



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ, ΣΥΝΘΕΤΩΝ, ΝΑΝΟ
ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

Διπλωματική εργασία

**Σχεδιασμός διάταξης μελέτης
διαβροχής μέσω γωνίας επαφής
(contact angle) - εφαρμογή
νανοσύνθετων
αντιμολυσματικών επιστρώσεων**

Δαριβάκη Αλεξάνδρα

Επίβλεψη: **Κ. Χαριτίδης**

Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα 2015



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ, ΣΥΝΘΕΤΩΝ, ΝΑΝΟ
ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

Διπλωματική εργασία

**Σχεδιασμός διάταξης μελέτης
διαβροχής μέσω γωνίας επαφής
(contact angle) - εφαρμογή
νανοσύνθετων αντιμολυσματικών
επιστρώσεων**

Δαριβάκη Αλεξάνδρα

AM 05108018

Επίβλεψη: Κ. Χαριτίδης

Καθηγητής ΕΜΠ

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

1. Κωνσταντίνος Χαριτίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)
2. Χάιδω-Στεφανία Καραγιάννη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
3. Λουκάς Ζουμπουλάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Στους γονείς μου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	7
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	9
ABSTRACT.....	11
I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	13
Εισαγωγή.....	13
1. ΓΩΝΙΑ ΕΠΑΦΗΣ.....	14
1.1. Ορισμός της γωνίας επαφής.....	14
1.2. Πειραματικές μέθοδοι προσδιορισμού της γωνίας επαφής.....	16
1.2.1. Απευθείας μέτρηση με τηλεσκόπιο-γωνιόμετρο.....	16
1.2.2. Μέθοδος της δεσμευμένης φουσαλίδας.....	18
1.2.3. Μέθοδος Whilhelmy.....	18
1.2.4. Μικροσκοπικές μέθοδοι.....	20
Βιβλιογραφία.....	22
2. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ.....	24
2.1. Ορισμός επιφανειακής ενέργειας.....	24
2.2. Η εξίσωση του Young.....	25
2.3. Η πίεση εξάπλωσης στην ισορροπία (spreading pressure).....	26
2.4. Υπολογισμός επιφανειακής ενέργειας.....	26
Βιβλιογραφία.....	29
3. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΒΡΟΧΗΣ.....	30
3.1. Το φαινόμενο της διαβροχής.....	30
3.2. Διαβροχή στην ισορροπία και σχέση με τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.....	31
3.3. Η διαβροχή στις δομημένες επιφάνειες.....	32
3.3.1. Μηχανισμός Wenzel.....	32
3.3.2. Μηχανισμός Cassie – Baxter.....	33

3.4. Υδρόφιλες και Υδρόφοβες επιφάνειες.....	35
Βιβλιογραφία	38
4. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ.....	40
4.1. Νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας	43
4.1.1. Πολυμερή νανοσύνθετα υλικά με εποξειδικές ρητίνες (epoxy) ...	45
4.1.2. Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS).....	46
4.2. Νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon nanotubes).....	48
4.2.1. PDMS με Νανοσωλήνες Άνθρακα.....	52
4.3. Νανοδιαμάντια (Nanodiamonds).....	54
4.3.1. Epoxy με νανοδιαμάντια.....	56
Βιβλιογραφία	59
5. ΒΙΟΡΥΠΑΝΣΗ	63
Βιβλιογραφία.....	65
II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	66
Εισαγωγή.....	66
1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	66
1.1. Περιγραφή διάταξης.....	66
1.2. Δείγματα προς μέτρηση και Διαλύτες.....	67
1.3. Μεθοδολογία Μέτρησης.....	70
[1] Προετοιμασία Διάταξης.....	70
[2] Προετοιμασία Κάμερας.....	70
[3] Διαδικασία Λήψης Εικόνας Ρύθμισης Κλίμακας (Calibration)	71
[4] Διαδικασία Λήψης Εικόνας-Βιντεοσκόπησης Σταγόνας.....	71
[5] Επεξεργασία Εικόνας σε Adobe Photoshop©	72
[6] Υπολογισμός Γωνίας Επαφής σε ImageJ.....	72
2. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	76
2.1. Εύρεση βέλτιστου όγκου σταγόνας.....	76

2.2. Γωνία Επαφής	79
2.2.1. Πολυμερική μήτρα Πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με Πολυφλοϊικούς και Μονοφλοϊικούς Νανοσωλήνες Άνθρακα (PDMS/MWCNTs, PDMS/SWCNTs)	80
2.2.2. Πολυμερική μήτρα Εποξειδικής Ρητίνης με Νανοδιαμάντια (epoxy/NDs)	88
2.3. Επιφανειακή Ενέργεια.....	93
2.3.1. Πολυμερική μήτρα Πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με Πολυφλοϊικούς και Μονοφλοϊικούς Νανοσωλήνες Άνθρακα (PDMS/MWCNTs, PDMS/SWCNTs)	94
2.3.2. Πολυμερική μήτρα Εποξειδικής Ρητίνης με Νανοδιαμάντια (epoxy/NDs)	101
3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	105
Βιβλιογραφία	109
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	110
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	110
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	112
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	114

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στην εργαστηριακή μονάδα νανομηχανικής και νανοτεχνολογίας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Ε.Μ.Π κ. Κων/νου Α. Χαριτίδη. Στόχος της ήταν σχεδιασμός διάταξης μέτρησης γωνίας επαφής και η μελέτη διαβροχής νανοσύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας για εφαρμογή σε αντιμολυσματικές επιστρώσεις. Ειδικότερα, έγινε αναζήτηση κατάλληλου λογισμικού, προτύπων και πειραματικής διαδικασίας για τη μέτρηση της γωνίας επαφής με τη στατική μέθοδο σε πρωτότυπη διάταξη μέτρησης (prototype contact angle microscope), καθώς και υπολογισμός της εξάρτησης της γωνίας επαφής και της επιφανειακής ενέργειας νανοσύνθετων επιστρώσεων συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε νανοσωματίδια.

Με το πέρας της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή μου κ. Κων/νο Χαριτίδη για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του, την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε αναθέτοντάς μου την εκπόνηση του θέματος αυτού, καθώς και για τη συνεχή παροχή των επιστημονικών του γνώσεων κατά τη συζήτηση για την εξέλιξη των πειραμάτων και των αποτελεσμάτων, που οδήγησαν στην επιτυχή έκβαση της διπλωματικής μου εργασίας.

Αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών, κ. Ηλία Κούμουλο για την άριστη συνεργασία, τις πολύτιμες συμβουλές και την αδιάκοπη καθοδήγησή και στήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της ερευνητικής μονάδας νανοϋλικών για το ευχάριστο κλίμα εργασίας και τις πολύτιμες συμβουλές τους πάνω στην εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Από τα βάθη της καρδιάς μου θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Γιώργο κι Άβα, και την αδερφή μου Αιμιλία, που στέκονται πάντα δίπλα μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική διατριβή πραγματοποιήθηκε σχεδιασμός πρωτότυπης διάταξης για τη μελέτη της διαβροχής μέσω της γωνίας επαφής με σκοπό τον χαρακτηρισμό νανοσύνθετων αντιμολυσματικών επιστρώσεων. Η γωνία επαφής μεταξύ ενός στερεού υλικού και ενός υγρού αποτελεί το μέτρο διαβροχής του στερεού.

Η μέθοδος που σχεδιάστηκε για τη μέτρηση της γωνίας επαφής βασίζεται στην οπτική μελέτη του σχήματος σταγόνας στην επιφάνεια του στερεού. Για την μελέτη της γωνίας επαφής κατασκευάστηκε πρωτότυπη διάταξη (prototype contact angle apparatus), η οποία αποτελείται από κινούμενη τράπεζα με δυνατότητα μετατόπισης σε τρεις διαστάσεις, δύο κάμερες με δυνατότητα εστίασης (zoom) x200 και x500 καθώς και πίνακα ελέγχου κίνησης της τράπεζας. Οι κάμερες στηρίζονται κάθετα μεταξύ τους σε ειδικά διαμορφωμένο μεταλλικό σκελετό. Πηγή φωτός με διαχύτη τοποθετείται έναντι της κάμερας μέτρησης, η οποία είναι συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό υπολογιστή που διαθέτει κατάλληλο λογισμικό για τη χρήση της (MicroViewer). Για την βαθμονόμηση της κλίμακας στο λογισμικό χρησιμοποιείται το πρότυπο μέτρησης Ramé-Hart Combo Calibration Device, το οποίο είναι απαραίτητο για την αντιστοίχιση των ψηφίδων της εικόνας μέτρησης με γνωστή, σταθερή μονάδα μήκους.

Πραγματοποιήθηκε μελέτη της γωνίας επαφής και της επιφανειακής ενέργειας νανοσύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας με χρήση τριών διαλυτών (απεσταγμένο νερό, γλυκερόλη ($C_3H_8O_3$ 99%) και διωδομεθάνιο (CH_2I_2 99%)). Τα υλικά που μελετήθηκαν είναι πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS) ενισχυμένη με νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs 0.1%-3% w/w και SWCNTs 0.1%-3% w/w) και εποξειδική ρητίνη (epoxy) με νανοδιαμάντια (NDs 0.4%-5% w/w).

Αρχικά πραγματοποιήθηκε αναζήτηση του κατάλληλου όγκου σταγόνας ανάμεσα στις τιμές 5μl, 10μl και 15μl για τη μέτρηση της γωνίας επαφής, κατά την οποία επιλέχθηκε η τιμή όγκου 10 μl. Από τη μελέτη διαβροχής των υλικών PDMS/CNTs βρέθηκε ότι ο τύπος των νανοσωλήνων που ενισχύουν

την πολυμερική μήτρα επηρεάζει τη συμπεριφορά του νανοσύνθετου για μικρές περιεκτικότητες για τους πολικούς διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν (νερό, γλυκερόλη). Τα νανοσύνθετα epoxy/NDs παρουσίασαν επίσης μικρή αύξηση της γωνίας επαφής για μικρές περιεκτικότητες ενίσχυσης.

Η επιφανειακή ενέργεια, υπολογισμένη από την εξίσωση του γεωμετρικού μέσου, βρέθηκε ότι συνίσταται κατά 90-99% από τη συνιστώσα που οφείλεται στις δυνάμεις διασποράς του υλικού, ενώ σε πολλές περιπτώσεις η πολική συνιστώσα μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα για μικρές συγκεντρώσεις ενισχυτικού μέσου και για τα δύο είδη νανοσύνθετων. Για τα νανοσύνθετα PDMS/CNTs παρατηρούνται μικρές μεταβολές της ενέργειας για μικρές συγκεντρώσεις ενίσχυσης (μείωση για SWCNTs και αύξηση για MWCNTs). ενώ για τα νανοσύνθετα epoxy/NDs δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη μεταβολή της ενέργειας αυξανόμενης της ενίσχυσης του υλικού.

ABSTRACT

In the present study, the main objective is the design of a method and setup for the wettability study and the application of said method on the study of nanocomposite antifouling coatings. The contact angle between a solid material and a liquid is the measure of said solid's wettability.

The method designed for the contact angle measurement is based on the optical study of the drop shape that is formed on a solid surface. For the study of the contact angle, a prototype contact angle apparatus was built, which is comprised of a table with the ability to move in three dimensions, two cameras with zoom capability of x200 and x500 as well as a control panel for the operation of the table. The cameras are supported vertically to each other on a specially made metallic base. Light source with a diffuser was placed opposite to the measurement camera, which was operated via computer using the software MicroViewer. For the calibration of the scale in the software, the Ramé-Hart Combo Calibration Device is used, which is necessary for the correct correlation between the image's pixel ratio and a known unit of length.

The contact angle and surface free energy of nanocomposite materials with polymer matrix was done using three different solvents (distilled water, glycerol ($C_3H_8O_3$ 99%) and diiodomethane (CH_2I_2 99%)). The nanocomposite materials in question are polydimethylsiloxane (PDMS) reinforced with carbon nanotubes (MWCNTs 0.1%-3% w/w and SWCNTs 0.1%-3% w/w) and epoxy resin reinforced with nanodiamonds (NDs 0.4%- 5% w/w).

Primarily, the optimal droplet volume for the contact angle measurement was selected between 5, 10 and 15 μ l, after which the volume selected was at 10 μ l. The wettability study of the PDMS/CNTs nanocomposites showed that the type of nanotubes reinforcing the matrix affects the material's properties in small percentages. for polar solvents used (water, glycerol). Epoxy/NDs nanocomposites also showed a small increase in contact angle for small percentages of reinforcement.

Surface free energy, computed using the geometric mean equation, was found to be due to the dispersive component at a percentage of 90-99%, while the polar component could be neglectable for samples with low reinforcement percentage for both nanocomposites. The PDMS/CNTs nanocomposites show small energy variations for small reinforcement percentages (increase of energy for MWCNTs and decrease for SWCNTs). For epoxy/NDs nanocomposites no notable surface energy variation is found.

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Εισαγωγή

Η μελέτη της κίνησης των ρευστών έχει αναπτυχθεί τις τελευταίες δεκαετίες από την μικροκλίμακα στην νανοκλίμακα, ενώ παράλληλα έχει μελετηθεί η χρήση νανοϋλικών σε διάφορες σχετικές εφαρμογές. Η μετάβαση στην νανοκλίμακα εισάγει νέα φαινόμενα, όπως την ελαχιστοποίηση των διαστάσεων και τη μεταβολή στις επιφανειακές και φυσικές ιδιότητες των υλικών [1].

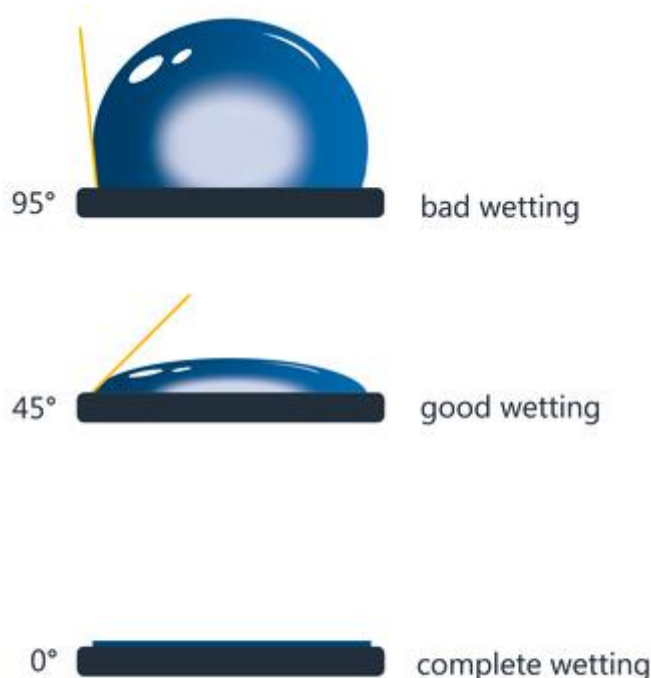
Η γωνία επαφής αποτελεί σημαντική παράμετρο στη μελέτη της ροής των ρευστών στα νανοϋλικά. Συνήθως οι μετρήσεις προσδιορισμού της γωνίας επαφής χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της επιφάνειας και της καθαρότητας του υγρού, όπως επίσης και για την εκτίμηση της επίδρασης της κατεργασίας πάνω στην επιφάνεια του υλικού[2].

Στην παρούσα εργασία αντικείμενο έρευνας αποτελεί η γωνία επαφής και η επιφανειακή ενέργεια σε νανοσύνθετα υλικά. Στο θεωρητικό μέρος γίνεται επισκόπηση των βασικών μεγεθών και εννοιών. Στο πρώτο κεφάλαιο πρόκειται να αναλυθεί η γωνία επαφής και να αναφερθούν τα μεγέθη που μετριοούνται με τη βοήθεια της ενώ στο δεύτερο κεφάλαιο θα παρουσιαστεί η έννοια και η σημασία της επιφανειακής ενέργειας των υλικών. Το τρίτο κεφάλαιο αναφέρεται στους μηχανισμούς διαβροχής και στο τέταρτο γίνεται εισαγωγή στα νανοσύνθετα υλικά. Τέλος, στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στα βασικά στοιχεία που αφορούν στη βιορύπανση και την εφαρμογή αντιρρυπαντικών επιστρώσεων.

1. ΓΩΝΙΑ ΕΠΑΦΗΣ

1.1. Ορισμός της γωνίας επαφής

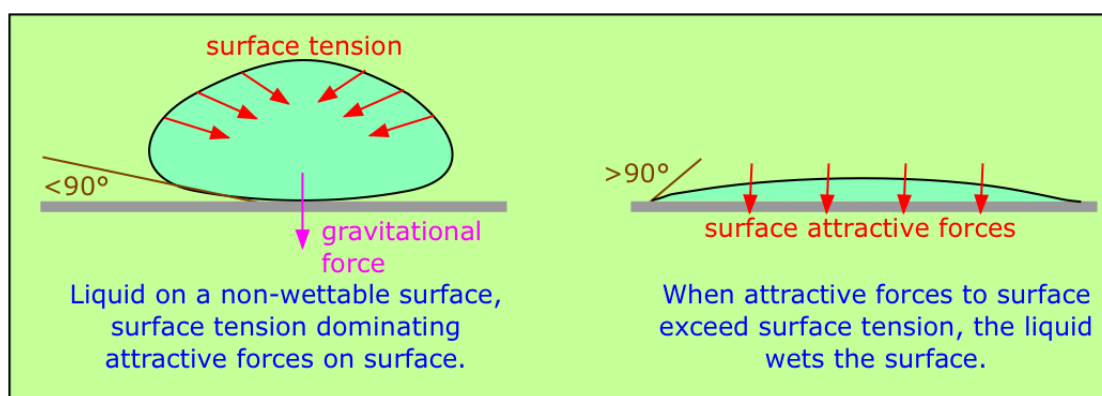
Ως γωνία επαφής ορίζεται η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της εφαπτομένης της διεπιφάνειας υγρού-ατμού και της στερεάς επιφάνειας. Η διεπιφάνεια στην οποία συνυπάρχουν στερεά, υγρή και αέρια φάση καλείται τριφασική διεπιφάνεια. Η γωνία επαφής αποτελεί το μέτρο διαβροχής μιας στερεάς επιφάνειας από ένα υγρό [3]. Το μέγεθος της γωνίας επαφής χαρακτηρίζει τη διαβροχή της επιφάνειας. Συγκεκριμένα, όσο πιο μικρή είναι η γωνία επαφής τόσο μεγαλύτερη διαβροχή χαρακτηρίζει την συγκεκριμένη επιφάνεια.



Εικόνα 1.1.1: Σχέση γωνίας επαφής και διαβροχής του υλικού[3]

Αν η γωνία επαφής σε ένα υλικό είναι μικρότερη από 90° τότε το υλικό θεωρείται πως διαβρέχεται ενώ όταν η γωνία είναι μεγαλύτερη από 90° η διαβροχή θεωρείται μη ικανοποιητική. Στην περίπτωση που η γωνία επαφής μεταξύ υγρής και στερεάς φάσης είναι μηδενική το υλικό θεωρείται πλήρως διαβρεγμένο. Γωνία επαφής μεγαλύτερη από 150° χαρακτηρίζει τις υπερυδρόφοβες επιφάνειες και υποδηλώνει την τάση για πλήρη απουσία επαφής μεταξύ της υγρής και στερεάς φάσης, γνωστή ως «επίδραση λωτού»[4].

Το σχήμα της υγρής σταγόνας που σχηματίζεται σε μια στερεή επιφάνεια εξαρτάται από την επιφανειακή τάση του υλικού. Στην περίπτωση ενός οποιουδήποτε καθαρού υγρού, η ποσότητα του υγρού εκτείνεται ομοιόμορφα προς όλες τις κατευθύνσεις οδηγώντας σε μηδενική δύναμη πάνω στα μόρια. Εξαιρέση αποτελούν τα μόρια που εκτίθενται στην επιφάνεια, καθώς δεν έχουν γειτονικά μόρια προς όλες τις κατευθύνσεις, με συνέπεια να μην μπορεί να θεωρηθεί ένα ισοζύγιο δυνάμεων. Οι ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ γειτονικών μορίων δημιουργούν μια εσωτερική πίεση, με αποτέλεσμα το υγρό να προσκολλάται στην επιφάνεια του στερεού διατηρώντας τη μικρότερη ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια [5].



Εικόνα 1.1.2: Η επιφανειακή τάση σε μια σταγόνα υγρού σε επιφάνεια με χαμηλή διαβροχή και σε μια επιφάνεια με υψηλή διαβροχή[6]

Σε δεδομένο όγκο είναι γνωστό ότι οι μικρές σταγόνες και οι φυσαλίδες είναι σφαιρικές, καθώς έτσι επιτυγχάνεται η ελάχιστη επιφάνεια. Οι διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται προκειμένου οι σταγόνες να συγκρατηθούν στην επιφάνεια ονομάζονται συνολικά «επιφανειακή τάση», η τιμή της οποίας καθορίζει το ακριβές σχήμα της σταγόνας. Η ύπαρξη εξωτερικών δυνάμεων όπως είναι η βαρύτητα επηρεάζουν την παραμόρφωση της σταγόνας. Η γωνία επαφής της σταγόνας ενός υγρού πάνω σε μια επιφάνεια καθορίζεται από το συνδυασμό της επιφανειακής τάσης και των εξωτερικών δυνάμεων και είναι χαρακτηριστική για δεδομένο σύστημα στερεού-υγρού που βρίσκεται σε καθορισμένες συνθήκες[5].

Η γωνία επαφής σε μια σταγόνα υγρού για μια ιδανικά λεία στερεή επιφάνεια καθορίζεται από τη μηχανική ισορροπία της σταγόνας, δηλαδή από τις τάσεις

που σχηματίζονται στην τριεπιφάνεια, και δίνεται από την εξίσωση του Young[7]:

$$\gamma_{lu} \cos \theta_Y = \gamma_{Su} - \gamma_{Sl} \quad (1.1)$$

Όπου γ_{lu} είναι η επιφανειακή τάση στη διεπιφάνεια υγρού- ατμού, γ_{Su} η επιφανειακή τάση στη διεπιφάνεια στερεού ατμού και γ_{Sl} είναι η επιφανειακή τάση στη διεπιφάνεια στερεού- υγρού. Με θ_Y συμβολίζεται η γωνία επαφής κατά Young.

Στην περίπτωση θερμοδυναμικής ισορροπίας ισχύει $-1 \leq \cos \theta \leq 1$, με $\cos \theta = 1$ να υποδηλώνει τη πλήρη διαβροχή της στερεάς επιφάνειας. Σε διαφορετική περίπτωση όπως ήδη αναφέρθηκε η διεπιφάνεια είναι μερικώς διαβρεγμένη από το υγρό[7].

1.2. Πειραματικές μέθοδοι προσδιορισμού της γωνίας επαφής

Οι τεχνικές μέτρησης για την γωνία επαφής αναφέρονται συνήθως σε επίπεδες επιφάνειες. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος της μέτρησης της γωνίας επαφής περιλαμβάνει τη χρήση οπτικών συσκευών χαμηλής ανάλυσης για την παρατήρηση της πτώσης της φυσαλίδας. Όπως ήδη αναφέρθηκε η μέτρηση της γωνίας επαφής εξαρτάται από την τραχύτητα της επιφάνειας για αυτό στις επίπεδες επιφάνειες ο προσδιορισμός της είναι πιο ακριβής. Σε επιφάνειες αυτού του είδους, η μέτρηση της γωνίας επαφής είναι συνάρτηση της καθαρότητας και της τραχύτητάς τους. Η δυσκολία στον προσδιορισμό της γωνίας επαφής στις επίπεδες επιφάνειες εντοπίζεται σε επιφάνειες με κλίση μικρότερη των 20° [8]

1.2.1. Απευθείας μέτρηση με τηλεσκόπιο-γωνιόμετρο

Ο πιο συνήθης τρόπος για τη μέτρηση της γωνίας επαφής των διαφόρων υγρών στις επιφάνειες είναι η χρήση του τηλεσκόπιου γωνιόμετρου[9]. Η πρώτη εμπορική εφαρμογή της συγκεκριμένης συσκευής ήταν το 1960 από την εταιρεία rame-hart.



Εικόνα 1.1.3: Το τηλεσκόπιο – γωνιόμετρο της game-hart [10]

Η συσκευή αποτελείται από μια οριζόντια τράπεζα πάνω στην οποία στερεώνεται το δείγμα του στερεού ή του υγρού, μια πιπέτα μικρολίτρου για το σχηματισμό της υγρής σταγόνας, μια πηγή φωτισμού και ένα τηλεσκόπιο εφοδιασμένο με ένα οφθαλμοσκόπιο. Η μέτρηση πραγματοποιείται με την ευθυγράμμιση του στόχου της δημιουργούμενης φυσαλίδας στο σημείο επαφής με την επιφάνεια και την ανάγνωση της ένδειξης στο οφθαλμοσκόπιο. Η ανάπτυξη της συγκεκριμένης συσκευής οδήγησε στην χρήση κάμερας για την παρακολούθηση της ροής της σταγόνας[11].

Οι άμεσες οπτικές μέθοδοι μέτρησης της γωνίας επαφής έχουν πολλά πλεονεκτήματα εξαιτίας της απλότητάς τους και του γεγονότος ότι απαιτούνται μικρές ποσότητες υγρού και μικρού πάχους υποστρώματα. Από την άλλη, ο κίνδυνος της ύπαρξης ακαθαρσιών εξαιτίας του μικρού μεγέθους της σταγόνας του υγρού και του υποστρώματος είναι μεγαλύτερος. Ως προς την ακρίβεια και την αξιοπιστία τους οι μέθοδοι αυτοί βασίζονται σε μεγάλο βαθμό στην ικανότητα και την εμπειρία του χειριστή των μηχανημάτων. Επιπλέον υπάρχει το μειονέκτημα ότι με αυτές τις μεθόδους δεν είναι εφικτός ο ακριβής προσδιορισμός των πολύ μικρότερων γωνιών επαφής ($<20^\circ$) ενώ η εικόνα που αναπαρίσταται από τη χρήση των οπτικών συσκευών αντιστοιχεί μόνο στο σημείο προσδιορισμού της τριεπιφάνειας. Ακόμα, οι συγκεκριμένες συσκευές δημιουργούν συστηματικό σφάλμα εξαιτίας της εξάρτησης της γωνίας επαφής από το μέγεθος της σταγόνας[12]. Παράλληλα η ετερογένεια

της επιφάνειας και η τραχύτητά της προκαλούν μεταβολές στο σημείο επαφής κατά μήκος της γραμμής της τριεπιφάνειας, Με βάση αυτά τα μειονεκτήματα η μέτρηση της γωνίας επαφής με γωνιόμετρα θεωρείται σημαντική μέθοδος όταν δεν είναι ζήτημα μέγιστης σημασίας η ακρίβεια των μετρήσεων. Γενικά η συγκεκριμένη μέθοδος μέτρησης εξασφαλίζει ακρίβεια της τάξης του 2%[13].

1.2.2. Μέθοδος της δεσμευμένης φυσαλίδας

Εκτός από το σχηματισμό μιας σταγόνας υγρού πάνω στη στερεά επιφάνεια, μπορεί να σχηματιστεί στο εσωτερικό του στερεού μια φυσαλίδα αέρα που εμβαπτίζεται στο υγρό. Η γωνία επαφής σε αυτήν την περίπτωση σχηματίζεται από τη φυσαλίδα του αέρα στο υγρό και μπορεί επίσης να μετρηθεί άμεσα με τη μέθοδο δεσμευμένης φυσαλίδας. Σύμφωνα με αυτήν τη μέθοδο, μια μικρή ποσότητα αέρα εγχύεται στο υγρό και σχηματίζεται μια φυσαλίδα κάτω από τη στερεά επιφάνεια. Η φυσαλίδα πρέπει να παραμένει σταθερή έτσι ώστε να μην διαταράσσεται το ισοζύγιο της γωνίας προώθησης και να αποτρέπεται η φυσαλίδα να εκτείνεται σε όλη τη στερεά επιφάνεια όταν αυτή δεν είναι εντελώς οριζόντια.

Η μέθοδος αυτή έχει το πλεονέκτημα ότι διασφαλίζει την επαφή της στερεάς επιφάνειας με μια κορεσμένη ατμόσφαιρα. Επίσης ελαχιστοποιεί τη συμπίκνωση της διεπιφάνειας στερεού- ατμού. Επιπλέον είναι ευκολότερη η παρακολούθηση της θερμοκρασίας του υγρού δίνοντας την δυνατότητα να μελετηθούν οι γωνίες επαφής ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Το βασικό μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι απαιτεί μεγαλύτερη ποσότητα υγρού και δεν μπορεί να είναι ακριβής όταν το στερεό υλικό διογκώνεται ή διαλύεται κατά την εμβάπτισή του στο υγρό[14].

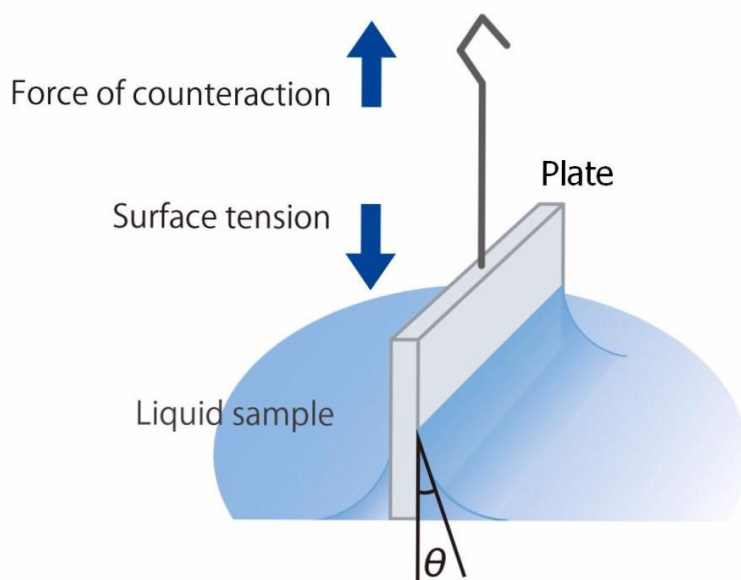
1.2.3. Μέθοδος Whilhelmy

Η μέθοδος αυτή αφορά σε μια λεπτή, λεία, κάθετη πλάκα που έρχεται σε επαφή με ένα υγρό. Στην περίπτωση που η γωνία επαφής είναι μικρότερη από 90° ασκείται στην πλάκα μια κάθετη δύναμη W_F :

$$W_F = \rho \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos\theta \quad (1.2)$$

Όπου p είναι η περίμετρος της γραμμής επαφής. Αν η πλάκα εμποτίζεται στο υγρό ο όγκος V του υγρού θα εκτοπιστεί κατά ένα μέρος. Κατά συνέπεια, η επίδραση της άνωσης θα πρέπει να προστεθεί στην εξίσωση της W_F και γίνεται:

$$W_F = p \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos\theta - V \cdot \Delta\rho g \quad (1.3)$$



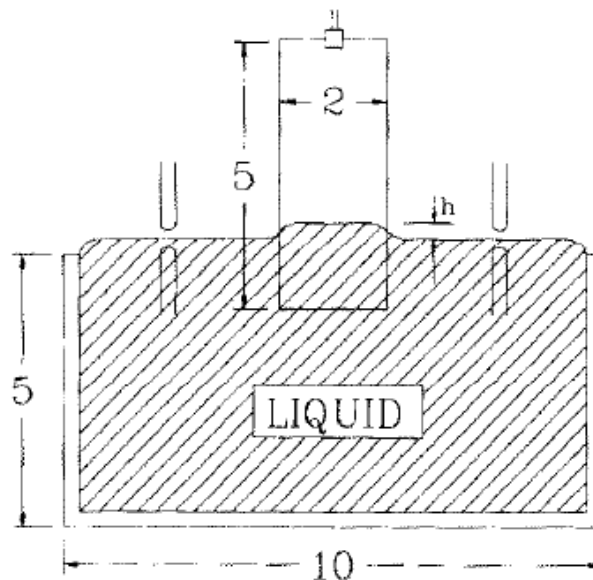
Εικόνα 1.1.4: Μέθοδος Wilhelmy[15]

Αν λοιπόν η επιφανειακή τάση είναι γνωστή η γωνία επαφής είναι δυνατόν να υπολογιστεί άμεσα. Μετακινώντας μια επίπεδη πλάκα γνωστής περιμέτρου πάνω κάτω, δημιουργούνται οι γωνίες προώθησης και υπαναχώρησης. Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει πολλά μειονεκτήματα με ένα από αυτά να είναι ότι η εφαρμογή της απαιτεί τη χρήση ηλεκτροζυγού. Από την άλλη, το διάλυμα δεν πρέπει να διογκώνεται πολύ ενώ οι ατμοί του δεν πρέπει να προσροφώνται στην πλάκα.

Η μέθοδος Wilhelmy μπορεί να τροποποιηθεί προκειμένου να μετρηθεί το τριχοειδές ύψος της πλάκας. Στην περίπτωση υγρού που έρχεται σε επαφή με μια κάθετη και απείρου πάχους πλάκα, αυτή θα ανυψωθεί με το ύψος ανύψωσης να καθορίζεται από την εξίσωση Laplace[16]:

$$\sin\theta = 1 - \frac{\Delta\rho g h^2}{2\gamma_{LV}} \quad (1.4)$$

Όπου $\Delta\rho$ είναι η διαφορά πυκνότητας ανάμεσα στο υγρό και στον ατμό, g η επιτάχυνση της βαρύτητας και γ_{LV} η επιφανειακή τάση και θ η γωνία επαφής. Ως πλάκες άπειρου πάχους θεωρούνται οι πλάκες με πάχος περίπου 2cm[16].

