



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ  
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Ρόφηση/διάχυση νερού και υαλώδης μετάπτωση σε  
νανοσύνθετα ΡΗΕΜΑ/ΡU-πυριτίας και ΡΗΕΜΑ-πυριτίας**  
ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΡΟΥΜΠΟΣ

Επιβλέπων: Π. Πίσσης  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα 2014





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ  
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Ενυδάτωση και υαλώδης μετάβαση υδρόφιλων  
νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΡΟΥΜΠΟΣ

**Επιβλέπων:** Π. Πίσσης  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή:

Πολύκαρπος Πίσσης  
Καθηγητής Ε.Μ.Π

Απόστολος Κυρίτσης  
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ευαγγελία Κοντού  
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα 2014

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.

# Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική εργασία έγινε κατά τη χρονική περίοδο Απριλίου 2012 – Απριλίου 2013, στον τομέα φυσικής του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου, και συγκεκριμένα στο εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας, με σκοπό την απόκτηση διπλώματος από τη σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών. Η ανάθεση της εργασίας έγινε από τον καθηγητή Πολύκαρπο Πίσση, και τα πειράματα που διεξάχθηκαν έγιναν υπό την επίβλεψη του υποψήφιου διδάκτορα Παναγιώτη Κλώνου.

Αντικείμενο της εργασίας είναι η μελέτη της υδροφιλικότητας και των θερμικών ιδιοτήτων του πολυμερούς PHEMA και των νανοσύνθετων παραγώγων του. Τέτοια υλικά θα μπορούσαν να έχουν ιατρικές εφαρμογές (ελεγχόμενη χορήγηση φαρμάκων). Πριν την παρουσίαση του επιστημονικού μέρους της διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους ανθρώπους που συνέβαλαν στην επιτυχή ολοκλήρωσή της:

- Τον καθηγητή Πολύκαρπο Πίσση που με δέχτηκε στην επιστημονική ομάδα και μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με κάτι τόσο ενδιαφέρον.
- Τα άλλα δύο μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον αν. καθηγητή Απόστολο Κυρίτση και την καθηγήτρια Ευαγγελία Κοντού για την καθοδήγηση και τις παρατηρήσεις τους.
- Τον υποψήφιο διδάκτορα Παναγιώτη Κλώνο, ο οποίος ήταν πάντα στη διάθεσή μου σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, και χωρίς την πολύτιμη βοήθεια του οποίου δε θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση του θεωρητικού αλλά ούτε και του πειραματικού μέρους της εργασίας.
- Τη μεταδιδακτορική ερευνήτρια Ελίνα Σπυράτου για τα πειράματα μικροσκοπίας AFM που πραγματοποίησε και τις γνώσεις που μου μετέδωσε κατά τη διάρκεια των πολύωρων πειραμάτων.
- Τη μεταπτυχιακή φοιτήτρια Βασιλεία Χατζηδογιαννάκη, η οποία στα πλαίσια της μεταπτυχιακής της εργασίας πραγματοποίησε πολλές μετρήσεις τα αποτελέσματα των οποίων φάνηκαν ιδιαίτερα χρήσιμα και παρουσιάζονται και στην παρούσα εργασία.
- Τα άλλα μέλη της επιστημονικής ομάδας διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, που συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση της εργασίας μέσα σε ένα φιλικό κλίμα συνεργασίας.



## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά PHEMA και τροποποιημένης πυριτίας, καθώς και ημι-αλληλοδιαπλεκόμενα πολυμερικά δίκτυα (semi-IPN υλικά) πλέγματος πολυουρεθάνης, μέσα στο οποίο παρεμβάλλονται αλυσίδες πολυ(υδροξυαιθυλικού μεθακρυλεστέρα) (PHEMA), και νανοσωματίδια τροποποιημένης πυριτίας.

Αρχικά μελετήθηκαν τα δοκίμια PHEMA – πυριτίας. Τα σωματίδια της πυριτίας έφεραν επιφανειακή επικάλυψη από ομάδες  $-NH_2$  και  $-CH=CH_2$  και διασπάρθηκαν με ανάμειξη στα δοκίμια που μελετήθηκαν σε περιεκτικότητες 1, 3, 5, 7 και 10% κατά βάρος.

Μελετήθηκαν οι μηχανισμοί υδάτωσης των δοκιμίων με τα πειράματα ισόθερμης υδάτωσης σε ισορροπία (ESI) και με την εμβάπτιση σε νερό (Immersion). Από τα πειράματα αυτά διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη πυριτίας στο πολυμερές το προστατεύει από την υδρόλυση, χωρίς όμως να επηρεάζει ιδιαίτερα την υδροφιλικότητά του.

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των δοκιμίων. Δεν παρατηρήθηκε κάποια συστηματική συμπεριφορά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) με την προσθήκη πυριτίας. Παρατηρήθηκε αύξηση της  $T_g$  στον δεύτερο κύκλο θέρμανσης, γεγονός που οφείλεται στην απομάκρυνση μορίων νερού από το πολυμερές. Τα πειράματα DSC επαναλήφθηκαν για τα υδατωμένα δοκίμια (σε 98% σχετική υγρασία) χωρίς όμως να προκύψουν ενδιαφέροντα αποτελέσματα αφού δεν παρατηρήθηκε υαλώδης μετάβαση για κανένα από τα δοκίμια. Μια πιθανή ερμηνεία για το γεγονός αυτό είναι ότι το υλικό είχε υδρολυθεί σε τέτοιο βαθμό, που δεν υπήρχε αρκετά μεγάλο μήκος πολυμερικής αλυσίδας για να δώσει υαλώδη μετάβαση.

Στη συνέχεια έγινε μελέτη των semi-IPN δοκιμίων τα οποία αποτελούνται από δίκτυο πολυουρεθάνης μέσα στο οποίο παρεμβάλλονται πολυμερικές αλυσίδες PHEMA σε ποσοστό 37% καθώς και νανοσωματίδια densil. Το densil προκύπτει από κατάλληλη θερμική και μηχανική επεξεργασία της πυριτίας A300. Αυτή η τροποποιημένη μορφή πυριτίας και είναι πολύ πιο πυκνή και πορώδης από την ατροποποίητη πυριτία. Τα νανοσωματίδια διασπάρθηκαν στις πολυμερικές μήτρες σε περιεκτικότητες 3, 5, 10 και 15% κατά βάρος.

Μελετήθηκαν οι μηχανισμοί υδάτωσης και της κινητικότητας του νερού στα δοκίμια με τα πειράματα ESI και DDI (δυναμικής ισόθερμης εκρόφησης νερού). Τα πειράματα ESI έδειξαν ότι με την προσθήκη PHEMA, το semi-IPN υλικό που προκύπτει παρουσιάζει διπλάσια υδροφιλικότητα σε σχέση με την καθαρή πολυουρεθάνη. Επίσης, ισχύει ο κανόνας της προσθετικότητας για τις υδατώσεις, γεγονός που δείχνει ότι πρέπει να υπάρχει διαχωρισμός των φάσεων των δύο πολυμερών.

Για τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των δοκιμίων έγιναν πειράματα DSC τα οποία περιλάμβαναν δυο κύκλους θέρμανσης-ψύξης. Παρατηρούνται δύο υαλώδεις μεταβάσεις. Η  $T_g$  της πολυουρεθάνης παραμένει πρακτικά αμετάβλητη παρά την εισαγωγή των μακρομορίων του PHEMA. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει το διαχωρισμό των φάσεων των δύο πολυμερών.

Ο διαχωρισμός των φάσεων στο semi-IPN υλικό δεν ήταν δυνατό να παρατηρηθεί με τα πειράματα μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM), αφού

τόσο το PHEMA, όσο και η πολυουρεθάνη σχημάτισαν δομές με παρόμοιο σχήμα καθιστώντας αδύνατη τη διάκριση των δύο υλικών στα semi-IPN δοκίμια. Συσσωματώματα του νανοεγκλείσματος densil ήταν δυνατό να παρατηρηθούν στα δοκίμια με αρκετά μεγάλη περιεκτικότητα σε αυτό. Προέκυψε έτσι το συμπέρασμα ότι αφού ο διαχωρισμός των φάσεων δε διακρίνεται με το AFM, θα πρέπει να περιορίζεται σε κλίμακα μερικών νανομέτρων.

Περαιτέρω μελέτη θα μπορούσε να γίνει με πειράματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) για την καλύτερη παρατήρηση της δομής των δειγμάτων, και με μεθόδους διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (DRS) για τη μελέτη των μηχανισμών μοριακής κινητικότητας των πολυμερών.



# Abstract

In this diploma thesis, two types of materials were studied. The first series of materials included polymer nanocomposites of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) and modified silica, and the second series included semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane (PU), PHEMA and modified silica.

Initially, the PHEMA-silica samples were studied. The silica particles were functionalized by  $-NH_2$  or  $-CH=CH_2$  groups and were introduced on the amounts of 1, 3, 5, 7 and 10 wt% in the polymeric matrix of PHEMA by mixing.

Hydration properties of the samples were investigated by the Equilibrium Water Sorption Isotherms (ESI) method, and Immersion in water. It was found that adding silica to the PHEMA matrix protected the material from hydrolysis without having any noticeable effect on its hydrophilicity.

To conclude the study of the first series of materials, Differential Scanning Calorimetry (DSC) was utilized in order to analyse the thermal properties of the samples. The glass transition temperature ( $T_g$ ) of the samples did not follow any systematic behaviour, whereas for every sample a slight increase in  $T_g$  was observed after each heating cycle. DSC measurements were repeated for the hydrated samples (on 98% relative humidity) without yielding any interesting results, as no glass transition was observed for any of the samples. A possible explanation of this fact is that the hydrolysis did not leave long enough polymer molecules to suffer glass transition.

Finally, the semi-IPN materials were studied. These materials consisted of a polyurethane network which was penetrated by polymer chains of PHEMA in a weight ratio of 63:37. Particles of densil were also added to the samples on the amounts of 3, 5, 10 and 15 wt%. Densil is derived from specific thermal and mechanic process of A300 silica, and is much more dense and porous than the conventional unmodified silica.

ESI and DDI (dynamic water desorption isotherms) techniques were used for the study of hydration and water mobility in the samples. ESI experiments showed that the semi-IPN samples can absorb two times the water that was absorbed by pure polyurethane. Moreover, the additivity rule is confirmed for water absorption, showing that there must be a microphase separation between the two polymers.

For the study of the thermal properties of the samples, DSC measurements that included two heating cycles were executed. Two glass transitions can be observed. Also, the  $T_g$  of polyurethane remains practically unchanged despite the introduction of PHEMA macromolecules. These facts confirm that there must be a microphase separation.

The microphase separation in the semi-IPN material was not confirmed by the atomic force microscopy (AFM) experiments, as there were no distinct areas of polyurethane or PHEMA. However, densil clusters could be observed on samples with high densil concentration. Being unable to observe the microphase separation with the AFM, we conclude that it should be restricted to a scale of a few nanometers.

Further research could be done with Scanning Electron Microscopy (SEM) and Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) experiments, in order to study the morphology and the molecular mobility mechanisms of the materials.

# Περιεχόμενα

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	<b>III</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	<b>V</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VII</b>
<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ</b> .....	<b>IX</b>

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1**

<b>ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ</b> .....	<b>1</b>
1.1 ΠΟΛΥΜΕΡΗ .....	1
1.1.1 Τι είναι τα πολυμερή .....	1
1.1.2 Κατηγορίες πολυμερικών υλικών .....	2
1.1.3 Συμπολυμερή .....	4
1.2 ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ .....	6
1.2.1 Σταδιακός πολυμερισμός .....	6
1.2.2 Αλυσωτός πολυμερισμός .....	6
1.2.3 Συμπολυμερισμός .....	7
1.3 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ .....	8
1.4 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ .....	8
1.4.1 Νανοτεχνολογία και πολυμερικά νανοσύνθετα .....	8
1.4.2 Νανοεγκλείσματα .....	9
1.4.3 Κατασκευή νανοσύνθετων υλικών .....	10
1.4.4 Μέθοδος Sol-Gel .....	10
1.5 ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΕΣ .....	11
1.6 ΥΛΙΚΑ IPN ΚΑΙ SEMI-IPN .....	13

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2**

<b>ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ, ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΒΑΣΗ ΚΑΙ ΥΔΑΤΩΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ</b> .....	<b>15</b>
2.1 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΜΟΡΦΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ .....	15
2.1.1 Κρυσταλλικά πολυμερή – κρυστάλλωση και τήξη .....	15
2.1.2 Άμορφα πολυμερή .....	16
2.2 ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΒΑΣΗ .....	17
2.2.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης .....	18
2.2.2 Θεωρητική περιγραφή της υαλώδους μετάβασης .....	21
2.3 ΥΔΑΤΩΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ .....	21

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ</b> .....	<b>23</b>
3.1 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC) .....	24
3.1.1 Χαρακτηριστικά των μεθόδων θερμικής ανάλυσης .....	24
3.1.2 Πειραματική μέθοδος και διάταξη DSC .....	24
3.1.3 Μετρούμενα μεγέθη και επεξεργασία των αποτελεσμάτων .....	26
3.1.4 DSC διαμορφωμένης θερμοκρασίας (TMDSC) .....	29
3.2 ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΥΔΑΤΩΣΗ (ESI) .....	30
3.3 ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΝΕΡΟΥ (DDI) .....	30
3.4 ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΣΕ ΝΕΡΟ (IMMERSION) .....	31
3.5 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΔΥΝΑΜΗΣ (AFM) .....	31

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

<b>ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ</b> .....	<b>33</b>
------------------------------------	-----------

4.1 ΔΟΚΙΜΙΑ ΡΗΕΜΑ-ΠΥΡΙΤΙΑΣ .....	33
4.1.1 Διαδικασία παρασκευής .....	34
4.1.2 Δοκίμια μελέτης .....	34
4.2 ΔΟΚΙΜΙΑ SEMI-IPN PU-ΡΗΕΜΑ .....	34
4.2.1 Διαδικασία παρασκευής .....	34
4.2.2 Δοκίμια μελέτης .....	35
<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5</u></b>	
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΡΗΕΜΑ-SiO<sub>2</sub>.....</b>	
<b>37</b>	
5.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ IMMERSION.....	37
5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ ΥΔΑΤΩΣΕΩΝ (ESI).....	38
5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ DSC ΣΕ ΥΓΡΑΣΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ.....	42
5.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ DSC ΣΕ ΥΔΑΤΩΜΕΝΑ ΔΟΚΙΜΙΑ .....	45
<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6</u></b>	
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΑ ΔΟΚΙΜΙΑ PU-ΡΗΕΜΑ.....</b>	
<b>49</b>	
6.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ ΥΔΑΤΩΣΕΩΝ (ESI).....	49
6.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΝΕΡΟΥ (DDI).....	52
6.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ DSC .....	54
6.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ AFM .....	57
<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7</u></b>	
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	
<b>61</b>	
7.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΡΗΕΜΑ-SiO <sub>2</sub> .....	61
7.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΑ ΔΟΚΙΜΙΑ PU-ΡΗΕΜΑ.....	61
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>65</b>

---

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

---

## Πολυμερή και νανοσύνθετα υλικά

### 1.1 Πολυμερή

#### 1.1.1 Τι είναι τα πολυμερή

Πριν την δεκαετία του 1920, οι χημικοί είχαν αμφιβολίες για την ύπαρξη μορίων με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από μερικές χιλιάδες. Υπήρχε μια γενική απροθυμία να απομακρυνθεί κανείς από την κοινή πεποίθηση ότι ο κόσμος μας αποτελείται από μικρά μόνο μόρια. Στην άποψη αυτή αντιπαρατέθηκε ο Γερμανός χημικός Hermann Staudinger, ο οποίος αγωνιζόταν για πολλά χρόνια να πείσει την επιστημονική κοινότητα ότι τα πολυμερή είναι μακρομόρια. Έχοντας μελετήσει ουσίες όπως το καουτσούκ (φυσικό λάστιχο) και την κυτταρίνη, πρότεινε ότι τα υλικά αυτά αποτελούνται από μακρομόρια, τα οποία συγκροτούνται από περισσότερα από 10.000 άτομα. Ο Staudinger εξήγαγε μια πολυμερική δομή για το λάστιχο, βασισμένη σε επαναλαμβανόμενες “μονάδες” ισοπρενίου ( $C_5H_8$ ), εισάγοντας έτσι την έννοια του πολυμερούς, και για την προσφορά του αυτή στη χημεία τιμήθηκε με το βραβείο Nobel το 1953.

Ετυμολογικά, η λέξη πολυμερή είναι σύνθετη και προκύπτει από τις λέξεις “πολύ” και “μέρος”. Σύμφωνα με την IUPAC, σαν πολυμερές ορίζεται μια ουσία η οποία αποτελείται από μόρια που σχηματίζονται με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών μονάδων, των *μονομερών*, και τα οποία είναι τόσο μεγάλα ώστε οι ιδιότητές τους να μην αλλάζουν ουσιαστικά με την προσθήκη ή την αφαίρεση μίας ή κάποιων στοιχειωδών μονάδων. Μόρια που αποτελούνται από λιγότερες από είκοσι δομικές μονάδες χαρακτηρίζονται ως *ολιγομερή*.

Τα πολυμερή δηλαδή αποτελούνται από εξαιρετικά μεγάλα μόρια. Το γραμμομοριακό βάρος αυτών των *μακρομορίων* ποικίλει από 10.000 έως πάνω από 1.000.000 g/mol, σε αντίθεση με άλλες “συμβατικές” ουσίες οι οποίες έχουν γραμμομοριακή μάζα της τάξης των 100g/mol (π.χ. 18g/mol για το νερό, 342g/mol για τη ζάχαρη). Σε ένα μόριο πολυμερούς, τα μονομερή συγκρατούνται με ομοιοπολικούς δεσμούς, σχηματίζοντας μια πολυμερική αλυσίδα. Οι πολυμερικές αλυσίδες συνδέονται με διαμοριακές δυνάμεις τύπου Van der Waals ή δεσμούς υδρογόνου.

Όπως φαίνεται και παρακάτω, στον πίνακα 1.1, τα πολυμερή έχουν ένα τεράστιο εύρος εφαρμογών και ιδιοτήτων. Για το λόγο αυτό είναι πολύ ενδιαφέρουσα η μελέτη των ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών τους [1-2].

Μονομερές	Πολυμερές	Όνομα πολυμερούς	Ιδιότητες	Χρήση
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ Αιθένιο	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	Πολυαιθυλένιο (PE)	μαλακό, στερεό	πλαστικές σακούλες, πλαστικά δοχεία
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ Προπένιο	$-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_n-$	Πολυπροπυλένιο ή Πολυπροπένιο (PP)	μαλακό, ελαστικό	πλαστικά σχοινιά, αδιάβροχα
$\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Βινυλοχλωρίδιο	$-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-$	Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	άκαμπτο, στερεό	δίσκοι γραμμωφώνου, πλαστικοί σωλήνες
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ Στυρένιο	$-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))_n-$	Πολυστυρένιο (PS)	σκληρό, άκαμπτο	πλαστικά χρώματα, μονωτικά πλαστικά
$\text{CN}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Ακρυλονιτρίλιο	$-(\text{CH}_2-\text{CHCN})_n-$	Πολυακρυλονιτρίλιο (PAN)	Στερεό, διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες	κουβέρτες, είδη ρουχισμού

**Πίνακας 1.1** Μερικά συνήθη πολυμερή και εφαρμογές τους.

### 1.1.2 Κατηγορίες πολυμερικών υλικών

Υπάρχουν πολλοί τρόποι διάκρισης των πολυμερών, ανάλογα με τη δομή τους, τις μηχανικές, θερμικές ή ηλεκτρικές ιδιότητές τους, τη χρήση για την οποία προορίζονται, τον τρόπο κατασκευής τους κλπ. Μερικές από τις κατηγορίες αυτές είναι οι παρακάτω: [1,3]

#### Ανάλογα με την κρυσταλλικότητά τους:

Η κρυσταλλικότητα ενός πολυμερούς μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά με το βαθμό κρυσταλλικότητας ο οποίος συνήθως εκφράζεται ως το ποσοστό του κρυσταλλικού υλικού που περιέχεται στο πολυμερές. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά όπως θα δούμε σε επόμενο κεφάλαιο. Έχουμε λοιπόν την εξής διάκριση των πολυμερών:

- *Κρυσταλλικά πολυμερή:* Στην πράξη δεν υπάρχουν καθαρά κρυσταλλικά πολυμερή, αλλά όταν ο βαθμός κρυσταλλικότητας τείνει στο 100% τότε το υλικό χαρακτηρίζεται ως κρυσταλλικό. Κατά τη θερμική επεξεργασία τέτοιων υλικών εμφανίζονται φαινόμενα κρυστάλλωσης και τήξης των κρυστάλλων. Συνήθως τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι αδιαφανή λόγω της σκέδασης του φωτός από τις κρυσταλλικές περιοχές.
- *Άμορφα πολυμερή:* Έχουν μηδενικό βαθμό κρυσταλλικότητας. Η ύπαρξη άμορφων περιοχών σε ένα πολυμερές γίνεται αισθητή από το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης, το οποίο θα αναλυθεί λεπτομερώς στο επόμενο κεφάλαιο. Συνήθως τα άμορφα πολυμερή είναι σχετικά διαφανή, σε αντίθεση με τα κρυσταλλικά.

- *Ημικρυσταλλικικά πολυμερή:* Πρόκειται για πολυμερή στα οποία συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Στα υλικά αυτά παρατηρείται τόσο τήξη και κρυστάλλωση, όσο και υαλώδης μετάβαση.

#### Ανάλογα με τις θερμικές τους ιδιότητες:

- *Θερμοπλαστικά πολυμερή:* Ένα τέτοιο υλικό, έχει την ιδιότητα να γίνεται μαλακό και ευκατέργαστο όταν θερμανθεί πάνω από μια συγκεκριμένη χαρακτηριστική θερμοκρασία. Ψυχωμένο το θερμοπλαστικό γίνεται και πάλι σκληρό και δύσκαμπτο, ενώ αν ξαναθερμανθεί γίνεται πάλι μαλακό και ευκατέργαστο. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή ανάλογα με τη μη-χανική τους αντοχή και τη σταθερότητά τους, διακρίνονται περεταίρω στα πολυμερή ευρείας κατανάλωσης, στα μηχανολογικά πολυμερή και στα πολυμερή υψηλής απόδοσης.
- *Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή:* Ένα τέτοιο υλικό καθίσταται μονίμως σκληρό όταν θερμαίνεται πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία. Ψυχωμένο το θερμοσκληρυνόμενο υλικό, ή εκ νέου θερμαινόμενο δε μαλακώνει. Λόγω της ιδιότητας αυτής τα θερμοσκληρυνόμενα υλικά μορφοποιούνται μόνο κατά την πρώτη τους θέρμανση. Σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται στην υαλώδη φάση.
- *Ελαστομερή:* Πρόκειται για ελαστικά πολυμερή με βασικά χαρακτηριστικά το μικρό μέτρο ελαστικότητας και τη μεγάλη τάση διαρροής σε σχέση με άλλα υλικά. Τέτοια πολυμερή είναι άμορφα και έχουν χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, με αποτέλεσμα σε θερμοκρασία δωματίου να βρίσκονται στην υαλώδη φάση.

#### Ανάλογα με τη δομή της πολυμερικής αλυσίδας:

Η δομή ενός πολυμερούς επηρεάζει πολλές από τις φυσικές του ιδιότητες όπως το ιξώδες του, τη διαλυτότητά του και τις θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάβασης. Η αρχιτεκτονική του πολυμερούς εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο έχει διακλαδωθεί η πολυμερική αλυσίδα. Τυχόν διακλαδώσεις μπορεί να δημιουργηθούν τυχαία, ή να είναι αποτέλεσμα κάποιας χημικής αντίδρασης που στοχεύει στη δημιουργία συγκεκριμένης δομής. Έτσι έχουμε τις εξής κατηγορίες πολυμερών:

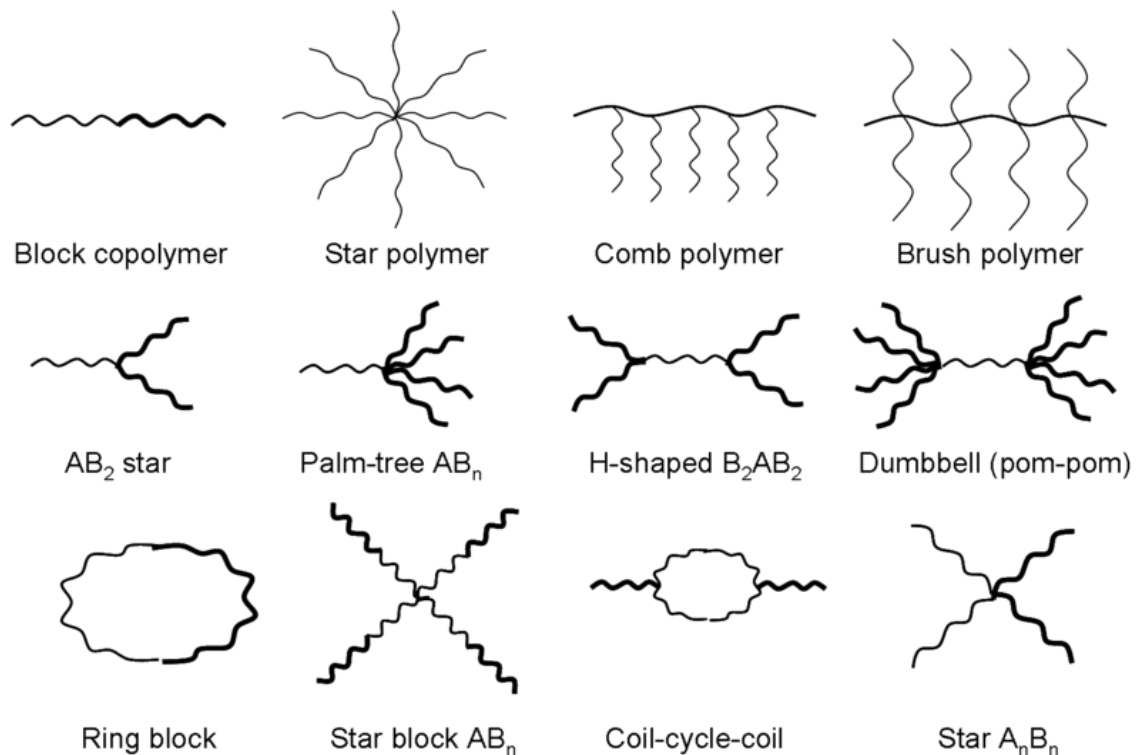
- *Γραμμικά πολυμερή:* Όταν δεν υπάρχουν καθόλου διακλαδώσεις.
- *Πολυμερή τυχαίας διακλάδωσης:* Όταν υπάρχουν διακλαδώσεις σε τυχαίες θέσεις μέσα στο ίδιο μακρομόριο ή μεταξύ διαφορετικών πολυμερικών αλυσίδων.
- *Πολυμερή με σταυροδεσμούς:* Οι σταυροδεσμοί είναι ομοιοπολικοί δεσμοί που σχηματίζονται μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων. Η παρουσία σταυροδεσμών σε ένα πολυμερές τείνει να αυξήσει τη μηχανική και θερμική αντοχή του, καθώς και τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Έτσι, η ύπαρξη σταυροδεσμών είναι επιθυμητή σε πολυμερή που πρέπει να έχουν αυξημένη αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις όπως τα ελαστικά των αυτοκινήτων. Συνήθως οι σταυροδεσμοί αναπτύσσονται τεχνητά με μια διαδικασία που ονομάζεται *βουλκανισμός*.
- *Πολυμερή με σύνθετη δομή:* Με τη συνεχή ανάπτυξη των τεχνικών του πολυμερισμού χωρίς τερματισμό (living polymerization), έχει γίνει εφικτή η δημιουργία πολυμερών πιο σύνθετης αρχιτεκτονικής, όπως πολυμερών

σε σχήμα αστεριού (star polymers), χτένας (comb polymers), δακτυλίου (ring polymers) κλπ.

Ανάλογα με τον αριθμό των μονομερών από τα οποία αποτελούνται:

Τα πολυμερή αν αποτελούνται από ένα, δύο ή τρία είδη δομικών μονάδων διακρίνονται στις εξής αντίστοιχες κατηγορίες:

- Ομοπολυμερή
- Συμπολυμερή
- Τριπολυμερή



**Σχήμα 1.1** Διάφορες αρχιτεκτονικές πολυμερών.

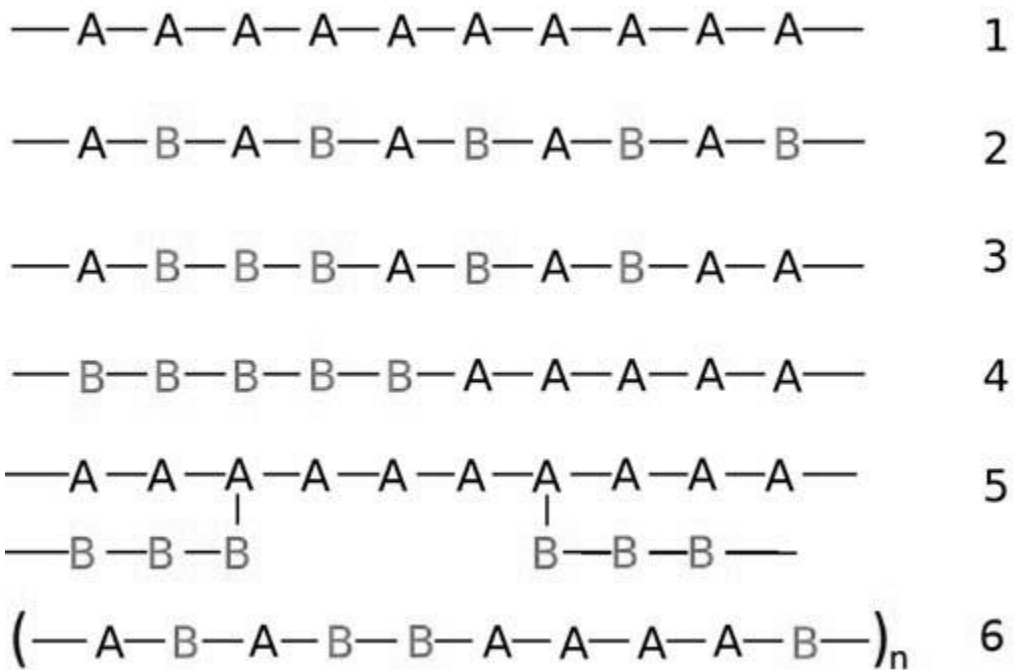
### 1.1.3 Συμπολυμερή

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω μακρομόρια που δημιουργούνται από την επανάληψη του ίδιου μονομερούς καλούνται ομοπολυμερή (αναπαράσταση (1) στο σχήμα 1.2). Στην περίπτωση που η μακρομοριακή αλυσίδα αποτελείται από περισσότερα του ενός μονομερούς, συνήθως από δύο, το μακρομόριο καλείται συμπολυμερές. Τα συμπολυμερή με βάση την αλληλουχία των μονομερών A και B στην πολυμερική αλυσίδα, διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

- *Εναλλασσόμενα συμπολυμερή (alternating copolymers):* Όταν τα μονομερή A και B εναλλάσσονται στην πολυμερική αλυσίδα. Τέτοια συμπολυμερή μπορούν να θεωρηθούν και ως ομοπολυμερή, με μονομερές την επαναλαμβανόμενη ομάδα AB. (αναπαράσταση (2) στο σχήμα 1.2)



- *Τυχαία ή στατιστικά συμπολυμερή (random or statistical copolymers):* Όταν η αλληλουχία των μονομερών είναι τυχαία. Αυτή είναι και η συχνότερα απαντώμενη δομή συμπολυμερούς. (αναπαράσταση (3) στο σχήμα 1.2)
- *Κατά συστάδες συμπολυμερή (block copolymers):* Όταν υπάρχουν όμοιες ομάδες μονομερών που συντάσσονται μαζί σε μεγάλα ομοιογενή τμήματα κατά μήκος της αλυσίδας. (αναπαράσταση (4) στο σχήμα 1.2)
- *Ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή (graft copolymers):* Πρόκειται για ειδικό τύπο διακλαδισμένου συμπολυμερούς στο οποίο οι πλευρικές αλυσίδες διαφέρουν δομικά από την κύρια αλυσίδα. (αναπαράσταση (5) στο σχήμα 1.2)
- *Περιοδικά συμπολυμερή (periodic copolymers):* Όταν τα μονομερή A και B είναι τοποθετημένα με μια επαναλαμβανόμενη αλληλουχία. (αναπαράσταση (6) στο σχήμα 1.2)
- *Πολυμερικά μίγματα (polymer blends):* Όταν υπάρχουν διαφορετικές πολυ-μερικές αλυσίδες οι οποίες όμως δε συνδέονται με χημικούς δεσμούς μεταξύ τους [1,4].



**Σχήμα 1.2** Αλληλουχία των μονομερών A και B σε μια πολυμερική αλυσίδα. 1-Ομοπολυμερές, 2-Εναλλασσόμενο συμπολυμερές, 3-Τυχαίο συμπολυμερές, 4-Block συμπολυμερές, 5-Graft συμπολυμερές, 6-Περιοδικό συμπολυμερές.

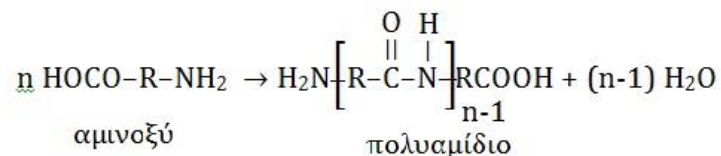
## 1.2 Πολυμερισμός

Πολυμερισμός ονομάζεται η χημική διαδικασία σύζευξης των μονομερών μορίων προς το σχηματισμό πολυμερικών αλυσίδων. Η ευρύτερα αποδεκτή σήμερα κατάταξη των αντιδράσεων πολυμερισμού είναι εκείνη του Flory<sup>1</sup>, που γίνεται με βάση το μηχανισμό των αντιδράσεων. Έτσι, ο πολυμερισμός διακρίνεται σε σταδιακό και αλυσωτό [1,5].

