

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Προηγμένων, συνθέτων, νάνο υλικών και νανοτεχνολογίας» στα πλαίσια των σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών κατά τα έτη 2011-2019.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στους παρακάτω ανθρώπους που συνέβαλαν στην πραγματοποίηση της διπλωματικής εργασίας αυτής.

- Τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Λουκά Ζουμπουλάκη, της Σχολής Χημικών Μηχανιών, για ανάθεση του θέματος και την εμπιστοσύνη του κατά την εκπόνηση της συγκεκριμένης εργασίας.
- Τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Ιωάννη Χρ. Σιμιτζή, της Σχολής Χημικών Μηχανιών, για τη βοήθεια, την καθοδήγηση και την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε κατά τη διεξαγωγή της εργασίας.
- Την Δρ. Παντελίτσα Γεωργίου, Χημικό Μηχανικό, ΕΔΙΠ, την κ. Ειρήνη Κανελλοπούλου, Msc, Χημικό, ΕΤΕΠ και τον Δρ. Σπύρο Σούλη, Χημικό Μηχανικό, ΕΔΙΠ για την συμπαράσταση, την καθοδήγηση και τη βοήθεια τους για την επίλυση προβλημάτων που προέκυπταν κατά τη διεξαγωγή της διπλωματικής εργασίας.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε σκοπό τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό υδρόφοβων επικαλυπτικών με βάση το PMMA, τη μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων στην παραγωγή του PMMA με τεχνική γαλακτώματος καθώς και την μελέτη διάφορων ιδιοτήτων του πολυμερούς και των γαλακτωμάτων του.

Συγκεκριμένα, διεξήχθησαν πολυμερισμοί τεχνικής γαλακτώματος με σκοπό τη σύνθεση PMMA από μονομερές MMA με χρήση οξειδαναγωγικού συστήματος διεγέρτη, ενός οξειδωτικού μέσου (υδατικό διάλυμα υπερθειικού καλίου / $K_2S_2O_8$) και ενός ή δύο αναγωγικών μέσων. Μελετήθηκαν η επίδραση της ποσότητας διεγέρτη, η αναλογία του κύριου (υδατικό διάλυμα θειικού σιδήρου / $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) προς το δευτερεύον (υδατικό διάλυμα υποθειώδους νατρίου / $Na_2S_2O_5$) αναγωγικό μέσο σε οξειδαναγωγικό σύστημα δύο αναγωγικών μέσων, καθώς και η επίδραση της συγκέντρωσης του μέσου γαλακτωματοποίησης (στεατικό νάτριο / $C_{18}H_{35}NaO_2$) στην ταχύτητα και την απόδοση της αντίδρασης. Ποσότητα πολυμερούς από κάθε γαλάκτωμα που παρασκευάστηκε, απομονώθηκε μέσω κροκκίδωσης χρησιμοποιώντας διάλυμα μεθανόλης – θειϊκού οξέος, ακολουθούμενη από διήθηση υπό κενό και ξήρανση (40-50 °C) του ιζήματος. Με χρήση οξειδαναγωγικού συστήματος διέγερσης με κατάλληλη αναλογία των δύο αναγωγικών μέσων, επιτεύχθηκε υψηλή απόδοση αντίδρασης (99%) και υψηλή ταχύτητα αντίδρασης. Επίσης, με την αύξηση της συγκέντρωσης του μέσου γαλακτωματοποίησης, παρατηρήθηκε περαιτέρω αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης, ενώ αντίθετα με μείωσή της, απαιτήθηκε σημαντικός «χρόνος επώασης» για να ξεκινήσει η αντίδραση πολυμερισμού, ενώ η ταχύτητα της αντίδρασης ήταν ελαττωμένη.

Επίσης, για συγκριτικούς λόγους παρασκευάστηκε PMMA με τεχνική διαλύματος και με τεχνική μάζας. Προσδιορίστηκε μέσω ιξωδομετρικής μεθόδου (με ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde) το μέσου βάρους μοριακό βάρος τους (Mw) τόσο των παραγόμενων πολυμερών από τεχνική γαλακτώματος, όσο και των πολυμερών τεχνικής μάζας και τεχνικής διαλύματος. Τα μοριακά βάρη των πολυμερών από όλες τις τεχνικές ήταν πολύ μεγάλα ($>>10.000$), γεγονός που επιτρέπει τη χρησιμοποίησή τους ως συνδετικά μέσα σε επικαλυπτικά υλικά.

Μελετήθηκε η ρεολογική συμπεριφορά των γαλακτωμάτων PMMA συναρτήσει του χρόνου και της ταχύτητας διάτμησης. Οι μετρήσεις έγιναν μέσω ιξωδομέτρου Brookfield και κατάλληλου λογισμικού. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε συμπεριφορά διασταλού ρευστού (αύξηση ιξώδους συναρτήσει της ταχύτητας διάτμησης) και σχεδόν όλα τα γαλακτώματα εμφάνισαν θιξοτροπία σε χαμηλές ταχύτητες διάτμησης, γεγονός που τους επιτρέπει να χρησιμοποιηθούν ως έχου, χωρίς προσθήκη βοηθητικών ροής, ως επικαλυπτικά.

Παρασκευάστηκαν νανοσωματίδια ZnO μορφής ράβδων μέγιστης διαμέτρου 200 nm με υδροθερμική μέθοδο με χρήση αυτόκλειστου αντιδραστήρα, με σκοπό τη χρήση τους ως πρόσθετο στα επικαλυπτικά υλικά.

Τέλος, παρασκευάστηκαν επικαλυπτικά διαφόρων συγκεντρώσεων στερεού πολυμερούς PMMA από τεχνική γαλακτώματος (όπου επιλέχθηκε το πολυμερές που είχε την μέγιστη απόδοση κατά την παραγωγή του), ως συνδεδετικού μέσου, σε διαλύτη τολουόλιο. Επικαλύφθηκαν γυάλινες επιφάνειες με τα επικαλυπτικά υλικά αυτά. Μετρήθηκε το πάχος του υμενίου που σχηματιζόταν, όπου στα αραιότερα διαλύματα το πάχος του υμενίου ήταν 2 μm , ενώ στα πυκνότερα κυμαινόταν μεταξύ 2 – 13 μm . Λήφθηκαν ψηφιακές φωτογραφίες σταγόνας νερού πάνω σε επιφάνεια γυαλιού που ήταν επικαλυμμένη με το υλικό, χρησιμοποιώντας πρότυπη συσκευή, σε χρόνο 0 και σε χρόνο ισορροπίας, 1 min. Μέσω κατάλληλου λογισμικού ψηφιακής επεξεργασίας εικόνας, προσδιορίστηκε η γωνία επαφής της σταγόνας του νερού με την επικαλυμμένη επιφάνεια και, κατά συνέπεια, η υδροφοβικότητα του επικαλυπτικού. Τα αραιότερα διαλύματα έδειξαν υδρόφοβη συμπεριφορά και επίσης, το πιο υδροφοβικό (συγκέντρωσης PMMA 2.5 g/100mL) ενισχύθηκε με μικρή ποσότητα νανοσωματιδίων ZnO (2 g/100mL), τα οποία βελτίωσαν περαιτέρω την υδροφοβικότητα του επικαλυπτικού (γωνία επαφής 95°).

Τα πυκνότερα διαλύματα πολυμερούς PMMA σε τολουόλιο, χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς ως κόλλες, για συγκόλληση χαρτονένιων επιφανειών καθώς και για συγκόλληση σωλήνων PMMA.

Περιεχόμενα

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1. Πολυμερισμός.....	2
1.1 Γενικά	2
1.2. Κατηγορίες Πολυμερισμού.....	3
1.3. Αλυσωτός πολυμερισμός με μηχανισμό ελευθέρων ριζών.....	4
1.4. Τεχνικές πολυμερισμού	5
1.4.1. Γενικά.....	5
1.4.2. Περιγραφή τεχνικών	6
1.5. Πολυμερισμός γαλακτώματος.....	8
1.6. Πολυ(Μεθακρυλικό Μεθύλιο) ΡΜΜΑ.....	12
1.6.1. Γενικά.....	12
1.6.2 Φυσικές - χημικές ιδιότητες	12
2. Φυσικές καταστάσεις και ρεολογία Πολυμερών	14
2.1. Φυσικές καταστάσεις των πολυμερών	14
2.2. Ρεολογία των πολυμερών.....	14
2.2.1. Γενικά.....	14
2.2.2. Αραιά διαλύματα.....	15
2.2.3. Πυκνά διαλύματα, τήγματα, γαλακτώματα.....	16
3. Επικαλυπτικά.....	19
3.1. Γενικά	19
3.2. Διαλύτες.....	19
3.2. Συνδετικά μέσα.....	20
3.3. Πηγμένα.....	21
3.4. Πρόσθετα	22
3.5. Διαβροχή επιφανειών	23
4. Σκοπός της εργασίας.....	25
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	28
5. Πολυμερισμός μεθακρυλικού μεθυλίου.....	29
5.1. Τεχνική γαλακτώματος.....	29
5.1.1. Πρώτες ύλες- αντιδραστήρια και αντίδραση	29

5.1.2. Διάταξη πολυμερισμού	32
5.1.3. Πειραματική διαδικασία	33
5.1.4. Αποτελέσματα πολυμερισμών	34
5.1.4.1. Υπολογισμός απόδοσης πολυμερισμού	34
5.1.5. Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	44
5.2. Τεχνική διαλύματος.....	48
5.2.1. Πρώτες ύλες - αντιδραστήρια	49
5.2.2.Διάταξη πολυμερισμού	49
5.2.3. Πειραματική διαδικασία	50
5.3. Τεχνική μάζας	50
5.3.1. Πρώτες ύλες - αντιδραστήρια	50
5.3.2.Διάταξη πολυμερισμού	51
5.3.3.Πειραματική διαδικασία	51
6. Ιξωδομετρικός υπολογισμός μοριακού βάρους.....	52
6.1. Θεωρητικό υπόβαθρο	52
6.2. Πειραματική διαδικασία	53
6.2.1 Αντιδραστήρια - Διάταξη	53
6.2.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	54
6.3. Αποτελέσματα μετρήσεων - υπολογισμός του μοριακού βάρους	56
6.3.1. Μοριακό βάρος PMMA από τεχνική γαλακτώματος	56
6.3.2. Μοριακό βάρος PMMA από τεχνική διαλύματος και τεχνική μάζας	63
6.4. Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	67
7. Μελέτη ρεολογικής συμπεριφοράς πολυμερικών γαλακτωμάτων με ιξωδόμετρο ομόκεντρων κυλίνδρων τύπου Brookfield.....	69
7.1. Θεωρητικό υπόβαθρο	69
7.1.1. Γενικά.....	69
7.1.2. Αρχή λειτουργίας ιξωδόμετρου ομόκεντρων κυλίνδρων	69
7.2. Πειραματική διαδικασία	70
7.2.1. Πειραματική διάταξη.....	70
7.2.2. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	71
7.3 Αποτελέσματα μετρήσεων ρεολογικής συμπεριφοράς	72

7.4. Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	77
8. Παρασκευή οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) μορφής νανοσωματιδίων	79
8.1. Πρώτες ύλες - αντιδραστήρια	79
8.2. Πειραματική διάταξη	80
8.3. Πειραματική διαδικασία	81
8.4. Αποτελέσματα	82
9. Παρασκευή επικαλυπτικού υλικού και μέτρηση υδροφοβικότητας.....	83
9.1. Παρασκευή επικαλυπτικού υλικού	84
9.1.1. Πρώτες ύλες - αντιδραστήρια.....	84
9.1.2. Όργανα και διατάξεις.....	84
9.1.3. Περιγραφή πειραματική διαδικασία	84
9.2. Μέτρηση υδροφοβικότητας του βερνικιού	86
9.2.1. Πειραματική διαδικασία	87
9.2.2. Ψηφιακή επεξεργασία εικόνας	87
9.2.3. Αποτελέσματα	88
9.3. Εμπλουτισμός επικαλυπτικού με νανοσωματίδια ZnO	90
9.3.1. Όργανα και διατάξεις.....	90
9.3.2. Πειραματική διαδικασία	91
9.3.3. Αποτελέσματα	91
10. Γενικά συμπεράσματα και προτάσεις	93
10.1. Γενικά συμπεράσματα	93
10.2. Προτάσεις.....	97
Γ. Βιβλιογραφία.....	99
Δ. Παράρτημα.....	101

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

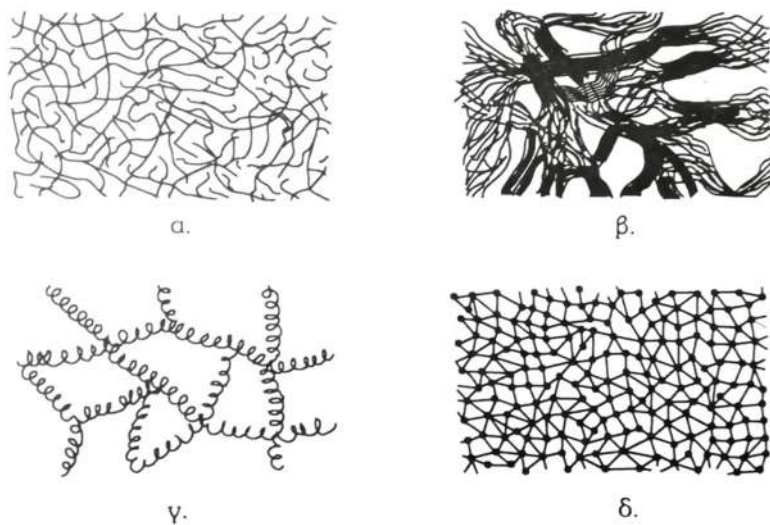
1. Πολυμερισμός

1.1 Γενικά

Τα πολυμερή είναι μακρομοριακές ουσίες, οι οποίες σχηματίζονται με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών δομικών μονάδων, έχουν συνήθως τη μορφή αλυσίδας (με ή χωρίς διακλαδώσεις) και λόγω του μεγέθους τους, οι ιδιότητές τους δεν μεταβάλλονται με προσθήκη ή αφαίρεση μερικών μονάδων [1,2]. Μονομερές ονομάζεται μια χημική ένωση, οργανική ή ανόργανη, η οποία έχει τη δυνατότητα να παράγει πολυμερή με επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση. Η επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση αυτή, ονομάζεται πολυμερισμός [2].

Τα πολυμερή απαντώνται στη φύση είτε ως οργανικά, είτε ως ανόργανα, μπορούν επίσης να παρασκευαστούν τεχνητά, συνήθως με χρήση μονομερών που είναι παράγωγα του πετρελαίου και του φυσικού αερίου [1]. Τα συνθετικά πολυμερή χρησιμοποιούνται κυρίως ως πλαστικά, ίνες, ελαστικά, συγκολλητικά, δομικά υλικά, μονωτικά και επικαλυπτικά [2].

Ανάλογα με τη θερμοκρασιακή τους συμπεριφορά, τα πολυμερή διαχωρίζονται σε θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα και ελαστομερή [1] (Εικόνα 1.1).

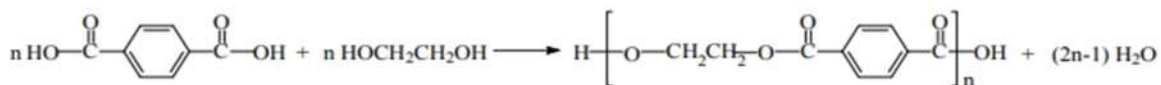


Εικόνα 1.1. Μοντέλα δομής α. Άμορφα θερμοπλαστικά β. Ημικρυσταλλικά θερμοπλαστικά γ. Ελαστομερή δ. Θερμοσκληρυνόμενα.

1.2. Κατηγορίες Πολυμερισμού.

Σύμφωνα με το μηχανισμό που ακολουθείται, οι αντιδράσεις πολυμερισμού διαχωρίζονται σε:

A. Αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού, όπου γίνεται σταδιακή αντίδραση μεταξύ οποιονδήποτε μοριακών ειδών που περιέχονται στο μίγμα αντίδρασης, ανεξαρτήτως του μεγέθους τους. Η αντίδραση προχωρά σε στάδια και υπάρχει δυνατότητα αντίδρασης μονομερούς με μονομερές, μονομερούς με με αναπτυσσόμενη μακρομοριακή αλυσίδα καθώς και αναπτυσσόμενων αλυσίδων μεταξύ τους. Στις αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού εμπíπτουν οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης, όπου από τη σύνδεση διδραστικών ή πολυδραστικών μορίων προς σχηματισμό αλυσίδας, προκύπτει απόσπαση ομάδων μικρού μοριακού βάρους (π.χ. νερό), και οι αντιδράσεις πολυπροσθήκης, όπου η σύνδεση διδραστικών ή πολυδραστικών ομάδων δεν συνοδεύεται από απόσπαση κάποιας ουσίας (Σχήμα 1.1). Στις αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού, υπάρχει δυνατότητα απομόνωσης ενδιάμεσων προϊόντων σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή[3].



Σχήμα 1.1. Χημική αντίδραση παραγωγής του PET από τερεφθαλικό οξύ και αιθυλενογλυκόλη

B. Αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού, όπου αναπτύσσεται ταχύτατα η μακρομοριακή αλυσίδα, με διαδοχικές προσθήκες στοιχειωδών μονάδων πάνω σε ένα δραστικό κέντρο. Τα μονομερή αντιδρούν μόνο στα άκρα της αλυσίδας. Λόγω της ταχύτητας της αντίδρασης, είναι αδύνατη η απομόνωση ενδιάμεσων προϊόντων, και θεωρείται ότι κάθε χρονική στιγμή στο μίγμα της αντίδρασης εμπεριέχονται μακρομόρια και μονομερή, χωρίς να υπάρχει δυνατότητα παρατήρησης υπό ανάπτυξη αλυσίδων[3,4]. Τα δραστικά κέντρα του αλυσωτού πολυμερισμού, με βάση την ενεργή ενδιάμεση κατάσταση, χωρίζονται στις εξής κατηγορίες [4]:

1. **Ελεύθερη ρίζα** (αναπτύσσεται αναλυτικότερα παρακάτω)
2. **Κατιόν**
3. **Ανιόν**
4. **Σύμπλοκο ιόν**

1.3. Αλυσωτός πολυμερισμός με μηχανισμό ελευθέρων ριζών.

Για το σχηματισμό ελευθέρων ριζών υπάρχουν δύο είδη αντιδράσεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

α. Ομολυτική διάσπαση ατομικών δεσμών.

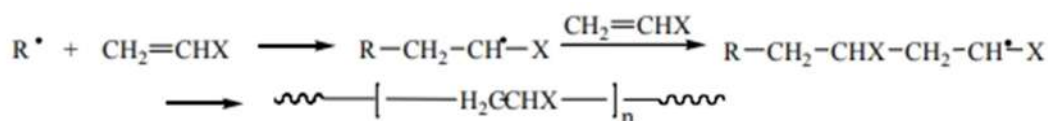
Ως πηγές ελεύθερων ριζών χρησιμοποιούνται διεγέρτες, οι οποίοι κατά τη διάσπασή τους δημιουργούν ελεύθερη ρίζα. Οι διεγέρτες διασπώνται συνήθως θερμικά (35 - 140 °C). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εξάρτηση της αντίδρασης από τη θερμοκρασία, αλλά ταυτόχρονα εξασφαλίζει ότι οι διεγέρτες δεν διασπώνται σε ρίζες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, γεγονός που διευκολύνει την αποθήκευσή τους. Για μερικούς διεγέρτες είναι εφικτή η διάσπαση μέσω έκθεσης σε ορατή, ή υπεριώδη ακτινοβολία. Αυτού του τύπου οι διεγέρτες περιέχουν κατάλληλες δραστικές ομάδες που διασπώνται απορροφώντας ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος [5].

β. Σχηματισμός ρίζας με μεταφορά ηλεκτρονίου από ιόντα ή άτομα σε μόριο-δέκτη και διάσπαση του δεσμού του.

Οι πιο συνηθισμένοι διεγέρτες αυτού του τύπου είναι τα οξειδαναγωγικά συστήματα. Με προσφορά ηλεκτρονίων ή υπεροξειδίων σε οξειδωτικά μέσα δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες με μεταφορά ηλεκτρονίων. Η ενέργεια ενεργοποίησης πολυμερισμών που διεγείρονται με μεταφορά ηλεκτρονίων είναι 14-19% χαμηλότερη σε σχέση με αυτή της θερμικής διάσπασης, γεγονός που είναι συχνά εκμεταλλεύσιμο σε βιομηχανική κλίμακα. Το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι τα μεταλλικά ιόντα που προκύπτουν από το αναγωγικό μέσο, έχουν συνήθως μεγάλο αριθμό οξειδωσης, γεγονός που μπορεί να λειτουργήσει ανασταλτικά στον πολυμερισμό προκαλώντας αντιδράσεις τερματισμού, και ακόμα και σε περίπτωση που δεν συμβεί κάτι τέτοιο, μπορούν, εάν βρίσκονται σε μεγάλη ποσότητα στο τελικό προϊόν, να οδηγήσουν σε οξείδωση του πολυμερούς. Για να αποφευχθεί το παραπάνω φαινόμενο, χρησιμοποιείται και ένα δευτερεύον αναγωγικό μέσο στο οξειδαναγωγικό σύστημα, το οποίο ανάγει τα μεταλλικά ιόντα του κύριου αναγωγικού μέσου, πριν επηρεάσουν την πορεία της αντίδρασης. Ένας άλλος τρόπος δημιουργίας ελεύθερης

ρίζας με μεταφορά ηλεκτρονίων είναι μέσω ηλεκτρόλυσης. Στην περίπτωση αυτή, οι ελεύθερες ρίζες δημιουργούνται με αποφόρτιση ιόντων σε ηλεκτρόδια παρουσία του μονομερούς [5].

Ανεξάρτητα από την τρόπο δημιουργίας της ελεύθερης ρίζας, το ελεύθερό της ηλεκτρόνιο αποσπά ένα π-ηλεκτρόνιο από το διπλό δεσμό του μονομερούς. Το άλλο ηλεκτρόνιο του π-δεσμού δημιουργεί μια νέα ελεύθερη ρίζα. Η ρίζα αυτή αυξάνεται συνεχώς με συνεχείς προσθήκες μονομερούς (Σχήμα 1.2). Η αντίδραση τερματίζεται από αμοιβαία απενεργοποίηση δύο αναπτυσσόμενων αλυσίδων. Ποσότητα των αρχικών ελευθέρων ριζών που δημιουργούνται από τη διάσπαση των διεγερτών καταναλώνονται σε παράπλευρες αντιδράσεις. Το ποσοστό των ελευθέρων ριζών που χρησιμοποιούνται για την έναρξη του πολυμερισμού προς τις συνολικές ρίζες που ήταν αρχικά διαθέσιμες, ονομάζεται βαθμός αποτελεσματικότητας της ρίζας [5].



Σχήμα 1.2. Μηχανισμός αλυσωτού πολυμερισμού ελευθέρων ριζών, μονομερούς με διπλό δεσμό, με υποκαταστάτη Χ.

R^{\bullet} : Ελεύθερη ρίζα που δημιουργείται από τη διάσπαση του διεγέρτη

1.4. Τεχνικές πολυμερισμού

1.4.1. Γενικά

Κατά τον πολυμερισμό εμφανίζονται ορισμένα φαινόμενα, για την αντιμετώπιση των οποίων πρέπει να επιλέγεται κατάλληλη τεχνική διεξαγωγής του πολυμερισμού στην πράξη. Τα φαινόμενα που εμφανίζονται είναι τα [6]:

A. Έντονη αύξηση θερμοκρασίας λόγω του γεγονότος ότι ο πολυμερισμός είναι εξώθερμη αντίδραση.

B. Εμφάνιση πήγματος. Μπορεί τοπικά σε σημεία να αυξηθεί ξαφνικά η ταχύτητα πολυμερισμού. Αυτό οφείλεται στην παρεμπόδιση της ελεύθερης κίνησης των αναπτυσσόμενων αλυσίδων εξ αιτίας των ήδη σχηματισμένων μακρομορίων. Ευνοείται η μετακίνηση των μορίων του μονομερούς, τα οποία προστίθενται στα άκρα

των αναπτυσσόμενων αλυσίδων, οι αντιδράσεις τερματισμού γίνονται πιο σπάνιες με αποτέλεσμα το μοριακό βάρος των μακρομορίων να ευξάνεται.

Γ. Λόγω της υψηλότερης πυκνότητας που έχει το πολυμερές σε σχέση με το μονομερές, εμφανίζεται συρρίκνωση της πολυμεριζόμενης μάζας και κατά συνέπεια παρατηρείται μείωση όγκου του τελικού προϊόντος.

Τα φαινόμενα αυτά μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα κυρίως κατά τον πολυμερισμό με τεχνική μάζας. Για να αποφευχθούν οι αρνητικές συνέπειες των φαινομένων αυτών, έχουν αναπτυχθεί τεχνικές πολυμερισμού που περιορίζουν την εμφάνισή τους [6].

1.4.2. Περιγραφή τεχνικών

Ανάλογα με την κατάσταση στην οποία βρίσκονται τα μονομερή κατά την αντίδραση πολυμερισμού, ορίζονται οι τεχνικές διεξαγωγής του πολυμερισμού.

1. Πολυμερισμός μάζας. Αποτελεί την απλούστερη τεχνική πολυμερισμού, ο αντιδραστήρας φορτώνεται αποκλειστικά με το μονομερές και μόνο τα απολύτως απαραίτητα συστατικά για τη διεξαγωγή του πολυμερισμού. Εμφανίζονται δυσκολίες στον έλεγχο της αντίδρασης, ειδικά σε περιπτώσεις αλυσωτού πολυμερισμού, καθώς, λόγω του μεγάλου ρυθμού αύξησης του ιξώδους και της θερμοκρασίας, απαιτείται προσεκτική ανάδευση και υπάρχει ο κίνδυνος εμφάνισης θερμών σημείων που μπορεί να προκαλέσουν διάσπαση του πολυμερούς. Παρόλα αυτά η τεχνική μάζας είναι ευρέως διαδεδομένη στη βιομηχανία, ειδικά στην παραγωγή βινυλικών και ακρυλικών πολυμερών, λόγω της απαίτησης απλών εγκαταστάσεων, της ταχύτητας διεξαγωγής και της καθαρότητας των τελικών προϊόντων [7].

2. Πολυμερισμός διαλύματος. Σε αυτή την τεχνική, το μονομερές διαλύεται σε κατάλληλο διαλύτη κατά τη διεξαγωγή του πολυμερισμού. Αυτό επιτρέπει καλύτερο έλεγχο της θερμοκρασίας και της αύξησης του ιξώδους. Λόγω της διευκόλυνσης της ανάδευσης, είναι ευκολότερο να επιτευχθεί πλήρης μετατροπή του μονομερούς σε πολυμερές. Απαιτείται πλήρης αναμιξιμότητα του μονομερούς με το διαλύτη και

δημιουργία μονοφασικού συστήματος. Εάν το πολυμερές είναι επίσης διαλυτό στον διαλύτη του μονομερούς, η τεχνική χαρακτηρίζεται ως τυπική, για την απομάκρυνση του πολυμερούς από το διαλύτη απαιτείται περεταίρω κατεργασία ώστε το πολυμερές να κροκιδωθεί και να καταβυθιστεί. Σε περίπτωση μη διαλυτότητας του πολυμερούς στο διαλύτη, αυτό παραλαμβάνεται είτε σε μορφή πολτού, είτε σε μορφή συσσωματώματος [7].

3. Πολυμερισμός αιωρήματος. Το μονομερές διασπείρεται σε μορφή σταγονιδίων διαμέτρου 10 - 1000 μm σε υγρό που δεν αποτελεί διαλύτη του (πχ. νερό). Είναι απαραίτητη η χρήση μέσου σταθεροποίησης των σταγονιδίων (συνήθως σάπωνας) ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία συσσωματώματος του πολυμερούς. Οι διεγέρτες που χρησιμοποιούνται πρέπει να είναι διαλυτοί στο μέσο διασποράς. Ο πολυμερισμός διεξάγεται αποκλειστικά στο εσωτερικό των σταγονιδίων, με αποτέλεσμα το ιξώδες του συστήματος να μεταβάλλεται ελάχιστα και να είναι εύκολη η απαγωγή της θερμότητας. Το πολυμερές παραλαμβάνεται σε στερεά κατάσταση υπό τη μορφή σφαιριδίων [7].

4. Πολυμερισμός γαλακτώματος. Το μονομερές διασπείρεται με χρήση κατάλληλου μέσου γαλακτωματοποίησης στην υδατική φάση. Δημιουργείται κολλοειδές διφασικό σύστημα διασποράς, το οποίο έχει μορφή σταθερού γαλακτώματος μετά το πέρας του πολυμερισμού. Το γαλάκτωμα αυτό μπορεί να διαχωριστεί με αντίστοιχες τεχνικές με αυτές που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό τυπικών διαλυμάτων πολυμερούς. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και ως έχει για παρασκευή επικαλυπτικών, βερνικιών και χρωμάτων. Ο πολυμερισμός με τεχνική γαλακτώματος και μηχανισμό ελευθέρων ριζών θα αναπτυχθεί αναλυτικότερα σε επόμενο κεφάλαιο [7].

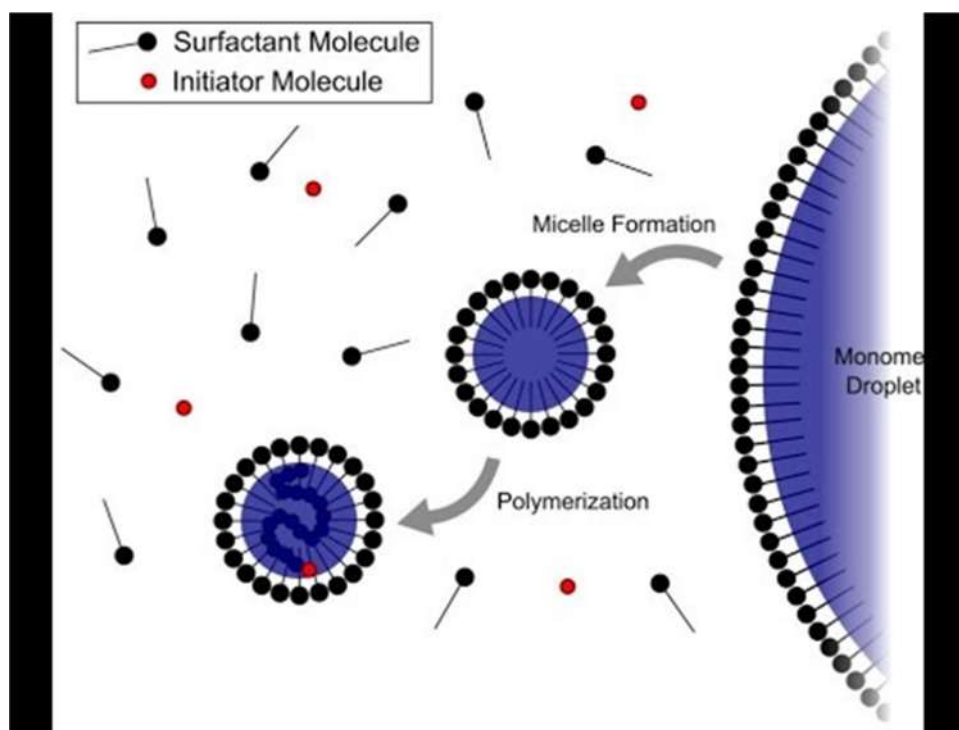
1.5. Πολυμερισμός γαλακτώματος

Ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα σε διφασικό κολλοειδές σύστημα διασποράς πολυμερούς σε υδατική φάση και είναι αλυσωτός με μηχανισμό ελευθέρων ριζών. Πέραν του μονομερούς, του νερού και του κατάλληλου υδατοδιαλυτού διεγέρτη, για τη δημιουργία γαλακτώματος είναι απαραίτητη η χρήση τασιενεργών ουσιών που ονομάζονται γαλακτωματοποιητές ή μέσα γαλακτωματοποίησης. Οι γαλακτωματοποιητές είναι ιοντικές ή μη ιοντικές αμφιφιλικές ενώσεις, οι οποίες αποτελούνται από μια ιοντική ή πολική ομάδα (υδρόφιλη ομάδα) και μια υδρογονανθρακική αλυσίδα (υδρόφοβη ομάδα). Όταν βρεθούν στο σύστημα πολυμερισμού, προσανατολίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε η υδρόφιλη ομάδα να βρίσκεται στην υδατική φάση του μίγματος και η υδρόφοβη ομάδα να βρίσκεται στη μη υδατική φάση. Λόγω αυτού του προσανατολισμού, δημιουργούν συσσωματώματα που ονομάζονται μικκύλια. Πάνω από μία συγκεκριμένη συγκέντρωση που ονομάζεται χαρακτηριστική, τα μικκύλια αποκτούν σφαιρικό σχήμα διαμέτρου 5-10 nm που αποτελούνται από 20 - 100 μόρια [8].

Σύμφωνα με την θεωρία Harkins, ο πολυμερισμός σε γαλακτώμα διεξάγεται ως εξής :

Το μονομερές βρίσκεται κυρίως διεσπαρμένο στην υδατική φάση σε σταγονίδια διαμέτρου 1-10 μm , ο διεγέρτης είναι διαλυμένος στην υδατική φάση, και καθώς δεν είναι διαλυτός στο μονομερές, δεν μπορεί να εισέλθει στα σταγονίδιά του και να εκκινήσει πολυμερισμό. Ένα μικρό ποσοστό του μονομερούς βρίσκεται διεσπαρμένο ως ελεύθερα μόρια και μια σχετικά μεγάλη ποσότητα βρίσκεται παγιδευμένη στο εσωτερικό των μικκυλίων του γαλακτωματοποιητή. Οι ελεύθερες ρίζες του διεγέρτη εμφανίζονται στην υδατική φάση και στη συνέχεια παγιδεύονται στο εσωτερικό των μικκυλίων, όπου και γίνεται η εκκίνηση του πολυμερισμού. Μέσω της συνεχούς τροφοδότησης με μονομερές, ο πολυμερισμός στο εσωτερικό του μικκυλίου προχωρά και οδηγεί σε διόγκωση του μικκυλίου το οποίο προσροφά ελεύθερα μόρια γαλακτωματοποιητή από το μίγμα. Η μείωση του ελεύθερου γαλακτωματοποιητή στο μίγμα οδηγεί στην κατάρρευση κάποιων μικκυλίων. Όταν τα μικκύλια διογκωθούν

πολύ, θεωρούνται πλέον σωματίδια πολυμερούς, στα οποία συνεχίζει να προστίθεται μονομέρες, και ο πολυμερισμός συνεχίζεται με σταθερό ρυθμό μέχρι την πλήρη κατανάλωση του μονομερούς που βρίσκεται στα σταγονίδια. Όταν καταναλωθούν τα σταγονίδια μονομερούς, ο ρυθμός ελαττώνεται απότομα και όταν η αντίδραση τερματιστεί τα σωματίδια του πολυμερούς έχουν μέγεθος 50-200 nm [7].



Εικόνα 1.2. Σχηματισμός μικκυλίων κατά τον πολυμερισμό με τεχνική γαλακτώματος.

Η κινητική της αντίδρασης καθώς και το μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς που προκύπτει ελέγχεται κυρίως από τη συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή στο μίγμα. Αυτό ερμηνεύεται από την θεωρία που προτάθηκε από τους Smith-Ewart και βασίζεται στις εξής παραδοχές:

1. Όλες οι διαλυμένες ελεύθερες ρίζες εισέρχονται στα μικκύλια και στα σωματίδια πολυμερούς.
2. Όταν στο εσωτερικό του μικκυλίου δεν διεξάγεται αντίδραση, η ελεύθερη ρίζα που εισέρχεται την εκκινεί.

3. Όταν στο εσωτερικό μικκυλίου - σωματίδιο πολυμερούς, εκτελείται αντίδραση, με την εισαγωγή ελεύθερης ρίζας, τερματίζεται [7].

Ο χρόνος ζωής μιας ελεύθερης ρίζας είναι περίπου 2.5 χιλιοστά του δευτερολέπτου, ο χρόνος που μεσολαβεί από την είσοδο μιας ελεύθερης ρίζας σε μικκύλιο και την εκκίνηση του πολυμερισμού μέχρι την είσοδο μιας δεύτερης και τον τερματισμό, είναι 10 δευτερόλεπτα. Ο χρόνος τερματισμού είναι επίσης περίπου 2.5 χιλιοστά του δευτερολέπτου, συνεπώς ο χρόνος έναρξης και ο χρόνος τερματισμού είναι αμελητέοι συγκρινόμενοι με τα 10 δευτερόλεπτα που μεσολαβούν μεταξύ των εισόδων των ελευθέρων ριζών στο μικκύλιο. Μετά την είσοδο της δεύτερης ρίζας, μεσολαβούν άλλα 10 δευτερόλεπτα για την εισαγωγή τρίτης που θα επανεκκινήσει τον πολυμερισμό και ούτω καθεξής. Από τα παραπάνω μπορεί να εξαχθεί ότι το μισό χρόνο διεξάγεται πολυμερισμός και το μισό όχι. Αν το αρχικό μοντέλο κινητικής που δίνει το ρυθμό της αντίδρασης είναι:

$$r_p = k_p |M||M^*|$$

όπου $|M|$ η συγκέντρωση του μονομερούς στα μικκύλια, $|M^*|$ οι ελεύθερες ρίζες του μονομερούς και k_p η σταθερά της αντίδρασης. Με βάση την παραδοχή ότι το μισό χρόνο διεξάγεται πολυμερισμός και το μισό όχι, αν N_p ο αριθμός σωματιδίων ανά μονάδα όγκου γαλακτώματος, τότε

$$|M^*| = N_p/2$$

και

$$r_p = k_p |M|N_p/2.$$

Με την παραδοχή ότι με την είσοδο ελεύθερης ρίζας σε μικκύλιο, δημιουργείται σωματίδιο αναπτυσσόμενου πολυμερούς με ταχύτητα ανάπτυξης

$$\mu = dv/dt$$

και ότι η αύξηση της επιφάνειας των σωματιδίων τροφοδοτείται από γαλακτωματοποιητή ανενεργών μικκυλίων, μπορεί να θεωρηθεί ότι ο γαλακτωματοποιητής καταναλώνεται τόσο για τη δημιουργία όσο και για την ανάπτυξη σωματιδίων. Κάποια στιγμή t όλα τα μόρια του μέσου γαλακτωματοποίησης καλύπτουν αποκλειστικά τα σωματίδια των αναπτυσσόμενων πολυμερών, από αυτό το σημείο και μετά η ποσότητα των σωματιδίων N_p παραμένει σταθερή. Με την

παραδοχή ότι οι ελεύθερες ρίζες ακαριαία μετά τη δημιουργία τους εισέρχονται σε μικκύλια και δημιουργούν σωματίδια, αν ο ρυθμός παραγωγής τους είναι p_r τότε σε χρόνο t είναι:

$$N_p = p_r t.$$

Ο όγκος σωματιδίου που σχηματίζεται τη χρονική στιγμή τ και αναπτύσσεται μέχρι την t δίνεται από τη σχέση:

$$v = \mu(t - \tau).$$

Η επιφάνεια α δίνεται από τη σχέση

$$\alpha = (36\pi)^{1/3} [\mu(t - \tau)]^{2/3}.$$

Η συνολική επιφάνεια όλων των σωματιδίων ορίζεται από τη σχέση :

$$A_t \int_0^t a p_r d\tau = (36\pi)^{1/3} (0,6 p_r) \mu^{2/3} t^{5/3}$$

Η ολική επιφάνεια δίνεται επίσης από τον τύπο

$$A_t = \alpha_s |S|$$

Όπου $[S]$ η συγκέντρωση του μέσου γαλακτωματοποίησης και α_s επιφάνεια που καταλαμβάνει ένα μόριο του μέσου γαλακτωματοποίησης.