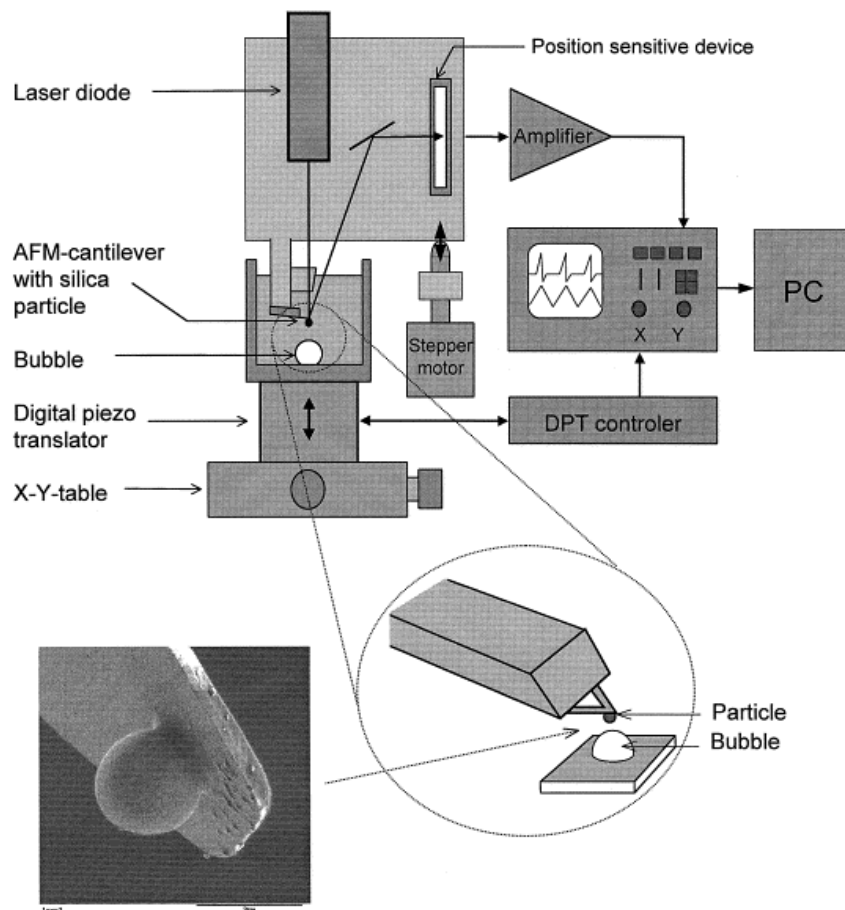


Εικόνα 1.1.5: Σχηματική αναπαράσταση της αύξησης του ύψους σε μια κάθετη πλάκα εμβαπτισμένη σε υγρό[16]

Η μέθοδος αυτή ενδείκνυται για τον προσδιορισμό της εξάρτησης της γωνίας επαφής από τη θερμοκρασία. Βασικό μειονέκτημα της είναι ότι πρέπει να είναι γνωστή η επιφανειακή τάση γ_{LV} . Στα διαλύματα με δραστικά επιφανειακά στοιχεία η προσρόφηση των ενεργών συστατικών στην επιφάνεια μπορεί να αλλοιώσει την επιφανειακή τάση και κατά συνέπεια να οδηγήσει σε λαθεμένη εκτίμηση της γωνίας επαφής[16].

1.2.4. Μικροσκοπικές μέθοδοι

Η μέτρηση της γωνίας επαφής μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση κολλοειδών σωματιδίων σε υγρά διαλύματα με τη βοήθεια μικροσκοπικών μεθόδων όπως είναι η ατομική μικροσκοπία.



Εικόνα 1.1.6: Συσκευή προσδιορισμού της γωνίας επαφής με τη χρήση της ατομικής μικροσκοπίας[17]

Οι γωνίες επαφής μεμονωμένων νανοσωματιδίων μπορούν να προσδιοριστούν από τη μέτρηση των δυνάμεων αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε σφαιρικά κολλοειδή σωματίδια και μια φυσαλίδα σε υγρά διαλύματα με τη βοήθεια της ατομικής μικροσκοπίας[17]. Η μέθοδος όμως αυτή απαιτεί την πραγματοποίηση πολλών παραδοχών όπως επίσης και μια πολύπλοκη πειραματική συσκευή και για αυτό δεν χρησιμοποιείται ευρέως.

Βιβλιογραφία

1. Sokhan, V.P., Nicholson, D. and Quirke, N., *Fluid flow in nanopores: an examination of hydrodynamic boundary conditions*. J. Chem. Phys, 2001. **115**: p. 3878.
2. Lamour G, J.N., Souès S, Bonneau S, Nassoy P, Hamraoui A., *Influence of surface energy distribution on neuritogenesis*. Colloids Surf B. Biointerfaces, 2009. **72**: p. 208-218.
3. Kruss, *Contact angle*. <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/contact-angle/>.
4. Lafuma A, Q.D., *Superhydrophobic states*. Nature Materials, 2009. **78**: p. 457-460.
5. J.H. Snoeijer, B.A., *A microscopic view on contact angle selection*. Phys. Fluids, 2008. **20**: p. 51701-51711.
6. IEA, *World Energy Outlook 2012*. <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/English.pdf>, 2012.
7. Schneemilch, M., Quirke, N, *The Interaction of Fluids with Nanomaterials: Contact Angles at Nanopatterned Interfaces*. Molecular Simulation, 2002. **29**: p. 10-11.
8. Chau, T.T., *A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces*. Minerals Engineering, 2009. **22**: p. 213-219.
9. W.C. Bigelow, D.L.P., W.A. Zisman, *Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids*. Journal of Colloid Science, 1946. **1**: p. 513.
10. Fathi, M.B., E.; Viig, T. & Rokstad, O. A, *Partial oxidation of methane to synthesis gas: elimination of gas phase oxygen*. Catalysis Today, 2000. **63**: p. 489-497.
11. Smithwich, R.W., *Contact-angle studies of microscopic mercury droplets on glass*. Journal of Colloid and Interface Science, 1988. **123**: p. 482-485.
12. S. Brandon, N.H., E. Yeger, A. Marmur, *Partial wetting of chemically patterned surfaces: The effect of drop size*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **263**: p. 237-243.
13. P. Letellier, A.M., M. Turmine, *Drop size effect on contact angle explained by nonextensive thermodynamics. Young's equation revisited*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **314**: p. 604-614.

14. W. Zhang, M.W., B. Sivik, *Membrane Characterization by the Contact Angle Technique: II. Characterization of UF-Membranes and Comparison between the Captive Bubble and Sessile Drop as Methods to obtain Water Contact Angles*. Desalination, 1989. **72**: p. 263-273.
15. Zhang J, F.T., Ramachandran PV, Gore JG, Mudawar I, *A review of heat transfer issues in hydrogen storage technologies*. Journal of Heat Transfer, 2005. **127**: p. 1391-1399.
16. Budziak, C.J., Neumann, A.W, *Automation of the capillary rise technique for measuring contact angles*. Colloids and Surfaces, 1990. **43**: p. 279-293.
17. Preuss, M., Butt, H.-J., *Direct measurement of forces between particles and bubbles*. International Journal of Mineral Processing, 1999. **56**: p. 99-115.
18. J. Drelich, "*The Effect of Drop (Bubble) Size on Contact Angle at Solid Surfaces*", J. Adhesion, 63, 31 (1997).

2. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

2.1. Ορισμός επιφανειακής ενέργειας

Τα άτομα στην επιφάνεια ενός υλικού είναι σε διαφορετική φάση από τα άτομα στο εσωτερικό του εξαιτίας της ύπαρξης ασυμμετριών σε αυτά. Στο περιβάλλον μέσο του υλικού κάθε άτομο περιβάλλεται από παρόμοια άτομα και δεν ασκούνται σε αυτό δυνάμεις, ενώ στα άτομα που υπάρχουν στην επιφάνεια του αυτό συμβαίνει μόνο στις περιοχές της διεπιφάνειας ενώ και οι διάφοροι περιβαλλοντικοί παράγοντες που επιδρούν στο υλικό ενεργούν στα εξωτερικά του άτομα[1]. Στα άτομα αυτά η κατανομή της ενέργειας είναι διαφορετική από το εσωτερικό του υλικού και τα επιφανειακά άτομα βρίσκονται σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Η διαφορά της ενέργειας των ατόμων της επιφάνειας και του εσωτερικού ενός υλικού αποτελεί την επιφανειακή ενέργεια που παρουσιάζεται σε αυτό το κεφάλαιο. Η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια ή αλλιώς επιφανειακή τάση σε ένα μη μεταλλικό υλικό αποτελείται από δυο τμήματα: Ένα μη πολικό στοιχείο (γ^{LW}) και ένα πολικό στοιχείο (γ^{AB}).[2].

Η επιφανειακή ενέργεια στα υγρά αποτελεί το μέτρο της τάσης που παρουσιάζουν τα υλικά να ελαχιστοποιήσουν το μέγεθος τους. Από θερμοδυναμική άποψη η επιφανειακή τάση γ εκφράζεται ως η αύξηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του συστήματος όταν η διεπιφάνεια που εξετάζεται αυξάνεται αντιστρεπτά κατά μια στοιχειώδη επιφάνεια dA σε σταθερή θερμοκρασία (T), πίεση (p) και σύσταση (n)[3]. Η σχέση που δίνει την επιφανειακή ενέργεια είναι:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n} \quad (2.1)$$

Ένας άλλος ορισμός της επιφανειακής ενέργειας που συνοψίζει τα παραπάνω είναι πως η επιφανειακή ενέργεια ισούται με το απαιτούμενο αντιστρεπτό έργο για την επέκταση της επιφάνειας ή αλλιώς για τη μεταφορά ατόμων από το εσωτερικό της στην επιφάνεια.

Η επιφανειακή ενέργεια και η επιφανειακή τάση είναι ταυτόσημοι όροι στα υγρά αλλά στα στερεά σώματα έχουν διαφορετική ερμηνεία. Συγκεκριμένα η επιφανειακή ενέργεια εκφράζει ποσότητα έργου που απαιτείται και το οποίο αντιστέκεται στις ελαστικές και πλαστικές δυνάμεις που ασκούνται στο στερεό υλικό [4].

2.2. Η εξίσωση του Young

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο η γωνία επαφής θ υπολογίζεται από την εξίσωση του Young και καθορίζει την αλληλεπίδραση της ενέργειας ανάμεσα σε ένα στερεό και ένα υγρό. Θεωρώντας μια υγρή σταγόνα που εφάπτεται σε μια επιφάνεια στερεού η οποία βρίσκεται σε επαφή με τον αέρα, η γωνία επαφής θα είναι η μετρούμενη γωνία μεταξύ της στερεάς επιφάνειας και της υγρής σταγόνας και σύμφωνα με την εξίσωση του Young θα είναι:

$$\gamma_{LV}\gamma_L * \cos \theta = \gamma_{SV}\gamma_S - \gamma_{SL} \quad (2.2)$$

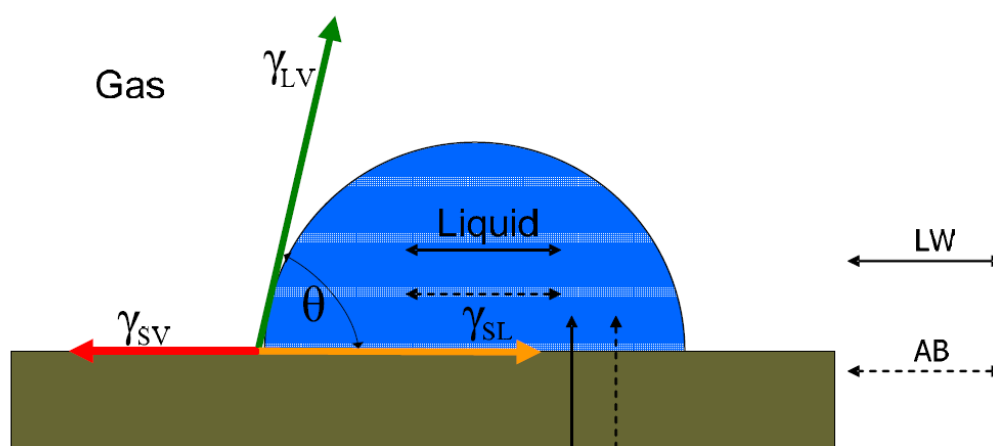
όπου

θ : είναι η γωνία επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια του στερεού (deg)

γ_L : είναι η επιφανειακή τάση υγρού ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)

γ_S : είναι η επιφανειακή ενέργεια του στερεού ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)

γ_{SL} : είναι η διεπιφανειακή τάση στερεού-υγρού ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)



Εικόνα 2.1: Η γωνία επαφής μεταξύ μιας σταγόνας σε επαφή με στερεά επιφάνεια και εκτεθειμένη στον αέρα[22]

Η βασική υπόθεση στην εξίσωση του Young είναι πως η στερεά επιφάνεια είναι λεία, ομογενής και συμπαγής ενώ μπορεί στο εσωτερικό της να είναι χημικά αδρανής ανάλογα με τα υγρά που περιλαμβάνονται. Στην ιδανική περίπτωση μια γωνία επαφής αντιστοιχεί σε ένα σύστημα[6].

2.3. Η πίεση εξάπλωσης στην ισορροπία (spreading pressure)

Όταν η στερεή επιφάνεια βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς υγρού η επιφανειακή ενέργεια μειώνεται εξαιτίας της προσρόφησης των ατμών στο στερεό. Η μείωση αυτή εκφράζεται από την πίεση διάδοσης π_e και η εξίσωση του Young μετασχηματίζεται στην[7]:

$$\gamma_s = \gamma_{LV} \cdot \cos\theta + \gamma_{SL} + \pi_e \quad (2.3)$$

όπου $\pi_e = \gamma_s - \gamma_{sv}$.

Για μικρές τιμές ενέργειας και ομογενείς, ομαλές επιφάνειες η προσέγγιση ότι η π_e είναι αμελητέα έχει σημασία[8]. Για χαμηλή επιφανειακή ενέργεια η π_e θεωρείται αμελητέα αν η γωνία επαφής είναι μεγαλύτερη από 10° .

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω και θεωρώντας την π_e αμελητέα η εξίσωση του Young γίνεται[9]:

$$\gamma_s = \gamma_L \cdot \cos\theta + \gamma_{SL} \quad (2.4)$$

όπου γ_s είναι η ελεύθερη ενέργεια του στερεού, γ_L είναι η ελεύθερη ενέργεια του υγρού και γ_{SL} είναι η ελεύθερη ενέργεια της διεπιφάνειας στερεού/ υγρού.

2.4. Υπολογισμός επιφανειακής ενέργειας

Οι τιμές της επιφανειακής ενέργειας εξαρτώνται σε σημαντικό βαθμό από το είδος του υγρού που χρησιμοποιείται [10] αλλά κάτω από συγκεκριμένες υποθέσεις που γίνονται για όλα τα υγρά ανεξάρτητα της μεθόδου υπολογισμού της προκύπτουν παραπλήσιες τιμές.

Ο Zisman μέτρησε τις γωνίες επαφής διαφόρων ομόλογων σειρών υγρών με διαφορετική επιφάνεια στερεού χαμηλής ενέργειας. Σε αυτήν την μέθοδο μετριέται και παριστάνεται γραφικά το συνημίτονο της γωνίας επαφής θ των

υγρών συναρτήσει της επιφανειακής τάσης γ_L των υγρών σύμφωνα με την εξίσωση[11]:

$$\cos\theta = 1 - b \cdot (\gamma_L - \gamma_S) \quad (2.5)$$

Με το b να δίνει την κλίση της γραμμικής αυτής σχέσης.

Σύμφωνα με τον Zisman υπάρχει μια κρίσιμη επιφανειακή τάση (γ_{cr}) που μπορεί να οριστεί ως η επιφανειακή τάση του υγρού αναφοράς που διαβρέχει πλήρως την επιφάνεια.

Είναι γνωστό πως η διαμοριακή ενέργεια ανάμεσα σε δύο υλικά είναι το αποτέλεσμα του αθροίσματος των στοιχείων διασποράς και των πολικών συστατικών. Δεδομένου ότι η επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια είναι ανάλογη της ενέργειας λόγω διαμοριακών δυνάμεων, η επιφανειακή ενέργεια γ μπορεί να θεωρηθεί ως το άθροισμα του συστατικού γ^d που οφείλεται στις δυνάμεις διασποράς και συστατικού γ^p που οφείλεται στις πολικές δυνάμεις. Η διεπιφανειακή ενέργεια γ_{SL} ανάμεσα σε ένα υγρό και σε ένα στερεό πολυμερές μπορεί να εκτιμηθεί από την εξίσωση αρμονικού μέσου:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} - \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (2.6)$$

Ή από την εξίσωση του γεωμετρικού μέσου:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}) \quad (2.7)$$

Γενικά αποδεικνύεται πως οι τιμές της επιφανειακής ενέργειας για διαφορετικά στερεά πολυμερή εξαρτώνται από τα υγρά που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της γωνίας επαφής. Η χρήση των εξισώσεων γεωμετρικού και αρμονικού μέσου ενδείκνυνται για την μέτρηση γωνιών επαφής ζεύγων πολικών και μη πολικών συστατικών[12].

Η διεπιφανειακή τάση για μια διεπιφάνεια στερεού-υγρού δίνεται από τη σχέση:

$$\Gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - 2(\sqrt{\gamma_S \gamma_L} e^{-\beta(\gamma_S - \gamma_L)^2}) \quad (2.8)$$

οπου με β συμβολίζεται μια εμπειρική σταθερά με μέση τιμή ίση με $0,0001057\text{m}^4\text{mJ}^{-2}$. Η εξίσωση της κατάστασης των υγρών, σε συνδυασμό με την εξίσωση του Young, μπορεί να δώσει ικανοποιητική εκτίμηση της επιφανειακής ενέργειας του στερεού μέσω της απλής μέτρησης της γωνίας επαφής ενός υγρού και με δεδομένο ότι είναι γνωστή η επιφανειακή τάση του. Παρόλα αυτά η συγκεκριμένη εξίσωση δεν μπορεί να εκτιμήσει την διασπορά ή την πολικότητα των στοιχείων.

Η εξίσωση κατάστασης και η εξίσωση αρμονικού μέσου διαφέρουν ως προς τις άλλες μεθόδους υπολογισμού της επιφανειακής ενέργειας. Και οι δύο μέθοδοι χαρακτηρίζονται από μη γραμμικές εξισώσεις καθιστώντας δύσκολο τον μαθηματικό προσδιορισμό των σχέσεων.

Βιβλιογραφία

1. Rossman F. Giese, C.J.v.O., *Colloid And Surface Properties Of Clays And Related Minerals*. CRC press, 2002.
2. Chibowski, E., *Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis*. *Advances in Colloid and Interface Science* 2003. **103**: p. 149-172.
3. Lyklema, J., *Fundamentals of Interface and Colloid Science: Soft Colloids*. Academic Press , 2005.
4. Good, R.J., *Contact angles and surface free energy of solids*. *Surface and Colloid Science*, 1979: p. 1-29.
5. Van Oss, C.J., *Interfacial forces in aquea media*. CRC press, 2006.
6. Kwok, D.Y., Neumann, A.W, *Contact angle measurement and contact angle interpretation*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999. **81**: p. 167-249.
7. Bickerman, J.J., *The nature of equilibrium spreading pressure*. Massachusetts Institute of Technology, Cabridge, 1963. **39**(33-35).
8. Good, R.J., *Short range and long range forces in colloidal and macroscopic systems*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1992. **6**: p. 1269-1302.
9. Good, R.J., Srinvatsa, N.R, Islam, M., Huang, H.T.L., Van Oss, C.J., *Theory of the acid-base hydrogen bonding interactions, contact angles, and the hysteresis of wetting: application to coal and graphite surfaces*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1990. **4**: p. 607-617.
10. Lyklema, J., *The surface tension of pure liquids: Thermodynamic components and corresponding states*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999. **156**: p. 413-421.
11. D. Y. Kwok, D.L.a.A.W.N., *Fowkes' Surface Tension Components Approach Revisited*. *Colloids and Surfaces*, 1994. **88**: p. 51-58.
12. Gindl, M., Sin, G., Gindl.W., Reitner, A., Tcheegg, S, *A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001. **181**: p. 279-287.

3. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΒΡΟΧΗΣ

Η διαβροχή χημικά και τοπογραφικά ετερογενών επιφανειών οδηγεί στην ανάπτυξη πολύπλοκων θεωριών ιδιαίτερα για τις υπερυδροφώβες επιφάνειες οι οποίες αποτελούν έναν ιδιότυπο συνδυασμό υγροαπωθητικών και αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Οι υπερυδροφώβες επιφάνειες σχετίζονται με την παγίδευση αερίων στην τραχύτητα της επιφάνειας[1].

Η υπερυδροφοβικότητα των επιφανειών περιγράφεται από την εξίσωση Cassie η οποία ευνοεί την ολίσθηση του υγρού σε συνθήκες ροής[2]. Καθώς όμως η επιφάνεια υγραίνεται, η υπερυδροφοβικότητα μειώνεται μεταπίπτοντας στην κατάσταση Wenzel. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα εξεταστεί η διαβροχή των επιφανειών και θα περιγραφούν οι καταστάσεις Cassie-Wenzel που αφορούν σε αυτή.

3.1. Το φαινόμενο της διαβροχής

Τα φαινόμενα διαβροχής αποτελούν αντικείμενο της χημείας, της φυσικής αλλά και της μηχανικής. Η χημεία της επιφάνειας αποτελεί βασικό παράγοντα στον καθορισμό της συμπεριφοράς διαβροχής και η έρευνα συχνά προσανατολίζεται στη διαμόρφωση των χημικών ιδιοτήτων της επιφάνειας των διαφόρων στερεών έτσι ώστε να είναι εφικτές συγκεκριμένες ιδιότητες διαβροχής[3]. Αυτό επιτυγχάνεται με διάφορες μεθόδους που μετατρέπουν τις χημικές ιδιότητες της επιφάνειας του υλικού και κατά συνέπεια, την ενέργεια επαφής με τα υγρά, τους ατμούς ή άλλα στερεά[4].

Οι χημικές αλληλεπιδράσεις που γίνονται σε μια επιφάνεια στερεού χαρακτηρίζονται ως βραχυπρόθεσμες αλληλεπιδράσεις ενώ εκτός από τη μεταβολή των χημικών ιδιοτήτων της επιφάνειας διακρίνονται και για την ύπαρξη ηλεκτροστατικών δυνάμεων και δυνάμεων Van der Waals οι οποίες καθορίζουν το αν μια επιφάνεια διαβρέχεται από ένα ρευστό. Ειδικότερα οι δυνάμεις Van der Waals ευθύνονται για το πάχος ισορροπίας των φιλμ διαβροχής ενώ χαρακτηρίζουν και τη διασπορά του ρευστού πάνω στη στερεά επιφάνεια[4].

Η διαβροχή αποτελεί ένα φαινόμενο που βρίσκει πολλές εφαρμογές. Σε μεγάλη κλίμακα η διαβροχή ή η μη διαβροχή έχει ιδιαίτερη σημασία στην ανάκτηση του πετρελαίου[5] ή στην αποστράγγιση του νερού από τους αυτοκινητόδρομους[6]. Σε μικρότερη κλίμακα τα φαινόμενα διαβροχής προτείνονται ως λύσεις για πολλά τεχνικά προβλήματα στην ναυοκλίμακα και στις μικροροές. Όλα αυτά τα φαινόμενα εμπλέκουν αλληλεπιδράσεις επιφάνειας ενεργώντας σε μικρές ή πολύ μικρές αποστάσεις. Η μελέτη των φαινομένων κλίμακας πραγματοποιείται σήμερα με διάφορες μεθόδους όπως την ατομική μικροσκοπία ή θεωρητικά εργαλεία όπως η μοριακή δυναμική.

3.2. Διαβροχή στην ισορροπία και σχέση με τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις

Η συμπεριφορά της διαβροχής ενός υγρού πάνω σε μια στερεά επιφάνεια καθορίζεται από τη διαφορά των συνεκτικών δυνάμεων που κρατάνε σε επαφή τα μόρια του υγρού και τις αλληλεπιδράσεις συνοχής που υπάρχουν ανάμεσα στο υγρό και στο στερεό[7]. Οι ιδιότητες ισορροπίας περιγράφονται από την εξίσωση Lennard –Jones:

$$W(r)=4\epsilon[(\sigma/r)^{12}-(\sigma/r)^6] \quad (3.1)$$

Όπου $w(r)$ είναι το δυναμικό των μοριακών αλληλεπιδράσεων και ο όρος $1/r^6$ περιγράφει η κατανομή της ενέργειας των δυνάμεων London που αναπτύσσονται στα μη πολικά μόρια. Η εξίσωση 3.1 επιβεβαιώνει την ύπαρξη πολικών και μη πολικών δυνάμεων στη διεπιφάνεια υγρού- στερεού.

Η ποσοτικοποίηση της καθαρής επίδρασης των δυναμικών στη συμπεριφορά της διαβροχής μπορεί να πραγματοποιηθεί θεωρώντας ένα φιλμ λεπτού πάχους l σε μια στερεά επιφάνεια. Αν για παράδειγμα στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού οι αλληλεπιδράσεις πρόσφυσης είναι ισχυρές, το σύστημα μπορεί να μειώσει την ελεύθερή του ενέργεια αυξάνοντας την απόσταση μεταξύ των δύο επιφανειών τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας καθαρά απωστικής δύναμης ανά μονάδα επιφάνειας ανάμεσα στις διεπιφάνειες στερεού-υγρού και υγρού-ατμού η οποία αποτελεί την πίεση

αποκοπής $\Pi(l)$ που θεωρητικά υπολογίζεται από το αποτελεσματικό δυναμικό της διεπιφάνειας $V(l)$ [37].

$$\Pi(l) = -dV(l)/dl \quad (3.2)$$

όπου η ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας του υγρού φιλμ είναι

$$\gamma_{sv}(l) = \gamma + \gamma_{sl} + V(l) \quad (3.3)$$

3.3. Η διαβροχή στις δομημένες επιφάνειες

3.3.1. Μηχανισμός Wenzel

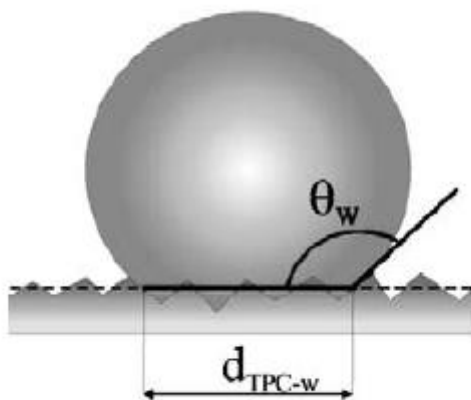
Αν η επιφάνεια δεν είναι της τάξης της νανοκλίμακας οι μακροσκοπικοί νόμοι εφαρμόζονται τοπικά και στο μέσο ενώ η επιφάνεια και η γραμμή διαβροχής θεωρούνται ξεχωριστά μεγέθη. Στην περίπτωση των νανοεπιφανειών όμως θεωρούνται σημαντικές οι χωρικές διακυμάνσεις των διαμοριακών δυνάμεων και οι επιδράσεις των θερμικών διακυμάνσεων [11].

Η μικροϋφανση αποτελεί μια μέθοδο μεταβολής των επιφανειακών ιδιοτήτων [12]. Οι επιφάνειες θεωρείται πως μπορεί να μεταβληθούν με δυο τρόπους. Ο πρώτος αφορά στις διαμορφώσεις στις οποίες οι ιδιότητες διαβροχής μεταβάλλονται στο χώρο με ελεγχόμενο τρόπο και ο δεύτερος αφορά στις δομημένες επιφάνειες στις οποίες η γεωμετρία της επιφάνειας ελέγχεται από τη χημική της σύσταση που είναι ομοιόμορφη παντού. Για τις τραχείες ή τις πρότυπες επιφάνειες η ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας οδηγεί σε μια γωνία επαφής σε ισορροπία θ_w , η οποία υπολογίζεται για την επιπλέον επιφάνεια της σταγόνας που είναι σε επαφή με το υγρό [42].

$$\cos\theta_w = r * \cos\theta_{eq} \quad (3.8)$$

Στην εξίσωση αυτή με r συμβολίζεται ο λόγος της πραγματικής προς την ιδανική/θεωρητική επιφάνεια που καλύπτεται από τη σταγόνα. Η τραχύτητα ενισχύει τις ιδιότητες διαβροχής στις ομαλές επιφάνειες. Αν $\theta_{eq} > \pi/2$ η θ_w μεγαλώνει ενώ αν η γωνία επαφής στην ισορροπία είναι μικρότερη από $\pi/2$ οδηγεί σε μείωση της γωνίας επαφής.

Ο μηχανισμός Wenzel βασίζεται στην υπόθεση πως το υγρό ακολουθεί την τοπογραφία/ τραχύτητα της επιφάνειας. Στη θέση αυτή, όπως επίσης και στην περίπτωση θερμοδυναμικής ισορροπίας, παρατηρείται γραμμική συσχέτιση ανάμεσα στην γωνία επαφής και στην τραχύτητα της επιφάνειας.



Εικόνα 3.1: Ομοιόμορφη διαβροχή στο μηχανισμό Wenzel[11]

Όταν η επιφάνεια είναι υδρόφοβη στο μηχανισμό Wenzel η γωνία επαφής αυξάνεται ανάλογα με τον παράγοντα τραχύτητας. Συγκεκριμένα, έχει αποδειχθεί ότι η γωνία επαφής αυξάνεται σταθερά μέχρι το r να πάρει την τιμή 1.7. Για τιμές του παράγοντα τραχύτητας μεγαλύτερες από 1.7 η γωνία επαφής δεν μεταβάλλεται[15].

Η γωνία υστέρησης από αυτό το σημείο και έπειτα, αντίθετα με ότι αναμένεται από την εξίσωση Wenzel, μειώνεται και η κατάσταση Wenzel μεταβαίνει στην κατάσταση Cassie-Baxter.

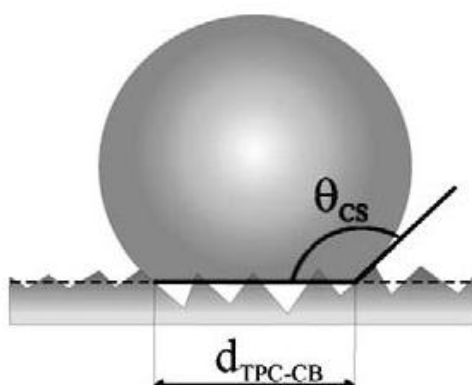
3.3.2. Μηχανισμός Cassie - Baxter

Αν η επιφάνεια είναι χημικά ετερογενής και ο συντελεστής διασποράς μεταβάλλεται τοπικά, η γωνία επαφής υπολογίζεται ως η μέση τιμή του συντελεστή διασποράς σύμφωνα με τη σχέση Cassie-Baxter. Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή, εξαιτίας της χημικής ετερογένειας των επιφανειών ο συντελεστής διασποράς S θεωρείται ανεξάρτητος από τη θέση του υποστρώματος. Η μέση τιμή του συντελεστή αυτού θεωρείται στην περίπτωση που οι αταξίες της επιφάνειας μπορεί να θεωρηθούν αμελητέες και μπορεί να

υποθεθεί πως ισχύει ο νόμος του Young. Με βάση αυτές τις υποθέσεις η εξίσωση Cassie – Baxter είναι[16]:

$$\gamma * (1-\cos\theta) = -S \quad (3.9)$$

Τα μοντέλα Cassie-Baxter και Wenzel χρησιμοποιούνται όταν το μέγεθος της σταγόνας είναι πολύ μεγαλύτερο από την τραχύτητα της επιφάνειας έτσι ώστε η μέση γωνία επαφής της σταγόνας να εξαρτάται από τις μέσες ιδιότητες του υποστρώματος.



Εικόνα 3.2: Μηχανισμός Cassie-Baxter[12]

Ο συνδυασμός της τραχύτητας και της ετερογένειας της επιφάνειας οδηγεί σε υπερυδροφοβικές επιφάνειες στις οποίες η γωνία επαφής είναι συνήθως μεγαλύτερη από 180° [12]. Η υπερυδροφοβικότητα επιτυγχάνεται όταν ο αέρας παγιδευεται ανάμεσα στις προεξοχές της επιφάνειας. Η σταγόνα σε αυτήν την περίπτωση παρουσιάζει έναν αποτελεσματικό συντελεστή διασποράς ίσο με -2γ που αντιστοιχεί στην τέλεια ξήρανση σε λόγο επιφάνειας $1-f$ ανάμεσα στα κενά. Η εξίσωση Cassie Baxter τότε γίνεται:

$$\cos\theta = f*\cos\theta_{eq} - 1 + f \quad (3.10)$$

Όπου θ_{eq} είναι η γωνία επαφής του υλικού στα κενά. Αν το f τείνει στο μηδέν τότε η γωνία επαφής γίνεται σχεδόν 180° .

Η μελέτη των διαμορφωμένων αλλά όχι υπερυδροφοβικών επιφανειών υποδεικνύει την ύπαρξη μορφολογικών μεταπτώσεων της διαβροχής. Ανάλογα με τη διαμόρφωση της επιφάνειας η φάση διαβροχής συνήθως τείνει

να μειώσει την ενέργειά της παίρνοντας διάφορα σχήματα όπως σταγόνες, κανάλια ή φιλμ[17]. Θεωρητικά η περιγραφή αυτών των φαινομένων είναι δύσκολη εξαιτίας της υστέρησης της γωνίας επαφής που αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα στη χρήση των διαμορφωμένων επιφανειών.

3.4. Υδρόφιλες και Υδρόφοβες επιφάνειες

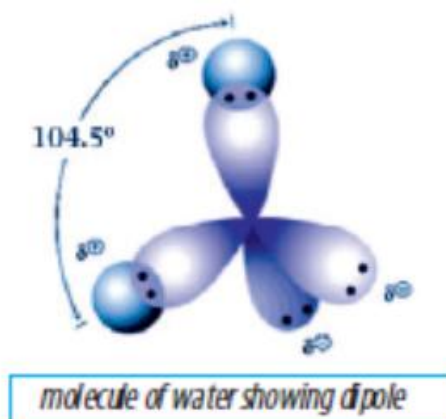
Μια επιφάνεια μπορεί να χαρακτηριστεί ως υδρόφιλη όταν τείνει να απορροφάει νερό ή διαβρέχεται από αυτό ενώ χαρακτηρίζεται ως υδρόφοβη όταν δεν απορροφάει νερό. Στην πραγματικότητα η υδροφοβικότητα ή η υδροφιλικότητα μιας επιφάνειας περιγράφει την αλληλεπίδραση του οριακού στρώματος της στερεάς φάσης με το υγρό νερό ή τους υδρατμούς.

