπο τα μόρια συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται τέτοια συνοχή στο πλέγμα, ώστε να μην μπορεί το πολυμερές πλέον να μεταβεί σε πλαστική κατάσταση. Η διαδικασία της θερμοσκληρύνσεως (ή σκληρύνσεως) είναι δηλαδή μη αναστρέψιμη. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι συνήθως πολύ σκληρά, ανθεκτικά στη θερμότητα, δεν μορφοποιούνται με πλαστικότητα, είναι άτηκτα, αδιάλυτα και διαποτίζονται ελάχιστα μόνο από διαλύτες.

- Ανάλογα με τις οπτικές ιδιότητες, οι οποίες συνδέονται με την ύπαρξη ή την απουσία στερεοτακτικής κανονικότητας. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε τα τακτικά (tactic) πολυμερή που διακρίνονται επιπλέον σε ισοτακτικά (isotactic) και συνδυοτακτικά (syndiotactic) πολυμερή, ενώ στη δεύτερη περίπτωση έχουμε τα ατακτικά (atactic) πολυμερή.

- Ανάλογα με την πολικότητά τους, τα πολυμερή εμφανίζουν διαφορετική διαλυτότητα στο νερό. Εκείνα που είναι διαλυτά σε νερό κατατάσσονται στους πολυηλεκτρολύτες (polyelectrolytes) ενώ τα αδιάλυτα κατατάσσονται στα ιονομερή (ionomers).

- Βάση των λειτουργικών ομάδων της κύριας αλυσίδας και της χημικής τους σύστασης τα πολυμερή κατατάσσονται σε πολυαιθέρες, πολυαμίδια, πολυεστέρες, πολυουρεθάνες κ.α.

- Τέλος, σημαντική είναι η διάκριση των πολυμερών βάση του τύπου της αντίδρασης πολυμερισμού από την οποία προκύπτουν . Με βάση αυτό το κριτήριο προκύπτουν

- τα πολυμερή συμπύκνωσης (condensation polymers),
- τα πολυμερή προσθήκης (addition polymers) και
- τα πολυμερή που προέρχονται από πολυμερισμό μέσω διάνοιξης δακτυλίου (ring-opening polymerization)

## 2. Ηλεκτρικοί μονωτές

### 2.1 Υλικά κατασκευής ηλεκτρικών μονωτών [5]

Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο μονωτικό υλικό σε διατάξεις των μονωτών είναι η πορσελάνη και το γυαλί δηλαδή τα κεραμικά υλικά. Το διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) είναι σε στερεή μορφή και τήκεται στους  $1700^\circ\text{C}$ . Στα κεραμικά υλικά κάθε άτομο πυριτίου ενώνεται με ισχυρό ομοιοπολικό δεσμό με τέσσερα άτομο οξυγόνου. Τα άτομα αυτά του οξυγόνου είναι τετραεδρικά στο χώρο, διατεταγμένα γύρω από κάθε άτομο πυριτίου. Κάθε άτομο οξυγόνου ενώνεται, επιπλέον, με δυο άτομα πυριτίου, επίσης, με ομοιοπολικό δεσμό. Η διάταξη αυτή των δεσμών, επαναλαμβάνεται προς όλες τις κατευθύνσεις στο πλέγμα του  $\text{SiO}_2$ , με αποτέλεσμα το υλικό να έχει μεγάλη σκληρότητα, υψηλό σημείο τήξης, χαμηλή αγωγιμότητα και ελάχιστη διαλυτότητα. Το υλικό που προκύπτει ανάλογα με το αν είναι κρυσταλλικό ονομάζεται χαλαζίας ( η δομή του εξαρτάται από τη θερμοκρασία και αποτελείται από κανονικά τετράεδρα πυριτίου – οξυγόνου), ενώ αν είναι άμορφο υλικό είναι γνωστό με το όνομα «fused silica». Όταν προστεθούν και άλλα στοιχεία στις δομές αυτές δημιουργούνται τα πυριτικά άλατα, που μπορούν να είναι είτε κρυσταλλικά είτε άμορφα. Η πορσελάνη αποτελείται από ένα υαλώδες πλέγμα που περιλαμβάνει κρυστάλλους διαφόρων

ειδών και κόκκους από τα αρχικά συστατικά των ορυκτών, ορισμένα από τα οποία έχουν εν μέρει διαλυθεί.

Το γυαλί, ιδανικά, αποτελεί ένα μίγμα πυριτικών αλάτων υαλώδους μορφής καθαρό -χωρίς προσμείξεις και ακαθαρσίες. Πρακτικά όμως, το γυαλί πάντα ενέχει παγιδευμένες φυσαλίδες αέρα και θραύσματα από πυρίμαχο υλικό, η παρουσία των οποίων εισάγει ατέλεια στη δομή του υλικού. Οι μονωτήρες πορσελάνης κατασκευάζονται πάντα από άμορφα υλικά.

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται πιο συχνά για την παρασκευή γυαλιού για την αξιοποίηση του ως μονωτικό υλικό είναι το πυρίτιο (περίπου σε ποσοστό 57%), ο ασβεστόλιθος (9%), το άνυδρο ανθρακικό νάτριο (14%) κ.α. Το γυαλί στις ηλεκτρολογικές εφαρμογές του υφίσταται σκλήρυνση με σκοπό την αύξηση της μηχανικής του αντοχής.

Από την άλλη πλευρά, υπάρχουν τα πολυμερή. Όπως αναφέρθηκε, τα πολυμερή είναι οργανικές ενώσεις, οι οποίες παρασκευάζονται φυσικά ή τεχνητά και έχουν υψηλό μοριακό βάρος λόγω των επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων τους. Αμιγή πολυμερή σπάνια χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μονωτήρων, καθώς η τακτική παγκοσμίως είναι να χρησιμοποιούνται συμπολυμερή και ορυκτά πληρωτικά μέσα για την επίτευξη των επιθυμητών μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων των παραγόμενων προϊόντων.

Υλικά του είδους αυτού, που δεν είναι αγωγίμα υπό κανονικές συνθήκες, έχουν τη δυνατότητα να αποθηκεύουν φόρτια και είναι γνωστά ως διηλεκτρικά. Οι ιδιότητες των διηλεκτρικών υλικών, όταν βρεθούν σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, αποτελούν ένα ευρύ πεδίο ενδιαφέροντος για τους ερευνητές της φυσικής, της χημείας, της βιολογίας, της επιστήμης των υλικών καθώς φυσικά και την ηλεκτρολογία. Τα οργανικά πολυμερή είναι σταθερά σε υψηλές θερμοκρασίες, έχουν την ικανότητα να αντιστέκονται σε ακτινοβολία, υψηλές μηχανικές, ηλεκτρικές καταπονήσεις, χημικές προσβολές από τα ακραία περιβάλλοντα [1]. Στον πίνακα 1 παρουσιάζεται η σύγκριση των ιδιοτήτων των μονωτικών διηλεκτρικών.

**Πίνακας 1. Ιδιότητες των μονωτικών διηλεκτρικών [6]**

Ιδιότητα	Υαλώδης πορσελάνη	Σκληρυμένο γυαλί	Πολυμερές	Υαλώδεις ίνες συνδεδεμένες με ρητίνη
Πυκνότητα (g/cm)	3.3-3.9	2.5	0.9-2.5	2.1-2.2
Αντοχή εφελκυσμό (MPa)	30-100	100-120	20-35	1300-1600
Αντοχή σε θλίψη (MPa)	240-820	210-300	80-170	700-750
Συντελεστής εφελκυσμού (GPa)	50-100	7.2	0.6-16	43-60
Θερμική αγωγιμότητα (W/m °K)	1-4	1.0	0.17-0.9	0.2-1.2
Διασταλτικότητα ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{K}$ )	3.5-9.1	8.0-9.5	45-200	7.5-20
Διηλεκτρική σταθερά (50-60Hz)	5.0-7.5	7.3	2.3-5.5	2.5-6.5
Εφαπτομένη απωλειών (50-60Hz)	20-40	15-50	0.1-5.0	5.0-20
Πεδιακή αντοχή (kV/mm)	20-40	>25	>25	3.0-20
Ειδική αντίσταση( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$10^{11}$ - $10^{13}$	$10^{12}$	$10^{15}$ - $10^{17}$	$10^{11}$ - $10^{14}$

### 3. Τα πολυμερή ως ηλεκτρικοί μονωτές

#### 3.1 Ιστορικά [7]

Οι πολυμερικοί μονωτές χρησιμοποιούνται σε εξωτερικούς χώρους εδώ και πολλά χρόνια, ενώ καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα από υλικά και συνθέσεις.

Περιλαμβάνουν τις δισφαινολικές εποξικές ρητίνες που χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά σε εφαρμογές εσωτερικών χώρων στα μέσα της δεκαετίας του 1940. Στη δεκαετία του 1950, οι κυκλοαλειφατικές εποξικές ρητίνες χρησιμοποιήθηκαν στο Ηνωμένο Βασίλειο σε εξωτερικούς χώρους λόγω της καλύτερης απόδοσής τους και μετέπειτα χρησιμοποιήθηκαν ως μονωτές ανάρτησης για επίπεδα τάσης έως 400 kV αλλά και σε διακόπτες ισχύος.

Οι πολυμερικοί μονωτές για γραμμές μετάδοσης άρχισαν να κατασκευάζονται στην Ευρώπη και στις ΗΠΑ από τα μέσα του 1975 και σε αυτούς περιλαμβάνονταν το ελαστομερές αιθυλενίου προπυλενίου (EPR), το ελατομερές σιλικόνης (SIR) και οι εποξικές ρητίνες. Αργότερα, το 1986, χρησιμοποιήθηκε ένα κράμα μονομερούς αιθυλενίου προπυλενίου (EPM) και ελαστομερές σιλικόνης, το οποίο στη συνέχεια μετατράπηκε στη σύνθετη ένωση του συμπολυμερούς διενίο-αιθυλενίου-προπυλενίου (EPDM) και SIR. Αυτό το κράμα παρέχει το καλύτερες μηχανικές ιδιότητες που οφείλονται στο EPDM και στην εξαιρετική υδροφοβικότητα του SIR.

### ***3.2 Η θερμομηχανική συμπεριφορά των πολυμερικών μονωτών και εφαρμογές τους [8]***

Τα πολυμερή υλικά μπορούν να υφίστανται φυσικά ή συνθετικά χάρη στις χημικές διεργασίες που διεξάγονται σε εργαστήρια. Το χαρτί, το ξύλο, το κερί, το δέρμα, η κυτταρίνη και το καουτσούκ είναι παραδείγματα φυσικών πολυμερών, ενώ η φαινολική φορμαλδεΰδη κοινώς γνωστή ως βακελίτης είναι ένα καλό παράδειγμα πολυμερούς που συντίθεται στο εργαστήριο. Σε αρκετές εφαρμογές, απλά πολυμερή με ορισμένα πρόσθετα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για καλώδια τροφοδοσίας, μετασχηματιστές, μονωτές και περιστρεφόμενες μηχανές. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται διάφορα πολυμερή με εφαρμογές στην υψηλή τάση.

Γενικά, τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλής τάσης μπορεί να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με τις ιδιότητές τους, όπως τα

Θερμικά χαρακτηριστικά, τις φυσικές και χημικές δομές και τις μηχανικές και ηλεκτρικές συμπεριφορές, μεταξύ άλλων.

<b>Πινάκας 2. Πολυμερή με εφαρμογές στην υψηλή τάση</b>		
<b>Τύπος</b>	<b>Υλικό</b>	<b>Εφαρμογή</b>
Θερμοπλαστικά	Πολυαιθυλένιο (PE)	Καλώδια
	Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), Πολυπροπυλένιο (PP), Πολυαμιδιο (PA)	Μετασχηματιστές
Θερμοσταθερά	Εποξιδικά εμβαπτίσματα:	Περιστρεφόμενες μηχανές
	Πολυεστερικές ρητίνες	
	Φαινολικές ρητίνες	
	Ρητίνες σιλικόνης	
Ελαστομερή	Εποξικές ρητίνες	Πολυμερικοί μονωτές
	Σιλικόνη	
	Ελαστικό προπυλενίου-αιθυλενίου	
	Μονομερές ελαστομερές διενίου-αιθυλενίου (EPDM)	

Ως θερμοπλαστικά πολυμερή, όπως προαναφέρθηκε, ορίζονται τα πλαστικά που μαλακώνουν και γίνονται ελαστικά κατά τη θέρμανση και στερεοποιούνται ξανά κατά την ψύξη. Ο κύκλος θέρμανσης και ψύξης εντός ορισμένων ορίων θερμοκρασίας μπορεί να εφαρμοστεί σε αυτά τα υλικά πολλές φορές χωρίς να επηρεαστούν οι ιδιότητές τους και χωρίς την ανάγκη προηγούμενης χημικής επεξεργασίας. Τα συνθετικά θερμοπλαστικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται κυρίως σε συστήματα μόνωσης ηλεκτρικών μηχανημάτων και εξοπλισμού είναι: το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), το πολυπροπυλένιο (PP) και το πολυαμίδιο (PA). Ομοίως, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της θερμοκρασίας μετάβασης, αυτός ο τύπος πολυμερών μπορεί

να χωριστεί σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα άμορφα και τα κρυσταλλικά. Τα πολυαιθυλένια είναι τα πιο συνηθισμένα εμπορικά πολυμερή που έχουν βρει εφαρμογές σε είδη οικιακής χρήσης, συσκευασίες, ηλεκτρικές μονώσεις, στο ιατροτεχνολογικό πεδίο, στη βιομηχανία αυτοκινήτων κ.α.

Ο πολυμερισμός του μονομερούς αιθυλενίου δίνει γραμμικό ή διακλαδισμένο πολυαιθυλένιο που είναι κυρίως θερμοπλαστικό, ανάλογα με την συνθήκες παρασκευής. Αυτά τα συμβατικά θερμοπλαστικά πολυαιθυλενίου μπορούν να υποστούν διασύνδεση και να μετατραπούν σε θερμοσκληρυνόμενο πολυαιθυλένιο, το οποίο ονομάζεται πολυαιθυλένιο με σταυροδεσμούς (XLPE ή XPE), και έχει διαφορετικές ή ακόμα και βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με το πρώτο. Έτσι, το XLPE είναι γραμμικό ή διακλαδισμένο πολυαιθυλένιο που έχει μακριές αλυσίδες διασυνδεδεμένες ικανές να σχηματίσουν τρισδιάστατες δομές δικτύου που βελτιώνουν την πυκνότητα, τη χημική αντίσταση και μειώσαν τη ροή του πολυμερούς. Το πολυαιθυλένιο (PE) διασυνδέεται με χημικές διεργασίες (υπεροξείδιο, σιλάνιο) και μέσω ακτινοβόλησης (δέσμη ηλεκτρονίων). Το κύριο πλεονέκτημα της διαδικασίας ακτινοβόλησης έναντι των χημικών διεργασιών είναι ότι δεν απαιτείται η αντίδραση καμίας άλλης χημικής ουσίας με την αρχική ένωση του πολυμερούς.

Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι υλικά που σκληρύνονται με θερμότητα ή χημική αντίδραση και καθίστανται εγχύσιμα και αδιάλυτα. Αυτή η διαδικασία, που οδηγεί στο σχηματισμό μιας δομής πλέγματος, είναι επίσης γνωστή ως εγκλιματισμός του πολυμερούς [43]. Το κύριο χαρακτηριστικό αυτών των υλικών είναι ότι έχουν μόνιμο ,δηλαδή μη αναστρέψιμο πολυμερισμό. Αυτό συμβαίνει, επειδή έχουν εγκάρσια συνδεδεμένη μοριακή δομή και σχηματίζονται σε δύο στάδια πολυμερισμού. Το πρώτο στάδιο είναι ο σχηματισμός ενός πολυμερούς με γραμμικές αλυσίδες. Το δεύτερο στάδιο είναι η τελική διασυνδεδεμένη δομή. Οι θερμικές, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών μπορεί να ποικίλλουν σημαντικά ανάλογα με την εφαρμογή τους. Μετά το στάδιο διασταύρωσης, το υλικό δεν μαλακώνει κατά την επαναθέρμανση του. Αντιθέτως, γίνεται θερμικά πιο σταθερό σε σύγκριση με τα θερμοπλαστικά υλικά. Από πρακτικής άποψης, η ρητίνη πολυεστέρα, η ρητίνη

φαινόλης, η ρητίνη πυριτίου και οι εποξικές ρητίνες (που χρησιμοποιούνται ευρέως σε περιστρεφόμενες μηχανές) μπορούν να θεωρηθούν ως παραδείγματα πολυμερών ρητινών με διασύνδεση.

Οι εύκαμπτες θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες είναι γνωστές ως πολυϊωδίδια και σχηματίζονται με συμπολυμερισμό ενός εποξειδίου με μια άλλη ένωση που έχει δύο υδροξυλομάδες. Η εποξική ρητίνη ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά από τον Pierre Castan, Ελβετό χημικό το 1938. Η εποξική ρητίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορους τομείς όπως για ηλεκτρικό εξοπλισμό, σε ηλεκτρονικά εξαρτήματα, σε χρώματα, επιστρώσεις, στη μηχανική και την αεροδιαστημική, επειδή έχει εξαιρετικές ιδιότητες χημικής αντοχής, μηχανικής αντοχής, ηλεκτρικής μόνωσης καθώς και εξαιρετική συμβατότητα με διάφορες ουσίες σκλήρυνσης. Οι εποξικές ρητίνες, πιο συγκεκριμένα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον καθαρισμό των διακοπών και την αποφυγή βραχυκυκλωμάτων σε διάφορα κυκλώματα, τρανζίστορ και πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων λόγω των ιδιοτήτων τους. Οι εποξικές ρητίνες χρησιμοποιούνται σε εξελιγμένα ηλεκτρονικά για να αυξήσουν τη θερμική αντίσταση, την ικανότητα αυτοσβέσεως σε περίπτωση έκτακτης ανάγκης και φυσικής ευελιξίας. Τα συστήματα εποξικής ρητίνης είναι θερμοστατικά, επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε περιστρεφόμενες μηχανές, σε γειώσεις γεννητριών, μονωτές και μετασχηματιστές.

Τα ελαστομερή πολυμερή είναι εύκαμπτα πολυμερή που περιλαμβάνουν χαμηλή πυκνότητα εγκάρσιας σύνδεσης. Γενικά έχουν χαμηλό συντελεστή Young και υψηλή διατμητική τάση σε σύγκριση με άλλα υλικά. Μεταξύ των κύριων ελαστομερών, τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται συνήθως σε ηλεκτρικές εφαρμογές είναι η σιλικόνη, το ελαστικό αιθυλενίου προπυλενίου (EPR) και το μονομερές αιθυλενίου προπυλενίου διενίου (EPDM). Τα ελαστομερή όπως η σιλικόνη, το EPR και το EPDM είναι τα βασικά συστατικά υλικά για πολυμερικούς μονωτές.



### 3.3 Η θεωρία ηλεκτρονικών ζωνών [9]

#### 3.3.1 Αγωγοί, ημιαγωγοί και μονωτές

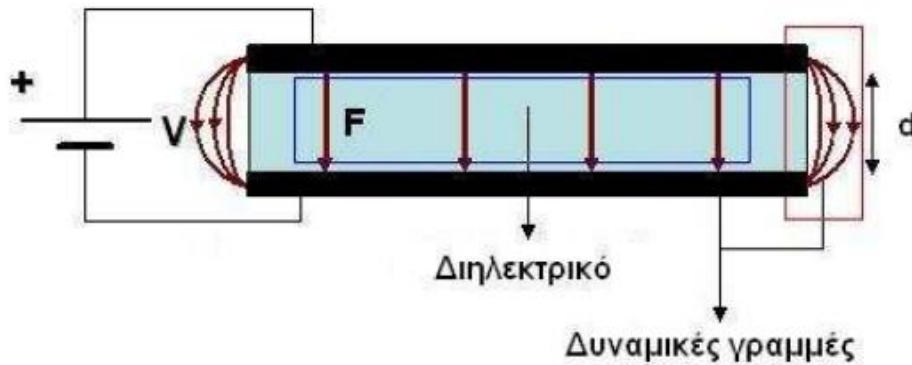
Όταν ανάμεσα σε δύο σημεία οποιουδήποτε υλικού εφαρμοστεί μια διαφορά δυναμικού (ηλεκτρική τάση,  $V$ ), τότε δημιουργείται ένα ηλεκτρικό πεδίο:

$$\vec{F} = -\nabla V$$

Αυτό το ηλεκτρικό πεδίο μπορεί είτε να είναι ομογενές, δηλαδή να έχει σταθερή ένταση και δύναμη σε όλο το χώρο, είτε να είναι ανομοιογενές. Το αν θα είναι ομογενές ή ανομοιογενές εξαρτάται από τη γεωμετρία των ηλεκτροδίων και του ευρύτερου χώρου, το είδος του υλικού κ.α. Ένα υλικό που διαπερνάται από ηλεκτρικό πεδίο ονομάζεται διηλεκτρικό, αν και η ονομασία αυτή είναι πιο συνηθισμένη για τους μονωτές ή ημιαγωγούς, που τοποθετούνται μέσα στο ηλεκτρικό πεδίο. Ένα χαρακτηριστικό ομογενές πεδίο είναι αυτό που δημιουργείται στον εσωτερικό χώρο μεταξύ δύο παράλληλων μεταλλικών πλακών (οπλισμών) υπό τάση  $V$  (πυκνωτής) (Εικόνα 1). Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου που παράγεται σε αυτήν την περίπτωση έχει μέτρο που δίνεται από τη σχέση:

$$F = \frac{V}{d}$$

Στις άκρες όμως του πυκνωτή, το πεδίο γίνεται ανομοιογενές και παρουσιάζει εκεί τη μέγιστη τιμή του. Αν τοποθετηθεί ένα διηλεκτρικό ανάμεσα στους οπλισμούς του πυκνωτή, τότε τα φορτισμένα σωματίδιά του δέχονται δύναμη Coulomb κατά την κατεύθυνση της δύναμης  $F$ , η οποία είναι ίση με το γινόμενο του φορτίου τους επί το μέτρο της έντασης.



**Εικόνα 1.** Το ηλεκτρικό πεδίο μέσα σε διηλεκτρικό, τοποθετημένο μέσα σε αγώγιμες πλάκες διαφοράς δυναμικού  $V$

Αν αυτά τα φορτία είναι ελεύθερα τότε θα μετακινηθούν μέσα σε αυτό με κατευθυνόμενη κίνηση, την λεγόμενη ολίσθηση (drift) με ταχύτητα  $u_d$ . Μετακίνηση φορτίων μπορεί όμως να συμβεί και με το φαινόμενο της διάχυσης, (diffusion) κατά το οποίο φορτία μετακινούνται από περιοχή μεγαλύτερης συγκέντρωσης φορτίων σε περιοχή μικρότερης συγκέντρωσης φορτίων. Ως ένταση ηλεκτρικού ρεύματος,  $I$ , θεωρείται ο ρυθμός μετακίνησης των φορτίων (C/s) και υπολογίζεται σε Ampere και είναι ένα μέγεθος που χαρακτηρίζει το ίδιο το σύστημα. Από την άλλη, η πυκνότητα ρεύματος,  $J$ , η οποία υπολογίζεται σε  $A/m^2$  είναι το μέγεθος που χαρακτηρίζει το ίδιο το υλικό.

Ο νόμος του Ohm συνδέει την κίνηση φορτίων (ή διαφορετικά το ρεύμα ολίσθησης) με την εφαρμοζόμενη τάση μέσω της σχέσης αναλογίας :

$$I = \frac{1}{R}V$$

όπου  $R$  είναι η αντίσταση (resistance) του υλικού στη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος. Για να υπάρχει γραμμική σχέση πρέπει ο αγωγός να είναι μεταλλικός. Η σχέση αυτή που είναι προϊόν εμπειρικής γνώσης μπορεί να γραφεί και ως συνάρτηση των παραμέτρων του υλικού:

$$J = \frac{1}{\rho} F = \sigma F$$

όπου  $J$  είναι η πυκνότητα ρεύματος (current density),  $\rho$  είναι η ειδική αντίσταση (resistivity) του υλικού (σε  $\Omega \cdot m$ ) και  $\sigma$  η ειδική αγωγιμότητα (conductivity) του υλικού (μετρούμενη σε  $[\Omega \cdot m]^{-1}$ ).

Οι τιμές της ειδικής αγωγιμότητας των διαφόρων υλικών (είτε πρόκειται για φυσικά, είτε για κατασκευασμένα) χαρακτηρίζεται από ένα τεράστιο εύρος (Πίνακας 3).

Πίνακας 3. Τιμές αγωγιμότητας για διάφορες κατηγορίες υλικών

<b>Υλικό</b>	<b>Ειδική αγωγιμότητα <math>\sigma</math> (<math>\Omega \cdot m</math>)<sup>-1</sup></b>
υπεραγωγοί	$> 10^{25}$
μέταλλα	$10^8$
ημιαγωγοί	$10^{-10} \sim 10^4$
Μονωτές - Διηλεκτρικά	$10^{-20} \sim 10^{-10}$

Οι μονωτές έχουν ειδική αγωγιμότητα  $10^{-20}$  έως  $10^{-10}$  σε  $(\Omega \cdot m)^{-1}$ , οι ημιαγωγοί  $10^{-10}$  έως  $10^4$   $(\Omega \cdot m)^{-1}$ , οι μεταλλικοί αγωγοί της τάξης των  $10^8$  ενώ στους υπεραγωγούς οι τιμές είναι μεγαλύτερες από  $10^{25}$ . Στους αγωγούς η σχέση μεταξύ της πυκνότητας του ρεύματος και της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου είναι γραμμική (ωμική) για όλο σχεδόν το εύρος των τιμών της έντασης.

Στους υπεραγωγούς δε, η αντίσταση στο συνεχές ρεύμα μειώνεται σε μια εξαιρετικά χαμηλή τιμή όταν η θερμοκρασία γίνει χαμηλότερη από μια κρίσιμη τιμή,  $T_c$ . Η θερμοκρασία αυτή για τους περισσότερους αγωγούς είναι μεταξύ 1 και 10 Kelvin. Να αναφέρουμε ότι οι φορείς σε αυτήν την περίπτωση δεν είναι ηλεκτρόνια αλλά ζεύγη Cooper. Στους ημιαγωγούς από την άλλη, για χαμηλές τιμές ηλεκτρικού πεδίου παρουσιάζουν γραμμική συμπεριφορά, αλλά πάνω από κάποιο όριο έντασης πεδίου η ταχύτητα ολίσθησης, άρα και το ρεύμα, φτάνουν σε κάποιο μέγιστο με αποτέλεσμα να παρατηρείται φαινομενική αύξηση της ειδικής αντίστασης αυξανόμενου του πεδίου.

Στους περισσότερους μονωτές, όταν εφαρμοστεί ένα σταθερό ηλεκτρικό πεδίο μικρής έντασης τότε η ροή του ρεύματος είναι σταθερή. Μάλιστα αρκετές

φορές η μεταξύ τους σχέση είναι γραμμική. Το ρεύμα αυτό, όμως, είναι δύσκολο να μετρηθεί καθώς είναι πολύ μικρό και αφενός δεν μπορεί να διαχωριστεί από το ρεύμα πόλωσης που υπάρχει αφετέρου λόγω των τοπικά παγιδευμένων φορτίων που δύσκολα μετακινούνται. Η αγωγιμότητα των μονωτών, επίσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία, τον τρόπο κατασκευής και την ιστορία των υλικών. Για το λόγο αυτό οι μετρήσεις ειδικής αγωγιμότητας διαφέρουν από έρευνα σε έρευνα. Μερικές χαρακτηριστικές τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4 .

**Πίνακας 4. Τιμές ειδικής αγωγιμότητας χαμηλού πεδίου σε χαρακτηριστικά πολυμερή**

Υλικό	Θερμοκρασία ( $^{\circ}C$ )	Ειδική αγωγιμότητα $\sigma$ ( $\Omega \cdot m$ ) $^{-1}$
PVC	67	$10^{-14}$
PET	80	$< 10^{-19}$
PE	40	$< 2 \times 10^{-18}$
PVC	50	$10^{-16}$
PA 6 · 6	24	$< 10^{-15}$
PMMA	50	$3 \times 10^{-18}$
PEEK	60	$< 5 \times 10^{-16}$

Η αγωγιμότητα ενός υλικού λόγω της ύπαρξης ενός είδους φορτίου (φορέα)  $i$  δίνεται από την σχέση :

$$\sigma_i = n_i e_i \mu_i$$

όπου  $n_i$  είναι η συγκέντρωση ( $m^{-3}$ ) του είδους των φορέων  $i$ ,  $e$  το στοιχειώδες φορτίο και  $\mu$  η κινητικότητα του (mobility) με μονάδες  $m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ , η οποία ορίζεται ως το πηλίκο της ταχύτητας διολίσθησης προς την μονάδα ηλεκτρικού πεδίου :

$$\mu = \frac{u_d}{F}$$

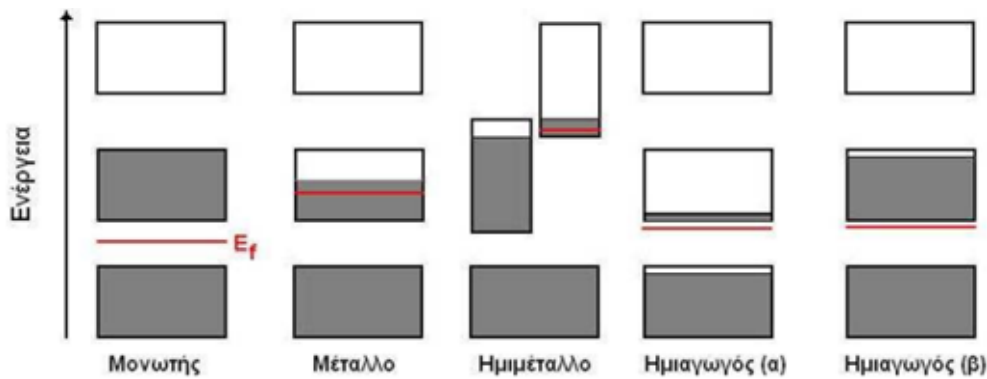
Σε περίπτωση που υπάρχουν πάνω από ένας φορέας ρεύματος (ηλεκτρόνια, οπές, ιόντα) η εξίσωση, γίνεται:

$$\sigma = \sum_{x=i}^N \sigma_i = \sum_{x=i}^N |n_i e_i \mu_i|$$

Σε αυτήν την περίπτωση συνήθως, ο ένας φορέας θα υπερισχύει έναντι των άλλων αναλόγως με το είδος του υλικού, το είδος του ηλεκτρικού πεδίου, το μέγεθος του κ.α.

