



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

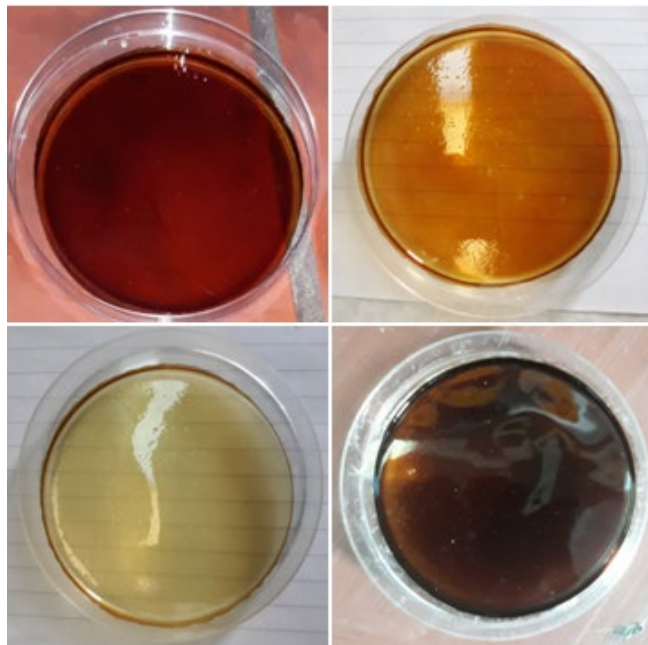
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΜΟΝΑΔΑ RNano Lab

«ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΕΣ ΕΞΥΠΝΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ: ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Π. ΜΑΝΤΕΛΟΥ

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ,

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2020



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

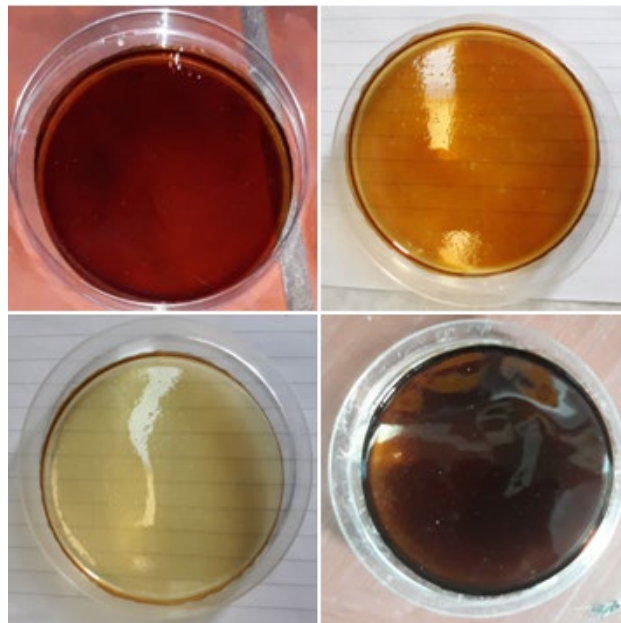
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΜΟΝΑΔΑ RNano Lab

**«ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΕΣ ΕΞΥΠΝΕΣ
ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ
ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ: ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ»**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Π. ΜΑΝΤΕΛΟΥ

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ε. ΠΑΥΛΑΤΟΥ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2020

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	1
Περίληψη	2
Abstract.....	3
1. Θεωρητικό μέρος	4
1.1 Πολυβινυλική αλκοόλη (<i>polyvinyl alcohol-PVA</i>)	4
1.1.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες	4
1.1.2 Εφαρμογές.....	5
1.1.3 Τοξικότητα.....	7
1.1.4 Περιβαλλοντικό αποτύπωμα.....	8
1.1.5 Πολυμερικές νάνο-σύνθετες μεμβράνες.....	9
1.1.6 Απορρόφηση υγρασίας.....	10
1.1.7 Μηχανισμοί σχηματισμού σταυροδεσμών.....	12
1.1.7.1 PVA-PMDA	12
1.1.7.2 PVA-MA	13
1.1.7.3 PVA-PEI.....	14
1.2 Μέθοδος Sol-Gel	15
1.2.1 Εισαγωγή.....	15
1.2.2 Παρασκευή γέλης SiO ₂ από αλκοξείδια πυριτίου	17
1.2.2.1 Υδρόλυση (<i>Hydrolysis</i>) και Συμπύκνωση (<i>Condensation</i>).....	17
1.2.2.2 Ζελατινοποίηση (<i>Gelation</i>).....	21
1.2.2.3 Γήρανση (<i>Ageing</i>) ή Συστολή (<i>Syneresis</i>)	21
1.2.2.4 Ξήρανση (<i>Drying</i>).....	22
1.2.2.5 Σταθεροποίηση (<i>Stabilization</i>).....	23
1.2.2.6 Πύκνωση (<i>Densification</i>).....	24
1.2.3 Υποστρωμάτωση (<i>Templating</i>).....	24
1.3 Μηχανισμός Διάχυσης.....	26
2. Μέθοδοι ανάλυσης.....	27
2.1 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό <i>Fourier (FT-IR)</i>	27
2.2 Φασματοσκοπία με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (<i>SEM</i>)	30
3. Πειραματικό μέρος	31
3.1 Παρασκευή μεμβρανών από PVA.....	31

