



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΜΟΝΑΔΑ «ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ»

**ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΜΕ ΜΗΤΡΑ
ΠΟΛΥ(ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ ΜΕΘΥΛΙΟΥ) ΚΑΙ
ΠΡΟΣΘΕΤΟ ΣΙΔΗΡΟ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ.**

ΚΑΙΡ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΜΠΕΙΚΕΡ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ

ΑΘΗΝΑ 2011

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στην εργαστηριακή μονάδα «Προηγμένα και Σύνθετα Υλικά» της σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

Για την υλοποίηση της διπλωματικής αυτής εργασίας, θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή κ. Λουκά Ζουμπουλάκη, αφ' ενός μεν επειδή μου έδωσε αυτή την ευκαιρία και μου παρείχε τις γνώσεις για να μπορέσω να ολοκληρώσω την εργασία αυτή και αφ' ετέρου, για την πολύτιμη βοήθεια του κατά τη διάρκεια των ακαδημαϊκών μου σπουδών.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα κα Σωτηρία Καραγιοβανάκη, η οποία, ανά πάσα στιγμή, κατά την υλοποίηση της διπλωματικής μου εργασίας με στήριξε μεταδίδοντάς μου τις γνώσεις και την επιστημονική της εμπειρία τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πρακτικό επίπεδο, καθώς και επειδή ήταν πάντα δίπλα μου σαν επιστήμων αλλά και σαν άνθρωπος.

Επίσης, οφείλω να ευχαριστήσω τον κ. Γεώργιο Μήτση για την άμεση ανταπόκριση και βοήθειά του κάθε φορά που τον χρειάστηκα, καθώς και την εργαστηριακή ομάδα του καθηγητή κ. Ι. Σμιτζή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου για τη στήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε σύνθεση μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με την προσθήκη μεταλλικών οξειδίων του σιδήρου όπως μαγνητίτη (Fe_3O_4) και μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) καθώς και σκόνης του σιδήρου (Fe powder) και ο χαρακτηρισμός τους. Για τη σύνθεση χρησιμοποιήθηκε η τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος. Κατά την μέθοδο αυτή αιώρημα του μονομερούς μεθακρυλικού μεθυλίου, του διεγέρτη βενζοϋλο-υπεροξειδίου καθώς και της νανοσκόνης για δύο ποσοστά ενσωμάτωσης προστίθενται στάγδην σε υδατικό διάλυμα απιονισμένου νερού και καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης στους 60°C . Η απόδοση του πολυμερισμού για κάθε περίπτωση μαγνητικής σκόνης ήταν $\sim 80\%$ καθώς και η κοκκομετρική ανάλυση ήταν από $45\mu\text{m}$ ως $250\mu\text{m}$.

ABSTRACT

In this project, the main object was the synthesis of microspheres of poly(methyl methacrylate) by adding metallic iron oxides such as magnetite (Fe_3O_4), maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and iron powder (Fe powder), as well, and their characterization. The technique of suspension polymerization has been used for the synthesis. During this method, suspension of nano-particles in the monomer methyl methacrylate (MMA) and BPO solution was added drop-wise to an aqueous solution of CMC and deionized water at 60°C . The yield of polymerization was ~ 80% and spherical nanocomposites were obtained with grain sizes ranging from $45\mu\text{m}$ to $250\mu\text{m}$.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Σελ.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
1. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	2
1.1. Σύνθετα πολυμερικής μήτρας	3
1.2. Σύνθετα μεταλλικής μήτρας	4
1.3. Σύνθετα κεραμικής μήτρας	4
1.4. Σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα	5
2. ΠΟΛΥΜΕΡΗ	5
2.1. Εισαγωγή	5
2.2. Κατηγορίες πολυμερών	6
2.3. Ιδιότητες πολυμερών	10
2.3.1. Θερμικές ιδιότητες	11
2.3.2. Μηχανικές ιδιότητες	11
2.3.3. Ηλεκτρικές ιδιότητες	12
2.3.4. Οπτικές ιδιότητες	12
2.3.5. Ακουστικές ιδιότητες	12
2.4. Σύνθεση πολυμερών	13
2.4.1. Σταδιακός πολυμερισμός	15
2.4.2. Αλυσωτός πολυμερισμός	15
2.4.3. Συμπολυμερισμός	16
2.4.4. Τεχνικές διεξαγωγής του πολυμερισμού	17
2.4.4.1. Πολυμερισμός μάζας	17
2.4.4.2. Πολυμερισμός διαλύματος	18
2.4.4.3. Πολυμερισμός γαλακτώματος	18
2.4.4.4. Πολυμερισμός αιωρήματος	19
2.4.5. Φαινόμενο αυτοεπιταχύνσεως (Trommsdorff)	21

2.5. Πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) ή PMMA	21
2.5.1. Εφαρμογές	23
3. ΟΞΕΙΔΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ	26
3.1. Μαγνητικές ιδιότητες	26
3.2. Μαγνητίτης	27
3.2.1. Μαγνητικές ιδιότητες	29
3.2.2. Εφαρμογές	30
3.3. Μαγκεμίτης	31
3.3.1. Εφαρμογές	33
3.4. Σκόνη σιδήρου	33
4. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΜΗΤΡΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ – ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ	35
5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	35
6. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	40
6.1. Ιξωδόμετρο Ubbelohde	40
6.2. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)	40
6.3. Φασματοόμετρο υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR)	42
6.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σαρωτικής δέσμης (SEM)	44
6.5. Οπτικό μικροσκόπιο	44
6.6. Μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (VSM)	46
7. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	48
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	51
1.1. Πολυμερισμός αιωρήματος πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου)	52
1.2. Πολυμερισμός αιωρήματος πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με προσθήκη μαγνητίτη	53
1.3. Πολυμερισμός αιωρήματος πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με προσθήκη μαγκεμίτη	54

1.4. Πολυμερισμός αιωρήματος πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με προσθήκη σκόνης σιδήρου	56
2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ	57
2.1. Ανάλυση με χρήση του ιξωδομέτρου Ubbelohde	57
2.2. Ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων – X (XRD)	59
2.3. Ανάλυση με φασματοόμετρο υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR)	63
2.4. Ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	67
2.5. Ανάλυση με το οπτικό μικροσκόπιο	77
3. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	84
3.1. Γενικά συμπεράσματα	84
3.2. Προτάσεις	84
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	86
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	88

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία 20 χρόνια τα μαγνητικά υλικά προσελκύουν όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον των επιστημόνων προκειμένου να μελετηθούν οι ιδιότητές τους έτσι ώστε να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλη ποικιλία εφαρμογών. Συγκεκριμένα, σκόνες από οξειδία του σιδήρου όπως $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και Fe_3O_4 σε κλίμακα από 5 έως 20nm μελετώνται ευρέως λόγω της δομής τους, καθώς και λόγω των μαγνητικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπως στην μαγνητική εγγραφή, στην κατάλυση, ως ασπίδα προστασίας από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία καθώς επίσης και σε βιοϊατρικές εφαρμογές όπως στην διαγνωστική απεικόνιση με μαγνητική τομογραφία, στην ελεγχόμενη μεταφορά και αποδέσμευση φαρμακευτικών ουσιών, στα οστεοτσιμέντα για θεραπείες σε βλάβες και στον καρκίνο των οστών καθώς και στην υπερθερμία για την θεραπεία του καρκίνου. Συνθετικά πολυμερή όπως είναι το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) (PMMA), η πολυκαπρολακτόνη (PCL), η πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG), το πολυ(γλυκολικό οξύ) (PGA) όπως επίσης και φυσικά πολυμερή όπως η χιτοζάνη, το κολλαγόνο, η κυτταρίνη και το άμυλο μπορούν να συνδυαστούν ως μήτρες με μαγνητικά σωματίδια λόγω της βιοσυμβατότητάς τους για τέτοιου είδους εφαρμογές ως σύνθετα υλικά.

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η σύνθεση μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με την προσθήκη μεταλλικών οξειδίων του σιδήρου όπως: Fe_3O_4 και $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και σκόνης σιδήρου (Fepowder) και ο χαρακτηρισμός τους. Τέλος έγινε σύγκριση μεταξύ των τριών σκονών και των ποσοστών αυτών ως προς την δυνατότητα ενσωμάτωσή τους στην πολυμερική μήτρα.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Η ολοένα αυξανόμενη ανάγκη για καινούργια υλικά, έδωσε σημαντική ώθηση στην ανάπτυξη νέων σύνθετων υλικών. Με τον όρο σύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται υλικά που δημιουργούνται από τις τρεις βασικές κατηγορίες υλικών μέταλλα, κεραμικά, πολυμερή και προσθετικά υλικά ανόργανα ή οργανικά σε μορφή κοκκώδη ή ινώδη. Ανάλογα με το είδος της μήτρας που δέχεται τα προσθετικά υλικά, τα σύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται ως **μεταλλικά σύνθετα**, **κεραμικά σύνθετα** και **πολυμερικά σύνθετα**.

Τα ελαφρά και υψηλών προδιαγραφών σύνθετα πολυμερή υλικά αντικαθιστούν τα μέταλλα από πολλές εφαρμογές, όπως ακριβώς τα απλά πολυμερή έχουν ήδη αντικαταστήσει το χάλυβα που ήταν το κύριο κατασκευαστικό υλικό σε όγκο παραγωγής.

Η ανάπτυξη των σύνθετων υλικών οφείλεται στην πολυπλοκότητα της σημερινής τεχνολογίας, στην απαίτηση των ανθρώπων ιδιαίτερα των αναπτυσσόμενων χωρών για καλύτερο βιοτικό επίπεδο, στην εξάντληση των πηγών πετρελαίου και ανάπτυξη άλλων μορφών ενέργειας καθώς και στην εξοικονόμηση ενέργειας. Υπάρχουν όμως και δυσκολίες, αφού οι περιβαλλοντολόγοι θεωρούν τα πολυμερή σοβαρό παράγοντα υποβάθμισης του περιβάλλοντος και πιέζουν προς την κατεύθυνση της ανακύκλωσης των πλαστικών αντικειμένων.

Η χρήση των σύνθετων υλικών καλύπτει πολλές περιοχές, όπως συγκοινωνίες, κατασκευές, αντιδιαβρωτικά υλικά, ηλεκτρισμός και ηλεκτρονικά, οικιακός εξοπλισμός, αναψυχή, εξαρτήματα αεροπλάνων και διαστημοπλοίων και διάφορες άλλες εφαρμογές.

Σήμερα παράγονται περίπου 70 εκατομμύρια τόνοι συνθετικών πολυμερών το χρόνο, ενώ αναμένεται ο διπλασιασμός της ποσότητας αυτής στα επόμενα 20 χρόνια [1].

Παρακάτω συνοψίζεται η ιστορική ανασκόπηση των σύνθετων υλικών:

Πίνακας 1: Ιστορική ανάπτυξη των σύνθετων πολυμερών

Ημερομηνία (περίπου)	Υλικά
5000 π.χ.	Πάπυρος/πίσσα (βάρκες)
1500 π.χ.	Ξύλινα επιστρώματα
1909	Φαινολικό σύνθετο
1928	Σύνθετο ουρίας φορμαλδεΰδης
1938	Σύνθετο μελαμίνης φορμαλδεΰδης
1942	Πολυεστέρας ενισχυμένος με γυαλί
1946	Σύνθετα εποξειδικών ρητινών Νάυλον ενισχυμένο με γυαλί
1951	Πολυστυρένιο ενισχυμένο με γυαλί

1964	Πολυμερή ενισχυμένα με ίνες άνθρακα
1965	Πολυμερή ενισχυμένα με ίνες βορίου
1969	Υβριδικά συστήματα ινών άνθρακα, γυαλιού
1972	Ενισχυμένα με αραμιδικές ίνες πολυμερή
1975	Υβριδικά συστήματα αραμιδικών ινών και ινών άνθρακα

1.1. Σύνθετα πολυμερικής μήτρας

Ως σύνθετα πολυμερικά υλικά μπορούμε να χαρακτηρίσουμε τα πολυφασικά υλικά δύο ή περισσοτέρων συστατικών στα οποία το πολυμερές αποτελεί της συνεχή φάση, που περιέχουν προσθετικά υλικά ή ενισχυτικές ίνες. Όταν άλλοι τύποι πρόσθετων εισάγονται στο πολυμερές σε ποσότητα πάνω από 5%, ώστε να έχουν σημαντική επιρροή στις μηχανικές ιδιότητες, τότε τα υλικά που προκύπτουν θεωρούνται ως σύνθετα.

Παραδείγματα γεωμετρικής μορφολογίας των συνθέτων υλικών είναι κοκκώδη, ινώδη τυχαίας κατανομής, μικτός τύπος κοκκώδη – ινώδη, νιφάδες, προσανατολισμένες ίνες μικρού μήκους, παράλληλα νήματα μιας κατεύθυνσης, παράλληλα νήματα κυλινδρικά, υφασμένες ίνες, πολύστρωμα, υβριδικό τυχαίας κατανομής, υφασμένο υβριδικό και δίκτυο.

Ιδιαίτερη σημασία κυρίως στα κοκκώδη προσθετικά έχει η κατανομή του μεγέθους των κόκκων, επειδή επηρεάζει τις ιδιότητες του συνθέτου. Έτσι, η γνώση της παραπάνω κατανομής είναι αναγκαία για το σχεδιασμό της παραγωγής των συνθέτων, πράγμα που απασχολεί σοβαρά την τεχνολογία, καθώς γίνεται προσπάθεια ενσωμάτωσης ολοένα και μεγαλύτερης ποσότητας σχετικά φθηνών προσθετικών που θα μπορούσαν να βελτιώσουν τις ιδιότητες, ή ακόμη να επεκτείνουν την χρήση των σύνθετων υλικών.

Στον πίνακα που ακολουθεί περιέχονται τα υλικά που αποτελούν τα πληρωτικά υλικά των σύνθετων υλικών.

Κοκκώδη οργανικά	Κοκκώδη ανόργανα		Ινώδη οργανικά	Ινώδη ανόργανα
Ευλάλευρο Φελλός Κελύφη καρπών Άμυλο Άνθρακας Πρωτεΐνες	Γυαλί CaCO ₃ Αλουμίνα Οξείδιο Βηρυλλίου Οξείδιο σιδήρου Μαγνησία MgCO ₃ Πυριτικά Πυριτικό βάριο Ανθρακικό Πυρίτιο	TiO ₂ ZnO Ζιρκόνια Ενυδατωμένη Αλουμίνα Οξείδιο Αντιμονίου Σκόνη μετάλλων SiO ₂ Τιτανικό κάλιο Άργιλοι Δισουλφίδιο Μολυβενίου	Κυτταρίνη Μαλλί Άνθρακας Αραμιδική ίνα Naylon Πολυεστέρας	Αμίαντος Γυαλί Ίνες μετάλλου Τιτανικό Κάλιο Βόριο Αλουμίνα Μέταλλα CaSO ₄

Πίνακας 2: Πληρωτικά υλικά πολυμερών

Ως μήτρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν θερμοπλαστικά ή θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Ως θερμοπλαστικά πολυμερή χρησιμοποιούνται πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, πολυστυρένιο κλπ. Θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες που χρησιμοποιούνται ως μήτρες είναι κυρίως οι εποξειδικές, οι πολυεστερικές και οι ρητίνες φαινόλης – φορμαλδεΐδης. Ρητίνες υψηλών αποδόσεων (όπως π.χ. πολυϊμίδια) χρησιμοποιούνται για περιπτώσεις που το τελικό κατασκευαστικό αντικείμενο θα πρέπει να ικανοποιεί ακόμη υψηλότερες απαιτήσεις π.χ. να αντέχει σε υψηλότερες θερμοκρασίες. [1]

1.2.Σύνθετα μεταλλικής μήτρας

Τα σύνθετα μεταλλικής μήτρας (MMC, metalmatrixcomposites) άρχισαν να εμφανίζονται στις ΗΠΑ τη δεκαετία του 70 λόγω των αναγκών της αεροδιαστημικής, αλλά και της πολεμικής αεροπορίας. Χρησιμοποιήθηκαν ελαφρά μέταλλα και ιδίως κράματα αλουμινίου που ενισχύθηκαν με ίνες βορίου. Αρχικά υπήρξαν προβλήματα κατά την παρασκευή των μεταλλικών συνθέτων, αλλά με την πάροδο του χρόνου αναπτύχθηκαν κατάλληλα επιστρώματα και νέες αδρανείς ίνες για την αντιμετώπιση τους. Όμως, ακόμη και σήμερα τα σύνθετα μεταλλικής μήτρας βρίσκονται σε στάδιο ανάπτυξης ή στα πρώτα βήματα της βιομηχανικής παραγωγής και δεν είναι ευρέως διαδεδομένα, όπως τα πολυμερικά σύνθετα.

Τα σύνθετα μεταλλικής μήτρας έχουν πολλά πλεονεκτήματα ως προς τα μονολιθικά μέταλλα, επειδή παρουσιάζουν μεγαλύτερο ειδικό μέτρο ελαστικότητας (E/ρ), μεγαλύτερη ειδική αντοχή (σ/ρ), καλύτερες ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής και καλύτερη αντίσταση στη φθορά. Οι ιδιότητές τους αυτές τα κάνει εφαρμόσιμα στην αεροδιαστημική, αεροπορία για την κατασκευή θαλάμων καύσης, εναλλάκτων θερμότητας, σωληνώσεων, πτερύγων αεροπλάνων, ελίκων ελικοπτέρων κ.ά. Μειονεκτήματα είναι η μικρότερη σκληρότητα και το κόστος.

Συγκρινόμενα με τα περισσότερα πολυμερικά σύνθετα έχουν ορισμένες καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, όπως μεγαλύτερη αντοχή σε διάτμηση ή συμπίεση και καλύτερες επιδόσεις σε υψηλές θερμοκρασίες. Ακόμη πλεονεκτούν σε ορισμένες φυσικές ιδιότητες π.χ. μικρότερη απορρόφηση υγρασίας, υψηλότερη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα και καλύτερη αντοχή σε ακτινοβολίες.

Η παραγωγή των συνθέτων μεταλλικής μήτρας χωρίζεται στην παραγωγή στερεάς (μήτρα σε μορφή κόκκων ή λεπτών φύλλων) και υγρής φάσης (χύτευση) και στην απόθεση (συναπόθεση με ψεκασμό). [1]

1.3.Σύνθετα κεραμικής μήτρας

Τα κεραμικά υλικά είναι από τη φύση τους πιο ανθεκτικά στην οξειδωση και στην υποβάθμιση σε υψηλές θερμοκρασίες. Από την άλλη, οι τιμές δυσθραυστότητας τους είναι πολύ χαμηλές, μπορεί όμως να βελτιωθεί σημαντικά με πρόσθετα, για παράδειγμα κόκκους, ίνες ή βελόνες, που μπορούν να ενσωματωθούν στην κεραμική μήτρα. Ουσιαστικά, αυτή η βελτίωση στις ιδιότητες θραύσης είναι αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αναπτυσσόμενων ρωγμών και των σωματιδίων της

δισπαρμένης φάσης. Η έναρξη ρωγμής συνήθως λαμβάνει χώρα στη μητρική φάση, ενώ η διάδοση ρωγμής εμποδίζεται ή δυσκολεύεται από τα σωματίδια, τις ίνες ή τις βελόνες.

Τα σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας μπορούν να παραχθούν χρησιμοποιώντας συμπίεση σε υψηλή θερμοκρασία, ισοστατική συμπίεση σε υψηλή θερμοκρασία και τεχνικές συμπύκνωσης υγρής φάσης.

Όσον αφορά εφαρμογές, οι μήτρες οξειδίου του αλουμινίου ενισχυμένες με βελόνες SiC χρησιμοποιούνται ως προσθήκες σε εργαλεία κοπής για την επεξεργασία σκληρών μεταλλικών κραμάτων. Οι ζωές του εργαλείου γι' αυτά τα υλικά είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των τσιμέντων των καρβιδίων. [1]

1.4.Σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα

Από τα πιο προηγμένα και υποσχόμενα βιομηχανικά υλικά είναι τα σύνθετα υλικά μήτρας άνθρακα ενισχυμένα με ίνα άνθρακα, που συχνά ονομάζεται σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα. Αυτά τα υλικά είναι νέα και ακριβά, οπότε δε χρησιμοποιούνται ευρέως επί του παρόντος. Οι επιθυμητές ιδιότητες που έχουν, όπως υψηλά μέτρα και αντοχές σε εφελκυσμό, διατηρούνται σε θερμοκρασίες πέραν των 2000°C, αντοχές σε ερπυσμό και σχετικά μεγάλες τιμές δυσθραυστότητας. Επιπλέον, τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα παρουσιάζουν μικρούς συντελεστές θερμικής διαστολής και σχετικά υψηλές θερμικές αγωγιμότητες. Το μεγαλύτερο μειονέκτημά τους είναι η τάση να οξειδώνονται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα βρίσκουν εφαρμογή σε μηχανές πυραύλων, ως υλικά τριβής σε αεροσκάφη και σε προηγμένα αυτοκίνητα, για καλούπια συμπίεσης υψηλών θερμοκρασιών, σε εξαρτήματα για προηγμένες μηχανές αεροστροβίλου και ως προστατευτικές ασπίδες για τα διαστημικά οχήματα πολλαπλών εισόδων. Η κύρια αιτία που καθιστά αυτά τα σύνθετα υλικά πολύ ακριβά είναι οι σχετικά σύνθετες τεχνικές παραγωγής που χρησιμοποιούνται.[1]

2. ΠΟΛΥΜΕΡΗ

2.1.Εισαγωγή:

Τα **πολυμερή** είναι μακρομοριακές ενώσεις, δηλαδή ενώσεις που αποτελούνται από μεγάλα μόρια, δηλαδή από μόρια που σχηματίζονται από έναν μεγάλο αριθμό ατόμων και μάλιστα με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών μονάδων.

Τέτοιες μακρομοριακές ενώσεις απαντώνται στη φύση ως οργανικές, όπως η κυτταρίνη, τα ένζυμα, το φυσικό καουτσούκ, ή ως οργανικές, όπως το πολυμερές θείο και το πυριτικό οξύ, καθώς και επίσης μπορούν να παρασκευασθούν συνθετικά, όπως το πολυαιθυλένιο, ο πολυεστέρας και η σιλικόνη. Η δομή των μακρομοριακών ενώσεων έχει μεγάλη σημασία για τις χαρακτηριστικές ιδιότητες που εμφανίζουν τέτοια υλικά.

Οι ασυνήθιστες ιδιότητες διαφόρων πολυμερών υλικών σε σύγκριση με τα παραδοσιακά υλικά (μέταλλο, κεραμικά κλπ.), ικανοποιώντας τις τεχνολογικές απαιτήσεις της εποχής μας, οδήγησαν σε μια πλατιά χρησιμοποίηση αυτών των

υλικών. Έτσι σήμερα τα πολυμερή υλικά ευρίσκουν σημαντικότερη εφαρμογή στους τομείς της συσκευασίας, της οικοδομής, της ηλεκτροτεχνίας, των μεταφορικών μέσων, των συσκευών κλπ. Η σύγχρονη τεχνολογία θέτει συνεχώς μεγαλύτερες απαιτήσεις στο φάσμα των ιδιοτήτων των πολυμερών υλικών. Αυτές οι απαιτήσεις επεκτείνονται εν μέρει ακόμη και σε εξωτικές περιοχές και σε σχεδόν εξωπραγματικό χώρο. Μερικές περιοχές ιδιοτήτων, όπου μελλοντικά αναμένεται πλατιά χρησιμοποίηση πολυμερών υλικών είναι:

- Η ακαμψία και η ελαστικότητα (διερεύνηση στην αντικατάσταση μετάλλων από πολυμερή, π.χ. στον τομέα των μεταφορικών μέσων)
- Η θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (έτσι ώστε π.χ. πολυμερή υλικά να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα θερμά τμήματα του κινητήρα του αυτοκινήτου).
- Η διαχωριστική ικανότητα ουσιών μικρού μοριακού βάρους (διεύρυνση στη χρησιμοποίηση πολυμερών με τη μορφή μεμβρανών και ιονεναλλακτικών ρητινών, π.χ. στην υδρομεταλλουργία, βιοχημεία κλπ.)
- Η ηλεκτρική και οπτική αγωγιμότητα (με χρησιμοποίηση πολυμερών υλικών π.χ. στην κατασκευή ελαφρών πλαστικών μπαταριών αυτοκινήτου).
- Οι φαρμακολογικές ιδιότητες (που θα ανοίξουν νέους δρόμους στην καταπολέμηση ασθενειών π.χ. με την αποθήκευση πληροφοριών σε διάφορα τμήματα του μακρομορίου που να προσαρμόζουν τον μεταβολισμό της ύλης).

Η βιομηχανική παραγωγή των πολυμερών αποτελεί τυπική περίπτωση παραγωγής χημικών προϊόντων και συνδέεται με βασικές χημικομηχανικές γνώσεις. Η χρησιμοποίηση πολυμερών υλικών στην πράξη προϋποθέτει τη γνώση των φυσικών και τεχνικών ιδιοτήτων τους και απαιτεί την επιλογή μεθόδων για την επεξεργασία και τη μορφοποίηση τους. Τα πολυμερή σε πολλές περιπτώσεις στην πράξη αντικαθιστούν μέταλλα, πράγμα το οποίο οφείλεται όχι μόνο στις εξαιρετικές ιδιότητες τους, αλλά και στην ευκολότερη επεξεργασία τους σε σύγκριση με τα μέταλλα. Τα τελευταία για την επεξεργασία τους απαιτούν πολυπλοκότερες εγκαταστάσεις, έτσι ώστε η παραγωγή τους γίνεται οικονομικά επιτρεπτή μόνο για παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Έτσι η παραγωγή πολυμερών σε βιομηχανικά αναπτυσσόμενες χώρες, όπως η Ελλάδα, είναι ιδιαίτερα ελκυστική.

Συμπερασματικά τα πολυμερή χρησιμοποιούνται κυρίως λόγω των ποικίλων, αξιολογών ιδιοτήτων τους και των δυνατοτήτων επεξεργασίας τους. Επί πλέον οι ιδιότητες τους μπορούν σκόπιμα να μεταβληθούν. Ιδιαίτερα πρέπει να αναφερθούν η χαμηλή πυκνότητα τους και η σταθερότητα τους έναντι διαβρώσεως.[1]

2.2. Κατηγορίες πολυμερών

Τα πολυμερή μπορούν να καταταγούν σε ανόργανα και σε οργανικά πολυμερή. Παρ' όλα αυτά είναι πολύ δύσκολο να γίνει ένας σαφής διαχωρισμός, αφού υπάρχουν πολλές διαφορετικές ενδιάμεσες ενώσεις μεταξύ των δύο κατηγοριών.

- Ως **οργανικά πολυμερή** χαρακτηρίζονται τα πολυμερή άνθρακα που εκτός από άτομα άνθρακα περιέχουν και άτομα υδρογόνου, οξυγόνου, αζώτου, θείου και αλογόνων και μάλιστα μπορούν τα άτομα οξυγόνου, αζώτου και θείου να

συμμετέχουν στον κορμό της αλυσίδας του μακρομορίου. Στα οργανικά πολυμερή συμπεριλαμβάνονται επίσης πολυμερή που περιέχουν και άλλα στοιχεία στο μακρομόριο τους με την προϋπόθεση ότι τα άτομα αυτών των στοιχείων δεν περιέχονται στον κορμό της κύριας αλυσίδας.

- Ως **ανόργανα πολυμερή** χαρακτηρίζονται όλα τα πολυμερή που στον κορμό της αλυσίδας του μακρομορίου δεν περιλαμβάνονται άτομα άνθρακα ή περιλαμβάνονται άτομα άνθρακα που όμως δε φέρουν υποκαταστάτες υδρογόνου (περίπτωση γραφίτη).

Η φυσική συμπεριφορά των πολυμερών, π.χ. κατά τη θέρμανση τους, επιβάλλει μια συσχέτιση με τη μοριακή δομή τους, με αποτέλεσμα την κατάταξη των πολυμερών σε τρεις κατηγορίες: τα θερμοπλαστικά, τα θερμοσκληρυνόμενα και τα ελαστομερή. Η κατάταξη αυτή έχει μεγάλη σημασία για την πράξη. Γνωρίζοντας κανείς ότι ένα πολυμερές ανήκει σε μία από αυτές τις κατηγορίες μπορεί αμέσως να προσανατολισθεί αρκετά για τη μοριακή του δομή και γενικά για τη φυσική του συμπεριφορά.

- **Θερμοπλαστικά** (thermoplastics): είναι τα πολυμερή που αποκτούν πλαστικότητα και μορφοποιούνται με την επίδραση θερμοκρασίας και πίεσως. Το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό και το πολυμερές μπορεί επανειλημμένα να θερμανθεί και να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση χωρίς καμία χημική μεταβολή. Επίσης τήκονται, διαποτίζονται (φουσκώνουν) από διαλύτες και διαλύονται. Τα μόρια τους είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα.

Κάποια παραδείγματα θερμοπλαστικών πολυμερών είναι τα εξής:

- ο Πολυπροπυλένιο– PP (Συσκευασία τροφίμων, οικιακές συσκευές.)
 - ο Πολυαιθυλένιο– PE (Πλαστικές σακούλες, πλαστικές φιάλες, σωλήνες.)
 - ο Χλωριούχο πολυβινύλιο ή πολυβινυλοχλωρίδιο – PVC (Μόνωση ηλεκτρικών καλωδίων, δίσκοι γραμμοφώνων, κουφώματα.)
 - ο Nylon ή πολυαμίδες (Διακόπτες, πρίζες, τάπητες, μελανοταινίες, συνθετικά υφάσματα, πετονιά.)
- **Θερμοσκληρυνόμενα** (thermosetting resins): είναι τα πολυμερή που στη τελική φάση επεξεργασίας με την επίδραση θερμότητας αποκτούν διασταυρωμένες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Τα μόρια δηλαδή συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους και έτσι επιτυγχάνεται τέτοια συνοχή στο πλέγμα, ώστε δεν μπορεί πλέον το πολυμερές να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση. Η διαδικασία της θερμοσκληρύνσεως (ή σκληρύνσεως) είναι δηλαδή μη επαναλήψιμη. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι συνήθως πολύ σκληρά, ανθεκτικά στη θερμότητα, δε μορφοποιούνται με πλαστικότητα, είναι άτηκτα, αδιάλυτα και διαποτίζονται μόνο πολύ λίγο από διαλύτες.

Κάποια παραδείγματα θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών είναι τα εξής:

- ο Βακελίτης (Καλές μηχανικές ιδιότητες, προφυλακτήρες αυτοκινήτων, δάπεδα.)
- ο Εποξειδική ρητίνη (Ακριβό υλικό, κόλλες, ανθρακονήματα, σκάφη θαλάσσης.)

- ο Πολυεστερικές ρητίνες (τα πολυεστερικά πλαστικά γενικά μπορεί να είναι είτε θερμοπλαστικά είτε θερμοσκληρυνόμενα, ανάλογα με τη χημική σύσταση, ενώ οι ακόρεστοι πολυεστέρες ή αλλιώς πολυεστερικές ρητίνες είναι θερμοσκληρυνόμενα. Παρόμοιες εφαρμογές με εποξειδική ρητίνη, φτηνότερο.)
- ο Βινυλεστέρας (Μηχανικές ιδιότητες και κόστος κάπου ανάμεσα σε πολυεστέρες και εποξειδικές ρητίνες, χρησιμοποιείται εκτεταμένα σε σύνθετα, ενισχυμένα με ίνες, πλαστικά.)
- **Ελαστομερή** (elastomers): είναι τα πολυμερή που έχουν ανεπτυγμένη την ιδιότητα της ελαστικότητας ελαστομερούς και που εφελκόμενα παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση, με ταχεία και πλήρη επαναφορά (όταν παύσει να εξασκείται η εφελκούμενη δύναμη). Τα μακρομόρια αυτών των πολυμερών εμφανίζουν μερικές διασταυρούμενες συνδέσεις, που όμως δεν είναι εκτεταμένες ώστε να δώσουν πλέγμα. Κατά τον εφελκυσμό, τα τμήματα των αλυσίδων που είναι περιπλεγμένα μεταξύ των σημείων συνδέσεων των αλυσίδων μπορούν να ολισθήσουν και να εκταθούν. Συνολικά όμως οι αλυσίδες συγκρατούνται με αυτές τις διασταυρώσεις των κυρίων δεσμών και δεν μπορούν να απομακρύνονται μεταξύ τους. Αυτές οι διασταυρώσεις παίζουν δηλαδή τον ρόλο ενδιάμεσων γεφυρών που δεν επιτρέπουν καμία μόνιμη πλαστική μεταβολή της μορφής του υλικού αλλά, όταν παύσει να εξασκείται η εξωτερική δύναμη, φροντίζουν να λάβει πάλι το υλικό την αρχική του μορφή, καθόσον τα τμήματα των αλυσίδων λόγω της θερμικής κίνησης λαμβάνουν την αρχική τους περιπλεγμένη θέση. Τα ελαστομερή είναι άτηκτα, αδιάλυτα αλλά διαποτίζονται από διαλύτες. [2]

Πρακτικά μπορεί κάθε συνθετικό πολυμερές, εφόσον υποστεί αντίστοιχη χημική τροποποίηση, να χρησιμοποιηθεί ως θερμοπλαστικό, ως θερμοσκληρυνόμενο και ως ελαστομερές. Στην εφαρμογή όμως έχει προκύψει ότι ορισμένα υλικά χρησιμοποιούνται καλύτερα, όταν ευρίσκονται σε μια ορισμένη χημική κατάσταση. Ως εκ τούτου χρησιμοποιούνται τα περισσότερα συνθετικά πολυμερή μόνον ως θερμοπλαστικά ή ως θερμοσκληρυνόμενα ή ως ελαστομερή. Συνήθως για να αναγνωρίζει κανείς ότι ένα συνθετικό πολυμερές χρησιμοποιείται ως θερμοσκληρυνόμενο, ομιλεί κανείς για **ρητίνη** (resin), ενώ προκειμένου για χρήση ως ελαστομερούς, ομιλεί κανείς στην πράξη για **καουτσούκ** (rubber).

Όσον αφορά το είδος των ατόμων που συνδέονται προς σχηματισμό της αλυσίδας μπορεί να είναι όμοια μεταξύ τους ή ανόμοια. Στην πρώτη περίπτωση μιλάμε για **ομοαλυσωτά** πολυμερή, ενώ στη δεύτερη περίπτωση για **ετεροαλυσωτά** πολυμερή (λόγω επιπλέον στοιχείων πέρα του άνθρακα που περιέχουν στην αλυσίδα τους) όπως έχει ήδη αναφερθεί και στα ανόργανα πολυμερή.

Εάν σε ένα πολυμερές τα μακρομόρια του αποτελούνται μόνο από ένα είδος δομικών μονάδων, το πολυμερές ονομάζεται **ομοπολυμερές** (homopolymers). Τα **συμπολυμερή** (copolymers) αποτελούνται από δύο ή περισσότερα είδη δομικών μονάδων και διακρίνονται σε:

- **Συνήθη** συμπολυμερή, που αποτελούνται από μικρά ομοπολυμερή τμήματα και υποδιαιρούνται σε:
 - **Τυχαία** συμπολυμερή (statistical), στα οποία οι δομικές μονάδες εναλλάσσονται τυχαία.
 - **Εναλλασσόμενα** συμπολυμερή (alternating), στα οποία οι διαφορετικές δομικές μονάδες εναλλάσσονται στην αλυσίδα μια προς μία.
- **Αδρομερή** συμπολυμερή (block), τα οποία αποτελούνται από μεγάλα ομοπολυμερή τμήματα, που συνδέονται κατά μήκος της αλυσίδας.
- **Ενοφθαλμισμένα** συμπολυμερή (graft), τα οποία αποτελούνται από ένα βασικό κορμό ομοπολυμερούς, από τον οποίο αναπτύσσονται διακλαδώσεις (ενοφθαλμίσματα) από ομοπολυμερή τμήματα του άλλου είδους δομικών μονάδων.

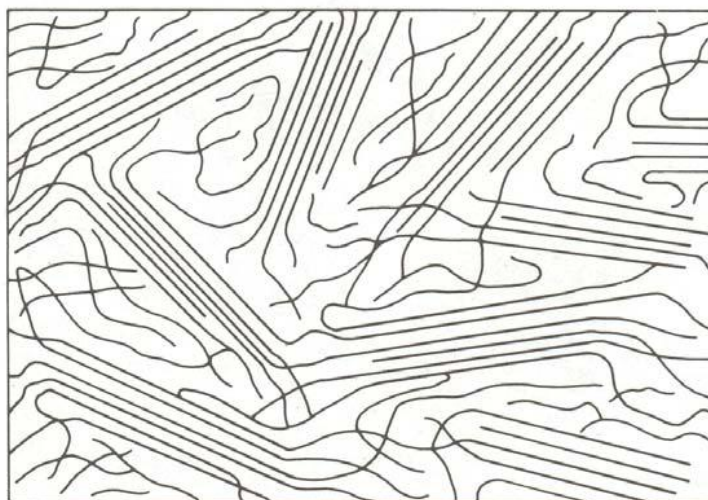
Αναφέρεται επίσης η περίπτωση των «**πολυμιγμάτων**» (polyblends), στα οποία ολόκληρες αλυσίδες ενός μονομερούς διαδέχονται ολόκληρες αλυσίδες του άλλου μονομερούς (χωρίς να είναι χημικά ενωμένες με τις προηγούμενες).



Εικόνα 1: Συμπολυμερή (copolymers)

Για την στερεά κατάσταση των πολυμερών υπάρχουν δύο ιδανικές καταστάσεις: πολυμερή με **τέλειους κρυστάλλους** (ideal crystals) και **πλήρως άμορφα** πολυμερή (totally amorphous). Στην πρώτη περίπτωση υπάρχει μια τέλεια τοποθέτηση με τάξη ή οργάνωση (order) μακρομορίων σε ιδανικούς κρυστάλλους, ενώ στη θερμοκρασία τήξεως (melting temperature) μετατρέπονται οι κρύσταλλοι σε τήγμα που είναι ιδανικά πλήρως διαταραγμένο ή ανοργάνωτο (disorder). Από την άλλη μεριά τα άμορφα πολυμερή μπορούν να θεωρηθούν ως «παγωμένα τήγματα πολυμερών» (frozen – in polymermelts) και είναι υαλώδη πολυμερή (polymerglasses) που μετατρέπονται σε τήγμα στη θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως (glass temperature), που θα αναλυθεί παρακάτω. Συνήθως τα πολυμερή είναι **ημικρυσταλλικά** (μερικώς κρυσταλλικά), αποτελούνται δηλαδή από άμορφες και από κρυσταλλικές περιοχές και η κρυσταλλικότητα τους δηλώνεται ως ένα αντίστοιχο % ποσοστό επί του συνόλου.

Η ύπαρξη τάξεως στο χώρο (σε τρεις διαστάσεις) σε ατομικό μέγεθος της ύλης ονομάζεται **κρυσταλλικότητα** (crystallinity). Το κρυσταλλικό κύτταρο (unit cell) περιγράφει την μικρότατη, κανονικά επαναλαμβανόμενη δομή ενός παραλληλεπίπεδου, την οποία δημιουργεί ένας κρύσταλλος με παράλληλες τοποθετήσεις στις τρεις διαστάσεις. Τα παραλληλεπίπεδα χαρακτηρίζονται με τρεις πλεγματικές σταθερές (lattice constants) a , b , c (nm) και τρεις πλεγματικές γωνίες (lattice angles) α , β , γ ($^{\circ}$). τα κρυσταλλικά κύτταρα των πολυμερών, ανάλογα με το είδος των a , b , c ($= 90^{\circ}$ ή $\neq 90^{\circ}$) και των a , b , c εντάσσονται στα γνωστά επτά **κρυσταλλικά συστήματα** (crystalline systems): κυβικό (συνήθως σε περιπτώσεις ανδρομερών συμπολυμερών), εξαγωνικό, τετραγωνικό, τριγωνικό, (ορθο)ρομβικό, μονοκλινές και τρικλινές.[1]



Εικόνα 2: Η δομή ενός ημι-κρυσταλλικού πολυμερούς (semi-crystalline)

2.3. Ιδιότητες πολυμερών

Οι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους με αυξανόμενη θερμοκρασία μεταβάλλουν την κατάστασή τους, έτσι ώστε στη θερμοκρασία τήξεως μεταβαίνουν κατά τρόπο ορατό από την κρυσταλλική στην υγρή κατάσταση, ενώ στη θερμοκρασία βρασμού μεταβαίνουν από την υγρή στην αέρια κατάσταση. Κάθε μία από αυτές τις μεταβάσεις θερμοδυναμικά συνοδεύεται από μια απότομη μεταβολή της ενθαλπίας ή του όγκου.

Τα πολυμερή υπάρχουν σε κρυσταλλική (ordered) ή άμορφη (random) κατάσταση. Γιατα άμορφα υπάρχει μία θερμοκρασία που λέγεται **θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης** (glasstransition temperature), T_g , κάτω από την οποία το υλικό συμπεριφέρεται σαν γυαλί π.χ. είναι σκληρό και δύσκαμπτο (hard and rigid). Τα κρυσταλλικά πολυμερή (crystalline polymers) επίσης έχουν T_g , αλλά αυτή η θερμοκρασία μετάπτωσης είτε αποκρύπτεται σε κάποιο βαθμό από την παρουσία της κρυσταλλικής φάσης ή είναι κάτω από 0°C και έτσι δεν έχει πρακτική σημασία. Αντιστοιχεί σε χαμηλή κινητικότητα (low mobility) της αλυσίδας επειδή τα μόρια είναι καλά στοιβαγμένα (well-packed) στην κρυσταλλική τους μορφή. Τα κρυσταλλικά πολυμερή χαρακτηρίζονται από την ικανότητα των μορίων να

σχηματίζουν τρισδιάστατες ιεραρχημένες διατάξεις (3-D ordered arrays). Τήκονται σε μια ειδική θερμοκρασία, τη θερμοκρασία τήξης, T_m .

Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζουν επίσης θερμοκρασία τήξεως οφειλομένη στην κρυσταλλική περιοχή τους καθώς και θερμοκρασία μεταπτώσεως T_g λόγω της άμορφης περιοχής τους.[1]

2.3.1. Θερμικές ιδιότητες

Οι θερμοκρασιακές περιοχές χρησιμοποίησης των πολυμερών είναι ουσιαστικά στενότερες από αυτές των μετάλλων, των υάλων και των λίθων. Ακόμη και για τη θερμοκρασιακή περιοχή χρησιμοποίησης τους με αυξανόμενη θερμοκρασία ελαττώνεται η αντοχή τους και μάλιστα εντονότερα στα θερμοπλαστικά από ότι στα θερμοσκληρυνόμενα και ελαστομερή πολυμερή.

Η θερμική διαστολή των πολυμερών είναι γενικά μεγαλύτερη από αυτή των άλλων υλικών. Η υψηλή θερμική διαστολή των πολυμερών πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για τον καθορισμό των ορίων ανοχής των κατασκευαστικών τμημάτων από αυτά ή σε συνδυασμό τους με άλλα υλικά.

Η θερμική αγωγιμότητα των πολυμερών είναι πολύ χαμηλή. Έτσι τα πολυμερή είναι πολύ καλοί μονωτές θερμότητας, ενώ τα αφρώδη πολυμερή είναι ακόμη καλύτεροι μονωτές θερμότητας.

Στα πολυμερή η θερμοχωρητικότητα είναι σχετικά χαμηλή. Επίσης, είναι προσιτή μόνο η ειδική θερμοχωρητικότητα (ειδική θερμότητα) C_p υπό σταθερή πίεση και για θεωρητικές επεξεργασίες η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο C_v . [1]

2.3.2. Μηχανικές ιδιότητες

Η μηχανική αντοχή των (μη ενισχυμένων) πολυμερών είναι σχετικά χαμηλή, αλλά κατόπιν ενισχύσεως τους, ιδιαίτερα με ίνες υάλου και με υψηλών αντοχών ίνες (όπως ίνες άνθρακα, αραμιδικές ίνες) η μηχανική αντοχή τους γίνεται πολύ υψηλή.