Από τις παραπάνω σχέσεις τελικά προκύπτει ότι:

$$N_p = 0,53 \left(\frac{p_r}{\mu}\right)^{0,4} (a_s |S|)^{0,6}$$

και

$$r_p = k_p |M| \frac{0,53 \left(\frac{p_r}{\mu}\right)^{0,4} (a_s |S|)^{0,6}}{2}$$

Συνεπώς στον πολυμερισμό με τεχνική γαλακτώματος, ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του μέσου γαλακτωματοποίησης και τη συγκέντρωση του διεγέρτη. Σε άλλες τεχνικές, προσπάθεια αύξησης του ρυθμού, οδηγεί σε μείωση του μοριακού βάρους, καθώς η αύξηση της συγκέντρωσης του διεγέρτη οδηγεί σε αντιδράσεις τερματισμού με την εισαγωγή περισσειας ελευθέρων

ριζών. Στην τεχνική γαλακτώματος, μπορεί να επιτευχθεί, μέχρι κάποιο όριο, αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης και του μοριακού βάρους, με αύξηση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή, χωρίς να παρατηρείται κάποια αρνητική συνέπεια στην αντίδραση, γεγονός που αποτελεί βασικό πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής [7].

1.6. Πολυ(Μεθακρυλικό Μεθύλιο) PMMA

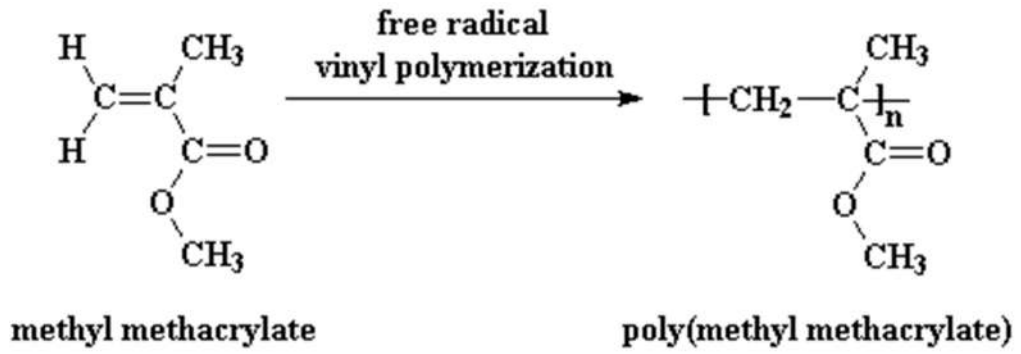
1.6.1. Γενικά

Το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) (PMMA) είναι ένα διαφανές θερμοπλαστικό πολυμερές. Αποτελεί ένα από τα πιο εμπορικά σημαντικά ακρυλικά πολυμερή, καθώς λόγω της διαφάνειας και των υψηλών μηχανικών του αντοχών, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα ελαφρύ και δύσθραυστο υποκατάστατο του ανόργανου γυαλιού (συνήθης εμπορική ονομασία plexiglas). Είναι βιοσυμβατό και χρησιμοποιείται σε προσθετικά μέλη και μοσχεύματα. Λόγω της υδροφοβικότητας που εμφανίζει, γαλακτώματα συμπολυμερών με PMMA και διαλύματα PMMA χρησιμοποιούνται ως ακρυλικά μονωτικά, επικαλυπτικά και χρώματα. Παράγεται με αλυσωτό πολυμερισμό του μεθακρυλικού μεθυλίου, συνήθως με μηχανισμό ελευθέρων ριζών (Εικόνα 1.3) και τεχνικές μάζας, διαλύματος και γαλακτώματος [9][10].

1.6.2 Φυσικές - χημικές ιδιότητες

Το PMMA δεν παρουσιάζει κρυσταλλική δομή, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του είναι 105 °C, συνεπώς σε θερμοκρασία δωματίου είναι στερεό και διαφανές. Έχει πυκνότητα 1.18 g/cm³, περίπου μισή από το ανόργανο γυαλί. Είναι διαλυτό σε αρκετούς οργανικούς διαλύτες όπως το ακετονιτρίλλιο, το τολουόλιο και άλλα. Απορροφά ελάχιστη υπεριώδη ακτινοβολία λόγω διαύγειας και δεν διασπάται από αυτή. Παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στη θραύση και μεγάλη αντοχή στις χαραγές συγκριτικά με άλλα ακρυλικά πολυμερή.

Οι μοριακές του αλυσίδες είναι κυρίως συνδιοτακτικές, δηλαδή ο προσανατολισμός των δραστικών ομάδων εναλλάσσεται ομοιόμορφα [10][9][11].



Εικόνα 1.3. Σύνθεση PMMA μέσω μηχανισμού ελευθέρων ριζών και στοιχειώδης δομική μονάδα του PMMA

2. Φυσικές καταστάσεις και ρεολογία Πολυμερών

2.1. Φυσικές καταστάσεις των πολυμερών

Καθώς τα πολυμερή υλικά περιέχουν μακρομόρια κυμαινόμενου μεγέθους και βεταβαλλόμενων βαθμών τάξης, εμφανίζονται δευτερεύοντες δεσμοί μεταξύ των μακρομορίων που έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση πολλών τύπων μεταβατικών μορφών μεταξύ της στερεάς και της υγρής κατάστασης. Στην στερεά κατάσταση τα πολυμερή βρίσκονται είτε στην υαλώδη (άμορφη) είτε στην κρυσταλλική κατάσταση. Με την αύξηση της θερμοκρασίας τα πολυμερή μεταβαίνουν στην ιξωδοελαστική κατάσταση. Εκεί εμφανίζεται ένα μαλάκωμα του υλικού (με εξαίρεση τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή). Η ιξωδοελαστική κατάσταση μπορεί να χαρακτηριστεί ως υγρή και ως στερεά, καθώς έχει χαρακτηριστικά και των δύο. Πολυμερή δεν βρίσκονται στην αέρια φάση, καθώς για να εξουδετηρωθούν οι δυνάμεις μεταξύ των γειτονικών μακρομορίων, απαιτείται υψηλή ενέργεια η οποία αντιστοιχεί σε θερμοκρασίες άνω των περίπου 500 °C. Σε αυτές τη θερμοκρασίες όμως, τα πολυμερή αποικοδομούνται, ακόμα και απουσία οξυγόνου. Επίσης τυπική υγρή κατάσταση δεν υπάρχει, επειδή τα τήγματα των πολυμερών συμπεριφέρονται ως ιξώδη ρευστά. Υγρή κατάσταση για τα πολυμερή αποτελούν τα διαλύματά τους σε κατάλληλο διαλύτη. Στα διαλύματα των πολυμερών παρατηρείται διαλύτωση των περιπλεγμένων μακρομορίων. Με αύξηση της συγκέντρωσης του πολυμερούς, ελαττώνεται ο υγρός χαρακτήρας του διαλύματος, εμφανίζεται ιξωδοελαστική συμπεριφορά και το διάλυμα τείνει προς μια ενδιάμεση κατάσταση. Τέτοιου τύπου πυκνά διαλύματα ονομάζονται πήγματα [12].

2.2. Ρεολογία των πολυμερών

2.2.1. Γενικά

Η ρεολογία είναι επιστημονικός κλάδος της μηχανικής που έχει ως αντικείμενο τη μελέτη της ροής και των παραμορφώσεων της ύλης, υπό την επίδραση μίας ή και περισσότερων εξωτερικών δυνάμεων. Στην περίπτωση των πολυμερών, μελετώνται φαινόμενα που προκαλούνται από ποικίλους μοριακούς και διαμοριακούς

μηχανισμούς, τόσο στην υγρή, όσο και τη στερεά κατάσταση. Ονομαστικά τα φαινόμενα που μελετώνται είναι :

1. Ιξώδης ροή
2. Ελαστικότητα ελαστομερούς
3. Ιξωδοελαστικότητα
4. Ελαστικότητα κατά Hooke

Για τα τήγματα, τα διαλύματα και τα συστήματα διασποράς των πολυμερών, η μελέτη γίνεται σε δύο άξονες, που εξαρτώνται από τη συγκέντρωσή τους [13].

α. Στα αραιά διαλύματα (συγκέντρωση μικρότερη από 0.5%), τα φαινόμενα ροής είναι δυνατό να περιγραφούν χρησιμοποιώντας το ιξώδες η (συντελεστής εσωτερικής τριβής).

β. Στα πυκνά διαλύματα (συγκέντρωση μεγαλύτερη από 0.5%), παρουσιάζονται ροϊκές πολυπλοκότητες, οι οποίες σχετίζονται κυρίως με την αλληλεπίδραση των μακρομορίων του πολυμερούς με τα γειτονικά τους μακρομόρια. Σε αυτές τις περιπτώσεις, είναι δυνατό το ιξώδες να εξαρτάται τόσο από την ταχύτητα διάτμησης του μέσου, όσο και από το χρόνο άσκησης διατμητικής τάσης.

2.2.2. Αραιά διαλύματα

Τα αραιά διαλύματα των πολυμερών συμπεριφέρονται ως νευτωνικά ρευστά, συνεπώς η ρεολογική τους μελέτη γίνεται με βάση τη θεωρία των Νευτωνικών ρευστών [13]. Νευτωνικά ονομάζονται τα ρευστά στα οποία παρουσιάζεται γραμμική εξάρτηση της διατμητικής τάσης από το ρυθμό παραμόρφωσης του ρευστού (Εικόνα 2.1). Σε περίπτωση στρωτής μονοδιάστατης ροής ο λόγος της διατμητικής τάσης που ασκείται στο ρευστό προς το ρυθμό γωνιακής παραμόρφωσης, ισούται με το δυναμικό ιξώδες του ρευστού (η) [13][14]. Θεωρώντας στρωτή ροή νευτωνικού ρευστού πάνω σε επίπεδη πλάκα, λόγω της ανομοιομορφίας της κατανομής της

ταχύτητας, σε κάθε σημείο, αναπτύσσεται διατμητική τάση

$$\tau = \eta * \gamma,$$

όπου « γ » ο ρυθμός διάτμησης του ρευστού. Ο ρυθμός παραμόρφωσης γ δίνεται για μονοδιάστατη ροή από τον τύπο

$$\gamma = du_x / dy.$$

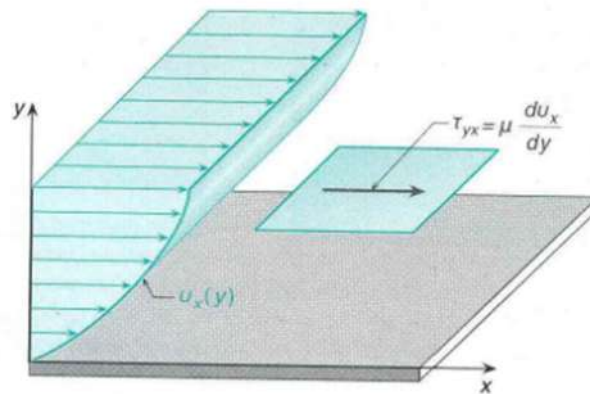
Συνεπώς συνδυαστικά

$$\tau = \eta * du_x / dy.$$

Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως νόμος ιξώδους του Νεύτωνα [14]. Η εξάρτηση του ιξώδους από τη θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση

$$\eta = A * e^{-(E/RT)},$$

όπου A σταθερά του συστήματος και E η ενέργεια ενεργοποίησης της ιξώδους ροής [14].



Εικόνα 2.1. Ροή νευτωνικού ρευστού σε επίπεδη επιφάνεια

2.2.3. Πυκνά διαλύματα, τήγματα, γαλακτώματα

Τα πυκνά διαλύματα πολυμερών, τα τήγματα και τα συστήματα διασποράς, δεν ακολουθούν νευτωνική ρεολογική συμπεριφορά. Αυτό οφείλεται στην εμφάνιση ελαστικών φαινομένων. Τα φαινόμενα αυτά προκαλούνται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μακρομορίων του πολυμερούς λόγω πυκνής στοίβαξης. Μπορεί να παρατηρηθεί αμοιβαία διείδυση των αλυσίδων, που προκαλεί περιπλοκές, όπως

κόμβοι και διασταυρώσεις, οι οποίες, παρ'ότι επηρεάζουν τη ρεολογία του ρευστού, δεν είναι χημικής φύσης και είναι συνήθως αντιστρεπτές. Η περίπλοκη συμπεριφορά που εμφανίζεται, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ταχύτητα διάτμησης [13]. Τα ρευστά χωρίζονται με βάση την εξάρτηση του ιξώδους από την ταχύτητα διάτμησης σε (Εικόνα 2.2) :

1. **Ψευδοπλαστικά** ή δομοίξώδη, όπου το ιξώδες τους ελαττώνεται με αύξηση της διατμητικής τάσης. Η συμπεριφορά τους χαρακτηρίζεται ως ψευδοπλαστική [13].

2. **Διασταλτά**, όπου το ιξώδες αυξάνεται με αύξηση της διατμητικής τάσης. Η συμπεριφορά τους χαρακτηρίζεται ως ψευδοπλαστική [13].

Σε ορισμένες περιπτώσεις εμφανίζεται εξάρτηση του ιξώδους από το χρόνο διάτμησης. Με βάση αυτό το κριτήριο, τα ρευστά χωρίζονται σε

1. **Θιξοτροπικά**, όπου με την πάροδο του χρόνου, το ιξώδες ελαττώνεται. Η συμπεριφορά τους χαρακτηρίζεται ως θιξοτροπία [13].

2. **Ρεοπηκτικά**, όπου με την πάροδο του χρόνου, το ιξώδες αυξάνεται. Η συμπεριφορά τους χαρακτηρίζεται ως ρεοπηξία [13].

Σε πυκνά συστήματα διασποράς εμφανίζονται πέραν των παραπάνω, κάποιες επιπλέον ρεολογικές πολυπλοκότητες. Για χαμηλές ταχύτητες διάτμησης γ , σε τέτοια συστήματα δεν εμφανίζεται ροή. Όταν η διατμητική τάση υπερβεί μία οριακή τιμή i , η οποία ονομάζεται κρίσιμη διατμητική τάση τ_{kp} , τότε το σύστημα ξεκινά να ρέει. Εάν η ροή είναι νευτωνική, τότε το υλικό χαρακτηρίζεται ως πλαστικό Bingham και ισχύει η σχέση:

$$\tau - \tau_{kp} = \eta_{\beta} * \gamma$$

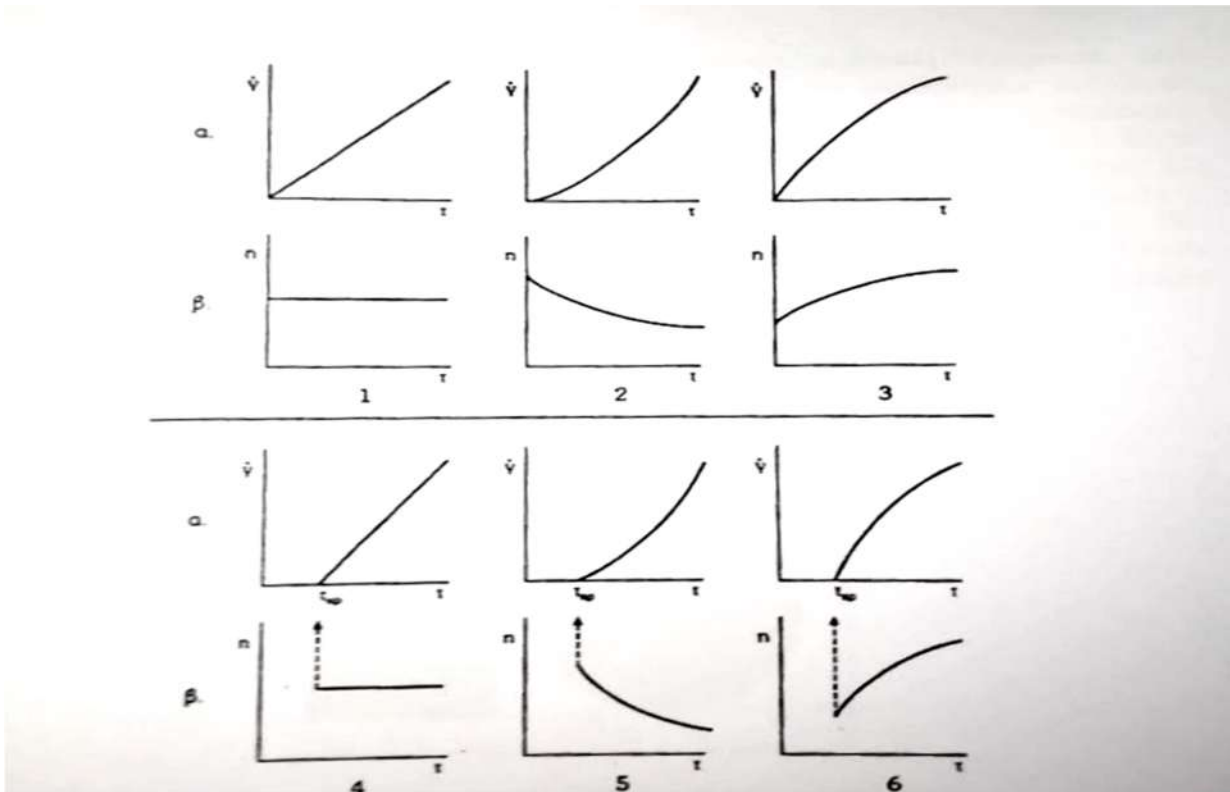
Όπου η_{β} το ιξώδες Bingham.

Εάν το υλικό εμφανίζει ψευδοπλαστική συμπεριφορά, χαρακτηρίζεται ως κανονικό - πλαστικό υλικό.

Σε περιπτώσεις που το ιξώδες κατά Νέυτωνα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί, γίνεται χρήση του φαινομένου ιξώδους:

$$n' = \tau/\gamma,$$

το οποίο δύναται να μετρηθεί πειραματικά για κάθε σημείο της ροής και είναι ίσο με το ιξώδες που θα είχε το ρευστό αν ήταν νευτωνικό [13].



Εικόνα 2.2. Γραφικές παραστάσεις ρεολογικής συμπεριφοράς διαφόρων ρευστών.

- α. Καμπύλες $\gamma(\tau)$, β. Καμπύλες $n(\tau)$. 1. Νευτωνικό ρευστό. 2. Ψευδοπλαστικό. 3. Διασταλτό. 4. Ιδανικό πλαστικό. 5. Κανονικό πλαστικό. 6. Διασταλτό πλαστικό.

3. ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ

3.1. Γενικά

Τα επικαλυπτικά, συνήθως αποκαλούμενα ως χρώματα ή λάκκες, είναι υγρά υλικά, τα οποία εφαρμόζονται σε επιφάνειες ως λεπτό στρώμα και ξηραίνονται ώστε να αφήσουν λεπτό και με καλή πρόσφυση υμένιο στην επιφάνεια επικάλυψης. Το υμένιο που σχηματίζεται μπορεί να έχει προστατευτικές, διακοσμητικές ή και άλλου τύπου ιδιότητες προς την επιφάνεια που καλύπτει. Ανάλογα με τη διαφάνεια, τα επικαλυπτικά χωρίζονται σε χρώματα και βερνίκια. Τα χρώματα είναι αδιαφανή και περιέχουν πηγμένα, ενώ τα βερνίκια είναι διαφανή και δεν περιέχουν πηγμένα. Τυπικά τα επικαλυπτικά είναι μίγματα διαλυτών, συνδετικών μέσων (κατά κανόνα πολυμερών), πηγμένων, πληρωτικών υλικών και άλλων προσθέτων [15]. Σημαντική ιδιότητα των προστατευτικών επικαλυπτικών είναι να προσδίδουν στην επιφάνεια που καλύπτουν προστασία από την υγρασία.

3.2. Διαλύτες

Οι διαλύτες χρησιμοποιούνται για να διαλύσουν τα συνδετικά μέσα και κάποια επί μέρους πρόσθετα και να διασπείρουν τα πηγμένα και τα πληρωτικά υλικά. Εξατμίζονται μετά την εφαρμογή του επικαλυπτικού σε κάποια επιφάνεια με αποτέλεσμα τη δημιουργία στερεού υμενίου [16].

Συνήθως τα επικαλυπτικά που χρησιμοποιούν ως συνδετικά μέσα θερμοπλαστικά πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους (πάνω από 20000), περιέχουν υψηλό ποσοστό οργανικών διαλυτών (πάνω από 60%). Αυτού του τύπου τα επικαλυπτικά είναι φυσικώς ξηραίνόμενα. Σε διαλύματα πολυμερών χαμηλότερου μοριακού βάρους (έως 10.000), περιέχεται μικρότερο ποσοστό διαλύτη (30-60%) και αυξημένο ποσοστό στερεών. Τέτοιου τύπου επικαλυπτικά σχηματίζουν θερμοσκληρυνόμενα υμένια, μέσω της δημιουργίας συνδετικού πλέγματος, λόγω των σταυροδεσμών του συνδετικού μέσου [16]. Λόγω περιβαλλοντικών κανονισμών, ιδίως μετά την δεκαετία του 1980, έχει μειωθεί σε μεγάλο βαθμό η χρήση υψηλής περιεκτικότητας διαλύτη και έχουν αυξηθεί τα ποσοστά των στερεών στα περισσότερα

είδη επικαλυπτικών. Επικαλυπτικά που έχουν ακόμα αυξημένο ποσοστό διαλύτη είναι τα μεταλλικά χρώματα, τα θερμοπλαστικά χρώματα και ειδικά επικαλυπτικά που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανίες ηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών [15][17].

Λόγω περιβαλλοντικών κανονισμών, αλλά και λόγω μείωσης των αποθεμάτων πετρελαίου, έχουν αναπτυχθεί επικαλυπτικά που χρησιμοποιούν το νερό ως διαλύτη. Τα συνδεδεμένα μέσα που χρησιμοποιούνται σε τέτοιου τύπου επικαλυπτικά είναι πολυμερή με χαμηλό μοριακό βάρος, των οποίων οι καρβοξυλικές ομάδες εξουδετερώνονται με χρήση αμμωνίας ή κάποιας πολύ πτητικής αμίνης, καθιστώντας τα υδατοδιαλυτά. Πέραν των υδατοδιαλυτών επικαλυπτικών, γαλακτώματα πολυμερών μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως χρώματα με χαμηλή περιεκτικότητα οργανικού διαλύτη. Τα γαλακτώματα πολυμερών έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε στερεά, περιέχουν ελάχιστη έως μηδενική ποσότητα διαλύτη και έχουν το πλεονέκτημα να ξηραίνονται με αντίστοιχη ευκολία με τα επικαλυπτικά υψηλής περιεκτικότητας διαλύτη [16].

3.2. Συνδεδεμένα μέσα

Τα συνδεδεμένα μέσα είναι κατά κανόνα πολυμερή, ανάλογα με τη χρήση του επικαλυπτικού, επιλέγονται πολυμερή που προσδίδουν στο τελικό υλικό επιθυμητές ιδιότητες. Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται ως συνδεδεμένα μέσα σε επικαλυπτικά που ξηραίνονται με φυσικό τρόπο, είναι συνήθως εστέρες κυτταρίνης, βινυλικές ρητίνες, θερμοπλαστικά ακρυλικά και πολυουρεθάνες. Σε χημικώς ξηραίνόμενα επικαλυπτικά χρησιμοποιούνται αλκυδικές ρητίνες, εποξειδικοί εστέρες, φαινολικές ρητίνες και ουρεθανικά λάδια [15][18]. Σε υδατοδιαλυτά χρώματα συχνά χρησιμοποιούνται πολυεστέρες και πολυακρυλοεστέρες [16]. Υπάρχει δυνατότητα χρήσης περισσότερων του ενός πολυμερούς και συχνή είναι και η χρήση συμπολυμερών. Τα γαλακτώματα πολυακρυλικών εστέρων με χαμηλό σημείο υαλώδους μετάπτωσης (κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος) συνήθως χρησιμοποιούνται αυτούσια ως βάση (διαλύτη και συνδεδεμένο μέσο) για το τελικό επικαλυπτικό [16].

3.3. Πηγμένα

Τα πηγμένα είναι στερεές χρωστικές ουσίες οι οποίες είναι αδιάλυτες στο επικαλυπτικό, βρίσκονται διεσπαρμένα στο υλικό και ενσωματώνονται στο συνδετικό μέσο. Τα πηγμένα έχουν κατά κανόνα διακοσμητικό ρόλο, αλλά σε κάποιες περιπτώσεις προσδίδουν και λειτουργικά χαρακτηριστικά στο επικαλυπτικό. Τα πηγμένα μπορεί να είναι οργανικά ή ανόργανα, η περιεκτικότητά τους στα χρώματα είναι συνήθως από 10 - 35%, αλλά σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να φτάσει το 80% [16].

Συνήθη ανόργανα πηγμένα είναι τα [16]:

1. Διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) ως λευκό πηγμένο
2. Οξειδία του σιδήρου με μεγάλο εύρος χρωμάτων και εφαρμογών
3. Οξειδία του χρωμίου
4. Πηγμένα μιγμάτων μεταλλικών οξειδίων
5. Πηγμένα καδμίου, συνήθως κίτρινου και ερυθρού χρώματος
6. Πηγμένα βισμούθιου, συνήθως κίτρινου χρώματος
7. Πηγμένα χρωμικών αλάτων
8. Πηγμένα ουλτραμαρίνης
9. Πηγμένα Κυανού του σιδήρου
10. Μαργαρικά Πηγμένα

Λόγω περιβαλλοντικών περιορισμών, έχει ελαττωθεί η χρήση ανόργανων πηγμένων. Τα ανόργανα πηγμένα που περιείχαν βαρέα μέταλλα έχουν αντικατασταθεί από οργανικά πηγμένα. Τα οργανικά πηγμένα είναι οργανικές ενώσεις, οι οποίες μετά την σύνθεσή τους, ξηραίνονται και λειοτριβούνται ώστε να πάρουν τη μορφή λεπτόκοκκης πούδρας. Οι πιο σημαντικές κατηγορίες οργανικών πηγμένων είναι τα αζωτούχα και τα πηγμένα σύμπλοκων μετάλλων [16].

3.4. Πρόσθετα

Τα πρόσθετα είναι ουσίες που προστίθενται σε μικρή ποσότητα (0.01 - 1%) στο επικαλυπτικό, με σκοπό την αύξηση του όγκου, την αποτροπή ατελειών και τη βελτίωση ή και προσθήκη συγκεκριμένων ιδιοτήτων στο τελικό υλικό. Τα κυριότερα πρόσθετα είναι τα εξής [16]:

α. Πληρωτικά

Τα πληρωτικά είναι κονιοποιημένες ουσίες, συνήθως ανόργανες, αδιάλυτες στο επικαλυπτικό και ο κυριότερος ρόλος τους είναι η αύξηση του όγκου. Είναι σημαντικό τα πληρωτικά να μην αντιδρούν χημικά με τα υπόλοιπα συστατικά του επικαλυπτικού, να διασπείρονται πλήρως και να μην επηρεάζουν αρνητικά τις ιδιότητες του υμενίου [16].

β. Αντιαφριστικά

Η παρουσία αφρού σε ένα επικαλυπτικό μπορεί να προκαλέσει ατέλειες στο υμένιο κατά την διάρκεια της επικάλυψης και της ξήρανσης. Για να αποφευχθεί η εμφάνιση αφρού, χρησιμοποιούνται αντιαφριστικά. Τα αντιαφριστικά είναι υγρά με χαμηλή επιφανειακή τάση, τα οποία δημιουργούν ασυνέχειες στην επιφανειακή τάση του υλικού με αποτέλεσμα την κατάρρευση των υμενίων που είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία του αφρού [15][19].

γ. Μέσα διαβροχής

Τα μέσα διαβροχής είναι τασιενεργές ουσίες, οι οποίες διευκολύνουν τη διαβροχή των πηγμάτων και των πληρωτικών μέσω από το διαλύτη και επιτρέπουν την ομαλότερη διασπορά τους στο υλικό [16].

δ. Βοηθητικά ροής

Τα βοηθητικά ροής είναι ουσίες που σχηματίζουν πλέγματα στο υλικό, προσδίδοντας του θιξοτροπική ρεολογική συμπεριφορά [16].

ε. Συντηρητικά

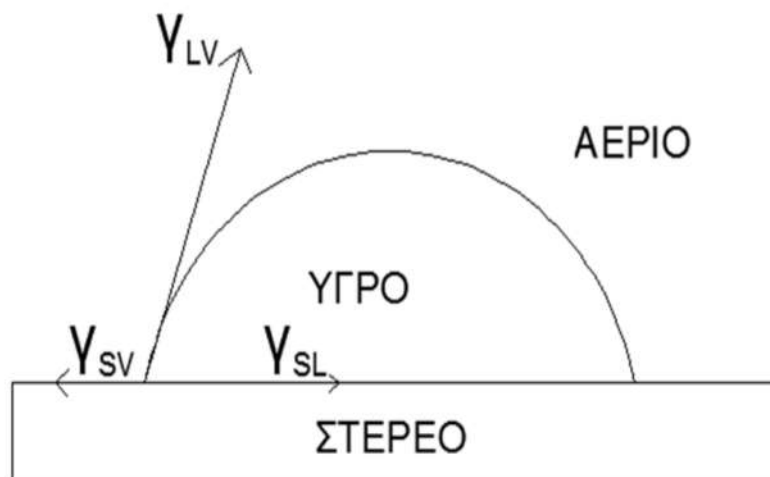
Τα συντηρητικά είναι αντιμικροβιακές ουσίες που προστατεύουν τόσο το υγρό επικαλυπτικό, όσο και το στερεό τελικό υμένιο από μικροοργανισμούς [16].

3.5. Διαβροχή επιφανειών

Διαβροχή ονομάζεται η ικανότητα ενός υγρού να διατηρεί επαφή με μία στερεή επιφάνεια λόγω διαμοριακών δυνάμεων. Βασικό ρόλο στο φαινόμενο αυτό έχει η επιφανειακή τάση του υγρού που ελέγχει το ποσοστό διαβροχής της στερεής επιφάνειας από σταγόνες του υγρού. Όταν σταγόνα υγρού προσπέσει σε στερεή επιφάνεια, δημιουργείται τριφασικό σύστημα υγρού - αερίου - στερεού όπου ανάμεσα σε υγρό/αέριο και υγρό/στερεό δημιουργούνται διεπιφάνειες (Εικόνα 3.1). Σε περίπτωση μερικής διαβροχής(σταγόνα πάνω σε επιφάνεια), η ισορροπία των δυνάμεων που εμφανίζεται εκφράζεται μέσω της σχέσης:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{ls} + \gamma_{lv} \cos\theta,$$

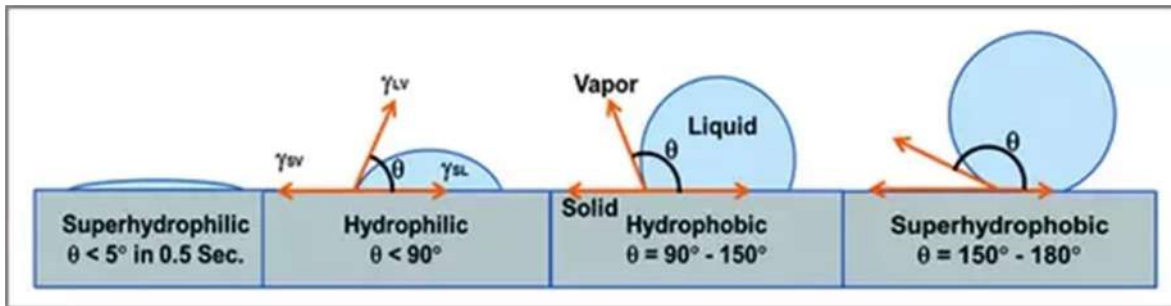
όπου γ_{sv} η διεπιφανειακή τάση στερεού-αερίου, γ_{ls} διεπιφανειακή τάση υγρού – στερεού, γ_{lv} διεπιφανειακή τάση υγρού αερίου και θ η γωνία επαφής, η οποία προκύπτει μεταξύ ευθείας εφαπτόμενης στη διεπιφάνεια υγρού/αερίου και της στερεής επιφάνειας[20].



Εικόνα 3.1. Ισορροπία δυνάμεων κατά τη διαβροχή.

Ανάλογα με τη γωνία επαφής, οι επιφάνειες χαρακτηρίζονται ως [18] (Εικόνα 3.2):

- α. Υπερουδροφιλική $\theta < 5^\circ$
- β. Υδροφιλική $5^\circ < \theta < 90^\circ$
- γ. Υδροφοβική $90^\circ < \theta < 150^\circ$
- δ. Υπερουδροφοβική $150^\circ < \theta < 180^\circ$



Εικόνα 3.2. Χαρακτηρισμός επιφανειών με βάση τη γωνία επαφής.

Υπάρχει δυνατότητα αύξησης της υδροφοβικότητας μίας επιφάνειας με κάλυψή της από κατάλληλο επικαλυπτικό. Σημαντικό ρόλο σε αυτή την περίπτωση έχει το συνδετικό μέσο καθώς και τα πρόσθετα. Με προσθήκη μικρής ποσότητας (<2%) ανόργανης πούδρας με μέγεθος κόκκων μερικώωνανομέτρων σε επικαλυπτικό, το υμένιοπου προκύπτει μετά την ξήρανση του διαλύτη, προσδίδει στην επιφάνεια τραχύτητα στη νάνο κλίμακα (νανοτραχύτητα) που αυξάνει κατά πολύ τη γωνία επαφής. Επικαλυπτικά τέτοιου τύπου έχουν τη δυνατότητα να δημιουργούν υπερυδροφοβικές επιφάνειες [21].

4. Σκοπός της εργασίας

Η μελέτη των επικαλυπτικών (χρώματα, βερνίκια) παρουσιάζει αυξημένο ενδιαφέρον τόσο επιστημονικά όσο και τεχνολογικά, λόγω της πληθώρας τεχνικών ανάπτυξης και της ευρείας εφαρμογής, για προστατευτικούς, διακοσμητικούς και άλλους πιο εξειδικευμένους σκοπούς.

Σε ότι αφορά τα προστατευτικά επικαλυπτικά, η βασική απαίτησή τους είναι η υδροφοβικότητα, ώστε να καθιστούν τα υποστρώματα ανθεκτικά έναντι του νερού ή της υγρασίας. Ο ρόλος του πολυμερικού επικαλυπτικού είναι να προστατεύει την καλυπτόμενη επιφάνεια, σχηματίζοντας μια διεπιφάνεια πρόσφυσης πάνω από το υπόστρωμα, μορφής συνεκτικού υμενίου που να αντιστέκεται στη διείσδυση του νερού. Τα υδρόφοβα πολυμερικά επικαλυπτικά χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές που περιλαμβάνουν αρχιτεκτονικά χρώματα, οικοδομικά προϊόντα και αντιδιαβρωτικά επικαλυπτικά.

Μια μεγάλη κατηγορία επικαλυπτικών αποτελούν τα ακρυλικά επικαλυπτικά. Συνήθως τα ακρυλικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται σε αυτά τα επικαλυπτικά, παράγονται με αλυσωτό πολυμερισμό, μηχανισμού ελευθέρων ριζών, με τεχνική γαλακτώματος. Η τεχνική γαλακτώματος παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι το προϊόν είναι έτοιμο για χρήση, καθώς επίσης το παραγόμενο πολυμερές έχει συνήθως υψηλό μοριακό βάρος, γεγονός που το καθιστά ιδανικό για εφαρμογές ως προστατευτικό επικαλυπτικό, κόλλες κλπ.

Πολύ σημαντική είναι η μελέτη της ρεολογίας των γαλακτωμάτων και των πυκνών διαλυμάτων των πολυμερών, καθώς παρουσιάζουν πολυπλοκότητες. Αυτές οι ρεολογικές πολυπλοκότητες επηρεάζουν τόσο την αποθήκευση, όσο και την εφαρμογή επικαλυπτικών βάσης πολυμερούς διαλύματος ή γαλακτώματος.

