



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

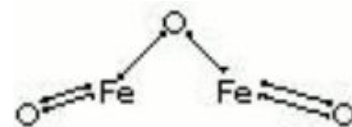
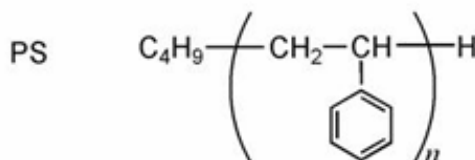
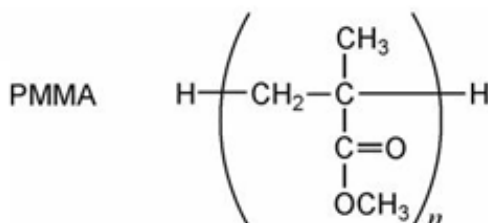
ΤΟΜΕΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Μάθημα: Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά

ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Προσθήκη Νανοσκόνης Αιματίτη σε Πολυμερικές Μήτρες
Πολυστυρενίου και Πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και
Χαρακτηρισμός τους.

Αποστολοπούλου- Καλκαβούρα Βαρβάρα



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Ζουμπουλάκης Λουκάς

ΜΕΛΗ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ:

Α. Ζουμπουλάκης, επικ. Καθ. Σχολής Χημ. Μηχ. ΕΜΠ

Γ. Μπατής, Καθηγητής Σχολής Χημ. Μηχ. ΕΜΠ

Κ. Χαριτίδης, αναπλ. Καθηγητής Σχολής Χημ. Μηχ. ΕΜΠ

ΑΚΑΔΗΜΑΙΚΟ ΕΤΟΣ

2010 - 2011

Ευχαριστίες

Για την παρούσα διπλωματική εργασία τόσο σε πειραματικό όσο και σε συγγραφικό επίπεδο είναι απαραίτητο να αποδοθούν ευχαριστίες σε όλους τους ανθρώπους που συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση της. Αρχικά, ευχαριστώ τον κ. Ζουμπουλάκη Λουκά για την ανάθεση του θέματος της εν λόγω διατριβής και για την βοήθεια του όλο το διάστημα της εργασίας μου για τη διεκπεραίωση όλων των πειραματικών και συγγραφικών παραμέτρων. Στη συνέχεια, ευχαριστώ θερμά την κα. Καραγιοβανάκη Σωτηρία για την καταλυτική βοήθεια που μου προσέφερε παράλληλα με την διδακτορική διατριβή της στο καθαρά πειραματικό κομμάτι της εργασίας μου, για την καθοδήγηση της στο συγγραφικό μέρος αυτής αλλά και για την συμμετοχή μου στην δημοσίευση που παρουσιάστηκε εκ μέρους της στο 8^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής στη Θεσσαλονίκη και τιμήθηκε με το πρώτο βραβείο. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Μήτση Γιώργο για την συμβολή του σε κάθε πρόβλημα ή ανάγκη που συνάντησα. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλη την εργαστηριακή ομάδα του κ. Σιμιτζή για τη στήριξη και την καλή συνεργασία τους.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η σύνθεση πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πολυστυρενίου με πρόσθετο νανοσκόνη αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) ακολουθώντας την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος για δύο ποσοστά ενσωμάτωσης του αιματίτη στη μήτρα. Κατά την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος (suspension polymerisation) τα απαραίτητα αντιδραστήρια ήταν το μονομερές (μεθακρυλικό μεθύλιο ή στυρένιο), ο αιματίτης, ο σταθεροποιητής (CMC), ο διεγέρτης (BPO), το απιονισμένο νερό και η μεθανόλη. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των καθαρών πολυμερών και των σύνθετων μικροσφαιρών ήταν η ιξωδομετρία Ubbelohde, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), η οπτική μικροσκοπία ανάκλασης, η περίθλαση ακτίνων - X (XRD) και η υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Η ιξωδομετρία Ubbelohde, χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του μοριακού βάρους των καθαρών πολυμερών. Η χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και της οπτικής μικροσκοπίας ανάκλασης, πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την απόκτηση φωτογραφιών των δειγμάτων για εξέταση της μορφολογίας της επιφάνειας των δειγμάτων καθώς και για την εξαγωγή συμπερασμάτων για τα διαφορετικά ποσοστά ενσωμάτωσης του αιματίτη στην πολυμερική μήτρα. Επιπρόσθετα, η περίθλαση ακτίνων-X και η υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των συνθέτων με σκοπό την επιβεβαίωση των ιδιοτήτων της μήτρας και του προσθέτου στο σύνθετο υλικό. Τέλος, παρουσιάζονται τα γενικά συμπεράσματα της μελέτης καθώς και οι προτάσεις.

Abstract

In this degree project, it was examined the synthesis of poly(methyl methacrylate) and polystyrene with nanometer – scale hematite powder ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) as additive via suspension polymerization. In suspension polymerization, the essential materials are, the monomer (MMA or Sty), the nanometer – scale hematite powder, the stabilizer (CMC), the stimulator (BPO), deionized water and methanol. These microspheres were prepared for two different contents (wt%) of hematite in the polymer matrix. The techniques, we used, in order to characterize our samples, are the Ubbelohde viscometry, the scanning electron microscopy (SEM), the optical microscopy, the X-ray Diffraction (XRD) and the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The Ubbelohde viscometry, was used in order to count the molecular weight of the pure polymers. The scanning electron microscopy and the optical microscopy techniques, were not only used in order to examine the morphology of the sample's surface, but also in order to realize the differences between the two different contents of hematite in the polymer matrix. Furthermore, the X-ray Diffraction and the Fourier transform infrared spectroscopy were used in order to prove the properties of the polymer matrix and of the hematite powder in the composite material. Finally, we enclose our general conclusions and our suggestions for the future.

Περιεχόμενα	Σελίδες
1.Εισαγωγή	8
2.Θεωρητικό Μέρος	9
2.1. Σύνθετα Υλικά	9
2.1.1.Κατάταξη Σύνθετων Υλικών	9
2.2.Πολυμερή	10
2.2.1.Κατηγορίες Πολυμερών	11
2.2.2.Η Δομή των Πολυμερών	13
2.3.Πολυμερισμός	15
2.3.1.Σταδιακός Πολυμερισμός	15
2.3.2.Αλυσωτός Πολυμερισμός	16
2.4.Τεχνικές πολυμερισμού	17
2.4.1.Τεχνική Πολυμερισμού Μάζας	17
2.4.2.Τεχνική Πολυμερισμού Διαλύματος	18
2.4.3.Τεχνική Πολυμερισμού Γαλακτώματος	19
2.4.4.Τεχνική Πολυμερισμού Αιωρήματος	20
2.5. Φαινόμενο Αυτοεπιταχύνσεως (Trommsdorff)	21
2.6. Πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο)	21
2.7.Πολυστυρένιο	23
2.8.Εισαγωγή στα Οξειδία του Σιδήρου	24

2.8.1.Κατηγορίες Μαγνητικών Υλικών	25
2.8.2.Αιματίτης (α - Fe₂O₃)	28
2.8.3.Μέθοδοι Σύνθεσης των Οξειδίων του Σιδήρου	31
2.9.Σύνθετο υλικό: μήτρας Πολυμερούς – Αιματίτη	33
2.10.Τεχνικές χαρακτηρισμού	34
2.10.1. Ιξωδομετρία Ubbelohde	34
2.10.2.Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	34
2.10.3. Οπτική Μικροσκοπία Ανάκλασης	37
2.10.4.Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)	40
2.10.5. Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)	42
2.10.6 Μαγνητομετρία Δονούμενου Δείγματος (VSM)	43
2.11.Εφαρμογές	45
3.Σκοπός της Εργασίας	51
4.Πειραματικό Μέρος	54
4.1.Οργανολογία	54
4.2.Πολυμερισμός αιωρήματος μεθακρυλικού μεθυλίου και πολυστυρενίου	55
4.2.1.Πολυμερισμός αιωρήματος μεθακρυλικού μεθυλίου με προσθήκη νανοσκόνης αιματίτη σε δύο ποσοστά ενσωμάτωσης	57
4.2.2.Πολυμερισμός αιωρήματος στυρενίου με προσθήκη νανοσκόνης αιματίτη σε δύο ποσοστά ενσωμάτωσης	57
4.3.Χαρακτηρισμός των Δειγμάτων	59

4.3.1.Ιξωδομετρία Ubbelohde	59
4.3.2.Ανάλυση με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)	62
4.3.3.Ανάλυση με Οπτικό Μικροσκόπιο Ανάκλασης	72
4.3.4.Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)	79
4.3.5.Ανάλυση με Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)	82
5.Γενικά Συμπεράσματα και Προτάσεις	87
5.1.Γενικά Συμπεράσματα	87
5.2.Προτάσεις	88
6.Επίλογος	89
Βιβλιογραφία	90
Παράρτημα Ι – Δημοσίευση	92

1.Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, λόγω της ραγδαίας εξέλιξης στον τεχνολογικό χώρο, προκύπτουν συνεχώς νέες ανάγκες για την ανακάλυψη καινούριων υλικών. Συγκεκριμένα, τα μεταλλικά υλικά και τα πολυμερή έχουν απασχολήσει αρκετά την επιστημονική κοινότητα λόγω των ιδιοτήτων τους και λόγω του πλήθους των εφαρμογών που καλούνται να καλύψουν. Ο σκοπός της μελέτης αυτής, λοιπόν, είναι οι ευρύτερες εφαρμογές των σύνθετων μικροσφαιρών μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πολυστυρενίου με προσθήκη αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$), στην μαγνητική εγγραφή, στην κατάλυση, ως ασπίδα προστασίας από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, στην διαγνωστική απεικόνιση με μαγνητική τομογραφία, στην ελεγχόμενη μεταφορά και αποδέσμευση φαρμακευτικών ουσιών καθώς και στην υπερθερμία για την θεραπεία του καρκίνου.

2.Θεωρητικό Μέρος

2.1.Σύνθετα Υλικά

Τα υλικά, από την αρχή της ανθρωπότητας αποτελούσαν το μέσο του ανθρώπου για επιβίωση. Αρχικά ο σκοπός του πρωτόγονου ανθρώπου ήταν να εξασφαλίσει τον επιούσιο κατασκευάζοντας εργαλεία που θα του το επέτρεπαν. Κατά την πάροδο όμως των αιώνων, ο άνθρωπος άρχισε να κατασκευάζει όλο και πιο πολύπλοκα υλικά τα οποία θα του κάλυπταν τις όλο και αυξανόμενες ανάγκες του. Φθάνοντας, λοιπόν, στον εικοστό πρώτο αιώνα η τεχνολογική πρόοδος μας οδήγησε στην κατασκευή σύνθετων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες τα οποία καλούνται να καλύψουν τις τεράστιες πλέον ανάγκες των ανθρώπων για υλικά αγαθά.

2.1.1.Κατάταξη Σύνθετων Υλικών

Με τον όρο **σύνθετα υλικά**, χαρακτηρίζονται τα υλικά που δημιουργούνται από τις τρεις βασικές κατηγορίες υλικών μέταλλα, κεραμικά, πολυμερή με πρόσθετα ανόργανα ή οργανικά σε κοκκώδη ή ινώδη μορφή. Ως σύνθετα όμως πολυμερικά υλικά μπορούμε να χαρακτηρίσουμε τα πολυφασικά υλικά δύο ή περισσοτέρων συστατικών στα οποία το πολυμερές αποτελεί τη συνεχή φάση (μήτρα) ενώ παράλληλα περιέχουν προσθετικά υλικά ή ενισχυτικές ίνες. Η γεωμετρική μορφολογία των συνθέτων υλικών κατατάσσεται σε συνεχούς και ασυνεχούς τύπου. Τα σύνθετα που χαρακτηρίζονται από γεωμετρία συνεχούς τύπου μπορούν να παρασκευασθούν και να κοπούν σε κατάλληλο μέγεθος. Μεταβλητές που διαμορφώνουν την ποικιλία των σύνθετων υλικών ασυνεχούς τύπου για τα κοκκώδη προσθετικά, είναι το είδος, το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους των κόκκων. Για τα ινώδη προσθετικά μεταβλητές είναι το μήκος της ίνας, η κατανομή των ινών η επιφανειακή γεωμετρία και η διατομή της ίνας. Η τάξη των κοκκωδών πληρωτικών περιλαμβάνει κόκκους κανονικών σχημάτων, όπως σφαίρες, ελλειψοειδή ή τυχαία και ακανόνιστα σχήματα όπου ο λόγος του μήκους προς το πλάτος διατηρείται σε μικρές τιμές, σε σχέση με την τάξη των ινώδων πληρωτικών, όπου ο λόγος αυτός παίρνει μεγάλες τιμές. Ιδιαίτερη σημασία κυρίως για τα κοκκώδη προσθετικά έχει η κατανομή του μεγέθους των κόκκων διότι το μέγεθος των σωματιδίων έχει μεγάλη επιρροή στις ιδιότητες του σύνθετου.

Ένας άλλος παράγων που επεμβαίνει στην ενσωμάτωση κοκκωδών πληρωτικών στα πολυμερή είναι η τάση των σωματιδίων να δημιουργούν συσσωματώματα στην πολυμερική μήτρα. Όλα τα υλικά έχουν ακόρεστες επιφανειακές δυνάμεις που δρουν σε αποστάσεις μέχρι 4-5 Å⁰ από την επιφάνεια και σχεδόν μηδενίζονται σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Όπου οι δυνάμεις είναι ισχυρές ή το μέγεθος των σωματιδίων είναι πολύ μικρό, ώστε να επιτρέπεται στενότερη επαφή, τότε συμβαίνει σημαντική συσσωμάτωση των σωματιδίων του προσθετικού. Στην τάση για συσσωμάτωση αντιτίθενται οι διατμητικές δυνάμεις και έτσι η παρουσία συσσωματωμάτων εξαρτάται από τις συνθήκες μορφοποίησης και από την τυχαία ή

ηθελημένη εισαγωγή στις επιφάνειες των σωματιδίων επικαλυπτικού υλικού με μικρότερη επιφανειακή ενέργεια ή ακόμη με ηλεκτρικά φορτία που προκαλούν άπωση μεταξύ των σωματιδίων. Η ύπαρξη συσσωματωμάτων γενικά θεωρείται ανεπιθύμητη και συνεπώς πρέπει να αποφεύγεται όπου είναι δυνατό γιατί προκαλεί οπτικές ατέλειες, τοπικές ετερογένειες των μηχανικών ιδιοτήτων που συχνά οδηγούν σε πρόωρη αστοχία των σύνθετων υλικών.

Γενικά τα πρόσθετα διακρίνονται σε κοκκώδη και ινώδη όπως προαναφέρθηκε, ενώ παράλληλα διακρίνονται σε οργανικά και ανόργανα. Τα οργανικά κοκκώδη πληρωτικά, παρουσιάζουν το μειονέκτημα της χαμηλής αντοχής στη θερμοκρασία. Όμως παρουσιάζουν και αρκετά πλεονεκτήματα, όπως το γεγονός ότι προκαλούν μείωση της συρρίκνωσης του πολυμερούς κατά τη μορφοποίηση του, προκαλούν αύξηση της αντοχής σε κρούση και είναι υλικά μικρού κόστους. Παραδείγματα οργανικών κοκκωδών προσθέτων είναι η κυτταρίνη, τα άμυλα, το κονιοποιημένο ελαστικό και ο κοκκώδης άνθρακας. Παραδείγματα ανόργανων κοκκωδών προσθέτων είναι η πυριτία, οι άργιλοι, τα οξειδία των μετάλλων, το ανθρακικό ασβέστιο, τα άλατα των μετάλλων, τα μέταλλα σε σκόνη, το γυαλί και οι βαφές. Τα οργανικά ινώδη πρόσθετα έχουν τεράστιο ενδιαφέρον λόγω των υψηλών μέτρων ελαστικότητας και την ιδιαίτερη αντοχή στη θερμότητα. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι φυσικές ίνες όπως οι κυτταρινικές και οι συνθετικές όπως οι αραμιδικές και οι ίνες άνθρακα. Τέλος, στα ανόργανα πληρωτικά ανήκουν οι φυσικές ίνες αμιάντου και οι συνθετικές ίνες γυαλιού και βορίου [1].

2.2. Πολυμερή

Τα πολυμερή είναι μακρομοριακές ενώσεις (χημικές ενώσεις που τα μόρια τους σχηματίζουν μακρές αλυσίδες), τα οποία αποτελούνται από επαναλαμβανόμενα τμήματα στοιχειωδών μονάδων.

Ο ακριβής ορισμός κατά IUPAC είναι:

Πολυμερές ορίζεται μία ουσία, που δομείται από μόρια, τα οποία σχηματίζονται με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών μονάδων και τα οποία μόρια είναι τόσο μεγάλα, ώστε οι ιδιότητες τους να μην αλλάζουν ουσιαστικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μίας ή λίγων στοιχειωδών μονάδων. Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών οφείλονται στη χημική και φυσική δομή του επαναλαμβανόμενου τμήματος των αλυσίδων. Η αυξημένη αυτή κατανάλωση δικαιολογείται από ορισμένα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν τα πολυμερή σε σχέση με άλλα υλικά.

- μορφοποιούνται εύκολα και παίρνουν το σχήμα μητρών πολύπλοκης μορφής με ελάχιστη προσπάθεια στην επεξεργασία και στο τελείωμα,
- έχουν χαμηλή πυκνότητα, δηλ. είναι προϊόντα χαμηλού ειδικού βάρους,
- είναι θερμικοί και ηλεκτρικοί μονωτές
- παρουσιάζουν διάφορες άλλες χρήσιμες ειδικές ιδιότητες, π.χ. είναι υλικά συχνά εύκαμπτα, μερικές φορές διαφανή [1].

2.2.1.Κατηγορίες Πολυμερών

Τα πολυμερή μπορούν να καταταγούν σε ανόργανα και οργανικά.

Ως **οργανικά πολυμερή** χαρακτηρίζονται τα πολυμερή άνθρακα που εκτός από άτομα άνθρακα περιέχουν και άτομα υδρογόνου, οξυγόνου, αζώτου, θείου και αλογόνων, όπου τα άτομα οξυγόνου, αζώτου και θείου μπορούν να συμμετέχουν στον κορμό της κύριας αλυσίδας. Στα οργανικά πολυμερή συμπεριλαμβάνονται επίσης πολυμερή που περιέχουν και άλλα στοιχεία στο μακρομόριο τους με την προϋπόθεση ότι τα άτομα των στοιχείων αυτών δεν συμμετέχουν 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 τα οποία όμως δεν φέρουν υποκαταστάτες υδρογόνου.

Γνωρίζοντας, την ύπαρξη πολυμερών στη φύση μπορούμε προφανώς να τα διακρίνουμε σε φυσικά και συνθετικά, καθώς και σε συνδυασμό με την ανωτέρω κατάταξη προκύπτει η εξής ολοκληρωμένη κατάταξη των πολυμερών. Τα οργανικά πολυμερή κατατάσσονται σε βιολογικά και συνθετικά ενώ τα ανόργανα πολυμερή σε ορυκτά και συνθετικά.

Τα πολυμερή, βέβαια, θα ήταν αξιοσημείωτο να αναφέρουμε ότι τα ταξινομούμε επιπροσθέτως με βάση την χρήση τους. Τα διακρίνουμε λοιπόν σε **πολυμερή μαζικής παραγωγής**, τεχνικά πολυμερή και ειδικά πολυμερή.

Τα **πολυμερή μαζικής παραγωγής**, όπως καταλαβαίνουμε και από την ονοματολογία τους, είναι τα πολυμερή εκείνα που ετησίως και παγκοσμίως παράγονται σε υψηλότερο ποσοστό σε σχέση με τα υπόλοιπα. Τα $\frac{3}{4}$ εξ αυτών ανήκουν στην κατηγορία των θερμοπλαστικών, ενώ το $\frac{1}{4}$ ανήκει τόσο στα θερμοσκληρυνόμενα όσο και στα ελαστομερή. Τα τρία πιο διαδομένα πολυμερή λοιπόν είναι το πολύ(χλωριούχο βινύλιο), οι πολυολεφίνες (πολυαιθυλένιο και πολυπροπυλένιο) καθώς και το πολυστυρένιο.

Τα **τεχνικά πολυμερή**, παράγονται σε μικρότερες ποσότητες, όμως εξαιτίας των πολύ καλών μηχανικών ιδιοτήτων τους θεωρούνται κατάλληλα για αντικατάσταση μετάλλων και ανόργανων υλικών σε διάφορα πεδία εφαρμογών. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα θερμοπλαστικά πολυαμίδια, το πολυοξυμεθυλένιο, το πολυφαινυλενοξείδιο, τα πολυανθρακικά, το πολύ(τερεφθαλικό αιθυλένιο), το πολύ(τερεφθαλικό βουτυλένιο) καθώς και τα θερμοσκληρυνόμενα όπως οι πολυεστερικές και εποξειδικές ρητίνες.

Τα **ειδικά πολυμερή**, είναι κάποια πολυμερή τα οποία παρουσιάζουν ασυνήθιστα καλές ιδιότητες για συγκεκριμένα πεδία εφαρμογών και για αυτό τον λόγο παράγονται σε μικρές ποσότητες. Στα ειδικά πολυμερή ανήκουν πολυμερή ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες όπως τα πολυϊμίδια και το πολυτετραφθοροαιθυλένιο. Ακόμα στην κατηγορία αυτή ανήκει και το πολύ(μεθακρυλικό μεθύλιο) το οποίο λόγω της εξαιρετικής διαπερατότητας από το φως χρησιμοποιείται σε τομείς της τεχνικής φωτισμού [1].

Τα πολυμερή με βάση την μηχανοθερμική συμπεριφορά τους διακρίνονται σε **θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα ή θερμοσκληρυνόμενα και ελαστομερή.**

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

Πολυαιθυλένιο (PE)	Υλικά συσκευασίας, φύλλα, μπουκάλια
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	Δάπεδα, μεμβράνες σωλήνες
Πολυπροπυλένιο (PP)	Φύλλα, σωλήνες, καλύμματα
Πολυστυρένιο (PS)	Δοχεία, αφρώδη υλικά
Θερμοπλαστικός πολυεστέρας (PET, Dacron, Mylar)	Μαγνητικές ταινίες, ίνες, μεμβράνες
Ακρυλικά (PMMA, Lucite)	Παράθυρα, φακοί επαφής
Nylon	Ρουχισμός, σχοινιά, γρανάζια, κ.λπ.
Ακρυλονιτρίλιο-Βουταδιένιο-Στυρένιο (ABS)	βαλίτσες, τηλεφωνικές συσκευές
Πολυτετραφθοροαιθυλένιο (Teflon)	Υλικά στεγανοποίησης, έδρανα, φλάντζες

Πίνακας 1. Παραδείγματα θερμοπλαστικών πολυμερών

Θερμοσκληρυνόμενα ή θερμοσκληρυνόμενα, είναι τα πολυμερή που στην τελική φάση της επεξεργασίας τους, με την επίδραση θερμότητας αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Τα μόρια δηλαδή, συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους και έτσι επιτυγχάνεται τέτοια συνοχή στο πλέγμα με αποτέλεσμα να μην μπορεί το πολυμερές να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση. Η παραπάνω διαδικασία δεν μπορεί να επαναληφθεί. Τα παραγόμενα θερμοσκληρυνόμενα πλέον πολυμερή είναι πολύ σκληρά, ανθεκτικά στη θερμότητα, δεν μορφοποιούνται με πλαστικότητα, είναι άτηκτα, αδιάλυτα και διαποτίζονται ελάχιστα από διαλύτες.

Πολυουρεθάνη	Φύλλα, σωλήνες, αφρώδη υλικά, ίνες
Φαινολικά (π.χ. βακελίτης)	Ηλεκτρολογικός / ηλεκτρονικός εξοπλισμός
Ρητίνη ουρίας-φορμαλδεΐδης	Πιάτα, ελάσματα
Θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες	Σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού (fiberglass), επικαλύψεις
Εποξικές ρητίνες	Κόλλες (π.χ. Araldite), σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού (fiberglass), επικαλύψεις

Πίνακας 2. Παραδείγματα θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών

Ελαστομερή, είναι τα πολυμερή που έχουν ανεπτυγμένη την ιδιότητα της ελαστικότητας και κατά τον εφελκυσμό τους παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση με ταχεία και πλήρη επαναφορά. Τα μακρομόρια αυτών, 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 σύνδεσης 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. Με λίγα λόγια, αυτές οι διασταυρώσεις παίζουν το ρόλο των ενδιάμεσων γεφυρών που δεν επιτρέπουν καμία μόνιμη πλαστική μεταβολή της μορφής του υλικού αλλά, με την παύση της εξωτερικά εφαρμοζόμενης δύναμης, φροντίζουν το υλικό να λάβει και πάλι την αρχική του μορφή, καθόσον τα τμήματα των αλυσίδων λόγω της θερμικής κίνησης τους λαμβάνουν την αρχική τους πεπλεγμένη θέση. Τα ελαστομερή είναι άτηκτα, αδιάλυτα αλλά διαποτίζονται από διαλύτες [2].

Πολυβουταδιένιο	Ελαστικά αυτοκινήτων
Πολυισοπρένιο	Ελαστικά αυτοκινήτων, έδρανα, φλάντζες
Πολυχλωροπρένιο	Έδρανα, πυράντοχα αφρώδη υλικά, μεταφορικές ταινίες
Σιλικόνη	Κόλλες, φλάντζες

Πίνακας 3. Παραδείγματα ελαστομερών πολυμερών

2.2.2. Η Δομή των Πολυμερών

Η δομή του πολυμερούς περιγράφεται από την σύσταση (constitution), την στερεοταξική διεύθυνση (configuration), τον σχηματισμό (conformation), τον προσανατολισμό (orientation) και την κρυσταλλικότητα (crystallinity) του μορίου. Με λίγα λόγια με τον όρο **σύσταση** εννοούμε την σύσταση της αλυσίδας και των υποκαταστατών της, καθώς και την αλληλουχία τους. Επιπρόσθετα η σύσταση των συνδέσεων των αλυσίδων μεταξύ τους περιγράφεται από τον τύπο και τον βαθμό διακλαδώσεων και διασταυρώσεων. Τα πολυμερή χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες τα **ομοαλυσωτά** και τα **ετεροαλυσωτά** ανάλογα με το είδος των ατόμων που συνδέονται μεταξύ τους προς σχηματισμό του μακρομορίου. Όταν τα άτομα σύνδεσης της αλυσίδας είναι τα ίδια αναφερόμαστε ουσιαστικά στα ομοαλυσωτά, ενώ όταν τα άτομα αυτά διαφέρουν αναφερόμαστε στα ετεροαλυσωτά.

Ένας άλλος τρόπος κατάταξης των πολυμερών με βάση την σύσταση της αλυσίδας είναι ο διαχωρισμός σε **ομοπολυμερή** (homopolymers) και **συμπολυμερή** (copolymers). Ομοπολυμερή καλούνται τα πολυμερή, των οποίων τα μακρομόρια αποτελούνται από την ίδια δομική μονάδα. Αντίθετα συμπολυμερή καλούνται τα πολυμερή των οποίων τα μακρομόρια αποτελούνται από δύο ή περισσότερα είδη δομικών μονάδων. Τα συμπολυμερή διακρίνονται στις εξής παρακάτω υποκατηγορίες:

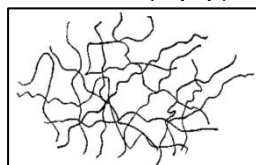
A. Συνήθη συμπολυμερή: αποτελούνται από μικρά ομοπολυμερή τμήματα και υποδιαιρούνται σε α) **Τυχαία** συμπολυμερή (statistical): στα οποία οι δομικές μονάδες εναλλάσσονται τυχαία, β) **Εναλλασσόμενα** συμπολυμερή (alternating): στα οποία οι διαφορετικές δομικές μονάδες εναλλάσσονται στην αλυσίδα μία προς μία.

B. Αδρομερή συμπολυμερή (block): αποτελούνται από μεγάλα ομοπολυμερή τμήματα που συνδέονται κατά μήκος της αλυσίδας.

Γ. Ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή (graft): αποτελούνται από ένα βασικό κορμό ομοπολυμερούς, από τον οποίο αναπτύσσονται διακλαδώσεις από ομοπολυμερή τμήματα του άλλου είδους δομικών μονάδων.

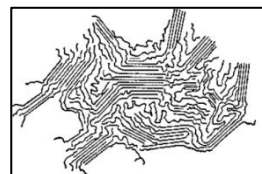
Τα μακρομόρια εκτός από την σύσταση της αλυσίδας και την αλληλουχία των δομικών μονάδων διαφέρουν και ως προς τον τρόπο σύνδεσης των επί μέρους αλυσίδων. Κατά τα παραπάνω λοιπόν οι αλυσίδες των μακρομορίων διακρίνονται σε **γραμμικές, διακλαδωμένες** (branching) και **πλέγματα** αλυσίδων (cross linking). Κάθε ξεχωριστό μακρομόριο αποτελείται από έναν κορμό, την βασική αλυσίδα, και από κάποιον υποκαταστάτη, ο οποίος είναι ο υποκαταστάτης που περιέχεται στη δομική μονάδα και αποτελεί τον ίδιο υποκαταστάτη με αυτόν του εκάστοτε μονομερούς. Γενικά η παρουσία ενώσεων με βαθμό δραστηριότητας μεγαλύτερο του δύο (περισσότερες από δύο δραστικές ομάδες) οδηγεί στο σχηματισμό διακλαδωμένων μακρομορίων και μακρομορίων πλέγματος. Βέβαια, ένας εύκολος τρόπος για να καταλάβουμε εάν μία ένωση περιέχει διακλαδισμένες αλυσίδες ή πλέγματα αλυσίδων είναι η εξέταση της διαλυτότητας της. Με λίγα λόγια, εάν μία μακρομοριακή ένωση είναι ακόμη διαλυτή τότε αποτελείται από διακλαδισμένες αλυσίδες ενώ όταν γίνει αδιάλυτη σε όλους τους διαλύτες τότε αποτελείται από πλέγμα αλυσίδων.

Τα πολυμερή μπορεί να είναι **άμορφα, κρυσταλλικά ή ημικρυσταλλικά** με βαθμό κρυσταλλικότητας. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή είναι ανάλογα των διφασικών κραμάτων των μετάλλων. Ως κρυσταλλικό θεωρείται το πολυμερές του οποίου οι μακρομοριακές αλυσίδες βρίσκονται σε διάταξη περιοδικά επαναλαμβανόμενη, ενώ άμορφο θεωρείται το πολυμερές του οποίου η δομή μοιάζει με αυτή της υγρής φάσης και δεν παρουσιάζει κανονικότητα.



Εικόνα 1. Άμορφο επαναλαμβανόμενη, ενώ άμορφο θεωρείται το πολυμερές του οποίου η δομή μοιάζει με αυτή της υγρής φάσης και δεν παρουσιάζει κανονικότητα. Εξαιτίας λοιπόν της πυκνής κανονικής διάταξης των κρυσταλλικών πολυμερών σε σχέση με των άμορφων τα κρυσταλλικά παρουσιάζουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τα άμορφα.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα των πολυμερών είναι η διάταξη των αλυσίδων, δηλαδή η ύπαρξη συμμετρίας των αλυσίδων ή η ύπαρξη πλευρικών ομάδων. Επιπρόσθετα, ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει τον βαθμό κρυσταλλικότητας αποτελεί ο βαθμός πολυμερισμού. Με λίγα λόγια, με την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού μειώνεται η **Εικόνα 2. Κρυσταλλικό** κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι γενικά πιο άκαμπτα από τα άμορφα ή ημικρυσταλλικά πολυμερή. Δηλαδή η αντοχή των ημικρυσταλλικών πολυμερών αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο βαθμός



κρυσταλλικότητας. Μία ακόμα ιδιότητα των πολυμερών η οποία είναι άμεσα συνυφασμένη με την κρυσταλλικότητα είναι η διαφάνεια. Όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός κρυστάλλωσης, τόσο λιγότερο φως περνάει διαμέσου του πολυμερές και επομένως τόσο πιο αδιαφανές είναι το υλικό. Σύμφωνα με τα παραπάνω δηλαδή, τα άμορφα πολυμερή κατά γενική ομολογία παρουσιάζουν διαφάνεια [1].

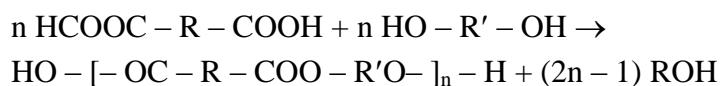
2.3. Πολυμερισμός

Ως **πολυμερισμός**, καλείται μία επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση, κατά την οποία τα μόρια ενός ή και περισσοτέρων μονομερών ενώνονται προς σχηματισμό του μορίου του πολυμερούς. Ως **μονομερές**, καλείται μία απλή ένωση από την οποία μπορεί να παραχθεί ένα πολυμερές με μία επαναλαμβανόμενη αντίδραση. Για να χαρακτηριστεί μία ένωση ως μονομερές θα πρέπει να φέρει τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό ή δύο μονοδραστικές ομάδες. Με λίγα λόγια θα πρέπει να έχει βαθμό δραστηριότητας τουλάχιστον δύο. Οι αντιδράσεις πολυμερισμού διακρίνονται σε δύο κατηγορίες με βάση την κινητική της αντίδρασης, στις αντιδράσεις **σταδιακού πολυμερισμού** και στις **αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού** [1].

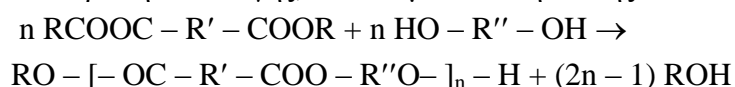
2.3.1. Σταδιακός Πολυμερισμός

Ο **σταδιακός πολυμερισμός** (ή **πολυσυμπύκνωση**) είναι πολύ πιο αργή αντίδραση και πραγματοποιείται μέσω πολλαπλών ανεξαρτήτων αντιδράσεων ζευγών μονομερών. Η αλληλεπίδραση των μονομερών συνοδεύεται από απόσπαση παραπροϊόντος (νερό ή αμμωνία), η οποία καλείται συμπύκνωση. Τις αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού τις διακρίνουμε σε **άμεσες** και **έμμεσες** αντιδράσεις (ή **αντιδράσεις εναλλαγής**). Στις άμεσες αντιδράσεις, οι δραστικές ομάδες των μονομερών βρίσκονται ελεύθερες πριν αντιδράσουν μεταξύ τους, ενώ στις αντιδράσεις εναλλαγής, οι δραστικές ομάδες ενός εκ των δύο ή και των δύο μονομερών βρίσκονται, πριν την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης, δεσμευμένες. Για παράδειγμα:

Άμεση αντίδραση, πολυσυμπύκνωση διόλης με ένα δικαρβοξυλικό οξύ.



Αντίδραση εναλλαγής, πολυσυμπύκνωση διόλης και διεστέρα.



Το προϊόν που λαμβάνεται από τις δύο παραπάνω αντιδράσεις είναι το ίδιο εφόσον έχουμε την ίδια διόλη και ο διεστέρας προέρχεται από το ίδιο διοξύ. Οι δύο αντιδράσεις διαφέρουν μόνο στην ουσία που απομακρύνεται κάθε φορά [3].

2.3.2. Αλυσωτός Πολυμερισμός

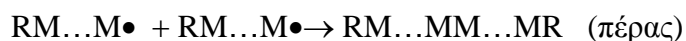
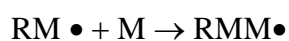
Ο **αλυσωτός** πολυμερισμός απαιτεί την ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου, το οποίο μπορεί να είναι ελεύθερη ρίζα, ανιόν ή κατιόν. Ο πολυμερισμός συντελείται με διάδοση της δραστηριότητας αυτού του κέντρου με διαδοχικές προσθήκες μονομερών προς σχηματισμό της μακρομοριακής αλυσίδας του πολυμερούς. Σε μία τυχαία χρονική στιγμή, τα βασικά συστατικά του μίγματος της αντίδρασης είναι πλήρως σχηματισμένες αλυσίδες, μονομερή που δεν έχουν αντιδράσει και ένας σχετικά μικρός αριθμός αλυσίδων που αναπτύσσονται. Το μόριο του πολυμερούς σχηματίζεται σε ελάχιστο χρόνο, ο οποίος δεν είναι συνάρτηση του χρόνου της αντίδρασης. Ο χρόνος της αντίδρασης επηρεάζει μόνο την έκταση της αντίδρασης.

Ο αλυσωτός πολυμερισμός, ή **πολυπροσθήκη**, αποτελεί μία γρήγορη αλυσιδωτή αντίδραση που τις τρεις ακόλουθες φάσεις.

Έναρξη : παρουσία κάποιας ουσίας που ονομάζεται διεγέρτης, με την οποία πραγματοποιείται η μετατροπή του διπλού δεσμού (=) σε απλό, καθιστώντας τον ως ενεργό κέντρο σύνδεσης.

Διάδοση : Είναι η αντίδραση σύνδεσης και ανάπτυξης της μακρομοριακής αλυσίδας, καθώς το μονομερές προστίθενται στο ενεργό κέντρο $R\bullet$ με παράλληλη διατήρηση της ενεργειακής κατάστασης στο ίδιο μόριο.

Τερματισμός : είναι το στάδιο διακοπής της αλυσιδωτής αντίδρασης.



(ΘΕΩΡΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ)

Οι αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού διακρίνονται σε αντιδράσεις με μηχανισμό **ελευθέρων ριζών** (ενεργό κέντρο η ρίζα) και σε αντιδράσεις με **καταλυτικών πολυμερισμών** (ιοντικού μηχανισμού). Οι αντιδράσεις καταλυτικών πολυμερισμών διακρίνονται ανάλογα με τη μορφή του συστήματος μονομερούς – καταλύτη ή μονομερούς – διαλύτη – καταλύτη, σε αντιδράσεις ομοιογενούς κατάλυσης και αντιδράσεις ετερογενούς κατάλυσης. Οι αντιδράσεις ομοιογενούς κατάλυσης με τη σειρά τους είναι ιοντικού μηχανισμού και ανάλογα με το ιόν διακρίνονται σε ανιοντικές και κατιοντικές. Στις αντιδράσεις ετερογενούς κατάλυσης το ενεργό κέντρο είναι γενικά σύμπλοκος ένωση που προέρχεται από τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη και ακολουθούν ιοντικό μηχανισμό.

Ως **βαθμός πολυμερισμού** ορίζεται ο αριθμός N των δομικών μονάδων που ενώνονται σε μία μακρομοριακή αλυσίδα [3].

$$X = \frac{(M - M_A)}{M_A} \approx \frac{M}{M_A}$$

Όπου,

M_A = το μοριακό βάρος των ακραίων ομάδων

M_Δ = το μοριακό βάρος των δομικών ομάδων

M = το μοριακό βάρος του πολυμερούς

Ο βαθμός πολυμερισμού δεν αναφέρεται στον αριθμό των επαναλαμβανόμενων δομικών στοιχείων, αλλά στον αριθμό των δομικών μονάδων [1].

2.4.Τεχνικές Πολυμερισμού

Οι τεχνικές πολυμερισμού διαχωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες με κριτήριο την κατάσταση του μονομερούς.