3.1.1 Παρασκευή μεμβρανών με διασταυρωτή PMDA	32
3.1.2 Παρασκευή μεμβρανών με διασταυρωτή MA	35
3.1.3 Παρασκευή μεμβρανών με διασταυρωτή PEI.....	37
3.2 Σύνθεση μεσοπορωδών νάνο-σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με τροποποιημένη επιφάνεια με αμινομάδες (<i>mesoporous silica nanoparticles-NH₂ - MSNs-NH₂</i>).....	39
3.2.1 Σύνθεση mesoporous silica nanoparticles (MSNs)	39
3.2.2 Επιφανειακή τροποποίηση των MSNs με NH ₂ -ομάδες.....	40
3.2.3 Απομάκρυνση CTAB από τα MSNs-NH ₂	40
3.3 Μετρήσεις απορρόφησης υγρασίας.....	42
4. Αποτελέσματα	44
4.1 Φάσματα FT-IR πρόδρομων ενώσεων.....	44
4.1.1 Φάσμα FT-IR PVA.....	44
4.1.2 Φάσμα FT-IR PMDA.....	45
4.1.3 Φάσμα FT-IR MA.....	46
4.1.4 Φάσμα FT-IR pTSA.....	47
4.1.5 Φάσμα FT-IR PEI	48
4.1.6 Φάσμα FT-IR PEG	49
4.1.7 Φάσμα FT-IR MSNs-NH ₂	50
4.3 Εικόνες SEM των MSNs-NH ₂	51
4.4 Μέθοδος Brunauer Emmett Teller (<i>BET</i>) για τα MSNs-NH ₂	52
4.5 Φάσματα FT-IR μεμβρανών.....	53
4.5.1 Φάσματα FT-IR μεμβρανών με διασταυρωτή PMDA και καταλύτη H ₂ SO ₄	53
4.5.2 Σύγκριση φασμάτων FT-IR μεμβρανών με διασταυρωτή PMDA και καταλύτη H ₂ SO ₄ ..	59
4.5.3 Φάσμα FT-IR μεμβράνης με διασταυρωτή PMDA, καταλύτη H ₂ SO ₄ και προσθήκη MSNs-NH ₂	60
4.5.4 Φάσματα FT-IR μεμβρανών με διασταυρωτή PMDA και καταλύτη pTSA.....	61
4.5.5 Σύγκριση φασμάτων FT-IR μεμβρανών με διασταυρωτή PMDA και καταλύτη pTSA...	66
4.5.6 Φάσμα FT-IR μεμβράνης με διασταυρωτή PMDA, καταλύτη pTSA και προσθήκη MSNs-NH ₂	67
4.5.7 Φάσματα FT-IR μεμβρανών με διασταυρωτή MA	68
4.5.8 Σύγκριση φασμάτων FT-IR μεμβρανών με διασταυρωτή MA.....	74
4.5.9 Φάσμα FT-IR μεμβράνης με διασταυρωτή MA και προσθήκη MSNs-NH ₂	75
4.5.10 Φάσματα FT-IR μεμβρανών με διασταυρωτή PEI	76
4.5.11 Σύγκριση φασμάτων FT-IR μεμβρανών με διασταυρωτή PEI.....	80
4.5.12 Φάσμα FT-IR μεμβράνης με διασταυρωτή PEI και προσθήκη MSNs-NH ₂	81

4.6 Απορρόφηση υγρασίας	83
4.6.1 Μembrάνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt H ₂ SO ₄ 100°C.....	83
4.6.2 Μembrάνη PVA 125 KDa PMDA 20% wt H ₂ SO ₄ 100°C.....	85
4.6.3 Μembrάνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt Cly ₄ 1% wt H ₂ SO ₄ 100°C.....	87
4.6.4 Μembrάνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH ₂ 1% wt H ₂ SO ₄ 100°C.....	89
4.6.5 Μembrάνη PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C.....	92
4.6.6 Μembrάνη PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C.....	94
4.6.7 Μembrάνη PVA 30 KDa PEI PEG120°C.....	96
4.6.8 Μembrάνη PVA 30 KDa PEI PEG MSNs-NH ₂ 1% wt 120°C.....	98
4.6.9 Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα	101
5. Συμπεράσματα.....	105
6. Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας.....	108
7. Βιβλιογραφία.....	109

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στην Εργαστηριακή Μονάδα RNano Lab του Τομέα III «Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, με τίτλο: «Νανοδομημένες έξυπνες μεμβράνες για την προστασία έργων τέχνης: Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός».