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία θα πραγματοποιηθούν πολυμερισμοί με τεχνική γαλακτώματος χρησιμοποιώντας μεθακρυλικό μεθύλιο ως μονομερές και ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα διεγέρτη (με χρήση ενός οξειδωτικού μέσου και ενός κύριου αναγωγικού μέσου με ή χωρίς την παρουσία δευτερεύοντος αναγωγικού μέσου). Στα γαλακτώματα που θα παραχθούν, θα γίνει κροκκίδωση για την παραλαβή του πολυμερούς, πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο), κατόπιν κατάλληλων διεργασιών

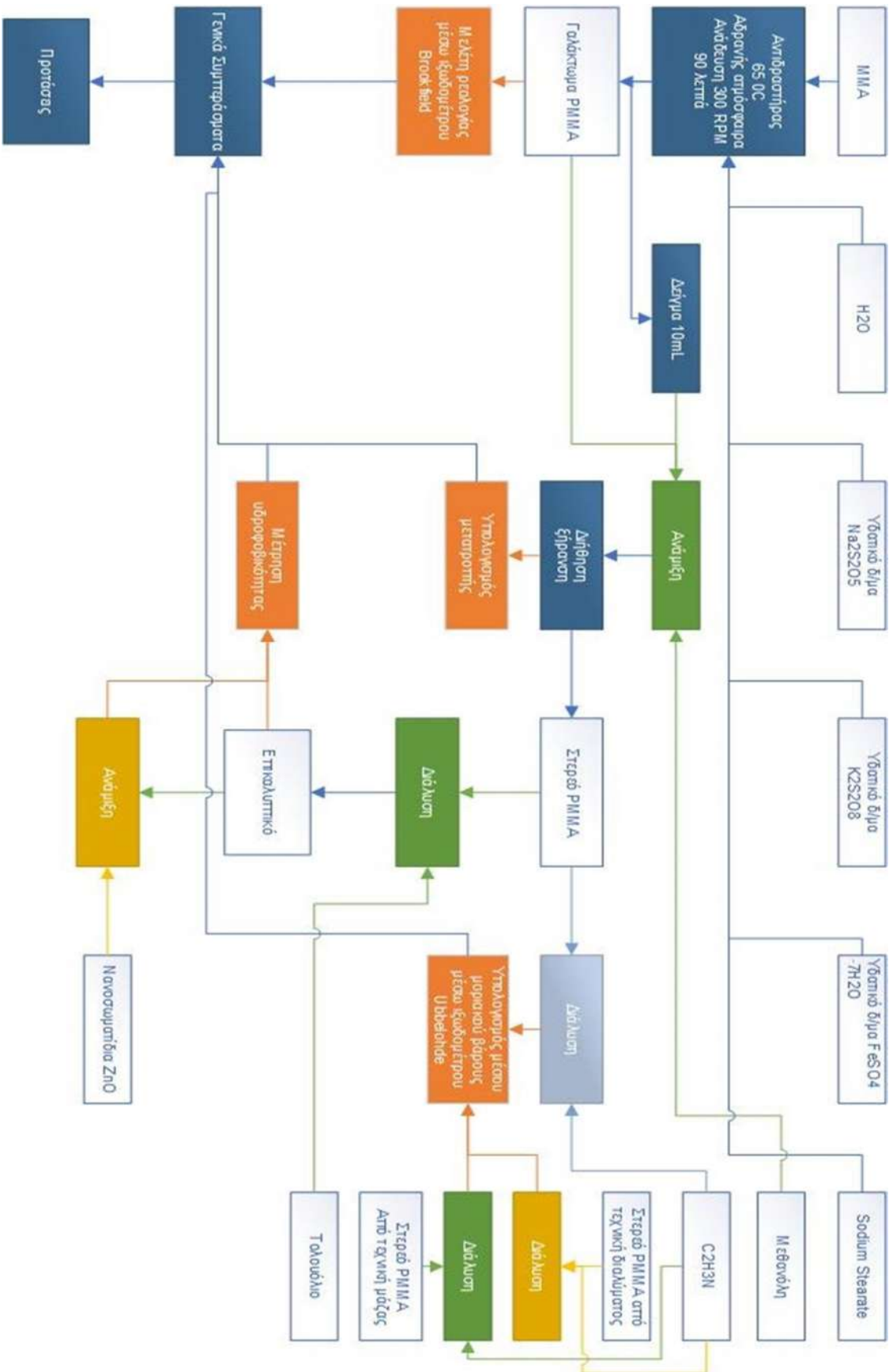
(καταβύθιση με μεθανόλη, διήθηση, ξήρανση του στερεού προϊόντος κα ζύγιση). Θα μελετηθεί η επίδραση της ποσότητας του διεγέρτη, της αναλογίας του οξειδαναγωγικού συστήματος, καθώς και της συγκέντρωσης του μέσου γαλακτωματοποίησης στην απόδοση και την ταχύτητα της αντίδρασης πολυμερισμού. Επίσης, για συγκριτικούς λόγους θα παραχθεί PMMA με τεχνική μάζας και διαλύματος.

Στα παραγόμενα PMMA με τεχνικές γαλακτώματος, μάζας και διαλύματος, θα προσδιορισθεί ιξωδομετρικά το μέσου βάρους μοριακό βάρος τους (M_w). Επίσης θα μελετηθεί η ρεολογική συμπεριφορά των παραγόμενων γαλακτωμάτων σε σχέση με την ταχύτητα διάτμησης και το χρόνο. Θα αξιολογηθούν τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων, θα επιλεγεί πολυμερές παραγόμενο μέσω της τεχνικής γαλακτώματος ώστε να χρησιμοποιηθεί ως συνδετικό μέσο επικαλυπτικού.

Θα παρασκευαστούν επικαλυπτικά με βάση αυτό το πολυμερές, διαφορετικών συγκεντρώσεων πολυμερούς σε κατάλληλο διαλύτη. Επίσης θα παρασκευαστούν νανοσωματίδια ZnO με υδροθερμική μέθοδο με σκοπό τη χρήση τους ως πρόσθετα στο επικαλυπτικό.

Γυάλινα δοκίμια θα επικαλυφθούν με επικαλυπτικά (χωρίς προσθήκη ZnO) και μετά την εξάτμιση του διαλύτη θα μετρηθεί η γωνία επαφής σταγόνας νερού πάνω στην επιφάνεια του υμενίου που σχηματίζεται, με τη χρήση κατάλληλης συσκευής. Από τις τιμές της γωνίας επαφής, εκτιμάται η υδροφοβικότητα της επιφάνειας. Το επικαλυπτικό με τη μεγαλύτερη υδροφοβικότητα θα εμπλουτιστεί με νανοσωματίδια ZnO και θα μελετηθεί η επίδραση των νανοσωματιδίων στην υδροφοβικότητα του υμενίου.

Παρακάτω απεικονίζεται το Διάγραμμα Ροής της διπλωματικής εργασίας.



B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. Πολυμερισμός μεθακρυλικού μεθυλίου

5.1. Τεχνική γαλακτώματος

Πραγματοποιήθηκαν επτά πειράματα πολυμερισμού με τεχνική γαλακτώματος. Χρησιμοποιήθηκαν οξειδαναγωγικά συστήματα ως διεγέρτες. Μελετήθηκε αν και κατά πόσο η χρήση δευτερεύοντος αναγωγικού μέσου καθώς και η αναλογία του ως προς το κύριο αναγωγικό μέσο, επηρεάζει τη μέγιστη απόδοση και την ταχύτητα ολοκλήρωσης του πολυμερισμού.

5.1.1. Πρώτες ύλες- αντιδραστήρια και αντίδραση

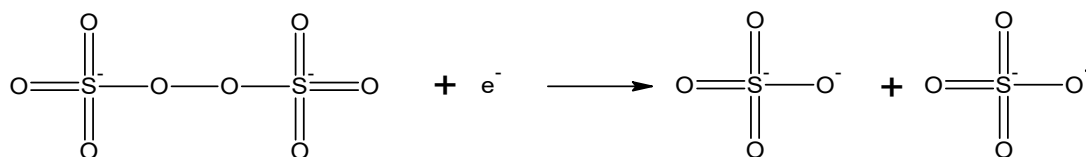
Για τον πολυμερισμό του MMA (μεθακρυλικού μεθυλίου) με την τεχνική γαλακτώματος χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω πρώτες ύλες και αντιδραστήρια:

1. Μονομερές:μεθακρυλικό μεθύλιο MMA($C_5H_8O_2$)
2. Απιονισμένο νερό
3. Μέσο γαλακτωματοποίησης (γαλακτωματοποιητής): Στεατικό Νάτριο ($C_{18}H_{35}NaO_2$)
4. Διεγέρτες:
 - 4.1 Οξειδωτικό:Υδατικό διάλυμα υπερθειικού καλίου ($K_2S_2O_8$)
 - 4.2 Αναγωγικά: Υδατικό διάλυμα υποθειώδους νατρίου ($Na_2S_2O_5$),υδατικό διάλυμα θειικού σιδήρου ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)
5. Αδρανές αέριο: Άζωτο
6. Θειικό οξύ 97% (H_2SO_4)

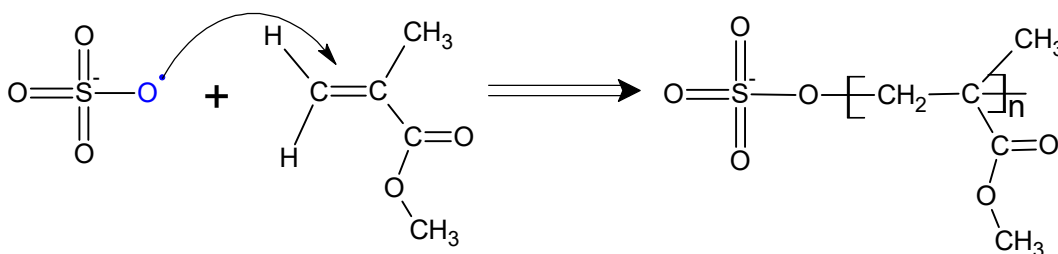
Οι αναλογίες των πρώτων υλών και των αντιδραστηρίων παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 5.1.

Για τον πολυμερισμό με μηχανισμό ελευθέρων ριζών και χρήση οξειδαναγωγικού συστήματος δύο αναγωγικών η πορεία της αντίδρασης είναι η εξής:

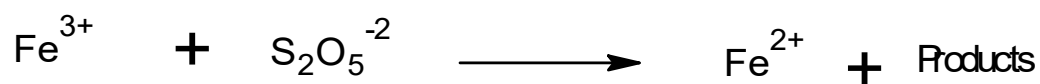
A. Αρχικά ανάγεται το οξειδωτικό μέσο και προσδίδει στο σύστημα μια θειϊκή ρίζα :



B. Η θειϊκή ρίζα εκκινεί τον πολυμερισμό με προσθήκη στο διπλό δεσμό του MMA που οδηγεί σε διάσπαση του δεσμού και δημιουργία επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας



Γ. Καθώς η ύπαρξη ιόντων Fe^{3+} του κύριου αναγωγικού μέσου μπορεί να οδηγήσει σε αντιδράσεις τερματισμού και να δημιουργήσει προβλήματα στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος, προστίθεται δευτερεύον αναγωγικό μέσο που ανάγει τα Fe^{3+} και τα επαναφέρει στο μορφή Fe^{2+} , τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκ νέου για την αναγωγή του οξειδωτικού μέσου.



Πίνακας 5.1. Αναλογίες αντιδραστηρίων - πρώτων υλών παραγωγής PMMA με τεχνική γαλακτώματος

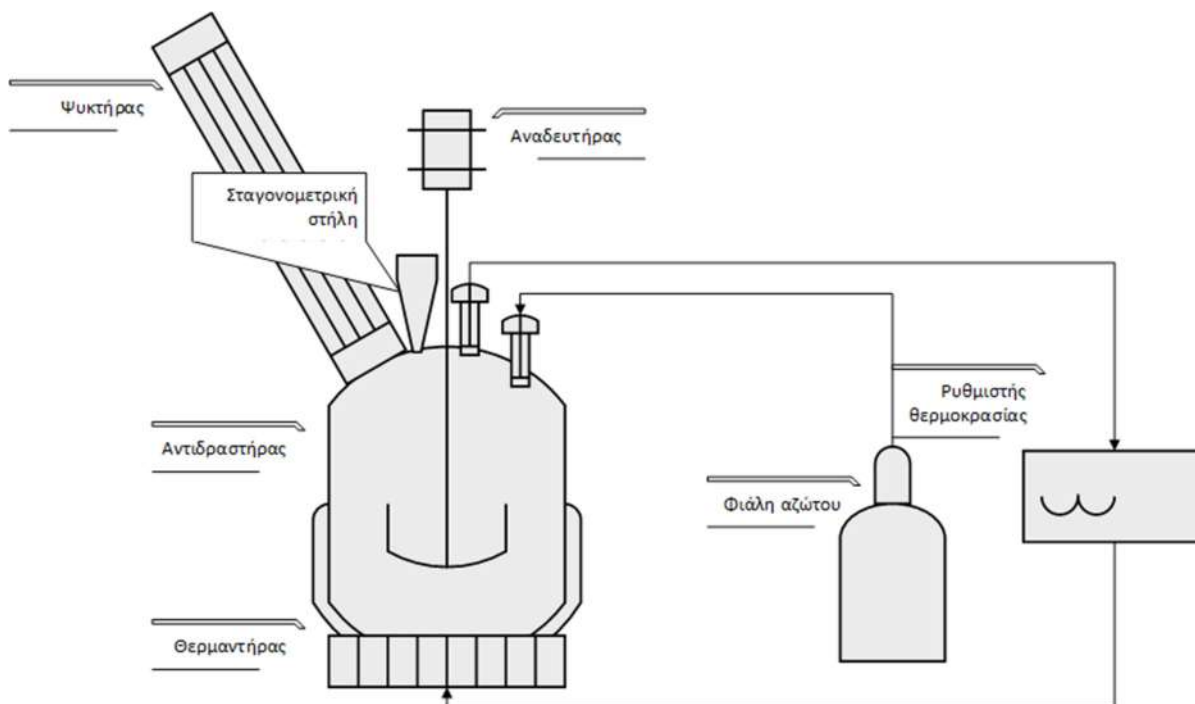
ΚΩΔΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ	ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ - ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ									
	Νερό	Μέσο Γαλακτ.	MMA	Οξειδωτικό Μέσο		Κύριο Αναγωγικό Μέσο		Δευτερεύον Αναγωγικό Μέσο		Αναλογία
		Γ		Ο		Κ		Δ		Κ/Δ.
A/A	mL	g	mL	mL	mmol	mL	mmol	mL	mmol	κ.β.
1. Γ10-Ο-Κ (1)	500	Γ1 10	100	Ο1 30	18.4	A1 30	26.3	-	-	-
2. Γ10-Ο-Κ (2)	500	Γ1 10	100	Ο1 30	18.4	A1 30	26,3	-	-	
3. Γ10-Ο-ΚΔ-1.4	500	Γ1 10	100	Ο1 2.5	0.46	A2 2.5	$9 \cdot 10^{-4}$	A1 2.5	0.66	$1,4 \cdot 10^{-3}$
4. Γ10-Ο-ΚΔ-0.7	500	Γ1 10	100	Ο1 10	0.46	A2 10	$9 \cdot 10^{-4}$	A1 10	1.32	$0,7 \cdot 10^{-3}$
5. Γ10-Ο-ΚΔ-0.3	500	Γ1 10	100	Ο1 10	0.46	A2 10	$9 \cdot 10^{-4}$	A1 10	2.63	$0,3 \cdot 10^{-3}$
6. Γ5-Ο-ΚΔ-0.3	500	Γ1 5	100	Ο1 10	0.46	A2 10	$9 \cdot 10^{-4}$	A1 10	2.63	$0,3 \cdot 10^{-3}$
7. Γ20-Ο-ΚΔ-0.3	500	Γ1 20	100	Ο1 10	0.46	A2 10	$9 \cdot 10^{-4}$	A1 10	2.63	$0,3 \cdot 10^{-3}$

Υπόμνημα

Οξειδωτικό	Κωδικός	Αναγωγικό	Κωδικός	Μέσο Γαλακτωματοποίησης	Κωδικός
$K_2S_2O_8$	Ο1	$Na_2S_2O_5$	A1	Στεατικό Νάτριο	Γ1
		$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	A2	Στεατίνη	Γ2

5.1.2. Διάταξη πολυμερισμού

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 5.1).



Εικόνα 5.1. Διάταξη πολυμερισμού του μεθακρυλικού μεθυλίου με την τεχνική γαλακτώματος.

1. Αντιδραστήρας 1L με καπάκι 5 οπών
2. Ηλεκτρομανδύας
3. Ψυκτήρας αναρροής
4. Ρυθμιστής θερμοκρασίας με θερμοστοιχείο
5. Φιάλη αζώτου
6. Αναδευτήρας με κινητήρα
7. Σταγονομετρική στήλη 100 mL
8. Σιφώνιο εισαγωγής αζώτου
9. Ηλεκτρονικό χρονόμετρο

Για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων των διεγερτών χρησιμοποιήθηκαν:

1. Θερμαινόμενη πλάκα μαγνητικής ανάδευσης
2. Ογκομετρικές φιάλες 25 mL

3. Σιφώνια - πουάρ
4. Ποτήρια ζέσεως
5. Ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας

5.1.3. Πειραματική διαδικασία

Αρχικά παρασκευάζονται τα διαλύματα των διεγερτών. Ζυγίζεται κατάλληλη ποσότητα του εκάστοτε διεγέρτη σε ζυγαριά ακριβείας και διαλύεται σε κατάλληλη ποσότητα νερού όπως φαίνεται στον παραπάνω Πίνακα 5.1. Στην περίπτωση του διαλύματος του θειϊκού σιδήρου, κατάλληλη ποσότητα ζυγίζεται σε ζυγαριά ακριβείας και διαλύεται με έντονη ανάδευση σε διάλυμα 100 mL απιονισμένου νερού - 2 mL πυκνού θειϊκού οξέος. Από αυτό το διάλυμα λαμβάνεται κατάλληλη ποσότητα με πουάρ για χρήση στον πολυμερισμό.

Για την παρασκευή γαλακτώματος PMMA, αρχικά γεμίζεται ο αντιδραστήρας με 500 mL απιονισμένου νερού και ενεργοποιείται το σύστημα ανάδευσης και ο ψυκτήρας. Διοχετεύεται αέριο άζωτο μέσα στο νερό για να δημιουργηθούν αδρανείς συνθήκες στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Μετά από 10 λεπτά, το σιφώνιο διοχέτευσης του αζώτου μετακινείται ώστε να βρίσκεται εκτός του νερού και προστίθεται ποσότητα στεατικού νατρίου. Αφού διασπαρεί πλήρως το στεατικό νάτριο, προστίθεται η ποσότητα του μονομερούς (MMA) στάγδιν και ξεκινά η θέρμανση. Όταν η θερμοκρασία φτάσει τους 65 °C προστίθεται το σύστημα διέγερσης (οξειδαναγωγικό σύστημα). Οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.

Σε χρονικά διαστήματα 10 min, 20 min, 30 min, 50 min, 70 min, 90 min, λαμβάνεται δείγμα για μέτρηση της μετατροπής και καταγράφεται η θερμοκρασία. Στα 90 min ολοκληρώνεται το πείραμα, παραλαμβάνεται το γαλάκτωμα και αποθηκεύεται σε φιάλες. Στο πρώτο πείραμα το σιφώνιο του αζώτου αφέθηκε μέσα στο αναδευόμενο υγρό, με αποτέλεσμα να παρατηρηθεί έντονος αφρισμός και το πείραμα να διακοπεί πρόωρα.

Πίνακας 5.2. Συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων

Α/Α	ΚΩΔΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ	ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ		
		Ανάδευση	Θερμοκρασία Ρυθμιστή	Χρόνος διεξαγωγής
		rpm	°C	min
1	Γ10-Ο-Κ (1)	450	65	45
2	Γ10-Ο-Κ (2)	300	65	90
3	Γ10-Ο-ΚΔ-1.4	300	65	90
4	Γ10-Ο-ΚΔ-0.7	300	65	90
5	Γ10-Ο-ΚΔ-0.3	300	65	90
6	Γ5-Ο-ΚΔ-0.3	300	65	120
7	Γ20-Ο-ΚΔ-0.3	300	65	90

5.1.4. Αποτελέσματα πολυμερισμών

5.1.4.1. Υπολογισμός απόδοσης πολυμερισμού

Ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνονται δείγματα από τον αντιδραστήρα. Αφού μειωθεί η θερμοκρασία, τα δείγματα διασπείρονται σε διάλυμα 300 mL μεθανόλης - 20 mL HCl, με αποτέλεσμα την κροκίδωση και καθίζηση του πολυμερούς με ποσότητα μέσου γαλακτωματοποίησης. Ακολουθεί διήθηση των δειγμάτων με χρήση αντλίας κενού σε προζυγισμένους ιθμούς. Οι ιθμοί ξηραίνονται για τουλάχιστον 4 ώρες στους 40 °C - 50 °C και έπειτα ζυγίζονται.

Η απόδοση πολυμερισμού υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\alpha(\%) = 100 \cdot m_{\theta} / m_{\pi}$$

α = απόδοση πολυμερισμού

m_{θ} = θεωρητικά υπολογιζόμενη μάζα πολυμερούς από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης

m_{π} = υπολογιζόμενη από ζύγιση μάζα πολυμερούς

Λαμβάνοντας υπ' όψη ότι η τυπική αντίδραση μονομερούς προς πολυμερές είναι:



Όπου P_n = n φορές η δομική μονάδα. Αυτή διαφέρει από το μόριο του μονομερούς, μόνο ως προς τον απλό δεσμό, αντί του διπλού δεσμού του μονομερούς. Κατά συνέπεια το μοριακό βάρος της δομικής μονάδας, είναι ίσο με το μοριακό βάρος του μονομερούς. Συνεπώς, αντί για την απόδοση σε πολυμερές (επί %), μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μετατροπή του μονομερούς (επί %)

$$p(\%) = \frac{[M_0] - [M_t]}{[M_0]} * 100$$

Όπου $[M_0]$ αρχική συγκέντρωση του μονομερούς ($t=0$), $[M_t]$ η συγκέντρωση του μονομερούς σε χρόνο t .

Αντίστοιχα ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης πολυμερισμού είναι

$$p = \frac{[M_0] - [M_t]}{[M_0]}$$

Ακολούθως θα χρησιμοποιείται η $p\%$ αντί της $\alpha\%$ κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, ενώ η τελευταία θα χρησιμοποιείται μόνο για την τελική τιμή του παραγόμενου πολυμερούς.

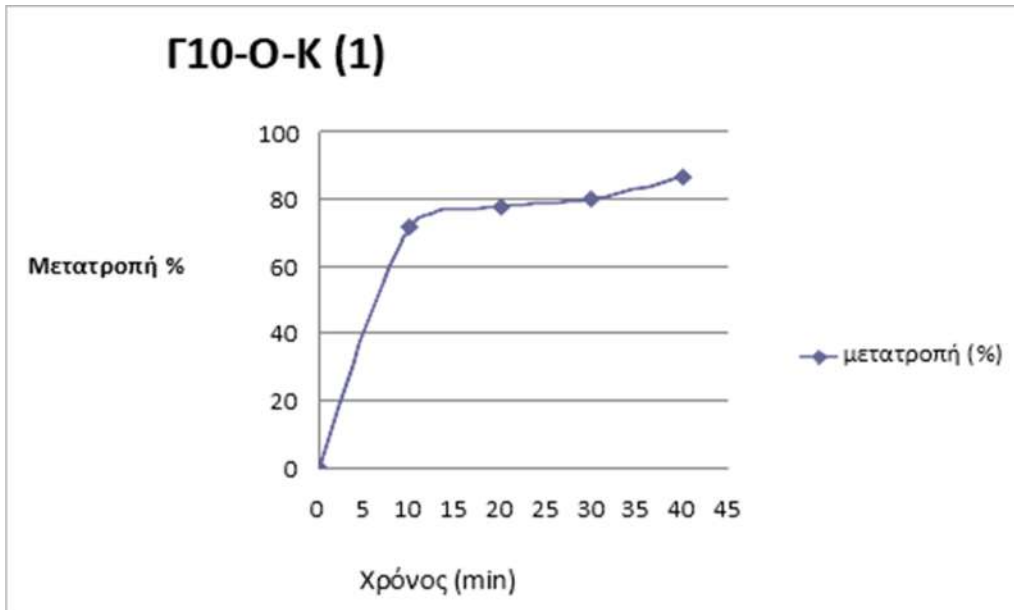
Καθώς στα στερεά δείγματα εμπεριέχεται και ποσότητα μέσου γαλακτωματοποίησης, η υπολογισμένη μετατροπή διορθώνεται αφαιρώντας την υπολογισμένη από κατάλληλο πείραμα μάζα του γαλακτωματοποιητή από τη μάζα ιθμού+δείγματος που ζυγίστηκε. Το ποσοστό της μάζας του γαλακτωματοποιητή που καθιζάνει είναι το 80% της συνολικής του ποσότητας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.3. Αποτελέσματα πολυμερισμού

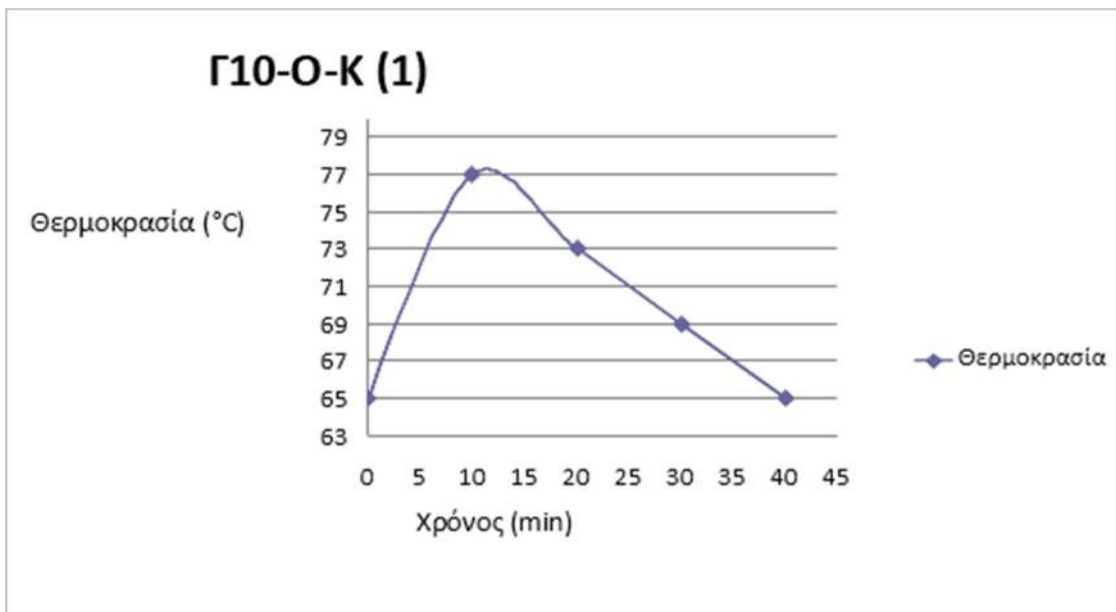
Α/Α	ΚΩΔΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ	ΑΠΑΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ - ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ			ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ
		Μέγιστη Θερμοκρασία °C	t ολοκλ. min	Τελική Απόδοση %	
1	Γ10-Ο-Κ (1)	81	40	86	ΑΝΕΠΙΤΥΧΕΣ (Διοχέτευση αζώτου μέσα στη μάζα / έντονος αφρισμός , λήξη πολυμερισμού στα 40min)
2	Γ10-Ο-Κ (2)	80	20	89	ΕΠΙΤΥΧΕΣ
3	Γ10-Ο-ΚΔ-1.4	71	30	71	ΕΠΙΤΥΧΕΣ
4	Γ10-Ο-ΚΔ-0.7	78	50	76	ΕΠΙΤΥΧΕΣ
5	Γ10-Ο-ΚΔ-0.3	79	30	99	ΕΠΙΤΥΧΕΣ
6	Γ5-Ο-ΚΔ-0.3	68	120	69	ΕΠΙΤΥΧΕΣ
7	Γ20-Ο-ΚΔ-0.3	79	10	81	ΕΠΙΤΥΧΕΣ

5.1.4.2 Διαγράμματα Απόδοσης-Χρόνου, Θερμοκρασίας-Χρόνου

α.

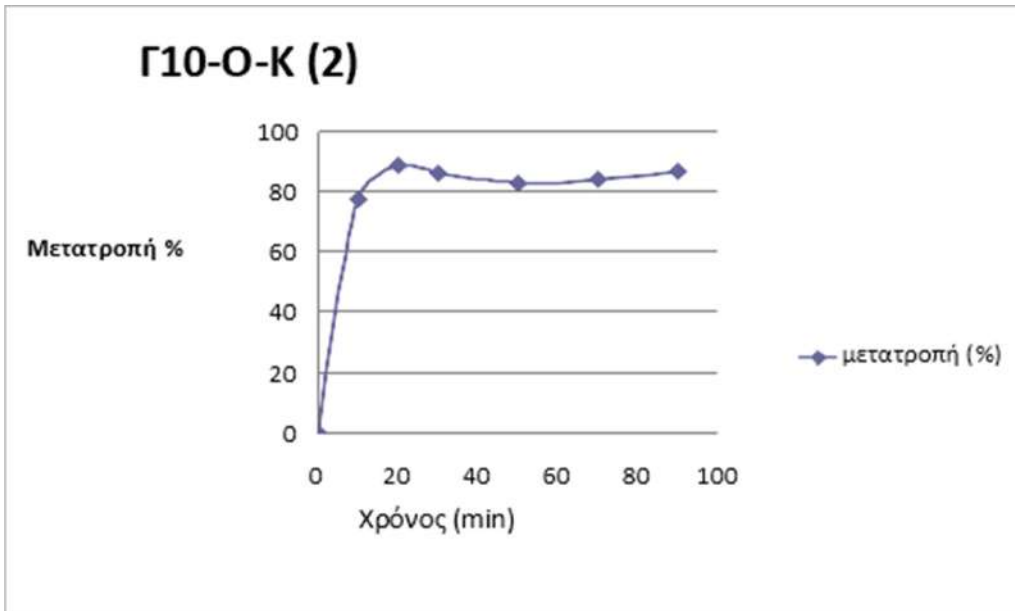


β.

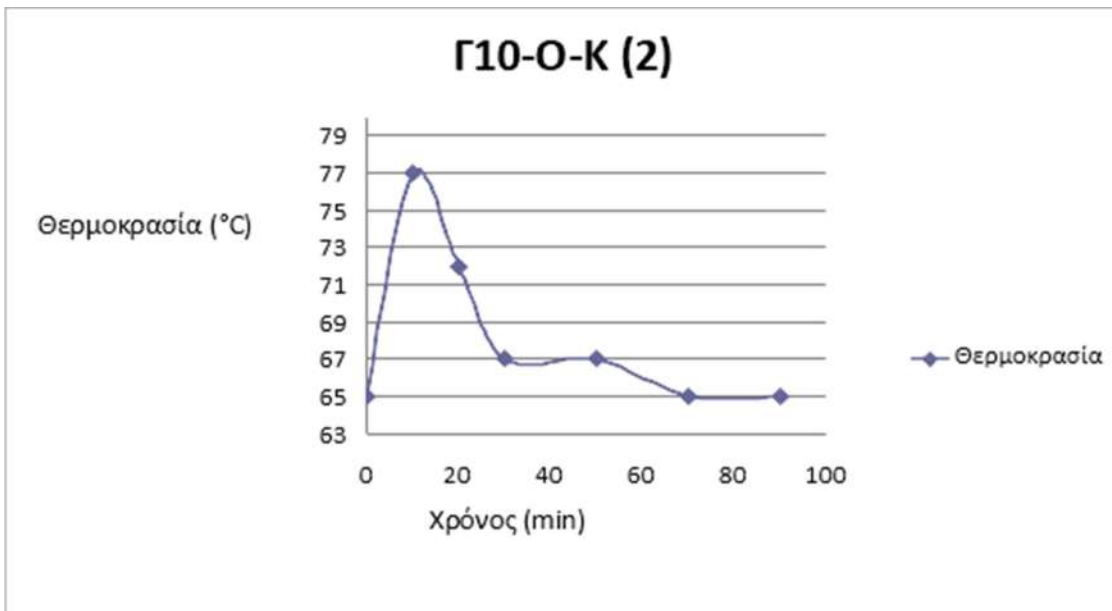


Σχήμα 5.1. Διαγράμματα α) Απόδοσης-Χρόνου, β) Θερμοκρασίας-Χρόνου

α.

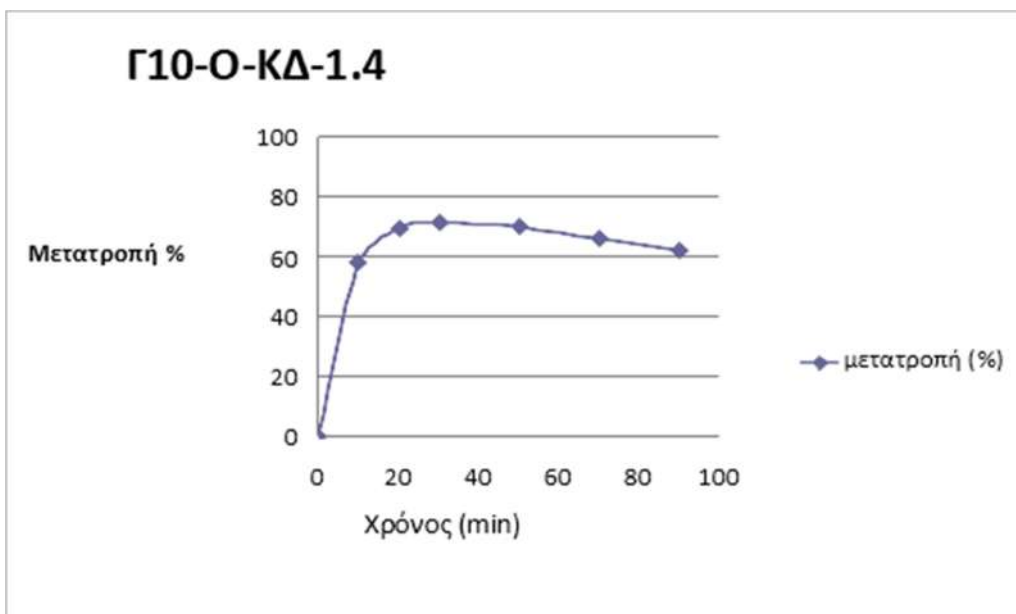


β.

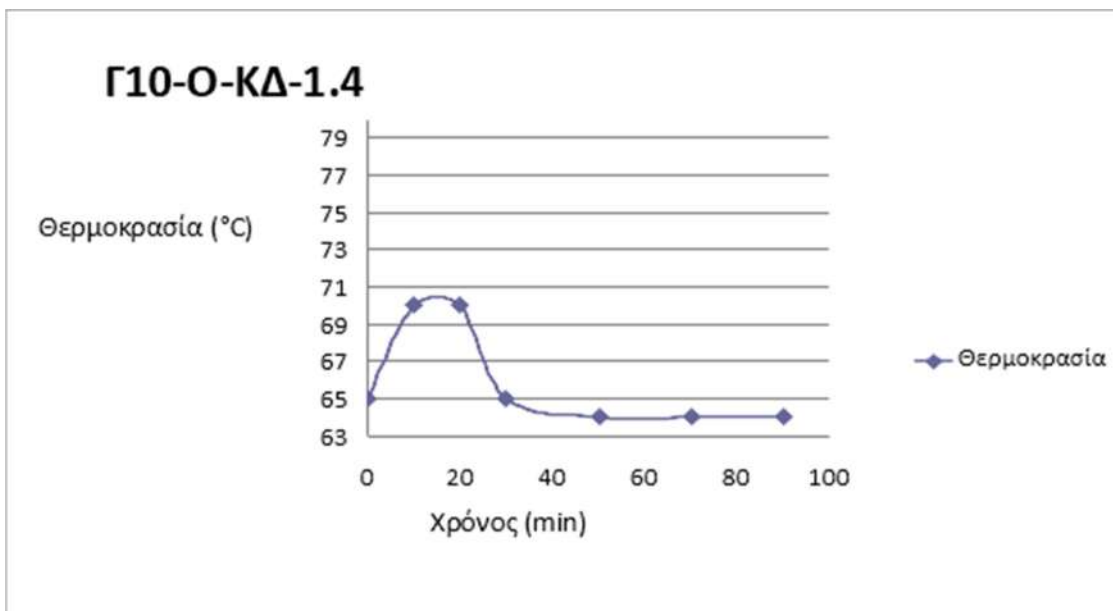


Σχήμα 5.2. Διαγράμματα α) Απόδοσης-Χρόνου, β) Θερμοκρασίας-Χρόνου

α.

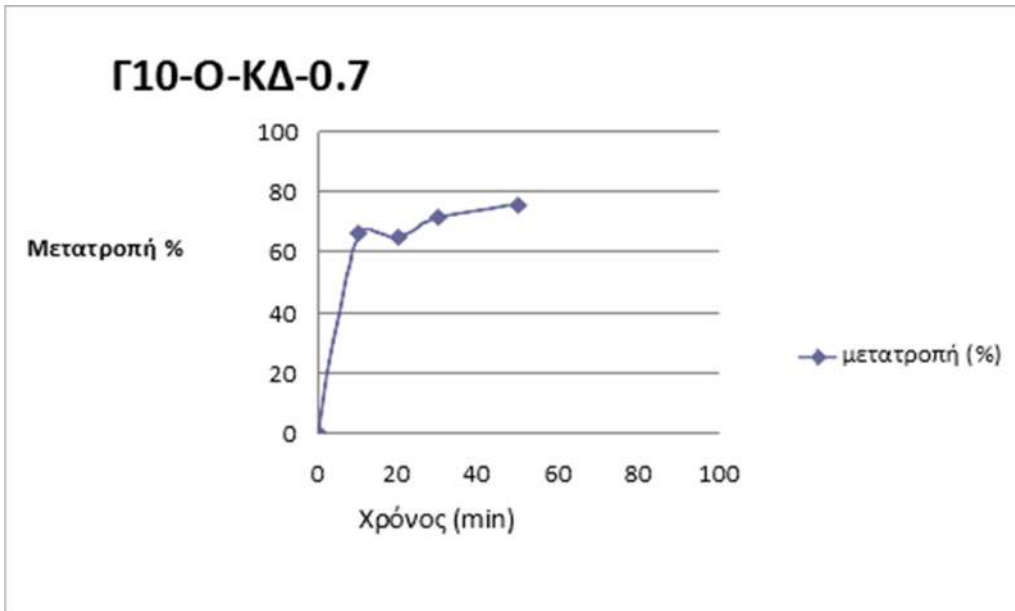


β.

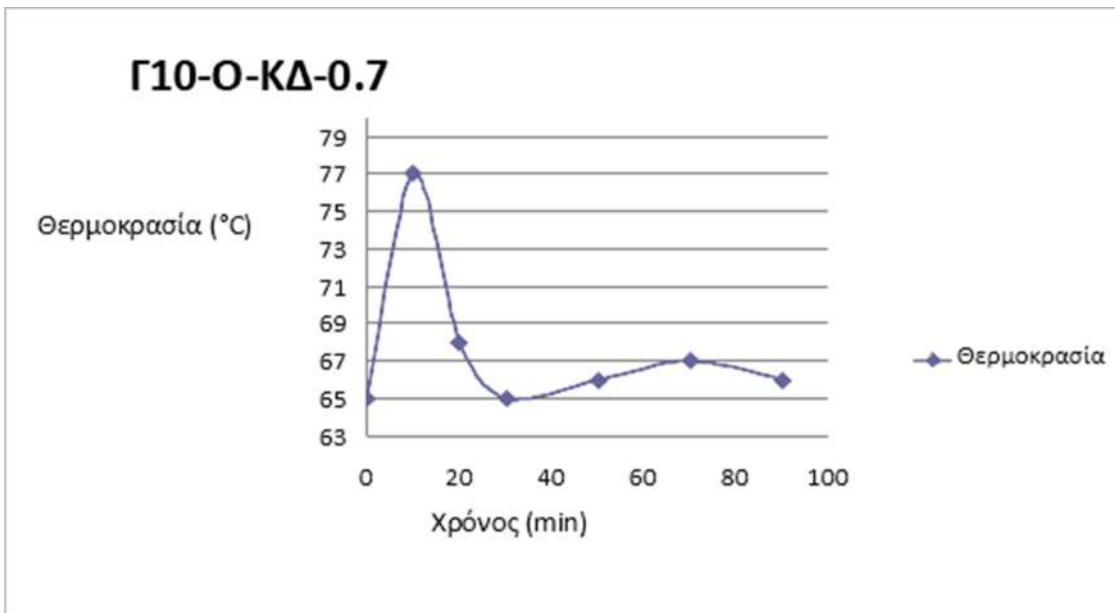


Σχήμα 5.3. Διαγράμματα α) Απόδοσης-Χρόνου, β) Θερμοκρασίας-Χρόνου

α.