Τεχνική πολυμερισμού μάζας (bulk polymerization)

Τεχνική πολυμερισμού διαλύματος (solution polymerization)

Τεχνική πολυμερισμού γαλακτώματος (emulsion polymerization)

Τεχνική πολυμερισμού αιωρήματος (suspension polymerization)

2.4.1.Τεχνική Πολυμερισμού Μάζας

Κατά την **τεχνική πολυμερισμού μάζας**, στον αντιδραστήρα του συστήματος πολυμερισμού χρησιμοποιούνται το μονομερές και μόνο τα απαραίτητα μέσα για την πορεία και τη ρύθμιση της εκάστοτε αντίδρασης [3]. Είναι λοιπόν η τεχνική όπου η αντίδραση πολυμερισμού πραγματοποιείται σε μία μάζα καθαρού μονομερούς ή σε μία μάζα καθαρών μονομερών [2]. Έτσι η συγκεκριμένη τεχνική είναι η απλούστερη ενώ παράλληλα επιτυγχάνουμε και υψηλή καθαρότητα του προϊόντος με πολύ μικρό ποσοστό ακαθαρσιών. Η συνηθέστερη εκ των περιπτώσεων είναι ο πολυμερισμός υγρού μονομερούς ή αερίου. Το μειονέκτημα, βέβαια, του πολυμερισμού με τεχνική μάζας είναι η δυσκολία ελέγχου του ιξώδους και της θερμοκρασίας του συστήματος. Αυτό προφανώς, μπορεί να έχει ως άμεσο αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας τοπικά, την ανεπιθύμητη διεύρυνση της κατανομής των μοριακών βαρών και την ραγδαία αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

Βέβαια η τεχνική αυτή έχει και αρκετά πλεονεκτήματα όπως ότι η εγκαταστάσεις που απαιτούνται είναι απλές, οι αντιδράσεις είναι σχετικά γρήγορες ενώ παράλληλα οδηγούν και σε πλήρη μετατροπή και το πολυμερές που τελικά λαμβάνεται έχει υψηλό ποσοστό καθαρότητας. Γενικότερα η τεχνική μάζας συνίσταται σε περιπτώσεις όπου η αντίδραση που θα λάβει χώρα δεν είναι έντονα εξώθερμη, σε περιπτώσεις όπου το ιξώδες διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα έως ότου επιτευχθεί ικανοποιητική μετατροπή και τέλος σε περιπτώσεις όπου δίνεται η δυνατότητα μορφοποίησης του αντιδρώντος μίγματος του πολυμερισμού σε τελικά προϊόντα.

Τέλος η τεχνική αυτή μπορεί να εφαρμοστεί και σε περιπτώσεις σταδιακού αλλά και σε περιπτώσεις αλυσωτού πολυμερισμού [3].

2.4.2. Τεχνική Πολυμερισμού Διαλύματος

Κατά την **τεχνική πολυμερισμού διαλύματος**, η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα διάλυμα μονομερούς ή μονομερών με την χρησιμοποίηση κατάλληλου διαλύτη [2]. Στην περίπτωση, λοιπόν, που το μονομερές είναι υγρό, είναι απαραίτητο το μονομερές και ο διαλύτης να είναι δύο πλήρως αναμίξιμα υγρά. Όταν το μονομερές είναι αέριο, σύστημα είναι διφασικό γιατί το αέριο αναμιγνύεται μερικώς στον διαλύτη και η αντίδραση του πολυμερισμού διεξάγεται στην υγρή φάση. Μία σημαντική διαφορά της τεχνικής διαλύματος με την τεχνική μάζας είναι το γεγονός ότι δεν έχουμε πολύ μεγάλη αύξηση του ιξώδους με αποτέλεσμα η απαγωγή της θερμότητας να γίνεται ευκολότερα. Στην συγκεκριμένη όμως, τεχνική διακρίνουμε τρεις περαιτέρω περιπτώσεις ανάλογα με την διαλυτότητα του παραγόμενου πολυμερούς στον διαλύτη, τον τυπικό πολυμερισμό διαλύματος, τον πολυμερισμό με καταβύθιση και τον πολυμερισμό διασποράς σε οργανική φάση.

Στον **τυπικό πολυμερισμό διαλύματος**, το πολυμερές είναι διαλυτό από τον διαλύτη του μονομερούς και οδηγούμαστε ουσιαστικά σε μία περίπτωση παρόμοια με την περίπτωση του πολυμερισμού μάζας. Η ειδοποιός διαφορά με την τεχνική πολυμερισμού μάζας είναι η ευκολότερη απαγωγή της θερμότητας λόγω μικρότερης αύξησης του ιξώδους. Παρόλα αυτά, η τεχνική τυπικού πολυμερισμού διαλύματος απαιτεί πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη μετά το πέρας της αντίδραση με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε σε έχει αυξημένο κόστος εγκατάστασης.

Στον **πολυμερισμό με καταβύθιση**, το πολυμερές είναι αδιάλυτο στο διαλύτη του μονομερούς και μπορεί να παρομοιασθεί με την τεχνική μάζας, στην οποία όμως το πολυμερές είναι αδιάλυτο στο μονομερές του. Η μορφή του πολυμερούς που παράγεται είναι είτε μία συσσωματωμένη μάζα είτε πολτός από λεπτομερές πολυμερές στο διαλύτη.

Στον **πολυμερισμό διασποράς σε οργανική φάση**, βασίζεται σε μία τροποποίηση του πολυμερισμού διαλύματος κατά την οποία κατάλληλα μέσα διασποράς όπως αδρομερή και ενοφθαλμισμένα πολυμερή εμποδίζουν την συσσωμάτωση και οδηγούν στην παραγωγή πολυμερούς με μορφή λεπτής και σταθερής διασποράς στον διαλύτη [3].

2.4.3.Τεχνική Πολυμερισμού Γαλακτώματος

Κατά την **τεχνική πολυμερισμού γαλακτώματος**, ο πολυμερισμός του μονομερούς ή των μονομερών πραγματοποιείται με μορφή γαλακτώματος σε μία υδάτινη φάση [2].

Με λίγα λόγια η αντίδραση του πολυμερισμού λαμβάνει χώρα σε ένα διφασικό σύστημα, στο οποίο το μονομερές διασπείρεται με μορφή γαλακτώματος στην υδάτινη φάση. Το τελικό προϊόν που παράγεται είναι ένα σταθερό γαλάκτωμα πολυμερούς στο νερό και είτε χρησιμοποιείται κατά αυτόν τον τρόπο, είτε πρέπει να γίνει διαχωρισμός του πολυμερούς. Συνήθη προϊόντα του εν λόγω πολυμερισμού είναι τα πλαστικά χρώματα, τα βερνίκια και τα επικαλυπτικά.

Τα κύρια συστατικά τα οποία είναι απαραίτητα σε ένα σύστημα πολυμερισμού με την τεχνική γαλακτώματος είναι το μονομερές, το μέσο διασποράς, ο γαλακτωματοποιητής και ο υδατοδιαλυτός διεγέρτης. Οι διεγέρτες που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι το υπερθειϊκό αμμώνιο, ορισμένες ενώσεις του αζώτου και οξειδοαναγωγικά συστήματα. Στους γαλακτωματοποιητές περιλαμβάνονται κάποιες τασιενργές ουσίες οι οποίες διακρίνονται σε, ιοντικές (άλατα αλκανίων των ανώτερων λιπαρών, ρητινικών και ναφθενικών οξέων) και μη ιοντικές (υδροξυμεθυλοκυτταρίνη, πολυ(βινυλική αλκοόλη)). Οι ουσίες αυτές, αποτελούνται από μία πολική ή μία ιοντική ομάδα ή κεφαλή και μία υδρογονανθρακική αλυσίδα ή ουρά.

Γενικά οι γαλακτωματοποιητές, είναι υδατοδιαλυτοί λόγω του πολικού μέρους της κεφαλής με την προϋπόθεση βέβαια ότι η ουρά δεν είναι πολύ μεγάλη. Μειώνουν την επιφανειακή ενέργεια μεταξύ μίας υδατικής και μίας ελαιώδους φάσης, ενώ συγχρόνως οργανώνονται στην διεπιφάνεια με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε η πολική τους κεφαλή η οποία είναι υδρόφιλη να βρίσκεται στην υδατική φάση και η υδρογονανθρακική ουρά που είναι υδρόφοβη στην μη υδατική. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις τα τασιενεργά μόρια της διεπιφάνειας είναι σε ισορροπία με τα τασιενεργά μόρια στο διάλυμα. Πάνω όμως, από την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλιοποίησης, τα τασιενεργά μόρια στο διάλυμα βρίσκονται σε ισορροπία με συσσωματώματα τους στο διάλυμα, γνωστά ως μικκύλια. Λίγο πάνω από την κρίσιμη αυτή θερμοκρασία, τα μικκύλια έχουν σφαιρικό σχήμα και σε κάθε μικκύλιο συντάσσονται τασιενεργά μόρια τα οποία οργανώνονται, έτσι ώστε η κεφαλή να βρίσκεται στην επιφάνεια του μικκυλίου και η ουρά στο εσωτερικό του. Ο αριθμός των μικκυλίων εξαρτάται από την συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή ενώ παράλληλα αυτά αποτελούν τα κέντρα του πολυμερισμού [3].

Στην παρούσα διπλωματική, για την εκτέλεση των πειραμάτων πολυμερισμού μεθακρυλικού μεθυλίου και στυρενίου με πρόσθετο σκόνη αιματίτη χρησιμοποιήθηκε η τεχνική αιωρήματος και η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε αναλύεται παρακάτω.

2.4.4. Τεχνική Πολυμερισμού Αιωρήματος

Κατά την **τεχνική πολυμερισμού αιωρήματος**, η αντίδραση του πολυμερισμού πραγματοποιείται σε ένα διφασικό σύστημα υγρών στο οποίο το μονομερές φέρεται σε διάσπαρτη φάση με την μορφή σταγονιδίων. Η φάση της διασποράς είναι σχεδόν πάντοτε νερό ή υδατικό διάλυμα και είναι απαραίτητο να μην είναι διαλύτης ούτε του μονομερούς ούτε του πολυμερούς. Το νερό βέβαια είναι και το μέσο μεταφοράς θερμότητας και καθώς είναι η συνεχής φάση, το ιξώδες όλου του συστήματος μεταβάλλεται ελάχιστα κατά την διάρκεια της αντίδρασης [3]. Για την διεξαγωγή του πολυμερισμού γίνεται η χρήση διεγερτών διαλυτών στο μονομερές, με αποτέλεσμα το παραγόμενο πολυμερές να παραλαμβάνεται ως στερεή διάσπαρτη φάση. Με λίγα λόγια δηλαδή, ο πολυμερισμός πραγματοποιείται στις σταγόνες του μονομερούς το οποίο διασπείρεται με κατάλληλη ανά περίπτωση έντονη ανάδευση. Ουσιαστικά, ο πολυμερισμός που λαμβάνει χώρα σε κάθε σταγόνα του μονομερούς αποτελεί έναν ξεχωριστό πολυμερισμό μάζας. Για αυτό τον λόγο ο πολυμερισμός αιωρήματος χαρακτηρίζεται ως «υδατόψυκτος πολυμερισμός μάζας» [2].

Η ανάδευση είναι άκρως απαραίτητη στον εν λόγω πολυμερισμό για να εξασφαλισθεί το σύστημα από τον διαχωρισμό των φάσεων σε και να αποφευχθούν τυχόν συσσωμάτωμα των σταγόνων κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Επιπροσθέτως ο τρόπος και η ταχύτητα της ανάδευσης καθορίζουν την τελική κοκκομετρία του παραγόμενου πολυμερούς. Καθώς οι σταγόνες είναι πολύ μικρές, είναι επιτρεπτές πολύ μεγάλες ταχύτητες πολυμερισμού χωρίς αυτό να συνεπάγεται βρασμό του πολυμερούς. Στον πολυμερισμό με τεχνική αιωρήματος χρησιμοποιούνται ακόμα μέσα σταθεροποιήσεως του αιωρήματος που αποτρέπουν την συνένωση των σταγονιδίων, σχηματίζοντας ένα προστατευτικό υμένα, πράγμα που όπως προείπαμε δεν σημαίνει ότι μπορούμε να διακόψουμε την ανάδευση σε οποιαδήποτε φάση της αντίδρασης. Οι σταθεροποιητές μπορεί να είναι υδατοδιαλυτά οργανικά πολυμερή όπως ζελατίνη, μεθυλοκυτταρίνη, πολυ(βινυλική αλκοόλη) ή υδατοδιαλυτά ανόργανα συστατικά όπως καολίνη, πυριτικό μαγνήσιο, υδροξείδιο του αργιλίου. Ο λόγος που οι σταθεροποιητές εμποδίζουν την συσσωμάτωση είναι η ηλεκτροστατική άπωση που δημιουργείται λόγω των επαγόμενων ομώνυμων ηλεκτροστατικών φορτίων στην επιφάνεια των σωματιδίων μονομερούς - πολυμερούς [2,3]. Ο διαχωρισμός των κόκκων μετά το πέρας της αντίδρασης του πολυμερισμού γίνεται με φυγοκέντρηση ή διήθηση, ενώ με επανειλημμένες εκπλύσεις με νερό απαλλάσσονται οι κόκκοι από το μέσο σταθεροποιήσεως του αιωρήματος [2]. Βέβαια ο διαχωρισμός των κόκκων γίνεται εκτός των άλλων και με την χρήση κοσκίνων για να κατανεμηθεί το πολυμερές στις διάφορες κοκκομετρίες που προκύπτουν, με σκοπό να χρησιμοποιηθεί μία εξ αυτών σε εφαρμογές που κρίνεται απαραίτητο. Οι κόκκοι του πολυμερούς που λαμβάνουμε από την αντίδραση υπάρχει περίπτωση να είναι συμπαγείς ή πορώδης, γεγονός που εξαρτάται από την διαλυτότητα του πολυμερούς στο μονομερές του. Όσο πιο διαλυτό είναι το πολυμερές στο μονομερές του λαμβάνουμε όλο και πιο συμπαγείς κόκκους οι οποίοι σε αρκετές περιπτώσεις έχουν σφαιρικό σχήμα.

Αντίθετα, όταν το πολυμερές είναι αδιάλυτο στο μονομερές του είναι πιθανή η παραγωγή πορωδών κόκκων, όπου το πορώδες τους εξαρτάται από το βαθμό μετατροπής [3]. Το μέγεθος των κόκκων του πολυμερούς που παράγεται επηρεάζεται από μηχανικούς παράγοντες, όπως η ανάδευση που αναφέραμε πρωτότερα, το μέγεθος του αντιδραστήρα, από τα αντίστοιχα μεγέθη των αριθμών Reynolds, Froude και Weber, που λαμβάνουν υπόψη τους προηγούμενους παράγοντες, καθώς και από το ιξώδες, την πυκνότητα και την επιφανειακή τάση [2].

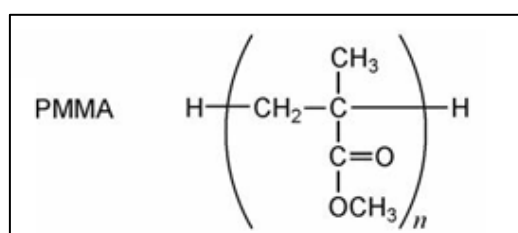
Η τεχνική αιωρήματος λοιπόν σε σχέση με την τεχνική μάζας παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα. Αρχικά θα λέγαμε ότι το παραγόμενο πολυμερές έχει εν μέρει ρυπανθεί από τον χρησιμοποιούμενο σταθεροποιητή. Το νερό ενδέχεται να περιέχει ουσίες όπως μεταλλικά ιόντα τα οποία δεν ευνοούν την θερμική σταθερότητα του πολυμερούς. Τέλος στον πολυμερισμό αιωρήματος είναι αναγκαίος ο διαχωρισμός από την υδάτινη φάση μετά το πέρας της αντίδρασης ενώ συγχρόνως είναι απαραίτητη η ξήρανση σε φούρνο του πολυμερούς για απόρριψη της περιέχουσας υγρασίας. Βέβαια ο πολυμερισμός αιωρήματος έχει και αρκετά πλεονεκτήματα. Παρατηρούνται εξαιρετικές ιδιότητες μεταφοράς θερμότητας, ευχέρεια ανάδευσης και θερμοκρασιακού ελέγχου σε όλες τις φάσεις. Ακόμα δεν υπάρχουν προβλήματα ανάκτησης και διαχείρισης των διαλυτών ενώ παράλληλα το κόστος της διεργασίας είναι χαμηλό. Υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου του μεγέθους των κόκκων του πολυμερούς σε μεγάλο εύρος, η δυνατότητα παραγωγής κόκκων σε προκαθορισμένη μορφή και τέλος η ρύπανση του προϊόντος θεωρείται σχετικά μικρή [3].

2.5.Φαινόμενο Αυτοεπιταχύνσεως (Trommsdorff)

Κατά τον πολυμερισμό μερικών μονομερών με αυξανόμενη μετατροπή παρατηρείται μία αύξηση της ταχύτητας πολυμερισμού, αν και λόγω της ελαττώσεως της συγκεντρώσεως του μονομερούς θα ήταν αναμενόμενη μία ελάττωση της ταχύτητας. Σε ομογενές μέσο, λοιπόν, το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φαινόμενο αυτοεπιταχύνσεως ή φαινόμενο πήγματος ή φαινόμενο Trommsdorff [2].

2.6.Πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο)

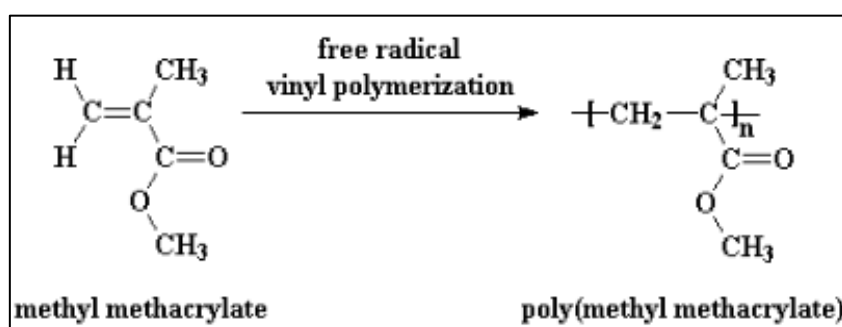
Το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) (Poly(methyl methacrylate)) είναι ένα άμορφο, διαφανές θερμοπλαστικό το οποίο είναι ανθεκτικό στις καιρικές συνθήκες. Λόγω λοιπόν της εξαιρετικής διαφάνειας του καλείται πολλές φορές ακρυλικό γυαλί [2].



Εικόνα 3 Συντακτικός Τύπος Πολυ(μεθακρυλικού) μεθυλίου

Το εν λόγω πολυμερές παρήχθη το 1928 από διάφορα εργαστήρια, όμως η εταιρεία Rohm and Haas το προώθησε στην αγορά δίνοντας του το εμπορικό του όνομα, γνωστό και σήμερα, plexiglas. Το προϊόν αυτό είχαν επιχειρήσει και άλλες φορές να το προωθήσουν με άλλα εμπορικά ονόματα όπως τα Lucite και Perspex. Το πολύ(μεθακρυλικό μεθύλιο) είναι μία οικονομικά καλή εναλλακτική έναντι του πολυανθρακικού σε περιπτώσεις όπου δεν χρειάζεται εξαιρετικά μεγάλη αντοχή).

Το πρώτο ακρυλικό οξύ παράχθηκε το 1843 ενώ το πρώτο μεθακρυλικό οξύ προερχόμενο από το ακρυλικό παράχθηκε το 1865. Η αντίδραση μεταξύ μεθακρυλικού οξέος και μεθανόλης οδηγεί στην παραγωγή μεθακρυλικού μεθυλίου. Το 1877 οι Fittig και Paul ανακάλυψαν ότι ο πολυμερισμός του μεθακρυλικού μεθυλίου οδηγεί στο πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) [4].



Εικόνα 4 Αντίδραση Πολυμερισμού μεθακρυλικού μεθυλίου



Εικόνα 5 Πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο)



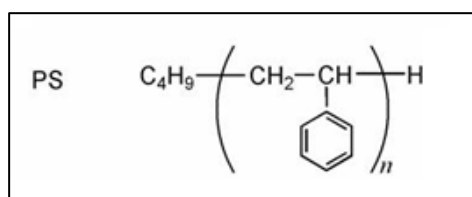
Εικόνα 6 Πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) σε κοκκώδη μορφή

Το πολύ(μεθακρυλικό μεθύλιο) παρουσιάζει 92% διαπερατότητα φωτός, με αποτέλεσμα να διαθέτει καλύτερες οπτικές ιδιότητες από το γυαλί. Η καλή αυτή διαπερατότητα φωτός χρησιμοποιείται στους αγωγούς φωτός, τις λεγόμενες δηλαδή οπτικές ίνες. Επιπρόσθετα το pmma έχει υψηλό μέτρο ελαστικότητας ($E = 3200\text{MPa}$) σε σχέση με τα άλλα πολυμερή, μέτρια αντοχή εφελκυσμού στο σημείο θραύσεως ($\sigma = 75\text{MPa}$) και αξιόλογη θερμική σταθερότητα (στατική θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως, $T_g = 105^\circ\text{C}$), οπότε είναι κατάλληλο για υπαίθριες εφαρμογές.

Γενικά πεδία εφαρμογής του αποτελούν η οδοντιατρική και διάφορες διατάξεις αξιοποίησης του φωτός (λάμπες, παράθυρα αεροπλάνων). Οι μηχανικές του ιδιότητες μπορούν σαφώς να βελτιωθούν με κατάλληλο προσανατολισμό των φύλλων χυτεύσεως, καθώς και με συμπολυμερισμό με ακρυλονιτρίλιο, στυρένιο, βουταδιένιο και ακρυλικά [2].

2.7. Πολυστυρένιο

Το πολυστυρένιο (Polystyrene) είναι ένα άμορφο, θερμοπλαστικό πολυμερές το οποίο έχει μέση μηχανική αντοχή, μέση σκληρότητα και μικρή αντοχή σε κρούση. Η θερμοκρασία χρησιμοποίησής του είναι -10°C έως $+50^{\circ}\text{C}$ / $+70^{\circ}\text{C}$ ή 60°C / 80°C για σύντομο χρονικό διάστημα. Έχει πολύ καλές ηλεκτρικές ιδιότητες ως μονωτής ενώ παράλληλα είναι σταθερό έναντι βάσεων, οξέων, αλκοολών, λιπών και ελαίων. Είναι ασταθές σε όλους τους υδρογονάνθρακες, αλογονωμένους υδρογονάνθρακες εστέρες κετόνες. Γενικότερα χρησιμοποιείται σε μορφή φιλμ, φύλλων, καθώς και για την κατασκευή αντικειμένων οικιακής χρήσης. Το πολυστυρένιο είναι στερεό σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά λιώνει όταν ζεσταθεί και ξαναγίνεται στερεό όταν κρυώσει. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή υλικών όπως η διογκωμένη πολυστερίνη και η εξηλασμένη πολυστερίνη είτε με μονωτική χρήση αλλά και για ελαφρά, περίπλοκα σχήματα που χρησιμοποιούνται ως υλικά συσκευασίας και φόρμες για χύτευση μετάλλων, αλλά και για πολλές άλλες εφαρμογές [2].

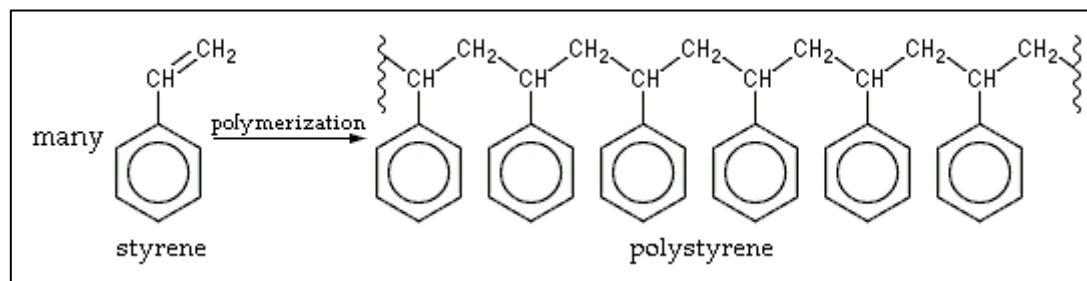


Εικόνα 7. Συντακτικός τύπος πολυστυρενίου



Εικόνα 8. Πολυστυρένιο

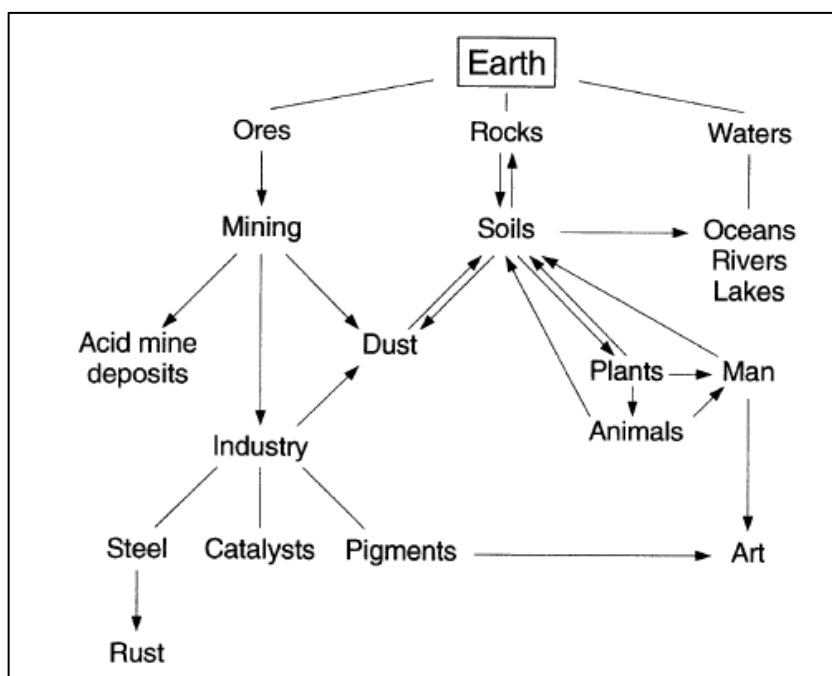
Το μονομερές στυρένιο είναι υγρό με σημείο ζέσεως στους 146°C . Η προσθήκη ενός διεγέρτη στο καθαρό στυρένιο είναι η αιτία της έναρξης της αντίδρασης πολυμερισμού σε όλο το υγρό. Το στυρένιο δρα σα διαλύτης για το πολυστυρένιο που σχηματίζεται. Το πολυστυρένιο ανακαλύφθηκε το 1839 από τον Eduard Simon και είναι ένα από τα ευρέως γνωστά και εν χρήσει πολυμερή [4].



Εικόνα 9. Αντίδραση πολυμερισμού στυρενίου

2.8.Εισαγωγή στα Οξειδία του Σιδήρου

Τα οξειδία του σιδήρου αποτελούν συνήθως χημικές ενώσεις οι οποίες είναι πολύ διαδομένες στη φύση και μπορούν εύκολα να παρασκευασθούν στο εργαστήριο. Αρχικώς, η δημιουργία οξειδίων του τρισθενούς σιδήρου συνεπάγεται την οξείδωση των μαγματικών πετρωμάτων, κυρίως στην επιφάνεια της γης, τόσο σε γήινο όσο και θαλασσινό περιβάλλον. Ουσιαστικά έχουμε την οξείδωση του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή μέσα από διάφορες βιολογικές διεργασίες. Τα φυσικά οξειδία του Fe αποτελούνται από ένα συνδυασμό ενός ή περισσότερων οξειδίων δισθενούς ή τρισθενούς Fe και ξένων προσμίξεων όπως είναι το Mn, η άργιλος και τα οργανικά συστατικά. Τα συνθετικά οξειδία του Fe παράγονται από διάφορες πρώτες ύλες και οι τύποι τους εξαρτώνται από την παραγωγική διαδικασία, τη χημική κατεργασία και την έκταση της ανάμιξης [5].



Εικόνα 10. Τα οξειδία του σιδήρου στο παγκόσμιο σύστημα

<i>Oxide-hydroxides and hydroxides</i>	<i>Oxides</i>
Goethite α -FeOOH	Hematite α -Fe ₂ O ₃
Lepidocrocite γ -FeOOH	Magnetite Fe ₃ O ₄ (Fe ^{II} Fe ^{III} O ₄)
Akaganéite β -FeOOH	Maghemite γ -Fe ₂ O ₃
Schwertmannite Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z · n H ₂ O	β -Fe ₂ O ₃
δ -FeOOH	ϵ -Fe ₂ O ₃
Feroxyhyte δ' -FeOOH	Wüstite FeO
High pressure FeOOH	
Ferrihydrite Fe ₅ HO ₈ · 4 H ₂ O	
Bernalite Fe(OH) ₃	
Fe(OH) ₂	
Green Rusts Fe ^{III} _x Fe ^{II} _y (OH) _{3x+2y-z} (A ⁻) _z ; A ⁻ = Cl ⁻ ; 1/2 SO ₄ ²⁻	

Εικόνα 11. Τα οξειδία του σιδήρου

2.8.1.Κατηγορίες Μαγνητικών Υλικών

Τα μαγνητικά υλικά κατατάσσονται στους διάφορους τύπους μαγνητικών υλικών με βάση τη **διαπερατότητα** και την **επιδεκτικότητά** τους.

Η διαπερατότητα ισούται με:

$$\mu = \frac{\vec{B}}{\vec{H}}$$

Η επιδεκτικότητα ισούται με:

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}}$$

Όπου B η μαγνητική επαγωγή, H η ένταση του μαγνητικού πεδίου και M η μαγνήτιση.

Τα διάφορα μαγνητικά υλικά ταξινομούνται με βάση την επιδεκτικότητά τους. Η πρώτη κατηγορία υλικών έχει μικρό και αρνητικό $\chi \approx -10^{-5}$. Τα υλικά αυτά καλούνται **διαμαγνητικά** και η μαγνητική τους ροπή εξαιτίας της τροχιακής κίνησης τείνει να αντιστεθεί στο εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι ο χαλκός, ο άργυρος, ο χρυσός, το βισμούθιο και το βηρύλλιο. Μία υποκατηγορία διαμαγνητικών υλικών είναι οι υπεραγωγοί, για τους οποίους το $\chi \approx -1$. Μία δεύτερη κατηγορία υλικών, για τα οποία το χ είναι μικρό αλλά θετικό με τιμές που κυμαίνονται $10^{-5} \leq \chi \leq 10^{-3}$ είναι οι **παραμαγνήτες**. Η μαγνήτιση των υλικών αυτών είναι ασθενής και προσανατολίζεται προς την ίδια διεύθυνση με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι το αλουμίνιο, ο λευκόχρυσος και το μαγγάνιο.

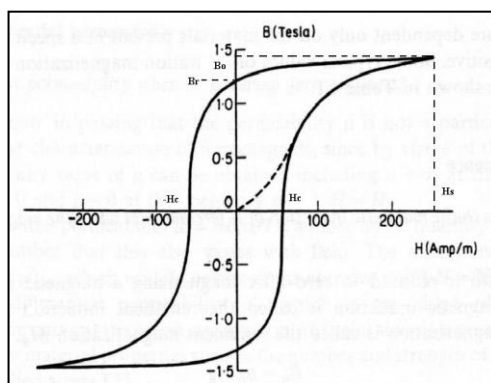
Η πιο διαδεδομένη κατηγορία μαγνητικών υλικών είναι οι **σιδηρομαγνήτες**. Η επιδεκτικότητα των υλικών αυτών είναι θετική, πολύ μεγαλύτερη από 1 και οι τιμές της κυμαίνονται $50 \leq \chi \leq 10000$. Παραδείγματα αυτών των υλικών είναι ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το νικέλιο και διάφορες σπάνιες γαίες καθώς και κράματά τους. 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 τρεις κλασσικές κατηγορίες των μαγνητικών υλικών που αναφέρονται παραπάνω. Σύμφωνα με τις μετρήσεις επιδεκτικότητας οι σιδηριμαγνήτες ξεχωρίζουν με μεγάλη δυσκολία από τους σιδηρομαγνήτες, ενώ οι αντισιδηρομαγνήτες και οι ελιμαγνήτες συγχέονταν για πολλά χρόνια με τους παραμαγνήτες. 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 μαγνήτισή τους και να δρουν ως πηγή μαγνητικού

πεδίου και φυσικά εξαιτίας της ροπής μαγνητικού διπόλου που εμφανίζουν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτρικούς κινητήρες.

Η μεγάλη σχετική διαπερατότητα είναι με διαφορά η πιο σημαντική ιδιότητα που έχουν τα μαλακά σιδηρομαγνητικά υλικά. Η διαπερατότητα των σιδηρομαγνητών δεν είναι σταθερή ως συνάρτηση του μαγνητικού πεδίου όπως η αντίστοιχη των παραμαγνητών. Αντίθετα για να προσδιοριστεί η διαπερατότητα είναι απαραίτητη η μέτρηση της μαγνητικής επαγωγής \mathbf{B} συναρτήσει της έντασης \mathbf{H} σε ένα μεγάλο εύρος τιμών της τελευταίας, για να προκύψει η καμπύλη υστέρησης. Εξαιτίας της υψηλής διαπερατότητας αυτών των υλικών, χρησιμοποιούνται ως συμπυκνωτές της διερχόμενης μαγνητικής ροής. Οι μόνιμοι μαγνήτες (σκληρά μαγνητικά υλικά) δεν έχουν τόσο υψηλές τιμές επιδεκτικότητας. Ωστόσο έχουν μεγάλη αντίσταση απομαγνήτισης που είναι η επόμενη πιο σημαντική ιδιότητα.

Οι σιδηρομαγνήτες μπορούν να μαγνητιστούν σχετικά μόνιμα. Με άλλα λόγια διατηρούν την μαγνήτισή τους ακόμα και όταν απομακρυνθούν από το μαγνητικό πεδίο που τα μαγνήτισε. Ίσως αυτή να είναι η πιο εμφανής ιδιότητα των σιδηρομαγνητών. Η διατήρηση της μαγνήτισης είναι το στοιχείο που διακρίνει τους περισσότερους σιδηρομαγνήτες από τους παραμαγνήτες, οι οποίοι παρά το ότι προσανατολίζουν τα μαγνητικά τους δίπολα στη διεύθυνση ενός εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου \mathbf{H} , δεν μπορούν να διατηρήσουν τη μαγνήτισή τους αφού απομακρυνθεί το πεδίο. Έτσι λοιπόν όταν το εξωτερικό πεδίο μηδενιστεί, το σιδηρομαγνητικό υλικό παρουσιάζει μία παραμένουσα μαγνητική επαγωγή \mathbf{B}_r που οφείλεται στην παραμένουσα μαγνήτιση \mathbf{M}_r . Τα δύο μεγέθη συνδέονται με τη σχέση:

$$B_r = \mu_0 \times M_r$$



Εικόνα 12. Τυπικός βρόγχος υστέρησης ενός σιδηρομαγνητικού υλικού.

Ο πιο περιεκτικός και απλός τρόπος για να απεικονίσουμε τις μαγνητικές ιδιότητες των σιδηρομαγνητών, είναι με γραφική αποτύπωση της μαγνητικής επαγωγής \mathbf{B} για διάφορα μαγνητικά πεδία \mathbf{H} . Εναλλακτικά, χρησιμοποιούνται διαγράμματα της μαγνήτισης \mathbf{M} συναρτήσει του \mathbf{H} , τα οποία παρέχουν ουσιαστικά τις ίδιες πληροφορίες, αφού $\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M})$. Η υστέρηση στον σίδηρο παρατηρήθηκε από τον Warburg. Ο όρος υστέρηση, που σημαίνει αργοπορία υιοθετήθηκε από τον Ewing, ο οποίος ήταν ο πρώτος που την μελέτησε συστηματικά. Η μαγνητική επαγωγή μπορεί να μειωθεί στο μηδέν εφαρμόζοντας πεδίο αντίθετης διεύθυνσης και έντασης \mathbf{H}_c . Το πεδίο αυτό ονομάζεται **συνεκτικό πεδίο**. Είναι άμεσα εξαρτώμενο από την κατεργασία και τη μορφοποίηση που έχει υποστεί το υλικό. Όπως και με την παραμένουσα μαγνήτιση, ιδιαίτερη σημασία στις ιδιότητες του υλικού έχει το

συνεκτικό πεδίο που απομαγνητίζει το υλικό από τη μαγνήτιση κορεσμού. Το συνεκτικό πεδίο μπορεί να μετρηθεί και στο σημείο όπου μηδενίζεται η μαγνήτιση M αντί της μαγνητικής επαγωγής B . Στην περίπτωση αυτή το συνεκτικό πεδίο ορίζεται συμβολίζεται H_{ci} .

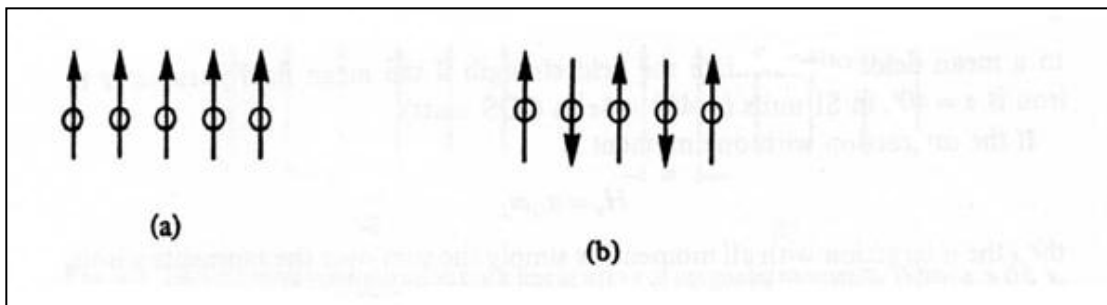
Με βάση το συνεκτικό πεδίο, μπορούμε να χωρίσουμε τα σιδηρομαγνητικά υλικά στα **σκληρά** και στα **μαλακά** μαγνητικά. Όπως είπαμε παραπάνω η ιδιότητα αυτή αλλάζει για το ίδιο υλικό με διαφορετική κατεργασία. Έχει παρατηρηθεί λοιπόν ότι υλικά από σίδηρο ή χάλυβα με μεγάλη σκληρότητα εμφανίζουν υψηλό συνεκτικό πεδίο και σχετικά χαμηλή σχετική μαγνητική διαπερατότητα μ_r , δηλαδή είναι σκληρά μαγνητικά υλικά. Αντίθετα τα μαλακά υλικά εμφανίζουν μικρό συνεκτικό πεδίο και σχετικά μεγάλη σχετική μαγνητική διαπερατότητα μ_r και ονομάζονται μαλακά μαγνητικά υλικά. Όλοι οι σιδηρομαγνήτες σε κάποια υψηλή τιμή θερμοκρασίας αποκτούν παραμαγνητικές ιδιότητες. Η θερμοκρασία αλλαγής από τη σιδηρομαγνητική στην παραμαγνητική συμπεριφορά, ονομάζεται **θερμοκρασία Curie**. Στη θερμοκρασία αυτή η διαπερατότητα των υλικών πέφτει απότομα με αποτέλεσμα να μηδενίζονται η παραμένουσα μαγνήτιση και το συνεκτικό πεδίο. Ο λόγος για την αλλαγή της συμπεριφοράς των σιδηρομαγνητικών υλικών οφείλεται στον τυχαίο προσανατολισμό των μαγνητικών περιοχών τους.