### **3.4 Η θεωρία ενεργειακών ζωνών και εφαρμογή στα πολυμερή υλικά**

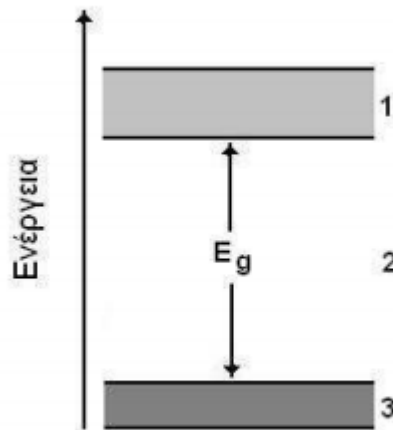
Κάθε στερεό περιέχει ηλεκτρόνια, τα οποία βρίσκονται διατεταγμένα σε τροχιακά με διαφορετικές τιμές ενέργειας. Όσο πιο κοντά είναι ένα ηλεκτρόνιο στον πυρήνα τόσο χαμηλότερη είναι η ενέργειά του ενώ έλκεται ισχυρότερα από αυτόν σε σχέση με κάποιο άλλο ηλεκτρόνιο που είναι πιο απομακρυσμένο. Εξήγηση στο πως τα υλικά συμπεριφέρονται υπό την επίδραση διαφοράς δυναμικού δίνεται από τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών (energy bands). Σύμφωνα με τη θεωρία ενεργειακών ζωνών, τα υλικά θεωρούνται ως κρύσταλλοι με τα ηλεκτρόνιά τους να έχουν ενέργειες που βρίσκονται σε συγκεκριμένες "ενεργειακές ζώνες", που διαχωρίζονται από απαγορευμένες περιοχές γνωστές και ως ενεργειακά διάκενα (energy gaps).



**Εικόνα 2.** Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για μονωτή, μέταλλο, ημιμέταλλο και ημιαγωγούς

Στα ενεργειακά διάκενα δεν υπάρχουν τροχιακά ηλεκτρονίων με κυματική συμπεριφορά και η ύπαρξή τους είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των κυμάτων ηλεκτρονίων αγωγιμότητας με τα ιοντικά κέντρα των κρυστάλλων. Ο κρύσταλλος θα συμπεριφερθεί ως μονωτής στην περίπτωση που οι ενεργειακές του ζώνες είναι είτε πλήρεις είτε τελείως κενές και αυτό γιατί σε αυτή την περίπτωση κανένα ηλεκτρόνιο δεν θα μπορεί να κινηθεί με την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου. Όταν μια ζώνη είναι μερικώς γεμάτη (από 10% έως 90%), τότε συμπεριφέρεται ως μέταλλο. Αν πάλι όλες οι ζώνες είναι πλήρεις πλην μίας που είναι ελάχιστα άδεια (ή ελάχιστα γεμάτη), τότε ο κρύσταλλος συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός ή ημιμέταλλο. Για παράδειγμα, το Βισμούθιο, Bi, (ημιμέταλλο) έχει μια ζώνη σχεδόν γεμάτη και μια άλλη σχεδόν άδεια στο απόλυτο μηδέν. Στην Εικόνα 2 παρουσιάζονται και δύο περιπτώσεις ημιαγωγών όπου ο (α) είναι διεγερμένος θερμικά ενώ ο (β) έχει έλλειψη ηλεκτρονίων λόγω προσμίξεων.

Βέβαια, ένας καθαρός ημιαγωγός όπως το Πυρίτιο, Si, είναι μονωτής στο απόλυτο μηδέν. Στην Εικόνα 3 παρατηρούμε τις ζώνες : τη κενή ζώνη αγωγιμότητας (1), τη ζώνη σθένους (3) όπου για  $T=0$  όλες οι ενεργειακές καταστάσεις της είναι κατειλημμένες και το ενεργειακό διάκενο  $E_g$  ή αλλιώς απαγορευμένη ζώνη (2). Η θέση του επιπέδου ενέργειας Fermi,  $E_f$ , είναι και αυτό που καθορίζει την συμπεριφορά του κρυστάλλου.

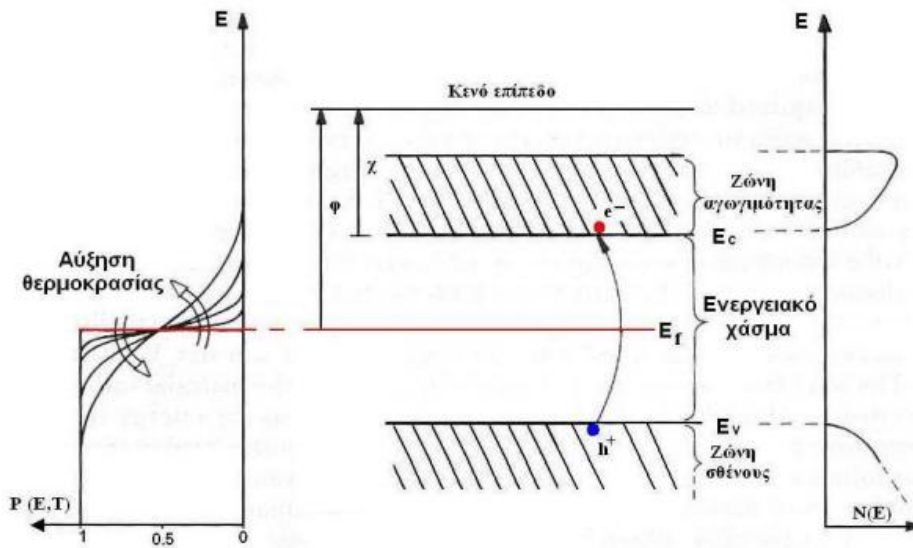


**Εικόνα 3.** Οι ενεργειακές ζώνες: 1.Ζώνη αγωγιμότητας, 2.Ενεργειακο διάκενο, 3. Ζώνη σθένους

Ως επίπεδο ενέργειας Fermi ορίζεται το υψηλότερο κατειλημμένο επίπεδο ενέργειας στο απόλυτο μηδέν για ένα σύστημα φερμιονίων. Διαφορετικά, αν ένα ενεργειακό επίπεδο ή μια κατάσταση βρίσκεται στο επίπεδο Fermi, έχει 50% πιθανότητα να είναι κατειλημμένο και η  $E_f$  είναι η υψηλότερη κατειλημμένη ενεργειακή στάθμη στο απόλυτο μηδέν. Η πιθανότητα για μία ενεργειακή κατάσταση ενέργειας  $E$  να έχει καταληφθεί από ένα ηλεκτρόνιο δίνεται από την κατανομή Fermi-Dirac:

$$P(E, T) = \left[ 1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right) \right]^{-1}$$

όπου  $k_B$  είναι η σταθερά του Boltzmann,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία του υλικού και  $E_f$  η ενέργεια του επιπέδου Fermi. Στην Εικόνα 4 φαίνεται το διάγραμμα της ενέργειας για έναν ομοιοπολικό κρύσταλλο με άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων.



**Εικόνα 4.** Διάγραμμα ενέργειας για ομοιοπολικό κρύσταλλο. Αριστερά: η γραφική παράσταση της κατανομής Fermi-Dirac. Κέντρο: το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών. Δεξιά: Η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων

Οι τιμές των ενεργειών είναι σχετικές και για να μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ διαφορετικών υλικών χρησιμοποιείται το επίπεδο κενού (vacuum level), που ορίζεται ως η τιμή ενέργειας που έχει ένα ηλεκτρόνιο σε ηρεμία όταν απομακρυνθεί τελείως από το υλικό. Ως έργο εξόδου (work function),  $\phi$ , θεωρείται ότι είναι η ενέργεια που απαιτείται προκειμένου να μετακινήσουμε ένα ηλεκτρόνιο από το επίπεδο Fermi στο κενό επίπεδο.

Η ηλεκτροσυγγένια (electron affinity),  $\chi$ , είναι η ενέργεια που απελευθερώνεται από την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το κενό επίπεδο στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας. Οι δύο, προηγουμένως, αναφερθείσες τιμές ενέργειας χαρακτηρίζουν το υλικό ασχέτως της κατάστασης των ηλεκτρονίων του. Τα περισσότερα πολυμερικά υλικά μπορούν να περιγραφούν ενεργειακά κατ' αυτόν τον τρόπο.



### **3.5 Η δομή των σύνθετων μονωτών[10]**

Οι σύνθετοι μονωτές αποτελούν μια καλή εναλλακτική λύση έναντι των κεραμικών και γυάλινων μονωτών. Μετά από σχεδόν 30 χρόνια από την παρουσίαση του πρώτου τύπου σύνθετων μονωτών και κάνοντας βελτιώσεις στο σχεδιασμό και στα χρησιμοποιούμενα υλικά, οι σύνθετοι μονωτές είναι τα πλέον διαδεδομένα και κατάλληλα προϊόντα για εφαρμογές υψηλών τάσεων.

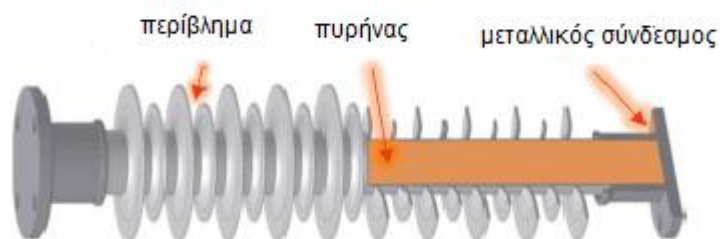
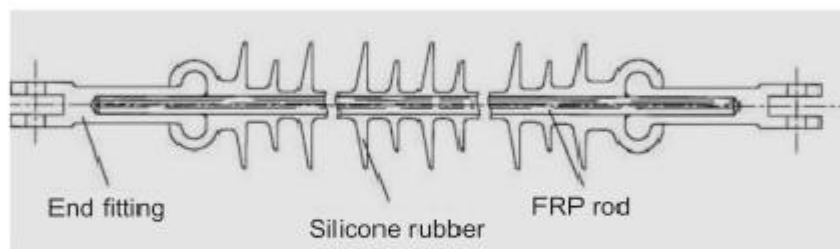
Αποτελούνται από τρία μέρη και ο σχεδιασμός του καθενός πρέπει να βελτιστοποιηθεί για την ικανοποιητική απόδοση των ηλεκτρικών και μηχανικών συστατικών των μονωτών κατά τη διάρκεια ζωής τους που κυμαίνεται από 30 έως 40 χρόνια. Στο κέντρο του συστήματος του μονωτή είναι η ράβδος από υαλοβάμβακα, η οποία είναι ενισχυμένη με πολυεστέρα, βινυλεστέρα ή εποξική ρητίνη για να παρέχει μηχανική αντοχή. Οι μεταλλικές ακραίες απολήξεις είναι συνήθως από αλουμίνιο ή χάλυβα και επιλέγονται έτσι ώστε να παρέχουν μηχανική αντοχή και αντίσταση στη διάβρωση. Το σχήμα των μονωτών παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στο περιορισμό των εκφορτίσεων κορώνας, οι οποίες καθιστούν το υλικό του μονωτή εύθραυστο οδηγώντας σε βλάβη του μονωτή λόγω εισόδου υγρασίας στη ράβδο υαλοβάμβακα.

Πλέον, στα μεταλλικά σημεία σχηματίζονται πτυχές μέχρι τις ράβδους. Ο σκοπός αυτών των πτυχών είναι να παρέχουν την απαιτούμενη απόσταση για την αποφυγή σχηματισμού ρευμάτων διαρροής και επί παρέχονται σε διαφορετικά υλικά, σχήματα, διαμέτρους, πάχη και αποστάσεις. Λόγω αυτής της ποικιλίας στα διάφορα μέρη των σύνθετων μονωτών αλλά και των μεθόδων κατασκευής τους φαίνεται σαφώς ότι η απόδοση ενός σύνθετου μονωτή σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με τη σωστή επιλογή πρώτων υλών και την τεχνολογία κατασκευής του μονωτή.

### 3.5.1 Μέρη σύνθετων μονωτών

Οι σύνθετοι μονωτές αποτελούνται από τρία μέρη . Αυτά περιλαμβάνουν:

1. τον πυρήνα
2. το περίβλημα (επίστρωση) και
3. τις απολήξεις /συνδετήρες



Εικόνα 5. Τα διάφορα μέρη των σύνθετων μονωτών

### **3.5.1.1 Ο πυρήνας**

Η βασική ιδέα των σύνθετων μονωτών στηρίζεται στη χρήση ενός σύνθετου πυρήνα, του οποίου η λειτουργία είναι να αντέχει το μηχανικό φορτίο που προκαλείται από το καλώδιο του αγωγού άλλα και να μεταφέρει αυτή την εφελκυστική δύναμη στον πύργο ισχύος.

### **3.5.1.2 Η διαδικασία κατασκευής πυρήνα του μονωτή**

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5, ο πυρήνας ενός σύνθετου μονωτή αποτελείται από μια σύνθετη ράβδο, η οποία απαρτίζεται από τα δύο κύρια συστατικά της μήτρας και τις ενισχυτικές ίνες. Η μήτρα είναι κατασκευασμένη από εποξιδική ρητίνη και ενισχυτική ίνα γυαλιού E, η οποία είναι κατασκευασμένη από παράλληλες ίνες γυαλιού προς την ίδια κατεύθυνση σε όλη τη ράβδο. Η σύνθεση του τετραπλεύρου του πυρήνα του εξαρτάται από το σχεδιασμό του, το φορτίο εφελκυσμού που πρέπει να αντέξει και για αυτό το λόγο κατασκευάζεται σε διαφορές διαμέτρους.

Ωστόσο, το εύρος του, με τους αριθμούς που αναφέρονται από διαφορετικούς κατασκευαστές, μπορεί να οριστεί μεταξύ 14 mm και 70 mm. Οι ίνες στον πυρήνα ενός σύνθετου μονωτή έχουν δύο κύριες εργασίες. Η μία ενεργεί ως το κύριο στοιχείο μόνωσης και η άλλη προσφέρει τη μηχανική αντοχή ώστε να μπορεί να φέρει με ασφάλεια το φορτίο. Η κατασκευή του σύνθετου πυρήνα πραγματοποιείται με μια διαδικασία τραβηχτής διέλασης ή εξελασης, (pultrusion).

Γενικά, η τραβηχτή διέλαση είναι μια διαδικασία που εφαρμόζεται στην παραγωγή συνεχών τμημάτων συνθέτης σύστασης, όπως ράβδοι και σωλήνες. Σε αυτήν τη διαδικασία, ο υαλοβάμβακας τροφοδοτείται από τον τροφοδότη ινών στην εμβαπτισμένη ρητίνη, εισέρχεται στο καλούπι και τελικά αποκόπτεται στο επιθυμητό μήκος. Στα πλεονεκτήματα των κατασκευασμένων με αυτό τον τρόπο

εξαρτημάτων συμπεριλαμβάνονται το χαμηλό βάρος, το χαμηλότερο κόστος συντήρησης και η μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση.

Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα τους, η αντοχή τους (ακαμψία προς το βάρος) είναι σχετικά υψηλό λόγω του υψηλού ποσοστού ινών και της συνέχειας των συστατικών αυτών στη δομή τους. Πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχουν και άλλες μέθοδοι για την παραγωγή σύνθετων πυρήνων, συμπεριλαμβανομένων των τεχνικών χειροκίνητης στρέβλωσης και περιέλιξης νημάτων, αλλά δεδομένου ότι γενικά επιδιώκεται η υψηλότερη αντοχή και γενικά μηχανικές ιδιότητες, προτιμάται η μέθοδος της τραβηχτής διέλασης έναντι άλλων μεθόδων.

### **3.5.1.3 Περίβλημα /επίστρωση**

Ο ρόλος του περιβλήματος είναι να προστατέψει τον πυρήνα από τις καταστροφικές και βλαβερές επιπτώσεις της υγρασίας, την αύξηση της τάση και το ρεύμα διαρροής. Αυτή η επίστρωση αποτελείται συνήθως από ελαστομερές σιλικόνης και άλλα πρόσθετα όπως το  $TiO_2$  και το ένυδρο άλας αλουμινίου. Οι μονωτικές ιδιότητες των σύνθετων μονωτών σχετίζονται σε μεγάλο βαθμό με την επικάλυψή τους. Οι επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται σε σύνθετους μονωτές περιλαμβάνουν:

- Μονομερή αιθυλενίου-προπυλενίου
- Μονομερή αιθυλενίου-προπυλενίου-διαμίνης
- Ελαστομερές σιλικόνης
- Ελαστομερές αιθυλενίου-προπυλενίου

Σήμερα, οι πιο κοινές επιστρώσεις από ελαστομερή που χρησιμοποιούνται σε σύνθετους μονωτές είναι το καουτσούκ πυριτίου (σιλικόνης). Ο λόγος για αυτό είναι η μακροπρόθεσμη σταθερότητα του ελαστομερούς σιλικόνης έναντι διαφόρων καιρικών συνθηκών, η υδροφοβικότητα του κ.α. Οι στεγανοποιητικές

ιδιότητες του πυριτίου το διαχωρίζουν από άλλα μονωτικά υλικά. Αυτή η ιδιότητα, στην ουσία, περιγράφει το γεγονός ότι το νερό δεν μπορεί να διασκορπιστεί στο μονωτή, αλλά παραμένει με τη μορφή σταγονιδίου νερού συμπυκνωμένου σε ένα μέρος.

Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο, στην περίπτωση επιβαρυμένου περιβάλλοντος, το ρεύμα διαρροής στο επίπεδο των μονωτών από ελαστομερές σιλικόνης είναι πολύ χαμηλότερο από εκείνο των κεραμικών μονωτών, των γυάλινων μονωτών, ακόμη και από αυτό των μονωτών αιθυλενίου-προπυλενίου. Επομένως, σε εξαιρετικά μολυσμένες περιοχές, δεν υπάρχει ηλεκτρικό τόξο σε αυτούς τους μονωτές. Επιπλέον, η υδροφοβικότητα του ελαστομερούς σιλικόνης είναι πάντοτε συμβατή με άλλα πολυμερή.

#### **3.5.1.4 Η διαδικασία κατασκευής βασικού περιβλήματος**

Το 2013, ο Vijayalekshmi [33] χρησιμοποίησε μια μηχανή δύο κυλινδρικών μύλων για να προετοιμάσει ένα μείγμα συνδετικού υλικού σιλικόνης παρουσία ενισχυτικών σωματιδίων. Η ανάμιξη πραγματοποιείται στο θάλαμο για περίπου 15 λεπτά, και στη συνέχεια το παρασκευασμένο μείγμα θερμής συμπίεσης τοποθετείται στους 140 ° C για 1 ώρα μέχρι να γίνει το ψήσιμο. Ο Gafti πραγματοποίησε έρευνα για την κατασκευή περιβλήματος μονωτών με χύτευση με συμπίεση σύνθετου υλικού που περιέχει ελαστικό σιλικόνης HTV (ελαστικό σιλικόνης που έχει υποστεί βουλκανισμό υψηλής θερμοκρασίας ) ενισχυμένο με  $TiO_2$  και υδροξείδιο αργιλίου.

### **3.5.1.5 Οι απολήξεις/συνδετήρες**

Οι απολήξεις είναι τα μέρη που βρίσκονται μεταξύ του πύργου και του αγώγιμου καλωδίου. Είναι κατασκευασμένοι είτε από σφυρήλατο είτε από κατεργασμένο αλουμίνιο με σφυρήλατο σίδηρο ή ατσάλι.

### **3.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της χρήσης πολυμερικών σύνθετων μονωτών [10]**

Στα πλεονεκτήματα των σύνθετων μονωτών συγκαταλέγονται:

- Η ευκαμψία τους, η αντοχή στη θραύση, που τους καθιστούν κατάλληλους σε περιοχές όπου η θραύση των μονωτών είναι συνηθισμένη λόγω του ανθρώπινου παράγοντα.
- Οι μονωτές σιλικόνης έχουν την ικανότητα να απορρίπτουν το νερό και είναι τεχνικά και οικονομικά πολύ πιο κατάλληλοι σε περιοχές με υγρασία.
- Η σημαντική αξιοποίηση των μονωτών από τις αεροπορικές εταιρείες λόγω της μη αναγκαίας περιοδικής πλύσης γεγονός που έχει οδηγήσει σε μεγάλη μείωση του κόστους συντήρησης γραμμής.
- Λόγω του μικρού βάρους των μονωτών με βάση τη σιλικόνη σε σύγκριση με αυτό των μονωτών από γυαλί ή τους κεραμικούς, είναι πιο εύκολοι στη μεταφορά και εγκατάσταση. Επιπρόσθετα, εξαιτίας αυτού του χαρακτηριστικού, το κόστος κατασκευής των γραμμών από την άποψη των μηχανικών υπολογισμών των πύργων και του σχεδιασμού της εγκατάστασης μειώνεται σημαντικά.
- Η πιθανότητα θραύσης των σύνθετων μονωτών κατά τη μεταφορά και την εγκατάσταση τους είναι αμελητέα.

- Οι σύνθετοι μονωτές παρέχουν υψηλότερη απόδοση σε χιονισμένες περιοχές και παγετό λόγω του σχήματος τους και της μικρής διαμέτρου των περιβλημάτων τους.

Παρά τα ιδιαίτερα πλεονεκτήματα των σύνθετων μονωτών, αυτοί οι μονωτές έχουν, επίσης, κάποια μειονεκτήματα. Στα μειονεκτήματα των σύνθετων μονωτών μπορούν να καταταγούν τα εξής:

- Η υψηλότερη τιμή των πρώτων υλών σε σύγκριση με άλλους μονωτές
- Η έλλειψη έμπειρων τεχνιτών για την παράγωγή τους.
- Οι χημικές αλλαγές που υπόκεινται στην επιφάνεια τους λόγω των καιρικών συνθηκών αλλά και από το σχηματισμό ηλεκτρικών τόξων που οδηγούν τελικά σε αστοχία του μονωτή
- Η δυσκολία στην εκτίμηση του προσδόκιμου ζωής τους
- Η δυσκολία στην ανίχνευση των ελαττωματικών μονωτών

## **4. Αποικοδόμηση**

### **4.1 Γενικά**

Με τον όρο αποικοδόμηση χαρακτηρίζονται οι μη αντιστρεπτές χημικές και φυσικές μεταβολές στις οποίες υπόκεινται τα πολυμερή με τη πάροδο του χρόνου. Οι μεταβολές αυτές αποδίδονται σε εσωτερικές αλλά και εξωτερικές αιτίες. Οι εσωτερικές αποικοδομήσεις μπορούν να προέλθουν από θερμοδυναμικά ασταθείς καταστάσεις του πολυμερούς καταλήγοντας στην εμφάνιση φαινομένων χαλάρωσης (relaxation). Οι εξωτερικές αιτίες αποικοδομήσεως οφείλονται σε χημικές και φυσικές επιδράσεις του περιβάλλοντος επί του πολυμερούς. Γενικά, οι αντιδράσεις που οδηγούν στην

ελάττωση του βαθμού πολυμερισμού του πολυμερούς ονομάζονται αποικοδόμηση. Ως αποτέλεσμα αυτών των αντιδράσεων, επιπρόσθετα, μπορεί να εμφανισθούν μεταβολές στη χημική σύσταση και στις δομικές μονάδες από τις οποίες απαρτίζεται [15].

Η αποικοδόμηση μπορεί να εμφανισθεί σε όλες τις φάσεις ζωής του πολυμερούς, δηλαδή κατά την παραγωγή του, κατά το διαχωρισμό του (π.χ. με καταβύθιση από ένα διάλυμα και διήθηση), κατά την ξήρανση του (για την απομάκρυνση π.χ. του διαλύτη, μονομερούς, υγρασίας), κατά την αποθήκευση, κατά τη διακίνηση του και ιδιαίτερα κατά την επεξεργασία προς τη μορφοποίησή του σε τελικό προϊόν/αντικείμενο. Σε αυτά τα στάδια ζωής του πολυμερούς λοιπόν, μπορεί να επιδράσουν σε αυτό η θερμότητα, το οξυγόνο, το όζον, η υγρασία, διάφορα άλλα χημικά μέσα αλλά και ακτινοβολία προκαλώντας ιονισμό, μηχανική τάση, την εμφάνιση μικροοργανισμών κλπ. Είναι πολύ σημαντικό και χρήσιμο να γνωρίζουμε την συμπεριφορά του πολυμερούς έναντι των προαναφερθέντων επιδράσεων ενέργειας και ύλης, ώστε να μπορεί αφενός να εκτιμηθεί η χρονική διάρκεια ζωής του πολυμερούς, αφετέρου να καταστεί δυνατό με κατάλληλες επεμβάσεις κατά την παραγωγική διαδικασία και κατά τη διαδικασία μορφοποίησής του, να αυξηθεί ο χρόνος ζωής του, π.χ. με την επιλογή και ενσωμάτωση κατάλληλων προσθέτων στο τελικό προϊόν/αντικείμενο) [15].

Ένας όρος, ο οποίος συχνά συγχέεται με τον όρο αποικοδόμηση, αποτελεί ο όρος γήρανση. Γενικά στη διεθνή βιβλιογραφία δεν υπάρχει σαφής διάκριση μεταξύ των δυο όρων. Με τον όρο γήρανση υποδηλώνεται η μεταβολή του πολυμερούς στη στερεή του κατάσταση υπό την επίδραση του περιβάλλοντος, δηλαδή κυρίως με την επίδραση του οξυγόνου του ατμοσφαιρικού αέρα, του φωτός και της θερμότητας. Κατά τη γήρανση του πολυμερούς επέρχεται γενικά ελάττωση του βαθμού πολυμερισμού του με ταυτόχρονη μεταβολή άλλων χαρακτηριστικών του μακρομορίου.



## **5. Φωτοαποικοδόμηση/UV αποικοδόμηση**

### **5.1 Ο ρόλος του φωτός**

Στην επιφάνεια της γης, το ηλιακό φως με μήκος κύματος  $\lambda < 450$  nm που προσπίπτει σε σχέση με το συνολικό ηλιακό φάσμα είναι περίπου 5 %, ποσοστό αρκετά μεγάλο για να προκαλέσει φωτοχημικές μεταβολές στα πολυμερή όταν αυτό απορροφηθεί. Την πιο επιβλαβή επίδραση έχουν οι ακτινοβολίες που βρίσκονται στην περιοχή του υπεριώδους φάσματος. Άρα, με τον όρο φωτοαποικοδόμηση εννοούμε την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας και γι' αυτό ονομάζεται και UV-αποικοδόμηση. Όταν το φως προσπίπτει σε ένα πολυμερές, τότε είτε ανακλάται μερικώς στην επιφάνειά του, είτε σκεδάζεται μερικώς μέσα στην μάζα του, είτε τέλος απορροφάται από το πολυμερές. Το ποσοστό του φωτός που θα απορροφηθεί εξαρτάται από τη σύσταση του φάσματος του προσπίπτοντος φωτός και από τη χημική σύσταση της ουσίας που δέχεται την ακτινοβολία. Στην περίπτωση της απορρόφησης φωτός συμβαίνουν φωτοχημικές μεταβολές. Για κάθε ουσία υπάρχει μια συγκεκριμένη περιοχή μηκών κύματος του φωτός όπου παρατηρούνται φωτοχημικές αντιδράσεις. Διάφοροι παράγοντες όπως η παρουσία ακαθαρσιών, τυχόν μεταβολές κατά την επεξεργασία του πολυμερούς και η σύσταση των προσθέτων, μπορούν να μεταβάλλουν την τιμή του μήκους κύματος όπου συμβαίνει η απορρόφηση.

### **5.2 Καταμερισμός της ενέργειας της ακτινοβολίας**

Καθώς το μακρομόριο απορροφά φωτεινή ενέργεια, μεταπίπτει σε υψηλότερη ενεργειακή (κβαντισμένη) κατάσταση. Συγκεκριμένα, το ηλεκτρόνιο απορροφώντας ενέργεια διεγείρεται και μεταβαίνει σε μια υψηλότερη, μη κατελημμένη στοιβάδα. Για να αποικοδομηθούν τα πολυμερή, πρέπει να γίνει θραύση των δεσμών C—C, C—H και αυτό συμβαίνει όταν η ενεργειακή διαφορά

μεταξύ των διεγερμένων καταστάσεων και της βασικής κατάστασης είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια διάσπασης του χημικού δεσμού. Στον πίνακα 5 παρουσιάζονται τα μήκη κύματος προσπίπτουσας ακτινοβολίας που μπορούν να διασπάσουν συνήθεις χημικούς δεσμούς που απαντώνται σε πολυμερή καθώς και οι αντίστοιχες ενέργειες δεσμών.