Η αλληλεπίδραση του νερού με τις επιφάνειες συνήθως χρησιμοποιείται για τον καθορισμό των επιφανειακών ιδιοτήτων. [18].



Εικόνα 3.3: Το μόριο του νερού [18]

Ο κβαντικός υπολογισμός της δομής ενός μεμονωμένου μορίου νερού περιλαμβάνεται στους σύγχρονους υπολογισμούς στους οποίους το νερό θεωρείται ως ένα ισχυρό δίπολο χωρίς όμως να γίνεται αποδεκτός ο συσχετισμός των ζευγών ηλεκτρονίων με τα sp^3 τροχιακά του μορίου του οξυγόνου. Το συγκεκριμένο μοντέλο που αναπτύσσεται για το νερό οδηγεί στο συμπέρασμα πως το νερό είναι το αποτέλεσμα της ένωσης διαφόρων μεμονωμένων μορίων που σχετίζονται μεταξύ τους με αλληλεπιδράσεις διπόλων.

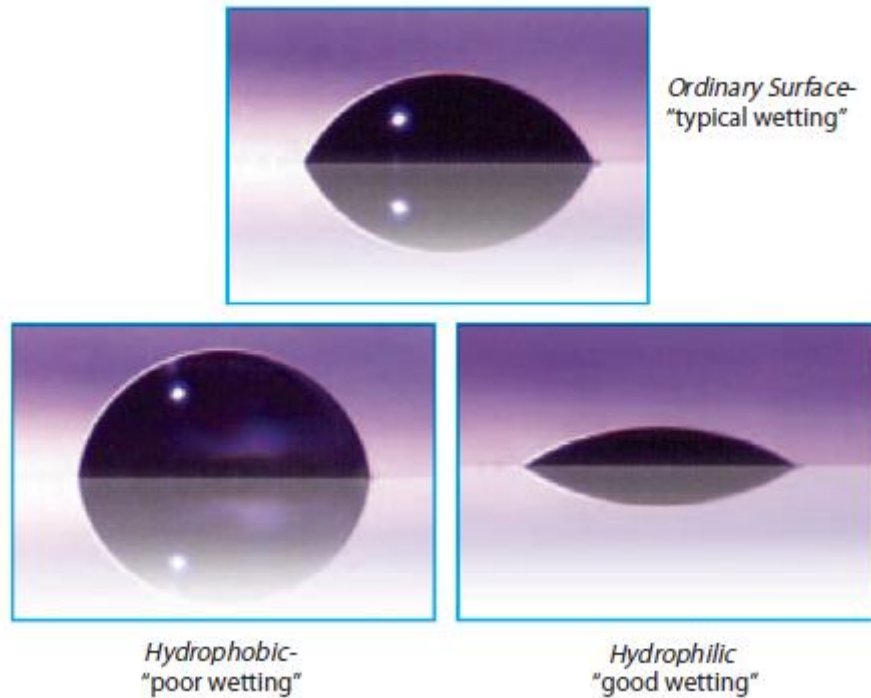


Εικόνα 3.4: Η διπολική φύση του νερού[18]

Η πολική φύση του νερού με τα μερικώς θετικά και αρνητικά δίπολα εξηγεί γιατί το υδατικό μέσο έχει την ικανότητα να διαλύει διάφορα ιοντικά είδη και να αλληλεπιδρά με τις ιοντικές επιφάνειες. Η διαφορά ανάμεσα στη μεμονωμένη ιοντική φάση του νερού και στο υγρό νερό είναι ιδιαίτερα εξεζητημένη και σε γενικές γραμμές δύσκολο να υπολογιστεί από ένα μοντέλο που θεωρεί τις αλληλεπιδράσεις των διπόλων.

Στην υγρή φάση, παρά το γεγονός πως το 80% των ηλεκτρονίων σχηματίζει δεσμούς, τα τρία άτομα στο μόριο του νερού δεν παραμένουν ενωμένα σαν διακριτά μόρια. Τα άτομα του υδρογόνου εναλλάσσονται ανάμεσα από τα μόρια του υγρού σε μια πρωτονιακή–μη πρωτονιακή κατάσταση. Στην υγρή κατάσταση τα μόρια του νερού συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου οι οποίοι σχηματίζονται όταν ένα άτομο υδρογόνου από ένα μόριο νερού βρεθεί κοντά σε ένα άτομο οξυγόνου από ένα άλλο μόριο νερού. Το υδρόφιλο άτομο του οξυγόνου έλκει το άτομο του υδρογόνου με αποτέλεσμα το υδρογόνο να ισομοιράζεται ανάμεσα στο οξυγόνο του δικού του μορίου και στο οξυγόνο του γειτονικού μορίου. Ακόμα και στην περίπτωση που ένας δεσμός υδρογόνου είναι ιδιαίτερα ασθενής ο μεγάλος αριθμός δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν στο νερό έχει μεγάλη σημασία για τις ιδιότητες του νερού ως υγρού μέσου[18].

Όπως ήδη έχει αναφερθεί στα προηγούμενα κεφάλαια, μια επιφάνεια θεωρείται ότι διαβρέχεται πλήρως από ένα υγρό όταν αυτό διασκορπάζεται πάνω στην επιφάνεια αυτή χωρίς να σχηματίζονται σφαιρικές σταγόνες. Όταν το υγρό είναι το νερό και δεν σχηματίζει σταγόνες κατά την διασπορά του σε μια επιφάνεια, αυτή χαρακτηρίζεται ως υδρόφιλη.



Εικόνα 3.5: Χαρακτηριστικές επιφάνειες διαβροχής[18]

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των υδρόφοβων και υδρόφιλων περιοχών γίνεται μέσω της γωνίας επαφής. Αν η γωνία επαφής είναι μικρότερη από 30° η επιφάνεια χαρακτηρίζεται υδρόφιλη και οι δυνάμεις συνοχής είναι ίσες με τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης του νερού με τη στερεά επιφάνεια.

Αν η γωνία επαφής είναι μικρότερη από 10° η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υπερυδρόφιλη υποδηλώνοντας έτσι ότι η επιφάνεια δεν προσροφάει νερό αλλά διαλύεται σε αυτό. Οι υδρόφοβες επιφάνειες χαρακτηρίζονται από το σχηματισμό σταγόνων και σε αυτές οι γωνίες επαφής είναι μεγαλύτερες από 90° .

Βιβλιογραφία

1. Lafuma, A., Quere, D., *Superhydrophobic states*. Nature Materials, 2003. **2**: p. 457-460.
2. Tretyakov, N., Muller, M., *Correlation between surface topography and slippage: a Molecular Dynamics study*. Soft Materials 2013. **9**: p. 3613-3623.
3. Durian, D.J., Franck, C., *Wall phenomena in a critical binary mixture*. Phys Rev Lett, 1987. **59**: p. 555.
4. Wu, *Modifications of Polymer Surfaces, Mechanisms of wettability and bondability improvements*. Ch.9 in Polymer Interface and adhesion CRC Press, 1982.
5. Bertrand, E., D. Bonn, H. Kellay, B. Binks, and J. Meunier, *Fluctuation effects on wetting films*. Europhys. Lett, 2001. **55**: p. 827.
6. Shahidzadeh, N., E. Bertrand, J.-P. Dauplat, J.-C. Borgotti, and D. Bonn, *Effect of wetting on gravity drainage in porous media*. Transp. Porous Media, 2003. **52**: p. 213.
7. Israelachvili, J.N., *Measurement of the viscosity of liquids in very thin films*,. J. Colloid Interface Sci, 1986. **110**: p. 263.
8. Teletzke, G.F., H. T. Davis, and L. E. Scriven, *Wetting Hydrodynamics*. Rev.Phys.Appl., 1988. **23**(989).
9. Bonn, D., Ross, D., *Wetting Transition*. Rep.Prog.Physics, 2001. **1085-1163**.
10. Nakanishi, H., and M. E. Fisher, *Multicriticality of wetting, pre-wetting, and surface transitions*,. Phys. Rev. Lett, 1982. **49**: p. 1565.
11. Dietrich, S., M. N. Popescu, and M. Rauscher, *Wetting on structured substrates*. J. Phys.: Condens. Matter, 2005. **17**: p. S577.
12. Quéré, D., *Non-sticking drops*. Rep. Prog. Phys, 2005. **68**: p. 2495.
13. Wenzel, R.N., *Resistance of solid surfaces to wetting by water*,. Ind. Eng. Chem, 1936. **28**: p. 988.
14. M. Krasowska, J.Z., K. Malysa, *Air at hydrophobic surfaces and kinetics of three phase contact formation*. Advances in Colloid and Interface Science, 2009. **147-148**: p. 155-169.
15. Somasundaran, P., *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. CRC press, 2006.
16. Cassie, A.B.D., *Contact angles*. Discuss. Faraday Soc., 1952. **57**: p. 5041.
17. Kusumaatmaja, H., and J. M. Yeomans, *Modeling contact angle hysteresis on chemically patterned and superhydrophobic surfaces*,. Langmuir, 2007. **23**: p. 6019.

18. Adamson, A. *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, 1976
19. Butt, H.; Graf, K.; Kappl, M. *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley, 2003
20. Arkles, B., *Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silanes*. *Paint & Coatings Industry magazine* Gelest Inc., Morrisville, PA, 2006.

4. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Η σημασία των νανοϋλικών εστιάζεται στο γεγονός πως σε αυτά επιτυγχάνεται αρκετά μεγάλος λόγος επιφάνειας/όγκου γεγονός που διασφαλίζει μεγάλη ενεργότητα επιφάνειας που είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε καταλυτικές εφαρμογές ή σε εφαρμογές αισθητήρων[1]

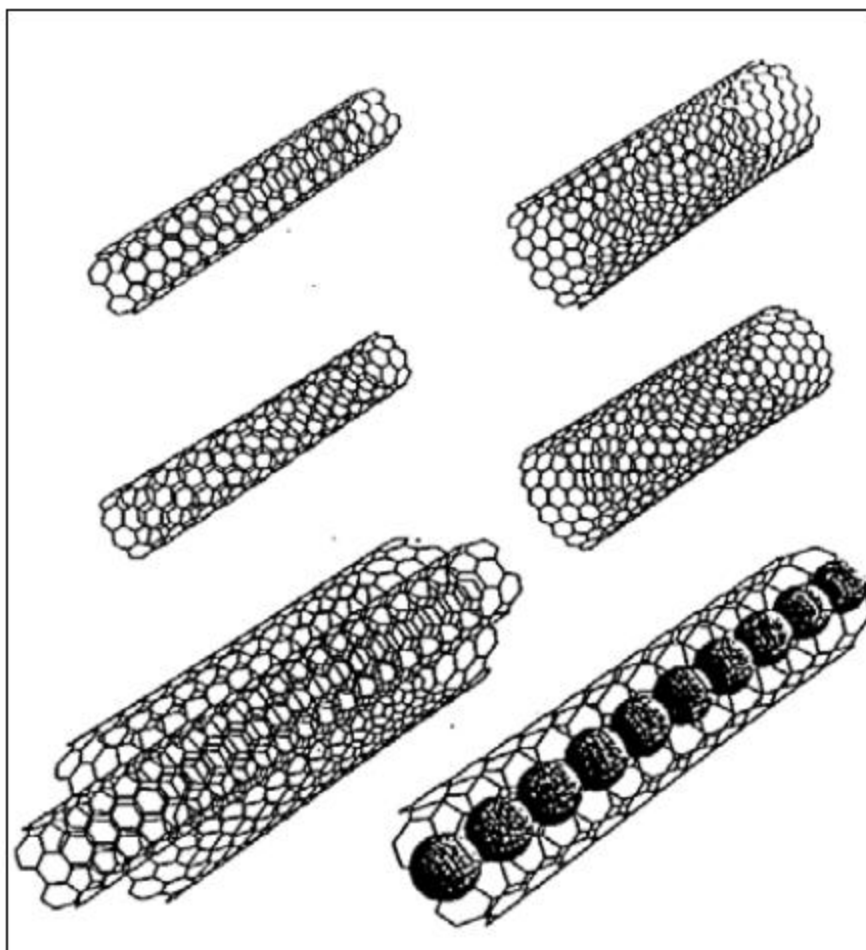
Ένα ακόμα πλεονέκτημα των νανοϋλικών είναι η ικανότητα τους να μεταβάλλουν τις βασικές ιδιότητες που σχετίζονται με τα υλικά των μέσων χωρίς όμως να μεταβάλλεται η χημική τους σύσταση. Ενίσχυση ιδιοτήτων όπως το σημείο τήξης και η σκληρότητα σχετίζεται με τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του υλικού.

Γενικά τα νανοϋλικά μπορούν να διακριθούν σε στις εξής κατηγορίες: τα νανοϋλικά μηδενικής διάστασης, στα οποία περιλαμβάνονται τα νανοσωματίδια, τα νανοϋλικά μίας διάστασης, στα οποία συμπεριλαμβάνονται οι νανοσωλήνες, οι νανοϊνες και τα νανοςύρματα, τα νανοϋλικά δύο διαστάσεων, σε μορφή φύλλων ή πλακών και τα νανοϋλικά τριών διαστάσεων, στο οποία ανήκουν συμπολυμερή και ενσωματωμένα δίκτυα (Embedded Networks).

Τα νανοςύνθετα υλικά είναι μια ιδιαίτερη κατηγορία υλικών στα οποία ένα τουλάχιστον συστατικό τους έχει μια τουλάχιστον διάστασή του στη νανοκλίμακα (1-100 nm). Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει η βιβλιογραφική ανασκόπηση των νανοςύνθετων πολυμερικών υλικών αφού πρώτα παρουσιαστούν αυτόνομα τα διάφορα νανοϋλικά που μπορεί να αποτελούν το μέσο ενίσχυσής τους[2].

Τα νανοςύνθετα υλικά παρουσιάζουν πολύ καλά οργανωμένες δομές σε μακροσκοπικό επίπεδο και σε επίπεδο νανοδιαστάσεων. Συνήθως τα νανοςύνθετα υλικά αποτελούνται από δυο συστατικά: το υλικό της ενίσχυσης και τη μήτρα. Τα δομικά και λειτουργικά νανοςύνθετα υλικά σήμερα αναπτύσσονται ως προς το εύρος της ποικιλίας των μητρών οι οποίες μπορεί να είναι μεταλλικές, κεραμικές και πολυμερικές. Τα υλικά ενίσχυσης από την άλλη μεριά μπορεί να είναι είτε οργανικά είτε ανόργανα με διάφορες δομές.

Το πιο συνηθισμένο υλικό ενίσχυσης που χρησιμοποιείται στα νανοσύνθετα υλικά είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα οι οποίοι προσελκύουν ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον εξαιτίας των πολύ καλών φυσικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων.



Εικόνα 4.1: Νανοσωλήνες άνθρακα[4]

Το μικρό μέγεθος των ενισχυτικών υλικών έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία προβλημάτων που σχετίζονται με την παραγωγή των νανοσύνθετων υλικών και την πλήρη εκμετάλλευση των ιδιοτήτων των νανοϋλικών της ενίσχυσης. Μια από τις βασικές δυσκολίες στην παραγωγή των νανοσύνθετων υλικών είναι η πραγματοποίηση καλής διασποράς του ενισχυτικού υλικού στη μήτρα. Στην περίπτωση που η διασπορά δεν είναι ικανοποιητική, τα συσσωματώματα που δημιουργούνται λειτουργούν ως αταξίες περιορίζοντας τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού αλλά και τις φυσικές του ιδιότητες[4].

Η διασπορά μικροσωματιδίων σε μέσα χαμηλού ιξώδους οδηγεί σε μείωση της διαμέτρου των σωματιδίων σε μεγέθη μικρότερα από το 1μm με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται μηχανισμοί διάχυσης αλλά και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και της μήτρας. Σε κάθε περίπτωση, το μέγεθος έχει δευτερεύουσα σημασία ενώ πρωτεύοντα ρόλο στις τελικές ιδιότητες έχει ο διεπιφανειακός όγκος. Οι διεπιφάνειες παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες από αυτές του καθαρού πολυμερούς και αποτελούν σημαντικό μέρος του όγκου του νανοσύνθετου με επιφάνεια της τάξης εκατοντάδων m²/g. Ο όγκος της διεπιφάνειας είναι συνάρτηση της διασποράς, της κατανομής και της επιφάνειας των νανοσωματιδίων.

Στο πεδίο των νανοσύνθετων υλικών υπάρχουν επίσης πολλές εφαρμογές και πεδία μελέτης όπως η ενίσχυση των σύνθετων υλικών, η αντίσταση τους στη φλόγα, οι ηλεκτροπτικές τους ιδιότητες ή οι βακτηριδιακές τους ιδιότητες. Η μεταβολή στις ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών παρατηρείται όταν το μέγεθος των σωματιδίων είναι μικρότερο από ένα κρίσιμο μέγεθος[5].

Πίνακας 4.4.1: Χαρακτηριστικά μεγέθη των νανοσύνθετων υλικών στα οποία μεταβάλλονται οι χαρακτηριστικές τους ιδιότητες [5]

<i>Ιδιότητες</i>	<i>Χαρακτηριστικό μέγεθος (nm) στο οποίο αναμένονται μεταβολές</i>
<i>Καταλυτική ενεργότητα</i>	<5
<i>Μετατροπή σκληρών μαγνητικών υλικών σε μαλακά</i>	<20
<i>Μεταβολή του δείκτη διάθλασης</i>	<50
<i>Μεταβολή του παραμαγνητισμού και άλλων ηλεκτρομαγνητικών φαινομένων</i>	<100
<i>Σκληρότητα και ανθεκτικότητα</i>	<100
<i>Διαμόρφωση της σκληρότητας και της πλαστικότητας</i>	<100

Τα νανοσύνθετα υλικά μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το υλικό της μήτρας τους σε τρεις κατηγορίες:

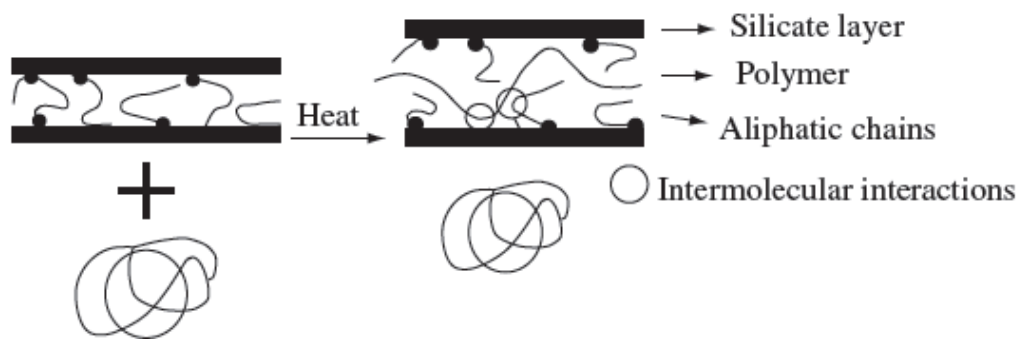
- Τα νανοσύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας (Ceramic Matrix Nanocomposites, CMNC)
- Τα νανοσύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Nanocomposites, MMNC) και
- Τα νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας (Polymer Matrix Nanocomposites)

Πίνακας 4.2: Διάφορα είδη νανοσύνθετων υλικών

<i>Είδος</i>	<i>Παραδείγματα</i>
<i>Μέταλλα</i>	Fe-Cr/Al ₂ O ₃ , Ni/Al ₂ O ₃ , Co/Cr, Fe/MgO, Al/CNT, Mg/CNT
<i>Κεραμικά</i>	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , SiO ₂ /Ni, Al ₂ O ₃ /TiO ₂ , Al ₂ O ₃ /SiC, Al ₂ O ₃ /CNT
<i>Πολυμερή</i>	Θερμοπλαστικά/πολυμερή πολυεστέρα/πολυμερή TiO ₂ /πολυμερή CNT/ στρωματοποιημένα διπλά υδροξείδια

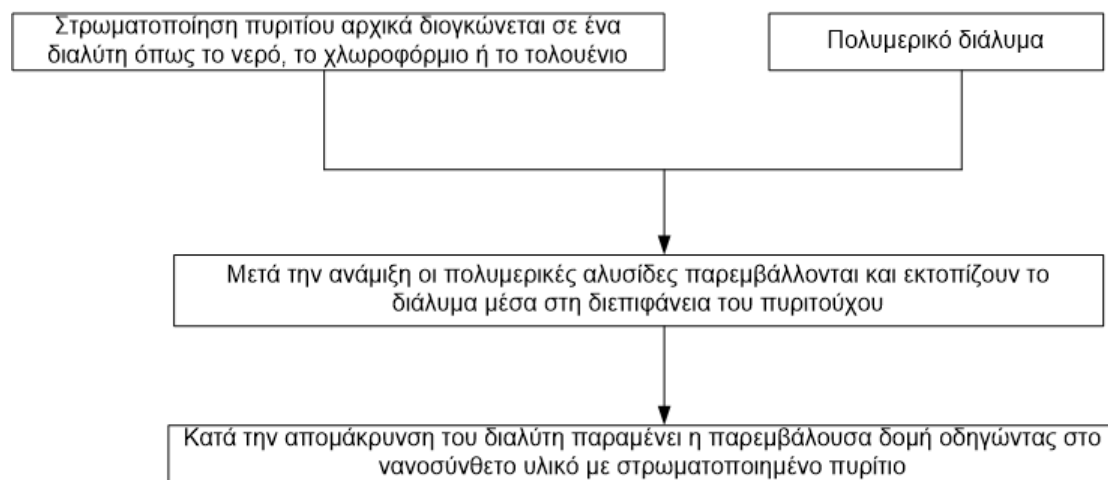
4.1. Νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας

Τα νανοσύνθετα υλικά σε πολυμερικές μήτρες διακρίνονται ως προς την παρασκευή τους στα νανοσύνθετα με διαστρωμάτωση υλικών και στα νανοσύνθετα που περιέχουν νανοσωλήνες άνθρακα[13]. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι παρασκευής είναι: α) Παρεμβολή του πολυμερούς ή του προπολυμερούς σε διάλυμα, β) in situ πολυμερισμός, γ) η παρεμβολή τήξης, δ) άμεση ανάμιξη του πολυμερούς με σωματίδια, ε) πρότυπη σύνθεση και στ) η διαδικασία sol gel[14].



Εικόνα 4.1: Μέθοδος παρεμβολής με τήξη [15]

Στην μέθοδο παρεμβολής για την παρασκευή νανოსύνθετων υλικών για πολυμερικές μήτρες, μπορεί να ληφθεί ένα πλήθος νανოსύνθετων με δομές από παρεμβαλλόμενα έως διογκωμένα ανάλογα με το βαθμό διείδυσης των αλυσίδων του πολυμερούς εντός των κενών των πυριτικών στοιχείων. Αυτή είναι η πρότυπη μέθοδος παρασκευής πολυμερικών νανοςύνθετων υλικών.



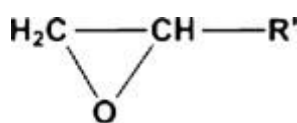
Σχήμα 4.1: Μέθοδος παρεμβολής πολυμερούς ή προπολυμερούς σε διάλυμα.

Η παρασκευή των πολυμερικών νανοςύνθετων υλικών ενισχυμένων με νανოსωλήνες άνθρακα μπορεί να πραγματοποιηθεί με άμεση ανάμιξη, ανάμιξη διαλύματος, ανάμιξη τήξης και in-situ πολυμερισμό [16].

4.1.1. Πολυμερή νανοσύνθετα υλικά με εποξειδικές ρητίνες (epoxy)

Τα συστήματα εποξειδικής ρητίνης χρησιμοποιούνται ευρέως ως μήτρες στα σύνθετα υλικά για μεγάλο εύρος εφαρμογών, ως ρητίνες χύτευσης και επικαλύψεις υψηλής απόδοσης. Οι μηχανικές ιδιότητες των εποξειδικών μητρών εξαρτώνται από τη διαμόρφωση της μοριακής αρχιτεκτονικής και δομής τους.

Με τον όρο εποξειδική ρητίνη εννοείται τόσο η φάση του προπολυμερούς όσο και του συστήματος σκληρυνόμενης ρητίνης. Το προπολυμερές αποτελεί ένα oligομερές χαμηλού μοριακού βάρους που περιέχει μία ή περισσότερες εποξειδικές ομάδες ανά αλυσίδα πολυμερούς. Η χαρακτηριστική ομάδα είναι ένας δακτύλιος τριών στοιχείων που είναι γνωστά ως εποξικό, εποξίδιο, οξιράνιο ή ομάδα αιθυλοξειδίου, τα οποία είναι και ιδιαίτερα δραστικά. Οι εποξειδικές ρητίνες μπορεί να συνδέονται μέσω της αντίδρασης πολυμερισμού με ένα σκληρυντή σε θερμοκρασίες δωματίου ή σε άλλες μέσες θερμοκρασίες. Ως σκληρυντές μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε θερμοκρασία δωματίου αλειφατικές αμίνες, πολυβασικά καρβοξυλικά οξέα και ανόργανοι σκληρυντές. Σε υψηλές θερμοκρασίες τα εποξικά νανοσύνθετα παρουσιάζουν μεγάλη θερμοκρασία υάλωσης αντοχή και σκληρότητα συγκριτικά με τα εποξικά νανοσύνθετα στη θερμοκρασία δωματίου[18].



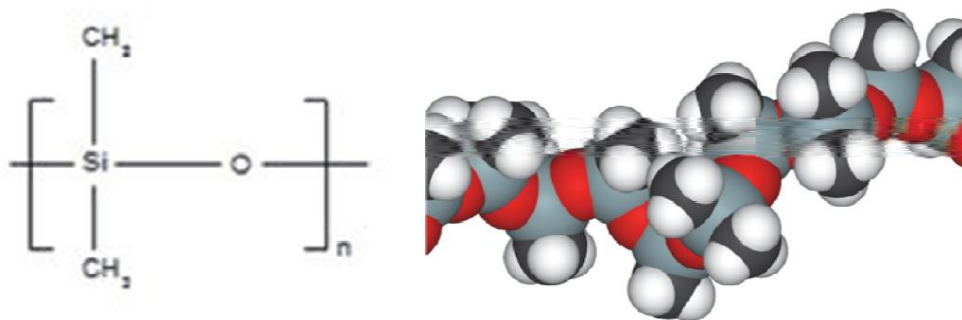
Εικόνα 4.2: Η εποξική ομάδα [19]

Οι εποξειδικές ρητίνες γενικά παρουσιάζουν ιδιαίτερα χημικά χαρακτηριστικά όπως την απουσία των παραπροϊόντων ή πτητικών κατά της αντιδράσεις σκλήρυνσης, την σκλήρυνσή τους σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος και τον έλεγχο του βαθμού διασταυρωμένων δεσμών. Οι εποξειδικές ρητίνες είναι πτητικές με εξαιρετική χημική και θερμική αντίσταση, πολύ καλή αντοχή και σκληρότητα ενώ χρησιμοποιούνται και ως μονωτικά υλικά.

4.1.2. Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS)

Η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη ή αλλιώς διμεθικόνη, είναι ένα πολυμερές που βρίσκει εφαρμογές στην μικροκλίμακα. Αποτελεί ένα ορυκτό οργανικό πολυμερές της οικογένειας των σιλοξανών.

Ο εμπειρικός τύπος της PDMS είναι $(C_2H_6O)_n$ και ο μοριακός τύπος της είναι: $CH_3[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$ όπου με n συμβολίζεται ο αριθμός επαναλήψεων του μορίου στο μονομερές. Ανάλογα με το μέγεθος της αλυσίδας του μονομερούς, το PDMS μπορεί να είναι σε υγρή κατάσταση, όταν το n είναι μικρό, και σε ημιστερεή, όταν το n είναι μεγάλο. Οι δεσμοί του σιλοξανίου επιτρέπουν τη δημιουργία μιας εύκαμπτης πολυμερικής αλυσίδας με μεγάλο μέτρο ιξωδοελαστικότητας[19].



Εικόνα 4.3: Δομή και τρισδιάστατη μορφή της PDMS

Το PDMS γενικά χαρακτηρίζεται ως υδρόφοβο ελαστομερές. Οι πολικοί διαλύτες όπως το νερό διαβρέχουν το PDMS οδηγώντας το σε προσρόφηση των υδρόφοβων στοιχείων του νερού.

Πίνακας 4.3: Ιδιότητες PDMS

<i>Χρώμα</i>	<i>Διάφανο</i>
<i>Πυκνότητα</i>	4300 mPa·s
<i>Λόγος Poisson</i>	4.8
<i>Μέτρο ελαστικότητας</i>	1.5 MPa
<i>Θερμική Αγωγιμότητα</i>	0.2 W/m·K
<i>Πυκνότητα</i>	1.05 g/cm ³
<i>Διηλεκτρική αντοχή</i>	20 kV/mm
<i>Διηλεκτρική σταθερά</i>	2.7
<i>Θερμοκρασία λειτουργίας</i>	-50°C-200°C
<i>Ελάχιστο μέγεθος κατασκευής</i>	< 10 nm

Ο κορμός του σιλοξανίου χρησιμοποιεί αποτελεσματικά την χαμηλότερη επιφανειακή ενέργεια των οργανικών ομάδων του μεθυλίου αξιοποιώντας τη μεγάλη τους δραστηριότητα. Ο πολικός ανόργανος κορμός της PDMS αποτελείται από μακριές και ισχυρές αλυσίδες Si-O, ενώ σχηματίζεται ανοικτή γωνία Si-O-Si που παρουσιάζει μικρή αντίσταση στην περιστροφή, και κατά συνέπεια χαμηλή ενέργεια περιστροφής. Η ιδιότητα αυτή προσδίδει στο PDMS ελαστικότητα, εσωτερική κινητικότητα και μεγάλο ελεύθερο όγκο ενισχύοντας με αυτόν τον τρόπο την εναλλαγή των λειτουργικών ομάδων προς δημιουργία πιο συμπαγούς διεπιφάνειας. Ως αποτέλεσμα των παραπάνω, το PDMS μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές όπου απαιτούνται συμπαγή οργανικά πολυμερή που απαιτούν μεγάλες συγκεντρώσεις ακριβών λειτουργικών ομάδων[21].

Η δομή του υποδηλώνει μικρές διαμοριακές δυνάμεις ανάμεσα στις ομάδες μεθυλίου (-CH₃), μεγάλη ευελιξία του κορμού πυριτίου (SiO) μεγάλη αντοχή στο δεσμό siloxane και τη μερική ιοντική φύση του πολυμερούς[22]. Το γραμμικό PDMS βρίσκεται σε υγρή μορφή σε συνθήκες περιβάλλοντος εξαιτίας της πολύ μικρής του θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης $T_g \ll RT$, συγκεκριμένα η θερμοκρασία αυτή είναι $T_g = -127^\circ\text{C}$. Οι ομάδες μεθυλίου στο μόριο του πολυμερούς παρουσιάζουν ιδιαίτερα πυκνούς δεσμούς και προστατεύουν τις ομάδες Si-O που είναι ιδιαίτερα δραστικές εξαιτίας της

πολικής τους φύσης. Επιπλέον, οι ομάδες του μεθυλίου είναι δυνατόν να περιστρέφονται γύρω από τον κορμό προσφέροντας ισοτροπική προστασία[23]. Η περιστροφή των δεσμών σιλοξανίου στο PDMS είναι ελεύθερη και η απαιτούμενη ενέργεια περιστροφής είναι μηδενική. Η ελεύθερη περιστροφή αντανακλάται στη χαμηλή θερμοκρασία υάλωσης.

Όπως ήδη αναφέρθηκε ο κορμός πυριτίου του σιλοξανίου παρουσιάζει μεγάλη ενέργεια δεσμών της τάξης των 445kJ/mol μαζί με τις οργανικές του μονάδες του CH₃-, με αποτέλεσμα το PDMS να παρουσιάζει μεγάλη χημική σταθερότητα και να αποτελεί υλικό που είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στις υψηλές θερμοκρασίες, τη γήρανση, την οξειδωση, την υγρασία, σε πολλές χημικές ουσίες και στην υπέρυθη ακτινοβολία.

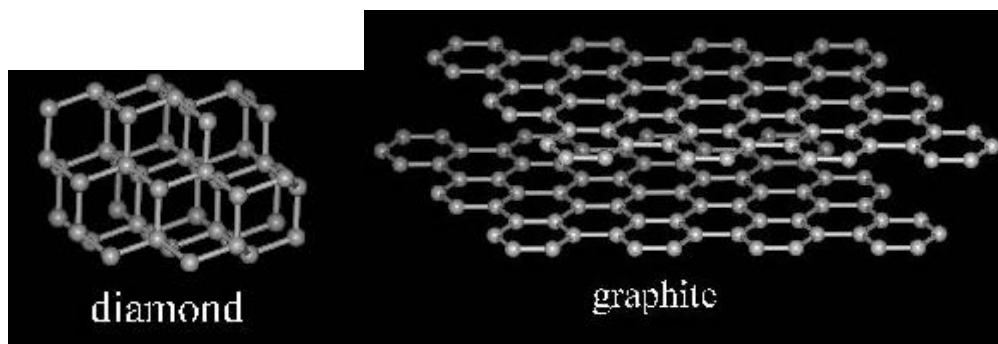
Η επιφανειακή τάση της PDMS είναι χαμηλή μόλις 24mN/m με αποτέλεσμα το υλικό να μπορεί να διαβρέχει τις περισσότερες επιφάνειες. Επιπλέον οι ομάδες μεθυλίου μετακινούνται σε πιο κατάλληλες θέσεις έτσι ώστε να δημιουργούν υδρόφοβες λεπτές επιφάνειες και να έχουν καλές ιδιότητες. Η κρίσιμη επιφανειακή τάση διαβροχής του είναι μεγαλύτερη από την επιφανειακή του τάση, επομένως το PDMS μπορεί να είναι ρευστό.