Η μαγνήτιση ενός σιδηρομαγνητικού υλικού συνοδεύεται πάντα από αλλαγή στις διαστάσεις. Αυτή η παρατηρούμενη διαστολή ή συστολή των μαγνητικών υλικών καλείται **μαγνητοσυστολή** λ . Υπάρχουν δύο τύποι μαγνητοσυστολής: Η αναπτυσσόμενη εσωτερικά ως αποτέλεσμα της διευθέτησης των μαγνητικών διπόλων στις μαγνητικές περιοχές και η επαγόμενη από το εξωτερικό πεδίο. Και στις δύο περιπτώσεις η μαγνητοσυστολή λ ορίζεται ως η ανηγμένη μεταβολή του μήκους. Η αναπτυσσόμενη εσωτερικά μαγνητοσυστολή εμφανίζεται κάτω από τη θερμοκρασία Curie, όπου δημιουργούνται μαγνητικές περιοχές με προσανατολισμένα δίπολα. Η επαγόμενη μαγνητοσυστολή δημιουργείται όταν μαγνητικές περιοχές με εσωτερική μαγνητοσυστολή επαναπροσανατολίζονται υπό τη δράση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Όταν το $\alpha > 0$ οι ροπές προσανατολίζονται παράλληλα και οδηγούν στο φαινόμενο του σιδηρομαγνητισμού. Όταν το $\alpha < 0$ οι ροπές προσανατολίζονται αντιπαράλληλα και οδηγούν στον αντισιδηρομαγνητισμό. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειώσουμε ότι μπορούν να υπάρξουν πολλές μορφές προσανατολισμού ατομικών μαγνητικών ροπών, εξαρτώμενες από την παράμετρο αλληλεπίδρασης α , όπου α είναι η σταθερά του μέσου πεδίου. Το μέσο πεδίο Weiss είναι μία ατομική αλληλεπίδραση, η οποία ωθεί τα γειτονικά ατομικά μαγνητικά δίπολα να προσανατολιστούν παράλληλα γιατί μ' αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιούν την ενέργειά τους.

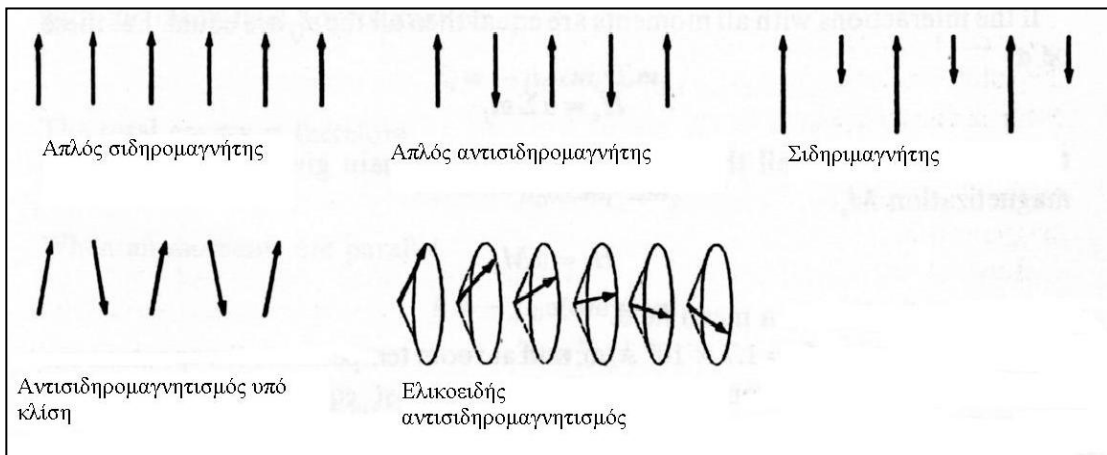
Το μέσο πεδίο Weiss δίνεται από τη σχέση:

$$H_e = \alpha \times M$$

όπου α είναι η σταθερά του μέσου πεδίου και M η μαγνήτιση.



Εικόνα 13. Μαγνητικές διπολικές ροπές σε τάξη όταν $\alpha > 0$ που οδηγούν στον σιδηρομαγνητισμό, (b) Το ίδιο με $\alpha < 0$ που οδηγούν στον



Εικόνα 14. Παραδείγματα διαφόρων τύπων μαγνητικής τάξης γειτονικών

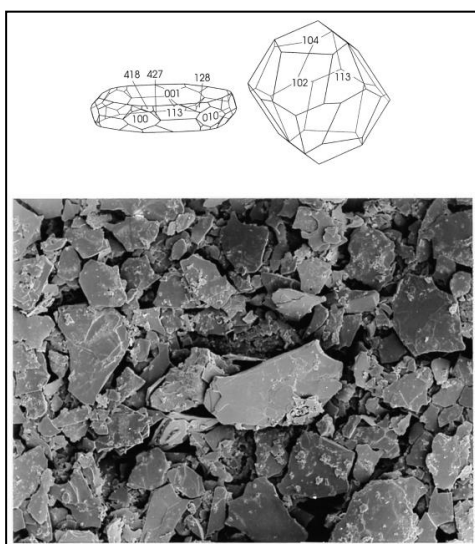
Τα **παραμαγνητικά** υλικά αποτελούνται συνήθως από άτομα με μονό αριθμό ηλεκτρονίων στην εξωτερική στιβάδα, ώστε να υπάρχει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, του οποίου το spin να δημιουργεί μαγνητική ροπή. Στα υλικά αυτά συγκαταλέγονται τα άτομα και τα ιόντα που δεν έχουν συμπληρώσει πλήρως τις εσωτερικές στιβάδες, όπως για παράδειγμα τα στοιχεία μεταπτώσεως. Υπάρχουν και παραμαγνητικά υλικά με ζυγό αριθμό ηλεκτρονίων στην εξωτερική στιβάδα. Παραδείγματα παραμαγνητικών υλικών αποτελούν ο λευκόχρυσος, το αλουμίνιο, το οξυγόνο και διάφορα άλατα π.χ. χλωριούχα, θειικά, ανθρακικά του μαγγανίου, του χρωμίου, του σιδήρου και του χαλκού. Τα άλατα και τα οξείδια των σπάνιων γαιών είναι ισχυρώς παραμαγνητικά. Την ιδιότητά τους αυτή την προσδίδουν τα ηλεκτρόνια της 4f υποστιβάδας. Αυτά είναι σε απόσταση από τον πυρήνα σχετικά πολύ μικρότερη από τις πλεγματικές αποστάσεις, τον οποίο προστατεύουν από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια. Επιπλέον δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι παραμαγνητικές ιδιότητες αποκτούν όλα τα σιδηρομαγνητικά υλικά πάνω από τη θερμοκρασία Curie [6].

2.8.2. Αιματίτης ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Ο αιματίτης έχει ιζηματογενή προέλευση, οπότε εμφανίζει συγκρυσταλλωμένα μόρια νερού. Είναι χημικό ίζημα. Αιματίτες με κιτρινωπές αποχρώσεις αποδίδονται σε δευτερογενείς συσσωματώσεις (μηχανικό ίζημα). Σε αιματίτες που δεν περιλαμβάνουν συγκρυσταλλωμένα μόρια νερού, η γένεση αποδίδεται σε ηφαιστειακή δραστηριότητα. Ο αιματίτης αποτελεί συστατικό πάρα πολλών πετρωμάτων, κυριότερο των οποίων είναι το γνωστό κοκκινόχρωμα, που οφείλει το

χρώμα του ακριβώς στην ύπαρξη κόνεως αιματίτη. Η ονομασία αιματίτης (hematite) προέρχεται από την ελληνική λέξη «αίμα» λόγω του χαρακτηριστικού χρώματος του.

Το χρώμα του βέβαια, είναι κόκκινο όταν είναι κονιορτοποιημένο, ενώ σε χονδρόκοκη κρυσταλλική μορφή έχει μαύρο ή γυαλιστερό γκρι χρώμα. Επιπρόσθετα, ο αιματίτης έχει τη δομή του κορουνδίου (Al_2O_3), είναι πολύ σταθερός και συνήθως αποτελεί την τελευταία δομή της αλυσίδας μετασχηματισμών των οξειδίων του σιδήρου.



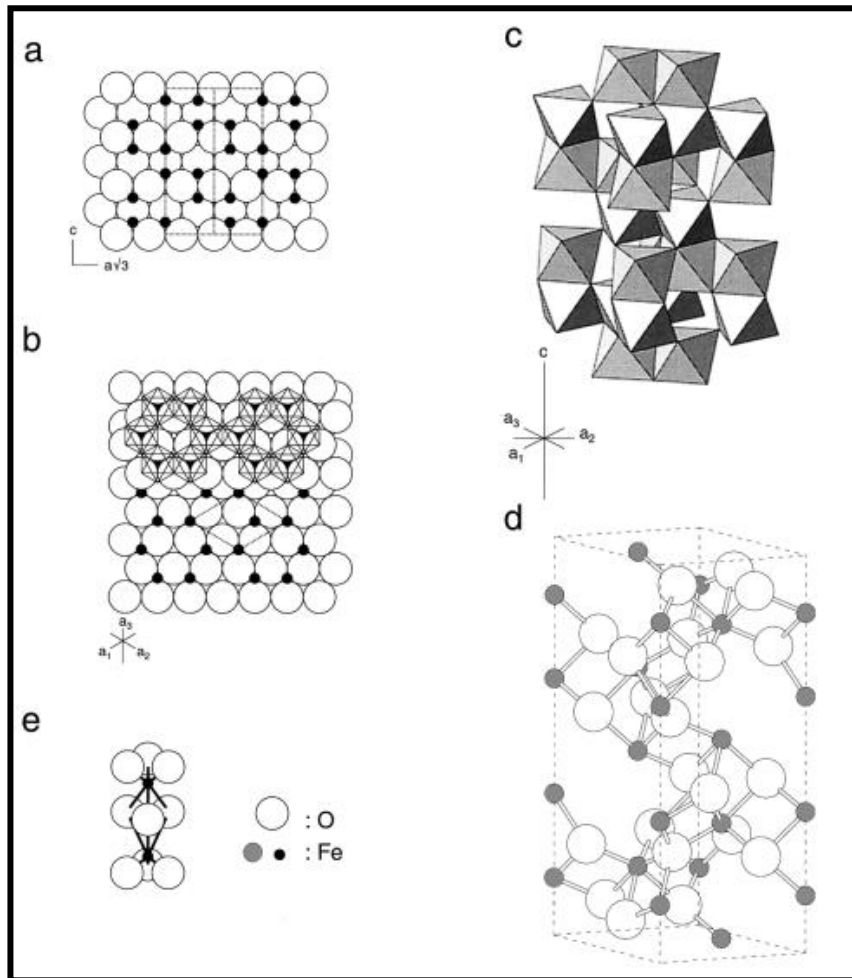
Εικόνα 15. Η δομή του αιματίτη

Ακόμα, ο αιματίτης είναι ένα σπυδαίο ηγμέντο και ένα πολύτιμο ορυκτό. Η μοναδιαία κυψελίδα του αιματίτη μπορεί να κρυσταλλωθεί σε δύο διαφορετικά συστήματα, το εξαγωνικό ($a = 0,5034\text{nm}$ και $c = 1,375\text{nm}$) και το ρομβοεδρικό ($a_{rh} = 0,5427\text{nm}$ και $\alpha = 55,3^\circ$). Σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα περιέχονται 6 σημεία και ο αριθμός ένταξης των ιόντων είναι $2/3$. Έχει πυκνότητα $5,26\text{g/cm}^3$, θερμοκρασία Curie 956K , ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού (ΔG^0_f) $-742,7\text{kJ/mol}$ και σημείο τήξης 1350°C .

Κάτω από ορισμένες συνθήκες έχει παρατηρηθεί ότι τα κατιόντα του σιδήρου ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) στο μόριο του αιματίτη μπορούν να υποκατασταθούν από άλλα κατιόντα. Η πιο συνήθης υποκατάσταση του σιδήρου γίνεται από ιόντα αλουμινίου ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Η επιφάνεια του τεχνητού αιματίτη εξαρτάται από τον τρόπο παραγωγής του, δηλαδή τον εν θερμώ καθαρισμό ή την χρήση διαλύματος. Η θερμοκρασία της θέρμανσης επηρεάζει αρκετά την περιοχή της επιφάνειάς του. Οι αιματίτες που παράγονται σε θερμοκρασίες της τάξης των $800\text{-}900^\circ\text{C}$ έχουν περιοχές μικρότερες των $5\text{ m}^2 / \text{g}$ εξαιτίας της συμπύκνωσης των μορίων.

Αντίθετα οι αιματίτες που παράγονται με υδροξυλίωση από τα διάφορα πολύμορφα του FeOOH ή του $(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2$ σε θερμοκρασίες μικρότερες των $500\text{-}600^\circ\text{C}$ ανήκουν στην κατηγορία των μεσοπορώδων και έχουν πολύ μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια που φτάνει τα $200\text{ m}^2 / \text{g}$. Οι αιματίτες του εμπορίου συνήθως παράγονται με εν θερμώ καθαρισμό και για αυτό τον λόγο έχουν μικρή ενεργή επιφάνεια.

Οι αιματίτες που παράγονται με χρήση διαλύματος σε θερμοκρασίες μικρότερες των 100 °C έχουν ενεργή επιφάνεια που ποικίλει μεταξύ των τιμών 10 – 90 m² / g και είναι εξαρτώμενη από το μέγεθος και το σχήμα των μορίων. Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι μεγέθους 1μm μπορούν να παραχθούν σε έντονα αλκαλικά διαλύματα και η ενεργός επιφάνειά τους θα είναι τόσο μικρή όσο 2 m² / g [5].



Εικόνα 16. Η δομή του αιματίτη

Shape	Diameter	Specific Surface Area m ² g ⁻¹			Reference
		N ₂	H ₂ O	Calculated	
Spherical	0.107 μm	12.6	16	10.8	Kandori et al., 1991
Cubic	1.100 μm	2.8	10		Kandori et al., 1991
Spherical	46 nm	15.1	–	11.4	Schudel et al., 1997
Spherical *	61 nm	27.4	–	8.5	Schudel et al., 1997
Cubic **	400 nm	16.0	9.0	–	Kandori et al., 1996

All samples were produced by forced hydrolysis of Fe^{III} solutions except for * where the sol-gel method was used.
 ** Grown in the presence of isopropylamine (cubic particles) or diethyltriamine (double spheres).

Εικόνα 17. Μορφολογία της επιφάνειας του αιματίτη

2.8.3. Μέθοδοι Σύνθεσης των Οξειδίων του Σιδήρου

Πλήθος φυσικών και χημικών μεθόδων ανάπτυξης έχουν χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση οξειδίων του σιδήρου. Οι δύο βασικές κατηγορίες είναι η σύνθεση σε αέρια φάση και η μέθοδος sol-gel. Με αυτές επιτυγχάνεται διάμετρος σωματιδίων από 1 – 10 nm, διακύμανση μεγέθους 20 %, με καλή κρυσταλλικότητα και μόνο διασπορά. Σε αέρια φάση αρχικά χρησιμοποιήθηκε μια τεχνική που περιλάμβανε εξάτμιση και συμπύκνωση του αερολύματος σε αδρανές περιβάλλον αλλά στη συνέχεια υπήρξε μεγάλη βελτίωση στην απόδοση με χρήση φλόγας καύσης, πλάσματος, λέιζερ, πυρόλυση και χημική συμπύκνωση ατμών.

Η μέθοδος sol-gel περιλαμβάνει στάδια παρασκευής των κατάλληλων διαλυμάτων και μιγμάτων, ιζηματοποίησης, ξήρανσης και αναγωγής αυτών σε κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας για συγκεκριμένους χρόνους. Η επιθυμητή κατανομή μπορεί να επιτευχθεί με εισαγωγή προσμίξεων ή θερμική κατεργασία. Το σχήμα και η σταθερότητα του συστήματος καθορίζονται με χρήση αντίστροφων μικκυλίων, πολυμερικών μητρών, πορωδών γυαλιών και επικάλυψη των νανοσωματιδίων.

Από τις τεχνικές που αναφέρθηκαν κατάλληλες για τη σύνθεση μεταλλικών και πιο συγκεκριμένα μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι εκείνες που χρησιμοποιούν sol-gel διαλύματα και μικρό-γαλακτώματα καθώς και η άλεση υψηλής ενέργειας. Οι διαδικασίες σύνθεσης αυτές απευθύνονται σε βιομηχανικές εφαρμογές με μακροσκοπικά παρατηρούμενες ιδιότητες οπότε δεν έχει μεγάλη σημασία η ακρίβεια της σύστασης και της κατανομής των νανοσωματιδίων. Στην περίπτωση συστημάτων όπου παρατηρούνται ειδικά φαινόμενα και νέες ιδιότητες κατά τη μετάβαση στη νανοκλίμακα είναι απαραίτητη η ανάλογη προσοχή στις συνθήκες προετοιμασίας των δειγμάτων. Επομένως, σε ερευνητικό επίπεδο, κάθε μέθοδος που χρησιμοποιείται πρέπει να εξασφαλίζει ακριβή έλεγχο του μεγέθους, του σχήματος, της σύστασης, της κατανομής, της κρυσταλλικότητας και κατά περίπτωση άλλων χαρακτηριστικών των νανοσωματιδίων.

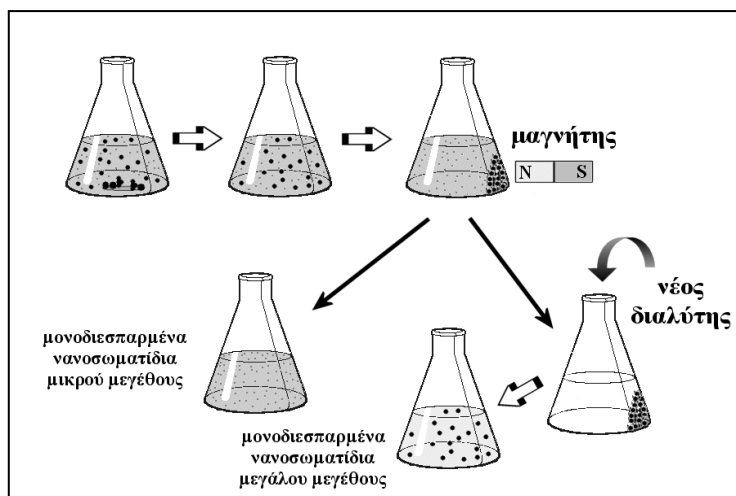
Οι πιο διαδεδομένες διαδικασίες σύνθεσης μαγνητικών νανοσωματιδίων ανήκουν στην κατηγορία των χημικών τεχνικών σε υγρή φάση. Σε αυτές συνήθως υπάρχει σαφής διαχωρισμός του σταδίου της πυρηνοποίησης από την εκείνο της ανάπτυξης. Το αποτέλεσμα συνήθως είναι ο σχηματισμός ενός κολλοειδούς διαλύματος με τα μαγνητικά νανοσωματίδια.

Οι τρόποι σύνθεσης νανοσωματιδίων σε κολλοειδές διάλυμα είναι:

- Η μέθοδος αντίστροφων μικκυλίων ξεκινώντας από υδατικό διάλυμα μεταλλικών αλάτων,
- Η θερμική διάσπαση οργανομεταλλικών ενώσεων σε οργανικούς διαλυτές

Η σύνθεση νανοσωματιδίων με αντίστροφα μικκύλια γίνεται μέσω μιας αντίδρασης διάσπασης ενός μεταλλικού άλατος από μια κατάλληλη αναγωγική ένωση. Η αντίδραση πραγματοποιείται στο εσωτερικό των μικκυλίων που διατάσσονται με την υδρόφιλη κεφαλή προς το κέντρο λόγω της παρουσίας περιβάλλοντος οργανικού διαλύτη. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων εξαρτάται από το μέγεθος των μικκυλίων και από τη συγκέντρωση του μεταλλικού ιόντος στο διάλυμα. Η διαδικασία μπορεί να περιλαμβάνει και το στάδιο της επικάλυψης των νανοσωματιδίων με άλλο υλικό.

Ακολουθεί ο διαχωρισμός με αποσταθεροποίηση του κolloειδούς διαλύματος, φυγοκέντρηση, πλύση, διασπορά σε άλλο διαλύτη ή ξήρανση. Η αποσταθεροποίηση και ταυτόχρονα ο κατά μέγεθος διαχωρισμός των νανοσωματιδίων γίνεται με ηλεκτροφόρηση ή μαγνητοφόρηση του συστήματος.



Εικόνα 18. Διαχωρισμός μαγνητικών νανοσωματιδίων

Η θερμική διάσπαση οργανομεταλλικών ενώσεων ενδείκνυται στην περίπτωση διμεταλλικών νανοσωματιδίων. Η διάσπαση της οργανομεταλλικής ένωσης του ενός συστατικού συνοδεύεται από άμεση αντίδραση με την πρόδρομη ένωση του άλλου συστατικού που βρίσκεται σε μορφή κolloειδούς διαλύματος σε οργανικό διαλύτη σταθεροποιητών όπως λιπαρά οξέα. Η διαδικασία προϋποθέτει κατάλληλη επιλογή του διαλύτη και ρύθμιση των συνθηκών θερμοκρασίας και ανάδευσης ενώ ο κατά μέγεθος ή κατά σύσταση διαχωρισμός γίνεται με ιζηματοποίηση ή μαγνητοφόρηση.

Ανεξάρτητα της μεθόδου που χρησιμοποιείται κατά τη σύνθεση νανοσωματιδίων ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται στην αποφυγή συσσωμάτωσης και οξείδωσης. Σημαντική πρόοδος έχει σημειωθεί στην ανάπτυξη νανοκρυστάλλων ευγενών μετάλλων (Au, Ag, Pd, Pt) ενώ οι ισχυρές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις σε συστήματα Fe, Ni και Co καθιστούν δυσκολότερο το σχηματισμό σταθερών κolloειδών συστημάτων. Η ευαισθησία που παρουσιάζουν οι νανοκρυστάλλοι μεταβατικών μαγνητικών μετάλλων στον αέρα αποτελεί ένα μειονέκτημα που έχει οδηγήσει αρκετές φορές στην χρήση νανοσωματιδίων οξειδίων μετάλλων που είναι πιο ανθεκτικά παρόλο που εμφανίζουν ασθενέστερες μαγνητικές ιδιότητες.

Τα κolloειδή διαλύματα των νανοσωματιδίων αποτελούν μια αρκετά σταθερή μορφή πριν την εναπόθεσή τους σε κάποιο υπόστρωμα. Ένα από τα πλεονεκτήματα της σύνθεσης νανοσωματιδίων σε κolloειδές διάλυμα είναι η ευκολία της ανάπτυξής τους σε υπόστρωμα. Μετά από την ομογενοποίησή του το διάλυμα αποτίθεται κατά σταγόνες στο υπόστρωμα και στη συνέχεια ξηραίνεται ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης. Τελικά, λαμβάνεται ένα λεπτό υμένιο με τα νανοσωματίδια [5].

Characteristics of the iron oxide	Synthesis of iron oxide nanoparticles prepared through				
	Aerosol/vapour(pyrolysis) method	Gas deposition method	Bulk solution method	Sol-gel method	Microemulsion method
Size and size distribution	About 5–60 nm with broad distribution	About 5–50 nm with narrow size distribution	About 10–50 nm with broad size distribution	About 20–200 nm with broad size distribution	About 4–15 nm with very narrow size distribution
Morphology	Spherical	Spherical	Spherical (large aggregates)	Spherical with high porosity	Cubic or spherical (no aggregation)
Magnetization values	10–50 emu/g with desired magnetic property	> 20 emu/g	20–50 emu/g with superparamagnetic behaviour	10–40 emu/g with paramagnetic behaviour	> 30 emu/g with superparamagnetic behaviour
Advantages	High production rate	Useful for protective coatings and thin film deposition	Large quantities can be synthesized	Particles of desired shape and length can be synthesized, useful making hybrid nanoparticles	Uniform properties and also size of the nanoparticles can be modulated
Disadvantages	Large aggregates are formed	Require very high temperatures	Uncontrolled oxidation of magnetite to maghemite, diamagnetic contribution	Product usually contains sol-gel matrix components at their surfaces	Surfactants are difficult to remove, only a small quantities of iron oxide can be synthesized

Εικόνα 19. Μέθοδοι σύνθεσης των οξειδίων του σιδήρου και τα διάφορα χαρακτηριστικά

2.9.Σύνθετο υλικό: μήτρας Πολυμερούς - Αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Στην παρούσα διπλωματική όπως προαναφέρθηκε εξετάστηκε η παραγωγή ενός σύνθετου υλικού μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πολυστυρενίου με πρόσθετο νανοσκόνη αιματίτη. Γενικότερα για να παραχθεί ένα σύνθετο πρέπει η μήτρα και το πρόσθετο να «δένουν». Στην περίπτωσή μας έχει διαπιστωθεί βιβλιογραφικά από διάφορες μελέτες η καλή «σχέση» πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πολυστυρενίου με τον αιματίτη. 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 μοιάζει με ένα στερεό διάλυμα το οποίο εμφανίζει ασθενή 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 το πρόσθετο οξείδιο και συγκεκριμένα στην περίπτωση μας, ο αιματίτης, διασπείρεται ομοιόμορφα μέσα στην πολυμερική μήτρα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και του πολυστυρενίου. Τα παραπάνω μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο αιματίτης ως πρόσθετο σε πολυμερική μήτρα πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πολυστυρενίου δίνει με το πολυμερές δημιουργώντας ένα σύνθετο, χρήσιμο και εφαρμόσιμο σε πολλούς τομείς [9].

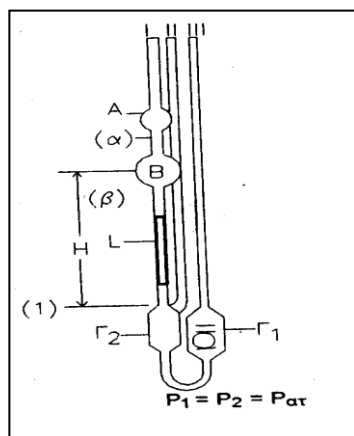
2.10.Τεχνικές Χαρακτηρισμού

2.10.1.Ιξωδομετρία Ubbelohde

Το ιξωδόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση, είναι τύπου Ubbelohde. Ανήκει στην κατηγορία των suspended level ιξωδομέτρων των οποίων το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό είναι ότι το υγρό αιωρείται μέσα στο τριχοειδές και το γεμίζει πλήρως. Αυτή η αιώρηση εξασφαλίζει την ομοιόμορφη ροή του υγρού, ανεξαρτήτως της ποσότητας του δείγματος που εισάγεται στο ιξωδόμετρο, καθιστώντας έτσι την σταθερά του ιξωδομέτρου ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία.

Το ιξωδόμετρο θερμοστατείται σε υδατόλουτρο με αναδευτήρα σταθερής θερμοκρασίας $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ και η διάμετρος του τριχοειδούς του επιλέγεται έτσι ώστε οι χρόνοι εκροής να είναι στην περιοχή των 150-300sec.

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 εξέχει 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 20. Σχηματική απεικόνιση ιξωδομέτρου

2.10.2.Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

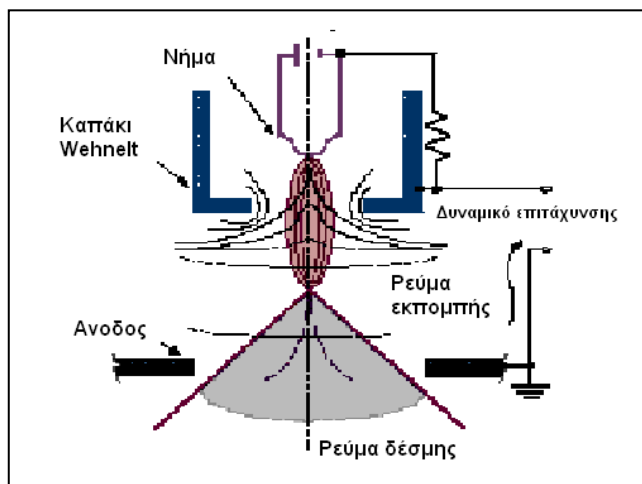
Ένα από τα πιο ισχυρά και αποτελεσματικά όργανα για τη μελέτη της μικροδομής των υλικών είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, το οποίο επιτρέπει την μεγεθυσμένη απεικόνιση ενός αντικειμένου (δείγματος) με διακριτική ικανότητα της τάξης του nm, μέσω της αλληλεπίδρασής του με μία δέσμη ηλεκτρονίων. Ο χειρισμός της δέσμης των ηλεκτρονίων που προσπίπτει στο δείγμα, όσο και εκείνων που σκεδάζονται από

αυτό, γίνεται με τη βοήθεια μαγνητικών φακών. Υπάρχουν διαφόρων ειδών ηλεκτρονικά μικροσκόπια, τα οποία, ανάλογα με τον βασικό μηχανισμό αλληλεπίδρασης είναι γνωστά ως: (α) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης, (β) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Ανάκλασης, (γ) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Εκπομπής, (δ) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, (ε) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Υψηλής Τάσης, κ.α.

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) είναι μία τεχνική με την χρήση της οποίας μπορούμε να αποκτήσουμε μία λεπτομερειακή άποψη της επιφανειακής μορφολογίας των στερεών. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην εξέταση μίας επιφάνειας, με παλινδρομική σάρωση με μία εξαιρετικά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων ή με ένα κατάλληλο δειγματολήπτη – ανιχνευτή. Με λίγα λόγια, μία δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει μία επιφάνεια σε ευθεία γραμμή (τη διεύθυνση χ), επιστρέφει στην αρχική θέση και μετατοπίζεται προς τα κάτω κατά ένα σταθερό διάστημα (επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών). Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου σαρωθεί η επιθυμητή περιοχή της επιφάνειας. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της σάρωσης, λαμβάνεται σήμα που αντιστοιχεί στο δεδομένο σημείο της επιφάνειας (διεύθυνση z) και αποθηκεύεται στον υπολογιστή, όπου τελικά μετατρέπεται σε εικόνα.

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού. Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

1. Σχηματισμός δέσμης ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
2. Χρησιμοποιώντας ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
3. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

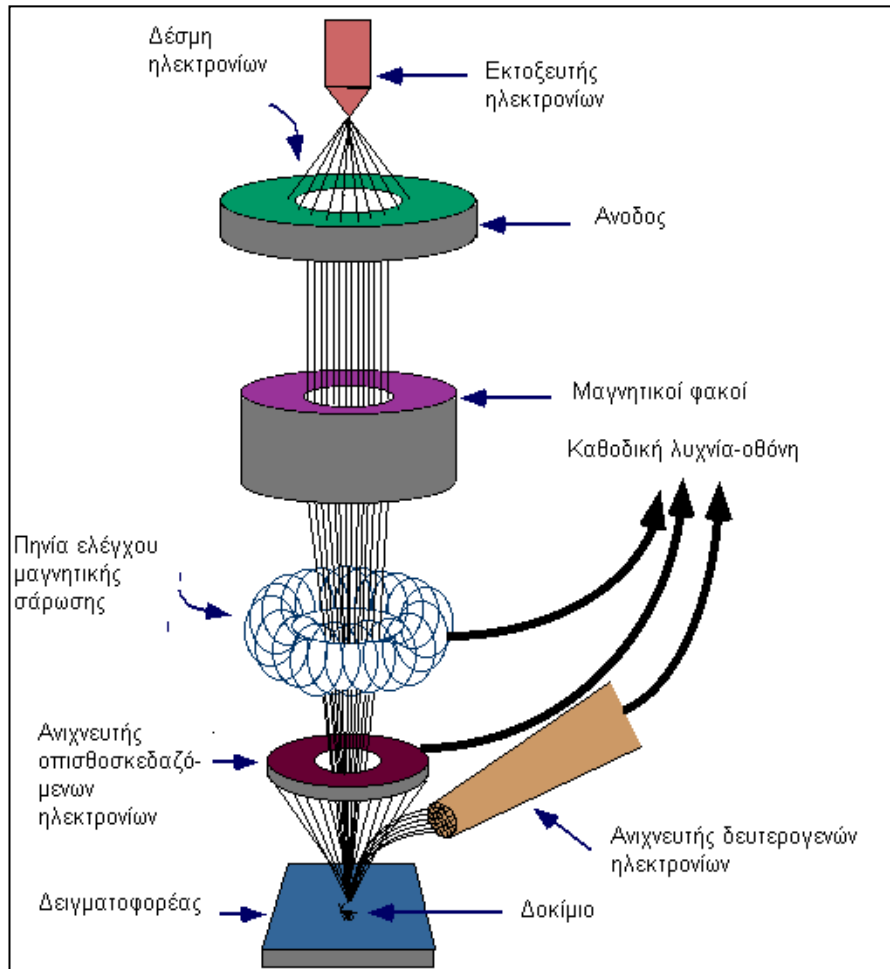


Εικόνα 21. Σχηματική απεικόνιση εκπομπής δέσμης

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current) και καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 KV (accelerating voltage). Η άνοδος που είναι θετική δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια.

Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η άνοδος κατευθύνει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους. Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου, δηλαδή το νήμα καίγεται. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει. Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current – 100 μ A). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο καπάκι (Wehnelt cap aperture). Όσο πιο κοντά είναι, τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής.

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπίκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη. Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size). Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδάλλως τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση αντλιών. Περιλαμβάνει τους διαφόρους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) [11,12].

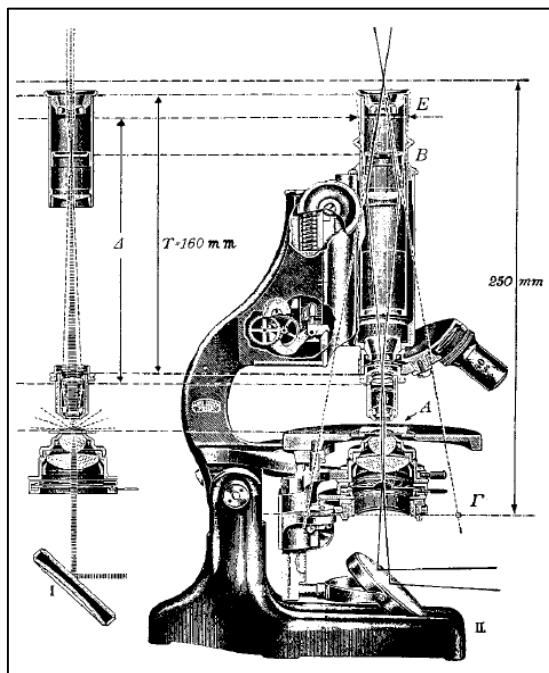


Εικόνα 22. Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας του

2.10.3.Οπτική Μικροσκοπία Ανάκλασης

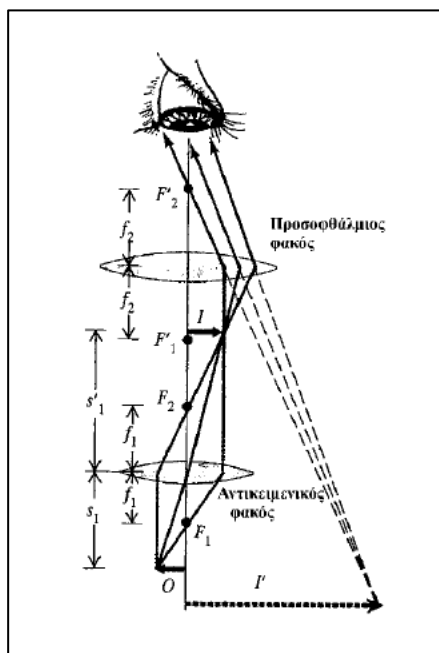
Το οπτικό μικροσκόπιο είναι οπτικό σύστημα για την παρατήρηση αντικειμένων υπό μεγέθυνση, με τη βοήθεια του φωτός. Η παρατήρηση μπορεί να γίνεται είτε μέσω του ανακλώμενου είτε μέσω του διερχόμενου, από τα προς παρατήρηση αντικείμενα, φωτός. Το απλούστερο μικροσκόπιο είναι ο απλός μεγεθυντικός φακός, ο οποίος όμως δεν ξεπερνά μία μέγιστη μεγέθυνση της τάξης του είκοσι ($20 \times$) στην καλύτερη περίπτωση. Το σύνθετο μικροσκόπιο είναι ένα οπτικό όργανο που χρησιμοποιείται για την παρατήρηση, υπό μεγέθυνση (μέχρι και $2000 \times$), αντικειμένων που βρίσκονται κοντά στον παρατηρητή. Αποτελείται από τέσσερα βασικά στοιχεία: (α) μία 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 23. Οπτικό μικροσκόπιο

Γενικά δύο οπτικά μικροσκόπια μπορεί να διαφέρουν ως προς τον τρόπο φωτισμού του παρατηρούμενου αντικειμένου. Διακρίνονται οπότε σε μικροσκόπια *διέλευσης* φωτός και μικροσκόπια *ανάκλασης* φωτός. Οι τρόποι φωτισμού των δειγμάτων, καθώς και οι βασικές επιμέρους συνιστώσες των μικροσκοπίων, είναι οι εξής: (1) πηγή φωτός, (2) διάφραγμα πεδίου (field aperture ή field stop), το οποίο καθορίζει τις διαστάσεις του παρατηρούμενου οπτικού πεδίου, (3) συγκεντρωτικός φακός (condenser), ο οποίος εστιάζει την ακτινοβολία της φωτεινής πηγής στο παρατηρούμενο αντικείμενο, (4) εγγύς συγκεντρωτικός φακός, με ανάλογη λειτουργία, (5) αντικείμενο (δείγμα), (6) αντικειμενικός φακός (objective), ο οποίος δημιουργεί ένα πραγματικό είδωλο του αντικειμένου, με μία εγκάρσια μεγέθυνση (objective Transverse Magnification) M_{To} , τυπικές τιμές της οποίας είναι από $1\times$ μέχρι $100\times$, (7) προσοφθάλμιος (eyepiece, ή ocular, σύστημα προσοφθαλμίων), ο οποίος σχηματίζει την τελική εικόνα του αντικειμένου με μία επιπλέον γωνιακή μεγέθυνση (eyepiece Angular Magnification) M_{Ae} , με τυπικές τιμές από $5\times$ μέχρι $25\times$, (8) αδρή εστίαση, (9) λεπτή εστίαση, (10) διάφραγμα ανοίγματος (φωτισμού), το οποίο καθορίζει την ενεργό διάμετρο του συγκεντρωτικού φακού. Η τελική *μεγεθυντική ισχύς* (Magnifying Power) MP του μικροσκοπίου είναι $MP = M_{To} M_{Ae}$, με τυπικές τιμές από $5\times$ μέχρι $2500\times$. Οι μεγεθύνσεις M_{To} και M_{Ae} αναγράφονται από τον κατασκευαστή στα αντίστοιχα στοιχεία του μικροσκοπίου, και με κατάλληλο συνδυασμό επιτυγχάνεται η επιθυμητή ολική μεγέθυνση.



Εικόνα 24. Οπτικό μικροσκόπιο

Δύο άλλα μεγέθη, τα οποία χαρακτηρίζουν επίσης ένα μικροσκόπιο είναι το αριθμητικό άνοιγμα ($NA = \text{Numerical Aperture}$) και η διακριτική ικανότητα ($R = \text{Resolution}$), η οποία προσδιορίζεται από το αριθμητικό άνοιγμα NA και το μήκος κύματος λ του φωτός που χρησιμοποιείται για το φωτισμό του αντικειμένου. Το αριθμητικό άνοιγμα NA ορίζεται ως το γινόμενο $NA = n \sin\theta$, όπου n είναι ο δείκτης διάθλασης του μέσου που παρεμβάλλεται μεταξύ αντικειμένου και αντικειμενικού φακού (για τον αέρα $n \approx 1$), και θ είναι το μισό γωνιακό άνοιγμα του αντικειμενικού φακού (η κλίση, ως προς τον οπτικό άξονα, των εξωτερικών ακτινών που συμμετέχουν στο σχηματισμό της εικόνας). Η διακριτική ικανότητα R_m , ενός οπτικού μικροσκοπίου, που ορίζεται ως η μικρότερη απόσταση δύο σημείων του αντικειμένου τα οποία είναι διακριτά στην τελική εικόνα, προσδιορίζεται από τα φαινόμενα περίθλασης του αντικειμενικού φακού, και αποδεικνύεται ότι δίνεται από τη σχέση $R_m = 0,61 \lambda / NA$.