**Πίνακας 5. Χαρακτηριστικά μεγέθη απλών χημικών δεσμών σε πολυμερή [12]**

<b>Χημικός δεσμός</b>	<b>Ενέργεια δασμού (kcalmol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Μήκος κύματος (μm)</b>
O-H	110.6	259
C-F	105.4	272
C-H	98.8	290
N-H	93.4	306
C-O	84.0	340
C-C	83.1	342
C-Cl	78.5	364
C-N	69.3	410

Επίσης, σημαντική είναι και η δυνατότητα μεταφοράς της διεγερμένης κατάστασης από το ένα μόριο στο άλλο. Εν συνεχεία, είτε το ίδιο λαμβάνει μέρος σε μια φωτοχημική αντίδραση είτε η διέγερση μεταδίδεται από το ένα μόριο στο άλλο κατά μήκος του μακρομορίου. Επιπλέον, απορροφώντας φως, το μόριο αρχίζει και κινείται γύρω από το κέντρο βάρους του, ενώ τα άτομα του αρχίζουν να ταλαντώνονται. Όπως και στην περίπτωση της ηλεκτρονιακής μετάβασης, έτσι και αυτή η περίπτωση αποτελούν κβαντικά φαινόμενα. Σε κάθε ηλεκτρονιακή κατάσταση με ορισμένη ενέργεια ανήκει ένας ορισμένος αριθμός καταστάσεων ταλάντωσης με σχετικά μικρές ενεργειακές διαφορές και σε κάθε κατάσταση ταλάντωσης ανήκουν ορισμένες καταστάσεις περιστροφής με ακόμη μικρότερες ενεργειακές διαφορές. Έτσι, μπορούμε να πούμε ότι η ενέργεια που προσλαμβάνει το μόριο κατά την απορρόφηση του φωτός ισούται με το άθροισμα

των ενεργειών της διέγερσης του ηλεκτρονίου, της ταλάντωσης του ατόμου και της περιστροφής του [11]:

$$E = E_{\eta\lambda} + E_{\tau\alpha\lambda} + E_{\pi\epsilon\rho}$$

όπου

$E_{\eta\lambda}$  είναι η ενέργεια διέγερσης του ηλεκτρονίου

$E_{\tau\alpha\lambda}$  είναι η ενέργεια ταλάντωσης του ατόμου και

$E_{\pi\epsilon\rho}$  είναι η ενέργεια περιστροφής του μορίου

Το μεγαλύτερο ποσοστό της προσλαμβανόμενης ενέργειας, καταναλώνεται για τη διέγερση του ηλεκτρονίου ενώ το υπόλοιπο ποσοστό καταναλώνεται στις αλλαγές των καταστάσεων των ταλαντώσεων και της περιστροφής. Μόλις η προσλαμβανόμενη ενέργεια ταλάντωσης γίνει μεγαλύτερη από την ενέργεια διαστάσεως, το μόριο διασπάται σε άτομα ή σε άτομα και ελεύθερες ρίζες ή σε δυο ελεύθερες ρίζες. Κατά συνέπεια, μόνο ένα μικρό μέρος της προσλαμβανόμενης ενέργειας της ακτινοβολίας καταναλώνεται στην φωτοχημική αντίδραση.

Για κάθε ουσία, ανάλογα με τη χημική της δομή, υπάρχει μια περιοχή του φάσματος του φωτός, στην οποία η ουσία αυτή υπόκειται σε φωτοχημικές αντιδράσεις. Οι τιμές αυτές του ενεργού μήκους κύματος για κάθε πολυμερές δεν είναι σαφώς καθορισμένες, αλλά είναι προσεγγιστικές καθώς επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες που έχουν να κάνουν με μεταβολές στη μορφοποίηση των πολυμερών, την παρουσία ακαθαρσιών, τη σύσταση πρόσθετων κ.ο.κ. Παρακάτω, (Πινάκας 6) παρατίθεται πινάκας που παρουσιάζει ενδεικτικά τα μήκη κύματος τα οποία οδηγούν στη μέγιστη αποικοδόμηση κάποιων πολυμερών.

**Πίνακας 6.** Ενδεικτικά μήκη κύματος για μέγιστη αποικοδόμηση διαφόρων πολυμερών [12]

<b>Πολυμερές</b>	<b>Μήκος κύματος (μm)</b>
Πολυεστέρας	325
Πολυστυρένιο	318,5
Πολυαιθυλένιο	300-320
Πολυπροπυλένιο	310-370
Πολυανθρακικά άλατα	295-305 και 350-360
Πολυβινυλοχλωρίδιο	310-320
Πολυμερές EVA	322 και 364
Πολυ (μεθακρυλικό μεθυλο)	290-315
Πολυαμίδιο	400
Συμπολυμερές ακρυλονιτρίλης- στυρολίου	290 και 325
Οξικό πολυβινύλιο (φιλμ)	<280

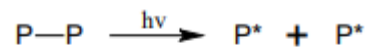
### **5.3 Ο μηχανισμός φωτοαποικοδόμησης πολυμερών**

Η φωτοαποικοδόμηση των πολυμερών γίνεται με ενεργοποίηση του μακρομορίου μέσω της απορρόφησης ενός φωτονίου. Η ενεργοποίηση του μακρομορίου μπορεί να γίνει μέσω της ακτινοβολίας σε απλές ή/και τριπλές διεγερμένες καταστάσεις. Αν το ποσό της ενέργειας της απορροφημένης υπεριώδους ακτινοβολίας είναι υψηλότερο από την ενέργεια του δεσμού, τότε, ο χημικός δεσμός μπορεί να σπάσει (φωτόλυση) και να σχηματιστούν δύο ρίζες. Σε αδρανές περιβάλλον είναι δυνατό να γίνει είτε αναδιάταξη των ριζών του είτε απόσπαση υδρογόνου από τον κορμό της αλυσίδας. Συνήθως η φωτοαποικοδόμηση γίνεται με την παρουσία οξυγόνου οπότε συμβαίνει φωτοοξειδωση του πολυμερούς. Η φωτοοξειδωση μπορεί να αναλυθεί σε τρία

διακριτά στάδια τα οποία είναι τα εξής: το πρώτο στάδιο ονομάζεται στάδιο έναρξης και είναι το στάδιο όπου σχηματίζονται οι ελεύθερες ρίζες. Στο δεύτερο στάδιο ή αλλιώς στάδιο διάδοσης ή προόδου, οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίστηκαν από το πρώτο στάδιο αντιδρούν με το οξυγόνο. Τέλος, στο στάδιο τερματισμού γίνεται συνδυασμός διαφορετικών ριζών. Πιο συγκεκριμένα τα στάδια περιλαμβάνουν τις παρακάτω αντιδράσεις

#### Στάδιο έναρξης

Για να αρχίσει η αντίδραση πρέπει να υπάρχει απορρόφηση UV-ακτινοβολίας, η οποία θα διασπάσει τον ομοιοπολικό δεσμό του πολυμερούς[13]:



Το πρώτο στάδιο της φωτοοξειδωσης εξαρτάται από τη χημική δομή του πολυμερούς. Οπότε ανάλογα με την χημική δομή συμβαίνει διαφορετική εκκίνηση της διαδικασίας και τα πολυμερή μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο κατηγορίες: 1) σε εκείνα που φέρουν χρωμοφόρες ομάδες στη δομική μονάδα της αλυσίδας τους (π.χ. οι αρωματικοί πολυεστέρες, ακόρεστοι πολυεστέρες κ.α.). Επομένως, το στάδιο της έναρξης μπορεί να λάβει χώρα σε κάθε μια από αυτές τις δομικές μονάδες, και 2) σε εκείνα που δεν φέρουν χρωμοφόρες ομάδες στις δομικές τους μονάδες (π.χ. πολυολεφίνες) . Στην περίπτωση, αυτή η έναρξη μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους.

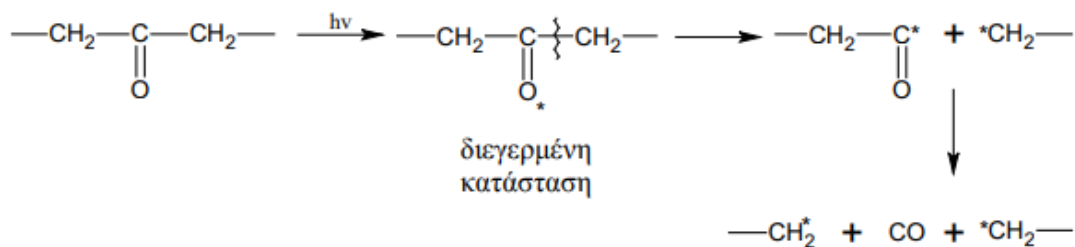
Για παράδειγμα, το πολυμερές μπορεί να ενέχει δομικές ατέλειες, τα οποία ενδεχομένως να έχουν προκύψει κατά τη σύνθεση ή επεξεργασία του ίδιου του πολυμερούς. (π.χ. καρβονύλια, διπλοί δεσμοί, υδροϋπεροξειδία). Οι ομάδες αυτές μπορούν να συμπεριφερθούν ως χρωμοφόρα και να αποτελέσουν το λόγο για την έναρξη της φωτοαποικοδόμησης. Ένα άλλο αίτιο για την απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας και τη δημιουργία ριζών αποτελούν κάποιες ακαθαρσίες (συμβολίζονται στις πιο κάτω αντιδράσεις ως RH) που ίσως έχουν απομείνει εντός του πολυμερούς από καταλύτες, διαλύτες κ.α. Οι ρίζες

αυτές μπορούν να αντιδράσουν και να αποσπάσουν ένα άτομο υδρογόνου από την αλυσίδα του πολυμερούς και κατ' αυτό τον τρόπο να ξεκινήσει η αποικοδόμηση του πολυμερούς[16]:



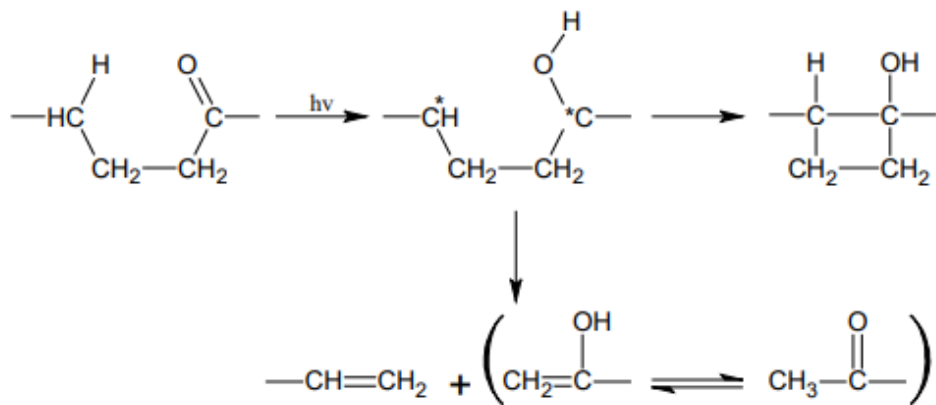
Μια συνήθης χρωμοφόρα ομάδα που συμμετέχει στην έναρξη της αποικοδόμησης είναι το καρβονύλιο (C=O). Το καρβονύλιο υπάρχει ως μέρος κάποιας κετονομάδας, αλδεϋδομάδας ή εστερομάδας. Η απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας από μόρια που περιέχουν καρβονύλιο μπορεί να οδηγήσει κυρίως σε τριών ειδών αντιδράσεις:

- Αντίδραση Norrish τύπου I είναι η διάσπαση δεσμών (C—C) σε γειτονική θέση του καρβονυλίου, από την οποία προκύπτουν δύο ρίζες, ακυλίου και αλκυλίου. Στη συνέχεια, η ακυλική ρίζα μπορεί να λάβει μέρος σε αντίδραση αποκαρβονυλίωσης:

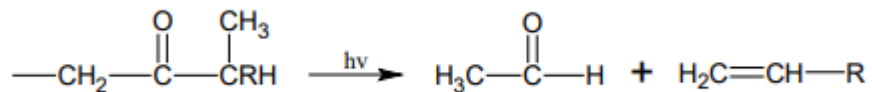


- Αντίδραση Norrish τύπου II είναι μια αντίδραση, η οποία λαμβάνει χώρα εντός του μορίου κατά την οποία αποσπάται ένα γ-υδρογόνο, το οποίο κατόπιν ενώνεται με το οξυγόνο του καρβονυλίου, ενώ δημιουργούνται μέσα στο μόριο δυο πλεονάσματα αρνητικού φορτίου (ρίζες). Ακολουθούν δυο δευτερεύοντα στάδια, εκ των οποίων το πιο σημαντικό είναι εκείνο κατά το οποίο λαμβάνει χώρα διάσπαση του μακρομορίου σε ένα μόριο που περιέχει μια τελική ομάδα αλκενίου και σε ένα ακόμα μόριο που περιέχει μια τελική ομάδα ενόλης. Η ομάδα του τελευταίου μορίου μετατρέπεται σε ομάδα κετόνης καταλήγοντας σε ισορροπία. Η ταχεία αυτή αλληλομετατροπή αποτελεί ένα ιδιαίτερο είδος

ισομέρειας, γνωστής ως ταυτομέρεια κετόνης-ενόλης. Όλα αυτά απεικονίζονται ως εξής[13-15]:



- Αφαίρεση υδρογόνου από τη β-θέση και διάσπαση:



Στάδιο διάδοσης [13]:

Στο δεύτερο στάδιο που ονομάζεται στάδιο διάδοσης ή αλλιώς προόδου, το σημαντικό βήμα είναι η αντίδραση μιας ρίζας αλκυλίου του πολυμερούς με το οξυγόνο, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ρίζας υπεροξείδου:

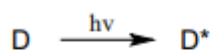


Στη συνέχεια η ρίζα αυτή μπορεί να αποσπάσει ένα ακόμα υδρογόνο και τελικά να προκύψει υδροϋπεροξειδίου του πολυμερούς και μια νέα ρίζα αλκυλίου:



Η αποσύνθεση του υδροϋπεροξειδίου του πολυμερούς θεωρείται ότι είναι το αποτέλεσμα της μεταφοράς ενέργειας από μια διεγερμένη αρωματική ομάδα ή από μια ομάδα καρβονυλίου (δότης D\*) στην ομάδα υδροϋπεροξειδίου

(δέκτης). Αυτό με την σειρά του οδηγεί στην δημιουργία ριζών οξειδίου και υδροξυλίου του πολυμερούς:



Κάθε μια από αυτές τις ρίζες που σχηματίζονται μπορεί να γίνει αιτία έναρξης διαδοχικών αντιδράσεων. Για παράδειγμα μια ρίζα οξειδίου μπορεί να συμμετάσχει σε διάφορες αντιδράσεις, μια εκ των οποίων είναι η απόσπαση υδρογόνου σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

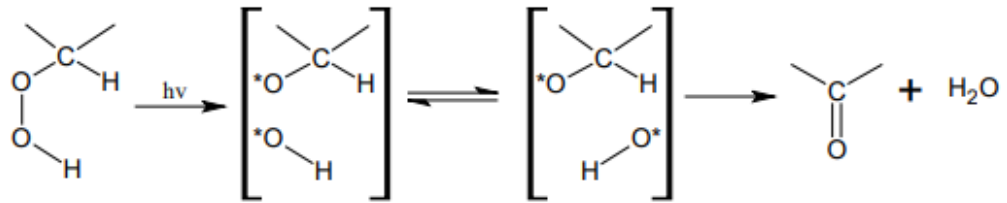


Στην περίπτωση που σχηματιστεί ρίζα οξειδίου μπορεί στη συνέχεια να λάβει χώρα β-διάσπαση με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός μορίου με τελική ομάδα καρβονυλίου και μιας ρίζας πολυμερούς αλκυλίου:



Επίσης, αρκετά ενδιαφέρον παρουσιάζει το φαινόμενο κλωβού (cage effect). Κατά το φαινόμενο αυτό, με την αποσύνθεση του υδροϋπεροξειδίου, οι ρίζες αλκοξέος και υδροξυλίου που δημιουργούνται δεν απομακρύνονται από τη δομή που διαμορφώνεται από τα πεπλεγμένα μακρομόρια από τα οποία περιβάλλονται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αντίδραση των ριζών σε κάποια γειτονική θέση του πολυμερούς και το σχηματισμό μιας καρβονυλικής ομάδας και νερού, όπως περιγράφουν οι παρακάτω αντιδράσεις:





### Στάδιο τερματισμού

Το στάδιο τερματισμού της φωτοοξείδωσης αποτελεί το τελικό στάδιο της αντίδρασης φωτοαποικοδόμησης. Ο τερματισμός λαμβάνει χώρα, όταν διαφορετικές ρίζες αντιδράσουν μεταξύ τους. Οι αντιδράσεις που γίνονται είναι οι εξής:



Οι αντιδράσεις των ριζών μεταξύ τους μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό είτε γραμμικών δομών είτε δομών πλέγματος. Οι δομές αυτές μπορούν να προκύψουν με σύζευξη γειτονικών πολυμερικών αλυσίδων ή με δημιουργία ενοφθαλμισμάτων.

## **5.4 Παράγοντες που συμβάλουν στη φωτοαποικοδόμηση των πολυμερών [16]**

### **5.4.1 Γενικά**

Γενικά, πολλοί παράγοντες ευθύνονται για την πρόκληση φωτοαποικοδόμησης των πολυμερών υλικών. Οι παράγοντες αυτοί μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες:

I) σε εσωτερικές ακαθαρσίες, οι οποίες μπορεί να περιέχουν χρωμοφόρες ομάδες. Οι ομάδες αυτές εισάγονται στα μακρομόρια κατά τη διαδικασία πολυμερισμού και την αποθήκευση και περιλαμβάνουν:

- ομάδες υδροϋπεροξειδίου
- ομάδες καρβονύλιου
- ακόρεστους δεσμούς
- κατάλοιπο καταλύτη
- σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου (CT) με οξυγόνο

II) σε εξωτερικές ακαθαρσίες, οι οποίες μπορεί να περιέχουν χρωμοφόρες ομάδες και περιλαμβάνουν :

- ίχνη διαλυτών, καταλύτη κ.α
- ενώσεις που προέρχονται από μολυσμένη αστική ατμόσφαιρα και αιθαλομίχλη, π.χ. πολυκυρηνικοί υδρογονάνθρακες όπως ναφθαλένιο και ανθρακένιο σε πολυπροπυλένιο και πολυβουταδιένιο
- πρόσθετα (χρωστικές, βαφές, θερμικοί σταθεροποιητές, φωτοσταθεροποιητές κ.α)

- ίχνη μετάλλων και οξειδίων μετάλλων τα οποία ενδεχομένως να προέρχονται από τον εξοπλισμό επεξεργασίας τους και τα εμπορευματοκιβώτια, όπως Fe, Ni ή Cr

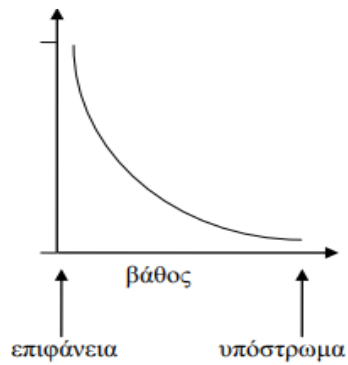
#### **5.4.2 Η φωτοαποικοδόμηση ως επιφανειακή δράση [13]**

Τα περισσότερα από τα προϊόντα της φωτοαποικοδόμησης εντοπίζονται στην επιφάνεια του ακτινοβολημένου υλικού γι' αυτό και η φωτοαποικοδόμηση θεωρείται μια επιφανειακή δράση. Αυτό οφείλεται κυρίως σε δυο παράγοντες. Ο πρώτος παράγοντας είναι η μεγάλη απορροφητικότητα των πολυμερών ως προς την υπεριώδη ακτινοβολία και ο δεύτερος είναι η μικρή διάχυση οξυγόνου στο πολυμερές (στις περιπτώσεις που γίνεται λόγος για φωτοοξείδωση).

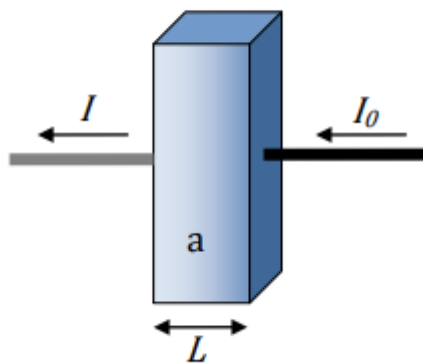
Ο συνδυασμός αφενός του φάσματος απορρόφησης της UV ακτινοβολίας από το πολυμερές και αφετέρου της κατανομής του φάσματος της ακτινοβολίας είναι αυτός που θα καθορίσει και την διείσδυση της ακτινοβολίας στο πολυμερές άρα και την κατανομή των προϊόντων αποικοδόμησης στο υλικό (Εικόνα 6). Για την ερμηνεία του συγκεκριμένου φαινομένου χρησιμοποιείται ο νόμος Lambert-Beer (Εικόνα 7). Ο συντελεστής απορρόφησης εξαρτάται από την φύση του υλικού και από το μήκος κύματος,  $\lambda$ , της ακτινοβολίας. Επειδή και η διείσδυση της ακτινοβολίας εξαρτάται από το  $\lambda$  προκύπτει η σχέση:

$$\log_{10}(I_0(\lambda)/I(\lambda)) = a(\lambda)L.$$

όπου το  $I_0$  είναι η ένταση της ακτινοβολίας που εισέρχεται στο υλικό και  $I$  η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από αυτό, το  $a$  είναι ο συντελεστής απορρόφησης και το  $L$  είναι το πάχος του υλικού. Άρα σύμφωνα με τον παραπάνω νόμο, η απορρόφηση είναι συνάρτηση του πάχους,  $L$ , του υλικού και του συντελεστή απορρόφησης  $a$ . Για τη μελέτη την απορρόφησης στο εσωτερικό ενός πολυμερούς θεωρείται ότι το  $L$  αντιπροσωπεύει το πάχος ενός λεπτού στρώματος του υλικού, ενώ το  $I_0$  είναι η ένταση της ακτινοβολίας που εισέρχεται και  $I$ , η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το στρώμα αυτό.



**Εικόνα 6.** Η απεικόνιση του βάθους διείσδυσης ακτινοβολίας μέσα σε πολυμερές που απορροφά ακτινοβολία [13]



**Εικόνα 7.** Η σχηματική απεικόνιση του νόμου Lambert-Beer

#### **5.4.3 Ο ρόλος της μορφολογίας του πολυμερούς στη φωτοοξείδωση [17]**

Η μορφολογία του πολυμερούς έχει ένα εμφανή ρόλο στις αντιδράσεις οξείδωσης και / ή φωτο-οξείδωσης. Η οξείδωση ημικρυσταλλικών πολυμερών όπως οι πολυολεφίνες (πολυαιθυλένιο και πολυπροπυλένιο) θεωρείται γενικά ότι συμβαίνει εντός την άμορφης περιοχής που μπορεί να θεωρηθεί ως οριακή φάση των άμορφων περιοχών με τις γειτονικές κρυσταλλικές περιοχές. Τα μόρια που συνδέουν τους κρυσταλλίτες με τις άμορφες περιοχές διασπώνται κατά την

οξειδωτική διαδικασία, με αποτέλεσμα τη μείωση της ικανότητας για επιμήκυνση καθώς και άλλων φυσικών ιδιοτήτων. Σε μεταγενέστερα στάδια της οξείδωσης όταν πολλές αλυσίδες τόσο στην άμορφη περιοχή όσο και στο κρυσταλλικό σύνορο έχουν καταστραφεί, τα δείγματα παρουσιάζουν ευθραυστότητα κατά τον εφελκυσμό.

#### **5.4.4 Ο ρόλος της παρασκευαστικής διαδικασίας του πολυμερούς στη φωτοοξείδωση [17]**

Η διαδικασία με την οποία κατασκευάζεται ένα πολυμερές έχει μεγάλη επίδραση στη μετέπειτα συμπεριφορά του κατά την οξείδωση. Το γεγονός ότι η παραγωγή των πολυμερών είναι γενικά πιο αποδοτική όταν γίνεται με Ziegler-Natta καταλύτη οφείλεται στο χαμηλότερο ακόρεστο συστατικό περιεχόμενο που παραμένει. Αντίθετα, το υψηλότερο ακόρεστο συστατικό το οποίο προκύπτει στη περίπτωση πολυμερισμού με καταλύτη Phillips προκαλεί ταχύτερο αρχικό ρυθμό οξείδωσης, το οποίο καταναλώνει τα αντιοξειδωτικά μέσα πιο γρήγορα από ότι στην πρώτη περίπτωση.

#### **5.4.5 Η διάχυση του οξυγόνου**

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει τη φωτοοξείδωση-φωτοαποικοδόμηση είναι η διάχυση του οξυγόνου. Το οξυγόνο έχει περιορισμένη ικανότητα να διαχέεται στο πολυμερές με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του στα βαθύτερα στρώματα να είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με την συγκέντρωση του στην επιφάνεια του πολυμερούς. Η ευκολία διάχυσης καθώς και η διαλυτότητα του οξυγόνου εξαρτώνται από τη χημική δομή και τη μορφολογία του πολυμερούς, για παράδειγμα αν είναι κρυσταλλικό, άμορφο κ.τ.λ. Αν η διάχυση είναι δύσκολη τότε και η φωτοοξείδωση καθίσταται ασήμαντη μετά από ένα συγκεκριμένο βάθος. Τέλος, οι ρίζες που δημιουργούνται στην επιφάνεια του

υλικού κατά την φωτοοξείδωση, δύνανται να αντιδρούν με το οξυγόνο με αποτέλεσμα τη δέσμευση μέρους του οξυγόνου στην επιφάνεια του πολυμερούς και έτσι την παρεμπόδιση του να εισέλθει στα εσωτερικά στρώματα.

### **5.5 Οι επιπτώσεις της φωτοαποικοδόμησης [12]**

Τα κύρια μακροσκοπικά αποτελέσματα που προκαλούνται στο πολυμερές υλικό από τις διαδικασίες φωτοαποικοδόμησης σχετίζονται με:

-τις μηχανικές ιδιότητες. Η τροποποίηση του χρωματισμού του υλικού σηματοδοτεί ζημιά λόγω φωτοαποικοδόμησης. Για παράδειγμα, το πολυστυρένιο, όταν εκτίθεται στο φως του Ηλίου γίνεται κίτρινο, το πολυβινυλοχλωρίδιο γίνεται σκούρο κιτρινωπό ή μαύρο-κοκκινωπό, ενώ ο βαθμός αλλαγής είναι ανάλογος με το χρόνο έκθεσης στην ακτινοβολία. Ο αποχρωματισμός συχνά συνοδεύεται από το σχηματισμό ρωγμών ή εύθραυστων περιοχών στην επιφάνεια του υλικού. Γενικά, οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών υλικών φθίνουν ως αποτέλεσμα της απορρόφησης φωτός.

-χημικούς μετασχηματισμούς. Εκτός από τη διάσχιση των αλυσιδωτών των μακρομορίων και την τροποποίηση της δομής του υλικού, με τη φωτοαποικοδόμηση προκύπτουν λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο όπως: κετόνες, καρβοξυλικά οξέα, υπεροξείδια, αλκοόλες κ.λπ.

-ηλεκτρικές ιδιότητες. Η φωτοχημική αποικοδόμηση μεταβάλλει δυσμενώς τις κύριες ηλεκτρικές ιδιότητες όπως τη διηλεκτρική σταθερά, την ειδική αντίσταση όγκου, την τάση διάσπασης και οποιαδήποτε άλλη ιδιότητα εξαρτώμενη από τη συγκέντρωση διπόλων υπό την έννοια της συσσώρευσης πολικών ομάδων.

## 5.6 Αντοχή στη φωτοαποικοδόμηση [17-18]

Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται σήμερα σε μεγάλη κλίμακα μπορούν να χωριστούν σε τρία ομάδες ανάλογα με την αντοχή τους στη φωτοαποικοδόμηση:

(i) τα πολύ φωτοσταθερά πολυμερή, τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως χωρίς επιπλέον προσθήκη φωτοσταθεροποιητή, π.χ. πολυτετραφθοροαιθυλένιο και οι πολύ-(μεθακρυλικοί μεθυλεστέρες).

(ii) τα μετρίως φωτοσταθερά πολυμερή που μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς φωτοσταθεροποιητή, π.χ. πολύ-(τερεφθαλικό αιθυλένιο) και τα πολυανθρακικά.

(iii) τα ελαχίστως φωτοσταθερά πολυμερή που χρειάζονται εκτεταμένη σταθεροποίηση για εξωτερικές χρήσεις, π.χ. πολυολεφίνες, (χλωριούχο βινύλιο), πολυστερίνη, πολυαμίδια, πολυουρεθάνες, λάστιχα, επιστρώσεις και η κυτταρίνη.