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας τον κ. Κωνσταντίνο Χαριτίδη, Καθηγητή του ΕΜΠ, για την ανάθεση της εργασίας, την καθοδήγησή του και τις πολύτιμες γνώσεις και συμβουλές του για επιστημονικά και άλλα θέματα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, την κ. Ευαγγελία Παυλάτου, Καθηγήτρια του ΕΜΠ, και τον κ. Δημήτριο Μανωλάκο, Καθηγητή του ΕΜΠ.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα το Δρ. Ανδρόνικο Μπαλάσκα για την καθοδήγησή του, τις επιστημονικές του γνώσεις και το χρόνο που αφιέρωσε στην εκπόνηση της εργασίας αυτής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης ιδιαίτερα το Δρ. Παναγιώτη Μαρουλά για τη βοήθεια και τις επιστημονικές του γνώσεις σχετικά με την επεξεργασία των μετρήσεων.

Επιπλέον, θα ήθελα να αποδώσω ιδιαίτερες ευχαριστίες: Στους γονείς μου Παναγιώτη και Ελευθερία για την αγάπη τους, τον αγώνα τους και τις θυσίες τους για να με μορφώσουν και να με κάνουν όσο γίνεται καλύτερο άνθρωπο. Στον αδελφό μου Σπύρο και την νύφη μου Έλλη για την αγάπη τους και την υποστήριξη τους σε μένα. Σε όλες μου τις φίλες και τους φίλους για την αγάπη, τη φιλία και την υποστήριξή τους σε ευχάριστες και σε δύσκολες στιγμές.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας είναι η παρασκευή νάνο-δομημένων πολυμερικών μεμβρανών για την απορρόφηση υγρασίας με απώτερο σκοπό την προστασία έργων τέχνης κατά την αποθήκευσή τους. Στη βιβλιογραφία έχει μελετηθεί η απορρόφηση υγρασίας από μεμβράνες με βάση την πολυβινυλική αλκοόλη (*polyvinyl alcohol - PVA*) και δύο πληρωτικά υλικά: α) PVA μεμβράνη με σταυροδεσμούς με κυτταρίνη και β) PVA μεμβράνη με νάνο-σωματίδια μπετονίτη. Στην παρούσα εργασία, οι καινοτομίες εντοπίζονται: α) στην επιλογή διάφορων διασταυρωτών (*crosslinkers*) και καταλυτών ώστε να μελετηθεί ποιος συνδυασμός PVA, διασταυρωτή και καταλύτη έχει τα καλύτερα αποτελέσματα ως προς την απορρόφηση υγρασίας και β) στην προσθήκη μεσοπορωδών νάνο-σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με τροποποιημένη επιφάνεια με αμινομάδες (*mesoporous silica nanoparticles-NH₂ - MSNs-NH₂*) με σκοπό την αύξηση της απόδοσης των μεμβρανών.

Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν τρεις ομάδες μεμβρανών με βάση το PVA με την κάθε ομάδα να περιέχει διαφορετικό διασταυρωτή: η πρώτη ομάδα περιέχει πυρομελλιτικό διανυδρίτη (*pyromellitic dianhydride - PMDA*), η δεύτερη μαλεϊκό οξύ (*maleic acid - MA*) και η τρίτη πολυαιθυλενιμίνη (*polyethylenimine - PEI*). Η τρίτη ομάδα περιέχει επίσης πολυαιθυλενογλυκόλη (*polyethylene glycol - PEG*).

Στην πρώτη ομάδα που περιέχει PMDA παρασκευάστηκαν μεμβράνες με διαφορετικό μοριακό βάρος του PVA, 30 και 125 KDa, παρουσία διαφορετικού καταλύτη, θειικού οξέος (H_2SO_4) και π-τολουολοσουλφονικού οξέος (*p-toluenesulfonic acid - pTSA*), και με προσθήκη διαφορετικού είδους νάνο-σωματιδίων, MSNs-NH₂ και κλινοπτιλόλιθου (*clinoptilolite*). Στη δεύτερη ομάδα που περιέχει MA παρασκευάστηκαν μεμβράνες με διαφορετικό μοριακό βάρος του PVA, 30 και 125 KDa, παρουσία διαφορετικού καταλύτη, H₂SO₄ και pTSA, και με προσθήκη MSNs-NH₂. Στην τρίτη ομάδα που περιέχει PEI και PEG παρασκευάστηκαν μεμβράνες με διαφορετική αναλογία των τριών συστατικών PVA:PEI:PEG και με προσθήκη MSNs-NH₂.

Η δομή των μεμβρανών ελέγχθηκε με τη μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό *Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FT-IR)*. Στην περίπτωση με PMDA, η διαδικασία σχηματισμού σταυροδεσμών με καταλύτη H₂SO₄ παρουσιάστηκε ισχυρότερη σε σχέση με καταλύτη pTSA. Στην περίπτωση με MA, το είδος του καταλύτη παρουσίασε να μην επηρεάζει σημαντικά τη διαδικασία σχηματισμού σταυροδεσμών. Στην περίπτωση με PEI, παρατηρήθηκε ότι η αναλογία των συστατικών έχει μεγάλο ρόλο στο σχηματισμό σταυροδεσμών. Τα νάνο-σωματίδια που μελετήθηκαν παρατηρήθηκε να μην επηρεάζουν σημαντικά τη διαδικασία σχηματισμού σταυροδεσμών.