Μπορούμε, επομένως, να εκτιμήσουμε την διακριτική ικανότητα ενός μικροσκοπίου ανάλογα με τα κατασκευαστικά του χαρακτηριστικά. Αν, δηλαδή, λειτουργεί έτσι ώστε μεταξύ δείγματος και αντικειμενικού φακού να παρεμβάλλεται αέρας, και οι περιφερειακές, ως προς τον αντικειμενικό φακό, ακτίνες σχηματίζουν γωνία 60° με τον οπτικό άξονα, τότε, χρησιμοποιώντας ένα μέσο μήκος κύματος από το μέσον του ορατού φάσματος ($\lambda \approx 0,55 \mu\text{m}$), υπολογίζουμε τη διακριτική ικανότητα σε $R_m \approx 400 \text{ nm}$. Οι αντικειμενικοί φακοί σχεδιάζονται συνήθως έτσι ώστε ο συνδυασμός μεγεθυντικής ισχύος (MP) και αριθμητικού ανοίγματος να είναι τέτοιος ώστε οι λεπτομέρειες του αντικειμένου που είναι ευκρινείς από τον αντικειμενικό φακό να παρουσιάζονται στην τελική εικόνα, μετά τη συνολική μεγέθυνση, με διαστάσεις που αντιστοιχούν στη διακριτική ικανότητα του γυμνού οφθαλμού.

Λαμβάνοντας υπόψη αυτήν τη διακριτική ικανότητα του ματιού ($R_e = 200\mu\text{m}$), και τη διακριτική ικανότητα του συγκεκριμένου αντικειμενικού φακού, $R \approx m$ μπορούμε να υπολογίσουμε τη μέγιστη χρήσιμη μεγέθυνση ενός μικροσκοπίου, $M = R_e / R_m$, η

οποία μπορεί να κυμαίνεται από 500 μέχρι 800, για τα δύο παραπάνω παραδείγματα, χωρίς και με εμβάπτιση του αντικειμενικού σε σταγόνα λαδιού, αντίστοιχα. Στις περιπτώσεις που η ολική μεγέθυνση είναι μεγαλύτερη από τη μέγιστη χρήσιμη μεγέθυνση, κατά περίπτωση, έχουμε τη λεγόμενη «κενή μεγέθυνση», δεδομένου ότι δεν είναι δυνατόν να διακριθεί καμία επιπλέον λεπτομέρεια με την περαιτέρω αύξηση της μεγέθυνσης. Μία άλλη σημαντική παράμετρος κάθε μικροσκοπίου είναι το βάθος πεδίου (DOF =Depth of Field), το οποίο ορίζεται ως η διαμήκης απόσταση στο πεδίο του δείγματος εντός της οποίας οι λεπτομέρειες του αντικειμένου απεικονίζονται με ένα αποδεκτό βαθμό εστίασης.

Τα μικροσκόπια που περιγράψαμε προηγουμένως, 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.

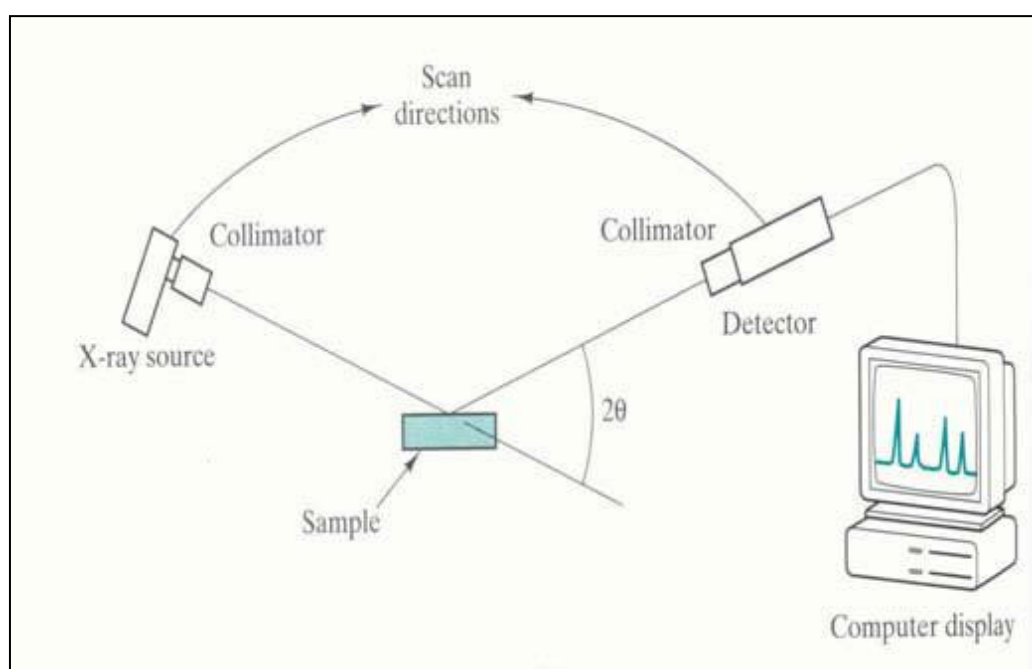
Κατά τη λειτουργία με φωτισμό σκοτεινού πεδίου η δέσμη φωτισμού εστιάζεται επί του δείγματος αφού το κεντρικό μέρος της αποκοπεί από κατάλληλο δίσκο αποκοπής. Με τον τρόπο αυτό, στον αντικειμενικό φακό εισέρχονται μόνο σκεδαζόμενες ακτίνες, και επομένως είναι ο κατάλληλος τρόπος λειτουργίας για την παρατήρηση 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 αντικειμενικού και προσοφθάλμιου φακού. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την παρατήρηση διπλοθλαστικών ή φωτο-ελαστικών δειγμάτων, και είναι πολύ χρήσιμη για την παρατήρηση ανισότροπων σκοτεινών δειγμάτων, όταν μελετώνται κατανομές φάσεων, μέγεθος και προσανατολισμός κρυσταλλικών κόκκων, κρυσταλλικές διδυμίες κ.α. [11].

2.10.4.Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)

Η μέθοδος XRD η αλλιώς Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων – X είναι μία αναλυτική τεχνική η οποία μπορεί να δώσει ποιοτικές πληροφορίες ως προς το είδος των ενώσεων που υπάρχουν σε ένα στερεό δείγμα. Μπορεί επίσης να δώσει πληροφορίες για τις διαστάσεις των μοναδιαίων κυψελίδων καθώς επίσης και να διευθετήσει διάφορα κρυσταλλικά υλικά. Όταν μία δέσμη ακτίνων X παράγεται από ένα σωλήνα καθοδικών ακτίνων και προσκρούει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με κάποια γωνία θ . Ένα τμήμα αυτής σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων. Το μη σκεδαζόμενο τμήμα της δέσμης εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα των ατόμων, όπου και πάλι ένα τμήμα σκεδάζεται και το υπόλοιπο εισέρχεται στο τρίτο στρώμα.

Τα παραπάνω ισχύουν μόνο όταν ισχύει ο νόμος του Bragg ($2\sin\theta\lambda = d$). Ο νόμος του Bragg συνδέει το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τη γωνία περίθλασης και την απόσταση μεταξύ των χωροθετημένων κέντρων του κρυστάλλου. Αυτές οι περιθλώμενες ακτίνες – X ανιχνεύονται, επεξεργάζονται και υπολογίζονται. Οι προϋποθέσεις για να έχουμε περίθλαση ακτίνων X είναι οι εξής :

1. Θα πρέπει οι αποστάσεις μεταξύ των στρωμάτων των ατόμων πρέπει να είναι περίπου ίδιες με το μήκος κύματος ακτινοβολίας
2. όπως επίσης και τα κέντρα σκέδασης πρέπει να κατανέμονται στο χώρο με υψηλή κανονικότητα.



Εικόνα 25. Περιθλασίμετρο

Οι τεχνικές περίθλασης των ακτίνων X βασίζονται στο ότι το φάσμα περίθλασής τους είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλική ουσία.

Τα περιθλασίμετρα ακτίνων-X αποτελούνται από τρία βασικά στοιχεία :

- i. ένα σωλήνα καθοδικών ακτίνων (X – Ray tube)
- ii. ένα φορέα δείγματος (sample holder)
- iii. έναν ανιχνευτή ακτίνων – X (X – Ray Detector)

Οι ακτίνες – X παράγονται σε ένα σωλήνα καθοδικών ακτίνων, θερμαίνοντας ένα λεπτό νήμα (συνήθως βολφραμίου) ώστε να παραχθούν ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται με τη βοήθεια μίας διαφοράς δυναμικού και βομβαρδίζουν το στόχο. Όταν τα ηλεκτρόνια αποκτήσουν αρκετή ενέργεια ώστε να μπορούν να εκτοπίσουν τα ηλεκτρόνια του εσωτερικού φλοιού του δείγματος – στόχου, παράγονται χαρακτηριστικά φάσματα ακτίνων-X. Οι ακτίνες φιλτράρονται μέσω μονοχρωμάτορα

ο οποίος απαιτείται για να επιτυγχάνεται μονοχρωματική ακτινοβολία $-X$ η οποία είναι αναγκαία για την περίθλαση.

Όταν η γεωμετρία των εισερχομένων ακτινών $-X$ οι οποίες προσκρούουν στο δείγμα ικανοποιεί τη εξίσωση του Bragg, συμβαίνει το φαινόμενο της ενισχυτικής συμβολής (constructive interference) και εμφανίζεται μία κορυφή σχετικά με την ένταση. Ένας ανιχνευτής καταγράφει και επεξεργάζεται το σήμα των ακτινών $-X$ και ένας ενισχυτής ενισχύει το σήμα. Η γεωμετρία του περιθλασίμετρου είναι τέτοια ώστε το δείγμα να περιστρέφεται μέχρι να ευθυγραμμιστεί με την ακτίνα $-X$ σε μία γωνία θ , ενώ ο ανιχνευτής είναι πακτωμένος σε έναν βραχίονα ώστε να συλλέγει τις περιθλώμενες ακτίνες και να περιστρέφεται κατά γωνία 2θ . Το όργανο το οποίο χρησιμοποιείται για να ελέγχει τη γωνία και την περιστροφή του δείγματος ονομάζεται γωνιόμετρο [10].

2.10.5. Υπέρυθρη Φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

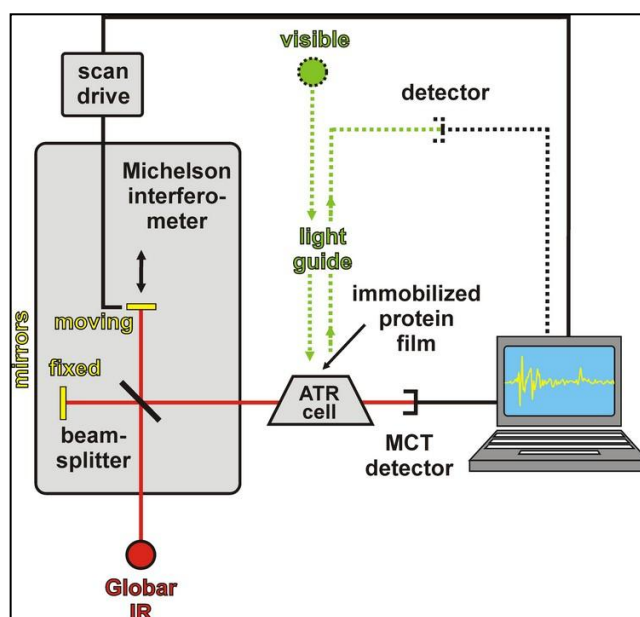
Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος βρίσκεται μεταξύ της ορατής περιοχής και της περιοχής των μικροκυμάτων και διακρίνεται σε τρεις επιμέρους περιοχές, το εγγύς υπέρυθρο (800nm – 2,5 μ m) το κύριο υπέρυθρο (2,5 μ m – 50 μ m) και το άπω υπέρυθρο (50 μ m – 1000 μ m). Η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μία αναλυτική τεχνική, η οποία βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μίας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις καλούνται μόνο αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μία διαρκή διπολική ροπή. Ένα φασματόμετρο FT – IR αποτελείται πρώτα απ’ όλα από την πηγή του υπέρυθρου φωτός. Η υπέρυθρη ακτινοβολία προσπίπτει σε μία συσκευή η οποία ονομάζεται ιντερφερόμετρο. Ένα ιντερφερόμετρο χρησιμοποιεί έναν διαχωριστή ακτίνας για να διαχωρίσει την εισερχόμενη ακτίνα υπέρυθρου σε δύο οπτικές ακτίνες.

Η μία ακτίνα ανακλάται από έναν επίπεδο καθρέπτη ο οποίος έχει σταθερή θέση ενώ μία άλλη ακτίνα αντανακλάται από έναν επίπεδο καθρέπτη ο οποίος κινείται σε μία πολύ μικρή απόσταση (τυπικά λίγα χιλιοστά) μακριά από το διαχωριστή. Οι δύο ακτίνες αντανακλώνται από τους αντίστοιχους καθρέπτες τους και επανασυνδυάζονται όταν συναντιούνται πάλι στο διαχωριστή. Το επανασυνδυασμένο σήμα προκύπτει επειδή το ένα παρεμβάλλεται στο άλλο. Τελικά, το προκύπτων σήμα καλείται ιντερφερόγραμμα, το οποίο έχει κάθε συχνότητα υπέρυθρου κωδικοποιημένη επάνω του. Όταν το σήμα από το ιντερφερόγραμμα εκπέμπεται διαμέσου ή ανακλάται από την επιφάνεια του δείγματος, οι συγκεκριμένες συχνότητες της ενέργειας απορροφώνται από το δείγμα εξαιτίας της διεγερμένης δόνησης των λειτουργικών ομάδων στα μόρια. Το σήμα του υπέρυθρου μετά την αλληλεπίδραση με το δείγμα θεωρείται ως χαρακτηριστικό του δείγματος.

Η ακτίνα τελικά φτάνει στον ανιχνευτή όπου και μετράται. Το ιντερφερόγραμμα που έχει ληφθεί πρέπει να «αποκωδικοποιηθεί» με μαθηματική τεχνική η οποία ονομάζεται μετασχηματισμός Fourier. Ο υπολογιστής μπορεί να υπολογίσει το μετασχηματισμό Fourier και να παρουσιάσει ένα φάσμα υπέρυθρου, το οποίο

αναπαριστά γραφικά την απορρόφηση (ή την εκπομπή) σε σχέση με τον κυματάρθμο.

Τα φάσματα υπερύθρου οφείλονται στις αλληλεπιδράσεις των οξειδίων του σιδήρου με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (φωτόνια). Οι αλληλεπιδράσεις αυτές περιλαμβάνουν διέγερση των δονήσεων ή περιστροφή των μορίων στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή τους κατάσταση και σχετίζονται με δονήσεις έκτασης των ενδοατομικών δεσμών καθώς επίσης και δονήσεις κάμψης μεταξύ των γωνιών που σχηματίζουν οι δεσμοί. Η συχνότητα της ακτινοβολίας η οποία απορροφάται εξαρτάται από τα ενεργειακά επίπεδα περιστροφής και τις σταθερές δύναμης των δεσμών μεταξύ των ατόμων [10].

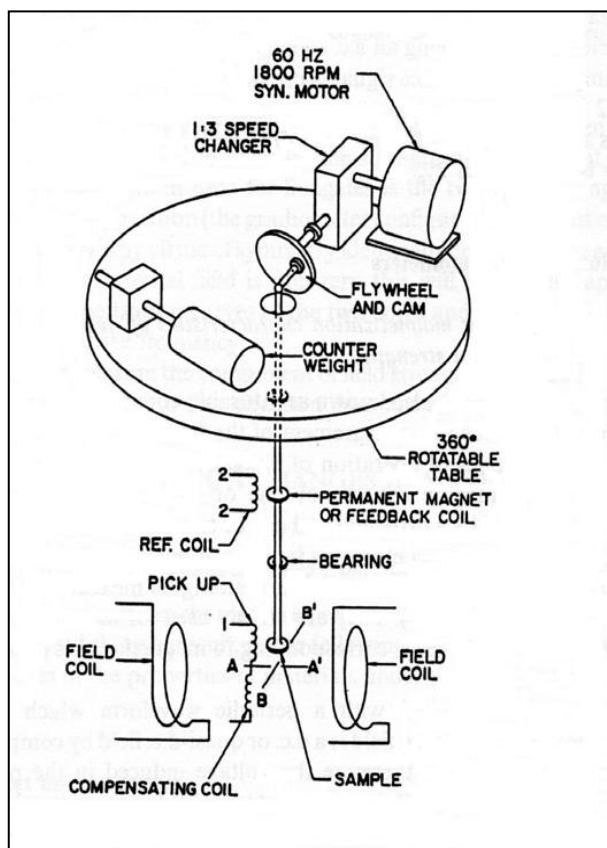


Εικόνα 26. Σχηματική αναπαράσταση φασματομέτρου

2.10.6. Μαγνητομετρία δονούμενου δείγματος (VSM)

Η μαγνητομετρία δονούμενου δείγματος βασίζεται στο νόμο του Faraday. Ο νόμος αυτός ορίζει ότι το μέτρο της ηλεκτρεγερτικής δύναμης που επάγεται σε ένα κύκλωμα ισούται με το ρυθμό μεταβολής της μαγνητικής ροής που διαπερνά το κύκλωμα σε σχέση με το χρόνο. Στο VSM, ένα δείγμα το οποίο έχει μαγνητιστεί από ένα ομογενές μαγνητικό πεδίο ταλαντώνεται με ημιτονοειδή μορφή με ένα συγκεκριμένο πλάτος σύμφωνα με τα σταθερά πηνία ανίχνευσης.

Το VSM αποτελείται από έναν ηλεκτρομαγνήτη ο οποίος παράγει το μαγνητικό πεδίο (DC), έναν μηχανισμό δόνησης ο οποίος προκαλεί ταλάντωση του δείγματος στο μαγνητικό πεδίο, και στα πηνία ανίχνευσης, τα οποία παράγουν τάση εξαιτίας της αλλαγής της ροής η οποία πηγάζει από την ταλάντωση του δείγματος. Οι μετρήσεις οι οποίες λαμβάνονται δείχνουν τη μαγνητική ροπή ως συνάρτηση του πεδίου H. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των μαγνητικών ιδιοτήτων λεπτών υμενίων ή κρυσταλλικών συστημάτων όπως μαγνητικά οξείδια. Αυτό γίνεται εφαρμόζοντας μαγνητικό πεδίο ορισμένης έντασης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.



Εικόνα 27. Σχηματική αναπαράσταση μαγνητόμετρου δονούμενου δείγματος

Το VSM μετράει τη διαφορά της μαγνητικής επαγωγής ανάμεσα σε μία περιοχή που περιέχει και που δεν περιέχει το δοκίμιο. Μ' αυτόν τον τρόπο παρέχει άμεση μέτρηση της μαγνήτισης M . Το δοκίμιο υποβάλλεται σε κίνηση κάθετη προς το εφαρμοζόμενο πεδίο μέσω ενός κινητήρα με στροφαλοφόρο άξονα. Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ηχείο, η δόνηση του οποίου να μεταβιβάζεται μηχανικά στο δείγμα. Κατά τη δόνηση του δοκιμίου 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 δοκιμίου. 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. 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 μετριέται 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% [6].

2.11.Εφαρμογές

Οι ηλεκτρικές και οι μαγνητικές ιδιότητες των οξειδίων του σιδήρου οδηγούν στην χρήση αυτών για διάφορες εφαρμογές και παρουσιάζουν μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον. Η πιο σημαντική εφαρμογή είναι αναμφισβήτητα τα μέσα μαγνητικής εγγραφής, όπου το ζητούμενο είναι το υψηλό συνεκτικό πεδίο. Αντίθετα όταν χρησιμοποιούνται στους μετασχηματιστές ζητούμενο είναι το χαμηλό συνεκτικό πεδίο. Έτσι, ανάλογα με την εφαρμογή τα σωματίδια παρασκευάζονται είτε με υψηλό, είτε με χαμηλό συνεκτικό πεδίο. Οι άλλες ιδιότητές τους είναι το ίδιο ρυθμιζόμενες.

Γενικά, η μεγαλύτερη εμπορική εφαρμογή τους είναι ως μέσα μαγνητικής εγγραφής. Οι υψηλής απόδοσης μαγνητικές ταινίες βρίσκουν εφαρμογή στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές, εξαιτίας της υψηλής τους χωρητικότητας, που οφείλεται στα νανοσωματίδια. Το αποτέλεσμα είναι να συμπεριφέρονται σαν σκληρά μαγνητικά υλικά (μόνιμοι μαγνήτες) εξ' αιτίας της ανισοτροπίας σχήματος, παρόλο που ο σίδηρος είναι μαλακό μαγνητικό υλικό.

Βέβαια οι μαγνητικές σφαίρες έχουν και καταλυτικές εφαρμογές. Ο λιθάνθρακας ή το φυσικό αέριο μπορεί να μετατραπεί μέσω της διαδικασίας 'steam reforming' σε ένα συνθετικό αέριο, μίγμα από CO και H₂, το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε υδρογονάνθρακες με τη μέθοδο Fischer-Tropsch. Σύμφωνα με αυτήν το αέριο περνά πάνω από καταλύτη υπό συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Η κύρια αντίδραση είναι ο σχηματισμός νέων δεσμών άνθρακα-άνθρακα πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι από την ομάδα VIII του περιοδικού πίνακα. Μία προφανής επιλογή είναι ο σίδηρος, που αν και υπολείπεται του ρουθενίου σε δραστηριότητα έχει σημαντικά μικρότερο κόστος. Τα νανοσωματίδια σιδήρου που συντίθενται σε υπόστρωμα μεσοπορώδους πυριτίου με την εναπόθεση ιόντων Fe³⁺, δρουν καταλυτικά στην αναγωγή του υδρογόνου. Η κατάλυση, η οποία στηρίζεται στα νανοσωματίδια και είναι 6 φορές δραστικότερη από αυτήν των συμβατικών υλικών, δείχνει μια εκλεκτικότητα στην παρασκευή μεθανίου. Η εκλεκτικότητα αυτή αποδίδεται στο μέγεθος του καταλύτη και εξηγείται μέσω δύο μηχανισμών. Σύμφωνα με τον πρώτο, το μικρό μέγεθος των σωματιδίων απορροφά πολλές ενώσεις που περιέχουν άνθρακα, με αποτέλεσμα να έχουν λιγότερες πιθανότητες να βρεθούν μεταξύ τους και να συνδυασθούν. Σύμφωνα με το δεύτερο, λόγω του μικρού τους μεγέθους οδηγούμαστε σε μια αύξηση της χημικής προσρόφησης του υδρογόνου, το οποίο με τη σειρά του οδηγεί στην επέκταση της χημικής αλυσίδας.

Τα σιδηρομαγνητικά ρευστά δεν αποτελούν πολύ πρόσφατη εφαρμογή των μαγνητικών νανοσωματιδίων και επομένως δε σχετίζονται άμεσα με την τη ραγδαία εξέλιξη των μεθόδων σύνθεσης και χαρακτηρισμού τους τα τελευταία χρόνια. Τα τρία συστατικά ενός σιδηρομαγνητικού ρευστού είναι τα μαγνητικά σωματίδια, το

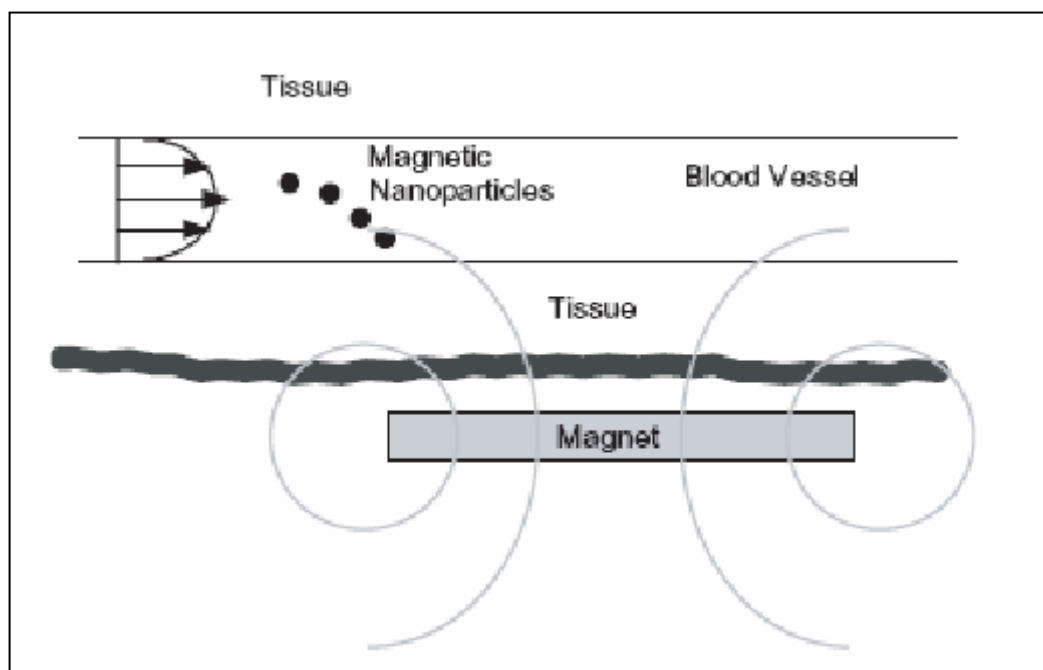
επιφανειοδραστικό και το μέσο διασποράς. Το μεγαλύτερο ποσοστό σιδηρομαγνητικών ρευστών χρησιμοποιείται στη βιομηχανία υπολογιστών, ηχητικών συστημάτων, ημιαγωγών, αισθητήρων και πετροχημικών. Οι χρήσεις των σιδηρομαγνητικών ρευστών επικεντρώνονται σε τρεις περιοχές: στη στεγανοποίηση, την απόσβεση ταλαντώσεων 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 μικρό-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.

Μερικές από τις βιοϊατρικές εφαρμογές των νανοσωματιδίων σιδήρου περιλαμβάνουν το μαγνητικό διαχωρισμό βιολογικών υλικών, τη μεταφορά φαρμάκων σε συγκεκριμένα σημεία του σώματος, την αύξηση του κοντράστ στις εικόνες που λαμβάνονται από μαγνητική τομογραφία και την υπερθερμία. Εδώ χρησιμοποιούνται κατά βάση κάποια οξειδία του σιδήρου και κυρίως ο μαγκεμίτης και ο μαγνητίτης, επειδή είναι βιοσυμβατές ενώσεις. Το νερό όμως έχει την ιδιότητα να μετατρέπει τα νανοσωματίδια σε μη μαγνητικά οξυδρίδια. Ο σίδηρος 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 ένα εξωτερικό 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 οποία είναι σχεδιασμένη να λειτουργεί να ενεργεί στα βιολογικά συστήματα των οργανισμών. Το υλικό που την αποτελεί είναι συγκεκριμένο, όπως στην περίπτωση των αντιβιοτικών. Τα μαγνητικά σωματίδια συγκεντρώνονται με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και το μη επιθυμητό υλικό απορρίπτεται. Η μαγνητική διανομή δουλεύει με παρόμοιο τρόπο. Περιλαμβάνει την ενδοφλέβια χορήγηση, πριν την εφαρμογή του πεδίου και την καθοδήγηση των σωματιδίων με αυτό σε περιοχές που επιθυμούμε να δράσει το φάρμακο.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η χρήση μαγνητικών νανοσωματιδίων για τη μεταφορά φαρμάκων στο σημείο της δυσλειτουργίας. Ενώ με τις μέχρι σήμερα συμβατικές μεθόδους είχαμε κάποια μειονεκτήματα όπως ένα μικρό ποσοστό του φαρμάκου έφτανε στον επιθυμητό στόχο, είχαμε παρενέργειες ενώ με τα μαγνητικά υλικά έχουμε την ελεύθερη διακίνηση, μείωση των παρενεργειών αλλά και ελεγχόμενη απελευθέρωση των φαρμάκων. Η δυσκολία θεραπείας αρκετών ασθενειών, όπως ο καρκίνος, έγκειται στην αδυναμία χορήγησης του φαρμάκου στην κατάλληλη περιοχή, στην κατάλληλη χρονική στιγμή και στην κατάλληλη δόση. Η ενσωμάτωση ενός σωματιδίου σε κάθε τεμάχιο φαρμάκου δίνει τη δυνατότητα ελέγχου της πορείας του μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό με εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Η λειτουργία τους έγκειται στο ότι ένα φάρμακο μπορεί να προσκολληθεί στην

επιφάνεια ή στο εσωτερικό του υλικού και έτσι μπορεί να οδηγηθεί στο κύτταρο-στόχο και να απελευθερωθεί εκεί.



Εικόνα 28. Μεταφορά φαρμάκων

Δύο από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των μικροσφαιρών είναι το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων. Οι δύο αυτές ιδιότητες καθορίζουν την κατανομή *in vivo*, την τοξικότητα και την ικανότητα που έχουν οι σφαίρες για στοχευόμενη θεραπεία. Η απελευθέρωση των φαρμακευτικών ουσιών (drug release) εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος των σφαιρών. Οι μικρότερες σφαίρες έχουν μεγαλύτερη περιοχή επιφανείας και γι' αυτό το εγκλωβισμένο φάρμακο θα είναι κοντά ή πάνω στην επιφάνεια επιτρέποντας έτσι τη γρήγορη απελευθέρωσή του.

Εκτός από το μέγεθος και την κατανομή του μεγέθους οι ιδιότητες των μικροσφαιρών σχετίζονται και με την επιφάνειά τους. Η υδροφοβικότητα της επιφανείας καθορίζει την ποσότητα των συστατικών του αίματος που απορροφώνται και κυρίως διαφόρων ειδών πρωτεϊνών. Ένα από τα προβλήματα που προκύπτουν με εφαρμογή σταθερού μαγνητικού πεδίου είναι η αδυναμία κίνησης του φέροντος νανοσωματιδίου σε σύνθετα ρευστά σε αντίθεση με ότι συμβαίνει σε συνήθη ρευστά. Τα περισσότερα από τα βιολογικά ρευστά είναι περίπλοκα ημιστερεά είτε κολλοειδή με υψηλό ιξώδες, με συνέπεια να εγκλωβίζουν εύκολα τα κινούμενα σωματίδια. Για την αντιμετώπιση αυτής της περίπτωσης το μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται είναι εναλλασσόμενο. Με αυτό τον τρόπο το σωματίδιο αποφεύγει με ελιγμούς τα εμπόδια ή διεισδύει ανοίγοντας μονοπάτια μέσα από τα εμπόδια. Τα αποτελέσματα βελτιώνονται με το συνδυασμό στατικού και εναλλασσόμενου πεδίου.

Για αυτές τις εφαρμογές, το μέγεθος, το φορτίο και η επιφάνεια των σωματιδίων χρίζουν ιδιαίτερης σημασίας και σημαντικά επηρεάζουν τόσο την κυκλοφορία του αίματος όσο και την βιωσιμότητα τους μέσα στο σώμα. Υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου κοντινών μεγεθών αναπτύσσονται εύκολα και

επικαλύπτονται με διάφορα πολυμερή δίνοντας έτσι καλύτερη ικανότητα στόχευσης των κυττάρων. Επιφανειακή κάλυψη από αμφίφιλα πολυμερή πάνω στο νανοσωματίδιο αυξάνει σημαντικά την κυκλοφορία του αίματος με το να μειώνει την προσρόφιση των πρωτεϊνών από τα σωματίδια.

Η εισαγωγή των σωματιδίων στον οργανισμό μπορεί να γίνει μέσω του κυκλοφορικού συστήματος είτε από το δέρμα. Η χημειοθεραπεία σε περιοχές με καρκινώματα προτιμάται να γίνεται με διοχέτευση των φερόντων νανοσωματιδίων στο αίμα. Στη συνέχεια οδηγούνται στην περιοχή του καρκινώματος όπου ξεκινάει η δράση του φαρμάκου στα μεταστατικά κύτταρα εμποδίζοντας την ανάπτυξη νέων όγκων. Η ενδοδερμική εισαγωγή των νανοσωματιδίων 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 νανοσωματίδια με την έλευση τους στο στόχο απελευθερώνουν το φάρμακο με φωτόλυση, θέρμανση, υπερήχους ή μεταβολή του pH. Μετά το διαχωρισμό τα μαγνητικά νανοσωματίδια επιστρέφουν εκτός του οργανισμού με την επιβολή αντίθετου μαγνητικού πεδίου [21].

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια 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 νανοσωματίδιο προσεγγίσει το μικρόβιο μέσω εφαρμογής μαγνητικού πεδίου λαμβάνει χώρα ο καθαρισμός με μηχανικό, θερμικό, βιοχημικό ή ηλεκτρικό τρόπο. Για την αδρανοποίηση των μικροβίων το πεδίο που εφαρμόζεται έχει ραδιοσυχνότητες οπότε τα μαγνητικά νανοσωματίδια θερμαίνονται και καταστρέφουν ζωτικές λειτουργίες του παθογόνου. Στη συνέχεια με πεδίο χαμηλότερης συχνότητας τα νανοσωματίδια περιστρέφονται και προκαλούν μη αναστρέψιμη καταστροφή της μικροβιακής μεμβράνης [13,14].

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 η «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. Το μαγνητικό σήμα που λαμβάνουμε δεν εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση των ατόμων υδρογόνου αλλά και από το ποσοστό εφησυχασμού των spin των πρωτονίων. Οι παράγοντες που διαφοροποιούν τη φωτεινή αντίθεση είναι: η πυκνότητα των spin (ρ) και δύο εκθετικές σταθερές. Η πρώτη αφορά τον εφησυχασμό των spin και η δεύτερη το διαχωρισμό φάσεων. Για το σκοπό αυτό γίνεται χρήση των υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίων σιδήρου, αφού πέρα από την υψηλή μαγνήτιση προσφέρουν και κάποια άλλα πλεονεκτήματα.

Τα σωματίδια αυτά μπορούν να έχουν πολύ συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις με τους βιολογικούς οργανισμούς. Για παράδειγμα, καλύπτοντας τα νανοσωματίδια με

ένα αντιδιαβρωτικό πολυμερές μπορούν να παραμείνουν διεσπαρμένα 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 πρόσληψή (ενδοκύτωση) τους από τα άτομα, ώστε να παρέχουν κοντράστ στο συγκεκριμένο ιστό. Ο ρόλος της δεξτράνης είναι να ξεγελάει τα κύτταρα, κάνοντας τα νανοσωματίδια να μοιάζουν με τροφή. 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 αν καλυφθούν με κάποιο υλικό που θα τα προστατεύει από την οξείδωση.

Η υπερθερμία είναι μία ιατρική μέθοδος στην οποία κάποιος ιστός θερμαίνεται τοπικά, λόγω παρουσίας μαγνητικών νανοσωματιδίων, σε θερμοκρασία άνω των 42°C για περίπου 30λεπτά, 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 [15,16].

Ένας ακόμα κλάδος εφαρμογών των μαγνητικών σωματιδίων είναι η ανίχνευση διαφόρων ουσιών οι οποίες είναι ενδεχομένως βλαβερές τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το περιβάλλον. Γενικότερα, έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες όσο αναφορά την ανίχνευση ουσιών με τη χρήση νανοσωματιδίων. Με λίγα λόγια, η χιτοζάνη με πρόσθετο αιματίτη αποτελούν ένα συνδυασμό κατάλληλο για την ανίχνευση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) [17]. Επιπροσθέτως το Hollow sea urchin-like με αιματίτη χρησιμοποιείται για την ανίχνευση αμμωνίας, ακετόνης, υδρογόνου, φορμαλδεΐδης, βενζίνης, τολουολίου καθώς και για την ανίχνευση διαφόρων άλλων τοξικών, εύφλεκτων και πτητικών αερίων [18].

Οι χημικοί ανιχνευτές λοιπόν, αποτελούν μία σπουδαία εφαρμογή των μαγνητικών, πολυμερικών μικροσφαιριδίων γιατί στην εποχή μας είναι πλέον πολύ μεγάλη η ανάγκη να προστατέψουμε το περιβάλλον και την υγεία μας.

Ιδιότητες	Εφαρμογές
Οπτικές	<ul style="list-style-type: none"> • Επικαλύψεις με στόχο την δημιουργία επιφανειών που δεν αντανακλούν • Κατασκευή επιφανειών με συγκεκριμένο δείκτη διάθλασης • Ανιχνευτές φωτός για τη θεραπεία του καρκίνου
Μαγνητικές	<ul style="list-style-type: none"> • Αύξηση πυκνότητας στα μέσα αποθήκευσης (σκληροί δίσκοι) • Νανομαγνητικά σωματίδια για τη δημιουργία βελτιωμένης ακρίβειας και αντίθεσης στις εικόνες MRI
Θερμικές	<ul style="list-style-type: none"> • Ενίσχυση της μεταφοράς θερμότητας από ηλιακούς συλλέκτες σε αποθηκευτικούς χώρους • Βελτιστοποίηση της αποδοτικότητας των ψυκτικών στους μετασχηματιστές
Μηχανικές	<ul style="list-style-type: none"> • Βελτιστοποιημένη αντίσταση στη φθορά • Νέες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες • Νέα σύνθετα υλικά ποιο ελαφριά και με μεγαλύτερες αντοχές
Ηλεκτρονικές	<ul style="list-style-type: none"> • Υψηλή απόδοση και μικρότερα εξαρτήματα, π.χ. πυκνωτές για συσκευές χαμηλής κατανάλωσης όπως κινητά τηλέφωνα • Οθόνες φθηνότερες μεγαλύτερες, φωτεινότερες και ποιο αποτελεσματικές • Υλικά υψηλής αγωγιμότητας
Ενεργειακές	<ul style="list-style-type: none"> • Μπαταρίες μεγαλύτερης ενέργειας και ποιο ανθεκτικές • Αποθήκευση υδρογόνου χρησιμοποιώντας μεταλλικά νάνο-συστάδες (nanoclusters) • Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, υψηλής απόδοσης ηλιακές κυψελίδες • Ηλεκτροκαταλύτες για υψηλής απόδοσης κυψελίδες καυσίμου • Καταλύτες για μηχανές ανάφλεξης με στόχο την βελτίωση της αποτελεσματικότητας και ως εκ τούτου και της οικονομίας
Βιοϊατρικές	<ul style="list-style-type: none"> • Αντιβακτηριακές επικαλύψεις ασημιού σε γάζες • Αισθητήρες για την ανίχνευση ασθενειών (κβαντικές τελείες) • Συστήματα μεταφοράς φαρμάκων ελεγχόμενης αποδέσμευσης
Περιβαλλοντικές	<ul style="list-style-type: none"> • Καθαρισμός των ρύπων του εδάφους και της μόλυνσης, π.χ. λάδι • Βιοδιασπώμενα πολυμερή • Βοήθεια στην ανάπτυξη της βλάστησης • Ποιο αποτελεσματικό φιλτράρισμα του νερού • Μείωση εκπομπής βιομηχανικών ρύπων
Επιφανειακές	<ul style="list-style-type: none"> • Αύξηση δραστηριότητα των καταλυτών • Επιστρώσεις για αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες

Πίνακας 4. Εφαρμογές σωματιδίων πολυμερικής μήτρας με προσθήκη οξειδίων του σιδήρου

3.Σκοπός της Εργασίας

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η παραγωγή σύνθετων υλικών μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πολυστυρενίου με την προσθήκη νανοσκόνης αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$), με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος.