Η επιμήκυνση κατά την εφελκυστική καταπόνηση των πολυμερών είναι σχετικά μεγάλη σε όλα τα πολυμερή (ακόμη και στα ενισχυμένα). Η αντοχή σε θλίψη των πολυμερών είναι γενικά υψηλή. Η επιφανειακή σκληρότητα των πολυμερών δεν είναι και πολύ μεγάλη. Η χρονική αντοχή τους σε καταπόνηση είναι περισσότερο ή λιγότερο μικρή. Λόγω του φαινομένου του ερπυσμού (οφειλομένου στην ιξωδοελαστική συμπεριφορά τους) δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα πολυμερή σε υψηλών καταπονήσεων κατασκευές, αντίθετα με ενισχυμένα πολυμερή υψηλών μηχανικών αντοχών. Η αντοχή σε ταλάντωση διάρκειας είναι συνήθως κάτω από τις κανονικές τιμές για τα συνήθη πολυμερή. Η αντοχή σε κρούση των δοκιμίων των πολυμερών χωρίς εγκοπή είναι γενικά σαφώς μεγαλύτερη από αυτών που έχουν εγκοπή. Οξείες ακμές και έντονες μεταβολές της διατομής οδηγούν σε εσωτερικές τάσεις που μειώνουν την αντοχή του πολυμερούς. Η αντοχή σε κρούση των δοκιμίων με εγκοπή βελτιώνεται με χρησιμοποίηση ινωδών πληρωτικών υλικών, ενώ με χρησιμοποίηση μεγάλου μήκους ινών, η εγκοπή του δοκιμίου δεν οδηγεί σε καμία απώλεια αντοχής.[1]

2.3.3. Ηλεκτρικές ιδιότητες

Τα πολυμερή γενικά έχουν υψηλή ηλεκτρική μονωτική ικανότητα, πράγμα που επιτρέπει σε διάφορα πολυμερή να χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρικοί μονωτές (π.χ. ηλεκτρικά καλώδια που περιβάλλουν το μεταλλικό αγωγό). Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια, αναπτύσσεται η έρευνα γύρω από πολυμερή που από μόνα τους είναι ηλεκτρικοί ημιαγωγοί (ή γίνονται έτσι με την προσθήκη ορισμένων δοτών ή δεκτών ηλεκτρονίων), με προοπτικές χρησιμοποίησής τους σε μπαταρίες, ηλιακά κύτταρα κ.ά.. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες, προσδιορίζονται με πολλές μεθόδους, όπως ο προσδιορισμός της ηλεκτρικής αντιστάσεως, προσδιορισμός της διηλεκτρικής σταθεράς (σε εναλλασσόμενο ρεύμα όπου το υλικό είναι διηλεκτρικό μέσο) κλπ. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες μπορούν να συσχετισθούν με τη δομή του πολυμερούς, χρησιμοποιούμενες συχνά για τον χαρακτηρισμό της. Εξωτερικοί παράγοντες, όπως η υγρασία και η θερμοκρασία επηρεάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες αλλά και πρόσθετες ουσίες που μπορεί να υπάρχουν στην μορφοποιημένη μάζα του πολυμερούς (π.χ. πλαστικοποιητές). Επιπροσθέτως, στα περισσότερα πολυμερή εμφανίζεται ηλεκτροστατική φόρτιση λόγω της υψηλής επιφανειακής αντιστάσεώς τους. Αυτή μπορεί να εμφανισθεί με επαφή υπό τριβή επιφανειών πολυμερούς με άλλο πολυμερές ή άλλο αγωγό, καθώς επίσης και με ρεύμα αέρα. Οι αρνητικές συνέπειες αυτού του φαινομένου είναι η έλξη σκόνης, η εμφάνιση σπινθήρων και το κόλλημα μεταξύ λεπτών φύλλων, πράγμα που δυσκολεύει την επεξεργασία και την χρήση των πολυμερών. [1]

2.3.4. Οπτικές ιδιότητες

Οι οπτικές ιδιότητες διαφόρων πολυμερών προσδιορίζονται με διάφορους μεθόδους, όπως με προσδιορισμό του δείκτη διαθλάσεως, της στιλπνότητας (προσδιορισμός της αναλογίας της έντασης του ανακλωμένου προς αυτή του προσπίπτοντος φωτός), της θολότητας (αναλογία της έντασης του διασκορπιζομένου φωτός υπό γωνία 80° προς την ένταση του προσπίπτοντος φωτός κάθετα προς το δείγμα), καθώς επίσης και με φασματομετρικές μεθόδους (ορατό, υπεριώδες φως), με πολωμένο φως, με ακτίνες Rontgen κλπ. Από τέτοιες μετρήσεις εξάγονται επίσης συμπεράσματα για τη δομή των πολυμερών.[1]

2.3.5. Ακουστικές ιδιότητες

Η ικανότητα των πολυμερών για την απορρόφηση του ήχου είναι πολύ μεγάλη, ενώ η ταχύτητα διαδόσεως του ήχου δια μέσου αυτών είναι μικρή. Έτσι, τα αφρώδη και τα ινώδη πολυμερή είναι ιδανικά υλικά απορροφήσεως του ήχου, πράγμα που επιτρέπει τη χρησιμοποίηση τέτοιων κατάλληλων πολυμερών για την απόσβεση του ήχου διαφόρων μηχανών, κελυφών (θηκών) κλπ. Εξετάσεις ακουστικότητας στα πολυμερή χρησιμεύουν επίσης για τον προσδιορισμό διαφόρων ιδιοτήτων του υλικού, όπως είναι το μέτρο ελαστικότητας, η ταχύτητα διαδόσεως κύματος, η απόσβεση κλπ., πράγμα που επιτρέπει επίσης να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για τη μοριακή δομή του υλικού.[1]

2.4. Σύνθεση πολυμερών:

Πολυμερισμός είναι μια επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση όπου ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (μονομερή) ενώνονται και σχηματίζουν μακρομοριακές ενώσεις (πολυμερή).

Μονομερή είναι τα μόρια τα οποία χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό του πολυμερούς.

Απαραίτητη προϋπόθεση για να μπορέσουν τα μονομερή να δώσουν αντίδραση πολυμερισμού είναι να έχουν δραστηριότητα τουλάχιστον δύο. **Δραστηριότητα** είναι ο αριθμός των ικανών (δραστικών) θέσεων προς αντίδραση σε ένα μόριο.

Ομοπολυμερή ονομάζονται τα πολυμερή που αποτελούνται από ένα είδος δομικών μονάδων.

Συμπολυμερή ονομάζονται τα πολυμερή των οποίων τα μόρια αποτελούνται από δύο είδη δομικών μονάδων.

Στην απλούστερη περίπτωση, ένα πολυμερές αποτελείται από μία απλή επαναλαμβανόμενη μονάδα (simple repeating unit), που όλες μαζί σχηματίζουν μία γραμμική αλυσίδα:

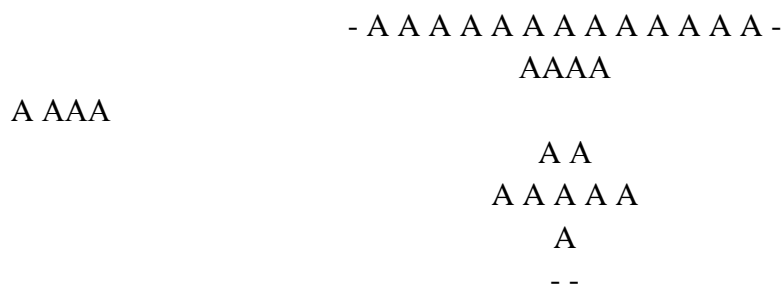


Οι αλυσίδες πολυμερών μπορεί να έχουν διαφορετική δομή, όπως γραμμικά (linear) ή πολυκλαδικά (branched) πολυμερή:

- **Γραμμικά (linear)**

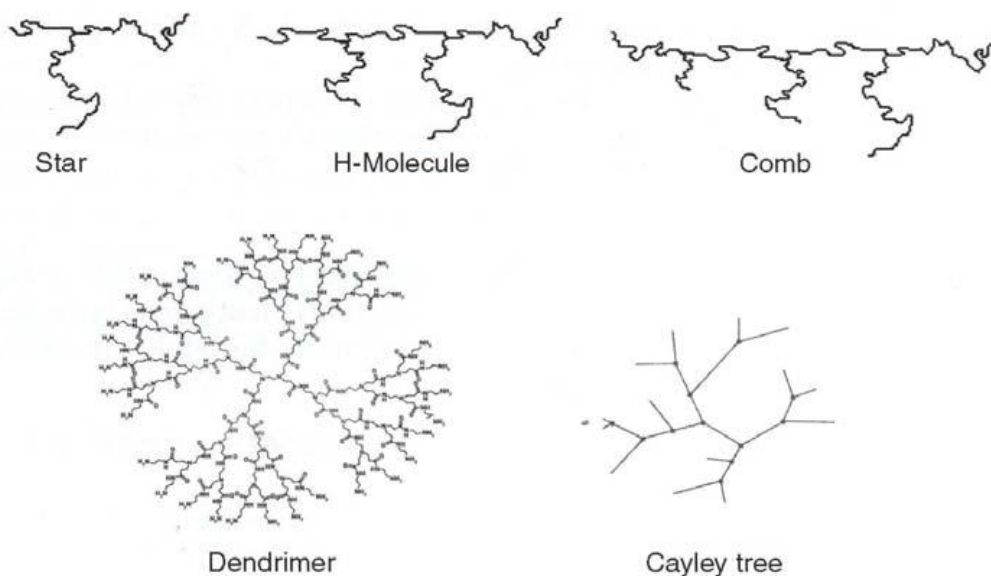
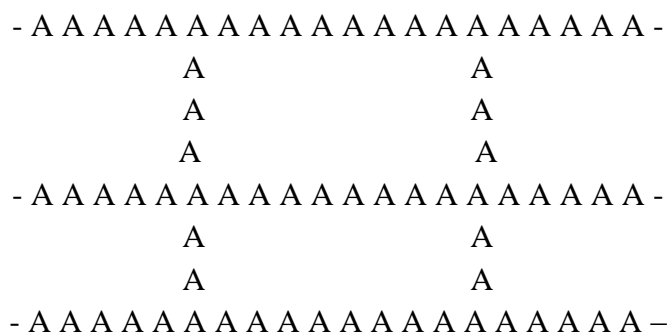


- **Διακλαδόμενο (branched)**



Οι διακλαδώσεις μπορεί να είναι είτε μικρές ή μεγάλες και μπορεί να έχουν και επί πλέον διακλαδώσεις (δενδριτική δομή - dendritic structure). Μία ειδική περίπτωση δομής είναι η δομή σε δίκτυα, όπου το κάθε σημείο διακλάδωσης έχει n διακλαδώσεις, και η δομή του επαναλαμβάνεται πολλαπλές φορές (propagated multiple generations).

- **Δικτυωμένα (networks)**



Εικόνα 3: Διάφορες δομές διακλάδωσης (branched structures)

Η δομή αυτή είναι ικανή να σχηματίζει ένα τρισδιάστατο δίκτυο (3-D network structure), π.χ. όπως το βουλκανισμένο/ενθειωμένο ελαστικό/καουτσούκ (vulcanized rubber). Τα πολυμερή με δικτυωμένη δομή δεν ρέουν και είναι βασικά σκληρά στερεά.

Βαθμός πολυμερισμού είναι το μέγεθος που εκφράζει τον αριθμό των δομικών μονάδων οι οποίες συμμετέχουν στη δομή του μορίου του πολυμερούς.

Ανάλογα με το μηχανισμό που ακολουθούν οι αντιδράσεις πολυμερισμού μπορούν να διαχωριστούν σε:

- Αντιδράσεις **σταδιακού πολυμερισμού** (step-growth polymerization)
- Και σε αντιδράσεις **αλυσωτού πολυμερισμού** (chain polymerization)

Κατά το σταδιακό πολυμερισμό γίνεται σταδιακή αντίδραση μεταξύ οποιονδήποτε μοριακών ειδών που υπάρχουν στο μίγμα της αντίδρασης ανεξάρτητα από το μέγεθος τους (μονομερών, oligομερών, μεγαλύτερου μεγέθους αλυσίδες). Κατά τον αλυσωτό πολυμερισμό, η μακρομοριακή αλυσίδα αναπτύσσεται με την ταχύτερη προσθήκη μονομερών πάνω σε ένα δραστικό κέντρο. Το δραστικό κέντρο μπορεί να είναι ελεύθερη ρίζα, ιόν (ανιόν, κατιόν) ή σύμπλοκος ένωση. Στην περίπτωση αυτή το μονομερές αντιδρά γενικά μόνο με την άκρη μιας αναπτυσσόμενης αλυσίδας μακρομορίου. Επειδή η αλυσίδα αναπτύσσεται με πολύ γρήγορους ρυθμούς, το

σύστημα πολυμερισμού περιλαμβάνει μεγάλα μακρομόρια και μονομερή που δεν έχουν αντιδράσει. Ενδιάμεσα προϊόντα δεν μπορούν να απομονωθούν. [3]

2.4.1. Σταδιακός Πολυμερισμός

Ο σταδιακός πολυμερισμός γίνεται με αντίδραση μεταξύ δυο χαρακτηριστικών ομάδων και σχηματισμό μιας νέας χαρακτηριστικής δομικής μονάδας που δεν προϋπήρχε στο μονομερές ή στα μονομερή.

Με βάση το είδος των χρησιμοποιούμενων μονομερών, η αντίδραση μπορεί να προχωρήσει ως εξής:

- Πολυσυμπύκνωση είναι μια χημική αντίδραση, κατά την οποία ο σχηματισμός των μακρομορίων γίνεται με σύνδεση διδραστικών ή πολυδραστικών μορίων με απόσταση μιας μικρού μοριακού βάρους ενώσεως που προέρχεται από τις δραστικές ομάδες που συμμετέχουν στην αντίδραση.
- Πολυπροσθήκη είναι μια χημική αντίδραση, κατά την οποία προστίθενται διδραστικές τουλάχιστον ενώσεις προς σχηματισμό μακρομορίων, χωρίς να αποσπώνται ενώσεις μικρού μοριακού βάρους. Συχνά σε κάθε στάδιο της αντίδρασης μαζί με τη σύνδεση των βασικών δομικών μονάδων εμφανίζεται συγχρόνως και κάποια μετάθεση ενός ατόμου υδρογόνου. Για παράδειγμα πολυεστέρες προκύπτουν είτε από διόλες και διοξέα είτε από υδροξέα, τα πολυαμίδια προκύπτουν είτε από διαμίνες και διοξέα είτε από αμινοξέα.

Στην περίπτωση του γραμμικού σταδιακού πολυμερισμού τα μονομερή είναι διδραστικά και το πολυμερές που λαμβάνεται είναι **γραμμικό**. Στην περίπτωση που ένα ή περισσότερα μονομερή με δραστηκότητα μεγαλύτερη από δύο είναι παρόντα σε ένα σύστημα πολυμερισμού διδραστικών μονομερών, το πολυμερές που προκύπτει θα είναι **διακλαδωμένο** (branched). Με ορισμένα μονομερή είναι δυνατόν να προκύψουν **δικτυωμένα** πολυμερή (networks).[1]

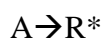
2.4.2. Αλυσωτός πολυμερισμός

Ο αλυσωτός πολυμερισμός απαιτεί την ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου, το οποίο μπορεί να είναι ελεύθερη ρίζα, ανιόν ή κατιόν. Ο πολυμερισμός συντελείται με διάδοση της δραστηκότητας αυτού του κέντρου με διαδοχικές προσθήκες μονομερών προς σχηματισμό της μακρομοριακής αλυσίδας του πολυμερούς. Τα βασικά συστατικά σε μια τυχαία στιγμή του μίγματος της αντίδρασης είναι:

- Πλήρως σχηματισμένες αλυσίδες πολυμερούς
- Μονομερή που δεν έχουν αντιδράσει
- Ένας σχετικά μικρός αριθμός αλυσίδων που αναπτύσσονται.

Το μόριο του πολυμερούς σχηματίζεται σε ελάχιστο χρονικό διάστημα και το μέγεθος του δεν είναι συνάρτηση του χρόνου της αντίδρασης. Ο χρόνος της αντιδράσεως επηρεάζει μόνο την έκταση της αντίδρασης.

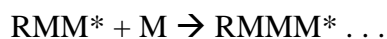
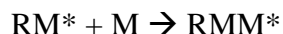
Σε ένα τυπικό αλυσωτό πολυμερισμό η έναρξη της αντιδράσεως επιτυγχάνεται με διέγερση οπότε σχηματίζεται ένα δραστικό ενδιάμεσο προϊόν R*:



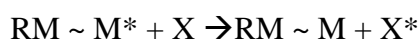
Η επόμενη στοιχειώδης αντίδραση είναι στο προηγούμενο ενεργό κέντρο R^* να προστεθεί το μονομερές M με διατήρηση της ενεργειακής κατάστασης στο ίδιο μόριο:



Η προσθήκη των μορίων συνεχίζεται με τον ίδιο τρόπο



Κατά τη φάση της προόδου, μπορεί η ενεργός κατάσταση $RM \sim M^*$ να μεταφερθεί σε ένα άλλο μόριο X που υπάρχει στο σύστημα, με αποτέλεσμα το αρχικά ενεργό ενδιάμεσο να γίνει ανενεργό και το αρχικά μη ενεργό μόριο X να γίνει ένα ενδιάμεσο προϊόν X^* που μπορεί να συνεχίσει τις αντιδράσεις όπως το R^* :



Τέλος, γίνεται η καταστροφή του ενεργού ενδιάμεσου προϊόντος προς το σχηματισμό ανενεργών ουσιών:



Οι κινητικές προϋποθέσεις για τον αλυσωτό πολυμερισμό διαμορφώνονται ως εξής:

- Η αντίδραση προόδου να εμφανίζεται συχνότερα από την αντίδραση τερματισμού και μεταφοράς. Το μέγεθος της πολυμερικής αλυσίδας διαμορφώνεται από τον αριθμό των διαδοχικών αντιδράσεων προόδου με την προσθήκη κάθε φορά ενός μορίου μονομερούς.
- Το μονομερές πρέπει να είναι σε θέση να μεταφερθεί στην ενεργή κατάσταση που είναι απαραίτητη για την πορεία της αντίδρασης.[3]

2.4.3. Συμπολυμερισμός

Συμπολυμερισμός είναι η αντίδραση κατά την οποία πολυμερίζονται συγχρόνως δύο ή περισσότερα μονομερή ώστε τα μακρομόρια του πολυμερούς προϊόντος να αποτελούνται από δομικές μονάδες όλων των ειδών των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν.

Ανάλογα με τη διάταξη των διαφορετικών δομικών μονάδων στην μακροαλυσίδα του πολυμερούς, τα συμπολυμερή κατατάσσονται στις ακόλουθες ομάδες:

- *Τυχαία ή στατιστικά συμπολυμερή*: οι δομικές μονάδες ενσωματώνονται στην μακροάλυσο με εντελώς τυχαίο τρόπο.
- *Εναλλασσόμενα συμπολυμερή*: οι δομικές μονάδες εναλλάσσονται στην μακροάλυσο κανονικά μία προς μία.
- *Συσταδικά πολυμερή (block polymers)*: προκύπτουν όταν τα μονομερή εισέρχονται στην μακροάλυσο ως συστάδες (blocks).

- *Ενοφθαλισμένα συμπολυμερή (graft copolymers)*:αποτελούνται από βασικό κορμό ενός ομοπολυμερούς πάνω στον οποίο «ενοφθαλίζονται» ως διακλαδώσεις, οι συστάδες ενός άλλους ομοπολυμερούς. [3]

2.4.4. Τεχνικές διεξαγωγής του πολυμερισμού

Ανάλογα με την κατάσταση στην οποία το μονομερές ή τα μονομερή οδηγούνται προς αντίδραση πολυμερισμού διαμορφώνονται και οι αντίστοιχες εγκαταστάσεις παραγωγής. Με βάση αυτό το κριτήριο οι τεχνικές διεξαγωγής πολυμερισμού μπορούν να διαχωριστούν στις ακόλουθες κατηγορίες:

- **Πολυμερισμός μάζας** (bulk polymerization)
- **Πολυμερισμός διαλύματος** (solution polymerization)
- **Πολυμερισμός γαλακτώματος** (emulsion polymerization)
- **Πολυμερισμός αιωρήματος** (suspension polymerization)

Η επιλογή της κατάλληλης τεχνικής για τη διεξαγωγή του πολυμερισμού ενός συγκεκριμένου μονομερούς εξαρτάται από τις ιδιαιτερότητες του συγκεκριμένου συστήματος πολυμερισμού όπως διαμορφώνονται για το συγκεκριμένο μονομερές, το μηχανισμό της αντίδρασης πολυμερισμού που θα ακολουθήσει και τις προδιαγραφές του παραγόμενου πολυμερούς.[3]

2.4.4.1. Πολυμερισμός μάζας

Κατά την τεχνική αυτή, στον αντιδραστήρα του συστήματος πολυμερισμού χρησιμοποιούνται το μονομερές και μόνο τα απαραίτητα μέσα για την πορεία και τη ρύθμιση της αντίδρασης. Έτσι ο πολυμερισμός μάζας είναι η απλούστερη τεχνική πολυμερισμού με ελάχιστο ποσοστό ακαθαρσιών στα τελικά προϊόντα. Το μονομερές μπορεί να πολυμερισθεί ως υγρό που είναι η συνηθέστερη περίπτωση ή ως αέριο, ενώ ο πολυμερισμός σε στερεό μονομερές παρουσιάζει περιορισμένο βιομηχανικό ενδιαφέρον. Η τεχνική αυτή εμφανίζει τις μεγαλύτερες δυσκολίες για τον έλεγχο του ιξώδους και της θερμοκρασίας τους συστήματος. Λόγω της σημαντικής αύξησης του ιξώδους απαιτείται ισχυρή και προσεκτική ανάδευση του συστήματος. Μη προσεκτικός έλεγχος της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε τοπικά θερμά σημεία με πολλά ανεπιθύμητα συνεπακόλουθα όπως τη διάσπαση του πολυμερούς, τη διεύρυνση της κατανομής των μοριακών βαρών και σε ακραίες περιπτώσεις, ακόμη και σε καταστροφικά υψηλές επιταχύνσεις της αντίδρασης.

Η μέθοδος του πολυμερισμού μάζας προσφέρεται στις περιπτώσεις:

- Σε αντιδράσεις που έχουν μικρό θερμοτονισμό (δηλαδή όταν δεν πρόκειται για έντονα εξώθερμες αντιδράσεις)
- Σε αντιδράσεις στις οποίες το μέγιστο της μετατροπής επιτυγχάνεται ενώ το μίγμα διατηρεί ακόμα αρκετά χαμηλό ιξώδες.
- Δίνεται δυνατότητα για μορφοποίηση του αντιδρώντος μίγματος του πολυμερισμού σε τελικά προϊόντα (cast polymerization).

Σε σύγκριση με τις άλλες τεχνικές ο πολυμερισμός μάζας παρουσιάζει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- Απαιτούνται σχετικά απλές εγκαταστάσεις

- Οι πορείες είναι σχετικά γρήγορες και οδηγούν σε πλήρη μετατροπή
- Το πολυμερές που λαμβάνεται έχει μεγάλη καθαρότητα.

Η τεχνική αυτή μπορεί να εφαρμοσθεί σε περιπτώσεις σταδιακού καθώς επίσης και αλυσωτού πολυμερισμού.[3]

2.4.4.2. Πολυμερισμός διαλύματος

Στην τεχνική αυτή για τον πολυμερισμό του μονομερούς, εκτός από τα απαραίτητα μέσα για τη διεξαγωγή του χρησιμοποιείται και διαλύτης. Όταν το μονομερές είναι υγρό, στις συνθήκες της αντίδρασης, τα δύο υγρά πρέπει να είναι πλήρως αναμίξιμα και το σύστημα μονοφασικό. Όταν το μονομερές είναι αέριο, υπάρχει μια ορισμένη διαλυτότητα στο διαλύτη, το σύστημα είναι διφασικό και η αντίδραση προχωρά στην υγρή φάση. Στην περίπτωση αυτή η αύξηση του ιξώδους είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με τον πολυμερισμό μάζας και η απαγωγή θερμότητας γίνεται ευκολότερα.

Ανάλογα με τη διαλυτότητα του παραγόμενου πολυμερούς στο διαλύτη του μονομερούς, διακρίνουμε τις ακόλουθες περιπτώσεις:

- Τυπικούς πολυμερισμούς διαλύματος
- Πολυμερισμοί με καταβύθιση
- Πολυμερισμοί διασποράς σε οργανική φάση.[3]

2.4.4.3. Πολυμερισμός γαλακτώματος

Ο πολυμερισμός γαλακτώματος διεξάγεται σε ένα διφασικό σύστημα όπου το μονομερές διασπείρεται με μορφή γαλακτώματος σε μια υδατική φάση. Είναι μια ενδιαφέρουσα τεχνική για τη διεξαγωγή ορισμένων αλυσωτών πολυμερισμών με ελεύθερες ρίζες. Το τελικό προϊόν είναι ένα σταθερό γαλάκτωμα πολυμερούς στο νερό, το οποίο χρησιμοποιείται ως έχει ή απαιτεί διαχωρισμό για την παραλαβή του πολυμερούς. Πλαστικά χρώματα, βερνίκια και επικαλυπτικά μπορεί να είναι προϊόντα πολυμερισμού γαλακτώματος.

Τα κύρια συστατικά ενός συστήματος πολυμερισμού γαλακτώματος είναι:

- Το μονομερές
- Το μέσο διασποράς (συνήθως το νερό)
- Ο γαλακτωματοποιητής
- Ο υδατοδιαλυτός διεγέρτης

Τυπικοί διεγέρτες είναι το υπερθειικό αμμώνιο, ορισμένως αζω-ενώσεις και οξειδοαναγωγικά συστήματα.

Στους γαλακτωματοποιητές περιλαμβάνονται διάφορες τασιενεργές ουσίες οι οποίες διακρίνονται σε:

- Ιοντικές (τα άλατα των αλκανίων των ανωτέρων λιπαρών οξέων, των ρητινικών οξέων και των ναφθενικών οξέων)
- Μη ιοντικές (υδροξυμεθυλοκυτταρίνη, πολυ(βινυλική αλκοόλη))

Γενικά, οι τασιενεργές ουσίες είναι μόρια που αποτελούνται από μία πολική ή ιοντική ομάδα ή κεφαλή και μια υδρογονανθρακική αλυσίδα ή ουρά. Οι γαλακτωματοποιητές έχουν τις ακόλουθες ιδιότητες:

- Είναι υδατοδιαλυτοί λόγω του πολικού μέρους της κεφαλής και με την προϋπόθεση ότι η ουρά δεν είναι υπερβολικά μεγάλη (συνήθως 10 με 20 άτομα C).
- Μειώνουν την επιφανειακή ενέργεια μεταξύ μιας υδατικής και μιας ελαιώδους φάσης. Διευθετούνται κατά τέτοιο τρόπο στη διεπιφάνεια ώστε η πολική τους κεφαλή (υδρόφιλη ομάδα) να βρίσκεται στην υδατική φάση ενώ η υδρογονανθρακική ουρά στη μη υδατική (υδρόφοβη) φάση.
- Σε χαμηλές συγκεντρώσεις τα τασιενεργά αυτά μόρια της διεπιφάνειας είναι σε ισορροπία με τασιενεργά μόρια στο διάλυμα. Πάνω από μια χαρακτηριστική συγκέντρωση, γνωστή ως *κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλοποίησης*, τα τασιενεργά μόρια στο διάλυμα βρίσκονται σε ισορροπία με συσσωμάτά τους στο διάλυμα, γνωστά ως μικκύλια (micelles).
- Αμέσως πάνω από την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλοποίησης, τα μικκύλια έχουν σφαιρικό σχήμα με τυπικές διαμέτρους από 5 – 10 nm ενώ ανά μικκύλιο συντάσσονται 20 – 100 τασιενεργά μόρια. Τα τασιενεργά μόρια διευθετούνται με τέτοιο τρόπο ώστε η πολική κεφαλή να βρίσκεται στην επιφάνεια του μικκυλίου και η υδρόφοβη ουρά στο εσωτερικό του.

Ο αριθμός των μικκυλίων είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του γαλακτωποιητή, και αποτελούν τα κέντρα πολυμερισμού. Η συγκέντρωση τους καθορίζει τον αριθμό των κέντρων πολυμερισμού και επομένως το ρυθμό της αντίδρασης πολυμερισμού και το μέγεθος των τελικών σωματιδίων του πολυμερούς.

2.4.4.4. Πολυμερισμός αιωρήματος

Κατά την τεχνική αυτή ο πολυμερισμός διεξάγεται σε ένα διφασικό σύστημα υγρών, στο οποίο το μονομερές φέρεται σε διάσπαρτη φάση με τη μορφή σταγονιδίων. Η φάση διασποράς δεν πρέπει να είναι διαλύτης ούτε του μονομερούς ούτε του πολυμερούς. Στις περισσότερες των περιπτώσεων η φάση διασποράς είναι το νερό, το οποίο καθίσταται το μέσο μεταφοράς θερμότητας και καθώς είναι η συνεχής φάση, το ιξώδες του όλου συστήματος αλλάζει ελάχιστα με την πρόοδο της αντίδρασης. Το μέγεθος των αιωρούμενων σταγόνων είναι της τάξης των 10 – 1000 μm σε διάμετρο. Οι χρησιμοποιούμενοι διεγέρτες πρέπει να είναι διαλυτοί στο μονομερές ενώ το παραγόμενο πολυμερές λαμβάνεται ως στερεή διάσπαρτη φάση. Ο πολυμερισμός γίνεται στις σταγόνες του μονομερούς με τα χαρακτηριστικά ενός πολυμερισμού μάζας. Καθώς οι αιωρούμενες σταγόνες είναι πολύ μικρές, είναι ανεχτές πολύ υψηλές ταχύτητες πολυμερισμού χωρίς τον κίνδυνο βρασμού του πολυμερούς. Ο λόγος βάρους της συνεχούς υδατικής φάσης προς τη φάση διασποράς του μονομερούς κυμαίνεται από 1:1 μέχρι 4:1.

Για να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των σταγόνων κατά τη διεργασία και να εξασφαλιστεί μια σταθερή διασπορά, πρέπει να τηρούνται τα εξής:

- Ικανοποιητική ανάδευση
- Παρουσία μέσου σταθεροποίησης του αιωρήματος

Η ανάδευση καθορίζει το μέγεθος των σταγονιδίων της διάσπαρτης φάσης. Σε συνθήκες σταθερού σχεδιασμού του συστήματος ανάδευσης και σταθερού ρυθμού

ανάδευσης, υπάρχει ένα ελάχιστο μέγεθος σταγονιδίων κάτω από το οποίο δεν είναι δυνατή η σταθεροποίηση με ανάδευση. Όταν η μέση διάμετρος έχει τιμή πολύ μικρότερη από την ελάχιστη τότε το σύστημα είναι ασταθές και παρατηρείται συνένωση των σταγονιδίων.

Η ανάδευση πρέπει να είναι ικανοποιητικά ισχυρή και συνεχής για να εξασφαλισθεί το σύστημα από διαχωρισμό φάσεων σε οποιοδήποτε σημείο της διαδικασίας πολυμερισμού. Διακοπή της ανάδευσης συνεπάγεται την καταστροφή του αιωρήματος και διαχωρισμός μιας ελαιώδους φάσης που αποτελείται από ένα μίγμα μονομερούς – πολυμερούς, η επαναδιασπορά της οποίας είναι εξαιρετικά δύσκολη.

Οι σταθεροποιητές του αιωρήματος σχηματίζουν ένα προστατευτικό υμένα, που παρεμποδίζει τη συγκόλληση των σταγονιδίων. Μπορεί να είναι υδατοδιαλυτά οργανικά πολυμερή (ζελατίνη, μεθυλοκυτταρίνη) ή υδατοδιαλυτά ανόργανα συστατικά (καολίνης, πυριτικό μαγνήσιο, υδροξειδίου του αργιλίου). Τα επαγόμενα ομώνυμα ηλεκτροστατικά φορτία στην επιφάνεια των σωματιδίων μονομερούς – πολυμερούς είναι αυτά που παρεμποδίζουν τη συσσωμάτωση τους λόγω της ηλεκτροστατικής άπωσης.

Οι κόκκοι του πολυμερούς που λαμβάνονται από μια πορεία πολυμερισμού αιωρήματος μπορεί να είναι σε συμπαγή ή πορώδη μορφή, γεγονός που εξαρτάται από τη διαλυτότητα του πολυμερούς στο μονομερές του. Όταν το πολυμερές είναι διαλυτό στο μονομερές λαμβάνονται συμπαγείς κόκκοι οι οποίοι συχνά έχουν σφαιρικό σχήμα (pearl polymerization). Όταν το πολυμερές είναι αδιάλυτο είναι δυνατή η παραγωγή πορωδών κόκκων το πορώδες των οποίων καθορίζεται από το βαθμό μετατροπής.

Ο διαχωρισμός των κόκκων του πολυμερούς γίνεται με φυγοκέντρηση ή διήθηση και με επανειλημμένες εκπλύσεις με νερό απαλλάσσονται οι κόκκοι από το σταθεροποιητή αιωρήματος.

Σε σύγκριση με τον πολυμερισμό μάζας ο πολυμερισμός αιωρήματος παρουσιάζει τα εξής μειονεκτήματα:

- Το πολυμερές που λαμβάνεται έχει σε μικρή έκταση ρύπανση από το σταθεροποιητή αιωρήματος
- Το νερό μπορεί να περιέχει μολυντές όπως μεταλλικά ιόντα τα οποία επηρεάζουν αρνητικά τη θερμική σταθερότητα του πολυμερούς.
- Απαιτούνται πορείες διαχωρισμού από την υδατική φάση και ξήρανση.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα του πολυμερισμού αιωρήματος είναι:

- Εξαιρετικές ιδιότητες μεταφοράς θερμότητας σε όλες τις φάσεις
- Ευχέρεια ανάδευσης και θερμοκρασιακού ελέγχου σε όλες τις φάσεις
- Απουσία προβλημάτων ανάκτησης και διαχείρισης των διαλυτών
- Χαμηλό κόστος
- Έλεγχος μεγέθους του κόκκου του πολυμερούς σε μεγάλο εύρος
- Δυνατότητα παραγωγής κόκκων σε προκαθορισμένη μορφή
- Σχετικά μικρή ρύπανση του προϊόντος.[3]

2.4.5. Φαινόμενο αυτοεπιτάχυνσης (Trommsdorff)

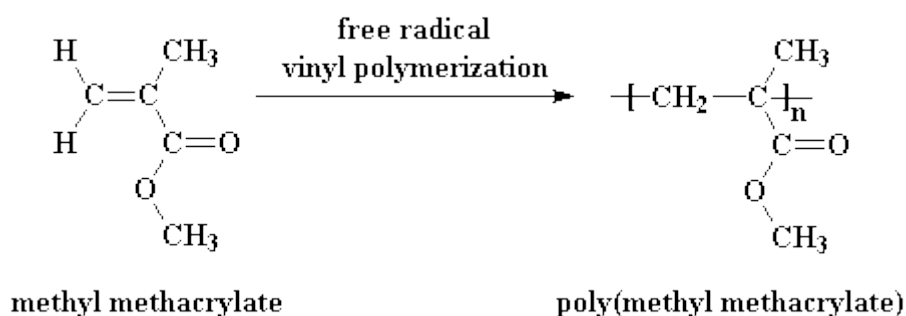
Το φαινόμενο αυτοεπιτάχυνσης ή φαινόμενο πήγματος (geleffect) ή φαινόμενο Trommsdorff – Norrish είναι μια επικίνδυνη συμπεριφορά της αντίδρασης που προκύπτει στα συστήματα πολυμερισμού ελεύθερης ρίζας. Οφείλεται στις τοπικές αυξήσεις του ιξώδους του πολυμερικού συστήματος που καθυστερούν τις λήξεις των αντιδράσεων. Αυτό το εμπόδιο, ωστόσο, προκαλεί ραγδαία αύξηση στον συνολικό ρυθμό της αντίδρασης, οδηγώντας σε πιθανή ανεξέλεγκτη αντίδραση και αλλάζοντας τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου πολυμερούς.

Αυτοεπιτάχυνση του συνολικού ρυθμού του πολυμερικού συστήματος ελεύθερης ρίζας έχει παρατηρηθεί σε πολλά συστήματα παραγωγής πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου). Κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, παρατηρείται ραγδαία αύξηση της μετατροπής και του μοριακού βάρους. Αυτή η αύξηση συνοδεύεται συνήθως με υψηλές τιμές της θερμοκρασίας αν η απαγωγή θερμότητας δεν είναι επαρκής. Αν δεν υπάρχουν οι κατάλληλες προφυλάξεις, η αυτοεπιτάχυνση του πολυμερισμού θα μπορούσε να προκαλέσει βλάβη στον αντιδραστήρα ή, χειρότερα, έκρηξη.

Οι Norrish και Smith, Trommsdorff, και αργότερα οι Schultz και Harborth, συμπέραναν ότι η αυτοεπιτάχυνση πρέπει να προκαλείται από έναν τελείως διαφορετικό μηχανισμό πολυμερισμού. Αιτιολόγησαν μέσω πειραμάτων ότι η μείωση στο ρυθμό τερματισμού ήταν η βάση του φαινομένου. Αυτή η μείωση οφείλεται στην αύξηση του ιξώδους του πολυμερούς όταν η συγκέντρωση των προηγουμένως διαμορφωμένων μορίων πολυμερούς αυξάνεται. [2]

2.5. Πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) ή PMMA

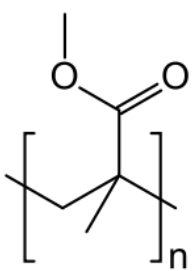
Το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) ή πολυ(εστέρας του μεθακρυλικού οξέος) παράγεται με πολυμερισμό του μεθακρυλικού μεθυλίου (υγρό σημείου ζέσεως 100 °C για την ατμοσφαιρική πίεση / 760 mmHg). Έχει πυκνότητα της τάξεως 1,17 – 1,20 g/cm³, που είναι λιγότερο από αυτή του γυαλιού.



Εικόνα 4: Σύνθεση πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με μηχανισμό ελευθέρων ριζών.

Ο πολυμερισμός του μεθακρυλικού μεθυλίου (MMA) γίνεται με μηχανισμό ελευθέρων ριζών και τεχνική μάζας, διαλύματος, γαλακτώματος και αιωρήματος. Ο πολυμερισμός με τεχνική αιωρήματος χρησιμοποιείται για μάζες μορφοποίησης από έγχυση και πρέσα, καθώς επίσης και για οδοντιατρικού σκοπούς (σφράγισμα οδόντων κλπ).

Το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο), PMMA είναι ένα άμορφο, διαφανές θερμοπλαστικό με εξαιρετική αντοχή στις καιρικές συνθήκες. Παρήχθη για πρώτη φορά το 1933 από την εταιρία RoehmandHaasστην Γερμανία. Η ονομασία «Plexiglas», η οποία συχνά χρησιμοποιείται στην καθημερινή ζωή για αυτό το πολυμερές αποτελεί εμπορική ονομασία αυτού του προϊόντος της προηγούμενης εταιρίας. Το PMMA κατέχει 92% διαπερατότητα φωτός, πράγμα που του προσδίδει καλύτερες οπτικές ιδιότητες από αυτές του γυαλιού (ανόργανων γυαλιών), χρησιμοποιούμενο έτσι ως οργανικό γυαλί. Η καλή διαπερατότητα φωτός του PMMA αξιοποιείται στους λεγόμενους αγωγούς φωτός (π.χ. οπτικές ίνες). Το υψηλό (σε σχέση με άλλα συνήθη πολυμερή) μέτρο ελαστικότητας του κατά Young (περίπου 3200 MPa), η μέτρια αντοχή εφελκυσμού στο σημείο θραύσεως (περίπου 75 MPa) και η αξιόλογη θερμική σταθερότητά του (στατική θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως 105°C), το καθιστά κατάλληλο για υπαίθριες εφαρμογές (δεν «σαπωνοποιείται» υπό κανονικές συνθήκες), σε λάμπες, παράθυρα αεροπλάνων (ως διασταυρωμένο πολυμερές), στην οδοντιατρική κλπ. Οι μηχανικές ιδιότητες του μπορούν να βελτιωθούν με προσανατολισμό των φύλλων της χυτεύσεως, καθώς επίσης και με συμπολυμερισμό με ακρυλονιτρίλιο, στυρένιο, βουταδιένιο και ακρυλικά. [2]

Πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο)	
	
Εικόνα 5: Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PMMA	
Μοριακός τύπος	$(C_5O_2H_8)_n$
Μοριακή μάζα	Ποικίλει
Πυκνότητα	1,18 g/cm ³
Σημείο τήξεως	160 °C (320 °F)
Σημείο βρασμού	200.0 °C (392.0 °F)
Δείκτης διάθλασης	1.4914 at 587.6 nm

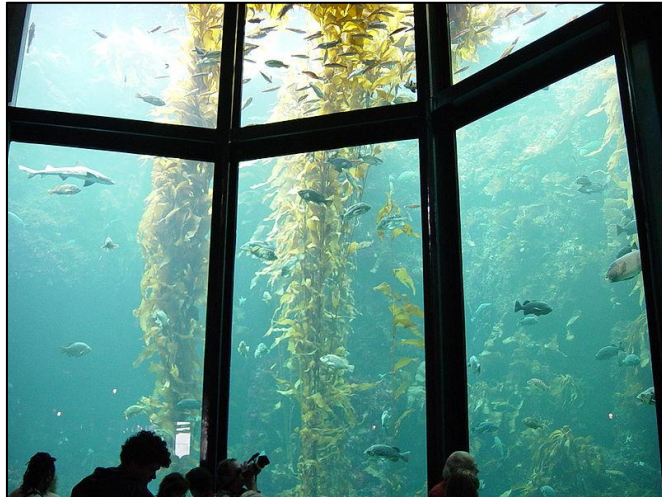
Πίνακας 3: Βασικές πληροφορίες για το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) σε 25°C και 100 kPa.

2.5.1. Εφαρμογές

Το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο), PMMA είναι ένα ευπροσάρμοστο υλικό και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πολλά επιστημονικά πεδία και έχει πολλές εφαρμογές.

- Σαν υποκατάστατο του γυαλιού:

Το PMMA χρησιμοποιείται συνήθως για την κατασκευή οικιακών και εμπορικών ενυδρείων. Οι σχεδιαστές άρχισαν να χτίζουν μεγάλα ενυδρεία όταν το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο), μπορούσε να χρησιμοποιηθεί (π.χ. το MontereyBayAquarium, το TokyoSeaLifePark, κ.ά.).



Εικόνα 6: Δεξαμενή του ενυδρείου MontereyBay σε βάθος 10 m με παράθυρα έως 13 ίντσες πάχους για να αντέχουν την πίεση από το νερό.

Το PMMA χρησιμοποιήθηκε για το παράθυρο της βαθυσκάφος Τεργέστη για όλες τις βουτιές του, συμπεριλαμβανομένου της βουτιάς ρεκόρ που έγραψε ιστορία στον πάτο του Challengerdeep στην Τάφρο Μαριάνα, το 1960. Το κωνικό παράθυρο που τοποθετήθηκε στο 12.7 εκατοστών παχύ τοίχωμα της σφαίρας (μικρό άκρο προς τα μέσα), ήταν απαραίτητο να αντέχει περίπου 1100 ατμόσφαιρες πίεση στο κάτω μέρος.