Ο ορισμός της μακροπρόθεσμης φωτοσταθερότητας πολυμερών και πλαστικών διαφέρει ανάλογα με την εφαρμογή τους. Για παράδειγμα, στη βιομηχανία συσκευασίας, «μακροπρόθεσμα» σημαίνει 1-4 χρόνια. Η υπεριώδης ακτινοβολία των πολυμερών προκαλεί φωτοοξειδωτική αποικοδόμηση που οδηγεί σε ρωγμές, κιμωλίαση, αλλαγές χρώματος και απώλεια φυσικών ιδιοτήτων όπως αντοχή σε κρούση, αντοχή σε εφελκυσμό, επιμήκυνση κ.ο.κ. Αξίζει να σημειωθεί ότι, σε ό,τι αφορά τις εφαρμογές των πολυμερών που υπόκεινται σε έκθεση στο φυσικό περιβάλλον, υπάρχουν διεθνή πρότυπα που ορίζουν την αντοχή που θα πρέπει να έχουν τα υλικά αυτά σε UV ακτινοβολία. Στη βιομηχανία πολυμερών η μονάδα μέτρησης που περιγράφει την ποσότητα της ακτινοβολίας ανά μονάδα επιφάνειας είναι το Langley (Ly), όπου,

$$1 \text{ Ly} = \frac{41868 \text{ Watt} \cdot \text{hrs}}{\text{m}^2}$$

Τα διεθνή αυτά πρότυπα λαμβάνουν υπ' όψη τους και τις διαφορετικές κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν στις περιοχές εκμετάλλευσης των ιδιοτήτων των πολυμερών έτσι ώστε να οριστούν οι απαιτούμενες προδιαγραφές των προϊόντων. Η σημασία αυτής της πρόβλεψης μπορεί να γίνει εύκολα αντιληπτή, αρκεί να αναλογιστούμε ότι η αγορά μίας χώρας όπως η Νορβηγία, έχει πολύ διαφορετικές ανάγκες για αντοχή σε UV ακτινοβολία σε σχέση με την αγορά μίας χώρας όπως η Αίγυπτος.

## **6. ΦΩΤΟΠΡΟΣΤΑΣΙΑ**

### **6.1 Γενικά**

Τα πολυμερή χρήζουν σταθεροποίησης έναντι της καταστροφικής επίδρασης της φωτοαποικοδόμησης. Με την ανάπτυξη των συνθετικών ρητινών έγινε απαραίτητο να βρεθούν τρόποι και μέσα για την πρόληψη ή τουλάχιστον τη μείωση, των δυσμενών επιπτώσεων που προκαλούνται από τις περιβαλλοντικές παραμέτρους όπως το φως, ο αέρας και η θερμότητα. Η φωτοσταθερότητα μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη ειδικών χημικών ουσιών, τους σταθεροποιητές φωτός ή σταθεροποιητές UV, που πρέπει να προσαρμοστούν στη φύση της ρητίνης ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζεται. Η σταθεροποίηση των πολυμερών περιλαμβάνει την καθυστέρηση ή εξάλειψη της φωτοχημικής διαδικασίας σε πολυμερή και πλαστικά που εμφανίζονται με την ακτινοβολία. Υπάρχουν πολλές διαφορετικές μέθοδοι φωτοσταθεροποίησης και η επιλογή της μεθόδου εξαρτάται από το πολυμερές και από την εφαρμογή για την οποία αυτό προορίζεται .

Οι πιο σημαντικές μέθοδοι σταθεροποίησης είναι η παρεμπόδιση ή η απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας με σταθεροποιητικούς παράγοντες και τη χρήση αντιοξειδωτικών, τα οποία αντιδρούν με τις ρίζες του πολυμερούς, σταματώντας τη διαδικασία αποικοδόμησης σχηματίζοντας ανενεργά προϊόντα.



Έχουν αναπτυχθεί διάφορα συστήματα σταθεροποίησης που εξαρτώνται από τη δράση του σταθεροποιητή, όπως:

- οι παρεμποδιστές φωτός
- οι απορροφητές UV
- οι καταστροφείς διεγερμένης κατάστασης
- οι καταστροφείς υπεροξειδίου και
- οι καταστροφείς ριζών

Στην πράξη φαίνεται ότι όταν το πολυμερές περιέχει φωτοσταθεροποιητή, ο ρυθμός οξειδωσης είναι πολύ μειωμένος. Οι σταθεροποιητές μειώνουν αλλά δεν αποτρέπουν εντελώς την οξειδωση, έτσι είναι αναμενόμενο ότι θα υπάρξει κάποια αντίδραση μέσα στο εσωτερικό ενός σταθεροποιημένου πολυμερούς.

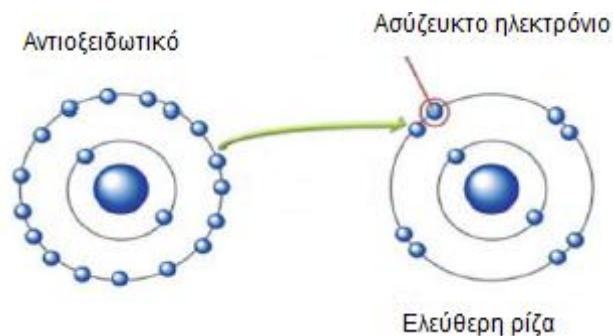
## **6.2 Αντιοξειδωτικά**

Τα αντιοξειδωτικά είναι χημικές ενώσεις που προστατεύουν τα πολυμερή και τα πλαστικά έναντι θερμικών και / ή φωτοοξειδωτικών διεργασιών που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της θερμικής ή/και φωτοαποικοδόμησης ή κατά τη διάρκεια της φυσικής γήρανσης. Τα αντιοξειδωτικά που μειώνουν τις διαδικασίες φωτοοξειδωσης ονομάζονται επίσης φωτοαντιοξειδωτικά. Τα αντιοξειδωτικά γενικά ταξινομούνται σε δύο ομάδες, σύμφωνα με το μηχανισμό προστασίας τους[17]:

(i) Αντιοξειδωτικά που δρουν σπάζοντας τις μοριακές αλυσίδες. Τα αντιοξειδωτικά αυτά έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν μερικώς ή ακόμη και ολικώς τις προκύπτουσες μικρού μοριακού βάρους ρίζες ( $R\cdot$ ,  $RO\cdot$ ,  $ROO\cdot$ ,  $HO$  κ.λπ.) αλλά και τις πολυμερικές ρίζες (σελ.,  $PO\cdot$ ,  $POO\cdot$ ). Τα αντιοξειδωτικά που δρουν κατά αυτό το τρόπο αποτελούν τα πρωτεύοντα (primary AOs) αντιοξειδωτικά.

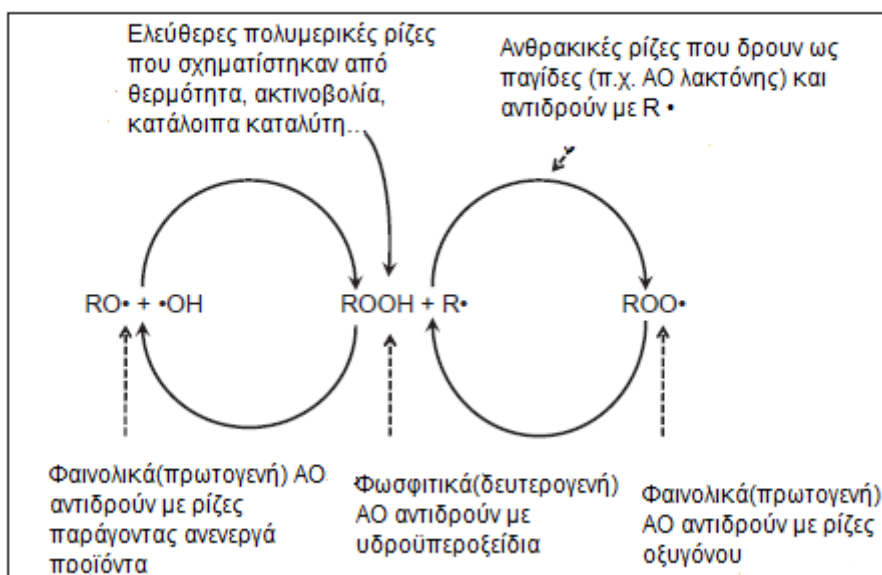
(ii) Αντιοξειδωτικά που δρουν ως καταστροφείς υπεροξειδίου και τα οποία αποσυνθέτουν υδροϋπεροξυ ομάδες (HOO-), οι οποίες είναι παρούσες στα πολυμερή. Τα αντιοξειδωτικά που δρουν κατά αυτό το τρόπο αποτελούν τα δευτερεύοντα (secondary AOs) αντιοξειδωτικά.

Τα πρωτεύοντα AOs σταθεροποιούν τα ενεργά κέντρα των μορίων των πολυμερών, “δίνοντας” ένα άτομο υδρογόνου ( H ), καλύπτοντας με αυτό τον τρόπο κάποιο ασύζευκτο ηλεκτρόνιο ενός ατόμου, από το οποίο θα μπορούσε να ξεκινήσει η αντίδραση της οξείδωσης (Εικόνα 8). Με αυτό το τρόπο, τα πρωτεύοντα AOs, καθίστανται τα ίδια ενεργά κέντρα, εξαιτίας όμως της δομής τους, είναι χημικά σταθερότερα από τα μόρια του πολυμερούς και έτσι εμποδίζουν την εξάπλωση της αλυσιδωτής αντίδρασης της οξείδωσης.



**Εικόνα 8.**Ο τρόπος δράσης των αντιοξειδωτικών [18]

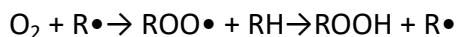
Ορισμένα πρωτεύοντα AOs προσδίδουν σταθερότητα κυρίως κατά τη διαδικασία μορφοποίησης του πολυμερούς, κατά την οποία αναπτύσσονται υψηλές μηχανικές τάσεις και θερμοκρασίες, που ευνοούν την οξείδωση, ενώ άλλα προσδίδουν μακροπρόθεσμα σταθερότητα στο πολυμερές, κατά τη διάρκεια της ζωής του. Οι δύο κύριοι αντιοξειδωτικοί μηχανισμοί φαίνονται στην Εικόνα 9 .



**Εικόνα 9.** Η δράση των αντιοξειδωτικών[18]

Παρουσία οξυγόνου, η αυτοοξείδωση προχωρά μέσω μιας σειράς τριών σταδίων εκκίνησης, διάδοσης, και αλυσιδωτές αντιδράσεις διακλάδωσης, όπως απεικονίζονται γραφικά στο σχήμα και κατά την οποία: θερμότητα, ακτινοβολία και υπολείμματα καταλύτη κ.α τείνουν να αποσπάσουν υδρογόνο από την πολυμερική αλυσίδα (RH) προς σχηματισμό αλκυλικών ελεύθερων ριζών (R•).

Έπειτα, το οξυγόνο συνδυάζεται με διάφορα είδη ελεύθερων ριζών για τη δημιουργία νέων δραστικών ριζών, συμπεριλαμβανομένων των ριζών του υπεροξειδίου και υδροϋπεροξειδία και άλλα μόρια (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)



Τα υδροϋπεροξειδία (ROOH) με τη σειρά τους αντιδρούν, δημιουργώντας νέες ελεύθερες ρίζες, όπως οι υδροξυ και αλκοξυ ρίζες



Αυτή η διαδικασία μπορεί να τερματιστεί αυτόματα, αλλά γενικά αυτό συμβαίνει με πιο αργό ρυθμό από ότι το στάδιο διάδοσης. Ανάλογα με το πόσο αποτελεσματικές αυτές οι διαδικασίες αυτο-εκκίνησης και αυτοδιάδοσης που

αναχαιτίζονται από τα AOs σε ορισμένα σημεία του κύκλου, αλλά και πόσο οξυγόνο είναι διαθέσιμο, αργά, προοδευτικά, γίνεται η καταστροφή του πολυμερούς.

Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα πρωτεύοντα αντιοξειδωτικά είναι τα φαινολικά AOs κυρίως λόγω της δομής τους[18]. Η υδροξυλομάδα (OH) είναι συνδεδεμένη με τέτοιο τρόπο στο φαινολικό δακτύλιο, ώστε να παρεμποδίζεται στερεοχημικά η αλληλεπίδρασή της με τις υδρογονανθρακικές αλυσίδες του πολυμερούς, επιτρέποντάς της να “δίνει” ένα άτομο υδρογόνου στα ενεργά κέντρα, απενεργοποιώντας τα. Με αυτό τον τρόπο οξειδώνεται το AO και έτσι εμποδίζεται η δημιουργία νέων ενεργών κέντρων και ελεύθερων ριζών στο πολυμερές. Τα φαινολικά AOs προσδίδουν σταθερότητα τόσο κατά τη μορφοποίηση του πολυμερούς όσο και μακροπρόθεσμα κατά τη χρήση τους.

Πέρα από τα φαινολικά αντιοξειδωτικά, υπάρχουν και AOs που βασίζονται στις αμίνες και έχουν τα ίδια πλεονεκτήματα με τα φαινολικά. Αποτελούν τις παρεμποδισμένες αμίνες (hindered amine light stabilizer ,HALS) και παρέχουν κυρίως, μακροπρόθεσμη θερμική σταθερότητα, ενώ είναι αποτελεσματικά και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Παρ’ όλα αυτά, έχει φανεί ότι με το πέρασμα του χρόνου, υποβαθμίζονται σταδιακά οι μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς, ειδικά του πολυπροπυλενίου.

Τα δευτερεύοντα AOs αποσυνθέτουν τις υδροϋπεροξειδικές ομάδες (R-OOH) που προκύπτουν από την αντίδραση της οξείδωσης, οι οποίες είναι πολύ ασταθείς χημικά. Αυτό επιτυγχάνεται αποσπώντας ένα άτομο οξυγόνου από την R-OOH ομάδα, μετατρέποντάς την σε υδροξυλομάδα (R-OH), η οποία είναι πολύ πιο σταθερή. Ο συνδυασμός πρωτευόντων και δευτερευόντων AOs ενισχύει κατά πολύ την προστασία του πολυμερούς από οξείδωση, ενώ η χρήση δευτερευόντων αποδεικνύεται ιδιαίτερα ωφέλιμη οικονομικά, καθώς μειώνει τις απαιτήσεις σε ποσότητα των πολύ ακριβότερων πρωτευόντων AOs. Μάλιστα, μερικά δευτερεύοντα AOs υψηλής απόδοσης, είναι ικανά να χρησιμοποιηθούν και μόνα τους σε συγκεκριμένα πολυμερή όπως το PP. Τα περισσότερα δευτερεύοντα AOs είναι βασισμένα σε φωσφίτες (phosphite based) και βοηθούν κυρίως στη

σταθεροποίηση κατά τη μορφοποίηση, όταν ακόμα το πολυμερές είναι τήγμα, μετατρέποντας τις δημιουργημένες υδροϋπεροξειδικές ομάδες σε αλκοολικές ενώ τα ίδια μετατρέπονται σε φωσφορικό άλας. Παρ' όλα αυτά, τα αντιοξειδωτικά αυτά είναι πολύ ευαίσθητα σε αντιδράσεις υδρόλυσης όταν έρθουν σε επαφή με νερό. Άλλα διαδεδομένα δευτερεύοντα AOs είναι τα θειοεστερικά (thioester based), τα οποία επιτελούν παρόμοια λειτουργία με τα φωσφινικά και εξασφαλίζουν μακροπρόθεσμη θερμική σταθερότητα στο πολυμερές.

### **6.3 Κριτήρια επιλογής των AOs**

Η επιλογή του AO που θα χρησιμοποιηθεί σε ένα συγκεκριμένο υλικό είναι ένα πολυπαραγοντικό πρόβλημα, καθώς δε μπορούμε να πούμε γενικά ότι κάποιο υστερεί σε σχέση με κάποιο άλλο. Οι κύριοι παράγοντες που καθορίζουν την επιλογή των AOs έχουν να κάνουν με τη δράση των αντιοξειδωτικών κατά την εφαρμογή του στο τελικό υλικό, τις προδιαγραφές που πρέπει να πληρούν, τυχόν τροποποιήσεις κατά την μορφοποίησή του ή μακροπρόθεσμα, οι αλληλεπιδράσεις που θα έχει το AO με άλλα πρόσθετα του υλικού, το κόστος, η μορφή στην οποία το αντιοξειδωτικό είναι διαθέσιμο κ.α.

Η αποτελεσματικότητα των αντιοξειδωτικών στα πολυμερή καθορίζεται από τρεις ανεξάρτητες παραμέτρους [17] :

(i) την ενδογενή αντιοξειδωτική δράση. Αυτό είναι ένα μέτρο της αποτελεσματικότητας του αντιοξειδωτικού, μετρούμενη ως απορρόφηση οξυγόνου (πρόσληψη) σε ένα μοντελοποιημένο υπόστρωμα στο οποίο είναι πλήρως διαλυτό και που από αυτό δεν μπορεί να χαθεί φυσικό τρόπο.

Γενικά, τα μέλη μιας ομόλογης σειράς αντιοξειδωτικών που περιέχουν τις ίδιες λειτουργικές ομάδες (π.χ. παρεμποδισμένη φαινόλη) έχουν παρόμοια δραστηριότητα σε γραμμομοριακή βάση.

(ii) την αντιοξειδωτική διαλυτότητα στο πολυμερές. Τα πρόσθετα είναι γενικά λιγότερο διαλυτά σε πολυμερή από ότι σε ανάλογα χαμηλότερου μοριακού

βάρους. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από τη συγκέντρωση ισορροπίας τους διαχέονται έξω από το πολυμερές, όπου μπορεί να χαθούν μέσω εξάτμισης ή μπορεί να εναποτεθούν στην επιφάνεια του.

(iii) την αντιοξειδωτική υποσταντικότητα στο πολυμερές. Ως υποσταντικότητα ορίζεται η ικανότητα του αντιοξειδωτικού να παραμένει στο πολυμερές, ιδιαίτερα υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας σε συχνή αλλαγή ρεύματος αέρα ή με έκπλυση με διαλύτη του αντιοξειδωτικού από τα επιφανειακά στρώματα.

Η υποσταντικότητα πρέπει να σχετίζεται με τις ακόλουθες παραμέτρους:

(α) το ρυθμό διάχυσης του αντιοξειδωτικού, καθώς αυτός καθορίζει το ρυθμό με τον οποίο ανανεώνεται η επιφάνεια.

(β) το ρυθμό απώλειας αντιοξειδωτικού από την επιφάνεια. Σε ένα ρεύμα αέρα, ο ρυθμός εξαρτάται από τη μερική πίεση του αντιοξειδωτικού. Σε έναν διαλύτη εξαρτάται από τη σχετική διαλυτότητα στο διαλύτη και στο πολυμερές και από το ρυθμό αντικατάστασης του διαλύτη σε επαφή με την επιφάνεια.

(γ) την ικανότητα του διαλύτη να διογκώνει το πολυμερές. Η διόγκωση αυξάνει αποτελεσματικά τον συντελεστή διάχυσης του αντιοξειδωτικού και ως εκ τούτου το ρυθμό αφαίρεσής του.

Η αύξηση του μοριακού βάρους των αντιοξειδωτικών γενικά μειώνει τη μοριακή κινητικότητα τους, καθώς και τη πτητικότητα τους, και το ποιος παράγοντας κυριαρχεί τελικά, εξαρτάται από το πάχος του δείγματος. Στην πράξη, η αύξηση του μοριακού βάρους των αντιοξειδωτικών έχει αξιοσημείωτη επίδραση στη βελτίωση της σταθεροποιητικής τους δραστηριότητας. Όλα τα αντιοξειδωτικά σε ένα πολυμερές καταναλώνονται αργά από αντιδράσεις με ρίζες και υπεροξυενώσεις. Στην πράξη, όμως, μικρές ή μεγάλες ποσότητες αντιοξειδωτικών χάνονται από την επιφάνεια του πολυμερούς με εξάτμιση τους στην ατμόσφαιρα χωρίς να προλάβουν δράσουν ως ριζικοί καθαριστές ή καταστροφείς υπεροξειδίου. Αυτά τα φαινόμενα είναι περίπλοκα και εξαρτώνται από τη διαλυτότητα, την κινητικότητα των και την πτητικότητα των αντιοξειδωτικών.

## 6.4 Σταθεροποιητές υπεριώδους φωτός

Οι σταθεροποιητές υπεριώδους φωτός είναι πρόσθετα τα οποία προορίζονται για πλαστικά και άλλα πολυμερή υλικά και έχουν ως σκοπό να εμποδίσουν τη φωτοαποικοδόμηση ή φωτοδιασύνδεση που προκαλείται από το υπεριώδες φως. Ο απορροφητής UV και οι παρεμποδιστές φωτός δρουν είτε απορροφώντας την προσπίπτουσα υπεριώδη ακτινοβολία εμποδίζοντας τη να φτάσει στον κύριο όγκο του πολυμερούς μετατρέποντας την ενέργεια που αποκτήθηκε σε κάποια λιγότερο επιβλαβή μορφή όπως είναι η θερμότητα είτε μπορεί να δράσουν ακτινοβολώντας πίσω ή σκεδάζοντας την ενέργεια στην επιφάνεια του πολυμερούς καθυστερώντας έτσι τον αποχρωματισμό και την ελασματοποίηση του. Ένα σημαντικό μειονέκτημα των απορροφητών UV αποτελεί το γεγονός ότι χρειάζονται ένα ορισμένο βάθος απορρόφησης για να παρέχουν καλή προστασία σε ένα πολυμερές. Επομένως, η προστασία πολυμερικών επιφανειών και λεπτών αντικειμένων, όπως μεμβράνες ή ίνες δεν είναι τόσο αποτελεσματική.

Η ποσότητα ενός απορροφητή που απαιτείται για να παρέχει προστασία με οικονομικό τρόπο σε ένα πλαστικό διέπεται από διάφορους παράγοντες όπως:

- το πάχος του πλαστικού
- την ανοχή στο χρωματισμό
- την επίδραση της υψηλής συγκέντρωσης απορροφητή στα πλαστικά
- τη συμβατότητα του απορροφητή με το πλαστικό
- Οι σταθεροποιητές υπεριώδους μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τον μηχανισμό δράσης τους στη φωτοσταθεροποιητική διαδικασία σε:
  - απορροφητές UV και παρεμποδιστές/φίλτρα φωτός

- καταστροφείς διεγερμένων καταστάσεων
- αποσυνθέτες υδροϋπεροξειδίου
- καθαριστές ριζών.
- απενεργοποιητές μονήρους οξυγόνου ( $^1\text{O}_2$ )

Οι UV σταθεροποιητές μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τη χημική τους φύση σε [16]:

- Χρωστικές ουσίες
- Μεταλλικά χηλικά άλατα
- Στοιχειακό άνθρακα
- Σαλικυλικά
- Σαλικυλανιλίδες
- Υδροξυ-φαινυλ-βενζοτριαζόλες
- Υδροξυ-βενζοφαινόλες

### **6.5 Ο τρόπος δράσης των UV σταθεροποιητών [18]**

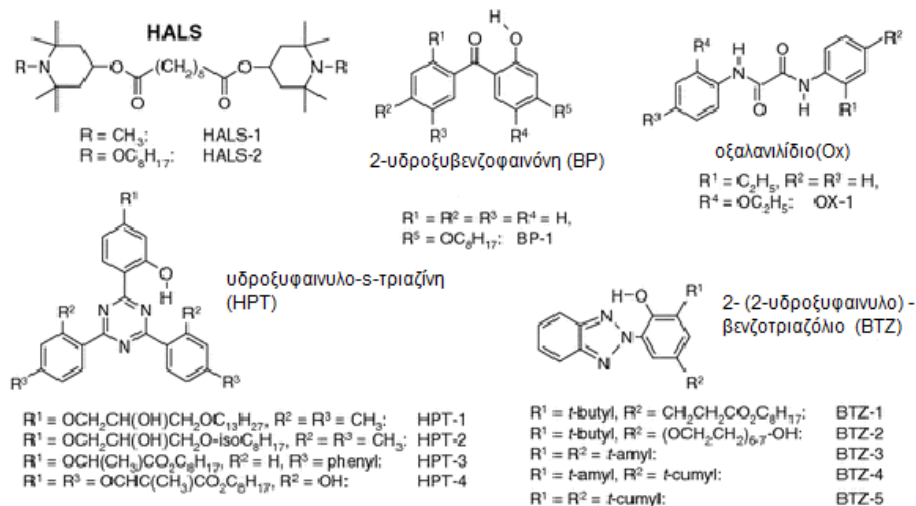
Η δράση του απορροφητή UV είναι σχετικά απλή. Αλληλεπιδρά στο πρώτο βήμα της διαδικασίας φωτοοξείδωσης, δηλαδή, απορροφά την επιβλαβή υπεριώδη ακτινοβολία (300-400 nm) πριν φτάσει τα φωτοενεργά χρωμοφόρα στο πολυμερές μόριο. Έτσι, η ενέργεια χάνεται με έναν τρόπο που δεν οδηγεί σε φωτοευαισθητοποίηση.

Γενικά, αφού τα φωτόνια απορροφηθούν από τα χρωμοφόρα, τα μόρια ανεβαίνουν σε μια υψηλότερη (διεγερμένη) κατάσταση, αντιστροφή του spin της



μονήρους κατάστασης. Οι διεγερμένες καταστάσεις έχουν τη δυνατότητα να χάνουν την ενέργεια διέγερσης μέσω διαδικασιών ακτινοβολήσης και απελευθέρωσής της ενέργειας εν συνεχεία μέσω διαδοχικών σταδίων στα οποία εκπέμπονται φωτόνια χαμηλότερης ενέργειας, τα οποία δεν βλάπτουν το πολυμερές.

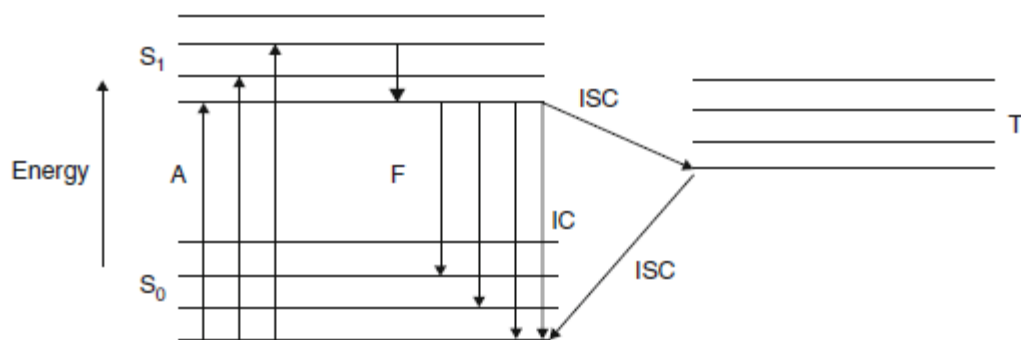
Επίσης, μετά την απορρόφηση ακτινοβολίας, οι απορροφητές πρέπει να απενεργοποιούνται μόνοι τους χωρίς να σχηματίζονται ρίζες. Συνήθως χρησιμοποιούνται διάφοροι συνδυασμοί από UV-απορροφητές ώστε να επιτυγχάνεται η βέλτιστη σταθεροποίηση, αφού κάθε ένας από αυτούς έχει το δικό του ξεχωριστό φάσμα απορρόφησης. Ενώσεις όπως οι κουμαρίνες, η ναφταλιμίδη, το βενζιμιδαζολύλιο, τα διαμινοστιλβενδοσουλφονικά είναι αποτελεσματικά φωτοπροστατευτικά που δρουν ως απορροφητές UV, ακόμη και σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες του 1% (φθορίζοντας ή φωσφορίζοντας) ή με μεταφορά ενέργειας σε άλλο μόριο. Ένας UV απορροφητής πρέπει να είναι σταθερός στο φως, γιατί διαφορετικά θα καταστραφεί το ίδιο το μόριο όταν θα λάβουν χώρα οι σταθεροποιητικές αντιδράσεις.



**Εικόνα 9.** Η χημική δομή παρεμποδισμένων αμινών σταθεροποιητών φωτός (HALS) οξαλανιλιδίου (Ox), 2-υδροξυβενζοφαινόνης (BP), 2-(2-υδροξυφαινυλο)-βενζοτριαζολίου (BTZ) και υδροξυφαινυλο-s-τριαζίνης (HPT)

Οι υδροξυ-βενζοφαινόνες και οι υδροξυφαινυλ-βενζοτριάζολες είναι τα πιο διεξοδικά μελετημένα απορροφητικά (Εικόνα 9). Γενικά, αφού απορροφηθούν τα φωτόνια από τα χρωμοφόρα, τα μόρια ανεβαίνουν σε υψηλότερη διεγερμένη κατάσταση με αντιστροφή του spin της απλής κατάστασης.

Οι απλές καταστάσεις μπορούν να μεταπέσουν σε τριπλές καταστάσεις είτε με ενδοσυστηματική διασταύρωση (ISC) είτε με εσωτερική μετατροπή και μετάπτωση σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση (IC), διαδικασίες που δεν περιλαμβάνουν εκπομπή ακτινοβολίας. Οι διεγερμένες καταστάσεις έχουν τη δυνατότητα να χάνουν την ενέργεια διέγερσης μέσω ορισμένων διαδικασιών ακτινοβολίας όπως ο φθορισμός, ο φωσφορισμός ή με μεταφορά ενέργειας σε άλλο μόριο.