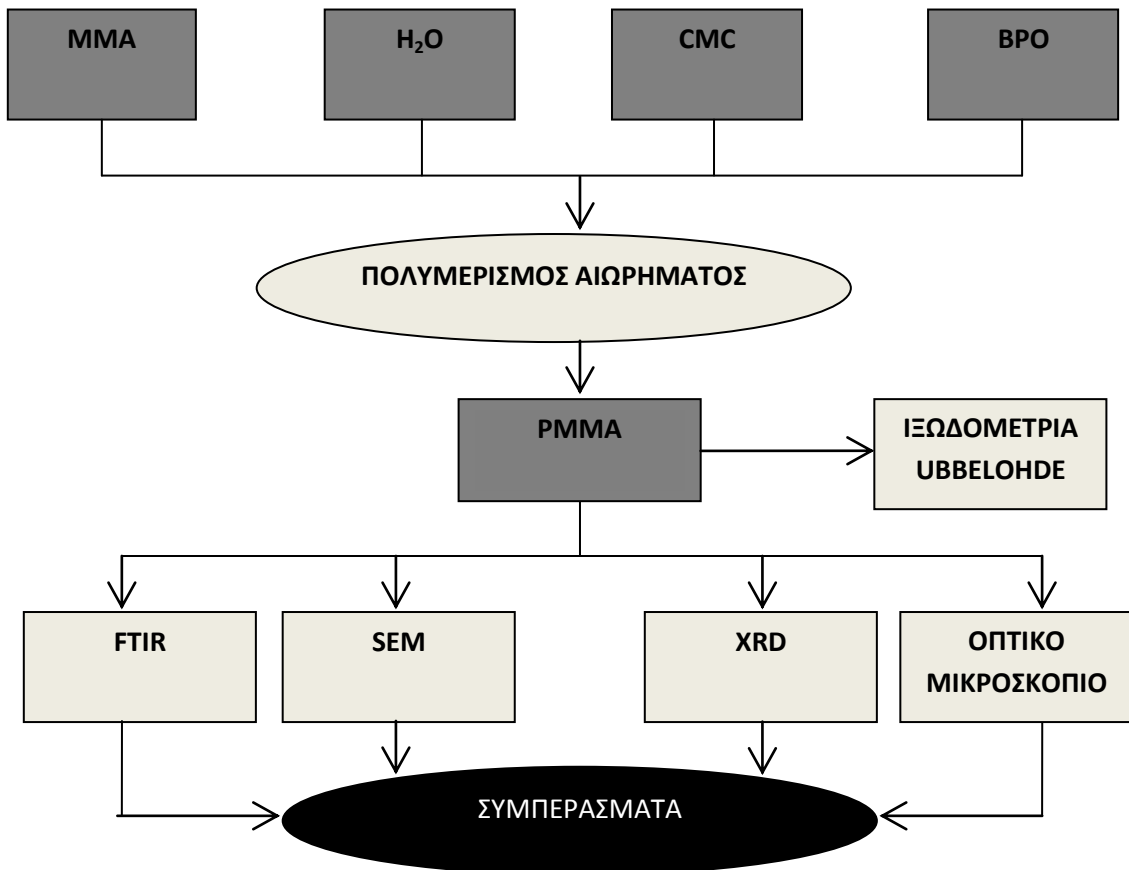
Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τη σύνθεση του σκέτου πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και του σκέτου πολυστυρενίου, καθώς και την σύνθεση των συνθέτων για δύο ποσοστά ενσωμάτωσης του αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) στην πολυμερική μήτρα. Τα καθαρά πολυμερή θα συγκριθούν με τα σύνθετα υλικά με σκοπό την εξέταση των ιδιοτήτων του πολυμερούς κατά την προσθήκη της νανοσκόνης του αιματίτη. Επιπροσθέτως, ο αιματίτης προστίθεται σε δύο διαφορετικές περιεκτικότητες για να εξετάσουμε την ενσωμάτωση του στο πολυμερές.

Στη συνέχεια, τα δείγματα μας θα χαρακτηριστούν και θα συγκριθούν με σκοπό την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων. Οι τεχνικές που χαρακτηρίζουν 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).

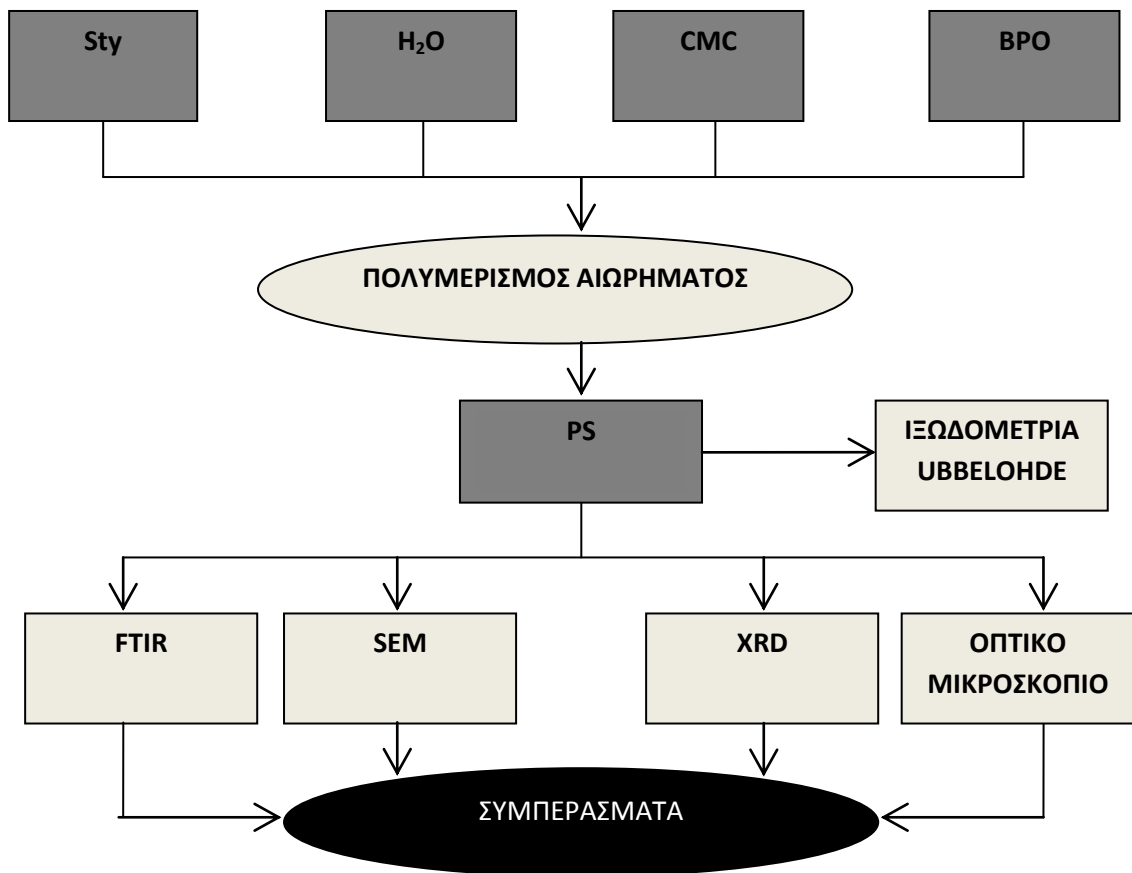
Τέλος, θα παρουσιάσουμε τα αναλυτικά συμπεράσματα που προκύπτουν από την ανάλυση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων μας, καθώς και τις προτάσεις μας, οι οποίες αναμένεται να υλοποιηθούν μελλοντικά.

Τα πειράματα μας, λοιπόν, για την παραγωγή των παραπάνω συνθέτων πραγματοποιήθηκαν στην «Εργαστηριακή Μονάδα Προηγμένων και Σύνθετων Υλικών» του Τομέα Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ).

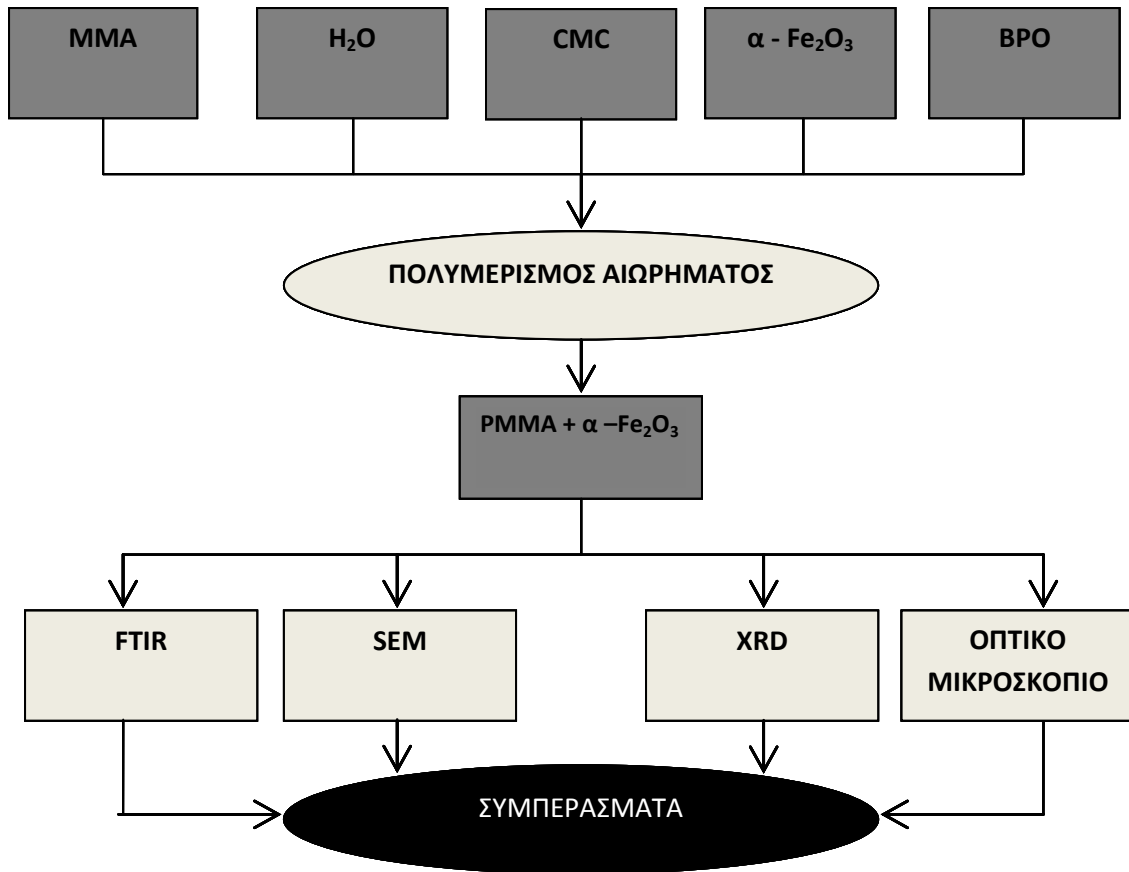
Παρακάτω, παρατίθενται τα διαγράμματα ροής της πειραματικής διαδικασίας σύνθεσης καθαρού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πολυστυρενίου καθώς και τα διαγράμματα ροής της παραγωγής των σύνθετων υλικών μας.



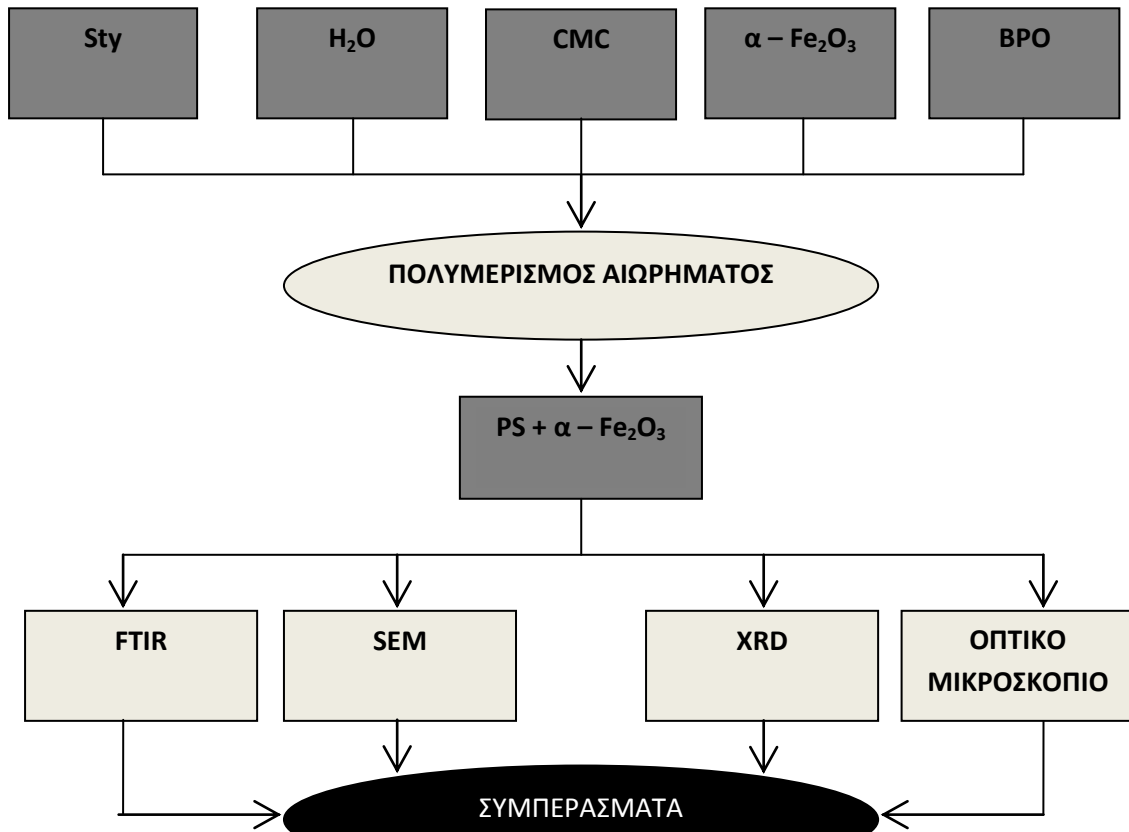
Διάγραμμα 1. Διάγραμμα ροής της διαδικασίας παραγωγής του καθαρού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με και χαρακτηρισμός του.



Διάγραμμα 2. Διάγραμμα ροής της διαδικασίας παραγωγής του καθαρού πολυστυρενίου με και χαρακτηρισμός του.



Διάγραμμα 3. Διάγραμμα ροής της διαδικασίας παραγωγής του σύνθετου υλικού μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με πρόσθετο αιματίτη και χαρακτηρισμός του.



Διάγραμμα 4. Διάγραμμα ροής της διαδικασίας παραγωγής του σύνθετου υλικού μήτρας πολυστυρενίου με πρόσθετο αιματίτη και χαρακτηρισμός του.

4. Πειραματικό Μέρος

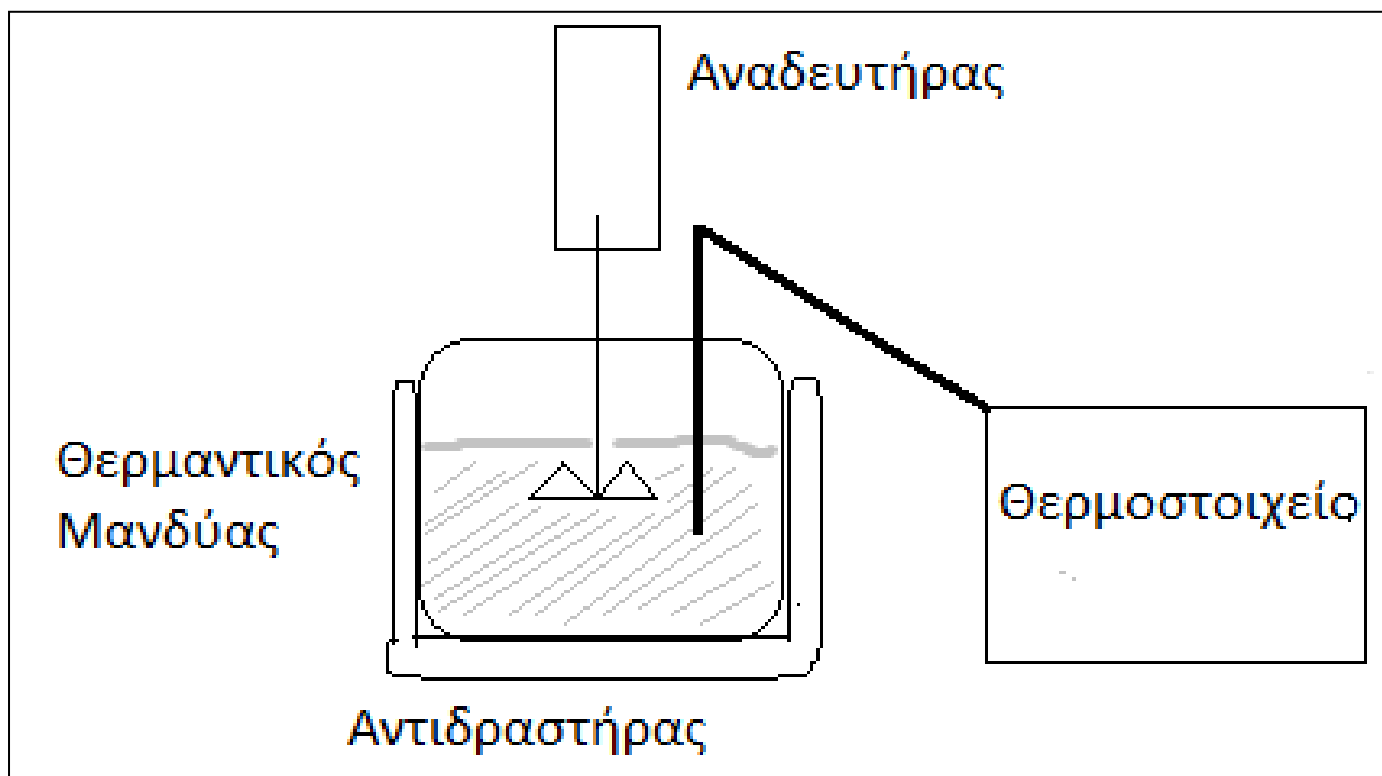
4.1. Οργανολογία

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)
- Αιματίτης (α - Fe_2O_3 , 40 - 60nm)
- Καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC) (σταθεροποιητής)
- Διεγέρτης BPO (υπεροξείδιο του βενζόλιο $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)
- Απεσταγμένο νερό
- Μεθανόλη (CH_3OH)



Εικόνα 29. Οργανολογία του αντιδραστήρα

4.2. Πολυμερισμός αιωρήματος μεθακρυλικού μεθυλίου και πολυστυρενίου

Η σύνθεση του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) καθώς και του πολυστυρενίου πραγματοποιήθηκε με την τεχνική του αιωρήματος. Ο πολυμερισμός μονομερούς μεθακρυλικού μεθυλίου (MMA) ή στυρενίου (Sty) διεξάγεται σε ένα διφασικό σύστημα υγρών, όπου το μονομερές φέρεται ως διάσπαρτη 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, οι οποίες διασπείρονται με κατάλληλη έντονη ανάδευση, ως ένας πολυμερισμός μάζας με όλα τα σχετικά χαρακτηριστικά του. Για αυτό το λόγο ο εν λόγω πολυμερισμός χαρακτηρίζεται και ως «υδατόψυκτος πολυμερισμός μάζας».

Επιπροσθέτως, χρησιμοποιούνται μέσα σταθεροποιήσεως του αιωρήματος τα οποία αποτρέπουν τη συνένωση των σωματιδίων, σχηματίζοντας έναν προστατευτικό υμένα. Βέβαια, δεν επιτρέπεται η διακοπή της ανάδευσης έστω και για μικρό χρονικό διάστημα, διότι θα παρατηρηθεί συσσωμάτωση του πολυμερούς. Οι συνηθέστεροι σταθεροποιητές είναι ανόργανα υλικά όπως οξείδια του αλουμινίου, ζελατίνη κλπ. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκε καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC). Τα μικροσφαιρίδια αιματίτη – πολυμερούς λαμβάνονται ως στερεή διάσπαρτη φάση.

Ο διαχωρισμός των κόκκων του συνθέτου προϊόντος μετά την λήξη του πολυμερισμού επιτυγχάνεται με φυγοκέντρωση ή διήθηση. Παράλληλα με επανειλημμένες εκπλύσεις με νερό απαλλάσσονται οι κόκκοι από το μέσο σταθεροποιήσεως του αιωρήματος. Το μέγεθος και η μορφή των κόκκων επηρεάζονται ουσιαστικά από μηχανικούς παράγοντες όπως από την ταχύτητα αναδέυσεως, το μέγεθος του αντιδραστήρα, τις διαστάσεις του αναδευτήρα, το ιξώδες, τη πυκνότητα και την επιφανειακή τάση.

Ο διεγέρτης του πολυμερισμού συνήθως επιλέγεται με βάση κάποια κριτήρια όπως για παράδειγμα με βάση τη θερμοκρασία έναρξης της διάσπασης. Στην παρούσα εργασία, επιλέχθηκε το υπεροξείδιο του βενζολίου ($C_5H_8O_2$ – BPO) καθώς δεν παρουσιάζονται ιδιαίτεροι περιορισμοί. Ως θερμοκρασία διεξαγωγής του πολυμερισμού επιλέγεται μία θερμοκρασία ενδιάμεση των θερμοκρασιών έναρξης του διεγέρτη ($50^{\circ}C$) και ζέσεως του MMA ($101^{\circ}C$). Αρχικά, λοιπόν, προσθέτουμε στον αναδευτήρα 600ml αποσταγμένο νερό. Όταν η θερμοκρασία ανέλθει στο $25^{\circ}C$ προσθέτονται 1,2g CMC, ενώ παράλληλα το σύστημα θερμαίνεται και αναδεύεται. Όταν η θερμοκρασία φτάσει στους $60^{\circ}C$ τροφοδοτούνται στο σύστημα 60ml μονομερούς σταγόνα- σταγόνα, 0,6gr διεγέρτη BPO. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα για μία ώρα στους $75^{\circ}C$ και στη συνέχεια για δύο ώρες ακόμα στους $85^{\circ}C$ υπό συνεχή ανάδευση.

Μετά το πέρας των τριών ωρών και αφού έχουν κάνει την εμφάνισή τους οι κόκκοι του παραγόμενου πολυμερούς, διακόπτεται ο πολυμερισμός. Για να πραγματοποιηθεί η διακοπή του πολυμερισμού γίνεται προσθήκη 200ml νερού και έπειτα μεθανόλης για να επιτευχθεί η καταβύθιση. Το κοκκώδες προϊόν διαχωρίζεται αρχικά με

απόχυση και έκπλυση με νερό, ενώ στη συνέχεια κοκκομετρείται μέσω κοσκίων (500μm, 250μm, 125μm, 63μm, 45μm). Τέλος τα κόσκινα τοποθετούνται στο πυριαντήριο στους 60°C με σκοπό την απομάκρυνση της εναπομένουσας υγρασία και το προϊόν μετά από την ξήρανση του ζυγίζεται και αποθηκεύεται σε μπουκαλάκια σύμφωνα με την κοκκομετρική του κατάταξη.

<u>Υλικά</u>	<u>Δείγματα</u>	<u>Απόδοση πολυμερισμού %</u>
MMA,Sty:60ml BPO:0.6g CMC:1.2g Water:600ml	P-1 (PMMA)	76.3
	P-2 (PS)	80.0

Πίνακας 5. Απόδοση πολυμερισμού καθαρού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πολυστυρενίου.



Εικόνα 30 Εργαστηριακή διάταξη για τον πολυμερισμό αιωρήματος, PMMA, PS

Στη συνέχεια των πειραμάτων μας πραγματοποιήθηκαν σύνθετα σε μορφή μικροσφαιριδίων με πολυμερικές μήτρες πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πολυστυρενίου με την προσθήκη νανοσκόνης αιματίτη σε δύο ποσοστά ενσωμάτωσης.

4.2.1. Πολυμερισμός αιωρήματος μεθακρυλικού μεθυλίου με προσθήκη νανοσκόνης αιματίτη σε δύο ποσοστά ενσωμάτωσης

Αρχικά πραγματοποιήθηκε σύνθεση πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) (PMMA) με προσθήκη αιματίτη σε δύο ποσοστά ενσωμάτωσης. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: Αρχικά στον αντιδραστήρα (1L) σε θερμοκρασία δωματίου ρίξαμε 600ml απιονισμένο νερό και 1.2gr καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης (CMC) η οποία είναι ο σταθεροποιητής της αντίδρασης. Στην συνέχεια φτιάξαμε σε κωνική φιάλη 60ml μονομερούς MMA και 0.4gr αιματίτη (α - Fe_2O_3) (1^η περίπτωση) καθώς και 0.6gr διεγέρτη βενζοϋλουπεροξειδίου (BPO) . Όταν η θερμοκρασία έφτασε στους 60 °C ρίξαμε στάγδην το διάλυμα του μονομερούς - αιματίτη 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 0.8gr αιματίτη.

<u>Υλικά</u> MMA:60ml BPO:0.6g CMC:1.2g Water:600ml α - Fe_2O_3	<u>Δείγματα</u>	<u>Αιματίτης</u> α - Fe_2O_3 (g)	<u>Ποσοστό</u> <u>Ενσωμάτωσης (wt%)</u> <u>του α-Fe_2O_3</u>	<u>Απόδοση</u> <u>πολυμερισμού %</u>
	C-1	0.4	1.00	70.0
	C-2	0.8	1.90	73.6

Πίνακας 6. Απόδοση πολυμερισμού του σύνθετου υλικού με μήτρα πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και ποσοστό ενσωμάτωσης του αιματίτη στη μήτρα.

4.2.2. Πολυμερισμός αιωρήματος πολυστυρενίου με προσθήκη νανοσκόνης αιματίτη σε δύο ποσοστά ενσωμάτωσης

Αρχικά πραγματοποιήθηκε σύνθεση πολυστυρενίου με προσθήκη αιματίτη σε δύο ποσοστά ενσωμάτωσης. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: Αρχικά στον αντιδραστήρα (1L) σε θερμοκρασία δωματίου ρίξαμε 600ml απιονισμένο νερό και 1.2gr καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης (CMC) η οποία είναι ο σταθεροποιητής της αντίδρασης. Στην συνέχεια φτιάξαμε σε κωνική φιάλη 60ml μονομερούς στυρενίου (Sty) και 0.4gr αιματίτη (Fe_3O_4) (1^η περίπτωση) καθώς και 0.6gr διεγέρτη βενζοϋλουπεροξειδίου (BPO) . Όταν η θερμοκρασία έφτασε στους 60 °C ρίξαμε στάγδην το διάλυμα του μονομερούς - αιματίτη 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 0.8gr αιματίτη.

Υλικά Sty:60ml BPO:0.6g CMC:1.2g Water:600ml $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Δείγματα	Αιματίτης $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (g)	Ποσοστό Ενσωμάτωσης (wt%) του $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Απόδοση πολυμερισμού %
	C-3	0.4	0.91	95.8
	C-4	0.8	1.90	90.5

Πίνακας 7. Απόδοση πολυμερισμού του σύνθετου υλικού με μήτρα πολυστυρενίου και ποσοστό ενσωμάτωσης του αιματίτη στη μήτρα.

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με μήτρα πολύ(μεθακρυλικού μεθυλίου) (PMMA) παρατηρήθηκε το φαινόμενο αυτοεπιτάχυνσης του πολυμερισμού (φαινόμενο Trommsdorf), ενώ αντίθετα στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με μήτρα πολυστυρενίου (PS) δεν παρατηρήθηκε το φαινόμενο αυτό.



Εικόνα 31. Εργαστηριακή διάταξη για τον πολυμερισμό αιωρήματος, PMMA, PS – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

4.3.Χαρακτηρισμός Δειγμάτων

Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων μας χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω τεχνικές: Ιξωδομετρία Ubbelohde, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD), Φασματοσκοπία Υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) καθώς και το Οπτικό Μικροσκόπιο.

4.3.1. Ιξωδομετρία 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) και του πολυστυρενίου.

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 συγκέντρωση πολυ(μεθακρυλικού) μεθυλίου 0,1%, 0,2% και 0,4% (w/v), καθώς και για διαλύματα πολυστυρενίου σε ακετόνη σε συγκέντρωση πολυστυρενίου 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 την 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) και του πολυστυρενίου.

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 στον 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

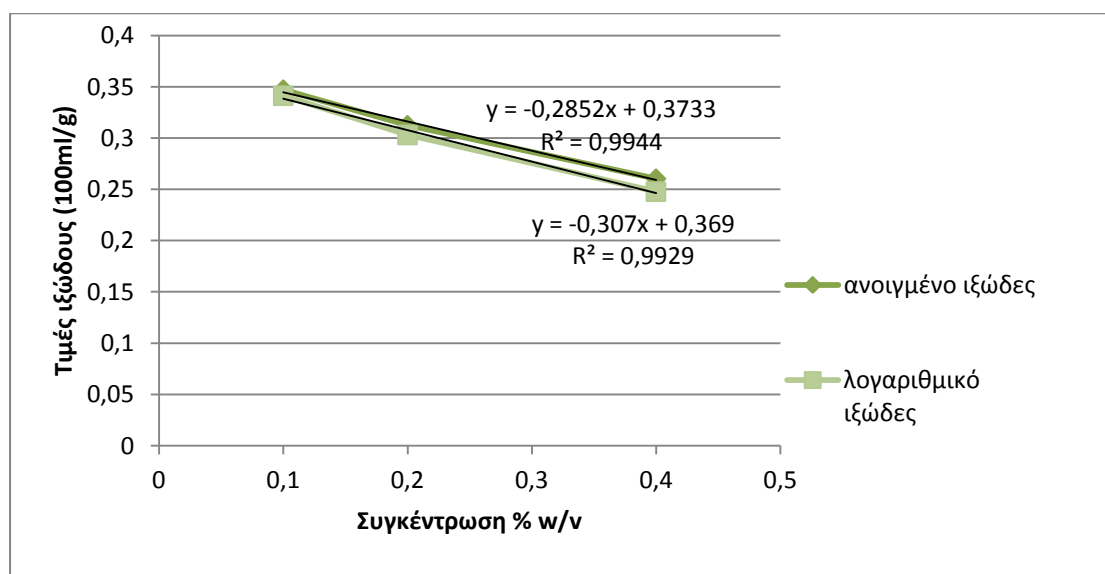
Στη συγκεκριμένη μελέτη, ασχοληθήκαμε με δύο πολυμερή, το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) και το πολυστυρένιο. Με την παραπάνω τεχνική, λοιπόν, αφού αρχικά υπολογίσαμε το ιξώδες υπολογίστηκε μετά από υπολογισμούς το μοριακό βάρος των δύο αυτών πολυμερών.

Μετρήσεις PMMA	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
Μέσος Όρος	48	49,66667	51	53

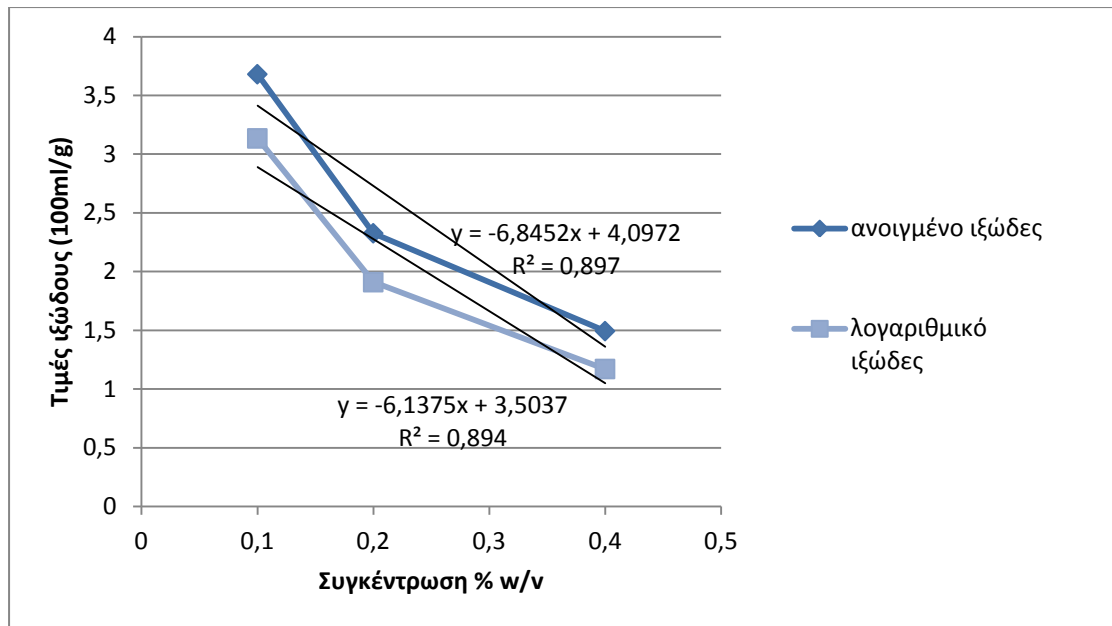
Πίνακας 8. Μετρήσεις του χρόνου εκροής της καθαρής ακετόνης και των τριών διαλυμάτων πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου), 0,1%, 0,2%, 0,4% (w/v)

Μετρήσεις PS	Ακετόνη (sec)	0,1% w/v (sec)	0,2% w/v (sec)	0,4% w/v (sec)
1	48	65	71	75
2	48	66	70	78
3	48	66	70	77
Μέσος Όρος	48	65,66667	70,33333	76,66667

Πίνακας 9. Μετρήσεις του χρόνου εκροής της καθαρής ακετόνης και των τριών διαλυμάτων πολυστυρενίου, 0,1%, 0,2%, 0,4% (w/v)



Σχήμα 1 Διάγραμμα ιξώδους – συγκέντρωσης πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου)



Σχήμα 2 Διάγραμμα ιξώδους – συγκέντρωσης πολυστυρενίου

Το μοριακό βάρος των πολυμερών προέκυψε από τα παραπάνω διαγράμματα και είναι το εξής:

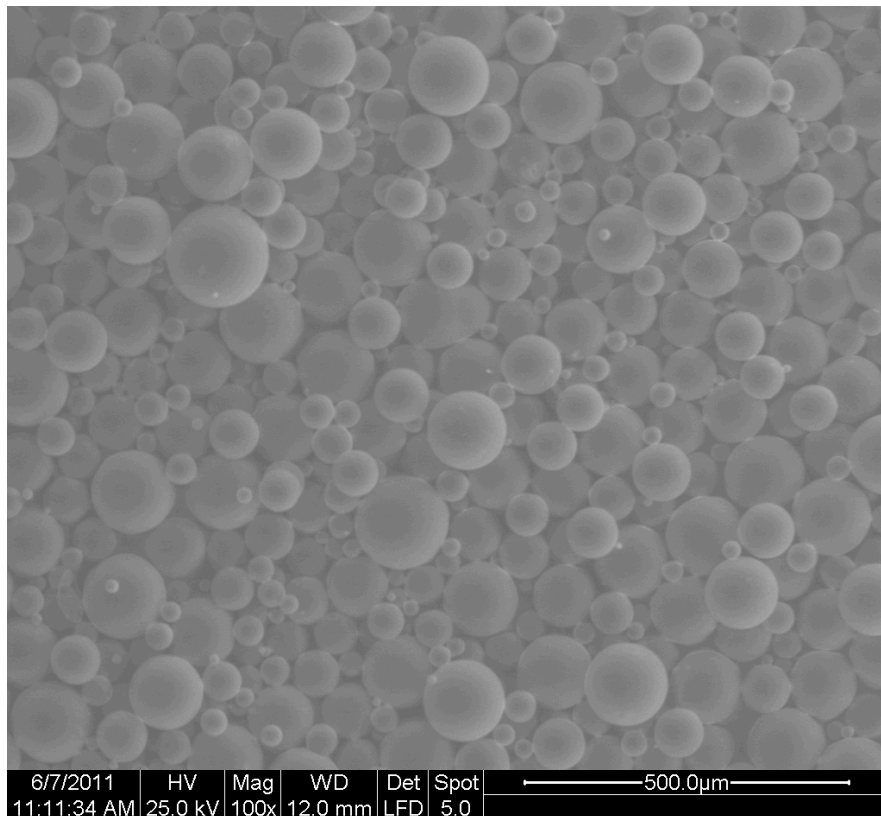
MB πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) = 500000 ή 5×10^5

MB πολυστυρενίου = 20.000.000 ή 20×10^6

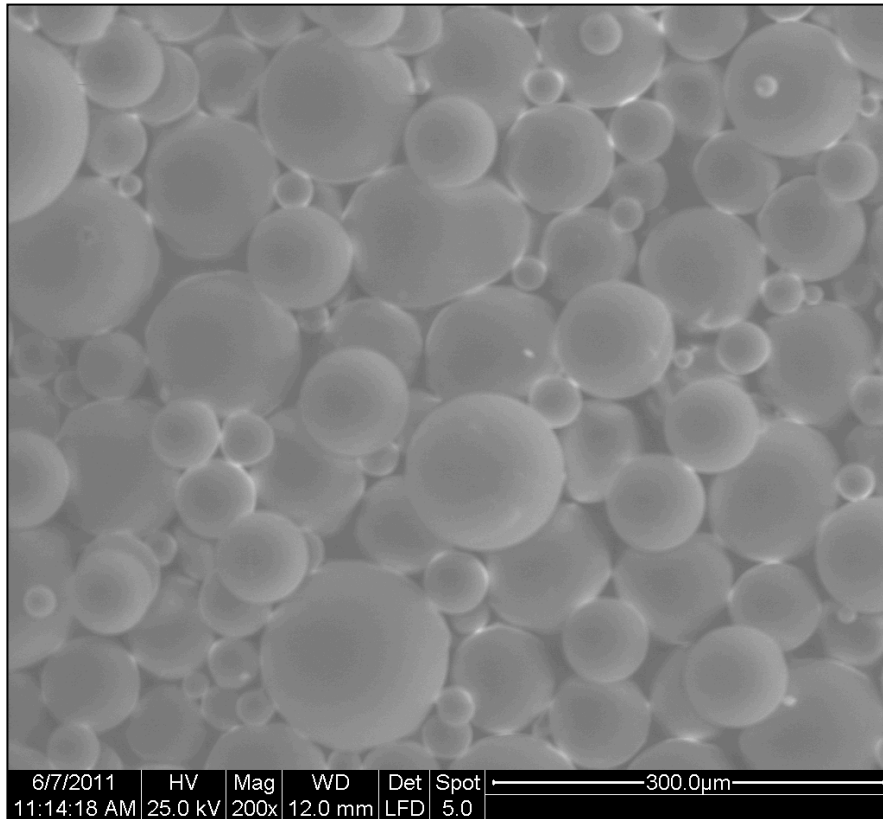
Από την διαδικασία μέτρησης του ιξώδους για τις δύο περιπτώσεις πολυμερικής μήτρας παρατηρήσαμε ότι στην περίπτωση του πολυστυρενίου είχαμε αρκετά μεγαλύτερη τιμή του μοριακού βάρους και αυτό παρατηρήθηκε και από την διαδικασία παρασκευής των διαλυμάτων ακετόνης-πολυστυρενίου (σε διάφορες συγκεντρώσεις) λόγω της δυσκολίας στην διάλυση των κόκκων του PS στον διαλύτη.