### 1.2.1 Σταδιακός πολυμερισμός

Ο σταδιακός πολυμερισμός πραγματοποιείται με αντίδραση μεταξύ δύο χαρακτηριστικών ομάδων και σχηματισμό μιας νέας χαρακτηριστικής δομικής ομάδας που δεν προϋπήρχε στο μονομερές ή τα μονομερή.

Κάποια από τα πολυμερή που σχηματίζονται με σταδιακό πολυμερισμό είναι τα πολυαμίδια και οι πολυεστέρες. Κατά την πολυαμιδοποίηση, για παράδειγμα, γίνεται αντίδραση μεταξύ των χαρακτηριστικών ομάδων  $-COOH$  και  $-NH_2$ , οι οποίες συμπυκνώνονται σχηματίζοντας τη χαρακτηριστική δομική μονάδα  $-NH-C=O$  (αμιδική ομάδα), με την απομάκρυνση ενός μορίου νερού, όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση:



Συνοπτικά, τα χαρακτηριστικά του σταδιακού πολυμερισμού είναι τα εξής:

- Ο σταδιακός πολυμερισμός προχωρεί κατά βήματα. Κάθε χρονική στιγμή, πρακτικά όλα τα μόρια του μίγματος συμμετέχουν στην αντίδραση.
- Η συγκέντρωση του μονομερούς μειώνεται ταχύτατα. Τυπικά, για μέσο βαθμό πολυμερισμού 10 έχει καταναλωθεί ήδη περισσότερο από το 99% του αρχικού μονομερούς.
- Το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνει συνεχώς με την έκταση της αντίδρασης, χωρίς να υπάρχει όριο σε αυτή την αύξηση.
- Ο χρόνος επηρεάζει τόσο την έκταση της αντίδρασης όσο και το μέσο μοριακό βάρος του λαμβανόμενου πολυμερούς.
- Ανά πάσα στιγμή στον αντιδραστήρα είναι παρόντα όλα τα μοριακά είδη, από το μονομερές μέχρι το υψιπολυμερές [1].

### 1.2.2 Αλυσωτός πολυμερισμός

Στον αλυσωτό πολυμερισμό τα υψιπολυμερή εμφανίζονται σχεδόν αμέσως με την έναρξη της αντίδρασης. Για να λάβει χώρα αυτή η μορφή πολυμερισμού απαιτείται η ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου το οποίο μπορεί να είναι μια ελεύθερη ρίζα, ένα ανιόν ή ένα κατιόν. Ο πολυμερισμός συντελείται με τη διάδοση του δραστικού κέντρου καθώς προστίθενται διαδοχικά τεράστιος αριθμός μονομερών προς το σχηματισμό του υψιπολυμερούς σε χρόνο της τάξης του ενός

<sup>1</sup>Paul Flory: (1910–1985) Αμερικανός χημικός. Τιμήθηκε με το βραβείο Nobel χημείας το 1974 για το σημαντικό του έργο σχετικά με τα πολυμερή και τα μακρομόρια.

δευτερολέπτου. Παραδείγματα πολυμερών που σχηματίζονται με αλυσωτό πολυμερισμό είναι το πολυστυρένιο και το πολυβινυλοχλωρίδιο.

Τα βασικά χαρακτηριστικά του αλυσωτού πολυμερισμού είναι τα εξής:

- Η αντίδραση λαμβάνει χώρα με την προσθήκη μονομερούς στην αυξανόμενη αλυσωτή.
- Η συγκέντρωση του μονομερούς ελαττώνεται βραδέως.
- Το μοριακό βάρος του πολυμερούς που προκύπτει είναι ανεξάρτητο της έκτασης της αντίδρασης και συνήθως πολύ υψηλό, αφού από την αρχή του πολυμερισμού έχουμε παραγωγή υψιπολυμερών.
- Ο χρόνος επηρεάζει μόνο την έκταση της αντίδρασης και όχι το μοριακό βάρος του πολυμερούς.
- Κατά τον αλυσωτό πολυμερισμό παρατηρούνται πολύ συχνά παράπλευρες αντιδράσεις. Έτσι τα λαμβανόμενα πολυμερή είναι λιγότερο κανονικά ή κρυσταλλικά σε σχέση με αυτά που λαμβάνονται από το σταδιακό πολυμερισμό [1].

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται συνοπτικά οι διαφορές ανάμεσα στο σταδιακό και τον αλυσωτό πολυμερισμό.

<b>Σταδιακός πολυμερισμός</b>	<b>Αλυσωτός πολυμερισμός</b>
Ανάπτυξη βήμα προς βήμα από όλη την έκταση του υλικού	Ανάπτυξη με πρόσθεση μονομερών μόνο στην άκρη της αλυσίδας
Γρήγορη κατανάλωση του μονομερούς από τα πρώτα στάδια της αντίδρασης	Μονομερές μπορεί να παραμείνει ακόμα και μετά από αρκετή ώρα μετά την έναρξη της αντίδρασης
Δεν υπάρχουν διακριτά στάδια κατά τη διάρκεια της αντίδρασης	Η αντίδραση περιλαμβάνει τρία στάδια: έναρξη, πρόοδος, τερματισμός
Διεγέρτης όχι απαραίτητος	Είναι απαραίτητη η παρουσία ενός διεγέρτη για να ξεκινήσει η αντίδραση
Οι άκρες των μακρομορίων παραμένουν ενεργές - Δεν υπάρχει λήξη της αντίδρασης	Οι πολυμερικές αλυσίδες είναι μη ενεργές μετά τη λήξη της αντίδρασης
Το μοριακό βάρος του παραγόμενου πολυμερούς αυξάνεται σταδιακά σε όλη τη διάρκεια της αντίδρασης	Το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνεται γρήγορα στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης και στη συνέχεια παραμένει σταθερό μέχρι τη λήξη της

**Πίνακας 1.2** Συνοπτική σύγκριση σταδιακού και αλυσωτού πολυμερισμού.

### 1.2.3 Συμπολυμερισμός

Ο συμπολυμερισμός είναι η διαδικασία κατά την οποία γίνεται η χημική σύνθεση μακρομορίων τα οποία περιέχουν περισσότερα του ενός είδους μονομερή. Ομοιοπολικοί δεσμοί αναπτύσσονται μεταξύ των μονομερών σχηματίζοντας τα συμπολυμερή τους. Τα προϊόντα τέτοιων αντιδράσεων εμφανίζουν συχνά τον καλύτερο συνδυασμό ιδιοτήτων των μητρικών ομοπολυμερών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα των πλεονεκτημάτων του συμπολυμερισμού αποτελεί το πολυστυρένιο, του οποίου οι ιδιότητες μπορούν να μεταβληθούν δραματικά. Το πολυστυρένιο είναι ένα εύθραυστο πλαστικό με φτωχές μηχανικές ιδιότητες. Ο συμπολυμερισμός όμως του στυρενίου με ακρυλονιτρίλιο οδηγεί σε

κατά πολύ βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες, ενώ ο συμπολυμερισμός του με 1,3-βουταδιένιο οδηγεί σε προϊόν με ελαστομερείς ιδιότητες [4,6].

### 1.3 Σύνθετα υλικά

Δύο ή περισσότερα υλικά συνδεδεμένα μεταξύ τους μακροσκοπικά ή μικροσκοπικά, αποτελούν ένα σύνθετο υλικό. Ένα σύνθετο υλικό μπορεί να διατηρεί τις φυσικές ιδιότητες των υλικών από τα οποία αποτελείται ή να παρουσιάζει νέες ιδιότητες διαφορετικές από τις αρχικές. Κάθε ομογενές τμήμα ενός σύνθετου υλικού ονομάζεται *φάση*. Οι συνεχείς φάσεις από τις οποίες αποτελείται ένα σύνθετο υλικό ονομάζονται *μήτρες*, ενώ οι ασυνεχείς φάσεις ονομάζονται *εγκλείσματα*. Επίσης, οι περιοχές μετάβασης μεταξύ των φάσεων ονομάζονται *ενδιάμεσες φάσεις*.

Τα σύνθετα υλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση το είδος της μήτρας ή των εγκλεισμάτων που περιέχουν. Έτσι με βάση το είδος της μήτρας διακρίνονται σε υλικά με μεταλλική, κεραμική ή πολυμερική μήτρα. Με βάση το είδος του εγκλείσματος διακρίνονται σε υλικά με εγκλείσματα υπό μορφή κόκκων, ή υπό μορφή ινών. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας θα μελετηθούν σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, τα οποία μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με τη διάκριση που έγινε παραπάνω σε υλικά στα οποία η πολυμερική μήτρα αποτελείται από θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, σε υλικά στα οποία η πολυμερική μήτρα αποτελείται από θερμοπλαστικά πολυμερή και σε υλικά στα οποία η πολυμερική μήτρα αποτελείται από ελαστομερή πολυμερή [1,7].

### 1.4 Νανοσύνθετα υλικά

#### 1.4.1 Νανοτεχνολογία και πολυμερικά νανοσύνθετα

Με τον όρο *νανοτεχνολογία* εννοούμε την κατανόηση και τον έλεγχο της ύλης σε διαστάσεις του 1 με 100nm. Στις διαστάσεις αυτές, οι φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες των υλικών διαφέρουν από αυτές των μεμονωμένων μορίων ή της μακροσκοπικής ύλης. Η νανοτεχνολογία περιλαμβάνει την απεικόνιση, τη μοντελοποίηση και τη μελέτη των ιδιοτήτων της ύλης σε τέτοιες χωρικές διαστάσεις, και στοχεύει στην κατασκευή βελτιωμένων υλικών, συσκευών και συστημάτων.

Ένα πολυμερικό υλικό χαρακτηρίζεται ως νανοσύνθετο όταν στην πολυμερική μήτρα παρεμβάλλονται σωματίδια των οποίων μια τουλάχιστον από τις διαστάσεις τους ανήκει στη νανοσκοπική κλίμακα. Με τη δημιουργία νανοσκοπικών δομών, είναι εφικτό να μεταβληθούν θεμελιώδεις ιδιότητες των υλικών, όπως η θερμοκρασία τήξης, μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες και ακόμα και το χρώμα, χωρίς να αλλάζει η χημική σύσταση του υλικού. Η σπουδαιότητα των νανοσύνθετων υλικών σε σχέση με τα συμβατικά σύνθετα υλικά, έγκειται στο γεγονός ότι τα νανοσωματίδια έχουν πολύ μεγάλο λόγο επιφάνειας προς όγκο. Σαν αποτέλεσμα, υπάρχει πολύ μεγάλη επιφάνεια αλληλεπίδρασης του πολυμερούς με τα νανοεγκλείσματα, ενώ οι αποστάσεις των μορίων του πολυμερούς με τα νανοσωματίδια είναι πολύ μικρές. Έτσι, γενικά η ποσότητα εγκλείσματος που απαιτείται (συχνά της τάξης του 1-2%) είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με ένα μακροσκοπικό σύνθετο υλικό. Οι μοριακές

αλληλεπιδράσεις στις ενδιάμεσες φάσεις του υλικού μπορούν να δώσουν σε αυτό μοναδικές ιδιότητες που τα απλά πολυμερή δεν έχουν.

Οι ιδιότητες των νανοσυνθετικών πολυμερών εξαρτώνται κυρίως από τους εξής παράγοντες:

- Τη μέθοδο σύνθεσης του υλικού
- Τη μορφολογία της πολυμερικής μήτρας
- Τον τύπο και το μέγεθος των νανοεγκλεισμάτων
- Άλλες ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας όπως η κρυσταλλικότητα, το μοριακό βάρος κλπ [8-9]

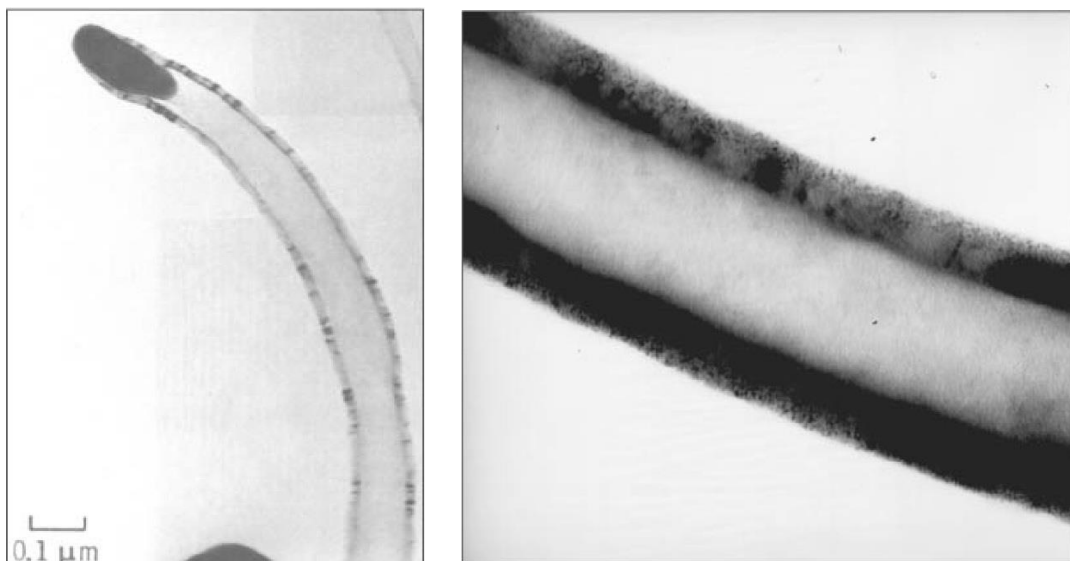
### 1.4.2 Νανοεγκλείσματα

Υπάρχουν πολλοί τύποι νανοσωματιδίων που μπορούν να ενσωματωθούν σε μια πολυμερική μήτρα προς το σχηματισμό νανοσύνθετων υλικών. Η επιλογή του κατάλληλου νανοεγκλείσματος εξαρτάται από τη χρήση για την οποία προορίζεται το κάθε υλικό και τις ιδιότητες που πρέπει να εμφανίζει.

Μια διάκριση των νανοσωματιδίων μπορεί να γίνει με βάση τον αριθμό των διαστάσεων τους που βρίσκονται στην περιοχή των νανομέτρων. Αν μόνο μία διάσταση βρίσκεται στη νανοσκοπική κλίμακα, τα νανοεγκλείσματα έχουν τη μορφή φύλλων ή πλακιδίων. Αν έχουμε δύο διαστάσεις στη νανοσκοπική κλίμακα τότε έχουμε εγκλείσματα μορφής σωλήνων ή ινών, ενώ αν και οι τρεις διαστάσεις είναι της τάξης των νανομέτρων τότε πρόκειται για κόκκους. Επίσης υπάρχουν νανοσωματίδια που έχουν τη μορφή τρισδιάστατων πλεγμάτων.

Μερικές από τις πιο δημοφιλείς κατηγορίες νανοεγκλεισμάτων είναι οι εξής:

- Νανοϊνες άνθρακα (CNF)
- Νανωσλήνες άνθρακα (CNT)
- Πολυεδρικά ολιγομερικάσιλσεσκιοξάνια (POSS)
- Φυλλόμορφοι πηλοί
- Αιθάλη και πυριτία
- Κεραμικά νανοσωματίδια [8,10]



**Σχήμα 1.3** Νανοϊνες άνθρακα απεικονίζονται από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) [11].

### 1.4.3 Κατασκευή νανοσύνθετων υλικών

Το μεγαλύτερο εμπόδιο που καλείται να υπερβεί μια τεχνική παρασκευής νανοσύνθετων υλικών είναι η συσσωμάτωση των εγκλεισμάτων. Τα νανοσωματίδια, λόγω του πολύ μικρού μεγέθους και της αντίστοιχα μεγάλης επιφάνειας που διαθέτουν, παρουσιάζουν ισχυρή τάση να συσσωματωθούν σε μεγαλύτερες δομές. Η συσσωμάτωση αυτή έχει συνήθως αρνητικές επιπτώσεις στις ιδιότητες του υλικού. Χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι για την αποφυγή αυτού του φαινομένου. Αυτές αφορούν τόσο τον τρόπο παρασκευής και ανάμιξης των υλικών, όσο και τη χημική τροποποίηση των νανοσωματιδίων ώστε να αυξηθεί η αναμιξιμότητα με το πολυμερές.

Η απλούστερη μέθοδος παρασκευής νανοσύνθετων υλικών είναι αυτή που χρησιμοποιείται συνήθως και για τα παραδοσιακά σύνθετα υλικά: ξεχωριστή παρασκευή των εγκλεισμάτων και ανάμιξη με το τήγμα ή το διάλυμα της πολυμερικής μήτρας. Καλύτερη διασπορά επιτυγχάνεται διασπείροντας τα νανοσωματίδια στο μονομερές και πολυμερίζοντας στη συνέχεια την πολύ-μερική μήτρα παρουσία των σωματιδίων, λόγω του μικρότερου ιξώδους για την ανάμιξη. Μειονέκτημα της μεθόδου αυτής αποτελεί το γεγονός ότι η παρουσία των νανοσωματιδίων είναι δυνατό να επηρεάσει την αντίδραση πολυμερισμού, άρα και τη χημική δομή του πολυμερούς που προκύπτει [12].

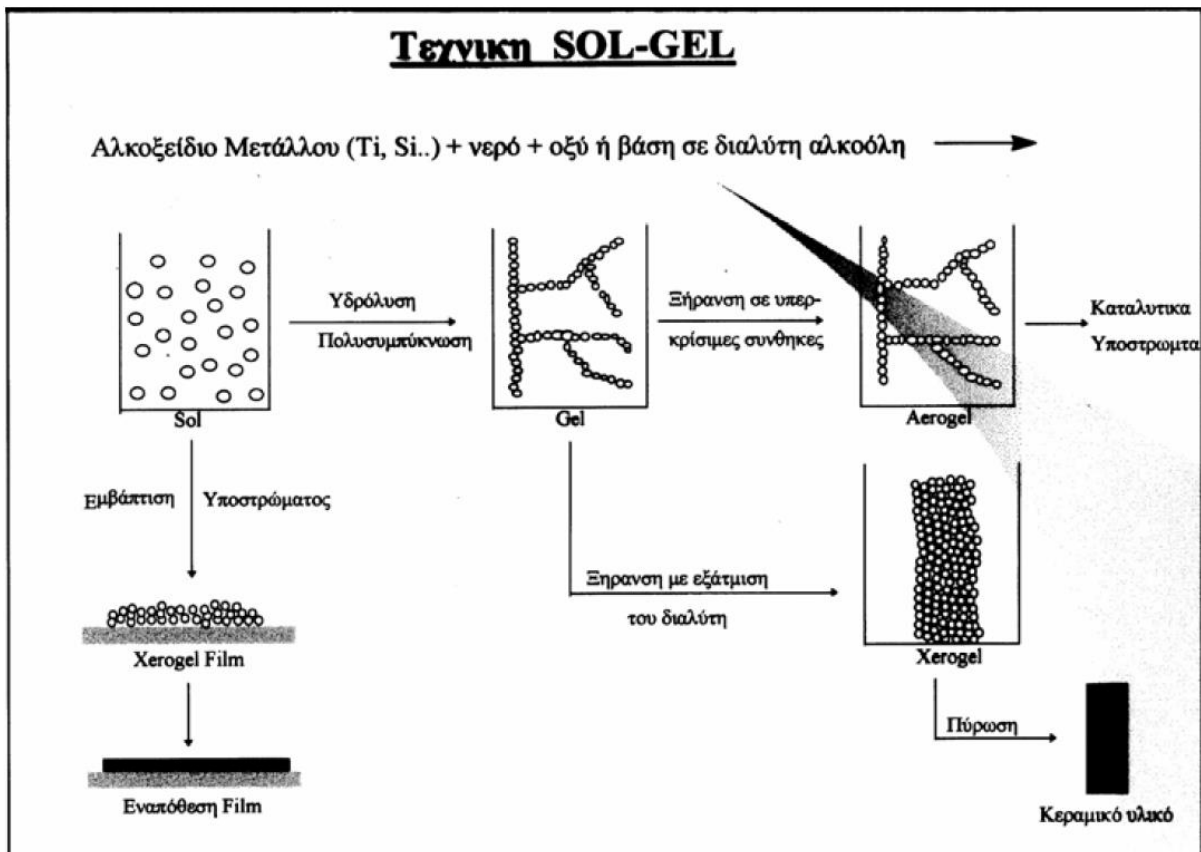
### 1.4.4 Μέθοδος Sol-Gel

Μια άλλη μέθοδος παρασκευής νανοσύνθετων υλικών είναι η *τεχνική λύματος-πήκτης* ή *ζελατινοποίησης διαλύματος* (sol-gel). Ο όρος sol-gel απόδίδεται σε όλες τις διεργασίες κατά τις οποίες ένα διάλυμα (sol) μετατρέπεται σε μία άκαμπτη πορώδη μάζα, δηλαδή μία γέλη ή αλλιώς πήκτωμα (gel). Πρόκειται για μια σχετικά σύγχρονη μέθοδο, η οποία βασίζεται στη διάλυση πρόδρομων οργανικών ή ανόργανων ενώσεων των επιθυμητών στοιχείων σε οργανικούς διαλύτες ή νερό. Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο αυτή βρίσκονται συνήθως υπό τη μορφή αλκοολικών ενώσεων μετάλλων του τύπου  $(RO)_xM$  (αλκοξειδία μετάλλων). Η διαδικασία περιλαμβάνει τα εξής στάδια: διάλυση (υδρόλυση), σχηματισμός πηκτώματος (γελοποίηση), ξήρανση και πύκνωση.

Αρχικά το κατάλληλο αλκοξείδιο αναμειγνύεται με νερό προς το σχηματισμό ενός διαλύματος. Η υδρόλυση οδηγεί στο σχηματισμό ομάδων σιλανόλης ( $SiOH$ ). Στη συνέχεια, με τις αντιδράσεις συμπύκνωσης παράγονται ομάδες σιλοξάνης ( $SiOSi$ ). Το πυριτικό gelπου σχηματίζεται από αυτή τη διαδικασία οδηγείται σε ένα άκαμπτο διασυνδεδεμένο τρισδιάστατο δίκτυο, που αποτελείται από πόρους μικρότερους του μικρομέτρου και πολυμερικές αλυσίδες. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ξήρανσης απομακρύνεται ο υγρός διαλύτης και συμβαίνει ουσιαστική συρρίκνωση. Το προκύπτον υλικό είναι γνωστό ως ξηρογέλη (xerogel). Όταν η απομάκρυνση του διαλύτη συμβαίνει κάτω από υπερκρίσιμες (supercritical) συνθήκες το δίκτυο δε συρρικνώνεται αρκετά και το υλικό γίνεται εξαιρετικά πορώδες με αποτέλεσμα να παράγεται ένα υλικό πολύ χαμηλής πυκνότητας γνωστό ως αερογέλη (aerogel).

Η μέθοδος sol-gel χρησιμοποιείται ευρέως τα τελευταία χρόνια λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει, μερικά από τα οποία είναι τα εξής:

- Η ομοιόμορφη ανάμιξη των αντιδρώντων και η ικανότητα ελέγχου της δομής σε μοριακό επίπεδο.
- Η καλύτερη διασπορά των νανοεγκλεισμάτων.
- Ο εύκολος σχηματισμός προϊόντος υψηλής καθαρότητας.
- Ο καλύτερος έλεγχος της στοιχειομετρίας του τελικού προϊόντος λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών αντίδρασης που εφαρμόζονται.
- Η δυνατότητα επίδρασης στην κινητική με σκοπό τη σταθεροποίηση μιας μετασταθούς φάσης [13-14].



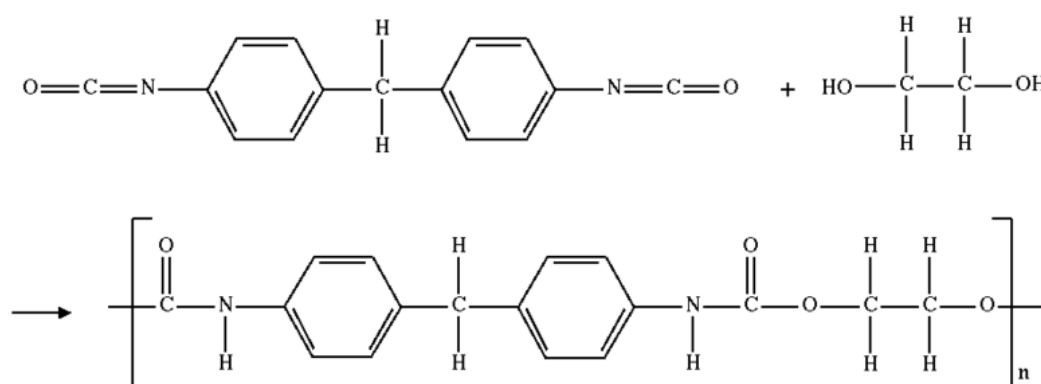
Σχήμα 1.4 Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής Sol-Gel [14].

## 1.5 Πολυουρεθάνες

Η μεγάλη πλειοψηφία των πολυμερών έχει μια σχετικά απλή μοριακή δομή καθώς κατασκευάζονται από ένα ή δύο μονομερή οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό ομοπολυμερών ή συμπολυμερών. Παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι τα πολυμερή του πίνακα 1.1. Σε αντίθεση με αυτά τα υλικά, οι πολυουρεθάνες κατέχουν πιο σύνθετη μοριακή δομή, βασικό χαρακτηριστικό της οποίας αποτελεί ο ουρεθανικός δεσμός, ο οποίος συνάπτεται μεταξύ ενός υδροξυλίου και μιας κυανικής ομάδας.

Η πολυουρεθάνη (*polyurethane - PU*) κατασκευάστηκε για πρώτη φορά από τον Otto Bayer και τους συνεργάτες του, το 1937, στο Leverkusen της Γερμανίας, σε μια προσπάθεια να δημιουργηθεί ένα νέο υλικό με ιδιότητες παρόμοιες με το πολυαμίδιο (nylon) χωρίς να παραβιαστούν οι ευρεσιτεχνίες του Carothers<sup>2</sup>.

Η πιο συνήθης κατηγορία πολυουρεθανών είναι οι λεγόμενες τμηματικές. Για την παρασκευή τους, μια εύκαμπτη μακρομοριακή αλυσίδα με υδροξύλια στα άκρα της, η μακροδιόλη αντιδρά με τις κυανικές ομάδες ενός δισοκυανικού σχηματίζοντας τον ουρεθανικό δεσμό. Η αλυσίδα συνεχίζεται είτε με προσάρτηση μιας ακόμα μακροδιόλης από το ελεύθερο άκρο του δισοκυανικού, είτε με τη σύνδεσή του με ακόμα ένα δισοκυανικό, μέσω μιας μικρής και δύσκαμπτης διόλης, γνωστής ως *επεκτάτης αλυσίδας (chain extender)*. Η σύνθεση της δομικής μονάδας του μορίου της πολυουρεθάνης με αυτό τον τρόπο φαίνεται στο σχήμα 1.5.



**Σχήμα 1.5** Παράδειγμα σύνθεσης πολυουρεθάνης. Εδώ το δισοκυανικό και η μακροδιόλη είναι οι ουσίες 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane και ethylene glycol αντίστοιχα. Τα αρχικά μόρια ενώνονται με ουρεθανικό δεσμό.

Αφού η πολυουρεθάνη συντίθεται από το συνδυασμό τριών "συστατικών" (μακροδιόλη, δισοκυανικό, επεκτάτης αλυσίδας), είναι δυνατό να παραχθεί ένας τεράστιος αριθμός από διαφορετικά είδη πολυουρεθάνης ανάλογα με τις αρχικές ουσίες που χρησιμοποιούνται και τον τρόπο που αυτές συνδυάζονται και διαδέχονται η μία την άλλη. Για το λόγο αυτό οι πολυουρεθάνες μπορούν να έχουν ποικίλες φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες που μπορεί να διαφέρουν από αυτές των άλλων πολυμερών. Συγκεκριμένα, οι ελαστομερείς πολυουρεθάνες παρουσιάζουν δομή δύο φάσεων, από τις οποίες η μία είναι εύκαμπτη και πλούσια σε μαλακά τμήματα και καλείται *μαλακή φάση (soft phase)*, μέσα στην οποία βρίσκονται δομές πλούσιες σε σκληρά τμήματα οι οποίες καλούνται *σκληρές φάσεις (hard domains)*. Τα σκληρά τμήματα αποτελούνται από το δισοκυανικό και τον επεκτάτη αλυσίδας, ενώ τα μαλακά τμήματα αποτελούνται από τη μακροδιόλη. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *διαχωρισμός μικροφάσεων (microphase separation)*, και για το λόγο αυτό οι πολυουρεθάνες συχνά χαρακτηρίζονται ως τμηματικά κατά συστάδες πολυ-μερή.

<sup>2</sup>Wallace Carothers: (1896–1937) Αμερικανός χημικός και εφευρέτης. Εκτός από την εφεύρεση του nylon, ανέπτυξε τη θεωρία του σταδιακού πολυμερισμού, θέτοντας έτσι τα θεμέλια για την εφεύρεση του νεοπρενίου και των πολυεστέρων.



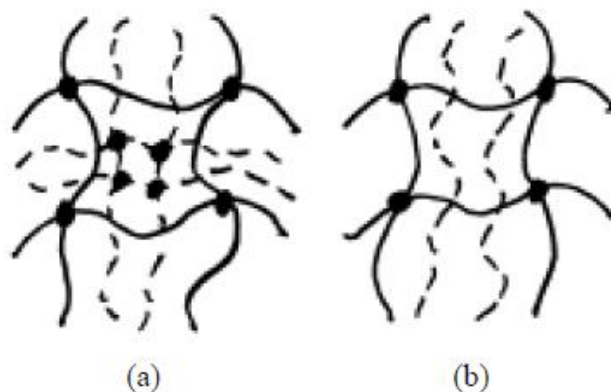
Οι χρήσεις των πολυουρεθανών είναι ανάλογες του μεγάλου εύρους των ιδιοτήτων τους. Οι πολυουρεθάνες άρχισαν να χρησιμοποιούνται ήδη από την εποχή του δεύτερου παγκοσμίου πολέμου ως βαφές για τα αεροπλάνα. Από τότε μέχρι σήμερα οι εφαρμογές τους είναι απεριόριστες σε πάρα πολλούς τομείς. Η εμπορική παραγωγή της πολυουρεθάνης ξεκίνησε το 1954 με την παρασκευή αφρών πολυουρεθάνης και ελαστομερών, και κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1960, οι πολυουρεθάνες άρχισαν να χρησιμοποιούνται και στη βιομηχανία αυτοκινήτων. Η πολυουρεθάνη παρουσιάζει επίσης πολύ καλές θερμομονωτικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται ευρέως στη θερμομόνωση θαλάμων και στην κατασκευή σωλήνων κλιματισμού. Επίσης, μια από τις πιο πρόσφατες εφαρμογές της πολυουρεθάνης είναι στην ιατρική, κυρίως στην ορθοπεδική, στην πλαστική χειρουργική και στην οδοντιατρική [15-17].

## 1.6 Υλικά IPN και Semi-IPN

Ο όρος *αλληλοδιαπλεκόμενα πολυμερικά δίκτυα (interpenetrating polymer network - IPN)* περιλαμβάνει τα υλικά που αποτελούνται από δύο ή περισσότερα δίκτυα πολυμερών, τα οποία είναι μερικώς ή πλήρως διασταυρωμένα (σταυροδεμένα) μεταξύ τους σε μοριακό επίπεδο.

Ο όρος *μερικώς αλληλοδιαπλεκόμενα πολυμερικά δίκτυα (semi-IPN)* περιλαμβάνει τα υλικά που αποτελούνται από ένα ή περισσότερα δίκτυα πολυμερών και ένα ή περισσότερα γραμμικά ή διακλαδισμένα πολυμερή και χαρακτηρίζονται από τη διείδυση σε μοριακό επίπεδο τουλάχιστον ενός από τα πολυμερικά δίκτυα από τουλάχιστον ένα από τα γραμμικά ή διακλαδισμένα μακρομόρια

Η δομή και οι ιδιότητες των IPN υλικών καθορίζονται από την κινητική του σχηματισμού των δικτύων και από τη θερμοδυναμική της ανάμειξης των πολυμερών που συμμετέχουν. Επίσης σημαντικοί παράγοντες στον καθορισμό των ιδιοτήτων των IPN υλικών είναι η μέθοδος της ανάμειξης των πολυμερών, η κρυσταλλικότητα, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των πολυμερών και η πυκνότητα των σταυροδεσμών που αναπτύσσονται [18-20].



**Σχήμα 1.6** Σχηματική αναπαράσταση υλικών (α) IPN και (β) Semi-IPN [19].



---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

---

# Μορφολογία, υαλώδης μετάβαση και υδάτωση πολυμερών

## 2.1 Κρυσταλλικά και άμορφα πολυμερή

Στην πράξη κανένα πολυμερές δεν είναι απόλυτα άμορφο ή κρυσταλλικό, αλλά γενικά στα στερεά πολυμερή διακρίνονται κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Στην περίπτωση που σε ένα υλικό συνυπάρχουν άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές, τότε αυτό χαρακτηρίζεται ως ημικρυσταλλικό. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά με περίθλαση ακτίνων X ή με θερμικές μεθόδους.