**Εικόνα 10.** Ενδοσυστηματική διασταύρωση (ISC) και εσωτερική μετατροπή (IC)

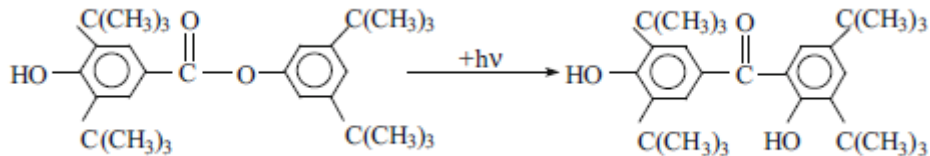
Ο μηχανισμός προστασίας που περιλαμβάνει τέτοιου είδους ουσίες που χρησιμοποιούνται ως UV απορροφητές ακολουθούν πολλά συστήματα δράσης:

(α) Μόρια διέλευσης μεταξύ συστημάτων[12]

Σε αυτά τα συστήματα ο σταθεροποιητής που απορροφά το υπεριώδες φως διεγείρεται και μεταβαίνει στην τριπλή κατάσταση  $T_1$  ( $\pi-\pi^*$ ) που είτε παράγει μια φωτοχημική αναδιάταξη είτε γίνεται σχετικά αδρανές σε σχέση με τις φωτοχημικές αντιδράσεις. Αποτελεσματικές ενώσεις για αυτό το σύστημα μπορεί να είναι οι φαινολικοί εστέρες του βενζοϊκού οξέος, τα σαλικυλικά, οι βουτυροφαινόνες και υποκατεστημένες τους ενώσεις. Παρουσιάζονται ορισμένα

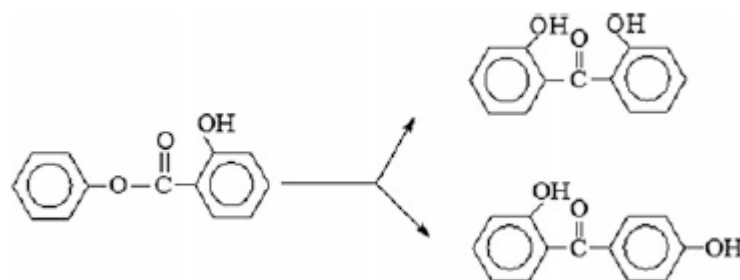
παραδείγματα συστημάτων αναδιάταξης υπό έκθεση φωτεινής ακτινοβολίας στις ακόλουθες αντιδράσεις:

- Η αναδιάταξη των εστέρων του 4-υδροξυ-3-5-δι-τ-βουτυλοβενζοϊκού οξέος σε ο-υδροξυβενζοφαινόνη:



Αυτοί οι εστέρες έχουν καλή απόδοση στη σταθεροποίηση πολυολεφινών έναντι του υπεριώδους φωτός

- Η αναδιάταξη του σαλικυλικού φαινυλίου σε 2,2'-διυδροξυβενζοφαινόνη και 2,4'-διυδροξυβενζοφαινόνη.

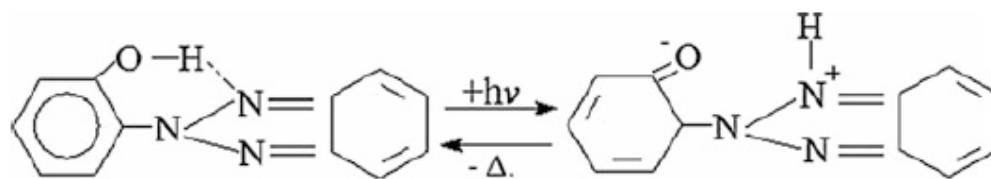


Το προϊόν του σαλικυλικού 2,6-διμεθυλοφαινυλίου χρησιμοποιείται επιτυχώς για σταθεροποίηση του πολυπροπυλενίου. Η προσθήκη σαλικυλικού p-t-οκτυλοφαινυλίου στο πολυαιθυλένιο αυξάνει σημαντικά την αντίστασή του κατά της γήρανσης [36].

(β) Εσωτερική μετατροπή

Υπό αυτές τις συνθήκες, η ενέργεια του απορροφημένου φωτός μετατρέπεται σε ενέργεια δόνησης ακολουθούμενη από εκπομπή φωτός χωρίς αλλαγή του spin, δηλαδή  $S_1 - S_0$ ,  $S_2 - S_1$ , η επιστροφή σε μη ιονικό στάδιο είναι δυνατή με πιθανό μετασχηματισμό της ενέργειας ακτινοβολίας σε θερμότητα.

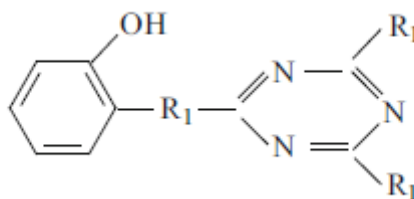
Συχνά χρησιμοποιούμενες φωτοσταθεροποιητικές ενώσεις είναι ενώσεις ο-υδροξυβενζοφαινόνης, των οποίων ο φωτοσταθεροποιητικός μηχανισμός βασίζεται σε φαινόμενα ταχείας ταυτομέρειας μεταξύ των διεγερμένων καταστάσεων. Μια άλλη κατηγορία ενώσεων αποτελούν οι βενζοτριαζόλες, δηλαδή ο-υδροξυφαινυλοβενζοτριαζόλια, με μηχανισμό φωτοσταθεροποίησης παρόμοιο με αυτό των ο-υδροξυφαινόνης, δηλαδή με γρήγορη ταυτομέρεια διεγερμένων καταστάσεων.



- S-τριαζίνες, όπως οι υδροξυφαινυλ-s-τριαζίνες, δρουν με έναν μηχανισμό παρόμοιο με τις ο-υδροξυφαινόνης με τις ακόλουθες ιδιαιτερότητες:

- ενώσεις με μεγάλο αριθμό ομάδων ο-υδροξυφαινυλίου παρέχουν καλύτερη προστασία και καλή απορρόφηση των ακτινοβολιών UV με μεγαλύτερα μήκη κύματος.

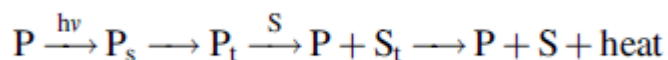
- διάφοροι υποκατάστατες, μπορούν να μειώσουν τη βασικότητα του δακτυλίου s-τριαζίνης και να αυξήσουν την αντοχή των ενώσεων στο φως.



#### (γ) Απενεργοποίηση

Αυτή η διαδικασία βασίζεται στην απενεργοποίηση των διαφόρων ενεργειακών καταστάσεων στο πολυμερές (απλή, τριπλή) που παράγονται από τη φωτονική ενέργεια. Με αυτόν τον τρόπο, αποτρέπεται η καταστροφική πρόσληψη της περίσσειας ενέργειας στο πολυμερές. Αυτός ο τρόπος ενεργητικής

αποσύνθεσης μπορεί να θεωρηθεί ως δωρεά ενέργειας όταν δημιουργείται διέγερση του μορίου σταθεροποιητή (σβήσιμο):



Όπου:

- Το P είναι ένα πολυμερές μόριο που περιέχει χρωμοφόρες ομάδες όπως οι καρβονυλομάδες [C = O].

- Το S είναι ένα μόριο δέκτης-σταθεροποιητής που μπορεί να έχει διεγερμένα επίπεδα ενέργειας.

- Τα S και T είναι μονήρεις και τριπλές καταστάσεις διέγερσης, αντίστοιχα.

Ο σταθεροποιητής πρέπει να έχει την ικανότητα να επιστρέψει στη θεμελιώδη κατάσταση.

(δ) Σχηματισμός ενός διεγερμένου συμπλόκου με φυσικές διαδικασίες

(φθορισμός, εσωτερική μετατροπή κ.λπ.)



Οι σταθεροποιητές που δρουν με αυτούς τους μηχανισμούς είναι:

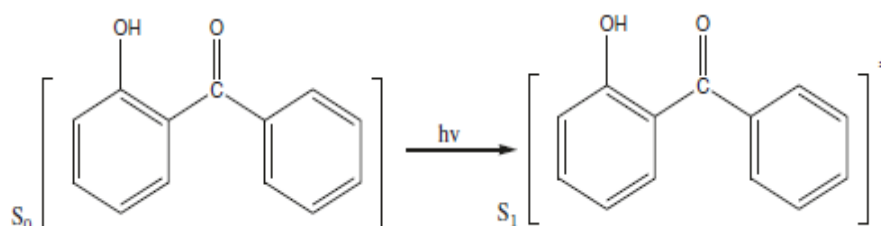
- Οργανομεταλλικές ενώσεις όπως: ο ακετυλακετονικός χαλκός, ο διαιθυλθειοκαρβαμικός ψευδάργυρος, το διβουτυλοδιθειοκαρβαμικό νικέλιο, το ακετυλακετονικό νικέλιο, χηλικά μέταλλα κ.α

- παρεμποδισμένες αμίνες

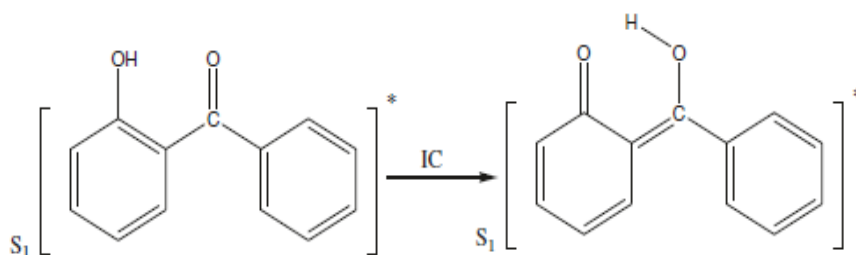
- παράγωγα της πιπεριδίνης

-παράγωγα του φερροκενίου, όπως το βενζυλο σιδηροκένιο, το ο-υδροξυβενζοϋλοφεροκένιο κ.λπ.

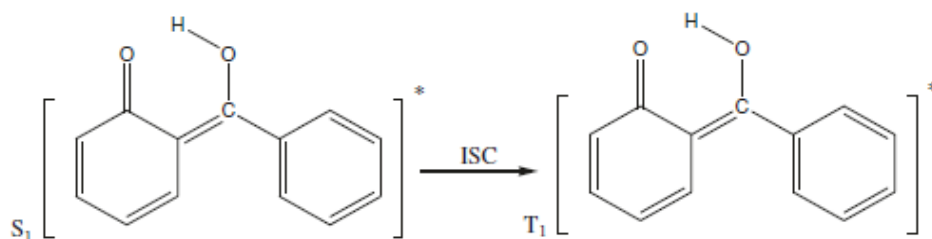
Όσον αφορά στον ενεργειακό μετασχηματισμό σε υδροξυ-βενζοφαινόνες, όπως ήδη αναφέρθηκε, έχει αποδειχθεί για την 2-υδροξυ βενζοφαινόνη, ότι μετά από έκθεση σε ακτινοβολία, το μόριο μετατρέπεται στην ενολική μορφή και τελικά, επιστρέφει στην αρχική του μορφή χάνοντας θερμική ενέργεια[16]. Με φασματοσκοπικές μεθόδους, συμπεραίνεται ότι ο ενεργειακός μετασχηματισμός περιλαμβάνει αποκλειστικά μια γρήγορη μεταβατική διαδικασία φωτοσταθεροποίησης χωρίς ακτινοβολία. Η διαδικασία της φωτοσταθεροποίησης της ο-υδροξυ-βενζοφαινόνης έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών ερευνών. Η πιο πιθανή διαδικασία είναι η χρησιμοποίηση της ενέργειας του απορροφούμενου φωτονίου με ενδομοριακή μεταφορά πρωτονίων κατά την οποία σχηματίζεται ένα μόριο κινόνης. Ένα μόριο ο-υδροξυφαινόνης στη βασική κατάσταση ( $S_0$ ) απορροφά ένα φωτόνιο και μεταβαίνει στην απλή διεγερμένη κατάσταση ( $S_1$ ).



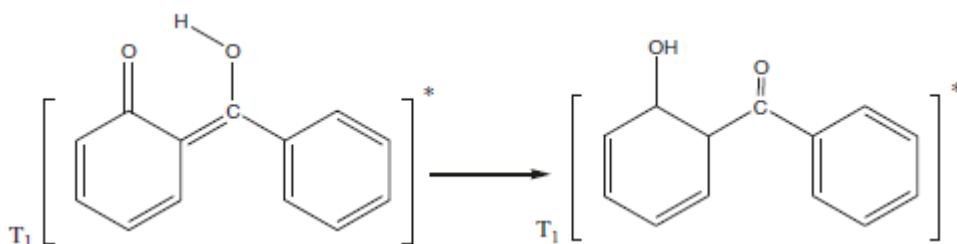
Σε αυτήν την διεγερμένη απλή κατάσταση ( $S_1$ ) το πρωτόνιο μιας υδροξυλομάδας μεταφέρεται στην ομάδα καρβonyλίου και κατά την διαδικασία αυτή σχηματίζεται ένα μόριο κινόνης.



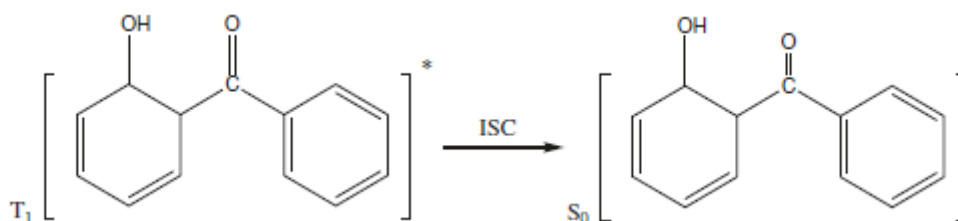
Η διεγερμένη απλή κατάσταση ( $S_1$ ) της δομής της κινόνης μεταβαίνει στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση ( $T_1$ ).



Ενώ πλέον βρίσκεται στην διεγερμένη τριπλή κατάσταση ( $T_1$ ), η σταθερή δομή είναι πλέον η δομή της κετόνης.



Περαιτέρω ηλεκτρονική μετάβαση οδηγεί άμεσα από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση ( $T_1$ ) της κετονικής δομής στη βασική κατάσταση ( $S_0$ ).



Οι φωτοσταθεροποιητές μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με την ικανότητά τους να δρουν ως [17]:

(i) Ενώσεις για τη μείωση του αριθμού των φωτονίων που απορροφώνται από εσωτερικά και εξωτερικά χρωμοφόρα που υπάρχουν σε ένα πολυμερές (απορροφητές UV και φίλτρα φωτός).

(ii) Ενώσεις που μπορούν να απενεργοποιήσουν τις διεγερμένες καταστάσεις (απλή ή / και τριπλή) των χρωμοφόρων ομάδων που υπάρχουν σε ένα πολυμερές (απενεργοποιητές).

(iii) Ενώσεις που μπορούν να αποσυνθέσουν ομάδες υδροϋπεροξειδίου, πριν φωτολυθούν από απορροφημένα φωτόνια (αποσυνθέτες).

(iv) Ενώσεις που μπορούν να αντιδράσουν με ελεύθερες ρίζες και έτσι να διακόψουν διεργασίες αποικοδομητικής αλυσίδας (καθαριστές ελεύθερων ριζών ή παγίδες ελεύθερων ριζών).

(v) Ενώσεις που μπορούν να αντιδράσουν και να απενεργοποιήσουν το μονήρες οξυγόνο  $^1\text{O}_2$  (καταστροφείς μονήρους οξυγόνου).

Για να είναι αποτελεσματικό ένας UV παρεμποδιστής πρέπει να μπορεί να αλληλεπιδρά με την UV ακτινοβολία στο “επικίνδυνο” κομμάτι του φάσματός της και ιδανικά στα μήκη κύματος μεταξύ 250 nm και 400 nm, αλλά και σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 400 nm, καθώς η έκθεση σε αυτή την ακτινοβολία προκαλεί το χαρακτηριστικό “κιτρίνισμα” στο πολυμερές. Για το λόγο αυτό, οι σταθεροποιητές, τα πρόσθετα και τα πιγμέντα που προστίθενται στο υλικό, το κάνουν αδιαφανές. Ως σταθεροποιητές UV χρησιμοποιούνται τόσο οργανικά όσο και ανόργανα υλικά. Το πιο διαδεδομένο από αυτά είναι ο στοιχειακός άνθρακας, κοινώς η αιθάλη, ο οποίος έχει την ιδιότητα να απορροφά όλα τα μήκη κύματος του υπεριώδους φωτός.

Η πιο κοινώς χρησιμοποιούμενη ανόργανη ένωση είναι το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), ενώ εναλλακτικά χρησιμοποιούνται και οξείδια του ψευδαργύρου, του δημητρίου και του σιδήρου. Έρευνες έχουν δείξει ότι πολύ σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της προστασίας ενός πολυμερούς από την UV ακτινοβολία, παίζει το μέγεθος των προσθέτων καθώς επίσης και η καλή τους διασπορά στο μητρικό υλικό. Συγκεκριμένα όσο πιο μικρά είναι τα πρόσθετα σε διαστάσεις τόσο καλύτερη είναι η προστασία που προσφέρουν. Για παράδειγμα, πιγμέντα  $\text{TiO}_2$  σε διαστάσεις 200 nm έδειξαν πολύ χαμηλή απορρόφηση σε UV ακτινοβολία, αντίθετα με τα ίδια πιγμέντα σε διαστάσεις 100 nm όπου η απορρόφησή τους αυξάνεται θεαματικά.

Ένας φωτοσταθεροποιητής γενικά πρέπει να έχει:

- ισχύ για μεγάλο χρονικό διάστημα
- να μην έχει τάση να εξατμιστεί, να αποπλυθεί ή να απομακρυνθεί από το πλαστικό υλικό



- να διανέμεται στην πολυμερική μήτρα όπου χρειάζεται περισσότερο και ιδιαίτερα στην επιφάνεια των υλικών
- να είναι συμβατό με το άμορφο κλάσμα του πολυμερούς

Βασικό μειονέκτημα των UV σταθεροποιητών είναι ότι όσο προστατεύουν το υλικό απομακρύνοντας την επικίνδυνη ακτινοβολία κοντά στην επιφάνεια, συσσωρεύουν ενέργεια και αυτό προκαλεί επιφανειακή υποβάθμιση στην περιοχή αυτή. Παρ' όλα αυτά, οι σταθεροποιητές μπορούν, αν συνδυαστούν με άλλα πρόσθετα και πιγμέντα, συνήθως οργανικά, να επιτευχθεί με αυτό το τρόπο καλύτερη προστασία του υλικού. Προφανώς, για την επιλογή των κατάλληλων σταθεροποιητών πρέπει να ληφθούν υπ' όψη ενδεχόμενες αλληλεπιδράσεις που μπορεί να έχουν τα συνδυασμένα πρόσθετα τόσο μεταξύ τους, όσο και με το μητρικό πολυμερές και το είδος της επιθυμητής προστασίας, η οποία σχετίζεται με την τελική εφαρμογή και χρήση του υλικού.

## **6.6 UV-παρεμποδιστές/φίλτρα [12]**

Οι UV-παρεμποδιστές (UV-screeners) είναι πιγμέντα που προστατεύουν το πολυμερές ανακλώντας την επιβλαβή UV-ακτινοβολία για την αποτροπή της διείσδυσης της υπεριώδους ακτινοβολίας στο πολυμερές, περιορίζοντας την αποικοδομητική διαδικασία μόνο στην επιφάνεια του πολυμερούς. Ένας αποτελεσματικός έλεγχος του φαινομένου μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας προστατευτικά μέσα όπως ενώσεις κυτταρίνης, κατάλληλα χρώματα και βερνίκια, αλλά με τον καιρό, ακόμα και τα ίδια υποβάλλονται σε φωτοοξειδωτική αποικοδόμηση.

Μια άλλη μέθοδος φωτοπροστασίας είναι η χρήση ορισμένων ουσιών για την ανάκλαση της υπεριώδους ακτινοβολίας που ονομάζονται γενικά ανακλαστές UV. Ο μηχανισμός δράσης αυτού του είδους ουσιών συνίστανται στην αντανάκλαση του υπεριώδους φωτός. Το προσπίπτον φως αλληλεπιδρά με τα μακρομόρια του πολυμερούς μόνο σε μικρή αναλογία. Η πιο σημαντική

μέθοδος που χρησιμοποιείται για την ανάκλαση του φωτός είναι: η επιφανειακή επιμετάλλωση του πολυμερούς, η επικάλυψη με χρωστική ή φθοροπολυμερή και με διασπορά σωματιδίων  $TiO_2$  ή αλουμινίου που μπορούν να αντανακλούν ολοκληρωτικά το υπεριώδες φως. Η χρώση περιορίζεται από πολλούς παράγοντες όπως ο χρωματισμός του προϊόντος, ζητήματα διασποράς, αρνητικές επιδράσεις στις ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες τους κ.α.

Η αποτελεσματικότητα των χρωστικών στην προστασία των πολυμερών έναντι στην πρόοδο της φωτογήρανσης εξαρτάται επίσης από τη φύση του υποστρώματος. Το οξείδιο του σιδήρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προστατευτικό πολυολεφινών έχοντας ρόλο παρεμποδιστή φωτός, αλλά, ταυτόχρονα, καταλύει την αποσύνθεση του πολυμερικού υποστρώματος. Το  $TiO_2$  θα μπορούσε να έχει φωτοκαταλυτική επίδραση σε ίνες, μονωτικά υλικά από πολυαιθυλένιο [27] και μεμβράνες από πολυπροπυλένιο [28] ή εποξικές ρητίνες [29], ενώ υψηλή ποσότητα αυτής της χρωστικής αυτής, δηλαδή του  $TiO_2$ , επιταχύνει την αποικοδόμηση του πολυμερούς ABS.

### **6.7 Απενεργοποίηση των διεγερμένων καταστάσεων [12]**

Ορισμένοι, εμπορικά διαθέσιμοι, φωτοσταθεροποιητές δρουν ως καταστροφείς απλών και / ή τριπλών διεγερμένων καταστάσεων. Η πιο σημαντική ομάδα τέτοιων φωτοσταθεροποιητών αποτελείται από ενώσεις χηλικού νικελίου. Οι απενεργοποιητές των διεγερμένων καταστάσεων δέχονται την ενέργεια από ένα διεγερμένο μόριο πολυμερές πριν αυτή η περίσσεια ενέργειας οδηγήσει στην αποικοδόμησή του. Κατ' αυτόν τον τρόπο απενεργοποιούνται οι διεγερμένες καταστάσεις των χρωμοφόρων ομάδων στα πολυμερή πριν να συμβεί διάσχιση των αλυσίδων. Με το που γίνει η μεταφορά ενέργειας, ο απενεργοποιητής αποδιεγείρεται και επιστρέφει στη θεμελιώδη του κατάσταση μέσω εκπομπής φθορισμού, φωσφορισμού και θερμότητας. Η απενεργοποίηση των διεγερμένων καταστάσεων μπορεί να συμβεί μέσω δύο οδών[17] :

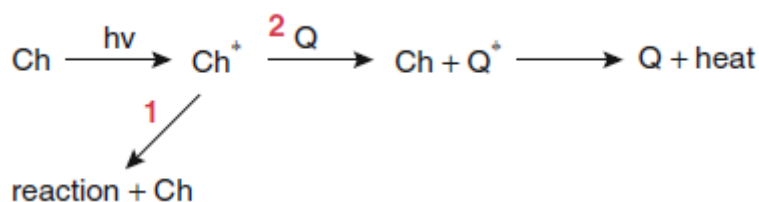
(i) για μικρές αποστάσεις (10-15 Å) με μεταφορά ηλεκτρονιακής ενέργειας μέσω ανταλλαγής ( μηχανισμός Dexter),

(ii) για μεγάλες αποστάσεις (50-150 Å ), με μεταφορά ενέργειας διέγερσης-συντονισμού (μηχανισμός διπόλων-διπόλων ή Forster).

Και οι δύο μηχανισμοί σβέσης μπορούν να αναπαρασταθούν με μια απλή αντίδραση, κατά την οποία ο διεγερμένος δότης (D \*) αποδιεγείρεται από ένα μόριο δέκτη (A) και η περίσσεια ενέργειας απελευθερώνεται με τη μορφή θερμότητας:



Οι βαφές, οι χρωστικές ουσίες, τα αντιοξειδωτικά προϊόντα, οι καρβονυλικές ομάδες, διάφορες ακαθαρσίες και ρύποι μπορούν να πάρουν το ρόλο του διεγερμένου δεκτή και να προκαλέσουν κάποια αντίδραση τα ίδια, αλλά γίνεται, επίσης να μεταφέρουν την περίσσεια ενέργειάς τους σε μια μονάδα σβέσης (Q) όπως φαίνεται παρακάτω:



Οι απενεργοποιητές πρέπει να διαθέτουν διεγερμένες καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας από ότι η κατάσταση διέγερσης. Η διαδικασία απόσβεσης είναι επιτυχής μόνο εάν το μόριο σβέσης είναι σε κατάλληλη απόσταση από την κατάσταση διέγερσης κατά τη διάρκεια ζωής του τελευταίου. Υψηλές σταθερές διάχυσης σε ένα πολυμερές δηλαδή καλή κινητικότητα του απενεργοποιητή και / ή της διεγερμένης χρωμοφόρας ομάδας και μια ενδεχομένως μεγάλη διάρκεια ζωής του διεγερμένου χρωμοφόρου, μπορεί να διευρύνει τη σφαίρα δράσης του μορίου απενεργοποιητή. Με άλλα λόγια, μπορεί να μειώσει την απαιτούμενη

συγκέντρωση του απενεργοποιητή που χρειάζεται για να παρατηρηθεί το συγκεκριμένο αποτέλεσμα.

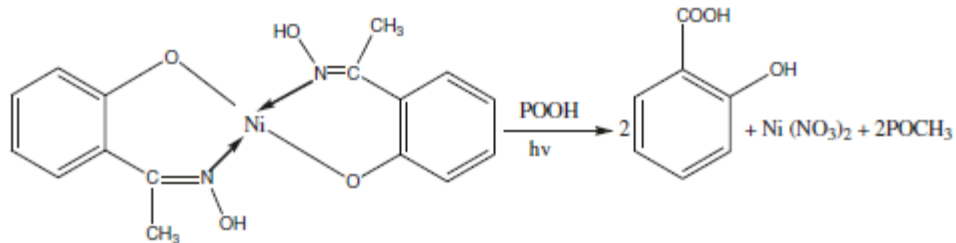
Πρόσθετα που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία σταθεροποιητών, είναι οι οργανομεταλλικές ενώσεις του νικελίου. Οι ενώσεις που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι το διβουτυλοδιθειοκαρβαμικό νικέλιο, το νικέλιο-2,2,2-θιο-δισ(4-οκτοφαινολάτη)-η-βουτυλαμίνη, καθώς και μερικοί φαινολικοί σταθεροποιητές. Η διαφορά μεταξύ των απορροφητών UV και των απενεργοποιητών συνίσταται στο ότι η προστασία του πολυμερούς στη πρώτη περίπτωση γίνεται μέσω απορρόφησης του υπεριώδους φωτός από τους απορροφητές ενώ στη δεύτερη περίπτωση οι απενεργοποιητές αποσβήνουν τις διεγερμένες καταστάσεις των μορίων των πολυμερών. Στην πραγματικότητα όμως, έχει φάνει ότι οι απορροφητές μπορούν επίσης να λειτουργήσουν ως απενεργοποιητές.

### **6.8 Αποσυνθέτες υδροϋπεροξειδίων [12]**

Τα υδροϋπεροξειδία αποτελούν, τα πιο δραστικά είδη που προκύπτουν με τη φωτοαποικοδόμηση των πολυμερών. Μπορούν να παραχθούν κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του πολυμερούς, καθώς και κατά την ακόλουθη έκθεση πολυμερών σε φως και θερμότητα παρουσία αέρα. Οι αποσυνθέτες υδροϋπεροξειδίων είναι ενώσεις που δρουν αντιδρώντας απευθείας με υδροϋπεροξειδίο (ROOH) του πολυμερούς. Η αποσύνθεση του υδροϋπεροξειδίου στο πολυμερές προς μη ριζικά παράγωγα παρουσιάστηκε για πρώτη φορά τους.

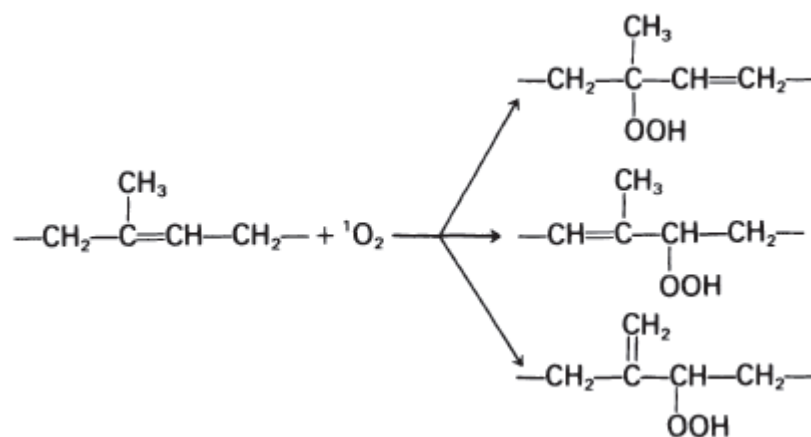
Πολλά μεταλλικά σύμπλοκα με υποκατάστατες που περιέχουν θείο όπως το διακυλοθειοκαρβονικό και το διακυλοθειοφωσφορικό, όχι μόνο αποσυνθέτουν το υδροξειδίου σε φιλμ PE, αλλά λειτουργούν και αποτελεσματικά στη φωτοαθεροποίηση έναντι της UV ακτινοβολίας δρώντας ως απορροφητές UV και ως απενεργοποιητές διεγερμένων καταστάσεων. Στην περίπτωση της πολυολεφίνης, η φωτόλυση των υδροϋπεροξειδίων οδηγεί στο

σχηματισμό ορισμένων καρβονυλικών ενώσεων και / ή αλκοξυ ριζών. Οι ενώσεις που ανήκουν σε αυτή τη κατηγορία αποτελούν διάφορα οργανικά φωσφορώδη άλατα και ενώσεις χηλικού νικελίου, οι οποίες δρουν μειώνοντας στοιχειομετρικά το υδροπεροξείδιο, όπως παρουσιάζεται στην παρακάτω αντίδραση:



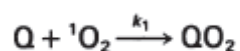
### 6.9 Απενεργοποίηση μονήρους οξυγόνου [17]

Το μονήρες οξυγόνο ( $^1\text{O}_2$ ) που παράγεται από χημικές ή φυσικές μεθόδους αντιδρά με πολυμερή που περιέχουν ακόρεστους δεσμούς, κυρίως με πολυδιένια, μέσω αντίδρασης τύπου Alder-ene που οδηγεί στο σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων.