PMMA χρησιμοποιείται στους φακούς των εξωτερικών φώτων των αυτοκινήτων.

Η προστασία των θεατών στα παγοδρόμια των αγώνων χόκεϊ επί πάγου γίνεται από PMMA.

Ιστορικά, το PMMA ήταν μια σημαντική βελτίωση στο σχεδιασμό των παραθύρων των αεροσκαφών, ώστε να καταστεί δυνατός ένας εικονικός σχεδιασμός όπου το τμήμα της διαφανής «μύτης» του βομβαρδιστικού Boeing B-17 Flying Fortress.



Εικόνα 7: B-17G πλεξιγκλάς βομβαρδιστικό. Τμήμα μύτης με PMMA.

Φύλλα από PMMA είναι ευρέως χρησιμοποιούμενα στα παράθυρα των αεροσκαφών, τα οποία υποβάλλονται σε υψηλή διαφορά πίεσεως. Μόνο στα πιο προηγμένα σύγχρονα μαχητικά αεροσκάφη, όπως τα F-22 Raptor, έχει αντικατασταθεί από πολυανθρακικό (Lexan).

- **Ιατρικές εφαρμογές και εμφυτεύματα**

Το PMMA έχει έναν καλό βαθμό συμβατότητας με τον ανθρώπινο οργανισμό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αντικατάσταση των ενδοφθάλμιων φακών στο μάτι όταν ο αυθεντικός φακός έχει αφαιρεθεί στη θεραπεία του καταρράκτη. Αυτή η συμβατότητα ανακαλύφθηκε στους πιλότους WWIIRAF, των οποίων τα μάτια τρυπήθηκαν με αγκίδες PMMA προερχόμενες από τα παλαιά παράθυρα των μαχητικών τους. Το πλαστικό δεν προκάλεσε καμία απόρριψη, συγκριτικά με αγκίδες γυαλιών από άλλα μαχητικά.

Στην ορθοπεδική χειρουργική, τα οστεοτσιμέντα από PMMA χρησιμοποιούνται σαν εμφυτεύματα και για να μεταποιήσουν οστά που λείπουν. Μεταφέρεται σε μορφή σκόνης και υγρό μεθακρυλικό μεθύλιο MMA. Όταν αναμιγνύονται σχηματίζουν μια μάζα σε μορφή τσιμέντου που σκληραίνει. Οι χειρουργοί μπορούν να κρίνουν το οστεοτσιμέντο PMMA πιέζοντας το δάκτυλό τους πάνω του. Αν και το PMMA είναι βιολογικά συμβατό, το MMA θεωρείται ερεθιστικό και πιθανώς καρκινογόνο. Το οστεοτσιμέντο δρα ως συνδετικό (σαν κόλλα) στον αρθροπλαστική. Δεν συνδέει το οστό με το εμφύτευμα, αλλά γεμίζει τα κενά μεταξύ του προσθετικού και του οστού που προβλέπει την κίνηση. Μια σημαντική επίδραση της χρήσης του PMMA τσιμέντου είναι αυτή για τη θωράκιση των τάσεων. Δεδομένου ότι το PMMA έχει συντελεστή Young μεγαλύτερο από αυτόν των φυσικών οστών, οι τάσεις εφαρμόζονται στο τσιμέντο και έτσι το οστό δεν λαμβάνει πλέον τα μηχανικά σήματα για να συνεχίσει τηνοστική ανακατασκευή και έτσι συμβαίνει αναρρόφηση.

Τα σφραγίσματα φτιάχνονται συνήθως από PMMA, και μπορούν να χρωματισθούν ανάλογα την απόχρωση των δοντιών του ασθενή.

Στην πλαστική χειρουργική, μικροσκοπικές σφαίρες PMMA μέσα σε βιολογικά υγρά εγχέονται κάτω από το δέρμα για να μειωθούν οι ρυτίδες και οι ουλές μόνιμα.

- **Αισθητικές και καλλιτεχνικές εφαρμογές**

Η ακρυλική μπογιά αποτελείται από PMMA διαλυόμενο στο νερό. Ωστόσο το PMMA είναι υδροφοβικό, άρα μια ουσία με υδροφοβικές και υδρόφιλες ομάδες πρέπει να προστίθεται για να διευκολύνει τη διάλυση.

Σύγχρονοι επιπλοιοί, ειδικά στις δεκαετίες του '60 και του '70, ψάχνουν να δώσουν στα προϊόντα τους μια διαστημική αισθητική, ενσωματώνοντας προϊόντα PMMA στα σχέδια τους, ειδικά σε καρέκλες γραφείου.

Ακρυλικό γυαλί χρησιμοποιείται επίσης σαν υποκατάστατο του κλασσικού γυαλιού στις κορνίζες των εικόνων, λόγω του χαμηλού του κόστους, του μικρού του βάρους, την ανθεκτικότητα και την αισθητική του, καθώς και επειδή μπορεί να παραχθεί σε μεγαλύτερα μεγέθη συγκριτικά με τις κορνίζες από γυαλί.

Από, περίπου, το 1960 και μετά, γλύπτες και καλλιτέχνες γυαλιών όπως ο LeroyLamis ξεκίνησαν να χρησιμοποιούν ακρυλικά, λόγω της ελαστικότητας τους και της ικανότητας να ανακλούν και να φιλτράρουν το φως.

- **Άλλες χρήσεις**

Φύλλα PMMA χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιομηχανίες σηματοδότησης για την κατασκευή γραμμάτων μεγέθους 3 έως 25 mm για πινακίδων νέον, για παράδειγμα, για το λόγγο ή το όνομα μιας εταιρίας.

Παλαιότερα, το PMMA χρησιμοποιούταν σε δίσκους λείζερ οπτικών μέσων. Στα CDs και DVDs χρησιμοποιείται ακρυλικό και πολυανθρακικό για υψηλότερη αντοχή.

Πλαστικές οπτικές ίνες χρησιμοποιούνται για μικρής απόστασης επικοινωνία και είναι φτιαγμένες από PMMA.

Το PMMA χρησιμοποιείται σαν ασπίδα για να σταματήσει την ακτινοβολία β που εκπέμπεται από τα ραδιοϊσότοπα.

Μικρές ταινίες PMMA χρησιμοποιούνται σαν δοσομετρικές συσκευές κατά τη διάρκεια της διεργασίας με ακτινοβολία γ. Η οπτική πυκνότητα του PMMA αλλάζει όσο η γ ακτινοβολία αυξάνεται και μπορεί να μετρηθεί με φασματοφωτόμετρο.

Πρόσφατα, αναπτύχθηκε ένα μελάνι για τατουάζ που αντιδρά με το μαύρο φως, το οποίο χρησιμοποιεί PMMA μικροκάψουλες.

Το PMMA έχει χρησιμοποιηθεί επίσης εκτενώς σαν υβριδικό καύσιμο ρουκετών.[4]

3. ΟΞΕΙΔΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ

Τα οξείδια σιδήρου είναι κοινά συστατικά που βρίσκονται παντού στη φύση και παράγονται επίσης και στο εργαστήριο. Είναι παρόντα σε σχεδόν όλα τα διαφορετικά τμήματα του πλανητικού συστήματος: στην ατμόσφαιρα, στην βιόσφαιρα, στην υδρόσφαιρα και στη λιθόσφαιρα.

Υπάρχουν 16 οξείδια σιδήρου. Αυτά τα συστατικά είναι είτε οξείδια, είτε υδροξείδια ή οξυγόνο – υδροξείδια, και συνοπτικά αναφέρονται σαν οξείδια σιδήρου. Τα οξείδια σιδήρου συνθέτονται από σίδηρο Fe μαζί με οξυγόνο O και/ή με υδροξύλιο OH. Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά μόνο τα οξείδια του σιδήρου.

Οξείδια
Αιματίτης α - Fe_2O_3
Μαγνητίτης Fe_3O_4
Μαγκεμίτης γ - Fe_2O_3
β - Fe_2O_3
ϵ - Fe_2O_3
Βωστίτης FeO

Πίνακας 4: Τα οξείδια του σιδήρου

Στη συνέχεια, αναλύονται τα οξείδια του σιδήρου που χρησιμοποιήθηκαν στην δημιουργία του σύνθετου υλικού με πολυμερική μήτρα PMMA (μαγνητίτης, μαγκεμίτης, καθώς και σκόνη σιδήρου (Ferpowder)) και γίνεται περιγραφή των βασικών χαρακτηριστικών τους.[5]

3.1. Μαγνητικές ιδιότητες

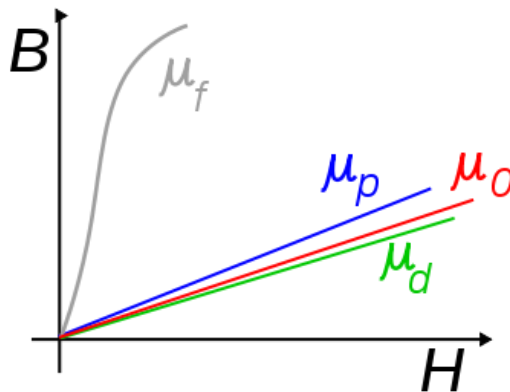
Μαγνήτιση ονομάζεται ο τρόπος που επιδρά ένα μαγνητικό πεδίο στη μαγνητική επαγωγή του υλικού, όταν το πεδίο διαπερνά το υλικό. Η μαγνήτιση του υλικού αλλάζει την μαγνητική επαγωγή και συγκεκριμένα την αυξάνει στους παραμαγνήτες και τους σιδηρομαγνήτες, ενώ την μειώνει στους διαμαγνήτες. Η **σχετική διαπερατότητα** του υλικού δείχνει πως η μαγνητική επαγωγή του υλικού μεταβάλλεται σε σχέση με την αντίστοιχη του κενού για την ίδια ένταση μαγνητικού πεδίου.

Μαγνητική διαπερατότητα ονομάζεται και είναι ο λόγος της έντασης της μαγνητικής επαγωγής προς την ένταση του μαγνητικού πεδίου σε ένα σημείο του χώρου. Το αντίστροφο δε αυτής ονομάζεται "συντελεστής μαγνητικής διαπερατότητας".

Η μαγνητική διαπερατότητα χαρακτηρίζει τις μαγνητικές ιδιότητες των σωμάτων, τα οποία ανάλογα προς την τιμή αυτή προσδιορίζονται σε αμαγνητικά σώματα, παραμαγνητικά, διαμαγνητικά και μαγνητικά ή *σιδηρομαγνητικά*.

- Αμαγνητικά σώματα είναι ο αέρας ή το κενό των οποίων η μαγνητική διαπερατότητα είναι ίση με την μονάδα με συνέπεια αυτά να μην έλκονται ούτε ν' απωθούνται από τον μαγνητισμό.
- Παραμαγνητικά σώματα είναι το μαγγάνιο, το χρώμιο, το παλλάδιο, ο λευκόχρυσος, το αργίλιο των οποίων η μαγνητική διαπερατότητα είναι λίγο μεγαλύτερη της μονάδας με συνέπεια αυτά να έλκονται "ελαφρά" από μαγνήτες.

- Διαμαγνητικά σώματα είναι το βισμούθιο, το αντιμόνιο, ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος, το θείο, ο χρυσός, ο χαλκός, ο άργυρος κ.λπ. των οποίων η διαπερατότητα είναι μικρότερη της μονάδας με συνέπεια ν'αποθούνται "ελαφρά" από τους μαγνήτες.
- Μαγνητικά ή σιδηρομαγνητικά σώματα των οποίων η μαγνητική διαπερατότητα είναι πολύ μεγαλύτερη της μονάδας, όπως είναι ο σίδηρος, το νικέλιο, το κοβάλτιο και τα μαγνητικά κράματα. [4]



Εικόνα 8: Σύγκριση μαγνητικών διαπερατοτήτων για: σιδηρομαγνήτες (μ_f), παραμαγνήτες (μ_p), αμαγνητικά (μ_0) και διαμαγνητικά (μ_d).

Υπάρχουν και άλλες κατηγορίες μαγνητικών υλικών εκτός από αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω. Πρόκειται για τους **σιδηριμαγνήτες**, τους **αντισιδηρομαγνήτες**, τους **ελιμαγνήτες** και τους **υπερπαραμαγνήτες**. Όλες αυτές οι κατηγορίες ανακαλύφθηκαν πολύ αργότερα από τις κλασικές κατηγορίες των μαγνητικών υλικών που αναφέρονται παραπάνω. Σύμφωνα με τις μετρήσεις επιδεικτικότητας οι σιδηριμαγνήτες ξεχωρίζουν με μεγάλη δυσκολία από τους σιδηρομαγνήτες. [5]

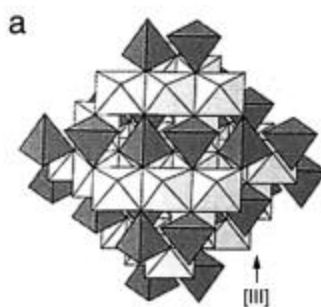
Μακράν η πιο σημαντική κατηγορία μαγνητικών υλικών είναι οι **σιδηρομαγνήτες**. Η διαπίστωση αυτή προκύπτει τόσο από τη θεωρία όσο και από πρακτικές εφαρμογές. Στις εφαρμογές στη μηχανική, οι σιδηρομαγνήτες χρησιμοποιούνται εξαιτίας των υψηλών τιμών διαπερατότητας, οι οποίες επιτρέπουν την επίτευξη υψηλών μαγνητικών επαγωγών από μέτρια μαγνητικά πεδία H . Εξαιτίας της ιδιότητάς τους να διατηρούν την μαγνητισή τους και να δρουν ως πηγή μαγνητικού πεδίου και φυσικά εξαιτίας της ροπής μαγνητικού δίπολου που εμφανίζουν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτρικούς κινητήρες. Είναι πραγματικά εκπληκτικό πως τα λίγα αυτά στοιχεία (σίδηρος, νικέλιο, κοβάλτιο και μερικές λανθανίδες) είναι τόσο ζωτικής τεχνολογικής σημασίας.

3.2. Μαγνητίτης

Ο **μαγνητίτης** είναι ορυκτό του σιδήρου. Από χημική άποψη είναι επιτεταρτοξείδιο του σιδήρου (Fe_3O_4). Το ορυκτό αυτό περιέχει περίπου 72,4% σίδηρο (Fe) και 27,6% οξυγόνο, (O), γνωστό και ως «*μαγνήτις λίθος*», λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων του, που και εξ αυτού ονομάζονται μαγνητικές.

Ο μαγνητίτης κρυσταλλώνεται σε ολοεδρία κατά το κυβικό σύστημα, έχει χρώμα σιδηρόμαυρο έως μαύρο και μεταλλική λάμψη, ελαφρά στεατώδη. Βρίσκεται σε κοκκώδη, φλοιώδη και στιφρά συσσωματώματα σε μορφή κόκκων με το όνομα «μαγνητίτης άμμος». Είναι πολύ διαδεδομένος κυρίως σε κοιτάσματα μεταλλευμάτων πνευματολυτικής προέλευσης, σχηματίζοντας πολλές φορές και αυτοτελή κοιτάσματα, καθώς και σε κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα ιδίως χλωριτικών σχιστόλιθων, ή μέσα σε άμμο σε μορφή αυτούσιων εκλύτων κόκκων, που συνοδεύεται συνήθως από σφαλερίτη, αρσеноπυρίτη, σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, ολιβίνη, γρανάτη, απατίτη, ασβεσίτη και μαρμαρυγία. Μοιάζει πολύ με τον χρωμίτη, τον ιμηνίτη και τον νιγρίτη ή χαουζμανίτη, και εξαλλοιώνεται σε λειμωνίτη, αιματίτη ή σιδηρίτη.

Τα κύρια χαρακτηριστικά της δομής του μαγνητίτη καθιερώθηκαν το 1915. Ήταν μία από τις πρώτες μεταλλικές δομές που εφαρμόστηκε διάθλαση ακτίνων X (Bragg 1915, Nishikawa). Η δομή είναι αυτή ενός αντιστρόφου σπινελίου. Ο μαγνητίτης έχει εδροκεντρωμένη μονάδα που βασίζεται σε 32 O^{2-} ιόντα που στοιχίζονται τακτικά σε κοντινή κυβική μορφή κατά $\{111\}$. Η μοναδιαία κυψελίδα έχει μήκος $a = 0,839$ nm.




Πίνακας 5: η δομή του μαγνητίτη. α) πολυεδρικό μοντέλο με εναλλακτικά οκταεδρικά και τετρα – οκταεδρικά στρώματα. [6]

Το όνομα *μαγνητίτης* προέρχεται πιθανά από την αρχαία Μαγνησία, στη Μικρά Ασία, όπου και εντοπίστηκε κατά την αρχαιότητα. Κατά τον Πλίνιο, το όνομα προήλθε από τον βοσκό *Μάγνητα* που, κατά τα μυθολογούμενα, καθώς έβοσκε τα πρόβατά του ανακάλυψε πρώτος το ορυκτό που ασκούσε έντονη έλξη της άκρης της μεταλλικής ράβδου του, ή (το περισσότερο πιθανό) διαπίστωσε ότι μεγάλη ποσότητα άμμου παρέμενε προσκολλημένη σε αυτή.

Κυριότερες χώρες όπου απαντώνται μεγάλα κοιτάσματα μαγνητίτη είναι οι Σκανδιναβικές, (και ιδιαίτερα η Σουηδία, στην περιοχή Kiruna), οι ΗΠΑ και ο Καναδάς. Στην Ελλάδα το μεγαλύτερο κοιτάσμα μαγνητίτη υφίσταται στη Σέριφο, στα Χάλαρα. Επίσης στη Τήνο, στην Ερμιόνη, στη Σκύρο και στο Πήλιο. Σημειώνεται επίσης ότι ο μαγνητίτης είναι ένα από τα κύρια συστατικά της σμύριδας Νάξου ή Ναξίας σμύριδας.

Ο μαγνητίτης είναι ένα από τα κυριότερα μεταλλεύματα του σιδήρου.[6]

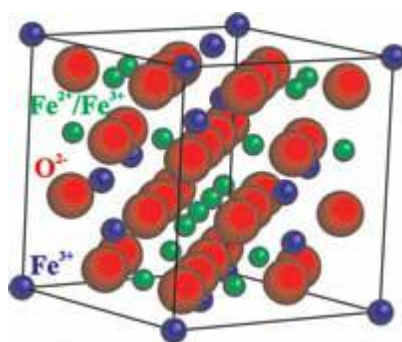
Μαγνητίτης	
	
Εικόνα 9: Μαγνητίτης	
Κατηγορία	Οξειδία (ομάδα σπινελίου)
Χημικός τύπος	FeO.Fe ₂ O ₃
Πυκνότητα	5,2 g/cm ³
Χρώμα	Μελανότεφρο, σιδηρομέλαν
Σύστημα κρυστάλλωσης	Κυβικό
Κρύσταλλοι	Συνήθως οκταεδρικοί, ενίοτε δωδεκαεδρικοί
Υφή	Συμπαγής, στιφρή
Διδυμία	Κατά {111}
Σκληρότητα	5,5 – 6,5
Σχισμός	Ατελής
Θραύση	Ατελής, ακανόνιστη
Λάμψη	Μεταλλική
Γραμμή κόνεως	Μέλαινα
Διαφάνεια	Αδιαφανής
Παρατηρήσεις	Εμφανίζει μαγνητικές ιδιότητες (σιδηρομαγνητικό)

Πίνακας 6: Μαγνητίτης

3.2.1. Μαγνητικές ιδιότητες

Ο μαγνητίτης είναι το πιο μαγνητικό ορυκτό που υπάρχει στη γη. Είναι σιδηρομαγνητικός σε θερμοκρασία δωματίου και έχει θερμοκρασία Curie 805 K (η θερμοκρασία αλλαγής από τη σιδηρομαγνητική συμπεριφορά στην παραμαγνητική). Η ιδιότητα που έχει ο μαγνητίτης να έλκει μικρά κομμάτια σιδήρου έκανε τον άνθρωπο από την αρχαιότητα να ανακαλύψει την έννοια του μαγνητισμού. Έτσι λοιπόν ο μαγνητίτης από αρχαιότατων χρόνων χρησιμοποιήθηκε ως εργαλείο για την ανάπτυξη διαφόρων επιστημών όπως είναι ο παλαιομαγνητισμός (μέτρηση μαγνητικότητας στα ορυκτά και στα πετρώματα με την πάροδο του χρόνου) και η μαγνητοϋδροδυναμική (φαινόμενα μεταφοράς ρευστών σε συνθήκες ηλεκτρομαγνητικού πεδίου). Οι σχέσεις μεταξύ του μαγνητίτη και άλλων οξειδίων του σιδήρου (με υψηλές περιεκτικότητες σε σίδηρο) όπως ο ιμηνίτης, ο αιματίτης και ο ουλβίτης έχουν μελετηθεί διεξοδικά καθώς οι πολύπλοκες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των ορυκτών και του οξυγόνου συμβάλλουν στη συντήρηση του

μαγνητικού πεδίου της γης. Μικροί κόκκοι μαγνητίτη εμφανίζονται σε όλους τους τύπους ηφαιστειογενών και μεταμορφωσιγενών πετρωμάτων. Μαγνητίτης εμφανίζεται επίσης στα ιζηματογενή πετρώματα περιλαμβάνοντας διαφόρων ειδών σχηματισμούς σιδήρου (στρώματα μαγνητίτη ή αιματίτη). Σε πολλά ηφαιστειογενή πετρώματα, κόκκοι πλούσιοι σε μαγνητίτη ή ιλμενίτη κατακρημνίζονται μαζί από το μάγμα. Ο μαγνητίτης επίσης παράγεται από περιδοτίτες και δουνίτες μέσω σερπεντινοποίησης. [6]



Εικόνα 10: Δομή Μαγνητίτη

3.2.2. Εφαρμογές

- **Βιολογικές**

Κρύσταλλοι μαγνητίτη έχουν βρεθεί σε κάποια βακτήρια (*Magnetospirillum magnetotacticum*), στο μυαλό των μελισσών, σε τερμίτες (έντομα), σε ψάρια, πουλιά, ακόμα και στον άνθρωπο. Αυτοί οι κρύσταλλοι συνδέονται άμεσα με το *magnetoreception*, την ικανότητα δηλαδή ανίχνευσης της πόλωσης ή της ροπής του μαγνητικού πεδίου της γης. Επίσης οι χιτώνες (είδος οστρακοειδών), έχουν δόντια που αποτελούνται από μαγνητίτη τα οποία σε συνδυασμό με την πολύ αιχμηρή τους γλώσσα καθιστούν το είδος αυτό ικανό να εξάγει τροφή από τα πετρώματα που γνωρίζουμε όλοι πόσο μεγάλη σκληρότητα έχουν.

- **Περιβαλλοντικές**

Η σκόνη του μαγνητίτη απομακρύνει αποτελεσματικά το As(III) και το As(V) από τον νερό. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων του μαγνητίτη, τόσο αποτελεσματικότερη είναι η απομάκρυνση των As(III) και As(V) από το νερό. Το πόσιμο νερό το οποίο έχει μολυνθεί από As αποτελεί ένα μεγάλο διεθνές πρόβλημα το οποίο μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη χρήση του μαγνητίτη σαν ροφητικό μέσο.

- **Βιοϊατρικές**

Τα τελευταία χρόνια, οι μαγνητικές ιδιότητες νανοσωματιδιακών κόνεων οξειδίων του σιδήρου όπως $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και Fe_3O_4 έχουν μελετηθεί ευρέως και παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον, επειδή τα μαγνητικά νανοσωματίδια μπορούν να βρουν ένα πλήθος βιοϊατρικών εφαρμογών. Παρόλο που διατίθενται ήδη κάποια εμπορικά σκευάσματα, υπάρχει έντονη ερευνητική προσπάθεια με στόχο την επίτευξη αρκετά μεγαλύτερης αισθησίας η οποία είναι απαραίτητη για την ανίχνευση κακοηθειών σε πρώιμα στάδια. Οι βιοϊατρικές εφαρμογές απαιτούν νανοσωματίδια διακριτά

και υπερπαραμαγνητικά με μικρή διάμετρο σωματιδίων και στενή κατανομή μεγέθους, ούτως ώστε να έχουν ενιαίες φυσικοχημικές ιδιότητες. Το Fe_3O_4 φαίνεται να είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για τις ιατρικές εφαρμογές διότι η βιοσυμβατότητά του έχει ήδη αποδειχθεί. Είναι ένα κοινό μαγνητικό οξειδιοσιδήρου το οποίο έχει αντίστροφη κυβική δομή σπινελίου με οξυγόνο. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια έχουν φυσικές και χημικές ιδιότητες οι οποίες δημιουργούν υπερπαραμαγνητικά φαινόμενα. Εξαιτίας αυτών των μοναδικών ιδιοτήτων τα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια βρίσκουν εφαρμογή σε ιατρικά θέματα. Για αυτές τις εφαρμογές τα σωματίδια πρέπει να συνδυάζουν υψηλή μαγνήτιση πυρήνα, βιοσυμβατότητα. Επίσης πρέπει να διαθέτουν κατάλληλα επιφανειακά χαρακτηριστικά ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε *in vitro* και *in vivo* εφαρμογές.

- **Εφαρμογές σε κοσμήματα**

Ο μαγνητίτης χρησιμοποιείται επίσης σαν πρώτη ύλη στην κατασκευή κοσμημάτων και προτιμάται από πολύ κόσμο ο οποίος πιστεύει στις θεραπευτικές ιδιότητες του μαγνητίτη μέσω της μαγνητοθεραπείας (magnet therapy). Ο μαγνητίτης που χρησιμοποιείται στα κοσμήματα υφίσταται κάποια επεξεργασία (π.χ. γυάλισμα) και η τελική του μορφή είναι μια σκούρα, γυαλιστερή και στιλπνή επιφάνεια. [6]

3.3. Μαγκεμίτης

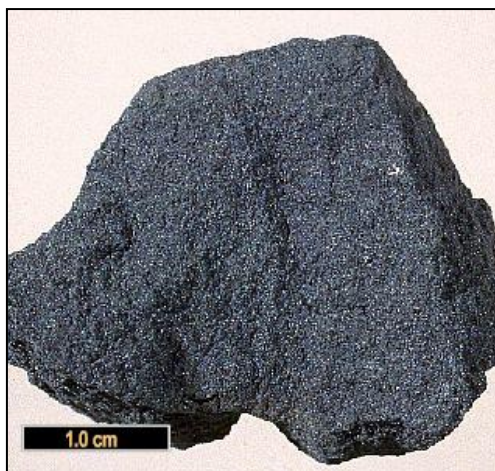
Ο μαγκεμίτης ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) έχει παρόμοια δομή με αυτή του μαγνητίτη και είναι επίσης σιδηρομαγνητικός. Διαφέρει από τον μαγνητίτη στο ότι όλο ή ο περισσότερο σίδηρος Fe^{II} είναι στην τρισθενή κατάσταση. Κενές θέσεις κατιόντων (κοιλότητες) συμβάλουν για την οξείδωση του Fe^{II} .

Ο μαγκεμίτης έχει κυβική μοναδιαία κυψελίδα της οποίας η τιμή a προσδιορίστηκε από τον Hagg το 1935. Η τιμή της απόστασης a που είναι αποδεκτή σήμερα είναι 0,834 nm. Κάθε κυψελίδα μαγκεμίτη περιέχει 32 O^{2-} ιόντα, 21 1/3 Fe^{III} και 2 1/3 κοιλότητες. Οκτώ κατιόντα καταλαμβάνουν τετραεδρικές θέσεις και τα εναπομείναντα κατιόντα διανέμονται τυχαία σε οκταεδρικές θέσεις (Waychunas, 1991). Οι κοιλότητες περιορίζονται στις οκταεδρικές θέσεις.

Ο μαγκεμίτης μπορεί να θεωρηθεί σαν ένας $\text{Fe}(II) - \text{en}$ έλλειψη μαγνητίτης με μοριακή φόρμουλα $(\text{Fe}_8^{III})_A [\text{Fe}_{40/3}^{III} \square_{8/3}]_B \text{O}_{32}$ όπου \square αντιπροσωπεύει μια κοιλότητα, A δείχνει την τετραεδρική τοποθέτηση και B την οκταεδρική.

Ο μαγκεμίτης σχηματίζεται με χαμηλής θερμοκρασίας οξείδωση σπινελίου που περιέχει $\text{Fe}(II)$ όπως ο μαγνητίτης και ο τιτανικός μαγνητίτης. Εμφανίζει κίτρινο χρώμα σε χερσαία ιζήματα και εδάφη. Ονομάστηκε έτσι το 1927 από ένα σμάλτο στο ορυχείο του Iron Mountain, στη βορειοδυτική Redding στην Καλιφόρνια. Το όνομα υπαινίσσεται τον κάπως ενδιάμεσο χαρακτήρα μεταξύ του MAG νητίτη και του AIM ατίτη (MAG netite + HEM atite \rightarrow Maghemite). Είναι συνήθως μπλε με γκρι σκιά, άσπρο ή καφέ. Έχει ισομετρικούς κρυστάλλους. Ο μαγκεμίτης διαμορφώνεται από την τοποτακτική οξείδωση του μαγνητίτη.

Μαγκεμίτης



Εικόνα 11: Μαγκεμίτης.

Κατηγορία	Μεταλλικά οξείδια
Χημικός τύπος	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$
Κρυσταλλική συμμετρία	Ισομετρική
Μοναδιαία κυψελίδα	$a=8,33\text{\AA}$; $Z=8$ ή $a=8,35\text{\AA}$ $c=24.99\text{\AA}$; $Z=32$ για τετραεδρική κυψελίδα
Χρώμα	Καφέ, κυανό μαύρο, καφέ προς κίτρινο σε εκπεμπόμενο φως, άσπρο προς κυανό γκρι σε ανακλώμενο φως.
Σύστημα κρυστάλλωσης	Κυβικό με τετραεδρική κυψελίδα
Σκληρότητα κατά Mohs	5
Ράβδωση	Καφέ
Διαφάνεια	Θολό, διαφανές σε λεπτά θραύσματα
Ειδικό βάρος	4,860
Οπτικές ιδιότητες	Ισοτροπικό
Άλλα χαρακτηριστικά	Πολύ μαγνητικό (σιδηρομαγνητικό)

Πίνακας 7: Μαγκεμίτης

Υπάρχει πειραματικά και θεωρητικά στοιχεία που δείχνουν πως τα κατιόντα Fe(III) και οι κοιλότητες τείνουν να συνταχθούν σε οκταεδρικές θέσεις, με τρόπο τέτοιο ώστε να μεγιστοποιεί την ομοιογένεια της διανομής και να ελαχιστοποιεί την ηλεκτροστατική ενέργεια του δικτύου.

Ο μαγκεμίτης είναι ημιαγωγός με ένα χάσμα της τάξεως των 2 eV, ωστόσο η ακριβής τιμή του κενού εξαρτάται από τα ηλεκτρονιακά σπίν.[6]

3.3.1. Εφαρμογές

Ο μαγκεμίτης είναι σιδηρομαγνήτης με θερμοκρασία Curie δύσκολα υπολογιζόμενη (περίπου 820 – 986K), που μαζί με το χαμηλό του κόστος και την χημική σταθερότητα οδήγησε στην ευρεία εφαρμογή του σαν ένα μαγνητικό χρώμα στα ηλεκτρονικά μέσα εγγραφής μέχρι τη δεκαετία του 1940. Μαγνητικά κομμάτια μικρότερα των 10 nm είναι υπερμαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου.

Νανοσωματίδια του μαγκεμίτη χρησιμοποιούνται επίσης στην βιοϊατρική, επειδή είναι βιοσυμβατά και μη τοξικά στον άνθρωπο, καθώς ο μαγνητισμός τους επιτρέπει την απομακρυσμένη μεταχείριση με εξωτερικά πεδία.[4]

Μια ακόμη εφαρμογή μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι η υπερθερμία στην καρκινική θεραπεία. Υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια, όταν εκτίθενται σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να θερμάνουν καρκινικά κύτταρα στους 41 – 45°C, όπου η καταστροφή ιστού για τον κανονικό ιστό είναι ανατρέψιμο, καθώς τα καρκινικά κύτταρα καταστρέφονται μη ανατρέψιμα. [8]

3.4. Σκόνη Σιδήρου

Ένα ακόμα μεταλλικό συστατικό που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία είναι ο σίδηρος σε μορφή σκόνης (Fepowder) με κόκκους μικρότερους των 10 μικρομέτρων. Ο σίδηρος είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 26 και ατομικό βάρος 55,847. Έχει θερμοκρασία τήξης 1535 °C και θερμοκρασία βρασμού 2750 °C. Είναι το τέταρτο πιο άφθονο στοιχείο στον στερεό φλοιό της γης μετά το Οξυγόνο(O), το Πυρίτιο (Si) και το Αργίλιο (Al). Επίσης, είναι το μέταλλο με την πιο ευρεία χρήση, κυρίως με τη μορφή των δύο σημαντικότερων κραμάτων του, του χάλυβα (ατσάλι εκ του λατινικού acciaio) και του χυτοσίδηρου. Ο σίδηρος έχει ανακαλυφθεί από την προϊστορία, συγκεκριμένα από την Εποχή του Σιδήρου.

Ο καθαρός σίδηρος είναι ένα μέταλλο, αλλά βρίσκεται σπάνια με αυτήν την μορφή στην επιφάνεια της γης, επειδή οξειδώνεται εύκολα με την παρουσία οξυγόνου και υγρασίας στην ατμόσφαιρα. Προκειμένου να παραλάβουμε μεταλλικό σίδηρο, το οξυγόνο πρέπει να απομακρυνθεί από τα φυσικά μεταλλεύματα – κυρίως από τον αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι ιδιότητες του σιδήρου μπορούν να τροποποιηθούν με την ανάμιξη του με τα διάφορα άλλα μέταλλα (και μερικά αμέταλλα, κυρίως άνθρακα και πυρίτιο) για να σχηματίσει ατσάλι.

Επιπλέον, Ο σίδηρος (ως Fe^{2+} , κατιόν σιδήρου (II)) είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο που χρησιμοποιείται από σχεδόν όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Οι μόνες εξαιρέσεις είναι μερικοί οργανισμοί που ζουν σε περιβάλλον φτωχό σε σίδηρο και έχουν εξελιχθεί ώστε να χρησιμοποιούν διαφορετικά στοιχεία στις μεταβολικές τους διαδικασίες, όπως μαγγάνιο αντί για σίδηρο για την κατάλυση, ή την αιμοκυανίνη αντί για την αιμογλοβίνη. Ένζυμα που περιέχουν σίδηρο συμμετέχουν στην κατάλυση οξειδωτικών αντιδράσεων στη βιολογία, και στις μεταφορές διάφορων ευδιάλυτων αερίων.

Σίδηρος



Εικόνα 12: Κομμάτια Σιδήρου

Κατηγορία	Στοιχεία μετάπτωσης
Ατομικός αριθμός	26
Ατομική μάζα	55.845 g mol ⁻¹
Ατομική ακτίνα	126 pm
Σημείο τήξης	1538°C
Σημείο βρασμού	2862°C
Ενθαλπία τήξης	13.81 kJ mol ⁻¹
Πυκνότητα	7.874 g cm ⁻³
Σκληρότητα κατά Mohs	4
Σκληρότητα κατά Vickers	608 MPa
Μέτρο ελαστικότητας (Young)	211 GPa
Άλλα χαρακτηριστικά	Πολύ μαγνητικό (σιδηρομαγνητικό)

Πίνακας 8: Χαρακτηριστικά Σιδήρου

Ο σίδηρος διαμορφώνεται ως τελική πράξη της νουκλεοσύνθεσης, από το πυρίτιο που συντήκεται στα ογκώδη αστέρια. Ενώ αποτελεί περίπου το 5% της επιφάνειας της γης, ο γήινος πυρήνας θεωρείται ότι αποτελείται κατά ένα μεγάλο μέρος από ένα κράμα σιδήρου-νικελίου που αποτελεί το 35% της συνολικής μάζας της γης. Το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου στην επιφάνεια βρίσκεται ενωμένο με το οξυγόνο ως οξειδία σιδήρου όπως ο αιματίτης, ο μαγκεμίτης και ο μαγνητίτης ή θειούχα (σιδηροπυρίτης).

Περίπου ένας στους 20 μετεωρίτες αποτελείται από κάποια μεταλλεύματα σιδήρου-νικελίου. Αν και σπάνιοι, οι μετεωρίτες σιδήρου είναι ο σημαντικότερος τρόπος σχηματισμού και αίτιο ύπαρξης μεταλλικού σιδήρου στην επιφάνεια της γης. Το κόκκινο χρώμα της επιφάνειας του Άρη θεωρείται ότι προέρχεται από πετρώματα πλούσια σε σίδηρο.[4]

4. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΜΗΤΡΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ – ΟΞΕΙΔΙΟΥΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

Στην παρούσα διπλωματική εξετάστηκε η παραγωγή ενός σύνθετου υλικού μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με πρόσθετο νανοσκόνη μαγνητίτη και μαγκεμίτη, καθώς και σκόνης σιδήρου. Γενικότερα για να παραχθεί ένα σύνθετο πρέπει η μήτρα και το πρόσθετο να «δένουν». Στην περίπτωση μας έχει διαπιστωθεί βιβλιογραφικά από διάφορες μελέτες η καλή «σχέση» πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και μαγνητίτη ή μαγκεμίτη. Με λίγα λόγια σε περιπτώσεις κατά τις οποίες έχει γίνει χαρακτηρισμός με την χρήση της φασματοσκοπίας υπερύθρου διαπιστώθηκε ότι δεν υπάρχει διαφορά στα φάσματα καθαρού πολυμερούς και συνθέτου υλικού. Άρα αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι το σύνθετο εμφανίζει καλή αλληλεπίδραση μεταξύ μήτρας και προσθέτου. [7]

Γενικότερα το πρόσθετο μεταβάλλει κάποια από τα χαρακτηριστικά του πολυμερούς όπως την θερμική σταθερότητα, την κρυσταλλικότητα και το μοριακό βάρος. Βέβαια κάθε φορά έχει πολύ μεγάλη σημασία το μέγεθος και το σχήμα των προσθέτων, καθώς αυτά επηρεάζουν με διαφορετικό τρόπο κάθε φορά την αλληλεπίδραση της πολυμερικής μήτρας με το οξείδιο. [8]

Συμπερασματικά στις περισσότερες μελέτες που έχουν γίνει έχει διαπιστωθεί διαμέσου διαφόρων μεθόδων χαρακτηρισμού και ειδικότερα με τη χρήση του μικροσκοπίου TEM ότι τα πρόσθετα οξείδια και συγκεκριμένα στην περίπτωση μας, ο μαγνητίτης και ο μαγκεμίτης, διασπείρονται ομοιόμορφα μέσα στην πολυμερική μήτρα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου). Τα παραπάνω μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα οξείδια που χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα σε πολυμερική μήτρα πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) δένουν με το πολυμερές δημιουργώντας ένα σύνθετο, χρήσιμο και εφαρμόσιμο σε πολλούς τομείς. [9],[10]

5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Όπως συμβαίνει στα μαγνητικά υλικά έτσι και τα μαγνητικά σωματίδια βρίσκουν τεχνολογικές εφαρμογές σε μέσα μαγνητικής, μαγνητο – οπτικής εγγραφής και αποθήκευσης καθώς και σε αισθητήρες. Αποτελούν ένα συνεχώς αναπτυσσόμενο ερευνητικό και επιστημονικό πεδίο λόγω των ξεχωριστών ιδιοτήτων που εμφανίζουν χάρη στην ύπαρξη μεγάλης επιφάνειας (σε σχέση με τον όγκο τους) και την κατά πολύ διαφορετική μαγνητική συμπεριφορά σε σχέση με εκείνη των υλικών συμβατικών διαστάσεων. Επιπλέον, μπορούν να αποτελέσουν δομικές μονάδες σιδηρομαγνητικών ρευστών, βιοϊατρικών υλικών και καταλυτών.

- **Μαγνητικές και ηλεκτρικές εφαρμογές**

Οι ηλεκτρικές και οι μαγνητικές εφαρμογές μικροσωματιδίων είναι πολλές και παρουσιάζουν μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον. Η πιο σημαντική εφαρμογή είναι αναμφισβήτητα τα μέσα μαγνητικής εγγραφής, όπου το ζητούμενο είναι το υψηλόσυνεκτικό πεδίο. Αντίθετα όταν χρησιμοποιούνται στους μετασχηματιστές ζητούμενο είναι το χαμηλόσυνεκτικό πεδίο. Έτσι, ανάλογα με την εφαρμογή τα μικροσωματίδια παρασκευάζονται είτε με υψηλό, είτε με χαμηλό συνεκτικό πεδίο.

Γενικά, η μεγαλύτερη εμπορική εφαρμογή τους είναι ως μέσα μαγνητικής εγγραφής. Ουψηλής απόδοσης μαγνητικές ταινίες βρίσκουν εφαρμογή στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές, εξαιτίας της υψηλής τους χωρητικότητας, που οφείλεται στα μικροσωματίδια. Φυσικά, αυτούτου είδους τα σωματίδια είναι τελείως διαφορετικά από τα υπερπαραμαγνητικά, αφού αυτά είναι μεγαλύτερα και επιμηκυμένα. Το αποτέλεσμα είναι να συμπεριφέρονται σαν σκληρά μαγνητικά υλικά (μόνιμοι μαγνήτες) εξ' αιτίας της ανισοτροπίας σχήματος, παρόλο που ο σίδηρος είναι μαλακό μαγνητικό υλικό.

- **Μαγνητικές διαμορφωμένες δομές**

Οι διαμορφωμένες μαγνητικές δομές χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής, την τελευταία δεκαετία, ως τα καταλληλότερα υλικά για μαγνητικά μέσα εγγραφής υψηλής πυκνότητας. Οιλόγοι που έχουν προσελκύσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον στα υλικά αυτά είναι οι ιδιαίτερες μαγνητικές ιδιότητες και η αναμενόμενη εφαρμογή σε μέσα εγγραφής και μαγνητοηλεκτρονικές διατάξεις. Είναι γνωστό ότι η ελαχιστοποίηση του μεγέθους των μαγνητικών περιοχών σε μία κρίσιμη τιμή μπορεί να οδηγήσει σε ομοιόμορφη κατανομή της μαγνήτισης ως αποτέλεσμα του ανταγωνισμού ανάμεσα στην ενέργεια ανταλλαγής και την μαγνητοστατική ενέργεια. Τα σωματίδια μιας μόνο μαγνητικής περιοχής απαιτούνται για την παραγωγή μέσων μαγνητικής εγγραφής, σπιν τρανζίστορ και κεφαλών ανάγνωσης σκληρών δίσκων.

- **Σιδηρομαγνητικά ρευστά**

Τα σιδηρομαγνητικά ρευστά δεν αποτελούν πολύ πρόσφατη εφαρμογή των μαγνητικών σωματιδίων και επομένως δε σχετίζονται άμεσα με την τη ραγδαία εξέλιξη των μεθόδων σύνθεσης και χαρακτηρισμού τους τα τελευταία χρόνια. Πάντως η ενσωμάτωση των νέων τεχνολογιών βοήθησε τόσο στη βελτίωση των ιδιοτήτων τους όσο και στη διεύρυνση του πεδίου εφαρμογής τους. Τα τρία συστατικά ενός σιδηρομαγνητικού ρευστού είναι τα μαγνητικά σωματίδια, το επιφανειοδραστικό και το μέσο διασποράς. Το μεγαλύτερο ποσοστό σιδηρομαγνητικών ρευστών χρησιμοποιείται στη βιομηχανία υπολογιστών, ηχητικών συστημάτων, ημιαγωγών, αισθητήρων και πετροχημικών. Οι χρήσεις των σιδηρομαγνητικών ρευστών επικεντρώνονται σε τρεις περιοχές: στη στεγανοποίηση, την απόσβεση ταλαντώσεων και τη μεταφορά θερμότητας. Άλλες δυνατότητες τους είναι η διάταξη στη διεύθυνση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, η αιώρηση μαγνητικών αλλά και μη μαγνητικών αντικειμένων, η δημιουργία μικρο-μαγνητικών συστημάτων, η κατάλυση αντιδράσεων, η μαγνητική προστασία και η επίδραση σε ηλεκτρικές ιδιότητες άλλων υλικών.