### 2.1.1 Κρυσταλλικά πολυμερή – κρυστάλλωση και τήξη

Βασικό χαρακτηριστικό των κρυσταλλικών υλικών είναι η περιοδικότητα στη διάταξη των ατομικών ή μοριακών μονάδων τους. Στα κρυσταλλικά πολυμερή οι μακρομοριακές αλυσίδες βρίσκονται σε σταθερές θέσεις, συνήθως παράλληλες μεταξύ τους, σχηματίζοντας πιο συμπαγείς δομές. Καθώς το τήγμα ενός κρυσταλλικού πολυμερούς ψύχεται, σε κάποια χαρακτηριστική θερμοκρασία ( $T_c$ ) λαμβάνει χώρα η *κρυστάλλωση*. Αυξάνεται η τάξη των πολυμερικών αλυσίδων, και μεταβαίνουμε από μια κατάσταση η οποία παρουσιάζει πλήρη αταξία ή μόνο τοπική τάξη, σε μια κατάσταση που παρουσιάζει τρισδιάστατη τάξη σε όλη την έκταση του υλικού.

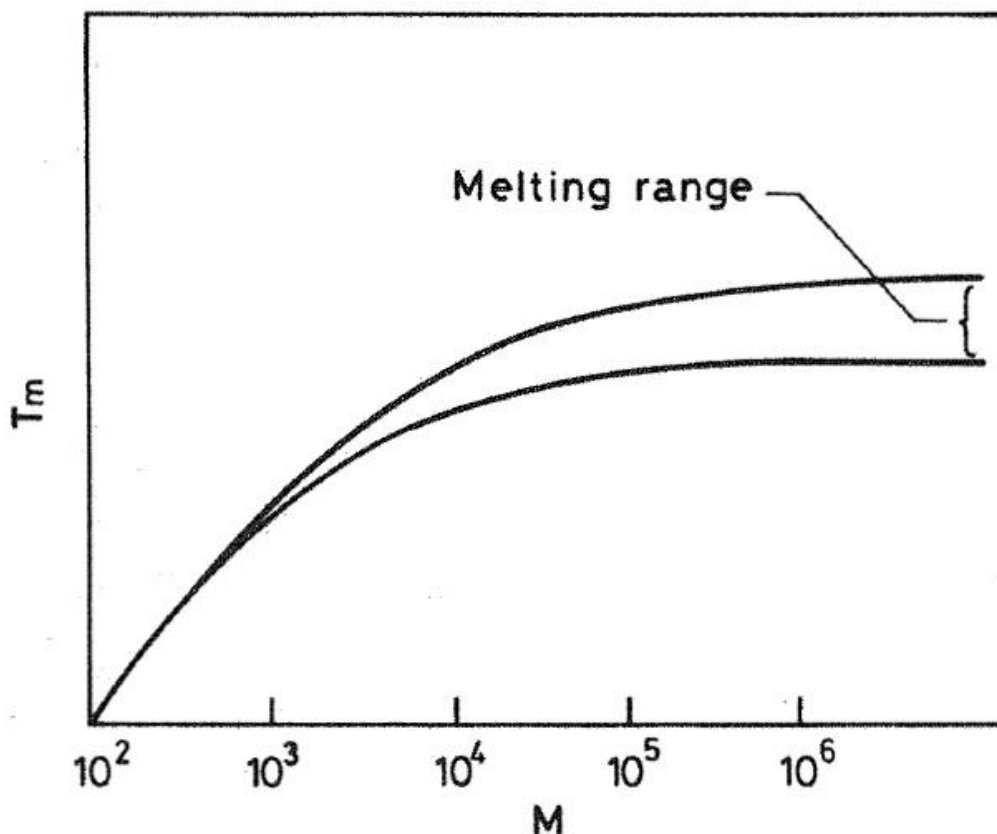
Κατά την κρυστάλλωση παρατηρείται ασυνεχής μεταβολή στην ενθαλπία και τον όγκο (γραμμή CB στο σχήμα 2.3), πρόκειται επομένως για μια θερμοδυναμική μετάβαση πρώτης τάξης. Καθώς το τήγμα του πολυμερούς ψύχεται, το ιξώδες του αυξάνεται, και στην περίπτωση που έχουμε αρκετά ταχύ ρυθμό ψύξης, η διάταξη των μορίων σε κρυσταλλικό πλέγμα μπορεί να αποτραπεί, οδηγώντας στο σχηματισμό ενός μερικώς άμορφου υλικού. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας δηλαδή εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης του τήγματος.

Η *τήξη* είναι η διαδικασία που είναι αντίθετη της κρυστάλλωσης. Όταν ένα κρυσταλλικό υλικό θερμανθεί στη θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ), η κρυσταλλική τάξη καταστρέφεται. Αυτή η απουσία κρυσταλλικής δομής κατά την τήξη φαίνεται από χαρακτηριστικές αλλαγές στις φυσικές, μηχανικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες του υλικού. Η περίθλαση ακτίνων X από τηγμένα πολυμερή δίνει ασαφείς εικόνες από τις οποίες φαίνεται ότι η τάξη μακράς εμβέλειας έχει χαθεί.

Όπως στην κρυστάλλωση, έτσι και στην τήξη παρατηρούνται ασυνεχείς μεταβολές στον όγκο, την ενθαλπία και την εντροπία, κάτι που υποδεικνύει ότι πρόκειται για μια θερμοδυναμική μετάβαση πρώτης τάξης. Η τήξη των πολυμερών παρουσιάζει κάποιες διαφορές σε σχέση με την τήξη άλλων στερεών

κρυσταλλικών ουσιών χαμηλού μοριακού βάρους. Η σημαντικότερη από τις διαφορές αυτές είναι η εξάρτηση της θερμοκρασίας τήξης από το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Στην πράξη, η τήξη ενός πολυμερούς δε συμβαίνει σε κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία αλλά σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Η εξάρτηση αυτή της θερμοκρασίας τήξης από το μοριακό βάρος φαίνεται στο σχήμα 2.2 που δίνεται παρακάτω. Η θερμοκρασία τήξης πολυμερών με γραμμομοριακό βάρος μικρότερο από  $10^3\text{g/mol}$  παρουσιάζει απότομη μείωση με τη μείωση της θερμοκρασίας. Όταν όμως το γραμμομοριακό βάρος αυξάνεται, η εξάρτηση της θερμοκρασίας τήξης με αυτό γίνεται λιγότερο ισχυρή. Για υψηλά γραμμο-μοριακά βάρη παρουσιάζεται ένα εύρος θερμοκρασιών τήξης που οφείλεται στην παρουσία κρυστάλλων διαφορετικών μορφών και πυκνοτήτων.

Ένας ακόμα παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται η θερμοκρασία τήξης ενός πολυμερούς είναι η θερμική προϊστορία του υλικού, και πιο συγκεκριμένα η θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Όσο πιο κοντά βρίσκεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης στη θερμοκρασία τήξης, τόσο πιο υψηλή είναι η τελευταία [1,4,21].

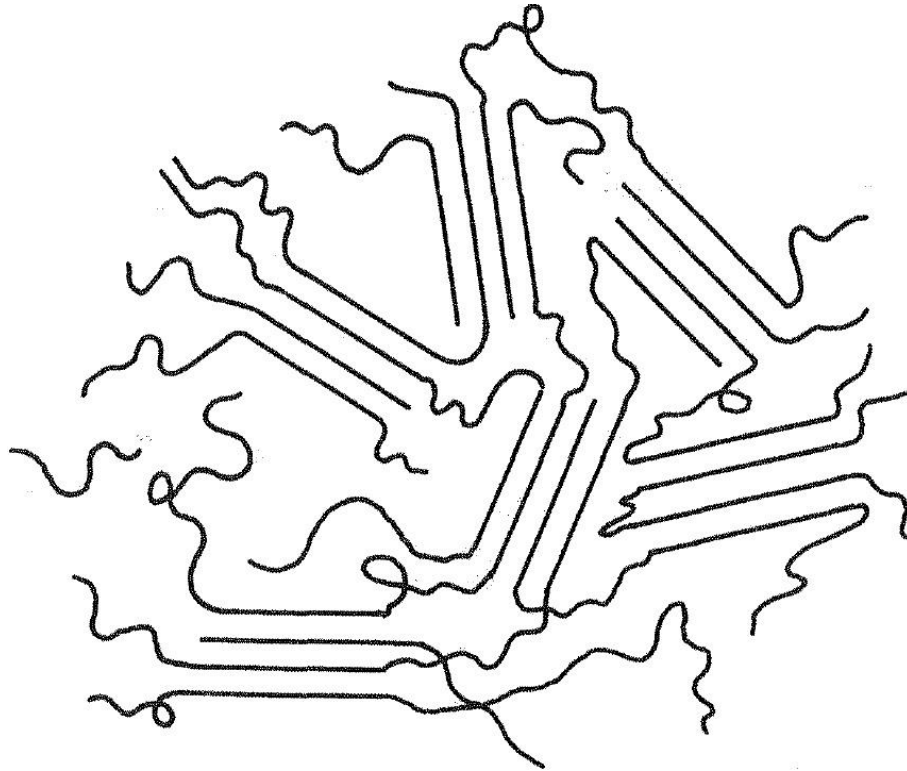


Σχήμα 2.1 Εξάρτηση της θερμοκρασίας τήξης ( $T_m$ ) από το μοριακό βάρος (M) [4].

### 2.1.2 Άμορφα πολυμερή

Τα άμορφα πολυμερή χαρακτηρίζονται από άτακτη και τυχαία τοποθέτηση των μακρομοριακών αλυσίδων. Οι φυσικές τους ιδιότητες διαφέρουν ανάλογα με τη θερμοκρασία. Είναι σκληρά και εύθραυστα όταν βρίσκονται σε χαμηλές θερμοκρασίες (υαλώδης φάση). Ένα γυαλί μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα στερεό

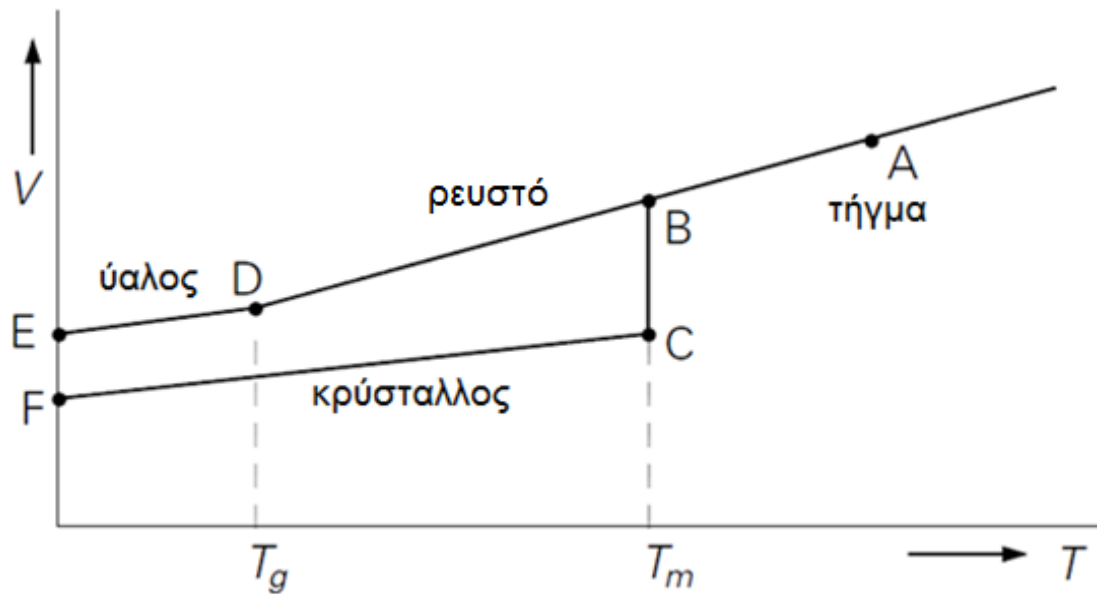
του οποίου τα δομικά στοιχεία βρίσκονται σε αταξία όπως σε ένα παγωμένο υγρό. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, μέσω της υαλώδους μετάβασης, το πολυμερές μεταβαίνει στην *κομμιώδη* φάση (rubbery state). Στα άμορφα πολυμερή δεν παρατηρείται κρυστάλλωση ούτε τήξη [2,4].



**Σχήμα 2.2** Σχηματική αναπαράσταση των μακρομορίων ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς. Οι παράλληλες γραμμές αντιπροσωπεύουν τις κρυσταλλικές περιοχές και οι συσπειρωμένες γραμμές τις άμορφες περιοχές [4].

## 2.2 Υαλώδης μετάβαση

Κάποιες ουσίες, όπως το γυαλί, δε μπορούν να κρυσταλλωθούν λόγω της πολύ ανομοιογενούς μοριακής δομής τους. Όταν τέτοια υλικά ψύχονται ακολουθούν τη γραμμή AB (σχήμα 2.3) και από το B ως το D παραμένουν ρευστά, που στερεοποιούνται στο σημείο D χωρίς να παρατηρείται κάποια ασυνέχεια στον όγκο. Με περεταίρω μείωση της θερμοκρασίας, το υλικό οδηγείται στο σημείο E μέσω της γραμμής DE, η οποία έχει περίπου την ίδια κλίση με τη γραμμή CF για τα κρυσταλλικά υλικά. Το υλικό όμως δεν είναι σε κρυσταλλική μορφή αλλά είναι στην άμορφη, άτακτη, υαλώδη φάση έχοντας έτσι μεγαλύτερο όγκο. Η μετάβαση στο σημείο D καλείται *υαλώδης μετάβαση*, και λαμβάνει χώρα στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$ . Η θερμοκρασία αυτή είναι πάντα χαμηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης για ένα ημικρυσταλλικό υλικό. Τα πολυμερή που είναι άμορφα δεν κρυσταλλώνονται και ακολουθούν τη γραμμή ABDE.

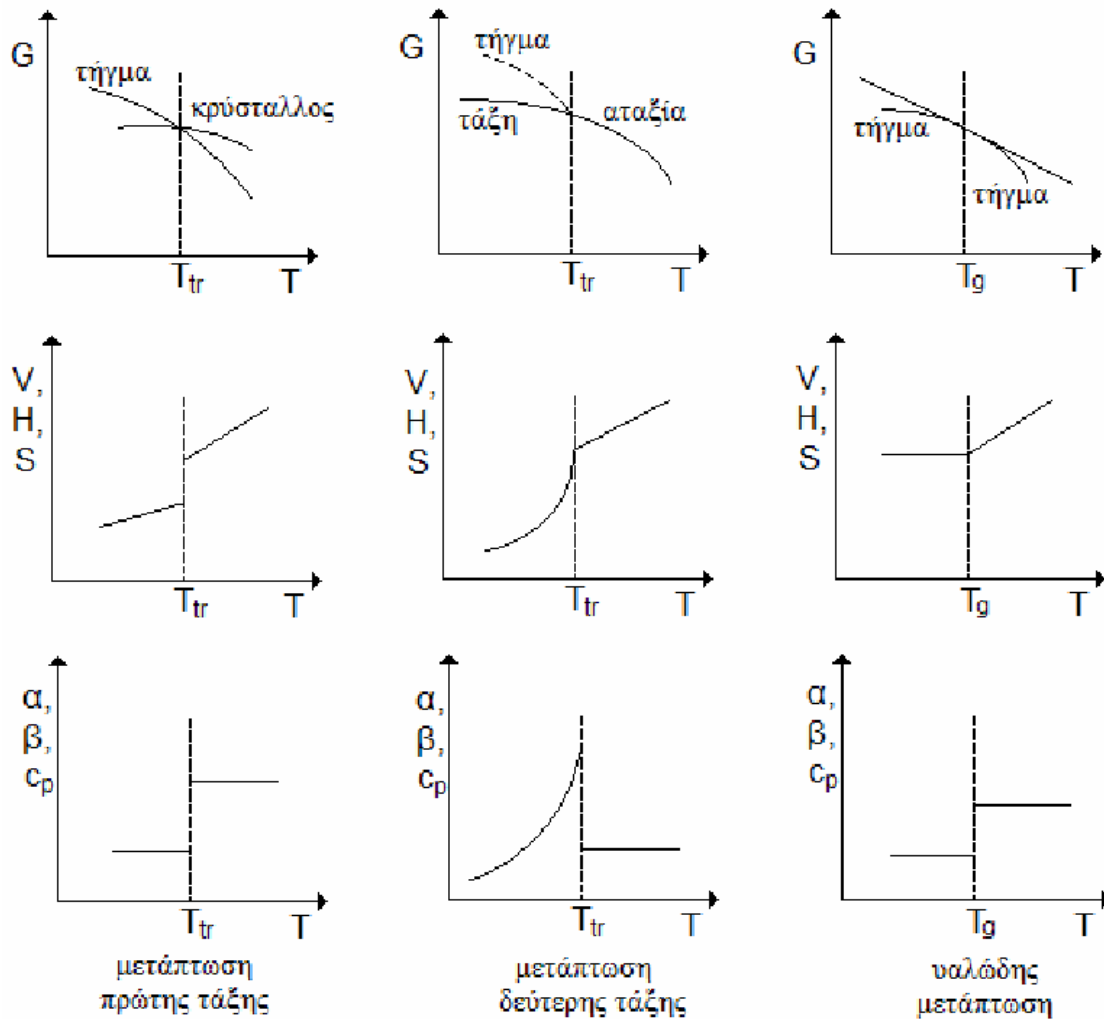


**Σχήμα 2.3** Ο όγκος σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για ένα κρυσταλλικό (κάτω) και ένα άμορφο υλικό (πάνω).

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αποτελεί το σημαντικότερο χαρακτηριστικό των άμορφων πολυμερών και είναι από τις πρώτες ιδιότητες που μελετώνται κατά τη σύνθεση ενός υλικού, αφού από αυτήν εξαρτώνται ο βαθμός αταξίας, οι ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητές του. Έχει χαρακτηριστικά θερμοδυναμικής αλλαγής φάσης δεύτερης τάξης αφού ο όγκος και η ενθαλπία είναι συνεχείς στη θερμοκρασία  $T_g$ , ενώ ο συντελεστής θερμικής διαστολής, το ιξώδες και η θερμοχωρητικότητα μεταβάλλονται ασυνεχώς (σχήμα 2.4). Οι μεταβολές αυτές όμως δε γίνονται σε κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία όπως σε άλλες μεταβολές πρώτης τάξης, αλλά σε μια περιοχή θερμοκρασιών γύρω από την  $T_g$ . Για το λόγο αυτό η υαλώδης μετάβαση χαρακτηρίζεται ως διάχυτη αλλαγή φάσης δεύτερης τάξης [2,4,12].

### 2.2.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης

Κατά την υαλώδη μετάβαση, αυξάνεται η κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και το υλικό γίνεται πιο εύκαμπτο και εύπλαστο. Η θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, δεν είναι καλά ορισμένη αλλά εξαρτάται από ένα πλήθος παραγόντων, οι οποίοι μπορεί να είναι τόσο χαρακτηριστικά του υλικού (μοριακό βάρος, κρυσταλλικότητα κλπ) όσο και εξωτερικοί παράγοντες (ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας, πίεση). Μερικοί από τους πιο σημαντικούς παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι οι εξής:



**Σχήμα 2.4** Οι θερμοδυναμικές μεταπτώσεις πρώτης και δεύτερης τάξης, και η υαλώδης μετάβαση. G: ελεύθερη ενθαλπία, V: όγκος, H: ενθαλπία, S: εντροπία,  $\alpha$ : συντελεστής θερμικής διαστολής,  $\beta$ : συμπιεστότητα,  $c_p$ : ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο [1].

**Ρυθμός ψύξης του τήγματος:** Η  $T_g$  είναι μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός ψύξης  $dT/dt$  του τήγματος. Έτσι, μεταβάλλοντας το ρυθμό ψύξης είναι δυνατή η κατασκευή μιας ποικιλίας άμορφων φάσεων του ίδιου υλικού. Η αύξηση της  $T_g$  με το ρυθμό ψύξης μπορεί να ερμηνευθεί στα πλαίσια της αδράνειας που παρουσιάζει η ύλη στις απότομες μεταβολές. Για μεγάλες ταχύτητες ψύξης τα άτομα του υλικού στο τήγμα δε μπορούν να ανταποκριθούν στη νέα κατάσταση που προσπαθεί να επιβάλλει η μεταβολή της θερμοκρασίας. Έτσι, τα άτομα ακινητοποιούνται στις θέσεις που κατείχαν στη τήγμα τη στιγμή της μεταβολής. Για χαμηλούς ρυθμούς ψύξης, τα άτομα έχουν τη δυνατότητα να κινηθούν καταλαμβάνοντας θέσεις μεγαλύτερης σταθερότητας, κάτι που έχει ως συνέπεια η ακινητοποίησή τους να συμβεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

**Κρυσταλλικότητα του πολυμερούς:** Όπως είναι γνωστό, οι άμορφες περιοχές των ημικρυσταλλικών πολυμερών όπως το πολυαιθυλένιο και το πολυπρο-πυλένιο εμφανίζουν υαλώδη μετάβαση. Η παρουσία κρυστάλλων στο υλικό περιορίζει τη

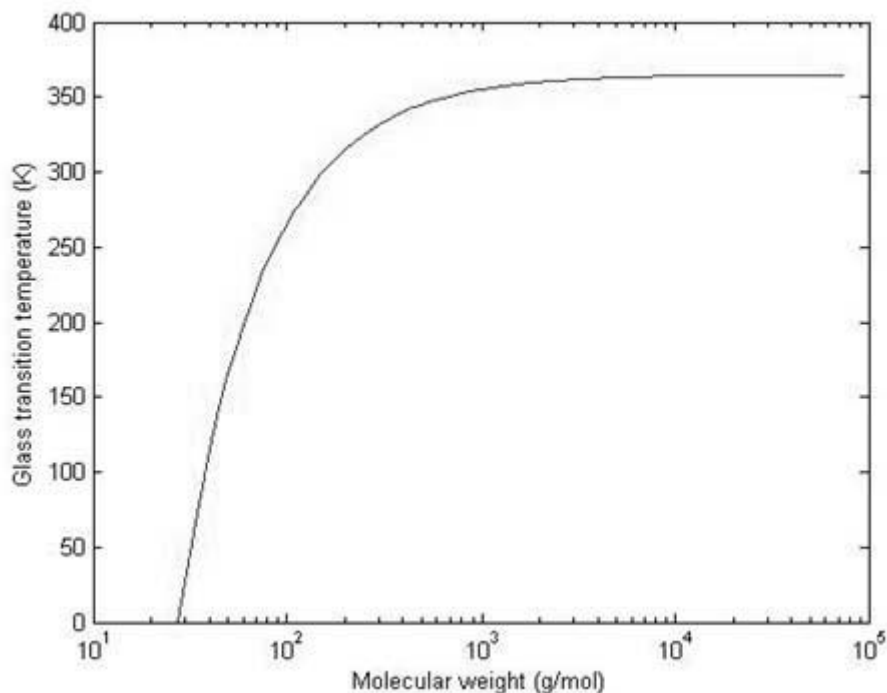
μοριακή κινητικότητα και έτσι η  $T_g$  αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς.

Παρουσία σταυροδεσμών: Οι σταυροδεσμοί περιορίζουν την κινητικότητα των μακρομοριακών αλυσίδων, προκαλώντας έτσι μια αύξηση στην  $T_g$ . Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται κυρίως όταν έχουμε υψηλή συγκέντρωση σταυροδεσμών. Για παράδειγμα, στην πολυεστερική ρητίνη παρατηρήθηκε αύξηση της  $T_g$  κατά  $21^\circ\text{C}$  για 50 άτομα ανάμεσα στους σταυροδεσμούς, ενώ για 24 άτομα μεταξύ των σταυροδεσμών (μεγαλύτερη πυκνότητα σταυροδεσμών) παρατηρήθηκε αύξηση της  $T_g$  κατά  $93^\circ\text{C}$ . Φαίνεται δηλαδή ότι η  $T_g$  (και επομένως και η χρησιμότητα ενός πολυμερούς σε υψηλές θερμοκρασίες) παρουσιάζει μια ισχυρή εξάρτηση από την πυκνότητα των σταυροδεσμών.

Μοριακό βάρος: Ένας εμπειρικός τύπος από τον οποίο φαίνεται η επίδραση του μοριακού βάρους στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι η εξίσωση των Fox και Flory:

$$T_g = T_{g\infty} - K/M \quad (2.1)$$

Όπου  $T_{g\infty}$  είναι η τιμή της  $T_g$  για πολυμερικές αλυσίδες απείρου μήκους και  $K$  κάποια χαρακτηριστική σταθερά που συνήθως παίρνει τιμές της τάξης του  $10^5$ . Η  $T_g$  λοιπόν φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους μιας ουσίας (σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5 Εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης από το μοριακό βάρος.

Μοριακή δομή των μονομερών: Εκτός από το μοριακό βάρος, η  $T_g$  εξαρτάται γενικότερα από την ευκαμψία και τις αλληλεπιδράσεις (διαμοριακές δυνάμεις) των πολυμερικών αλυσίδων, και από την παρουσία πλευρικών ομάδων στα μονομερή. Υψηλή πυκνότητα πλευρικών διακλαδώσεων μειώνει την ευκινησία των αλυσίδων και αυξάνει έτσι την  $T_g$ . Το ίδιο ισχύει και όταν υπάρχουν διπλοί



δεσμοί και αρωματικές ομάδες στις αλυσίδες, οι οποίες αυξάνουν την ακαμψία τους. Γενικά οποιοσδήποτε παράγοντας αυξάνει την ενέργεια που απαιτείται για τις μοριακές κινήσεις οδηγεί σε αύξηση της  $T_g$  και αντίστροφα [1-4,22].

### 2.2.2 Θεωρητική περιγραφή της υαλώδους μετάβασης

Η φύση της υαλώδους μετάβασης, καθώς και το πλήθος των παραγόντων που την επηρεάζουν καθιστά δύσκολη την πλήρη κατανόησή της και τη διατύπωση μιας θεωρίας που να περιγράφει όλα τα χαρακτηριστικά της μετάβασης αυτής. Έτσι, έχουν αναπτυχθεί διάφορες θεωρίες και μοντέλα για την περιγραφή του φαινομένου, που προσεγγίζουν το πρόβλημα από διαφορετικές πλευρές. Δύο από τις επικρατέστερες θεωρίες σχετικά με την υαλώδη μετάβαση είναι οι εξής:

#### Θεωρία ελεύθερου όγκου:

Η θεωρία αυτή αναπτύχθηκε το 1950 από τους Fox και Flory και υποστηρίζει ότι μέσα στον όγκο του πολυμερούς παρεμβάλλονται κενοί χώροι (ελεύθερος όγκος), μέσα στους οποίους μπορούν να μετατοπίζονται τμήματα των μακρομορίων. Η μοριακή κινητικότητα δηλαδή επηρεάζεται από την ύπαρξη ελεύθερου όγκου και στην περίπτωση που αυτός είναι αρκετός, μια πολυμερική αλυσίδα μπορεί να μεταβεί από τη θέση που κατέχει σε μια διπλανή θέση. Υαλώδης μετάβαση μπορεί να συμβεί όταν ο ελεύθερος όγκος του υλικού πλησιάζει μια χαμηλή σταθερή τιμή που δε μεταβάλλεται με περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας κάτω της  $T_g$ .

Ο ελεύθερος όγκος  $v_f$  ενός πολυμερούς απείρου μοριακού βάρους σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της  $T_g$ , μπορεί να εκφραστεί σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$V_f = K + (a_R - a_G)T \quad (2.2)$$

Όπου  $K$  σταθερά σχετική με τον ελεύθερο όγκο στους  $0^\circ\text{K}$  και  $a_R$  και  $a_G$  οι κυβικοί συντελεστές διαστολής για την κομμώδη και την υαλώδη φάση αντίστοιχα.

#### Θερμοδυναμική θεωρία της υαλώδους μετάβασης:

Η θεωρία αυτή διατυπώθηκε από τους Gibbs και DiMarzio και δίνει κυρίαρχο ρόλο στην εντροπία διαμόρφωσης  $S_c$  η οποία προκύπτει από τις διαφορετικές διαμορφώσεις των μορίων και ισούται με τη διαφορά της εντροπίας του υγρού από αυτή του κρυστάλλου. Υαλώδης μετάβαση πραγμα-τοποιείται στη θερμοκρασία στην οποία η εντροπία διαμόρφωσης μηδενίζεται. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, όταν ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας τείνει στο μηδέν (μεταβολή που διαρκεί άπειρο χρόνο), η υαλώδης μετάβαση είναι μια πραγματική θερμοδυναμική μετάβαση δεύτερης τάξης. Επίσης στα πλαίσια αυτής της θεωρίας είναι δυνατός ο προσδιορισμός της μεταβολής της  $T_g$  για διαφορετικά μοριακά βάρη και διαφορετικές πυκνότητες σταυροδεσμών σε ένα πολυμερές [2,7,12].

## 2.3 Υδάτωση πολυμερών

Η αλληλεπίδραση του νερού με ένα πολυμερές είναι σημαντική για πολλά τεχνολογικά υλικά, ιδιαίτερα αν αυτά βρίσκουν εφαρμογή σε βιολογικά συστήματα. Όλα τα πολυμερή απορροφούν το νερό σε μεγάλες ή μικρές ποσότητες. Επίσης, η ποσότητα του νερού που έχει απορροφήσει ένα υλικό επηρεάζει τις διηλεκτρικές (αγωγιμότητα, επιφανειακή πόλωση) και τις θερμικές του ιδιότητες (θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης κλπ). Στα πλαίσια της εργασίας θα μελετηθούν οι ιδιότητες των πολυμερών σε σχέση με την υδάτωση τους, και κυρίως το πώς επηρεάζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Η υδάτωση  $h$  ενός πολυμερούς ορίζεται ως εξής:

$$h = \frac{m_{\text{νερού}}}{m_{\text{πολυμερούς}} - m_{\text{νερού}}} = \frac{m_{\text{νερού}}}{m_{\text{ξηρού}}} \quad (2.3)$$

### 2.3.1 Το νερό στα πολυμερή

Ένα μόριο νερού χαρακτηρίζεται ως *ελεύθερο* όταν δεν αλληλεπιδρά με το πολυμερές ή όταν βρίσκεται σχετικά μακριά του, και ως *δεσμευμένο* όταν αλληλεπιδρά απευθείας με την πολυμερική αλυσίδα. Υπάρχει επίσης και μια ενδιάμεση κατάσταση του νερού που ονομάζεται *ημιδέσμιο* ή *μερικώς δεσμευμένο*. Τα δεσμευμένα μόρια νερού έχουν πολύ μικρότερη κινητικότητα από τα ελεύθερα.

Η εισροή των μορίων του νερού ευνοείται λόγω της ικανότητάς του να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου, και λόγω του μικρού όγκου των μορίων του, που τους επιτρέπει να εισχωρούν εύκολα στα διάκενα που υπάρχουν σε όλο τον όγκο του πολυμερούς. Το νερό μπορεί να βρίσκεται σε ένα υλικό σε διάφορες καταστάσεις:

- Μοριακά κατανεμημένο και δεσμευμένο σε υδρόφιλες ομάδες του υλικού (nonfreezing water -  $h_{nf}$ ). Το νερό αυτό δεν παρουσιάζει κρυστάλλωση. Στην περίπτωση αυτή έχουμε *υδρόφιλη υδάτωση*, αφού τα μόρια του νερού σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με πολικές ομάδες της πολυμερικής αλυσίδας.
- Νερό σε μικρά συσσωματώματα (clusters) με φυσικές ιδιότητες σημαντικά διαφοροποιημένες ως προς τις αντίστοιχες του μακροσκοπικού νερού (freezing bound water -  $h_{fb}$ ). Το νερό αυτό παρουσιάζει φαινόμενα κρυστάλλωσης και τήξης σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 0°C. Στην περίπτωση αυτή έχουμε *υδρόφοβη υδάτωση*, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του νερού.
- Νερό σε μια διακεκριμένη φάση, με ιδιότητες όμοιες με αυτές του μακροσκοπικού νερού (freezing water -  $h_f$ ) [10,23].

Προφανώς, η συνολική περιεκτικότητα ενός υλικού σε νερό είναι:

$$h_t = h_f + h_{fb} + h_{nf} \quad (2.4)$$

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

---

### Πειραματικές τεχνικές

Μερικές από τις πιο διαδεδομένες πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται στη μελέτη και το χαρακτηρισμό των πολυμερικών υλικών είναι οι εξής:

#### Τεχνικές μικροσκοπίας

- Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (*Transmission electron microscopy - TEM*)
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (*Scanning electron microscopy - SEM*)
- Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (*Atomic force microscopy - AFM*)

#### Τεχνικές θερμικής ανάλυσης

- Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (*Differential scanning calorimetry - DSC*)
- Διαφορική θερμική ανάλυση (*Differential thermal analysis - DTA*)
- Θερμοβαρυτική ανάλυση (*Thermogravimetry - TG*)
- Θερμομηχανική ανάλυση (*Thermomechanical analysis - TMA*)
- Δυναμική μηχανική ανάλυση (*Dynamic mechanical analysis - DMA*)

#### Τεχνικές οπτικής ανάλυσης

- Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy - FTIR*)
- Φασματοσκοπία σκέδασης Raman (*Raman spectroscopy*)
- Ελλειψομετρία (*Ellipsometry*)

#### Τεχνικές προσδιορισμού της υδροφιλικότητας του υλικού

- Ισόθερμη υδάτωση (*Equilibrium water sorption isotherms - ESI*)
- Ισόθερμη ρόφηση νερού (*Dynamic water sorption isotherms - DSI*)
- Ισόθερμη εκρόφηση νερού (*Dynamic water desorption isotherms - DDI*)
- Εμβάπτιση σε νερό (*Immersion*)

#### Τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

- Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (*Dielectric relaxation spectroscopy - DRS*)
- Τεχνική των θερμορευμάτων αποπόλωσης (*Thermally stimulated depolarization currents - TSDC*)

Επιπλέον μπορεί να γίνει χρήση τεχνικών περίθλασης ακτίνων X, νετρονίων και ηλεκτρονίων οι οποίες εφαρμόζονται κυρίως σε ημικρυσταλλικά πολυμερή [23].

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας γίνεται χρήση των τεχνικών DSC, AFM, ESI, DDI και Immersion.