Οι μεμβράνες αξιολογήθηκαν ως προς την απορρόφηση υγρασίας σε σταθερό περιβάλλον σχετικής υγρασίας 95% RH και σε σταθερή θερμοκρασία 27-28°C. Από το σύνολο των μεμβρανών που μελετήθηκαν, παρατηρήθηκε ότι η μεμβράνη PVA 30 KDa PEI PEG MSNs-NH₂ 1% wt 120°C παρουσίασε την καλύτερη απόδοση ως προς την απορρόφηση υγρασίας έπειτα από 270 ώρες έκθεσης με ποσοστό απορρόφησης νερού 55.26% και συντελεστή διάχυσης κατά το αρχικό στάδιο 32.57040 cm²/s. Το PEI είναι ο διασταυρωτής που δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα και το μεσοπορώδες που παρέχουν τα MSNs αυξάνει σημαντικά την απόδοση της μεμβράνης.

Abstract

The aim of this master thesis is the preparation of nanostructured polymeric membranes for moisture absorption. The main objective is the protection of artworks during their storage. In the literature, moisture absorption with polyvinyl alcohol (PVA)-based membranes and two fillers has been studied: a) PVA membrane crosslinked with cellulose and b) PVA membrane with bentonite nanoparticles. In the present work, the innovations are identified a) in the selection of various crosslinkers and catalysts in order to study which combination of PVA, crosslinker and catalyst has the best results in terms of moisture absorption and b) in the addition of mesoporous silica nanoparticles functionalized with amino groups (*MSNs-NH₂*) in order to increase the efficiency of the membranes.

Specifically, three groups of PVA-based membranes were prepared with each group containing a different crosslinker: the first group of membranes formulated with pyromellitic dianhydride (*PMDA*), the second group formulated with maleic acid (*MA*) and the third group formulated with polyethyleneimine (*PEI*). The third group also contained polyethylene glycol (*PEG*).

The first group of PVA-PMDA membranes was formulated with two different molecular weights of PVA, 30 and 125 KDa, in the presence of two different catalysts, sulfuric acid (*H₂SO₄*) and p-toluenesulfonic acid (*pTSA*), and with the addition of two different types of nanoparticles, *MSNs-NH₂* and clynoptilolite. The second group of PVA-MA membranes was formulated with two different molecular weights of PVA, 30 and 125 KDa, in the presence of two different catalysts, *H₂SO₄* and *pTSA*, and with the addition of *MSNs-NH₂*. The third group of PVA-PEI-PEG membranes was formulated with different proportions of the three components and with the addition of *MSNs-NH₂*.

The structure of the membranes was evaluated with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (*FT-IR*). In the case of the PVA-PMDA membranes, the formation of crosslinking with *H₂SO₄* appeared stronger than that with *pTSA*. In the case of PVA-MA membranes, the catalyst did not appear to affect significantly the formation of crosslinking. In the case of PVA-PEI-PEG membranes, it was observed that the proportion of components during the formulation has an important role in the formation of crosslinking. The addition of nanoparticles in these membranes did not appear to affect significantly the formation of crosslinking.

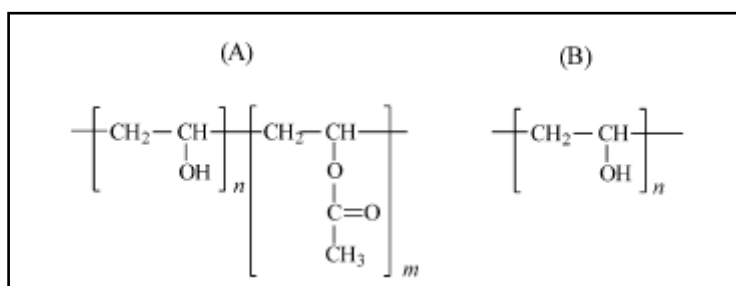
The moisture absorption properties of membranes were evaluated in an environment of relative humidity 95% RH and at constant temperature of 27-28°C. From all the tested membranes, it was observed that the PVA 30 KDa PEG *MSNs-NH₂* 1% wt 120°C membrane revealed the best performance in terms of moisture absorption after 270 hours of exposure with water absorption of 55.26% and diffusion coefficient during the initial stage of 32.57040 cm²/s. PEI is the crosslinker that shows the best results and the mesoporosity provided by *MSNs* significantly increases the efficiency of the membrane.