Μεγάλο πλεονέκτημα αυτών των ρευστών είναι ότι δίνουν λύσεις σε περίπλοκα προβλήματα μιας βιομηχανίας με υψηλή αξιοπιστία και πολύ χαμηλό κόστος. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι οι κινητήρες stepper και τα μετρητικά D'Arsonval. Οι κινητήρες stepper αποτελούν το μετατροπέα ενός σήματος από υπολογιστή σε μηχανική κίνηση και το σιδηρομαγνητικό ρευστό τοποθετείται ανάμεσα στο στάτορα και το ρότορα για την εξάλειψη των κραδασμών και την εξασφάλιση ικανοποιητικής διακριτικής ικανότητας. Για την ρύθμιση της απόσβεσης στα επιθυμητά πλαίσια χρησιμοποιούνται σιδηρομαγνητικά ρευστά και στα γαλβανόμετρα D'Arsonval. Ως στεγανοποιητικά τα σιδηρομαγνητικά ρευστά έχουν

ήδη χρησιμοποιηθεί για τον περιορισμό των επικίνδυνων εκπομπών οργανικών καιάλλων τοξικών ρύπων από διάφορα εργοστάσια.

- **Βιοϊατρικές εφαρμογές**

Μερικές από τις βιοϊατρικές εφαρμογές των σωματιδίων σιδήρου περιλαμβάνουν τομαγνητικό διαχωρισμό βιολογικών υλικών, τη μεταφορά φαρμάκων σε συγκεκριμένα σημεία του σώματος, την αύξηση του κοντράστ στις εικόνες που λαμβάνονται από μαγνητικήτομογραφία και την υπερθερμία. Εδώ χρησιμοποιούνται κατά βάση κάποια οξειδία τουσιδήρου και κυρίως ο μαγκεμίτης και ο μαγνητίτης, επειδή είναι βιοσυμβατές ενώσεις. Τονερό όμως έχει την ιδιότητα να μετατρέπει τα σωματίδια σε μη μαγνητικά οξυδρίδια. Οσίδηρος ωστόσο προσφέρει κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με τα οξειδία του, εξαιτίας της υψηλότερης μαγνητικής του ροπής, αν και δε χρησιμοποιείται για τους σκοπούς αυτούς. Στις περιπτώσεις της μαγνητικής διανομής φαρμάκων και του μαγνητικού διαχωρισμού, όπου έναεξωτερικό πεδίο εφαρμόζεται για να ασκήσει δύναμη στα σωματίδια, το πλεονέκτημα της υψηλότερης μαγνήτισης είναι προφανές, αφού η δύναμη αυτή είναι ανάλογη της μαγνήτισης.

Στο μαγνητικό διαχωρισμό τα σωματίδια είναι εμφυτευμένα μέσα σε μια μήτρα η οποίαείναι σχεδιασμένη να λειτουργεί να ενεργεί στα βιολογικά συστήματα των οργανισμών. Τουλικό που την αποτελεί είναι συγκεκριμένο, όπως στην περίπτωση των αντιβιοτικών. Ταμαγνητικά σωματίδια συγκεντρώνονται με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και το μηεπιθυμητό υλικό απορρίπτεται.Η μαγνητική διανομή δουλεύει με παρόμοιο τρόπο. Περιλαμβάνει την ενδοφλέβιαχορήγηση, πριν την εφαρμογή του πεδίου και την καθοδήγηση των σωματιδίων με αυτό σεπεριοχές που επιθυμούμε να δράσει το φάρμακο.

- **Τα μικροσωματίδια ως φορείς φαρμακευτικής αγωγής**

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η χρήση μαγνητικών σωματιδίων για τη μεταφοράφαρμάκων στο σημείο της δυσλειτουργίας. Η δυσκολία θεραπείας αρκετών ασθενειών, όπως ο καρκίνος, έγκειται στην αδυναμία χορήγησης του φαρμάκου στην κατάλληλη περιοχή, στηνκατάλληλη χρονική στιγμή και στην κατάλληλη δόση. Η ενσωμάτωση ενός μικροσωματιδίουσε κάθε τεμάχιο φαρμάκου δίνει τη δυνατότητα ελέγχου της πορείας του μέσα στονανθρώπινο οργανισμό με εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.Ένα από τα προβλήματα που προκύπτουν με εφαρμογή σταθερού μαγνητικού πεδίου είναιη αδυναμία κίνησης του φέροντος μικροσωματιδίου σε σύνθετα ρευστά σε αντίθεση με ότισυμβαίνει σε συνήθη ρευστά. Τα περισσότερα από τα βιολογικά ρευστά είναι περίπλοκα

Για την αντιμετώπιση αυτής της περίπτωσης το μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται είναι εναλλασσόμενο. Με αυτό τον τρόπο το σωματίδιο αποφεύγει με ελιγμούς τα εμπόδια ήδιεισδύει ανοίγοντας μονοπάτια μέσα από τα εμπόδια. Τα αποτελέσματαβελτιώνονται με το συνδυασμό στατικού και εναλλασσόμενου πεδίου.

Η εισαγωγή των σωματιδίων στον οργανισμό μπορεί να γίνει μέσω του κυκλοφορικούσυστήματος είτε από το δέρμα. Η χημειοθεραπεία σε περιοχές με καρκινώματα προτιμάται ναγίνεται με διοχέτευση των φερόντων μικροσωματιδίων στο αίμα. Στη συνέχεια οδηγούνταιστην περιοχή του καρκινώματος όπου ξεκινάει η

δράση του φαρμάκου στα μεταστατικά κύτταρα εμποδίζοντας την ανάπτυξη νέων όγκων.

Η ενδοδερμική εισαγωγή των μικροσωματιδίων γίνεται τόσο για την μεταφορά φαρμάκων όσο και για διάγνωση ασθενειών. Τα σωματίδια πρέπει να διαπεράσουν διαδοχικά το δέρμα, τα επιθηλιακά και τα ενδοθηλιακά στρώματα, όπου και αντιμετωπίζουν τα περισσότερα εμπόδια πριν εισέλθουν στο εσωτερικό του οργανισμού. Τα φέροντα μικροσωματίδια με την έλευση τους στο στόχο απελευθερώνουν το φάρμακο με φωτόλυση, θέρμανση, υπερήχους ή μεταβολή του pH. Μετά το διαχωρισμό τα μαγνητικά μικροσωματίδια επιστρέφουν εκτός του οργανισμού με την επιβολή αντίθετου μαγνητικού πεδίου.

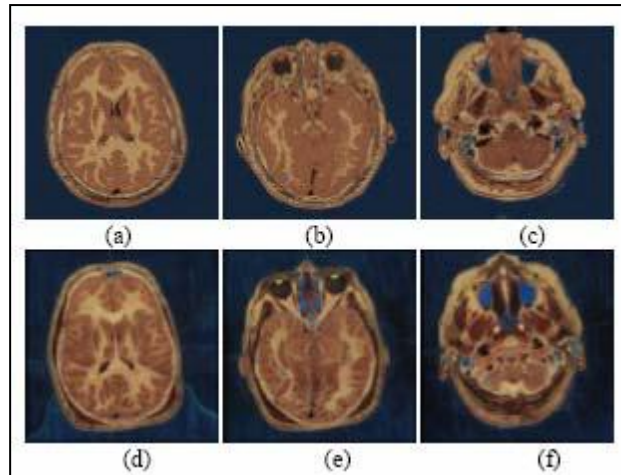
Τα μαγνητικά μικροσωματίδια έχουν χρησιμοποιηθεί και αυτούσια, χωρίς δηλαδή την ενσωμάτωση φαρμάκων, για θεραπευτικούς σκοπούς και πιο συγκεκριμένα για την αδρανοποίηση και καταστροφή μικροβίων ανθεκτικών σε αντιβιοτικά. Αφού το μικροσωματίδιο προσεγγίσει το μικρόβιο μέσω εφαρμογής μαγνητικού πεδίου λαμβάνει χώρα καθαρισμός με μηχανικό, θερμικό, βιοχημικό ή ηλεκτρικό τρόπο.

Για την αδρανοποίηση των μικροβίων το πεδίο που εφαρμόζεται έχει ραδιοσυχνότητες οπότε τα μαγνητικά μικροσωματίδια θερμαίνονται και καταστρέφουν ζωτικές λειτουργίες του παθογόνου. Στη συνέχεια με πεδίο χαμηλότερης συχνότητας τα μικροσωματίδια περιστρέφονται και προκαλούν μη αναστρέψιμη καταστροφή της μικροβιακής μεμβράνης.

- **Ενίσχυση Φωτεινής Αντίθεσης στη Μαγνητική Τομογραφία**

Η μαγνητική τομογραφία (MRI) είναι μία τεχνική που βασίζεται στη γνωστή τεχνική του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR). Σε ένα πείραμα NMR ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται ώστε να ευθυγραμμιστούν τα spin των πρωτονίων και ένας ραδιοφωνικός παλμός τα εκτρέπει. Το άμεσο αποτέλεσμα είναι η μετάπτωσή τους στις αρχικές θέσεις. Αυτή «κίνηση» των spin προκαλεί ένα σήμα, το οποίο μέσα από τις κατάλληλες διαδικασίες, όπως οι μετασχηματισμοί Fourier, αναπαράγει την εικόνα ενός στερεού δείγματος.

Αντίθετα από την NMR, στην MRI η μαγνητική μετατόπιση είναι αυτή που ενισχύει τη φωτεινή αντίθεση. Για το σκοπό αυτό γίνεται χρήση των υπερπαραμαγνητικών μικροσωματιδίων οξειδίων σιδήρου, αφού πέρα από την υψηλή μαγνητική προσφέρουν και κάποια άλλα πλεονεκτήματα. Τα σωματίδια αυτά μπορούν να έχουν πολύ συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις με τους βιολογικούς οργανισμούς. Για παράδειγμα, καλύπτοντας τα μικροσωματίδια με ένα αντιδιαβρωτικό πολυμερές μπορούν να παραμείνουν διασπαρμένα στο αίμα και να παρέχουν ενίσχυση της εικόνας της μαγνητικής τομογραφίας. Μία άλλη χρήση τους είναι η κάλυψή τους με δεξτράνη (συνθετικό υποκατάστατο του πλάσματος του αίματος) και η εν συνεχεία πρόσληψη (ενδοκύττωση) τους από τα άτομα, ώστε να παρέχουν αντίθεση στο συγκεκριμένο ιστό. Ο ρόλος της δεξτράνης είναι να ξεγελάει τα κύτταρα, κάνοντας τα μικροσωματίδια να μοιάζουν με τροφή.



Εικόνα 13: Εικόνες μαγνητικής τομογραφίας που έχουν ληφθεί από διαφορετικά επίπεδα του εγκεφάλου. Η φωτεινή αντίθεση έχει ενισχυθεί με τη χρήση μικροσωματιδίων σιδήρου.

Φυσικά και ο σίδηρος θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό, οποίος μάλιστα θα οδηγούσε σε καλύτερα αποτελέσματα, αφού η μαγνήτιση κόρου του σιδήρου είναι σχεδόν διπλάσια από του ισχυρότερου οξειδίου του. Αυτό έχει σημασία γιατί στην MRI χρησιμοποιούνται ισχυρά μαγνητικά πεδία και τα υπερπαραμαγνητικά σωματίδια μαγνητίζονται στον κόρο. Ωστόσο, ο σίδηρος έχει το μειονέκτημα της αστάθειας σε βιολογικό περιβάλλον, δηλαδή γρήγορα οξειδώνεται. Αυτό θα ήταν δυνατόν να αποτραπεί ανακαλυφθούν με κάποιο υλικό που θα τα προστατεύει από την οξείδωση.

- **Υπερθερμία**

Η υπερθερμία είναι μία ιατρική μέθοδος στην οποία κάποιος ιστός θερμαίνεται τοπικά, λόγω παρουσίας μαγνητικών μικροσωματιδίων, σε θερμοκρασία άνω των 42°C για περίπου 30 λεπτά, με σκοπό την καταστροφή των καρκινικών κυττάρων. Είναι μία μέθοδος που μελετήθηκε για δεκαετίες, ως μέθοδος θεραπείας του καρκίνου. Η δυσκολία στην εφαρμογή της οφείλεται στην επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας. Ένας τρόπος για να παραχθεί τοπικά θερμότητα είναι η εκμετάλλευση της υστέρησης των σιδηρομαγνητικών υλικών. Αυτό κατορθώνεται με την εφαρμογή εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου. Αν τα σωματίδια βρίσκονται στο κατάλληλο σημείο, μία περιοχή κάποιου ιστού θερμαίνεται τοπικά. Προφανώς, στη μέθοδο αυτή είναι επιθυμητή η μεγάλη υστέρηση του υλικού.

Όλες οι βιοϊατρικές εφαρμογές σωματιδίων απαιτούν τη διάλυσή τους σε υδατικά διαλύματα, ένα περιβάλλον οξειδωτικό που τα καθιστά μη μαγνητικά ή ελάχιστα μαγνητικά. Σαν λύση στο πρόβλημα αρχικά, προτάθηκε η επικάλυψή τους με κάποιο προστατευτικό-αντιοξειδωτικό κάλυμμα. Ένα τέτοιο υλικό είναι ο χρυσός. Όμως τα αποτελέσματα της χρήσης του δεν ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά, επειδή οι μαγνητικές ιδιότητες των σωματιδίων όταν επικαλύπτονται από χρυσό εξασθενούν, σε σχέση με τον συμπαγή σίδηρο. Σύμφωνα μάλιστα με κάποιες μεταγενέστερες μελέτες, η επικάλυψη χρυσού δεν προσφέρει προστασία, αφού όταν εκτίθενται στον ατμοσφαιρικό αέρα πάλι οξειδώνονται. Βάσει όλων αυτών, η επικάλυψη καθιστά τα σωματίδια σιδήρου λιγότερο μαγνητικά από αυτά του μαγνημίτη και μαγνητίτη, άρα είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται αυτά. [11]

6. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

Για το χαρακτηρισμό των πειραματικών μας δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω κατάλληλα εργαστηριακά όργανα και τεχνικές όπως, το ιξωδόμετρο Ubbelohde, η περίθλαση ακτίνων X (XRD), η φασματομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό κατά Fourier (FTIR), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), το οπτικό μικροσκόπιο. Επίσης, αναφέρεται το μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (VSM) για μελλοντικό περεταίρω χαρακτηρισμό των δειγμάτων.

6.1. Ιξωδόμετρο Ubbelohde

Ο τύπος ιξωδομέτρου Ubbelohde είναι όργανο μέτρησης που χρησιμοποιεί ως βάση μεθόδου την τριχοειδή αναρρίχηση για τη μέτρηση του ιξώδους. Προτιμάται για υψηλού ιξώδους πολυμερικά διαλύματα. Το πλεονέκτημα αυτού του οργάνου είναι ότι οι τιμές που λαμβάνονται εξαρτώνται από τη συγκέντρωση. Η συσκευή εφευρέθηκε από τον Γερμανό χημικό Leo Ubbelohde (1877 – 1964).

Το ιξωδόμετρο Ubbelohde σχετίζεται με το ιξωδόμετρο Ostwald. Και τα δύο είναι σχήματος – υ και φτιαγμένα από γυαλί με ρεζερβουάρ στην άκρη και ένα γλόμπο μέτρησης με τριχοειδές στην άκρη. Ένα υγρό εισάγεται στο ρεζερβουάρ και ρουφιέται διαμέσου του τριχοειδούς και του γλόμπου μετρήσεως. Το υγρό αφήνεται να ταξιδέψει πίσω μέσω του γλόμπου μετρήσεως και ο χρόνος που χρειάζεται για το υγρό να περάσει μέσω των δύο βαθμονομημένων σημείων είναι μία μέτρηση για το ιξώδες. Η συσκευή Ubbelohde έχει ένα τρίτο βραχίονα που εξέρχεται από το τέλος του τριχοειδούς με ανοιχτό άκρο στην ατμόσφαιρα. Με αυτό τον τρόπο η κεφαλή πίεσης εξαρτάται μόνο από το σταθερό ύψος και όχι πια από το συνολικό όγκο του διαλύματος.



Εικόνα 14: Ιξωδόμετρο Ubbelohde

6.2. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

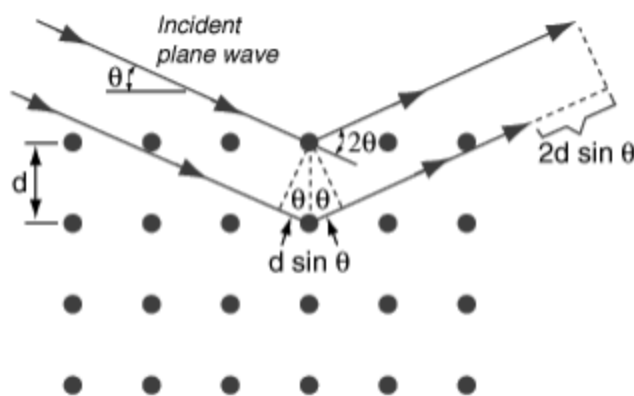
Η περίθλαση των ακτίνων X είναι μια τεχνική η οποία δίνει λεπτομερείς πληροφορίες για τη κρυσταλλογραφική δομή των φυσικών και συνθετικών υλικών χωρίς να τα καταστρέφει. Το μήκος κύματος των ακτίνων X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τομήκος των ενδοατομικών αποστάσεων (απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων) ενός κρυστάλλου. Η εικόνα περίθλασης που προκύπτει χαρακτηρίζει

μονοσήμαντα τουλικό και χρησιμοποιείται για τη δομική ταυτοποίηση των δειγμάτων. Σε ένα περιθλασίμετρο η παραγωγή των ακτίνων X γίνεται από μια λυχνία, από την οποία μια δέσμη ηλεκτρονίων υπό υψηλή τάση προσκρούει σε ένα στόχο. Οιακτίνες αφού διέλθουν από ένα διάφραγμα και μια σχισμή εστίασης, κατευθύνονται στο δείγμα. Μετά την έξοδο της δέσμης από το δείγμα (ανάκλαση επί αυτού) περνάει από άλλες δύο σχισμές και ένα λεπτό έλασμα νικελίου, που απομακρύνει την ακτινοβολία Kβ και τη λευκή ακτινοβολία, πριν φτάσει στον ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής κινείται σ' ένα τόξο γωνιών (γωνία 2θ) συλλέγοντας τις περιθλώμενες ακτίνες-X και μετατρέπει τα φωτόνια σε ηλεκτρικούς παλμούς που αναλύονται και μετρούνται παράγοντας ένα διάγραμμα συναρτήσεως της γωνίας.

Η επεξεργασία των δεδομένων XRD στηρίζεται στο νόμο του Bragg που συνδέει το μήκος κύματος λ και τη γωνία πρόσπτωσης της δέσμης ακτίνων X με τις αποστάσεις των επιπέδων του κρυστάλλου d σύμφωνα με την σχέση:

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin(\theta)$$

όπου θ είναι η γωνία πρόσπτωσης για την οποία παρουσιάζεται το μέγιστο της ανάκλασης.



Εικόνα 15: Ανάκλαση ακτινοβολίας κατά Bragg.

Οι ανακλάσεις κατά Bragg παρατηρούνται μόνο για συγκεκριμένες γωνίες της δέσμης. Η τυχαία διάταξη των κρυστάλλων στη σκόνη έχει ως αποτέλεσμα να λαμβάνονται όλες οι δυνατές περιθλώμενες δέσμες. Από το νόμο του Bragg μπορεί να προκύψει η σχέση που δίνει τη γωνία ανάκλασης για κάθε επίπεδο hkl του κυβικού συστήματος:

$$\frac{\sin^2 \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\lambda^2}{4a^2}$$

όπου a η σταθερά κυψελίδας σε Å. Γνωρίζοντας τις γωνίες θ των ανακλάσεων από το ακτινογράφημα και το μήκος κύματος λ είναι δυνατό να υπολογιστεί η α βρίσκοντας τα επίπεδα hkl για τα οποία μένει σταθερό το πρώτο σκέλος της σχέσης. Συνήθως, παίρνουμε ικανοποιητικά αποτελέσματα με μέγεθος κόκκων <45 μm για υλικά χαμηλής συμμετρίας. Για υλικά υψηλής συμμετρίας το μέγεθος των

κόκκων μπορεί να είναι μεγαλύτερο. Η ακρίβεια των ακτινογραφικών προσδιορισμών εξαρτάται από την επιτυχία παρασκευής του παρασκευάσματος από την ευαισθησία του περιθλασιμέτρου, αλλά και από υποκειμενικά κριτήρια. Τέλος, μεγάλα σφάλματα του προσδιορισμού μπορεί να οφείλονται:

- a. Στο διαφορετικό βαθμό ομογενοποίησης των επί μέρους μιγμάτων.
- b. Στο διαφορετικό μέσο μέγεθος των κόκκων κάθε υλικού.
- c. Στους υψηλότερους συντελεστές απορρόφησης μάζας ορισμένων στοιχείων (π.χ. ασβεστίου, σιδήρου) και κατ' επέκταση ορισμένων ορυκτών πλούσιων σε αυτά (π.χ. δολομίτη, σιδηροπυρίτη, σιδηρίτη). [12]

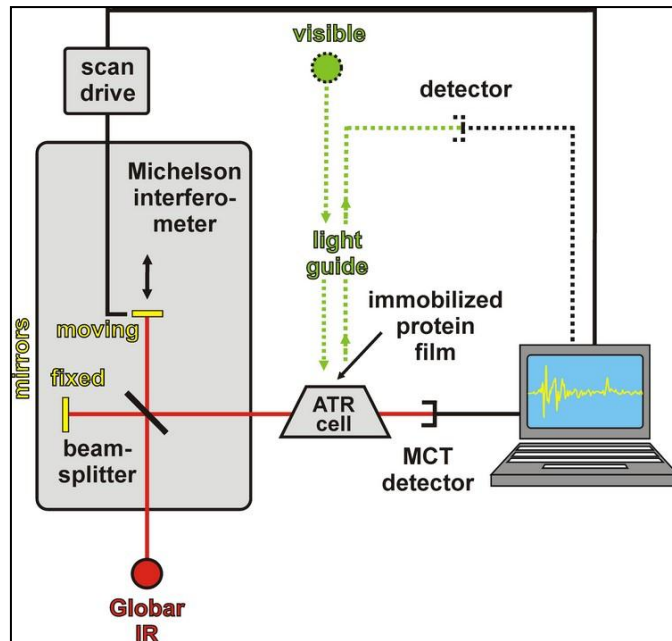
6.3. Φασματόμετρο υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με το υπέρυθρο φως. Η αλληλεπίδραση αυτή προκαλεί αλλαγές στη διπολική ροπή του μορίου, που μελετάται δημιουργώντας δονήσεις. Οι δονήσεις αυτές, που εμφανίζονται σε ένα φάσμα υπερύθρου μπορούν να μας δώσουν την ταυτότητα των χημικών ειδών, που υπάρχουν στο δείγμα. Συνήθως μετράται η απορρόφηση του φωτός από το δείγμα σε σχέση με συχνότητα η οποία εκφράζεται από το νόμο των Beer-Lambert.

Τα φασματόμετρα FTIR εμφανίστηκαν για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1970. Είναι φασματόμετρα απλής δέσμης που δεν έχουν μονοχρωμάτορα φάσματος, αλλά χρησιμοποιούν ένα συμβολόμετρο (interferometer) τύπου Michelson, που τοποθετείται μεταξύ της πηγής και του δείγματος.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζονται τα διάφορα εξαρτήματα ενός φασματόμετρου IR μετασχηματισμού Fourier. Η ακτινοβολία από την πηγή προσπίπτει σε ένα διαχωριστή δέσμης που αποτελείται από ένα φιλμ γερμανίου σε υπόστρωμα KBr, διαπερατό στο κυρίως IR. Λόγω της ημιδιαπερατότητας του δημιουργούνται δύο δέσμες, από τις οποίες η μία προσκρούει (ανακλάται) σ' ένα σταθερό κάτοπτρο και η άλλη ανακλάται σ' ένα κινητό κάτοπτρο, του οποίου μεταβάλλεται η απόσταση κατά ολίγα mm από το διαχωριστή δέσμης. Οι δύο αυτές δέσμες ενώνονται κατόπιν, διασχίζουν το δείγμα και προσκρούουν ως σύνολο στον ανιχνευτή.

Αυτό είναι ένα πολυπλεκτικό (multiplexing) φαινόμενο που εμφανίζεται για την παρακολούθηση περισσοτέρων του ενός οπτικών σημάτων.



Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση φασματόμετρου IR μετασχηματισμού Fourier

Το σπουδαιότερο εξάρτημα του συμβολόμετρου Michelson είναι το κινητό κάτοπτρο που ταλαντώνεται με το χρόνο, έτσι ώστε μια φορά η εξερχόμενη δέσμη να είναι ίδια με την εισερχόμενη (σε φάση) και μια εκτός φάσης. Το σήμα που εξέρχεται καταγράφεται ως συμβολόγραμμα.

$$I = (\delta)$$

Όπου

I = ένταση σήματος εξόδου του ανιχνευτή

δ = διαφορά φάσης μεταξύ των δύο δεσμίδων.

Το συμβολόγραμμα έχει την εξής μοναδική ιδιότητα ότι κάθε σημείο του (που είναι συνάρτηση της θέσης του κινούμενου κατόπτρου) δίνει ταυτόχρονα πληροφορίες για όλες τις επιμέρους IR συχνότητες. Το σήμα αυτό μπορεί να μετρηθεί ταχύτατα σε ελάχιστα δευτερόλεπτα.

Για την αποκωδικοποίηση των συμβολογραμμάτων και μετατροπή τους σε συμβατικά φάσματα IR τα οποία μπορούν να αξιολογηθούν, χρησιμοποιούνται ο μαθηματικός μετασχηματισμός Fourier.

Τα φάσματα που λαμβάνονται έχουν πολύ μεγαλύτερη ευκρίνεια απ' ό,τι τα IR φάσματα που λαμβάνονται με τα ηλεκτρονικά φασματόμετρα IR διπλής δέσμης.

Για τη μετατροπή της έντασης του εξερχόμενου σήματος σε διαπερατότητα, μετριέται πρώτα με το όργανο FTIR το φάσμα του τυφλού δείγματος και κατόπιν του δείγματος, οπότε υπολογίζεται ο λόγος των δύο σημάτων, που αντιστοιχεί στη διαπερατότητα $T = I/I_0 = f(\nu)$.

Τέλος, η μέθοδος του οργάνου FTIR πλεονεκτεί έναντι των συμβατικών φασματόμετρων IR στην ταχύτητα, στην ευαισθησία, στην μηχανική απλούστευση και στην εσωτερική βαθμονόμηση. Όλα τα παραπάνω, καθιστούν την FTIR μια πολύ αξιόπιστη και επαναλήψιμη μέθοδο, τόσο για ποσοτική, όσο και για ποιοτική ανάλυση ενώσεων. [12]

6.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωτικής Δέσμης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σαρωτικής δέσμης δίνει τη δυνατότητα για παρατήρηση και χαρακτηρισμό επιφανειών. Το δείγμα βομβαρδίζεται με δέσμη ηλεκτρονίων e-ορισμένης ενέργειας 5 ως 40 keV. Κατά τον βομβαρδισμό αυτό παράγονται δευτερογενή ηλεκτρόνια, σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger και ακτίνες-X. Στη μελέτη με σαρωτικό μικροσκόπιο ιδιαίτερη σημασία έχουν τα δευτερογενή ηλεκτρόνια και τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια γιατί μ' αυτά παράγεται το είδωλο της εικόνας που παρατηρούμε με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται από ανελαστικές κρούσεις ανάμεσα στα ηλεκτρόνια της δέσμης και τα άτομα του στόχου. Τα ηλεκτρόνια χάνουν συνήθως το 40% της αρχικής τους ενέργειας και εξέρχονται από το στόχο με ενέργεια μικρότερη από 50eV. Η δέσμη που έχει διάμετρο συνήθως 50 ως 11 nm φτάνει σε βάθος από 0.5 μέχρι 5 μm. Κατά τη σάρωση γίνεται μετακίνηση της δέσμης σε δύο διαστάσεις X, Y για τη μικροσκοπική μελέτη του δείγματος.

Η παραγωγή ακτίνων-X που είναι χαρακτηριστικές των στοιχείων του υλικού γίνεται με δύο μηχανισμούς

a. με επιβράδυνση των ηλεκτρονίων και

b. όταν ένα ηλεκτρόνιο από τις εσωτερικές στοιβάδες εγκαταλείπει τη θέση του μετά τη σύγκρουση με τα ηλεκτρόνια της δέσμης δημιουργείται ένα κενό που συμπληρώνεται γρήγορα από άλλο ηλεκτρόνιο των εξωτερικών στοιβάδων. Η διαφορά ενέργειας που υπάρχει με τη μετακίνηση του ηλεκτρονίου από υψηλότερες ενεργειακά στοιβάδες σε χαμηλότερες, ισοσταθμίζεται με την εκπομπή φωτονίων (ακτίνες-X) και ηλεκτρόνια Auger, που έχουν ορισμένο μήκος κύματος λ (nm).

$$\lambda = \frac{h \times c}{e \times E}$$

Όπου c: ταχύτητα του φωτός

e: φορτίο ηλεκτρονίου

E: η ενέργεια σε keV

Η ανίχνευση των ακτίνων-X με το σύστημα EDS (Energy Dispersive System) με ημιαγωγικό ανιχνευτή δίνει τη δυνατότητα για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση ενός δείγματος. Για την ανάλυση αυτή ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ακτίνες-X των στοιβάδων K (KA, KB) και L.

Για τις παρατηρήσεις μία μικρή ποσότητα δείγματος τοποθετείται πάνω σε ειδική μεταλλική κολλητική ταινία (π.χ. ταινία αργύρου) και απανθρακώνεται για την επίτευξη αγωγιμότητας. Κατόπιν η ταινία με τη σκόνη εισάγεται στο θάλαμο κενού του οργάνου για την πραγματοποίηση των μετρήσεων. [13],[14]

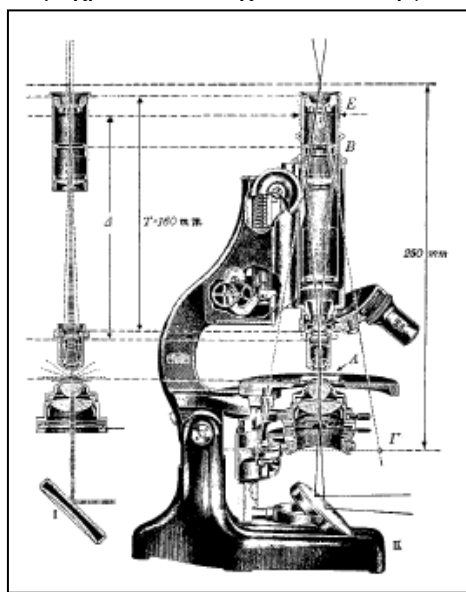
6.5. Οπτικό μικροσκόπιο

Το οπτικό μικροσκόπιο είναι οπτικό σύστημα για την παρατήρηση αντικειμένων υπό μεγέθυνση, με τη βοήθεια του φωτός. Η παρατήρηση μπορεί να γίνεται είτε μέσω

του ανακλώμενου είτε μέσω του διερχόμενου, από τα προς παρατήρηση αντικείμενα, φωτός. Το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιείται σε μία ευρεία περιοχή εφαρμογών όπως η Χημεία, η Βιολογία, η Μεταλλουργία, η Επιστήμη των Υλικών κ.λπ.

Το απλούστερο μικροσκόπιο είναι ο απλός μεγεθυντικός φακός, ο οποίος όμως δεν ξεπερνά μία μέγιστη μεγέθυνση της τάξης του είκοσι (20x) στην καλύτερη περίπτωση. Το σύνθετο μικροσκόπιο είναι ένα οπτικό όργανο που χρησιμοποιείται για την παρατήρηση, υπό μεγέθυνση (μέχρι και 2000x), αντικειμένων που βρίσκονται κοντά στον παρατηρητή. Αποτελείται από τέσσερα βασικά στοιχεία: α) μια πηγή φωτός, β) έναν συγκεντρωτικό φακό, γ) έναν αντικειμενικό φακό και δ) έναν προσοφθάλμιο φακό.

Το αντικείμενο τοποθετείται πολύ κοντά σε ένα συγκλίνοντα φακό (τον αντικειμενικό ή αντοφθάλμιο φακό), πολύ μικρής εστιακής απόστασης, ο οποίος σχηματίζει ένα πραγματικό είδωλό του. Το είδωλο αυτό μεγεθύνεται από έναν άλλο συγκλίνοντα φακό (τον προσοφθάλμιο φακό), ο οποίος σχηματίζει ένα φανταστικό είδωλο σε μια απόσταση από το μάτι που βρίσκεται ανάμεσα στην ελάχιστη και τη μέγιστη απόσταση ευκρινούς οράσεως. Το μάτι παρατηρεί αυτό το είδωλο. Το μήκος του σωλήνα του μικροσκοπίου έχει συνήθως σταθερό μήκος (τυπικά 160 mm). Έτσι, η εστίαση γίνεται με μετακίνηση του όλου οπτικού συστήματος ως προς το παρατηρούμενο αντικείμενο, μέχρι να επιτευχθεί εστίαση για ευκρινή παρατήρηση.



Εικόνα 17: οπτικό μικροσκόπιο

Δύο σύγχρονα μικροσκόπια είναι το μικροσκόπιο διέλευσης φωτός και το μικροσκόπιο ανάκλασης φωτός. Οι τυπικές τιμές μεγέθυνσης του μικροσκοπίου είναι από 5x μέχρι 2500x, οι οποίες αναγράφονται από τον κατασκευαστή στα αντίστοιχα στοιχεία του μικροσκοπίου, και με κατάλληλο συνδυασμό επιτυγχάνεται η επιθυμητή ολική μεγέθυνση.

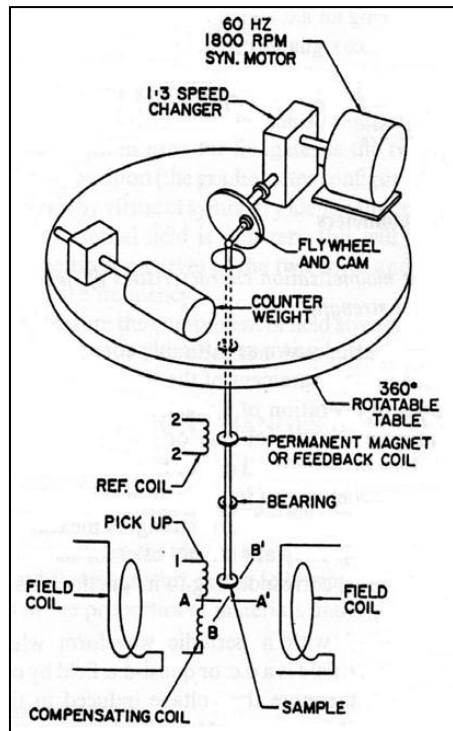
Τα μικροσκόπια συνήθως λειτουργούν χρησιμοποιώντας ειδικές τεχνικές φωτισμού και απεικόνισης, οι οποίες προσαρμόζονται κάθε φορά στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του παρατηρούμενου δείγματος. Μεταξύ αυτών των τεχνικών φωτισμού και απεικόνισης, η λειτουργία με φωτισμό φωτεινού πεδίου είναι η πλέον

συνηθισμένη. Κατά τη λειτουργία με φωτισμό φωτεινού πεδίου η δέσμη φωτισμού εστιάζεται επί του δείγματος, κατά μήκος του οπτικού άξονα του συστήματος, σε γεωμετρία είτε ανάκλασης είτε διάδοσης, οπότε ο μηχανισμός απεικόνισης είναι η σκέδαση ή η απορρόφηση αντίστοιχα. Κατά τη λειτουργία με φωτισμό σκοτεινού πεδίου η δέσμη φωτισμού εστιάζεται επί του δείγματος αφού το κεντρικό μέρος της αποκοπεί από κατάλληλο δίσκο αποκοπής. Με τον τρόπο αυτό, στον αντικειμενικό φακό εισέρχονται μόνο σκεδαζόμενες ακτίνες, και επομένως είναι ο κατάλληλος τρόπος λειτουργίας για την παρατήρηση δειγμάτων που παρουσιάζουν χαμηλή αντίθεση (contrast) σε ανάκλαση ή διάδοση αλλά έχουν λεπτομέρειες οι οποίες σκεδάζουν έντονα το φως. Άλλη τεχνική φωτισμού και απεικόνισης είναι η λειτουργία με χρήση πολωμένου φωτός, κατά την οποία δύο πολωτές, διασταυρωμένοι μεταξύ τους, παρεμβάλλονται, ο μιν ένας μεταξύ πηγής και αντικειμένου ο δε άλλος μεταξύ αντικειμένου και προσοφθάλμιου φακού. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την παρατήρηση διπλοθλαστικών ή φωτοελαστικών δειγμάτων, και είναι πολύ χρήσιμη για την παρατήρηση ανισότροπων σκοτεινών δειγμάτων, όταν μελετώνται κατανομές φάσεων, μέγεθος και προσανατολισμός κρυσταλλικών κόκκων, κρυσταλλικές διδυμίες κ.ά.

Το μικροσκόπιο μπορεί να συνδυαστεί με φωτογραφική μηχανή, για τη φωτογράφιση μεγεθυμένων εικόνων των αντικειμένων. [14]

6.6. Μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (VSM)

Το Μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (Vibrating Sample Magnetometer - VSM) προτάθηκε αρχικά από τον Foner. Το VSM μετράει τη διαφορά της μαγνητικής επαγωγής ανάμεσα σε μία περιοχόπου περιέχει και που δεν περιέχει το δοκίμιο. Μ' αυτόν τον τρόπο παρέχει άμεση μέτρηση της μαγνήτισης M . Μία σχηματική παράσταση του VSM φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Το δοκίμιουποβάλλεται σε κίνηση κάθετη προς το εφαρμοζόμενο πεδίο μέσω ενός κινητήρα μεστροφαλοφόρο άξονα. Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ηχείο, η δόνηση του οποίου να μεταβιβάζεται μηχανικά στο δείγμα. Κατά τη δόνηση του δοκίμιου μεταβάλλεται η μαγνητική επαγωγή και επάγεται ΗΕΔ στο πηνίο λήψης. Το πηνίο λήψης παραμένει στη θέση του και δεν ταλαντώνεται όπως το δοκίμιο. Από τις μετρήσεις αυτής της τάσης εξάγονται οι μαγνητικές ιδιότητες του κάθε δοκίμιου. Αξίζει να σημειωθεί ότι επάγεται και μία δεύτερη ΗΕΔ σε ένα παρόμοιο στατικό πηνίο αναφοράς, από ένα δοκίμιο αναφοράς που μπορεί να είναι ένας μικρός μόνιμος μαγνήτης ή ένας ηλεκτρομαγνήτης. Το δοκίμιο αναφοράς δονείται συγχρόνως με το δείγμα. Για τον λόγο αυτό η φάση και το πλάτος των δύο τάσεων είναι άμεσα συνδεδεμένες μεταξύ τους. Η γνωστή τάση από το πηνίο αναφοράς, ρυθμίζεται έτσι ώστε να εξισορροπεί την τάση από το σημείο λήψης, όπου τη στιγμή αυτή αντιστοιχεί στην μαγνητική ροπή του δείγματος.



Εικόνα 18: Σχηματικό διάγραμμα μαγνητόμετρου δονούμενου δοκιμίου (VSM)

Το δείγμα σε γενικές γραμμές πρέπει να είναι σχετικά μικρό για να χωρά ανάμεσα στους πόλους του ηλεκτρομαγνήτη. Για τον λόγο αυτό η μέθοδος δεν είναι αποτελεσματική στην περίπτωση προσδιορισμού της καμπύλης μαγνήτισης ή του βρόχου υστέρησης, εξαιτίας της ύπαρξης απομαγνητιστικών φαινομένων που εμφανίζονται στα δοκίμια μικρού μεγέθους. Ωστόσο είναι ιδανική μέθοδος για τη μέτρηση της μαγνήτισης κορεσμού M_s . Το σήμα λήψης στο VSM είναι εναλλασσόμενο συγκεκριμένης συχνότητας και μετρείται μέσω ενισχυτή. Το VSM μπορεί να μετρήσει μαγνητικές ροπές τόσο μικρές όσο και $5 \times 10^{-4} \text{ Am}^2$. Η ακρίβειά του είναι καλύτερη από 2%.

Σημείωση: Για την επίτευξη μέγιστης ακρίβειας μετρήσεων των μαγνητομέτρων απαιτείται η διόρθωση του σφάλματος φάσεως που δημιουργείται λόγω της σύζευξης των πηνίων. Το πρόβλημα μπορεί να λυθεί με ηλεκτρονικό τρόπο με τη χρήση Lock-in Amplifier ή με τη χρήση λογισμικών τεχνικών διόρθωσης φάσεως. [5]

7. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η παραγωγή σύνθετων υλικών μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με την προσθήκη νανοσκόνης μαγνητίτη(Fe_3O_4), μαγκεμίτη ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) και σκόνης σιδήρου (Fepowder) με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος.

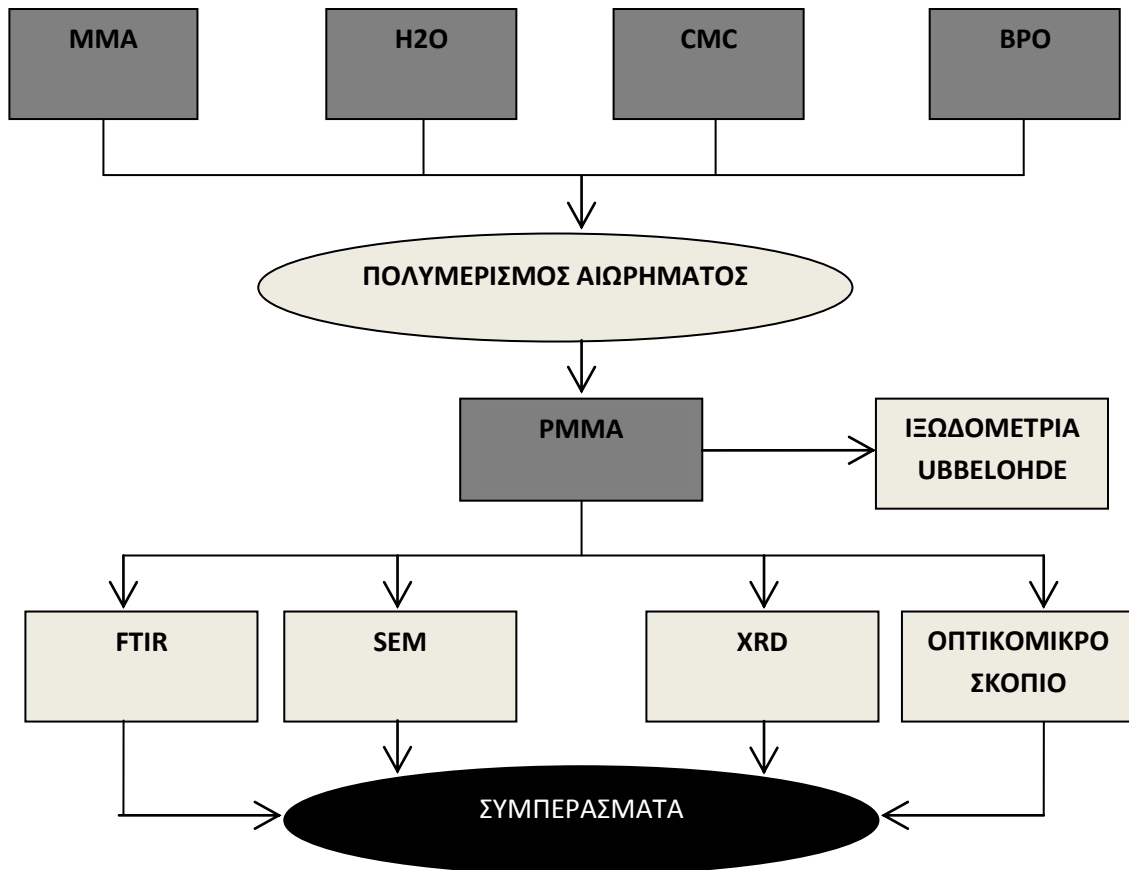
Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τη σύνθεση του καθαρού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου), καθώς και την σύνθεση των συνθέτων υλικών για δύο ποσοστά ενσωμάτωσης των νανοσκόνων στην πολυμερική μήτρα. Το αμιγές πολυμερές θα συγκριθεί με τα σύνθετα υλικά με σκοπό την εξέταση των ιδιοτήτων του πολυμερούς κατά την προσθήκη των νανοσκόνων. Επίσης, τα οξείδια σιδήρου καθώς και η σκόνη σιδήρου προστίθενται σε δύο διαφορετικές περιεκτικότητες για να εξετάσουμε την ενσωμάτωση τους στο πολυμερές.