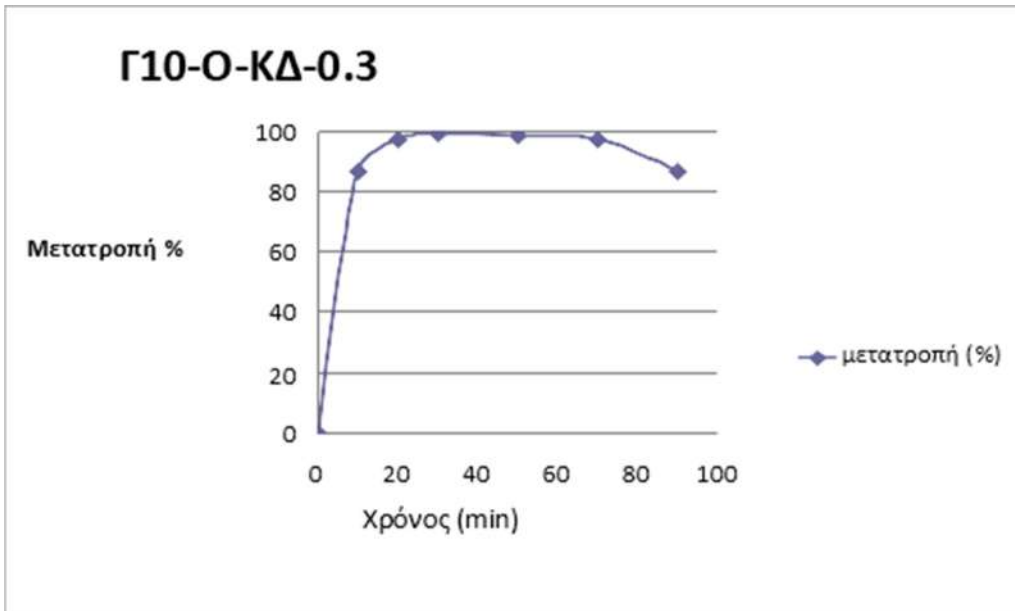


β.

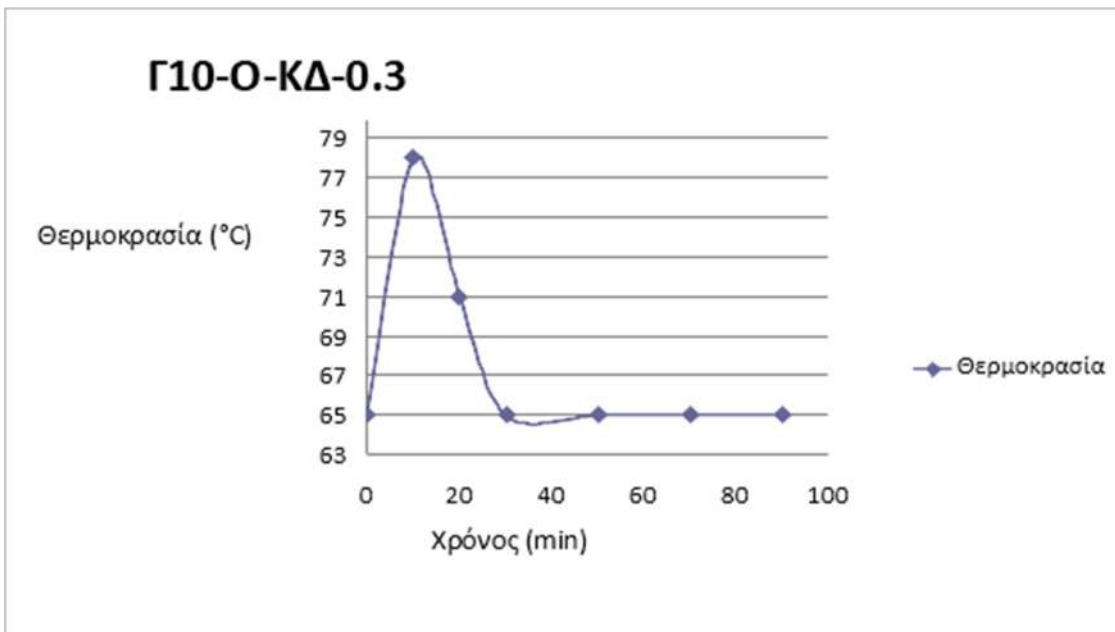


Σχήμα 5.4. Διαγράμματα α) Απόδοσης-Χρόνου, β) Θερμοκρασίας-Χρόνου

α.

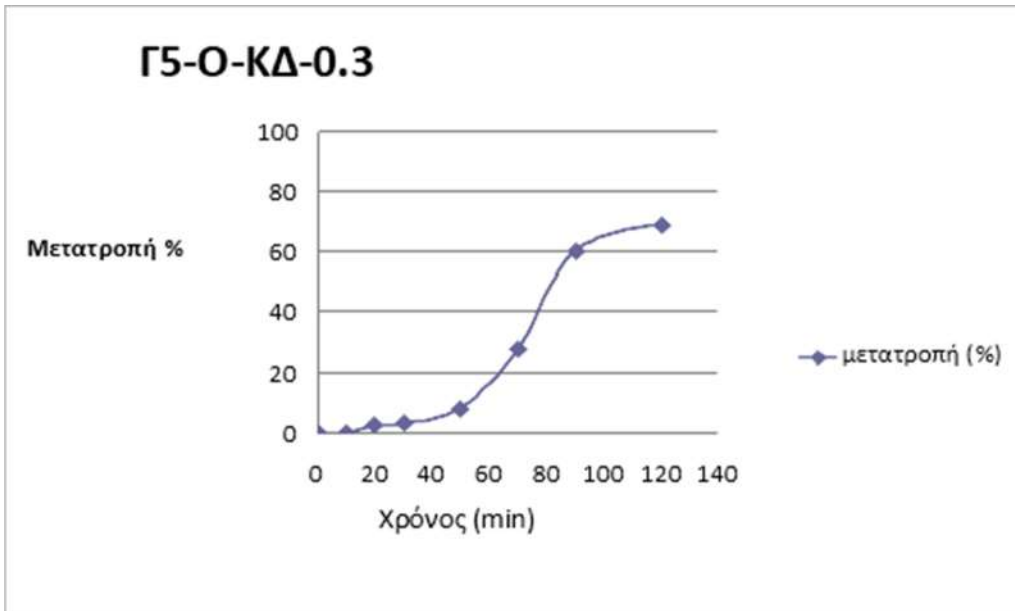


β.

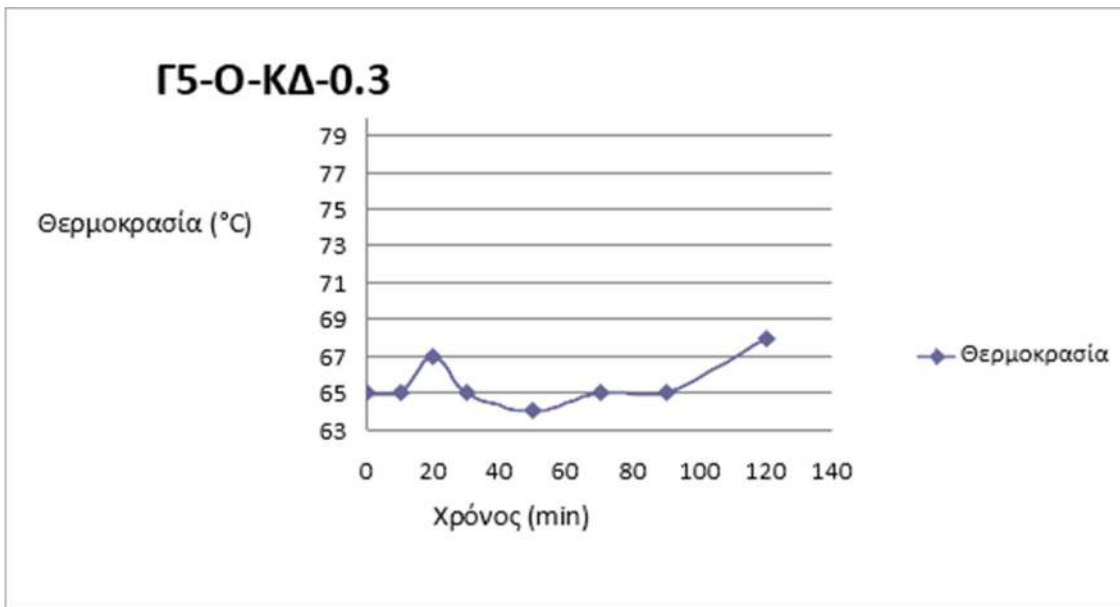


Σχήμα 5.5. Διαγράμματα α) Απόδοσης-Χρόνου, β) Θερμοκρασίας-Χρόνου

α.

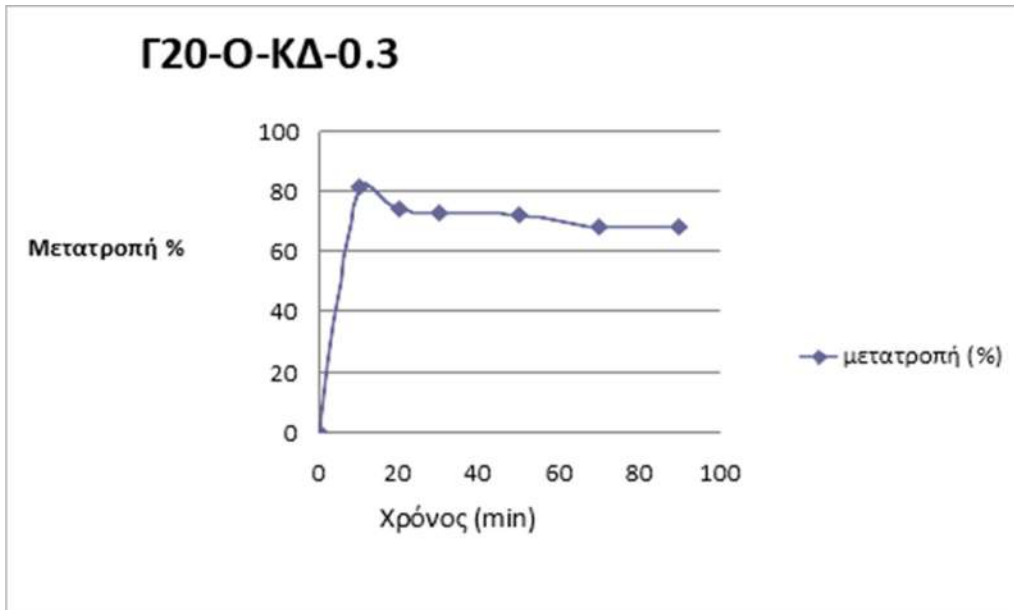


β.

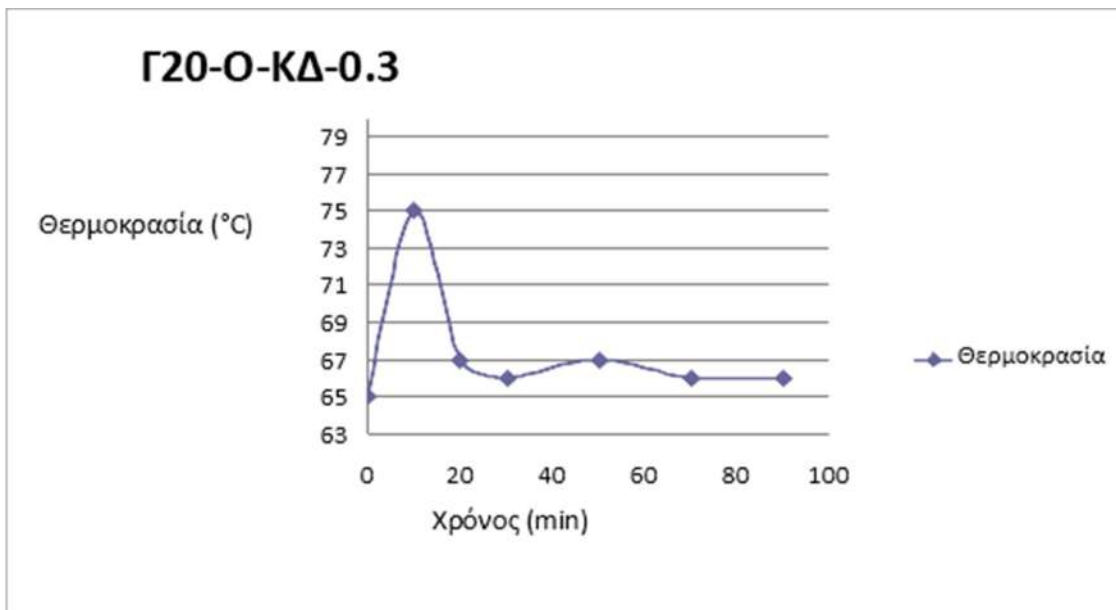


Σχήμα 5.6. Διαγράμματα α) Απόδοσης-Χρόνου, β) Θερμοκρασίας-Χρόνου

α.



β.



Σχήμα 5.7. Διαγράμματα α) Απόδοσης-Χρόνου, β) Θερμοκρασίας-Χρόνου

5.1.5. Συζήτηση αποτελεσμάτων

Σύμφωνα με τη θεωρία υπάρχει σχέση αναλογίας μεταξύ της ταχύτητας του πολυμερισμού και τις συγκεντρώσεις του οξειδωτικού μέσου και του μέσου γαλακτωματοποίησης. Αυτή η σχέση δίνεται από τον τύπο :

$$r_p \rightsquigarrow [I]^{0.4} * [S]^{0.6}$$

Όπου r_p η ταχύτητα της αντίδρασης, $[I]$ η συγκέντρωση του οξειδωτικού (διεγέρτης) και $[S]$ η συγκέντρωση του μέσου γαλακτωματοποίησης.

Παρακάτω παρατίθεται πίνακας των συγκεντρώσεων αυτών σε κάθε πείραμα, καθώς και η τιμή του γινομένου $[I]^{0.4} * [S]^{0.6}$

Πίνακας 5.4. Συγκεντρώσεις του οξειδωτικού [I] και του μέσου γαλακτωματοποίησης [S], {R} η τιμή του γινομένου $[I]^{0.4} * [S]^{0.6}$

A/A	ΚΩΔΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ	Συγκεντρώσεις [S], [I]		Τιμή του γινομένου $[I]^{0.4} * [S]^{0.6}$
		[I]	[S]	{R}
		mmol/mL	mmol/mL	
1	Γ10-O-K (1)	0,02788	0,0247	0.02593
2	Γ10-O-K (2)	0,02788	0,0247	0.02593
3	Γ10-O-KΔ-1.4	0,00076	0,02683	0.00645
4	Γ10-O-KΔ-0.7	0,00073	0,02683	0.00635
5	Γ10-O-KΔ-0.3	0,00073	0,02683	0.00635
6	Γ5-O-KΔ-0.3	0,00073	0,01294	0.0041
7	Γ20-O-KΔ-0.3	0,00073	0,05175	0.00941

Από τα διαγράμματα μετατροπής - χρόνου (Σχήμα 5.1α - Σχήμα 5.7α) μπορεί να υπολογιστεί η ταχύτητα των αντιδράσεων από την κλίση της καμπύλης, από το σημείο $t = 0$ μέχρι το σημείο που εμφανίζεται απότομη μείωση ή και σταθεροποίηση του ρυθμού μεταβολής της μετατροπής.

Σημειώνεται ότι σε κάποια πειράματα ο χρόνος ολοκλήρωσης ήταν αισθητά μικρότερος από ότι σε άλλα και σχεδόν σε όλα ήταν μικρότερος από 90 λεπτά.

Πίνακας 5.5. Ταχύτητα πολυμερισμού

	ΚΩΔΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ	Ταχύτητα πολυμερισμού
A/A		%μετατροπή/λεπτό
1	Γ10-O-K (1)	3,9
2	Γ10-O-K (2)	4,5
3	Γ10-O-KΔ-1.4	3.5
4	Γ10-O-KΔ-0.7	2,4
5	Γ10-O-KΔ-0.3	4,9
6	Γ5-O-KΔ-0.3	0,5
7	Γ20-O-KΔ-0.3	8,1

Με βάση τα αποτελέσματα των προηγούμενων Πινάκων 5.3 - 5.5, μπορούν να γίνουν συσχετίσεις ταχύτητας συγκεκριμένων πολυμερισμών μεταξύ τους, κρατώντας σταθερή μία παράμετρο. Συγκεκριμένα:

A. Διατηρώντας σταθερή την παράμετρο «συγκέντρωση μέσου γαλακτωματοποίησης», συγκρίνονται μεταξύ τους οι ταχύτητες πολυμερισμού για τα πολυμερή με A/A2.,3., 4., 5. Δηλαδή τα πειράματα με κωδικό **Γ10-O-K (2)**, **Γ10-O-KΔ-1.4**, **Γ10-O-KΔ-0.7**, **Γ10-O-KΔ-0.3**. Το πείραμα **Γ10-O-K (2)** έχει αρκετά μεγαλύτερη ταχύτητα σε σχέση με τα **Γ10-O-KΔ-1.4**, **Γ10-O-KΔ-0.7**. Αυτό είναι αναμενόμενο από τη θεωρία και από τον Πίνακα 5.4, καθώς έχει μεγαλύτερη ποσότητα διεγέρτη σε σχέση με τα άλλα δύο και ίδια ποσότητα μέσου γαλακτωματοποίησης. Παρατηρείται, όμως μεγάλη διαφορά ταχύτητας και μεταξύ των **Γ10-O-KΔ-1.4**, **Γ10-O-KΔ-0.7**, **Γ10-O-KΔ-0.3**, η οποία δεν μπορεί να εξηγηθεί με βάση τη συγκέντρωση του οξειδωτικού, ούτε με βάση τη συγκέντρωση του μέσου γαλακτωματοποίησης, γιατί πρακτικά οι συγκεντρώσεις αυτές είναι ίδιες και στα τρία πειράματα (Πίνακας 5.4.). Μάλιστα το **Γ10-O-KΔ-0.3** εμφανίζει τη μέγιστη ταχύτητα συγκριτικά με όλα τα πειράματα ίδιας

ποσότητας μέσου γαλακτωματοποίησης. Η παράμετρος που μεταβάλλεται στις τρεις αυτές περιπτώσεις, είναι η συγκέντρωση του δευτερεύοντος αναγωγικού μέσου. Με αύξηση του δευτερεύοντος αναγωγικού παρατηρείται αισθητή αύξηση της απόδοσης και της ταχύτητας. Η θετική αυτή συσχέτιση μεταξύ της απόδοσης και της συγκέντρωσης του δευτερεύοντος αναγωγικού ερμηνεύεται από τη θεωρία πολυμερισμού με μηχανισμό ελευθέρων ριζών μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου από ιόντα ή άτομα σε μόριο-δέκτη και διάσπαση του δεσμού του. Τα μεταλλικά ιόντα που προκύπτουν από το κύριο αναγωγικό μέσο οδηγούν σε αντιδράσεις τερματισμού, δρώντας ανασταλτικά στον πολυμερισμό. Με χρήση δευτερεύοντος αναγωγικού μέσου, τα μεταλλικά αυτά ιόντα ανάγονται επαναδημιουργώντας το κύριο αναγωγικό, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκ νέου [5]. Συνεπώς η αύξηση της συγκέντρωσης δευτερεύοντος αναγωγικού μέσου, οδηγεί έμμεσα σε αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

Από τις παραπάνω παρατηρήσεις, φαίνεται ως βέλτιστη αναλογία στο σύστημα διεγερτών, αυτή του πειράματος **Γ10-O-KΔ-0.3**, καθώς εκεί εμφανίζεται η μέγιστη απόδοση (99%) και η μέγιστη ταχύτητα, συγκριτικά με τα υπόλοιπα πειράματα, στα οποία γίνεται χρήση 10g μέσου γαλακτωματοποίησης.

B. Με μεταβολή της συγκέντρωσης του μέσου γαλακτωματοποίησης πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα A/A 6,7, δηλαδή τα πειράματα με κωδικούς **Γ5-O-KΔ-0.3**, **Γ20-O-KΔ-0.3**, των οποίων η ταχύτητα συγκρίθηκε με αυτή του A/A 5, δηλαδή **Γ10-O-KΔ-0.3**. Στο πείραμα **Γ5-O-KΔ-0.3**, παρατηρείται έντονη μείωση της ταχύτητας και μάλιστα εμφανίζεται «χρόνος επώασης» 35 - 40 λεπτά. Αυτό καταδεικνύει ότι η συγκέντρωση αυτή του μέσου γαλακτωματοποίησης στο συγκεκριμένο πείραμα είναι κοντά στα κατώτατα όρια (0,01294 g / 100mL), που επιτρέπουν την εκκίνηση του πολυμερισμού. Στο πείραμα **Γ20-O-KΔ-0.3**, όπως ήταν αναμενόμενο, λόγω της μεγάλης ποσότητας γαλακτωματοποιητή (Πίνακας 5.4.), παρατηρείται μεγάλη αύξηση της ταχύτητας, η οποία, όμως δεν συνοδεύεται και από αύξηση της τελικής απόδοσης της αντίδρασης.

Συνεπώς ως βέλτιστος συνδυασμός αναλογίας πρώτων υλών και συνθηκών διεξαγωγής επιλέγεται αυτός του πειράματος A/A 5, **Γ10-O-KΔ-0.3**, στο οποίο

παρατηρείται η μέγιστη απόδοση και ικανοποιητική ταχύτητα.

Παρατηρήσεις:

1. Στα αρχικά στάδια του πολυμερισμού, όπου η ταχύτητα είναι μεγάλη, παρατηρείται και αύξηση της θερμοκρασίας. Μάλιστα η θερμοκρασία μεγιστοποιείται στο σημείο καμπής της καμπύλης μετατροπής – χρόνου, όπου ξεκινά να μειώνεται και η ταχύτητα της αντίδρασης. Αυτό διακιοιολογείται από το γεγονός ότι η αντίδραση πολυμερισμού είναι εξώθερμη. Ένα μακρομόριο αυξάνει σε μέγεθος κατά μία δομική μονάδα, λόγω της διάσπασης του διπλού δεσμού του μονομερούς και εκλύεται η θερμότητα πολυμερισμού ΔH . Κατά συνέπεια, αντίστοιχα με την ταχύτητα πολυμερισμού dC/dt , μεταβάλλεται και το $d\Delta H/dt$. Καθώς πολλά μακρομόρια αναπτύσσονται ταυτόχρονα, εκλύεται και μεγάλη ποσότητα θερμότητας, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την συνολική αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος.

2. Σε ορισμένες καμπύλες μετατροπής - χρόνου, παρατηρείται μείωση της μετατροπής, ενώ αυτό δεν έχει φυσική εξήγηση. Αυτή η φαινομενική μείωση προκύπτει από τη διαδικασία της κροκίδωσης των δειγμάτων γαλακτώματος. Καθώς για λόγους οικονομίας χρησιμοποιείται πάνω από μία φορά το διάλυμα μεθανόλης - θειικού οξέος, η δυνατότητά του να κροκιδώνει το γαλάκτωμα μειώνεται, με αποτέλεσμα να παρατηρείται σχετική μείωση στη μάζα του στερεού δείγματος που παραλαμβάνεται. Για αυτό το λόγο θεωρείται ότι η μέγιστη μετατροπή που υπολογίζεται σε κάθε πείραμα, παραμένει σταθερή και είναι ίση με την τελική.

5.2. Τεχνική διαλύματος

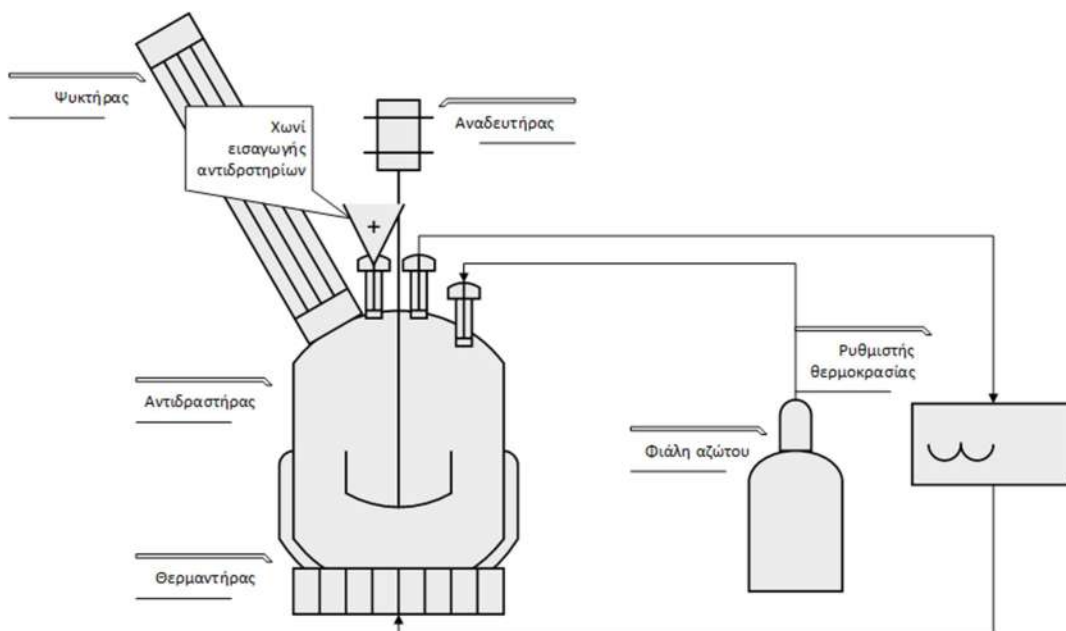
Παρασκευάστηκε PMMA με τεχνική διαλύματος με σκοπό να συγκριθεί το μέσο μοριακό βάρος αυτού του πολυμερούς με το μέσο μοριακό βάρος των πολυμερών που προέκυψαν από την τεχνική γαλακτώματος και την τεχνική μάζας, καθώς και για τη σύνθεση υδροφοβικού επικαλυπτικού.

5.2.1. Πρώτες ύλες - αντιδραστήρια

1. Μονομερές: MMA($C_5H_8O_2$) 100 mL
2. Τολουόλιο (C_7H_8) 120,7 mL
4. Διεγέρτης: AIBN 10g
5. Αδρανές αέριο: Άζωτο

5.2.2. Διάταξη πολυμερισμού

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 5.2).



Εικόνα 5.2. Διάταξη πολυμερισμού του μεθακρυλικού μεθυλίου με την τεχνική διαλύματος.

1. Αντιδραστήρας 1L με καπάκι 5 οπών
2. Ηλεκτρομανδύας
3. Ψυκτήρας αναρροής
4. Ρυθμιστής θερμοκρασίας με θερμοστοιχείο
5. Φιάλη αζώτου
6. Αναδευτήρας με κινητήρα
7. Σιφώνιο εισαγωγής αζώτου
8. Ηλεκτρονικό χρονόμετρο
9. Ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας

5.2.3. Πειραματική διαδικασία

Αρχικά γεμίζεται ο αντιδραστήρας με 120,7 mL τολουόλιο και 100 mL MMA, ενεργοποιείται το σύστημα ανάδευσης, ο ψυκτήρας και ο θερμοαντήρας. Ταυτόχρονα διοχετεύεται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα αέριο άζωτο με σκοπό τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας. Όταν η θερμοκρασία φτάσει τους 65 °C προστίθεται ο διεγέρτης. Μετά από 2 ώρες, το πείραμα ολοκληρώνεται και συλλέγεται το διάλυμα σε φιάλη. Προκειμένου να προσδιοριστεί ιξωδομετρικά το μοριακό βάρος του πολυμερούς, λαμβάνεται ένα μέρος του διαλύματος και ακολουθεί κροκίδωση και καταβύθιση του πολυμερούς με μεθανόλη (μη διαλύτης του PMMA). Έπειτα πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό και ξήρανση, με σκοπό την παραλαβή ξηρού στερεού προϊόντος.

5.3. Τεχνική μάζας

Παρασκευάστηκε PMMA με τεχνική μάζας με σκοπό να συγκριθεί το μέσο μοριακό του βάρος με το μέσο μοριακό βάρος των πολυμερών που προέκυψαν από την τεχνική γαλακτώματος και την τεχνική διαλύματος.

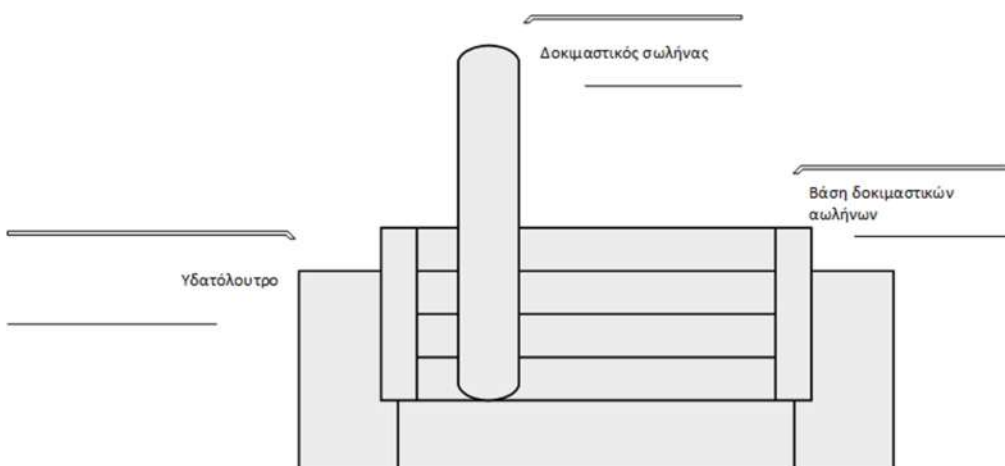
5.3.1. Πρώτες ύλες - αντιδραστήρια

Χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω πρώτες ύλες- αντιδραστήρια:

1. Μονομερές: MMA(C₅H₈O₂) 10 mL
2. Διεγέρτης: AIBN (Azobisisobutyronitrile) 0.02 mL
3. Αδρανές αέριο: Άζωτο

5.3.2. Διάταξη πολυμερισμού

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 5.3).



Εικόνα 5.3. Διάταξη πολυμερισμού του μεθακρυλικού μεθυλίου με την τεχνική μάζας

1. Δοκιμαστικός σωλήνας
2. Υδατόλουτρο
3. Φιάλη αζώτου
4. Ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας

5.3.3. Πειραματική διαδικασία

10 mL MMA αναδεύονται με 0.02 mL AIBN (Azobisisobutyronitrile) και μεταφέρονται σε δοκιμαστικό σωλήνα. Δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με χρήση αερίου αζώτου και ο δοκιμαστικός σωλήνας μεταφέρεται σε ειδική βάση, που τοποθετείται σε υδατόλουτρο. Ρυθμίζεται η θερμοκρασία στους 70 °C. Μετά από τουλάχιστον 2 ώρες, ο δοκιμαστικός σωλήνας αφαιρείται από το υδατόλουτρο και παραλαμβάνεται το στερεό PMMA, το οποίο αποθηκεύεται. Δεν εμφανίστηκε φαινόμενο αυτοεπιτάχυνσης (Trommsdorff), που θα επηρέαζε το μοριακό βάρος του πολυμερούς.

6. Ιξωδομετρικός υπολογισμός μοριακού βάρους

6.1. Θεωρητικό υπόβαθρο

Για τη μέτρηση του μέσου βάρους μοριακού βάρους των πολυμερών που παραλήφθηκαν από τις τρεις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν, αξιοποιήθηκε η σχέση του μέσου μοριακού βάρους με τον οριακό αριθμό ιξώδους. Ως οριακός αριθμός ιξώδους ορίζεται το $[\eta]$ που δίνεται από τη σχέση [22]:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{n - n_0}{n_0 c}$$

Όπου n_0 είναι το ιξώδες του διαλύτη, n το ιξώδες του διαλύματος και c η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας (πολυμερές) στο διάλυμα, εκφρασμένη σε g/100 mL διαλύτη.

Σε διαλύματα πολυμερών, ο οριακός αριθμός ιξώδους αποτελεί μέτρο της δυνατότητας ενός πολυμερούς να αυξάνει το ιξώδες του διαλύματος. Για μια σειρά ομόλογων πολυμερών έχει παρατηρηθεί ότι το μέγεθός του $[\eta]$ συσχετίζεται με το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Η σχέση που συνδέει τον αριθμό οριακού ιξώδους με το μοριακό βάρος, είναι η εξίσωση Mark-Houwink-Sakurada και δίνεται από τον τύπο:

$$[\eta] = KM^a$$

Όπου K , a σταθερές που εξαρτώνται από το σύστημα διαλύτη - πολυμερούς και τη θερμοκρασία. Λογαριθμίζοντας τη σχέση Mark-Houwink-Sakurada, προκύπτει

$$\log[\eta] = \log K + a \log M.$$

Ορίζονται ως:

$$\text{ειδικό ιξώδες } n_{sp} = (n - n_0) / n_0,$$

$$\text{σχετικό ιξώδες } n_r = n / n_0,$$

$$\text{λογαριθμικό ιξώδες } n \log = (\ln n_r) / c \text{ και}$$

$$\text{ανηγμένο ιξώδες } n_{red} = n_{sp} / c$$

Στη συγκεκριμένη εργασία, για να υπολογιστεί ο οριακός αριθμός ιξώδους, μετράται ο χρόνος εκροής (t) του διαλύτη καθώς και διαφορετικών συγκεντρώσεων διαλυμάτων από ιξωδόμετρο τριχοειδούς σωλήνα Ubbelohde. Το ειδικό ιξώδες υπολογίζεται από τον τύπο:

$$n_{sp}=(t- t_0)/t_0$$

και το σχετικό από τον τύπο

$$n_r = t/t_0$$

για αραιά διαλύματα. Όπου t ο χρόνος εκροής του διαλύματος και t_0 ο χρόνος εκροής του διαλύτη [22].

Καταστρώνονται διαγράμματα ανηγμένου και λογαριθμικού ιξώδους συναρτήσει του c , των οποίων η αποτέμνουσα (σημείο στο οποίο $c \rightarrow 0$) είναι ο οριακός αριθμός ιξώδους.

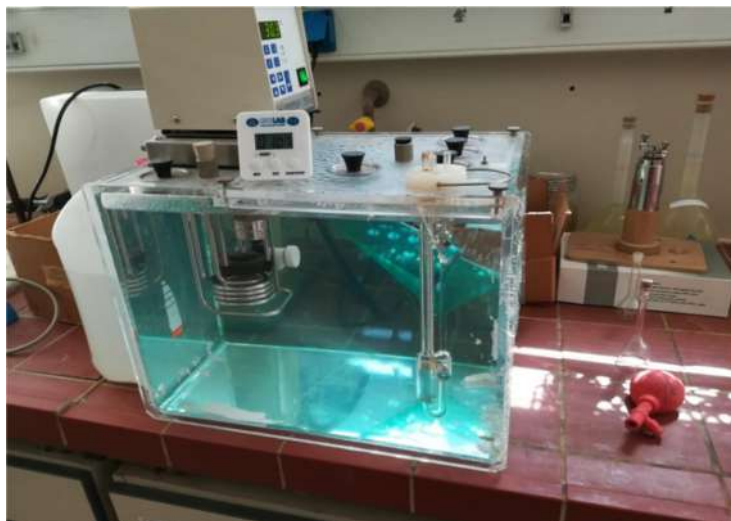
6.2. Πειραματική διαδικασία

6.2.1 Αντιδραστήρια - Διάταξη

Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε ακετονιτρίλιο (C_2H_3N). Στην περίπτωση των πολυμερών που προέκυψαν από τεχνικές διαλύματος και γαλακτώματος, παραλήφθηκε στερεό δείγμα έπειτα από καταβύθιση σε μεθανόλη, διήθηση και ξήρανση. Το πολυμερές που προέκυψε από τεχνική μάζας, όντας στερεό, δεν χρειάστηκε κάποια επιπλέον κατεργασία. Τα στερεά δείγματα διαλύθηκαν σε ακετονιτρίλιο με συγκεντρώσεις 0.1, 0.2, 0.4% w/v.

Για την παρασκευή του διαλύματος 0,4% w/v, αρχικά ζυγίστηκε κατάλληλη ποσότητα πολυμερούς και μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL. Προστέθηκε διαλύτης μέχρι τη χαραγή και ακολούθησε έντονη ανάδευση με ήπια θέρμανση ($45^\circ C$) μέχρι την πλήρη διάλυση του πολυμερούς. Τα υπόλοιπα διαλύματα προέκυψαν με αραιώση του αρχικού.

Για την μέτρηση του ιξώδους χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω διάταξη (Εικόνα 6.1).



Εικόνα 6.1. Διάταξη μέτρησης ιξώδους με ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde.