## 3.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

### 3.1.1 Χαρακτηριστικά των μεθόδων θερμικής ανάλυσης

Με τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης μελετάται γενικά η συμπεριφορά των υλικών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, μελετάται η μεταβολή κάποιας συγκεκριμένης ιδιότητας (υαλώδης μετάβαση, συντελεστής θερμικής διαστολής, χαρακτηριστικές ενθαλπίες και θερμοκρασίες) σε σχέση με τη θερμοκρασία.

Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης παρουσιάζουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά γνωρίσματα και πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες μεθόδους ανάλυσης:

- Είναι σχετικά απλές τόσο ως προς τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται, όσο και ως προς τις μεθόδους ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων.
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και με διάφορα προγράμματα μεταβολής της θερμοκρασίας.
- Δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα δοκιμίου.
- Η ατμόσφαιρα στην οποία γίνονται οι μετρήσεις μπορεί να επιλεγεί και να μεταβληθεί εύκολα.
- Ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση μιας μέτρησης εξαρτάται από το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας και ποικίλλει από μερικά λεπτά μέχρι αρκετές ώρες [23].

### 3.1.2 Πειραματική μέθοδος και διάταξη DSC

Η διάταξη DSC μελετά τη θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται από το δείγμα του πολυμερούς κατά τη θέρμανση ή την ψύξη του σε μια επιλεγμένη περιοχή θερμοκρασιών. Το διαφορικό θερμιδόμετρο έχει τη δυνατότητα να μετρά τις τιμές της ενθαλπίας, μέσω της διαφορικής ροής θερμότητας (δηλαδή της ισχύος) που απαιτείται, κατά την αλλαγή φάσης ή κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης που συμβαίνει στο υλικό.

Όλες οι τύποι συσκευών DSC περιλαμβάνουν τα εξής στοιχεία:

- Δύο θερμαινόμενους υποδοχείς, στους οποίους τοποθετούνται καψίδια από τα οποία το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς που μελετάται ενώ το άλλο αφήνεται κενό (ή περιέχει κάποιο αδρανές υλικό αναφοράς με γνωστές ιδιότητες). Τα καψίδια είναι κατασκευασμένα από θερμικά αγωγίμο υλικό όπως αλουμίνιο, ασήμι ή χρυσό, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται καλή θερμική επαφή με την πηγή παροχής ισχύος του συστήματος.
- Ένα διαφορικό αισθητήρα θερμοκρασίας για το δείγμα και το υλικό αναφοράς (αν χρησιμοποιείται υλικό αναφοράς). Το ηλεκτρικό σήμα που μετράται από τον αισθητήρα είναι συνήθως πολύ ασθενές και απαιτείται η ενίσχυσή του και η μετατροπή του από αναλογικό σε ψηφιακό.

- Ένα φούρνο στον οποίο είναι τοποθετημένος ο αισθητήρας και τα υλικά μελέτης. Είναι σημαντικό να είναι δυνατή η ταχεία ψύξη και θέρμανσή του.
- Έναν ελεγκτή και ρυθμιστή της θερμοκρασίας του φούρνου για την επίτευξη της ψύξης ή της θέρμανσης των υλικών.
- Η ατμόσφαιρα γύρω από το δείγμα πρέπει να είναι ελεγχόμενη και αδρανής. Για το λόγο αυτό γίνεται χρήση ενός αδρανούς αερίου στο εσωτερικό του φούρνου. Η επιλογή του αερίου εξαρτάται από το πείραμα που εκτελείται, το εύρος θερμοκρασιών που σαρώνεται και το υλικό που μελετάται. Συνήθως χρησιμοποιείται άζωτο, ενώ κάποιες συσκευές έχουν τη δυνατότητα να αλλάζουν αυτόματα το αέριο που χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια του πειράματος.
- Για την ψύξη των υλικών, ιδιαίτερα σε θερμοκρασίες κατώτερες της θερμοκρασίας δωματίου, ο φούρνος πρέπει να είναι συνδεδεμένος και με μια συσκευή ψύξης. Τις περισσότερες φορές χρησιμοποιείται υγρό άζωτο σαν μέσο ψύξης.
- Ένα σύστημα συλλογής δεδομένων είναι συνδεδεμένο με τη συσκευή DSC για την καταγραφή του διαφορικού σήματος από τον αισθητήρα, της θερμοκρασίας του φούρνου και της θερμοκρασίας του δείγματος. Αφού το δείγμα είναι τοποθετημένο μέσα σε μεταλλικό καψίδιο, η θερμοκρασία του μετράται συνήθως μέσω ενός θερμοζεύγους.

Οι πιο διαδεδομένοι τύποι συσκευών DSC είναι οι εξής:

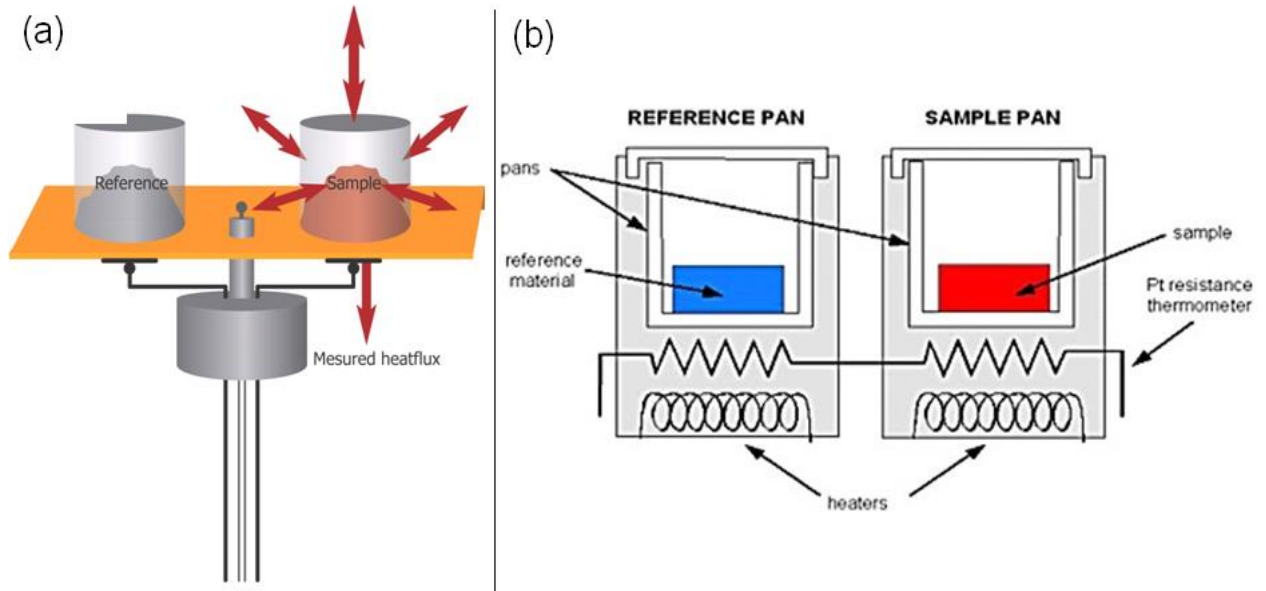
DSC ροής θερμότητας (*heat flux DSC*):

Με την τεχνική αυτή γίνεται μέτρηση της διαφοράς στη ροή θερμότητας ανάμεσα στο υλικό μελέτης και το υλικό αναφοράς ενώ αυτά υπόκεινται στην ίδια μεταβολή θερμοκρασίας (θέρμανση ή ψύξη). Τα καψίδια με τα υλικά τοποθετούνται πάνω σε μια μεταλλική πλάκα η οποία θερμαίνεται. Κάτω από τη θέση του κάθε υλικού βρίσκονται θερμοζεύγη για την ακριβή μέτρηση της θερμοκρασίας τους. Η ανταλλαγή της θερμότητας μεταξύ του δείγματος και του αισθητήρα γίνεται μόνο από το κάτω μέρος του καψιδίου και για το λόγο αυτό πολύ καλή θερμική επαφή είναι απαραίτητη. Το δοκίμιο μελέτης θα πρέπει να έχει μικρή μάζα και να είναι συγκεντρωμένο στο κάτω μέρος του καψιδίου έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι θερμικές απώλειες από τα πλάγια. Η ανταλλαγή θερμότητας επίσης επηρεάζεται από τη θερμική αγωγιμότητα των καψιδίων και το είδος του αδρανούς αερίου που χρησιμοποιείται στο εσωτερικό της συσκευής.

DSC αντιστάθμισης ισχύος (*power compensated DSC*):

Στην τεχνική αυτή η διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στο δείγμα μελέτης και το δοκίμιο αναφοράς που αναπτύσσεται κατά τη διάρκεια του πειράματος αντισταθμίζεται ρυθμίζοντας κατάλληλα τη διαφορά της ισχύος θέρμανσης ανάμεσα στα δύο δοκίμια. Η διαφορά της προσφερόμενης ισχύος καταγράφεται σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο. Η συσκευή DSC περιλαμβάνει δύο ανεξάρτητους μικρούς φούρνους (του δείγματος και του υλικού αναφοράς). Κάτω από την πλάκα του κάθε φούρνου όπου τοποθετούνται τα δείγματα, υπάρχουν θερμομέτρα που μετρούν τη θερμοκρασία του κάθε υλικού. Όταν λαμβάνει χώρα κάποια θερμοδυναμική μετάβαση στο δείγμα, που αντιστοιχεί σε μια αλλαγή στη θερμοκρασία του, οι θερμοαντήρες του κάθε φούρνου τείνουν να ελαχιστοποιήσουν τη διαφορά της θερμοκρασίας ανάμεσα στο δείγμα και το υλικό αναφοράς. Η προσφερόμενη ισχύς αυξάνεται ή μειώνεται ανάλογα με το αν συμβαίνει μια ενδόθερμη ή εξώθερμη μεταβολή. Αυτή είναι η διαδικασία

αντιστάθμισης ισχύος. Η ισχύς που απαιτείται για να διατηρηθεί η διαφορά της θερμοκρασίας ελάχιστη είναι το μέγεθος που καταγράφεται.



**Σχήμα 3.1** Σχηματική αναπαράσταση μιας τυπικής συσκευής DSC. (a) Heat flux DSC, (b) Power compensated DSC.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται στο σχήμα 3.2 και είναι η συσκευή Pyris 6 της Perkin Elmer, τύπου heat flux. Η θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας είναι από  $-120$  έως  $450^{\circ}\text{C}$ , και η μέγιστη θερμική ισχύς που δύναται να παρέχει είναι  $\pm 250\text{mW}$  [23-27].

### 3.1.3 Μετρούμενα μεγέθη και επεξεργασία των αποτελεσμάτων

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στα πειράματα DSC γίνεται μέτρηση της διαφοράς στη ροή θερμότητας (ισχύ) ανάμεσα στα δύο υλικά σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο. Από το διάγραμμα (θερμόγραμμα) που προκύπτει μπορούν να διεξαχθούν διάφορα συμπεράσματα όπως χαρακτηριστικές θερμοκρασίες του υλικού καθώς και να μελετηθεί η κινητική χημικών αντιδράσεων. Επίσης είναι δυνατό να υπολογιστεί και το ποσοστό κρυσταλλικότητας ενός υλικού.

Σε μια ενδόθερμη διαδικασία απαιτείται αύξηση της ροής θερμότητας στο υλικό ώστε να διατηρηθεί σε θερμοκρασία ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς



**Σχήμα 3.2** Πειραματική διάταξη DSC που χρησιμοποιήθηκε. (a) Δοχείο με αέριο άζωτο, (b) υπολογιστής για την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων, (c) θερμιδόμετρο Pyris 6, (d) δοχείο Dewar με υγρό άζωτο.

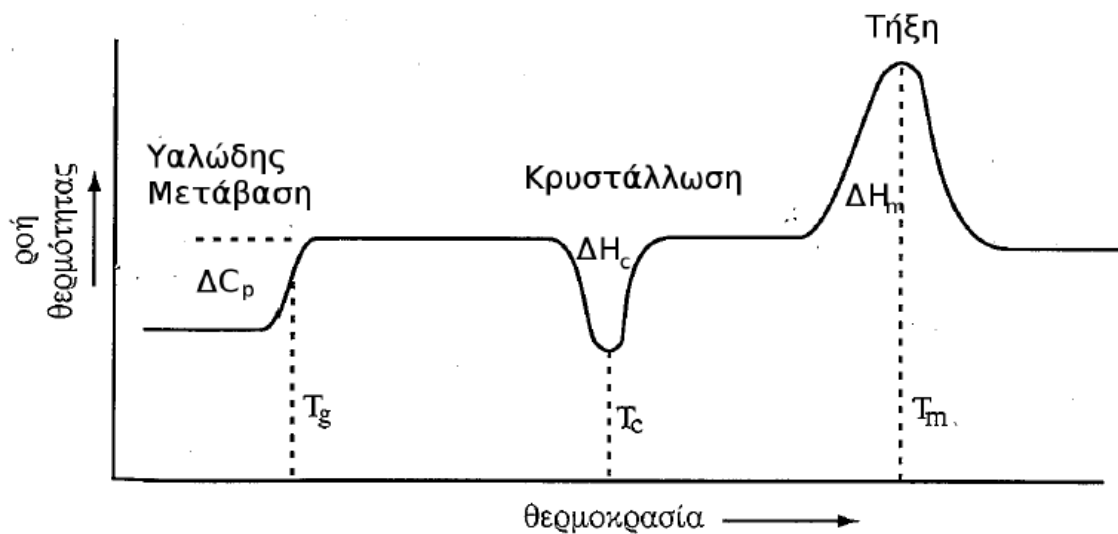
(και αντίστροφα όταν έχουμε εξώθερμη διαδικασία). Αφού ολοκληρωθεί η θερμοδυναμική μεταβολή, οι θερμοκρασίες των υλικών εξισώνονται ξανά. Οι μεταβολές αυτές στη ροή θερμότητας εμφανίζονται σαν κορυφές στο θερμόγραμμα που προκύπτει. Οι πιο συνήθεις ενδόθερμες διαδικασίες είναι οι εξής: τήξη, εξάτμιση, μετουσίωση (για πρωτεΐνες), πυρόλυση και θερμοδυναμικές μεταβολές πρώτης και δεύτερης τάξης. Επίσης μερικές από τις συνηθέστερες εξώθερμες μεταβολές είναι οι εξής: κρυστάλλωση, οξείδωση, πολυμερισμός και οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις.

Από τις κορυφές τήξης και κρυστάλλωσης λαμβάνεται, εκτός από την αντίστοιχη θερμοκρασία  $T_m$  ή  $T_c$ , η ενθαλπία τήξης  $\Delta H_m$  ή κρυστάλλωσης  $\Delta H_c$  από το εμβαδό της αντίστοιχης κορυφής, αφού πρώτα γίνει κάποια κανονικοποίηση στο διάγραμμα έτσι ώστε να έχουμε στον άξονα  $y$  τη ροή θερμότητας ανά γραμμάριο υλικού ως προς το ρυθμό θέρμανσης. Από την ενθαλπία αυτή μπορεί να εκτιμηθεί ο βαθμός κρυσταλλικότητας του πολυμερούς διαιρώντας με την ενθαλπία τήξης του 100% κρυσταλλικού υλικού, αν αυτή είναι γνωστή με άλλη μέθοδο:

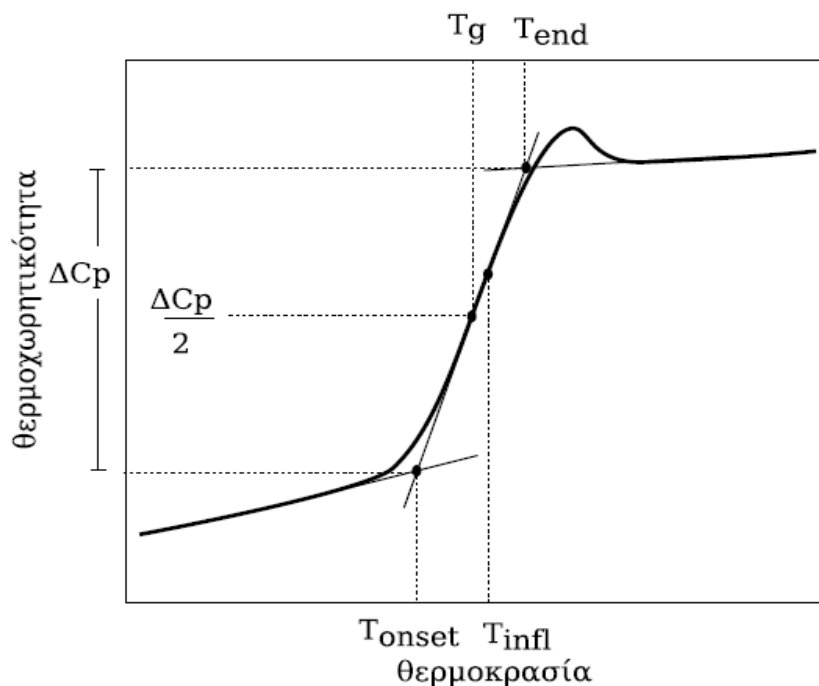
$$x_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%}} \quad (3.1)$$

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και εδώ η υαλώδης μετάβαση κατά την οποία δεν εμφανίζεται κορυφή στο θερμόγραμμα, αλλά εμφανίζεται σαν μια

απότομη αλλαγή (σκαλοπάτι) στη ροή θερμότητας. Αυτό οφείλεται στο ότι κατά την υαλώδη μετάβαση έχουμε μια ασυνεχή μεταβολή στην ειδική θερμότητα ( $c_p$ ) του υλικού (σχήμα 2.4). Επίσης αυτή η μεταβολή δεν είναι εντελώς απότομη αλλά συντελείται σε ένα θερμοκρασιακό εύρος. Με κατάλληλη κανονικοποίηση του άξονα ροής ισχύος μέσω του γνωστού ρυθμού θέρμανσης, αυτός μετατρέπεται σε άξονα της θερμοχωρητικότητας  $c_p$ . Η μεταβολή στην καμπύλη του θερμογράμματος δίνει την αντίστοιχη  $\Delta c_p$ . Κατά σύμβαση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$  υπολογίζεται ως η τιμή της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο ήμισυ του βήματος  $\Delta c_p$ , όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.4 [1,12,23-24,27-28].



**Σχήμα 3.3** Τυπικό θερμογράμμα DSC για ημικρυσταλλικό πολυμερές. Διακρίνονται η υαλώδης μετάβαση, η κρυστάλλωση και η τήξη. Αν το πολυμερές ήταν άμορφο, στο θερμογράμμα θα εμφανιζόταν μόνο η υαλώδης μετάβαση.



**Σχήμα 3.4** Μέθοδος υπολογισμού της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης από τη μισή μεταβολή της θερμοχωρητικότητας  $c_p$  [12].



### 3.1.4 DSC διαμορφωμένης θερμοκρασίας (TMDSC)

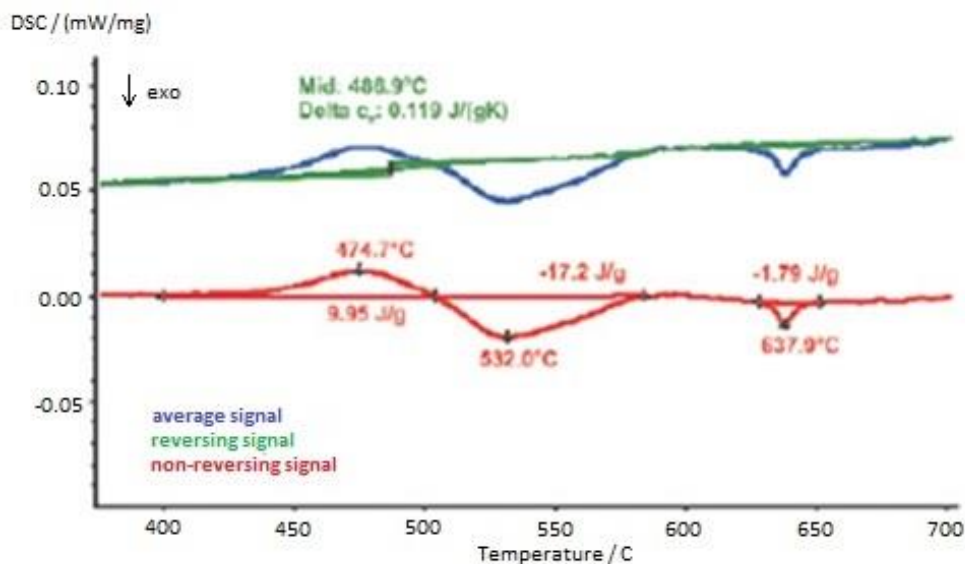
Η μέθοδος διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης με διαμορφωμένη θερμοκρασία (*temperature modulated DSC - TMDSC*) Αποτελεί μια επέκταση της μεθόδου DSC, η οποία άρχισε να χρησιμοποιείται στις αρχές της δεκαετίας του 1990. Στη μέθοδο TMDSC μια περιοδική διαμόρφωση (συνήθως ημιτονοειδής) προστίθεται στο σταθερό ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης μιας συμβατικής μέτρησης DSC. Σαν αποτέλεσμα, η μετρούμενη ροή θερμότητας είναι επίσης περιοδική. Η θερμοκρασία σε κάθε χρονική στιγμή δίνεται από την εξής σχέση:

$$T(t)=T_0+Rt+Asin(\omega t) \quad (3.2)$$

Όπου  $T_0$  η αρχική θερμοκρασία,  $R$  ο ρυθμός θέρμανσης και  $A$  και  $\omega$  το πλάτος και η γωνιακή συχνότητα της διαμόρφωσης αντίστοιχα.

Γενικά παρατηρείται μια διαφορά φάσης (καθυστέρηση) ανάμεσα στο σήμα εισόδου και στην απόκριση του υλικού που μελετάται. Η συσκευή TMDSC αναλύει τη μετρούμενη ροή θερμότητας με μεθόδους ανάλυσης Fourier σε δύο σήματα: ένα αναστρέφον (*reversing*) και ένα μη αναστρέφον (*non reversing*). Η υαλώδης μετάβαση και οι αλλαγές στην ειδική θερμοχωρητικότητα του υλικού είναι ορατές στην αναστρέφουσα καμπύλη, ενώ φαινόμενα όπως η κρυστάλλωση και η εξάτμιση εμφανίζονται στη μη αναστρέφουσα καμπύλη. Με τον τρόπο αυτό είναι εφικτός ο διαχωρισμός των φαινομένων αυτών στην περίπτωση που επικαλύπτονται σε μια μέτρηση DSC<sup>3</sup>.

Ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου TMDSC είναι ο ευκολότερος και ακριβέστερος προσδιορισμός της ειδικής θερμοχωρητικότητας ( $c_p$ ) του υλικού [29-30].

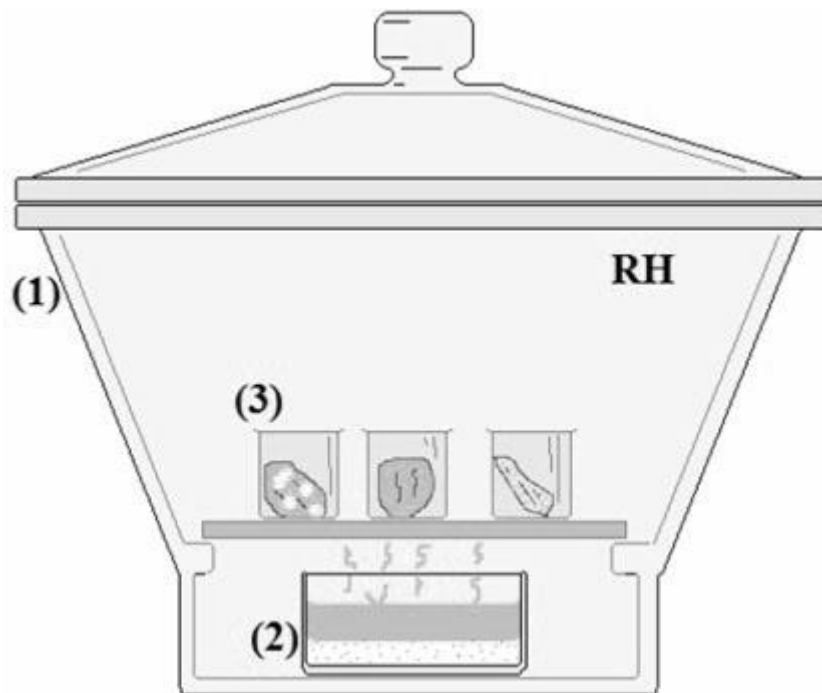


**Σχήμα 3.5** Καμπύλες μέτρησης TMDSC. Η υαλώδης μετάβαση είναι ορατή στο αναστρέφον σήμα (πράσινη καμπύλη), ένα ενδόθερμο φαινόμενο και δύο φαινόμενα κρυστάλλωσης φαίνονται στη μη αναστρέφουσα (κόκκινη) καμπύλη. Η μπλε καμπύλη αντιστοιχεί σε μια συμβατική μέτρηση DSC.

<sup>3</sup> Παρόλα αυτά, τα φαινόμενα τήξης εμφανίζονται και στις δύο καμπύλες του TMDSC.

### 3.2 Ισόθερμη υδάτωση (ESI)

Με τη μέθοδο της ισόθερμης υδάτωσης μελετάται η συμπεριφορά των πολυμερών ως προς την υδροφιλικότητά τους, ποσοτικά και ποιοτικά. Από τέτοια πειράματα μπορούν να διεξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη δομή και τη μοριακή κινητική των πολυμερικών συστημάτων. Τα προς μελέτη δοκίμια τοποθετούνται στο εσωτερικό ενός γυάλινου δοχείου (υγραντήρας) μέσα στο οποίο τοποθετείται επίσης υπέρκορο διάλυμα άλατος για την παρασκευή κατάλληλης πίεσης υδρατμών, δηλαδή σχετικής υγρασίας (*Relative Humidity - RH*). Στη συνέχεια τα δοκίμια αφήνονται για μια εβδομάδα στο εσωτερικό του υγραντήρα σε συγκεκριμένη υγρασία, και τελικά ζυγίζονται έτσι ώστε να υπολογιστεί το ποσοστό υδάτωσης ή του πολυμερούς όπως αυτή ορίστηκε παραπάνω. Η μάζα του νερού που έχει απορροφήσει το δοκίμιο υπολογίζεται από τη διαφορά της μάζας του ξηρού δοκιμίου ( $RH=2\%$ ) από το υδατωμένο δοκίμιο [10].



**Σχήμα 3.6** Πειραματική διάταξη ESI. (1) Υγραντήρας, (2) Υπέρκορο διάλυμα άλατος, (3) Δοκίμια μελέτης [10].

RH	2%	9%	19%	33%	43%	54%	64%	75%	85%	95%	98%
Άλας	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	KOH	CaBr <sub>2</sub>	MgCl	CK <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>	NaCl	KCl	KNO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

**Πίνακας 3.1** Το άλας που χρησιμοποιείται για κάθε τιμή σχετικής υγρασίας (RH) που επιθυμούμε στα πειράματα ESI, για θερμοκρασία περιβάλλοντος 25°C.

### 3.3 Ισόθερμη εκρόφηση νερού (DDI)

Με τα πειράματα ισόθερμης εκρόφησης νερού γίνεται μελέτη της αλληλεπίδρασης του υλικού με το νερό και υπολογίζεται ο συντελεστής διάχυσης

του. Η εκρόφηση του νερού είναι μια διαδικασία διάχυσης η οποία περιγράφεται από τους νόμους του Fick. Σύμφωνα με το δεύτερο νόμο του Fick για διάχυση σε μία διάσταση ισχύει η εξής σχέση:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.3)$$

Όπου  $c$  είναι η συγκέντρωση νερού στο πολυμερές,  $x$  η απόσταση και  $t$  ο χρόνος. Από τη λύση της παραπάνω εξίσωσης υπολογίζεται ο συντελεστής διάχυσης ως εξής:

$$\frac{(\Delta m)_t}{(\Delta m)_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{tD}{l^2}} \quad (3.4)$$

Όπου  $(\Delta m)_t$  είναι η μεταβολή της μάζας του νερού σε χρόνο  $t$ ,  $(\Delta m)_\infty$  η τιμή της μάζας στην ισορροπία και  $l$  το πάχος του δοκιμίου.

Για την εκτέλεση των πειραμάτων, τα δοκίμια αρχικά τοποθετούνται σε υγραντήρα με υψηλή σχετική υγρασία (95%) και αφήνονται να ισορροπήσουν ώστε να προσροφήσουν όσο το δυνατόν περισσότερο νερό. Στη συνέχεια κάθε δοκίμιο τοποθετείται σε ζυγαριά ακριβείας που είναι συνδεδεμένη με υπολογιστή για να γίνει η μέτρηση της μάζας του δοκιμίου σε συνάρτηση με το χρόνο μέχρι το δοκίμιο να ισορροπήσει ξανά και να σταματήσει να χάνει νερό.

Για να έχουμε αξιόπιστα αποτελέσματα, θα πρέπει τα δοκίμια να έχουν σταθερό και λεπτό πάχος ώστε η διάχυση να πραγματοποιείται μόνο προς μία κατεύθυνση. Από το ευθύγραμμο τμήμα της γραφικής παράστασης της μεταβολής του λόγου  $(\Delta m)_t/(\Delta m)_\infty$  με την ποσότητα  $\sqrt{t}/l$  προκύπτει ότι η κλίση  $a$  και στη συνέχεια ο συντελεστής διάχυσης ως εξής [19]:

$$a = \frac{4\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \leftrightarrow D = \frac{a^2 \pi}{16} \quad (3.5)$$

### 3.4 Εμβάπτιση σε νερό (Immersion)

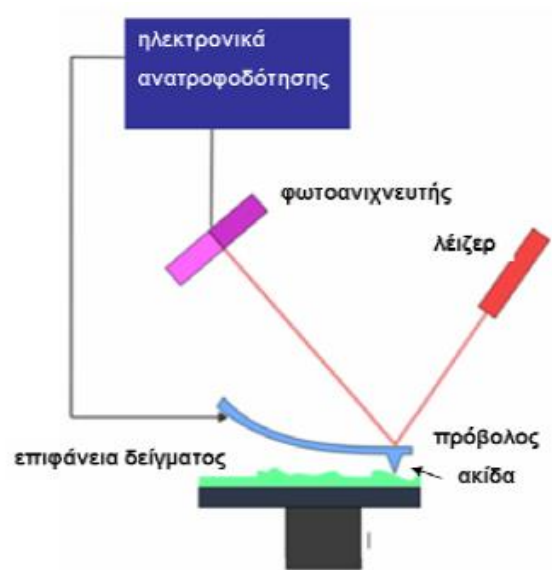
Κατά τα πειράματα εμβάπτισης σε νερό υπολογίζεται και πάλι η υδάτωση του δοκιμίου το οποίο έχει ισορροπήσει ενώ είναι εμβαπτισμένο σε καθαρό (απιονισμένο) νερό. Η σχετική υγρασία στην περίπτωση αυτή είναι 100%, και οι μετρήσεις (ζύγιση του υδατωμένου δοκιμίου) επαναλαμβάνονται ανά μία εβδομάδα.

### 3.5 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

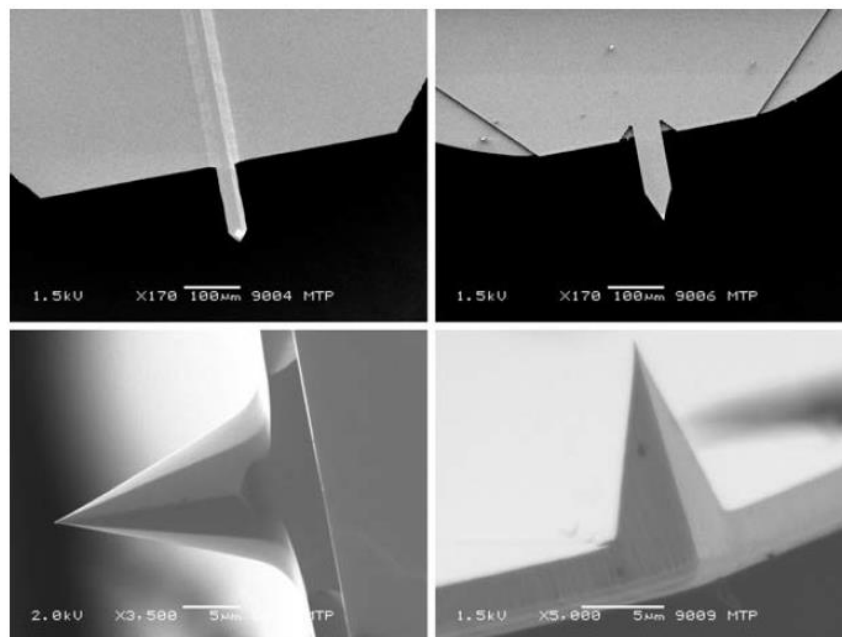
Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης δίνει πληροφορίες για την τοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος, μέσω της σάρωσης από μια ακίδα, η άκρη της οποίας έχει μέγεθος της τάξης των νανομέτρων. Η ακίδα είναι τοποθετημένη στο άκρο ενός προβόλου, και οι αλληλεπιδράσεις της με τη μελετούμενη επιφάνεια έχουν ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση του προβόλου. Οι δυνάμεις αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται είναι κυρίως δυνάμεις Van der Waals ή Coulomb. Οι μετατοπίσεις του προβόλου καταγράφονται με τη βοήθεια ακτίνας laser που

ανακλάται στο πίσω μέρος του προβόλου και καταλήγει σε ανιχνευτές. Έτσι η ανακλώμενη δέσμη μεταφράζεται σε ηλεκτρικό σήμα, και οι μοριακές δυνάμεις μετατρέπονται σε μοριακή εικόνα.