Στη συνέχεια, τα δείγματα μας θα χαρακτηριστούν και θα συγκριθούν με σκοπό την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων. Οι τεχνικές, με τις οποίες θα χαρακτηρίσουμε τα δείγματα μας είναι η ιξωδομετρία Ubbelohde, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), η οπτική μικροσκοπία ανάκλασης, η περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και η φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR).

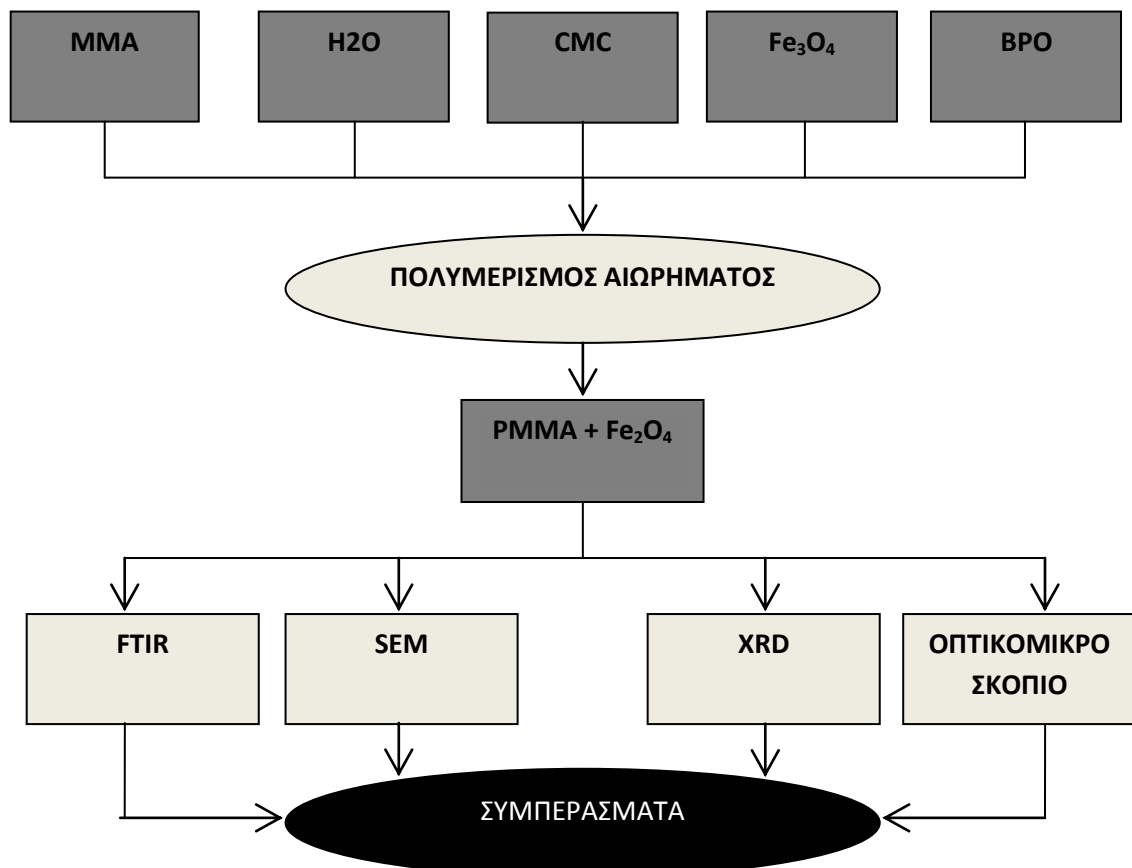
Τέλος, θα παρουσιάσουμε τα αναλυτικά συμπεράσματα που προκύπτουν από την ανάλυση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων μας, καθώς και τις προτάσεις μας, οι οποίες αναμένεται να υλοποιηθούν μελλοντικά. Αξίζει να σημειωθεί, πως τα πειράματα για την παραγωγή των παραπάνω συνθέτων έγιναν στην «Εργαστηριακή Μονάδα Προηγμένων και Σύνθετων Υλικών» του Τομέα Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ).

Παρακάτω, παρουσιάζονται τα διαγράμματα ροής της πειραματικής διαδικασίας παραγωγής σκέτου πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) καθώς και της παραγωγής συνθέτου υλικού μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με πρόσθετα τις νανοσκόνες μαγνητίτη, μαγκεμίτη και καθαρού σιδήρου.

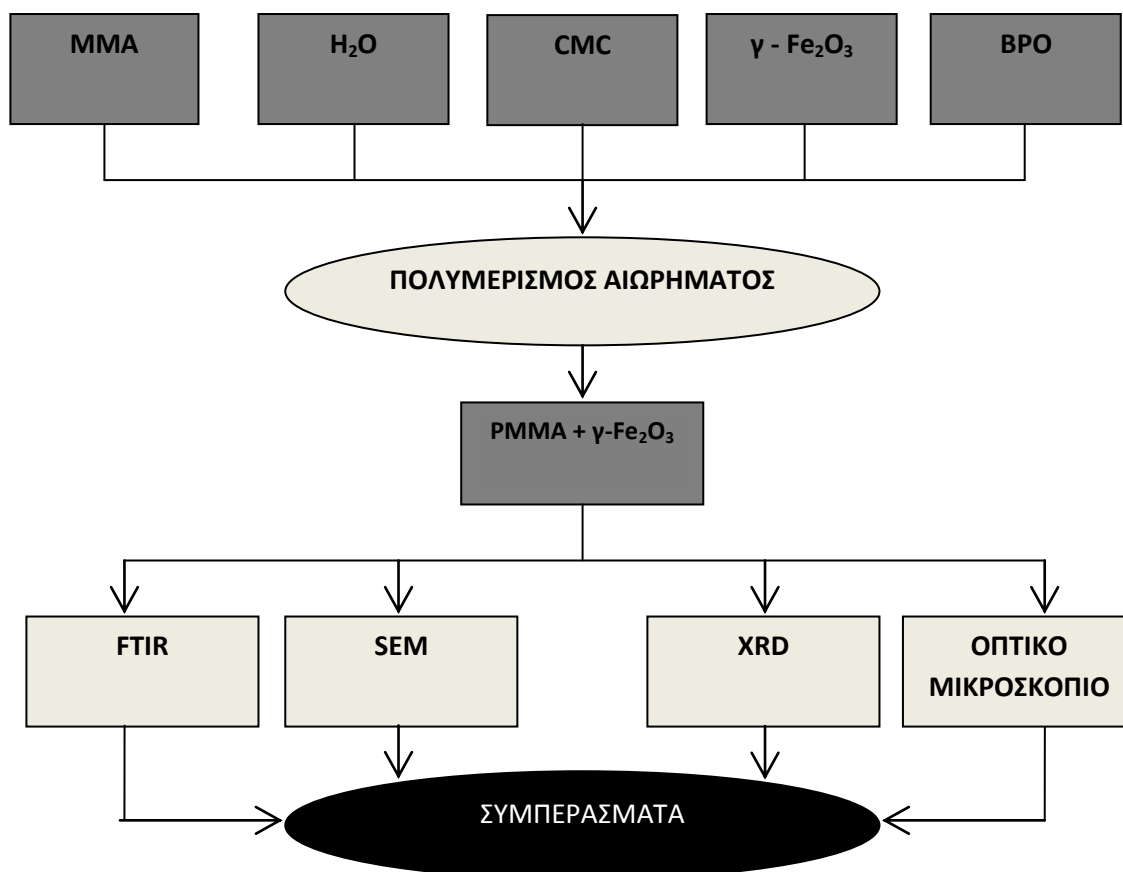
Διάγραμμα 1: Διάγραμμα ροής της παραγωγής πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος



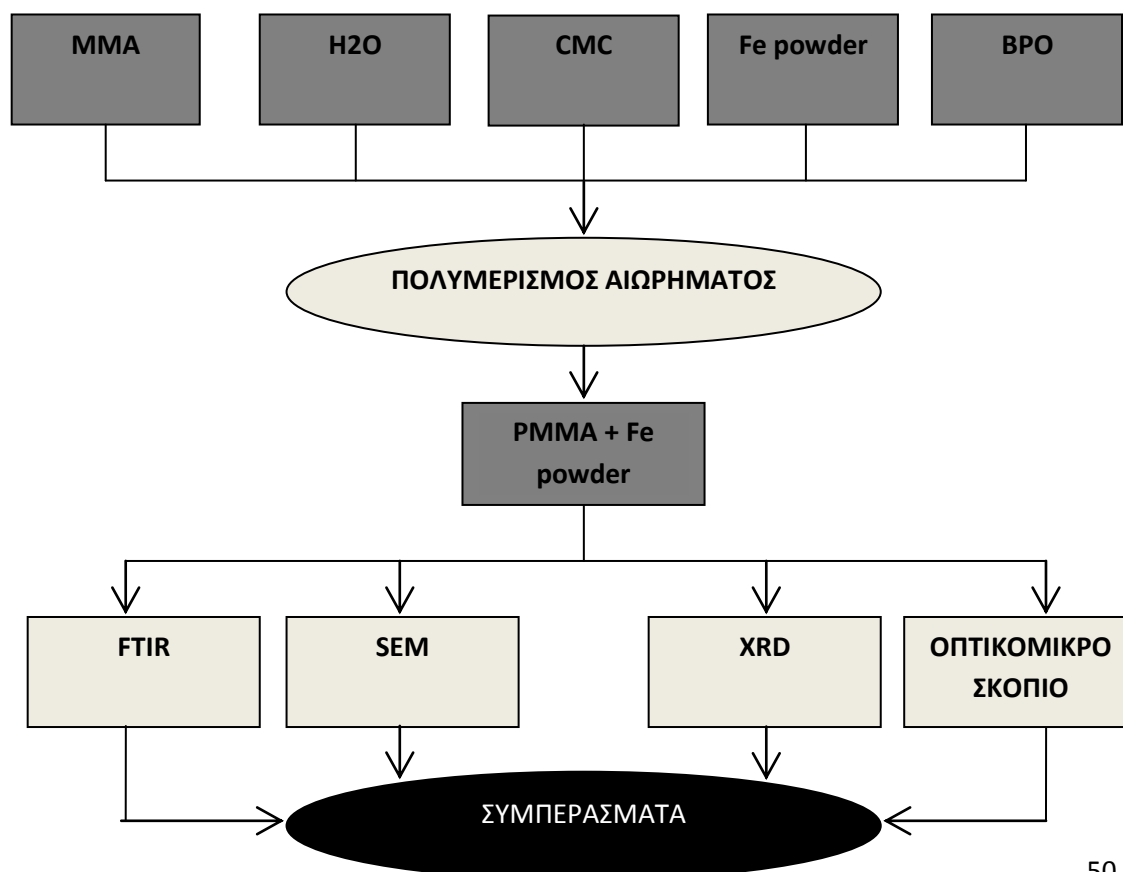
Διάγραμμα 2: Διάγραμμα ροής της παραγωγής πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με προσθήκη μαγνητίτη με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος.



Διάγραμμα 4: Διάγραμμα ροής της παραγωγής πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με προσθήκη μαγνημίτη με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος.



Διάγραμμα 3: Διάγραμμα ροής της παραγωγής πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με προσθήκη σκόνης σιδήρου με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος και του χαρακτηρισμού τους.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

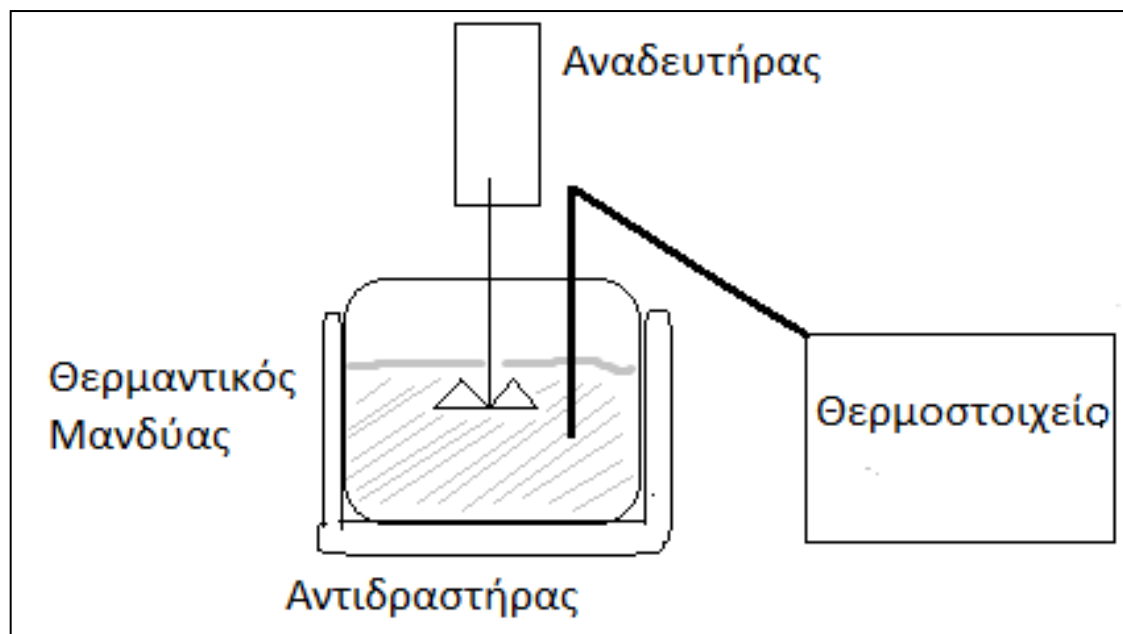
1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω **όργανα και συσκευές**:

- Αντιδραστήρας με σύστημα αναδέυσεως
- Κάθετος ψυκτήρας
- Θερμοστοιχείο
- Θερμαντικός μανδύας
- Πυριαντήριο
- Κόσκινα, 500 μm, 250 μm, 125 μm, 63 μm, 45μm

Καθώς και τα ακόλουθα **αντιδραστήρια**:

- Μεθακρυλικό μεθύλιο (MMA)
- Μαγνητίτης (Fe_3O_4 , 20-30nm)
- Μαγκεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 440nm)
- Σκόνη Σιδήρου (Fepowder>10 μm)
- Καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC) (σταθεροποιητής)
- Διεγέρτης BPO (υπεροξειδίο του βενζόλιο $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)
- Απιονισμένο νερό
- Μεθανόλη (CH_3OH)



Εικόνα 19: Πειραματική διάταξη

1.1. Πολυμερισμός αιωρήματος μεθακρυλικού μεθυλίου

Η σύνθεση του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) πραγματοποιήθηκε με την τεχνική του αιωρήματος.

Ο πολυμερισμός μονομερούς μεθακρυλικού μεθυλίου (MMA) διεξάγεται σε ένα διασπαστικό σύστημα υγρών, όπου το μονομερές φέρεται ως διάσπαστη φάση με μορφή σταγονιδίων και η φάση διασποράς δεν πρέπει να διαλύει ούτε το μονομερές ούτε το πολυμερές. Ο πολυμερισμός δηλαδή γίνεται στις σταγόνες του μονομερούς (που διασπείρονται με κατάλληλη έντονη ανάδευση) ως ένας πολυμερισμός μάζας με όλα τα σχετικά χαρακτηριστικά του. Για αυτό το λόγο επίσης χαρακτηρίζεται ως «υδατόψυκτος πολυμερισμός μάζας». Χρησιμοποιήθηκαν επίσης μέσα σταθεροποιήσεως του αιωρήματος που αποτρέπουν τη συνένωση των σταγονιδίων (σχηματίζοντας έναν προστατευτικό υμένα) πέραν όμως από αυτό δεν επιτρέπεται να διακοπεί η ανάδευση έστω και για μικρό χρονικό διάστημα καθώς τότε θα συσσωματωθεί η μάζα. Οι πιο κοινοί σταθεροποιητές είναι ανόργανα υλικά οξειδία του αλουμινίου, ζελατίνη κ.ά. Χρησιμοποιήσαμε σταθεροποιητή CMC καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη. Τα μικροσφαιρίδια πολυμερούς λαμβάνονται ως στερεή διάσπαστη φάση. Ο διαχωρισμός των κόκκων του πολυμερούς προϊόντος στο τέλος του πολυμερισμού γίνεται με φυγοκέντρηση ή διήθηση και με επανειλημμένες εκκλύσεις με νερό απαλλάσσονται οι κόκκοι από το μέσο σταθεροποίησης του αιωρήματος.

Το μέγεθος και η μορφή των κόκκων επηρεάζονται ουσιαστικά από μηχανικούς παράγοντες όπως από την ταχύτητα αναδευσεως, το μέγεθος του αντιδραστήρα, τις διαστάσεις του αναδευτήρα, το ιξώδες, την πυκνότητα και την επιφανειακή τάση. Ο διεγέρτης του πολυμερισμού συνήθως επιλέγεται με βάση κάποια κριτήρια όπως για παράδειγμα η θερμοκρασία έναρξης της διάσπασης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση επιλέχθηκε BPO υπεροξείδιο του βενζολίου ($C_5H_8O_2$) καθώς δεν έχουμε ιδιαίτερους περιορισμούς. Ως θερμοκρασία διεξαγωγής του πολυμερισμού επιλέγεται μια θερμοκρασία μεταξύ της θερμοκρασίας έναρξης του διεγέρτη BPO ($50^\circ C$) και της θερμοκρασίας ζέσεως του MMA ($101^\circ C$).

Αρχικά προστίθενται στον αναδευτήρα 600ml αποσταγμένο νερό. Όταν η θερμοκρασία ανέλθει στους $25^\circ C$ τροφοδοτούνται 1,2 g CMC ενώ ακολούθως το σύστημα θερμαίνεται και αναδύεται. Όταν η θερμοκρασία φτάσει στους $60^\circ C$ τροφοδοτούνται 60ml μονομερούς σταγόνα – σταγόνα μαζί με 0,6g διεγέρτη BPO. Η αντίδραση συνεχίζεται για 1 ώρα στους $75^\circ C$ και 2 ώρες στους $85^\circ C$ υπό συνεχή ανάδευση (400rpm). Μετά το πέρας αυτού του χρόνου και αφού έχουν εμφανισθεί κόκκοι παραγόμενου PMMA διακόπτεται ο πολυμερισμός με προσθήκη 200 ml νερού και στη συνέχεια μεθανόλης (MeOH) για την καταβύθιση. Το κοκκώδες προϊόν διαχωρίζεται αρχικά με απόχυση, εκπλέετε καλά με νερό και κοκκομετρείται μέσω κοσκίων $500\mu m$, $250\mu m$, $125\mu m$, $63\mu m$ και $45\mu m$. Τέλος, τα κόσκινα τοποθετούνται στο ξηραντήριο στους $60^\circ C$ και το προϊόν ζυγίζεται μετά την ξήρανση του.

Παρακάτω ακολουθεί συνοπτικός πίνακας του πειράματος που έλαβε χώρα.

<u>Υλικά</u>	<u>Δείγματα</u>	<u>Απόδοση πολυμερισμού %</u>
MMA:60ml BPO:0.6g CMC:1.2g Water:600ml	P-1	76.3%

Πίνακας 9: Πειραματικά αποτελέσματα σύνθεσης πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου)



Εικόνα 20: Πειραματική διάταξη σύνθεσης πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) PMMA

1.2. Πολυμερισμός αιωρήματος μεθακρυλικού μεθυλίου με προσθήκη μαγνητίτη

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων που ακολούθησαν πραγματοποιήσαμε σύνθεση πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) (PMMA) με την προσθήκη διαφόρων ειδών οξειδίων του σιδήρου όπως ο μαγνητίτης (Fe_3O_4), μαγκεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και η σκόνη σιδήρου (Ferpowder) με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε σύνθεση PMMA με προσθήκη μαγνητίτη σε δύο ποσοστά ενσωμάτωσης. Η διαδικασία που ακολούθηθηκε ήταν η εξής: Αρχικά στον αντιδραστήρα (1L) σε θερμοκρασία δωματίου τροφοδοτήσαμε 600ml απιονισμένο νερό και 1.2g καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης (CMC) η οποία είναι ο σταθεροποιητής της αντίδρασης.

Στην συνέχεια φτιάξαμε σε κωνική φιάλη διάλυμα με 60ml μονομερές MMA και 0.4g Μαγνητίτη (Fe_3O_4) (1^η περίπτωση) καθώς και 0.6g διεγέρτη βενζοϋλουπεροξειδίου (BPO) . Όταν η θερμοκρασία έφτασε στους 60 °C ρίξαμε

στάγδην το διάλυμα του μονομερούς-Μαγνητίτη στον αντιδραστήρα υπό συνεχή ανάδευση (400rpm) και ανεβάσαμε την θερμοκρασία για μία ώρα στους 75°C και δύο ώρες στους 85°C.

Τέλος τερματίσαμε την αντίδραση με 200ml κρύο απιονισμένο νερό, κοσκινίσαμε το προϊόν αφού το ξεπλύναμε πολλές φορές με νερό και μεθανόλη και το ξηράναμε στους 60 °C στο πυριαντήριο για μια μέρα. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για την 2^η περίπτωση συνθέτου υλικού με προσθήκη 0.8g Μαγνητίτη.

Παρακάτω ακολουθεί συνοπτικός πίνακας του πειράματος που έλαβε χώρα.

<u>Υλικά</u>	<u>Δείγματα</u>	<u>Μαγνητίτης Fe₃O₄ (g) (20-30nm)</u>	<u>Ποσοστό Ενσωμάτωσης (wt%) του Fe₃O₄</u>	<u>Απόδοση πολυμερισμού %</u>
MMA:60ml BPO:0.6g CMC:1.2g Water:600ml Fe ₃ O ₄	C-1	0.4	1.25	60.0
	C-2	0.8	1.40	88.0

Πίνακας 10: Πειραματικά αποτελέσματα σύνθεσης πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με προσθήκη σκόνης μαγνητίτη



Εικόνα 21: Πειραματική διάταξη σύνθεσης πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με προσθήκη μαγνητίτη.

1.3. Πολυμερισμός αιωρήματος μεθακρυλικού μεθυλίου με προσθήκη μαγκεμίτη

Στη συνέχεια των πειραμάτων μας πραγματοποιήσαμε σύνθεση PMMA με προσθήκη μαγκεμίτη σε δύο ποσοστά ενσωμάτωσης. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: Αρχικά στον αντιδραστήρα (1L) σε θερμοκρασία

δοματίου ρίξαμε 600ml απιονισμένο νερό και 1.2g καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης (CMC) η οποία είναι ο σταθεροποιητής της αντίδρασης. Στην συνέχεια φτιάξαμε σε κωνική φιάλη διάλυμα με 60ml μονομερές MMA και 0.4g Μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (1^η περίπτωση) καθώς και 0.6g διεγέρτη βενζοϋλουπεροξειδίου (BPO). Όταν η θερμοκρασία έφτασε στους 60 °C ρίξαμε στάγδην το διάλυμα του μονομερούς-Μαγκεμίτη στον αντιδραστήρα υπό συνεχή ανάδευση (400rpm) και ανεβάσαμε την θερμοκρασία για μία ώρα στους 75 °C και δύο ώρες στους 85 °C.

Τέλος τερματίσαμε την αντίδραση με 200ml κρύο απιονισμένο νερό, κοσκινίσαμε το προϊόν αφού το ξεπλύνουμε πολλές φορές με νερό και μεθανόλη και το ξηράναμε στους 60 °C στο πυριαντήριο για μια μέρα. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για την 2^η περίπτωση συνθέτου υλικού με προσθήκη 0.8g Μαγκεμίτη.

Παρακάτω ακολουθεί συνοπτικός πίνακας του πειράματος που έλαβε χώρα.

Υλικά	Δείγματα	Μαγκεμίτης $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (g) (440nm)	Ποσοστό Ενσωμάτωσης (wt%) του $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Απόδοση πολυμερισμού %
MMA:60ml BPO:0.6g CMC:1.2g Water:600ml $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	C-3	0.4	0.88	81.3
	C-4	0.8	1.74	82.0

Πίνακας 11: Πειραματικά αποτελέσματα σύνθεσης πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με προσθήκη σκόνης μαγκεμίτη



Εικόνα 22: Πειραματική διάταξη σύνθεσης πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με προσθήκη μαγκεμίτη.

1.4. Πολυμερισμός αιωρήματος μεθακρυλικού μεθυλίου με προσθήκη σκόνης σιδήρου

Τέλος για την ολοκλήρωση της πειραματικής μας εργασίας πραγματοποιήθηκε σύνθεση PMMA με προσθήκη σκόνης σιδήρου σε δύο ποσοστά ενσωμάτωσης. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν και πάλι η εξής: Αρχικά στον αντιδραστήρα (1L) σε θερμοκρασία δωματίου ρίξαμε 600ml απιονισμένο νερό και 1.2g καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης (CMC) η οποία είναι ο σταθεροποιητής της αντίδρασης.

Στην συνέχεια φτιάξαμε σε κωνική φιάλη 60ml μονομερούς MMA και 0.4g Σκόνης Σιδήρου (Fepowder) (1^η περίπτωση) καθώς και 0.6g διεγέρτη βενζοϋλοπεροξειδίου (BPO) . Όταν η θερμοκρασία έφτασε στους 60 °C ρίξαμε στάγδην το διάλυμα του μονομερούς-Σκόνης Σιδήρου στον αντιδραστήρα υπό συνεχή ανάδευση (400rpm) και ανεβάσαμε την θερμοκρασία για μία ώρα στους 75 °C και δύο ώρες στους 85 °C.

Τέλος τερματίσαμε την αντίδραση με 200ml κρύο απιονισμένο νερό, κοσκινίσαμε το προϊόν αφού το ξεπλύνουμε πολλές φορές με νερό και μεθανόλη και το ξηράναμε στους 60 °C στο πυριαντήριο για μια μέρα. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για την 2^η περίπτωση συνθέτου υλικού με προσθήκη 0.8g Σκόνης Σιδήρου, όμως η διαδικασία διακόπηκε στην μία ώρα λόγω έντονης αυτοεπιταχύνσεως του πολυμερισμού (φαινόμενο Trommsdorff). Παρατηρήσαμε ότι άρχισαν να ανεβαίνουν στην επιφάνεια του διαλύματος σωματίδια από την σκόνη σιδήρου και να απλώνονται, ενώ έλκονταν όλο και περισσότερες μικρότερες σταγόνες ώσπου έγινε με μια μεγάλη συμπαγής μάζα. Διακόπηκε ο πολυμερισμός με κρύο απιονισμένο νερό και στη συνέχεια κοσκινίσαμε και ξηράναμε όση ποσότητα προϊόντος υπήρχε στον αντιδραστήρα.

Σε όλα τα πειράματα που έγιναν με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος παρατηρήθηκε έντονα το φαινόμενο της αυτοεπιταχύνσεως του πολυμερισμού (φαινόμενο Trommsdorff).

Παρακάτω ακολουθεί συνοπτικός πίνακας του πειράματος που έλαβε χώρα.

Υλικά	Δείγματα	Σκόνη Σιδήρου Fepowder (g) (>10μm)	Ποσοστό Ενσωμάτωσης (wt%) του Fepowder	Απόδοση πολυμερισμού %
MMA:60ml BPO:0.6g CMC:1.2g Water:600ml	C-5	0.4	0.83	85.3
Σκόνη Σιδήρου	C-6	0.8	-	-

Πίνακας 12: Πειραματικά αποτελέσματα σύνθεσης πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με προσθήκη σκόνης σιδήρου

2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

2.1. Ανάλυση με χρήση του ιξωδομέτρου Ubbelohde

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την διεξαγωγή των μετρήσεων στο ιξωδόμετρο Ubbelohde έγινε με σκοπό την εύρεση του μοριακού βάρους του πολυ(μεθακρυλικού) μεθυλίου.

Αρχικά, στερεώσαμε κατακόρυφα το ιξωδόμετρο και γεμίζουμε το χαμηλό ρεζερβουάρ με το διαλύτη (ακετόνη). Το διάλυμα πρέπει να είναι τόσο ώστε να βρίσκεται μεταξύ των δύο χαραγών (περίπου 20 – 25ml). Στη συνέχεια κάναμε με τη βοήθεια ενός πουάρ αναρρόφηση μέχρι το διάλυμα να ανέλθει στο γειτονικό σωλήνα λίγο πιο πάνω από την πιο ψηλή χαραγή. Έπειτα, βγάλαμε το πουάρ και μετρήσαμε με ένα χρονόμετρο το χρόνο εκροής του διαλύματος. Ως χρόνο εκροής ορίζουμε το χρόνο που απαιτείται ώστε το διάλυμα να κατέβει από τη χαραγή που βρίσκεται πιο ψηλά έως τη χαραγή που βρίσκεται πιο χαμηλά διερχόμενο από τον τριχοειδή σωλήνα του ιξωδομέτρου. Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε για διαλύματα πολυ(μεθακρυλικού) μεθυλίου σε ακετόνη σε ποσοστό πολυ(μεθακρυλικού) μεθυλίου 0,1%, 0,2% και 0,4% (w/v).

Σε κάθε περίπτωση, ξεκινάμε πρώτα από το διαλύτη και έπειτα συνεχίζουμε από το πυκνό προς το πιο αραιό διάλυμα πολυμερούς – διαλύτη. Κάθε φορά, που γεμίσαμε το ιξωδόμετρο με νέο διάλυμα κάναμε κανονικά τη διαδικασία τη πρώτη φορά, χωρίς όμως να μετρήσουμε το χρόνο εκροής. Αυτό το κάναμε για να γίνει διαβροχή των τοιχωμάτων του τριχοειδούς με το διάλυμα που μετρούσαμε κάθε φορά. Σε αντίθετη περίπτωση, θα υπήρχε κίνδυνος σοβαρής απόκλισης από τις πραγματικές μετρήσεις. Πραγματοποιήσαμε τουλάχιστον τρεις μετρήσεις για κάθε διάλυμα ώστε να έχουμε μικρότερο σφάλμα. Έτσι, με την παραπάνω μέθοδο και έπειτα από κατάλληλους υπολογισμούς προσδιορίσαμε το μέσο μοριακό βάρος του πολυ(μεθακρυλικού) μεθυλίου.

Από το ιξωδόμετρο, μετράμε το χρόνο εκροής του διαλύματος του πολυμερούς από τον τριχοειδή σωλήνα του. Από τη βιβλιογραφία και διαμέσου κατάλληλων εξισώσεων υπολογίσαμε τον οριακό αριθμό ιξώδους (η) και τελικά από σταθερές που υπάρχουν στο βιβλίο του Bradrup για κάποιους συνδυασμούς πολυμερών – διαλυτών και με τη βοήθεια της εξίσωσης Mark–Houwink–Sakurada.

$$\eta = k \times M^{\alpha}$$

Όπου,

η , ο οριακός αριθμός ιξώδους

k , α , οι σταθερές για τον κάθε συνδυασμό από τον Bradrup

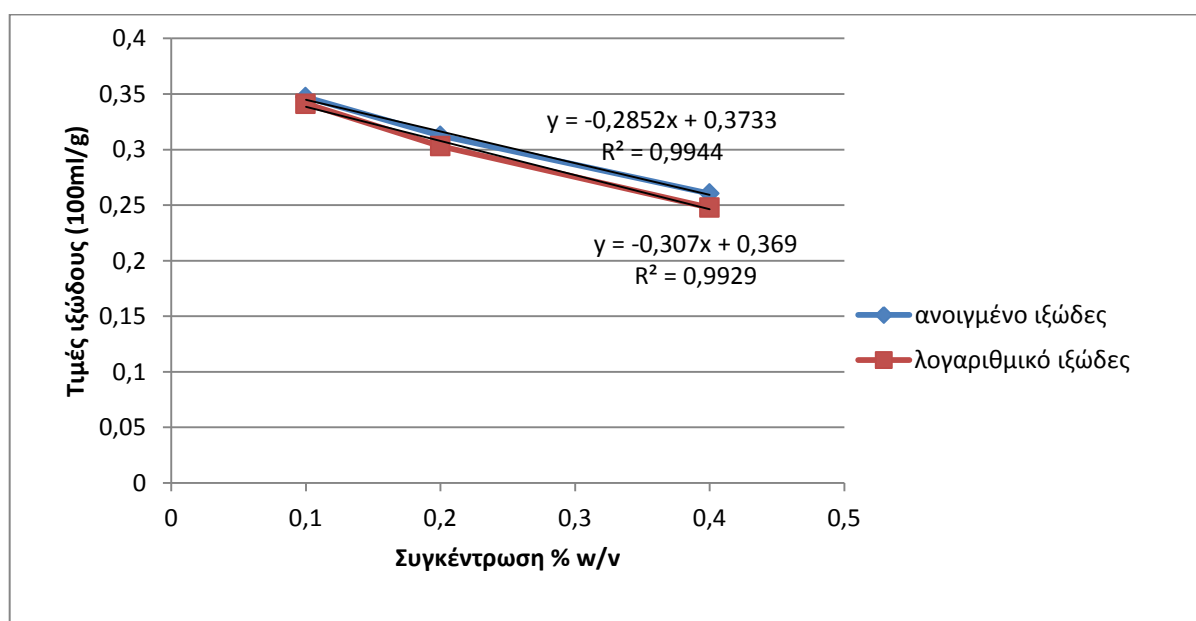
M , το μέσο μοριακό βάρος

Στη συνέχεια, παρατίθενται οι πειραματικές μετρήσεις της παραπάνω διαδικασίας, καθώς και ο υπολογισμός του μοριακού βάρους του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου).

A/A μέτρησης PMMA	Διαλύτης(Ακετόνη) (sec)	0,1 % w/v (sec)	0,2 % w/v (sec)	0,4 % w/v (sec)
1	48	49	52	52
2	48	50	50	54
3	48	50	51	53
MO	48	49,66667	51	53

Πίνακας 13: Πειραματικές μετρήσεις της ιξωδομετρίας Ubbelohde για το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) με διαλύτη την ακετόνη.

Βάσει του παρακάτω διαγράμματος υπολογίζεται το μοριακό βάρος του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου):

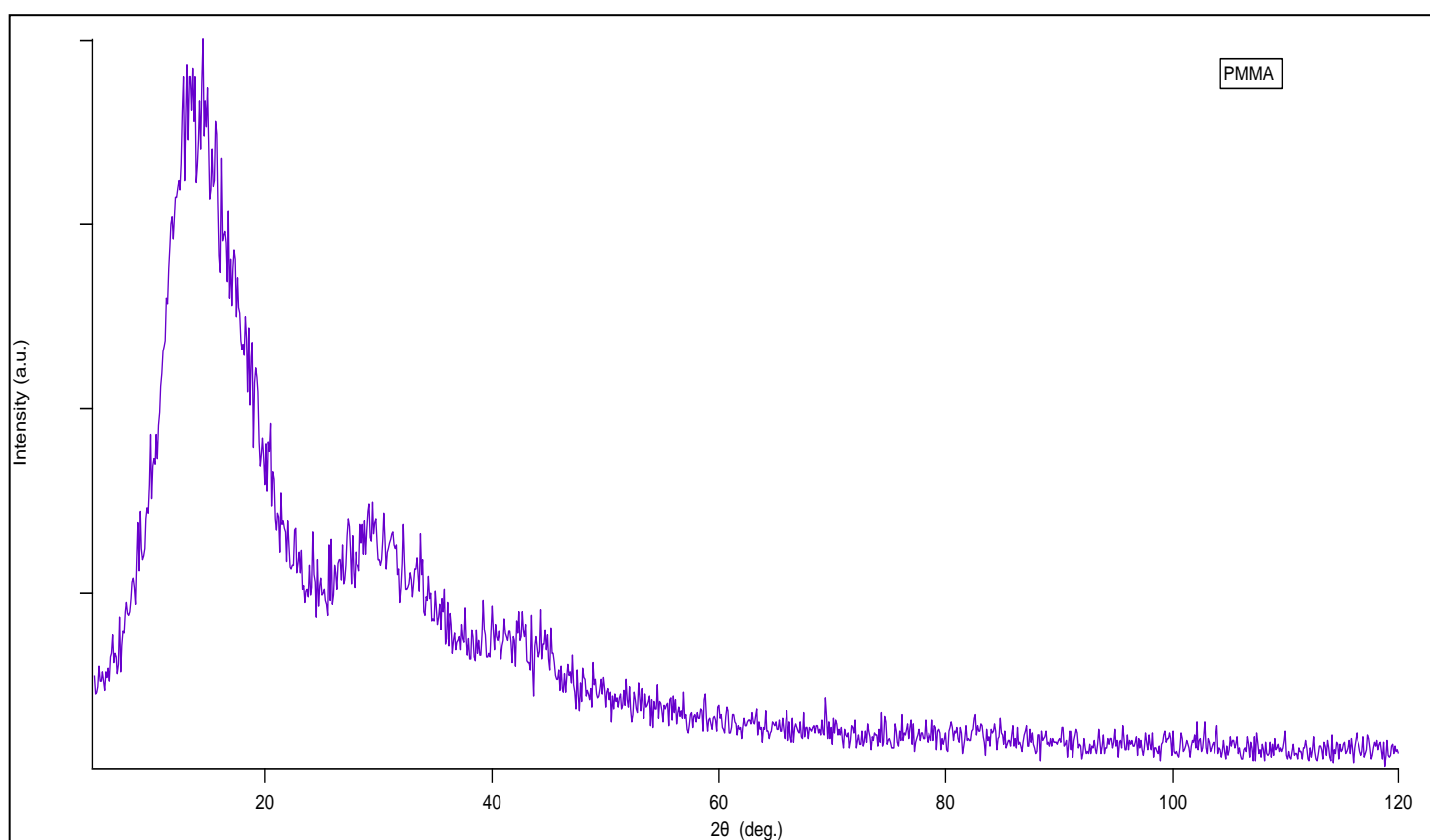


Διάγραμμα 5: Διάγραμμα σχέσης ανοιγμένου και λογαριθμικού ιξώδους με την συγκέντρωση του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου).

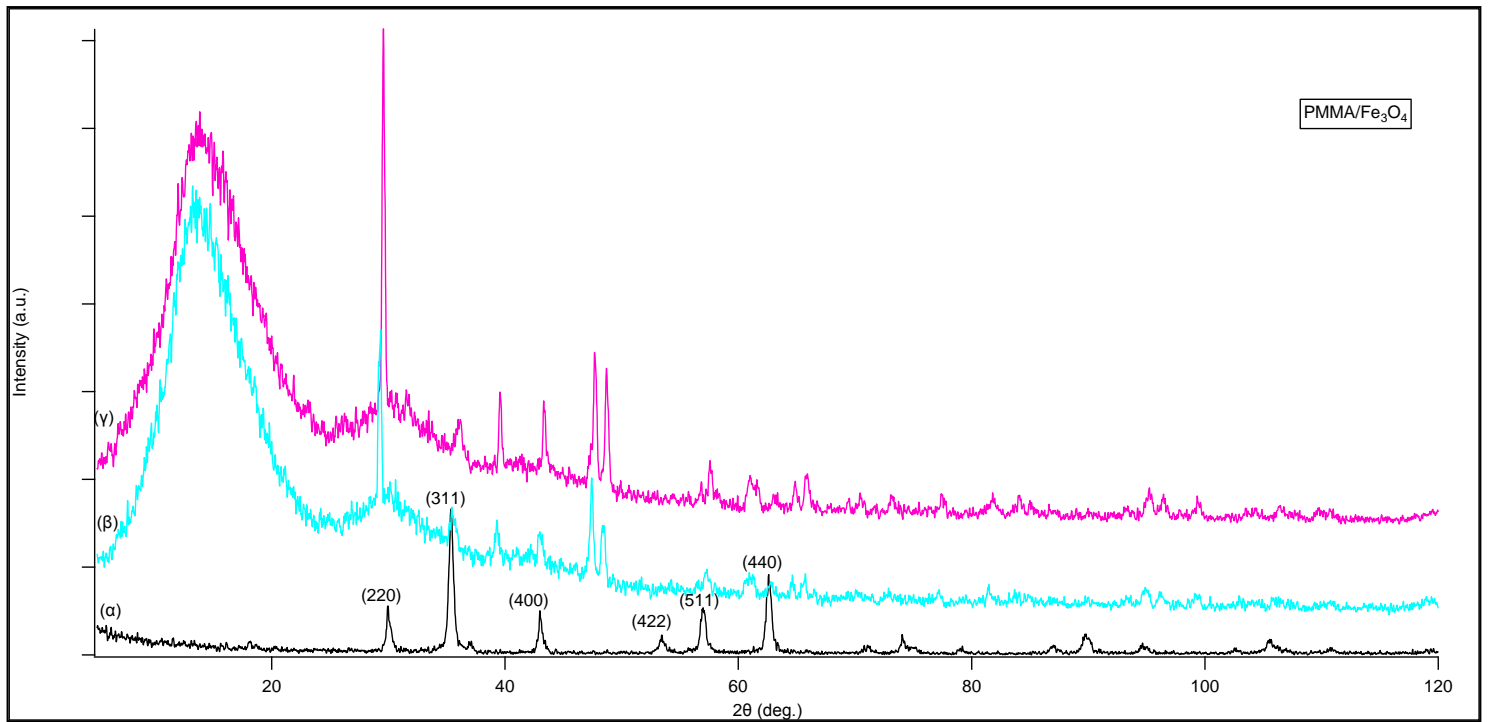
$$MB (PMMA) = 500000 \text{ ή } 50 \times 10^4$$

2.2. Ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD)

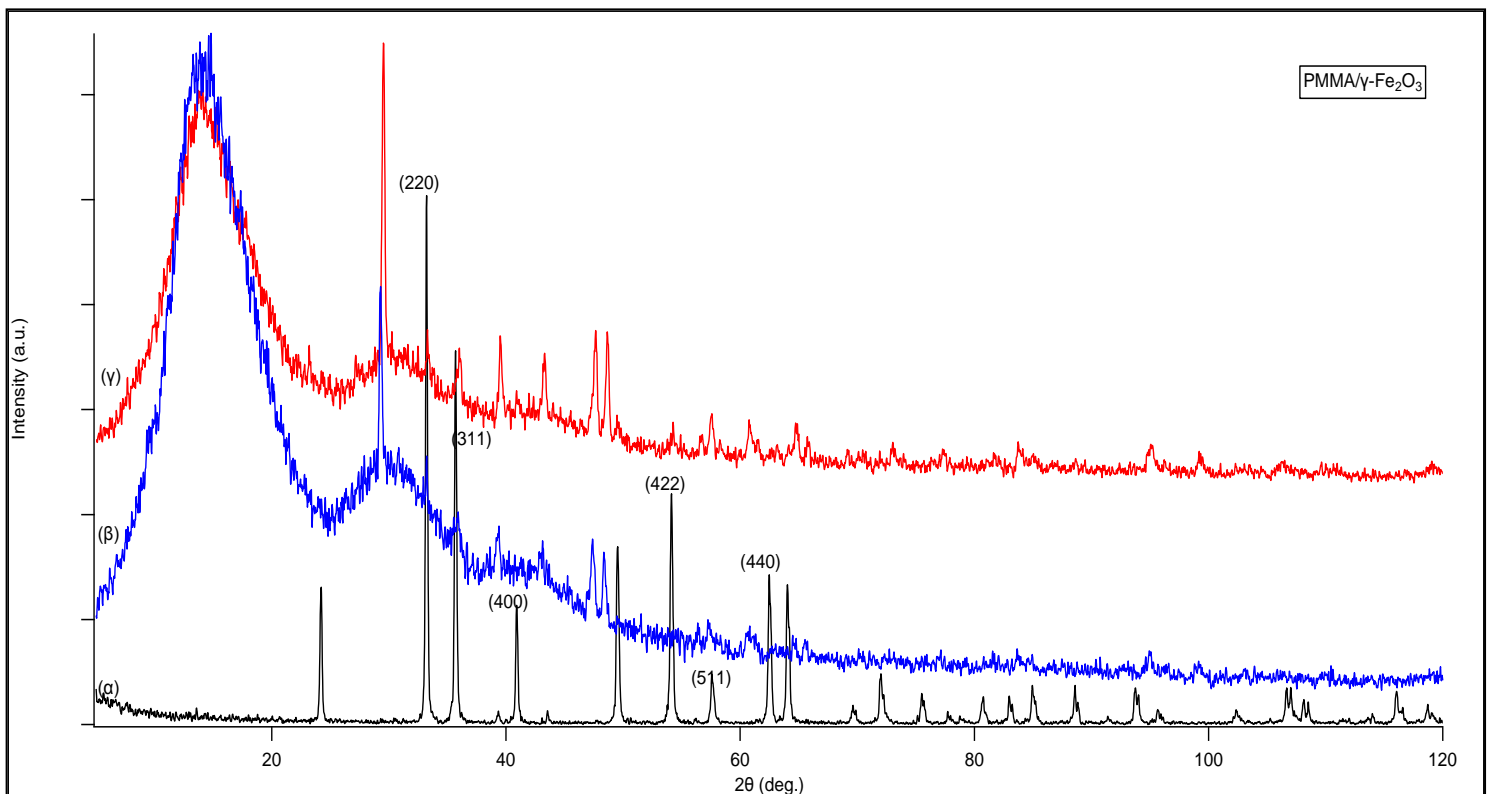
Χαρακτηρίσαμε όλα τα δείγματα που παράχθηκαν με διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού όπως μια από αυτές ήταν η περιθλασιμετρία με ακτίνες-X. Το μηχάνημα που χρησιμοποιήσαμε ήταν το SiemensD5000 X-RayDiffractometer και τα δείγματά μας ήταν σε μορφή σκόνης η οποία τοποθετούνταν σε συγκεκριμένο δειγματοφορέα. Η διάρκεια των μετρήσεών μας ήταν μία ώρα και τριανταπέντε λεπτά για μοίρες από 5° έως 120° . Ακολουθούν τα διαγράμματα για τα διάφορα οξείδια του σιδήρου καθώς και για του αμιγούς πολυμερούς.