Το PDMS παρουσιάζει ιδιαίτερη ανθεκτικότητα στις διατμητικές τάσεις εξαιτίας του μικρού ιξώδους του (παρουσιάζει μεγαλύτερη ρευστότητα από τα αντίστοιχα ρευστά υδρογονανθράκων). Επιπλέον παραμένει υγρό σε χαμηλές θερμοκρασίες ακόμα και αν το μοριακό του βάρος είναι μεγάλο. Σε σχέση με τους περισσότερους υγρούς υδρογονάνθρακες, είναι πιο αποδοτικό σε μεγαλύτερα εύρη θερμοκρασιών εξαιτίας της χαμηλής του θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, της μεγάλης του σταθερότητας και του ιξώδους του που είναι ανεξάρτητο από τη θερμοκρασία. Συνήθως το PDMS χρησιμοποιείται σε θερμοκρασίες από -40° C μέχρι και πάνω από τους 150° C.

4.2. Νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon nanotubes)

Οι πρώτοι νανοσωλήνες που μελετήθηκαν για διάφορες εφαρμογές ήταν οι νανοσωλήνες άνθρακα. Μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 1980 ο καθαρός στερεός άνθρακα θεωρούνταν ότι υπήρχε σε δύο μορφές: Τη μορφή του

γραφίτη και τη μορφή του διαμαντιού, οι οποίες αποτελούσαν από άτομα διατεταγμένα σε προσανατολισμένα δίκτυα αλλά είχαν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες.



Εικόνα 4.4: Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα[25]

Το 1985 μια ομάδα Άγγλων επιστημόνων έκανε μια ενδιαφέρουσα ανακάλυψη. Όταν εξάτμισαν ένα δείγμα γραφίτη με μια δέσμη λέιζερ και μελέτησαν το παραγόμενο προϊόν της εξάτμισης με τη βοήθεια ενός φασματογράφου μάζας, διαπίστωσαν πως υπήρχαν κορυφές που αντιστοιχούσαν στα άτομα άνθρακα με την πιο έντονη κορυφή να εμφανίζεται στα μόρια που αποτελούσαν από 60 άτομα άνθρακα (C_{60}). Το γεγονός πως τα πλέγματα του C_{60} σχηματίζονταν εύκολα οδήγησαν τη συγκεκριμένη ερευνητική ομάδα στη διαπίστωση πως υπήρχε μια επιπλέον αλλοτροπική μορφή του άνθρακα η οποία ήταν σφαιρική και αποτελούταν από 32 πλευρές από τις οποίες οι 12 ήταν πεντάγωνα και οι 20 εξάγωνα[24].

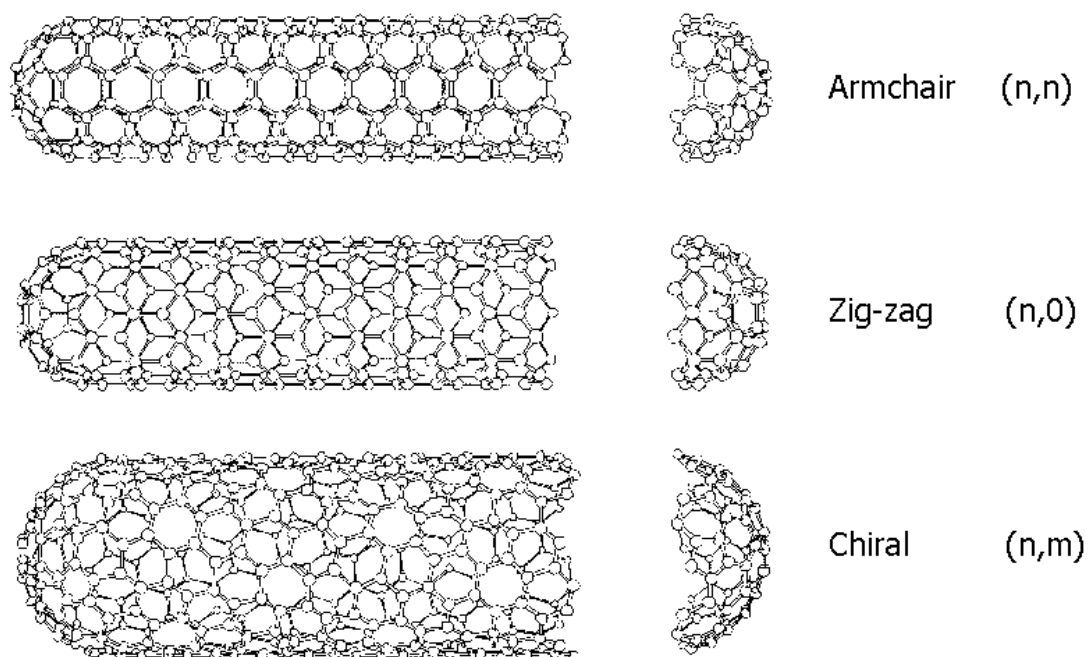
Το μέγεθος των νανοσωλήνων άνθρακα είναι μικρότερο από 100nm στη διάμετρο και το πάχος τους είναι μικρότερο από 1-2nm. Οι πιο χαρακτηριστικές τους ιδιότητες είναι[25]:

- Η μεγάλη τους ηλεκτρική αγωγιμότητα η θερμική τους αγωγιμότητα και οι μηχανικές τους ιδιότητες
- Είναι οι καλύτεροι γνωστοί πομποί ηλεκτρονίων γεγονός που οφείλεται στους μεγάλους τους λόγους μήκους/ διαμέτρου
- Ως γνήσια πολυμερή άνθρακα μπορούν να πολλαπλασιαστούν χρησιμοποιώντας τις χημικές ιδιότητες του συγκεκριμένου στοιχείου.

Μερικές από αυτές τους τις ιδιότητες δίνουν τη δυνατότητα διαμόρφωσης της δομής τους και της βελτιστοποίησης της διαλυτότητας τους και της διασποράς τους, καθιστώντας τους κατάλληλους για χρήση σε διάφορες εφαρμογές, όπως σε πομπούς ηλεκτρονίων, αγωγιμα πλαστικά, στην ηλεκτρονική, στην αποθήκευση ενέργειας, στη δημιουργία κεραμικών υλικών και σε βιολογικές εφαρμογές.

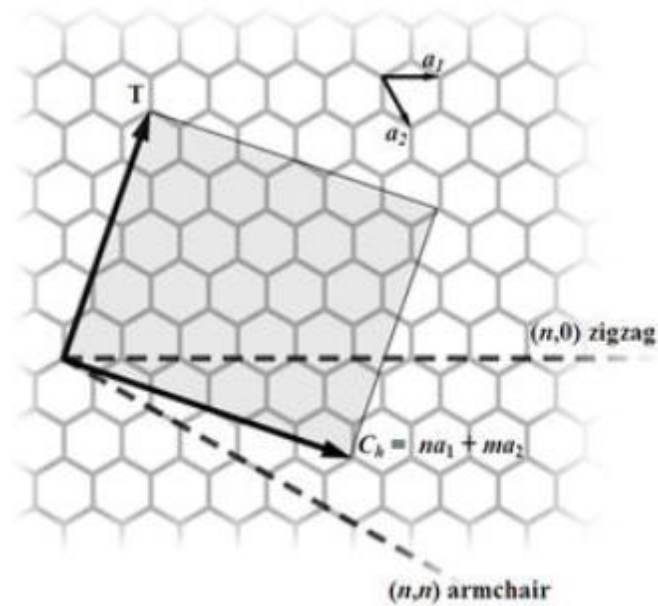
Η δομή των νανοσωλήνων άνθρακα όπως ήδη αναφέρθηκε, προκύπτει από τη σύνδεση των ατόμων άνθρακα γύρω από ένα εξαγωνικό πλέγμα. Οι νανοσωλήνες μπορεί να έχουν ένα μονό εξωτερικό φύλλο άνθρακα ή μπορεί να αποτελούνται από πολλαπλά τοιχώματα, επηρεάζοντας με τη δομή τους τις φυσικές, θερμικές και δομικές τους ιδιότητες[26].

Οι μονοφλοιικοί νανοσωλήνες (single wall nanotubes, SWCNTs) παρουσιάζονται σε τρεις μορφές την armchair, την chiral και τη zig zag.



Εικόνα 4.5: Οι διαφορετικές μορφές των απλών νανοσωλήνων[26]

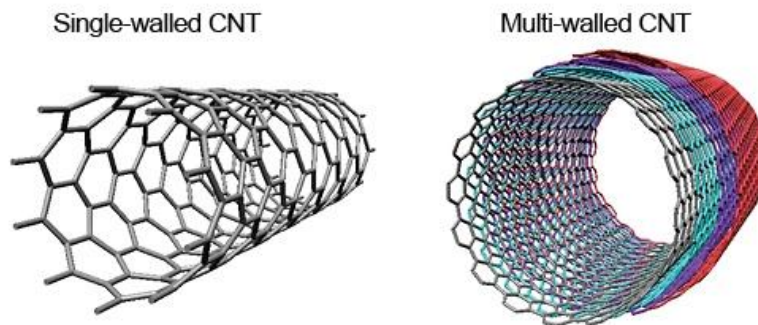
Κάθε γεωμετρική μορφή ενός απλού νανοσωλήνα ορίζεται από ένα ζεύγος συντεταγμένων (n,m) που αποτελεί το διάνυσμα μορφής.



Εικόνα 4.6: Το διάνυσμα μορφής των νανοσωλήνων (chiral vector)[26]

Ο δομικός σχεδιασμός των νανοσωλήνων επηρεάζει τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Όταν η διαφορά $n-m$ είναι πολλαπλάσιο του 3 τότε ο νανοσωλήνας χαρακτηρίζεται ως μεταλλικός, ενώ στην αντίθετη περίπτωση χαρακτηρίζεται ως ημιαγωγός. Από τους τρεις σχεδιασμούς των νανοσωλήνων ο armchair χαρακτηρίζεται ως μεταλλικός.

Στους νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος (multiwall nanotubes – MWCNTs) υπάρχουν δύο δομικά μοντέλα, το μοντέλο Russian Doll και το μοντέλο Parchment. Στο μοντέλο Russian Doll ένας νανοσωλήνας περιέχει έναν άλλο νανοσωλήνα με τον εσωτερικό να έχει μικρότερη διάμετρο από τον εξωτερικό. Σύμφωνα με το μοντέλο Parchment ένα απλό φύλλο γραφενίου περιστρέφεται γύρω από τον εαυτό του πολλές φορές δημιουργώντας το νανοσωλήνα. Οι ιδιότητες των νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων είναι παρόμοιες με αυτές των νανοσωλήνων απλού τοιχώματος ενώ τα πολλαπλά τοιχώματα προσφέρουν προστασία στον εσωτερικό σωλήνα από τις χημικές αλληλεπιδράσεις με τα εξωτερικά υλικά. Επιπλέον οι νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή από τους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος[26].



Εικόνα 4.7: Σχηματική απεικόνιση των μονοφλοιϊκών (SWCNT) και πολυφλοιϊκών (MWCNT) νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι υλικά με μεγάλη αντοχή, γεγονός που οφείλεται στους δεσμούς sp^2 που αναπτύσσονται στα διάφορα άτομα άνθρακα. Αυτός ο δεσμός είναι ισχυρότερος από τους δεσμούς sp^3 που εμφανίζονται στη δομή του διαμαντιού. Σε συνθήκες υψηλής πίεσης οι μεμονωμένοι νανοσωλήνες μπορεί να ενωθούν σχηματίζοντας νανοσύρματα. Εκτός από υλικά μεγάλης αντοχής οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν και μεγάλη ελαστικότητα. Η αντοχή των νανοσωλήνων μειώνεται αισθητά από τις αταξίες που μπορεί να υπάρχουν στη νανοδομή τους. Επιπλέον, όπως ήδη έχει αναφερθεί, από τη δομή των νανοσωλήνων εξαρτώνται οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Ένας νανοσωλήνας μπορεί να χαρακτηριστεί ως αγωγίμος όταν η δομή των ατόμων του άνθρακα ελαχιστοποιεί τις συγκρούσεις μεταξύ των αγωγίμων ηλεκτρονίων και ατόμων[27].

4.2.1. PDMS με Νανοσωλήνες Άνθρακα

Όπως ήδη αναφέρθηκε οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν μεγάλο λόγο διαστάσεων εξαιτίας της κυλινδρικής τους δομής και παρουσιάζουν εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα. Συγκριτικά με τα υπόλοιπα νανοϋλικά που χρησιμοποιούνται ως πληρωτικά, τα πολυμερή σύνθετα με νανοσωλήνες άνθρακα επιτυγχάνουν το κατώφλι διήθησης με μικρότερο ποσοστό βάρους[28].

Θεωρείται πως οι κυλινδρικές δομές των νανοσωλήνων άνθρακα επιτρέπουν το σχηματισμό περισσότερο ηλεκτρονικά αγωγίμων δικτύων στα σύνθετα υλικά με νανοσωλήνες άνθρακα. Όταν το PDMS συντίθεται με νανοσωλήνες άνθρακα, μόνο ένα μέρος του θα χρησιμοποιηθεί στη διασπορά των νανοσωλήνων. Με δεδομένο ότι η διασπορά των νανοσωλήνων είναι μια

χρονοβόρα διαδικασία είναι πιθανόν η ανάμιξη των νανοσωλήνων με το PDMS να μπορεί να οδηγήσει σε μερικό πολυμερισμό του τελευταίου γεγονός που είναι ανεπιθύμητο. Για αυτό, προκειμένου να είναι το πολυμερές η βάση διασποράς των νανοσωλήνων άνθρακα προτείνεται λόγος ανάμιξης PDMS και CNTs ίσος με 10:1[29]

Η διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα περιλαμβάνει γενικά το διαχωρισμό τους και τη σταθεροποίηση τους στο πολυμερές. Με τον όρο διασπορά, εννοείται η διαδικασία κατά την οποία η μικρότερη διασπαρμένη μονάδα του συσσωματώματος διαχωρίζεται και αναμιγνύεται στη μήτρα του πολυμερούς. Η κατανομή είναι τόσο πιο ικανοποιητική όσο πιο καλά διασπαρμένοι είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα στην μήτρα της PDMS. Η διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα είναι ιδιαίτερα δύσκολη στα τήγματα του πολυμερούς, γεγονός που αποδίδεται στην δομή των νανοσωλήνων. Οι νανοσωλήνες άνθρακα συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals, με αποτέλεσμα κατά την παρασκευή τους να δημιουργούν συσσωματώματα με γειτονικά μόρια. Τα συσσωματώματα αυτά εμποδίζουν την περαιτέρω διασπορά των νανοσωλήνων στη μήτρα της PDMS.

Για τις πρακτικές εφαρμογές της PDMS προστίθενται αντιδραστήρια σκλήρυνσης στη βάση του πολυμερούς, η οποία περιλαμβάνει απροσδιόριστο αριθμό ομάδων βινυλίου, και ο παράγοντας σκλήρυνσης περιλαμβάνει τρεις τουλάχιστον δεσμούς υβριδίου του πυριτίου για κάθε μόριο, ενώ στο ρόλο του καταλύτη διασύνδεσης χρησιμοποιείται ο λευκόχρυσος. Η προσθήκη του παράγοντα σκλήρυνσης παράγει μια αντίδραση σύνδεσης που οδηγεί στο σχηματισμό του θερμοσκληρυνόμενου PDMS.

Από μηχανική πλευρά, αυτό το υλικό χαρακτηρίζεται ως ελαστομερές και η πυκνότητα του μειώνεται μετά τη διασύνδεση ενώ το υλικό συμπεριφέρεται ως ελαστικό σε συνθήκες δωματίου. Η αντίδραση διασταυρούμενης σύνδεσης πραγματοποιείται καθώς ο διπλός δεσμός της πολυμερικής βάσης με την ομάδα βινυλίου ($H_2C=CH-$) σπάει οδηγώντας στο σχηματισμό του δεσμού $-Si-CH_2-CH_2-Si$, χρησιμοποιώντας ένα από τα αντιδραστήρια σκλήρυνσης της μορφής $-Si-H$ [26].

Πολύ μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι επιφανειακές ιδιότητες της PDMS με πιο σημαντικές τη χαμηλή επιφανειακή τους τάση, τη διαμόρφωση διεπιφανειακής τάσης έναντι του νερού, την υδροφοβικότητα του και την απουσία διατμητικού ιξώδους[32]. Το PDMS παρουσιάζει μικρότερη επιφανειακή τάση από σχεδόν όλα τα οργανικά πολυμερή με αποτέλεσμα σε διεπιφάνειες με υψηλή ενεργειακή επιφάνεια όπως το νερό, να προκαλείται αναδιάταξη στον κορμό του πολυμερούς[33].

Το PDMS είναι ένας ηλεκτρικός και θερμικός μονωτής που περιορίζει την εμπλοκή του σε δομικές εφαρμογές με ρευστά κανάλια, διαφράγματα βαλβίδων κλπ.[34]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα λειτουργούν ως ενισχυτικά της PDMS στις ηλεκτρικές, θερμικές και μηχανικές του ιδιότητες. Η προσθήκη των νανοσωλήνων άνθρακα μειώνει κατά πολύ την αντίσταση του σύνθετου υλικού και ενισχύει την θερμική του αγωγιμότητα[35].

Η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα στο PDMS επηρεάζει σημαντικά την αγωγιμότητα του νανοσύνθετου. Υπάρχει μια βέλτιστη συγκέντρωση νανοσωλήνων άνθρακα (1,5%) πάνω από την οποία η αύξηση της αγωγιμότητας είναι ταχεία σε αντίθεση με τις μικρότερες τιμές στην οποία η αγωγιμότητα αυξάνεται με αργό ρυθμό. Αυτό εξηγείται με τη θεωρία διήθησης[36]. Όταν στο νανοσύνθετο υλικό υπάρχουν νανοσωλήνες άνθρακα σε μικρές συγκεντρώσεις τα μονοπάτια της διήθησης δεν αποδίδονται στο δίκτυο των νανοσωλήνων. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος δημιουργούνται τα μονοπάτια διήθησης μέσω των αγωγίμων νανοσωλήνων. Σε αυτό το στάδιο ελέγχεται η αγωγιμότητα της νανοσύνθετης μήτρας

4.3. Νανοδιαμάντια (Nanodiamonds)

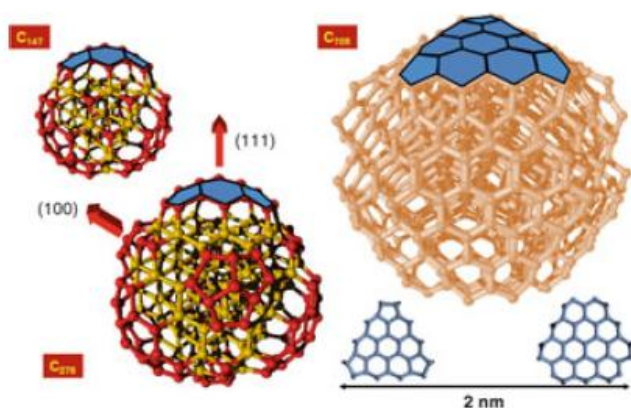
Οι ιδιότητες του διαμαντιού και οι πρακτικές και τεχνολογικές του εφαρμογές μελετώνται για πολλά χρόνια. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, τα νανοσωματίδια του διαμαντιού προσελκύουν ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Τα νανοδιαμάντια εντοπίστηκαν για πρώτη φορά στους μετεωρίτες [37] και σχηματίστηκαν πριν τη δημιουργία του ηλιακού συστήματος. Τα νανοδιαμάντια παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην νανοτεχνολογία

εξαιτίας των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν και τους επιτρέπουν να χρησιμοποιηθούν ως κάθοδοι χαμηλής τάσης και φωτεινοί εκπομποί[38].

Η εξαιρετική αντοχή σε θραύση, η σκληρότητα και η αδράνεια των νανοδιαμαντιών μαζί με τη λεία τους επιφάνεια, τα κάνει μοναδικά υλικά για χρήση σε μικρομηχανικά συστήματα (MEMS)[39].

Η κρυσταλλικότητα διαφορετικών δειγμάτων νανοδιαμαντιών εξετάζεται με τη βοήθεια πειραμάτων διάθλασης και εκτιμάται με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.

Έχει διαπιστωθεί ότι η δομή των νανοδιαμαντιών με διαστάσεις 2-4nm είναι παρόμοια με αυτή του φουλερενίου, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο μια υβριδική δομή[41]. Η συγκεκριμένη υβριδική μορφή οδηγεί σε μεγαλύτερο μέγεθος νανოსωματιδίων σε σχέση με τα απλά νανοδιαμάντια.



Εικόνα 4.8: Υβριδική δομή νανοδιαμαντιών.

Οι νανοκρύσταλλοι διαμαντιού μπορούν εύκολα να διασπαρθούν στη μήτρα του εποξικού νανοσύνθετου υλικού[42]. Η σκόνη των νανοκρυστάλλων παράγεται σε μεγάλους όγκους και για το λόγο αυτό είναι σχετικά φθηνά ανθρακικά νανούλικά[41]. Οι νανοκρύσταλλοι διαμαντιού περιέχουν κυρίως σωματίδια διαμαντιού μεγέθους 2-10 nm και περιβάλλονται από ένα περίβλημα άνθρακα που συνήθως αναφέρεται ως συσσωμάτωμα ή πλέγμα δευτερευόντων σωματιδίων[43].

Η σκόνη των νανοδιαμαντών συνδυάζει τις ιδιότητες του πυρήνα του άνθρακα, όπως την εξαιρετική του σκληρότητα, το μέτρο ελαστικότητας του Young και τη βιοσυμβατότητα του όπως επίσης και τη μεγάλη θερμική αγωγιμότητα του. Αντίθετα με τους μικροκρυστάλλους των διαμαντιών, τα νανοδιαμάντια χαρακτηρίζονται από πλήθος χημικών αντιδραστηρίων ενώ αυτά που παρασκευάζονται με τις τεχνικές πυροδότησης έχουν μεγαλύτερο μέρος αταξιών στην επιφάνεια τους και όρια κόκκων σε σχέση με τα απλά κρυσταλλικά ή μικροκρυσταλλικά συνθετικά διαμάντια.

4.3.1. Epoxy με νανοδιαμάντια

Όπως ήδη αναφέρθηκε τα epoxy υλικά χαρακτηρίζονται ως θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή στα οποία η ενίσχυση τους με νανοσωματίδια, και ιδιαίτερα με νανοδιαμάντια, ακόμα και σε μικρό ποσοστό ενισχύει σημαντικά τις μηχανικές τους ιδιότητες[42].

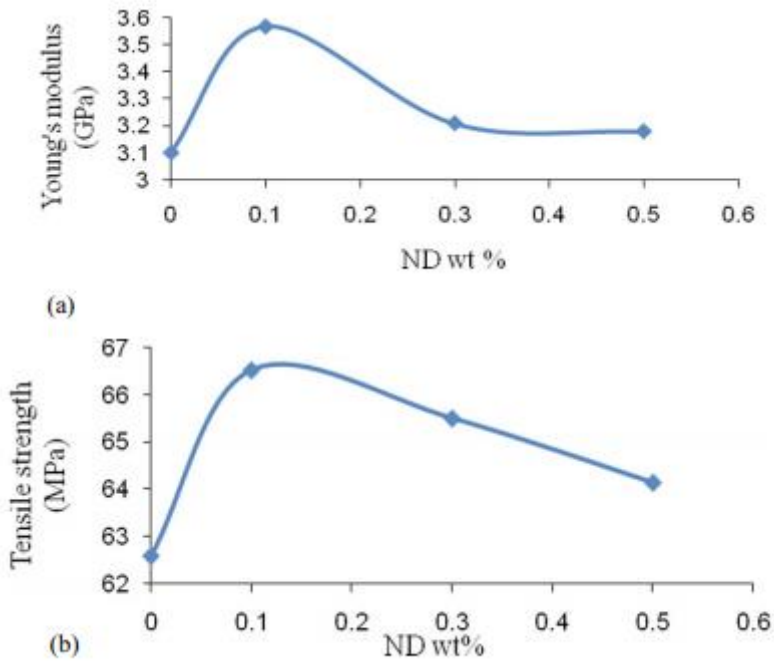
Η προσθήκη νανοδιαμαντιών στα epoxy πολυμερή εξαιτίας της πολύ μικρής διαμέτρου τους έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της επιφανειακής τους ενέργειας, λόγω της δημιουργίας συσσωματωμάτων στη μήτρα του πολυμερούς[42]. Η δημιουργία συσσωματωμάτων αποφεύγεται με τη χρήση μικρότερων νανοσωματιδίων, οδηγώντας σε πιο ομοιόμορφη κατανομή. Αυτός είναι και ο λόγος που θεωρείται ότι τα νανοσωματίδια των νανοδιαμαντιών μπορούν να δεκτούν μεγαλύτερο φορτίο αυξάνοντας την αντοχή και το μέτρο του Young στα εποξικά νανوسύνθετα με νανοδιαμάντια. Όταν το μέγεθος των νανοσωματιδίων αυξάνεται, η μήτρα δεν μπορεί να δεισδύσει εντελώς στα νανοσωματίδια των νανοδιαμαντιών με αποτέλεσμα να μην είναι εντελώς εφικτή η διαβροχή τους. Σε αυτές τις περιοχές θεωρείται πως αναπτύσσεται ασθενής διεπιφάνεια ανάμεσα στη μήτρα και στα νανοδιαμάντια.

Η προσθήκη νανοδιαμαντιών δεν ενισχύει σημαντικά την αντοχή των εποξικών νανوسύνθετων, ενώ υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί που στα συγκεκριμένα υλικά εμπλέκονται στην αντοχή σε θραύση όπως η εκτροπή της ρωγμής και η εναπόθεση της ρωγμής[43].

Στον μηχανισμό εκτροπής της ρωγμής, η ρωγμή εκτρέπεται από το αρχικό μονοπάτι ανάπτυξης της όταν αυτό συναντά τα νανοσωματίδια. Με τον ίδιο τρόπο εναποτίθεται η ρωγμή ανάμεσα στη νανοενίσχυση και επεκτείνεται σε μεγαλύτερη διαδρομή σύμφωνα με το μηχανισμό εναπόθεσης. Οι ζώνες συσσωματωμάτων που αυξάνουν την αντοχή σε θραύση των νανοσύνθετων και η τάση που αναπτύσσεται ανάμεσα στη μήτρα και στα νανοδιαμάντια είναι οι σημαντικότερες παράμετροι στα νανοσύνθετα υλικά. Επιπλέον η ζώνη συσσωμάτωσης που αναπτύσσεται έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών[43]

Η προσθήκη νανοδιαμαντιών στα εποξικά πολυμερή υλικά έχει επιπλέον ως αποτέλεσμα την αύξηση της σκληρότητας των υλικών η οποία αυξάνεται όσο μεγαλύτερη ποσότητα νανοσωματιδίων προστίθεται στο νανοσύνθετο. Η σκληρότητα είναι ανεξάρτητη των βασικών μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού και της παρουσίας συσσωματωμάτων επειδή τα νανοδιαμάντια που προστίθενται εμποδίζουν την παραγωγή και ανάπτυξη των τοπικών τάσεων περιορίζοντας την υποβάθμιση του πολυμερούς[44].

Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι η προσθήκη νανοδιαμαντιών στα epoxy νανοσύνθετα αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας κατά Young και την αντοχή σε θραύση, ενώ έχει προσδιοριστεί ότι το μέγιστο μέτρο ελαστικότητας των εποξικών νανοσύνθετων παρουσιάζεται για προσθήκη νανοδιαμαντιών ίση με 10%.[45].



Σχήμα 4.2: Μεταβολή της μέγιστης τάσης και του μέτρου του Young για epoxy νανοσύνθετα με νανοδιαμάντια[45]

Εξαιτίας των ισχυρών δεσμών ανάμεσα στα νανοσωματίδια δεν είναι εύκολη η επίτευξη της ομοιόμορφης διασποράς των νανοδιαμαντιών στο νανοσύνθετο, με αποτέλεσμα να υπάρχει διεπιφανειακή διείσδυση ανάμεσα στη μήτρα του πολυμερούς και τα νανοσωματίδια. Επειδή ο σχηματισμός ισχυρών διεπιφανειακών δεσμών ανάμεσα στη μήτρα και στα νανοδιαμάντια μεταφέρουν τα φορτία στο πληρωτικό υλικό τα νανοσύνθετα μπορούν να μεταφέρουν υψηλότερα φορτία.

Βιβλιογραφία

1. Fallman, B.D., *Nanomaterials*. Chapter 6 in Materials Chemistry Springer Editions 2007.
2. P.M. Ajayan, P.R., M. Riihle, *Structure of carbon nanotube-based nanocomposites*. J. Microsc.-Oxford, 1997. **185**: p. 275-282.
3. H.J. Gao, B.H.J., I.L. Jager, E. Arzt, P. Fratzl, *Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from Nature*. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 2003. **100**: p. 5997.
4. Bhushan, B., *Handbook of Nanotechnology*. Springer, 2004.
5. Kamigaito, O., *What can be improved by nanometer composites?* . Journal of Japan Society of Powder Metallurgy., 1991. **38**: p. 315-321.
6. Kojima Y, U.A., Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O., *Synthesis of nylon 6–clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1993. **31**: p. 983-986.
7. Santana O.O., M.A.J., *Homogeneous nucleation of the dispersed crystallisable component of immiscible polymer blends*. Polym Bull., 1994. **32**: p. 471-477.
8. Woo E, H.J., Jeong YG, Shin K. Phys Rev Lett 2007;98:136103., *From homogeneous to heterogeneous nucleation of chain molecules under nanoscopic cylindrical confinement*. Phys Rev Lett., 2007. **98**: p. 136103.
9. Zhang, Q.X., Yu, Z.Z., Yang, M.S., Ma, J. and Mai, Y.W., *Multiple Melting and Crystallization of Nylon-66/Montmorillonite Nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics, , 2003. **41**: p. 2861-2869.
10. Mu B, W.Q., Wang H, Jian L., *Nonisothermal Crystallization Kinetics of Nylon 66/Montmorillonite Nanocomposites*. Journal of Macromolecular Science, Part B:Physics, 2007. **46**: p. 1093-1104.
11. Guerin G, P.h.R., *Thickness dependence of free-standing thin films*. Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics,, 2007. **45**: p. 10-17.
12. Rittigstein P, T.J., *Polymer–Nanoparticle Interfacial Interactions in Polymer Nanocomposites: Confinement Effects on Glass Transition Temperature and Suppression of Physical Aging*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006. **44**: p. 2935-2943.
13. Jimenez G, O.N., Kawai H, Ogihara T., *Structure and thermal/ mechanical properties of poly (ϵ -caprolactone) - clay blend*. Journal of Applied Polymer Science, 1997. **64**: p. 2111-2120.

14. Gangopadhyay R, A.D., *Conducting polymer nanocomposites: a brief overview*. Chemistry of Materials, 2000. **12**: p. 608-622.
15. Vaia RA, G.E., *Lattice of polymer melt intercalation in 165. organically modified layered silicates*. Macromolecules, 1997. **30**: p. 7990-7999.
16. Sandler J, S.M., Prasse T, Bauhofer W, Schulte K, Windle AH, *Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties*. Polymer, 1999. **40**: p. 5967-5971.
17. Wang Z, P.T., *Hybrid organic-inorganic nanocomposites: exfoliation of magadiite nanolayers in an elastomeric epoxy polymer*. Chemistry of Materials, 1998. **10**: p. 1820-1826.
18. Azeez, A.A., Rhee, K.Y., Park, S., J., Hui, D., *Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review*. Composites Part B: Engineering, 2013. **45**: p. 308-320.
19. Elveflow, *PDMS a review*. <http://www.elveflow.com/microfluidic-reviews-and-tutorials/the-poly-di-methyl-siloxane-pdms-and-microfluidic>.
20. Dow Corning, *Physical and chemical properties of silicone (polydimethylsiloxane)*. <http://www.dowcorning.com/content/discover/discoverchem/properties.aspx>.
21. Hillborg, H., Gedde, U.W., *Hydrophobicity Changes in Silicone Rubbers*. . IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, , 1999. **6**: p. 703-717.
22. Kim, J., Chaudhury M.K. & Owen, M.J. , *Hydrophobicity Loss and Recovery of Silicone HV Insulation*. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,, 1999. **6**: p. 695-702.
23. Grace, T., *An introduction to carbon nanotubes*. Center on Polymer Interfaces and Macromolecular Assemblies, (CPIMA); CPIMA RET Program available from http://web.stanford.edu/group/cpima/education/nanotube_lesson.pdf, 2003.
24. Scoville, C., Cole, R., Hogg, J., Faroque, O., Russel, A, *Carbon Nanotubes*. <http://courses.cs.washington.edu/courses/csep590a/08sp/projects/CarbonNanotubes.pdf>.
25. Adams, T., *Physical properties of carbon nanotubes*. <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/ntproperties/>.
26. Bauhofer, W.K., J.Z. , *A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites*. Compos. Sci. Technol, 2009. **69**: p. 1486-1498.