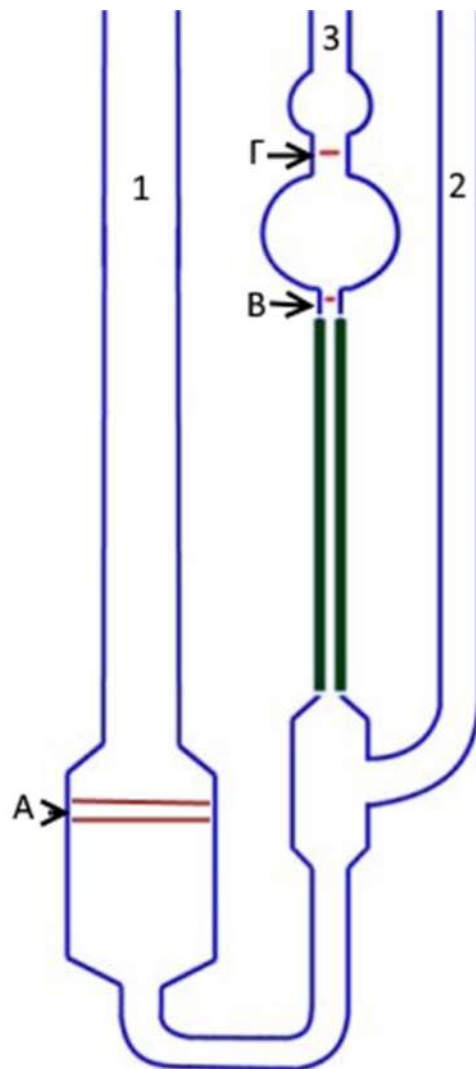
1. Υδατόλουτρο
2. Σύστημα θέρμανσης με θερμοστάτη και θερμομέτρο ακριβείας
3. Ηλεκτρονικό χρονόμετρο
4. Σύστημα ανάδευσης
5. Ιξωδόμετρο τριχοειδούς σωλήνα τύπου Ubbelohde, σταθεράς $C=0,005327 \text{ mm}^2/\text{s}^2$

6.2.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε σταθερή θερμοκρασία $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Αρχικά τοποθετείται το ιξωδόμετρο στο εσωτερικό του υδατόλουτρου και γεμίζεται με διάλυμα μέσω του μεγαλύτερου σωλήνα (1), έως ότου η στάθμη του υγρού να βρίσκεται ανάμεσα στις δύο χαραγές (A) του μεγάλου ρεζερβουάρ. Το ιξωδόμετρο αφήνεται για μερικά λεπτά, έτσι ώστε το διάλυμα να αποκτήσει τη θερμοκρασία του υδατόλουτρου. Έπειτα κλείνεται με το χέρι ο σωλήνας με τη μικρότερη διάμετρο (2) και με τη χρήση πουάρ, από τον τρίτο σωλήνα (3), ανεβάζεται το υγρό μέχρι να υπερβεί τη δεύτερη (Γ) κατά σειρά χαραγή (άνω του ρεζερβουάρ). Αφήνεται ελεύθερο το άκρο του σωλήνα (2) και ξεκινά η χρονομέτρηση τη στιγμή που η στάθμη του υγρού φτάσει στην άνω χαραγή (Γ). Η χρονομέτρηση τελειώνει όταν το υγρό φτάσει στην κάτω χαραγή (B).

Το πείραμα επαναλαμβάνεται τέσσερις φορές για κάθε δείγμα και λαμβάνεται ο μέσος όρος των μετρήσεων. Αρχικά μετρήθηκε ο χρόνος εκροής του διαλύτη σε διάφορα ιξωδόμετρα, με σκοπό να βρεθεί ιξωδόμετρο στο οποίο ο χρόνος ροής να υπερβαίνει τα 100 s. Με αυτό τον τρόπο επιλέχθηκε ιξωδόμετρο με κατάλληλο συντελεστή.

Ακολουθεί σχεδιάγραμμα του ιξωδομέτρου Ubbelohde με απαρίθμηση σωλήνων και χαραγών :



Εικόνα 6.2. Διάταξη μέτρησης ιξώδους με ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde

6.3. Αποτελέσματα μετρήσεων - υπολογισμός του μοριακού βάρους

6.3.1. Μοριακό βάρος PMMA από τεχνική γαλακτώματος

Παρατίθενται πίνακες χρόνων εκροής για το κάθε δείγμα καθώς και πίνακες υπολογισμού σχετικού και λογαριθμικού ιξώδους.

Πίνακας 6.1. Ταχύτητα εκροής διαλύματος PMMA Γ10-Ο-Κ (2)

A/A μέτρησης	Διαλύτης	0,4%	0,2%	0,1%
1	102s	142s	115s	106s
2	101s	142s	115s	106s
3	102s	140s	115s	106s
4	101s	141s	115s	106s
μέσος όρος	101,5s	141,25s	115s	106s

Πίνακας 6.2. Ταχύτητα εκροής διαλύματος PMMA Γ10-Ο-ΚΔ-1.4

A/A μέτρησης	Διαλύτης	0,4%	0,2%	0,1%
1	102s	122s	111s	105s
2	101s	121s	110s	104s
3	102s	121s	110s	104s
4	101s	121s	110s	104s
μέσος όρος	101,5s	121,25s	110,25s	104,25s

Πίνακας 6.3. Ταχύτητα εκροής διαλύματος ΡΜΜΑ Γ10-Ο-ΚΔ-0.7

A/A	Διαλύτης	0,4%	0,2%	0,1%
μέτρησης				
1	102s	143s	116s	108s
2	101s	145s	117s	107s
3	102s	147s	118s	108s
4	101s	146s	116s	107s
μέσος όρος	101,5s	145,25s	116,75s	107,5s

Πίνακας 6.4. Ταχύτητα εκροής διαλύματος ΡΜΜΑ Γ10-Ο-ΚΔ-0.3

A/A	Διαλύτης	0,4%	0,2%	0,1%
μέτρησης				
1	102s	139s	115s	106s
2	101s	139s	115s	106s
3	102s	139s	113s	106s
4	101s	139s	115s	106s
μέσος όρος	101,5s	139s	114,5s	106s

Πίνακας 6.5. Ταχύτητα εκροής διαλύματος PMMA Γ20-Ο-ΚΔ-0.3

A/A	Διαλύτης	0,4%	0,2%	0,1%
μέτρησης				
1	102s	144s	115s	106s
2	101s	143s	114s	106s
3	102s	141s	115s	107s
4	101s	146s	115s	107s
μέσος όρος	101,5s	143,5s	114,75s	106,5s

Πίνακας 6.6. Υπολογισμός σχετικού και λογαριθμικού ιξώδους PMMA Γ10-Ο-Κ (2)

ιξώδη	0,4%	0,2%	0,1%
nsp	0,39163	0,133	0,04433
nsp/c	0,97906	0,66502	0,44335
nr	1,39163	1,133	1,04433
(lnnr)/c	0,82618	0,62437	0,4338

Πίνακας 6.7. Υπολογισμός σχετικού και λογαριθμικού ιξώδους PMMA Γ10-Ο-ΚΔ-1.4

ιξώδη	0,4%	0,2%	0,1%
nsp	0,19458	0,08621	0,02709
nsp/c	0,48645	0,43103	0,27094
nr	1,19458	1,08621	1,02709
(lnnr)/c	0,44449	0,41346	0,26733

Πίνακας 6.8. Υπολογισμός σχετικού και λογαριθμικού ιξώδους PMMA Γ10-Ο-ΚΔ-0.7

ιξώδη	0,4%	0,2%	0,1%
nsp	0,43103	0,15025	0,05911
nsp/c	1,07759	0,75123	0,59113
nr	1,43103	1,15025	1,05911
(lnnr)/c	0,89599	0,69988	0,57432

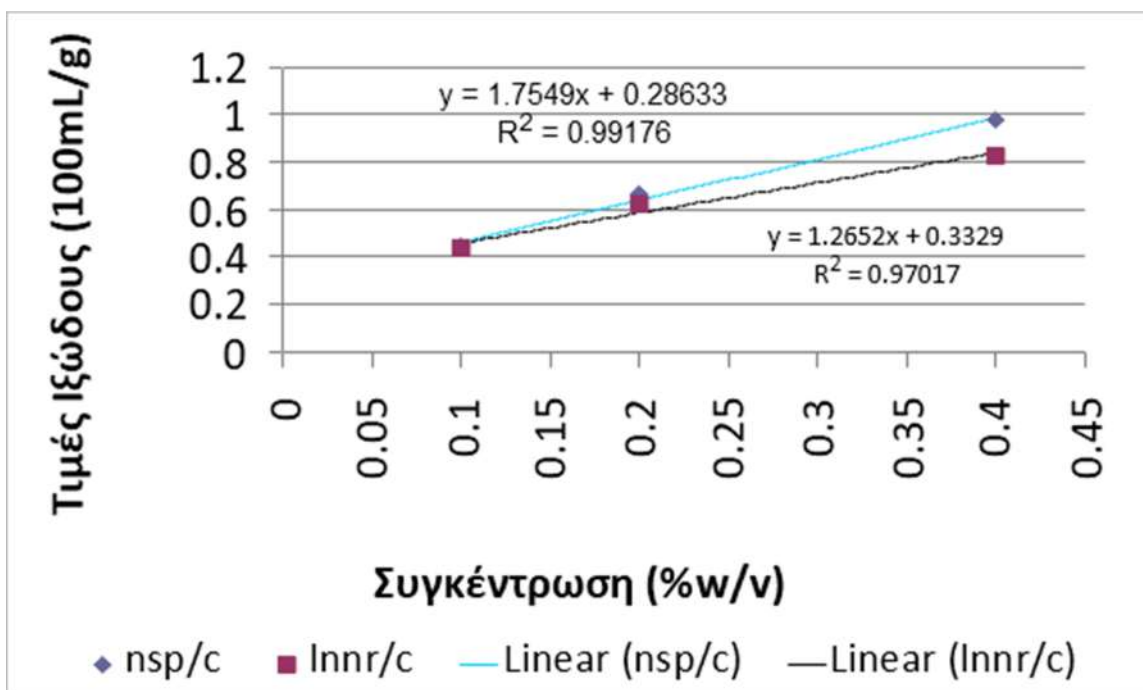
Πίνακας 6.9. Υπολογισμός σχετικού και λογαριθμικού ιξώδους PMMA Γ10-Ο-ΚΔ-0.3

ιξώδη	0,4%	0,2%	0,1%
nsp	0,36946	0,12808	0,04433
nsp/c	0,92365	0,64039	0,44335
nr	1,36946	1,12808	1,04433
(lnnr)/c	0,78604	0,60258	0,4338

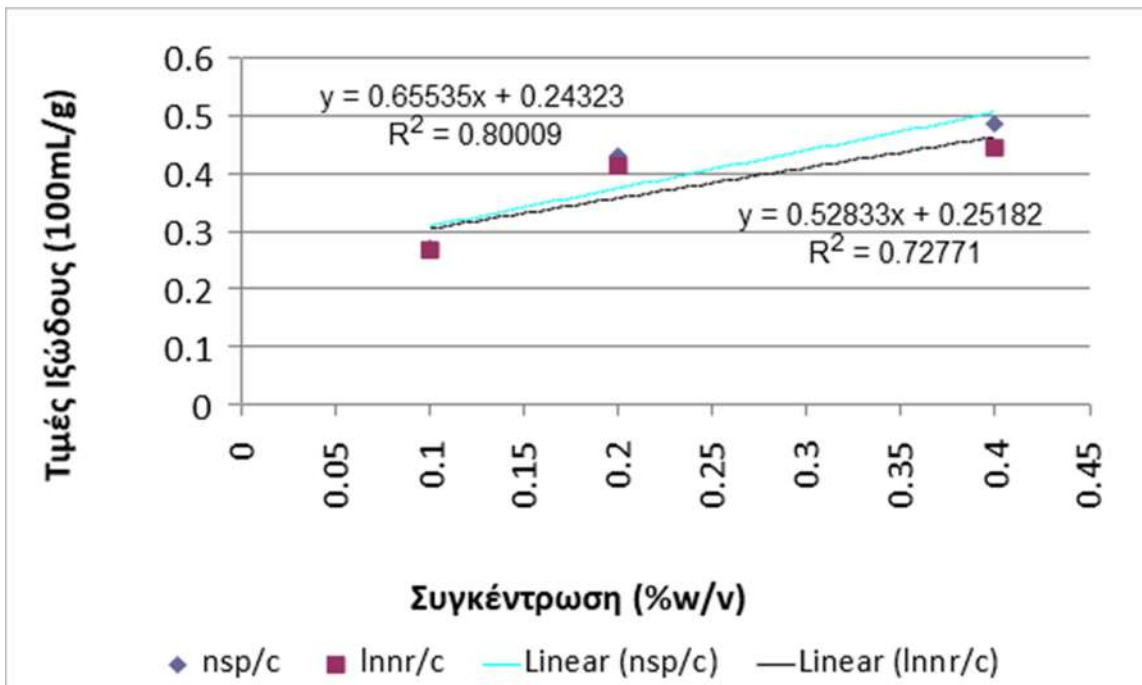
Πίνακας 6.10. Υπολογισμός σχετικού και λογαριθμικού ιξώδους PMMA Γ20-Ο-ΚΔ-0.3

ιξώδη	0,4%	0,2%	0,1%
nsp	0,41379	0,13054	0,04926
nsp/c	1,03448	0,65271	0,49261
nr	1,41379	1,13054	1,04926
(lnnr)/c	0,86569	0,61349	0,48086

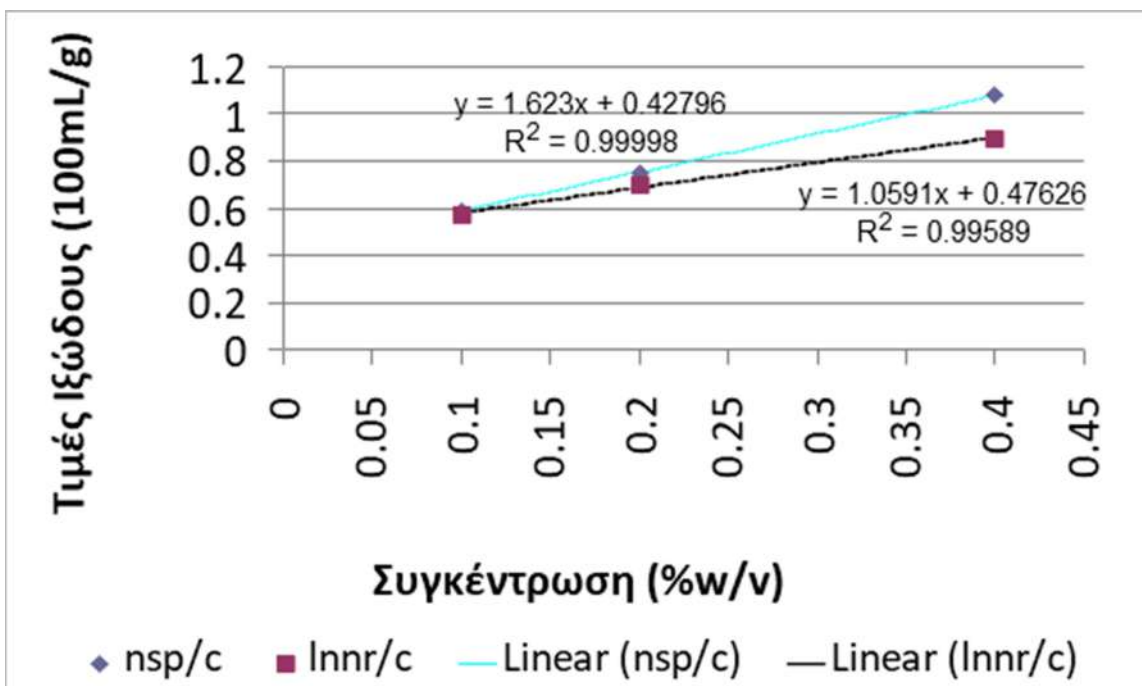
Ακολουθούν διαγράμματα ανηγμένου και λογαριθμικού ιξώδους συναρτήσεως της συγκέντρωσης του διαλύματος (Σχήμα 6.1-Σχήμα 6.5).



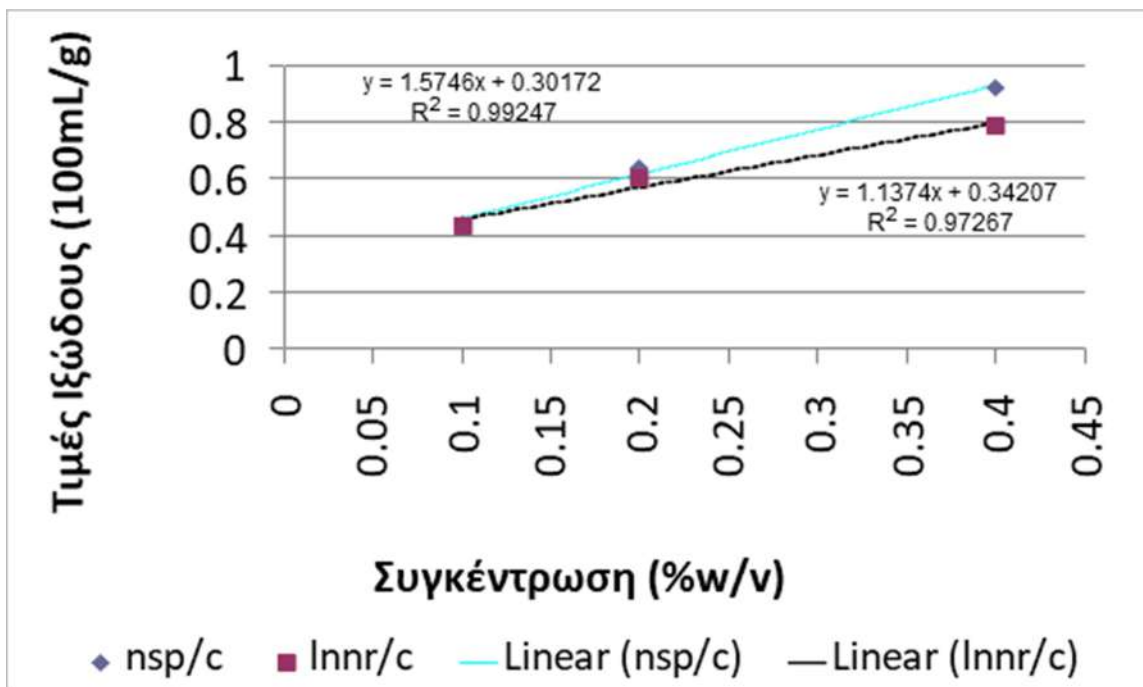
Σχήμα 6.1. Διάγραμμα ανηγμένου και λογαριθμικού ιξώδους συναρτήσεως της συγκέντρωσης του διαλύματος PMMA Γ10-O-K (2)



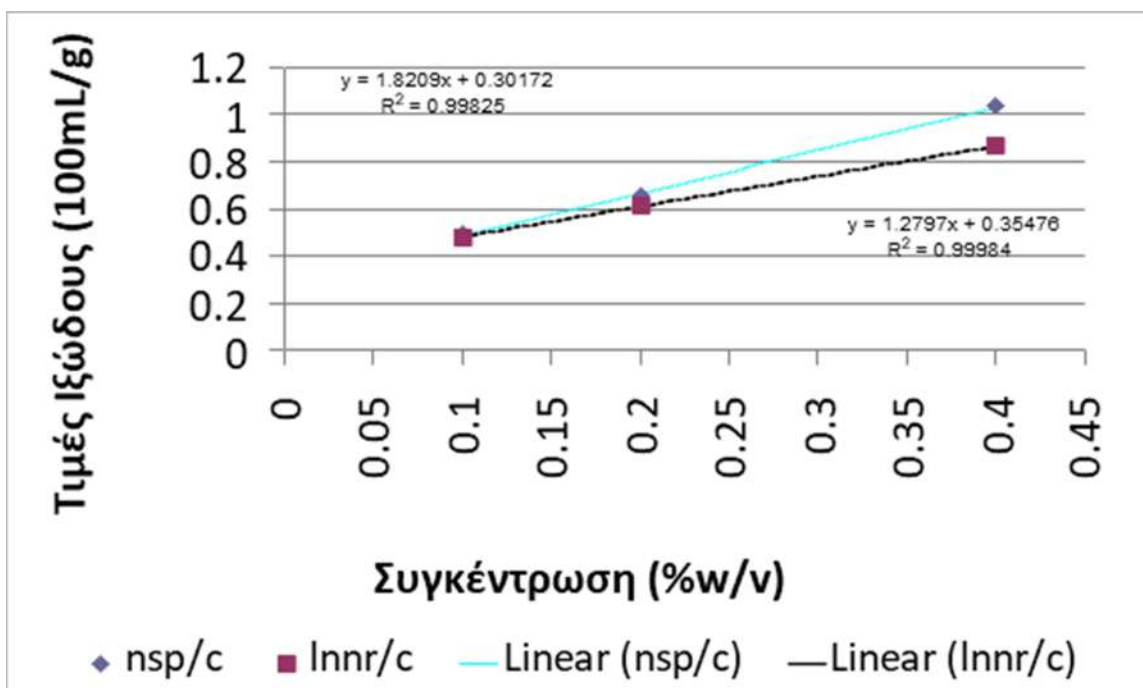
Σχήμα 6.2. Διάγραμμα ανηγμένου και λογαριθμικού ιξώδους συναρτήσεως της συγκέντρωσης του διαλύματος PMMA Γ_{10} -O-K Δ -1.4



Σχήμα 6.3. Διάγραμμα ανηγμένου και λογαριθμικού ιξώδους συναρτήσεως της συγκέντρωσης του διαλύματος PMMA Γ_{10} -O-K Δ -0.7



Σχήμα 6.4. Διάγραμμα ανηγμένου και λογαριθμικού ιζώδους συναρτήσεως της συγκέντρωσης του διαλύματος PMMA Γ10-O-KΔ-0.3



Σχήμα 6.5. Διάγραμμα ανηγμένου και λογαριθμικού ιζώδους συναρτήσεως της συγκέντρωσης του διαλύματος PMMA Γ20-O-KΔ-0.3

Σε κάθε περίπτωση υπολογίζεται η τιμή οριακού αριθμού ιζώδους από τα παραπάνω διαγράμματα, επιλέγοντας κάθε φορά την ευθεία με το μεγαλύτερο R^2 για

τον υπολογισμό της αποτέμνουσας. Στους 30 °C οι συντελεστές της εξίσωσης Mark-Houwink-Sakurada για σύστημα ακετονιτριλίου- PMMA είναι: $\alpha = 0,5$, $K = 0,0393$ [23].

Ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας μοριακού βάρους των πολυμερών που προέκυψαν από τεχνική γαλακτώματος.

Πίνακας 6.11. Υπολογισμός μέσου μοριακού βάρους

Κωδικός δείγματος	[η]	K	α	Mw
Γ10-Ο-Κ(2)	28,63	0,0393	0,5	530710→ 530000
Γ10-Ο-ΚΔ-1.4	24,32	0,0393	0,5	382949→380000
Γ10-Ο-ΚΔ-0.7	42,79	0,0393	0,5	1185494→ 1180000
Γ10-Ο-ΚΔ-0.3	30,17	0,0393	0,5	589339→ 590000
Γ20-Ο-ΚΔ-0.3	35,4	0,0393	0,5	811374→810000

6.3.2. Μοριακό βάρος PMMA από τεχνική διαλύματος και τεχνική μάζας

Παρατίθενται πίνακες χρόνων εκροής για το κάθε δείγμα καθώς και πίνακες υπολογισμού σχετικού και λογαριθμικού ιξώδους.

Πίνακας 6.12. Ταχύτητα εκροής διαλύματος PMMA από τεχνική μάζας

A/A	διαλύτης	0,4%	0,2%	0,1%
μέτρησης				
1	102s	118s	108s	104s
2	101s	118s	108s	104s
3	102s	118s	110s	105s
4	101s	118s	109s	106s
μέσος				
όρος	101,5s	118s	108,75s	104,75s

Πίνακας 6.13. Ταχύτητα εκροής διαλύματος από τεχνική διαλύματος

A/A	διαλύτης	0,4%	0,2%	0,1%
μέτρηση				
1	99s	106s	102s	102s
2	99s	113s	105s	106s
3	101s	108s	102s	101s
4	101s	106s	110s	102s
μέσος				
όρος	100s	108,25s	104,75s	102,75s

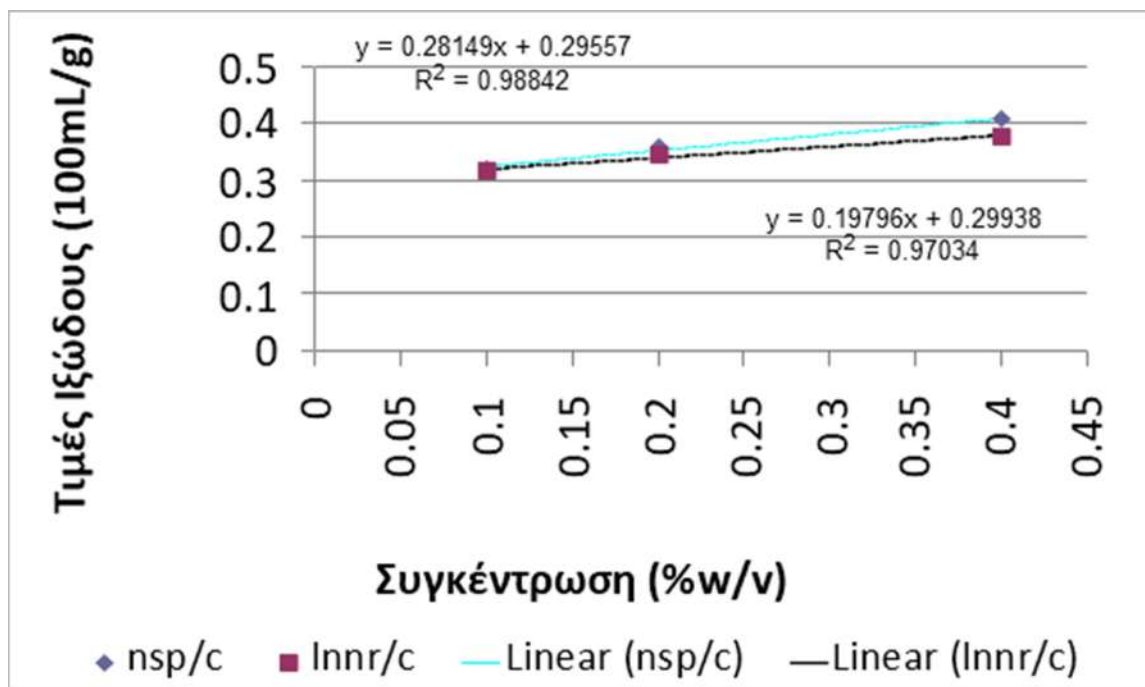
Πίνακας 6.14. Υπολογισμός σχετικού και λογαριθμικού ιξώδους PMMA από τεχνική μάζας

ιξώδη	0,4%	0,2%	0,1%
nsp	0,16256	0,07143	0,03202
nsp/c	0,4064	0,35714	0,3202
nr	1,16256	1,07143	1,03202
(lnnr)/c	0,37656	0,34496	0,31518

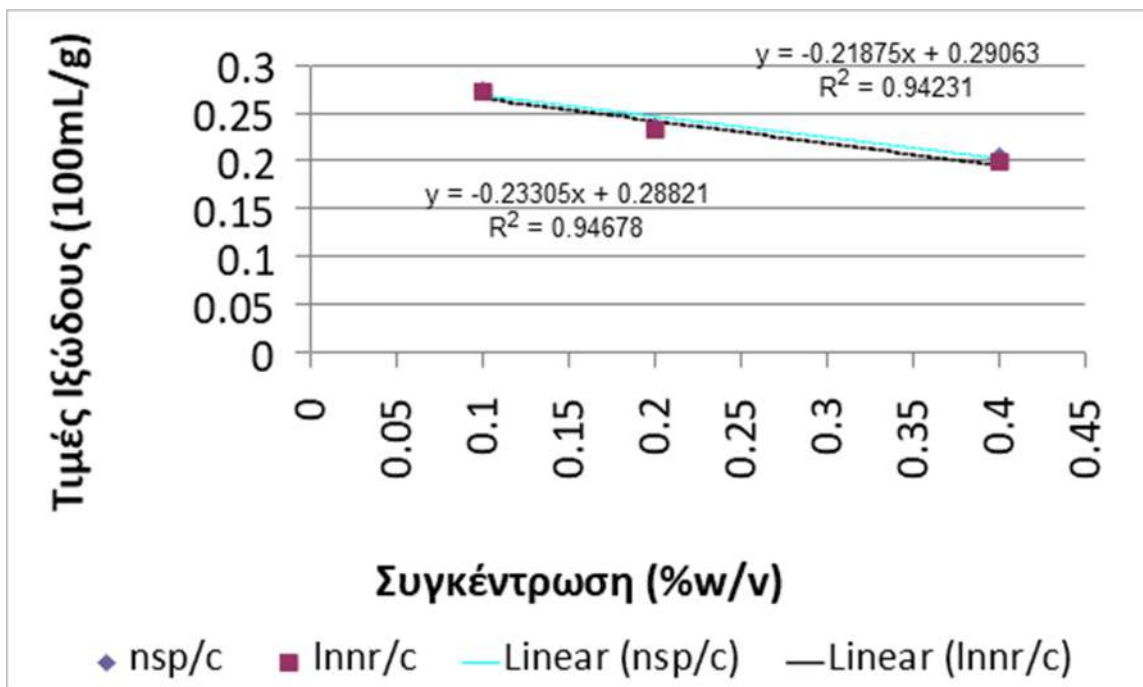
Πίνακας 6.15. Υπολογισμός σχετικού και λογαριθμικού ιξώδους PMMA από τεχνική διαλύματος

ιξώδη	0,4%	0,2%	0,1%
nsp	0,0825	0,0475	0,0275
nsp/c	0,20625	0,2375	0,275
nr	1,0825	1,0475	1,0275
(lnnr)/c	0,19818	0,23203	0,27129

Ακολουθούν διαγράμματα ανηγμένου και λογαριθμικού ιξώδους συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος (Σχήμα 6.6-Σχήμα 6.7).



Σχήμα 6.6. Διάγραμμα ανηγμένου και λογαριθμικού ιξώδους συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος PMMA από τεχνική μάζας



Σχήμα 6.7. Διάγραμμα ανηγμένου και λογαριθμικού ιξώδους συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος PMMA από τεχνική διαλύματος

Ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας μοριακού βάρους των πολυμερών που προέκυψαν από τεχνική γαλακτώματος.

Πίνακας 6.16. Υπολογισμός μέσου μοριακού βάρους

Κωδικός δείγματος	[η]	K	α	Mw
Πολυμερισμός Μάζας	29,55	0,0393	0,5	565366 → 560000
Πολυμερισμός Διαλύματος	28,82	0,0393	0,5	537777 → 540000

6.4. Συζήτηση αποτελεσμάτων

Στα πολυμερή που παρασκευάστηκαν με την τεχνική γαλακτώματος, κατά την κροκίδωση σε μεθανόλη και θειικό οξύ, καθίζανε, εκτός από το πολυμερές, ποσότητα μέσου γαλακτωματοποίησης (στεατικό νάτριο). Επειδή το στεατικό νάτριο και το PMMA έχουν κοινούς διαλύτες, μετά την παραλαβή του στερεού μίγματός τους, ο διαχωρισμός τους ήταν αδύνατος. Συνεπώς κατά τη διάλυση των στερεών δειγμάτων σε ακετονιτρίλιο, αναπόφευκτα διαλύθηκε και η μικρή ποσότητα του στεατικού νατρίου που εμπεριεχόταν στα δείγματα αυτά. Η ύπαρξη στεατικού νατρίου στα διαλύματα, πιθανώς να επηρέασε τις μετρήσεις με αποτέλεσμα την φαινομενική αύξηση του μέσου βάρους μοριακού βάρους. Ενώ ο υπολογισμός του οριακού αριθμού ιξώδους είναι ορθός, το μοριακό βάρος που υπολογίστηκε σε αυτά τα δείγματα από την εξίσωση Mark-Houwink-Sakurada, η οποία αφορά καθαρά πολυμερή, δεν είναι απόλυτα ακριβές. Για αυτό το λόγο το μοριακό βάρος των πολυμερών που προέκυψαν από την τεχνική γαλακτώματος δεν μπορεί να συγκριθεί με το αντίστοιχο των πολυμερών που προέκυψαν από άλλες τεχνικές, μπορεί ωστόσο να θεωρηθεί ως παράγοντας σύγκρισης μεταξύ των πολυμερών τεχνικής γαλακτώματος.

Δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μέσου βάρους μοριακού βάρους μεταξύ των τεχνικών μάζας και διαλύματος και μάλιστα οι αριθμητικές τιμές τους είναι παραπλήσιες με αυτές ορισμένων πολυμερών της τεχνικής γαλακτώματος. Αυτό υποδηλώνει ότι η αναπόφευκτη παρουσία στεατικού νατρίου μαζί με το πολυμερές, δεν αποτελεί αποφασιστικής σημασίας παράγοντα. Ειδικότερη περίπτωση αποτελεί το πολυμερές **Γ10-Ο-ΚΔ-0.7**, στο οποίο εμφανίζεται κατά πολύ αυξημένο μοριακό βάρος, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα. Αυτό οφείλεται στην σχετικά χαμηλή ταχύτητα πολυμερισμού του, με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα. Καθώς ταυτόχρονα αναπτύσσονταν σχετικά λίγα μακρομόρια, η πιθανότητα των αντιδράσεων τερματισμού ήταν μικρή και επομένως μόρια μονομερούς τροφοδοτούσαν τα προηγούμενα αναπτυσσόμενα μακρομόρια. Τα μακρομόρια αυτά αναπτύχθηκαν σε μεγάλο μέγεθος, με συνέπεια την αύξηση μοριακού βάρους του υλικού.

Τα πολυμερή που παρασκευάστηκαν με τεχνική γαλακτώματος, παρουσιάζουν μεγάλο μοριακό βάρος ($>>10.000$). Πολυμερή με υψηλό μέσο μοριακό βάρος, όπως

αυτά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συνδετικά μέσα σε προστατευτικά επικαλυπτικά, ιδίως σε επικαλυπτικά υψηλής ποσότητας οργανικού διαλύτη. Κατά συνέπεια, όλα τα παραγόμενα γαλακτώματα μπορούν «κατ' αρχήν» να αξιοποιηθούν στην κατεύθυνση των επικαλυπτικών. Τέτοια όμως εφαρμογή, απαιτεί και την ικανοποίηση και άλλων χαρακτηριστικών για αυτά τα πολυμερή μορφής γαλακτώματος, όπως η ρεολογική συμπεριφορά τους.

7. Μελέτη ρεολογικής συμπεριφοράς πολυμερικών γαλακτωμάτων με ιξωδόμετρο ομόκεντρων κυλίνδρων τύπου Brookfield

7.1. Θεωρητικό υπόβαθρο

7.1.1. Γενικά

Σε συστήματα διασποράς πολυμερών, στα οποία η συγκέντρωση του διεσπαρμένου πολυμερούς υπερβαίνει το 0,5%, παρατηρούνται πολυπλοκότητες στη ρεολογική τους συμπεριφορά. Καθώς τα υπό μελέτη γαλακτώματα του PMMA έχουν συγκέντρωση πολυμερούς κοντά στο 25%, είναι πιθανό η ρεολογική τους συμπεριφορά να παρουσιάσει πολυπλοκότητες, ειδικά κατά τη διαδικασία δημιουργίας επικαλυπτικού, κατά την οποία γίνεται χρήση έντονης ανάδευσης με σκοπό τη διασπορά προσθέτων. Συνεπώς είναι σκόπιμο να μελετηθεί η ρεολογική τους συμπεριφορά και συγκεκριμένα το ιξώδες των γαλακτωμάτων υπό διάφορες συνθήκες ανάδευσης. Συγκεκριμένα θα μελετηθεί με ιξωδόμετρο ομόκεντρων κυλίνδρων τύπου Brookfield η σχέση του ιξώδους με την ταχύτητα ανάδευσης του γαλακτώματος, καθώς και με το χρόνο ανάδευσης.

7.1.2. Αρχή λειτουργίας ιξωδόμετρου ομόκεντρων κυλίνδρων

Για τη μέτρηση του ιξώδους με αυτή τη μέθοδο, ένας τυποποιημένος περιστρεφόμενος κύλινδρος, βυθίζεται στο προς μέτρηση ρευστό, το οποίο βρίσκεται σε κυλινδρικό δοχείο (επίσης τυποποιημένο). Η ταχύτητα περιστροφής του κυλίνδρου είναι γνωστή και ρυθμιζόμενη και είναι εφικτή η μέτρηση της ροπής που απαιτείται από τον κινητήρα του ιξωδομέτρου, για να περιστραφεί ο κύλινδρος με σταθερή ταχύτητα. Το ιξώδες του ρευστού υπολογίζεται μέσω της ροπής και των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του περιστρεφόμενου κυλίνδρου και του δοχείου [24].

7.2. Πειραματική διαδικασία

7.2.1. Πειραματική διάταξη

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ιξωδόμετρο ομόκεντρων κυλίνδρων μοντέλου «Brookfield RVDV-II+» συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Παρακάτω στην Εικόνα 7.1 φαίνεται η πειραματική διάταξη.



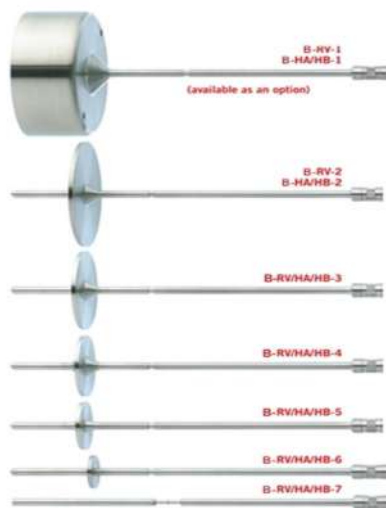
Εικόνα 7.1. Διάταξη μέτρησης ιξώδους με ιξωδόμετρο ομόκεντρων κυλίνδρων

1. Ιξωδόμετρο Brookfield RVDV-II
2. Κυλινδρικό δοχείο διπλών τοιχωμάτων
3. Θερμοστοιχείο
4. Κυκλοφορητής νερού με ρυθμιστή θερμοκρασίας
5. Ηλεκτρονικός Υπολογιστής

Για την καταγραφή των αποτελεσμάτων στον ηλεκτρονικό υπολογιστή χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Wingather και για τη δημιουργία του προγράμματος μετρήσεων που εκτελέστηκαν από το όργανο χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Dnloader.

7.2.2. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Διεξήχθησαν μετρήσεις σε τέσσερα δείγματα και χαράχθηκαν διαγράμματα ιξώδους συναρτήσεως της ταχύτητας περιστροφής του κυλίνδρου καθώς και διαγράμματα του ιξώδους συναρτήσεως του χρόνου για κάθε επιλογή ταχύτητας περιστροφής του κυλίνδρου. Το ιξώδες μετρήθηκε σε cP.