1. Θεωρητικό μέρος

1.1 Πολυβινυλική αλκοόλη (*polyvinyl alcohol-PVA*)

1.1.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Η πολυβινυλική αλκοόλη (*polyvinyl alcohol-PVA*) είναι ένα συνθετικό, ημικρυσταλλικό, μη τοξικό και υψηλά υδρόφιλο πολυμερές [1-3]. Ανακαλύφθηκε το 1915 από τον *F. Klatt* και από τις αρχές της δεκαετίας του 1930 χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών, εμπορικών, ιατρικών, φαρμακευτικών και βιοχημικών εφαρμογών και εφαρμογών τροφίμων λόγω των ξεχωριστών ιδιοτήτων του [1-4]. Μεταξύ όλων των συνθετικών πολυμερών, το PVA είναι το πρωταρχικό υδατοδιαλυτό συνθετικό πολυμερές που παράγεται στον κόσμο [5-7]. Σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος έχει τη μορφή άοσμης κρυσταλλικής σκόνης ή κόκκων λευκού-κρεμώδους χρώματος [4,8]. Παράγεται συνήθως με αλκαλική (αλλά και με όξινη) υδρόλυση ή μερική υδρόλυση του οξικού πολυβινυλίου (*polyvinyl acetate-PVAc*) και επομένως κατηγοριοποιείται σε δύο ομάδες: α) μερικώς υδρολυμένο και β) πλήρως υδρολυμένο [Εικόνα 1.1] [2-4,6,7]. Το σημείο τήξης του κυμαίνεται στην περιοχή 212-267°C και το σημείο βρασμού του είναι κοντά στους 340°C [8,9]. Η πυκνότητά του κυμαίνεται στα 1.19-1.31 g/cm³ [9,10]. Το ιξώδες του κυμαίνεται στο διάστημα 4.8-5.8 mPa·s (διάλυμα 4% στους 20°C) που αντιστοιχεί σε μέσο μοριακό βάρος 26-30 KDa [11]. Λόγω των υδροξυλομάδων μπορεί να υποστεί αντιδράσεις εστεροποίησης και αιθεροποίησης [9]. Το PVA έχει κυρίως τη δομή 1,3-γλυκόλης και ταξινομείται ως PVAc [4].



Εικόνα 1.1: Δομικός τύπος για PVA: (α) μερικώς υδρολυμένο, (β) πλήρως υδρολυμένο [3].

Οι βασικές μεταβλητές που επηρεάζουν τη συμπεριφορά και τις τελικές ιδιότητες του PVA είναι η έκταση του πολυμερισμού, ο βαθμός υδρόλυσης (*Hydrolysis Degree-HD*) /επανεστεροποίησης, η στερεοχημεία, η κρυσταλλικότητα και το μήκος του αρχικού μονομερούς του PVAc [2-4,11]. Για παράδειγμα, για διάφορες τιμές του μήκους του αρχικού μονομερούς του PVAc και του HD υπό αλκαλικές ή όξινες συνθήκες παράγονται προϊόντα PVA διαφόρων μοριακών βαρών (20-400 KDa), διαλυτότητας, ευκαμψίας, αντοχής σε εφελκυσμό και συγκολλητικότητα. Στη συνέχεια, το μοριακό βάρος και ο HD επηρεάζουν ιδιότητες που χρησιμεύουν για το χαρακτηρισμό του PVA όπως το pH, το ιξώδες, η απώλεια μάζας κατά τη ξήρανση, το σημείο τήξης, ο δείκτης διάθλασης και το ποσοστό των βαρέων μετάλλων και υπολειμμάτων κατά την ανάφλεξη [3].

Υπάρχουν πολλά εμπορικά προϊόντα PVA που διαθέτουν διάφορους βαθμούς υδρόλυσης και διάφορα μοριακά βάρη. Επομένως, προκύπτει η ανάγκη για διευκόλυνση της κατηγοριοποίησης για τα διάφορα προϊόντα. Για παράδειγμα, ο γερμανός

κατασκευαστής *Clariant GmbH* επισημαίνει με αριθμούς το φάσμα των προϊόντων του ως εξής: *Mowiol®* (εμπορική ονομασία PVA) X-Y, όπου το X δηλώνει το ιξώδες (σε Pa·s) που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο μοριακό βάρος και το Y δηλώνει τον βαθμό υδρόλυσης του συγκεκριμένου PVA [4].

Κάποιες γενικές φυσικές και χημικές ιδιότητες του PVA παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1 [3]. Η διαλυτότητα του PVA στο νερό λόγω των OH-ομάδων και η ανθεκτικότητα σε οργανικούς διαλύτες όπου είναι σχετικά αδιάλυτο σε αυτούς, με εξαίρεση την αιθανόλη όπου είναι μερικώς διαλυτό, ξεχωρίζουν ως οι σημαντικότερες και πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες [1-11]. Τα καθαρά υδατικά διαλύματα είναι ουδέτερα ή ελαφρώς όξινα και υπόκεινται σε ανάπτυξη μούχλας. Για παράδειγμα, το pH για υδατικό διάλυμα 4% κυμαίνεται στο διάστημα τιμών 5-8 [8].