Διακρίνονται δύο ειδών λειτουργίες του μικροσκοπίου: η λειτουργία επαφής (contact mode) και η λειτουργία διακοπτόμενης επαφής (tapping mode). Στη λειτουργία επαφής, η ακίδα βρίσκεται σε συνεχή επαφή με την επιφάνεια του δείγματος, και με τη σάρωση της επιφάνειας πραγματοποιείται η χαρτογράφηση της επιφάνειας. Στη λειτουργία διακοπτόμενης επαφής, η ακίδα εξαναγκάζεται σε ταλαντώσεις πάνω από την προς μελέτη επιφάνεια και έτσι έρχεται σε επαφή με αυτήν περιοδικά, ανάλογα με τη συχνότητα της ταλάντωσης. Αυτός ο τρόπος λειτουργίας είναι ιδιαίτερα χρήσιμος για τη μελέτη μαλακών υλικών, όπως τα πολυμερή[11,31-32].



Σχήμα 3.7 Απλοποιημένη διάταξη AFM [32].



Σχήμα 3.8 Διάφορα είδη ακίδων AFM πάνω σε προβόλους, εικόνα SEM [33].

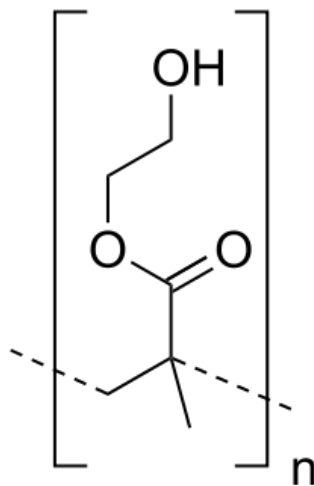
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### Υλικά που μελετήθηκαν

#### 4.1 Δοκίμια PHEMA-πυριτίας

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής μελετήθηκε το πολυμερικό υλικό PHEMA (Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) – πολυ(υδροξυαιθυλικός μεθακρυλεστέρας)). Το PHEMA είναι ένα πολυμερές το οποίο σχηματίζει υδρογέλη (*hydrogel*) στο νερό. Εφευρέθηκε από τον Τσέχο χημικό Drahoslav Lim το 1960 για χρήση σε μαλακούς φακούς επαφής και σε τεχνητά όργανα. Το PHEMA αλλά και διάφορα συμπολυμερή του χρησιμοποιούνται ευρέως κυρίως σε βιολογικές εφαρμογές. Στον αέρα, είναι σχετικά σκληρό ώστε να μπορεί να κοπεί και να πάρει το σχήμα ενός φακού επαφής, ενώ όταν βρεθεί σε υδάτινο περιβάλλον απορροφά νερό και γίνεται πιο εύκαμπτο. Για τη βελτίωση των θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων του συχνά γίνεται συμπολυμερισμός του με άλλα μονομερή, ή εισάγεται κάποιας μορφής νανοέγκλεισμα, συνήθως πυριτία υψηλής διασποράς [34-35].

Εκτός από το καθαρό PHEMA μελετήθηκαν 10 ακόμα δοκίμια νανοσύνθετου υλικού έχοντας ως πολυμερική μήτρα το PHEMA με προσθήκη νανοσωματιδίων πυριτίας ( $\text{SiO}_2$ ) A300. Τα νανοσύνθετα δοκίμια με την πυριτία χωρίζονται σε 2 σειρές: 5 δοκίμια με νανοεγκλείσματα πυριτίας της μορφής  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  (τροποποίηση με ομάδες 3-αμινοπροπυλομεθυλοπυριτίου) και άλλα 5 με νανοεγκλείσματα της μορφής  $\text{SiO}_2\text{-C=C}$  (τροποποίηση με ομάδες 3-μεθακρυλοπροπυλοπυριτίου).



Σχήμα 4.1 Δομή του PHEMA.

#### 4.1.1 Διαδικασία παρασκευής

Τα υλικά που μελετήθηκαν κατασκευάστηκαν στο Institute of Surface Chemistry, στο Κίεβο της Ουκρανίας από την επιστημονική ομάδα του καθηγητή V. Tertykh.

Τα εγκλείσματα πυριτίας προστέθηκαν στο μονομερές HEMA. Ο πολυμερισμός έλαβε χώρα αφού το μίγμα ομογενοποιήθηκε και τοποθετήθηκε σε περιβάλλον με θερμοκρασία που κυμαίνεται στους 80-120°C. Τελικά, το νανοσύνθετο πολυμερές που προέκυψε με ανάμειξη, θερμάνθηκε περαιτέρω στους 100°C για μία ώρα.

#### 4.1.2 Δοκίμια μελέτης

Μελετήθηκε το καθαρό PHEMA, καθώς και 10 ακόμα δοκίμια με διάφορες συγκεντρώσεις από 1 έως 10% w/w τροποποιημένης πυριτίας. Τα ονόματα που χρησιμοποιούνται στο εξής για τα δοκίμια δίνονται στον πίνακα 4.1

Αριθμός δείγματος	Sample	$X_{poly}$	$X_{filler}$	Ονομασία δείγματος
1	PHEMA <i>unfilled</i>	1	0	PHEMA
2	+ 1 wt% A300 – NH <sub>2</sub>	0.99	0.01	P01SN
3	+ 3 wt% A300 – NH <sub>2</sub>	0.97	0.03	P03SN
4	+ 5 wt% A300 – NH <sub>2</sub>	0.95	0.05	P05SN
5	+ 7 wt% A300 – NH <sub>2</sub>	0.93	0.07	P07SN
6	+10 wt% A300 – NH <sub>2</sub>	0.90	0.10	P10SN
7	+ 1 wt% A300 – C=C	0.99	0.01	P01SC
8	+ 3 wt% A300 – C=C	0.97	0.03	P03SC
9	+ 5 wt% A300 – C=C	0.95	0.05	P05SC
10	+ 7 wt% A300 – C=C	0.93	0.07	P07SC
11	+10 wt% A300 – C=C	0.90	0.10	P10SC

Πίνακας 4.1 Χαρακτηριστικά και κωδικοποίηση των ονομάτων για τα δοκίμια PHEMA-πυριτίας.

## 4.2 Δοκίμια semi-IPN PU-PHEMA

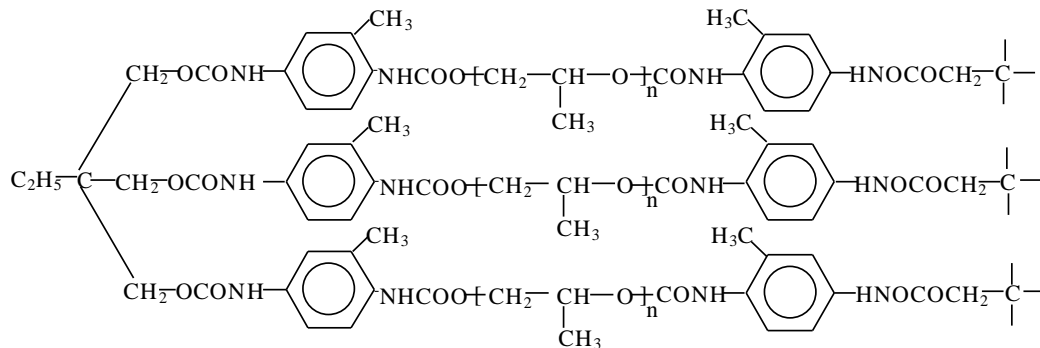
Εκτός από τα παραπάνω υλικά, πειραματικές μετρήσεις έγιναν και σε ένα δεύτερο σύνολο δοκιμίων, τα οποία ήταν semi-IPN υλικά με 37% PHEMA και 63% πολυουρεθάνη, με διάφορες περιεκτικότητες τροποποιημένης πυριτίας γνωστής με το όνομα densil.

#### 4.2.1 Διαδικασία παρασκευής

Αυτό το δεύτερο σύνολο δοκιμίων κατασκευάστηκε στο Institute of Macromolecular Chemistry, στο Κίεβο της Ουκρανίας, από την επιστημονική ομάδα της καθηγήτριας L. Karabanova.

Αρχικά συντέθηκε το πολυμερικό δίκτυο της πολυουρεθάνης σε δύο στάδια. Πρώτα συντέθηκαν οι πολυμερικές αλυσίδες της πολυουρεθάνης από τις ουσίες τριμεθυλικό προπάνιο (TMP) και διισοκυανικό τολουένιο (TDI) οι οποίες αναμείχθηκαν με αναλογία βάρους 1:1.5 και αντέδρασαν στους 65°C. Στη

συνέχεια έγινε προσθήκη poly(oxypropylene glycol) (POPG) μοριακού βάρους 2000 στο υπάρχον μίγμα σε αναλογία 1:2 στους 80°C, σε ατμόσφαιρα αζώτου, δημιουργώντας έτσι το δίκτυο της πολυουρεθάνης που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



**Σχήμα 4.2** Δομή της πολυουρεθάνης που συντέθηκε.

Τα semi-IPN υλικά προέκυψαν με την εισαγωγή μονομερών HEMA στο διογκωμένο δίκτυο της πολυουρεθάνης. Στη συνέχεια οι πολυμερικές αλυσίδες του PHEMA συντέθηκαν με φωτοπολυμερισμό μέσα στη μήτρα της πολυουρεθάνης.

Για την κατασκευή των νανοσύνθετων υλικών, το νανοέγκλεισμα densil (σωματίδια διαμέτρου της τάξης των 13nm) εισάχθηκε στην πολυμερική μήτρα κατά τη σύνθεση της πολυουρεθάνης, σε ποσοστό 3, 5, 10 και 15 wt%. Τα υλικά που προέκυψαν παρέμειναν σε κενό (~10 Pa) στους 80°C για 36 ώρες, μέχρι να σταθεροποιηθεί το βάρος τους. Τελικά προέκυψαν semi-IPN υλικά με 63 wt% PU - 37 wt% PHEMA.

Το νανοέγκλεισμα densil που χρησιμοποιήθηκε παράχθηκε από την πυριτία A300 μετά από κατάλληλη θερμική και μηχανική επεξεργασία. Το υλικό που προκύπτει είναι πολύ πιο πορώδες και τραχύ από την ατροποποίητη πυριτία, και έχει περίπου 10 φορές μεγαλύτερη πυκνότητα από αυτήν (0.045g/cm<sup>3</sup> για την πυριτία - 0.4g/cm<sup>3</sup> για το densil). Τα χαρακτηριστικά αυτά καθιστούν το densil ιδιαίτερα χρήσιμο σε ιατρικές και βιομηχανικές εφαρμογές [36-37].

#### 4.2.2 Δοκίμια μελέτης

Μελετήθηκε η καθαρή πολυουρεθάνη, το καθαρό PHEMA, καθώς και τα semi-IPN υλικά που περιγράφηκαν παραπάνω, με διάφορες περιεκτικότητες σε νανοέγκλεισμα densil. Έτσι, έγιναν μετρήσεις σε συνολικά 7 δοκίμια τα χαρακτηριστικά των οποίων καθώς και οι ονομασίες που χρησιμοποιούνται για αυτά στο εξής, δίνονται στον πίνακα 4.2:

Αριθμός δείγματος	Sample	$X_{poly}$ (wt)	$X_{pu}$ (wt)	$X_{phema}$ (wt)	$X_{filler}$ (wt)	Ονομασία δείγματος
1	pHEMA <i>unfilled</i>	1.00	0.00	1.00	0.00	PHEMA
2	Polyurethane <i>unfilled</i>	1.00	1.00	0.00	0.00	PU
3	semi-IPN <i>unfilled</i>	1.00	0.63	0.37	0.00	37-0
4	semi-IPN +3 wt% densil	0.97	0.61	0.36	0.03	37-3
5	semi-IPN +5 wt% densil	0.95	0.60	0.35	0.05	37-5
6	semi-IPN +10 wt% densil	0.90	0.57	0.33	0.10	37-10
7	semi-IPN +15 wt% densil	0.85	0.54	0.31	0.15	37-15

**Πίνακας 4.2** Χαρακτηριστικά και κωδικοποίηση των ονομάτων για τα semi-IPN δοκίμια πολυουρεθάνης-PHEMA με νανοέγκλεισμα densil.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### Πειραματικές μετρήσεις και αποτελέσματα για τα δοκίμια PHEMA-SiO<sub>2</sub>

#### 5.1 Πειράματα Immersion

Για τα πειράματα εμβάπτισης σε νερό, επιλέχθηκαν 7 από τα δοκίμια, τα οποία εμβάπτιστηκαν σε απιονισμένο νερό αφού πρώτα μετρήθηκε η μάζα τους με ζυγαριά Mettler Toledo, ακριβείας 10<sup>-5</sup>g. Στη συνέχεια μετρήθηκε η μάζα των δοκιμίων μετά από 7 ημέρες και μετά από 28 ημέρες. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δίνονται στον πίνακα 5.1.

Δείγμα	Μάζα (g)			Υδάτωση (%)		% μείωση μάζας από τις 7 στις 28 ημέρες
	Αρχική	7 ημέρες	28 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες	
PHEMA	0.2550	0.3449	0.3407	35	34	1.22
P03SN	0.7197	1.0016	0.9983	39	39	0.33
P05SN	0.3589	0.4857	0.4843	35	35	0.29
P10SN	0.1589	0.2093	0.2092	32	32	0.05
P03SC	0.2431	0.3190	0.3156	31	30	1.07
P05SC	0.4494	0.5933	0.5913	32	32	0.34
P10SC	0.4077	0.5261	0.5233	29	28	0.50

Πίνακας 5.1 Αποτελέσματα πειραμάτων immersion.

Όταν τα δοκίμια αφέθηκαν στο νερό για 7 ημέρες, παρατηρήθηκε αύξηση της μάζας τους λόγω του νερού που είχε προσροφηθεί στο εσωτερικό τους. Η υδάτωση υπολογίστηκε ως η διαφορά της μάζας του κάθε δοκιμίου προς την αρχική μάζα του δοκιμίου. Η αρχική μάζα δεν είναι η μάζα του ξηρού δοκιμίου αλλά η μάζα του στην υγρασία της ατμόσφαιρας (~40%). Σε όλα σχεδόν τα δείγματα η υδάτωση κυμαίνεται στο 30% με 35% wt.

Όταν τα δοκίμια αφέθηκαν στο νερό για 28 ημέρες, σε όλα τα δείγματα είχαν διαλυθεί μικρότερα ή μεγαλύτερα τμήματα του υλικού στο νερό, των οποίων η μάζα δε μπορούσε να μετρηθεί, και το νερό παρουσίασε θόλωση. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα η μάζα του υδατωμένου δοκιμίου (άρα και η υδάτωση) να είναι ελαφρώς μικρότερη και όχι μεγαλύτερη όπως ήταν αναμενόμενο. Αυτή η μείωση στη μάζα του δοκιμίου ήταν της τάξης του 0.1% με 1% σε σχέση με τη μάζα που μετρήθηκε για 7 μέρες εμβάπτισης.

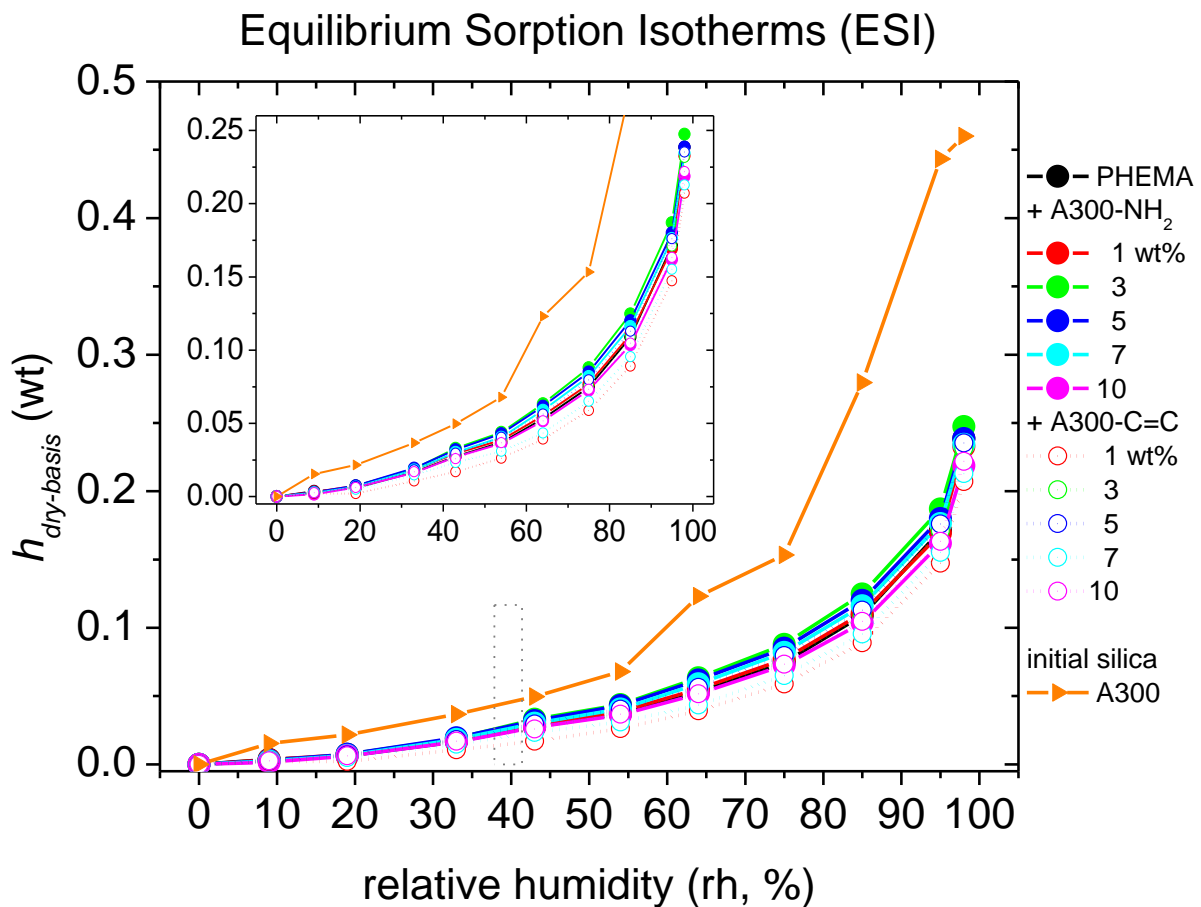
Επίσης από την τελευταία στήλη του πίνακα προκύπτει η ενδιαφέρουσα παρατήρηση ότι με την προσθήκη νανοεγκλείσματος τα δοκίμια προστατεύονται από την υδρόλυση αφού στα νανοσύνθετα δοκίμια παρατηρήθηκε

μικρότερη ποσοστιαία μείωση της μάζας σε σχέση με το καθαρό PHEMA. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και με την περαιτέρω προσθήκη εγκλεισματος. Το γεγονός αυτό είναι πιθανό να συνδέεται με την ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων (δεσμών) μεταξύ πολυμερούς και νανοσωματιδίων.

## 5.2 Πειράματα ισόθερμων υδατώσεων (ESI)

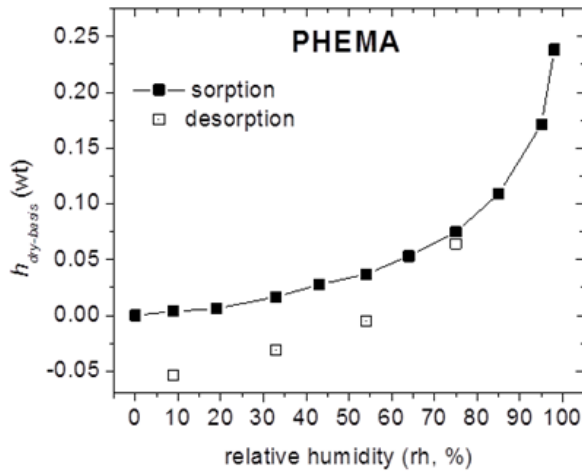
Τα πειράματα ισόθερμων υδατώσεων έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για την επίτευξη της επιθυμητής σχετικής υγρασίας έγινε χρήση υπέρκορων διαλυμάτων των αλάτων που δίνονται στον πίνακα 3.1. Για κάθε δοκίμιο μετρήθηκε η μάζα και υπολογίστηκαν οι υδατώσεις για κάθε σχετική υγρασία. Ως ξηρά θεωρήθηκαν τα δοκίμια σε σχετική υγρασία 2% (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε εκρόφιση νερού (*desorption*), τοποθετώντας τα δοκίμια ξανά σε ξηρότερο περιβάλλον (σχετική υγρασία 75%, 54%, 33% και 9%) και έγιναν οι ίδιες μετρήσεις. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων συνοψίζονται στο διάγραμμα 5.1, στο οποίο δίνεται η υδάτωση όλων των δειγμάτων που μελετήθηκαν σε σχέση με τη σχετική υγρασία στην οποία τοποθετήθηκαν.

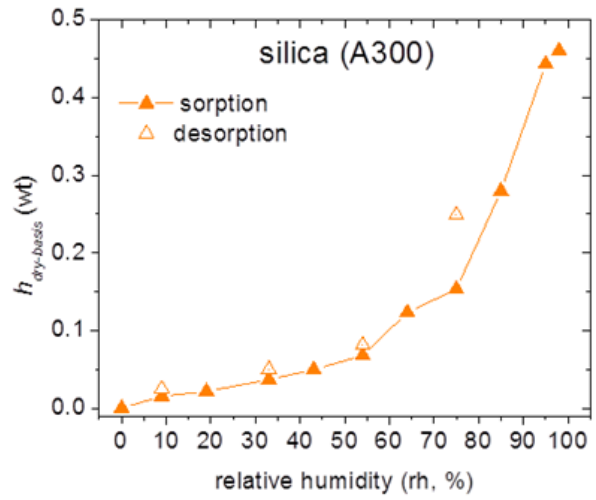


**Σχήμα 5.1** Υδάτωση όλων των δειγμάτων και της καθαρής πυριτίας συναρτήσει της σχετικής υγρασίας.

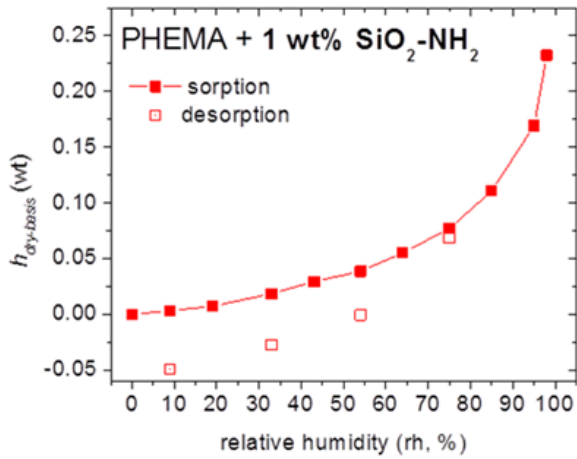
Παρακάτω δίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα για κάθε δοκίμιο ξεχωριστά, καθώς και για το καθαρό νανοέγκλεισμα πυριτία (SiO<sub>2</sub>):



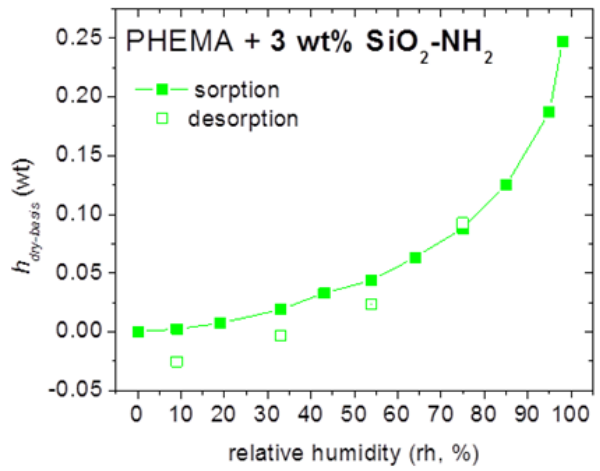
(a)



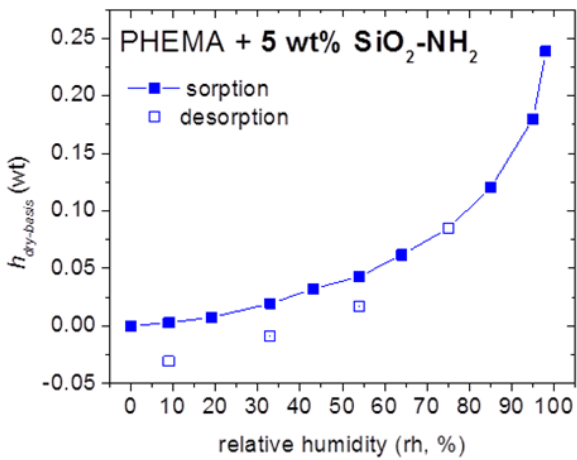
(b)



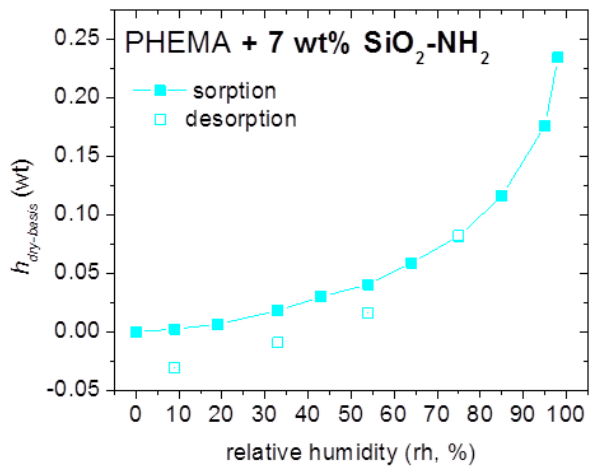
(c)



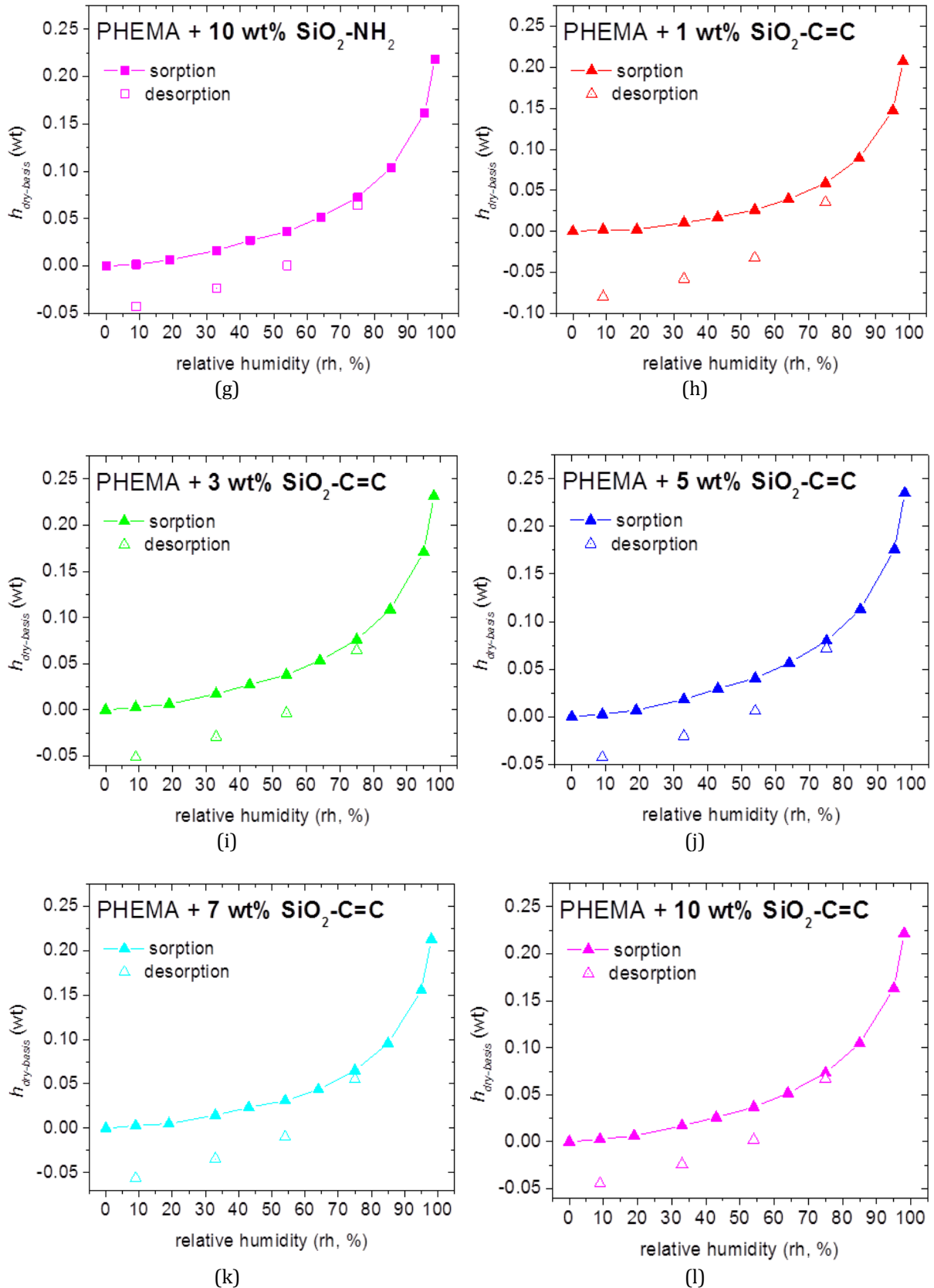
(d)



(e)



(f)

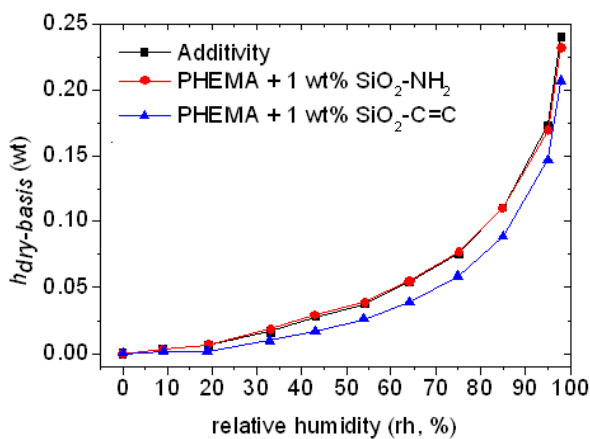


**Σχήμα 5.2** Υδάτωση για το καθαρό πολυμερές PHEMA (a), για το καθαρό νανοέγκλεισμα πυριτία (b) και για καθένα απο τα νανοςύνθετα δείγματα που μελετήθηκαν (c)-(l). Στα διαγράμματα περιλαμβάνονται και τα σημεία αφυδάτωσης με κενά σύμβολα.

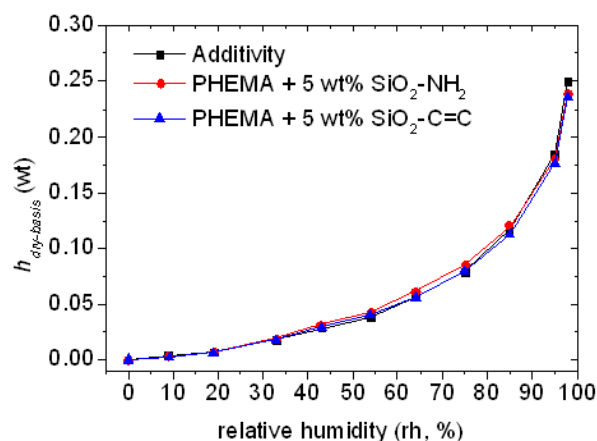
Όπως ήταν αναμενόμενο, όλα τα δείγματα προσροφούν σταδιακά περισσότερο νερό καθώς τοποθετούνται σε περιβάλλον υψηλότερης υγρασίας. Μάλιστα η καθαρή πυριτία είναι εξαιρετικά υδρόφιλη καθώς απορροφά πολύ περισσότερο (σχεδόν το διπλάσιο) νερό από το καθαρό πολυμερές και το σύνθετο υλικό. Στα νανοσύνθετα δοκίμια η πυριτία δε διατηρεί την υδροφιλικότητά της και δε φαίνεται να επηρεάζει την υδάτωση των δοκιμίων η οποία κινείται στα ίδια επίπεδα με αυτή του καθαρού PHEMA.

Σε όλα τα δείγματα εκτός της πυριτίας, μετρήθηκε μικρότερη μάζα (άρα και μικρότερη υδάτωση) κατά το στάδιο της εκρόφησης νερού. Επίσης, σχεδόν σε όλα τα δείγματα για τιμές της σχετικής υγρασίας 54%, 33% και 9%, κατά το στάδιο της εκρόφησης, οι μάζες των υδατωμένων δοκιμίων μετρήθηκαν μικρότερες από τις μάζες των ξηρών δοκιμίων. Ως αποτέλεσμα, στα δοκίμια αυτά η υδάτωση που υπολογίστηκε πήρε αρνητικές τιμές. Αυτό συνηγορεί στο γεγονός ότι το υλικό θα μπορούσε να είχε υδρολυθεί σε τέτοιο βαθμό, ώστε η μάζα του να ήταν μικρότερη από την αρχική μάζα του ξηρού δοκιμίου, κάτι που είναι σε συμφωνία και με τα πειράματα immersion. Επιπλέον αξίζει να σημειωθεί ότι καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε πυριτία, τα δοκίμια χάνουν λιγότερο νερό κατά την εκρόφηση, γεγονός που δείχνει ότι η πυριτία προστατεύει το υλικό από την υδρόλυση.