Για την προστασία των πολυμερών από αυτού του τύπου τις αντιδράσεις, πρώτα πρέπει να γίνει απενεργοποίηση του απλού οξυγόνου  $^1\text{O}_2$ , προσθέτοντας στο πολυμερές απενεργοποιητές μονήρους οξυγόνου (**Q**), οι οποίες μπορεί να αντιδράσουν με δύο μηχανισμούς:

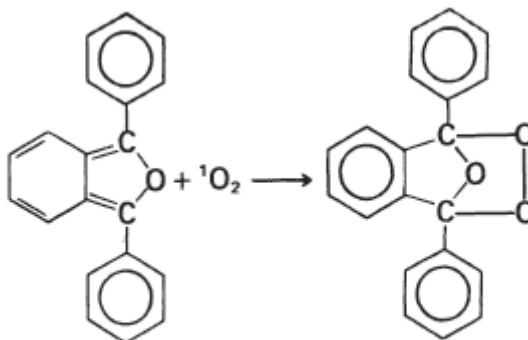
(i) με χημική απόσβεση:



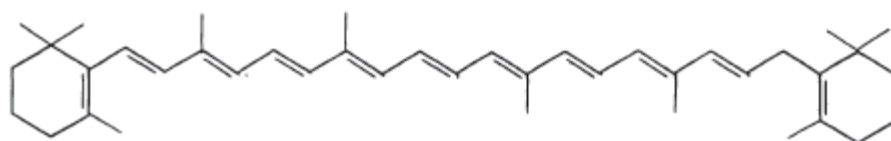
(ii) με φυσική απόσβεση:



Ένας από τους πιο αποτελεσματικούς απενεργοποιητές οξυγόνου  ${}^1O_2$  είναι το 1,3-διφαινυλισοβενζοφουράνιο (αναφέρεται επίσης ως 2,5-διφαινυλ-3,4-ισοβενζοφουράνιο), το οποίο αντιδρά με το οξυγόνο  ${}^1O_2$  για να σχηματίσει το οζονίδιο του 1,2-διφαινυλ-3,4-βενζοκυκλοδιενίου:



Επίσης, το β-καροτένιο, καθώς και άλλα καροτενοειδή απενεργοποιούν το οξυγόνο  ${}^1O_2$  με φυσική και χημική απόσβεση (Εικόνα 11).



**Εικόνα 11.** Η δομή του β-καροτενίου

Τέλος, οι παρεμποδισμένες φαινόλες μπορούν να αντιδράσουν αλλά και να λειτουργούν ως απενεργοποιητές απλού οξυγόνου  ${}^1O_2$ , ανάλογα με τους υποκαταστάτες τους και τις συνθήκες της αντίδρασης.

## **6.10 Ριζικοί καθαριστές [18]**

Η απομάκρυνση των ριζικών ενδιάμεσων είναι ένας άλλος τρόπος σταθεροποίησης του πολυμερούς. Οι ριζικοί καθαριστές λειτουργούν παρεμβαίνοντας στο πολλαπλασιαστικό βήμα στην οξειδωτική αλυσίδα και αυτό μπορεί να είναι επιτυγχάνεται με δύο τρόπους:

(i) Αντίδραση με ρίζες από το στάδιο της διάδοσης ( $P\cdot$ ,  $PO\cdot$ ,  $POO\cdot$ )

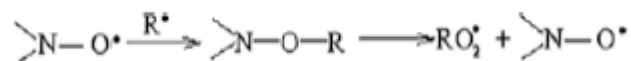
(ii) Αντίδραση με προκύπτοντα υδροϋπεροξειδία, τα οποία είναι η αιτία για τη διακλάδωση της αλυσίδας κατά τη διαδικασία της

## **6.11 Παρεμποδισμένες αμίνες (σταθεροποιητές φωτός αμίνης, HALS)[12]**

Η παρεμποδισμένη αμίνη αντιπροσωπεύει τον πιο πρόσφατο τύπο σταθεροποιητών υπεριώδους φωτός. Αυτά τα προϊόντα παράγονται βιομηχανικά από το 1980, με τον πρώτο σταθεροποιητή HALS-1 (Tinuvin 770, Sanol LS 770) με χημικό τύπο δις-(2,2,6,6-τετραμεθυλ-4-πιπεριδινυλ) σεβακικός εστέρας. Άλλες σημαντικές ενώσεις HALS είναι: το δις (1,2,2,6,6-πενταμεθυλ-4-πιπεριδιδυλ) σεβακικό οξύ (γνωστός ως Tinuvin 292), η πολυμερική μορφή του διμεθυλεστέρα του βουτυρικού οξέος με 4-υδροξυ-2,2,6,6-τετραμεθυλ πυριδίνη (HALS-2) και το πολύ-[[6- [1,1,3,3-τετραμεθυλβουτυλ) αμινο] -1,6-εξαδυλ [(2,2,6,6-τετραμεθυλ-4-πιπεριδινυλ)-ιμινο]] (HALS 3). Οι ενώσεις HALS χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό για την φωτοσταθεροποίηση πολυολεφινών λόγω του ανταγωνιστικού κόστους και των υψηλών επιδόσεων, που επιτρέπουν τη χρήση χαμηλότερων ποσοτήτων αυτών σε σύγκριση με αυτό των απορροφητών UV, όπως δηλαδή ενώσεων βενζοφαινόνης και βενζοτριαζόλης. Έχει φανεί ότι μίγματα ενώσεων HALS με βενζοφαινόνης παρουσιάζουν συνεργική φωτοσταθεροποιητική δράση. Άλλες παρεμποδισμένες αμίνες που χρησιμοποιούνται με καλά αποτελέσματα στην επίτευξη της σταθεροποίησης πολυολεφίνης, πολυουρεθάνης, πολυστυρολίου, ABS, συμπολυμερή ακρυλονιτριλίου στυρολίου, αποτελούν παράγωγα πιπεριδίνης όπως: η 2,2,6,6-τετραμεθυλοπιπεριδίνη, η 2,2,6,6-

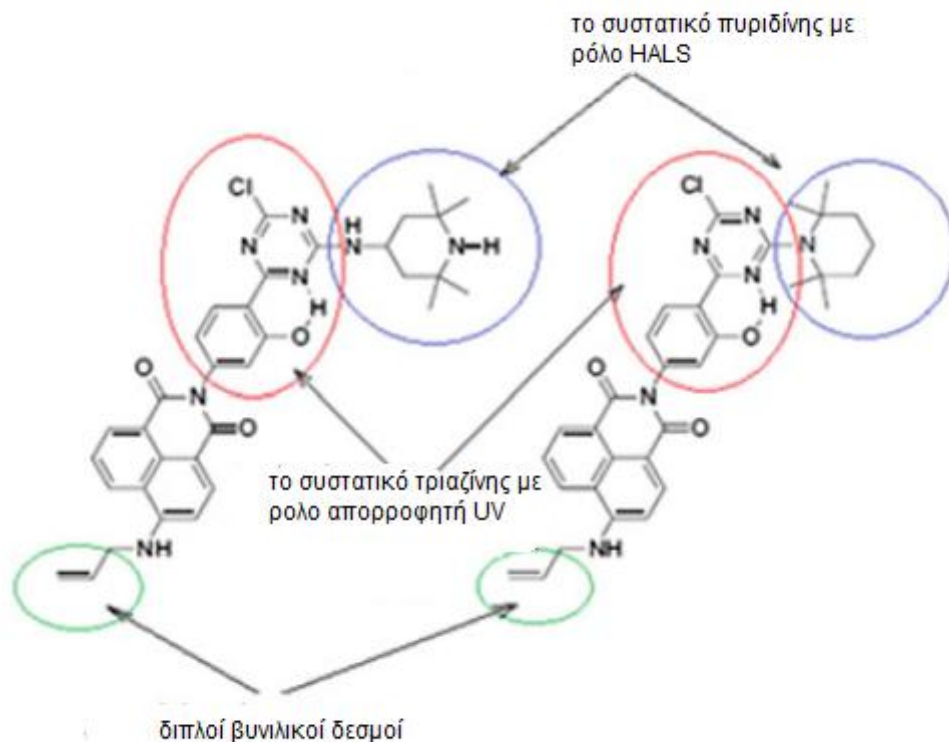
τετραμεθυλο-4-υδροξυ-φωσφονοπιπερίνη ή από σταθερές ελεύθερες ρίζες όπως: η 4-[κυανό (φαινυλομεθυλένιο)-2,2,6,6-τετραμεθυλ-πιπεριдиноξίλη], η 4-(ουρεΐδοδιμινο)-2,2,6,6-τετραμεθυλ-πιπεριдиноξίλη, 2',2',6',6' τετραμεθυλσπειρο (βενζιμιδαζολίνη) -2,4-πιπεριдиноξίλη.

Ο μηχανισμός φωτοσταθεροποίησης των παρεμποδισμένων αμινών συνίσταται από διεργασίες, όπως η απομάκρυνση ελεύθερων ριζών, δηλαδή μέσω του κύκλου Denisov. Παρατηρήθηκε ότι οι ενώσεις αυτές απορροφούν ακτίνες UV με μήκη κύματος μικρότερο από 290 nm. Αρκετές ενώσεις, όπως οι τετραμεθυλοπιπεριδίνες δρουν είτε ως καταστροφείς των ελεύθερων ριζών αντιδρώντας απευθείας με μονάδες υπεροξυλίου είτε ως καταλύτες προς σχηματισμό ρίζας νιτροξυλίου υπό την επίδραση υπεριώδους φωτός κατά τη διαδικασία αναγέννησης:



Έχει αναφερθεί ότι και άλλοι μηχανισμοί φωτοοξειδωσης είναι επίσης αξιόπιστοι. Οι μηχανισμοί αυτοί έχουν να κάνουν με τη συμπλοκοποίηση στοιχείων μετάλλων μετάπτωσης, τη συμπλοκοποίηση και την αποσύνθεση υδροϋπεροξειδίων, και την απόσβεση φορτισμένου συμπλόκου πολυμερούς-οξυγόνου [38]. Μια ενδιαφέρουσα λύση για τη φωτοσταθεροποίηση είναι η χρήση ορισμένων ουσιών που περιέχουν δομικές μονάδες που συνδυάζουν τόσο τις ιδιότητες των απορροφητών UV όσο και των παρεμποδισμένων αμινών (HALS), όπως παράγωγα της 1,8-ναφθαλιμίδης που περιέχουν θραύσματα 2-(2-υδροξυφαινυλ)-1,3,5-τριαζίνης και 2,2,6,6-τετραμεθυλπιπεριδίνης που προηγουμένως έχουν συμπεριληφθεί στις δομές και είναι ικανές να πολυμεριστούν μέσω διπλού βινυλικού δεσμού (Εικόνα 12).



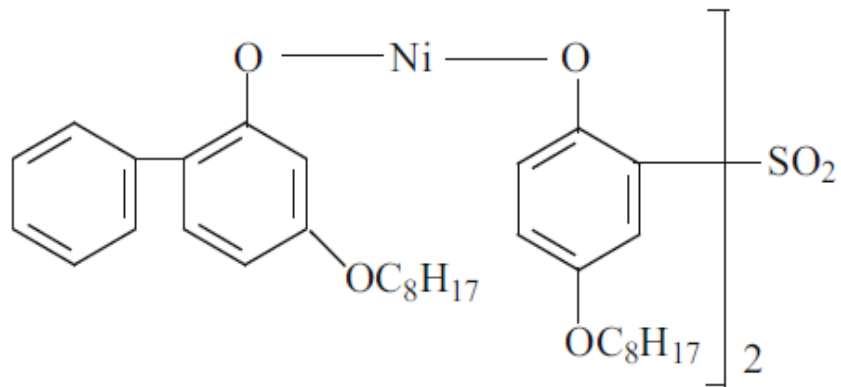


**Εικόνα 12.** Δομές παραγώγων της 1,8-ναφταλιμίδης που περιέχει ίχνη HALS και απορροφητή UV

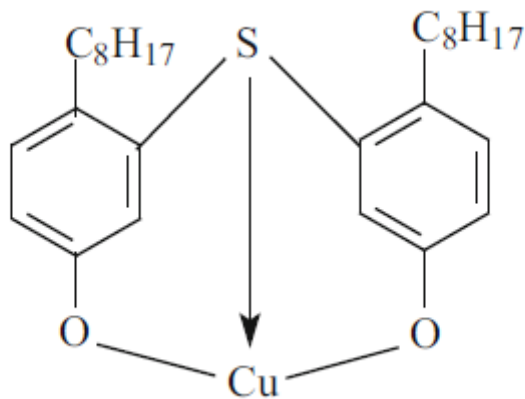
Αυτές οι ουσίες παρουσιάζουν εκπομπή κιτρινοπράσινου φθορισμού λόγω της ομάδας της τριαζίνης, η οποία έχει το ρόλο του απορροφητή UV. Οι ενώσεις αυτές είναι αποτελεσματικές στη φωτοσταθεροποίηση δεδομένης της διπλής ταυτόχρονης δράσης τους : την απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας και την παρεμπόδιση της οξείδωσης των φωτοεπαγόμενων των ελεύθερων ριζών μέσω της παρεμποδισμένης ομάδας αμίνης.

Εκτός από τις παραπάνω μεθόδους, υπάρχουν και άλλες μέθοδοι φωτοσταθεροποίησης πολυμερών υλικών όπως:

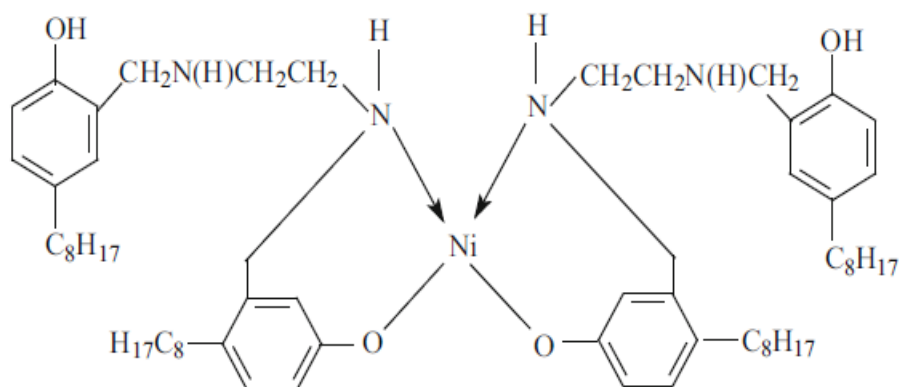
- με τη χρήση οργανομεταλλικών ενώσεων νικελίου, χαλκού και μετάλλων μετάπτωσης, όπως αυτά που παρουσιάζονται στους τύπους σταθεροποιημένου πολυμερούς [71-78]:



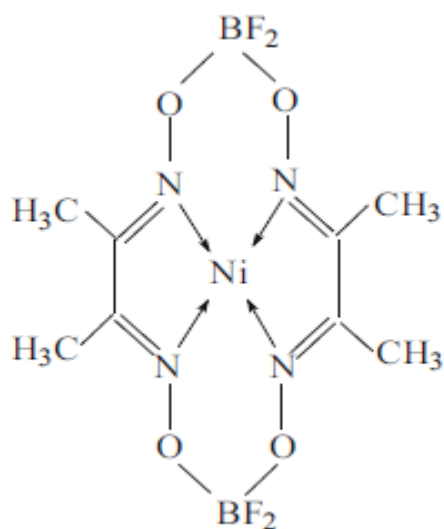
**Εικόνα 13.** Σύμπλοκο νικελίου με δις-σουλφονύλιο για πολυαιθυλένιο και πολυολεφίνες γενικότερα



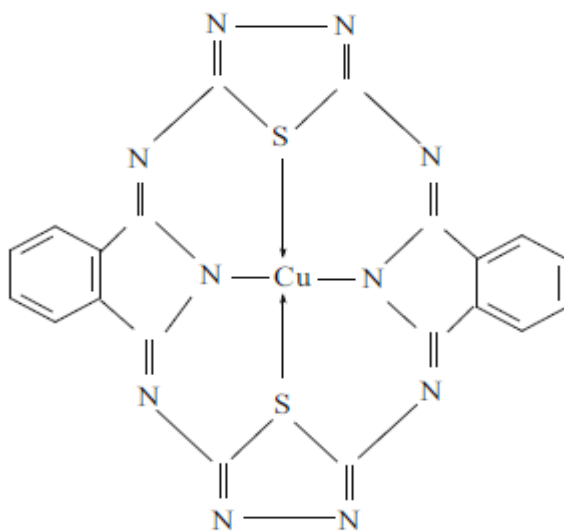
**Εικόνα 14.** Σύμπλοκο χαλκού για πολυαιθυλένιο



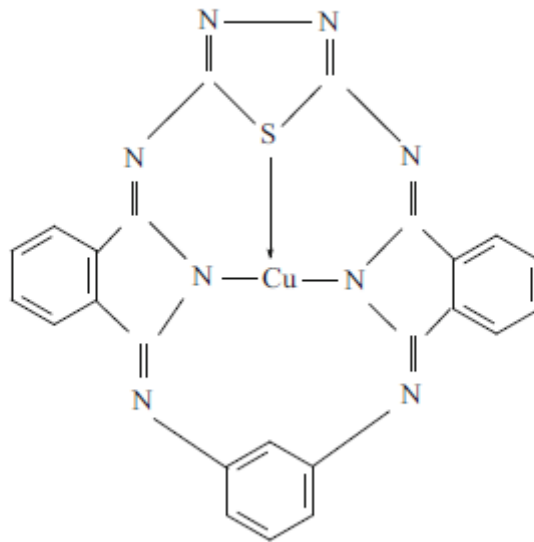
**Εικόνα 15.** Άλατα νικελίου με N-(αλκυλ-υδροξυβενζυλ) αλκυλενο-πολυαμίνη για πολυτροπυλένιο



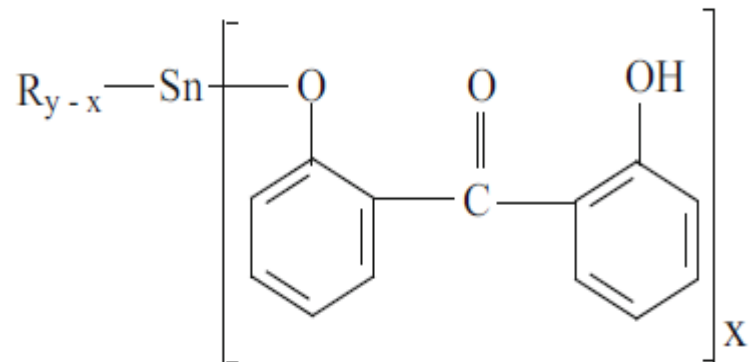
**Εικόνα 16.** Σύμπλοκο νικελίου-βορίου διφθορίου-N, N-δισ (διμεθυλογλυοξίμη)



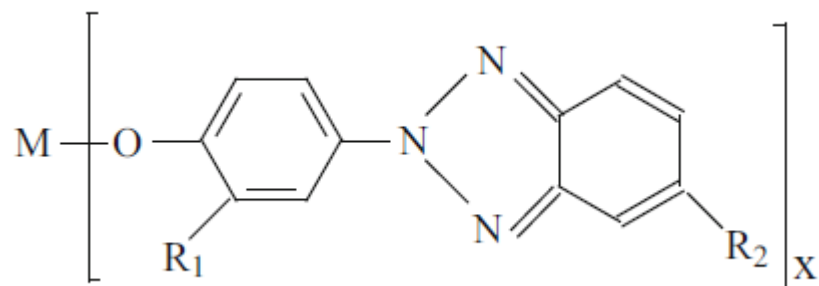
**Εικόνα 17.** Σύμπλοκο χαλκού με θειοθειαζολινδιόλιο για πολυαμίδια



**Εικόνα 18.** Σύμπλοκο χαλκού με θειαζολιζοϊνδολεφαινυλένιο για πολυαμίδια



**Εικόνα 19.** ο-υδροξυβενζοφαινόνη με οργανοκασσιτερική ένωση



**Εικόνα 20.** Βενζοτριαζόλη με μέταλλο

- συνεργιστική δράση ζευγών φωτοσταθεροποιητών με αντιοξειδωτικά

Αυτά τα ζευγάρια προστατευτικών οξείδωσης έχουν ως κύριο ρόλο την καθυστέρηση της προόδου της φωτοχημικής αποδόμησης μέσω της αναστολής της οξείδωσης των ελεύθερων ριζών και την αποσύνθεση υδροϋπεροξειδίων. Αυτός ο τύπος ενώσεων περιλαμβάνει αντιοξειδωτικά, αιθάλη, ZnO (που ενεργοποιείται από την υπεριώδη ακτινοβολία) ή άλλες ενώσεις που εμπλέκονται στις αντιδράσεις οξείδωσης / αναγωγής.

- τη βελτίωση της αντοχής του πολυμερούς στο φως μέσω διαδικασιών καθαρισμού και τροποποίησης τους

Η αύξηση της αντοχής στο φως του πολυμερούς μπορεί να επιτευχθεί με πολλούς τρόπους. Παραθέτουμε τους παρακάτω:

(α) Διασφάλιση υψηλής καθαρότητας σε πολυμερή και πρόσθετα

Είναι γνωστό ότι τα πολυμερή μπορούν να ενσωματώνουν μόρια, ιχνοστοιχεία ή ακαθαρσίες κατά τη σύνθεση τους που συμβάλλουν στη μείωση της αντοχής τους στη φωτοσταθεροποίηση. Μεταλλικά κατάλοιπα ή ενώσεις καταλύουν τις αντιδράσεις φωτοοξείδωσης, όπως για παράδειγμα τα ίχνη μαγγανίου. Είναι επίσης γνωστή η καταλυτική επίδραση του χαλκού άλλα και άλλων στοιχείων μετάπτωσης στη θερμοοξείδωση πολλών πολυμερών [51]. Ακόμα και ίχνη άλλων ξένων ομάδων στη δομή του πολυμερούς μπορεί να μειώσουν την αντίσταση στη φωτοοξείδωση των πολυμερών.

(β) Κατάλληλη τροποποίηση της δομής του πολυμερούς με την ενσωμάτωση ορισμένων σταθεροποιητών κατά τον πολυμερισμό. Με αυτή τη διαδικασία εξαλείφεται το πρόβλημα της εξάτμισης του φωτοσταθεροποιητή κατά την επεξεργασία του πολυμερούς ή την μετανάστευσή του κατά την αποθήκευση και μπορεί να επιτευχθεί με:

- την προσάρτηση μορίου φωτοσταθεροποιητή απευθείας στο πολυμερές, μέσω εισαγωγής κάποιας δραστικής ή ικανής για πολυμερισμό ομάδας, όπως βινυλικής ή αλλυλικής ομάδας με χημική ή φυσική διαδικασία.

- την παρασκευή απορροφητών UV που μπορούν να πολυμεριστούν οι ίδιοι και να οδηγήσουν στην παρασκευή πολυμερών που περιέχουν ομάδες φωτοσταθεροποίησης με πολυμερισμό ή συμπολυμερισμό ορισμένων μονομερών.

- τη χρήση της φωτο-αναδιοργάνωσης των πολυμερών με πρόσθετα. Για παράδειγμα, με αυτό το σκοπό ελήφθησαν ομοπολυμερή και συμπολυμερή 5-ακρυλοξυμεθυλοσαλικυλικού φαινυλίου και 5-μεθακρυλοξυμεθυλο-σαλικυλικό φαινυλίου με οξικό βινύλιο, χλωριούχο βινυλιδένιο και χλωριούχο βινύλιο.

### **6.12 Χρωστικές ουσίες [18][16]**

Οι χρωστικές ουσίες είναι αδιάλυτες ανόργανες ή μεταλλικές και οργανικές ενώσεις σύνθετης δομής, όπως μέταλλο σε σκόνη, όπως του αλουμινίου που είναι εξαιρετικός ανακλαστήρας του υπεριώδους φωτός. Ενώσεις όπως το  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , το  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , το  $\text{ZnO}$  και το  $\text{TiO}_2$  είναι ανόργανες χρωστικές ουσίες εξαιρετικής ισχύος ως UV παρεμποδιστές. Οργανικές χρωστικές ουσίες όπως η αζώ- και η ανθρακινόνη εμφανίζουν καλή απορρόφηση στο UV. Οι χρωστικές χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα και ενσωματώνονται σε πολυμερή, επιστρώσεις, μελάνια κ.λπ. για λόγους:

- μείωσης κόστους
- ενίσχυσης
- σκλήρυνσης
- βελτίωσης αντοχής σε ολίσθηση
- εφέ χρώματος
- σταθερότητας κατά την αποθήκευση

Μια χρωστική που προορίζεται να δρα ως φίλτρο φωτός πρέπει να είναι:

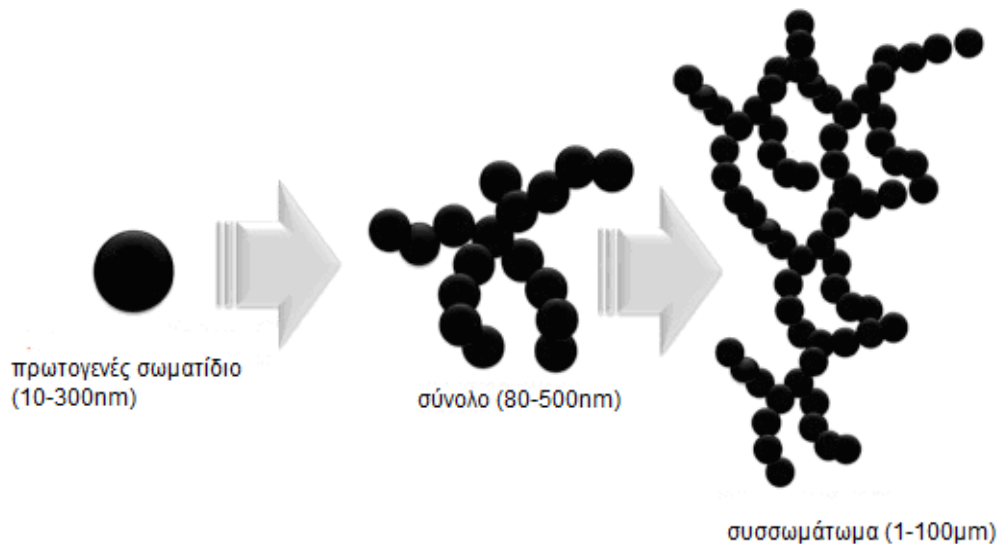
- σταθερή στο φως με μακροπρόθεσμη απόδοση
- χωρίς ξεθώριασμα
- σταθερή στη θερμότητα για να αντέξει τις συνθήκες επεξεργασίας στις οποίες υπόκεινται τα πολυμερή
- ανθεκτική στη μετανάστευση
- χαμηλού κόστους και μη τοξική

Η επίδραση των χρωστικών ουσιών στην φωτοσταθερότητα του πολυμερούς δεν είναι πλήρως κατανοητή. Όταν μια χρωστική ουσία, που μπορεί να απορροφήσει UV, εισαχθεί σε ένα πολυμερές, τότε αυτή λειτουργεί ως φίλτρο για τα προϊόντα της φωτοοξειδωσης .

Αν αυτά τα προϊόντα δεν φωτοοξειδωθούν, τότε συσσωρεύονται στη μήτρα του πολυμερούς. Οι χρωστικές ενώσεις δρουν ως εξαιρετικά απορροφητικά πρόσθετα και για αυτό το λόγο τα φωτοοξειδωτικά φαινόμενα περιορίζονται κυρίως στην επιφάνεια των δειγμάτων.

### **6.12.1 Ο στοιχειακός άνθρακας/αιθάλη [16]**

Ο στοιχειακός άνθρακας είναι ένας από τους πιο αποτελεσματικούς και διαδεδομένους απορροφητές φωτός. Αποτελείται από πολύ λεπτά σωματίδια συντηγμένα μαζί για να σχηματίσουν πρωτογενή συσσωματώματα. Η μικροδομή σωματιδίων αιθάλης απεικονίζεται στην Εικόνα 21 .



**Εικόνα 21.** Η σύντηξη πρωτογενών σωματιδίων αιθάλης για σχηματισμό συσσωματώματος [21]

Ο άνθρακας περιέχει διάφορες λειτουργικές ομάδες, όπως καρβονύλιο, υδροξύλιο, κινόνη, αιθέρα κ.λπ. Ο άνθρακας απορροφά τη UV ακτινοβολία πιο αποτελεσματικά από άλλες χρωστικές και αποτελεί ένα αποτελεσματικό σταθεροποιητή φωτός για πολυμερή, όπως το πολυαιθυλένιο. Η υψηλή απόδοση του ως σταθεροποιητής φωτός πιθανώς οφείλεται στην ικανότητά του να ενεργεί ως εσωτερικό φίλτρο για την υπεριώδη ακτινοβολία, αλλά και ως ριζικός καθαριστής, επειδή πολλοί τύποι αιθάλης περιέχουν σταθερές ρίζες και απενεργοποιητές απλών και τριπλών καταστάσεων των πολυμερών.

Η αποτελεσματικότητα της αιθάλης εξαρτάται από τον τύπο του άνθρακα, το μέγεθος του σωματιδίων και το βαθμό διασποράς στη φάση του πολυμερούς. Η απόδοση του άνθρακα στην σταθεροποίηση έναντι στην υπεριώδη ακτινοβολία αυξάνεται καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται. Βέλτιστη συγκέντρωση αιθάλης είναι 3-5%. Υψηλότερα από αυτή τη συγκέντρωση, το πολυμερές χάνει την αντοχή σε εφελκυσμό και άλλες μηχανικές ιδιότητες.