CAS No.	9002-89-5	*USP/NF
Molecular weight*	30,000–200,000	^b Handbook Pharm. Excip.
Structural formula*	$(-\text{CH}_2\text{CHOH}-)_n(-\text{CH}_2\text{CHOCOCH}_3)_m$	^c Japan. Pharm. Excip. Dir.
Empirical formula*	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_m$	Japan. Pharm. Excip. Dir.
Physical appearance	Odorless, white to cream-colored granular powder	Handbook Pharm. Excip.
Specific gravity	1.19–1.31	Handbook Pharm. Excip.
Solubility	Insoluble in aliphatic and aromatic hydrocarbons, esters, ketones, and oils; water soluble	Handbook Pharm. Excip.

Πίνακας 1.1: Γενικές φυσικές και χημικές ιδιότητες του PVA [3].

Εξίσου σημαντικές ιδιότητες είναι η βιοσυμβατότητα, η βιοαποικοδομησιμότητα στον ανθρώπινο οργανισμό (η βιοαποικοδομησιμότητα στο περιβάλλον παρατίθεται παρακάτω) η καλή θερμική σταθερότητα, η διαπερατότητα σε αέρια, οι ιδιότητες φραγμού στο οξυγόνο, η ευκαμψία, η ευκολία στην επεξεργασία, η δυνατότητα σχηματισμού σε μεμβράνες και υδρογέλες, η οπτική διαφάνεια (δείκτης διάθλασης: 1.49-1.53) και το φθινό κόστος παραγωγής [1-7,9].

Όσον αφορά τη διαλυτότητα στο νερό, δεν είναι κάθε είδος PVA διαλυτό στο νερό στον ίδιο βαθμό. Η διαλυτότητα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες: το μέγεθος των μακρομορίων, τον αριθμό των OH-ομάδων που παραμένουν ελεύθερες στο μόριο, τον αριθμό των ακετικών ομάδων και ριζών αλδεΐδης που δεσμεύονται σε αυτό και τον βαθμό στον οποίο οι αιθερικοί δεσμοί σχηματίζονται στο μόριο [4]. Γενικά, το PVA που έχει υψηλότερο μοριακό βάρος είναι λιγότερο διαλυτό από το PVA που έχει παραχθεί σε χαμηλότερο στάδιο πολυμερισμού [4,9]. Η διαλυτότητα του PVA εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποσότητα των ακετικών ομάδων στο μόριο. Τα προϊόντα που περιέχουν ακετικές ομάδες σε ποσοστό 5% είναι αδιάλυτα σε κρύο νερό και διαλύονται μόνο στους 65-70°C. Όταν οι ακετικές ομάδες είναι σε ποσοστό ίσο με 12%, το συγκεκριμένο PVA είναι εξαιρετικά διαλυτό σε κρύο νερό. Όταν οι ακετικές ομάδες περιέχονται σε ποσοστό 20%-30%, στους 30-35°C λαμβάνει χώρα κατακρήμνιση του PVA από το διάλυμα. Εάν η περιεκτικότητα σε ακετικές ομάδες είναι μεγαλύτερη από 50%, ένα τέτοιου είδους PVA καθίσταται αδιάλυτο στο νερό [4].

1.1.2 Εφαρμογές

Το PVA χρησιμοποιείται στη βιομηχανία πλαστικών σε χυτεύσεις, στην παραγωγή ελαστομερών που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή τεχνητών σφουγγαριών και σωλήνων καυσίμου, σε μελάνια εκτύπωσης για πλαστικά και γυαλί [9] και στην παρασκευή ρητινών [3]. Ακόμη, στην κατασκευή μεμβρανών με ιδιαίτερες ιδιότητες, όπως μεμβράνες υδατοδιαλυτές, φωτοευαίσθητες και ανθεκτικές στη βενζίνη. Επίσης, χρησιμοποιείται ως γαλακτωματοποιητής και σταθεροποιητής πολυμερισμών και ως ενδιάμεσο συστατικό για την παραγωγή άλλων πολυβινυλίων και την παραγωγή πολυβινυλοβουτυραλίων [9].

Το PVA χρησιμοποιείται επιπλέον στην κλωστοϋφαντουργία ως παράγοντας διαστασιολόγησης και φινιρίσματος. Το PVA μπορεί επίσης να ενσωματωθεί σε ένα υδατοδιαλυτό ύφασμα για την κατασκευή προϊόντων, όπως αποικοδομήσιμα προστατευτικά ενδύματα, σάκοι για πλυντήρια νοσοκομείων, πανιά, σφουγγάρια, σεντόνια, καλύμματα, χειρουργικά νήματα και προϊόντα υγιεινής [3,9].

Το PVA αξιοποιείται ακόμη ευρέως στην παραγωγή χαρτιού. Όπως και με τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, εφαρμόζεται ως παράγοντας διαστασιολόγησης και επικάλυψης. Παρέχει δυσκαμψία σε αυτά τα προϊόντα που το καθιστούν χρήσιμο στην περιέλιξη σωλήνων, τη σφράγιση χαρτοκιβωτίων και τη σφυρηλάτηση σε πλάκες [3,9].