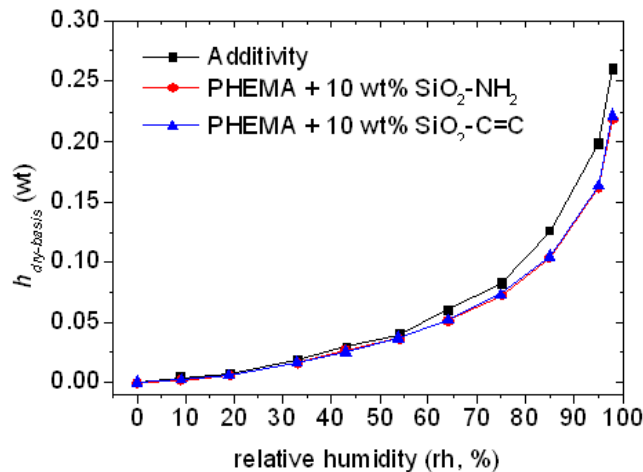
Αφού συλλέχθηκαν τα δεδομένα από τα πειράματα ισόθερμης υδάτωσης, έγινε έλεγχος του κανόνα της προσθετικότητας. Συγκεκριμένα, εξετάστηκε αν ισχύει η προσθετικότητα για τα δοκίμια με 1%, 5% και 10% περιεκτικότητα σε πυριτία. Τα παρακάτω διαγράμματα δείχνουν συγκριτικά τα αποτελέσματα της πραγματικής μέτρησης και της προσθετικότητας που προέκυψαν για τα δοκίμια αυτά.



**Σχήμα 5.3** Έλεγχος της προσθετικότητας για 1% περιεκτικότητα σε πυριτία.



**Σχήμα 5.4** Έλεγχος της προσθετικότητας για 5% περιεκτικότητα σε πυριτία.



Σχήμα 5.5 Έλεγχος της προσθετικότητας για 10% περιεκτικότητα σε πυριτία.

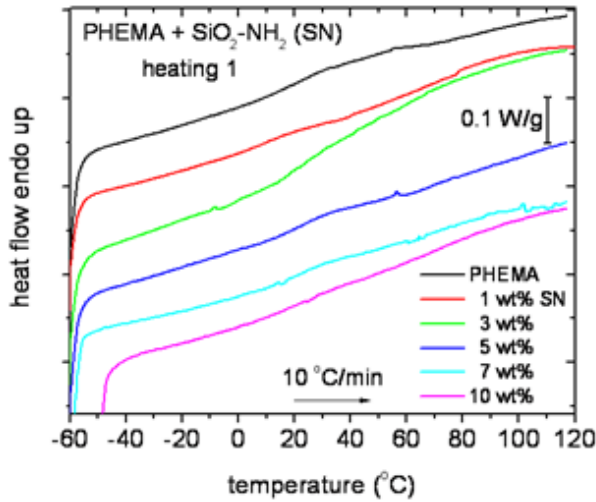
Αφού η πυριτία παρουσιάζει σχεδόν τη διπλάσια υδροφιλικότητα από το PHEMA, και η προσθήκη της στα νανοσύνθετα δε φαίνεται να μεταβάλλει αισθητά την υδροφιλικότητά τους, είναι αναμενόμενο να μην ισχύει ο κανόνας της αθροιστικότητας. Όπως φαίνεται όμως στα σχήματα 5.3 και 5.4, για μικρές περιεκτικότητες σε πυριτία οι μετρήσεις συμφωνούν με τον κανόνα της αθροιστικότητας. Η υψηλή υδροφιλικότητα της πυριτίας αρχίζει να κάνει αισθητή την παρουσία της στο σχήμα 5.5 (10% περιεκτικότητα σε πυριτία), στο οποίο παρατηρείται μια μικρή απόκλιση από την αθροιστικότητα σε υψηλά ποσοστά σχετικής υγρασίας.

### 5.3 Πειράματα DSC σε υγρασία περιβάλλοντος

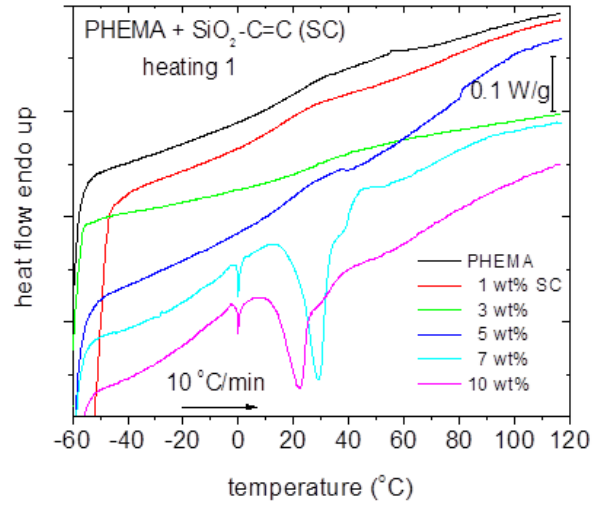
Για τα πειράματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης χρησιμοποιήθηκε η διάταξη Pyris 6 της Perkin Elmer (σχήμα 3.2). Τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασίες -60 με 150°C και χρησιμοποιήθηκε αέριο άζωτο για την αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας στο εσωτερικό της συσκευής. Τα πειράματα έγιναν αρχικά με τα δοκίμια σε υγρασία περιβάλλοντος (~40%). Οι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης σε κάθε περίπτωση ήταν 10°C/min και έγιναν 3 κύκλοι θέρμανσης - ψύξης. Μετά την πρώτη και δεύτερη θέρμανση τα δοκίμια παρέμειναν στους 120°C για 2 λεπτά έτσι ώστε να εξατμιστεί τυχόν υγρασία που μπορεί να έχει απορροφηθεί από τα δοκίμια. Μετρήθηκαν οι θερμοκρασίες στις οποίες ξεκινά και τελειώνει η υαλώδης μετάβαση (onset και end) καθώς και η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και η μεταβολή στη θερμοχωρητικότητα του υλικού  $\Delta C_p$ , κανονικοποιημένη στην περιεκτικότητα του πολυμερούς.

- 1<sup>η</sup> σάρωση: -60°C → 120°C
- 2<sup>η</sup> σάρωση: -60°C → 120°C
- 3<sup>η</sup> σάρωση: -60°C → 150°C

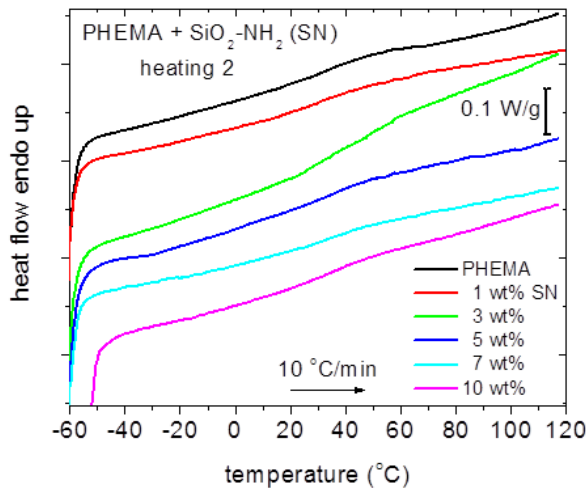
Παρακάτω δίνονται και τα θερμογράμματα για κάθε μια από τις τρεις θερμάνσεις που έγιναν πειραματικά για κάθε υλικό, και στη συνέχεια, στον πίνακα 5.3 εμφανίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων ( $T_{on}$ ,  $T_{end}$ ,  $T_g$ ,  $\Delta C_p$ ) για κάθε δείγμα και για κάθε θέρμανση που έγινε.



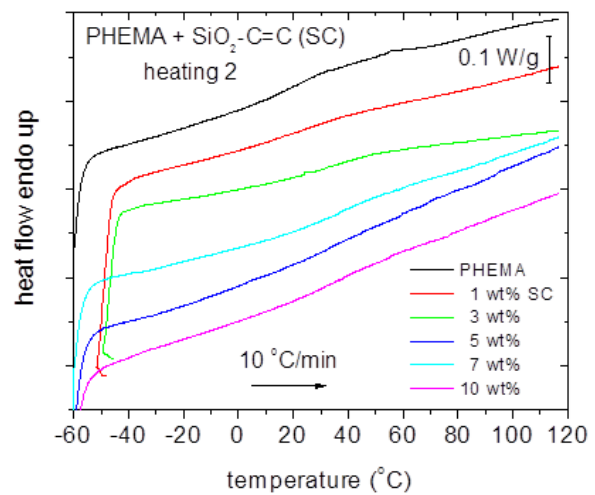
**Σχήμα 5.6** Πρώτη θέρμανση DSC για τα δοκίμια με πυριτία της μορφής SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>.



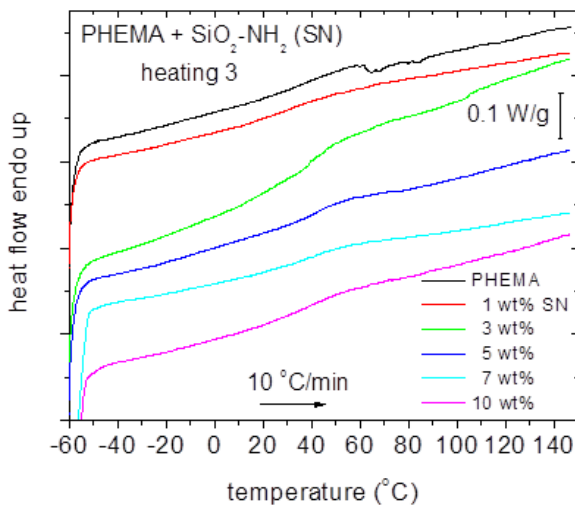
**Σχήμα 5.9** Πρώτη θέρμανση DSC για τα δοκίμια με πυριτία της μορφής SiO<sub>2</sub>-C=C.



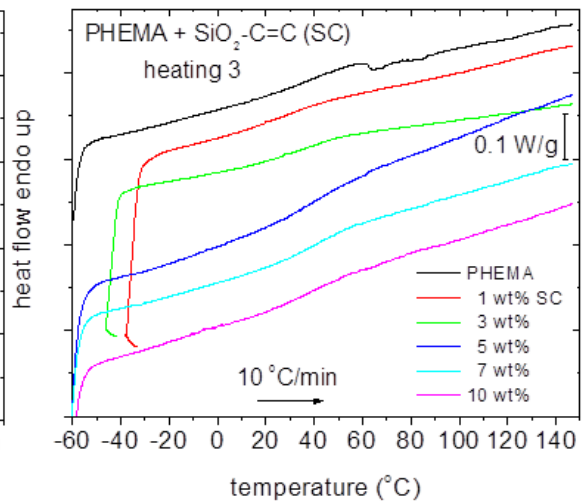
**Σχήμα 5.7** Δεύτερη θέρμανση DSC για τα δοκίμια με πυριτία της μορφής SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>.



**Σχήμα 5.10** Δεύτερη θέρμανση DSC για τα δοκίμια με πυριτία της μορφής SiO<sub>2</sub>-C=C.



**Σχήμα 5.8** Τρίτη θέρμανση DSC για τα δοκίμια με πυριτία της μορφής SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>.



**Σχήμα 5.11** Τρίτη θέρμανση DSC για τα δοκίμια με πυριτία της μορφής SiO<sub>2</sub>-C=C.

No	Sample	run	$T_{on}$ (°C)	$T_{end}$ (°C)	$T_g$ (°C)	$\Delta C_{p, norm}$ (J/g°C)
1	PHEMA	<i>i</i>	9	28	17	0.20
		<i>ii</i>	27	38	<b>30</b>	<b>0.15</b>
		<i>iii</i>	13	56	31	0.18
2	P01SN	<i>i</i>	3	18	12	0.13
		<i>ii</i>	27	34	<b>33</b>	<b>0.20</b>
		<i>iii</i>				
3	P03SN	<i>i</i>	16	25	20	0.18
		<i>ii</i>	25	58	<b>38</b>	<b>0.25</b>
		<i>iii</i>	37	41	39	0.38
4	P05SN	<i>i</i>	12	26	21	0.21
		<i>ii</i>	30	43	<b>37</b>	<b>0.20</b>
		<i>iii</i>	38	45	41	0.17
5	P07SN	<i>i</i>	17	32	22	0.20
		<i>ii</i>	24	30	<b>28</b>	<b>0.14</b>
		<i>iii</i>	30	46	32	0.19
6	P10SN	<i>i</i>	24	28	27	0.26
		<i>ii</i>	25	32	<b>31</b>	<b>0.28</b>
		<i>iii</i>	26	41	28	0.36
7	P01SC	<i>i</i>	8	23	14	0.29
		<i>ii</i>	10	26	<b>24</b>	<b>0.25</b>
		<i>iii</i>	16	23	20	0.27
8	P03SC	<i>i</i>	16	42	31	0.20
		<i>ii</i>	23	41	<b>33</b>	<b>0.23</b>
		<i>iii</i>	26	39	32	0.22
9	P05SC	<i>i</i>	6	22	12	0.29
		<i>ii</i>	15	62	<b>23</b>	<b>0.25</b>
		<i>iii</i>	24	63	42	0.28
10	P07SC	<i>i</i>	-	-	-	-
		<i>ii</i>	19	57	<b>37</b>	<b>0.28</b>
		<i>iii</i>	29	44	37	0.28
11	P10SC	<i>i</i>	-	-	-	-
		<i>ii</i>	14	56	<b>30</b>	<b>0.28</b>
		<i>iii</i>	18	52	33	0.24

\* red colors ⇔ high uncertainty

Πίνακας 5.2 Αποτελέσματα μετρήσεων DSC για τα δοκίμια σε υγρασία περιβάλλοντος.

Όλα τα διαγράμματα εκτός από τα διαγράμματα της πρώτης θέρμανσης για τα δοκίμια P07SC και P10SC, έχουν την αναμενόμενη μορφή. Σε όλα παρατηρείται το σκαλοπάτι που αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση, ενώ δεν εμφανίζονται κορυφές που αντιστοιχούν σε κρυστάλλωση ή τήξη αφού το πολυμερές που μελετήθηκε είναι άμορφο. Τα δοκίμια P07SC και P10SC εμφάνισαν δύο εξώθερμες κορυφές κατά την πρώτη τους θέρμανση. Μία στους 0°C, και μία μεγαλύτερη κοντά στους 30°C και στους 20°C αντίστοιχα. Η κορυφή στους 0°C πιθανότατα οφείλεται σε ψυχρή κρυστάλλωση μορίων νερού στο πολυμερές, αφού το δείγμα βρισκόταν στην υγρασία του περιβάλλοντος και δεν



επρόκειτο για εντελώς ξηρό υλικό. Η δεύτερη κορυφή ίσως να οφείλεται σε κάποια χημική διεργασία που λαμβάνει χώρα κατά τη θέρμανση, όπως υδρόλυση. Για τις θερμάνσεις αυτές δε μπόρεσε να υπολογιστεί η  $T_g$  απο το διάγραμμα.

Από τα δεδομένα του πίνακα 5.2 γίνεται αντιληπτό ότι σχεδόν σε όλα τα δοκίμια η  $T_g$  αυξάνεται μετά απο κάθε θέρμανση. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στο γεγονός ότι μετά απο κάθε κύκλο θέρμανσης όλο και περισσότερο νερό θα απομακρύνεται απο τις υδρόφιλες περιοχές του πολυμερούς και έτσι η  $T_g$  αποπλαστικοποιείται. Επίσης το  $\Delta C_p$  (το οποίο είναι κανονικοποιημένο ως προς την περιεκτικότητα σε PHEMA) δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη μεταβολή κατά τις διαδοχικές θερμάνσεις ούτε φαίνεται να επηρεάζεται από την προσθήκη νανοεγκλείσματος (κάτι που φαίνεται ιδιαίτερα στα δοκίμια με πυριτία της μορφής SiO<sub>2</sub>-C=C).

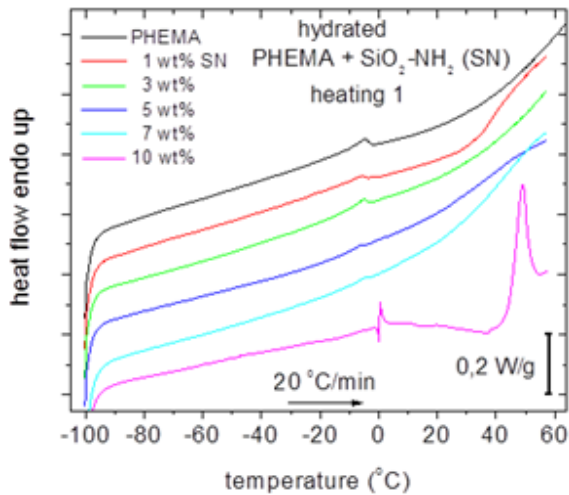
## 5.4 Πειράματα DSC σε υδατωμένα δοκίμια

Τα πειράματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης επαναλήφθηκαν για τα υδατωμένα δοκίμια, τα οποία είχαν αφεθεί να ισορροπήσουν σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98%. Χρησιμοποιήθηκε η ίδια πειραματική συσκευή DSC και έγιναν πάλι 3 κύκλοι θέρμανσης και ψύξης. Ο ρυθμός ψύξης ήταν 10°C/min και ο ρυθμός θέρμανσης 20°C/min. Μετά την πρώτη και δεύτερη θέρμανση τα δοκίμια παρέμειναν στην υψηλότερη θερμοκρασία για 1 λεπτό, ενώ μετά απο κάθε ψύξη παρέμεναν στους -100°C για 4 λεπτά. Σε κάθε κύκλο το δοκίμιο θερμαινόταν σε όλο και υψηλότερη θερμοκρασία όπως φαίνεται παρακάτω:

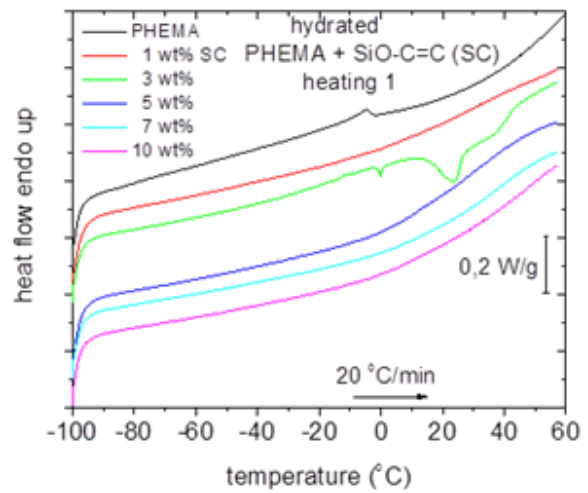
- 1<sup>η</sup> σάρωση: -100°C → 60°C
- 2<sup>η</sup> σάρωση: -100°C → 80°C
- 3<sup>η</sup> σάρωση: -100°C → 120°C

Σκοπός των πειραμάτων ήταν ο καθορισμός των θερμικών ιδιοτήτων των υδατωμένων δοκιμίων και ο τρόπος που αυτές επηρεάζονται από την παρουσία του νερού. Για το λόγο αυτό έγινε αυτή η επιλογή των μεγίστων θερμοκρασιών για κάθε θέρμανση και χρησιμοποιήθηκε σχετικά γρήγορος ρυθμός θέρμανσης, έτσι ώστε να εξατμιστεί όσο το δυνατόν λιγότερο νερό μετά απο κάθε κύκλο θέρμανσης από το δοκίμιο.

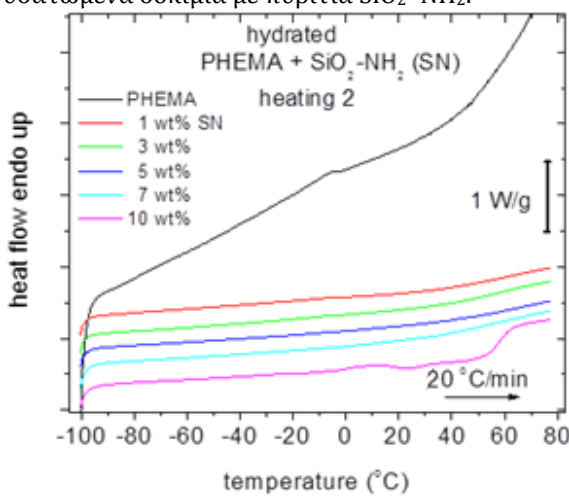
Παρακάτω δίνονται και τα θερμογράμματα για κάθε μια από τις τρεις θερμάνσεις που έγιναν πειραματικά για κάθε υλικό:



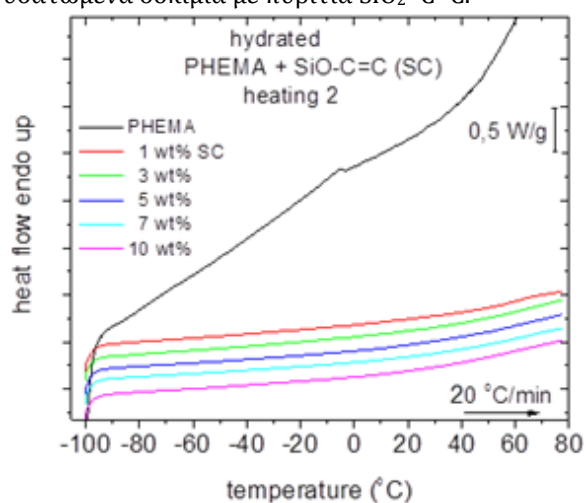
Σχήμα 5.12 Πρώτη θέρμανση DSC για τα υδατωμένα δοκίμια με πυριτία SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>.



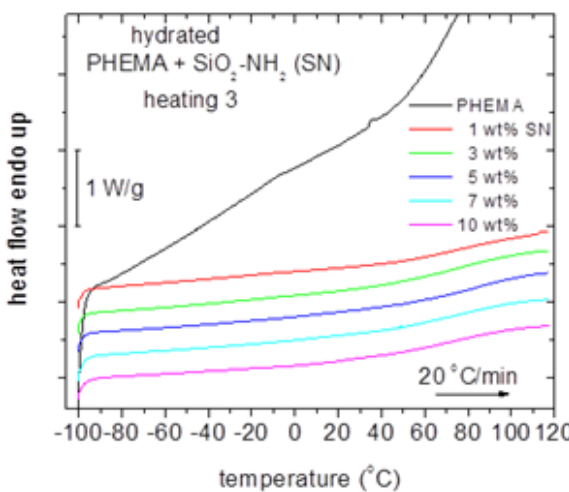
Σχήμα 5.15 Πρώτη θέρμανση DSC για τα υδατωμένα δοκίμια με πυριτία SiO<sub>2</sub>-C=C.



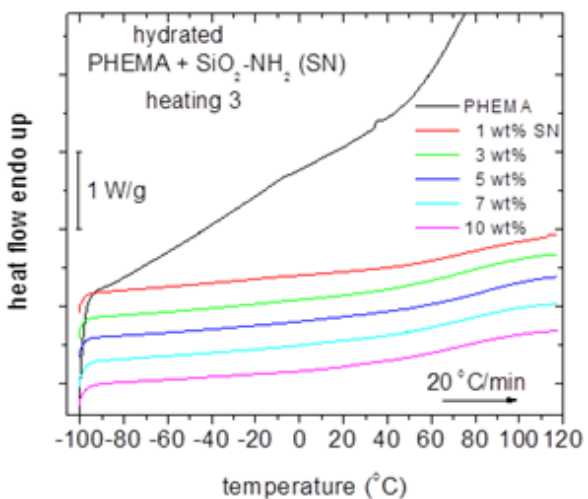
Σχήμα 5.13 Δεύτερη θέρμανση DSC για τα υδατωμένα δοκίμια με πυριτία SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>.



Σχήμα 5.16 Δεύτερη θέρμανση DSC για τα υδατωμένα δοκίμια με πυριτία SiO<sub>2</sub>-C=C.



Σχήμα 5.14 Τρίτη θέρμανση DSC για τα υδατωμένα δοκίμια με πυριτία SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>.



Σχήμα 5.17 Τρίτη θέρμανση DSC για τα υδατωμένα δοκίμια με πυριτία SiO<sub>2</sub>-C=C.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, η συμπεριφορά του καθαρού πολυμερούς PHEMA δεν αλλάζει σε κάθε θέρμανση. Τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, αλλά μόνο κατά την πρώτη θέρμανση. Κάποιες κορυφές που εμφανίζονται στην πρώτη θέρμανση κοντά στους 0°C απουσιάζουν κατά τη δεύτερη και τρίτη θέρμανση των σύνθετων δοκιμίων. Αυτό δείχνει ότι η συμπεριφορά αυτή που εμφανίζουν οφείλεται στο νερό που έχει προσροφηθεί στο εσωτερικό τους, το οποίο εξατμίζεται μετά τον πρώτο κύκλο, παρόλο που η μέγιστη θερμοκρασία κατά την πρώτη θέρμανση είναι σχετικά χαμηλή.

Επίσης σε όλα τα σύνθετα δοκίμια παρουσιάζεται κατά την πρώτη θέρμανση μια αυξανόμενη κλίση στο θερμογράμμα ιδιαίτερα για τις υψηλές θερμοκρασίες. Η συμπεριφορά αυτή του υλικού οφείλεται επίσης στην παρουσία νερού αφού παρόμοια συμπεριφορά δεν παρατηρείται στους επόμενους κύκλους θέρμανσης-ψύξης. Στη δεύτερη και την τρίτη θέρμανση, το θερμογράμμα τείνει να γίνει ευθεία γραμμή, αφού οι μεταβολές που παρατηρούνται είναι ιδιαίτερα διευρυμένες και ασαφείς με αποτέλεσμα να μη μπορεί να προσδιοριστεί η θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης. Για το λόγο αυτό, για τα υδατωμένα δοκίμια δεν ήταν δυνατό να διεξαχθεί κάποιος πίνακας αποτελεσμάτων αντίστοιχος του πίνακα 5.2.



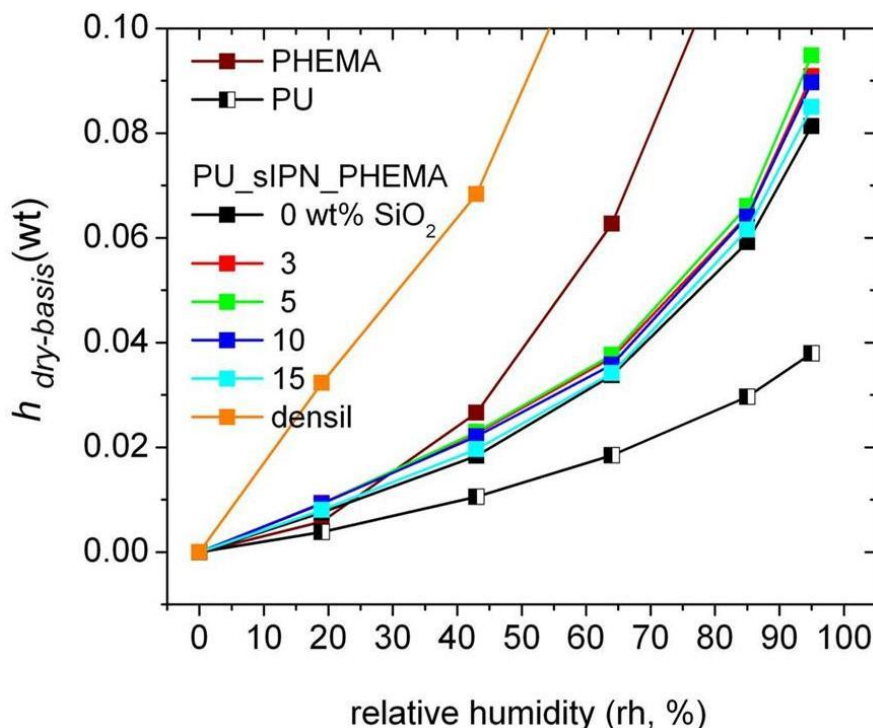
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### Πειραματικές μετρήσεις και αποτελέσματα για τα δοκίμια PU-PHEMA

#### 6.1 Πειράματα ισόθερων υδατώσεων (ESI)

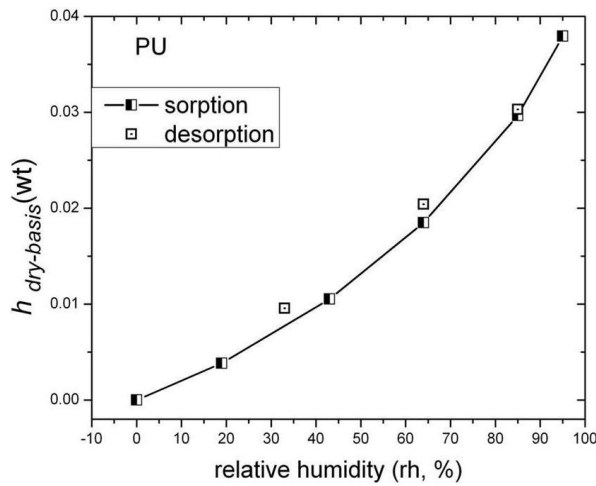
Πειράματα ισόθερων υδατώσεων έγιναν και για το δεύτερο σύνολο δοκιμίων, δηλαδή για τα semi-IPN υλικά πολυουρεθάνης και PHEMA με νανοέγκλεισμα densil που περιγράφονται στην παράγραφο 4.2. Τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, και για την επίτευξη της επιθυμητής σχετικής υγρασίας έγινε χρήση υπέρκορων διαλυμάτων των αλάτων που δίνονται στον πίνακα 3.1. Για κάθε δοκίμιο μετρήθηκε η μάζα και υπολογίστηκαν οι υδατώσεις για κάθε σχετική υγρασία. Ως ξηρά θεωρήθηκαν τα δοκίμια σε σχετική υγρασία 2% ( $P_2O_5$ ).

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε εκρόφιση νερού (*desorption*), τοποθετώντας τα δοκίμια ξανά σε ξηρότερο περιβάλλον (σχετική υγρασία 85%, 64% και 33%) και έγιναν οι ίδιες μετρήσεις. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων συνοψίζονται στο σχήμα 6.1, στο οποίο δίνεται η υδατώση όλων των δειγμάτων που μελετήθηκαν σε σχέση με τη σχετική υγρασία στην οποία τοποθετήθηκαν.

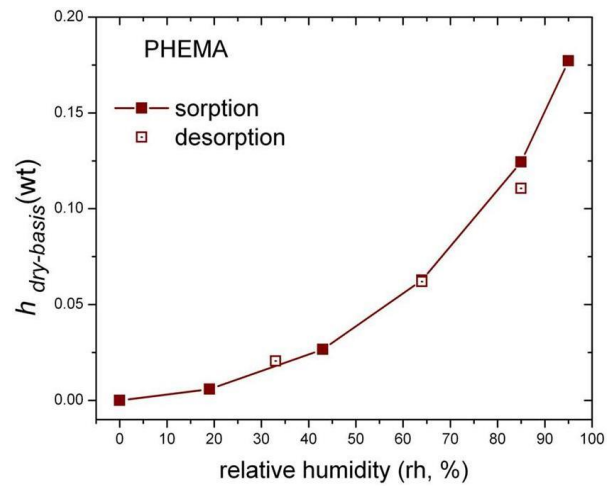


**Σχήμα 6.1** Υδατώση όλων των δειγμάτων συναρτήσεως της σχετικής υγρασίας. Το densil και το καθαρό PHEMA υδατώνονται πολύ περισσότερο από τα άλλα δοκίμια.