### **6.13 Η φωτοσταθερότητα των πρόσθετων [17]**

Τα περισσότερα αντιοξειδωτικά και φωτοσταθεροποιητές είναι σταθερά στη πολυμερική μήτρα απουσία οξυγόνου, αλλά καταστρέφονται μέσω φωτοοξειδωτικών διεργασιών, πιθανώς από υπεροξικές ρίζες (ROO· και / ή POO·). Πολλοί φωτοσταθεροποιητές καταστρέφονται σχεδόν τελείως πολύ πριν από το τέλος της φωτοοξειδωτικής ζωής του πολυμερικού φιλμ.

Τέλος, υπολείμματα μετάλλων που προέρχονται από καταλύτες που χρησιμοποιούνται για πολυμερισμό των διαφόρων υποστρωμάτων, όπως το τιτάνιο και το αλουμίνιο, αυξάνουν τη φωτόλυση των φαινολικών αντιοξειδωτικών καθώς και άλλων φωτοσταθεροποιητών.

## **7. Φωσταθεροποίηση χαρακτηριστικών πολυμερών**

### **7.1 Πολυαιθυλένιο**

Το πολυαιθυλένιο είναι το πιο κοινό θερμοπλαστικό πολυμερές με πολλαπλές εφαρμογές σε

- μονωτικά υλικά
- ηλεκτρικά καλώδια
- σωλήνες
- συσκευασίες (σακούλες, φιλμ, δοχεία)
- ιατροτεχνολογικά προϊόντα

άλλα και σε άλλους τομείς λόγω της καλής μηχανικής αντοχής του .

Προκειμένου να αυξηθεί η ανθεκτικότητα του προϊόντος αυτού έναντι της επίδρασης των περιβαλλοντικών συνθηκών, και ειδικά στην έκθεση του στην

υπεριώδη ακτινοβολία, το πολυαιθυλένιο σταθεροποιείται με τη βοήθεια διαφόρων χημικών πρόσθετων. Για να εξεταστεί η αποτελεσματικότητα των χημικών αυτών πρόσθετων, υπάρχουν πολλοί τρόποι ώστε να γίνει αξιολόγηση του επιπέδου φωτοαποδόμησης του PE όπως: η φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (ESR), η απορρόφηση UV και FTIR [22–24], το κλάσμα γέλης, η μέτρηση μηχανικών ιδιοτήτων [22] και διάφορες τεχνικές θερμικής ανάλυσης. (TGA [25, 26], DSC [66, 26, 27], CL [25, 28, 29]).

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι φωτοσταθεροποιητές για PE περιλαμβάνουν ενώσεις παρεμποδισμένων αμινών, HALS. Αυτές οι ενώσεις είναι έως και τέσσερις φορές πιο αποτελεσματικές από τα χηλικά σύμπλοκα με νικέλιο και έως και δέκα φορές περισσότερο από τους συνηθισμένους απορροφητές UV [23, 30]. Σύμφωνα με τον Malik [31] ένας αποτελεσματικός σταθεροποιητής πρέπει να συμμορφώνεται με τρεις βασικές απαιτήσεις:

- υψηλή σταθερότητα ή συμβατότητα με τη μήτρα του πολυμερούς
- ελάχιστη διάχυση και
- υψηλό βαθμό ομοιογένειας δραστικών ομάδων

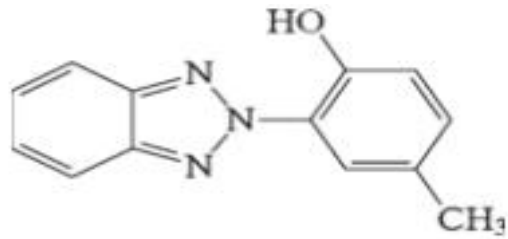
Είναι, πλέον, γνωστό ότι στην περίπτωση των πολυμερών είναι πολύ δύσκολο να επιτευχθεί καλή ομοιογένεια των σταθεροποιητών εντός της μήτρας του πολυμερούς. Για να μειωθεί η διάχυση του σταθεροποιητή εκτός της μήτρας του πολυμερούς είναι απαραίτητο να χρησιμοποιούνται σταθεροποιητές με υψηλό μοριακό βάρος ή η τρέχουσα τεχνική για τη σταθεροποίηση UV της πολυολεφίνης, τον εμβολιασμό του σταθεροποιητή στο πολυμερές [23, 32].

Οι Mosnacek et al. παρασκεύασαν διάφορες διαζω-ενώσεις, οι οποίες εμβολιάστηκαν σε μεμβράνες πολυαιθυλενίου, με ομάδες τροποποιημένων αμινών, HAS (Hindered Amine Stabilizer). Έπειτα, ενεργοποιήθηκαν με υπεριώδες φως ( $\lambda > 210$  nm). Οι επεξεργασμένες μεμβράνες χαρακτηρίστηκαν με μετρήσεις φασματοσκοπίας FT-IR και γωνίας επαφής. Οι κβαντικοί μηχανικοί υπολογισμοί Ab-initio επέτρεψαν την προσομοίωση των φασμάτων απορρόφησης υπεριώθρων του εμβολιασμένου πολυμερούς. Κατ' αυτόν τον τρόπο αποδείχτηκε ότι η

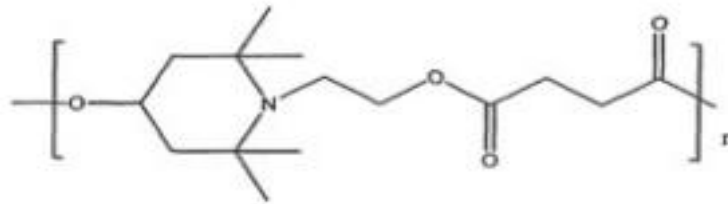
διαδικασία εμβολιασμού αυξάνει τη φωτοσταθερότητα του πολυαιθυλενίου έναντι της φωτο-οξειδωσης σε μεγάλο βαθμό.

Οι Yang et al. μελέτησαν την φωτοαποικοδόμηση του γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LLDPE), τροποποιημένο με ανόργανα νανοπληρωτικά και / ή ενώσεις σταθεροποιητών φωτός. Παρατηρήθηκε, με μετρήσεις φασματοσκοπίας FT-IR, ότι τα χρησιμοποιούμενα νανο-πληρωτικά ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  και  $\text{ZnO}$ ) είχαν θετική επίδραση στη φωτοσταθεροποίηση του LLDPE, με τα πληρωτικά να μειώνουν το ρυθμό αποδόμησης του. Ωστόσο, η παρουσία νανοσωματιδίων  $\text{ZnO}$  και  $\text{TiO}_2$  προκαλεί ταχύτερη αποικοδόμηση στο πολυαιθυλένιο που εκτίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία. Αυτό το αποτέλεσμα καταφάνηκε τόσο από την αύξηση της παρουσίας ομάδων καρβονυλίου όσο και από την παραγωγή  $\text{CO}_2$  σε υποστρώματα LDPE παρουσία νανοσωματιδίων  $\text{ZnO}$  [33].

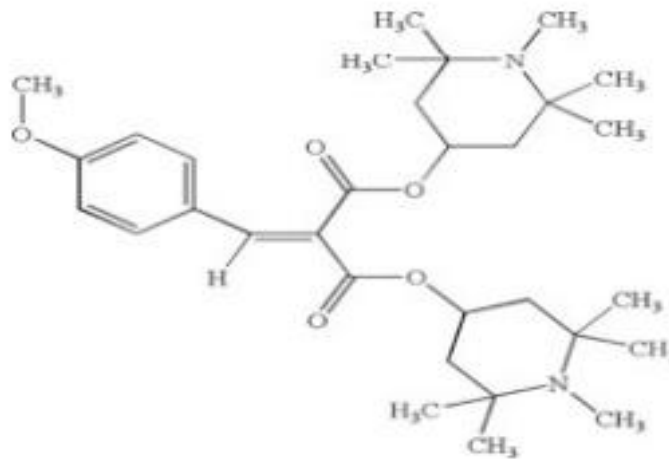
Οι Jira et al. [34] μελέτησαν τη συμβολή στη φωτοσταθερότητα πολυαιθυλενίου που προκαλείται από τον απορροφητή UV 2- (3-μεθυλ-6-υδροξυφαινυλ) βενζοτριαζόλη (Tinuvin P) και δύο σταθεροποιητές UV τύπου HALS: (2,2,6,6-τετραμεθυλ-4-πυριδυλ-ηλεκτρικός) πολυεστέρα (Tinuvin 622) και [(4-μεθοξυφαινυλ)-μεθυλένιο]-δισ(1,2,2,6,6-πενταμεθυλ-4-πυριδινυλ) προπανοδιοϊκό εστέρα (Sanduvor PR31) μέσω ισοθερμικής κ μη ισοθερμής χημειοφωταύγειας, CL. Οι δομές των σταθεροποιητών παρατίθενται στην Εικόνα 22.



Tinuvin P



Tinuvin 622



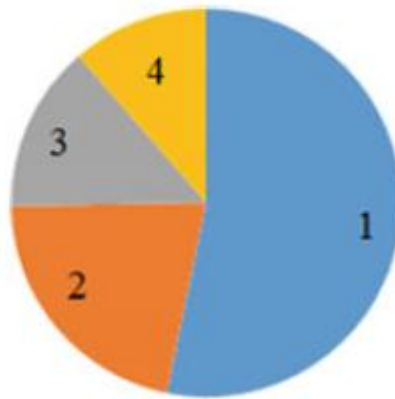
Sanduvor PR31

**Εικόνα 22.** Οι δομές των Tinuvin P, Tinuvin 62 Sanduvor PR31

Η μέθοδος της χημειοφωταύγειας παρέχει αξιόπιστες πληροφορίες σχετικά με τη βελτίωση του χρόνου ζωής του πολυαιθυλενίου και την αξιολόγηση της σταθερότητας του με μέτρο το χρόνο αναγωγής οξείδωσης (OIT) μέσω ισόθερμης CL και τη θερμοκρασία έναρξης οξείδωσης (OOT) μέσω της μη ισόθερμης CL. Ενδεικτική παράμετρος για τη φωτοαποικοδόμηση των πολυμερών είναι το ολοκληρωμένο σήμα CL μη ισόθερμης χημειοφωταύγειας, σήμα ( $\Sigma_{CL}$ ), το οποίο είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση των ενδιάμεσων υπεροξειδίων που

συσσωρεύτηκαν κατά την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία. Χαμηλές τιμές του  $\Sigma_{CL}$  σχετίζονται με το σημαντική αποτελεσματικότητα στη σταθερότητα έναντι της οξειδωσης [34].

Στην Εικόνα 23, εικονογραφείτε η φθίνουσα σειρά σταθερότητας απέναντι στη UV που παρέχεται από τα πρόσθετα: Tinuvin 622> Tinuvin P> Sandunor PR 31 όπως υπολογίστηκε από το ολοκληρωμένο σήμα της μη ισόθερμης CL για LDPE.



**Εικόνα 23.** Η απεικόνιση του μεγέθους του σήματος  $\Sigma_{CL}$  για LDPE που περιέχει και σταθεροποιητές UV: 1 χωρίς σταθεροποιητή UV, 2 Sandunor PR 31, 3 Tinuvin P, 4 Tinuvin 622 [34]

Η προσθήκη ενώσεων HALS σε PE ρητίνη μπορεί να επεκταθεί αποτελεσματικά ακόμα και από την προστασία έναντι της επιφανειακής φωτοοξειδωσης του XLPE και τη φωτοδιασταυρωση του PE. Τα δεδομένα FTIR και XPS έδωσαν αποδείξεις ότι η επιφανειακή φωτοοξειδωση του XLPE αυξάνεται καθώς ο χρόνος ακτινοβολίας UV αυξάνεται και τα κύρια σχηματισμένα προϊόντα είναι υδροϋπεροξειδία και καρβονύλομάδες [35]. Αποδείχθηκε ότι ορισμένες ενώσεις στοιχείων μετάπτωσης όπως ο στεατικός χαλκός θα μπορούσαν να καθυστερήσουν τη φωτο-αποικοδόμηση του HDPE [36] και PP [37]. Ο στεατικός χαλκός ενεργεί τόσο ως απορροφητής υπεριώδους ακτινοβολίας όσο και ως ριζικός καθαριστής. Η λειτουργία του στεατικού χαλκού για την προστασία της πολυολεφίνης είναι δισχιδής και περιγράφεται με τις παρακάτω δυο επιδράσεις [37]:

- φωτοχημική αντίδραση του στεατικού χαλκού λαμβάνει χώρα πριν από την αποικοδόμηση του πολυμερικού υποστρώματος ·

- αντίδραση των ιόντων χαλκού με ρίζες που σχηματίζονται από τη διάσπαση των ομάδων κετόνης μέσω αντίδρασης τύπου Norrish τύπου I προς το σχηματισμό ανενεργών ομάδων, όπως τερματικοί διπλοί δεσμοί άνθρακα-άνθρακα.

Πολλές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε συστήματα πολυαιθυλενίου / νανοκλειστών [38-40] έδειξαν ότι το πολυμερές αυτό, ως κύριο συστατικό των νανოსύνθετων, αποσυντίθεται ταχύτερα σε σχέση με το καθαρό υλικό, όταν εκτίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία. Αυτό το χαρακτηριστικό εξηγήθηκε από τον τρόπο αλληλεπίδρασης των οργανικών ενώσεων αργίλου και του αντιοξειδωτικού που χρησιμοποιείται για την προστασία του πολυμερικού υποστρώματος.

Οι Morlat-Therias et al. παρατήρησαν στη μελέτη τους για τη φωτοχημική σταθεροποίηση των νανოსύνθετων LLDPE / αργίλου με φασματοσκοπία υπεριώθρων [41] ότι η παρουσία οργανικών ενώσεων αργίλου προκαλεί έκπτωση της ανθεκτικότητας των νανοςύνθετων που εκτίθενται σε τεχνητό ή φυσικό υπεριώδες φως. Συγκρίνοντας την αποτελεσματικότητα που παρέχεται από διάφορους απορροφητές UV (Cyasorb UV-1164, Cyasorb UV-2337, Cytec THT 6460) σε σχέση με την αποτελεσματικότητα μεταλλικών ενώσεων που δρουν ως απενεργοποιητές παρατηρήθηκε ότι η χρήση μεταλλικών απενεργοποιητών αποτελεί μια αποτελεσματική λύση για τη σταθεροποίηση του νανοςύνθετου υλικού. Παρουσία του μεταλλικού απενεργοποιητή, τα ενεργά μεταλλικά ιόντα απομακρύνονται με χηλίωση σχηματίζοντας ένα ανενεργό σύμπλοκο [41].

Διάφορες ενώσεις όπως η θειοβισφαινόλη φαίνεται ότι παρουσιάζουν πρώιμη οξειδωτική επίδραση στην αρχική φάση της φωτοοξείδωσης πολυαιθυλενίου, η οποία επιταχύνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωσή τους, ενώ κατά τη μεταγενέστερη περίοδο ακτινοβόλησης η συσσώρευση του καρβονύλιου καθυστερείται [42]. Η εν λόγω καθυστέρηση στη συσσώρευση του καρβονυλίου επιτυγχάνεται καθ' όλη την περίοδο της υπεριώδους έκθεσης με τη χρήση μιας ένωσης που βασίζεται σε δωδεκυλ-3,3'-θειοδιπροπιονικό. Κινητικές

μελέτες έδειξαν [42] ότι η συγκέντρωση των θειοβισφαινολών που ορίζει την πιο αποτελεσματική καθυστέρηση στη συσσώρευση καρβονυλομάδων σε φιλμς LDPE είναι 0,1 w / w%.

## **7.2 Πολυπροπυλένιο**

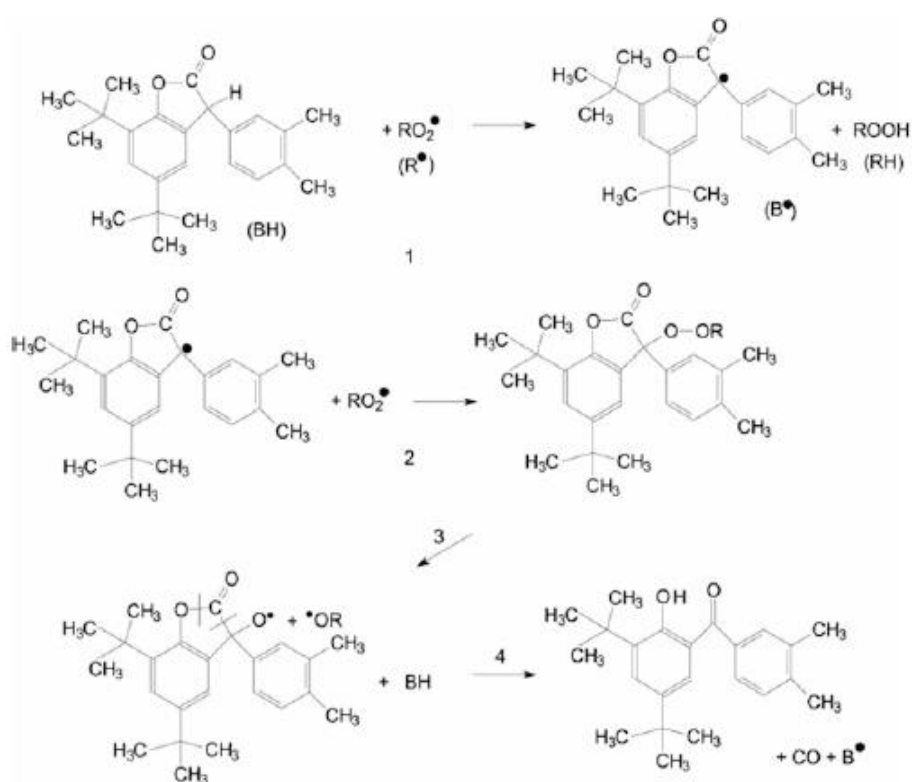
Η φωτοοξείδωση του πολυπροπυλενίου περιλαμβάνει την έναρξη της αλυσιδωτής αντίδρασης ελευθέρων ριζών με τη φωτόλυση των υδροϋπεροξειδίων, παράγοντας υπεροξυλικές ρίζες καθώς και αλκοξυ ρίζες. Τις τελευταίες δεκαετίες πολλές μελέτες ασχολούνται με την αξιοποίηση διαφόρων τύπων σταθεροποιητών για την καθυστέρηση της φωτοαποικοδόμησης του πολυπροπυλενίου. Αρκετές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με τις πειραματικές μεθόδους για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της φωτοσταθεροποιητικής τους ικανότητας [43–48].

Οι Rychlý et al. χρησιμοποίησαν φασματοσκοπία υπεριώθρων και υπεριώδους για την εκτίμηση και τη σύγκριση της δραστηρότητας δύο αντιοξειδωτικών, των Irganox HP 136 και Irganox 1010, στη UV σταθεροποίηση μεμβρανών πολυπροπυλενίου [48]. Η κορυφή που αντιστοιχεί στην εξάτμιση του καρβονυλίου στα  $1730\text{ cm}^{-1}$  κατέδειξε την υψηλή απόδοση του Irganox HP 136 στην σταθεροποίηση του PP που εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία. Η δραστηρότητα του Irganox HP 136 αποδείχτηκε αρκετά ανταγωνιστική σε σχέση με αυτής του Irganox 1010 (Πίνακας 7). Ο μηχανισμός σταθεροποίησης βασίζεται κυρίως στην απομάκρυνση των ελεύθερων ριζών που σχηματίζονται από την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι η τιμή του χρόνου επαγωγής για το Irganox HP 136 0,15% είναι παρόμοιος με τον χρόνο επαγωγής που μετρήθηκε με φόρτιση 0,30%.

**Πίνακας 7.** Η δραστικότητα των αντιοξειδωτικών Irganox HP 136 και Irganox 1010, στη UV σταθεροποίηση μεμβρανών πολυπροπυλενίου[48]

Δείγματα	Χρόνος αναγωγής (h)
Καθαρό προπυλένιο	100
PP + 0.10 % Irganox 1010	885
PP + 0.15 % Irganox HP 136	1214
PP + 0.30 % Irganox HP 136	1243

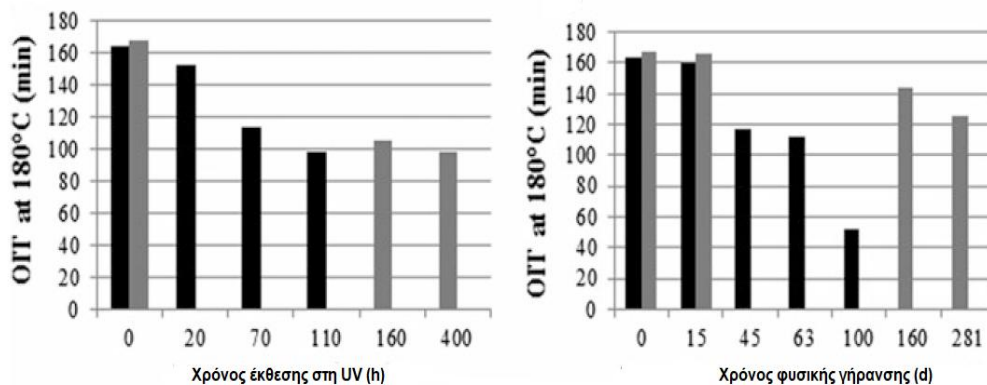
Έχει προταθεί ένας μηχανισμός για την σταθεροποίηση του Irganox HP 136 κατά τον οποίο η λακτόνη βενζοφουρανόνη μετατρέπεται στο οξειδωμένο PP σε παράγωγα 2-υδροξυ βενζοφαινόνης, τα οποία είναι αποτελεσματικά έναντι της επίδρασης του φωτός (Εικόνα. 24) [48].



**Εικόνα 24.** Ο μηχανισμός σταθεροποίησης του Irganox HP 136 σε πολυπροπυλένιο[48]



Η μέθοδος της χημειοφωταύγειας, CL, αποτελεί ένα αναλυτικό εργαλείο που χρησιμοποιείται συχνά για να χαρακτηριστεί η σταθεροποιητική επίδραση διαφόρων παρεμποδισμένων αμινών στο πολυπροπυλένιο. Η ανάλυση κινητικών παραμέτρων (ο χρόνος επαγωγής οξείδωσης, ο ρυθμός οξείδωσης, η ενέργεια ενεργοποίησης της οξείδωσης, η ένταση της CL) μπορεί να παρέχει αξιόπιστες πληροφορίες σχετικά με τη φωτοαποικοδόμηση του πολυπροπυλενίου τροποποιημένου με διάφορες ενώσεις HALS [46–48].



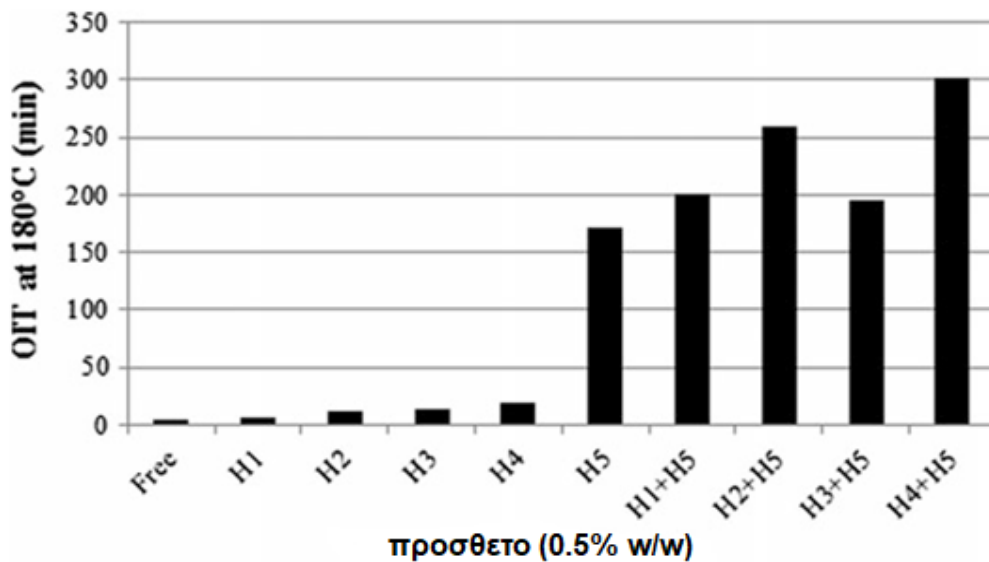
**Εικόνα 25.** Η ενέργεια ενεργοποίησης σε σχέση με το χρόνο έκθεσης για μη σταθεροποιημένο iPP (Μαύρο) και σταθεροποιημένο με 0,3% Sanduvor PR31 (Γκρι) [47]

Στην Εικόνα 25 φαίνονται οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης οξείδωσης που λαμβάνονται από μετρήσεις CL για μεμβράνη ισοτακτικού PP σταθεροποιημένο με 0,3% (w / w) Sanduvor PR31, μετά από έκθεση τόσο σε τεχνητή όσο και σε φυσική υπεριώδη ακτινοβολία .

Η υψηλότερη τιμή ενέργειας ενεργοποίησης αντιστοιχεί σε υψηλότερη σταθερότητα του υλικού προς δοκιμή. Μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί ότι η παρουσία του Sanduvor PR31 προκαλεί υψηλότερες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης σε σύγκριση με δείγματα που δεν περιέχουν σταθεροποιητή .

Οι Jira et al. [46] μελέτησαν με τη μέθοδο της ισόθερμης χημειοφωταύγειας, τη συμπεριφορά του ισοτακτικού πολυπροπυλενίου ως προς

τη φωτοοξείδωση, αφενός παρουσία ορισμένων ενώσεων HALS (H2-H4),αφετέρου παρουσία μερκαπτο-1,3,5-τριαζινικό φαινολικού σταθεροποιητή (αντιοξειδωτικό H5) και Tinuvin 770 (H1). Οι τιμές του χρόνου επαγωγής οξείδωσης (OIT) (Εικόνα 26) που λαμβάνονται από τις καμπύλες CL σχετίζονται με τη φωτοσταθερότητα του PP που προκαλείται από κάθε αντιοξειδωτικό.



**Εικόνα 26.** Οι τιμές CL OIT για PP κατόπιν τροποποίησης με διάφορες ενώσεις HALS

Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος επαγωγής, τόσο υψηλότερη είναι η σταθεροποιητική απόδοση του αντιοξειδωτικού. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι ενώσεις H1-H4 εμφανίζουν χαμηλότερη φωτοοξειδωτική προστασία για το PP. Το πιο αποτελεσματικό αντιοξειδωτικό είναι η ένωση μερκαπτο-τριαζίνης. Μπορεί επίσης να παρατηρηθεί η συνεργική δράση των ενώσεων H1-H4 και H5 που οδηγούν σε υψηλότερες τιμές OIT. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στην αναγέννηση των φαινοξυ ριζών, οι οποίες προέρχονται από παράγωγα της υδροξυλαμίνης, τα οποία με τη σειρά τους προκύπτουν από την οξείδωση της πιπεριδίνης [46].

Η έκθεση πλακών πολυπροπυλενίου σε επιταχυνόμενη φωτοαποικοδόμηση, παρουσία διαφόρων συστημάτων βασισμένα σε

σταθεροποιητές παρεμποδισμένης αμίνης (Tinubin 327, Tinubin 123), απορροφητές UV (Tinubin 327, Tinubin 120) και φαινολικό αντιοξειδωτικό Irganox 1010 απεκάλυψε, μέσω τεχνικής ESRi (Electron spin resonance imaging), μια τροποποίηση του προφίλ της συγκέντρωσης νιτροξειδίου (προφίλ σχήματος U) ως συνάρτηση των προσθέτων, του τύπου και του τρόπου έκθεσης σε αυτά [49]. Το προφίλ σχήματος U σημαίνει ότι ανιχνεύθηκαν σχεδόν ίδιες συγκεντρώσεις νιτροξειδίου και στις δύο πλευρές, ακτινοβολημένης και μη, επιφάνειας της πλάκας PP, αλλά μικρή συγκέντρωση νιτροξειδίου στα εσωτερικά στρώματα. Η χρήση ενός συνδυασμού που περιλαμβάνει απορροφητή UV (Tinubin 120) και HAS ένωση (Tinubin 327) καθυστερεί αποτελεσματικά την φωτοαποικοδόμηση του PP. Ανάλογα, καταγράφηκαν τα φάσματα ATR / FT-IR στην επιφάνεια της πλάκας PP, όπου φάνηκε αύξηση της απορρόφησης στις ομάδες καρβονυλίου και υδροξυλίου με το χρόνο ακτινοβολήσης, ενώ το ύψος της κορυφής απορρόφησης του καρβονυλίου παρέμεινε το ίδιο τόσο σε εκτεθειμένο όσο και σε μη εκτεθειμένο δείγμα PP [49].

Η χρήση ορισμένων οξειδίων μετάλλων, παραδείγματος χάριν οξειδίων σπάνιων γαιών [68],  $TiO_2$  [66,67], σε κατάλληλη συγκέντρωση μπορεί να βελτιώσει την αντίσταση στη φωτοαποικοδόμησης της πολυμερικής μήτρας μετά από έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία λόγω της παρεμποδιστικής δράσης επί του φωτός που παρέχεται από αυτά τα σωματίδια.