4.3.2. Ανάλυση με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

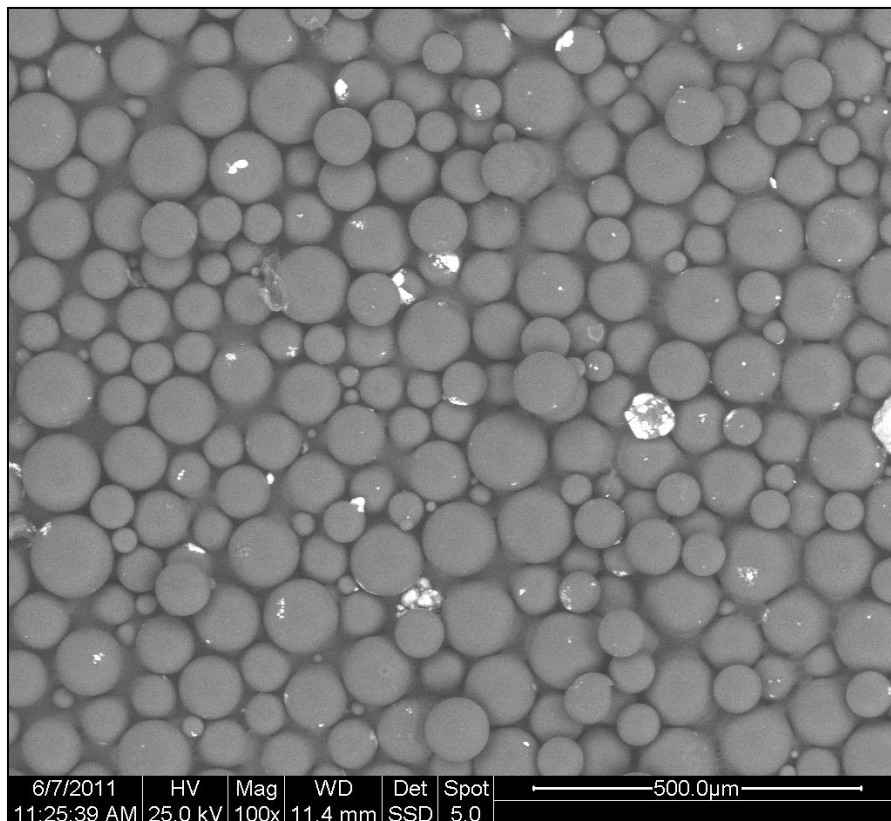
Χρησιμοποιώντας το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) λάβαμε διάφορες φωτογραφίες οι οποίες χαρακτηρίζουν πλήρως τα δείγματα μας και παραθέτονται παρακάτω. Η συσκευή που χρησιμοποιήσαμε για την διεξαγωγή των μετρήσεων μας με την εν λόγω τεχνική ήταν η «FEI Quanta 200 scanning electron microscope» και τα δείγματα μας ήταν σε μορφή σκόνης. Το Quanta 200 επιτυγχάνει μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 100,000x με διακριτική ικανότητα 6 nm. Στις εικόνες που ακολουθούν, λοιπόν, παρατηρούμε τις διάφορες περιπτώσεις καθαρού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) (PMMA) και πολυστυρενίου (PS) καθώς και των συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας με πρόσθετο νανοσκόνη αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε δύο ποσοστά ενσωμάτωσης και σε διάφορες μεγεθύνσεις 100x 200x και 400x.



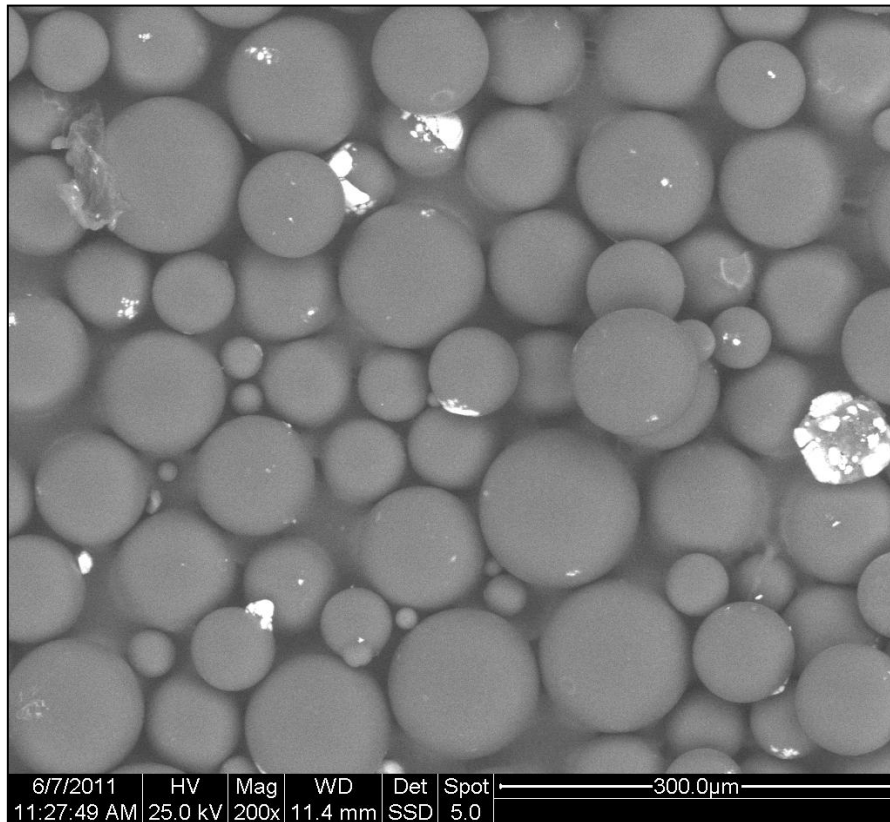
Εικόνα 32. Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μικροσφαιρών καθαρού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) – 100x



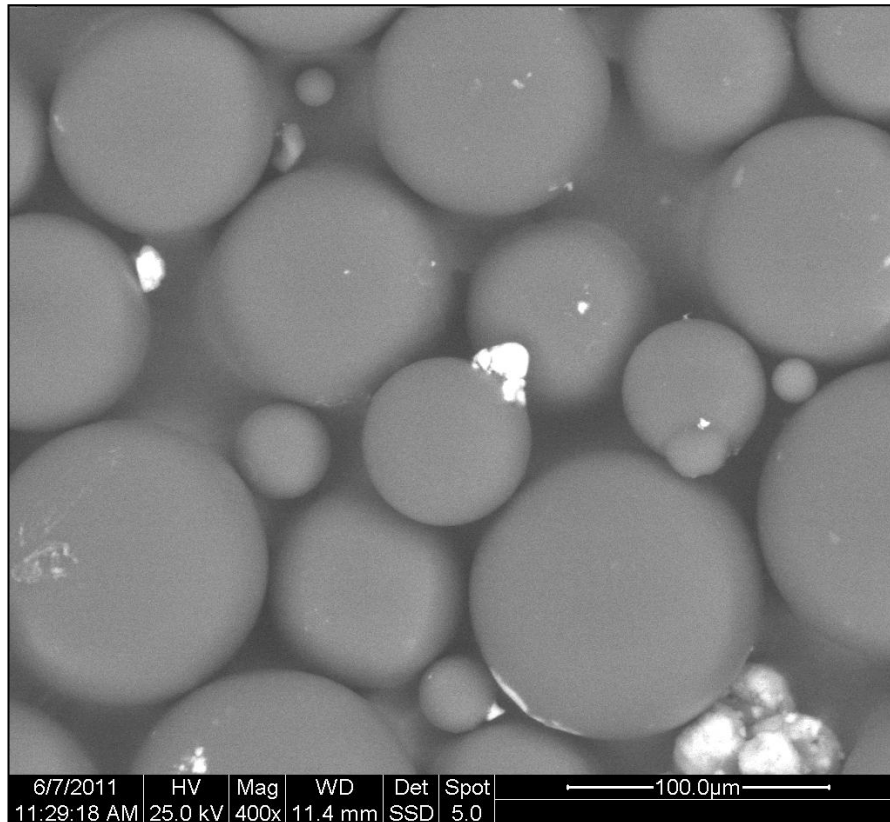
Εικόνα 33. Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μικροσφαιρών καθαρού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) – 200x



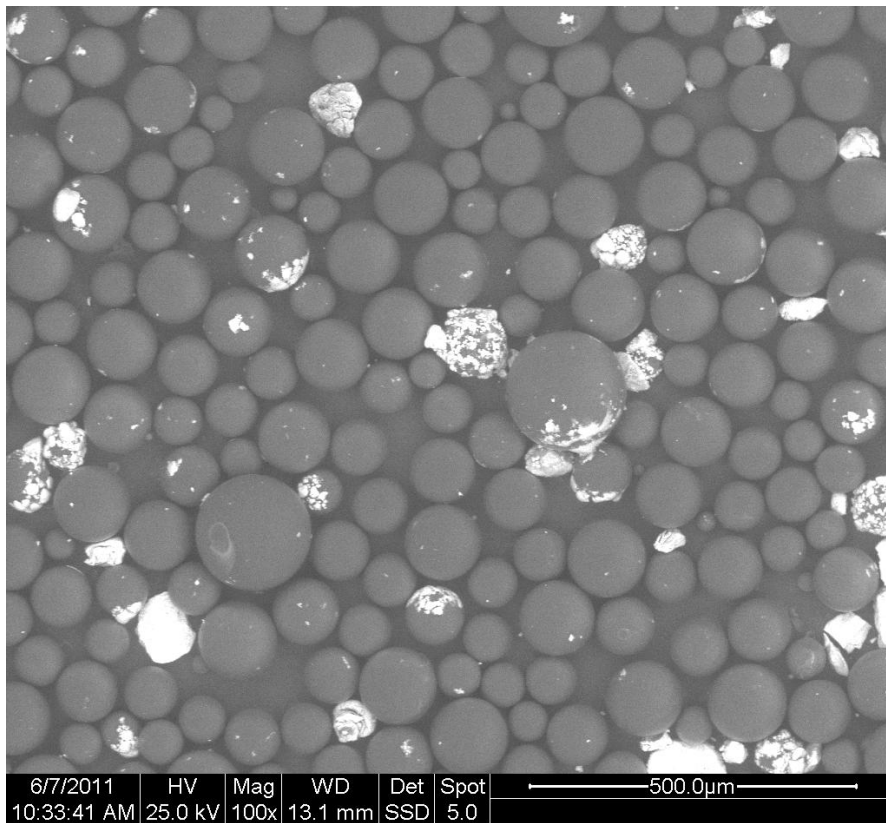
Εικόνα 34. Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μικροσφαιρών (63μm) πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.00wt% - 100x



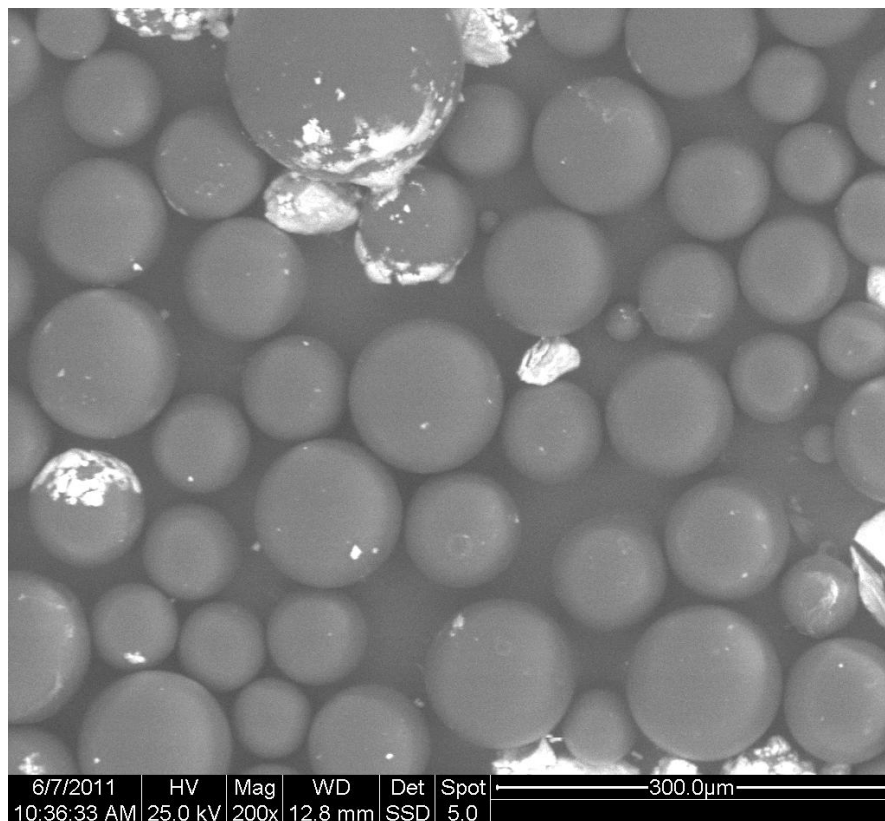
Εικόνα 35. Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μικροσφαιρών (63μm) πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.00wt% - 200x



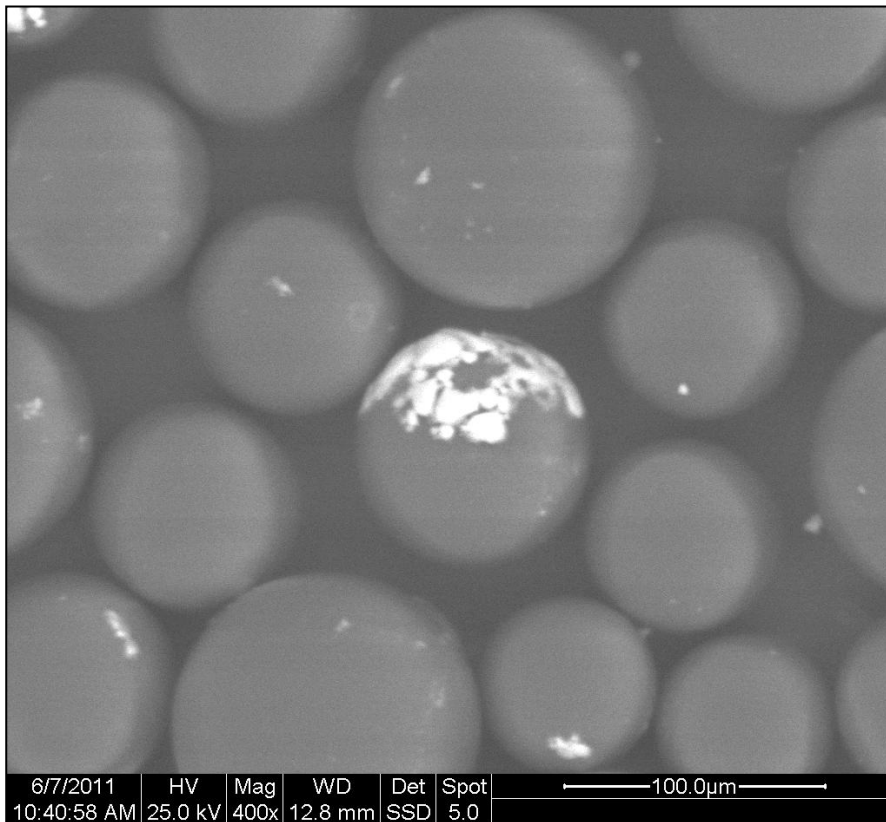
Εικόνα 36. Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μικροσφαιρών (63μm) πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.00wt% - 400x



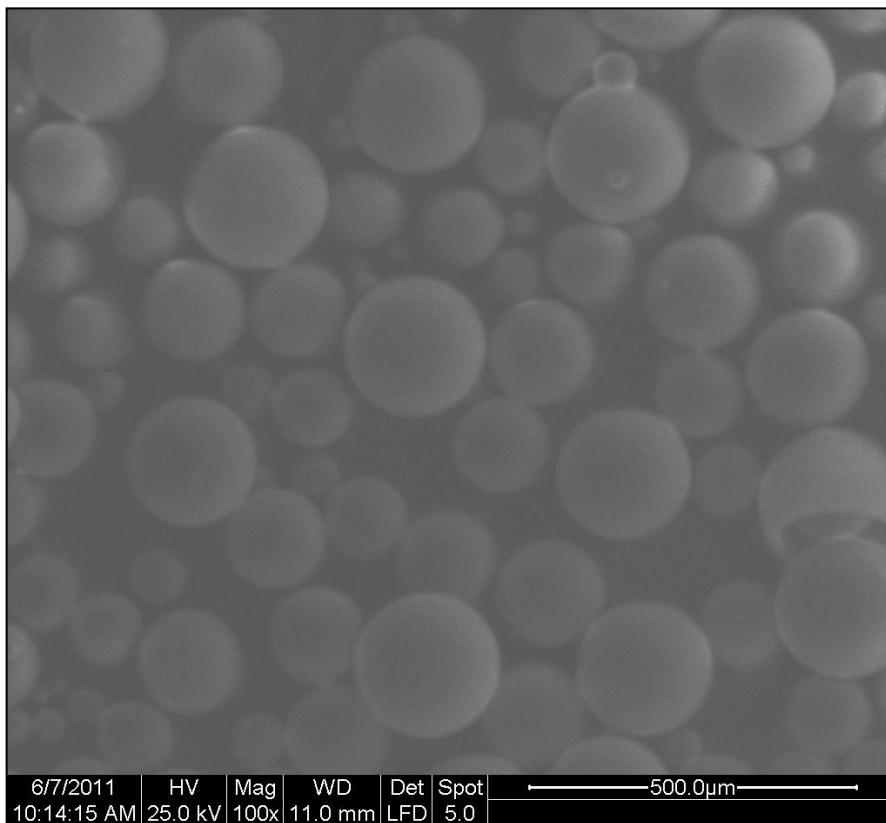
Εικόνα 37. Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μικροσφαιρών (63μm) πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.90wt% - 100x



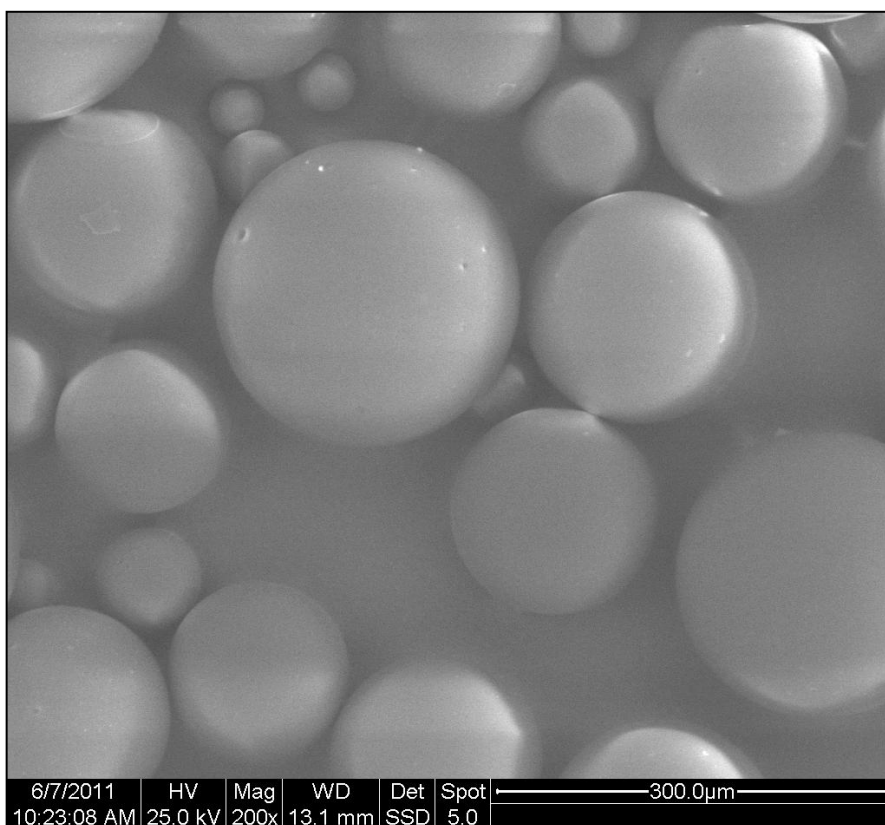
Εικόνα 38. Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μικροσφαιρών (63μm) πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.90wt% - 200x



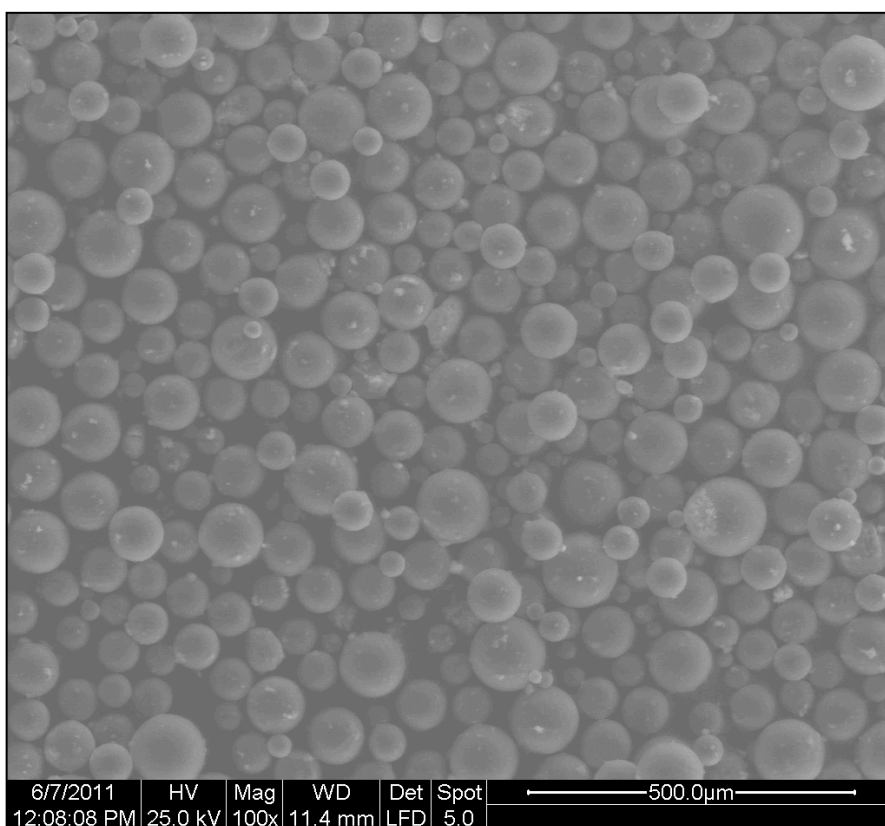
Εικόνα 39. Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μικροσφαιρών (63µm) πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.90wt% - 400x



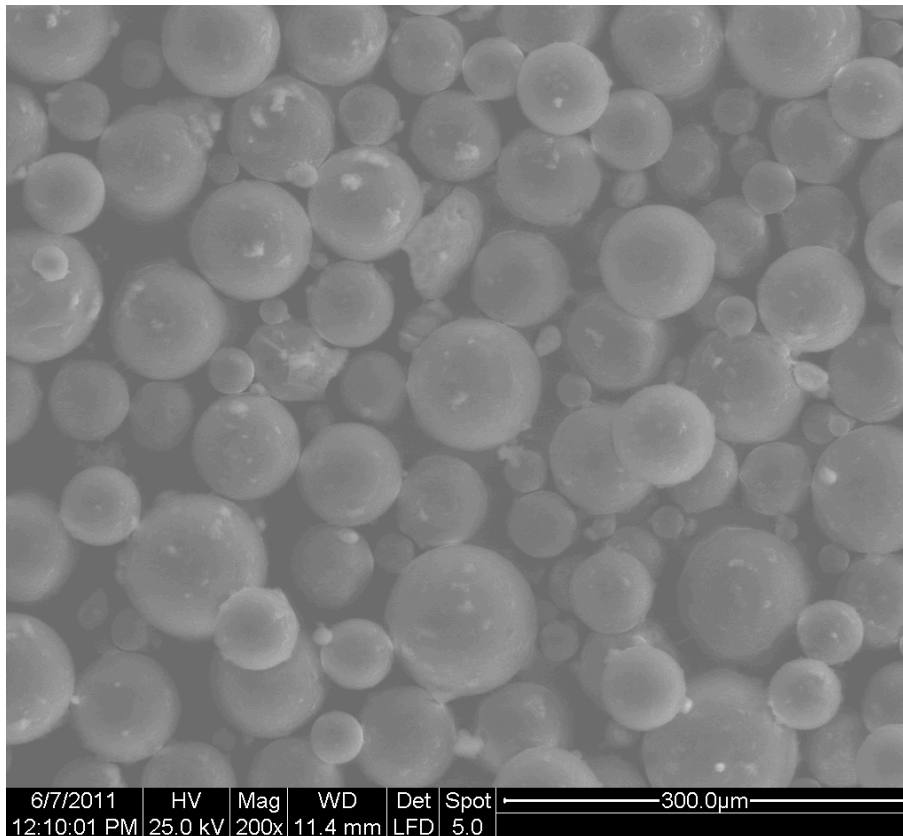
Εικόνα 40. Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μικροσφαιρών καθαρού πολυστυρενίου – 100x



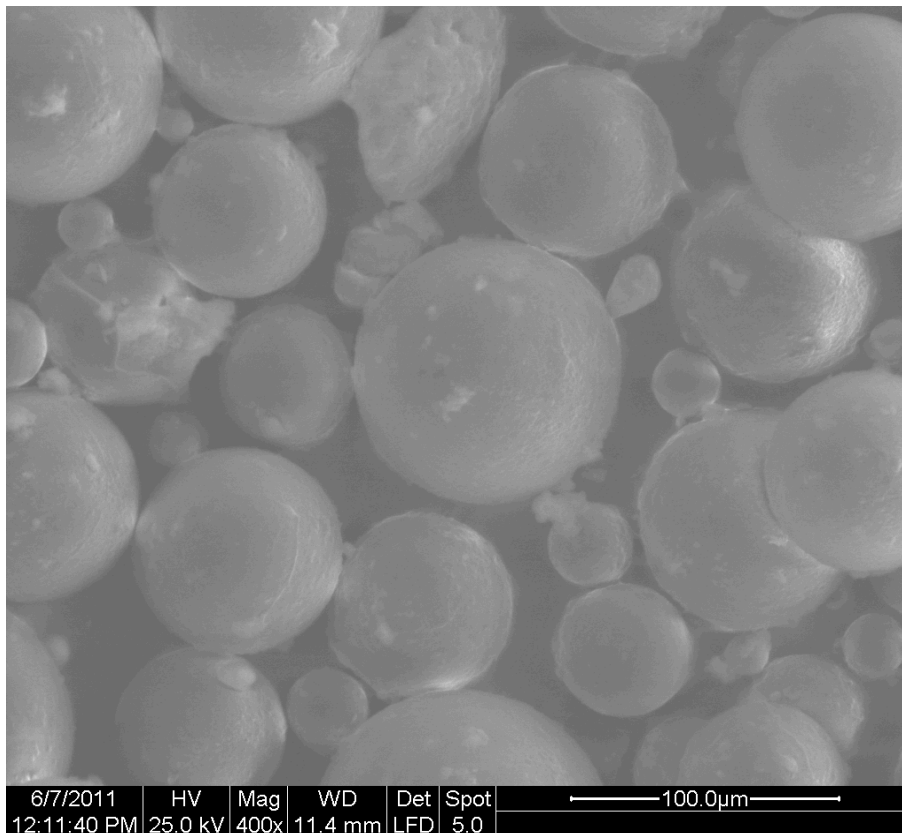
Εικόνα 41. Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μικροσφαιρών καθαρού πολυστυρενίου – 200x



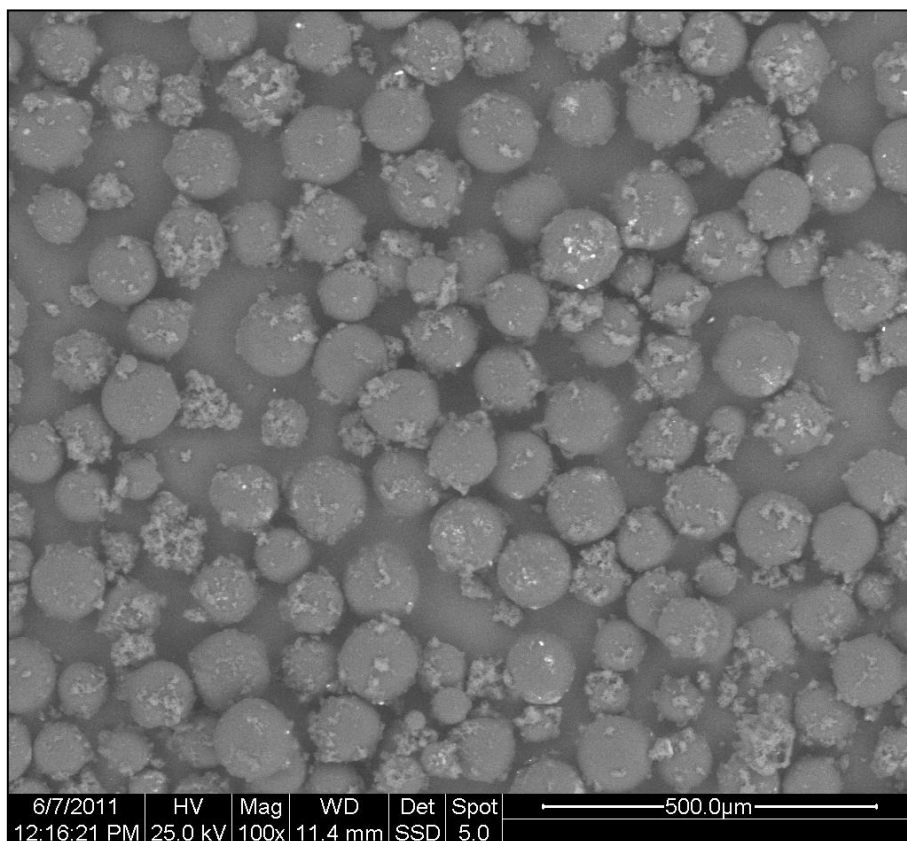
Εικόνα 42. Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μικροσφαιρών (63μm) πολυστυρενίου / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 0.91wt% - 100x



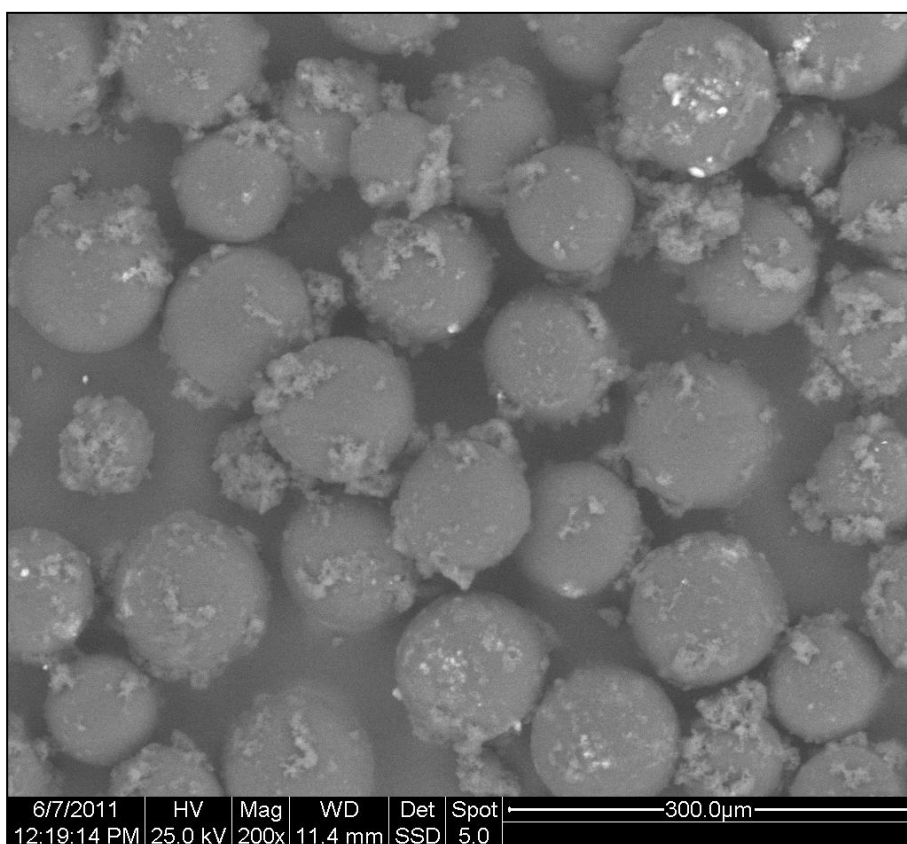
Εικόνα 43. Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μικροσφαιρών (63μm) πολυαιθυλενίου / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 0.91wt% - 200x



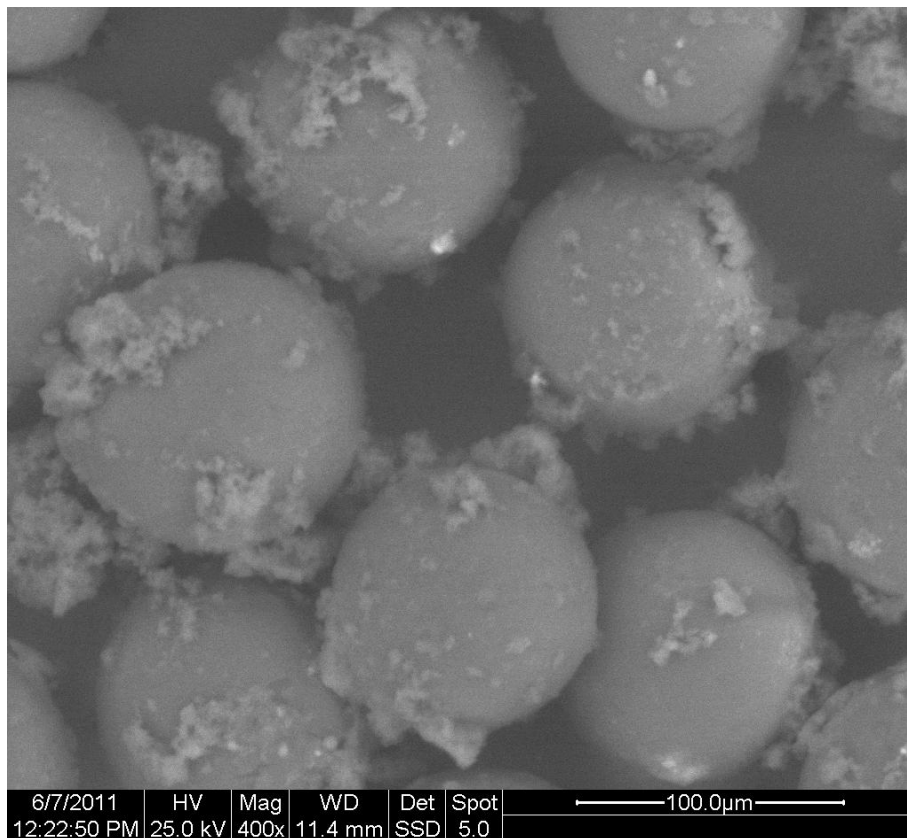
Εικόνα 44. Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μικροσφαιρών (63μm) πολυαιθυλενίου / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 0.91wt% - 400x



Εικόνα 45. Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μικροσφαιρών (63μm) πολυστερενίου / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.90wt% - 100x



Εικόνα 46. Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μικροσφαιρών (63μm) πολυστερενίου / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.90wt% - 200x



Εικόνα 47. Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μικροσφαιρών (63μm) πολυεθυλενίου / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.90wt% - 400x

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έχει το πλεονέκτημα ότι χρειάζεται ελάχιστη προετοιμασία δείγματος. Όμως, η προσεκτική προετοιμασία και η σωστή χρήση του μικροσκοπίου θα έχουν ως αποτέλεσμα εικόνες υψηλής ποιότητας και αξιόπιστες πληροφορίες. Για να πάρουμε καλές εικόνες είναι απαραίτητο οι επιφάνειες να μην έχουν μολυνθεί, να υπάρχει αντίσταση του δείγματος στο υψηλό κενό και στην ηλεκτρονική ακτίνα, απουσία ηλεκτρικής φόρτισης και αρκετά υψηλή παροχή ηλεκτρονίων. Η κάθε περιοχή της επιφάνειας προετοιμάζεται με τον ίδιο τρόπο όπως και στο οπτικό μικροσκόπιο, όμως πρέπει να προσέξουμε τον καθαρισμό, καθώς και τα υπολείμματα των υλικών καθαρισμού.

Εάν κατά τη διάρκεια της μέτρησης έχουμε φόρτιση της επιφάνειας, παρατηρείται ανάκλαση της εκπεμπόμενης ακτίνας, πράγμα που φαίνεται στην εικόνα και έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της εκπομπής δευτερευόντων ηλεκτρονίων. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί ή με τη χρήση ανιχνευτή για μη αγωγίμα υλικά σε περιβάλλον χαμηλού κενού, ή με την χρήση αγωγίμων επικαλυπτικών στρωμάτων.

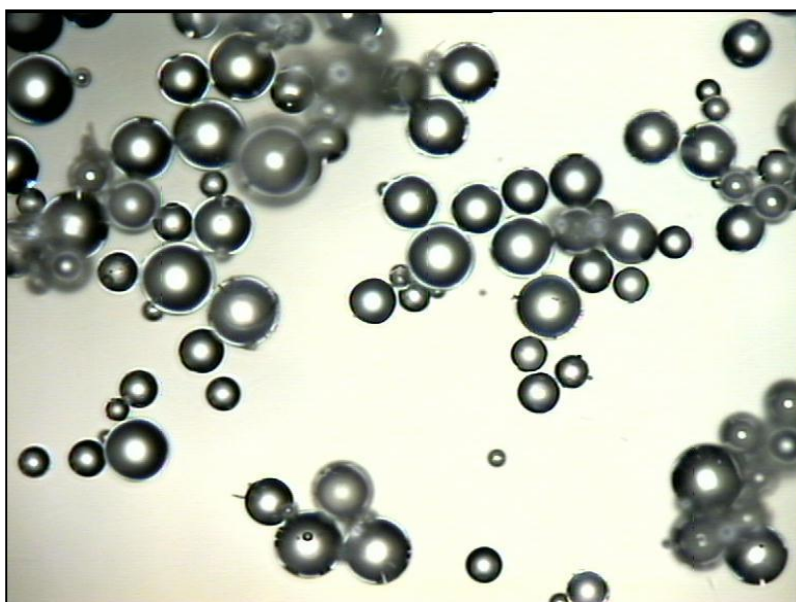
Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας

προσφέρει το SEM το έχουν κάνει ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παίρνουμε ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες και έχουμε τη δυνατότητα να ξεχωρίζουμε φάσεις.

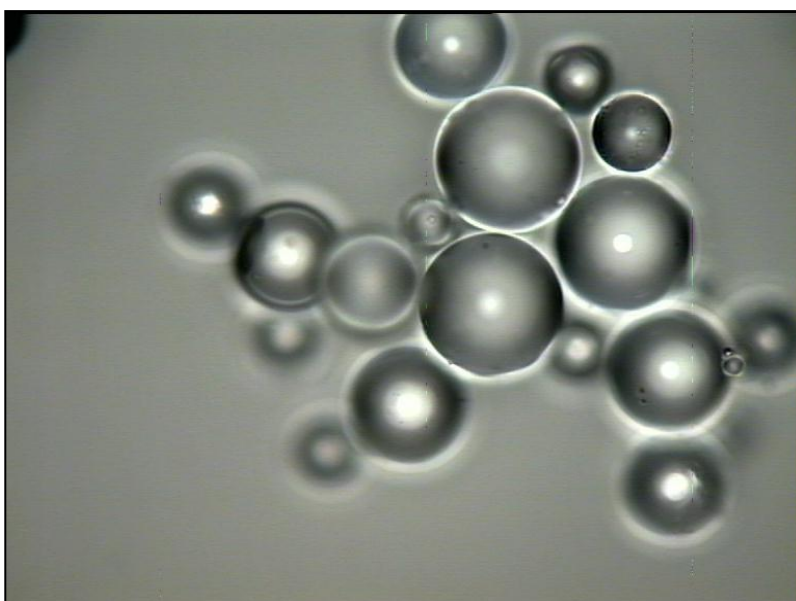
Στις παραπάνω εικόνες παρατηρούμε ότι για το μικρό ποσοστό ενσωμάτωσης του αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) τόσο για το σύνθετο με μήτρα πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) (PMMA) όσο και για το σύνθετο με μήτρα πολυστυρενίου (PS) υπάρχουν ελάχιστα συσσωματώματα αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) στην επιφάνεια των μικροσφαιρών. Αντίθετα για τη μεγαλύτερη ενσωμάτωση θα λέγαμε ότι ένα αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό της νανοσκόνης του αιματίτη που δεν έχει ενσωματωθεί στην πολυμερική μήτρα των μικροσφαιρών βρίσκεται στην επιφάνειά τους. Ακόμα θα μπορούσαμε να πούμε ότι διαμέσου των φωτογραφιών της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φαίνεται ολοκάθαρα η διαφορά μεταξύ καθαρού πολυμερούς και σύνθετου υλικού μας. Τέλος από τις φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για τις δύο μήτρες πολυμερών που χρησιμοποιήσαμε παρατηρούμε ότι στην περίπτωση του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) η ενσωμάτωση του αιματίτη ήταν καλύτερη από ότι στη μήτρα του πολυστυρενίου στην οποία δημιουργούνται περισσότερα συσσωματώματα αιματίτη στην επιφάνεια της.