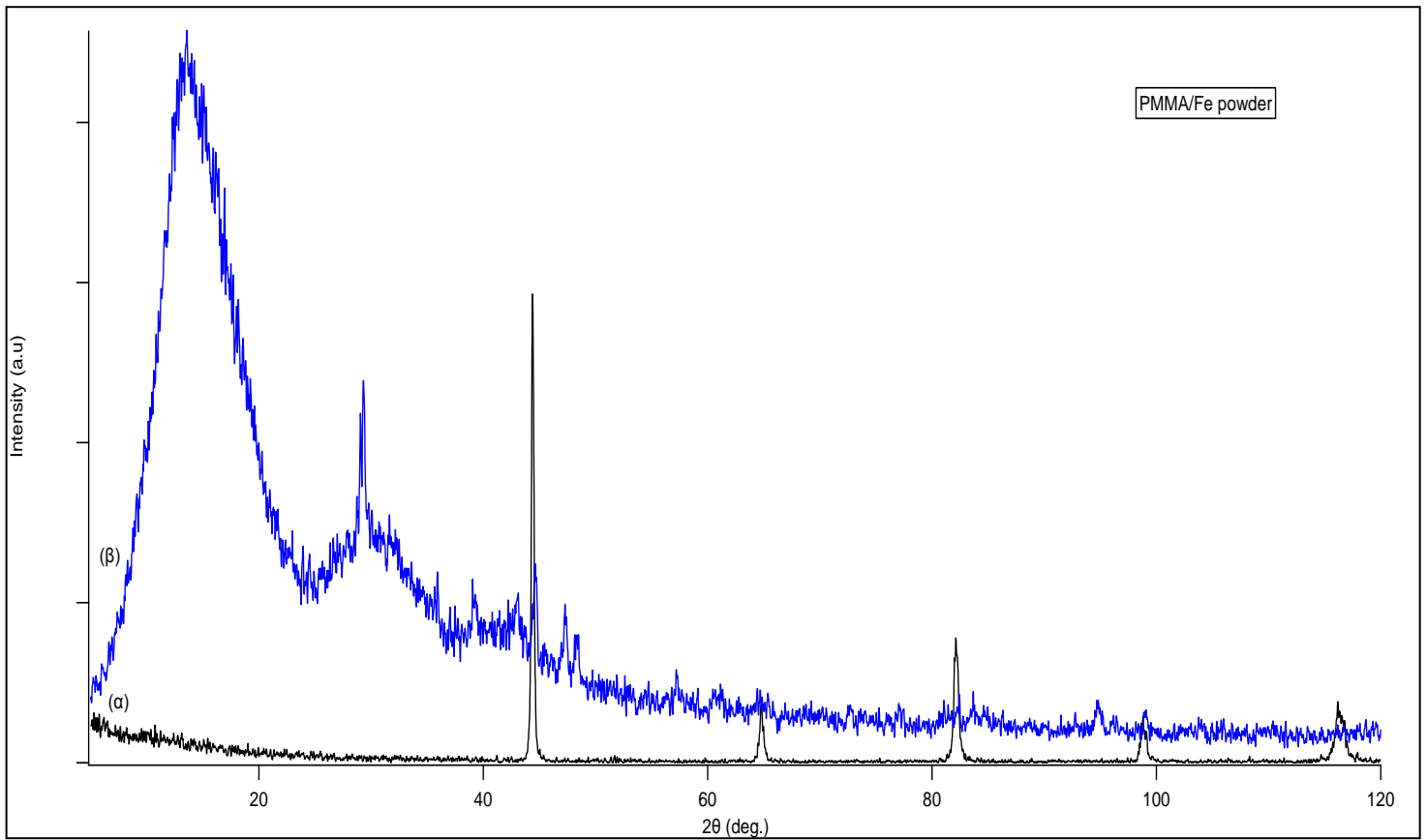
Διάγραμμα 6: Διάγραμμα ακτίνων X του καθαρού πολυμερούς πολυ(μεθακρυλικούμεθυλίου) PMMA



Διάγραμμα 7: Διάγραμμα ακτίνων Χ της καθαρής μεταλλικής σκόνης Fe_3O_4 (α) και των μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου)/ Fe_3O_4 για δύο ποσοστά ενσωμάτωσης 1.25wt% (β) και 1.40wt% (γ).



Διάγραμμα 8: Διάγραμμα ακτίνων-Χ της καθαρής μεταλλικής σκόνης $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (α) και των μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ για δύο ποσοστά ενσωμάτωσης 0.88wt% (β) και 1.74wt% (γ).



Διάγραμμα 9: Διάγραμμα ακτίνων-Χ της καθαρής μεταλλικής σκόνης Fe(α) και των μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου)/Fe για ένα ποσοστό ενσωμάτωσης 0.88wt% (β).

Από τα διαγράμματα παρατηρούμε ότι έχουμε συνδυασμό άμορφων κορυφών που οφείλονται στο πολυμερές μας δηλαδή στο πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) και κορυφών κρυσταλλικότητας, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της νανοσκόνης του μαγνητίτη, του μαγκεμίτη και της σκόνης σιδήρου αντίστοιχα. Παράλληλα σε όλα τα διαγράμματα του σύνθετου υλικού μας παρατηρούμε καινούργιες κορυφές που οφείλονται στην αλλαγή της κρυσταλλικής δομής καθώς οι παραπάνω νανοσκόνες ενσωματώνεται στο πολυμερές.

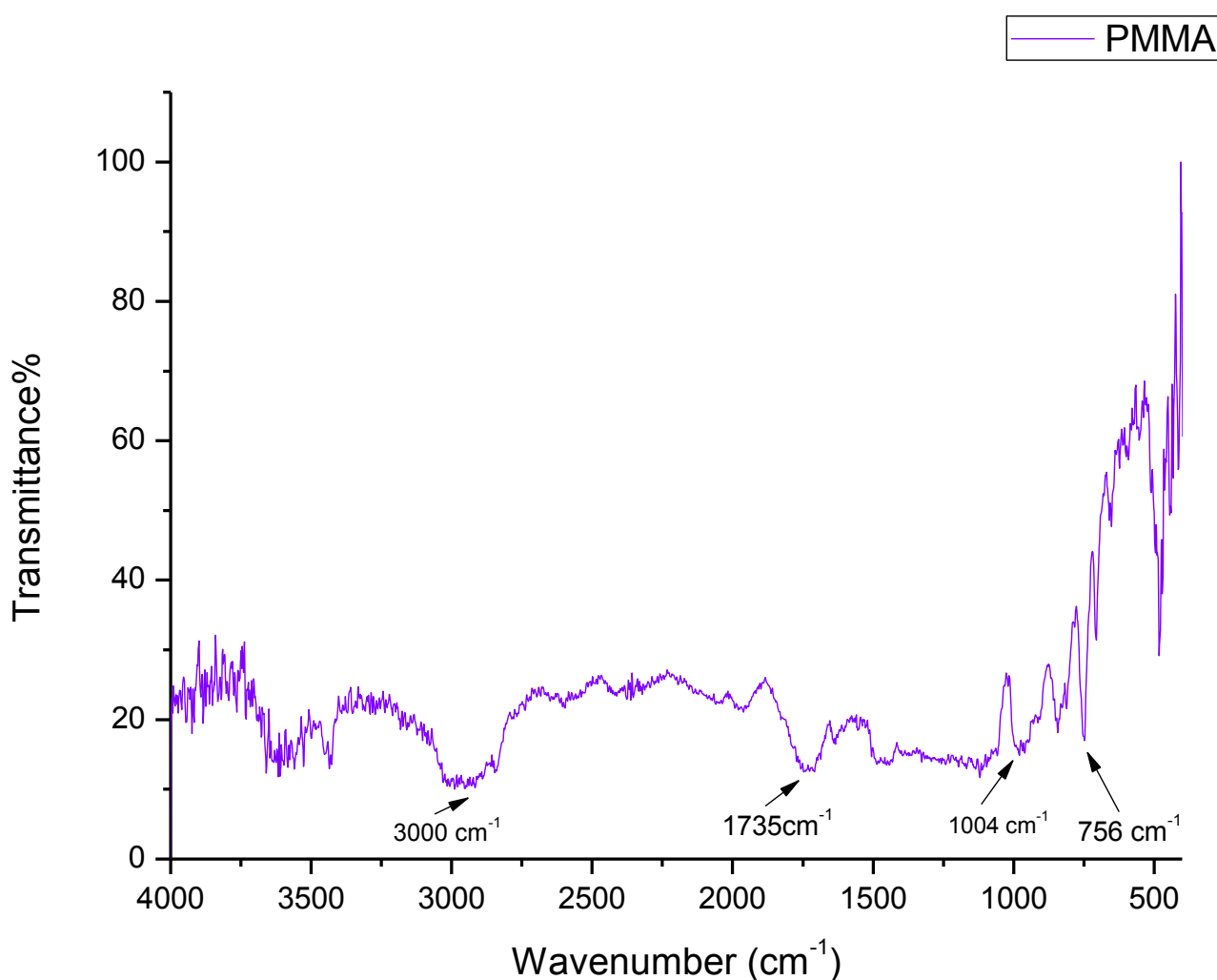
Επίσης είναι εμφανές ότι σε όλες τις περιπτώσεις στο μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης έχουμε πιο έντονες τις χαρακτηριστικές κορυφές των οξειδίων του σιδήρου ενώ στο μικρότερο ποσοστό ενσωμάτωσης είναι λιγότερο έντονες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης έχουμε περισσότερο υλικό στην επιφάνεια των μικροσφαιρών το οποίο δεν κατάφερε να εγκλεισθεί στην πολυμερική μήτρα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού.

Τέλος από τα διαγράμματα των ακτίνων-Χ των μαγνητικών νανοσκονών καθώς και των σύνθετων πολυμερικών μικροσφαιρών παρατηρούμε ότι έχουμε την κρυσταλλική δομή του σπινέλιου (κυβικού) για το οξείδιο Fe_3O_4 καθώς και του γ - Fe_2O_3 λόγω των χαρακτηριστικών κορυφών από την ανάλυση των διαγραμμάτων τους και είναι οι εξής: (220), (311), (400), (422), (511) και (440). Επιπροσθέτως η δομή του σιδήρου παρουσιάζει αλλοτροπία, έχει δηλαδή, δύο μορφές κρυσταλλικής δομής ανάλογα με την θερμοκρασία. Έτσι είναι η κυβική χωροκεντρωμένη ή αλλιώς bcc (στην α -φάση του), πρόκειται για την πιο συμπαγή δομή και σχηματίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα η δροκεντρωμένη ή αλλιώς fcc (στην γ -φάση του) σχηματίζεται σε θερμοκρασίες από $900^\circ C - 1400^\circ C$, "ο κύβος" είναι περίπου κατά 25% μεγαλύτερος από την προηγούμενη μορφή με αποτέλεσμα να υπάρχει περισσότερος κενός χώρος μεταξύ των ατόμων ο οποίος μπορεί να φιλοξενήσει άτομα άλλων στοιχείων για τον σχηματισμό κραμάτων. [15],[16]

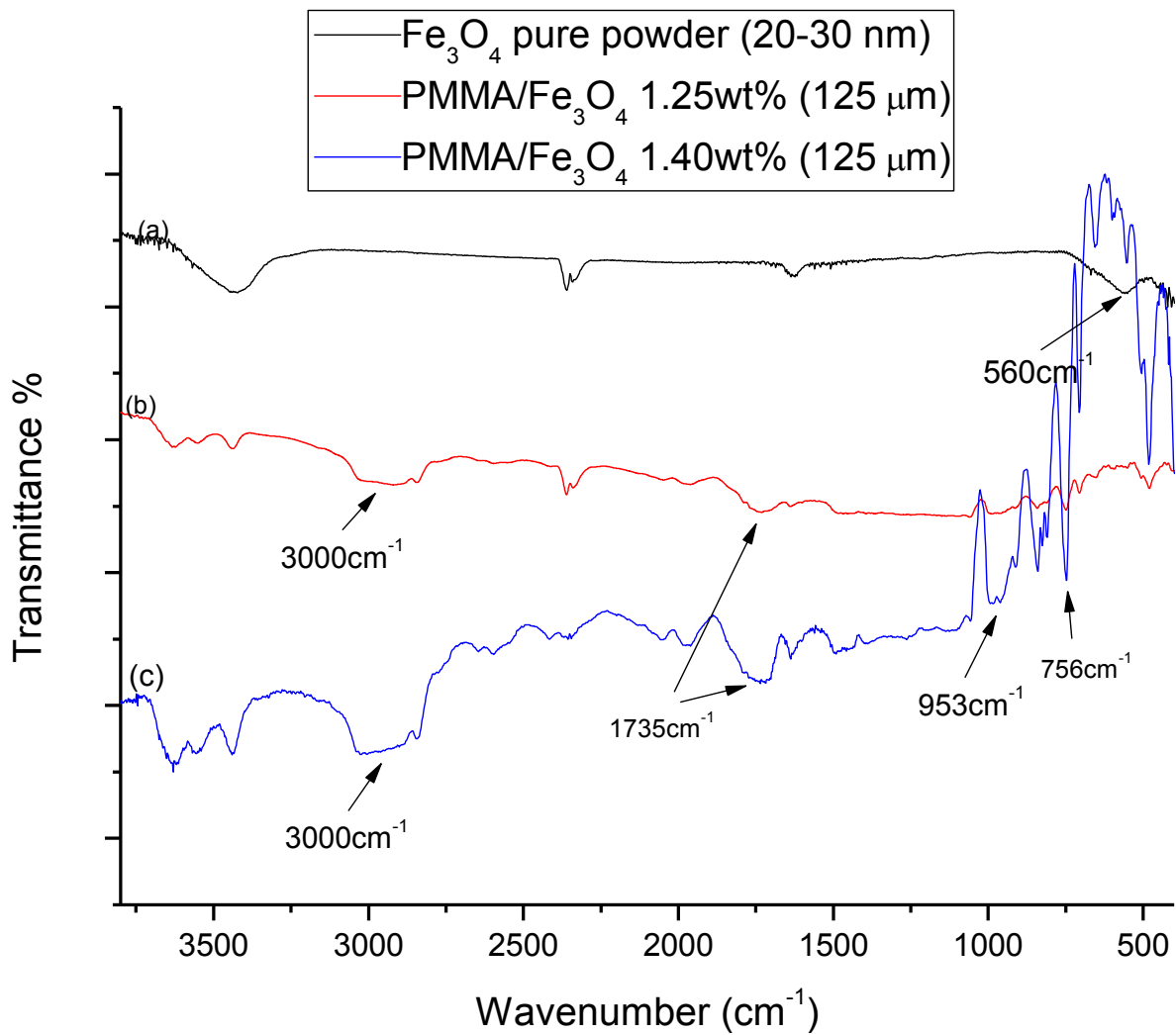
Επίσης από τα διαγράμματα των ακτίνων X για τις μικρόσφαιρες PMMA/ Fe_3O_4 , PMMA/ γ - Fe_2O_3 , PMMA/Fe έχουμε ένα συνδυασμό από δύο άμορφες κορυφές που οφείλονται στο πολυμερές και τις χαρακτηριστικές κορυφές του κάθε οξειδίου αναλόγως της δομής του. Αυτή η παρατήρηση μας ωθεί στο συμπέρασμα ότι έχουμε στην επιφάνεια της σύνθετης μικρόσφαιρας ένα ποσοστό του οξειδίου του σιδήρου, είτε της σκόνης σιδήρου που δεν κατάφερε να ενσωματωθεί μέσα στην πολυμερική μήτρα στη διάρκεια του πολυμερισμού, έτσι όσο αυξάνεται το ποσοστό ενσωμάτωσης τόσο πιο έντονες είναι οι κορυφές κρυσταλλικότητας του οξειδίου στο σύνθετο υλικό.

2.3. Ανάλυση μεφασματομέτρο υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

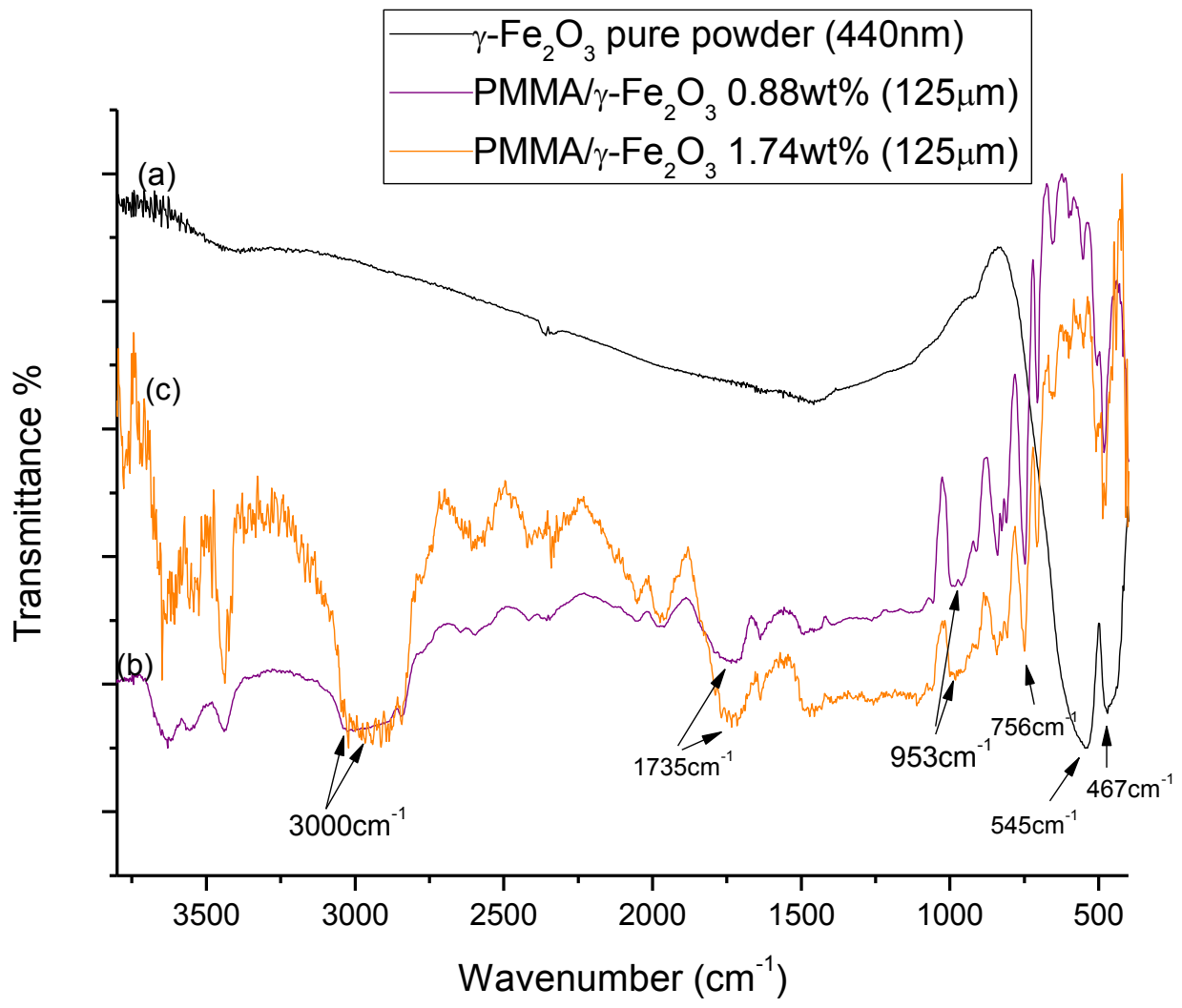
Χαρακτηρίσαμε τα δείγματά μας και με την τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier. Η συσκευή που χρησιμοποιήσαμε για τις μετρήσεις μας ήταν η PerkinElmerSpectrum 2000 και τα δείγματά μας ήταν σε μορφή ταμπλέτας την οποία παρασκευάσαμε με πρέσα και προσθήκη Βρωμιούχου Καλίου (KBr). Ακολουθούν τα φάσματα υπερύθρου για τις διάφορες περιπτώσεις συνθέτων υλικών μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με προσθήκη οξειδίων του σιδήρου.



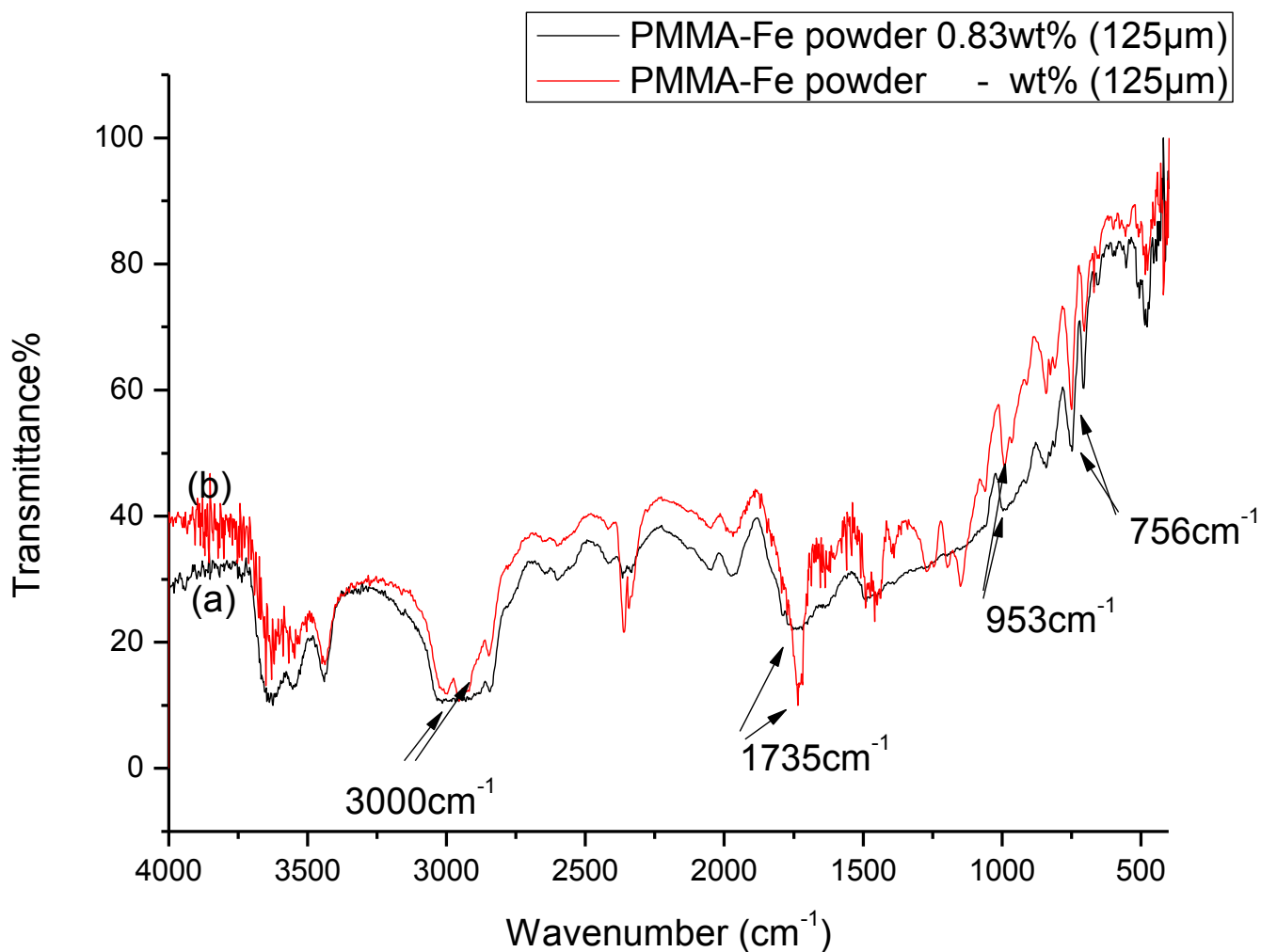
Εικόνα 23:Φάσμα υπερύθρου του αμιγούς πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου)PMMA.



Εικόνα 24: Φάσματα υπέρυθρου των μικροσφαιρών PMMA/ Fe_3O_4 για ποσοστά ενσωμάτωσης 1.25wt% και 1.40wt% (b,c) καθώς και της καθαρής σκόνης του Fe_3O_4 (20-30nm) (a).



Εικόνα 25: Φάσματα υπερόθρου των μικροσφαιρών PMMA/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ για ποσοστά ενσωμάτωσης 0.88wt% (b) και 1.74wt% (c) καθώς και της καθαρής σκόνης $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (440 nm) (a).

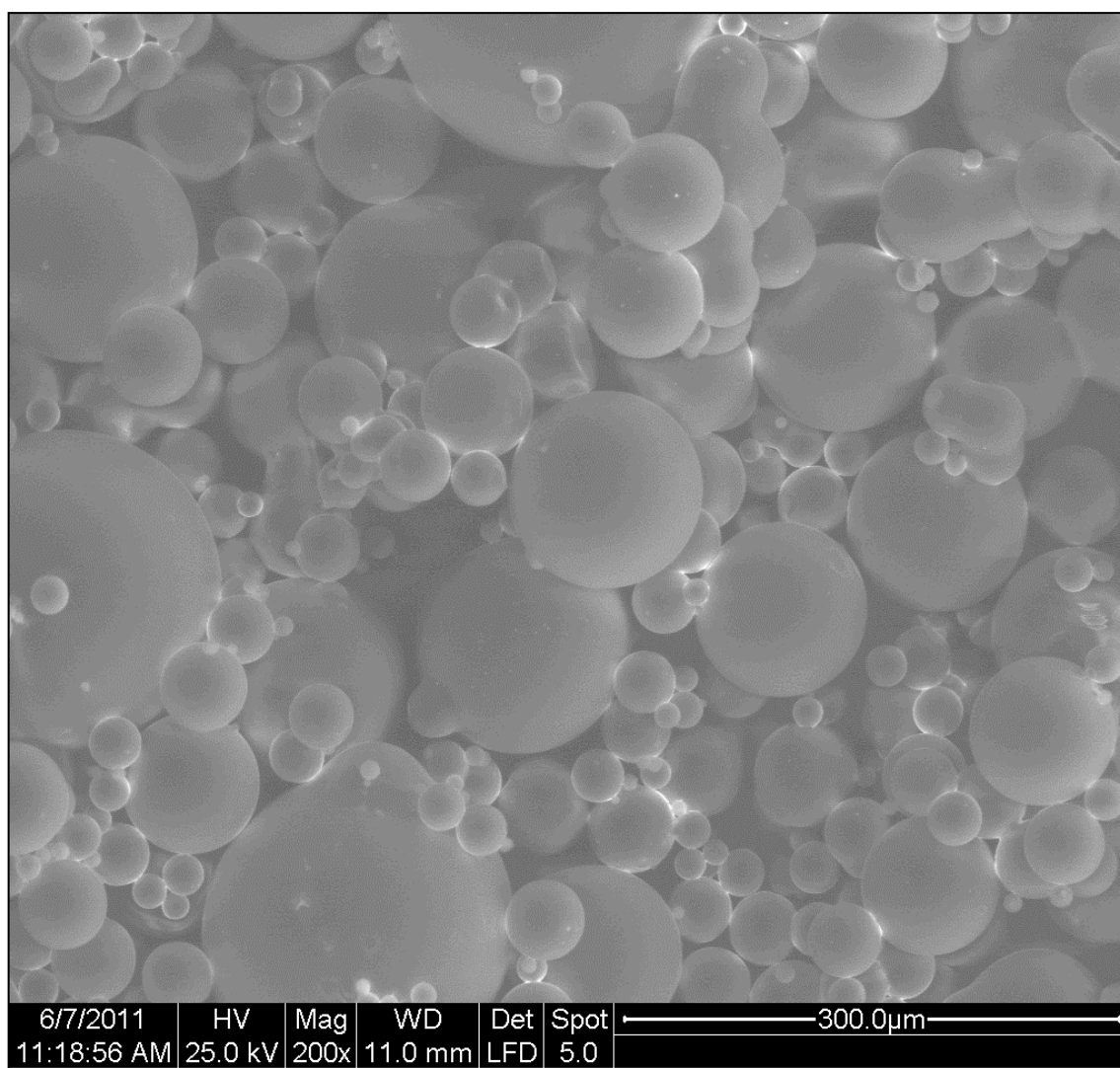


Εικόνα 26: Φάσματα υπερίθρου των μικροσφαιρών PMMA/Fe για ποσοστό ενσωμάτωσης 0.88wt% (b) καθώς και της καθαρής σκόνης Fe powder (a).

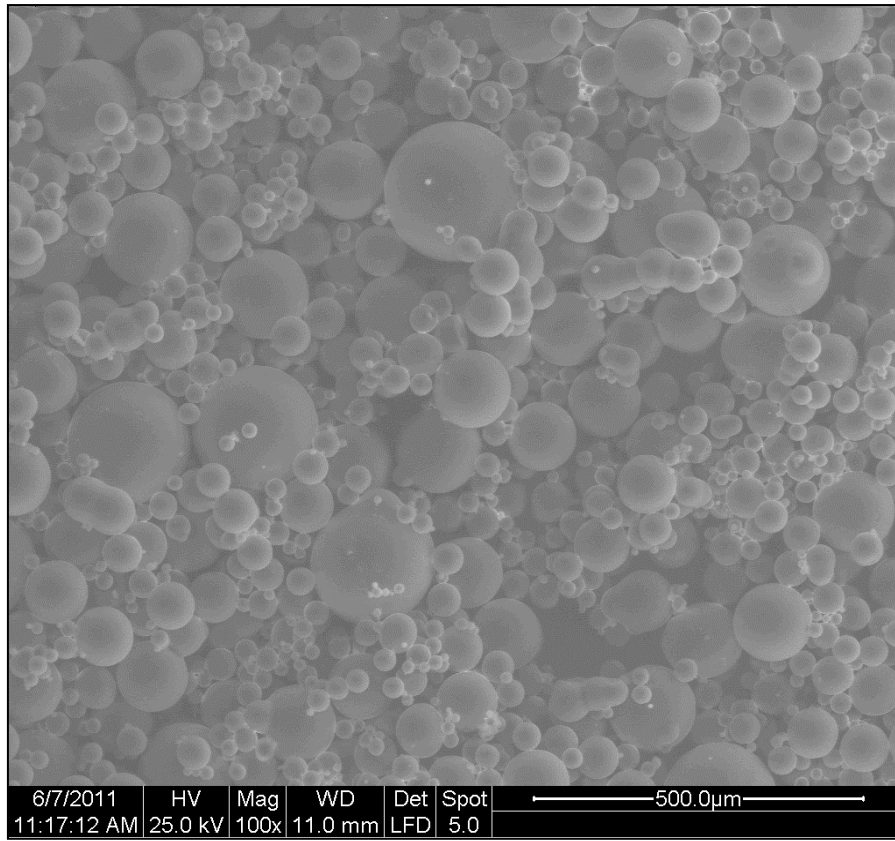
Από τα φάσματα υπερίθρου παρατηρούνται δύο χαρακτηριστικές κορυφές που οφείλονται στην δόνηση του δεσμού Fe-O στα 545cm^{-1} και 467cm^{-1} για το οξειδίο- Fe_2O_3 , επίσης από τα φάσματα παρατηρούμε τις χαρακτηριστικές κορυφές του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) στα $650\text{-}950\text{cm}^{-1}$ που αντιστοιχούν σε δόνηση τάσης του δεσμού C-H όπως και οι κορυφές στα $1000\text{-}1260\text{cm}^{-1}$ εξαιτίας της δόνησης της ομάδας C-O. Η πιο χαρακτηριστική κορυφή στα 1735cm^{-1} λόγω της δόνησης καρβονυλικής ομάδας C=O του PMMA όπως επίσης και οι κορυφές στην περιοχή των 3000cm^{-1} χαρακτηριστικές της δόνησης των αλειφατικών ομάδων του πολυμερούς. Από τη σύγκριση μεταξύ των φασμάτων για τα δύο ποσοστά δεν παρατηρούμε μεγάλες διαφορές στην ένταση των κορυφών λόγω του ότι πιθανόν έχουμε μικρή ποσότητα της νανοσκόνης μεταλλικού οξειδίου στα δείγματά μας. [17]

2.4. Ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

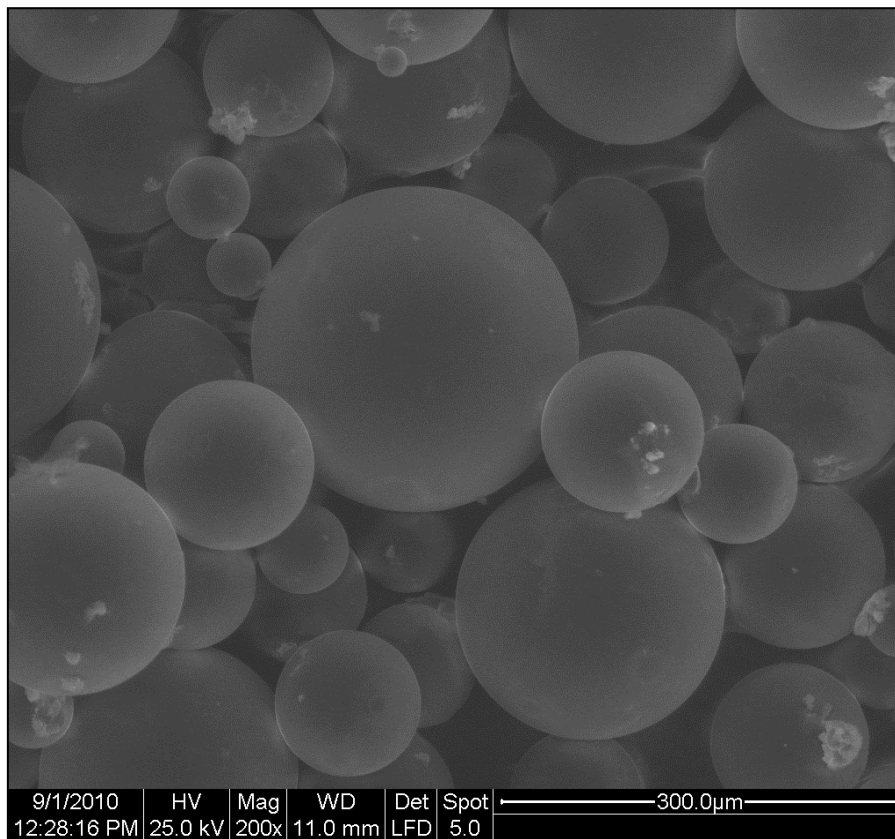
Μια ακόμη τεχνική χαρακτηρισμού πραγματοποιήθηκε προκειμένου να έχουμε σαφή εικόνα της μορφολογίας των δειγμάτων μας. Λάβαμε διάφορες φωτογραφίες με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) χρησιμοποιώντας την συσκευή FEIQuanta 200 ScanningElectronMicroscope και τα δείγματά μας ήταν σε μορφή σκόνης. Ακολουθούν φωτογραφίες για τα σύνθετα υλικά μήτρας PMMA και προσθέτων διάφορα οξείδια του σιδήρου καθώς και του αμιγούς πολυμερούς σε διάφορες μεγεθύνσεις 100x, 200x, 400x.