Η προσθήκη οξειδίων σπάνιων γαιών, για παράδειγμα  $CeO_2$  σε 0,1 w/w% σε PP, έδειξε μια ελαφρά τροποποιητική επίδραση τους στις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες κατά τη φωτοαποικοδόμηση του PP [68]. Αύξηση της συγκέντρωσης  $CeO_2$  σε 1 w/w% βελτιώνει τη θερμική σταθερότητα και τις μηχανικές ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας PP.

Αναλύσεις FT-IR, DSC, ATG και μηχανικού χαρακτηρισμού απέδειξαν ότι τα σωματίδια  $CeO_2$  βελτιώνουν σε σημαντικό βαθμό την αντίσταση του PP εναντίον στη φωτοαποικοδόμηση [68]. Τα σωματίδια  $CeO_2$  δρουν ως φίλτρο UV [66, 67, 68–70] καθώς απορροφούν μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας, μειώνοντας την ένταση UV που μπορεί να προάγει την οξείδωση των πολυμερικών αλυσίδων PP.

### 7.3 Άλλα πολυμερή

Το πολύ-(βύνιλο χλωρίδιο) (PVC) είναι ένα πολυμερές που έχει ερευνηθεί εκτενώς εδώ και πολλά χρόνια, λόγω του μεγάλου εύρους χρήσης του, σε ποικίλλες εφαρμογές όπως αυτοκίνητα, σωλήνες, ηλεκτρικά καλώδια, κουφώματα κ.λπ. Ωστόσο, το PVC δεν είναι σταθερό στο φως. Κατά την έκθεση στο φως υφίσταται ταχεία αυτοκαταλυτική αφυδροχλωρίωση, με την οποία σχηματίζεται συζευγμένο πολυένιο, υπεύθυνο για τον αποχρωματισμό του PVC [50-52]. Η φωτοαφυδροϋδροχλωρίωση συνοδεύεται από τροποποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων του PVC [52-53]. Για την αύξηση της αντοχής του PVC στη φωτοαποικοδόμηση χρησιμοποιούνται πολλές ενώσεις που δρουν ως απορροφητές UV, ενώσεις HALS, φίλτρα UV κ.α. Οι Rabie et al. [50] διερεύνησαν τη σταθεροποιητική ικανότητα παραγώγων διαμιδίου ως φωτοσταθεροποιητές σε PVC που περιέχουν φθαλικό διοκτύλιο και φθαλικό διβουτύλιο σε σχέση με την απώλεια βάρους του πολυμερούς. Στο απλό PVC, η απώλεια βάρους, που προέκυψε από την εξάτμιση του υδροχλωρίου, HCl, κατά τη διάρκεια της φωτοαποικοδόμησης, αυξήθηκε με το χρόνο έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία. Η φωτοσταθεροποιητική απόδοση των παραγώγων διαμιδίου υποδηλώθηκε με τη μείωση της απώλειας βάρους, δίνοντας ένα χαμηλότερο ρυθμό αφυδροχλωρίωσης [50]. Η τροποποίηση του εμπορικού PVC με την εισαγωγή βενζοθειαζολίου και ενώσεων βενζιμιδαζόλης ως υποκατάστατες στην επαναλαμβανόμενη μονάδα του PVC, υπέδειξε αύξηση της φωτοσταθερότητας του τροποποιημένου PVC, σε σύγκριση με μη τροποποιημένο PVC [54]. Η φωτοσταθεροποίηση μεμβρανών από PVC θα μπορούσε να επιτευχθεί με τη χρήση ορισμένων συμπλοκών διοργανοτίνης (IV). Αυτά τα πρόσθετα σταθεροποιούν τις μεμβράνες (φίλμς) PVC μέσω απορρόφησης ακτινοβολίας, φίλτρου ακτινοβολίας UV, αποσύνθεσης υπεροξειδίου και καθαριστών ριζών [55]. Η φωτοσταθερότητα των υλικών με βάση το PVC για εφαρμογή σε εξωτερικούς χώρους μπορεί να βελτιωθεί ουσιαστικά μέσω ορισμένων προστατευτικών επιστρώσεων όπως η διαυγής ακρυλική ουρεθάνη που περιέχει απορροφητή UV και ριζικό καθαριστή HALS και δύναται να φιλτράρει την πιο επιβλαβή ηλιακή

ακτινοβολία, καθυστερώντας την αποικοδόμηση του PVC και την δημιουργία φωτο-διασυνδεδεμένων επόξυ-ακρυλικών ρητινών [57]. Ένα επιπλέον όφελος αυτής της μεθόδου φωτοσταθεροποίησης είναι και η βελτίωση ορισμένων επιφανειακών ιδιοτήτων του επικαλυμμένου πολυμερούς καθιστώντας το πιο ανθεκτικό σε οργανικούς διαλύτες, χημικές ουσίες, τριβή και ξύσιμο [56].

Οι Zhang et al. διερεύνησαν την φωτοσταθεροποιητική ικανότητα διαφόρων σταθεροποιητών φωτός όπως : το  $TiO_2$ , το Tinuvin 234, το Tinuvin XT 833, το Tinuvin 531 και Chimasorb 944 σε πολυ-(βινυλο χλωριδιο) σε σχέση με τον αποχρωματισμό του, με μεθόδους φασματοσκοπίας υπεριώθρου, μετασχηματισμού Fourier (FT-IR), και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η προσθήκη σταθεροποιητών φωτός μπορεί να επιβραδύνει τον αποχρωματισμό του PVC. Το πιο αποτελεσματικό από όλα φάνηκε να είναι το  $TiO_2$ , λόγω των ανακλαστικών ιδιοτήτων έναντι του υπεριώδους φωτός. Ωστόσο, η ανάλυση FI-TR υπέδειξε υψηλή περιεκτικότητα σε καρβονύλιο για το καθαρό PVC αλλά και για το τροποποιημένο PVC με  $TiO_2$ , αλλά και Chimasorb 944 καταδεικνύοντας έτσι ότι οι αντιδράσεις φωτοοξείδωσης που έλαβαν χώρα στα δείγματα αυτά ( αφού ακτινοβολήθηκαν με UV) δεν είναι αμελητέες [58].

Εκτός από τις μεθόδους σταθεροποίησης που παρουσιάστηκαν παραπάνω, υπάρχουν πολλές άλλες ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την καθυστέρηση της φωτοαποικοδόμησης του PVC μεταξύ των οποίων αναφέρονται το στεατικό κάδμιο (II) [59], οργανοκασσιτερικές ενώσεις [60], ο μηλεϊνικός διβουτυλοκασσίτερος (DBTM) αναμιγμένο με ενώσεις τρισνίτρο (1,3-διυδροξυλ-2-υδροξυλμεθυλ-2-νιτροπροπάνιο) ως σταθεροποιητές [61], βάσεις Schiff [62] κ.λπ.

Τα συμπολυμερή καλύπτουν το μεγάλο μέρος της αγοράς πολυμερών, επειδή συγκεντρώνουν τα πιο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά που απαιτούνται για διάφορες εφαρμογές μακροπρόθεσμα. Οι Luengo et al. [63] μελέτησαν τη φωτοσταθεροποίηση του πολυ-(στυρόλιο-β-αιθυλενο-συν-βουτυλενο-β-στυρόλιου) (SEBS) τροποποιημένο με παρεμποδισμένες φαινόλες και όλος ο συνδυασμός τους, τροποποιημένος με αντιοξειδωτικό φωσφίτη χρησιμοποιώντας

μια ποικιλία φασματοσκοπικών μεθόδων συμπεριλαμβανομένων των FT-IR, UV φασματοσκοπία, και φασματοσκοπία φωταύγειας σε συνδυασμό με την ανάλυση παραγωγής σταυροδεσμών και υδροϋπεροξειδίου.

Η προσθήκη παρεμποδισμένης φαινόλης φωτοσταθεροποίησε το SEBS αναστέλλοντας τον αποχρωματισμό του, το σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων, ακετοφαινόνης και προϊόντων οξείδωσης, καθώς επίσης τη διάσχιση των αλυσίδων του πολυμερούς και τη διάσπαση των μονάδων στυρολίου.

Ο συνδυασμός της παρεμποδισμένης φαινόλης και του φωσφίτη οδήγησε σε υψηλή συνεργιστική επίδραση σε σχέση με την παρεμπόδιση του κιτρινίσματος του SEBS, στη μείωση της συγκέντρωσης των χρωμοφόρων ομάδων και τη μείωση της πιθανότητας διάσχισης της πολυμερικής αλυσίδας. Κατά συνέπεια, η υψηλή συγκέντρωση φωσφίτη αναστέλλει τις αντιδράσεις σταυροδεσμών κατά τη διαδικασία της φωτοοξειδωτικής αποικοδόμησης του SEBS, καθώς επίσης και το σχηματισμό ομάδων υδροϋπεροξειδίου [63].

Πρόσφατα, προτάθηκε μια νέα μέθοδος για την επίτευξη βελτιωμένης αντίστασης κατά της φωτοαποδόμησης συμπολυμερών SBS (πολύ-(στυρένιο-βουταδιένιο-στυρένιο) [64]. Η αναφερόμενη μέθοδος συνίσταται στην τροποποίηση του συμπολυμερούς SBS με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT) και νανοσωλήνες άνθρακα τροποποιημένους με λειτουργικές ομάδες καρβονυλίου (CNT-COOH). Τα φάσματα ATR-FT-IR που καταγράφηκαν σε δείγματα SBS, SBS / CNTs και SBS / CNTs-COOH σε διαφορετικούς χρόνους έκθεσης έδειξαν ότι η συσσώρευση προϊόντων που περιέχουν οξυγόνο, για παράδειγμα ομάδες καρβονυλίου και υδροξυλίου, στην επιφάνεια του δείγματος είναι σημαντικά χαμηλότερη για τα CNTs που περιέχουν νανοςύνθετα σε σύγκριση με τα δείγματα απλού SBS. Τα CNT βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες του νανοςύνθετου SBS σε σύγκριση με το απλό SBS: αυξημένη ελαστικότητα κατά 20% για το SBS / CNT και 35% για το SBS / CNT-COOH. Επίσης, η ολκιμότητα των νανοςύνθετων πολυμερών μειώνεται ανάλογα κατά τον ίδιο βαθμό. Κατά αυτό τον τρόπο, αποδεικνύεται η ευεργετική επίδραση της παρουσίας των CNT και CNTs-COOH έναντι της φωτοοξειδωτικής γήρανσης των

νανοσύνθετων SBS εμποδίζοντας τις αντιδράσεις σταυροδεσμών και την επιβράδυνση του σχηματισμού οξειδωμένων παραγώγων. Η ικανότητα των CNT για σταθεροποίηση αποδίδεται στις προστατευτικές ιδιότητες τους έναντι του υπεριώδους φωτός και στις ιδιότητες τους ως καθαριστές ριζών[64]. Τέλος, η τροποποίηση συμπολυμερών EVA με νανοσωλήνες άνθρακα απέδειξε την ίδια σταθεροποιητική επίδραση που είχαν οι CNT, ειδικά σε υψηλότερο περιεχόμενο CNT (5%) [65].

## **Συμπεράσματα**

Η αξιοποίηση των πολυμερών στα πλαίσια της εκμετάλλευσης των ηλεκτρικών μονωτικών ιδιοτήτων τους και η αναπόφευκτη έκθεση τους στην καταστρεπτική επίδραση της UV ακτινοβολίας, απαιτεί την εφαρμογή φωτοπροστατευτικών τεχνικών για την επιμήκυνση του χρόνου ζωής τους. Η φωτοπροστασία των υλικών αυτών είναι επιτακτική, έτσι ώστε να αποφευχθούν τόσο οι επικίνδυνες και επιζήμιες επιπτώσεις της φωτοαποικοδόμησής τους όσο και η δαπανηρή αντικατάστασή τους. Για τον σκοπό αυτό, τα πολυμερή εμπλουτίζονται με πρόσθετα, τα οποία δρουν απενεργοποιώντας τις ρίζες που προκύπτουν από τη διαδικασία της φωτοαποικοδόμησης.

Τα πρόσθετα αυτά είναι ανόργανες, οργανικές, οργανομεταλλικές ενώσεις, ενώ στη μάχη κατά της φωτοοξειδωσης, έχουν προστεθεί και τεχνικές τροποποίησης των πολυμερών με νανοσωλήνες άνθρακα.

Για την ανάλυση και τον καθορισμό της δραστηριότητας των φωτοσταθεροποιητών αυτών, πρέπει να διατηρείται η απαραίτητη ισορροπία ανάμεσα στη ποσότητα των πρόσθετων και στη διατήρηση των επιθυμητών ιδιοτήτων των πολυμερικών μονωτών. Η αποτελεσματικότητα των φωτοσταθεροποιητικών μέσων αξιολογείται εργαστηριακά με χημικές μεθόδους μέσω του χρόνου επαγωγής της οξειδωσης (OIT) ,αλλά και μέσω ανίχνευσης-ποσοτικοποίησης των παραγώγων της φωτοοξειδωσης.



## Βιβλιογραφία

1. Ι. Χρ. Σιμιτζής, Γ. Τσαγκάρης, «Υλικά», ΕΜΠ, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2002, σελ.1-39, 81.
2. Π.Α. Ταραντίλη, «Μηχανική των Πολυμερών, Σημειώσεις», Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2006, σελ. 1, 11, 38-48.
3. Harry R. Allcock, Frederick W. Lampe, James E. Mark, "Contemporary Polymer Chemistry", Prentice Hall, 3rd Edition, σελ.1-25.
4. Ι. Χρ. Σιμιτζής, «Διεργασίες πολυμερισμού, Σημειώσεις», ΕΜΠ, Αθήνα, 1989, σελ. 58-92.
5. Σ. Τσουκανέλης, «Αξιολόγηση της γήρανσης συνθετικών μονωτήρων με μεθόδους φασματοσκοπίας», Διπλωματική Εργασία, Πάτρα.
6. Κ.Θ Δέρβος, «Μονωτικά υλικά υψηλών τάσεων», Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2011, σελ. 1-12.
7. R. Hackam: "Outdoor HV Composite Polymeric Insulators", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6 No. 5, October 1999.
8. Sk Manirul Haque, Jorge Alfredo Ardila Rey, Abdullahi Abubakar Masúd, Yunusa Umar and Ricardo Albarracin. "Electrical Properties of Different Polymeric Materials and their Applications: The Influence of Electric Field", May 2017.
9. Κων/νος .Π Θεοδοσίου «Γήρανση και καταστροφή των στερεών μονωτικών υλικών κάτω από την επίδραση πεδίων υψηλών τάσεων » Διδακτορική Διατριβή. Χίος, Μάρτιος 2006.
10. Reza Taherian, in Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites, 2019.
11. Ι. Χρ. Σιμιτζής, «Θερμοαναλυτικές μέθοδοι και θερμικές ιδιότητες υλικών (σημειώσεις)», Ε.Μ.Π., Αθήνα, Απρίλιος 2001, σελ. 58-94.
12. Eduard Marius Lungulescu and Traian Zaharescu « Photochemical Behavior of Multicomponent Polymeric-based Materials (pp.165-192), Springer International Publishing, 201.
13. Przemysław Malanowski, "Weathering of aromatic polyester coatings", Proefschrift, Eindhoven, 2009, p. 2-10.

14. John McMurry, "Οργανική Χημεία", Τόμος ΙΙ, 3η Ελληνική έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2002, σελ.1049-1053.
15. Yousif, E., Haddad, R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. SpringerPlus 2, 398 (2013).
16. J. F. RABE," Photostabilization of polymers Principles and Applications",Elsevier Applied Science London and New York.
17. Additives for Polyolefines - Getting the most out of polypropylene, polyethylene and TPO", Micheal Tolinski, Elsevier, Plastics Design Library, Second Edition, 2015.
18. Riham R. Mohamed,'Photostabilization of Polymers',Faculty of Science-Chemistry Department, Cairo University, El-Giza, Egypt.
19. Rabek JF) Polymer photodegradation of polymers: physical characteristic and applications. Springer, Berlin/Heidelberg,1996.
20. C. Schaller, D. Rogez & A. Braig, 'Hydroxyphenyl-s-triazines: advanced multipurpose UV-absorbers for coatings,Journal of Coatings Technology and Research',volume 5, pages25–31(2008).
21. Ayesha Kausar, Reza Taherian, Electrical Conductivity Behavior of Polymer Nanocomposite with Carbon Nanofillers, Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites, 2019.
22. Lukáč, I., Hrdlovič, P., Guillet, J.E.: Synthesis and photochemical properties of poly(1-(4-carboethoxyphenyl)-2-propen-1-one). Polym. Photochem. 7, 163–244 (1986).
23. Kaci, M., Hebal, G., Benhamida, A., Boukerrou, A., Djidjelli, H., Sadoun, T.: Kinetic study of hindered amine light stabilizer photografting in low density polyethylene films under natural weathering conditions. J. Appl. Polym. Sci. 84, 1524–1532 (2002).
24. Yang, R., Li, Y., Yu, J.: Photo-stabilization of linear low density polyethylene by inorganic nano-particles. Polym. Degrad. Stab. 88, 168–174 (2005).
25. Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C., Allen, N.S., Fontan, E.: Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 147, 213–224 (2002).
26. Allen, N.S., Edge, M., He, J., Chen, W., Kikkawa, K., Minagawa, M.: Thermal and photooxidative behaviour of 2-hydroxybenzophenone stabilisers in polyolefin

films: Effect of 4-butoxy-4-amino-tetramethylpiperidine substitution. *Polym. Degrad. Stab.* 42, 293–306 (1993).

27. Roy, P.K., Surekha, P., Rajagopal, C., Chatterjee, S.N., Choudhary, V.: Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 92, 1151–1160 (2007).

28. Jipa, S., Zaharescu, T., Setnescu, R., Gorghiu, L.M., Dumitrescu, C., Oros, C.: Chemiluminescence study on HALS antioxidant activity in LDPE. *Polym. Bull.* 57, 545–552 (2006).

29. Kaci, M., Touati, N., Setnescu, R., Setnescu, T., Jipa, S.: Characterization by Chemiluminescence of Unstabilized and HALS-Stabilized LDPE Films Exposed to Natural Weathering Conditions *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 9, 275–287 (2004).

30. Law, W.Y., Pan, J.Q.: Photostabilizing effectiveness of new HALS produced by isocyanation Allen, N.S., Parkinson, A., Gardette, J.-L., Lemaire, J.: Thermal and photo-oxidative behaviour of hindered piperidine compounds in polypropylene: Importance of hydroxylamine in stabilization. *Polym. Degrad. Stab.* 5, 135–144 (1983).

31. Malik, J., Ligner, G.: Hindered amine light stabilizers: introduction. In: Pritchard, G. (ed.) *Plastic Additives. Polymer Science and Technology Series*, vol. 1, pp. 353–359. Springer, Dordrecht (1998).

32. Mosnacek, J., Bertoldo, M., Kosa, C., Cappelli, C., Ruggeri, G., Lukáč, I., Ciardelli, F.: Modification and photostabilization of low density polyethylene film by photodecomposition of various diazo-compounds and methyl azidocarboxylate. *Polym. Degrad. Stabil.* 92, 849–858 (2007).

33. Yang, R., Christensen, P.A., Egerton, T.A., White, J.R.: Degradation products formed during UV exposure of polyethylene-ZnO nano-composites. *Polym. Degrad. Stab.* 95, 1533–1541 (2010).

34. Jipa, S., Zaharescu, T., Setnescu, R., Setnescu, T., Brites, M.J.S., Silva, A.M.G., Marcelo-Curto, M.J., Gigante, B.: Chemiluminescence study of thermal and photostability of polyethylene. *Polym. Int.* 48, 414–420 (1999).

35. Wu, Q., Qu, B., Xu, Y., Wu, Q.: Surface photo-oxidation and photostabilization of photocross-linked polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 68, 97–102 (2000).

36. Osawa, Z., Kurisu, N., Nagashima, K., Nakano, K.: The effect of transition metal stearates on the photodegradation of polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 23, 3583–3590 (1979).

37. Osawa, Z., Kobayashi, K., Kayano, E.: Mechanism of inhibition by copper stearate of the photo-degradation of polyolefins. *Polym. Degrad. Stab.* 11, 63–75 (1985).
38. Qin, H., Zhao, C., Zhang, S., Chen, G., Yang, M.: Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite. *Polym. Degrad. Stab.* 81, 497–500 (2003).
39. La Mantia, F.P., Tzankova Dintcheva, N., Malatesta, V., Pagani, F.: Improvement of photo-stability of LLDPE-based nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* 91, 3208–3213 (2006).
40. Qin, H., Zhang, Z., Feng, M., Gong, F., Zhang, S., Yang, M.: The influence of interlayer cations on the photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite composites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 42, 3006–3012 (2004).
41. Morlat-Therias, S., Fanton, E., Gardette, J.-L., Dintcheva, N.T., La Mantia, F.P., Malatesta, V.: Photochemical stabilization of linear low-density polyethylene/clay nanocomposites: towards durable nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* 93, 1776–1780 (2008).
42. Jiráčková-Audouin, L., Bory, J.F., Farrenq, J.F., Verdu, J., Pospíšil, J.: Influence of thiobisphenols on the photo-oxidation of low density polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 6, 17–29 (1984).
43. Allen, N.S., Parkinson, A., Gardette, J.-L., Lemaire, J.: Thermal and photo-oxidative behaviour of hindered piperidine compounds in polypropylene: Importance of hydroxylamine in stabilization. *Polym. Degrad. Stab.* 5, 135–144 (1983).
44. Allen, N.S., Fatinikun, K.O., Henman, T.J.: Influence of transition metal ions on the photo-behaviour of BHT in polypropylene: UV-study. *Polym. Degrad. Stab.* 17, 81–88 (1987).
45. Chmela, S., Carlsson, D.J., Wiles, D.M.: Photo-stabilizing efficiency of N-substituted hindered amines in polypropylene: Effects of processing conditions and exposure to a protonic acid. *Polym. Degrad. Stab.* 26, 185–195 (1989).
46. Jipa, S., Zaharescu, T., Setnescu, R., Setnescu, T., Wayne, W.Y., Pau, J.-Q.: Kinetic effect of photoexposed isotactic polypropylene in the presence of some hindered-amine light stabilisers. *Polymer* 41, 6949–6953 (2000).

47. Jipa, S., Setnescu, R., Zaharescu, T., Setnescu, T., Kaci, M., Touati, N.: Chemiluminescence of isotactic polypropylene induced by photo-oxidative degradation and natural weathering. *J. Appl. Polym. Sci.* 102, 4623–4629 (2006).
48. Rychlý, J., Mosnáčková, K., Rychlá, L., Fiedlerová, A., Kaszab, G., Nádorb, A., Osváth, S., Stumphauer, T., Szarka, G., Czaníková, K., Chmela, Š., Iván, B., Mosnáček, J.: Comparison of the UV stabilisation effect of commercially available processing stabilizers Irganox HP 136 and Irganox 1010. *Polym. Degrad. Stab.* 118, 10–15 (2015).
49. Marek, A., Kaprálková, L., Schmidt, P., Pflieger, J., Humlíček, J., Pospíšil, J., Pilař, J.: Spatial resolution of degradation in stabilized polystyrene and polypropylene plaques exposed to accelerated photodegradation or heat aging. *Polym. Degrad. Stab.* 91, 444–458 (2006).
50. Rabie, S.T., Khalil, A.M., Nada, A.A.: Diamide derivatives as photostabilizers for plasticized poly(vinyl chloride). *J. Vinyl. Addit. Technol.* 14, 191–196 (2008).
51. Anton-Prinet, C., Mur, G., Gay, M., Audouin, L., Verdu, J.: Photoageing of rigid PVC—III. Influence of exposure conditions on the thickness distribution of photoproducts. *Polym. Degrad. Stab.* 60, 283–289 (1998).
52. Torikai, A., Hasegawa, H.: Accelerated photodegradation of poly(vinyl chloride) *Polym. Degrad. Stab.* 63, 441–445 (1999).
53. Yu, Q., Zhu, S., Zhou, W.: Peroxide induced crosslinking and degradation of polyvinyl chloride. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 36, 851–860 (1998).
54. Yousif, E., Hameed, A., Rasheed, R., Mansoor, H., Farina, Y., Graisa, A., Salih, N., Salimon, J.: Synthesis and photostability study of some modified poly(vinyl chloride) containing pendant benzothiazole and benzimidazole ring. *Int. J. Chem.* 2, 65–80 (2010).
55. Yousif, E., Salimon, J., Salih, N.: New photostabilizers for PVC based on some diorganotin (IV) complexes. *J. Saudi Chem. Soc.* 19, 133–141 (2015).
56. Decker, C.: Photostabilization of poly (vinyl chloride) by protective coatings. *J. Vinyl. Addit. Technol.* 7, 235–243 (2001).
57. Decker, C.: Surface protection of poly (vinyl chloride) by photografting of epoxy–acrylate coatings. *J. Appl. Polym. Sci.* 28, 97–107 (1983).
58. Zhang, X., Pi, H., Guo, S.: Photostabilizing efficiency of ultraviolet light stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) against photo-oxidation. *Polym. Eng. Sci.* 53, 378–388 (2013).

59. Vymazal, Z., Švorčík, V.: Photodegradation of PVC stabilized with cadmium stearate-II. *Eur. Polym. J.* 21, 1035–1038 (1985).
60. Vymazal, Z., Vymazalová, Z.: Photodegradation of PVC stabilized by organotin compounds. *Eur. Polym. J.* 27, 1265–1270 (1991)
61. Toroti, M., Olayemi, J.Y., Adeniyi, J.B., Peters, O.: The photooxidative degradation of poly(vinylchloride)—2. The stabilising action of dibutyltin maleate and tris-nitro(1,3-dihydroxyl-2-hydroxymethyl-2-nitropropane) on PVC from ultraviolet light radiation. *Polym. Degrad. Stab.* 61, 297–302 (1998).
62. Yousif, E., Salih, N., Salimon, J.: Improvement of the photostabilization of PVC films in the presence of 2-N-salicylidene-5-(Substituted)-1,3,4-Thiadiazole. *J. Appl. Polym. Sci.* 120, 2207–2214 (2011).
63. Luengo, C., Allen, N.S., Wilkinson, A., Edge, M., Parellada, M.D., Barrio, J.A., Santa, R.: Photostabilization of styrene–ethylene–butylene–styrene block copolymer by hindered phenol and phosphite. *J. Vinyl. Addit. Technol.* 12, 2–7 (2006).
64. Dintcheva, N.Tz., Arrigo, R., Catalanotoo, F., Morici, E.: Improvement of the photo-stability of polystyrene-blockpolybutadiene-block-polystyrene through carbon nanotubes. *Polym. Degrad. Stab.* 118, 24–32 (2015).
65. Marlat-Therias, S., Fanton, E., Gardette, J.L., Peeterbroeck, S., Alexandre, M., Dubois, P.: Polymer/carbon nanotube nanocomposites: Influence of carbon nanotubes on EVA photodegradation. *Polym. Degrad. Stab.* 92, 1873–1882 (2007).
66. Ilie, S., Setnescu, R., Lungulescu, E.M., Marinescu, V., Ilie, D., Setnescu, T., Mares, G.: Investigations of a mechanically failed cable insulation used in indoor conditions. *Polym. Test.* 30, 173–182 (2011).
67. Crăciun, E., Ioncea, A., Jitaru, I., Covaliu, C., Zaharescu, T.: Nano oxides UV protectors for transparent organic coatings. *Rev. Chim.* 62, 21–26(2010).
68. Bezati, F., Massardier, V., Balcaen, J., Froelich, D.: A study on the dispersion, preparation, characterization and photo-degradation of polypropylene traced with rare earth oxides. *Polym. Degrad. Stab.* 96, 51–59 (2011).
69. Podbršček, P., Dražić, G., Anžlovar, A., Crnjak, O.Z.: The preparation of zinc silicate/ZnO particles and their use as an efficient UV absorber. *Mater. Res. Bull.* 46, 2105–2111 (2011).
70. Fonseca de Lima, J., Figueredo-Martins, R., Neri, C.R., Serra, O.A.: ZnO:CeO<sub>2</sub>-based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers. *Appl. Surf. Sci.* 255, 9006–9009 (2009).

71. Eve, S., Mohr, J.: Study of the surface modification of the PMMA by UV-radiation. *Procedia Eng.* 1, 237–240 (2009).

72. Andrei, C., Drăguțan, I., Balaban, A.T.: Polyolefin Photostabilization by Hindered Amine Stabilisers (In Romanian). Romanian Academy Printing House, Bucharest (1990).

73. Guillet, J.E., Dhanraj, J., Golemba, F.J., Hartley, G.H.: Stabilization of polymers and stabilizer processes. In: Gould, R. F. (ed.) *Fundamental Processes in the Photodegradation of Polymers*. Adv. Chem. Series, vol. 85, ACS, Washington, DC. Ch. 19, pp. 272–286 (2008).

74. Lungulescu, E.M., Zaharescu, T., Podina, C.: Thermal and radiation stability of polyolefins modified with silica nanoparticles. *J. Opt. Adv. Mater.* 16, 719–725 (2014).

75. Jipa, S., Setnescu, R., Setnescu, T., Zaharescu, T., Gorghiu, L.M.: Chemical effects induced by ultraviolet and nuclear radiation. *Electra*, Bucharest (2004).

76. Bolland, J.L.: Kinetics of olefin oxidation. *Q. Rev. Chem. Soc.* 3, 1–21 (1949)

77. Martin, J.W., Ryntz, R.A., Chin, J., Dickie, R.A.: *Service Life Prediction of Polymeric Materials: Global Perspectives*, pp. 79–81. Springer, Berlin (2009).

78. Rabek, J.F.: *Polymer Degradation Mechanisms and Experimental Methods*. Springer, Stockholm (1994).