4.3.3.Ανάλυση με Οπτικό Μικροσκόπιο Ανάκλασης

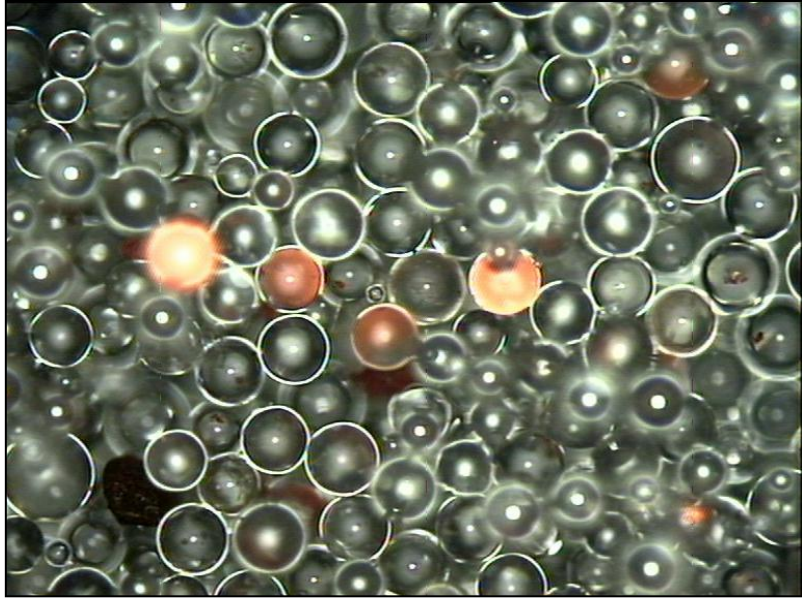
Μία ακόμα τεχνική χαρακτηρισμού, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων μας, είναι η οπτική μικροσκοπία ανάκλασης. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν Optical Microscope Leitz Aristomet και τα δείγματα μας ήταν σε μορφή σκόνης. Ακόμα οι φωτογραφίες τραβήχτηκαν για μεγεθύνσεις 100x και 200x. Στη συνέχεια ακολουθούν οι φωτογραφίες που λάβαμε από το οπτικό μικροσκόπιο των αμιγών πολυμερών καθώς και των συνθέτων πολυμερικής μήτρας (PMMA, PS) με πρόσθετο νανοσκόνη αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε δύο ποσοστά ενσωμάτωσης.



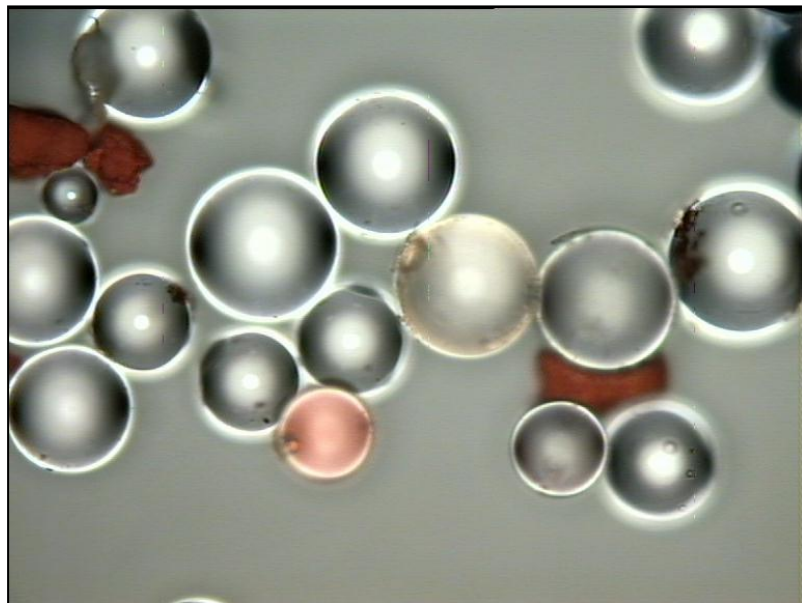
Εικόνα 48. Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο, μικροσφαιρών (63 μm) καθαρού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) – 100x



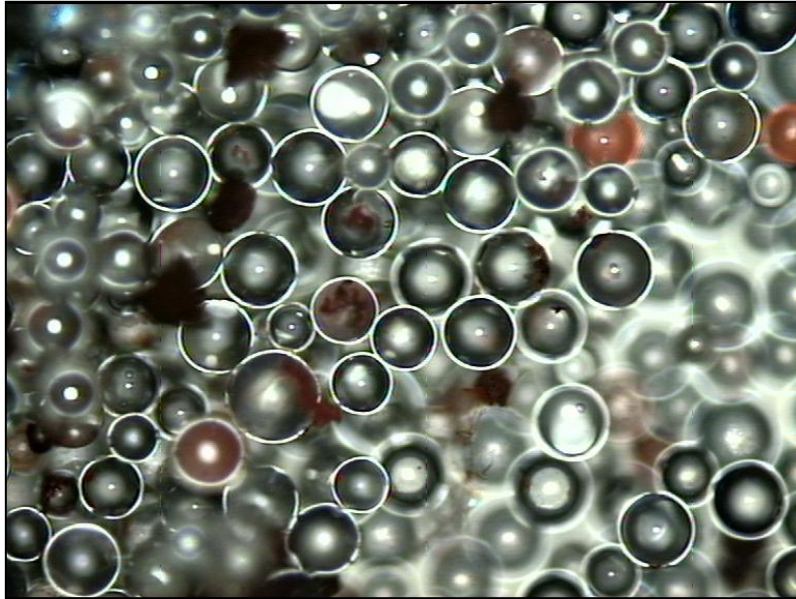
Εικόνα 49. Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο, μικροσφαιρών (63 μm) καθαρού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) – 200x



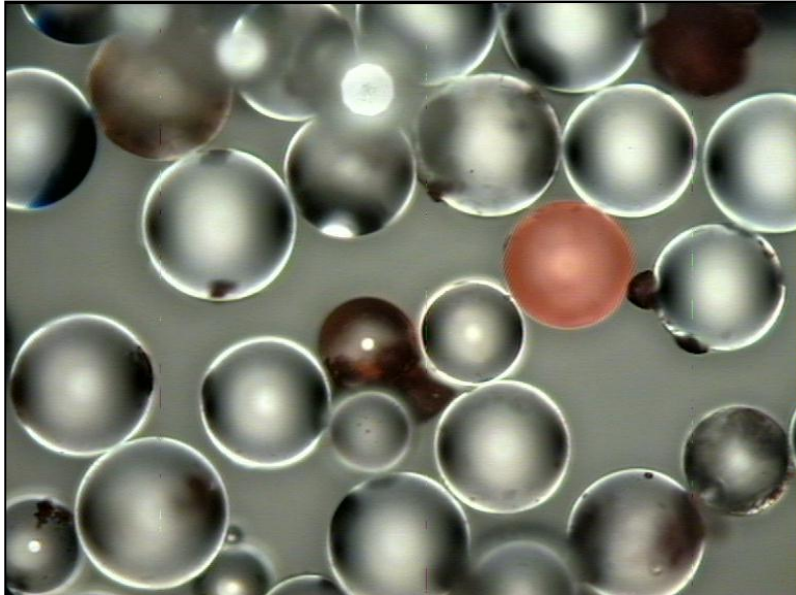
Εικόνα 50. Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο, μικροσφαιρών (63 μm) πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.00 wt% - 100x



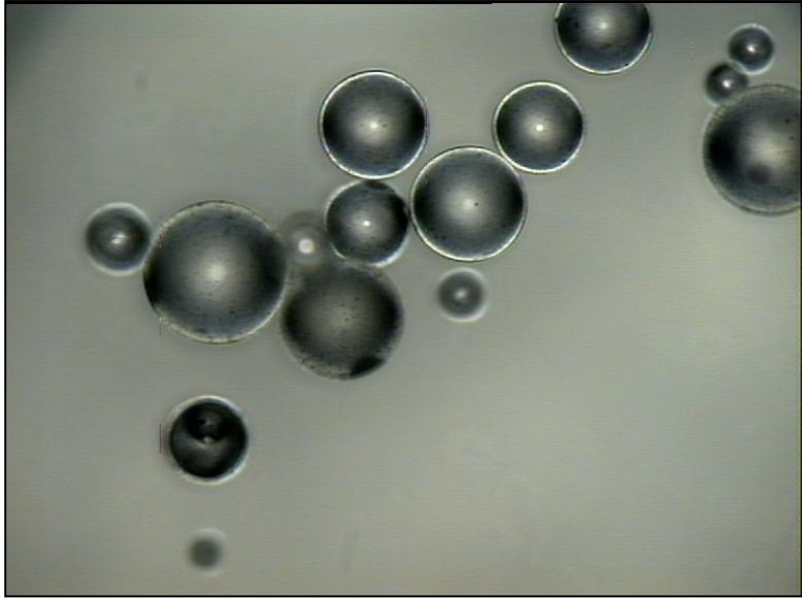
Εικόνα 51. Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο, μικροσφαιρών (63 μm) πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.00 wt% - 200x



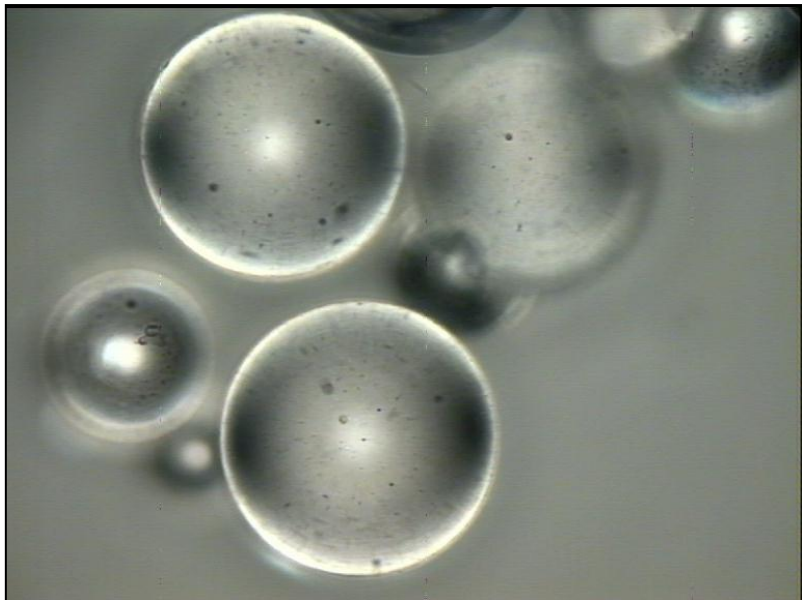
Εικόνα 52. Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο, μικροσφαιρών (63μm) πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.90 wt% - 100x



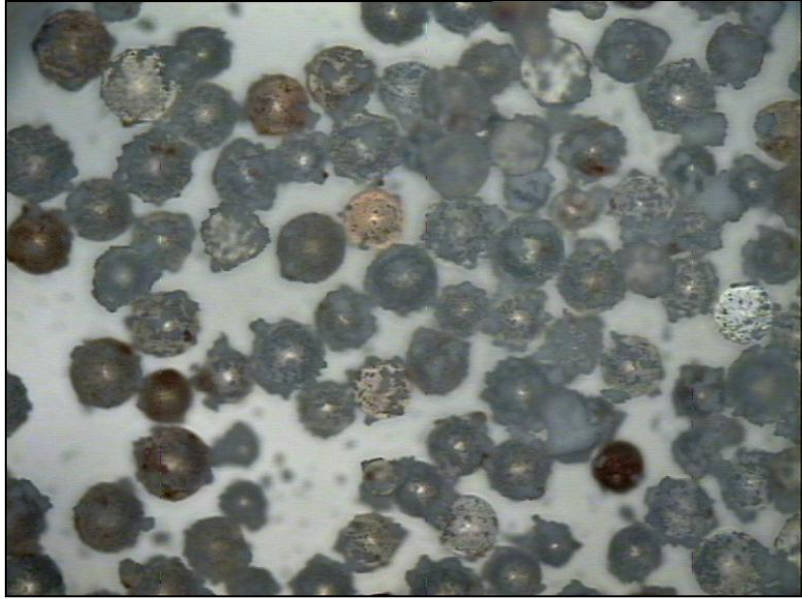
Εικόνα 53. Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο, μικροσφαιρών (63μm) πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.90 wt% - 200x



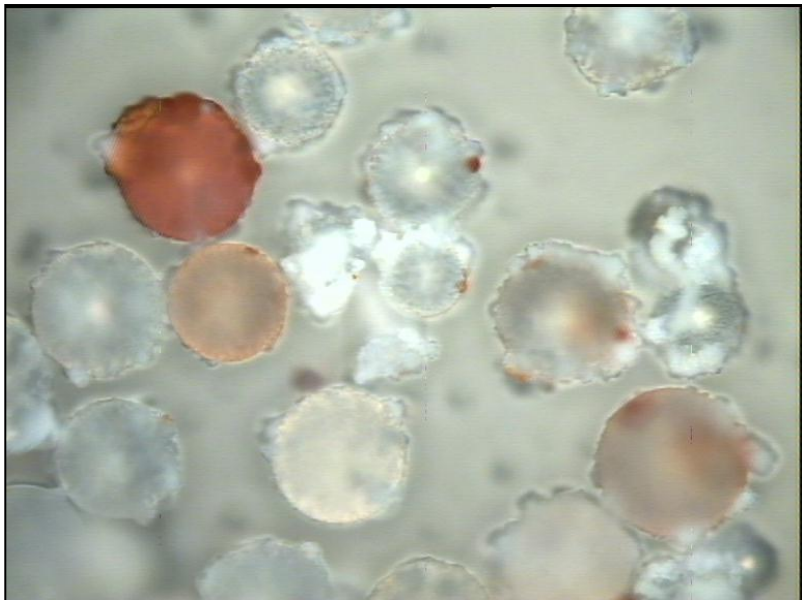
Εικόνα 54. Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο, μικροσφαιρών (63μm) καθαρού πολυστυρενίου – 100x



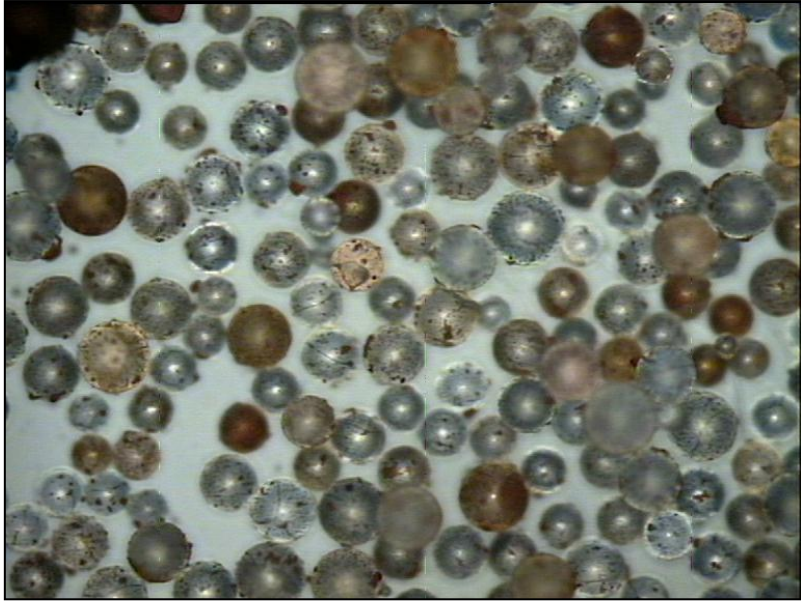
Εικόνα 55. Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο, μικροσφαιρών (63μm) καθαρού πολυστυρενίου – 200x



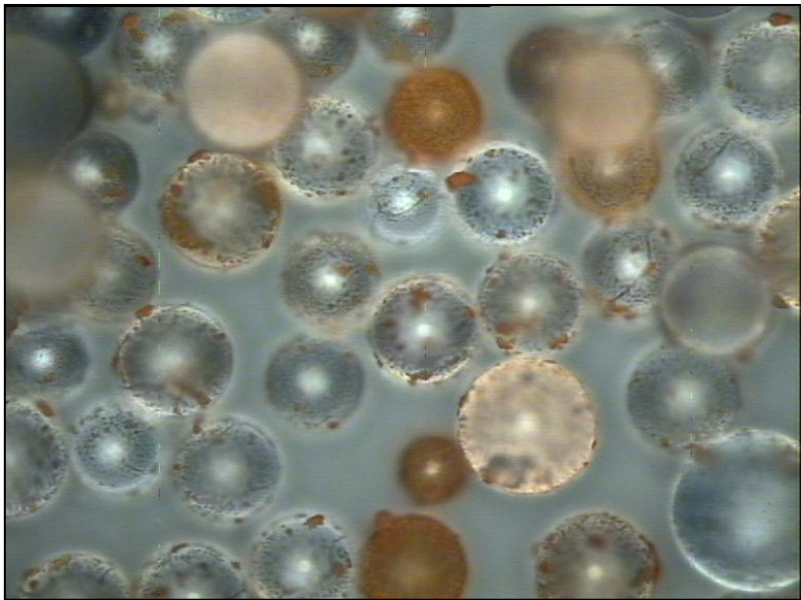
Εικόνα 56. Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο, μικροσφαιρών (63 μm) πολυαιθυλενίου / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 0.90 wt% - 100x



Εικόνα 57. Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο, μικροσφαιρών (63 μm) πολυαιθυλενίου / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 0.90 wt% - 200x



Εικόνα 58. Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο, μικροσφαιρών (63μm) πολυστυρενίου / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.90 wt% - 100x



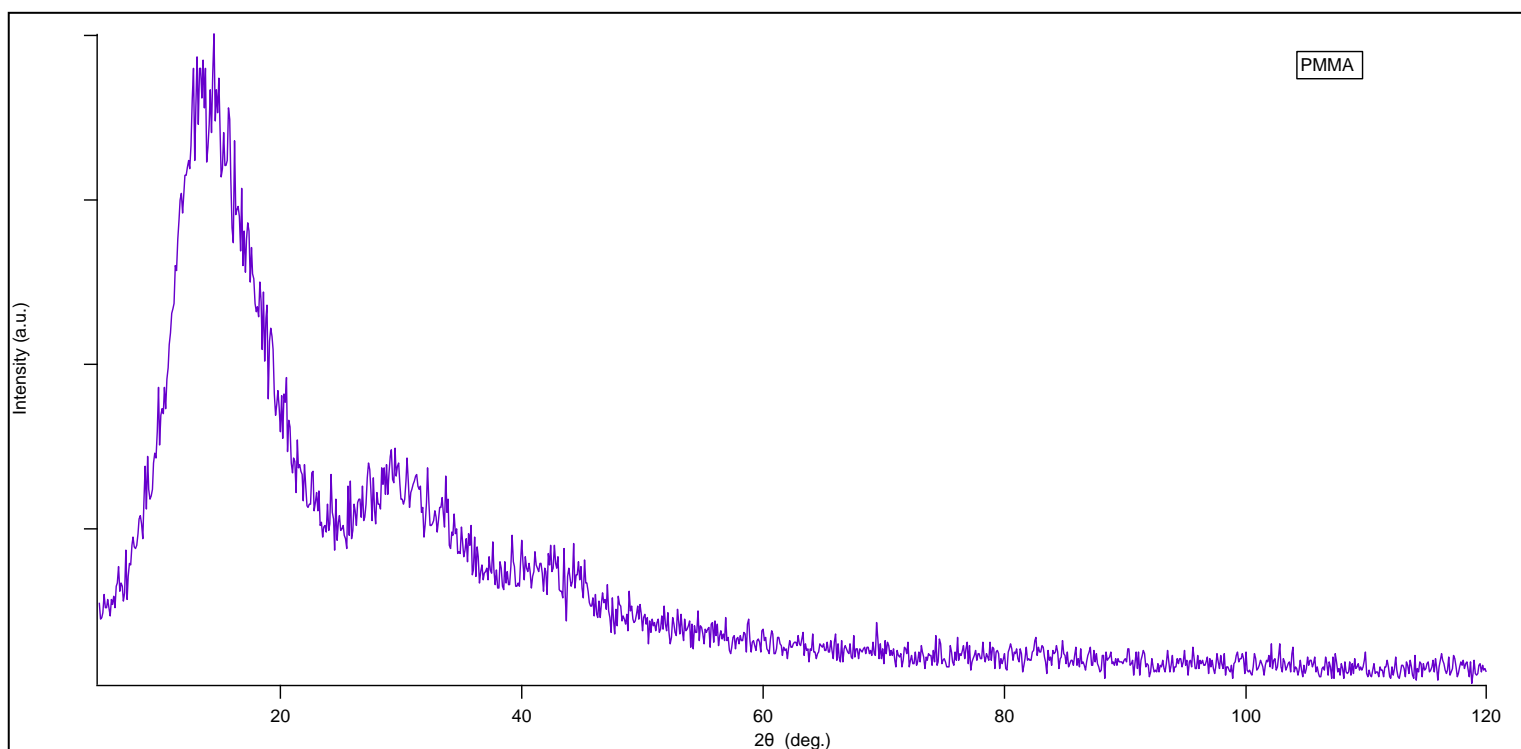
Εικόνα 49. Φωτογραφία από το οπτικό μικροσκόπιο, μικροσφαιρών (63μm) πολυστυρενίου / αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.90 wt% - 200x

Στις παραπάνω εικόνες παρατηρούμε τις φωτογραφίες που τραβήχτηκαν από το οπτικό μικροσκόπιο για κάθε ξεχωριστή περίπτωση ενσωμάτωσης αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) στην πολυμερική μήτρα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) (PMMA) και του πολυστυρενίου (PS). Όπως παρατηρούμε και από τις εικόνες όσο αυξάνεται το ποσοστό της νανοσκόνης του αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) στο σύνθετο υλικό δημιουργούνται όλο και περισσότερα συσσωματώματα στην επιφάνειά τους.

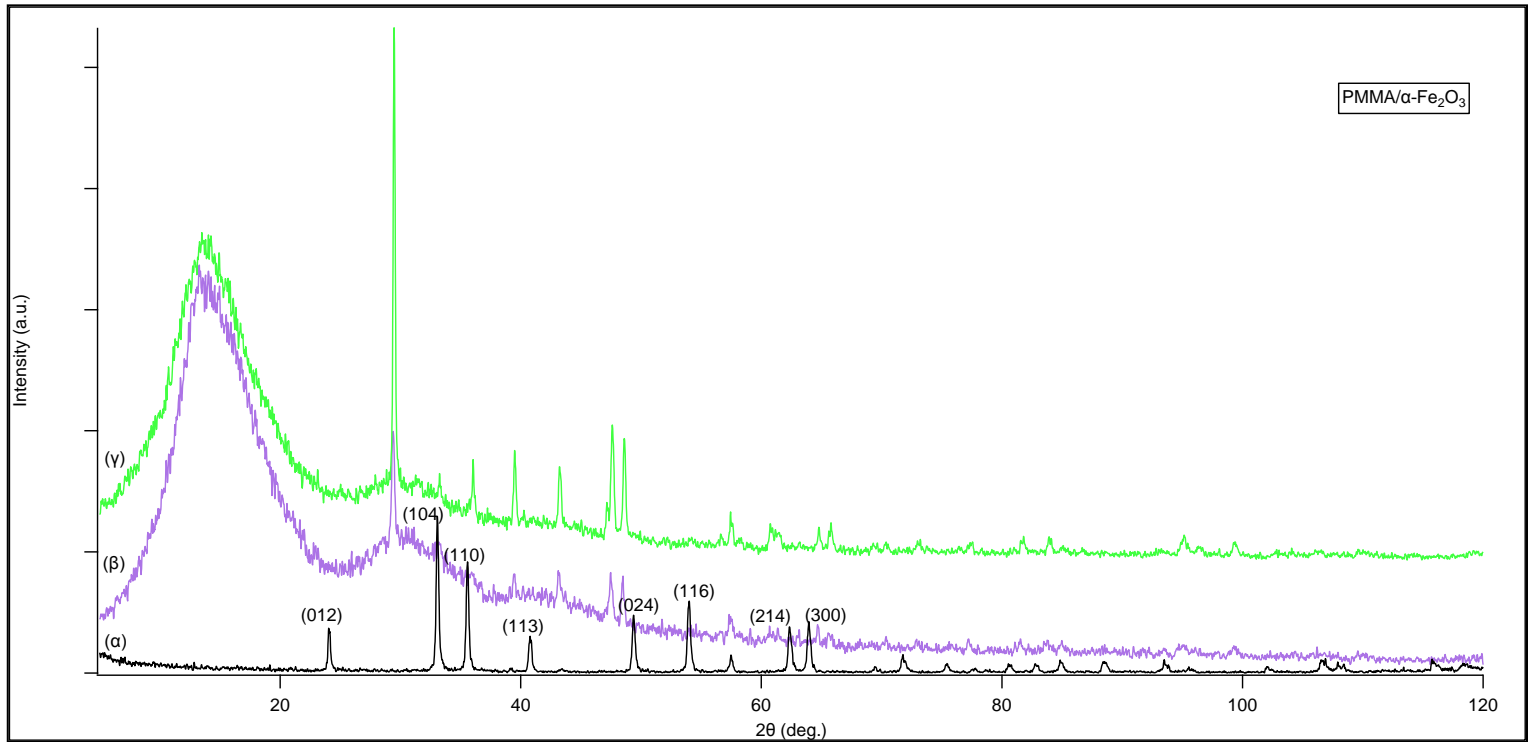
Από τις φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης καθώς και του οπτικού μικροσκοπίου παρατηρούμε ακόμα ότι η μορφολογία και το μέγεθος των μικροσφαιρών δεν αλλάζει αν αυξηθεί το ποσοστό ενσωμάτωσης αλλά παρατηρείται μεγαλύτερη συσσωμάτωση της νανοσκόνης σιδήρου έξω από την πολυμερική μήτρα. Επίσης παρατηρούμε ότι η επιφάνεια των μικροσφαιρών του αμιγούς πολυστυρενίου είναι αρκετά πιο τραχιά από την επιφάνεια του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) η οποία είναι λεία και διαφανής. 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.

4.3.4.Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)

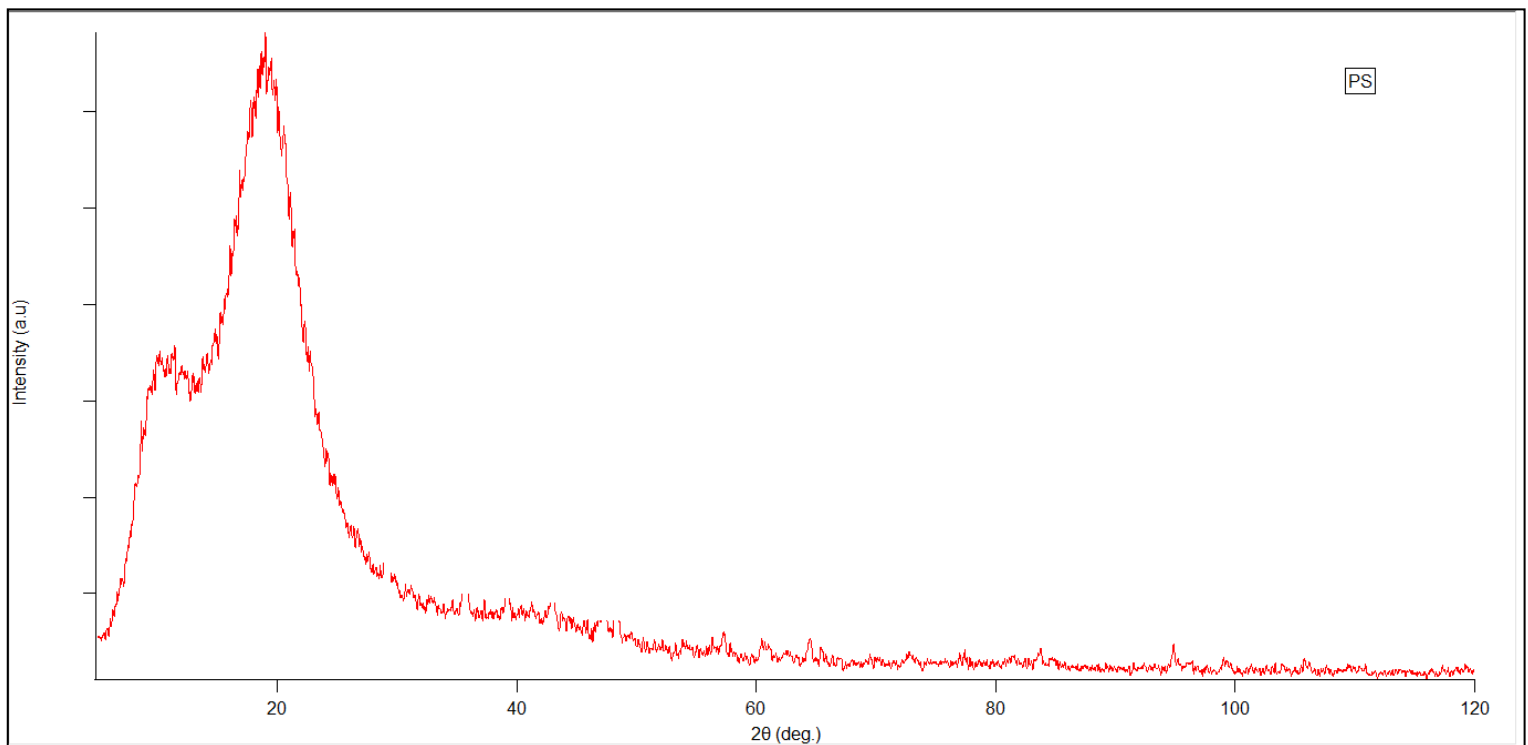
Βασική τεχνική χαρακτηρισμού των δειγμάτων μας είναι και η περίθλαση των ακτίνων-X. Η μορφή των δειγμάτων μας κατά τον χαρακτηρισμό τους από την εν λόγω τεχνική ήταν σε σκόνη και για την διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήσαμε συγκεκριμένο δειγματοφόρα. Το μηχάνημα που χρησιμοποιήσαμε ήταν το «Siemens D5000 X-Ray Diffractometer». Η διάρκεια των μετρήσεων μας ήταν μία ώρα και τριανταπέντε λεπτά για μοίρες από 5° έως 120° . Στα παρακάτω σχήματα παρατηρούμε τα διαγράμματα ακτίνων-X των καθαρών πολυμερών, της καθαρής νανοσκόνη του αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) καθώς και τα διαγράμματα των αντίστοιχων συνθέτων μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού) μεθυλίου (PMMA) / αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (1.00wt%, 1.90wt%) και πολυστυρενίου (PS) / αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) για δύο ποσοστά ενσωμάτωσης (0.90wt%, 1.90wt%) του αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).



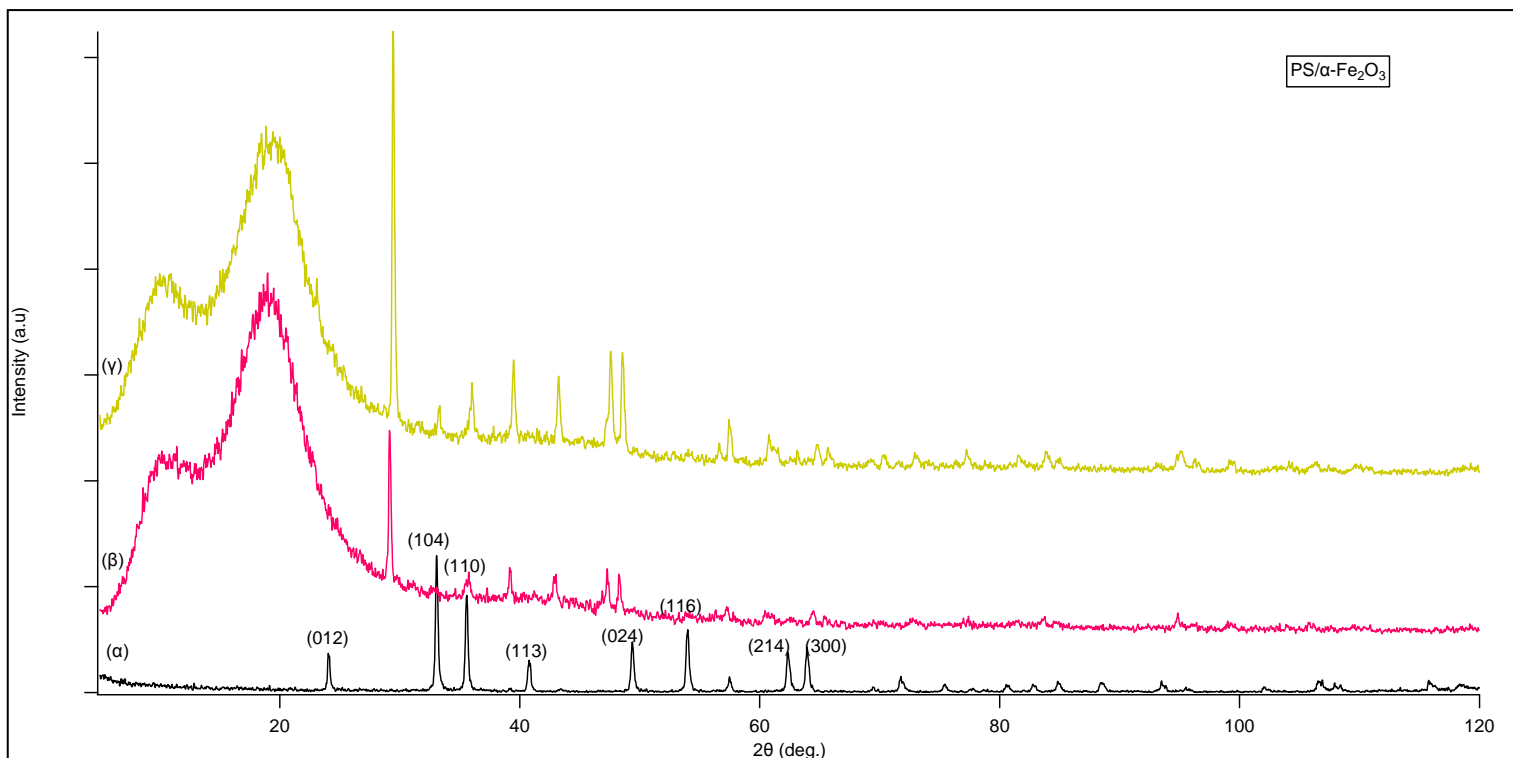
Σχήμα 3. Διάγραμμα ακτίνων-X του καθαρού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου)



Σχήμα 4. Διάγραμμα ακτίνων-X της καθαρής μεταλλικής σκόνης αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (α) και των μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) / αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) για δύο ποσοστά ενσωμάτωσης 1.00wt% (β) και 1.90wt% (γ).



Σχήμα 5. Διάγραμμα ακτίνων-X του καθαρού πολυστυρενίου.



Σχήμα 6. Διάγραμμα ακτίνων-X της καθαρής μεταλλικής σκόνης αιματίτη (α - Fe_2O_3) (α) και των μικροσφαιρών πολυστυρενίου / αιματίτη (α - Fe_2O_3) για δύο ποσοστά ενσωμάτωσης 1.00wt% (β) και 1.90wt% (γ).

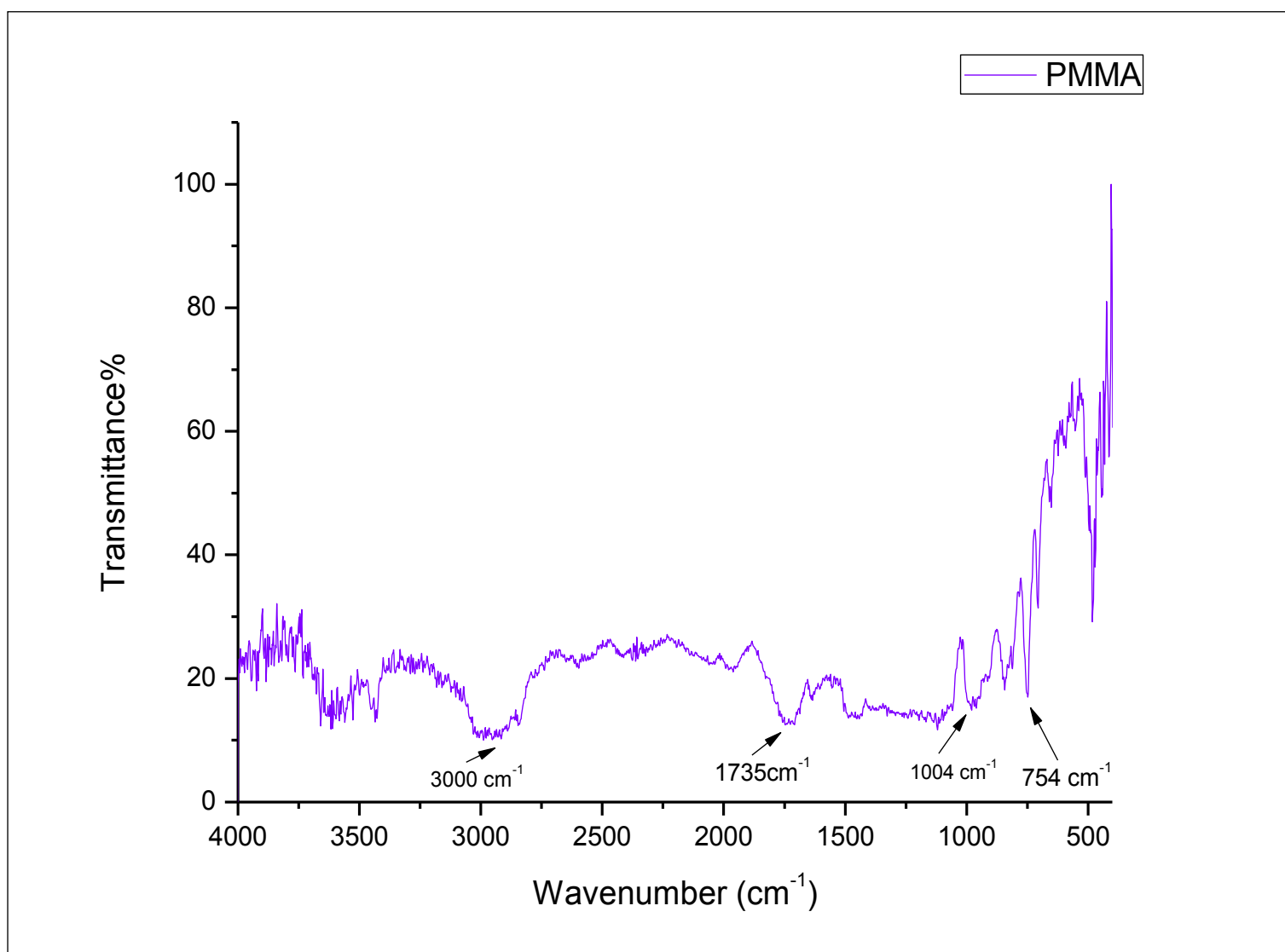
Από τα διαγράμματα (σχήμα 3 – 6) της ανάλυσης με την τεχνική της περίθλασης των ακτίνων-X παρατηρούμε ότι έχουμε συνδυασμό άμορφων κορυφών που οφείλονται στο πολυμερές μας δηλαδή στο πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) ή πολυστυρένιο και κορυφών κρυσταλλικότητας, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της νανοσκόνης του αιματίτη. Παράλληλα σε όλα τα διαγράμματα του σύνθετου υλικού μας παρατηρούμε δύο καινούργιες κορυφές που οφείλονται στην αλλαγή της κρυσταλλικής δομής καθώς η νανοσκόνη αιματίτη ενσωματώνεται στο πολυμερές.