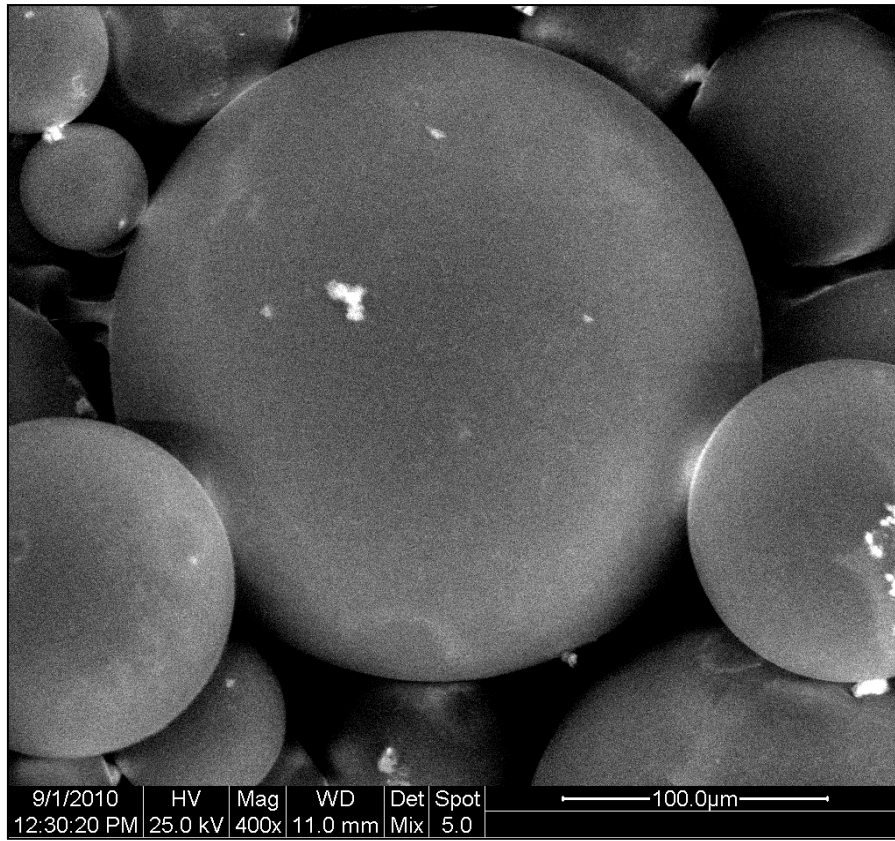
Εικόνα 27: Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM για καθαρό πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) PMMA 125µm (200x)



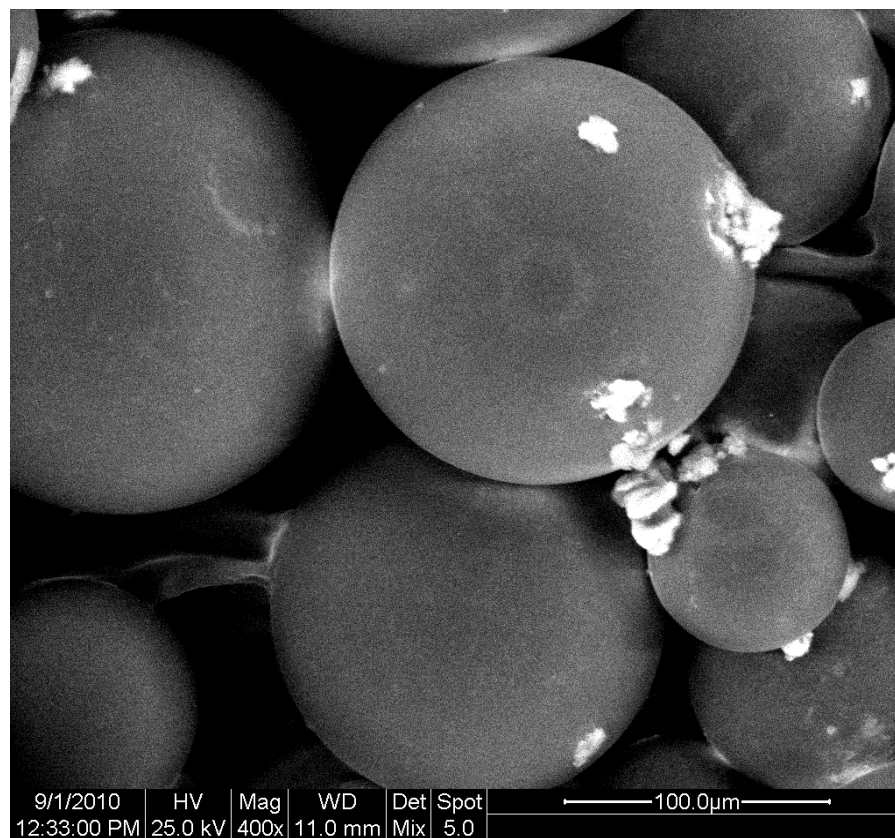
Εικόνα 28: Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM για καθαρό πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο)PMMA 125μm (100x)



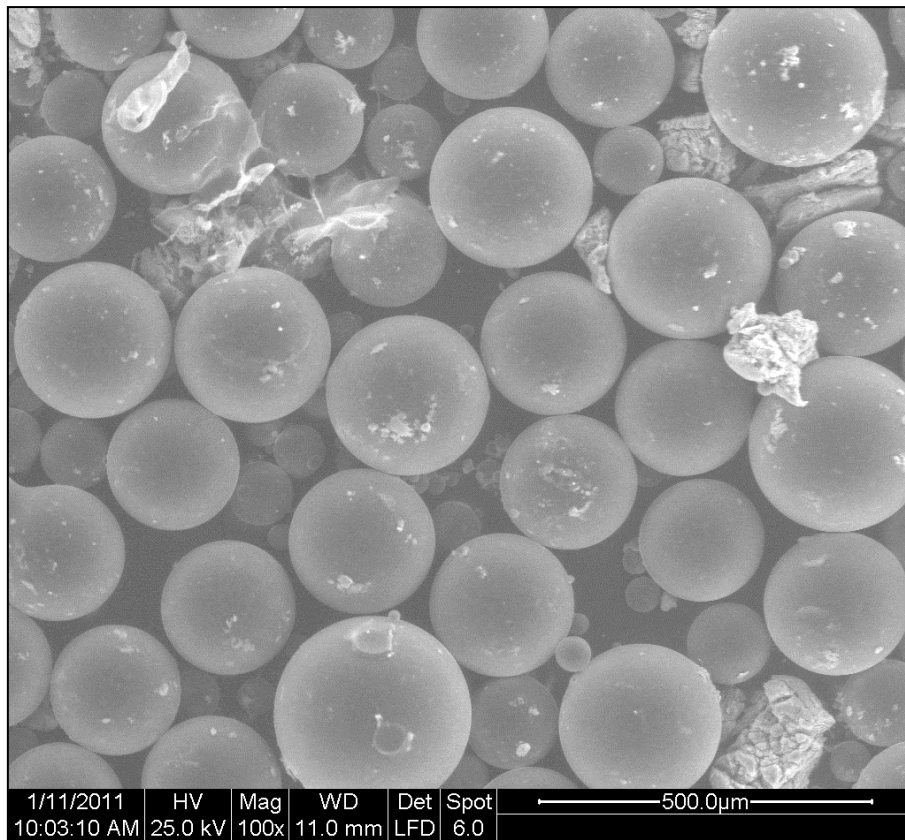
Εικόνα 29: Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Μικρόσφαιρες PMMA/Fe₃O₄ 1.25wt% (125μm) (200x)



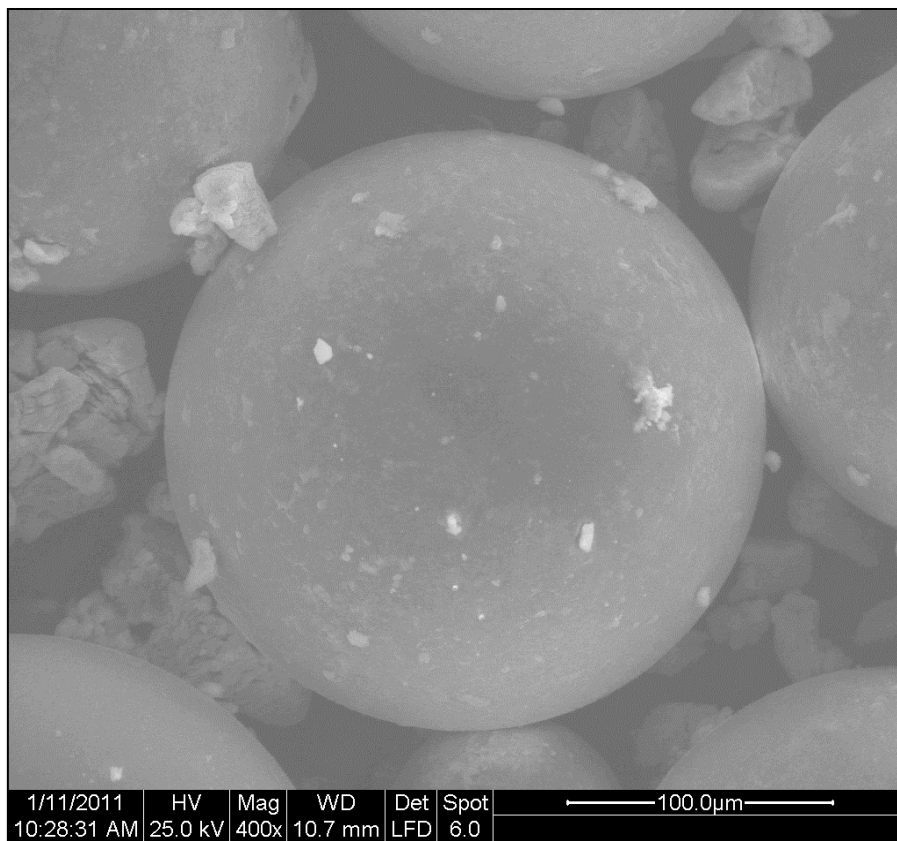
Εικόνα 30: : Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Μικρόσφαιρες PMMA/Fe₃O₄ 1.25wt% (125μm)(400x)



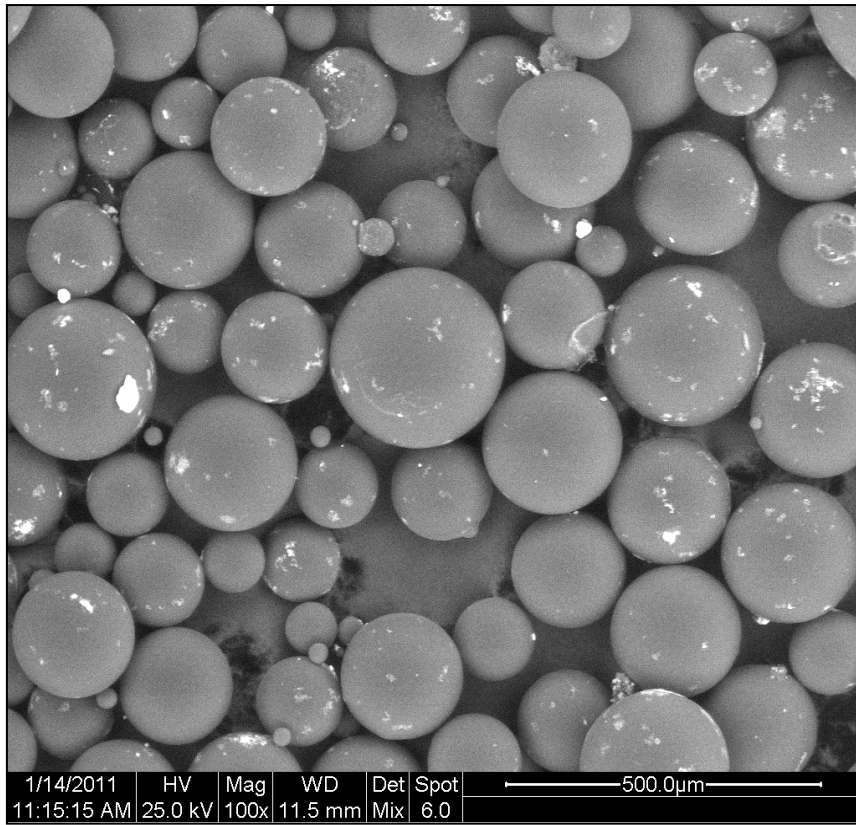
Εικόνα 31: : Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Μικρόσφαιρες PMMA/Fe₃O₄ 1.25wt% (125μm)(400x)



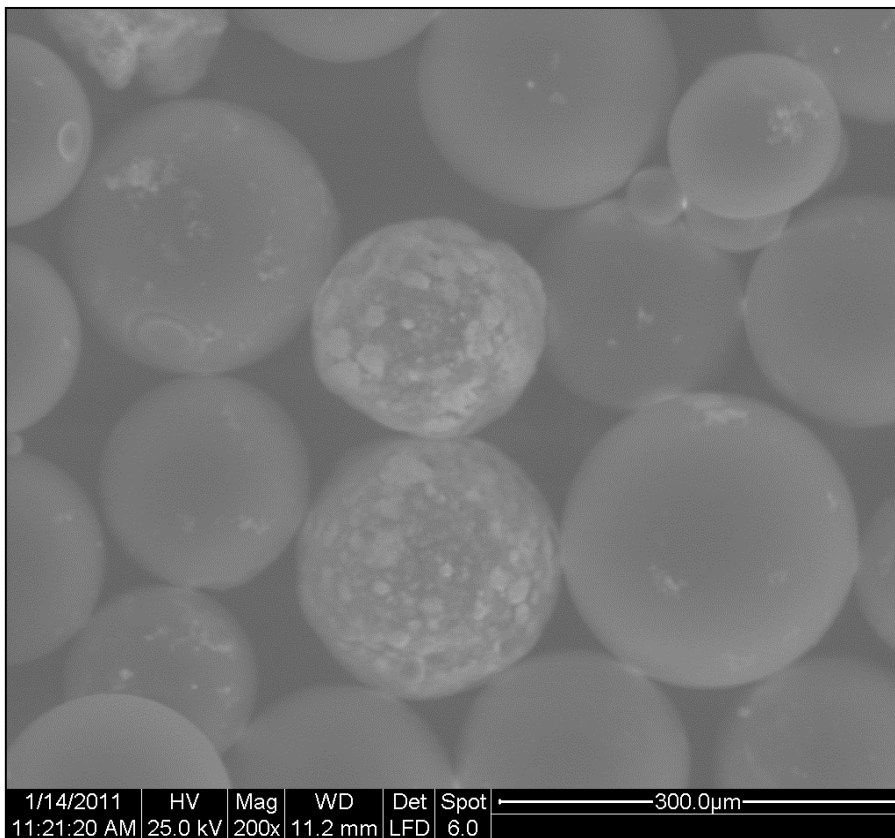
Εικόνα 32: : Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Μικρόσφαιρες PMMA/Fe₃O₄ 1.40wt% (125μm) (100x)



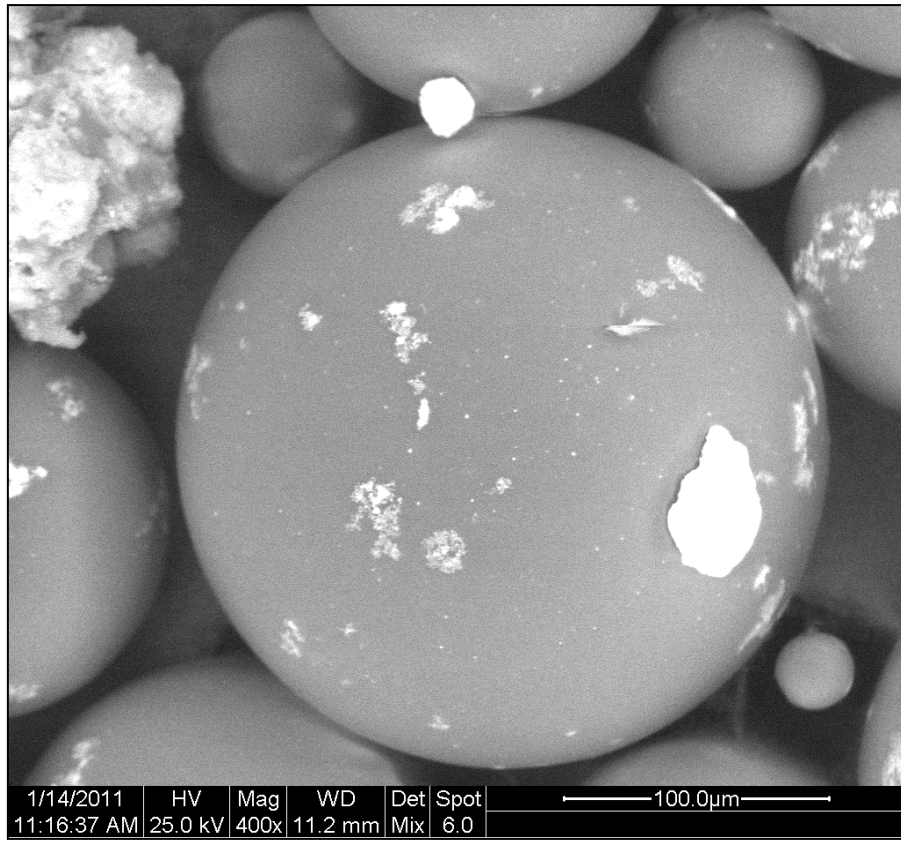
Εικόνα 33: : Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Μικρόσφαιρες PMMA/Fe₃O₄ 1.40wt% (125μm)(400x)



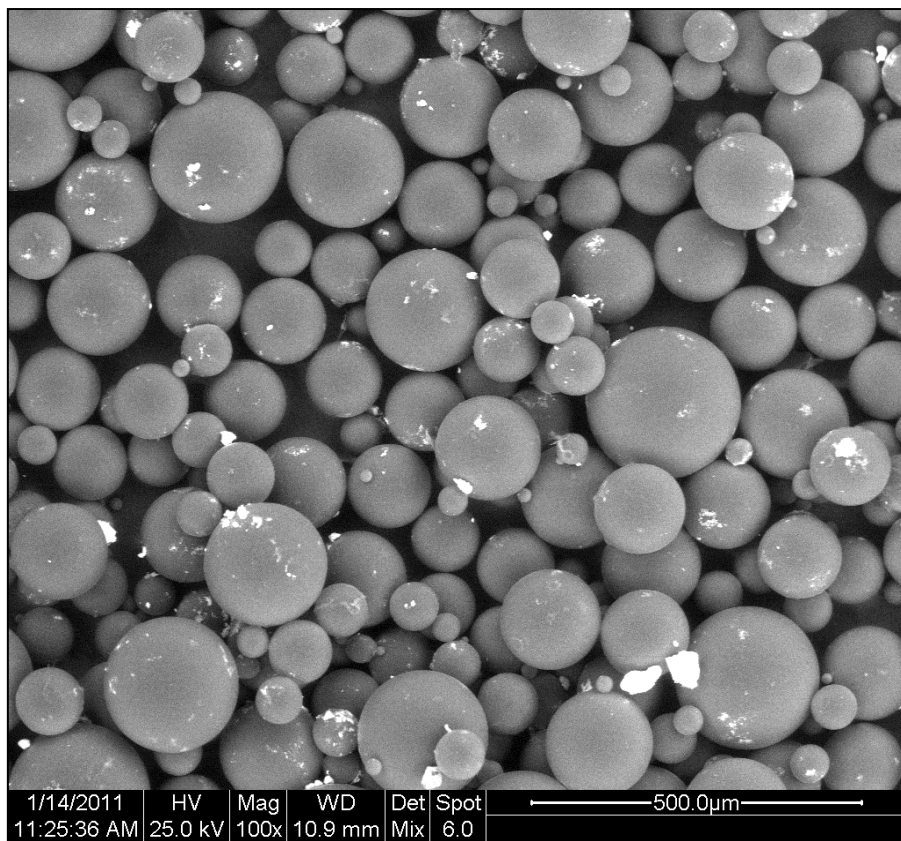
Εικόνα 34: Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Μικρόσφαιρες PMMA/γ-Fe₂O₃ 0.88wt% (125μm) (100x)



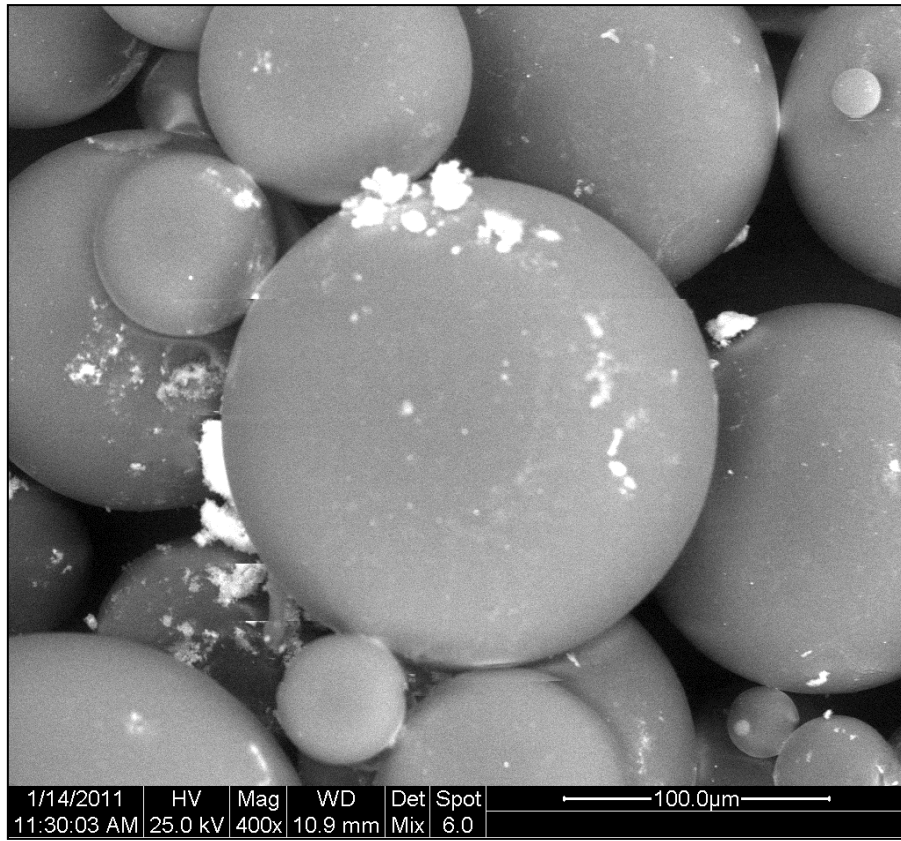
Εικόνα 35: Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Μικρόσφαιρες PMMA/γ-Fe₂O₃ 0.88wt% (125μm)(200x)



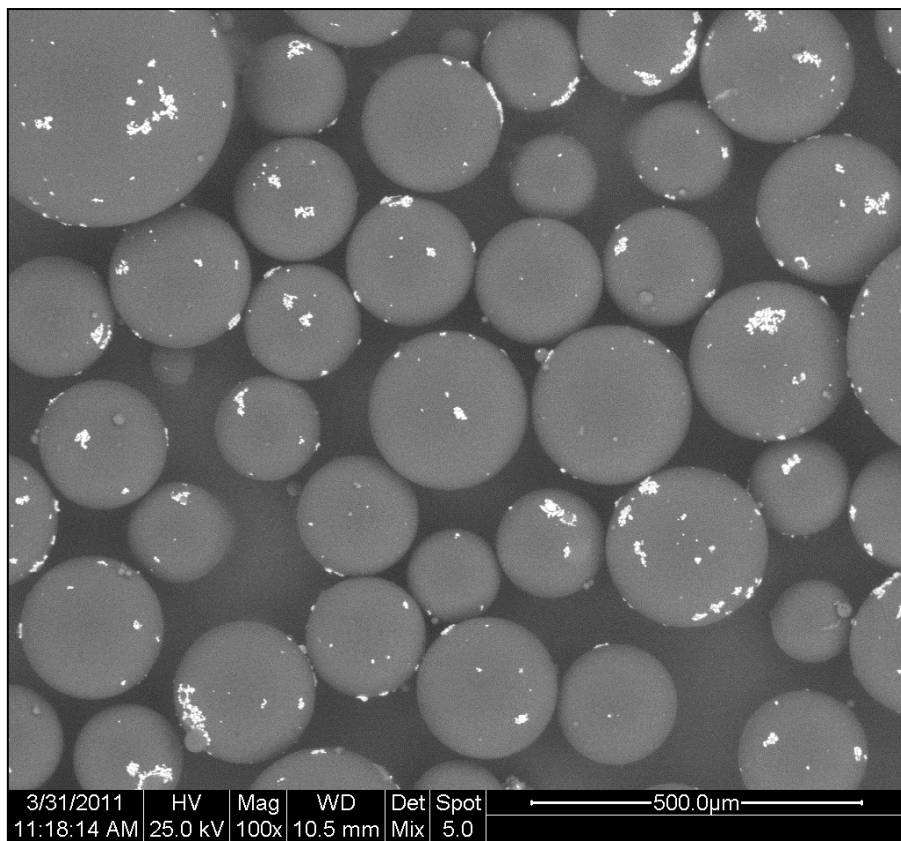
Εικόνα 36: Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Μικρόσφαιρες PMMA/γ-Fe₂O₃ 0.88wt% (125μm)(400x)



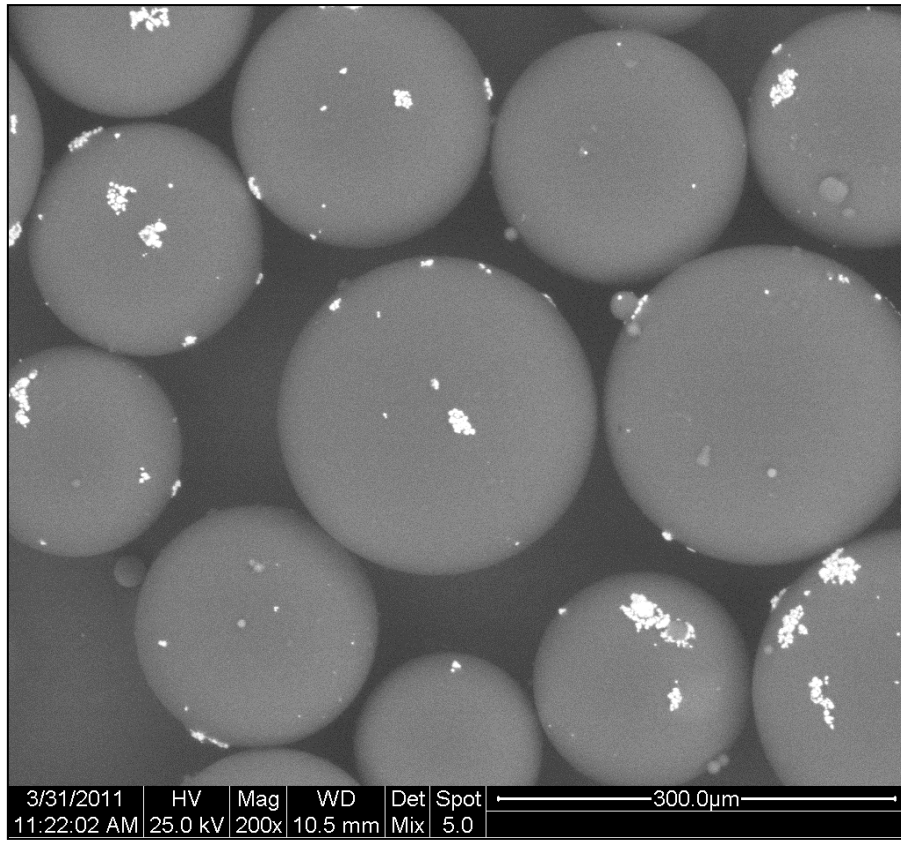
Εικόνα 37: Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Μικρόσφαιρες PMMA/γ-Fe₂O₃ 1.74wt% (125μm)(100x)



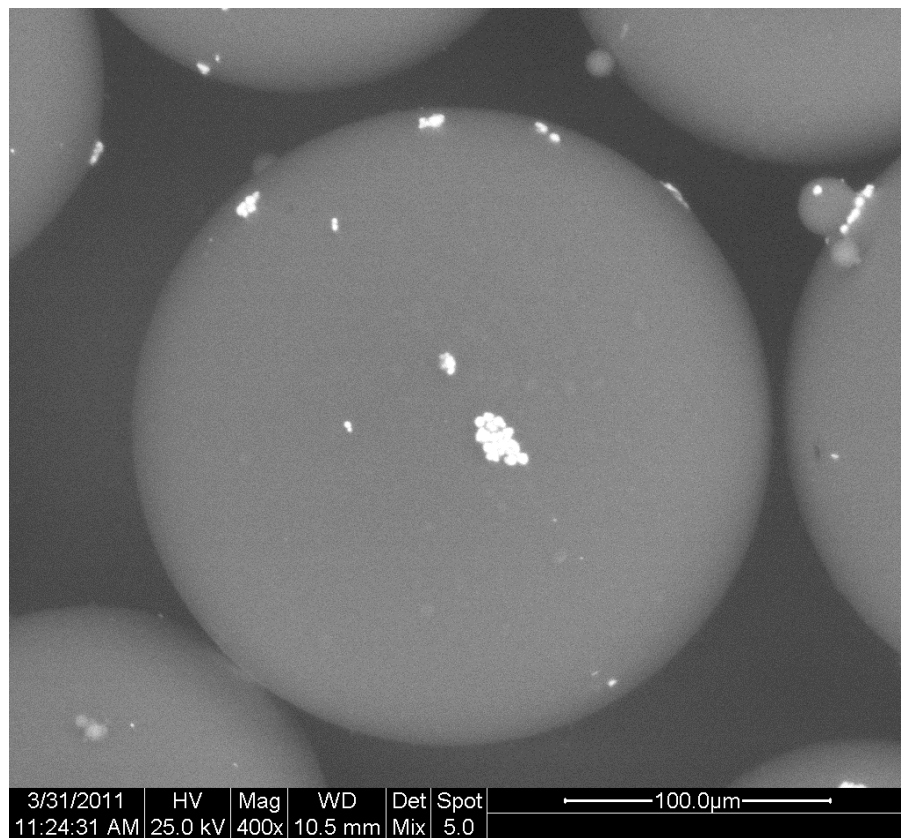
Εικόνα 38: Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Μικρόσφαιρες PMMA/γ-Fe₂O₃1.74wt% (125μm)(400x)



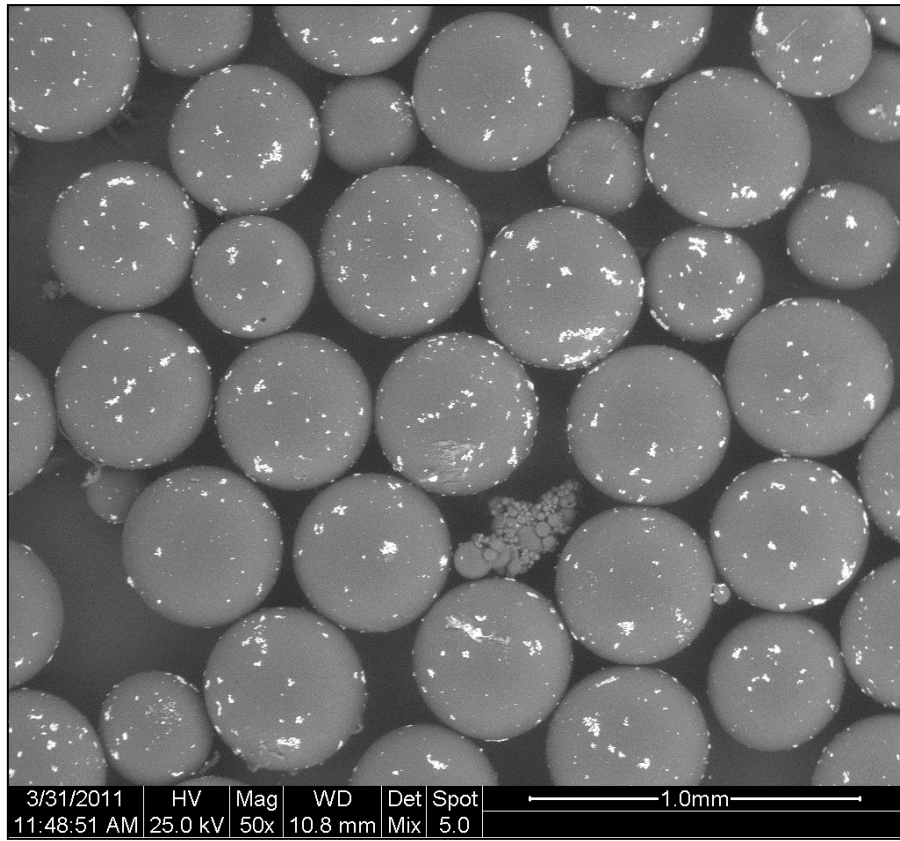
Εικόνα 39: Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Μικρόσφαιρες PMMA/Fe 0.88wt% (125μm)(100x)



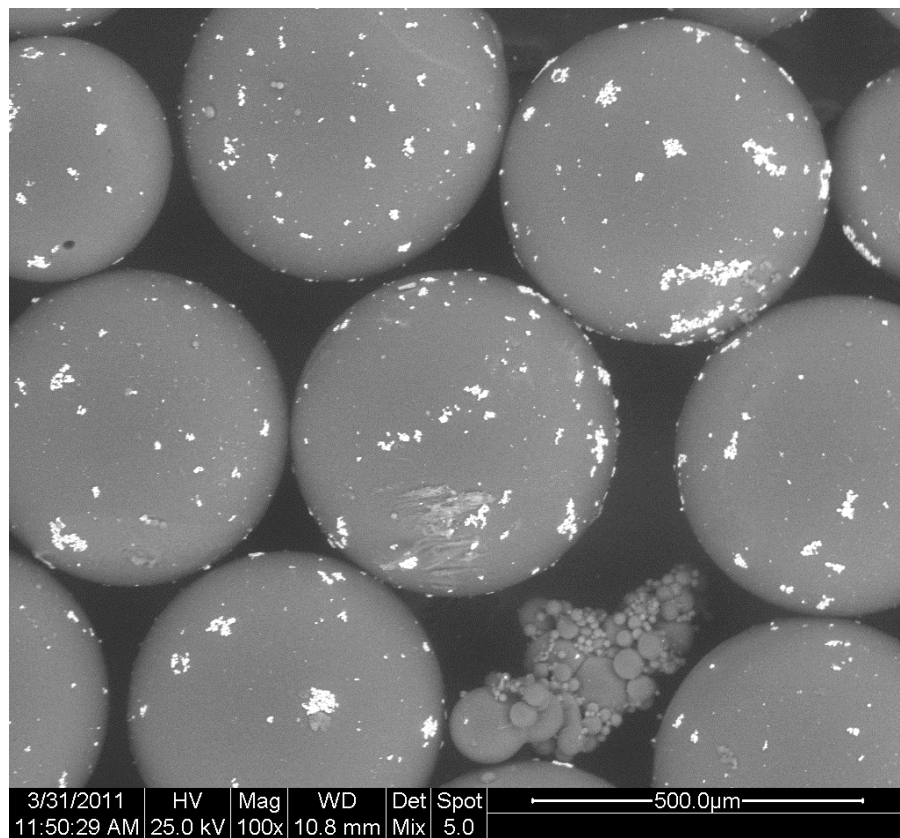
Εικόνα 40: Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Μικρόσφαιρες PMMA/Fe 0.88wt% (125μm)(200x)



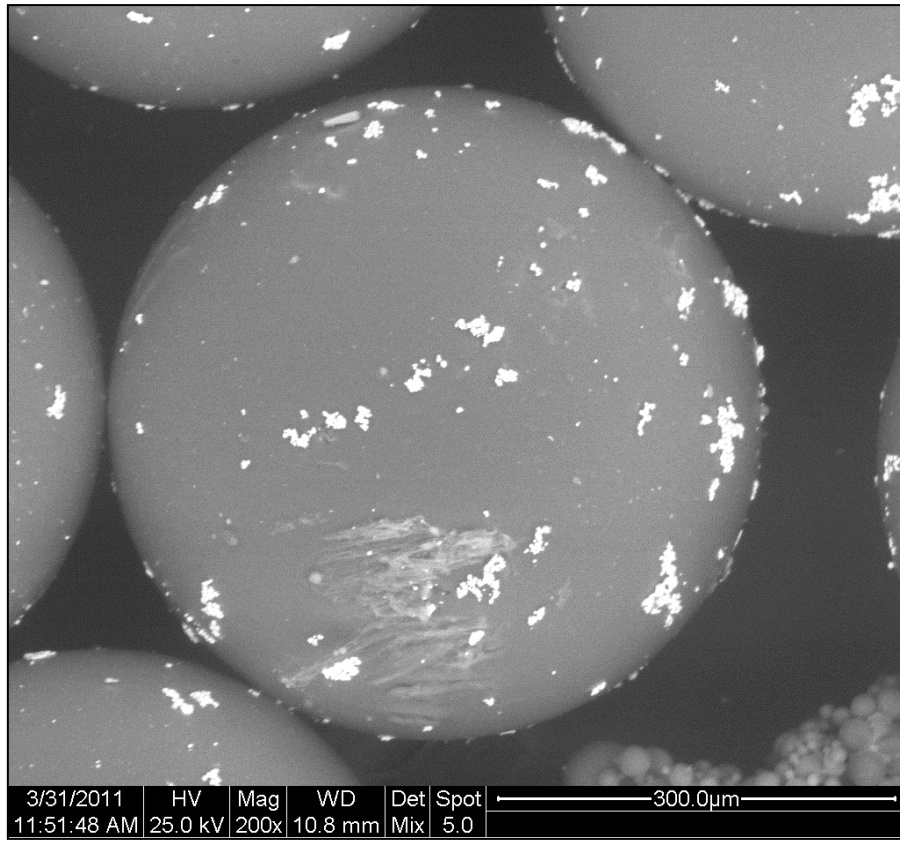
Εικόνα 41: Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Μικρόσφαιρες PMMA/Fe 0.88wt% (125μm)(400x)



Εικόνα 42: Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Μικρόσφαιρες PMMA/Fe(2^{ης}) περίπτωσης ποσοστού ενσωμάτωσης του Ferrowder, ελάχιστη ποσότητα προϊόντος(50x)



Εικόνα 43: Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Μικρόσφαιρες PMMA/Fe(2^{ης}) περίπτωσης ποσοστού ενσωμάτωσης του Ferrowder, ελάχιστη ποσότητα προϊόντος(100x)

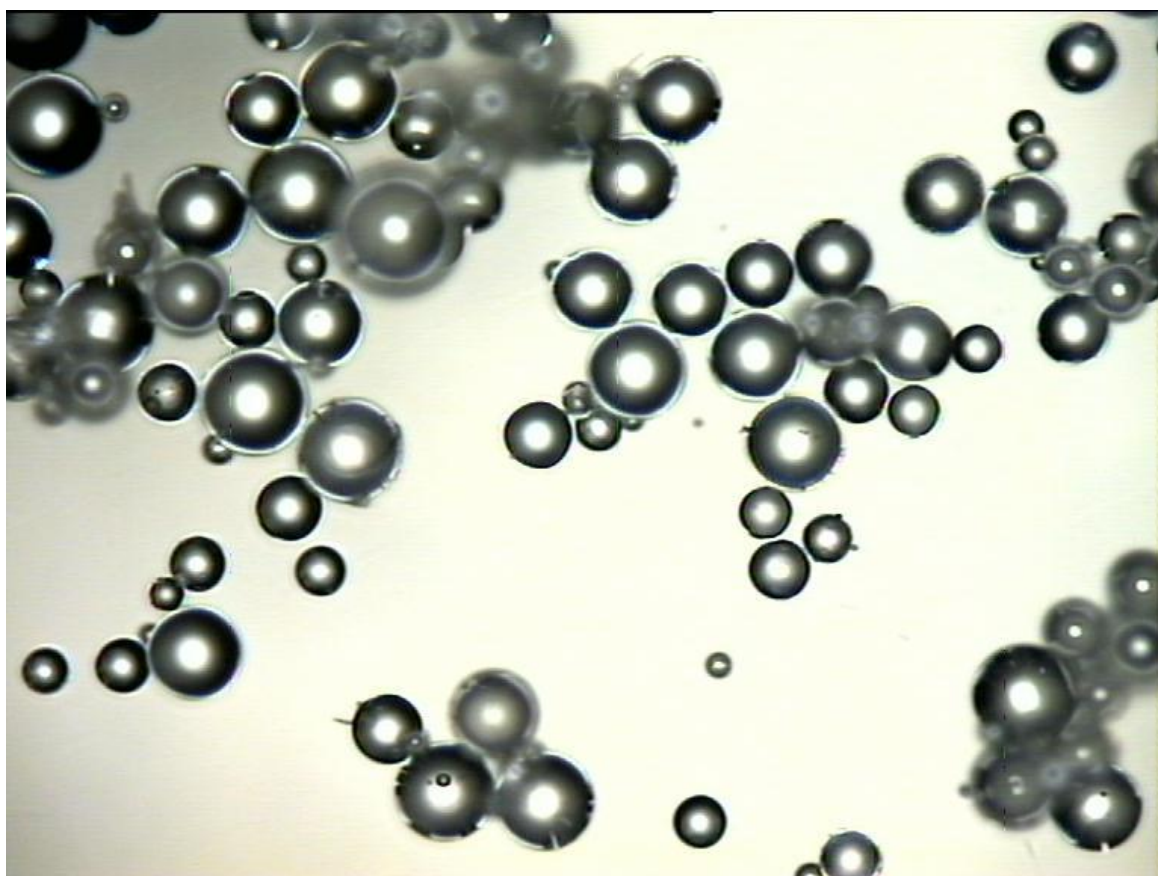


Εικόνα 44:Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Μικρόσφαιρες PMMA/Fe(2^{ης} περίπτωσης ποσοστού ενσωμάτωσης του Feropowder, ελάχιστη ποσότητα προϊόντος)(200x)

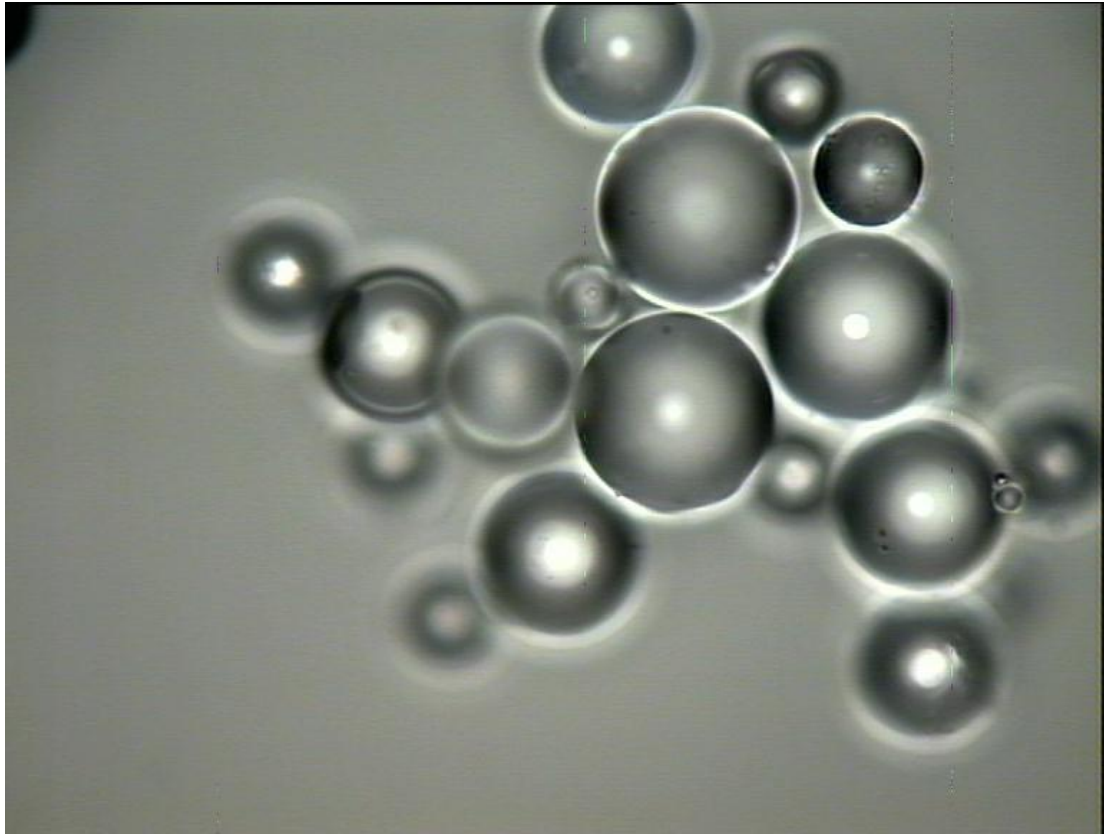
Από τις φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης για τις διάφορες περιπτώσεις των δειγμάτων μας παρατηρούμε τα εξής: για το αμιγές πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) παρατηρούμε την σφαιρικότητα των δειγμάτων μας καθώς και την αρκετά λεία επιφάνεια τους. Επίσης όσον αφορά τα σύνθετα υλικά μας για τις διάφορες περιπτώσεις οξειδίων του σιδήρου και της σκόνης σιδήρου παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό του προσθέτου τόσο περισσότερα συσσωματώματα παρατηρούνται στην επιφάνεια των μικροσφαιρών μας. Αυτό το φαινόμενο παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματά μας και πιθανή εξήγηση σε αυτό μπορεί να αποδοθεί στον μη εγκλεισμό των προσθέτων μέσα στην πολυμερική μήτρα κατά την διάρκεια του πολυμερισμού αιωρήματος.

2.5. Ανάλυση με το οπτικό μικροσκόπιο

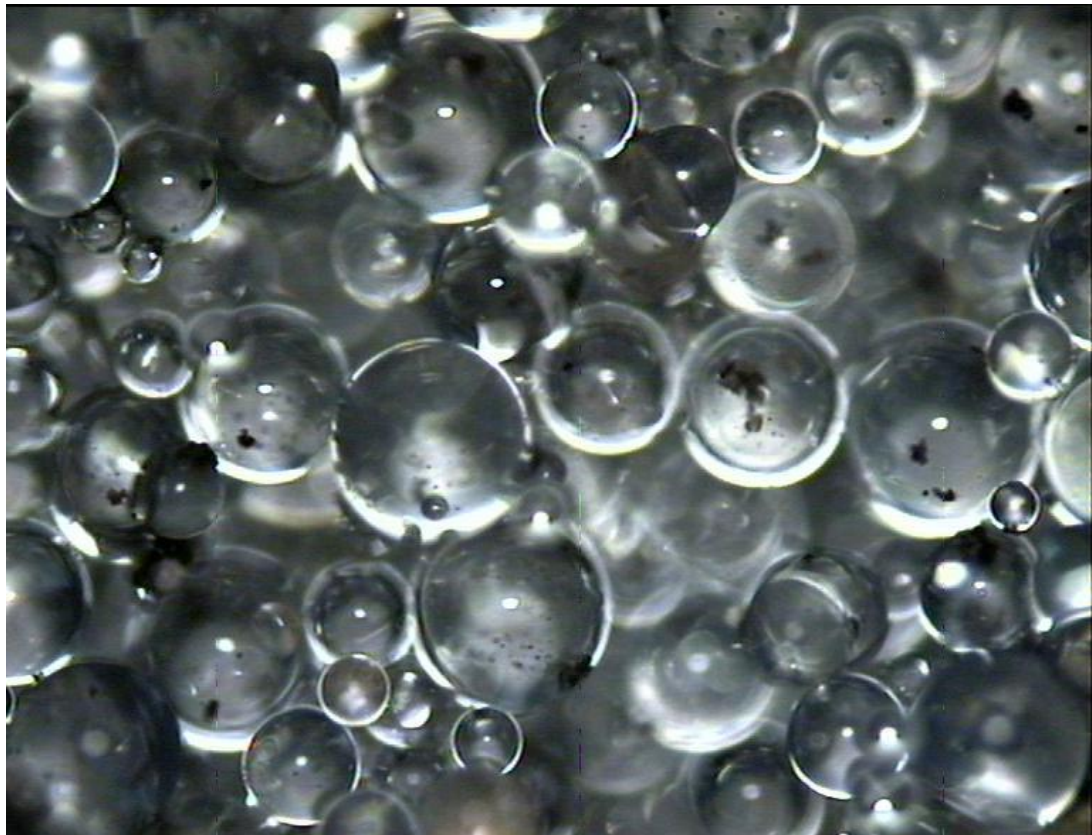
Επιπλέον, ακόμη μία τεχνική χαρακτηρισμού πραγματοποιήθηκε προκειμένου να έχουμε σαφή εικόνα της μορφολογίας των δειγμάτων μας. Λάβαμε διάφορες φωτογραφίες με το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιώντας την συσκευή OpticalMicroscopeLeitzAristomet και τα δείγματά μας ήταν σε μορφή σκόνης. Ακολουθούν φωτογραφίες για τα σύνθετα υλικά μήτρας PMMA και προσθέτων διάφορα οξείδια του σιδήρου καθώς και του αμιγούς πολυμερούς σε διάφορες μεγεθύνσεις 100x και 200x.