27. Liu C.X., C., J.W, *Improved Dispersion of Carbon Nanotubes in Polymers at High Concentrations* *Nanomaterials* 2012. **2**: p. 329-347.
28. Clarson, S.J., Semlyen, J.A., *Siloxane Polymers*, . Englewood Cliffs, ISBN 0138163154, New York., 1993.
29. Lavielle, L.S., J. , *Surface properties of graft polyethylene in contact with water*. . *Journal of Colloid and Interface Science*, , 1985. **106**: p. 438-445.
30. Demir, M.M., Menciloglu, Y.Z. & Erman, B. , *Effect of filler amount on thermoelastic properties of poly(dimethylsiloxane) networks*, . *Polymer*, , 2005. **46**: p. 4127-4136.
31. Liu, C.H., Huang, H., Wu, Y. & Fan, S.S. (2004). . , *Thermal conductivity improvement of silicone elastomer with carbon nanotube loading*. *Applied Physics Letters*, , 2004. **84**: p. 4248-4250.
32. Khosla, A., Gray,B.L, *Preparation, characterization and micromolding of multi-walled carbon nanotube polydimethylsiloxane conducting nanocomposite polymer*. *Materials Letters*, 2009. **63**: p. 1203-1206.
33. Lewis RS, M.T., Wacker JF, Anders E, Steel E, *Interstellar diamonds in meteorites*. *Nature*, 1987. **326**: p. 160-162.
34. N. D. Drummond, A.J.W., R. J. Needs, and G. Galli, *Electron Emission from Diamondoids: A Diffusion Quantum Monte Carlo Study*. *Phys. Rev. Lett*, 2005. **95**.
35. Adiga, V.P., Sumant, A.V., Gudeman, C., Auciello, O, *Mechanical stiffness and dissipation in ultrananocrystalline diamond microresonators*. *Phys. Rev. B*, 2009. **79**: p. 245403.
36. Daulton TL, E.D., Bernatowicz TJ, Lewis RS, Buseck PR, *Genesis of presolar diamonds comparative high resolution transmission electron microscopy study of meteoritic and terrestrial nano diamonds*. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996. **60**: p. 4853-4872.
37. V. A. Pushkarchuk, S.Y.K., A. P. Nizovtsev, A. L. Pushkarchuk, A. B. Filonov, and V. E. Borisenko, *MODELING THE ATOMIC AND ELECTRONIC STRUCTURE OF DIAMOND NANOCRYSTALS CONTAINING [NV]-CENTERS BY THE DENSITY FUNCTIONAL METHOD*. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2007. **74**: p. 95-101.
38. Knauert, S.T., Douglas, J.E., Starr, F.W, *The Effect of Nanoparticle Shape on Polymer-Nanocomposite Rheology and Tensile Strength*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2007. **45**: p. 1882-1897.

39. Wu, W., Nancollas, G.H., *Determination of interfacial tension from crystallization and dissolution data*. Advances in Colloid and Interface Science, 1999. **79**: p. 229-279.
40. Gruen, D.M., *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*. Purification and Functionalization of Nanodiamond, Chapter 18, 2005. **Eds., Springer, the Netherlands, 241 2005**.
41. Zhao, Y.-Q., Lau, K.-T., Kim, J.-k., Xu, C.-L., Zhao, D.-D., Li, H.-L., *Nanodiamond/poly (lactic acid) nanocomposites: Effect of nanodiamond on structure and properties of poly (lactic acid)*. Compos Part B-Eng, 2010. **41**: p. 646-653.
42. Hosokawa, M., *Nanoparticle technology handbook*. Elsevier 2007.
43. B. Wetzel, P.R., F. Hauptert, K. Friedrich, *Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms*. Eng Fract Mech, 2006. **73**: p. 2375-2398.
44. Liang, Y.M., Liecht, K.M., *On the large deformation and localization behavior of an epoxy resin under multi-axial stress states*. Int J Solids Struct., 1996. **33**: p. 1479-1500.
45. Ayatollahi, M.R., Shadlou, S., Allishahi, E, *Mechanical behaviour of nanodiamond/epoxy nanocomposites*. Int J Fracture, 2011. **170**: p. 95-110.

5. ΒΙΟΡΥΠΑΝΣΗ

Ως βιορύπανση χαρακτηρίζεται ο ανεπιθύμητος αποικισμός επιφανειών από θαλάσσιους οργανισμούς όπως βακτήρια, πεταλίδες (barnacles) και άλγη [1]. Είναι ευρύτατα διαδεδομένη στο θαλάσσιο περιβάλλον, επηρεάζει σημαντικά την ναυτιλιακή βιομηχανία και οι επιπτώσεις της είναι οικονομικές και περιβαλλοντικές.[2]

Η προσκόλληση οργανισμών στα ύφαλα των πλοίων αυξάνει το βάρος τους αλλά και την τριβή που δέχεται η επιφάνεια κατά την κίνηση του σκάφους, και έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της ταχύτητας και της δυνατότητας ελιγμών. Λόγω της ελάττωσης της ταχύτητας, η αναγκαία ποσότητα καυσίμου που πρέπει να καταναλωθεί για φτάσει το σκάφος στον προορισμό του αυξάνεται, και ως εκ τούτου αυξάνεται και η ατμοσφαιρική ρύπανση που οφείλεται σε αυτό. Εκτός από την ατμοσφαιρική ρύπανση, η βιορύπανση των πλοίων οδηγεί και σε επιμόλυνση των οικοσυστημάτων με οργανισμούς οι οποίοι δεν ανήκουν σε αυτά. Τέτοια μετακίνηση οργανισμών θεωρείται πιθανός κίνδυνος για την ισορροπία των οικοσυστημάτων. [3][4].

Ο κύριος τρόπος αντιμετώπισης της βιορύπανσης στα ύφαλα των πλοίων είναι οι αντιρρυπαντικές επιστρώσεις, γνωστές και ως υφαλοχρώματα. Οι δύο κύριες προσεγγίσεις για τη δημιουργία εμπορικών βαφών κατά της βιορύπανσης είναι τα «αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα», τα οποία δεν επιτρέπουν την εγκατάσταση των οργανισμών και τα «υφαλοχρώματα που απομακρύνουν την βιορύπανση», στα οποία οι μικροοργανισμοί απομακρύνονται από την επιφάνεια υπό την επίδραση υδροδυναμικών δυνάμεων, επειδή είναι ασθενώς προσκολλημένοι σε αυτήν. Οι αντιρρυπαντικές επιστρώσεις βασίζονται συνήθως στην ελεγχόμενη απελευθέρωση βιοκτόνων, τα οποία έχουν στόχο να σκοτώσουν τους εποικιστικούς οργανισμούς. Με την αύξηση, όμως, των περιβαλλοντικών περιορισμών που επιβάλλονται για τα βιοκτόνα, όπως η οδηγία του Ε.Κ. για τα προϊόντα που περιέχουν βιοκτόνα [5], η δημιουργία νέων δραστικών συστατικών για χρήση σε αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα είναι μια χρονοβόρα διαδικασία, η οποία αυξάνει το κόστος και το χρόνο που απαιτείται για την

ανάπτυξη μιας νέας επίστρωσης. Για αυτό το λόγο η έμφαση για τεχνολογικές καινοτομίες εστιάζεται στα μη τοξικά υφαλοχρώματα τα οποία εκμεταλλεύονται τις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειας τους, είτε για να αποτρέψουν τους οργανισμούς να εγκατασταθούν στην επιφάνεια, είτε για να μειώσουν την πρόσφυση τους στην επιφάνεια.

Η κρίσιμη διαδικασία αλληλεπίδρασης επιφάνειας -ρυπαντικού οργανισμού, από την οποία προκύπτει η βιορύπανση, λαμβάνει χώρα στη νανο- και μικρο-κλίμακα. Για το λόγο αυτό ερευνάται με μεγάλο ενδιαφέρον η κατασκευή μη τοξικών υφαλοχρωμάτων με ενσωματωμένα στοιχεία νανοτεχνολογίας για την καλύτερη αποτελεσματικότητά τους στην αντιμετώπιση της βιορύπανσης.[6]

Βιβλιογραφία

1. Lewis, J. A., Watson, C., & ten Hove, H. (2006). Establishment of the Caribbean serpulid tubeworm *Hydroides sanctaecrucis* Kroyer [in] Morch, 1863, in Northern Australia. *Biol. Invasions* , 8, 665-671.
2. Townsin, R. L. (2003). The Ship Hull Fouling Penalty. *Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research* , 19 (1), 9-15.
3. Brancato, M. S. (1999). Riding the Crest into the 21st Century. *OCEANS '99 MTS/IEEE*. 2, σ. 676. Seattle: Holland Publications.
4. Reise, K., Gollasch, S., & Wolff, W. J. (1998). Introduced marine species of the North Sea coasts. *Helgoländer Meeresuntersuchungen* , 52 (3-4), 219-234.
5. EC. (1998). Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market . *Official Journal of the European Communities* , L 123, 1-63.
6. Παρούσης Θεμιστοκλής, Σύνθεση και χαρακτηρισμός προστατευτικών επιστρώσεων με αντιρρυπαντικές (antifouling) ιδιότητες για θαλάσσιες εφαρμογές, διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, 2014

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

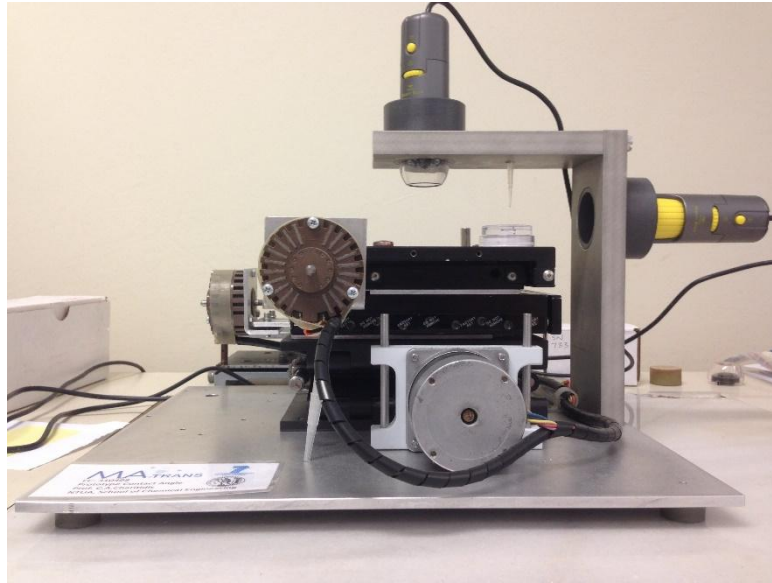
Εισαγωγή

Στο πειραματικό κομμάτι της εργασίας γίνεται σχεδιασμός και εξηγείται η μεθοδολογία για τη χρήση της πρότυπης διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της γωνίας επαφής. Στη συνέχεια, γίνεται μελέτη της γωνίας επαφής και της επιφανειακής ενέργειας νανοσύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας με χρήση τριών διαλυτών, απεσταγμένο νερό, γλυκερόλη ($C_3H_8O_3$ 99%) και διωδομεθάνιο (CH_2I_2 99%). Συγκεκριμένα, τα υλικά που μελετώνται είναι πολυδιμεθυλοσιλοξάνη με νανοσωλήνες άνθρακα (μονοφλοιϊκούς και πολυφλοιϊκούς) και εποξειδική ρητίνη με νανοδιαμάντια. Τέλος, αναζητείται σχέση μεταξύ της διαβρεξιμότητας των υλικών αυτών και της επιφανειακής τους ενέργειας συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε νανοσωματίδια.

1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

1.1. Περιγραφή διάταξης

Η διάταξη prototype contact angle microscope (Εικόνα 1.1) αποτελείται από μια κινούμενη τράπεζα με δυνατότητα μετατόπισης σε τρεις διαστάσεις, δύο κάμερες με δυνατότητα εστίασης (zoom) x200 και x500 καθώς και τον πίνακα ελέγχου κίνησης της τράπεζας. Η τράπεζα στηρίζεται σε μεταλλική βάση για μεγαλύτερη σταθερότητα. Οι κάμερες στηρίζονται σε ειδικά διαμορφωμένο μεταλλικό σκελετό κάθετα στο επίπεδο της κινούμενης τράπεζας, η μία άνωθεν, για χρήση σε οπτική μικροσκοπία των δειγμάτων, και η δεύτερη παράλληλη προς τη βάση της τράπεζας, για χρήση στη μέτρηση της γωνίας επαφής. Για τις ανάγκες της μέτρησης γωνίας επαφής, πηγή φωτός με διάχυση τοποθετείται έναντι της κάμερας μέτρησης, η οποία είναι συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό υπολογιστή που διαθέτει κατάλληλο λογισμικό για τη χρήση της (MicroViewer).



Εικόνα 1.1: Πρωτότυπη διάταξη contact angle microscope

1.2. Δείγματα προς μέτρηση και Διαλύτες

Τα δείγματα που εξετάζονται, όπως έχει αναφερθεί, είναι νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά πολυμερή και τρία διαφορετικά είδη ενισχυτικού μέσου.

Τα νανοσύνθετα με πολυμερική μήτρα πολυδιμεθυλοσιλοξάνης (PDMS) ενισχύονται με πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) σε περιεκτικότητες κατά βάρος 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5% και 3% και με μονοφλοϊικούς νανοσωλήνες άνθρακα (SWCNTs) σε περιεκτικότητες κατά βάρος 0.1%, 0.2%, 0.5%, 1% και 3%. Η προσθήκη των νανοσωλήνων στο μίγμα της πολυμερικής μήτρας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του διαλύματος, με μηχανική ανάδευση, για αναλογία βάσης-σκληρυντή 1:1 και χρόνο σκλήρυνσης 48 ώρες στους 25°C. [1]

Σε πολυμερική μήτρα εποξειδικής ρητίνης (epoxy resin) διασπείρονται ως ενισχυτικό μέσο νανοδιαμάντια (NDs). Η παρασκευή των νανοσύνθετων πραγματοποιήθηκε για περιεκτικότητες epoxy (63% wt), διασυνδέτη (cross-linker)(37% wt) και ενισχυτικό μέσο (NDs)(0.4-5%). Το μίγμα ομογενοποιήθηκε με μηχανική ανάδευση (20,000 rpm για 2 λεπτά) και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε θάλαμο υπερήχων (37 kHz/15 λεπτά) και θάλαμο

κενού (20 λεπτά) για την αποβολή των παγιδευμένων φυσαλίδων αερίου στο μίγμα. Για την μορφοποίησή του το μίγμα τοποθετήθηκε σε κατάλληλα καλούπια πριν ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός. [2]

Οι σύντομες ονομασίες των δειγμάτων, το είδος του ενισχυτικού μέσου και το ποσοστό % κατά βάρος του ενισχυτικού μέσου για κάθε πολυμερική μήτρα παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1.1).

Οι διαλύτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της γωνίας επαφής και στη συνέχεια συμμετέχουν στον υπολογισμό της επιφανειακής ενέργειας των δειγμάτων είναι απεσταγμένο νερό, γλυκερόλη ($C_3H_8O_3$ 99%) και διιωδομεθάνιο (CH_2I_2 99%). Επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένοι διαλύτες καθώς χρησιμοποιούνται κατά κόρων σε πειράματα διαβροχής, για τον υπολογισμό της επιφανειακής ενέργειας των υλικών.

Πίνακας 1.1: Δείγματα νανοσύνθετων πολυμερών που εξετάζονται – Σύντομες ονομασίες, είδος ενισχυτικού μέσου και περιεκτικότητα % κατά βάρος ενισχυτικού μέσου

Πολυμερική Μήτρα PDMS			Πολυμερική Μήτρα Epoxy		
<i>Κωδικός Δείγματος</i>	<i>Ενισχυτικό μέσο</i>	<i>Περιεκτικότητα σε ενισχυτικό % κατά βάρος</i>	<i>Κωδικός Δείγματος</i>	<i>Ενισχυτικό μέσο</i>	<i>Περιεκτικότητα σε ενισχυτικό % κατά βάρος</i>
PDMS	-	0	E-ND-04-1	NDs	0,4
PDMS_1301	MWCNTs	0,1	E-ND-08-1	NDs	0,8
PDMS_1302	MWCNTs	0,2	E-ND-12-1	NDs	1,2
PDMS_1303	MWCNTs	0,3	E-ND-16-1	NDs	1,6
PDMS_1304	MWCNTs	0,4	E-ND-20-1	NDs	2,0
PDMS_1305	MWCNTs	0,5	E-ND-24-1	NDs	2,4
PDMS_1310	MWCNTs	1,0	E-ND-3-1	NDs	3,0
PDMS_1315	MWCNTs	1,5	E-ND-5-1	NDs	5,0
PDMS_1320	MWCNTs	2,0			
PDMS_1325	MWCNTs	2,5			
PDMS_1330	MWCNTs	3,0			
PDMS_401/1	SWCNTs	0,1			
PDMS_402/1	SWCNTs	0,2			
PDMS_405/1	SWCNTs	0,5			
PDMS_410/1	SWCNTs	1,0			
PDMS_430/1	SWCNTs	3,0			

1.3. Μεθοδολογία Μέτρησης

Για τη μέτρηση της γωνίας επαφής ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα. Η μεθοδολογία που ακολουθεί αποτελεί και οδηγό χρήσης της πρότυπης διάταξης μέτρησης γωνίας επαφής και του λογισμικού ImageJ για τον υπολογισμό της γωνίας επαφής. Για την βαθμονόμηση της κλίμακας στο λογισμικό χρησιμοποιείται το πρότυπο μέτρησης Ramé-Hart Combo Calibration Device, το οποίο είναι απαραίτητο για την αντιστοίχιση των εικονοκυττάρων (pixel ratio) της εικόνας μέτρησης με γνωστή, σταθερή μονάδα μήκους. Για όλα τα δείγματα πραγματοποιούνται τουλάχιστον πέντε μετρήσεις για στατιστικούς λόγους, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η επαναληψιμότητα της μεθόδου.

[1] Προετοιμασία Διάταξης

- Ρύθμιση ύψους κινούμενης τράπεζας από ηλεκτρονικό πίνακα ελέγχου, έτσι ώστε το δείγμα να είναι στο ύψος του φακού από τον οποίο γίνεται η μέτρηση.
- Ρύθμιση οπίσθιου φωτισμού, έτσι ώστε να είναι στο ύψος του φακού της κάμερας.
- Εισαγωγή διαθλατήρα φωτός ανάμεσα στην πηγή φωτός και τη θέση του δείγματος.

[2] Προετοιμασία Κάμερας

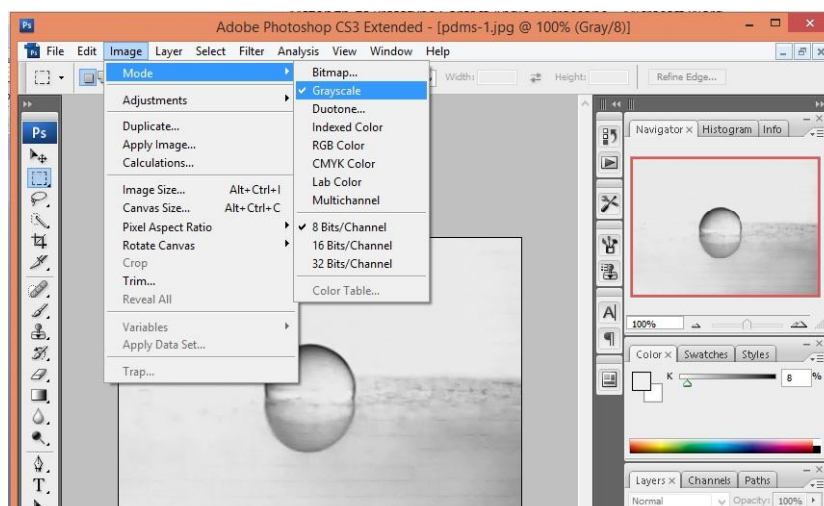
- Εκκίνηση λογισμικού MicroViewer.
- Επιλογή κάμερας από την οποία γίνεται η καταγραφή.
- Ρύθμιση γωνίας λήψης της κάμερας, η οποία καθορίζεται από το ύψος της κάμερας και τη γωνία του φακού, έτσι ώστε η σταγόνα να απεικονίζεται κάθετα στην εικόνα.
- Ρύθμιση εστίασης φακού, έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί η ποιότητα της εικόνας που λαμβάνεται.
- Ρύθμιση φωτισμού, εφόσον κριθεί απαραίτητο για τη βέλτιστη απεικόνιση του δείγματος.

[3] Διαδικασία Λήψης Εικόνας Ρύθμισης Κλίμακας (Calibration)

- Τοποθέτηση του Ramé-Hart Combo Calibration Device μπροστά από το φακό της κάμερας κάθετα, έτσι ώστε να φαίνεται ολόκληρη σφαίρα.
- Λήψη εικόνας και αποθήκευσή της σε φάκελο δεδομένων της κάμερας MicroViewer (Picture).

[4] Διαδικασία Λήψης Εικόνας-Βιντεοσκοπήσης Σταγόνας

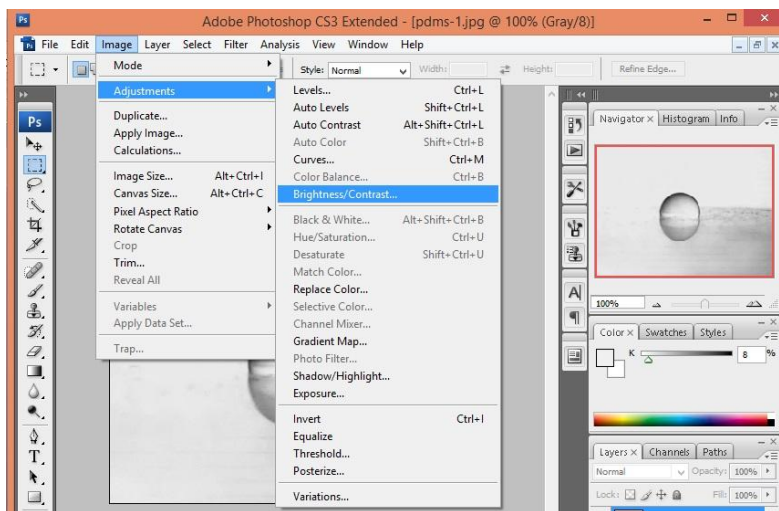
- Εισαγωγή δείγματος μπροστά από το φακό της κάμερας.
- Λήψη δεδομένης ποσότητας υγρού μέτρησης με μικροπιπέτα.
- Τοποθέτηση πιπέτας πάνω από το δείγμα μέσα από την οπή στο μεταλλικό σκελετό της διάταξης. Η απόσταση πιπέτας – δείγματος ρυθμίζεται ώστε να ελαχιστοποιείται η κίνηση της σταγόνας κατά την επαφή της με το δείγμα.
- Έναρξη βιντεοσκοπήσης, ρίψη σταγόνας και τέλος βιντεοσκοπήσης.
- Αποθήκευση βιντεοσκοπήσης σε φάκελο δεδομένων της κάμερας MicroViewer (Video).
- Επιλογή κατάλληλου στιγμιότυπου αμέσως μετά τη ρίψη της σταγόνας, σε περίπτωση βιντεοσκοπήσης
-



Εικόνα 1.2: Επεξεργασία εικόνας στο Adobe Photoshop-Μετατροπή σε διαβαθμίσεις του γκρι

[5] Επεξεργασία Εικόνας σε Adobe Photoshop©

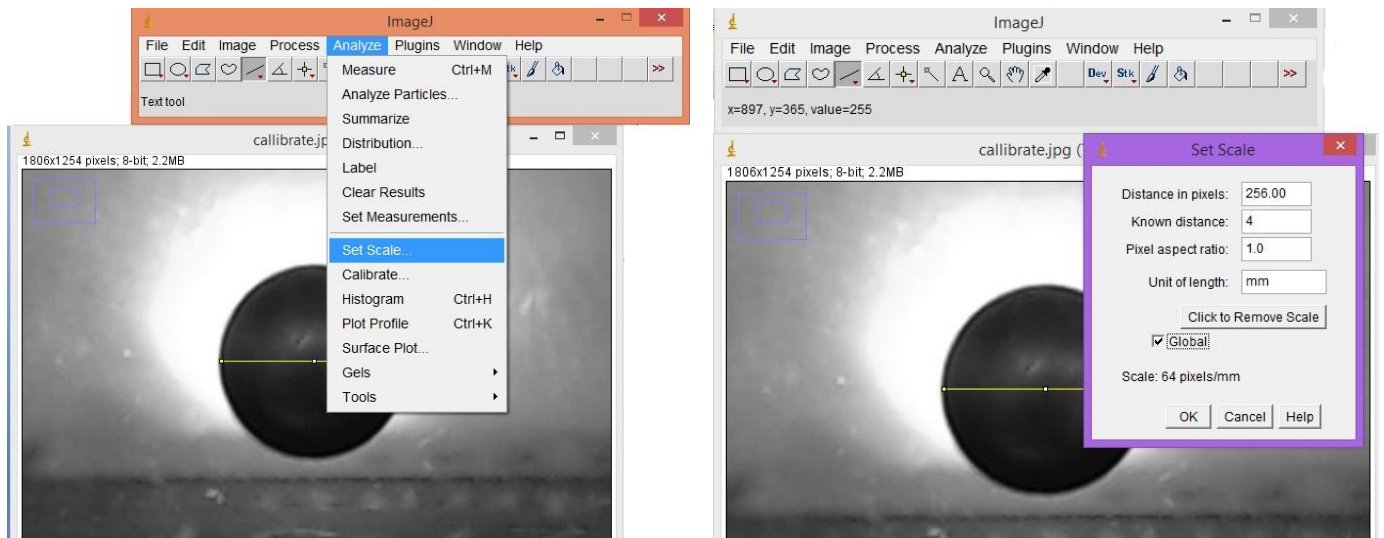
- Εκκίνηση του Adobe Photoshop©
- Άνοιγμα εικόνας στο Adobe Photoshop©: File→ Open
- Επεξεργασία χρωματισμού εικόνας από έγχρωμο σε διαβαθμίσεις του γκρι (grayscale): Image → Mode→ Grayscale
- Επεξεργασία φωτεινότητας και αντίθεσης εικόνας : Image → Adjustments → Brightness/Contrast
- Αποθήκευση νέας εικόνας σε επιλεγμένο φάκελο δεδομένων



Εικόνα 1.3: Επεξεργασία εικόνας στο Adobe Photoshop-Βελτιστοποίηση Φωτεινότητας και Αντίθεσης

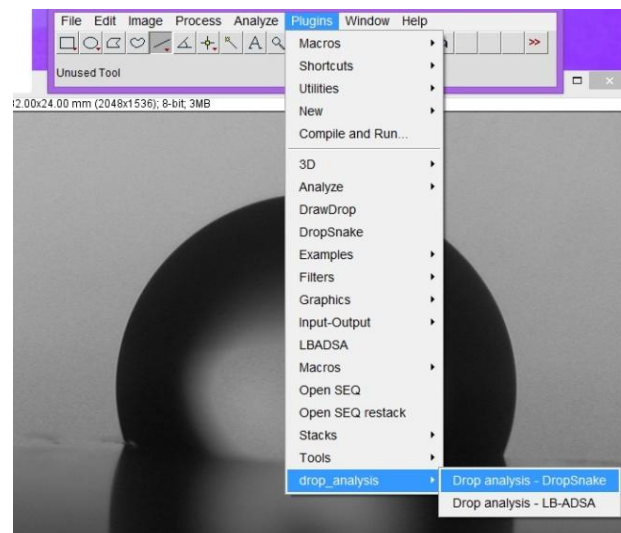
[6] Υπολογισμός Γωνίας Επαφής σε ImageJ

- Εκκίνηση του ImageJ
- Άνοιγμα εικόνας από μέτρηση Ramé-Hart Combo Calibration Device (σε grayscale)
- Ρύθμιση κλίμακας εικόνας – μετατροπή των pixels σε mm:
 - ✓ Φέρουμε ευθεία γραμμή επί της διαμέτρου της σφαίρας
 - ✓ Επιλέγουμε Analyze → Set Scale
 - ✓ Known distance=4 , Unit=mm , Global (επιλογή)








Εικόνα 1.4: Εξακρίβωση κλίμακας αντιστοίχισης εικονοκυττάρων (pixels) με γνωστή μονάδα μήκους με χρήση εικόνας προτύπου Ramé-Hart Combo Calibration Device

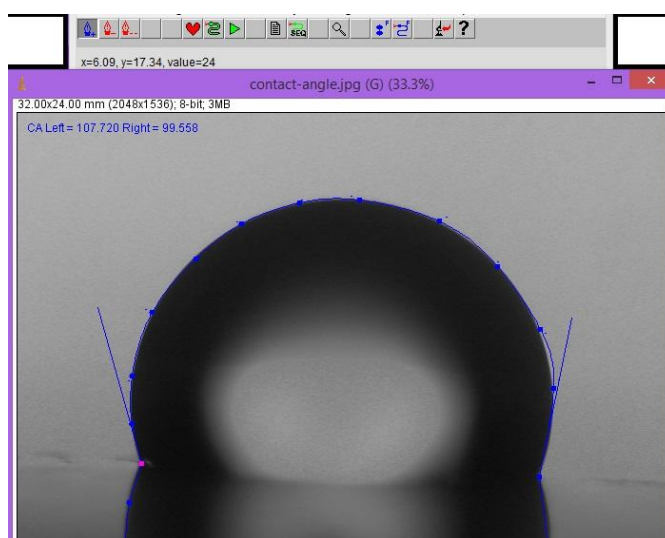
- Άνοιγμα επεξεργασμένης εικόνας: File→ Open
- Εκκίνηση προγράμματος για ανάλυση σταγόνας DropSnake:
Plugins→drop_analysis→Drop analysis – DropSnake





Εικόνα 1.5: Επιλογή υποπρογράμματος λογισμικού για τον υπολογισμό της γωνίας επαφής (DropSnake plugin)

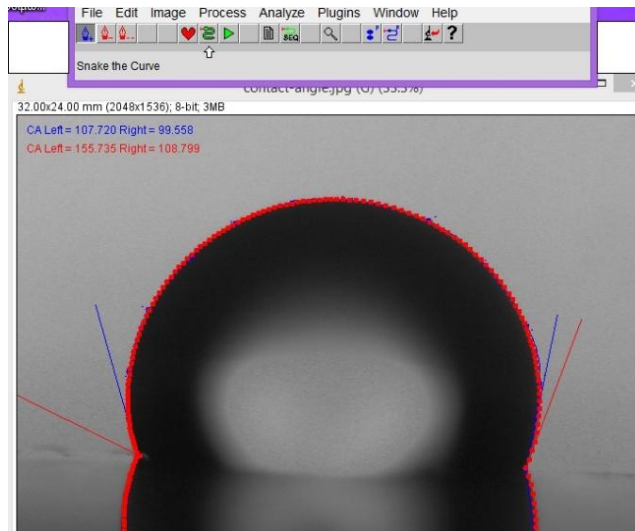
- Επιλέγουμε το πρώτο (μπλε) εικονίδιο-πέννα  και τοποθετούμε σημεία περιμετρικά της σταγόνας από αριστερά προς τα δεξιά, με το τελευταίο σημείο να επιστρέφει στο πρώτο. Η περίμετρος που

δημιουργείται προσαρμόζεται ώστε να είναι όσο το δυνατόν πιο ακριβής στα όρια της σταγόνας. Χρησιμοποιούμε το μπλε εικονίδιο – φίδι  για να λάβουμε μία ομαλή καμπύλη των αρχικών σημείων που έχουμε επιλέξει. Σε περίπτωση που είναι ικανοποιητική η καμπύλη αυτή, την αποδεχόμαστε πατώντας το πράσινο εικονίδιο – τρίγωνο , αλλιώς τη διορθώνουμε αφαιρώντας ένα ή όλα τα σημεία που έχουν προστεθεί επιλέγοντας το αριστερό  ή το δεξί εικονίδιο-πέννα  αντίστοιχα.




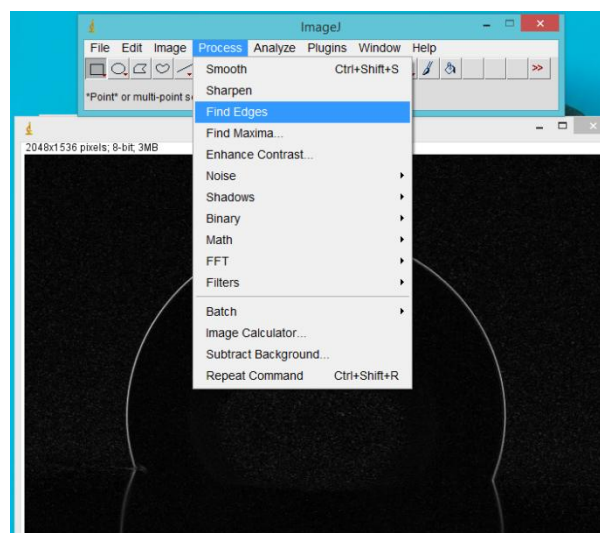
Εικόνα 1.6: Αρχική χειροκίνητη τοποθέτηση σημείων περιμετρικά της σταγόνας προς μέτρηση

- Επιλέγουμε το πράσινο εικονίδιο-φίδι  και γίνεται από το πρόγραμμα υπολογισμός των χαρακτηριστικών της σταγόνας (κόκκινα σημεία). Αν τα χαρακτηριστικά αυτά είναι ικανοποιητικά αποδεχόμαστε τις τιμές πατώντας το πράσινο εικονίδιο-τρίγωνο . Οι τιμές για τα χαρακτηριστικά της γωνίας που έχουν γίνει αποδεκτά εμφανίζονται στο παράθυρο Final Curves του DropSnake που ανοίγει κατά την εκκίνηση του προγράμματος.



Εικόνα 1.7: Υπολογισμός γωνίας επαφής από το περίγραμμα της σταγόνας από το λογισμικό

- Επιστρέφουμε στο ImageJ επιλέγοντας το μαύρο εικονίδιο-μικροσκόπιο . Στη συνέχεια, κλείνουμε την εικόνα μέτρησης (όχι την εικόνα calibration) και συνεχίζουμε ανοίγοντας την επόμενη εικόνα μέτρησης και επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία.
- Σε περίπτωση που τα όρια της σταγόνας δεν είναι αρκετά ευδιάκριτα, το ImageJ δίνει τη δυνατότητα για περαιτέρω επεξεργασία της εικόνας από το μενού Image. Επίσης, δίνει τη δυνατότητα εύρεσης των ακραίων σημείων που εμφανίζονται στην εικόνα με την επιλογή Process→Find edges



Εικόνα 1.8: Επεξεργασία εικόνας από το λογισμικό ImageJ για την ευκολότερη διάκριση των ορίων της σταγόνας

2. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

2.1. Εύρεση βέλτιστου όγκου σταγόνας

Είναι γνωστό ότι η τιμή της γωνίας επαφής εξαρτάται άμεσα από τον όγκο της σταγόνας [3][4][5], συνεπώς πραγματοποιήθηκε αναζήτηση του βέλτιστου όγκου σταγόνας για τις περεταίρω μετρήσεις. Για το σκοπό αυτό έγινε μέτρηση της γωνίας επαφής στα νανοσύνθετα PDMS/MWCNTs και PDMS/SWCNTs με χρήση αποσταγμένου νερού. Οι όγκοι σταγόνας που εξετάστηκαν ήταν 5 μl, 10μl και 15 μl. Επιχειρήθηκε η εύρεση του όγκου αυτού για τον οποίο επιτυγχάνεται συμβιβασμός ανάμεσα στις αναλυτικές δυνατότητες της κάμερας και του λογισμικού και στις απαιτήσεις της μεθόδου ως προς την ακρίβεια των παραδοχών.