Το PVA χρησιμεύει επίσης ως παράγοντας πάχυνσης για τη βαφή λατέξ και την κοινή λευκή κόλλα οικιακής χρήσης ή σε άλλα συγκολλητικά μείγματα, όπως ετικέτες που μπορούν να επανατοποθετηθούν και σφραγίδες, καθώς και στο τσιμέντο με βάση το γύψο για την παρασκευή κεραμικών πλακιδίων. Ακόμη, χρησιμοποιείται για παρασκευή βερνικιών και για επικαλύψεις ως συνδετικό υλικό για επιχρίσματα με δυνατότητα αφαίρεσης και ως προστατευτικό κolloειδές για διασπορές [3,9].

Η *Food and Drug Administration (FDA)* επιτρέπει τη χρήση του PVA ως έμμεσου πρόσθετου σε προϊόντα που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα. Το PVA εγκρίνεται ως αραιωτικό σε μείγματα προσθετικών χρωμάτων για χρωματισμό κελυφών αυγών. Έχει ακόμη εγκριθεί για χρήση σε συσκευασία προϊόντων κρέατος από τη *Meat Inspection Division* του *USDA* και σε συσκευασία προϊόντων πουλερικών από την *Poultry Division* του *USDA*. Υπάρχουν επιπλέον δυνητικές χρήσεις του PVA σε τρόφιμα που βρίσκονται υπό αξιολόγηση, συμπεριλαμβανομένων των χρήσεων σε προϊόντα ζαχαροπλαστικής και τροφίμων υψηλής υγρασίας [3].

Το PVA είναι επίσης ενδιαφέρων από βιολογική άποψη, καθώς η συμπεριφορά του προσομοιάζει αυτή της ζελατίνης. Κατά συνέπεια, έχει υιοθετηθεί ευρέως στην ιατρική επειδή ο ανθρώπινος οργανισμός είναι σε θέση να το διαχειριστεί χωρίς δυσκολίες [4]. Το PVA περιλαμβάνεται στο *Handbook of Pharmaceutical Excipients*. Οι προδιαγραφές για φαρμακευτική χρήση παρέχονται στη *Japanese Pharmaceutical Excipients*, στη *United States Pharmacopeia/National Formulary* και στην *European Pharmacopoeia*. Το PVA φαρμακευτικής ποιότητας πρέπει να κατασκευάζεται σύμφωνα με τα πρότυπα *CGMP*. Οι φαρμακευτικές ποιότητες απαιτούν επίσης χαμηλότερα επίπεδα ακαθαρσιών και υπολειμματικών διαλυτών σε σχέση με τις βιομηχανικές ποιότητες [3].

Συγκεκριμένα, το PVA εγκρίνεται για χρήση σε διάφορες ιατρικές εφαρμογές συμπεριλαμβανομένων των διαδερμικών επιθεμάτων, την παρασκευή γελών που ξηραίνονται γρήγορα όταν εφαρμόζονται στο δέρμα και σε σκευάσματα δισκίων άμεσης και παρατεταμένης απελευθέρωσης. Μικροσφαίρες PVA με σταυροδεσμούς χρησιμοποιούνται για ελεγχόμενη απελευθέρωση των φαρμάκων που χορηγούνται από το στόμα [3]. Χρησιμοποιείται ακόμη στην επικάλυψη φαρμάκων [9] και στα καλλυντικά [9,12]. Τα οφθαλμικά διαλύματα, όπως τα συνθετικά δάκρυα και τα οφθαλμικά μαλακτικά, μπορούν επίσης να περιέχουν PVA επειδή παρέχει καλές ιδιότητες διασποράς και επικάλυψης [3,9,12]. Το PVA περιλαμβάνεται στον οδηγό των αδρανών συστατικών της *FDA* για τα οφθαλμικά παρασκευάσματα και τα δισκία που χορηγούνται από το στόμα [3]. Κατιονική υδρογέλη PVA έχει παρασκευαστεί για τη λίπανση των προθέσεων χόνδρου. Το PVA έχει επίσης διερευνηθεί για χρήση ως συνθετικός χόνδρος, με πλήρως υδρολυμένο PVA με σταυροδεσμούς σε υδατικό διάλυμα υπό ακτίνας ηλεκτρονίων. Το σφουγγάρι από PVA έχει χρησιμοποιηθεί ως προσθετικό εμφύτευμα μαστού [9]. Παρ' όλα αυτά, έχει αναφερθεί ότι σε φαρμακευτική χρήση, υπό ορισμένες συνθήκες, τα προϊόντα PVA που διαθέτουν υψηλό βαθμό πολυμερισμού μπορεί να αποδειχθούν τοξικά για τον ανθρώπινο οργανισμό [4].

Οι πιο συνήθεις εφαρμογές σύνθετων υλικών με βάση το PVA περιλαμβάνουν φίλτρα, συσκευασίες και ικριώματα (*scaffolds*) μηχανικής ιστών [6,7]. Ακόμη, σύνθετες μεμβράνες με βάση το PVA μπορούν να παρασκευαστούν για διαχωρισμό αερίων και ιδίως

του CO₂ [5-7,13,14], για διαχωρισμό υγρών από το νερό [15] και αφαλάτωση μέσω διαχωρισμού με εξάτμιση [16,17]. Η παρασκευή και η χρήση του PVA καθώς και γενικά των πολυμερών ως σύνθετες μεμβράνες παρατίθεται εκτενέστερα παρακάτω.