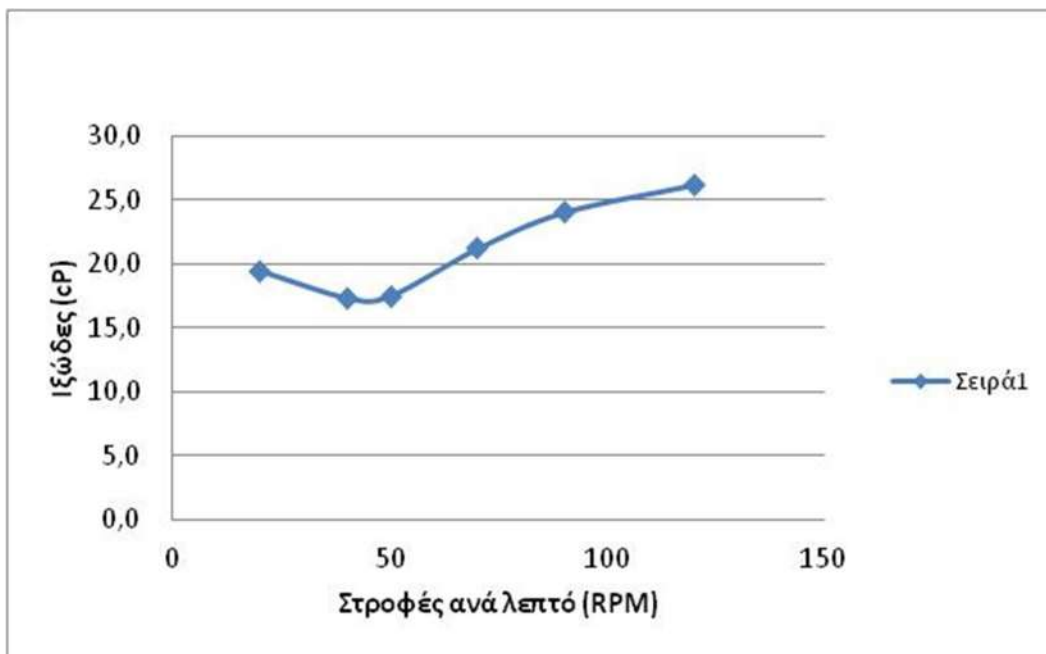
Εικόνα 7.2. Περιστρεφόμενοι κύλινδροι

Για κάθε μέτρηση αρχικά επαληθεύεται η σύνδεση του οργάνου με την Η/Υ και μεταφορτώνεται το κατάλληλο πρόγραμμα από τον υπολογιστή στο όργανο για τη διεξαγωγή των μετρήσεων και την καταγραφή των αποτελεσμάτων. Επιλέγεται ο κατάλληλος περιστρεφόμενος κύλινδρος (Εικόνα 7.2), στην προκειμένη περίπτωση ο RV1, ακολουθεί αυτόματη βαθμονόμηση (μηδενισμός) του οργάνου. Στη συνέχεια το τυποποιημένο κυλινδρικό δοχείο γεμίζεται με το δείγμα, εκκινείται ο κυκλοφορητής του νερού και ρυθμίζεται η θερμοκρασία στους 30 °C. Τοποθετείται ο περιστρεφόμενος κύλινδρος στο γαλάκτωμα, με προσοχή ώστε ο άξονάς του να είναι κάθετος προς το έδαφος και ο περιστρεφόμενος κύλινδρος να έχει ίση απόσταση σε όλα τα σημεία από

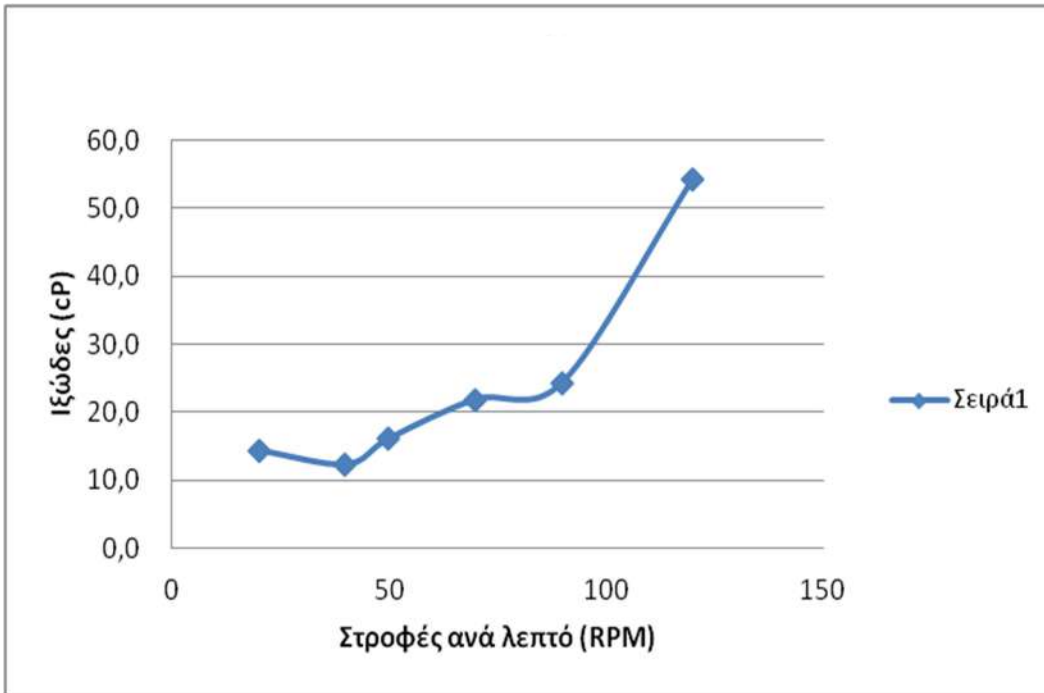
το δοχείο. Εκκινείται μέσω του υπολογιστή η διαδικασία μετρήσεων και καταγράφονται τα αποτελέσματα. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για ταχύτητες περιστροφής 20 RPM, 40 RPM, 50 RPM, 70 RPM, 90 RPM και 120 RPM, με διάρκεια 278s για την κάθε μέτρηση, χρόνο ανάπαυσης 60s ανάμεσα στις μετρήσεις και καταγραφή ιξώδους ανά 10s.

7.3 Αποτελέσματα μετρήσεων ρεολογικής συμπεριφοράς

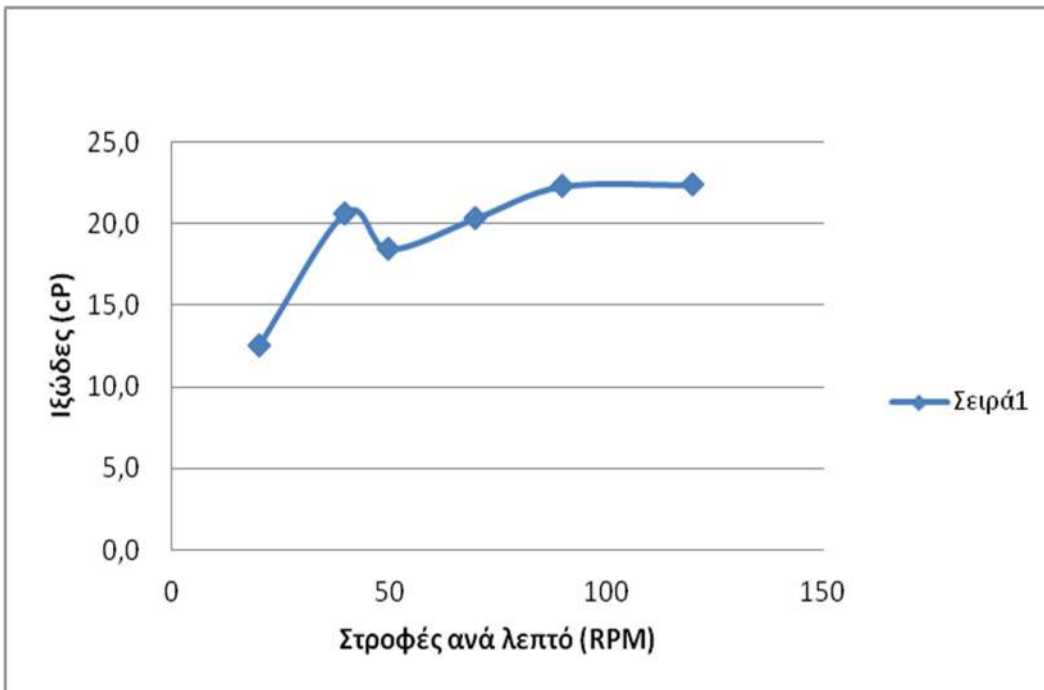
Ακολουθούν διαγράμματα μέσου όρου ιξώδους συναρτήσει της ταχύτητας περιστροφής του κυλίνδρου (Σχήμα 7.1-Σχήμα 7.4), και στον Πίνακα 7.1 οι τιμές ιξώδους και μοριακού βάρους.



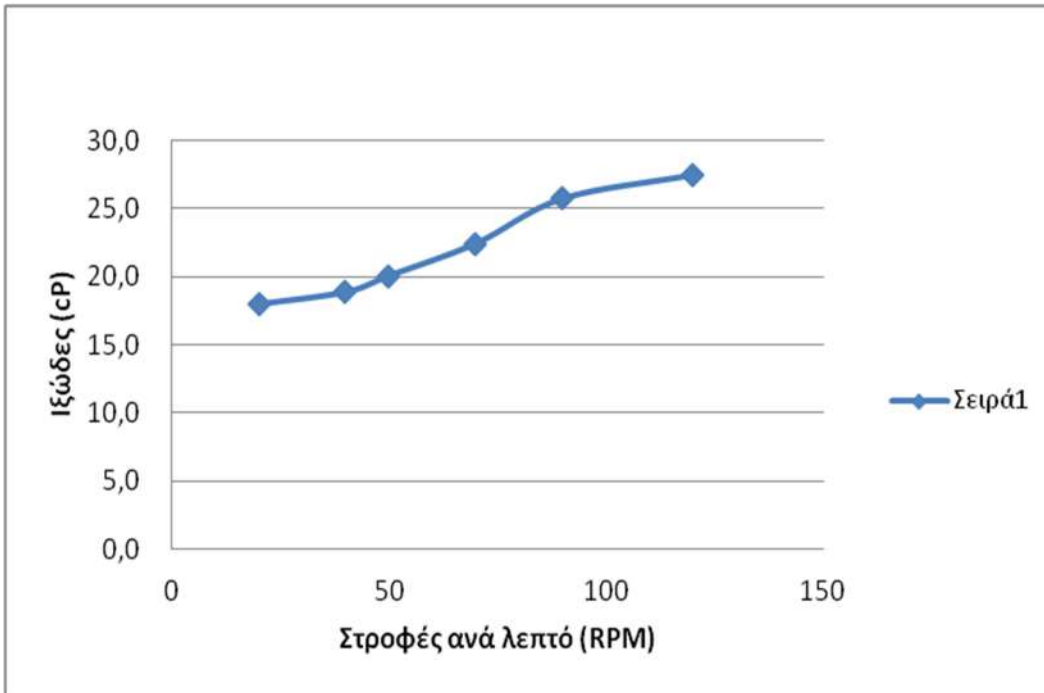
Σχήμα 7.1. Διάγραμμα μέσου όρου ιξώδους συναρτήσει της ταχύτητας περιστροφής του κυλίνδρου για το γαλάκτωμα Γ10-O-K (2)



Σχήμα 7.2. Διάγραμμα μέσου όρου ιξώδους συναρτήσει της ταχύτητας περιστροφής του κυλίνδρου για το γαλάκτωμα Γ10-O-KΔ-1.4

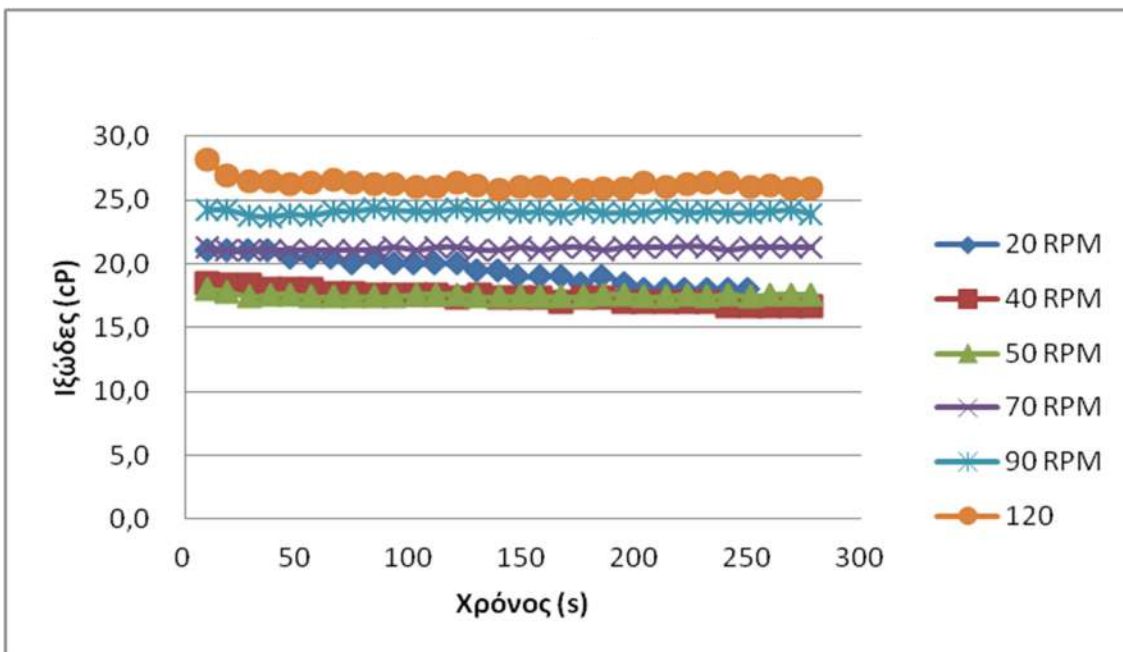


Σχήμα 7.3. Διάγραμμα μέσου όρου ιξώδους συναρτήσει της ταχύτητας περιστροφής του κυλίνδρου για το γαλάκτωμα Γ10-O-KΔ-0.7

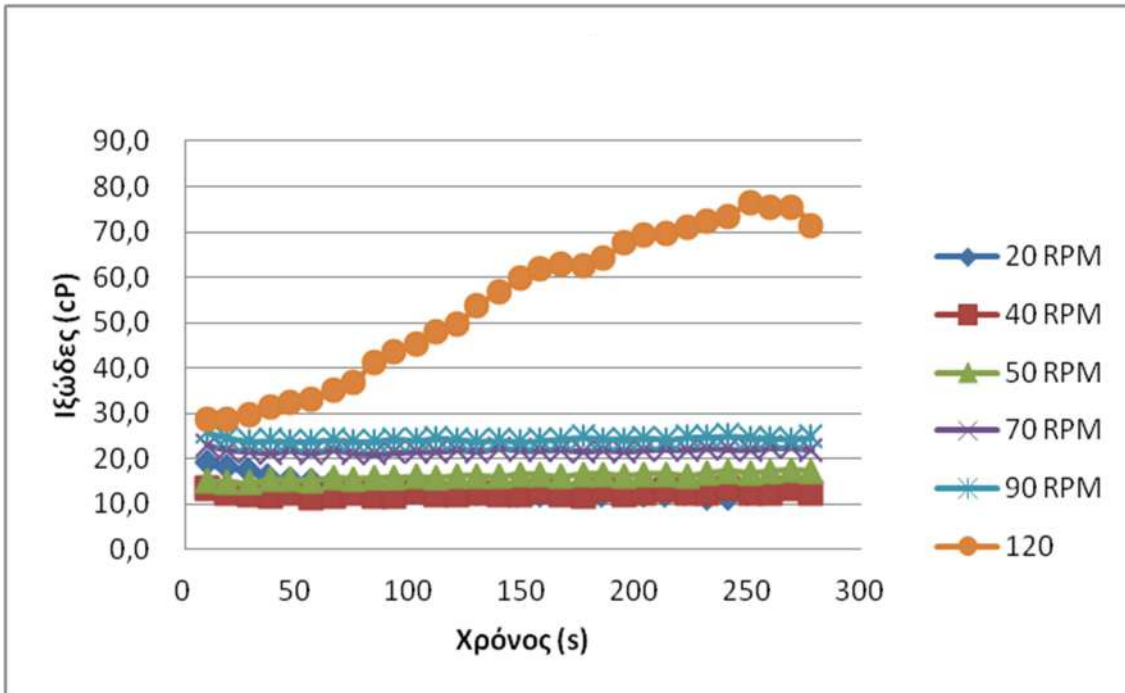


Σχήμα 7.4. Διάγραμμα μέσου όρου ιξώδους συναρτήσει της ταχύτητας περιστροφής του κυλίνδρου για το γαλάκτωμα Γ10-O-KΔ-0.3

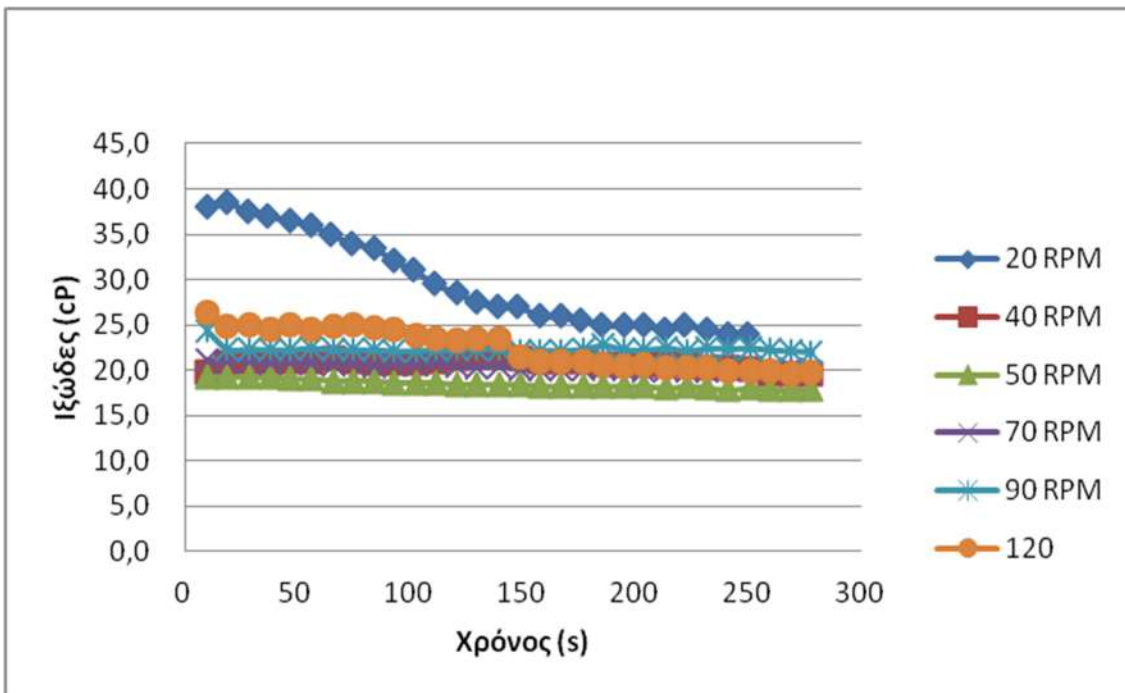
Ακολουθούν διαγράμματα ιξώδους συναρτήσει του χρόνου για κάθε ταχύτητα περιστροφής του κυλίνδρου (Σχήμα 7.4-Σχήμα 7.8).



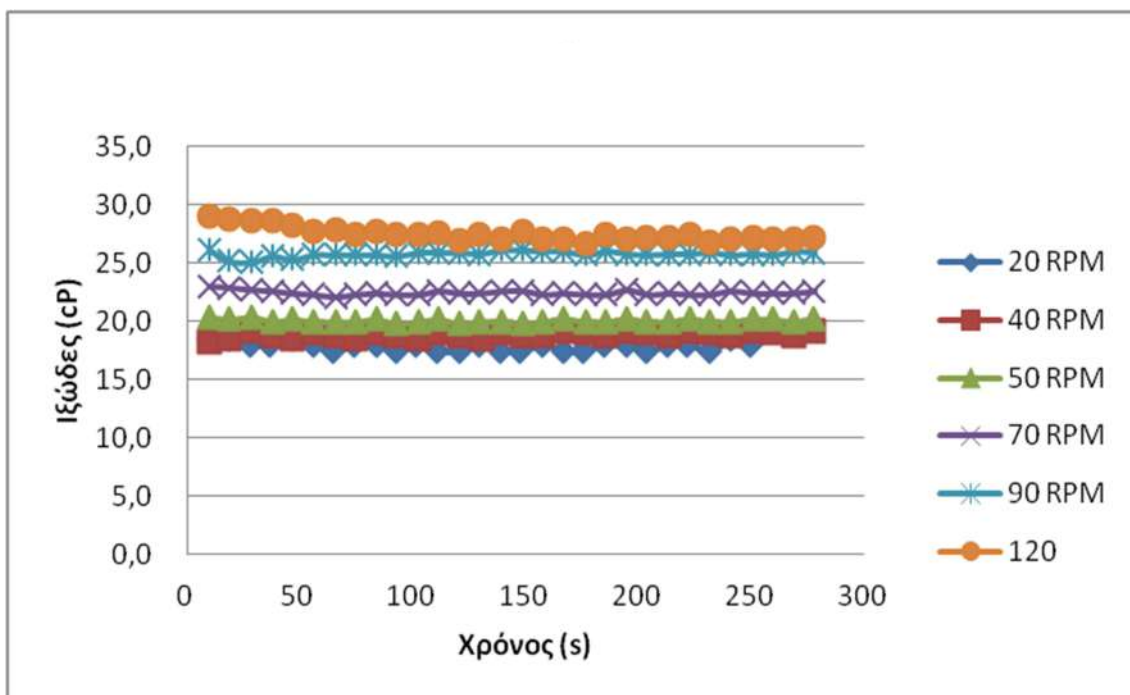
Σχήμα 7.5. Διάγραμμα ιξώδους συναρτήσει του χρόνου για κάθε ταχύτητα περιστροφής του κυλίνδρου για το γαλάκτωμα Γ10-O-K (2)



Σχήμα 7.6. Διάγραμμα ιξώδους συναρτήσεϊ του χρόνου για κάθε ταχύτητα περιστροφής του κυλίνδρου για το γαλάκτωμα Γ10-Ο-ΚΔ-1.4



Σχήμα 7.7. Διάγραμμα ιξώδους συναρτήσεϊ του χρόνου για κάθε ταχύτητα περιστροφής του κυλίνδρου για το γαλάκτωμα Γ10-Ο-ΚΔ-0.7



Σχήμα 7.8. Διάγραμμα ιξώδους συναρτήσεως του χρόνου για κάθε ταχύτητα περιστροφής του κυλίνδρου για το γαλάκτωμα Γ10-Ο-ΚΔ-0.3

Πίνακας 7.1. Τιμές ιξώδους και μοριακού βάρους

Κωδικός δείγματος	Εύρος τιμών ιξώδους (cp)		Μοριακό βάρος πολυμερούς (Πίνακας 6.11.) Mw
	Ελάχιστη ταχύτητα διάτμησης 20 RPM	Μέγιστη ταχύτητα διάτμησης 120 RPM	
Γ10-Ο-Κ (2)	20	25	530000
Γ10-Ο-ΚΔ-1.4	15	25	380000
Γ10-Ο-ΚΔ-0.7	12.5	22.5	1180000
Γ10-Ο-ΚΔ-0.3	17.5	27.5	590000

7.4. Συζήτηση αποτελεσμάτων

Σε όλες τις περιπτώσεις των πολυμερικών γαλακτωμάτων, το ιξώδες τους αυξάνεται με την αύξηση της ταχύτητας διάτμησης, δηλαδή παρουσιάζουν ρεολογική συμπεριφορά διασταλτού ρευστού.

Όσον αφορά την ρεολογική συμπεριφορά των πολυμερικών γαλακτωμάτων σε σχέση με το χρόνο, στα περισσότερα γαλακτώματα εμφανίζεται μείωση του ιξώδους με το χρόνο σε συγκεκριμένες ταχύτητες διάτμησης, δηλαδή παρουσιάζουν θιξοτροπική συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα:

- Το **Γ10-O-K** (2) συμπεριφέρεται ως θιξοτροπικό ρευστό σε ταχύτητες διάτμησης 20 RPM και 40 RPM.
- Το **Γ10-O-KΔ-1.4** συμπεριφέρεται ως θιξοτροπικό ρευστό σε ταχύτητα διάτμησης 20 RPM.
- Το **Γ10-O-KΔ-0.7** συμπεριφέρεται ως θιξοτροπικό ρευστό σε ταχύτητες διάτμησης 20 RPM.

Το **Γ10-O-KΔ-1.4** παρουσιάζει αύξηση του ιξώδους του με το χρόνο σε ταχύτητα διάτμησης 120 RPM, γεγονός που αποκλίνει σημαντικά σε σχέση με τη συμπεριφορά του ίδιου σε χαμηλότερες ταχύτητες διάτμησης, καθώς και με τη συμπεριφορά των υπόλοιπων γαλακτωμάτων. Αυτή η απόκλιση πιθανόν να προέρχεται από προσκόλληση συσσωματώματος PMMA στον περιστρεφόμενο κύλινδρο, κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Για αυτό το λόγο, εξαιρείται η τιμή του ιξώδους του από τον Πίνακα 7.1. σε αυτή την ταχύτητα.

Προκειμένου να εξετασθεί ενδεχόμενη συσχέτιση των δύο τελευταίων στηλών του Πίνακα 7.1, πρέπει να σημειωθεί ότι το γαλάκτωμα αποτελείται από το πολυμερές, ως latex μέσα σε υδατική φάση και δεν αναμένεται άμεση συσχέτιση του μοριακού βάρους του πολυμερούς (δηλ. του ενός συστατικού του γαλακτώματος) με το ιξώδες του γαλακτώματος (που αφορά όλα τα συστατικά). Μπορεί όμως έμμεσα να αξιολογηθεί η μεγάλη απόκλιση των αριθμητικών τιμών των αντίστοιχων μεγεθών του πολυμερικού γαλακτώματος **Γ10-O-KΔ-0.7** σε σχέση με τα υπόλοιπα γαλακτώματα (υπερβολικά μεγάλο μοριακό βάρος σε συνδυασμό με τις χαμηλότερες τιμές ιξώδους).

Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα αποτελέσματα που αφορούν το συγκεκριμένο γαλάκτωμα δεν είναι αξιόπιστα.

Η θιξοτροπία αποτελεί επιδιωκόμενη ιδιότητα για γαλακτώματα που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως επικαλυπτικά, καθώς διευκολύνει την ανάδευση του υλικού και την εφαρμογή του. Συνεπώς η εμφάνιση θιξοτροπίας σχεδόν σε όλα τα γαλακτώματα, επιτρέπει τη χρήση τους ως έχουν χωρίς την ανάγκη προσθήκης πρόσθετου βοηθητικού ροής.

8. Παρασκευή οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) μορφής νανοσωματιδίων

Παρασκευάστηκε ποσότητα οξειδίου του ψευδαργύρου με σκοπό τη χρήση του ως προσθέτου στο επικαλυπτικό. Σκοπός ήταν η παρασκευή ράβδων με διάμετρο μερικών νανομέτρων και μήκος μερικών μικρομέτρων, οι οποίες θα μπορούσαν να προσδώσουν νανοτραχύτητα σε ένα επικαλυπτικό εάν χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετο. Η εν λόγω νανοτραχύτητα αναμένεται να αυξήσει την υδροφοβικότητα του επικαλυπτικού.

8.1. Πρώτες ύλες - αντιδραστήρια

Για την παρασκευή οξειδίου του ψευδαργύρου χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω πρώτες ύλες και αντιδραστήρια :

1. Χλωριούχος ψευδάργυρος ($ZnCl_2$)
2. Πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG)
3. Υδροξείδιο του Νατρίου (NaOH)
4. Αιθανόλη (C_2H_5OH)
5. Δισαππεσταγμένο νερό

8.2. Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 8.1):



Εικόνα 8.1. Διάταξη παρασκευής οξειδίου του ψευδαργύρου

1. Αυτόκλειστος αντιδραστήρας 1 L ο οποίος αποτελείται από:
 - 1.1 Δοχείο από τεφλόν 600 mL
 - 1.2 Μεταλλικό θερμαινόμενο κάλυμμα που περικλείει το δοχείο
 - 1.3 Καπάκι με μανόμετρο, βαλβίδα εκτόνωσης και υποδοχή για θερμοστοιχείο
2. Ρυθμιστής θερμοκρασίας με θερμοστοιχείο

Για την παρασκευή διαλυμάτων, χρησιμοποιήθηκαν:

1. Κωνικές φιάλες
2. Θερμαινόμενη πλάκα μαγνητικής ανάδευσης
3. Υδατόλουτρο υπερήχων
4. Συσσκευή φυγοκέντρισης

8.3. Πειραματική διαδικασία

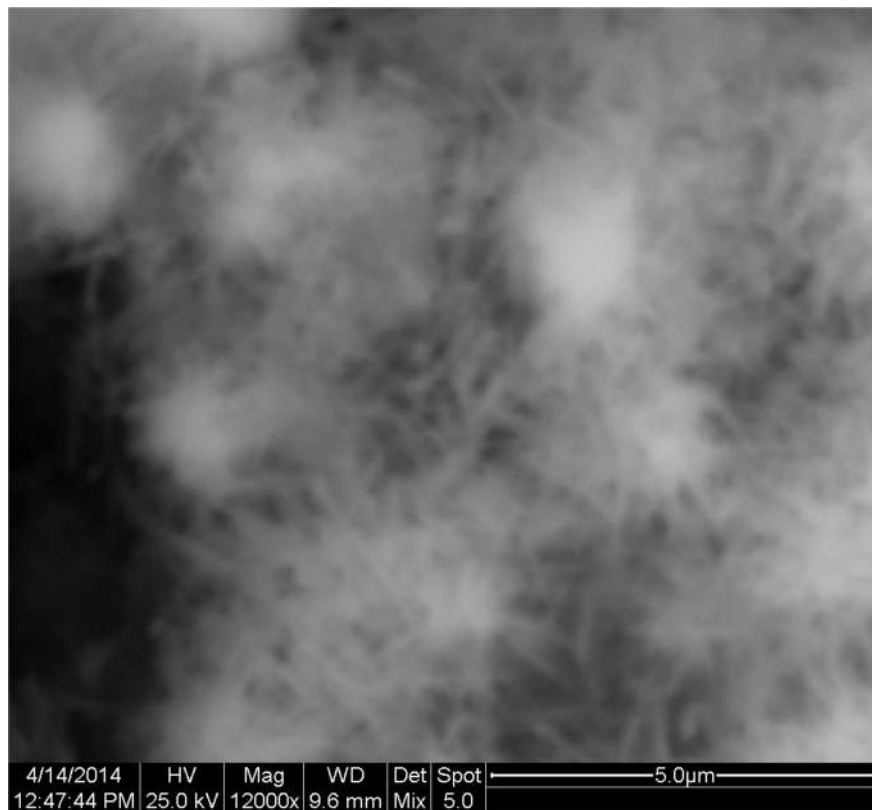
Αρχικά παρασκευάζεται διάλυμα χλωριούχου ψευδαργύρου. Ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας 1,7035 g χλωριούχου ψευδαργύρου και 4 g καυστικού νατρίου και τοποθετούνται σε κωνική φιάλη με 25 mL δισαππεσταγμένο νερό. Η κωνική φιάλη εμβαπτίζεται σε υδατόλουτρο υπερήχων όπου και ακολουθεί ανάδευση μέσω των υπερήχων για 40 λεπτά, χωρίς επιπλέον θέρμανση. Σε ποτήρι ζέσεως αναμιγνύονται με ταυτόχρονη θέρμανση στους 40 °C, 50 mL δισαππεσταγμένο νερό, 125 mL αιθανόλη και 0,422 g PEG.

Μετά το πέρας των 40 λεπτών και αφού έχει αναμιχθεί πλήρως και το διάλυμα αιθανόλης - PEG - δισαππεσταγμένου νερού, τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται και τοποθετούνται στον αυτόκλειστο αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας κλείνεται αεροστεγώς και ενεργοποιείται ο ρυθμιστής θερμοκρασίας. Εκκινείται η θέρμανση του αντιδραστήρα και ρυθμίζεται χειροκίνητα με βήμα 20 °C ανά 5 λεπτά, έως ότου φτάσει στους 200 °C, παράλληλα καταγράφεται η πίεση κάθε 5 λεπτά. Όταν η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί στους 200 °C, ο αντιδραστήρας παραμένει σε λειτουργία για 7 ακόμα ώρες. Μετά το πέρας των 7 ωρών, κλείνεται το σύστημα θέρμανσης και αφού η θερμοκρασία επανέλθει σε επίπεδα δωματίου, ο αντιδραστήρας ανοίγεται και παραλαμβάνεται το προϊόν.

Το οξειδίο του ψευδαργύρου είναι ίζημα σε μορφή λευκής σκόνης στον πυθμένα του δοχείου. Για την παραλαβή του, το μείγμα μεταγγίζεται προσεκτικά σε ειδικούς δοκιμαστικούς σωλήνες που τοποθετούνται σε συσκευή φυγοκέντρωσης. Μετά από 20 λεπτά φυγοκέντρωσης σε 4000 RPM, αποχύνεται το υπερκείμενο υγρό από τους σωλήνες και παραλαμβάνεται το ίζημα, το οποίο τοποθετείται σε πυριαντήριο στους 60 °C έως ότου ξηρανθεί πλήρως. Το ξηρό ίζημα ζυγίζεται και τοποθετείται σε ερμητικά κλειστό δοχείο.

8.4. Αποτελέσματα

Οι αναλογίες των αντιδραστηρίων και οι συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος βασίστηκαν σε προηγούμενη μελέτη, με σκοπό να επιτευχθεί κατάλληλο μέγεθος και μορφολογία του τελικού προϊόντος. Παρασκευάστηκαν συνολικά 2g ZnO [25].



Εικόνα 8.2. Δομή και μέγεθος σωματιδίων ZnO σε μικροσκόπιο SEM.

Με βάση την Εικόνα 8.2. τα σωματίδια του ZnO έχουν μορφή ράβδων, όπου τα μεγαλύτερα έχουν διάμετρο περίπου 200 nm. Οι ράβδοι, όπως φαίνονται στην Εικόνα 8.2 σχηματίζουν συσσωματώματα μεταξύ τους.

9. Παρασκευή επικαλυπτικού υλικού και μέτρηση υδροφοβικότητας

Αρχικά έγινε δοκιμή με χρησιμοποίηση των γαλακτωμάτων ως έχουν για επικάλυψη γυάλινων επιφανειών (Εικόνα 9.1), αλλά λόγω κακής πρόσφυσης με τις επιφάνειες και αδυναμίας σχηματισμού σταθερού υμενίου, επιλέχθηκε η παρασκευή επικαλυπτικού με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό διαλύτη.



Εικόνα 9.1. Γυάλινο δοκίμιο επικαλυμμένο με γαλάκτωμα PMMA

Συνεπώς παρασκευάστηκε επικαλυπτικό υλικό (βερνίκι) με χρήση του στερεού PMMA που προέκυψε από τεχνική γαλακτώματος και χρήση τολουολίου ως διαλύτη. Επικαλύφθηκαν γυάλινες επιφάνειες με αυτό το υλικό και μετρήθηκε η υδροφοβικότητα του βερνικιού με μέτρηση της γωνίας επαφής που σχηματίζει μία σταγόνα νερού που προσπίπτει στην επιφάνεια. Επίσης, το βερνίκι με τη μέγιστη γωνία επαφής εμπλουτίστηκε με νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου με σκοπό την μελέτη της επίδρασής του στην υδροφοβικότητα του επικαλυπτικού.

9.1. Παρασκευή επικαλυπτικού υλικού

9.1.1. Πρώτες ύλες - αντιδραστήρια

Για την παρασκευή του βερνικιού χρησιμοποιήθηκαν:

1. Στερεό πολύ(μεθακρυλικό μεθύλιο), PMMA, παρασκευασμένο με τεχνική γαλακτώματος κατόπιν κροκκίδωσης, διήθησης και ξήρανσης (βλ. 5.1.4.1.). Επιλέχθηκε το Γ10-Ο-ΚΔ-0.3, το οποίο είχε τη μέγιστη απόδοση κατά την παρασκευή του και επίσης είχε ικανοποιητικό μέσου βάρους μοριακό βάρος.
2. Τολουόλιο.

9.1.2. Όργανα και διατάξεις

1. Ποτήρια ζέσεως 100 mL
2. Ζυγαριά ακριβείας
3. Θερμαινόμενη πλάκα μαγνητικής ανάδευσης
4. Ιγδίο και ύπερος.

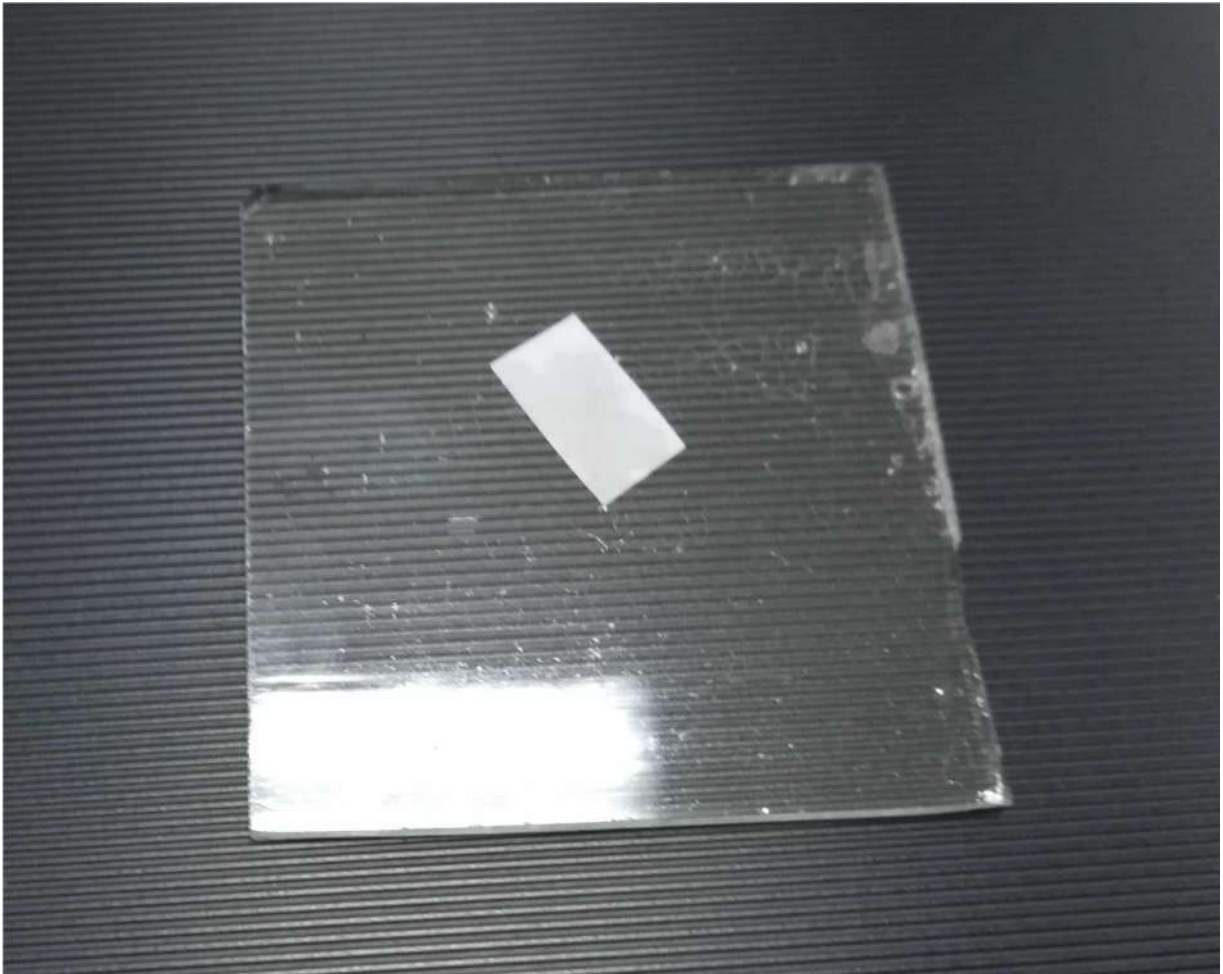
9.1.3. Περιγραφή πειραματική διαδικασίας

Αρχικά ζυγίστηκε κατάλληλη ποσότητα PMMA σε ζυγαριά ακριβείας. Έπειτα λειοτριβήθηκε σε πορσελάνινο ιγδίο έως ότου κονιοποιηθεί. Με χρήση της σκόνης, δημιουργήθηκαν τέσσερα διαλύματα PMMA σε τολουόλιο με συγκεντρώσεις που φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 9.1.