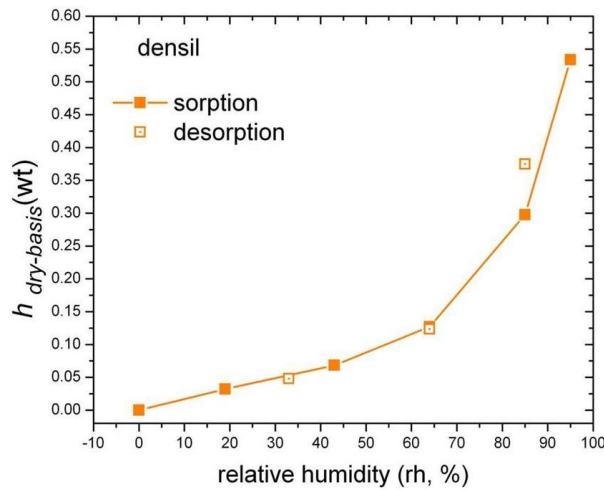
Παρακάτω δίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα για κάθε δοκίμιο ξεχωριστά:



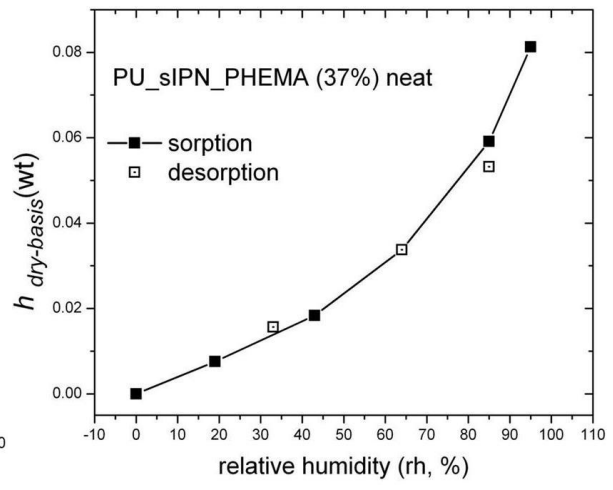
(a)



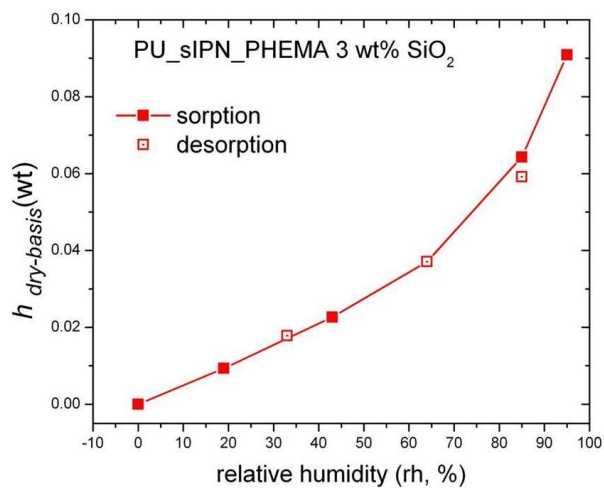
(b)



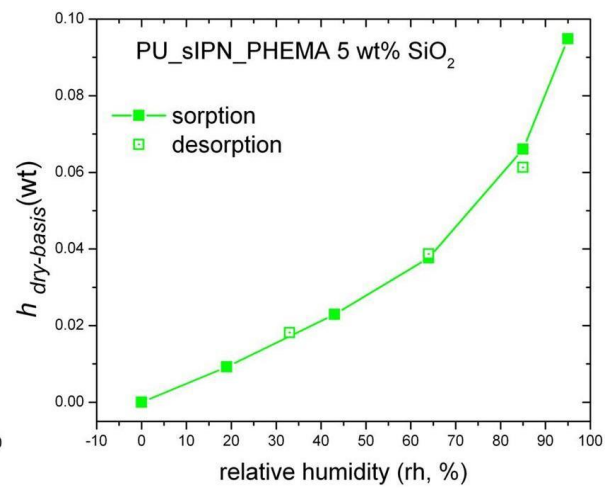
(c)



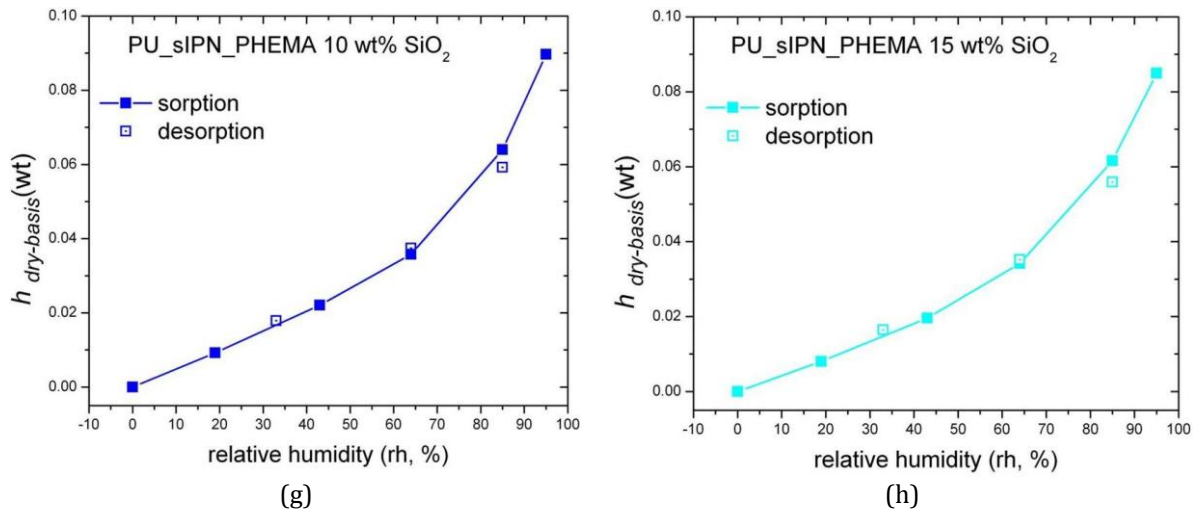
(d)



(e)



(f)

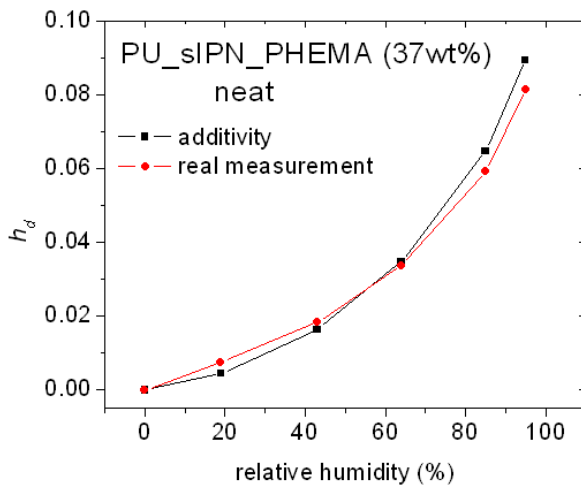


**Σχήμα 6.2** Υδατώσεις για την καθαρή πολυουρεθάνη (a), το καθαρό PHEMA (b), το νανοέγκλεισμα densil (c), και τα semi-IPN υλικά με διάφορες περιεκτικότητες σε densil (d)-(h). Τα σημεία εκρόφησης νερού σημειώνονται στα σχήματα με κενά σύμβολα.

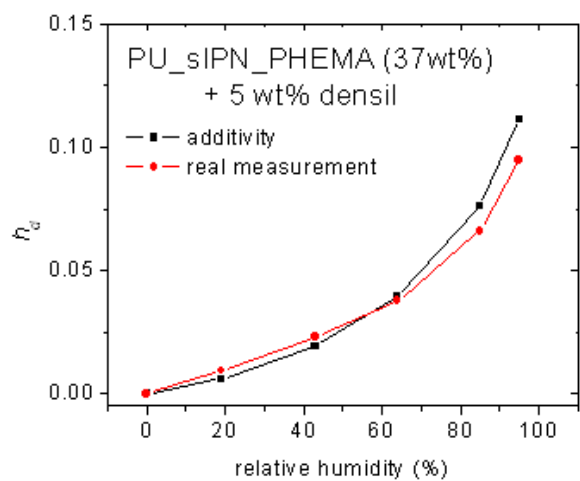
Όπως ήταν αναμενόμενο, όλα τα δείγματα προσροφούν σταδιακά περισσότερο νερό καθώς τοποθετούνται σε περιβάλλον υψηλότερης υγρασίας. Μάλιστα το έγκλεισμα densil είναι εξαιρετικά υδρόφιλο καθώς απορροφά πολύ περισσότερο (σχεδόν το διπλάσιο) νερό από το καθαρό πολυμερές και το σύνθετο υλικό.

Το PHEMA είναι πιο υδρόφιλο από την πολυουρεθάνη, κάτι που είναι αναμενόμενο αφού έχει περισσότερες υδρόφιλες ομάδες. Το semi-IPN υλικό παρουσιάζει περίπου τη διπλάσια υδροφιλικότητα σε σχέση με την πολυουρεθάνη, η οποία δε δείχνει να επηρεάζεται ιδιαίτερα από την προσθήκη densil.

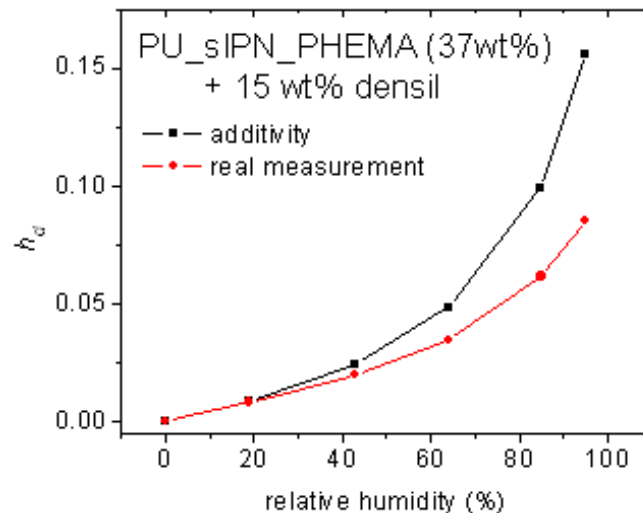
Αφού συλλέχθηκαν τα δεδομένα από τα πειράματα ισόθερμης υδάτωσης, έγινε έλεγχος του κανόνα της προσθετικότητας. Συγκεκριμένα, εξετάστηκε αν ισχύει η προσθετικότητα για τα semi-IPN δοκίμια με 37% PHEMA χωρίς προσθήκη densil και με την προσθήκη 5% και 15% densil (δοκίμια 37-0, 37-5 και 37-15 αντίστοιχα). Τα παρακάτω διαγράμματα δείχνουν συγκριτικά τα αποτελέσματα της πραγματικής μέτρησης και της προσθετικότητας που προέκυψαν για τα δοκίμια αυτά.



**Σχήμα 6.3** Έλεγχος της προσθετικότητας για το δοκίμιο 37-0.



**Σχήμα 6.4** Έλεγχος της προσθετικότητας για το δοκίμιο 37-5.



Σχήμα 6.5 Έλεγχος της προσθετικότητας για το δοκίμιο 37-15.

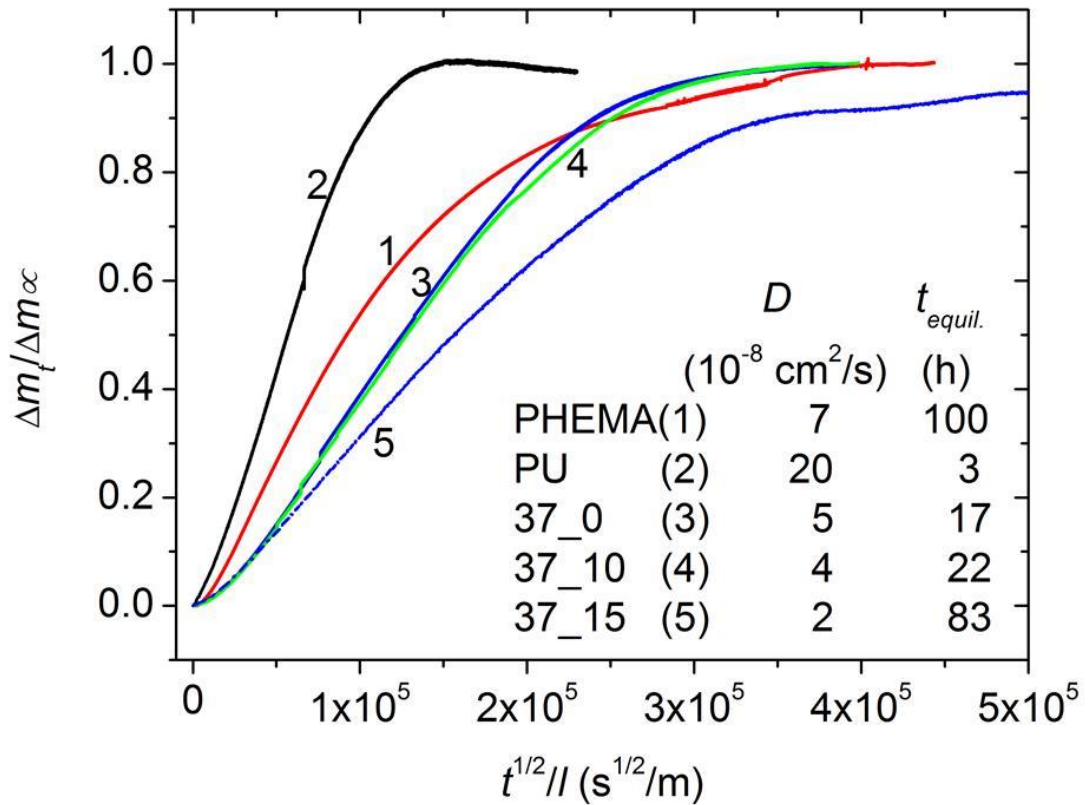
Από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι εμφανές ότι χωρίς την προσθήκη νανοεγκλείσματος, ο κανόνας της αθροιστικότητας ισχύει με αρκετά μεγάλη ακρίβεια, και τα δύο πολυμερή διατηρούν την υδροφιλικότητά τους. Επομένως φαίνεται ότι στο semi-IPN υλικό επικρατεί διαχωρισμός φάσεων, αφού η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των μακρομορίων θα επηρέαζε τη συνολική υδάτωση του υλικού. Με την προσθήκη densil όμως παρατηρείται απόκλιση από την αθροιστικότητα. Το γεγονός αυτό μπορεί να σημαίνει ότι το densil, το οποίο από μόνο του είναι εξαιρετικά υδρόφιλο, όταν εισχωρήσει στο πολυμερές καλύπτει θέσεις υδάτωσης καθιστώντας το έτσι λιγότερο υδρόφιλο από ότι θα ήταν αναμενόμενο από τον κανόνα της προσθετικότητας.

## 6.2 Πειράματα δυναμικής ισόθερμης εκρόφησης νερού (DDI)

Με τα πειράματα ισόθερμης δυναμικής εκρόφησης νερού έγινε μελέτη της αλληλεπίδρασης του υλικού με το νερό και στη συνέχεια υπολογίστηκε ο συντελεστής διάχυσής του. Τα δοκίμια αφού ισορρόπησαν σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 95% τοποθετήθηκαν ένα σε ζυγαριά ακριβείας και καταγράφηκε η μάζα τους σε συνάρτηση με το χρόνο μέχρι να ισορροπήσουν στην υγρασία του περιβάλλοντος.

Η μέθοδος DDI εφαρμόστηκε στην καθαρή πολυουρεθάνη, στο καθαρό PHEMA, στο semi-IPN δοκίμιο με 37% PHEMA, και στα semi-IPN δοκίμια με προσθήκη densil σε περιεκτικότητες 10% και 15% (δοκίμια PU, PHEMA, 37-0, 37-10, 37-15 αντίστοιχα). Από τη μεταβολή της μάζας των δοκιμίων υπολογίστηκε η μείωση της υδάτωσης τους σε σχέση με το χρόνο. Στη συνέχεια υπολογίστηκε ο συντελεστής διάχυσης  $D$  του νερού για το κάθε δοκίμιο. Ο υπολογισμός έγινε σύμφωνα με τη θεωρία που περιγράφηκε στην παράγραφο 3.3, δηλαδή με βάση το δεύτερο νόμο του Fick. Στο σχήμα 6.6 δίνονται οι κανονικοποιημένες καμπύλες DDI που απεικονίζουν το μέγεθος  $(\Delta m)_t / (\Delta m)_\infty$  συναρτήσει του  $\sqrt{t}/l$  για τα δοκίμια που μελετήθηκαν.





Σχήμα 6.6 Κανονικοποιημένες καμπύλες DDI.

Αφού βρεθεί η κλίση  $\alpha$  στο ευθύγραμμο τμήμα των καμπυλών, μπορεί στη συνέχεια να υπολογιστεί ο συντελεστής διάχυσης  $D$  σύμφωνα με τη σχέση (3.5),  $D = \alpha^2 \pi / 16$ . Στον πίνακα 6.1 που ακολουθεί δίνεται συνοπτικά η υδάτωση για σχετική υγρασία 95%, ο συντελεστής διάχυσης και ο χρόνος που χρειάστηκε το κάθε δοκίμιο για να ισορροπήσει.

	$h$ 95%	$D$ ( $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	$t_{\text{equil}}$ (h)
PHEMA	0.177	7	100
PU	0.038	20	3
37-0	0.081	5	17
37-5	0.095	3	28
37-10	0.090	4	22
37-15	0.085	2	86

Πίνακας 6.1 Αποτελέσματα των πειραμάτων DDI.

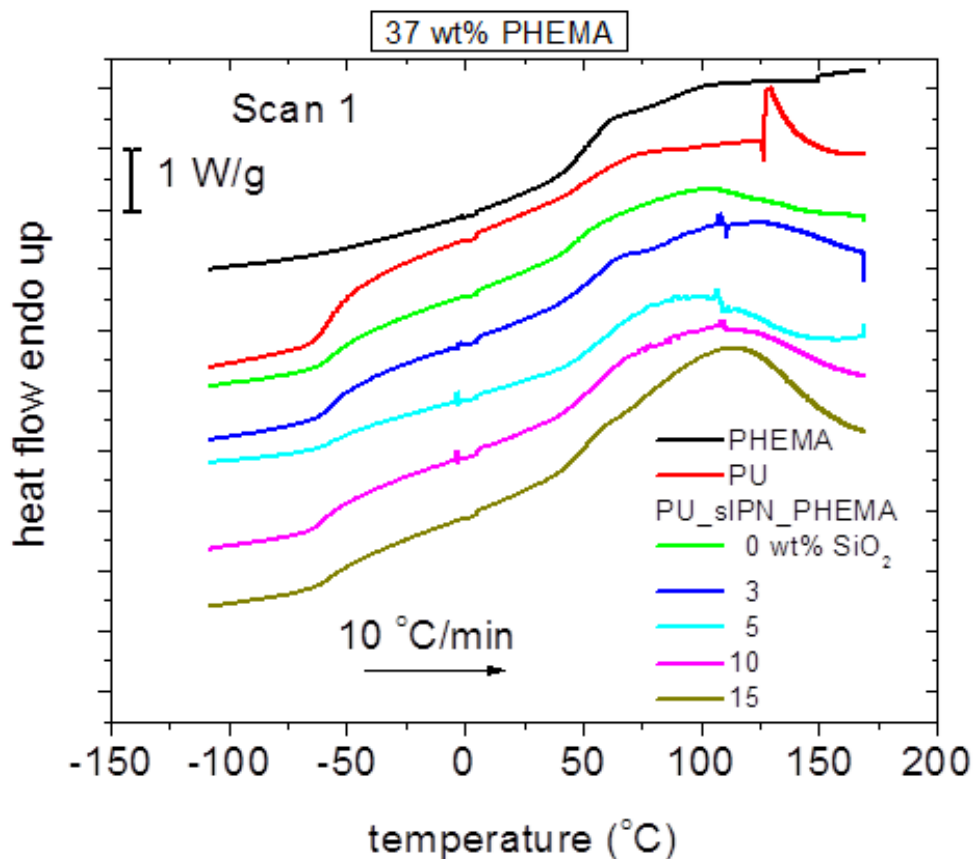
Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα, η πολυουρεθάνη, που είναι υδρόφοβη, έχει το μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης. Τα σύνθετα δοκίμια έχουν παραπλήσια συμπεριφορά με αυτή του PHEMA, και με την προσθήκη densil, ο συντελεστής διάχυσης μειώνεται σταδιακά.

### 6.3 Πειράματα DSC

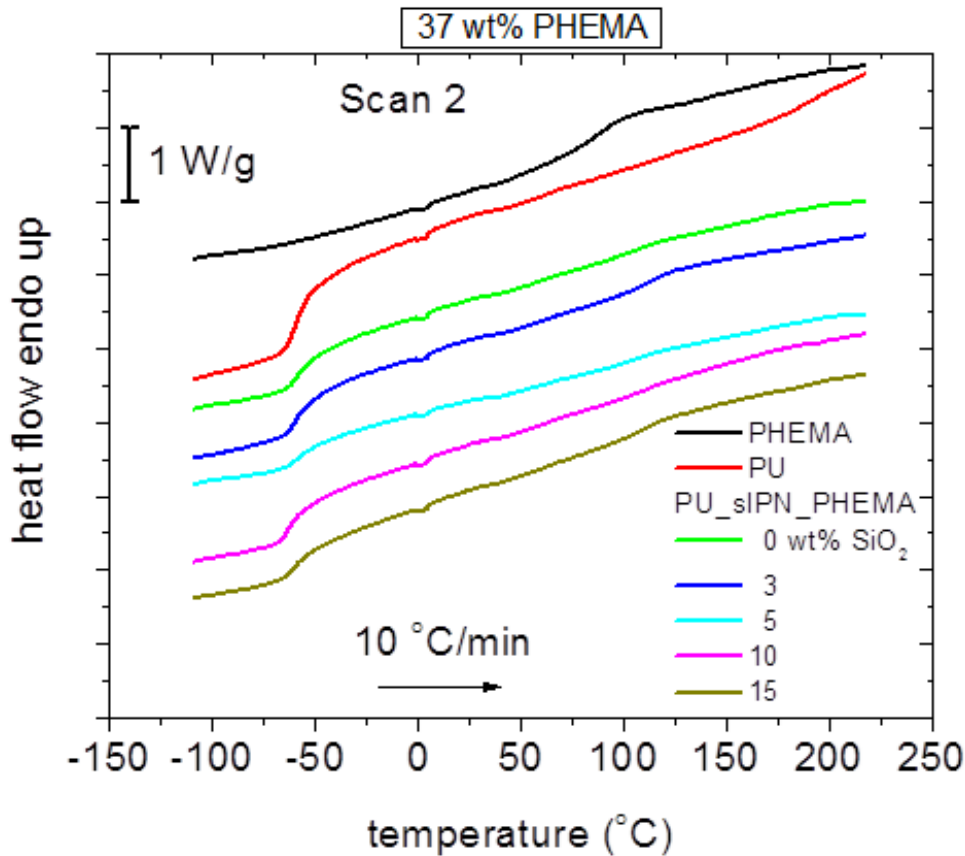
Για τα πειράματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης χρησιμοποιήθηκε η διάταξη TA Q200. Τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασίες  $-120$  με  $220^{\circ}\text{C}$  και χρησιμοποιήθηκε αέριο άζωτο για την αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας στο εσωτερικό της συσκευής. Τα πειράματα έγιναν με τα δοκίμια σε υγρασία περιβάλλοντος ( $\sim 40\%$ ). Οι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης σε κάθε περίπτωση ήταν  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  και έγιναν 2 κύκλοι θέρμανσης - ψύξης. Μετά την θέρμανση τα δοκίμια παρέμειναν στους  $170^{\circ}\text{C}$  για 3 λεπτά έτσι ώστε να εξατμιστεί τυχόν υγρασία που μπορεί να έχει απορροφηθεί από τα δοκίμια. Μετρήθηκαν οι θερμοκρασίες στις οποίες ξεκινά και τελειώνει η υαλώδης μετάβαση (onset και end) καθώς και η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και η μεταβολή στη θερμοχωρητικότητα του υλικού  $\Delta C_p$ , κανονικοποιημένη στην περιεκτικότητα του πολυμερούς.

- 1<sup>η</sup> σάρωση:  $-120^{\circ}\text{C} \rightarrow 170^{\circ}\text{C}$
- 2<sup>η</sup> σάρωση:  $-120^{\circ}\text{C} \rightarrow 220^{\circ}\text{C}$

Παρακάτω, στα σχήματα 6.7 και 6.8 δίνονται και τα θερμογράμματα για κάθε μια από τις δυο θερμάνσεις που έγιναν πειραματικά για κάθε υλικό.



Σχήμα 6.7 Πρώτη θέρμανση DSC για το δεύτερο σύνολο δοκιμών.

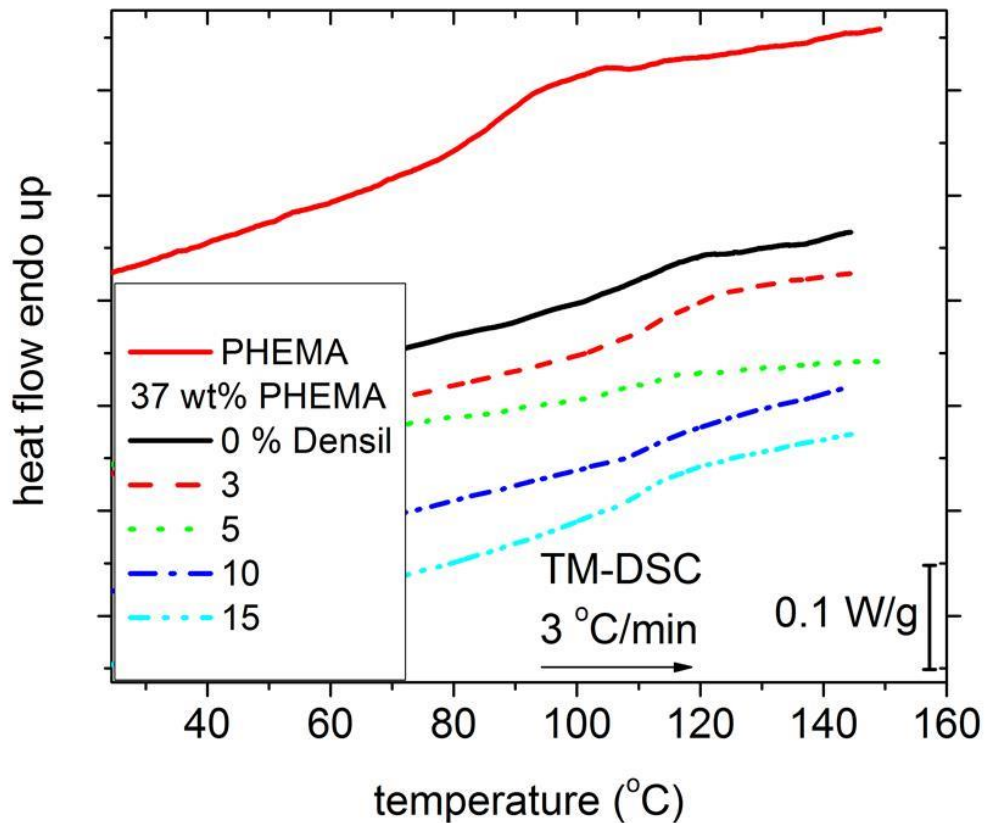


Σχήμα 6.8 Δεύτερη θέρμανση DSC για το δεύτερο σύνολο δοκιμίων.

Κατά την πρώτη θέρμανση η υαλώδης μετάβαση της πολυουρεθάνης κοντά στους  $-55^{\circ}\text{C}$  είναι εμφανής για όλα τα δοκίμια. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, κοντά στους  $100^{\circ}\text{C}$ , παρατηρείται μια ενδόθερμη κορυφή μεγάλου εύρους η οποία θα μπορούσε να οφείλεται σε εξάτμιση νερού από τα δοκίμια. Η υαλώδης μετάβαση του PHEMA, αν υπάρχει, συμπίπτει με αυτή την ενδόθερμη καμπύλη με αποτέλεσμα να μην είναι ευδιάκριτη στα περισσότερα δοκίμια κατά την πρώτη θέρμανση.

Κατά τη δεύτερη θέρμανση των δοκιμίων, η μη εμφάνιση τέτοιων ενδόθερμων φαινομένων κοντά στους  $100^{\circ}\text{C}$ , δείχνει ότι κατά την πρώτη θέρμανση εξατμίστηκε όλο το νερό από το εσωτερικό τους. Η υαλώδης μετάβαση της πολυουρεθάνης είναι και εδώ ευδιάκριτη, ενώ για το PHEMA το σκαλοπάτι της υαλώδους μετάβασης πάλι δε διακρίνεται εύκολα για τα περισσότερα δοκίμια.

Για το λόγο αυτό έγινε επιπλέον χρήση της μεθόδου TMDSC καθώς και μετρήσεις DSC με αργό ρυθμό θέρμανσης σε θερμοκρασίες κοντά στην αναμενόμενη υαλώδη μετάβαση του PHEMA για την περαιτέρω μελέτη της. Έγιναν δύο θερμάνσεις, από τις οποίες η πρώτη ήταν DSC με αργό ρυθμό θέρμανσης  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  και η δεύτερη ήταν TMDSC με τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης. Στο σχήμα 6.9 δίνονται τα θερμογράμματα για τη θέρμανση που έγινε με TMDSC, η οποία έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από την απλή αργή θέρμανση, για όλα τα δοκίμια, στη θερμοκρασιακή περιοχή των  $70$  με  $150^{\circ}\text{C}$ .



Σχήμα 6.9 Αποτελέσματα μετρήσεων TM-DSC.

Παρακάτω στους πίνακες 6.2 και 6.3 δίνονται όλα τα αποτελέσματα των πειραμάτων DSC για την πρώτη και τη δεύτερη θέρμανση αντίστοιχα. Με κίτρινο χρώμα έχουν σημειωθεί τα μεγέθη που αφορούν την πολυουρεθάνη και με πράσινο αυτά που αναφέρονται στο PHEMA. Στον πίνακα 6.3, στα δοκίμια για τα οποία δεν παρατηρήθηκε υαλώδης μετάβαση με τις απλές μετρήσεις DSC έχουν καταγραφεί τα αποτελέσματα των μετρήσεων που έγιναν με TM-DSC.

	PU							PHEMA					
	$T_{on}$	$T_{end}$	$\Delta T$	$T_g$	$\Delta C_p$	$\Delta C_{p,norm}$	$\Delta H_{water}$	$T_{on}$	$T_{end}$	$\Delta T$	$T_g$	$\Delta C_p$	$\Delta C_{p,norm}$
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(J/g°C)	(J/g°C)	(J/g)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(J/g°C)	(J/g°C)
<b>PHEMA</b>	-	-	-	-	-	-	10	41	61	20	<b>50</b>	0.77	<b>0.77</b>
<b>PU</b>	-64	-48	16	<b>-56</b>	0.43	<b>0.43</b>	?	-	-	-	-	0	<b>0.00</b>
<b>37-0</b>	-65	-48	17	<b>-56</b>	0.28	<b>0.44</b>	61	-	-	-	-	0.00	<b>0.00</b>
<b>37-3</b>	-62	-48	14	<b>-55</b>	0.29	<b>0.47</b>	0	45	63	18	<b>53</b>	0.34	<b>0.95</b>
<b>37-5</b>	-66	-45	21	<b>-55</b>	0.25	<b>0.42</b>	71	-	-	-	-	0.00	<b>0.00</b>
<b>37-10</b>	-67	-52	15	<b>-60</b>	0.27	<b>0.48</b>	73	-	-	-	-	0.00	<b>0.00</b>
<b>37-15</b>	-66	-46	20	<b>-56</b>	0.23	<b>0.43</b>	41	40	57	17	<b>49</b>	0.33	<b>1.05</b>

Πίνακας 6.2 Αποτελέσματα των μετρήσεων DSC για την πρώτη θέρμανση.

	PU							PHEMA						
	$T_{on}$	$T_{end}$	$\Delta T$	$T_g$	$\Delta C_p$	$\Delta C_{p,norm}$	$\Delta H_{water}$	$T_{on}$	$T_{end}$	$\Delta T$	$T_g$	$\Delta C_p$	$\Delta C_{p,norm}$	
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(J/g°C)	(J/g°C)	(J/g)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(J/g°C)	(J/g°C)	
<b>PHEMA</b>	-	-	-	-	-	-	0	79	97	18	<b>88</b>	0.19	<b>0.19</b>	
<b>PU</b>	-64	-51	13	<b>-58</b>	0.47	<b>0.47</b>	0	-	-	-	-	0.00	0.00	
<b>37-0</b>	-64	-51	13	<b>-58</b>	0.35	<b>0.56</b>	0	106	118	12	<b>112</b>	0.05	<b>0.13</b>	
<b>37-3</b>	-64	-50	14	<b>-57</b>	0.35	<b>0.57</b>	0	107	119	12	<b>113</b>	0.07	<b>0.20</b>	
<b>37-5</b>	-66	-49	17	<b>-57</b>	0.32	<b>0.53</b>	0	102	120	18	<b>111</b>	0.09	<b>0.24</b>	
<b>37-10</b>	-68	-56	12	<b>-62</b>	0.33	<b>0.58</b>	0	108	119	11	<b>114</b>	0.04	<b>0.11</b>	
<b>37-15</b>	-66	-50	16	<b>-58</b>	0.26	<b>0.49</b>	0	104	116	12	<b>110</b>	0.06	<b>0.20</b>	

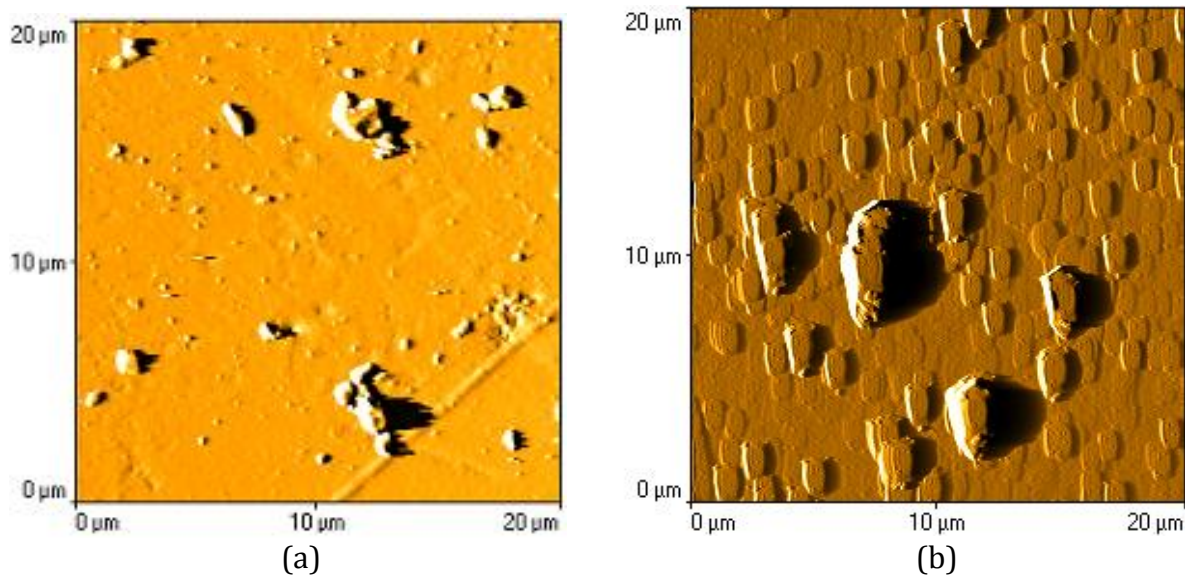
Πίνακας 6.3 Αποτελέσματα των μετρήσεων DSC για τη δεύτερη θέρμανση.

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για την πολυουρεθάνη είναι κοντά στους  $-56^{\circ}\text{C}$  κατά την πρώτη θέρμανση και κοντά στους  $-58^{\circ}\text{C}$  κατά τη δεύτερη θέρμανση, χωρίς να παρουσιάζει ιδιαίτερη μεταβολή με την προσθήκη densil. Το ίδιο ισχύει και για το κανονικοποιημένο  $\Delta C_p$ , το οποίο παίρνει τιμές κοντά στα  $0.45\text{J/g}^{\circ}\text{C}$  κατά την πρώτη θέρμανση και κοντά στα  $0.55\text{J/g}^{\circ}\text{C}$  κατά τη δεύτερη θέρμανση, χωρίς να παρουσιάζει κάποια συστηματική συμπεριφορά με την προσθήκη εγκλείσματος.