Για να ισχύουν οι παραδοχές ως προς τις δυνάμεις που επηρεάζουν το σχήμα της σταγόνας, και χαρη στις οποίες είναι δυνατός ο μετέπειτα υπολογισμός της επιφανειακής ενέργειας των δειγμάτων, απαιτείται ο όγκος της σταγόνας να είναι αρκετά μικρός ώστε να μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες οι εξωτερικές δυνάμεις που ασκούνται σε αυτή (όπως είναι η δύναμη της βαρύτητας), ενώ για την εξασφάλιση της επαναληψιμότητας της μεθόδου απαιτείται αρκετά μεγάλος όγκος ώστε να είναι εύκολη η διάκριση των ορίων της σταγόνας στο λογισμικό ImageJ, βάσει και της δεδομένης ευκρίνειας της κάμερας. Δεδομένου ότι, όπως προαναφέρθηκε, η μέθοδος αυτή μέτρησης της γωνίας επαφής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ικανότητα και εμπειρία του χειριστή, η σωστή επιλογή των ορίων της σταγόνας έχει μεγάλη σημασία για την επίτευξη σωστών αποτελεσμάτων.

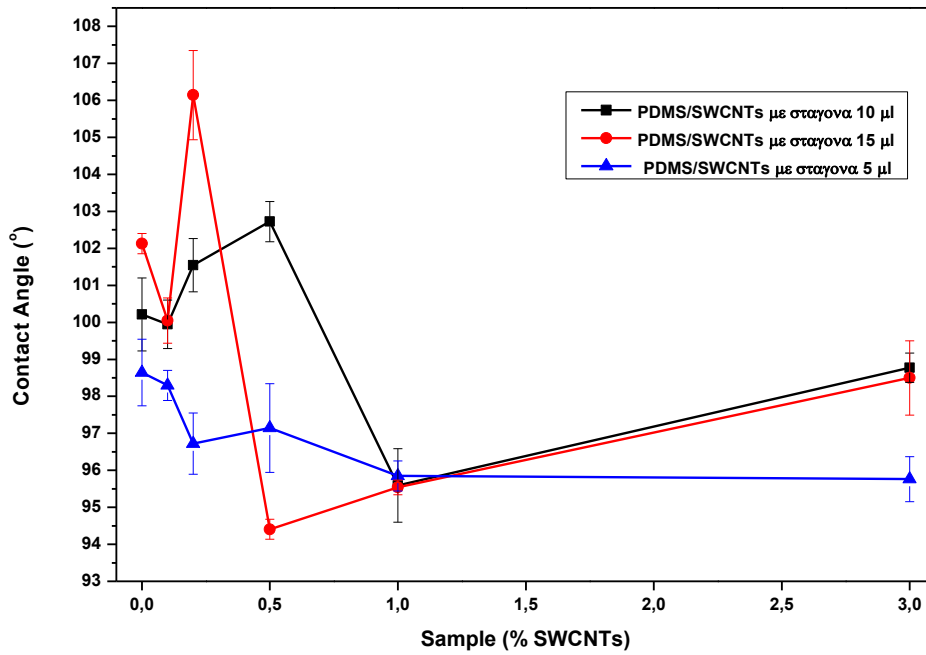
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 2.1, Πίνακας 2.2). Σχηματική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων πραγματοποιείται στα σχήματα που ακολουθούν (Σχήμα 2.1, Σχήμα 2.2).

Πίνακας 2.1: Αποτελέσματα μετρήσεων για δείγματα PDMS/SWCNTs για απεσταγμένο νερό με όγκο σταγόνας 5μl, 10μl και 15μl

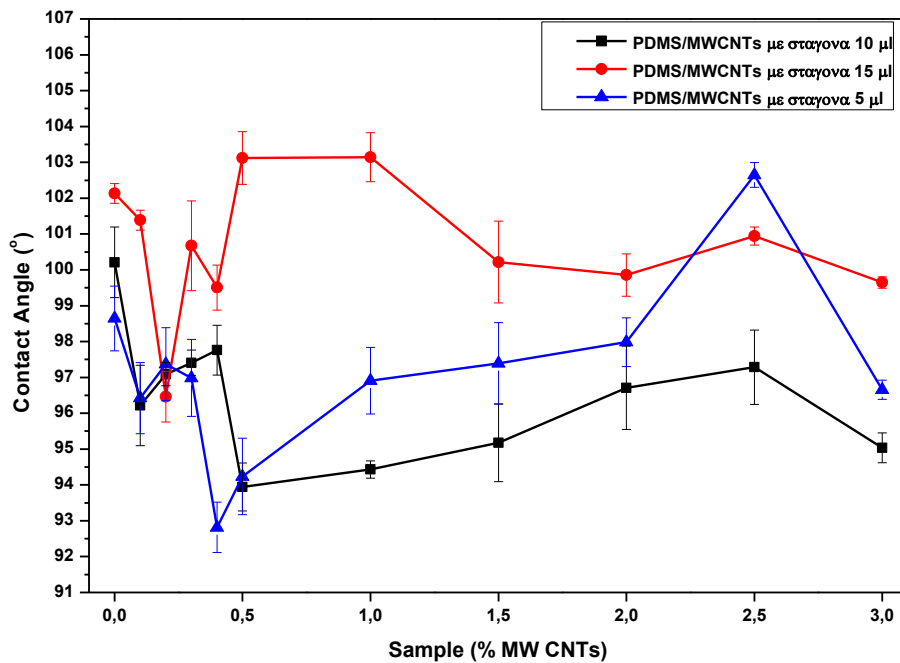
Δείγμα (%SWCNTs)	Γωνία επαφής για σταγόνα 5μl (^ο)	Γωνία επαφής για σταγόνα 10μl (^ο)	Γωνία επαφής για σταγόνα 15μl (^ο)
0	98.65±0.90	100.21±0.99	102.13±0.27
0.1	98.30±0.40	99.95±0.65	100.05±0.61
0.2	96.72±0.83	101.55±0.72	106.14±1.21
0.5	97.14±1.20	102.72±0.54	94.41±0.27
1	95.85±0.41	95.59±0.99	95.54±0.20
3	95.76±0.61	98.77±0.39	98.50±1.00

Πίνακας 2.2: Αποτελέσματα μετρήσεων για δείγματα PDMS/MWCNTs για απεσταγμένο νερό με όγκο σταγόνας 5μl, 10μl και 15μl

Δείγμα (%MWCNTs)	Γωνία επαφής για σταγόνα 5μl (^ο)	Γωνία επαφής για σταγόνα 10μl (^ο)	Γωνία επαφής για σταγόνα 15μl (^ο)
0	98.65±0.90	100.21±0.99	102.13±0.27
0.1	96.42±0.99	96.22±1.12	101.39±0.28
0.2	97.37±1.02	97.09±0.32	96.46±0.70
0.3	96.98±1.07	97.41±0.35	100.67±1.25
0.4	92.82±0.70	97.76±0.70	99.51±0.63
0.5	94.24±1.07	93.94±0.67	103.12±0.73
1	96.91±0.93	94.43±0.24	103.15±0.68
1.5	97.39±1.13	95.17±1.08	100.22±1.14
2	97.98±0.68	96.71±1.16	99.86±0.59
2.5	102.65±0.35	97.29±1.04	100.94±0.25
3	96.65±0.27	95.04±0.42	99.65±0.16



Σχήμα 2.1: Γραφική αναπαράσταση αποτελεσμάτων γωνίας επαφής δειγμάτων PDMS/SWCNTs για απεσταγμένο νερό με όγκους σταγόνων 5 μl, 10μl και 15 μl



Σχήμα 2.2: Γραφική αναπαράσταση αποτελεσμάτων γωνίας επαφής δειγμάτων PDMS/MWCNTs για απεσταγμένο νερό με όγκους σταγόνων 5 μl, 10μl και 15 μl

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων είναι εμφανής η επίδραση του όγκου σταγόνας στην τιμή της γωνίας επαφής, όπως αναμένεται. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα που προκύπτουν, παρατηρούμε ότι για όγκους σταγόνας 5 μl και 10 μl ακολουθείται ίδια τάση μεταβολής των τιμών της γωνίας επαφής των δειγμάτων για το μεγαλύτερο ποσοστό των μετρήσεων. Παρ'όλα αυτά, πρέπει να αναφερθεί ότι για τη δεδομένη ευκρίνεια των εικόνων, οι σταγόνες όγκου 5 μl ήταν αρκετά μικρές και δεν επέτρεπαν την εύκολη διάκριση των ορίων τους από το λογισμικό ImageJ. Λόγω αυτού, αν και το στατιστικό σφάλμα που υπολογίζεται για τις μετρήσεις είναι αρκετά μικρό και οι παραδοχές για την ύπαρξη αμελητέων εξωτερικών δυνάμεων μπορούν να γίνουν με ασφάλεια, δεν εξασφαλίζεται η ορθότητα των αποτελεσμάτων. Αντίθετα, για τον όγκο των 15 μl τα όρια των σταγόνων είναι αρκετά ευδιάκριτα, αλλά δεν είναι αποδεκτή η αμέληση των εξωτερικών δυνάμεων λόγω του μεγάλου μεγέθους τους. Όπως παρατηρείται και από τα διαγράμματα, η μεταβολή της γωνίας επαφής των δειγμάτων για αυτόν τον όγκο σταγόνας δεν ακολουθεί την αντίστοιχη για τους άλλους δύο εξεταζόμενους όγκους σταγόνας.

Με βάση τα παραπάνω, επιλέχθηκε η πραγματοποίηση των λοιπών μετρήσεων και υπολογισμών για σταγόνες όγκου 10 μl διαλυτών, καθώς επιτυγχάνεται εύκολη διάκριση των ορίων της σταγόνας στις εικόνες που λαμβάνονται, με την ασφαλή παραδοχή για αμελητέες εξωτερικές δυνάμεις.

2.2. Γωνία Επαφής

Όπως αναφέρθηκε ήδη, η μέτρηση της γωνίας επαφής πραγματοποιείται για τρία υγρά, απεσταγμένο νερό, γλυκερόλη και διωδομεθάνιο, για όγκο σταγόνας 10 μl και με τη διαδικασία που περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 1.3 του πειραματικού μέρους. Λόγω της πτητικότητας του διωδομεθανίου, η μέτρηση της γωνίας επαφής για το υγρό αυτό πραγματοποιήθηκε σε απαγωγό.

2.2.1. Πολυμερική μήτρα Πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με Πολυφλοϊικούς και Μονοφλοϊικούς Νανοσωλήνες Άνθρακα (PDMS/MWCNTs, PDMS/SWCNTs)

Για τα δείγματα PDMS/CNTs έγινε συγκριτική μελέτη διαβροχής για τους δύο τύπους νανοσωλήνων άνθρακα που αποτελούν το ενισχυτικό μέσο της πολυμερικής μήτρας, πολυφλοϊικούς και μονοφλοϊικούς. Ερευνάται επίσης η μεταβολή της τιμής της γωνίας επαφής συναρτήσει της περιεκτικότητας της πολυμερικής μήτρας σε νανοσωλήνες.

➤ Απεσταγμένο Νερό

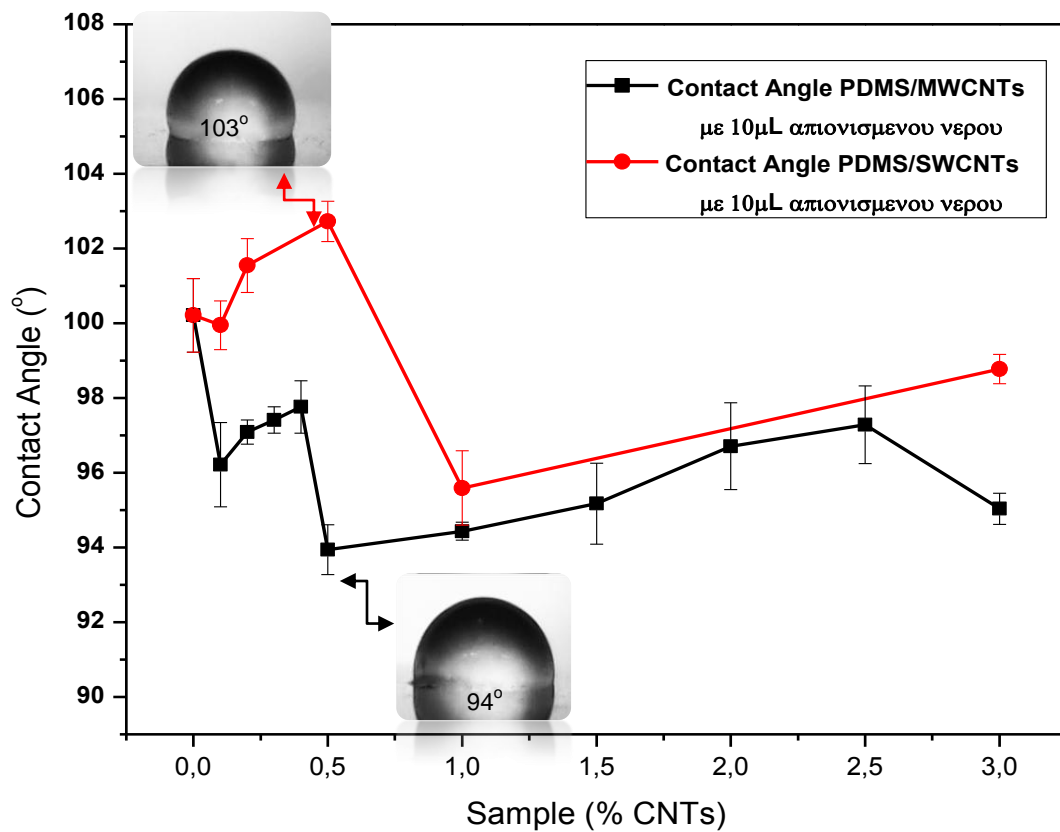
Το νερό αποτελεί τον πιο συνήθη διαλύτη για μετρήσεις διαβροχής, καθώς η συμπεριφορά των υλικών σε υδατικό περιβάλλον, ή ακόμα και σε περιβάλλον όπου η μόνη παρουσία νερού είναι σε μορφή υδρατμών (π.χ. ατμοσφαιρικός αέρας) επηρεάζει τη χρήση τους σε πολύ μεγάλο αριθμό εφαρμογών. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 2.3, Πίνακας 2.4), ενώ στο διάγραμμα που ακολουθεί γίνεται σχηματική αναπαράστασή τους (Σχήμα 2.3).

Πίνακας 2.3: Γωνία επαφής δειγμάτων PDMS/MWCNTs για σταγόνα 10 μl απεσταγμένου νερού

Δείγμα (%MWCNTs)	Γωνία Επαφής (°)
0	100.21±0.99
0.1	96.22±1.12
0.2	97.09±0.32
0.3	97.41±0.35
0.4	97.76±0.70
0.5	93.94±0.67
1	94.43±0.24
1.5	95.17±1.08
2	96.71±1.16
2.5	97.29±1.04
3	95.04±0.42

Πίνακας 2.4: Γωνία επαφής δειγμάτων PDMS/SWCNTs για σταγόνα 10 μ l απεσταγμένου νερού

Δείγμα (%SWCNTs)	Γωνία Επαφής ($^{\circ}$)
0	100.21 \pm 0.99
0.1	99.95 \pm 0.65
0.2	101.55 \pm 0.72
0.5	102.72 \pm 0.54
1	95.59 \pm 0.99
3	98.77 \pm 0.39



Σχήμα 2.3: Συγκριτική απεικόνιση τιμών γωνίας επαφής για δείγματα PDMS/MWCNTs και PDMS/SWCNTs για διαλύτη απεσταγμένο νερό

Στο σχήμα 2.3 φαίνεται η μεταβολή της γωνίας επαφής συναρτήσει της περιεκτικότητας % κατά βάρος σε νανοσωλήνες άνθρακα στη μήτρα της PDMS. Είναι εμφανές ότι για μικρές περιεκτικότητες το είδος των νανοσωλήνων που ενισχύει την πολυμερική μήτρα έχει μεγάλη επίδραση στη διαβρεξιμότητα του υλικού. Το υπολογιζόμενο στατιστικό σφάλμα περιορίζεται στην περιοχή $\pm 1^\circ$ για όλες τις μετρήσεις, τιμή η οποία θεωρείται αρκετά ικανοποιητική με βάση την ακρίβεια της μεθόδου.

Παρατηρείται ότι για ενίσχυση με πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες, η γωνία επαφής μειώνεται σε σχέση με το καθαρό πολυμερικό υλικό. Για προσθήκη μόλις 0.1% MWCNTs παρατηρείται ήδη μείωση της γωνίας επαφής κατά 4%. Για περιεκτικότητα 0.4% παρατηρείται η μέγιστη τιμή της γωνίας επαφής για ενίσχυση με πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες ($\approx 98^\circ$), ενώ η ελάχιστη γωνία μετράται στις περίπου 94° για περιεκτικότητα 0.5% κατά βάρος.

Αντίθετα, για ενίσχυση με μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες παρατηρείται για συγκεντρώσεις μικρότερες του 1% αύξηση της γωνίας επαφής σε σχέση με το μη ενισχυμένο πολυμερές, με μέγιστη τιμή στις 103° για περιεκτικότητα κατά βάρος σε SWCNTs 0.5%.

Για περιεκτικότητα σε ενισχυτικό μεγαλύτερη ή ίση του 1%, η γωνία επαφής του υλικού παρουσιάζει όμοια συμπεριφορά και για τα δύο είδη νανοσωλήνων, δηλαδή φαίνεται να σταθεροποιείται σε κοντινές τιμές, 96° - 98° για τους μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες και 94° - 97° για τους πολυφλοιϊκούς, τιμές χαμηλότερες από αυτές του μη ενισχυμένου υλικού.

➤ Γλυκερόλη

Όπως και για τους λοιπούς διαλύτες, η μέτρηση της γωνίας επαφής πραγματοποιήθηκε για σταγόνες 10 μ l γλυκερόλης σε συνθήκες δωματίου. Η γλυκερόλη είναι υγρό υψηλού ιξώδους, με αποτέλεσμα να δημιουργεί αρκετά σταθερές σταγόνες στην επιφάνεια των δειγμάτων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στους πίνακες 2.5 και 2.6, ενώ γραφική απεικόνιση ακολουθεί στο σχήμα 2.4.

Πίνακας 2.5: Γωνία επαφής δειγμάτων PDMS/MWCNTs για σταγόνα 10 μl γλυκερόλης

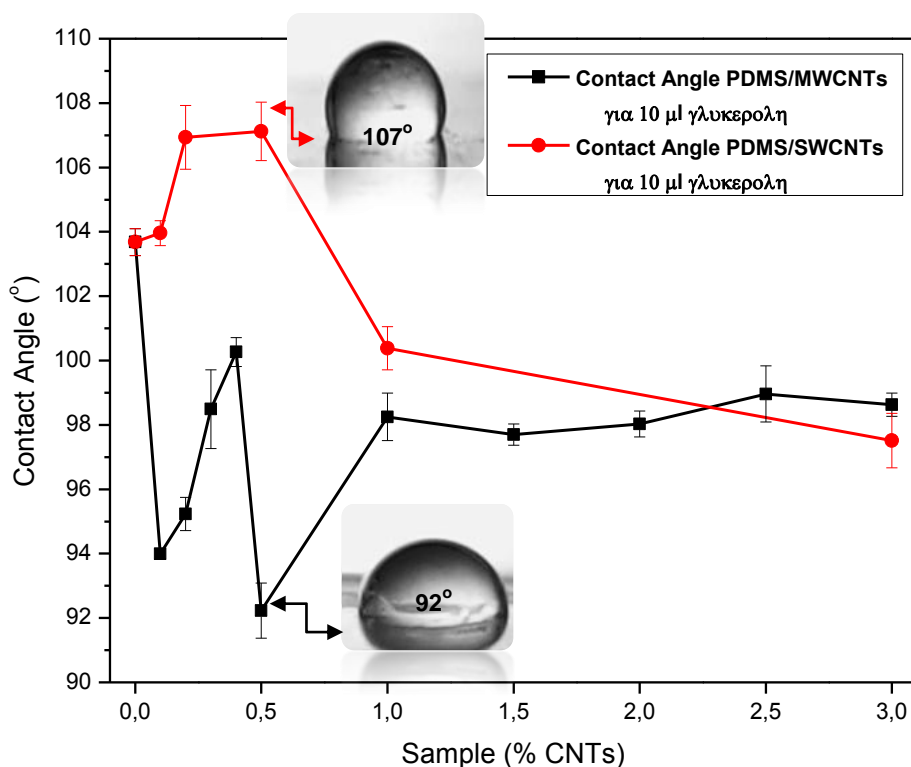
Δείγμα (%MWCNTs)	Γωνία Επαφής (°)
0	103.68±0.42
0.1	93.99±0.14
0.2	95.23±0.51
0.3	98.49±1.22
0.4	100.26±0.45
0.5	92.23±0.86
1	98.25±0.74
1.5	97.70±0.33
2	98.03±0.40
2.5	98.96±0.87
3	98.63±0.36

Πίνακας 2.6: Γωνία επαφής δειγμάτων PDMS/SWCNTs για σταγόνα 10 μl γλυκερόλης

Δείγμα (%SWCNTs)	Γωνία Επαφής (°)
0	103.68±0.42
0.1	103.96±0.39
0.2	106.94±0.99
0.5	107.12±0.91
1	100.39±0.67
3	97.51±0.84

Από τους παραπάνω πίνακες είναι εμφανές ότι η μεταβολή της γωνίας επαφής για μέτρηση με γλυκερόλη ακολουθεί ίδια τάση με αυτή για απεσταγμένο νερό. Συγκεκριμένα, για ενίσχυση με πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα παρατηρείται μείωση της γωνίας επαφής για συγκεντρώσεις ενισχυτικού μέσου μέχρι και 0.5%, ενώ αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται για τους μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες για τις ίδιες συγκεντρώσεις, με αύξηση της γωνίας. Οι τιμές της γωνίας επαφής για μέτρηση με γλυκερόλη είναι συστηματικά μεγαλύτερες από αυτές του νερού,

γεγονός που αναμένεται λόγω του υψηλού ιξώδους που παρουσιάζει ο διαλύτης. Το στατιστικό σφάλμα υπολογίζεται και πάλι στην περιοχή $\pm 1^\circ$ για όλα τα μετρούμενα δείγματα.



Σχήμα 2.4: Συγκριτική απεικόνιση τιμών γωνίας επαφής για δείγματα PDMS/MWCNTs και PDMS/SWCNTs για διαλύτη γλυκερόλη

Στο παραπάνω διάγραμμα (2.4) φαίνεται η μεταβολή της γωνίας επαφής συναρτήσει της περιεκτικότητας της πολυμερικής μήτρας σε νανοσωλήνες για τη μέτρηση με σταγόνες 10 μl γλυκερόλης. Είναι προφανής και πάλι η επίδραση του τύπου των νανοσωλήνων στη διαβρεξιμότητα του νανოსύνθετου υλικού σε μικρές συγκεντρώσεις, με αύξησή της για ενίσχυση με MWCNTs και μείωσή της για ενίσχυση με SWCNTs.

Συγκεκριμένα, η χρήση πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων οδηγούν σε έντονη μείωση της γωνίας επαφής για συγκεντρώσεις 0.1% και 0.5%, της τάξης του $\approx 10\%$ σε σχέση με το μη ενισχυμένο υλικό. Για τις ενδιάμεσες σε αυτές περιεκτικότητες (0.2%-0.4%) παρατηρείται αύξηση της γωνίας με τοπικό μέγιστο για 0.4% στις $\approx 100^\circ$. Για ενίσχυση με SWCNTs και συγκεντρώσεις

0.1%-0.5% παρατηρείται συνεχής αύξηση της γωνίας επαφής, με μέγιστη τιμή στις 107° (+ 7%).

Τέλος, από τις μετρήσεις αυτές γίνεται ακόμα πιο εμφανές το γεγονός ότι για μεγάλες συγκεντρώσεις νανοσωλήνων (1%-3%) το είδος των νανοσωλήνων δεν φαίνεται να επηρεάζει τη διαβρεξιμότητα του υλικού, καθώς και για τους δύο τύπους που εξετάστηκαν η τιμή της γωνίας επαφής παραμένει στην περιοχή 98°-100°.

➤ Διωδομεθάνιο

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η μέτρηση της γωνίας επαφής για διαλύτη διωδομεθάνιο πραγματοποιήθηκε σε απαγωγό, λόγω της πτητικότητας του συγκεκριμένου διαλύτη. Οι τιμές της γωνίας επαφής που μετρήθηκαν για τον διαλύτη αυτό παρουσιάζονται στους πίνακες 2.7 και 2.8, ενώ συγκριτική απεικόνιση της μεταβολής της γωνίας συναρτήσει της περιεκτικότητας του ενισχυτικού μέσου για τους δύο τύπους νανοσωλήνων γίνεται στο σχήμα 2.5.

Πίνακας 2.7: Γωνία επαφής δειγμάτων PDMS/MWCNTs για σταγόνα 10 μl διωδομεθάνιο

Δείγμα (%MWCNTs)	Γωνία Επαφής (°)
0	79.37±1.76
0.1	72.17±2.01
0.2	91.20±1.86
0.3	87.30±1.24
0.4	81.48±1.41
0.5	82.70±2.11
1	92.99±1.85
1.5	87.65±1.25
2	84.83±0.56
2.5	88.69±1.07
3	90.97±1.89

Πίνακας 2.8: Γωνία επαφής δειγμάτων PDMS/SWCNTs για σταγόνα 10 μ l διωδομεθάνιο

Δείγμα (%SWCNTs)	Γωνία Επαφής ($^{\circ}$)
0	79.37 \pm 1.76
0.1	86.83 \pm 1.43
0.2	87.16 \pm 0.72
0.5	90.06 \pm 1.47
1	91.31 \pm 1.84
3	86.63 \pm 2.36

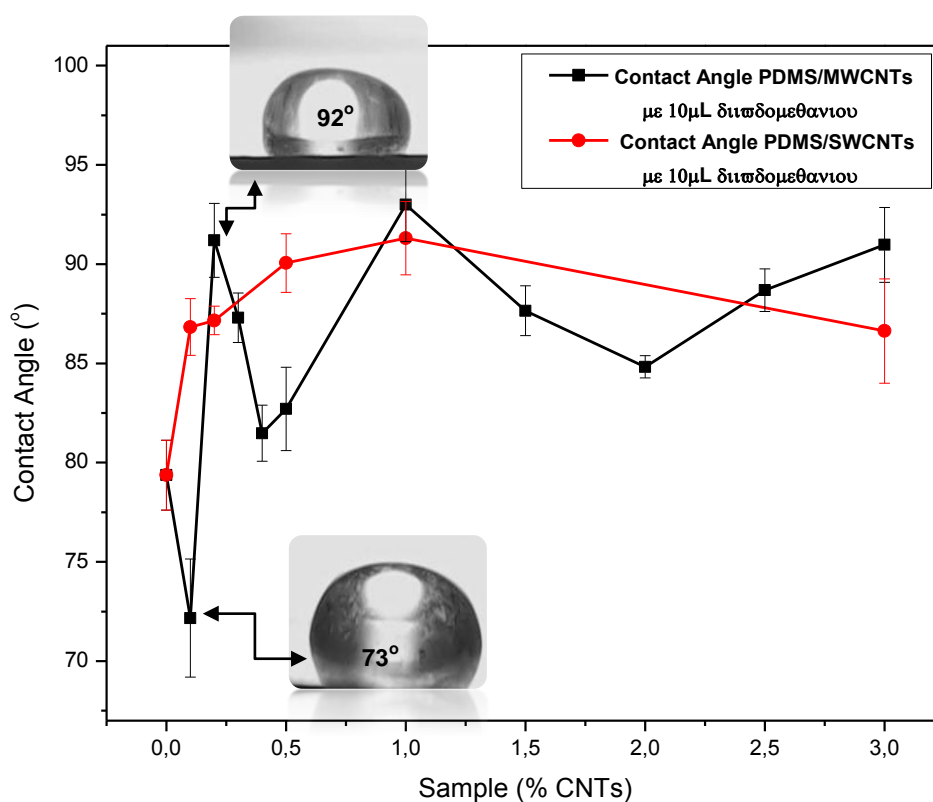
Από τους παραπάνω πίνακες φαίνεται ότι η διαβρεξιμότητα των δειγμάτων συναρτῆσει της περιεκτικότητας τους σε νανοσωλήνες για το διωδομεθάνιο ακολουθεί πολύ διαφορετική πορεία από αυτή για τους άλλους δύο διαλύτες. Η τιμή της γωνίας επαφής είναι για κάθε δείγμα αρκετά μικρότερη από αυτή για το νερό και τη γλυκερόλη, ενώ φαίνεται ότι δεν υπάρχει τόσο έντονη διαφορά στη διαβρεξιμότητα του υλικού ανάλογα με το είδος των νανοσωλήνων που χρησιμοποιούνται. Το στατιστικό σφάλμα για τις μετρήσεις αυτές είναι αρκετά μεγαλύτερο, στην περιοχή των $\pm 2^{\circ}$, γεγονός που πιθανότητα οφείλεται στην αλλαγή των συνθηκών μέτρησης παρουσία του απαγωγού.

Ιδιαιτερότητες παρουσιάζει η συμπεριφορά των δειγμάτων με ενίσχυση MWCNTs, καθώς παρατηρείται συνεχής αυξομείωση της γωνίας επαφής των δειγμάτων αυξανόμενης της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων. Για προσθήκη 0.1% MWCNTs η γωνία επαφής παρουσιάζει έντονη μείωση της τάξης του 8% στις 73 $^{\circ}$, ενώ για την αμέσως επόμενη συγκέντρωση παρατηρείται αύξηση της γωνίας στις 92 $^{\circ}$, αύξηση 15% σε σχέση με το μη ενισχυμένο υλικό και 25% σε σχέση με την αμέσως προηγούμενη μέτρηση. Στη συνέχεια, η γωνία επαφής μειώνεται και πάλι με τοπικό ελάχιστο στις 81 $^{\circ}$ για περιεκτικότητα 0.4%, για να αυξηθεί και πάλι με μέγιστο στις 93 $^{\circ}$ για περιεκτικότητα 1%.

Πιο ομαλή είναι η μεταβολή της γωνίας επαφής για ενίσχυση με SWCNTs. Οι τιμές της γωνίας παρουσιάζουν για αύξηση σε σχέση με αυτή του μη ενισχυμένου πολυμερούς για όλες τις περιεκτικότητες σε νανοσωλήνες, με μέγιστη τιμή στη συγκέντρωση του 1% την 91 $^{\circ}$. Η μεγαλύτερη αύξηση της

γωνίας παρατηρείται άμεσα με την προσθήκη 0.1% SWCNTs και είναι της τάξης του 9%, ενώ στη συνέχεια η αύξηση της γωνίας είναι λιγότερο έντονη και παρατηρείται τάση εξομάλυνσής της.

Τα παραπάνω μπορούν εύκολα να παρατηρηθούν στο σχήμα 2.5. Με εξαίρεση το δείγμα PDMS/0.1% MWCNTs, για όλα τα δείγματα παρατηρείται μείωση της διαβρεξιμότητας του υλικού συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες, η οποία δεν φαίνεται να έχει έντονη εξάρτηση από το είδος των νανοσωλήνων που χρησιμοποιούνται.



Σχήμα 2.5: Συγκριτική απεικόνιση τιμών γωνίας επαφής για δείγματα PDMS/MWCNTs και PDMS/SWCNTs για διαλύτη διωδομεθάνιο

2.2.2. Πολυμερική μήτρα Εποξειδικής Ρητίνης με Νανοδιαμάντια (epoxy/NDs)

Για τα δείγματα epoxy/NDs οι μετρήσεις που έγιναν είχαν σκοπό την εύρεση της εξάρτησης της διαβρεξιμότητας του νανοσύνθετου υλικού από την περιεκτικότητα σε ενισχυτικό μέσο, για ενίσχυση από 0.4% έως 5% κατά βάρος.

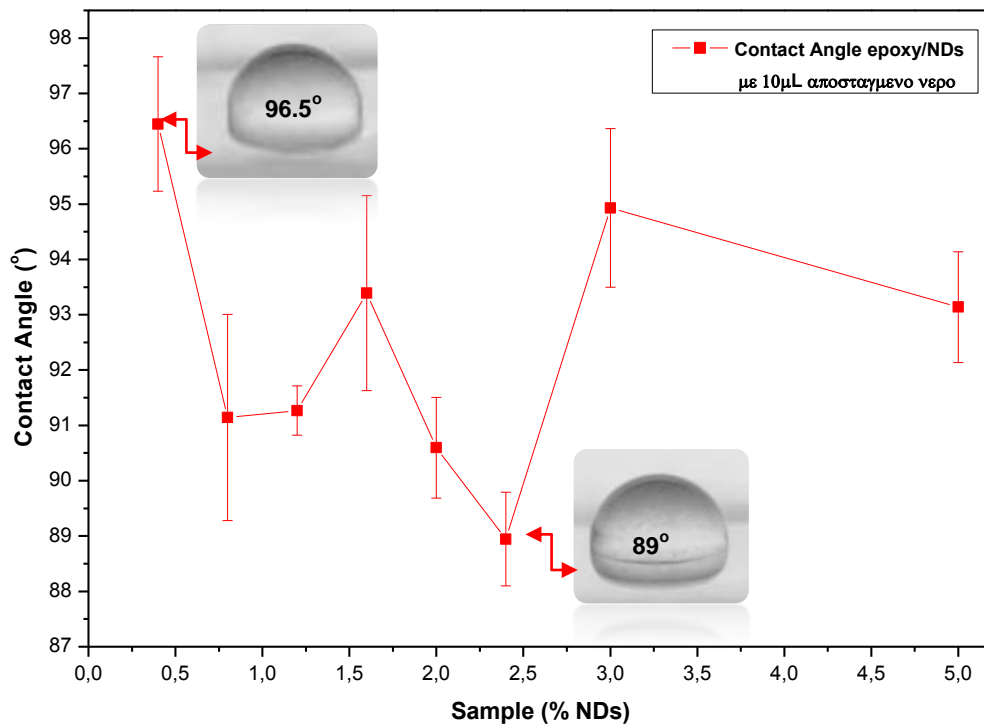
➤ Απεσταγμένο νερό

Οι μετρήσεις γωνίας επαφής για διαλύτη απεσταγμένο νερό με όγκο σταγόνας 10 μl φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (2.9). Ακολουθεί γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων στο σχήμα 2.6.