Πίνακας 9.1. Συγκεντρώσεις PMMA στο επικαλυπτικό

Κωδικός υγρού επικαλυπτικού	Συγκέντρωση (g/100mL)
A	10
B	6.25
C	3.125
D	2.5

Για την πλήρη διάλυση του PMMA στο τολουόλιο χρειάστηκε ανάδευση για 72 ώρες. Γυάλινα δοκίμια επικαλύφθηκαν από το επικαλυπτικό και αφήθηκαν για 2 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης και να σχηματιστεί υμένιο (Εικόνα 9.2-Εικόνα 9.3.).



Εικόνα 9.2. Γυάλινο δοκίμιο επικαλυμμένο με το υλικό D



Εικόνα 9.3. Γυάλινο δοκίμιο επικαλυμμένο με το υλικό Β

9.2. Μέτρηση υδροφοβικότητας του βερνικιού

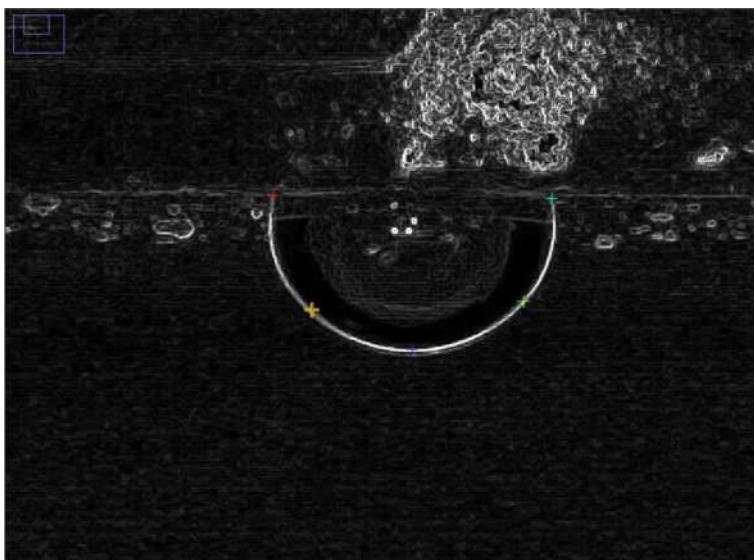
Για να μετρηθεί η υδροφοβικότητα του επικαλυπτικού, μετρήθηκε η γωνία επαφής που σχηματίζει μια σταγόνα νερού, που τοποθετείται σε επιφάνεια επικαλυμμένη με το υλικό, με την επιφάνεια αυτή. Για τη μέτρηση της γωνίας επαφής χρησιμοποιήθηκε πρότυπη συσκευή μέτρησης γωνίας επαφής και ακολούθησε ψηφιακή επεξεργασία της εικόνας.

9.2.1. Πειραματική διαδικασία

Χρησιμοποιήθηκε πρότυπη συσκευή μέτρησης της γωνίας επαφής, η έδρα της οποίας μπορεί να κινείται ελεύθερα και στους τρεις άξονες(x,y,z). Η συσκευή είναι εξοπλισμένη με δύο κάμερες, η οριζόντια κάμερα έχει ζουμ x500 και χρησιμοποιείται για να φωτογραφίσει το προφίλ της σταγόνας που τοποθετείται στην προς μελέτη επιφάνεια. Για τη δημιουργία της σταγόνας χρησιμοποιούνται 11 μL απεσταγμένου νερού. Σε κάθε επιφάνεια έγιναν 5-10 μετρήσεις σε διαφορετικά σημεία, κάθε σταγόνα φωτογραφήθηκε στο χρόνο 0 και σε χρόνο ισορροπίας $t_{eq}=1 \text{ min}$.

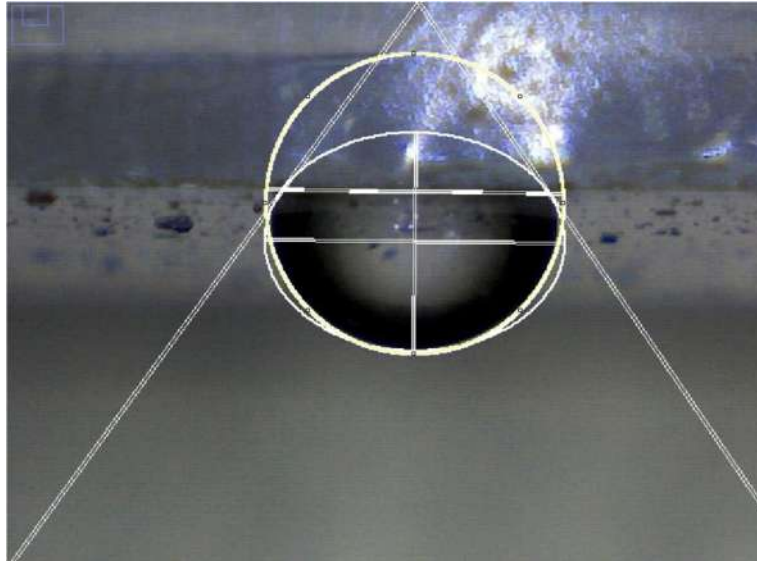
9.2.2. Ψηφιακή επεξεργασία εικόνας

Για την ψηφιακή επεξεργασία των φωτογραφιών που ελήφθησαν, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα image-j με κατάλληλο πρόσθετο λογισμικό για υπολογισμό των γωνιών επαφής. Αρχικά τοποθετούνται χειροκίνητα πέντε σημεία στην περίμετρο της σταγόνας, όπως φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα 9.4.



Εικόνα 9.4. Φωτογραφία σταγόνας μετά από ψηφιακή επεξεργασία.

Έπειτα το πρόγραμμα προσαρμόζει στην εικόνα της σταγόνας μοντέλα κύκλου και έλλειψης, από τα οποία υπολογίζει τη γωνία επαφής για κύκλο και για έλλειψη (Εικόνα 9.5.).



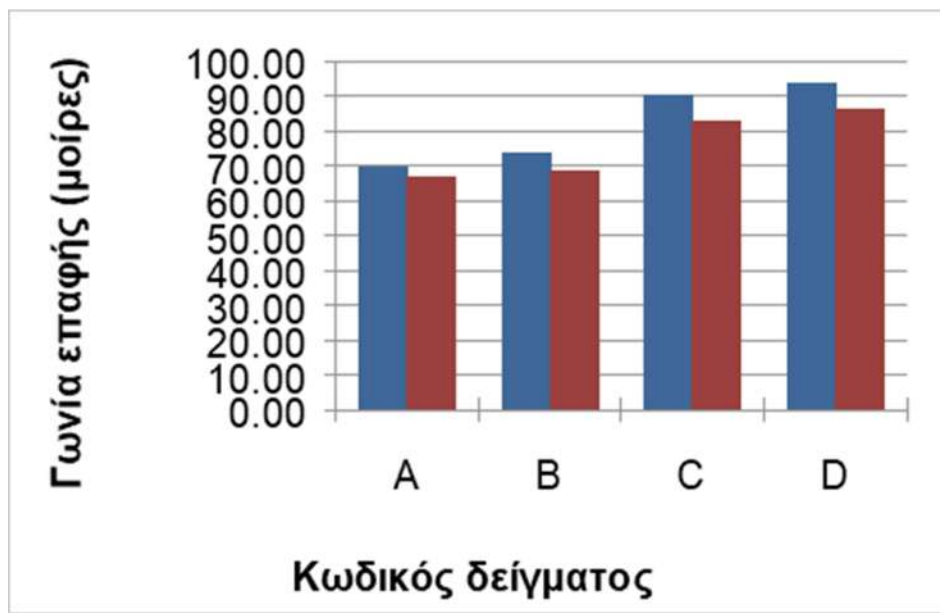
Εικόνα 9.5. Φωτογραφία σταγόνας μετά από προσαρμογή μοντέλων κύκλου και έλλειψης.

Από τα δύο μοντέλα, επιλέγεται εκείνο με τη μικρότερη τυπική απόκλιση δηλ. του κύκλου.

9.2.3. Αποτελέσματα

Μετρήθηκε το πάχος των σχηματιζόμενων υμενίων με μικρόμετρο. Για το υλικό D, το πάχος του υμενίου ήταν 2 μm , ενώ για το υλικό B, κυμαινόταν μεταξύ 2 – 13 μm .

Παρατίθεται ραβδόγραμμα της γωνίας επαφής του κάθε δείγματος. Οι μπλε μπάρες καταδεικνύουν τη γωνία επαφής σε χρόνο $t_0=0$ και οι κόκκινες μπάρες σε χρόνο ισορροπίας $t_{eq}=1 \text{ min}$.



Σχήμα 9.1. Ραβδόγραμμα γωνίας επαφής του κάθε δείγματος.

Με βάση το Σχήμα 9.1. παρατηρείται ότι ελαττούμενης της συγκέντρωσης του PMMA, το επικαλυπτικό αποκτά μεγαλύτερη υδροφοβική συμπεριφορά. Έτσι, το D σχηματίζει σε χρόνο $t_0=0$ γωνία επαφής τουλάχιστον 90^0 και μπορεί να θεωρηθεί ως υδροφοβικό.

Τα υλικά A και B είχαν αρκετά μεγάλο ιξώδες, ως πυκνότερα διαλύματα. Λόγω αυτού ήταν δύσκολη η εφαρμογή τους στα γυάλινα δοκίμια και το υμένιο που σχηματιζόταν είχε ασυνέχειες και ανομοιομορφίες. Από την άλλη μεριά, όταν χρησιμοποιήθηκαν δοκιμαστικά ως κόλλα, χαρακτηρίστηκαν αποτελεσματικά για συγκόλληση σωλήνων PMMA μεταξύ τους, καθώς και σε συγκόλληση κομματιών χαρτονιού μεταξύ τους (Εικόνα 9.6).



Εικόνα 9.6. Τμήματα χαρτονιού συγκολλημένα με χρήση του υλικού A

9.3. Εμπλουτισμός επικαλυπτικού με νανοδοματίδια ZnO

9.3.1. Όργανα και διατάξεις

1. Ποτήρια ζέσεως 100 mL
2. Ζυγαριά ακριβείας
3. Θερμαινόμενη πλάκα μαγνητικής ανάδευσης
4. Συσκευή ανάδευσης υπερήχων.

9.3.2. Πειραματική διαδικασία

Σε 35 mL του επικαλυπτικού Dδισπάρθηκαν 0,7g σκόνης ZnO. Το μίγμα αναδεύτηκε για 24 ώρες σε πλάκα μαγνητικής ανάδευσης και για 2 ώρες σε συσκευή ανάδευσης υπερήχων. Επιφάνειες γυαλιού καλύφθηκαν με το τελικό προϊόν (D+) και μετρήθηκε η γωνία επαφής τους (Εικόνα 9.7).

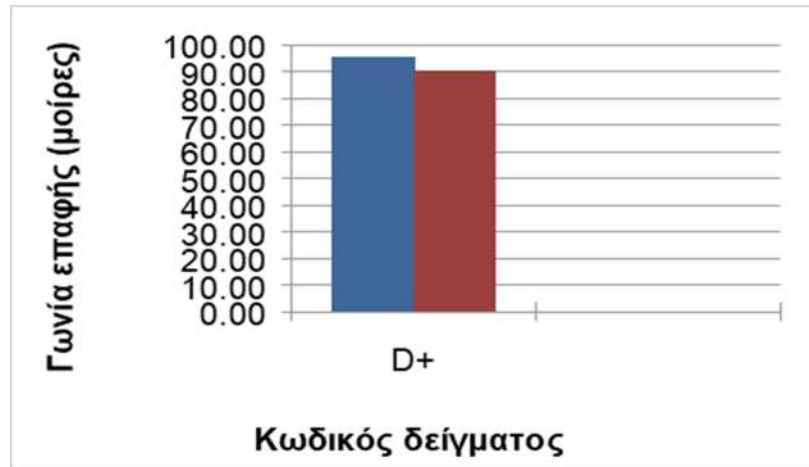


Εικόνα 9.7. Γυάλινο δοκίμιο επικαλυμμένο με το υλικό D+

9.3.3. Αποτελέσματα

Μετρήθηκε το πάχος του σχηματιζόμενου υμενίου με μικρόμετρο. Για το υλικό D+, το πάχος του υμενίου ήταν 2 μm .

Παρατίθεται ραβδόγραμμα της γωνίας επαφής του δείγματος (Σχήμα 9.2). Η μπλε μπάρα καταδεικνύει τη γωνία επαφής σε χρόνο $t_0=0$ και η κόκκινη μπάρα σε χρόνο ισορροπίας $t_{eq}=1 \text{ min}$.



Σχήμα 9.2. Ραβδόγραμμα γωνίας επαφής του δείγματος D+.

Με την παρουσία του ZnO αυξάνεται η υδροφοβικότητα του επικαλυπτικού, καθόσον παρατηρείται αύξηση της γωνίας επαφής σε σχέση με το αρχικό επικαλυπτικό. Λόγω της δομής του ZnO (ράβδοι), δημιουργούνται συσσωματώματα, τα οποία έχουν μέγεθος μερικά μm . Λόγω αυτού δεν επιτυγχάνεται δημιουργία νανοτραχύτητας στην επιφάνεια και συνεπώς δεν παρατηρείται υπερευδροφοβικότητα, όπως αναμενόταν με βάση τη βιβλιογραφία [21]. Με χρήση ανόργανων νανοσωματιδίων με σφαιρικό σχήμα, θα μπορούσε να αποφευχθεί η δημιουργία συσσωματωμάτων και να επιτευχθεί νανοτραχύτητα στην επιφάνεια.

10. Γενικά συμπεράσματα και προτάσεις

10.1. Γενικά συμπεράσματα

Τα επικαλυπτικά (χρώματα, βερνίκια) παρουσιάζουν αυξημένο ενδιαφέρον τόσο από επιστημονικής όσο και τεχνολογικής άποψης με ευρύ πεδίο εφαρμογών για προστατευτικούς, διακοσμητικούς και άλλους πιο εξειδικευμένους σκοπούς. Βασική απαίτηση για τα προστατευτικά επικαλυπτικά είναι η υδροφοβικότητα, ώστε να καθιστούν τα υποστρώματα ανθεκτικά έναντι του νερού ή της υγρασίας. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν επικαλυπτικά ακρυλικής βάσης και συγκεκριμένα παρασκευάστηκαν γαλακτώματα πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) PMMA με μεταβολή των παραμέτρων που επηρεάζουν τον πολυμερισμό. Επίσης, πραγματοποιήθηκε παραγωγή PMMA με τεχνική μάζας και διαλύματος για συγκριτικούς σκοπούς. Προσδιορίστηκε ιξωδομετρικά το μέσου βάρους μοριακό βάρος τους (M_w) όλων των πολυμερών που παράχθηκαν. Μελετήθηκε η ρεολογική συμπεριφορά των παραγόμενων γαλακτωμάτων σε σχέση με την ταχύτητα διάτμησης και το χρόνο. Έγινε επιλογή συγκεκριμένου πολυμερικού γαλακτώματος και παρασκευάστηκαν επικαλυπτικά με βάση αυτό το πολυμερές, διαφορετικών συγκεντρώσεων πολυμερούς σε κατάλληλο διαλύτη. Επίσης παρασκευάστηκαν νανοσωματίδια ZnO με υδροθερμική μέθοδο και χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα στο επικαλυπτικό. Επικαλύφθηκαν γυάλινα δοκίμια με το επικαλυπτικό χωρίς και με προσθήκη ZnO , στα οποία μετρήθηκε η γωνία επαφής σταγόνας νερού πάνω στην επιφάνεια του υμενίου που σχηματίστηκε, από την τιμή της οποίας αξιολογήθηκε η υδροφοβικότητα του επικαλυπτικού. Συγκεκριμένα:

Κατά τον πολυμερισμό του PMMA με τεχνική γαλακτώματος, παρασκευάστηκαν 7 διαφορετικά υλικά. Από τα διαγράμματα μετατροπής – χρόνου και θερμοκρασίας – χρόνου, προκύπτει ότι:

- Για σταθερή συγκέντρωση μέσου γαλακτωματοποίησης κατά τον πολυμερισμό, παρουσιάζεται μεγαλύτερη ταχύτητα πολυμερισμού, για τα πολυμερικό γαλακτώμα μεγαλύτερης ποσότητας διεγέρτη (σύστημα οξειδωτικού - ενός αναγωγικού μέσου)

- Με χρησιμοποίηση κατάλληλης ποσότητας δευτερεύοντος αναγωγικού μέσου στο σύστημα διέγερσης, επιτυγχάνεται περαιτέρω αύξηση της ταχύτητας καθώς και της τελικής απόδοσης της αντίδρασης, ακόμα κι αν η συνολική ποσότητα διεγέρτη έχει ελαττωθεί.
- Η αύξηση του μέσου γαλακτωματοποίησης με σταθερά τα υπόλοιπα συστατικά, οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας του πολυμερισμού. Το μέσο γαλακτωματοποίησης πρέπει να βρίσκεται άνω της κρίσιμης συγκέντρωσης σχηματισμού μικκυλίων (στη συγκεκριμένη περίπτωση $\geq 0,01294 \text{ g} / 100\text{mL}$).
- Με κριτήρια τη μέγιστη απόδοση (99%) και τη μέγιστη ταχύτητα, η βέλτιστη αναλογία κύριου προς δευτερεύοντος αναγωγικού μέσου στο σύστημα διεγερτών, είναι $0,3 \cdot 10^{-3}$ για την περίπτωση πολυμερικού γαλακτώματος A/A 5 του Πίνακα 5.1.

Με ιξωδομετρική μέθοδο, προσδιορίστηκε ο οριακός αριθμός ιξώδους, $[\eta]$ όλων των πολυμερών που παρασκευάστηκαν.

- Το μοριακό βάρος που υπολογίστηκε με βάση το $[\eta]$, θεωρητικά παρουσιάζει σφάλμα για τα πολυμερή τεχνικής γαλακτώματος, λόγω της κατακράτησης μικρής ποσότητας στεατικού νατρίου, κατά την διαδικασία κροκίδωσης προς παραλαβή του πολυμερούς.
- Το μοριακό βάρος των πολυμερών από τεχνική μάζας και διαλύματος ήταν περίπου 550000, παραπλήσιο με αυτό ορισμένων πολυμερών από τεχνική γαλακτώματος.
- Όλα τα πολυμερή που παρασκευάστηκαν με τεχνική γαλακτώματος, παρουσιάζουν μεγάλο μοριακό βάρος ($\gg 10.000$), συνεπώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συνδετικά μέσα σε προστατευτικά επικαλυπτικά, ιδίως σε επικαλυπτικά υψηλής ποσότητας οργανικού διαλύτη.

Από τη μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς των πολυμερικών γαλακτωμάτων προέκυψε ότι:

- Σε όλες τις περιπτώσεις, το ιξώδες τους αυξάνεται με την αύξηση της ταχύτητας διάτμησης, δηλαδή παρουσιάζουν ρεολογική συμπεριφορά διασταλτού ρευστού.
- Στα περισσότερα γαλακτώματα εμφανίζεται μείωση του ιξώδους με το χρόνο σε χαμηλές ταχύτητες διάτμησης, δηλαδή παρουσιάζουν θιξοτροπική συμπεριφορά. Η θιξοτροπία αποτελεί επιδιωκόμενη ιδιότητα για γαλακτώματα που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως επικαλυπτικά, καθώς διευκολύνει την ανάδευση του υλικού και την εφαρμογή του.

Για την παρασκευή επικαλυπτικού υλικού, επιλέχθηκε ως συνδετικό μέσο το πολυμερές A/A 5 του πίνακα 5.1, το οποίο είχε τη μέγιστη απόδοση κατά την παρασκευή του και επίσης είχε ικανοποιητικό μέσου βάρους μοριακό βάρος και διαλύθηκε σε τολουόλιο. Επικαλύφθηκαν γυάλινα δοκίμια με το επικαλυπτικό και μετρήθηκε το πάχος του υμενίου. Στα αραιότερα διαλύματα το πάχος του υμενίου ήταν 2 μm , ενώ στα πυκνότερα κυμαινόταν μεταξύ 2 – 13 μm .

Για να προσδιοριστεί η υδροφοβικότητα του επικαλυπτικού υλικού, μετρήθηκε η γωνία επαφής σταγόνας νερού σε γυάλινη επιφάνεια επικαλυμμένη από το υλικό, με χρήση πρότυπης συσκευής μέτρησης γωνίας επαφής. Από την ψηφιακή επεξεργασία των φωτογραφιών που λήφθηκαν από την πρότυπη συσκευή σε χρόνο $t_0=0$ και $t_{eq}=1$ min, με κατάλληλο λογισμικό, προέκυψε ότι:

- Ελαττούμενης της συγκέντρωσης του PMMA στον οργανικό διαλύτη, αυξάνεται η υδροφοβικότητα του υμενίου που σχηματίζει το υλικό. Μάλιστα σε αρκετά χαμηλή συγκέντρωση, το υλικό χαρακτηρίζεται ως υδροφοβικό (γωνία επαφής $>90^\circ$).
- Με προσθήκη νανοσωματιδίων ZnO στο επικαλυπτικό υλικό, αυξάνεται περαιτέρω η υδροφοβικότητα του υμενίου, χωρίς να παρατηρείται μεταβολή στο πάχος του υμενίου. Σημειώνεται ότι τα νανοσωματίδια ZnO παρασκευάστηκαν με την υδροθερμική μέθοδο σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα.
- Τα υλικά που είχαν αρκετά μεγάλο ιξώδες, δηλαδή τα πυκνότερα διαλύματα, χρησιμοποιήθηκαν αποτελεσματικά σε εφαρμογή

συγκόλλησης σωλήνων PMMA μεταξύ τους, καθώς και σε συγκόλληση κομματιών χαρτονιού μεταξύ τους.

Συμπερασματικά, στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν πολυμερή με τεχνική γαλακτώματος ως πολυμερικά γαλακτώματα και ως στερεά πολυμερή κατόπιν κροκίδωσης του γαλακτώματος. Έγιναν καταλληλοι χαρακτηρισμοί τόσο στα γαλακτώματα, όσο και στο πολυμερές. Με τη διάλυση του πολυμερούς σε οργανικό διαλύτη (τολουόλιο), προέκυψαν υδρόφοβα επικαλυπτικά από τα αραιά διαλύματα και κόλλες από τα πυκνά διαλύματα.

10.2. Προτάσεις

Ο πολυμερισμός με τεχνική γαλακτώματος παρουσιάζει πλήθος πλεονεκτημάτων συγκριτικά με πολυμερισμούς άλλων τεχνικών. Ειδικότερα όταν χρησιμοποιείται για την παραγωγή επικαλυπτικού υλικού, έχει το πλεονέκτημα της παρασκευής έτοιμου προς χρήση υλικού. Συνεπώς θα ήταν σκόπιμο να γίνει εκτενής μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν τόσο την ταχύτητα, όσο και την απόδοση του πολυμερισμού.

- Θα μπορούσε να μελετηθεί το αν και κατά πόσο η θερμοκρασία διεξαγωγής της αντίδρασης πολυμερισμού καθώς και η ταχύτητα της ανάδευσης, επηρεάζουν την ταχύτητα και την απόδοση της αντίδρασης.
- Επίσης θα μπορούσε να μελετηθεί η επίδραση διαφορετικών μέσων γαλακτωματοποίησης και διαφορετικών συστημάτων διεγερτών.

Καθώς η εφαρμογή γαλακτώματος PMMA σε θερμοκρασία δωματίου δεν επιτρέπει το σχηματισμό σταθερού υμενίου,

- Θα ήταν σκόπιμο να μελετηθεί η εφαρμογή επικαλυπτικού γαλακτώματος με βάση το PMMA σε επιφάνεια, με ταυτόχρονη θέρμανση πλησίον της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του PMMA (105 °C).
- Επίσης θα μπορούσαν να παρασκευαστούν συμπολυμερή με τεχνική γαλακτώματος με MMA και κάποιο μονομερές που παράγει «μαλακότερα» πολυμερή, έτσι ώστε να είναι εκμεταλλεύσιμη η υδροφοβική ιδιότητα που προσδίδει το PMMA σε επιφάνειες, αλλά να μπορεί ταυτόχρονα να γίνει χρήση του γαλακτώματος ως έχει.
- Για την περαιτέρω βελτίωση της υδροφοβικότητας του επικαλυπτικού που παρασκευάστηκε, θα μπορούσε το αρχικό επικαλυπτικό να εμπλουτιστεί με σφαιρικά ανόργανα νανοσωματίδια όπως SiO₂. Θα ήταν σκόπιμο επίσης, να προσδιοριστεί η ακριβής αναλογία νανοσωματιδίων στο υλικό που θα προσέδιδε νανοτραχύτητα στην επιφάνεια, οδηγώντας σε υπερυδροφοβικές ιδιότητες.

Καθώς η κόλλα που παρασκευάστηκε, εφαρμόστηκε επιτυχώς, θα μπορούσε να μελετηθεί εκτενέστερα ως προς τις ιδιότητές της.

- Ειδικότερα θα μπορούσαν να μελετηθούν οι μηχανικές ιδιότητες των σημείων προσκόλλησης, καθώς και να μελετηθεί εάν και κατά πόσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για στεγανοποίηση ενώσεων και σφράγιση οπών.

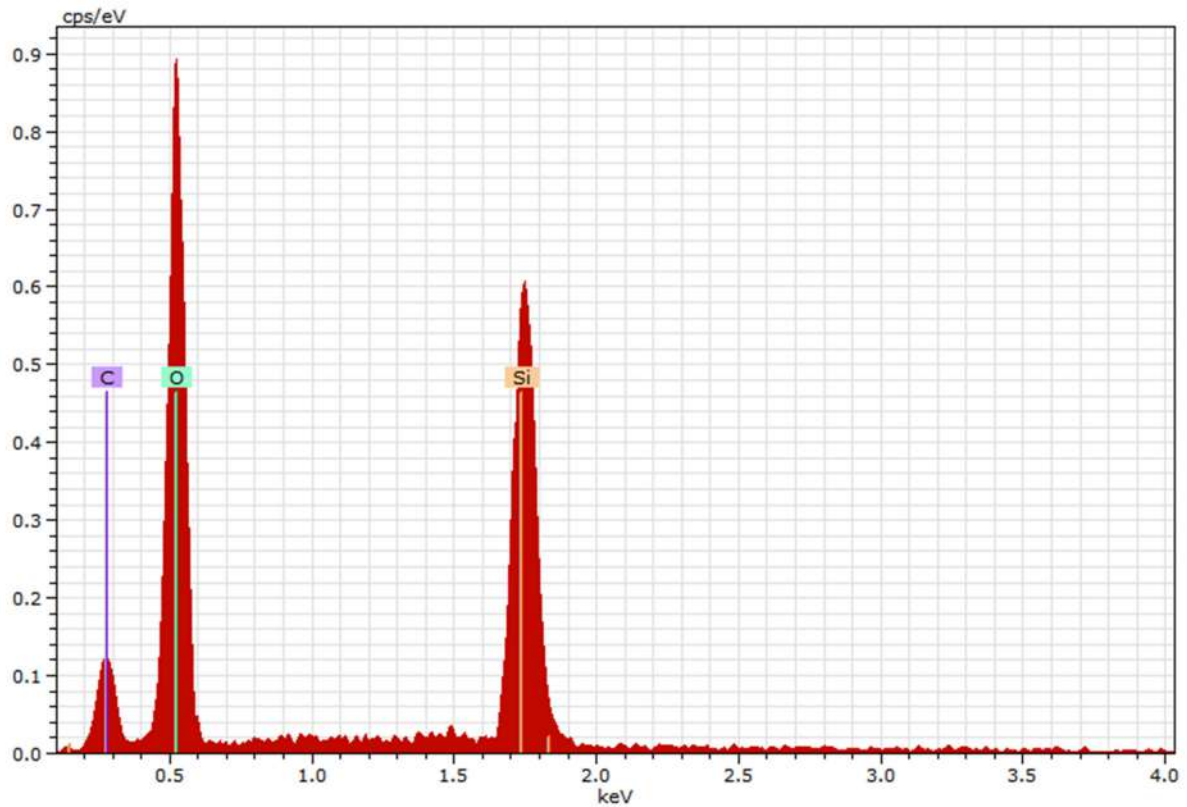
Γ. Βιβλιογραφία

- [1] Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, *Επιστήμη και τεχνική πολυμερών και σύνθετων υλικών*. Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ, 2013, ch. 1.1., pp. 1-4.
- [2] Π. Α. Ταραντίλη, *Σημειώσεις του μαθήματος "Μηχανική πολυμερών"*. Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ, 2015, ch. 1.1, pp. 1-2.
- [3] Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, *Επιστήμη και τεχνική πολυμερών και σύνθετων υλικών*. Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ, 2013, ch. 1.3., pp. 26-42.
- [4] Π. Α. Ταραντίλη, *Σημειώσεις του μαθήματος "Μηχανική πολυμερών"*. Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ, 2015, ch. 3.1., pp. 38-41.
- [5] Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, *Επιστήμη και τεχνική πολυμερών και σύνθετων υλικών*. Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ, 2013, ch. 3.3., pp. 217-290.
- [6] Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, *Πολυμερή*. Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ, 1995, ch. 3.12., pp. 131-133.
- [7] Π. Α. Ταραντίλη, *Σημειώσεις του μαθήματος "Μηχανική πολυμερών"*. Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ, 2015, ch. 5., pp. 95-113.
- [8] H. Cherdron, M.Rehahn, H. Ritter, B. Voit D. Braun, *Polymer Synthesis:Theory and Practice Fundamentals, Methods, Experiments*. New York: Springer, 2015, ch. 2., pp. 59-62.
- [9] (2015) steinwall. [Online]. <https://www.steinwall.com/wp-content/uploads/2016/05/Polymethyl-methacrylate-PMMA.pdf>
- [10] Resinex. (2018, August) www.resinex.gr. [Online]. <https://www.resinex.gr/typon-polymeroy/pmma.html>
- [11] (2018, September) en.wikipedia.org. [Online]. [https://en.wikipedia.org/wiki/Poly\(methyl_methacrylate\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Poly(methyl_methacrylate))
- [12] Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, *Πολυμερή*. Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ, 1995, ch. 2.154., pp. 79-82.
- [13] Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, *Επιστήμη και τεχνική πολυμερών και σύνθετων υλικών*. Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ, 2013, ch. 2.2, pp. 102-126.

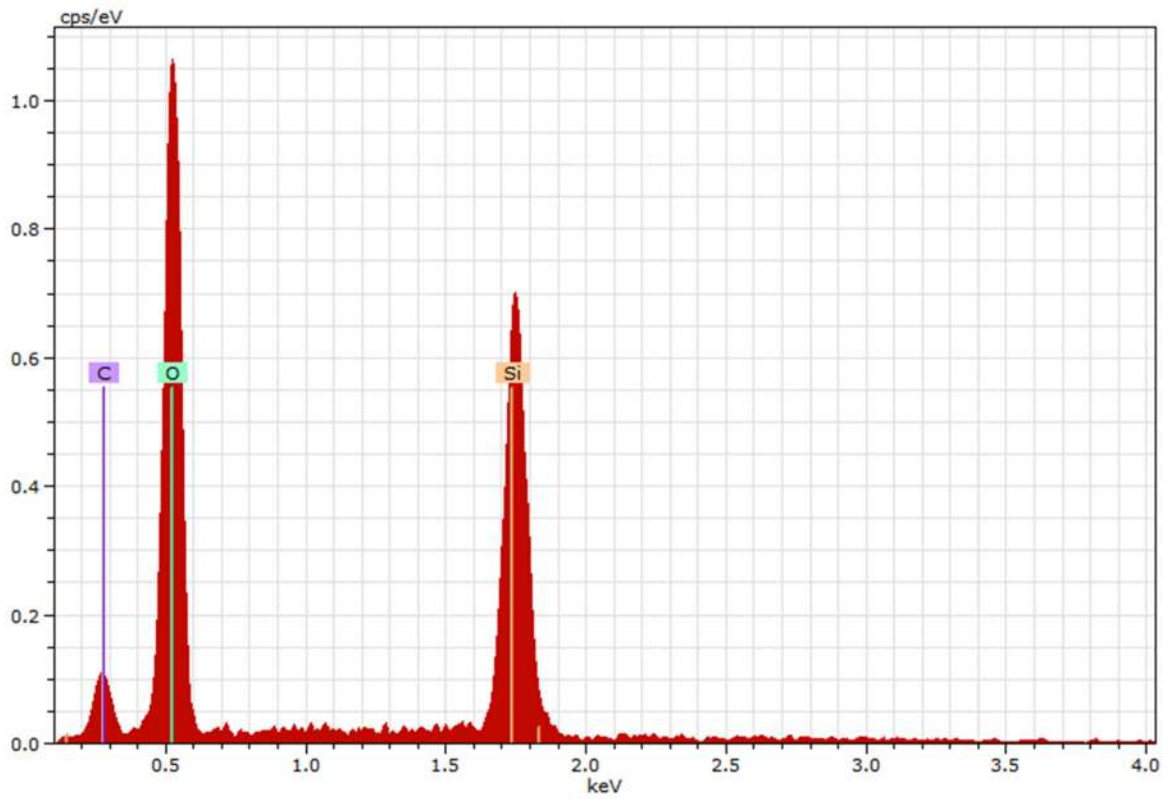
- [14] Άγγελος Θ. Παπαϊωάννου, *Μηχανική των ρευστών, Τόμος 1*. Αθήνα: Εκδόσεις ΚΟΡΑΛΙ, 1993, ch. 4, pp. 221-230.
- [15] Dieter Stoye and Werner Freitag, *Paints, Coatings and Solvents*, Dieter Stoye and Werner Freitag, Eds.: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2007.
- [16] Παναγιώτης Η. Μούρτζινος, *Μεταπτυχιακή εργασία, Χρώματα Ακρυλικής Βάσεως: Σύνθεση - Χαρακτηρισμός - Εφαρμογές*. Αθήνα: ΕΜΠ, 2009, ch. 1., pp. 5-44.
- [17] R.J. Adrian, M. Gharib, W. Merzkirch, D. Rockwell, and J.H. Whitelaw, *Pressure and Temperature Sensitive Paints*. New York: Springer, 2005, pp. 1-14.
- [18] H Guo and F. Murray, *Clean Products and Processes 2.*: Springer - Verlag, 2000.
- [19] Michael J. Owen, "Antifoaming Agents," in *Encyclopedia of Polymer Science*. New York: John Wiley and Sons.
- [20] Yuehua Yuan and T. Randall Lee, *Surface Science Techniques*, Gianangelo Bracco and Bodil Holst, Ed.: Springer, 2018, ch. 1., pp. 3-29.
- [21] Gu Guotuan, Zhang Zhijun, and Dang Hongxin, "Preparation and characterization of hydrophobic organic–inorganic composite thin films of PMMA/SiO₂/TiO₂ with low friction coefficient," *Applied Surface Science*, vol. 221, pp. 129-135, 2004.
- [22] Ειρήνη Απ. Κανελλοπούλου, *Μεταπτυχιακή εργασία, Σύνθεση και χαρακτηρισμός πολυμερών με βάση το μαλεϊκό ανυδρίτη και δραστικά ή πολυδραστικά μονομερή*. Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ, 2003, ch. 7., pp. 83-90.
- [23] E. H. IMMERGUT and E.A. GRULKE J BRNDRUP, *Polymer Handbook*, 4th ed., E. H. IMMERGUT and E.A. GRULKE J. BRNDRUP, Ed. New York: JOHN WILEY & SONS, 1999.
- [24] Νικόλαος Δ. Σταθόπουλος, *Μεταπτυχιακή εργασία, Μελέτη ρεολογικών ιδιοτήτων ινοποιησιμων διαλυμάτων πολυακρυλονιτριλίου*. Αθήνα: ΕΜΠ, 2005, ch. 10., pp. 112-134.
- [25] Στυλιανή Ταμπακάκη, *Μεταπτυχιακή εργασία, ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ ZnO ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥΣ ΣΕ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΚΕΛΙΑ ΣΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΜΕ ΤΗ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥΣ*. Αθήνα: ΕΜΠ, 2014, ch. 6., pp. 60-73.