Τέλος από τα διαγράμματα των ακτίνων-X των μαγνητικών νανοσκονών καθώς και των σύνθετων πολυμερικών μικροσφαιρών παρατηρούμε ότι έχουμε την κρυσταλλική δομή του κορούνδιου (εξαγωνική) για το οξείδιο α - Fe_2O_3 με βάση την ανάλυση των κορυφών του διαγράμματος (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) και (300). Επίσης από τα διαγράμματα των ακτίνων X για τις μικρόσφαιρες πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) (PMMA) / αιματίτη (α - Fe_2O_3), και τις μικρόσφαιρες πολυστυρενίου (PS) / αιματίτη (α - Fe_2O_3) παρατηρούμε ένα συνδυασμό από δύο άμορφες κορυφές οι οποίες οφείλονται στο πολυμερές με τις χαρακτηριστικές κορυφές του αιματίτη (α - Fe_2O_3). Αυτή η παρατήρηση, μας ωθεί στο συμπέρασμα ότι στην επιφάνεια της σύνθετης μικρόσφαιρας υπάρχει ένα ποσοστό του αιματίτη (α - Fe_2O_3) το οποίο δεν κατάφερε να ενσωματωθεί μέσα στην πολυμερική μήτρα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης του πολυμερισμού. Έτσι, λοιπόν, όσο αυξάνεται το ποσοστό ενσωμάτωσης του αιματίτη (α - Fe_2O_3) τόσο πιο έντονες γίνονται οι κορυφές της κρυσταλλικότητας του οξειδίου στο σύνθετο υλικό.

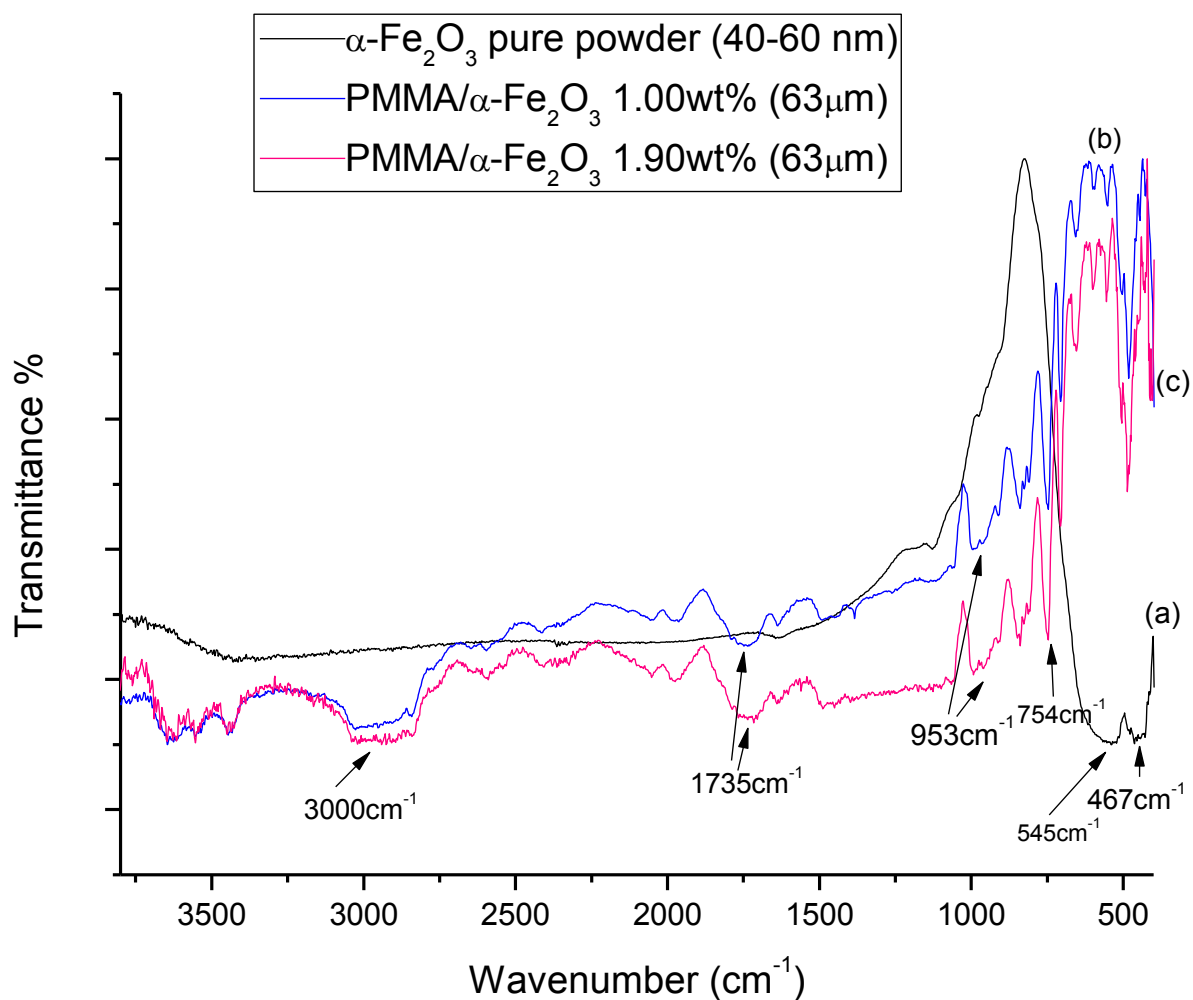
4.3.5. Ανάλυση με Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η τελευταία τεχνική χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήσαμε για να χαρακτηρίσουμε τα δείγματά μας είναι η τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Η συσκευή που χρησιμοποιήσαμε για τις μετρήσεις μας ήταν «Perkin Elmer Spectrum 2000». Τα δείγματα μας ήταν σε μορφή ταμπλέτας την οποία παρασκευάσαμε με πρέσα και με προσθήκη σκόνης βρωμιούχου καλίου (KBr).

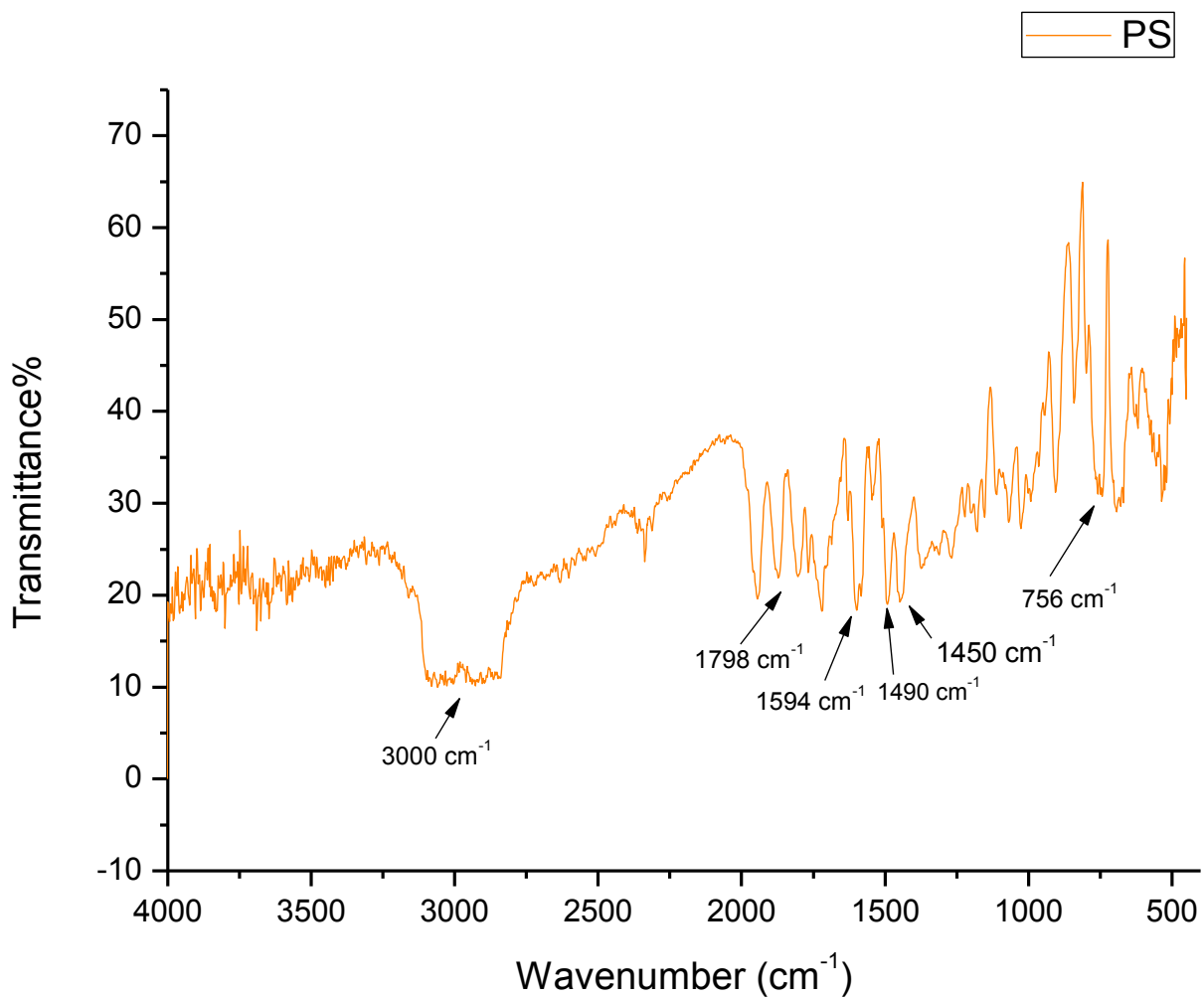
Στα παρακάτω σχήματα παρατηρούμε, λοιπόν, τα φάσματα υπέρυθρου των καθαρών πολυμερών (PMMA, PS) αλλά και των συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας (PMMA, PS) για τις δύο διαφορετικές περιπτώσεις ενσωμάτωσης του αιματίτη ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$).



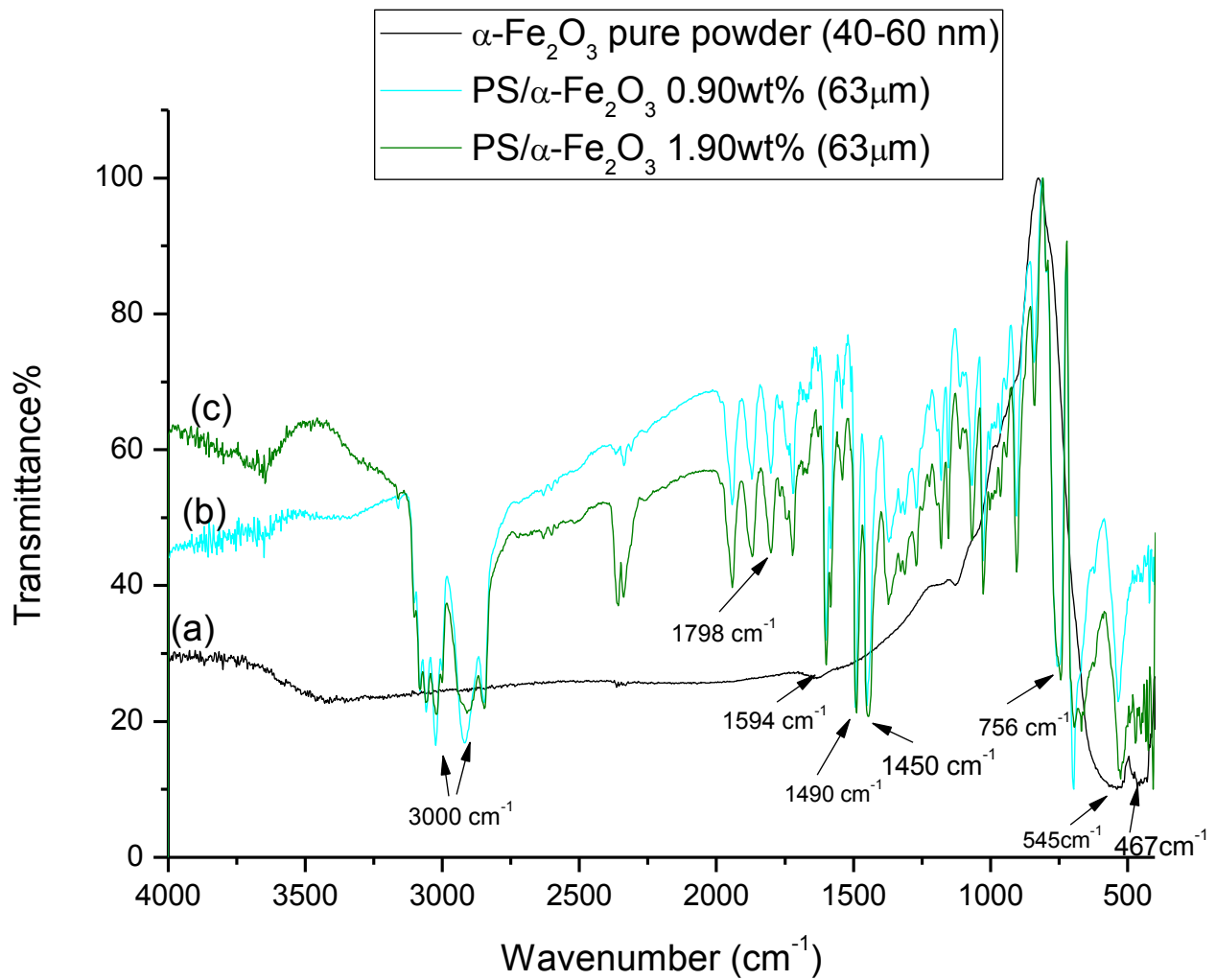
Σχήμα 7. Φάσμα υπέρυθρου των μικροσφαιρών του καθαρού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) (PMMA).



Σχήμα 8. Φάσματα υπερύθρου των μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) (PMMA) και αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) για δύο ποσοστά ενσωμάτωσης 1.00wt% (b) και 1.90wt% (c) καθώς και της καθαρής σκόνης αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (40-60nm) (a).



Σχήμα 9. Φάσμα υπερόθρου των μικροσφαιρών του καθαρού πολυστυρενίου (PS).



Σχήμα 10. Φάσματα υπερόθρου των μικροσφαιρών πολυστυρενίου (PS) και αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) για δύο ποσοστά ενσωμάτωσης 0.90wt% (b) και 1.90wt% (c) καθώς και της καθαρής σκόνης αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (40-60nm) (a).

Στο σχήμα 7, βλέπουμε το φάσμα υπέρυθρου του καθαρού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου). Αρχικά, παρατηρούμε κάποιες κορυφές στην περιοχή κοντά στα 3000cm^{-1} οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης των αλειφατικών ομάδων του πολυμερούς. Επίσης από το φάσμα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier παρατηρούμε τις χαρακτηριστικές κορυφές του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) στην περιοχή από τα 650cm^{-1} - 950cm^{-1} οι οποίες αντιστοιχούν στην δόνηση τάσης του δεσμού C - H καθώς και τις κορυφές κοντά στα 1000cm^{-1} - 1260cm^{-1} οι οποίες παρατηρούνται εξαιτίας της δόνησης της ομάδας C - O. Η πιο χαρακτηριστική κορυφή από όλες διακρίνεται στα 1735cm^{-1} εξαιτίας της δόνησης της καρβονυλικής ομάδας C=O του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου).

Στο σχήμα 8, βλέπουμε το φάσμα υπέρυθρου των σύνθετων μικροσφαιρών μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και προσθέτου αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και για δύο ποσοστά ενσωμάτωσης του αιματίτη στην πολυμερική μήτρα. Ακόμα στο ίδιο σχήμα έχει συμπεριληφθεί και το φάσμα της καθαρής σκόνης του αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Με λίγα λόγια, παρατηρούμε ένα συνδυασμό κορυφών του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και του αιματίτη. Αρχικά, παρατηρούμε καθαρά τις κορυφές του πολυμερούς στα 3000cm^{-1} , στα 1735cm^{-1} , στα 953cm^{-1} και στα 754cm^{-1} . Ακόμα, είναι εμφανείς οι κορυφές στα 545cm^{-1} και 467cm^{-1} οι οποίες οφείλονται στην δόνηση του δεσμού Fe-O του αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Γενικότερα παρατηρούμε ότι οι κορυφές δόνησης του σιδήρου δεν υπάρχουν καθόλου στα σύνθετα υλικά μας λόγω του ότι υπερισχύει η οργανική μήτρα [21].

Στο σχήμα 9, βλέπουμε το φάσμα υπέρυθρου του καθαρού πολυστυρενίου. Αρχικά, παρατηρούμε κάποιες κορυφές στα 3000cm^{-1} οι οποίες είναι και πάλι χαρακτηριστικές της δόνησης των αλειφατικών ομάδων του πολυμερούς. Ακόμα, παρατηρούμε τις κορυφές στα 690cm^{-1} και στα 756cm^{-1} οι οποίες υποδεικνύουν τη δόνηση του δεσμού C - H των ανθράκων του βενζολικού δακτυλίου. Στα 1450cm^{-1} , 1490cm^{-1} , 1594cm^{-1} και στα 1798cm^{-1} κάνουν την εμφάνιση τους κορυφές οι οποίες οφείλονται στην δόνηση των δεσμών C - C του βενζολικού δακτυλίου του πολυμερούς.

Τέλος, στο σχήμα 10, βλέπουμε το φάσμα υπέρυθρου των σύνθετων μικροσφαιρών μήτρας πολυστυρενίου με πρόσθετο αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και για τα δύο ποσοστά ενσωμάτωσης του αιματίτη στην πολυμερική μήτρα. Εν ολίγοις, παρατηρούμε τις κορυφές του πολυστυρενίου στα 3000cm^{-1} , 690cm^{-1} , 756cm^{-1} , 1450cm^{-1} , 1490cm^{-1} , 1594cm^{-1} και 1798cm^{-1} . Βέβαια, στα 545cm^{-1} και 467cm^{-1} παρατηρούμε και τις χαρακτηριστικές κορυφές της σκόνης του αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) οι οποίες όπως προαναφέραμε οφείλονται στην δόνηση του δεσμού Fe-O του αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Επιπροσθέτως όπως και στην περίπτωση των συνθέτων πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) - αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) οι χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης του οξειδίου του σιδήρου δεν εμφανίζονται καθόλου στα φάσματα πολυστυρενίου - αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). 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 και υπερισχύει η πολυμερική μήτρα [20].

5.Γενικά Συμπεράσματα και Προτάσεις

5.1.Γενικά Συμπεράσματα

Αρχικά, ένα γενικό συμπέρασμα όσο αναφορά την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος είναι το γεγονός ότι η συγκεκριμένη τεχνική αποτελεί μία απλή διαδικασία την οποία ήμασταν σε θέση να επαναλάβουμε αρκετές φορές με σκοπό να παράξουμε τα απαραίτητα δείγματα έτσι ώστε να παρουσιαστεί μία ολοκληρωμένη δουλειά. Βέβαια ένα αρνητικό της εν λόγω τεχνικής είναι το φαινόμενο της αυτοεπιτάχυνσης του πολυμερισμού (φαινόμενο Trommsdorff) το οποίο παρουσιάστηκε στα πειράματα με τη μήτρα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου). Παράγοντες που πιθανότατα έπαιξαν ρόλο στην εμφάνιση του φαινομένου είναι η ταχύτητα της ανάδευσης, ο τρόπος πρόσθεσης του μονομερούς στον αντιδραστήρα κλπ. Κατά τον πολυμερισμό του στυρενίου βέβαια είτε όταν ήταν αμιγές είτε με την προσθήκη της ναοσκόνης του αιματίτη δεν παρατηρήθηκε το φαινόμενο αυτό.

Μία ακόμα βασική παρατήρηση, είναι το γεγονός ότι το προϊόν που αποκτήσαμε κατά τον πολυμερισμό πολυστυρενίου με τον αιματίτη είχε στενότερη κοκκομετρική ανάλυση σε σχέση με σύνθετα μήτρας μεθακρυλικού μεθυλίου. Παρατηρήσαμε, επίσης την εμφάνιση περισσότερων κόκκων μεγαλύτερων από 125μm στα σύνθετα με μήτρα πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) σε σχέση με αυτά του πολυστυρενίου τα οποία είχαν σε αρκετά μεγάλη αναλογία κόκκους μικρότερους των 125μm και συγκεκριμένα στα 63μm.

Γενικότερα τα δύο ποσοστά ενσωμάτωσης της μαγνητικής σκόνης στην πολυμερική μήτρα και για τα δύο πολυμερή δεν παρουσιάζουν έντονες διαφορές στις ιδιότητες του συνθέτου εκτός του μειονεκτήματος της συσσωμάτωσης που καθιστά το σύνθετο ακατάλληλο για κάποιου είδους εφαρμογές όπως για παράδειγμα οι βιοϊατρικές. Τα σύνθετα μας, βέβαια, είναι έτσι και αλλιώς ακατάλληλα για βιοϊατρικές εφαρμογές λόγω του ότι βρίσκονται στην μικροκλίμακα. Για να θεωρηθούν αυτού του είδους τα σωματίδια κατάλληλα για εφαρμογές στην ιατρική ως φορείς φαρμακευτικών ουσιών για παράδειγμα πρέπει να είναι εφικτή η διακίνηση τους διαμέσου των τριχοειδών αγγείων. Οπότε, τα σωματίδια αυτά θα πρέπει να βρίσκονται στη ναοκλίμακα. Στην παρούσα εργασία δεν παρασκευάστηκαν τέτοιου είδους σωματίδια διότι εξετάστηκε η τεχνική αιωρήματος και όχι η τεχνική γαλακτώματος.

Ακόμα, παρατηρήθηκε ότι η ενσωμάτωση του αιματίτη στη πολυμερική μήτρα και για τα δύο διαφορετικά ποσοστά ήταν στα ίδια επίπεδα και για τα δύο πολυμερή. Όπως φάνηκε και από τα φάσματα υπερύθρου και τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X οι σύνθετες μικρόσφαιρες έχουν χαρακτηριστικά και του πολυμερούς και της σκόνης, πράγμα που σημαίνει ότι δεν καλύπτονται οι ιδιότητες του ενός ή του άλλου, με αποτέλεσμα να είναι χρήσιμες για πολλές εφαρμογές λόγω των συνδυαστικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν.

Από τις φωτογραφίες του ηλεκτρονικού και του οπτικού μικροσκοπίου διακρίναμε πλήρως τα συσσωματώματα της ναοσκόνης που δεν ενσωματώθηκε στην

πολυμερική μήτρα κατά την διάρκεια του πολυμερισμού, αλλά και παρατηρήσαμε το καλά διαμορφωμένο σχήμα των μικροσφαιρών και το μέγεθος τους.

Από την διαδικασία μέτρησης του ιξώδους (ιξωδομετρία Ubbelohde) και για τις δύο περιπτώσεις πολυμερικής μήτρας παρατηρήσαμε ότι στην περίπτωση του πολυστυρενίου είχαμε αρκετά μεγαλύτερη τιμή του μοριακού βάρους. Αυτό παρατηρήθηκε και κατά την διαδικασία παρασκευής των διαλυμάτων ακετόνης - πολυστυρενίου (σε διάφορες συγκεντρώσεις) από την δυσκολία των κόκκων του πολυστυρενίου να διαλυθούν στο διαλύτη.

5.2.Προτάσεις

Μελλοντικά, αναμένεται να γίνουν μαγνητικές μετρήσεις των δειγμάτων μας με σκοπό την εξέταση των μαγνητικών ιδιοτήτων τους ως σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, με τη χρήση της τεχνικής της μαγνητομετρίας δονούμενου δείγματος (VSM), η οποία αναλύθηκε στο θεωρητικό μέρος. Επιπρόσθετα, θα μπορούσαμε να εξετάσουμε τα δείγματα μας με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) με σκοπό να επιβεβαιώσουμε ότι οι νανοσκόρες του σιδήρου όντως ενσωματώνονται στις πολυμερικές μικρόσφαιρες.

Φυσικά, εάν θέλουμε να παρουσιάσουμε μία ολοκληρωμένη έρευνα επί του θέματος, θα ήταν χρήσιμο να χρησιμοποιήσουμε και διάφορα άλλα πολυμερή (πχ, PEG, χιτοζάνη κλπ) ως πολυμερικές μήτρες του αιματίτη με σκοπό να καταλήξουμε σε ένα συμπέρασμα για το πιο πολυμερές θεωρείται καταλληλότερο για τις εκάστοτε εφαρμογές. Παράλληλα, θα μπορούσαμε να εξετάσουμε και την περίπτωση χρήσης άλλων μαγνητικών σκονών σιδήρου για να εξετάσουμε την ενδεχόμενη καλύτερη ενσωμάτωση τους στα μικροσφαιρίδια του πολυμερούς (πχ, μαγνητίτης Fe_3O_4 , μαγκεμίτης $\gamma - Fe_2O_3$). Ακόμα, θα μπορούσαμε να προσθέσουμε την οποιαδήποτε μαγνητική σκόνη σε διάφορα άλλα ποσοστά και υπό διαφορετικές ελαφρώς συνθήκες με σκοπό να πετύχουμε καλύτερη ενσωμάτωση στην πολυμερική μήτρα αλλά ίσως και καλύτερη κοκκομετρία του τελικού προϊόντος. Βέβαια, είναι πολύ σημαντικό να αναφέρουμε ότι εάν επιθυμούμε να συνθέσουμε υλικά κατάλληλα για διάφορες βιοϊατρικές εφαρμογές, θα ήταν πρόπον να χρησιμοποιήσουμε την τεχνική πολυμερισμού γαλακτώματος έτσι ώστε τα σύνθετα μας να βρίσκονται στην νανοκλίμακα.

Τέλος, αναμένεται να γίνουν ξανά τα ίδια πειράματα με τα ίδια αντιδραστήρια στις ίδιες ποσότητες με σκοπό να επιβεβαιώσουμε τα αποτελέσματα μας αλλά και γιατί είναι απαραίτητο κάθε είδους πειραματική διαδικασία να χαρακτηρίζεται από επαναληψιμότητα για να είναι έγκυρη και σωστή.

6.Επίλογος

Συμπερασματικά, είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί ότι έχουν γίνει πολλές θεωρητικές και πρακτικές μελέτες ανά τον κόσμο, στις οποίες ίδιας φύσης υλικά με τα παραπάνω έχουν βρει εφαρμογή σε πολλούς κλάδους. Οι μελέτες συμπεριλαμβάνουν μία γκάμα πολυμερών και οξειδίων του σιδήρου με σκοπό να βρεθεί μία βέλτιστη λύση η οποία θα μπορεί να εφαρμοστεί σε όλα αυτά που αναλύσαμε πρωτύτερα. Τέλος τα μαγνητικά, τα πολυμερή και προφανώς τα σύνθετα υλικά είναι κλάδοι πολλά υποσχόμενοι που αναμένεται να καλύψουν πολλές από τις ανάγκες που καθημερινά προκύπτουν στην ανθρωπότητα.

Βιβλιογραφία

- [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].Wikipedia
- [5].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.
- [6].ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ, “ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΚΑΙ ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΑ ΥΛΙΚΑ”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2007, σελ. 17 – 27, 65 – 69.
- [7].Milena Marinovic’-Cincovic’ , Zoran V. Saponjic’ , Vladimir Djokovic’ Slobodan K. Milonjic’ , Jovan M. Nedeljkovic’ , “The influence of hematite nanocrystals on the thermal stability of polystyrene”, Polymer Degradation and Stability 91, (2006), σελ. 313 – 316.
- [8].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.
- [9].Shanghua Li, Jian Qin, Andrea Fornara, Muhammet Toprak, Mamoun Muhammed and Do Kyung Kim, “Synthesis and magnetic properties of bulk transparent PMMA/Fe-oxide nanocomposites”, IOP science, (2009), σελ. 1 – 6.
- [10].Μαρία Όξενκιουν – Πετροπούλου, “ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ”, Β΄ Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, (2008), σελ. 269 – 279, 321 – 347.
- [11].Γιάννης Δ. Χρυσουλάκης, Δημήτρης Ι. Παντελής, “ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ”, 2^η έκδοση, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, (2008), σελ. 593 – 610.
- [12].Φυλλάδιο Εργαστηριακής Άσκησης “Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-χ scanning electron microscope with energy dispersive x-ray spectrometer (sem-edax)” Μ. Κουή, Θ. Λυμπεροπούλου.
- [13].Chaoyang Wang, Chengjin Zhang, Yu Li, Yunhua Chen, Zhen Tong, “Facile fabrication of nanocomposite microspheres with polymer cores and magnetic shells by Pickering suspension polymerization”, Reactive & Functional Polymers 69, (2009), σελ. 750 – 754.
- [14].Ting-Hao Chung, Hsiao-Chun Pan, Wen - Chien Lee “Preparation and application of magnetic poly(styrene - glycidyl methacrylate) microspheres”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 311, (2007), σελ. 36–40
- [15].Λώρη Ναλμπαντιάν, Ευδοκία Πατρικιάδου, Βασίλης Ζασπάλης, Άννα Πατρικίδου, Ελεάνα Χατζηδάκη, Χρήστος Ν. Παπανδρέου, “Μαγνητικά

νανοσωματίδια σε εφαρμογές διαγνωστικής ιατρικής - σύνθεση, χαρακτηρισμός, δραστικοποίηση και σύνδεση πρωτεϊνών”, 7ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 3-5 Ιουνίου, Πάτρα, (2009).

[16].Xiaojuan Zhang, Wei Jiang, Fengsheng Li, Zhendong Sun, Zhi Ou'yang, “Controllable preparation of magnetic polymer nanospheres with high saturation magnetization by mini emulsion polymerization”, *Materials Letters*, (2010), σελ. 119 – 121.

[17].Jingming Gong, Lianyi Wang, Kun Zhao, Dandan Song, “One-step fabrication of chitosan – hematite nanotubes composite film and its biosensing for hydrogen peroxide”, *Electrochemistry Communications* 10, (2008), σελ. 123 – 126.

[18].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 - Fe_2O_3 nanostructures and α - Fe_2O_3 nanocubes”, *Sensors and Actuators B* 141, (2009), σελ. 381–389.

[19].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).

[20].Sotiria Karagiovanaki, Konstantinos Efthimiadis, Loukas Zoumpoulakis, “Comparative study in magnetic composites with pmma and ps matrices made by suspension polymerization”, Kos island, 2011.

[21].Καραγιοβανάκη Σωτηρία, Αποστολοπούλου Καλκαβούρα Βαρβάρα, Καίρ Αλέξανδρος Μπέικερ, Ζουμπουλάκης Λουκάς “Σύνθεση μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με την προσθήκη μεταλλικών οξειδίων του σιδήρου και χαρακτηρισμός τους”, 8^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, (2011).

Παράρτημα Ι – Δημοσίευση

Στη συνέχεια ακολουθεί η δημοσίευση με τίτλο: “Σύνθεση μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με την προσθήκη μεταλλικών οξειδίων του σιδήρου και χαρακτηρισμός τους”, η οποία παρουσιάστηκε στο «8^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής», τον Μάιο του 2011 στη Θεσσαλονίκη, και βραβεύτηκε με το πρώτο βραβείο.

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

ΚΑΡΑΓΙΩΒΑΝΑΚΗ ΣΩΤΗΡΙΑ, ΑΠΟΣΤΟΛΟΠΟΥΛΟΥ ΚΑΛΚΑΒΟΥΡΑ 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

Σκόνης 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 [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 οστεοεπιμόντα 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: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και Fe_3O_4 και ο χαρακτηρισμός τους. Τέλος έγινε σύγκριση μεταξύ των τριών σκονών 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 (Fe_3O_4), β) αιματίτης ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και γ) μαγκνημίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) σε δύο διαφορετικά ποσοστά ενσωμάτωσης. Κατά τη μέθοδο του πολυμερισμού, αιώρημα του μονομερούς μεθακρυλικού μεθυλίου (MMA), του διεγέρτη βενζόλιο-υπεροξειδίου (BPO) καθώς και της νανο-σκόνης ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4) 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.

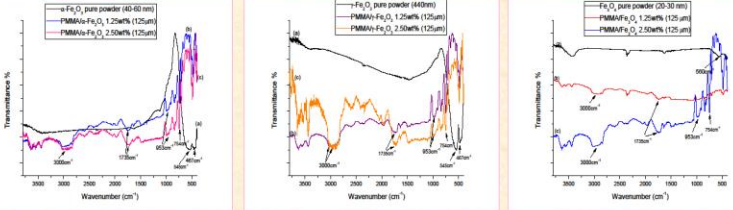
Χαρακτηρισμός των σύνθετων μαγνητικών μικροσφαιρών

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

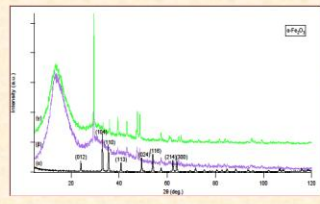
Από τα φάσματα υπέρυθρου παρατηρείται η χαρακτηριστική κορυφή περίπου στα 560 cm^{-1} που οφείλεται στην δόνηση του δεσμού Fe-O για το Fe_2O_3 και δύο κορυφές στα 545 cm^{-1} και 467 cm^{-1} για τα οξειδία $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ αντίστοιχα, επίσης από τα φάσματα παρατηρούμε τις χαρακτηριστικές κορυφές του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) στα 650-950 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε δόνηση τάσης του δεσμού C-H όπως και οι κορυφές στα 1000-1260 cm^{-1} εξαιτίας της δόνησης της ομάδας C-O. Η πιο χαρακτηριστική κορυφή στα 1735 cm^{-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 δείγματά μας.

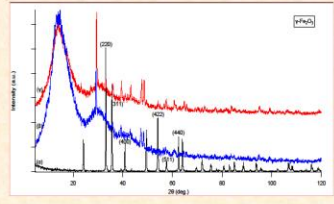


Σχήμα 1. Φάσματα υπέρυθρου για τις τρεις περιπτώσεις ενσωμάτωσης μεταλλικών οξειδίων του σιδήρου ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4) στην πολυμερική μήτρα του PMMA για δύο διαφορετικά ποσοστά νανο-σκόνης 1.25wt% και 2.50wt%

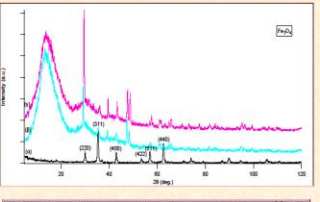
Σύμφωνα με τα διαγράμματα των ακτίνων-X παρατηρούμε ότι έχουμε συνδυασμό άμορφων κορυφών που οφείλονται στο πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) καθώς και κορυφές κρυσταλλικότητας οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της κάθε σκόνης αντίστοιχα. Από τα διαγράμματα των ακτίνων-X των μαγνητικών νανοσκονών καθώς και των σύνθετων πολυμερικών μικροσφαιρών παρατηρούμε ότι έχουμε την κρυσταλλική δομή του κυβικού σπινέλιου για τα οξειδία Fe_3O_4 και $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [8] και την κρυσταλλική δομή του κορουνδίου (εξαγωνική) για το οξείδιο $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [9].



Σχήμα 2α. Διάγραμμα ακτίνων-X της καθαρής μεταλλικής σκόνης $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (α) και των μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου)/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ για δύο ποσοστά ενσωμάτωσης 1.25wt% (β) και 2.50wt% (γ).

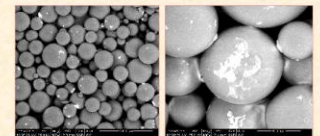


Σχήμα 2β. Διάγραμμα ακτίνων-X της καθαρής μεταλλικής σκόνης $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (α) και των μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ για δύο ποσοστά ενσωμάτωσης 1.25wt% (β) και 2.50wt% (γ).

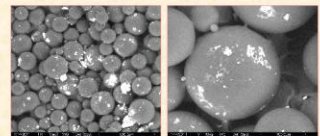


Σχήμα 2γ. Διάγραμμα ακτίνων-X της καθαρής μεταλλικής σκόνης Fe_3O_4 (α) και των μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου)/ Fe_3O_4 για δύο ποσοστά ενσωμάτωσης 1.25wt% (β) και 2.50wt% (γ).

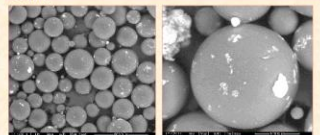
Σύμφωνα με τις παρακάτω εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) παρατηρούμε την μορφολογία της επιφάνειας των πολυμερικών μικροσφαιρών για τις διάφορες περιπτώσεις των μεταλλικών οξειδίων του σιδήρου. Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό της μεταλλικής νανο-σκόνης του σιδήρου τόσο μεγαλύτερη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



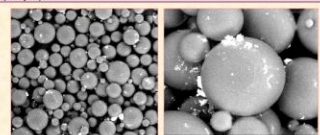
Εικόνα 1. Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), μικροσφαίρες PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1.25wt% (125μm).



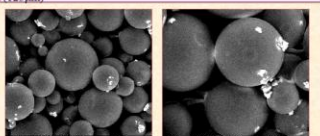
Εικόνα 2. Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), μικροσφαίρες PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 2.50wt% (125μm).



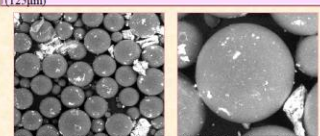
Εικόνα 3. Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), μικροσφαίρες PMMA/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1.25wt% (125μm).



Εικόνα 4. Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), μικροσφαίρες PMMA/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 2.50wt% (125μm).

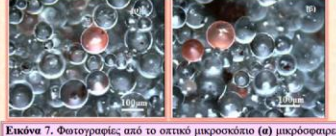


Εικόνα 5. Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), μικροσφαίρες PMMA/ Fe_3O_4 1.25wt% (125μm).

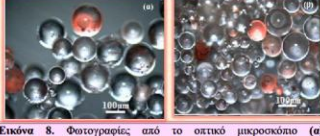


Εικόνα 6. Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), μικροσφαίρες PMMA/ Fe_3O_4 2.50wt% (125μm).

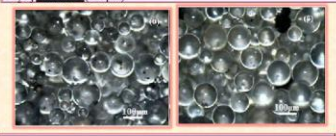
Στις εικόνες που ακολουθούν έχουμε φωτογραφίες των δειγμάτων μας από το οπτικό μικροσκόπιο.



Εικόνα 7. Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο (α) μικροσφαίρες PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1.25wt% (125μm) (β) μικροσφαίρες PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 2.50wt% (125μm).



Εικόνα 8. Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο (α) μικροσφαίρες PMMA/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1.25wt% (125μm) (β) μικροσφαίρες PMMA/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 2.50wt% (125μm).



Εικόνα 9. Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο (α) μικροσφαίρες PMMA/ Fe_3O_4 1.25wt% (125μm) (β) μικροσφαίρες PMMA/ Fe_3O_4 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 των 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 μειονεκτημάτος της συσσωμάτωσης που καθιστά το σύνθετο ακατάλληλο για κάποιο είδους 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 που είναι μεγάλη ποικιλία εφαρμογών ώστε να βελτιωθεί η ποιότητα της καθημερινής μας ζωής.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] A.H. Lu, E.L. Salabas, F. Schuñb, *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. Prasadaram, J.C. Leong, S. Murali, Magnetic nanoparticles encapsulated into biodegradable microparticles steered with upgraded magnetic resonance imaging system for chemoembolization, *Biomaterials* 30 (2009) 6327-6332
 [5] N.J. Francois, S. Allo, S.E. Jacobo, M.E. Darias, 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 Fe_3O_4 -chitosan nanoparticles used for hyperthermia, *Advanced Powder Technology* (2010) (article in press)
 [8] F. Xu, X. Zhang, Y. Xie, X. Tian and Y. Li, Morphology control of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystals via PEG polymer and accounts of its Mössbauer study, *Journal of Colloid and Interface Science* 260 (2003) 160-165
 [9] E. Dzunozovic, M. Marinovic-Cincovic, K. Jeremic, J. Vukovic, J. Medeljkovic, Influence of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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