Πίνακας 2.9: Γωνία επαφής δειγμάτων epoxy/NDs για σταγόνα 10 μl απεσταγμένου νερού

Δείγμα (%NDs)	Contact Angle (°)
0.4	96.45±1.22
0.8	91.15±1.86
1.2	91.27±0.45
1.6	93.39±1.76
2	90.60±0.91
2.4	88.95±0.84
3	94.93±1.43
5	93.14±1.00

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατηρείται ότι η αύξηση της περιεκτικότητας των νανοδιαμαντιών στην πολυμερική μήτρα προκαλεί μείωση της γωνίας επαφής σε σχέση με την αρχική περιεκτικότητα των 0.4% NDs, με τοπικές αυξήσεις για περιεκτικότητες 1.6% και 3%, οι οποίες πλησιάζουν την τιμή της γωνίας επαφής του αρχικού δείγματος. Το σφάλμα μέτρησης διατηρείται για όλες τις μετρήσεις αρκετά χαμηλότερο του $\pm 2^\circ$. Παρόλα αυτά, επειδή οι μεταβολές της γωνίας συναρτήσεως του %NDs είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες για το PDMS/CNTs, η ερμηνεία των αποτελεσμάτων δεν είναι το ίδιο εύκολη (εύρος τιμών γωνίας 89° - 96.5°).



Σχήμα 2.6: Απεικόνιση τιμών γωνίας επαφής για δείγματα epoxy/NDs για διαλύτη απεσταγμένο νερό

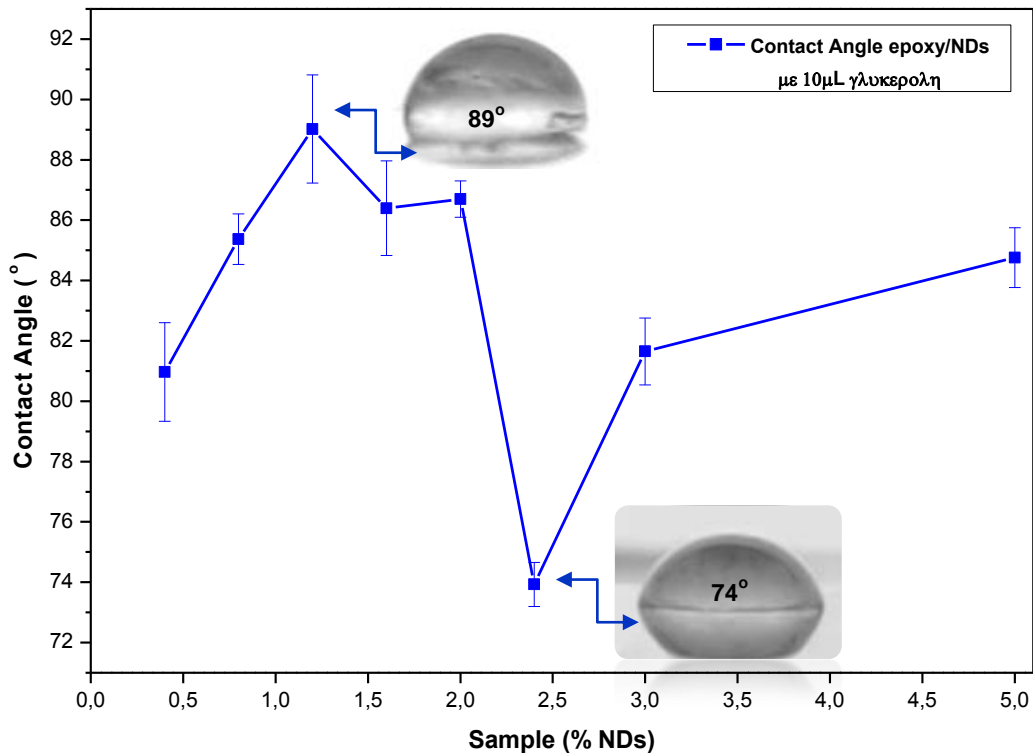
Όπως γίνεται εμφανές και από το παραπάνω διάγραμμα (Σχήμα 2.6), η μέγιστη τιμή της γωνίας επαφής παρατηρείται για τη μικρότερη μετρούμενη συγκέντρωση νανοδιαμαντιών 0.4% στις 96.5°, ενώ η ελάχιστη για 2.4% στις 89°. Οι εντονότερες μεταβολές παρατηρούνται για μεταβολή από 0.4% σε 0.8% με μείωση της γωνίας κατά 5.7% (από 96.5° σε 91°) και για μεταβολή της συγκέντρωσης από 2.4% σε 3% για αύξηση της γωνίας κατά 6.7% (από 89° σε 95°).

➤ Γλυκερόλη

Η γωνία επαφής της γλυκερόλης μεταβάλλεται συναρτήσει της μεταβολή της συγκέντρωσης του ενισχυτικού μέσου στο δείγμα όπως φαίνεται στον πίνακα 2.10 που ακολουθεί. Σχηματική αναπαράσταση γίνεται παρακάτω στο διάγραμμα 2.7.

Πίνακας 2.10: Γωνία επαφής δειγμάτων epoxy/NDs για σταγόνα 10 μl γλυκερόλης

Δείγμα (%NDs)	Contact Angle (°)
0.4	80.97±1.63
0.8	85.37±0.84
1.2	89.02±1.80
1.6	86.40±1.57
2	86.70±0.60
2.4	73.93±0.73
3	81.65±1.11
5	84.76±0.99



Σχήμα 2.7: Απεικόνιση τιμών γωνίας επαφής για δείγματα epoxy/NDs για διαλύτη γλυκερόλη

Παρατηρείται ότι, σε αντίθεση με τη γωνία επαφής του νερού, η γωνία επαφής της γλυκερόλης παρουσιάζει αύξηση με την αύξηση της περιεκτικότητας σε NDs μέχρι και την τιμή του 1.2% όπου παρουσιάζει μέγιστη τιμή τις 89°. Η ελάχιστη τιμή της γωνίας παρατηρείται, όπως και στον προηγούμενο διαλύτη, για συγκέντρωση 2.4% στην τιμή των 74°.

Αξίζει να παρατηρηθεί επίσης ότι οι τιμές της γωνίας επαφής της γλυκερόλης είναι συστηματικά μικρότερες από αυτές του νερού για το υλικό αυτό, εν αντιθέσει με το προηγούμενο νανοσύνθετο που εξετάστηκε. Και σε αυτή την περίπτωση, το σφάλμα μέτρησης διατηρείται κάτω του $\pm 2^\circ$, ενώ οι μεταβολές της γωνίας είναι πιο έντονες από αυτές που παρατηρήθηκαν για το νερό (εύρος τιμών γωνίας 74° - 89°).

Η πιο έντονη μεταβολή παρατηρείται για τις συγκεντρώσεις από 2% σε 2.4%, όπου υπολογίζεται μείωση της γωνίας επαφής κατά σχεδόν 15%.

➤ Διωδομεθάνιο

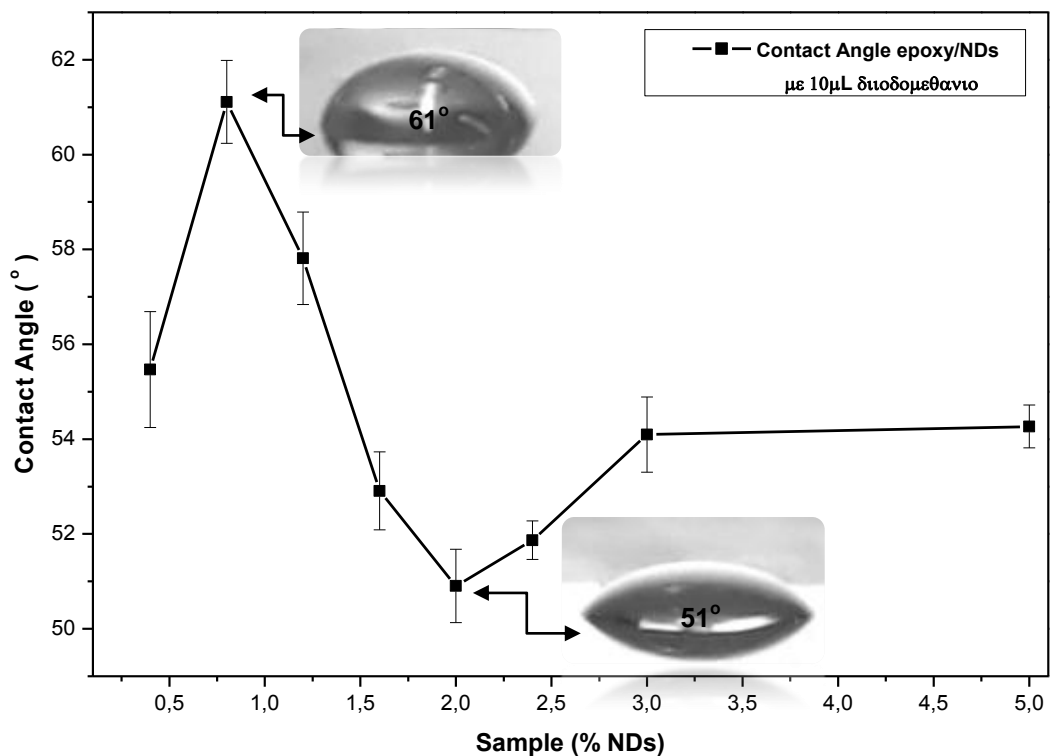
Όπως και στην προηγούμενη σειρά μετρήσεων για το νανοσύνθετο PDMS/CNTs, η μέτρηση της γωνίας επαφής για το διωδομεθάνιο πραγματοποιήθηκε σε απαγωγό. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 2.11 καθώς και στο σχήμα 2.8.

Πίνακας 2.11: Γωνία επαφής δειγμάτων epoxy/NDs για σταγόνα 10 μ l διωδομεθανίου

Δείγμα (%NDs)	Contact Angle ($^\circ$)
0.4	55.47 \pm 1.22
0.8	61.11 \pm 0.87
1.2	57.81 \pm 0.97
1.6	52.91 \pm 0.82
2	50.90 \pm 0.77
2.4	51.87 \pm 0.41
3	54.10 \pm 0.79
5	54.27 \pm 0.45

Κατά τη μελέτη των αποτελεσμάτων παρατηρείται αρχική αύξηση της γωνίας επαφής του διωδομεθανίου αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε νανοδιαμάντια 0.4% σε 0.8% από 55.5° σε 61° (περίπου 11%), τιμή η οποία αποτελεί και τη μέγιστη γωνία επαφής για το υλικό με αυτό το διαλύτη. Στη συνέχεια η υπολογιζόμενη γωνία παρουσιάζει σταδιακή μείωση μέχρι ελάχιστης τιμής 51° για περιεκτικότητα 2% NDs. Συγκεκριμένα, για μεταβολή της περιεκτικότητας από 0.8% σε 1.2% περιεκτικότητα η μείωση της τιμής της

γωνίας είναι της τάξης του 5%, από 1.2% σε 1.6% περιεκτικότητα 8.5% και από 1.6% σε 2% περιεκτικότητα η μείωση είναι στο 4%. Εν συνεχεία, η γωνία επαφής αυξάνεται μέχρι την τιμή των 54° στην οποία και σταθεροποιείται για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις NDs. Το σφάλμα μέτρησης υπολογίζεται μικρότερο του $\pm 1^\circ$ για όλα τα δείγματα πλην του epoxy/0.4% NDs στο οποίο όμως δεν ξεπερνάει κατά πολύ την τιμή αυτή.



Σχήμα 2.8: Απεικόνιση τιμών γωνίας επαφής για δείγματα epoxy/NDs για διαλύτη διωδομεθάνιο

2.3. Επιφανειακή Ενέργεια

Ο υπολογισμός της επιφανειακής ενέργειας των δειγμάτων μέσω της γωνίας επαφής γίνεται με χρήση της απλοποιημένης εξίσωσης Young (εξ. 2.4), σε συνδυασμό με την εξίσωση γεωμετρικού μέσου (εξ. 2.7).

$$\gamma_{solid} = \gamma_L \cdot \cos\theta_Y + \gamma_{SL} \quad (2.4)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_{solid} + \gamma_L - 2(\sqrt{\gamma_{solid}^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_{solid}^p \gamma_L^p}) \quad (2.7)$$

Η τελευταία, όπως έχει αναφερθεί, υποθέτει ότι η συνολική επιφανειακή ενέργεια ενός στερεού (και η επιφανειακή τάση ενός υγρού αντίστοιχα) οφείλεται αθροιστικά σε συνδυασμό δύο ανεξάρτητων συστατικών που προκύπτουν από δυνάμεις που ασκούνται στο υλικό, των γ^d και γ^p που προκαλούνται από τις δυνάμεις διασποράς και τις πολικές δυνάμεις αντίστοιχα. Για το λόγο αυτό, για τον υπολογισμό της επιφανειακής ενέργειας χρησιμοποιούνται ζεύγη πολικών-μη πολικών υγρών. Με τον τρόπο αυτό υπολογίζονται τα επιμέρους συστατικά της ζητούμενης επιφανειακής ενέργειας του στερεού και η συνολική ενέργεια προκύπτει από το άθροισμά τους.

Οι επιφανειακές τάσεις των υγρών που χρησιμοποιήθηκαν βρίσκονται από βιβλιογραφία για θερμοκρασία 20°C και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.12).

Πίνακας 2.12: Επιφανειακές τάσεις και τα συστατικά τους για τα υγρά μέτρησης [6]

Υγρό	γ_L^p (mJ/m ²)	γ_L^d (mJ/m ²)	γ_L (mJ/m ²)
Νερό	51	21,8	72,8
Γλυκερόλη	30	34	64
Διωδομεθάνιο	0	50,8	50,8

2.3.1. Πολυμερική μήτρα Πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με Πολυφλοϊικούς και Μονοφλοϊικούς Νανοσωλήνες Άνθρακα (PDMS/MWCNTs, PDMS/SWCNTs)

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα και τις προαναφερθείσες εξισώσεις, υπολογίζεται η επιφανειακή ενέργεια των νανοσύνθετων PDMS/CNTs. Ο υπολογισμός γίνεται για τα ζεύγη πολικού-μη πολικού υγρού, νερό-διωδομεθάνιο και γλυκερόλη-διωδομεθάνιο.

➤ Ζεύγος Νερό-Διωδομεθάνιο

Για το πρώτο ζεύγος υγρών οι υπολογισμένες τιμές της επιφανειακής ενέργειας φαίνονται στους πίνακες 2.13 και 2.14. Σχηματική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων γίνεται στα σχήματα 2.9 και 2.10.

Πίνακας 2.13: Υπολογισμός επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων PDMS/%πολυφλοϊικών CNTs για το ζεύγος νερό-διωδομεθάνιο

Δείγμα (%MWCNTs)	γ_{solid}^p (mJ/m ²)	γ_{solid}^d (mJ/m ²)	γ_{solid} (mJ/m ²)
0	2.06	17.84	19.90±0.40
0.1	2.26	21.69	23.95±0.48
0.2	4.79	12.20	16.99±0.34
0.3	4.01	13.94	17.96±0.36
0.4	3.02	16.76	19.78±0.40
0.5	4.51	16.15	20.66±0.41
1	6.24	11.43	17.66±0.35
1.5	4.90	13.78	18.69±0.37
2	3.86	15.11	18.97±0.38
2.5	4.29	13.31	17.59±0.35
3	5.58	12.29	17.87±0.36

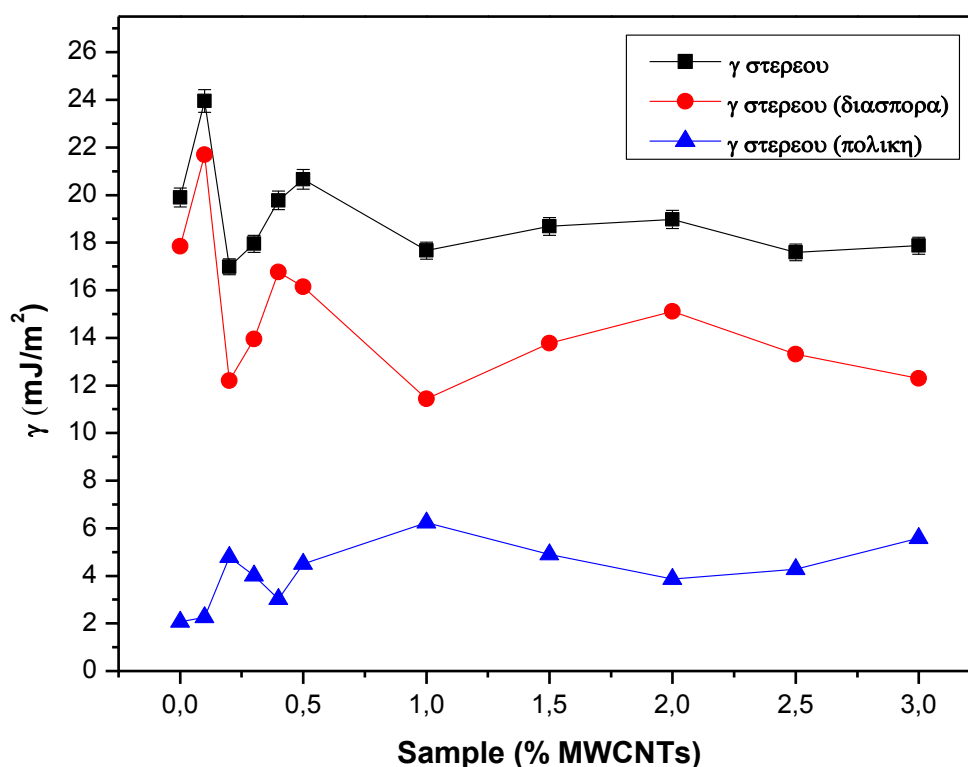
Πίνακας 2.14 Υπολογισμός επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων PDMS/%μονοφλοιϊκών CNTs για το ζεύγος νερό-διωδομεθάνιο

Δείγμα (%SWCNTs)	$\gamma_{\text{solid}}^{\text{p}}$ (mJ/m ²)	$\gamma_{\text{solid}}^{\text{d}}$ (mJ/m ²)	γ_{solid} (mJ/m ²)
0	2.06	17.84	19.90±0.40
0.1	3.10	14.16	17.26±0.35
0.2	2.67	14.01	16.68±0.33
0.5	2.72	12.70	15.42±0.31
1	5.41	12.15	17.56±0.35
3	3.44	14.26	17.70±0.35

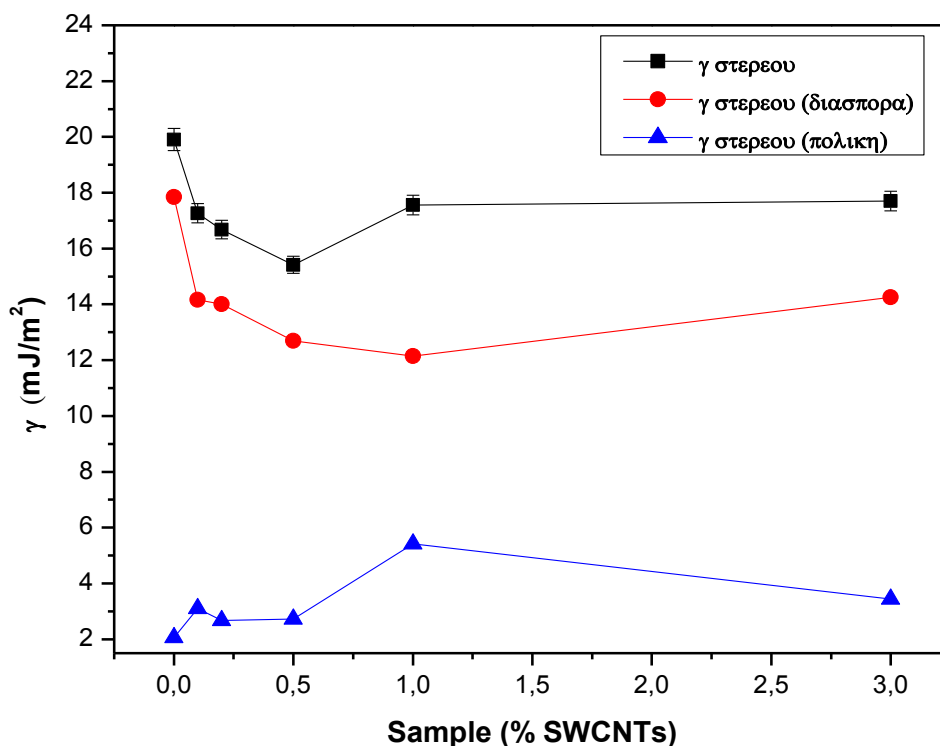
Η ολική επιφανειακή ενέργεια του στερεού, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, θεωρείται ως το άθροισμα δύο συνιστωσών, της επιφανειακής ενέργειας λόγω πολικών δυνάμεων και της επιφανειακής ενέργειας λόγω δυνάμεων διασποράς. Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής επιφανειακής ενέργειας των δειγμάτων οφείλετε στην ενέργεια διασποράς. Για το μη ενισχυμένο πολυμερές αλλά και για χαμηλές συγκεντρώσεις ενίσχυσης η επίδραση των πολικών δυνάμεων στην επιφανειακή ενέργεια είναι της τάξης του 1%-2%, ενώ με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας ενισχυτικού μέσου η συνεισφορά της πολικής συνιστώσας αυξάνεται. Ιδιαιτερότητες στην επιφανειακή ενέργεια του υλικού παρατηρούνται μέχρι τη συγκέντρωση 1% CNTs, ενώ για μεγαλύτερες περιεκτικότητες η επιφανειακή ενέργεια δείχνει να σταθεροποιείται στην περιοχή 18-19 mJ/m² και για τα δύο είδη νανοσωλήνων.

Για ενίσχυση με πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα, η μέγιστη τιμή της επιφανειακής ενέργειας υπολογίζεται για ενίσχυση με 0.1% MWCNTs \approx 24 mJ/m², με αύξησή της σε σχέση με το μη ενισχυμένο υλικό κατά 20%. Για την αμέσως μεγαλύτερη συγκέντρωση ενίσχυσης (0.2% MWCNTs), η τιμή της επιφανειακής ενέργειας παρουσιάζει ελάχιστη τιμή 17 mJ/m². Η πτώση αυτή οφείλεται αποκλειστικά στη μείωση της συνιστώσας διασποράς της ενέργειας του στερεού, η οποία υφίσταται ελάττωση σχεδόν 45%, ενώ αντίθετα η πολική συνιστώσα διπλασιάζεται σε τιμή. Η απότομη μείωση της ενέργειας ακολουθείται από σταδιακή αύξηση μέχρι την συγκέντρωση 0.5% MWCNTs όπου παρατηρείται τοπικό μέγιστο στα 20.7 mJ/m². Αξίζει να παρατηρηθεί η

μεταβολή των επιμέρους συνιστωσών της επιφανειακής ενέργειας. Η πολική συνιστώσα, όπως ήδη αναφέρθηκε, ξεκινάει από αρκετά χαμηλό ποσοστό της συνολικής ενέργειας, το οποίο αυξάνεται αυξανόμενης της συγκέντρωσης ενισχυτικού. Μέγιστη τιμή παρουσιάζει για συγκέντρωση 1% MWCNTs στα 6.23 mJ/m^2 και διατηρείται στην περιοχή $4-5 \text{ mJ/m}^2$ για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Η συνιστώσα διασποράς, αντίθετα, παρουσιάζει μέγιστη τιμή για 0.1% MWCNTs στα 21.7 mJ/m^2 και μειώνεται αυξανόμενης της συγκέντρωσης της ενίσχυσης. Ελάχιστο παρουσιάζει στα 11.5 mJ/m^2 για 1 % MWCNTs (στο μέγιστο της πολικής συνιστώσας) και παραμένει στην περιοχή $14-15 \text{ mJ/m}^2$ για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.



Σχήμα 2.9: Γραφική παράσταση επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων PDMS/MWCNTs συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες για το ζεύγος υγρών νερό-διιωδομεθάνιο



Σχήμα 2.10: Γραφική παράσταση επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων PDMS/SWCNTs συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες για το ζεύγος υγρών νερό-διωδομεθάνιο

Για ενίσχυση με μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες, η μέγιστη τιμή της επιφανειακής ενέργειας παρατηρείται για μη ενισχυμένο υλικό στα 19.9 mJ/m², η οποία οφείλεται κατά 90% στη συνιστώσα διασποράς. Σε αντίθεση με το άλλο είδος νανοσωλήνων που εξετάστηκε, η επιφανειακή ενέργεια του ενισχυμένου υλικού είναι πάντα χαμηλότερη από αυτή του καθαρού PDMS. Ελάχιστο παρατηρείται για την ενίσχυση με 0.5% SWCNTs (η περιεκτικότητα στην οποία παρουσιάζει μέγιστο η γωνία επαφής) την τιμή 15.4 mJ/m². Με εξαίρεση τις δύο αυτές ακραίες τιμές, η επιφανειακή ενέργεια διατηρείται στην περιοχή των 17 mJ/m². Σχετικά με τις επιμέρους συνιστώσες, αξίζει να παρατηρηθεί ότι η συνιστώσα διασποράς αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της συνολικής ενέργειας, 80%-90%, με μοναδική εξαίρεση για ενίσχυση με 1%SWCNTs στην οποία παρουσιάζει την ελάχιστη τιμή της (12 mJ/m²-70% της συνολικής ενέργειας). Για το σημείο αυτό η πολική συνιστώσα παρουσιάζει μέγιστη τιμή 5.5 mJ/m².

➤ Ζεύγος Γλυκερόλη-Διωδομεθάνιο

Για το δεύτερο ζεύγος υγρών οι υπολογισμένες τιμές της επιφανειακής ενέργειας φαίνονται στους πίνακες 2.15 και 2.16. Σχηματική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων γίνεται στα σχήματα 2.11 και 2.12. Αναφέρεται ότι η συνιστώσα διασποράς της επιφανειακής ενέργειας είναι ίδια για τα δύο ζεύγη, καθώς υπολογίζεται κάθε φορά από την γωνία επαφής και την επιφανειακή τάση του διωδομεθανίου. Αν και θα περίμενε κανείς οι τιμές της επιφανειακής ενέργειας να συμπίπτουν για τα δύο ζεύγη υγρών, παρατηρείται διαφορά μεταξύ τους, η οποία όμως είναι αναμενόμενη από τη βιβλιογραφία σαν ιδιαιτερότητα της μεθόδου υπολογισμού (εξάρτηση από το υγρό που χρησιμοποιείται)[7].

Πίνακας 2.15: Υπολογισμός επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων PDMS/%πολυφλοιϊκών CNTs για το ζεύγος γλυκερόλη-διωδομεθάνιο

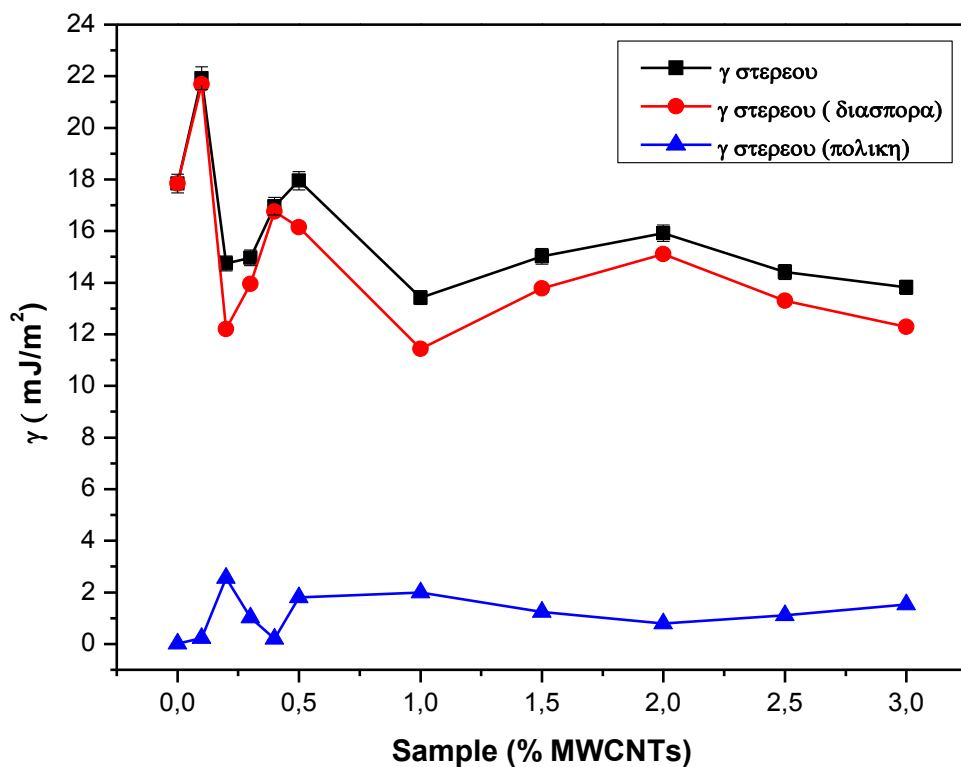
Δείγμα (%MWCNTs)	$\gamma_{\text{solid}}^{\text{p}}$ (mJ/m ²)	$\gamma_{\text{solid}}^{\text{d}}$ (mJ/m ²)	γ_{solid} (mJ/m ²)
0	0.01	17.84	17.84±0.36
0.1	0.23	21.69	21.92±0.44
0.2	2.55	12.20	14.75±0.29
0.3	1.02	13.94	14.96±0.30
0.4	0.20	16.76	16.96±0.34
0.5	1.80	16.15	17.95±0.36
1	1.99	11.43	13.42±0.27
1.5	1.24	13.78	15.02±0.30
2	0.80	15.11	15.91±0.32
2.5	1.11	13.31	14.42±0.29
3	1.53	12.29	13.83±0.28

Πίνακας 2.16 Υπολογισμός επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων PDMS/%μονοφλοιϊκών CNTs για το ζεύγος γλυκερόλη-διιωδομεθάνιο

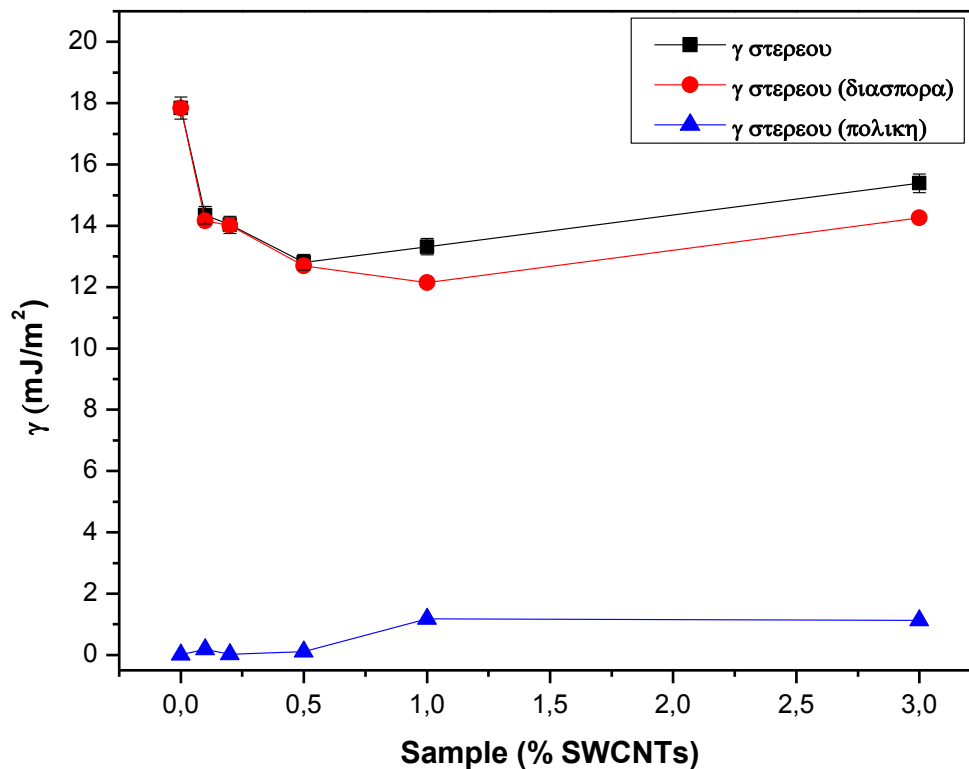
Δείγμα (%SWCNTs)	γ_{solid}^p (mJ/m ²)	γ_{solid}^d (mJ/m ²)	γ_{solid} (mJ/m ²)
0	0.01	17.84	17.84±0.35
0.1	0.19	14.16	14.35±0.29
0.2	0.03	14.01	14.03±0.28
0.5	0.11	12.70	12.80±0.26
1	1.16	12.15	13.32±0.27
3	1.13	14.26	15.39±0.31

Για ενίσχυση με πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα, για το ζεύγος γλυκερόλη-διιωδομεθάνιο, παρατηρείται ότι για τις συγκεντρώσεις 0% και 0.1% σε MWCNTs η συνεισφορά της πολικής συνιστώσας της επιφανειακής ενέργειας είναι σχεδόν αμελητέα και η τιμή της συνολικής ενέργειας εξαρτάται μόνο από την τιμή της συνιστώσας διασποράς. Η μεταβολή της ενέργειας συναρτηθεί της περιεκτικότητας νανοσωλήνων ακολουθεί την ίδια τάση με αυτή του ζεύγους νερό-διιωδομεθάνιο. Η διαφορά της επιφανειακής ενέργειας σε σχέση με το άλλο ζεύγος έγκειται στο γεγονός ότι η πολική συνιστώσα εδώ είναι αρκετά μικρότερη. Μέγιστη τιμή παρατηρείται για 0.1% MWCNTs στα 23 mJ/m². Η μεταβολή της συνιστώσας διασποράς είναι ίδια με του προηγούμενου ζεύγους και για το λόγο αυτό δεν θα αναλυθεί περαιτέρω. Η πολική συνιστώσα, από την άλλη, διατηρείται για όλες τις τιμές ενίσχυσης αρκετά κάτω από τα 2 mJ/m², με την εξαίρεση για 0.2% MWCNTs όπου ανέρχεται στα 2.6 mJ/m².