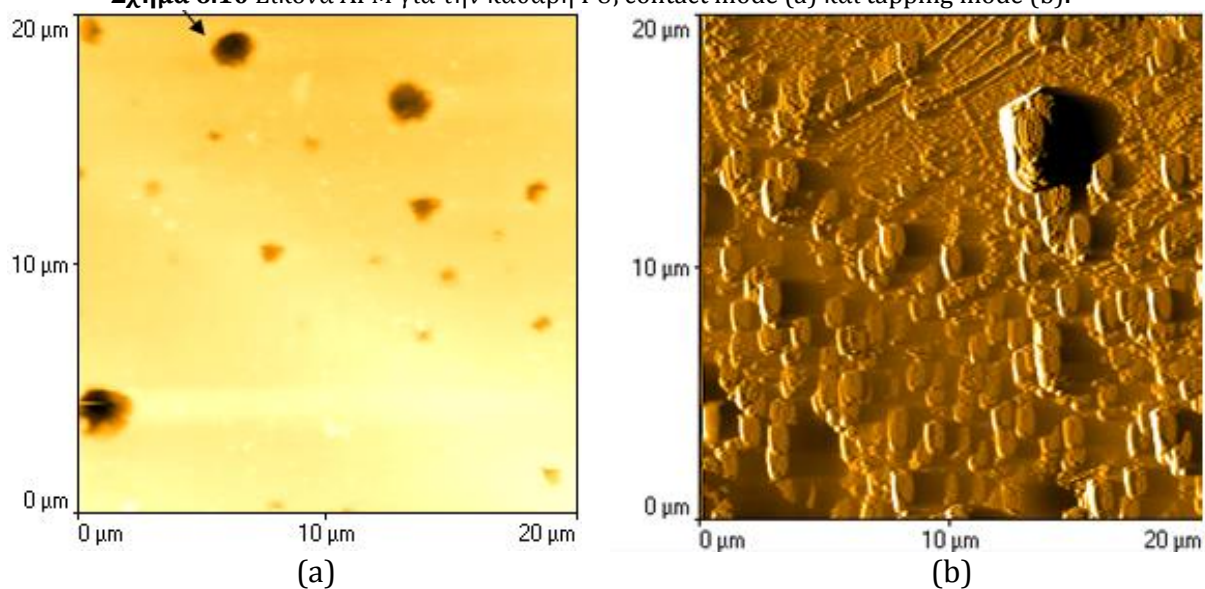
Όσον αφορά το PHEMA, κατά την πρώτη θέρμανση στα περισσότερα δοκίμια δεν είναι εμφανής η υαλώδης μετάβαση αφού συμπίπτει με την κορυφή που πρέπει να οφείλεται στην εξάτμιση του νερού (σχήμα 6.14). Με τις μετρήσεις TMDSC που έγιναν στη συνέχεια, ήταν δυνατό να παρατηρηθούν τα χαρακτηριστικά της υαλώδους μετάβασης. Ενώ στο καθαρό PHEMA έχουμε  $T_g$  στους  $88^{\circ}\text{C}$ , με την προσθήκη πολυουρεθάνης (semi-IPN δοκίμιο 37-0) αυξάνεται στους  $112^{\circ}\text{C}$  χωρίς όμως να μεταβάλλεται ουσιαστικά με την προσθήκη densil. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι τα νανοσωματίδια ίσως να δείχνουν μια ιδιαίτερη προτίμηση στο PHEMA και να συνδέονται περισσότερο με αυτό. Επιπλέον η αμετάβλητη  $T_g$  της πολυουρεθάνης και η παρατήρηση της υαλώδους μετάβασης και για τα δύο πολυμερή, δείχνει ότι πρέπει να υπάρχει διαχωρισμός των φάσεων στο σύνθετο υλικό.

## 6.4 Πειράματα AFM

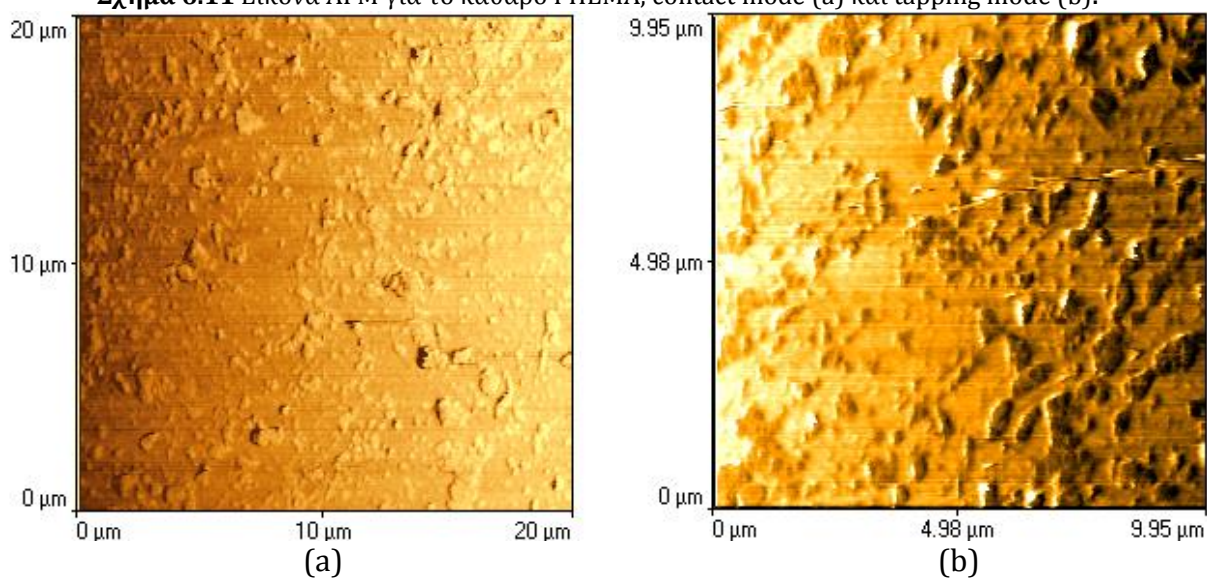
Τα πειράματα μικροσκοπίας ατομικής δύναμης έγιναν με τη συσκευή diInnova της Veeco στον τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π. υπό την καθοδήγηση της μεταδιδακτορικής ερευνήτριας Ελίνας Σπυράτου. Συγκεκριμένα έγινε μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των δοκιμίων της καθαρής πολυουρεθάνης, και των semi-IPN δοκιμίων 37-0, 37-1, 37-5 και 37-15 με περιεκτικότητες σε densil 0, 1, 5 και 15% αντίστοιχα. Έγινε χρήση της λειτουργίας επαφής (contact mode) και της παλλόμενης λειτουργίας (tapping mode). Οι εικόνες που προέκυψαν δίνονται παρακάτω:



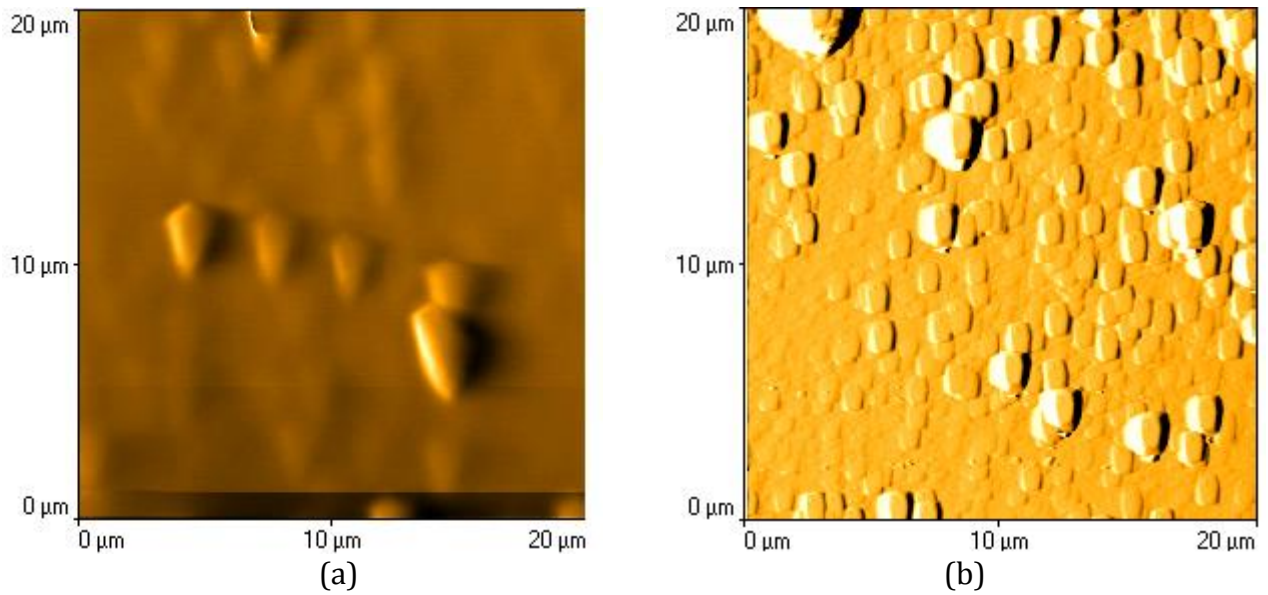
Σχήμα 6.10 Εικόνες AFM για την καθαρή PU, contact mode (a) και tapping mode (b).



Σχήμα 6.11 Εικόνες AFM για το καθαρό PHEMA, contact mode (a) και tapping mode (b).

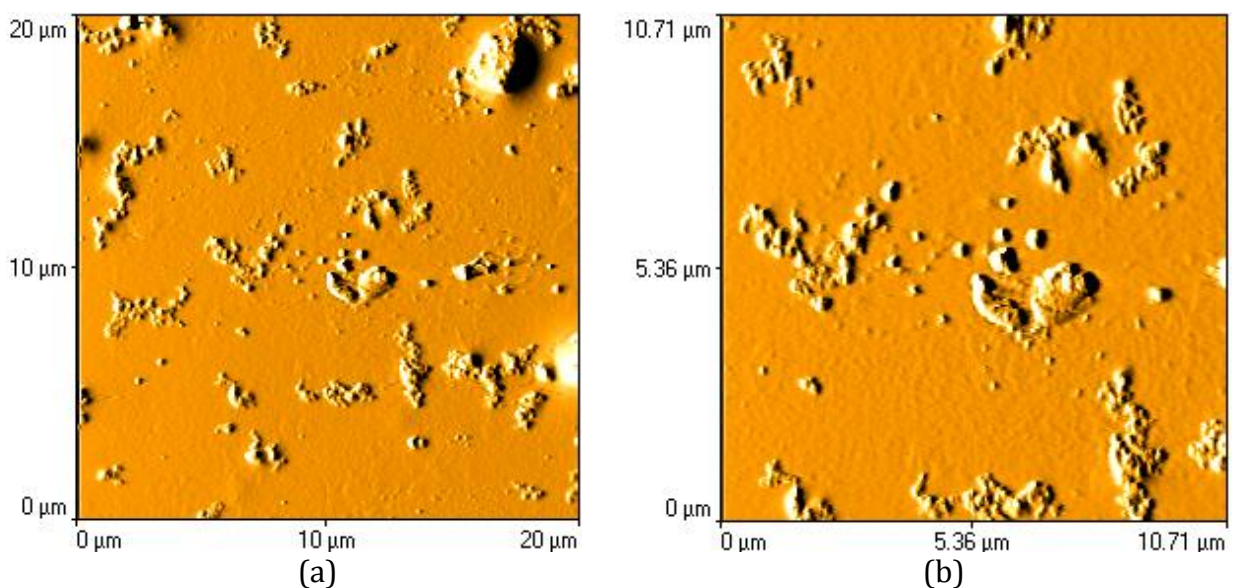


Σχήμα 6.12 Εικόνες AFM για το δοκίμιο 37-0, contact mode, για διαφορετικές μεγεθύνσεις.

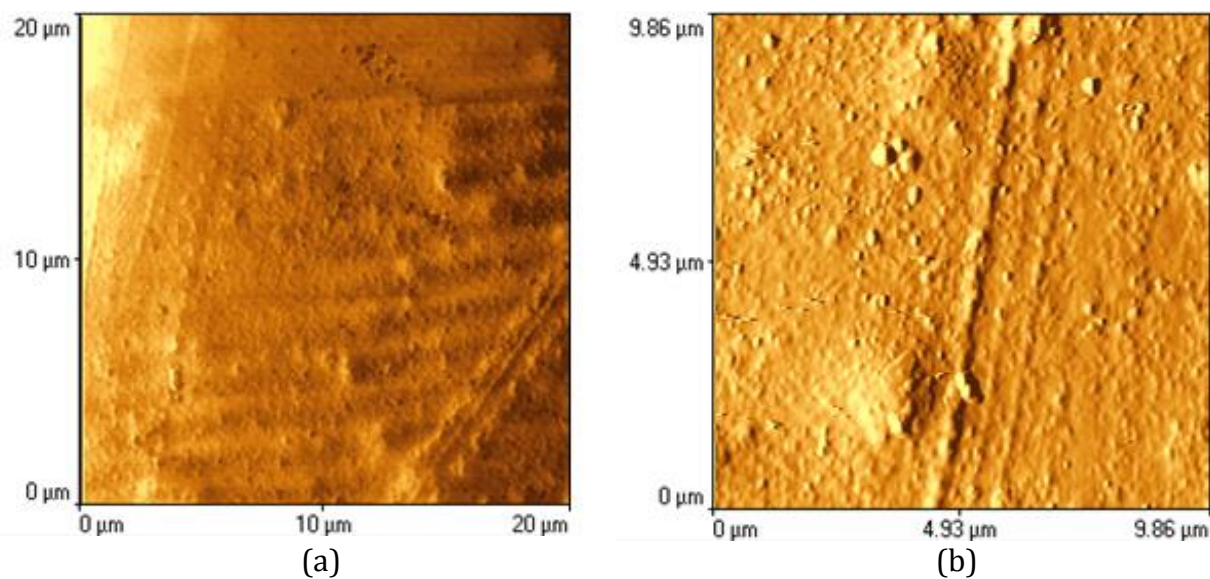


**Σχήμα 6.13** Εικόνες AFM για το δοκίμιο 37-0, tapping mode.

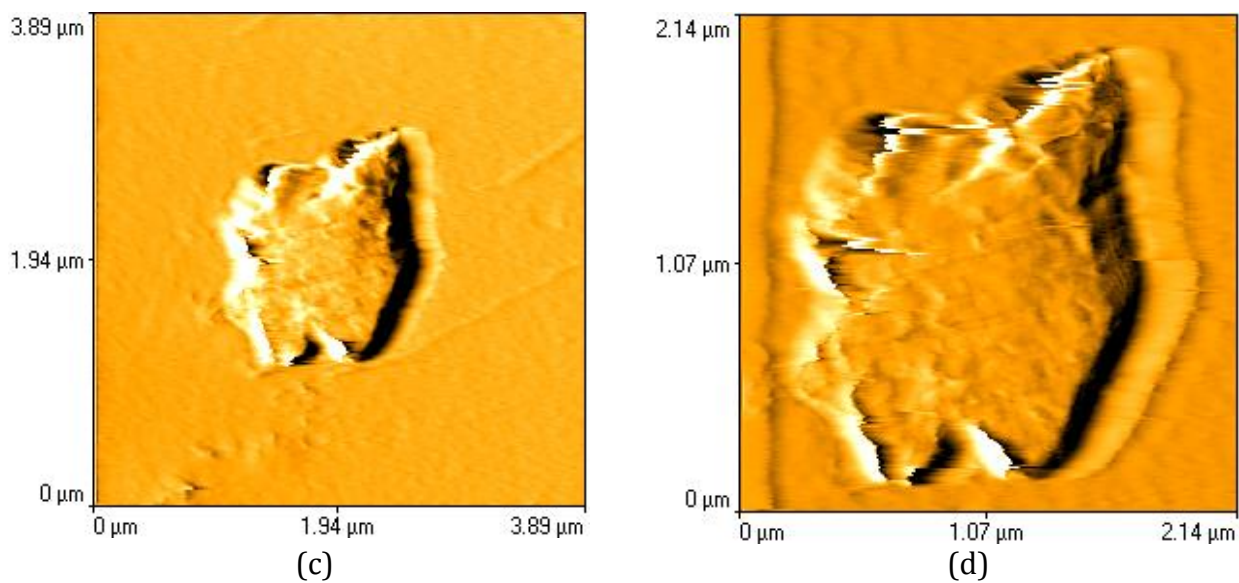
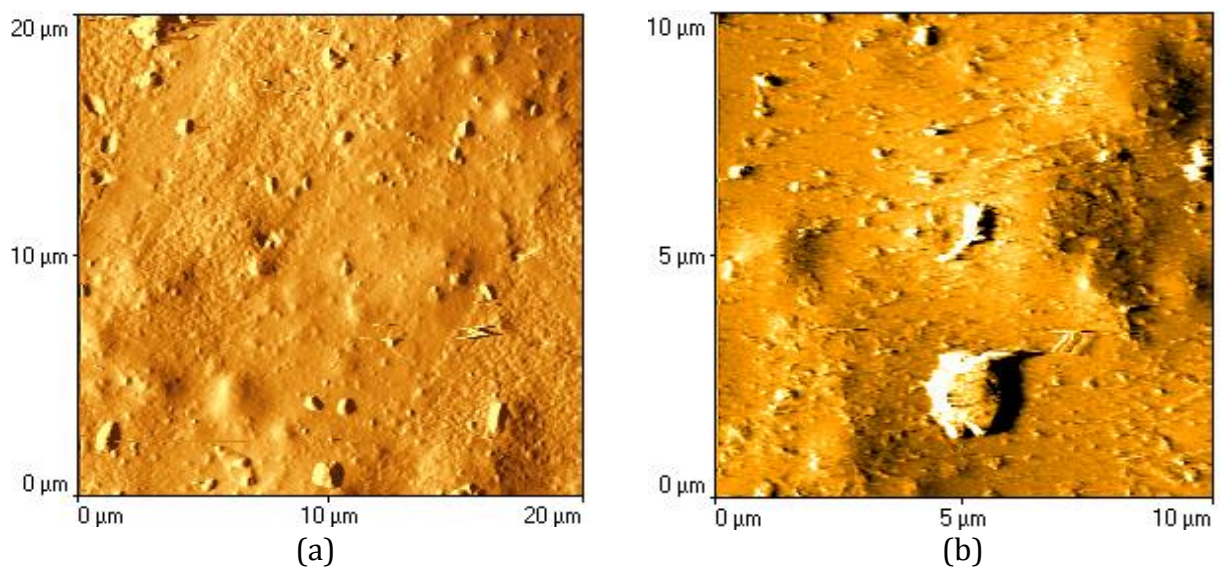
Όπως φαίνεται στα σχήματα 6.10 και 6.11, η καθαρή πολυουρεθάνη παρουσιάζει κάποιες ατέλειες που παρεμβάλλονται στην κατά τα άλλα ομαλή επιφάνειά της, ενώ το καθαρό PHEMA έχει πιο ομαλή επιφάνεια στην οποία διακρίνονται μικροί πόροι. Όταν γίνεται μελέτη με tapping mode, διακρίνονται συγκεκριμένες δομές με παρόμοιο σχήμα και στα δύο υλικά. Με προσθήκη 37% PHEMA (σχήμα 6.12), η ομοιογένεια αυτή χάνεται, και ξεχωρίζουν πιο λείες και πιο τραχείες περιοχές. Στο σχήμα 6.13 για tapping mode στο ίδιο δοκίμιο παρατηρούνται πάλι δομές παρόμοιες με αυτές που παρατηρήθηκαν και στα καθαρά δοκίμια σε tapping mode. Επομένως, δε γίνεται αντιληπτός ο διαχωρισμός των φάσεων των υλικών αφού τέτοιες δομές παρατηρήθηκαν τόσο στην πολυουρεθάνη όσο και στο PHEMA.



**Σχήμα 6.14** Εικόνες AFM για το δοκίμιο 37-1, contact mode, για διαφορετικές μεγεθύνσεις.



Σχήμα 6.15 Εικόνες AFM για το δοκίμιο 37-5, contact mode, για διαφορετικές μεγεθύνσεις.



Σχήμα 6.16 Εικόνες AFM για το δοκίμιο 37-15, contact mode, για διαφορετικές μεγεθύνσεις.



Στο σχήμα 6.14, για 1% περιεκτικότητα σε densil, έχουμε παρόμοια εικόνα, χωρίς να παρατηρούνται συσσωματώματα από τα νανοσωματίδια. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από πειράματα SAXS (small angle X-ray scattering) που πραγματοποιήθηκαν στην Ουκρανία από την επιστημονική ομάδα που κατασκεύασε τα δοκίμια. Σύμφωνα με τα πειράματα αυτά, έχουμε καλή διασπορά των νανοσωματιδίων όταν αυτά βρίσκονται σε περιεκτικότητες 1, 3 και 5%, και συσσωματώματα αρχίζουν να εμφανίζονται σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες.

Στο σχήμα 6.15a, για 5% περιεκτικότητα σε densil, δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες ανομοιομορφίες, ενώ σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (σχήμα 6.21b) αρχίζουν να εμφανίζονται μικρά στίγματα στην επιφάνεια του υλικού, τα οποία θα μπορούσαν να είναι συσσωματώματα από νανοσωματίδια densil.

Στο σχήμα 6.16 έχουμε περιεκτικότητα 15% σε densil, και οι εικόνες (a) και (b) είναι παρόμοιες με αυτές του προηγούμενου σχήματος με τη διαφορά ότι εδώ έχουμε ακόμα περισσότερα εμφανή συσσωματώματα densil. Στις εικόνες (c) και (d) έχει γίνει περεταίρω μεγέθυνση σε συγκεκριμένη περιοχή του υλικού.

Τελικά προκύπτει το συμπέρασμα ότι με την τεχνική AFM δε μπορεί να γίνει εμφανής ο διαχωρισμός των φάσεων των υλικών ούτε με contact mode αλλά ούτε και με tapping mode. Ο διαχωρισμός αυτός όμως επαληθεύεται από τις άλλες πειραματικές μεθόδους. Θα μπορούσε επομένως να είναι ορατός σε μικρότερη κλίμακα μερικών νανομέτρων έτσι ώστε να γίνεται αισθητός από τα πειράματα DSC αλλά να μην είναι δυνατή η παρατήρησή του από το AFM.



---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

---

### Συμπεράσματα

#### 7.1 Συμπεράσματα για τα δοκίμια PHEMA-SiO<sub>2</sub>

Το πρώτο βήμα για τη μελέτη της υδροφιλικότητας των δοκιμίων έγινε με τα πειράματα εμβάπτισης σε νερό (Immersion). Τα πειράματα αυτά έδειξαν ότι ενώ τις πρώτες μέρες η μάζα του δοκιμίου αυξάνεται λόγω της προσρόφησης νερού, αργότερα το υλικό σταδιακά υδρολύεται. Η προσθήκη νανοεγκλείσματος όμως το προστατεύει από την υδρόλυση με αποτέλεσμα το υλικό να χάνει λιγότερη μάζα.

Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώθηκε και από τα πειράματα ισόθερων υδατώσεων (ESI) που έγιναν στη συνέχεια. Επίσης στα πειράματα αυτά έγινε εμφανές ότι η προσθήκη νανοεγκλείσματος δεν οδήγησε σε ιδιαίτερη μεταβολή της υδάτωσης του καθαρού PHEMA.

Στη συνέχεια, με τα πειράματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), έγινε μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των δοκιμίων. Μετά από κάθε κύκλο θέρμανσης, με τη συνεχή απομάκρυνση νερού από το υλικό, παρατηρήθηκε αύξηση στην  $T_g$  των υλικών, χωρίς να έχουμε ιδιαίτερη μεταβολή στο  $\Delta C_p$ . Τα πειράματα DSC στα υδατωμένα δοκίμια δεν έδωσαν ιδιαίτερα ενδιαφέροντα αποτελέσματα αφού δεν παρατηρήθηκαν χαρακτηριστικά των πολυμερών υλικών όπως η υαλώδης μετάβαση. Το υλικό φαίνεται να έχει υδρολυθεί σε τόσο μεγάλο βαθμό, ώστε δεν έχουμε αρκετά μεγάλο μήκος πολυμερικής αλυσίδας για να δώσει υαλώδη μετάβαση.

#### 7.2 Συμπεράσματα για τα δοκίμια PU-PHEMA

Η μελέτη της επίδρασης του νερού στα semi-IPN δοκίμια πολυουρεθάνης και PHEMA έγινε αρχικά με τα πειράματα ισόθερων υδατώσεων, με τα οποία βρέθηκε το ποσοστό υγρασίας που απορροφά το κάθε δοκίμιο. Η πολυουρεθάνη, σαν υδρόφοβο πολυμερές, απορροφά λιγότερο νερό από το PHEMA, ενώ το semi-IPN υλικό εμφανίζει ενδιάμεση υδροφιλικότητα, η οποία δεν επηρεάζεται από την προσθήκη νανοεγκλείσματος densil. Ο κανόνας της αθροιστικότητας για τις υδατώσεις ισχύει με μεγάλη ακρίβεια για τα καθαρά semi-IPN δοκίμια, ενώ με την προσθήκη densil παρατηρούνται αποκλίσεις, γεγονός που δείχνει ότι το densil καταλαμβάνει θέσεις υδάτωσης του υλικού καθιστώντας το έτσι λιγότερο υδρόφιλο από ότι θα ήταν αναμενόμενο.

Η μελέτη της κινητικότητας του νερού έγινε με τα πειράματα δυναμικής ισόθερης εκρόφησης νερού (DDI), από τα οποία υπολογίστηκαν οι συντελεστές διάχυσης του νερού για το κάθε δοκίμιο. Η πολυουρεθάνη παρόλο που είναι υδρόφοβη εμφάνισε το μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης, γεγονός που

υποδηλώνει την ευκολότερη κυκλοφορία του νερού στο εσωτερικό της. Τα σύνθετα δοκίμια έχουν παραπλήσια συμπεριφορά με αυτή του PHEMA, και με την προσθήκη densil, ο συντελεστής διάχυσης μειώνεται σταδιακά.

Στη συνέχεια, με τα πειράματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC και TMDSC), έγινε μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των δοκιμίων. Τελικά παρατηρήθηκαν δύο υαλώδεις μεταβάσεις, γεγονός που δείχνει ότι είναι πιθανό να υπάρχει διαχωρισμός φάσεων στο υλικό (κάτι που επιβεβαιώθηκε και από τα πειράματα ESI). Η  $T_g$  της πολυουρεθάνης δεν παρουσίασε μεταβολές στο semi-IPN υλικό, ούτε με την προσθήκη densil. Η  $T_g$  του PHEMA αυξάνεται στο semi-IPN υλικό αλλά δεν παρουσιάζει μεταβολές με την προσθήκη densil. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι τα νανοσωματίδια ίσως να δείχνουν μια ιδιαίτερη προτίμηση στο PHEMA και να συνδέονται περισσότερο με αυτό.

Για τη μελέτη της μορφολογίας των δοκιμίων έγινε χρήση του μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων (AFM). Τόσο το PHEMA όσο και η πολυουρεθάνη στην καθαρή τους μορφή έχουν σχετικά λεία επιφάνεια, ενώ όταν παρατηρούνται με tapping mode γίνονται εμφανείς δομές με συγκεκριμένο σχήμα που σχηματίζουν. Στα semi-IPN δοκίμια δεν ήταν εφικτή η παρατήρηση του διαχωρισμού των φάσεων του υλικού, ενώ σε μεγάλες περιεκτικότητες densil ήταν δυνατό να παρατηρηθούν κάποια συσσωματώματα από τα νανοσωματίδια. Ο διαχωρισμός των φάσεων στο υλικό, ο οποίος επιβεβαιώνεται από τα άλλα πειράματα υποθέτουμε ότι περιορίζεται σε μια κλίμακα μερικών νανομέτρων, έτσι ώστε να κάνει αισθητή την παρουσία του στις άλλες πειραματικές τεχνικές, αλλά να μην είναι εφικτή η παρατήρησή του με το AFM.

## Βιβλιογραφία

- [1] Παναγιώτου Κ., “Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών”, Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη 2000
- [2] Sperling L.H., “*Introduction to physical polymer science*”, John Wiley & Sons, New Jersey 2006
- [3] Van der Vegt A.K., “*From polymers to plastics*”, DUP Blue Print (Delft University press), Delft 2002
- [4] Riande E., Diaz-Calleja R., Prolongo M., Masegosa R., Salom C., “*Polymer Viscoelasticity: Stress and Strain in Practice*”, Marcel Dekker, New York 2000
- [5] Odian G., “*Principles of Polymerization*”, John Wiley & Sons, New York 2004
- [6] Maul J., Frushour B. G., Kontoff J. R., Eichenauer H., Ott K. H., Schade C., “*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*”, Wiley-VCH, 2007
- [7] Παναγοπούλου Άννα, “Παρασκευή νανοσύνθετων πολυαιθυλικού ακρυλεστέρα/πυριτίας και μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων τους”, Διπλωματική εργασία, Αθήνα 2006
- [8] Koo H.J., “*Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications*”, McGraw-Hill, New York 2006
- [9] Andraday A.L., “*Science and technology of polymer nanofibres*, John Wiley & Sons, New Jersey 2008
- [10] Κλώνος Παναγιώτης, “Μετρήσεις ενυδάτωσης και μοριακής κινητικότητας σε νανοσύνθετες πολυμερικές υδροπήκτες”, Διπλωματική εργασία, Αθήνα 2007
- [11] Sawyer L, Grubb D., Meyers G., “*Polymer Microscopy*”, Springer, New York 2008
- [12] Φραγκιαδάκης Δανιήλ, “Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά”, Διδακτορική διατριβή, Αθήνα 2006
- [13] Pomogailo A.D., Kestelman V.N., “*Metallopolymer Nanocomposites*”, Springer, Heidelberg 2005
- [14] Χρίστου Σ., “Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στις καταλυτικές ιδιότητες μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών”, Διπλωματική εργασία, Λευκωσία 2002

- [15] Ραυτόπουλος Κωνσταντίνος, “Μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοδομημένα πολυμερικά υλικά”, Διδακτορική διατριβή, Αθήνα 2011
- [16] Vermette P., Griesser H., Laroche G., Guidoin R., “*Biomedical Applications of Polyurethanes*”, Landes Bioscience, Georgetown (Texas), 2001
- [17] Moon S., Park Y., Kim C., Won C., Lee Y., “*Effect of Chain Extenders on Polyurethanes Containing Both Poly(butylene succinate) and Poly(ethylene glycol) as Soft Segments*”, Bull. Korean. Chem. Soc. Vol. 24, No. 9, Korea 2003
- [18] Ιστοσελίδα της IUPAC, *Glossary of basic terms in polymer science* <http://old.iupac.org/reports/1996/6812jenkins/substances.html>
- [19] Σταματοπούλου Κωνσταντίνα, “*Η επίδραση του νερού στη θερμική και διηλεκτρική συμπεριφορά ημι-αλληλοδιαπλεκόμενων πολυμερικών δικτύων με βάση την πολυουρεθλανη*”, Μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα 2012
- [20] L.V. Karabanova, L.M. Sergeeva, A.V. Svyatyna, P.N. Yakushev, L.M. Egorova, V.A. Ryzhov, V.A. Bershtein, “*Heterogeneity of Glass Transition Dynamics in Polyurethane-Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Semi-Interpenetrating Polymer Networks*”, Wiley InterScience, 2006
- [21] Pethrick R., “*Polymer Structure Characterization, from Nano to Macro Organization*”, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2007
- [22] Πίσσης Π., Ράπτης Κ., “*Κεραμικά - Διηλεκτρικά*”, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2003
- [23] Πίσσης Π., Παπαδημητρίου Δ., “*Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών*”, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2002
- [24] Cheremisinoff N.P., “*Polymer Characterization, Laboratory Techniques and Analysis*”, Noyes Publications, New Jersey 1996
- [25] Carraher C.E., “*Giant Molecules, Essential Materials for Everyday Living and Problem Solving*”, John Wiley & Sons, New Jersey 2003
- [26] Speyer R.F., “*Thermal analysis of materials*”, Marcel Dekker, 1994
- [27] Κλώνος Παναγιώτης, “*Μοριακή δυναμική και αλλαγές φάσης σε πολυμερή προσροφημένα σε νανοσωματίδια οξειδίων*”, Μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα 2009
- [28] UserCom Mettler Toledo Thermal analysis, “*Interpreting DSC curves*”, January 2000
- [29] Kaiser G., “*Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry (TM-DSC) at High-Temperatures by Netzsch*”, άρθρο από την ιστοσελίδα <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4982>, November 2009

- [30] Gallagher P., Cheng S., *“Handbook of thermal analysis and calorimetry, volume 3: applications to polymers and plastics”*, Elsevier, Amsterdam 2002
- [31] Σπυράτου Ελλάς, *“Φωτο-βιοφυσικές εφαρμογές των laser και ανάπτυξη μεθοδολογίας μικροχειρισμού νανοσωματιδίων με χρήση οπτικής παγίδας laser”*, Διδακτορική διατριβή, Αθήνα 2010
- [32] Πανδής Χρήστος, *“Ανάπτυξη και μελέτη πολυμερικών υλικών για χρήση σε χημικούς αισθητήρες”*, Διδακτορική διατριβή, Αθήνα 2009
- [33] Schoenherr H., Vamsco G., *“Scanning Force Microscopy of Polymers”*, Springer, 2010
- [34] Bolbukh Yu., Tertykh V., Klonos P., Pissis P., *“DSC study of polyhydroxyethylmethacrylate filled with modified silicas”*, Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, Vol. 108 Issue 3, p1111-1119, 2012
- [35] Podkoscielna B., Bartnicki A., Gawdzik B., *“New crosslinked hydrogels derivatives of 2-hydroxyethylmethacrylate: Synthesis, modifications and properties”*, Express Polymer Letters Vol. 6 No.9, p. 759-77, 2012
- [36] Stamatopoulou C., Klonos P., Koutsoumpis S., Gun'ko V., Pissis P., Karabanova L., *“Hydrophilic Nanocomposites Based on Polyurethane/Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Semi-IPNs and Modified/Unmodified Nanosilica for Biomedical Applications”*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 52, p. 397-408, 2014
- [37] Gun'ko V.M. et al., *“Structural, textural and adsorption characteristics of nanosilica mechanochemically activated in different media”*, Journal of Colloid and Interface Science 355, Elsevier 2010