Δ. Παράρτημα

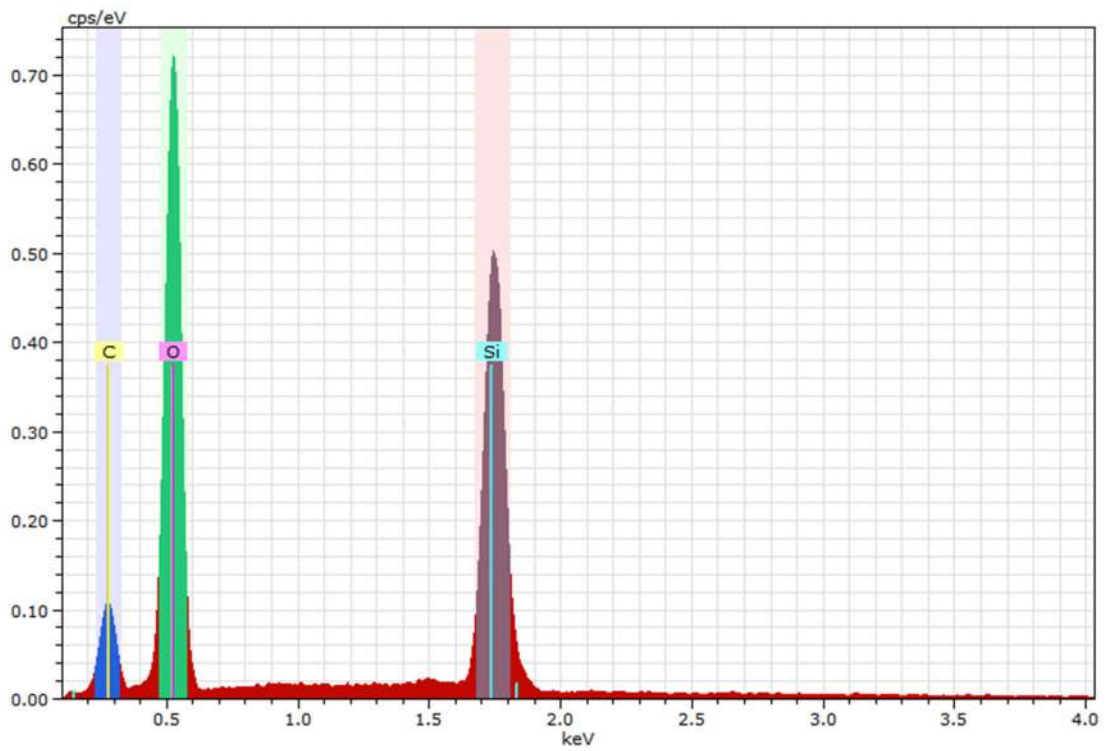
Παρασκευάστηκε SiO_2 με τεχνική sol-gel με σκοπό τη χρήση του ως πρόσθετο στο επικαλυπτικό. Δεν χρησιμοποιήθηκε, καθώς δεν είχε το επιθυμητό μέγεθος κόκκων.



Σχήμα 1. Συγκέντρωση στοιχείων στο υλικό

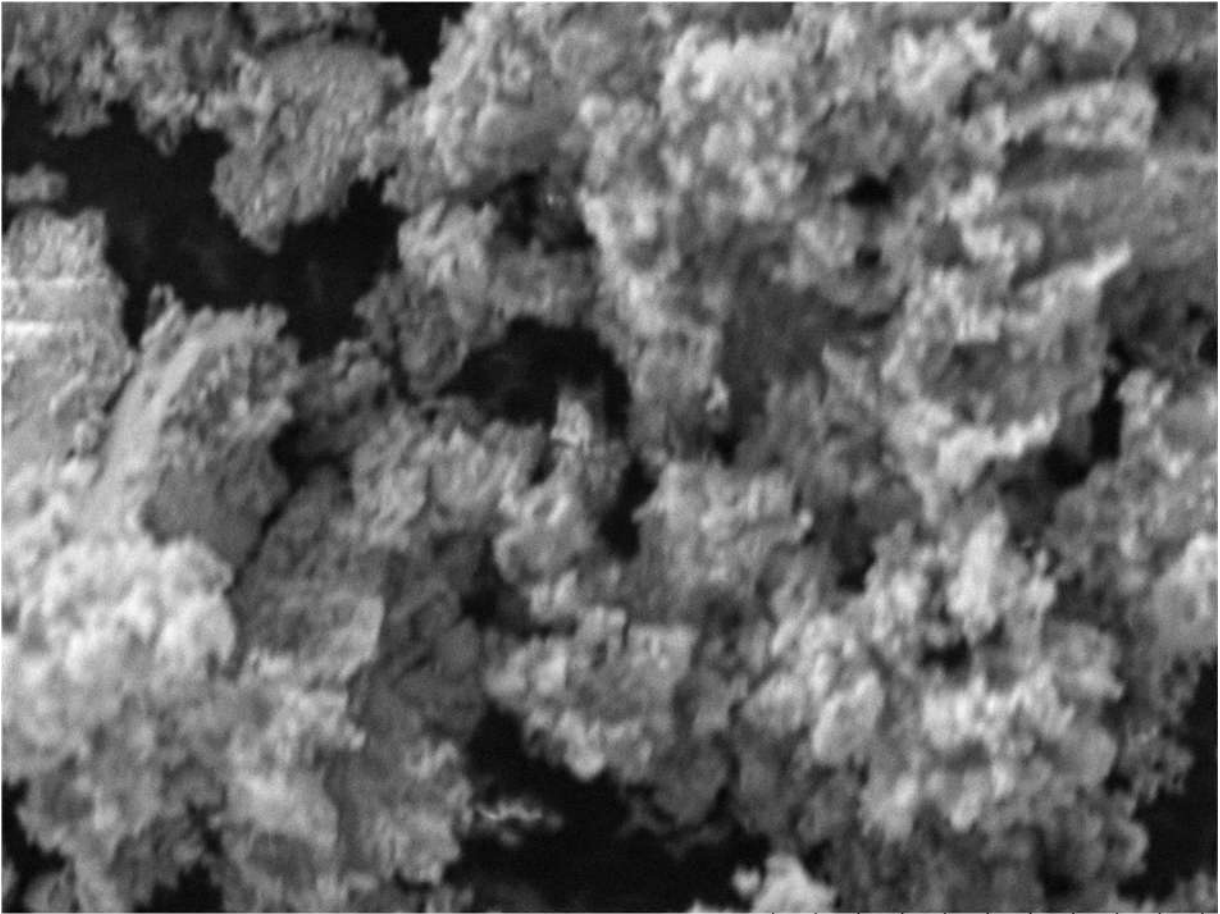


Σχήμα 2. Συγκέντρωση στοιχείων στο υλικό



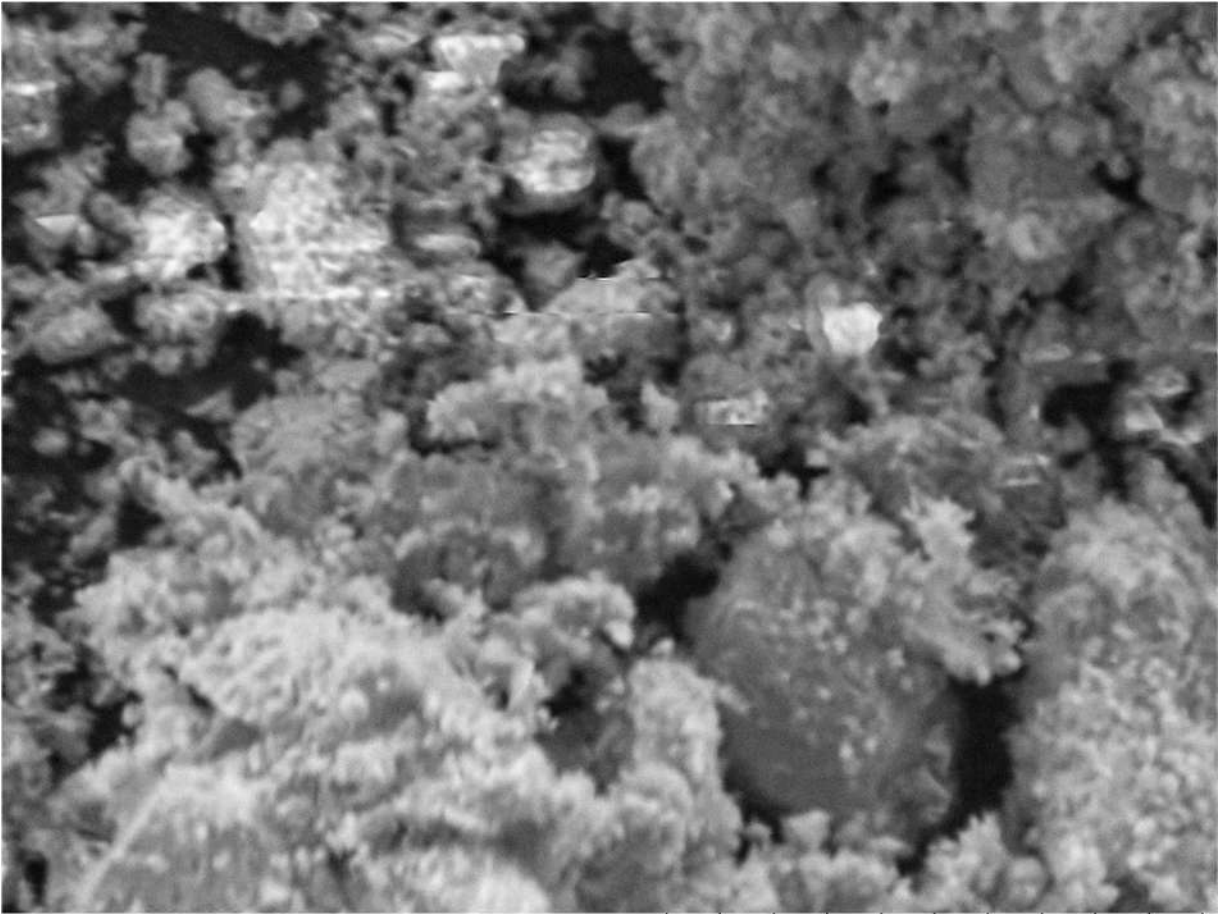
Σχήμα

Σχήμα 3. Συγκέντρωση στοιχείων στο υλικό



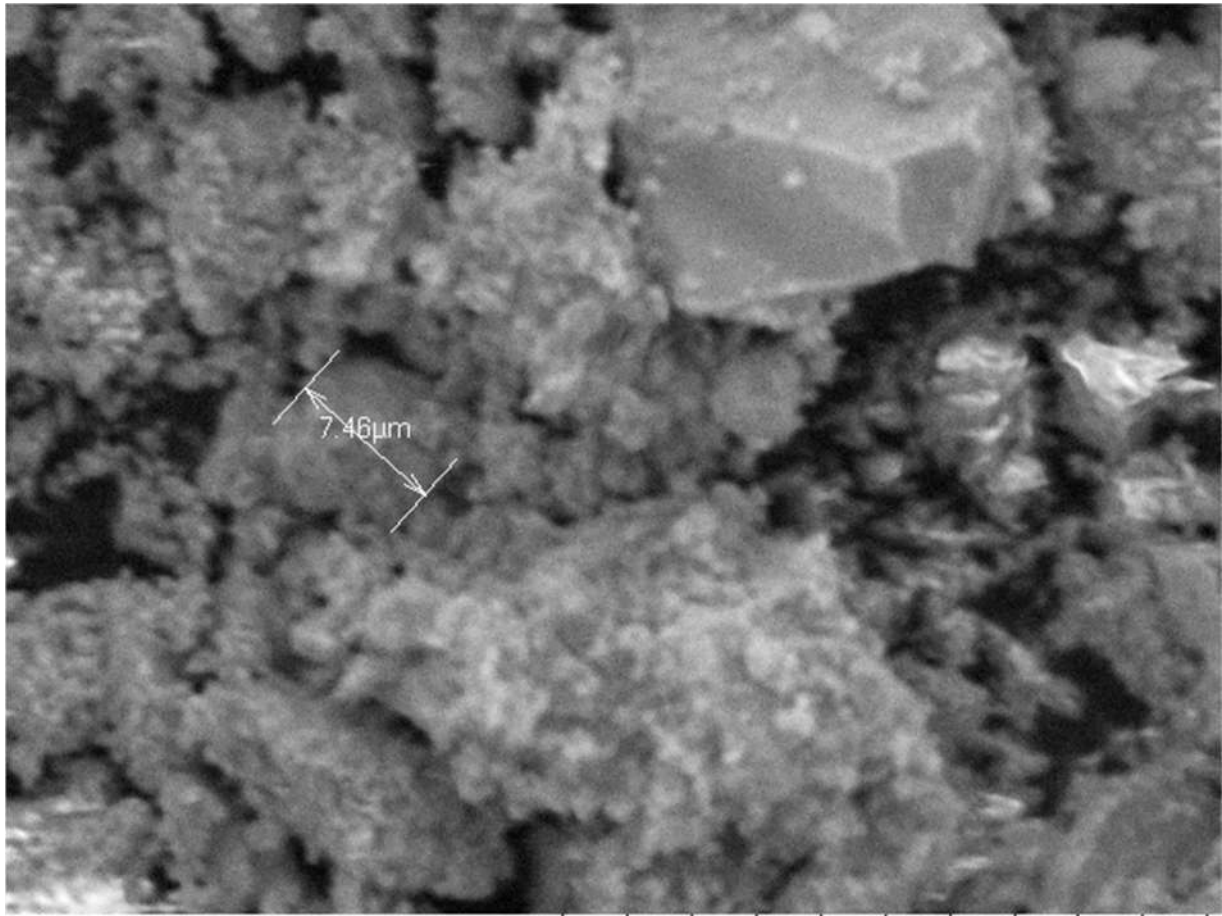
Test1973 2018/04/18 I MUD4.5 x2.0k 30 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα 1. SiO₂ από SEM



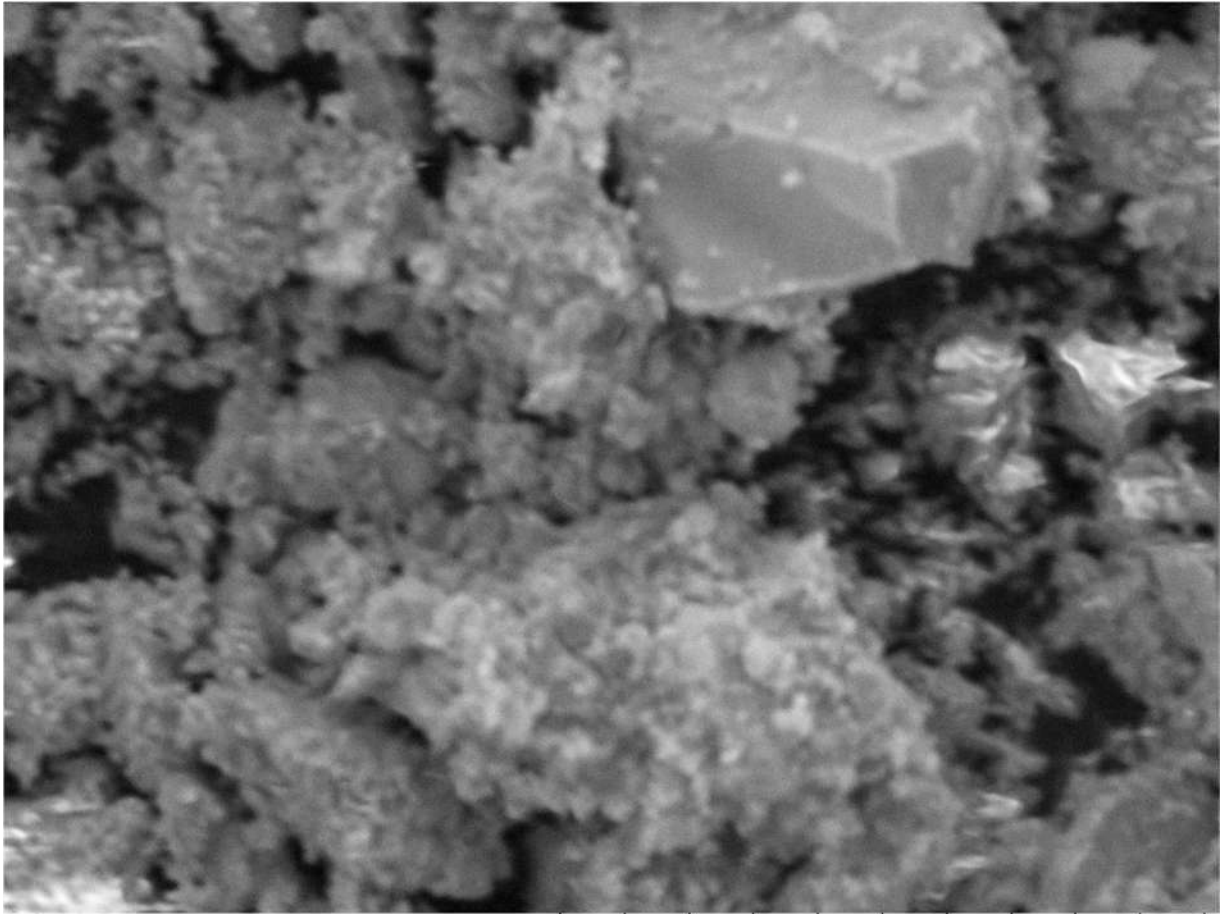
Test1971 2018/04/18 I MUD4.5 x2.5k 30 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα 2. SiO₂ από SEM



Test1970 2018/04/18 I MUD4.5 x3.0k 30 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα 3. SiO₂ από SEM



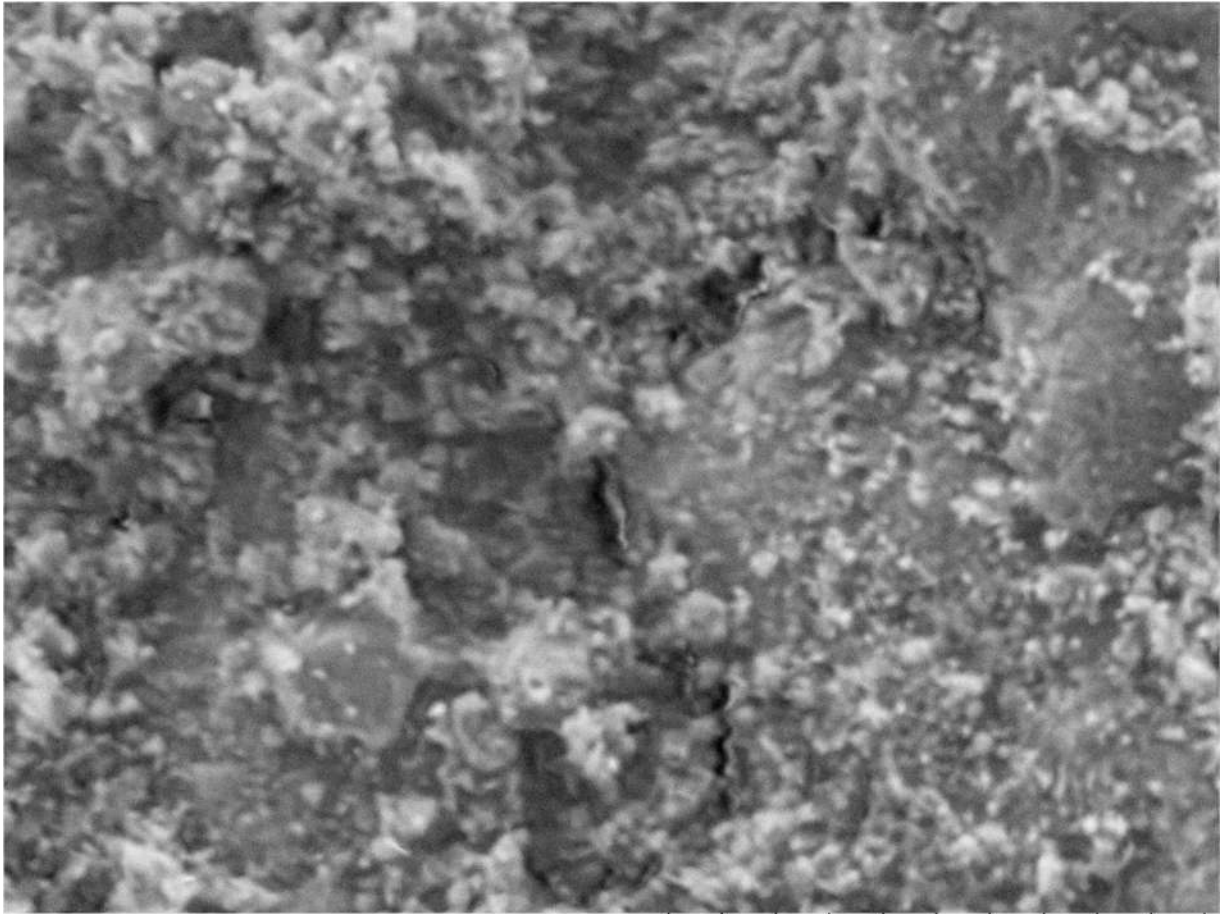
--
Test1969 2018/04/18 I MUD4.5 x3.0k 30 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα 4. SiO₂ από SEM



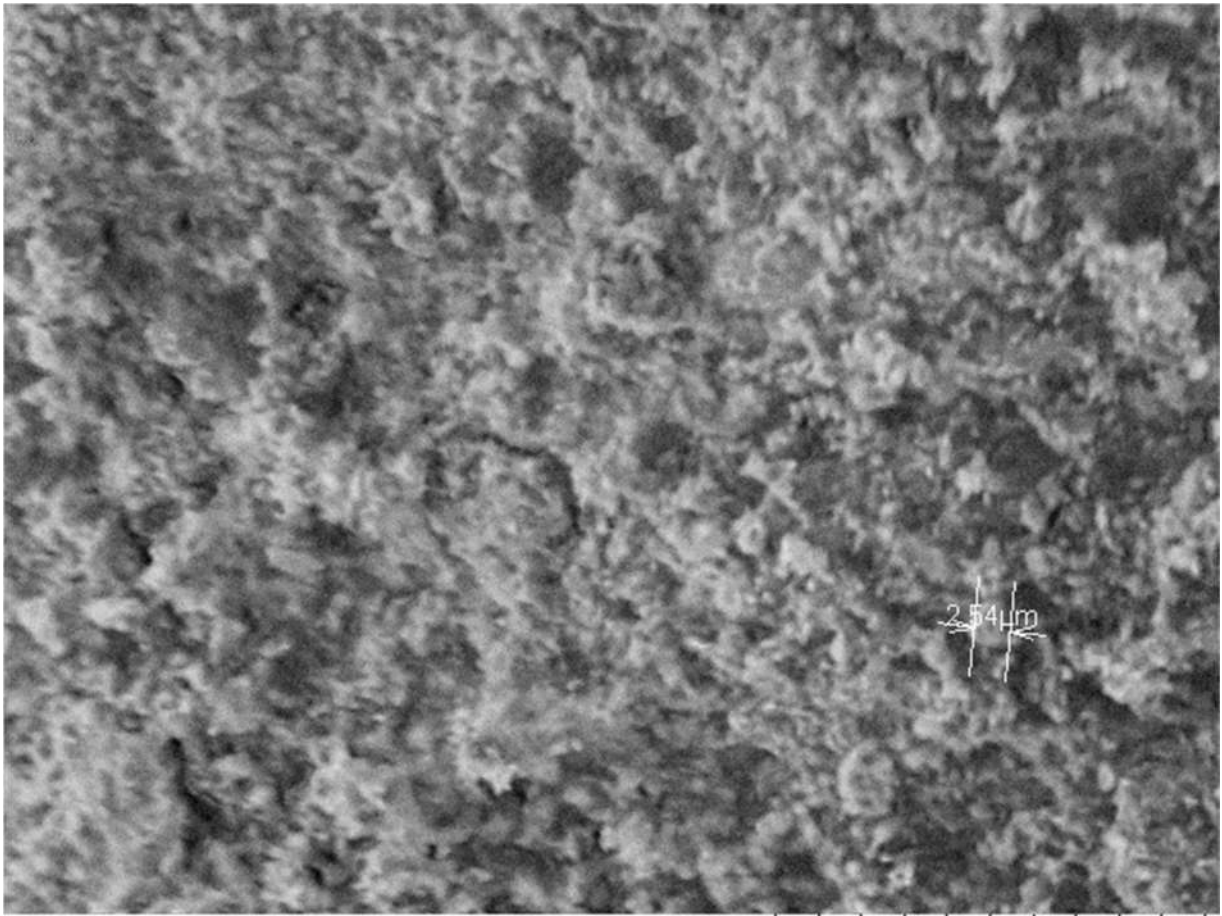
Test1968 2018/04/18 I MUD4.4 x2.5k 30 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα 5. SiO₂ από SEM



Test1967 2018/04/18 I MUD4.4 x2.5k 30 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα 6. SiO₂ από SEM



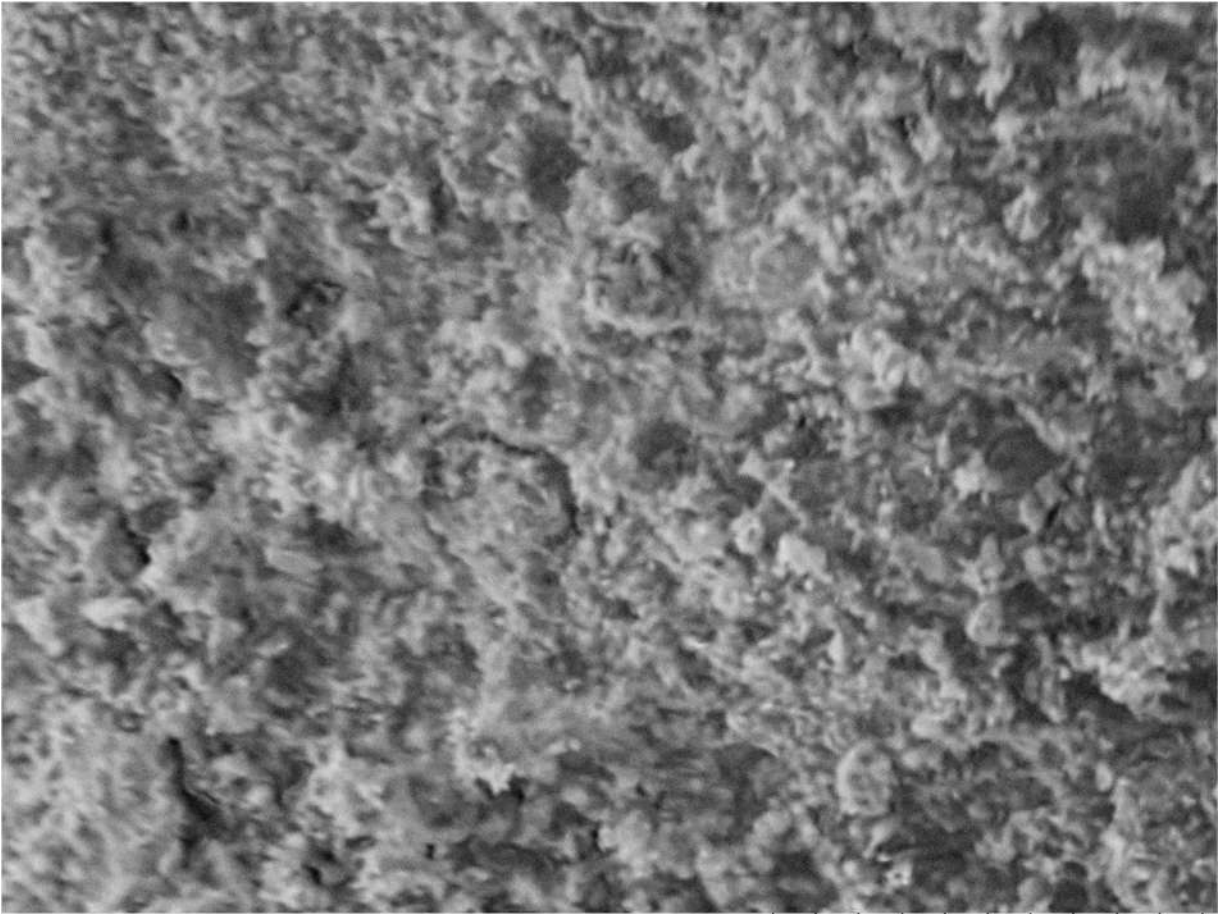
Test1966

2018/04/18

I MUD4.3 x2.0k 30 μm

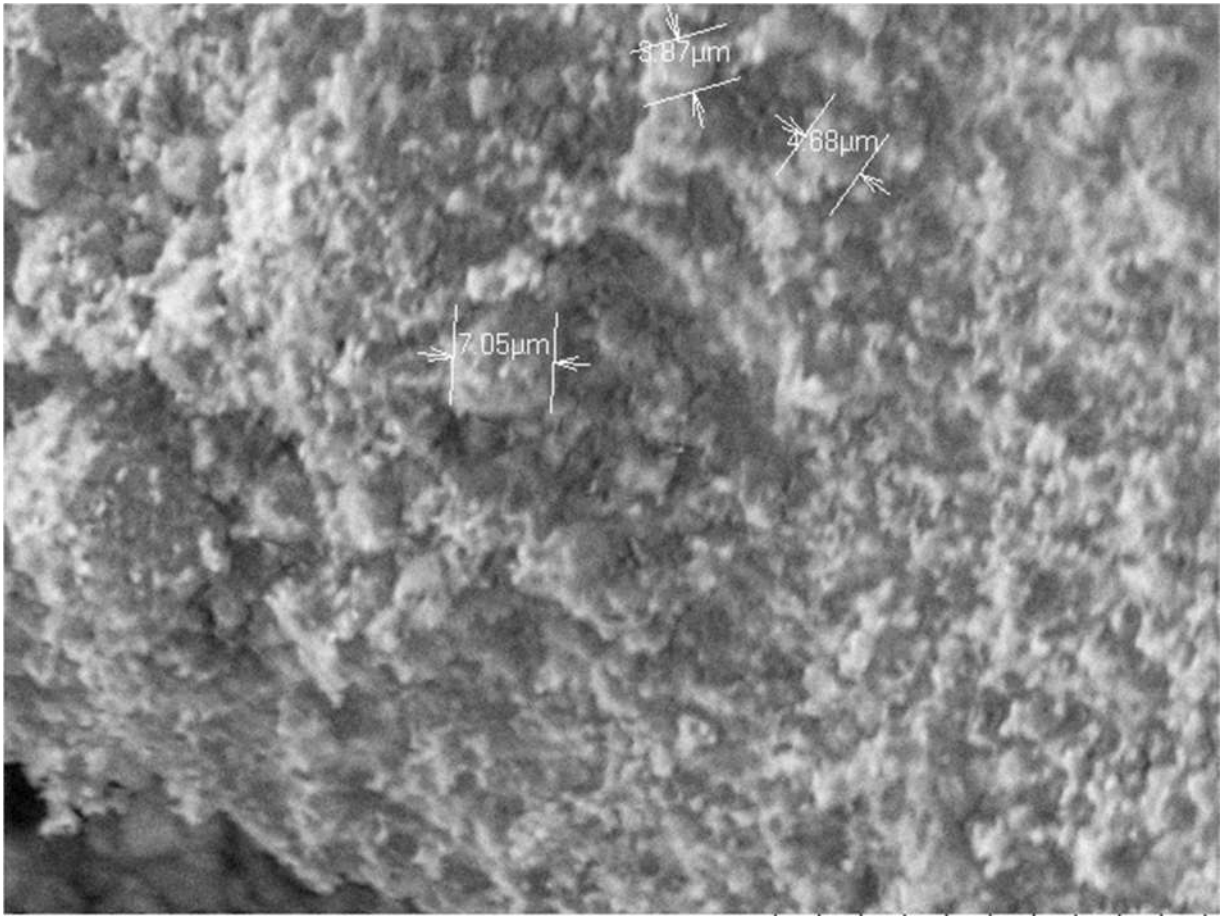
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα 7. SiO₂ από SEM



Test1965 2018/04/18 I MUD4.3 x2.0k 30 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα 8. SiO₂ από SEM



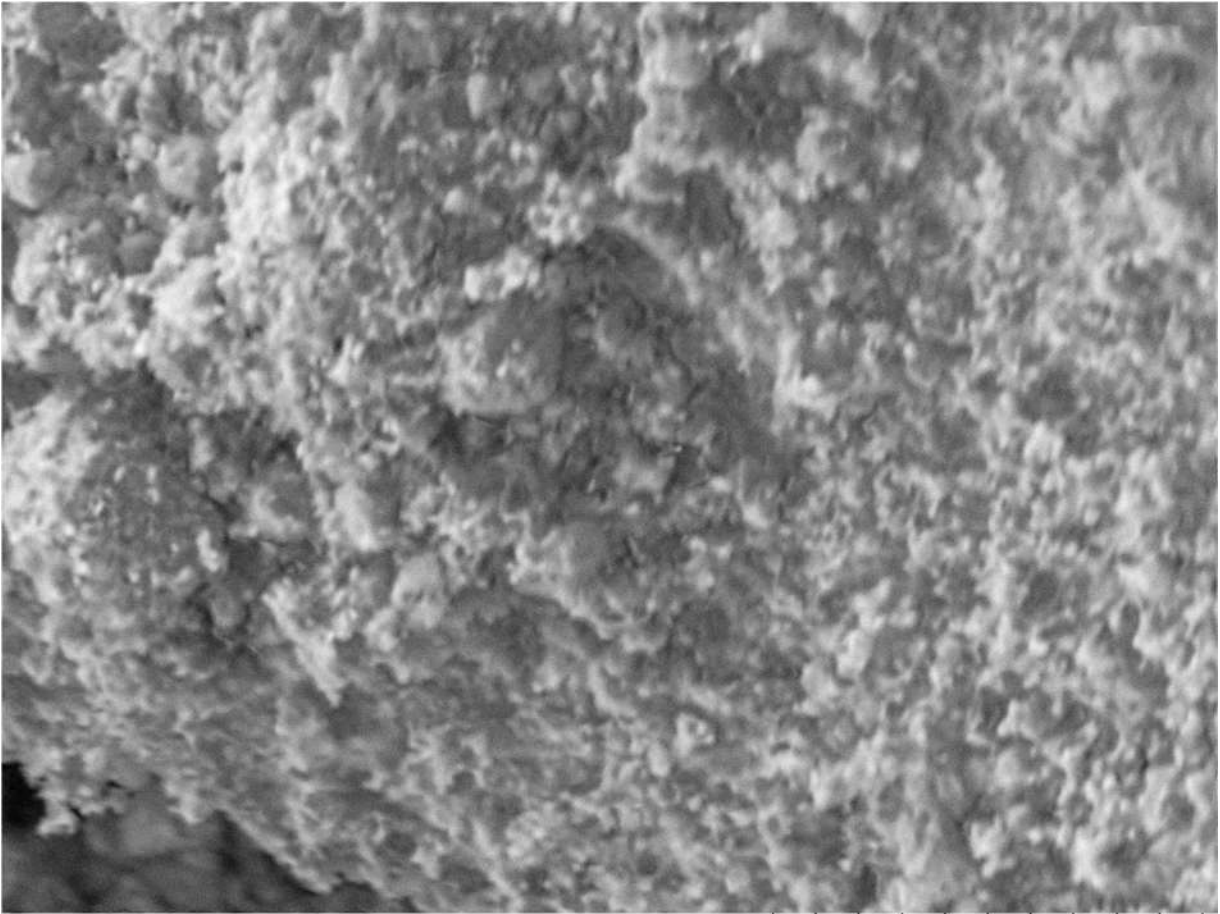
Test1964

2018/04/18

I MUD4.4 x2.0k 30 μm

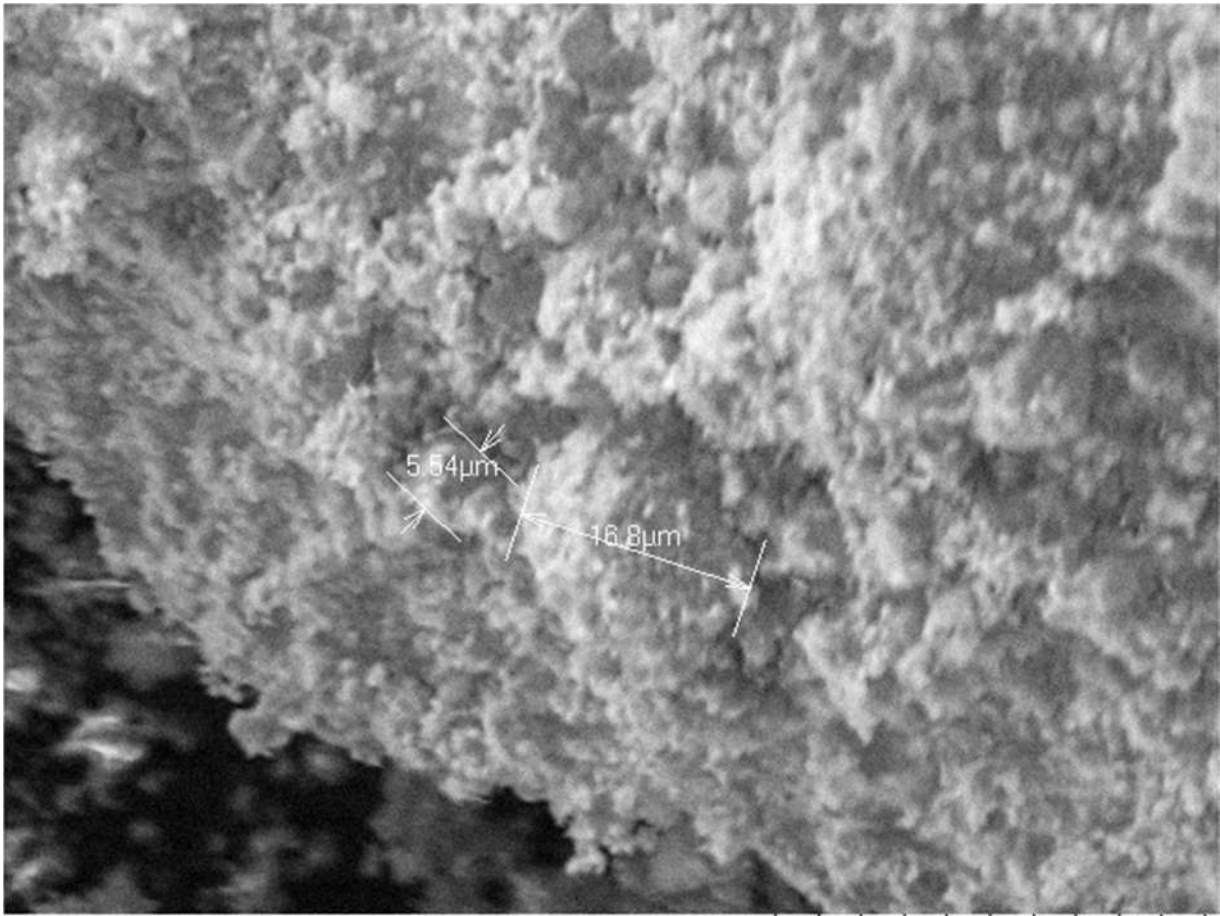
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα 9. SiO₂ από SEM



Test1963 2018/04/18 I MUD4.4 x2.0k 30 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα 10. SiO₂ από SEM



Test1962 2018/04/18 I MUD4.4 x2.0k 30 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα 11. SiO₂ από SEM



Εικόνα 12. SiO₂ από SEM



Εικόνα 13. SiO₂ από SEM

Επιχειρήθηκε χρήση γαλακτώματος PMMA ως επικαλυπτικό



Εικόνα 14. Γυάλινο δοκίμιο επικαλυμμένο από γαλάκτωμα PMMA



Εικόνα 15. Γυάλινο δοκίμιο επικαλυμμένο από γαλάκτωμα PMMA