Για ενίσχυση με μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες και πάλι ακολουθείται η ίδια τάση στη μεταβολή της συνολικής (και των επιμέρους συνιστωσών) ενέργειας όπως στο προηγούμενο ζεύγος υγρών, αλλά σε χαμηλότερες τιμές λόγω και πάλι της μικρής πολικής συνιστώσας. Μέγιστο παρουσιάζεται για 0% SWCNTs στα 18 mJ/m² και ελάχιστο για 0.5% SWCNTs στα 12.8 mJ/m². Η πολική συνιστώσα μεγιστοποιείται για ενίσχυση 1% στα 1.2 mJ/m², ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις διατηρείται στην περιοχή αυτή τιμών.



Σχήμα 2.11: Γραφική παράσταση επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων PDMS/MWCNTs συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες για το ζεύγος υγρών γλυκερόλη-διιωδομεθάνιο



Σχήμα 2.12: Γραφική παράσταση επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων PDMS/SWCNTs συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες για το ζεύγος υγρών γλυκερόλη-διιωδομεθάνιο

2.3.2. Πολυμερική μήτρα Εποξειδικής Ρητίνης με Νανοδιαμάντια (epoxy/NDs)

➤ Ζεύγος Νερό-Διωδομεθάνιο

Οι τιμές της επιφανειακής ενέργειας που υπολογίστηκαν, με τον ίδιο τρόπο, για το ζεύγος απεσταγμένο νερό-διωδομεθάνιο παρουσιάζονται στον πίνακα 2.17 και στο σχήμα 2.13.

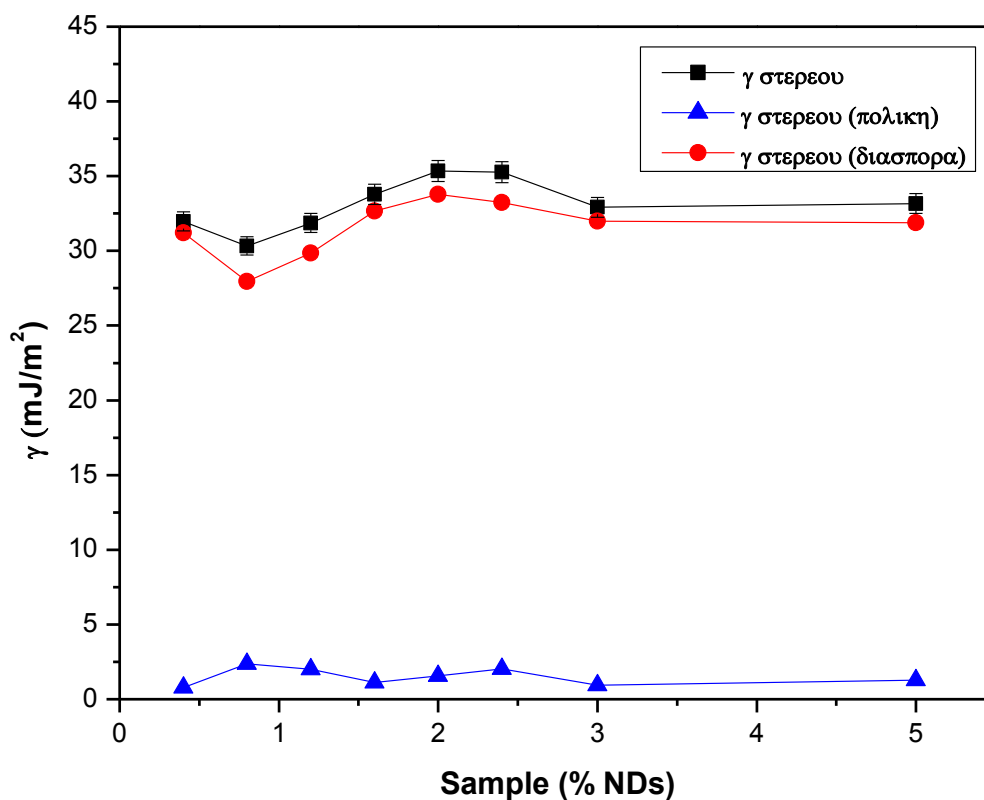
Πίνακας 2.17: Υπολογισμός επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων epoxy/%NDs για το ζεύγος νερό-διωδομεθάνιο

Δείγμα (%NDs)	γ_{solid}^p (mJ/m ²)	γ_{solid}^d (mJ/m ²)	γ_{solid} (mJ/m ²)
0.4	0.77	31.2	31.97±0.64
0.8	2.38	27.95	30.33±0.61
1.2	2.01	29.85	31.86±0.64
1.6	1.13	32.65	33.78±0.68
2	1.56	33.78	35.34±0.71
2.4	2.03	33.24	35.27±0.71
3	0.93	31.98	32.91±0.66
5	1.28	31.88	33.16±0.66

Όπως φαίνεται από τις τιμές του παραπάνω πίνακα, η επιφανειακή ενέργεια του υλικού αυτού είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σύγκριση με το PDMS που αναλύθηκε προηγουμένως. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς τα νανοσύνθετα αυτά επέδειξαν συστηματικά μικρότερες τιμές στην γωνία επαφής τους. Και εδώ παρατηρείται έντονη συνεισφορά στην συνολική ενέργεια της συνιστώσας διασποράς με σχεδόν μηδαμινή πολική συνιστώσα στις περισσότερες περιπτώσεις.

Η μέγιστη τιμή της συνολικής ενέργειας είναι στα 35.3 mJ/m² για ενίσχυση με 2% NDs ενώ η ελάχιστη παρατηρείται για 0.8% NDs στα 30.3 mJ/m². Οι υπόλοιπες τιμές της κυμαίνονται στην περιοχή 32 mJ/m²-33 mJ/m². Η συνιστώσα διασποράς παρουσιάζει μέγιστη τιμή 33.8 mJ/m² για ενίσχυση 2% και ελάχιστη τιμή 28 mJ/m² για ενίσχυση 0.8%. Η πολική συνιστώσα δεν

ξεπερνά τα 2.4 mJ/m^2 , τιμή που υπολογίζεται για 0.8% ενίσχυση, ενώ χαμηλότερη τιμή παρουσιάζει για τη μικρότερη τιμή ενίσχυσης 0.4% όπου είναι μόλις 0.8 mJ/m^2 . Η τάση που ακολουθεί η συνολική ενέργεια του υλικού, όπως είναι εμφανές και από το παρακάτω διάγραμμα, ακολουθεί ακριβώς την τάση της συνιστώσας διασποράς.



Σχήμα 2.13: Γραφική παράσταση επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων εποxy/NDs συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοδιαμάντια για το ζεύγος υγρών νερό-διωδομεθάνιο

➤ Ζεύγος Γλυκερόλη-Διωδομεθάνιο

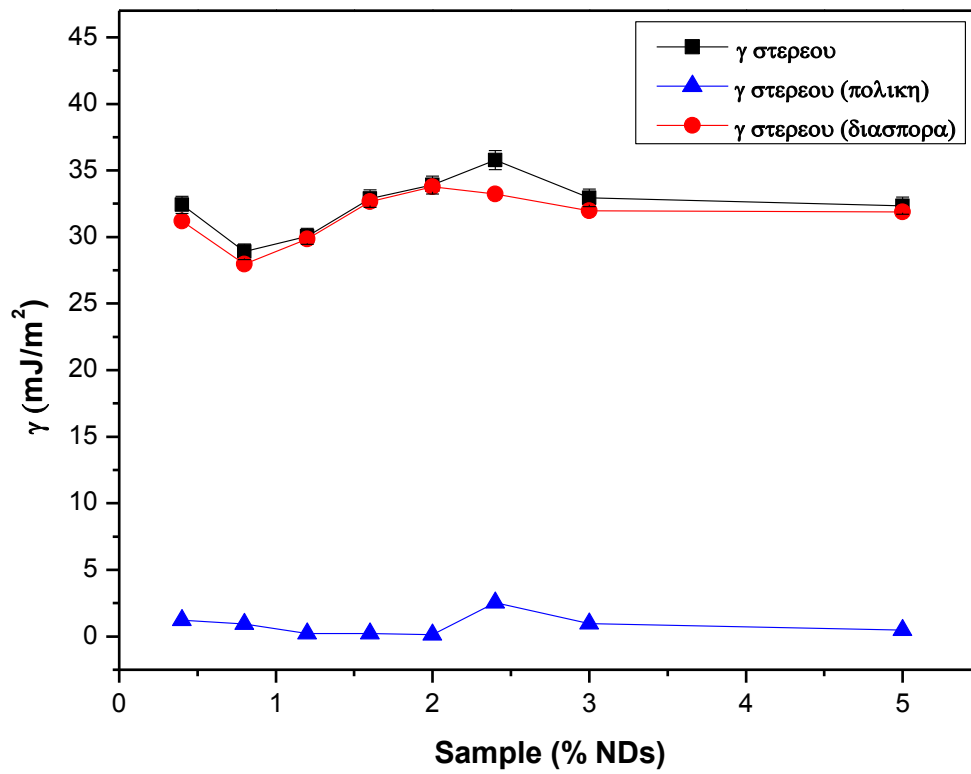
Για το ζεύγος γλυκερόλη-διωδομεθάνιο τα αποτελέσματα του υπολογισμού της επιφανειακής ενέργειας φαίνονται στον πίνακα 2.18 και στο διάγραμμα 2.14.

Πίνακας 2.18: Υπολογισμός επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων εροxy/%NDs για το ζεύγος γλυκερόλη-διωδομεθάνιο

Δείγμα (%NDs)	$\gamma_{\text{solid}}^{\text{p}}$ (mJ/m ²)	$\gamma_{\text{solid}}^{\text{d}}$ (mJ/m ²)	γ_{solid} (mJ/m ²)
0.4	1.22	31.2	32.42±0.65
0.8	0.94	27.95	28.89±0.58
1.2	0.21	29.85	30.06±0.60
1.6	0.22	32.65	32.88±0.66
2	0.12	33.78	33.90±0.68
2.4	2.54	33.24	35.78±0.72
3	0.95	31.98	32.93±0.66
5	0.48	31.88	32.36±0.65

Για αυτό το ζεύγος υγρών η μεταβολή της επιφανειακής ενέργειας συναρτήσει του ποσοστού ενίσχυσης ακολουθεί την ίδια πορεία με του προηγούμενου ζεύγους, όπως αναμένεται. Οι τιμές της συνολικής επιφανειακής ενέργειας κυμαίνονται από 29 mJ/m² (0.8% NDs) έως 35.8 mJ/m² (2.4%), ενώ για όλες τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις ενίσχυσης η τιμή αυτή παραμένει στην περιοχή 32-33 mJ/m², όπως και προηγουμένως.

Η συνιστώσα διασποράς είναι ίση με αυτή του άλλου ζεύγους υγρών, ενώ η πολική συνιστώσα μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα για το μεγαλύτερο ποσοστό των μετρήσεων. Εξαίρεση αποτελούν οι τιμές για 0.4% NDs όπου η συνεισφορά της πολικής συνιστώσας υπολογίζεται στο 3.7%, και για 2.4% (μέγιστη τιμή πολικής συνιστώσας 2.5 mJ/m²) με συνεισφορά 7%.



Σχήμα 2.14: Γραφική παράσταση επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων εροxy/NDs συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοδιαμάντια για το ζεύγος υγρών γλυκερόλη-διωδομεθάνιο

3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων ήταν αναγκαία η επιλογή κατάλληλου όγκου σταγόνας μέτρησης. Ο όγκος αυτός επηρεάζει σημαντικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων, καθώς μπορεί να προκαλέσει ασυμφωνίες με τις απαιτούμενες παραδοχές ή δυσκολίες στην ανίχνευση των ορίων της διεπιφάνειας από το λογισμικό. Με βάση τα χαρακτηριστικά της μεθόδου αλλά και τις αναλυτικές δυνατότητες της κάμερας και του λογισμικού που χρησιμοποιήθηκαν, ο **βέλτιστος όγκος σταγόνας επιλέχθηκε στα 10 μ l** για όλους τους διαλύτες.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων γωνίας επαφής που αναλύθηκαν παραπάνω είναι εμφανές ότι για τα νανοσύνθετα PDMS/CNTs **το είδος των νανοσωλήνων επηρεάζει σημαντικά την διαβρεξιμότητα του υλικού** από απεσταγμένο νερό και γλυκερόλη σε χαμηλές συγκεντρώσεις ενίσχυσης. **Η ενίσχυση με μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες μειώνει τη διαβρεξιμότητα του υλικού για τους δύο αυτούς διαλύτες, ενώ η ενίσχυση με πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες έχει την αντίθετη επίδραση.** Οι πιο έντονες διαφορές παρατηρούνται για την ενίσχυση 0.5% CNTs, στην οποία η επίδραση του κάθε είδους γίνεται πιο αισθητή, ενώ για μεγαλύτερες τιμές ενίσχυσης η γωνία επαφής διατηρείται στα ίδια επίπεδα και για τα δύο είδη νανοσωλήνων. Η γλυκερόλη παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές γωνίας επαφής σε σχέση με τους άλλους δύο διαλύτες, ενώ το διωδομεθάνιο τις μικρότερες. Η μεταβολή της διαβρεξιμότητας των δειγμάτων από το διωδομεθάνιο δεν φαίνεται να επηρεάζεται ιδιαίτερα από το είδος των νανοσωλήνων που χρησιμοποιούνται αλλά παρατηρείται μικρή μείωσή της με την προσθήκη ενισχυτικού μέσου.

Η διαβρεξιμότητα των νανοσύνθετων epoxy/NDs από το νερό αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας των νανοδιαμαντιών στην πολυμερική μήτρα, σε σχέση με την αρχική περιεκτικότητα των 0.4% NDs. Το σφάλμα μέτρησης διατηρείται για όλες τις μετρήσεις αρκετά χαμηλότερο του $\pm 2^\circ$ όμως, επειδή οι μεταβολές της γωνίας είναι αρκετά μικρές, η ερμηνεία των αποτελεσμάτων δεν είναι εύκολη. Η γωνία επαφής της γλυκερόλης παρουσιάζει αύξηση με την αύξηση της περιεκτικότητας σε NDs μέχρι και την

τιμή του 1.2% όπου παρουσιάζει μέγιστη τιμή τις 89°. Οι τιμές της γωνίας επαφής της γλυκερόλης είναι συστηματικά μικρότερες από αυτές του νερού για το υλικό αυτό, εν αντιθέσει με το προηγούμενο νανοσύνθετο που εξετάστηκε. Η διαβρεξιμότητα του υλικού από το διιωδομεθάνιο ακολουθεί την ίδια τάση με αυτή της γλυκερόλης, με συστηματικά μικρότερες γωνίες επαφής από τους άλλους δύο διαλύτες (50-60°). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η **μεγάλη συνολική αύξηση της διαβρεξιμότητας για μεταβολή από 0.8% NDs σε 2% NDs, η οποία φτάνει το 16.4%.**

Η ολική επιφανειακή ενέργεια ενός στερεού θεωρείται ως το άθροισμα δύο συνιστωσών, της επιφανειακής ενέργειας λόγω πολικών δυνάμεων και της επιφανειακής ενέργειας λόγω δυνάμεων διασποράς. Το μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής επιφανειακής ενέργειας των δειγμάτων οφείλετε στην ενέργεια διασποράς. **Για χαμηλές συγκεντρώσεις ενίσχυσης η επίδραση των πολικών δυνάμεων στην επιφανειακή ενέργεια είναι της τάξης του 1%-2%** και για τα δύο νανοσύνθετα υλικά που μετρήθηκαν, ενώ με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας ενισχυτικού μέσου η συνεισφορά της πολικής συνιστώσας αυξάνεται. Παρατηρείται διαφορά ανάμεσα στην τιμή της ενέργειας που υπολογίζεται για τα δύο διαφορετικά ζεύγη υγρών (νερό-διιωδομεθάνιο και γλυκερόλη-διιωδομεθάνιο), η οποία αποδίδεται στη μεγάλη εξάρτηση της μεθόδου υπολογισμού της ενέργειας από τα υγρά αναφοράς που χρησιμοποιούνται. Η επιφανειακή ενέργεια που μετράται με το ζεύγος νερό-διιωδομεθάνιο είναι μεγαλύτερη από αυτή που μετράται για το ζεύγος γλυκερόλη-διιωδομεθάνιο, ενώ η διαφορά αυτή οφείλεται εξ' ολοκλήρου στη διαφορά των πολικών συνιστωσών για τα δύο συστήματα.

Για τα νανοσύνθετα PDMS/CNTs παρατηρήθηκε διαφορά στην τάση μεταβολής της επιφανειακής ενέργειας για τους δύο τύπους νανοσωλήνων. Παρατηρείται αρχική αύξηση της επιφανειακής ενέργειας για ενίσχυση με πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες, ενώ η επιφανειακή ενέργεια των ενισχυμένων με μονοφλοϊικούς νανοσωλήνες δειγμάτων είναι σταθερά μικρότερη από αυτή του μη ενισχυμένου υλικού. **Μέγιστη τιμή της ενέργειας για το ζεύγος υγρών νερό-διιωδομεθάνιο παρατηρείται για 0.1%MWCNTs.** Για την αμέσως μεγαλύτερη συγκέντρωση ενίσχυσης (0.2%

MWCNTs), η τιμή της επιφανειακής ενέργειας παρουσιάζει ελάχιστη τιμή 17 mJ/m². Η πτώση αυτή οφείλεται αποκλειστικά στη μείωση της συνιστώσας διασποράς της ενέργειας του στερεού, η οποία υφίσταται ελάττωση σχεδόν 45%. **Για ενίσχυση με μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες παρατηρείται ελάχιστο της επιφανειακής ενέργειας για την ενίσχυση με 0.5% SWCNTs (15.4 mJ/m²).** Με εξαίρεση τις δύο αυτές ακραίες τιμές, η επιφανειακή ενέργεια διατηρείται στην περιοχή των 17 mJ/m². Για το ζεύγος γλυκερόλη-διωδομεθάνιο η τάση της μεταβολής της επιφανειακής ενέργειας ακολουθεί αυτή του προηγούμενου ζεύγους, με τη διαφορά ότι η πολική συνιστώσα για το ζεύγος αυτό είναι σταθερά μικρότερη, και άρα και η συνολική ενέργεια.

Για τα δείγματα epoxy/NDs, για το ζεύγος νερό-διωδομεθάνιο, η μέγιστη τιμή της συνολικής ενέργειας είναι στα 35.3 mJ/m² για ενίσχυση με 2% NDs ενώ η ελάχιστη παρατηρείται για 0.8% NDs στα 30.3 mJ/m². **Οι υπόλοιπες τιμές της κυμαίνονται στην περιοχή 32 mJ/m²-33 mJ/m².** Αντίστοιχα, για το ζεύγος γλυκερόλη-διωδομεθάνιο, οι τιμές κυμαίνονται από 29 mJ/m² (0.8% NDs) έως 35.8 mJ/m² (2.4%), ενώ για όλες τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις ενίσχυσης η τιμή αυτή παραμένει στην περιοχή 32-33 mJ/m², όπως και προηγουμένως. Για το υλικό αυτό η απόκλιση μεταξύ των δύο ζευγών υγρών είναι ιδιαίτερα μικρή. Η πολική συνιστώσα για το πρώτο ζεύγος δεν ξεπερνά τα 2.4 mJ/m² (0.8% NDs), ενώ η χαμηλότερη τιμή της είναι μόλις 0.8 mJ/m² (0.4%). Για το δεύτερο ζεύγος, **η πολική συνιστώσα μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα για το μεγαλύτερο ποσοστό των μετρήσεων** με εξαίρεση τις τιμές για 0.4% NDs (συνεισφορά πολικής συνιστώσας ≈3.7%), και για 2.4% (συνεισφορά ≈7%).

Από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η μεγάλη εξάρτηση που έχει από την εμπειρία και την ικανότητα του ερευνητή που πραγματοποιεί τις μετρήσεις και χειρίζεται το λογισμικό. Για τη βελτίωση της μεθόδου και την μεγαλύτερη ακρίβεια των αποτελεσμάτων προτείνεται η αυτοματοποίηση όσο το δυνατόν των επί μέρους διαδικασιών της μέτρησης για να αποφευχθεί όσο γίνεται ο παράγοντας του ανθρώπινου λάθους. **Η χρήση αυτόματης μικροπιπέτας με αντλία η οποία θα έχει δυνατότητα χειρισμού από ηλεκτρονικό υπολογιστή** θα επιτρέπει καλύτερο έλεγχο στον όγκο της

σταγόνας μέτρησης, καθώς και μεγαλύτερη σταθερότητα στη ρίψη της πάνω στο δείγμα. Επίσης, θα δίνεται η δυνατότητα να πραγματοποιούνται πιο γρήγορα και με μεγαλύτερη ευκολία οι μετρήσεις. Εν συνεχεία, σκόπιμο είναι **οι μετρήσεις να λαμβάνουν χώρα σε απολύτως ελεγχόμενο περιβάλλον**, για απουσία ρευμάτων αέρα ή μεταβολών στη θερμοκρασία που μπορεί να επηρεάσουν τα αποτελέσματα από μια σειρά μετρήσεων στην άλλη. Ακόμα, για να βελτιωθεί σε ακρίβεια η μέθοδος, αναγκαία είναι η **χρήση εξοπλισμού βιντεοσκόπησης μεγαλύτερης αναλυτικής δυνατότητας**. Αντικαθιστώντας την κάμερα που χρησιμοποιήθηκε με μια άλλη υψηλής ταχύτητας και καλύτερης ανάλυσης καθίσταται δυνατή η μέτρηση με μικρότερο όγκο σταγόνας. Οι παραδοχές πάνω στις οποίες βασίζεται η μέθοδος μπορούν να γίνουν με μεγαλύτερη ασφάλεια όσο μικρότερος είναι ο όγκος της σταγόνας που μετράται. Τέλος, σε μελλοντική έρευνα θα ήταν σκόπιμο να ερευνηθεί περαιτέρω η επιφανειακή τοπογραφία των υλικών που μετρήθηκαν, με σκοπό την εισαγωγή των πληροφοριών αυτών στον υπολογισμό της επιφανειακής ενέργειας.

Βιβλιογραφία

1. Elias. P. Koumoulos, P. J. (2014). Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites: A Study on Mechanical Integrity Through Nanoindentation. *Polymer Composites* .
2. Elias P. Koumoulos, P. J. (2015). Evaluation of surface properties of epoxy-nanodiamonds composites. *Composites Part B: Engineering* , 27-36
3. S. Brandon, N.H., E. Yeger, A. Marmur, *Partial wetting of chemically patterned surfaces: The effect of drop size*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **263**: p. 237-243.
4. P. Letellier, A.M., M. Turmine, *Drop size effect on contact angle explained by nonextensive thermodynamics. Young's equation revisited*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **314**: p. 604-614.
5. J. Drelich, “*The Effect of Drop (Bubble) Size on Contact Angle at Solid Surfaces*”, J. Adhesion, 63, 31 (1997).
6. Carel J. van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*, 2nd Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006
7. F. Hejda, P. Solař, J. Kousal, *Surface Free Energy Determination by Contact Angle Measurements – A Comparison of Various Approaches*, WDS'10 Proceedings of Contributed Papers, Part III, 25–30, 2010

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1.1: Σχέση γωνίας επαφής και διαβροχής του υλικού[3]	14
Εικόνα 1.1.2: Η επιφανειακή τάση σε μια σταγόνα υγρού σε επιφάνεια με χαμηλή διαβροχή και σε μια επιφάνεια με υψηλή διαβροχή[6].....	15
Εικόνα 1.1.3: Το τηλεσκόπιο – γωνιόμετρο της rame-hart [10].....	17
Εικόνα 1.1.4: Μέθοδος Whilhemy[15]	19
Εικόνα 1.1.5: Σχηματική αναπαράσταση της αύξησης του ύψους σε μια κάθετη πλάκα εμβαπτισμένη σε υγρό[16]	20
Εικόνα 1.1.6: Συσκευή προσδιορισμού της γωνίας επαφής με τη χρήση της ατομικής μικροσκοπίας[17]	21
Εικόνα 2.1: Η γωνία επαφής μεταξύ μιας σταγόνας σε επαφή με στερεά επιφάνεια και εκτεθειμένη στον αέρα[22]	25
Εικόνα 3.2: Ομοιόμορφη διαβροχή στο μηχανισμό Wenzel[11].....	33
Εικόνα 3.3: Μηχανισμός Cassie-Baxter[12]	34
Εικόνα 3.4: Το μόριο του νερού [18]	35
Εικόνα 3.5: Η διπολική φύση του νερού[18].....	36
Εικόνα 3.6: Χαρακτηριστικές επιφάνειες διαβροχής[18].....	37
Εικόνα 4.1: Μέθοδος παρεμβολής με τήξη [15]	44
Εικόνα 4.2: Η εποξική ομάδα [19].....	45
Εικόνα 4.3: Δομή και τρισδιάστατη μορφή της PDMS	46
Εικόνα 4.4: Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα[25]	49
Εικόνα 4.5: Οι διαφορετικές μορφές των απλών νανοσωλήνων[26]	50
Εικόνα 4.6: Το διάνυσμα μορφής των νανοσωλήνων (chiral vector)[26].....	51
Εικόνα 4.7: Σχηματική απεικόνιση των μονοφλοιϊκών (SWCNT) και πολυφλοιϊκών (MWCNT) νανοσωλήνων άνθρακα	52
Εικόνα 4.8: Υβριδική δομή νανοδιαμαντιών.	55
Εικόνα 1.1: Πρωτότυπη διάταξη contact angle microscope	67
Εικόνα 1.2: Επεξεργασία εικόνας στο Adobe Photoshop-Μετατροπή σε διαβαθμίσεις του γκρι.....	71

Εικόνα 1.3: Επεξεργασία εικόνας στο Adobe Photoshop-Βελτιστοποίηση Φωτεινότητας και Αντίθεσης	72
Εικόνα 1.5: Επιλογή υποπρογράμματος λογισμικού για τον υπολογισμό της γωνίας επαφής (DropSnake plugin).....	73
Εικόνα 1.4: Εξακρίβωση κλίμακας αντιστοίχισης εικονοκυττάρων (pixels) με γνωστή μονάδα μήκους με χρήση εικόνας προτύ Ramé-Hart Combo Calibration Device.....	73
Εικόνα 1.6: Αρχική χειροκίνητη τοποθέτηση σημείων περιμετρικά της σταγόνας προς μέτρηση	74
Εικόνα 1.7: Υπολογισμός γωνίας επαφής από το περίγραμμα της σταγόνας από το λογισμικό.....	75
Εικόνα 1.8: Επεξεργασία εικόνας από το λογισμικό ImageJ για την ευκολότερη διάκριση των ορίων της σταγόνας.....	75

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 4.1: Μέθοδος παρεμβολής πολυμερούς ή προπολυμερούς σε διάλυμα.	44
Σχήμα 4.2: Μεταβολή της μέγιστης τάσης και του μέτρου του Young για eroxy νανοσύνθετα με νανοδιαμάντια[45].....	58
Σχήμα 2.1: Γραφική αναπαράσταση αποτελεσμάτων γωνίας επαφής δειγμάτων PDMS/SWCNTs για αποσταγμένο νερό με όγκους σταγόνας 5 μl, 10μl και 15 μl	78
Σχήμα 2.2: Γραφική αναπαράσταση αποτελεσμάτων γωνίας επαφής δειγμάτων PDMS/MWCNTs για αποσταγμένο νερό με όγκους σταγόνας 5 μl, 10μl και 15 μl	78
Σχήμα 2.3: Συγκριτική απεικόνιση τιμών γωνίας επαφής για δείγματα PDMS/MWCNTs και PDMS/SWCNTs για διαλύτη αποσταγμένο νερό.....	81
Σχήμα 2.4: Συγκριτική απεικόνιση τιμών γωνίας επαφής για δείγματα PDMS/MWCNTs και PDMS/SWCNTs για διαλύτη γλυκερόλη.....	84
Σχήμα 2.5: Συγκριτική απεικόνιση τιμών γωνίας επαφής για δείγματα PDMS/MWCNTs και PDMS/SWCNTs για διαλύτη διωδομεθάνιο	87
Σχήμα 2.6: Απεικόνιση τιμών γωνίας επαφής για δείγματα eroxy/NDs για διαλύτη αποσταγμένο νερό	89
Σχήμα 2.7: Απεικόνιση τιμών γωνίας επαφής για δείγματα eroxy/NDs για διαλύτη γλυκερόλη.....	90
Σχήμα 2.8: Απεικόνιση τιμών γωνίας επαφής για δείγματα eroxy/NDs για διαλύτη διωδομεθάνιο	92
Σχήμα 2.9: Γραφική παράσταση επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων PDMS/MWCNTs συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες για το ζεύγος υγρών νερό-διωδομεθάνιο.....	96
Σχήμα 2.10: Γραφική παράσταση επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων PDMS/SWCNTs συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες για το ζεύγος υγρών νερό-διωδομεθάνιο.....	97
Σχήμα 2.11: Γραφική παράσταση επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων PDMS/MWCNTs συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες για το ζεύγος υγρών γλυκερόλη-διωδομεθάνιο	100

Σχήμα 2.12: Γραφική παράσταση επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων PDMS/SWCNTs συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες για το ζεύγος υγρών γλυκερόλη-διωδομεθάνιο	100
Σχήμα 2.13: Γραφική παράσταση επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων eroxy/NDs συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοδιαμάντια για το ζεύγος υγρών νερό-διωδομεθάνιο	102
Σχήμα 2.14:Γραφική παράσταση επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων eroxy/NDs συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοδιαμάντια για το ζεύγος υγρών γλυκερόλη-διωδομεθάνιο	104

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 4.4.1: Χαρακτηριστικά μεγέθη των νανοσύνθετων υλικών στα οποία μεταβάλλονται οι χαρακτηριστικές τους ιδιότητες [5].....	42
Πίνακας 4.2: Διάφορα είδη νανοσύνθετων υλικών	43
Πίνακας 4.3: Ιδιότητες PDMS.....	47
Πίνακας 1.1: Δείγματα νανοσύνθετων πολυμερών που εξετάζονται – Σύντομες ονομασίες, είδος ενισχυτικού μέσου και περιεκτικότητα % κατά βάρος ενισχυτικού μέσου.....	69
Πίνακας 2.1: Αποτελέσματα μετρήσεων για δείγματα PDMS/SWCNTs για αποσταγμένο νερό με όγκο σταγόνας 5μl, 10μl και 15μl.....	77
Πίνακας 2.2: Αποτελέσματα μετρήσεων για δείγματα PDMS/MWCNTs για αποσταγμένο νερό με όγκο σταγόνας 5μl, 10μl και 15μl.....	77
Πίνακας 2.3: Γωνία επαφής δειγμάτων PDMS/MWCNTs για σταγόνα 10 μl αποσταγμένου νερού	80
Πίνακας 2.4: Γωνία επαφής δειγμάτων PDMS/SWCNTs για σταγόνα 10 μl αποσταγμένου νερού	81
Πίνακας 2.5: Γωνία επαφής δειγμάτων PDMS/MWCNTs για σταγόνα 10 μl γλυκερόλης	83
Πίνακας 2.6: Γωνία επαφής δειγμάτων PDMS/SWCNTs για σταγόνα 10 μl γλυκερόλης	83
Πίνακας 2.7: Γωνία επαφής δειγμάτων PDMS/MWCNTs για σταγόνα 10 μl διωδομεθάνιο	85
Πίνακας 2.8: Γωνία επαφής δειγμάτων PDMS/SWCNTs για σταγόνα 10 μl διωδομεθάνιο	86
Πίνακας 2.9: Γωνία επαφής δειγμάτων epoxy/NDs για σταγόνα 10 μl αποσταγμένου νερού	88
Πίνακας 2.10: Γωνία επαφής δειγμάτων epoxy/NDs για σταγόνα 10 μl γλυκερόλης	90
Πίνακας 2.11: Γωνία επαφής δειγμάτων epoxy/NDs για σταγόνα 10 μl διωδομεθανίου	91
Πίνακας 2.12: Επιφανειακές τάσεις και τα συστατικά τους για τα υγρά μέτρησης [6].....	93

Πίνακας 2.13: Υπολογισμός επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων PDMS/%πολυφλοϊικών CNTs για το ζεύγος νερό-διωδομεθάνιο	94
Πίνακας 2.14 Υπολογισμός επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων PDMS/%μονοφλοϊικών CNTs για το ζεύγος νερό-διωδομεθάνιο	95
Πίνακας 2.15: Υπολογισμός επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων PDMS/%πολυφλοϊικών CNTs για το ζεύγος γλυκερόλη-διωδομεθάνιο.....	98
Πίνακας 2.16 Υπολογισμός επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων PDMS/%μονοφλοϊικών CNTs για το ζεύγος γλυκερόλη-διωδομεθάνιο	99
Πίνακας 2.17: Υπολογισμός επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων eroxy/%NDs για το ζεύγος νερό-διωδομεθάνιο	101
Πίνακας 2.18: Υπολογισμός επιφανειακής ενέργειας δειγμάτων eroxy/%NDs για το ζεύγος γλυκερόλη-διωδομεθάνιο.....	103