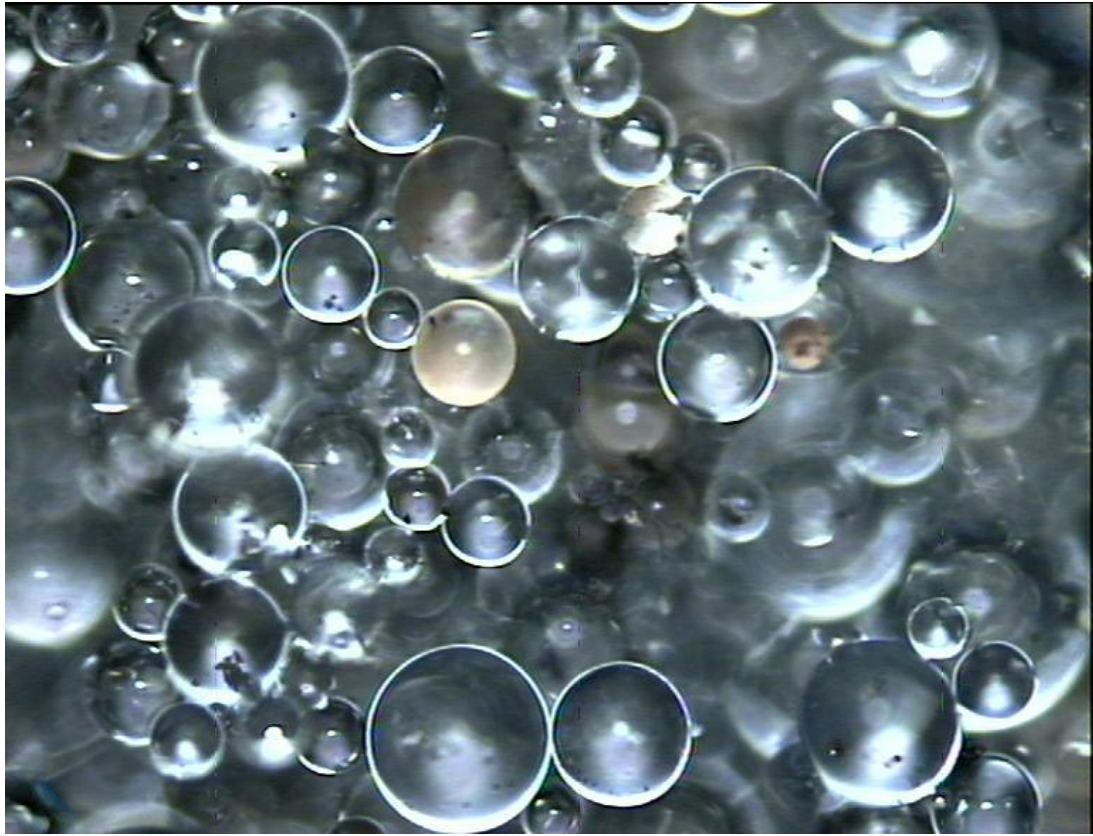
Εικόνα 45: Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο. Μικρόσφαιρες καθαρού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) PMMA 125 μ m (x100)



Εικόνα 46: Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο. Μικρόσφαιρες καθαρού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) PMMA 125 μm (x200)



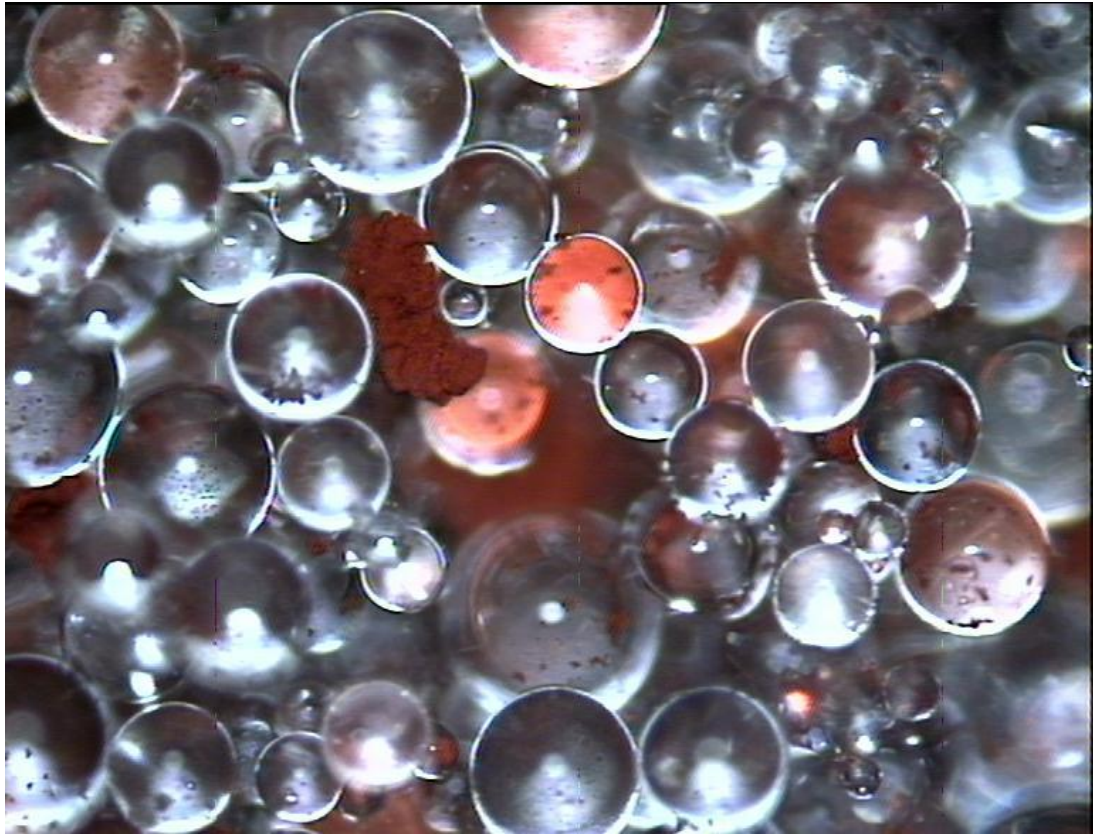
Εικόνα 47: Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο. Μικρόσφαιρες PMMA/ Fe_3O_4 1.25wt% (125 μm).



Εικόνα 48: Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο. Μικρόσφαιρες PMMA/Fe₃O₄1.25wt% (125µm).



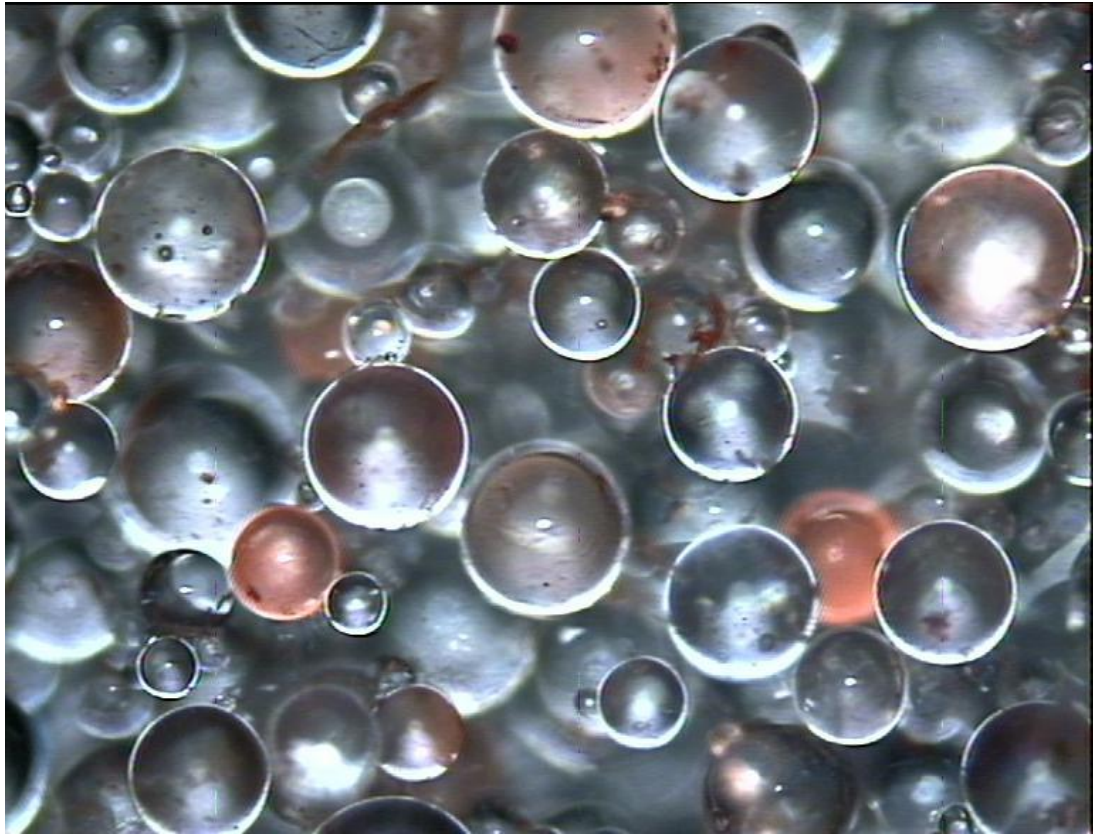
Εικόνα 49: Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο. Μικρόσφαιρες PMMA/Fe₃O₄1.40wt% (125µm).



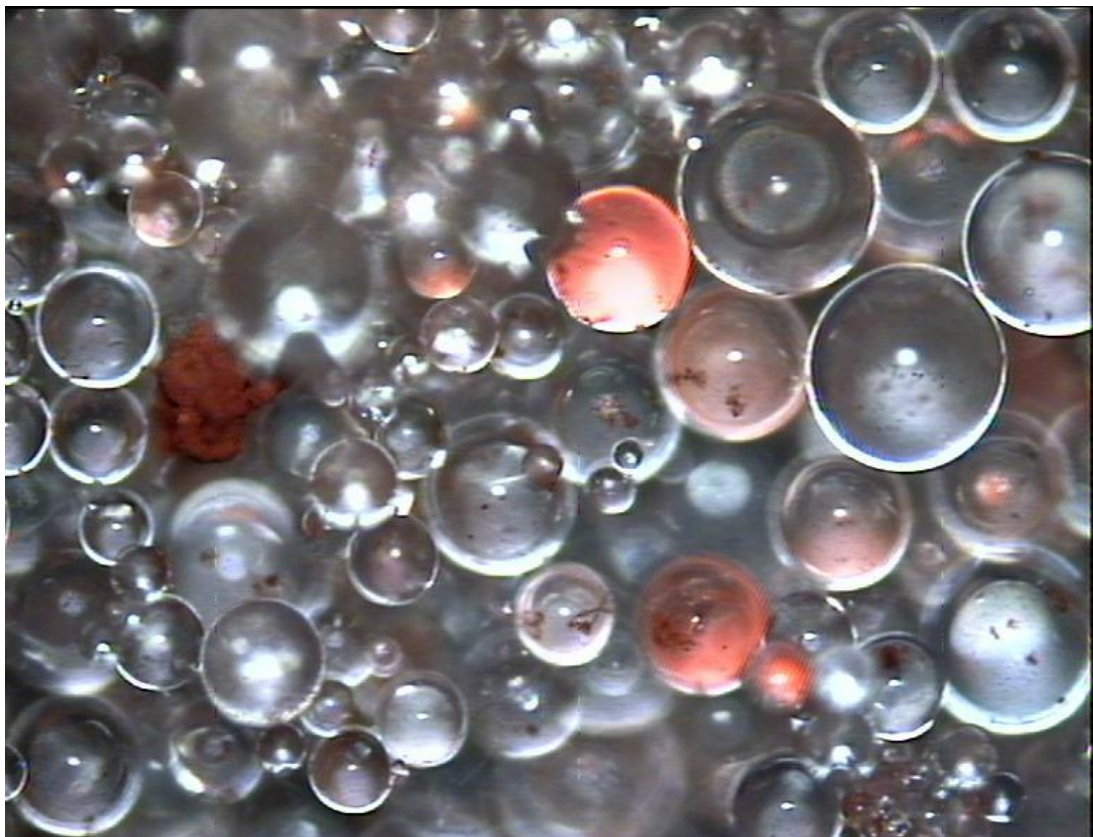
Εικόνα 50: Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο. Μικρόσφαιρες PMMA/γ-Fe₂O₃ 0.88wt% (125μm).



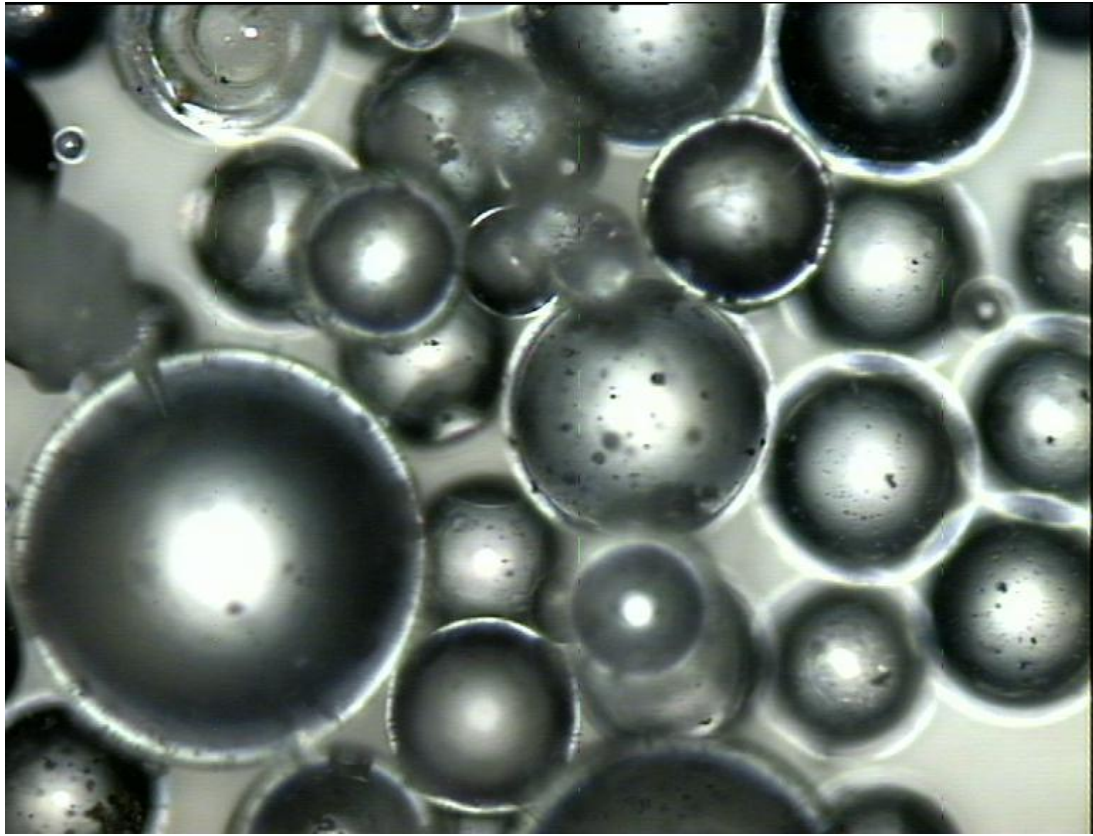
Εικόνα 51: Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο. Μικρόσφαιρες PMMA/γ-Fe₂O₃ 0.88wt% (125μm).



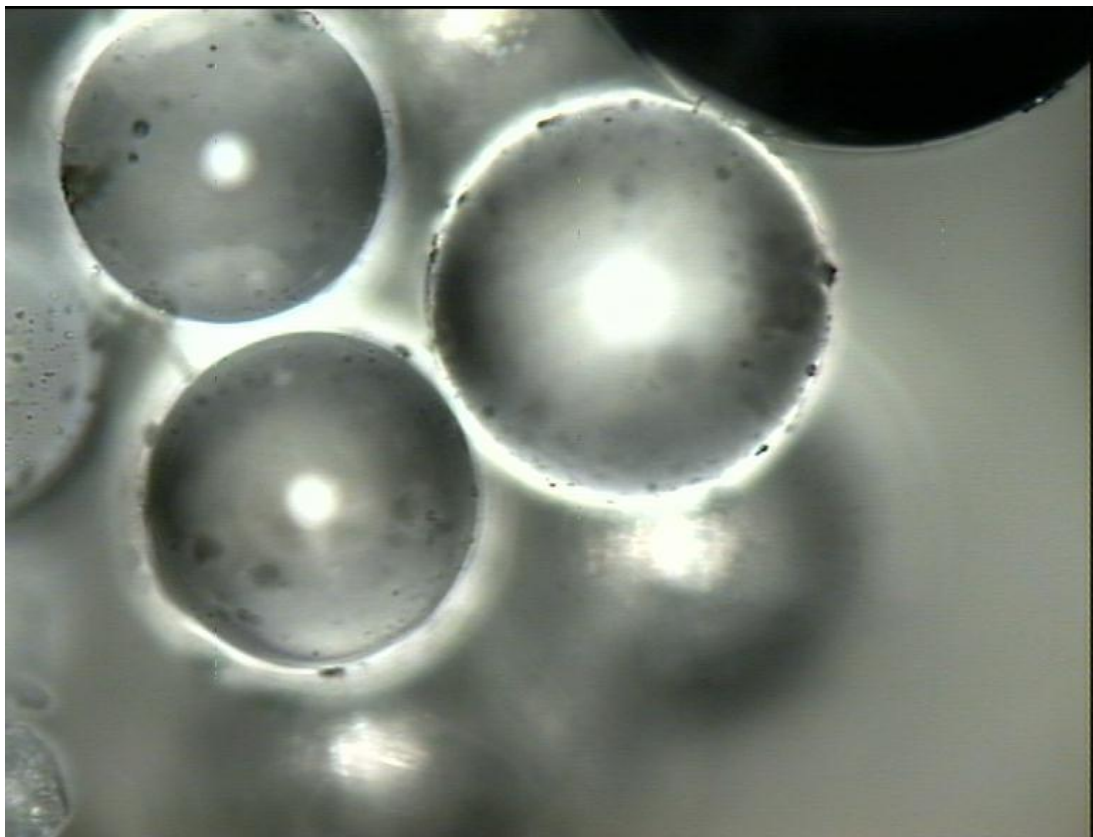
Εικόνα 52: Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο. Μικρόσφαιρες PMMA/γ-Fe₂O₃ 1.74wt% (125μm).



Εικόνα 53: Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο. Μικρόσφαιρες PMMA/γ-Fe₂O₃ 1.74wt% (125μm).



Εικόνα 54: Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο. Μικρόσφαιρες PMMA/Fe0.83wt% (125μm).



Εικόνα 55: Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο. Μικρόσφαιρες PMMA/Fe(σε σκόνη σιδήρου 0.8 g) (125μm).

Στις εικόνες παρατηρούμε τις φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο για κάθε περίπτωση ενσωμάτωσης PMMA/Fe₃O₄, PMMA/γ-Fe₂O₃ και PMMA/Fe. Όπως παρατηρούμε και από τις εικόνες αυτές όσο αυξάνεται το ποσοστό της νανοσκόνης στο σύνθετο τόσο περισσότερα συσσωματώματα δημιουργούνται στην επιφάνεια των μικροσφαιρών μας. Από τις φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης καθώς και του οπτικού μικροσκοπίου παρατηρούμε ακόμα ότι η μορφολογία και το μέγεθος των μικροσφαιρών δεν αλλάζει αν αυξηθεί το ποσοστό ενσωμάτωσης αλλά παρατηρείται μεγαλύτερη συσσωμάτωση της νανοσκόνης σιδήρου έξω από την πολυμερική μήτρα. Επιπροσθέτως, παρατηρείται ότι κάποιο ποσοστό των μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι μέσα ενώ το υπόλοιπο είναι έξω από την πολυμερική μας μήτρα. Τέλος, για κάθε περίπτωση τα νανοσωματίδια διατηρούν την μαγνητική τους ιδιότητα και μετά την ενσωμάτωσή τους στο πολυμερές ως σύνθετο υλικό εφόσον οι μικρόσφαιρες έλκονται από απλό μαγνήτη.

3. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

3.1.Γενικά συμπεράσματα

Στα τελικά μας συμπεράσματα αξίζει να σημειωθεί ότι από τον χαρακτηρισμό και των δύο μεταλλικών οξειδίων του σιδήρου ενσωματωμένου ή μη στο πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) καθώς και της καθαρής μεταλλικής σκόνης σιδήρου με βάση τα φάσματα υπερύθρου, τα διαγράμματα των ακτινών-X και των φωτογραφιών του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και του οπτικού μικροσκοπίου, προκύπτει ότι παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες της δομής τους αλλά και της κρυσταλλικότητάς τους καθώς και της μορφολογίας της επιφάνειας των μαγνητικών μικροσφαιρών στις οποίες έχουν ενσωματωθεί.

Σε όλες τις περιπτώσεις των συνθέτων μας παρατηρήθηκε το φαινόμενο αυτοεπιταχύνσεως του πολυμερισμού (φαινόμενο Trommsdorff) και ίσως αυτό επηρεάζει γενικότερα την μορφολογία των υλικών μας.

Τα δύο ποσοστά δεν παρουσιάζουν έντονες διαφορές στις ιδιότητες του συνθέτου εκτός του μειονεκτήματος της συσσωμάτωσης που καθιστά το σύνθετο ακατάλληλο για κάποιου είδους εφαρμογής όπως για παράδειγμα οι βιοϊατρικές εφαρμογές. Έτσι όσο αυξάνεται το ποσοστό της σκόνης για κάθε περίπτωση προσθέτου τόσο μεγαλύτερα και περισσότερα συσσωματώματα παρατηρούνται.

Γενικότερα, αυτού του είδους τα σύνθετα υλικά είναι κατάλληλα λόγω του μικρού μεγέθους τους αλλά και των μαγνητικών τους ιδιοτήτων για πολύ μεγάλη ποικιλία εφαρμογών ώστε να βελτιωθεί η ποιότητα της καθημερινής μας ζωής.

3.2.Προτάσεις

Στο μέλλον, πρόκειται να γίνουν πειραματικές μετρήσεις των μαγνητικών ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών μας με το μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (VSM) για να παρατηρηθεί η πιθανή δυνατότητα διεύρυνσης των εφαρμογών τους σε περισσότερους τομείς.

Ακόμη, είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί ανάλυση της δομής των μικροσφαιρών του σύνθετου υλικού με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης (TEM) για να παρατηρηθεί η πραγματική ενσωμάτωση των προσθέτων οξειδίου του σιδήρου και της μεταλλικής σκόνης σιδήρου μέσα στην πολυμερική μήτρα.

Στη συνέχεια, μία επιπλέον πρόταση θα είναι η παραγωγή των σύνθετων υλικών μας με τη διαδικασία της τεχνικής του γαλακτώματος που έχει ως αποτέλεσμα τα σύνθετα πολυμερικής μήτρας σε νάνο κλίμακα. Με αυτόν τον τρόπο, τα παραγόμενα σύνθετα υλικά μας θα είναι κατάλληλα σε μεγαλύτερη γκάμα εφαρμογών, όπως και αυτές της βιοϊατρικής, οι οποίες απαιτούν τέτοιας κλίμακας υλικά.

Επιπροσθέτως, καθίσταται δυνατή η παραγωγή των σύνθετων υλικών μας σε διαφορετικές συνθήκες καθώς το μέγεθος και η μορφή των κόκκων επηρεάζονται ουσιαστικά από μηχανικούς παράγοντες, όπως από την ταχύτητα αναδεύσεως, το μέγεθος του αντιδραστήρα, τις διαστάσεις του αναδευτήρα και από τα αντίστοιχα μεγέθη των αριθμών Reynolds, Froude και Weber, που λαμβάνουν υπόψη τους

προηγούμενους παράγοντες, καθώς επίσης και το ιξώδες, την πυκνότητα και την επιφανειακή τάση.

Τέλος, η παραγωγή σύνθετων υλικών θα μπορούσε, μακροχρόνια, να πραγματοποιηθεί με διαφορετικές πολυμερικές μήτρες (όπως πολυστυρενίου, PEGκ.α.) ή ακόμη και με άλλα πρόσθετα οξειδία του σιδήρου ή και με συνδυασμούς τους, καθώς και σε περισσότερα ποσοστά ενσωμάτωσης, έτσι ώστε να αναπτυχθούν οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών μας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1].Ι. Σιμιτζής, Γ. Τσαγκάρης, Λ. Ζουμπουλάκης, “ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2010, σελ. Α΄ μέρους 1 – 105, σελ. Β΄ μέρους 11 – 59.
- [2].Ι. Σιμιτζής, “ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ (ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ)”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2010, σελ. 2 – 13.
- [3].Π.Α. Ταραντίλη, ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ, ΕΜΠ, Αθήνα, 2009, σελ. 9 – 22, 38 – 41, 93 – 106.
- [4].www.wikipedia.org
- [5].ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ, “ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΚΑΙ ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΑ ΥΛΙΚΑ”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2007, σελ. 17 – 27, 65 – 69.
- [6].R.M. Cornell, U. Schwertmann, “The Iron Oxides”, WILEY – VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003, σελ. 1 – 9, 29 – 31, 51, 81 – 87, 108 – 109.
- [7].E. Dzunuzovic΄, M. Marinovic΄- Cincovic΄, K. Jeremic΄, J. Vukovic΄, J. Nedeljkovic΄, “Influence of α -Fe₂O₃ nanorods on the thermal stability of poly(methyl methacrylate) synthesized by in situ bulk polymerisation of methyl methacrylate”, Polymer Degradation and Stability 93, (2008), σελ. 77 – 83
- [8].Aryn S. Teja, Pei – Yoong Koh, “Synthesis, properties, and application of magnetic iron oxide nanoparticles”, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 55, (2009), σελ. 22 – 45.
- [9].Fenghua Zhang, Heqing Yang, Xiaoli Xie, Li Li, Lihui Zhang, Jie Yu, Hua Zhao, Bin Liu, “Controlled synthesis and gas - sensing properties of hollow sea urchin-like α - Fe₂O₃ nanostructures and α - Fe₂O₃ nanocubes”, Sensors and Actuators B 141, (2009), σελ. 381–389.
- [10]. Shanghua Li, Jian Qin, Andrea Fornara, Muhammet Toprak, Mamoun Muhammedand Do Kyung Kim, “Synthesis and magnetic properties of bulk transparent PMMA/Fe-oxide nanocomposites”, IOP science, (2009), σελ. 1 – 6.
- [11]. Λώρη Ναλμπαντιάν, Ευδοκία Πατρικιάδου, Βασίλης Ζασπάλης, Άννα Πατρικίδου, Ελεάνα Χατζηδάκη, Χρήστος Ν. Παπανδρέου, “Μαγνητικά νανοσωματίδια σε εφαρμογές διαγνωστικής ιατρικής - σύνθεση, χαρακτηρισμός, δραστηριοποίηση και σύνδεση πρωτεϊνών”, 7ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 3-5 Ιουνίου, Πάτρα, (2009).
- [12]. Μαρία Όξενκιουν – Πετροπούλου, “ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ”, Β΄ Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, (2008), σελ. 269 – 279, 321 – 347.

- [13]. Φυλλάδιο Εργαστηριακής Άσκησης “Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X scanning electron microscope with energy dispersive x-rays spectrometer (sem-edax)” Μ. Κουή, Θ. Λυμπεροπούλου.
- [14]. Γιάννης Δ. Χρυσουλάκης, Δημήτρης Ι. Παντελής, “ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ”, 2^η έκδοση, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, (2008), σελ. 593 – 610.
- [15]. Sotiria Karagiovanaki, Georgios Mitsis, Johannis Simitzis, Loukas Zoumpoulakis, “Synthesis of pmma magnetic microspheres via suspension polymerization and their characterization with xrd , ftir and sem”, 8th Hellenic Polymer Society Symposium, Hersonissos Crete, (2010).
- [16]. Sotiria Karagiovanaki, Konstantinos Efthimiadis, Loukas Zoumpoulakis, “Comparative study in magnetic composites with pmma and ps matrices made by suspension polymerization”, Kos island, 2011.
- [17]. Καραγιοβανάκη Σωτηρία, Αποστολοπούλου Καλκαβούρα Βαρβάρα, Καίρ Αλέξανδρος Μπέικερ, Ζουμπουλάκης Λουκάς “Σύνθεση μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με την προσθήκη μεταλλικών οξειδίων του σιδηρού και χαρακτηρισμός τους”, 8^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, (2011).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΑΝΑΡΤΗΜΕΝΗ ΕΡΓΑΣΙΑ (POSTER) ΣΤΟ 8^ο ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ
ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ, ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, 26 – 28 ΜΑΙΟΥ 2011.

[17]

ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΙΚΡΟΣΦΑΙΡΩΝ ΠΟΛΥ(ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ ΜΕΘΥΛΙΟΥ) ΜΕ ΤΗΝ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ

ΚΑΡΑΓΙΟΒΑΝΑΚΗ ΣΩΤΗΡΙΑ, ΑΠΟΣΤΟΛΟΠΟΥΛΟΥ ΚΑΚΑΒΟΥΡΑ ΒΑΡΒΑΡΑ, ΚΑΙΡ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΜΠΕΙΚΕΡ, ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ ΛΟΥΚΑΣ

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας III "Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών", Εργαστηριακή μονάδα "Προηγμένα και Σύνθετα Υλικά" Ηρώων Πολυτεχνείου 9, Ζωγράφου, ΤΚ 157 73, Αθήνα, email: karagiou@central.ntua.gr



ΕΙΣΑΓΩΓΗ

➤ Σκόνες από οξειδία του σιδήρου όπως α-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃ και Fe₃O₄ σε κλίμακα από 5 έως 20nm μελετώνται ευρέως λόγω της δομής τους, καθώς και λόγω των μαγνητικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπως στην μαγνητική εγγραφή [1], στην κατάλυση [2], ως ασπίδα προστασίας από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία [3] καθώς επίσης και σε βιοϊατρικές εφαρμογές όπως στην διαγνωστική απεικόνιση με μαγνητική τομογραφία [4], στην ελεγχόμενη μεταφορά και αποδέσμευση φαρμακευτικών ουσιών [5], στα οστεοεπιματώματα για θεραπείες σε βλάβες και στον καρκίνο των οστών [6] καθώς και στην υπερθερμία για την θεραπεία του καρκίνου [7].

➤ Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η σύνθεση μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με την προσθήκη μεταλλικών οξειδίων του σιδήρου όπως: α-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃ και Fe₃O₄ και ο χαρακτηρισμός τους. Τέλος έγινε σύγκριση μεταξύ των τριών σκόνων και των ποσοστών αυτών ως προς την δυνατότητα ενσωμάτωσή τους στην πολυμερική μήτρα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σύνθεση πολυμερικών μαγνητικών μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με την προσθήκη μεταλλικών οξειδίων

Η σύνθεση των πολυμερικών μαγνητικών μικροσφαιρών πραγματοποιήθηκε με βάση την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος. Στην παρούσα εργασία συντέθηκαν μικροσφαίρες PMMA με ενσωμάτωση τριών ειδών οξειδίων του σιδήρου όπως α) μαγνητίτης (Fe₃O₄), β) αματίτης (α-Fe₂O₃) και γ) μαγκνημίτης (γ-Fe₂O₃) σε δύο διαφορετικά ποσοστά ενσωμάτωσης. Κατά τη μέθοδο του πολυμερισμού, αιώρημα του μονομερούς μεθακρυλικού μεθυλίου (MMA), του διεγέρτη βενζοϊλο-υπεροξειδίου (BPO) καθώς και της νανο-σκόνης (α-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃, Fe₃O₄) προστίθενται στάγδην σε υδατικό διάλυμα απιονισμένου νερού και καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης (CMC) στους 60° C, στην συνέχεια η αντίδραση παραμένει για 2 ώρες στους 85° C, αφού τερματιστεί ο πολυμερισμός με την προσθήκη νερού λαμβάνουμε το σύνθετο υλικό σε μορφή μικροσφαιρών. Η απόδοση του πολυμερισμού για κάθε περίπτωση μαγνητικής σκόνης ήταν ~80% καθώς και η κοκκομετρική ανάλυση ήταν από 45μm ως 250μm.

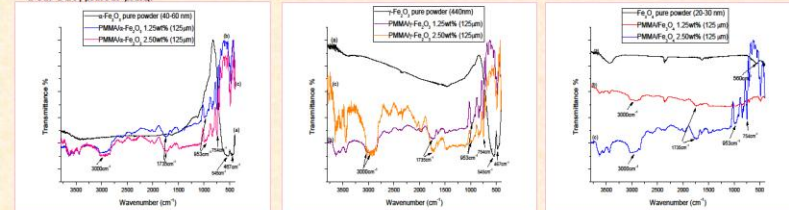
Χαρακτηρισμός των σύνθετων μαγνητικών μικροσφαιρών

Για τον χαρακτηρισμό των σύνθετων μαγνητικών μικροσφαιρών χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές όπως η υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR), περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) καθώς και οπτική μικροσκοπία.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

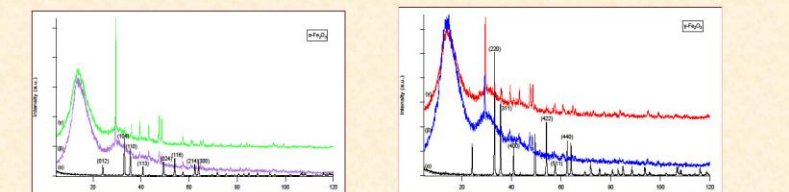
➤ Από τα φάσματα υπέρυθρου παρατηρείται η χαρακτηριστική κορυφή περίπου στα 560cm⁻¹ που οφείλεται στην δόνηση του δεσμού Fe-O για το Fe₂O₃ και δύο κορυφές στα 545cm⁻¹ και 467cm⁻¹ για τα οξειδία α-Fe₂O₃ και γ-Fe₂O₃ αντίστοιχα, επίσης από τα φάσματα παρατηρούμε τις χαρακτηριστικές κορυφές του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) στα 650-950cm⁻¹ που αντιστοιχούν σε δόνηση τάσης του δεσμού C-H όπως και οι κορυφές στα 1000-1260cm⁻¹ εξαιτίας της δόνησης της ομάδας C-O. Η πιο χαρακτηριστική κορυφή στα 1735cm⁻¹ λόγω της δόνησης καρβονυλικής ομάδας C=O του PMMA όπως επίσης και οι κορυφές στην περιοχή των 3000 cm⁻¹ χαρακτηριστικές της δόνησης των αλειφατικών ομάδων του πολυμερούς.

➤ Από τη σύγκριση μεταξύ των φασμάτων για τα δύο ποσοστά δεν παρατηρούμε μεγάλες διαφορές στην ένταση των κορυφών λόγω του ότι πιθανόν έχουμε μικρή ποσότητα της νανο-σκόνης μεταλλικού οξειδίου στα δείγματα μας.



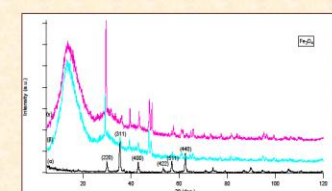
Σχήμα 1. Φάσματα υπέρυθρου για τις τρεις περιπτώσεις ενσωμάτωσης μεταλλικών οξειδίων του σιδήρου (α-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃, Fe₃O₄) στην πολυμερική μήτρα του PMMA για δύο διαφορετικά ποσοστά νανο-σκόνης 1.25wt% και 2.50wt%

➤ Σύμφωνα με τα διαγράμματα των ακτίνων-X παρατηρούμε ότι έχουμε συνδυασμό άμορφων κορυφών που οφείλονται στο πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) καθώς και κορυφές κρυσταλλικότητας οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της κάθε σκόνης αντίστοιχα. Από τα διαγράμματα των ακτίνων-X των μαγνητικών νανοσκόνων καθώς και των σύνθετων πολυμερικών μικροσφαιρών παρατηρούμε ότι έχουμε την κρυσταλλική δομή του κυβικού σπινέλιου για τα οξειδία Fe₃O₄ και γ-Fe₂O₃ [8] και την κρυσταλλική δομή του κορουνδίου (εξαγωνική) για το οξείδιο α-Fe₂O₃ [9].



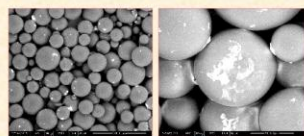
Σχήμα 2α. Διάγραμμα ακτίνων-X της καθαρής μεταλλικής σκόνης α-Fe₂O₃ (α) και των μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου)/α-Fe₂O₃ για δύο ποσοστά ενσωμάτωσης 1.25wt% (β) και 2.50wt% (γ).

Σχήμα 2β. Διάγραμμα ακτίνων-X της καθαρής μεταλλικής σκόνης γ-Fe₂O₃ (α) και των μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου)/γ-Fe₂O₃ για δύο ποσοστά ενσωμάτωσης 1.25wt% (β) και 2.50wt% (γ).

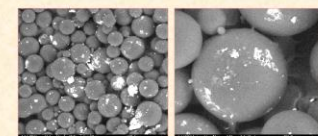


Σχήμα 3γ. Διάγραμμα ακτίνων-X της καθαρής μεταλλικής σκόνης Fe₃O₄ (α) και των μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου)/Fe₃O₄ για δύο ποσοστά ενσωμάτωσης 1.25wt% (β) και 2.50wt% (γ).

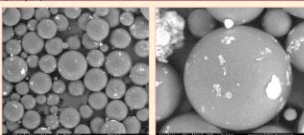
➤ Σύμφωνα με τις παρακάτω εικόνες των ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) παρατηρούμε την μορφολογία της επιφάνειας των πολυμερικών μικροσφαιρών για τις διάφορες περιπτώσεις των μεταλλικών οξειδίων του σιδήρου. Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό της μεταλλικής νανο-σκόνης του σιδήρου τόσο μεγαλύτερη η συσσωμάτωση στην επιφάνεια της μικροσφαίρας.



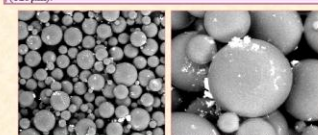
Εικόνα 1. Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), μικροσφαίρες PMMA/α-Fe₂O₃ 1.25wt% (125μm).



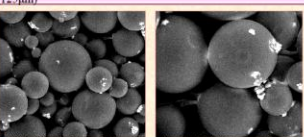
Εικόνα 2. Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), μικροσφαίρες PMMA/α-Fe₂O₃ 2.50wt% (125μm).



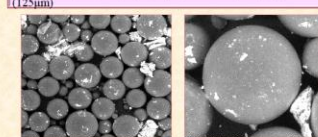
Εικόνα 3. Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), μικροσφαίρες PMMA/γ-Fe₂O₃ 1.25wt% (125μm).



Εικόνα 4. Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), μικροσφαίρες PMMA/γ-Fe₂O₃ 2.50wt% (125μm).



Εικόνα 5. Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), μικροσφαίρες PMMA/Fe₃O₄ 1.25wt% (125μm).

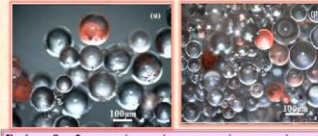


Εικόνα 6. Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), μικροσφαίρες PMMA/Fe₃O₄ 2.50wt% (125μm).

➤ Στις εικόνες που ακολουθούν έχουμε φωτογραφίες των δειγμάτων μας από το οπτικό μικροσκόπιο.



Εικόνα 7. Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο (α) μικροσφαίρες PMMA/α-Fe₂O₃ 1.25wt% (125μm) (β) μικροσφαίρες PMMA/α-Fe₂O₃ 2.50wt% (125μm).



Εικόνα 8. Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο (α) μικροσφαίρες PMMA/γ-Fe₂O₃ 1.25wt% (125μm) (β) μικροσφαίρες PMMA/γ-Fe₂O₃ 2.50wt% (125μm).



Εικόνα 9. Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο (α) μικροσφαίρες PMMA/Fe₃O₄ 1.25wt% (125μm) (β) μικροσφαίρες PMMA/α-Fe₂O₃ 2.50wt% (125μm).

Όπως παρατηρούμε και από τις εικόνες όσο αυξάνεται το ποσοστό της νανο-σκόνης στο σύνθετο τόσο περισσότερα συσσωματώματα δημιουργούνται κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Επιπροσθέτως παρατηρείται ότι κάποιο ποσοστό των μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι μέσα ενώ το υπόλοιπο είναι έξω από την πολυμερική μας μήτρα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα τελικά μας συμπεράσματα αξίζει να σημειωθεί ότι από τον χαρακτηρισμό και των τριών μεταλλικών οξειδίων του σιδήρου ενσωματωμένου ή μη στο πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) με βάση τα φάσματα υπέρυθρου, τα διαγράμματα των ακτίνων-X και των φωτογραφιών του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και του οπτικού μικροσκοπίου, προκύπτει ότι παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες της δομής τους αλλά και της κρυσταλλικότητάς τους καθώς και της μορφολογίας της επιφάνειας των μαγνητικών μικροσφαιρών στις οποίες έχουν ενσωματωθεί. Τα δύο ποσοστά δεν παρουσιάζουν έντονες διαφορές στις ιδιότητες του συνθέτου εκτός του μειονεκτήματος της συσσωμάτωσης που καθιστά το σύνθετο ακατάλληλο για κάποιο είδος εφαρμογής όπως για παράδειγμα οι βιοϊατρικές εφαρμογές. Γενικότερα, αυτού του είδους τα σύνθετα υλικά είναι κατάλληλα λόγω του μικρού μεγέθους τους αλλά και των μαγνητικών τους ιδιοτήτων για πολύ μεγάλη ποικιλία εφαρμογών ώστε να βελτιωθεί η ποιότητα της καθημερινής μας ζωής.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η Καραγιοβανάκη Σωτηρία ευχαριστεί το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ) για την υποτροφία των διδακτορικών σπουδών της.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] A.H. Lu, E.L. Salabas, F. Schull, *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 1222-1244
 [2] M.J. Jacinto, P.K. Kiyohara, S.H. Masunaga, R.F. Jardim, L.M. Rossi, Recoverable rhodium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions, *Applied Catalysis A: General* 338 (2008) 52-57
 [3] Z. Xu, Y. Huang, Y. Yang, J. Shen, T. Tang, R. Huang, Dispersion of iron nano-particles on expanded graphite for the shielding of electromagnetic radiation, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 3084-3087
 [4] P. Pospisil, J.C. Leroux, S. Martel, Magnetic nanoparticles encapsulated into biodegradable microparticles steered with upgraded magnetic resonance imaging system for chemosensitization, *Biomaterials* 30 (2009) 6327-6332
 [5] N.J. Francois, S. Allo, S.E. Jacobs, M.E. D'Amico, Composites of polymeric gels and magnetic nanoparticles: Preparation and Drug release behavior, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.105, 647-655 (2007)
 [6] M. Kawashita, K. Kawamura, Z. Li, PMMA-based bone cements containing magnetic particles for the hyperthermia of cancer, *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 3187-3192
 [7] Q. G. Liu, Y. Wang, R. Hong, Preparation of Fe₃O₄-chitosan nanoparticles used for hyperthermia, *Advanced Powder Technology* (2010) (article in press)
 [8] X. Xu, Z. Zhang, Y. Xia, X. Tian and Y. Li, Morphology control of γ-Fe₂O₃ nanocrystals via PEG polymer and accounts of its Mössbauer study, *Journal of Colloid and Interface Science* 260 (2003) 160-165
 [9] E. Dzumovic, M. Marinovic-Cincovic, K. Jerecic, J. Vukovic, J. Medeljkovic, Influence of α-Fe₂O₃ nanorods on the thermal stability of poly(methyl methacrylate) synthesized by in situ bulk polymerization of methyl methacrylate, *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 77-83