1.1.3 Τοξικότητα

Σύμφωνα με μελέτες [3], το PVA είναι ασφαλές στην από του στόματος χρήση και κατάλληλο ως επίστρωση για συμπληρώματα διατροφής, δισκία και κάψουλες φαρμακευτικών προϊόντων. Συγκεκριμένα, η από του στόματος χρήση βασίζεται περιληπτικά στα εξής αποτελέσματα: (1) η οξεία από του στόματος τοξικότητα του PVA είναι πολύ χαμηλή, με LD₅₀s για τα ποντίκια στο εύρος 15-20 g/kg [Πίνακας 1.2], (2) η από του στόματος χορηγούμενη ποσότητα PVA σε Fischer 344 αρουραίους απορροφάται σε ελάχιστο βαθμό από τη γαστρεντερική οδό, (3) το PVA δεν συσσωρεύεται στο σώμα Fischer 344 αρουραίων όταν χορηγείται από το στόμα, (4) το PVA δεν είναι μεταλλαξιογόνο ή κλαστογόνο στα ποντίκια και (5) τα NOAELs από του στόματος χορήγηση PVA σε αρσενικούς και θηλυκούς αρουραίους ήταν 5000 mg/kg σωματικού βάρους/ημέρα σε διαιτητική μελέτη 90 ημερών και 5000 mg/kg σωματικού βάρους/ημέρα σε μελέτη αναπαραγωγής δύο γενεών, η οποία ήταν η υψηλότερη δόση που δοκιμάστηκε. Όσον αφορά τη χορήγηση PVA από άλλες οδούς, περιληπτικά τα αποτελέσματα είναι τα εξής: (1) η ενδοκολπική χορήγηση σε ζώα παρήγαγε ποικίλους βαθμούς συσσώρευσης εντός του ήπατος, αν και σε όλα τα ζώα αυτή η ποσότητα ήταν μικρή, (2) η υποδόρια ένεση PVA σε ζώα μπορεί να υποστεί βιοσυσσώρευση και το εμφυτευμένο PVA να υποστεί μερική απορρόφηση, (3) η ενδοφλέβια ή από του στόματος χορήγηση PVA σε ζώα εξαλείφθηκε γρήγορα, (4) η ενδοκοιλιακή ένεση συμπολυμερών βινυλικής αλκοόλης-οξικού βινυλίου σε albino αρουραίους είχε ως αποτέλεσμα αυξημένη θνησιμότητα με αυξανόμενη μοριακή περιεκτικότητα σε μονάδες οξικού βινυλίου, (5) η με επαναλαμβανόμενη δοσολογία υποξεία τοξικότητα μέσω καθημερινών ενδοφλέβιων ενέσεων σε αρουραίους προκάλεσε προβλήματα, (6) καλή ανοσολογική απόκριση στα εμφυτεύματα PVA σε ζώα μέσω τομής και ενδοκολπικά, (7) η υποδόρια εμφύτευση σπόγγων PVA (*Ivalon*) σε αρουραίους συσχετίστηκε με τον σχηματισμό νεοπλασματικής ανάπτυξης, (8) δεν παρατηρήθηκαν νεοπλάσματα ή νεοπλασματικές βλάβες σε ποντίκια που να σχετίζονται με ενδοκολπική χορήγηση PVA, (9) απαιτούνται περαιτέρω μελέτες προτού γίνει αξιολόγηση της καρκινογένεσης στον άνθρωπο των ενώσεων οξικό βινύλιο, PVAc και PVA [3], (10) η ενδοπεριτοναϊκή χορήγηση PVA με πολύ υψηλό μοριακό βάρος σε κουνέλια και ποντίκια είχε πειραματική διαπερατότητα στα νεφρά ενώ ταυτόχρονα ιστολογικές μελέτες στα νεφρά και το ήπαρ έδειξαν ότι οι ιστοί δεν είχαν εμφανή ζημιά [18], (11) σε σταγόνες ματιών με 1.4% ουδέτερο διάλυμα PVA με μοριακό βάρος πάνω από 100.000 g/mol έχει δοκιμαστεί επανειλημμένα με εφαρμογή σε μάτια κουνελιών και έχει αποδειχθεί ότι δεν προκαλεί τραυματισμούς και δεν παρεμβαίνει στην επούλωση πειραματικών επιθηλιακών πληγών και (12) το ίδιο διάλυμα έχει χρησιμοποιηθεί και ως σταγόνες ματιών στα ανθρώπινα μάτια χωρίς δυσκολία ενώ οι συγκεντρώσεις έως και 10% δεν ήταν ερεθιστικές [9]

Species	LD ₅₀ (mg/kg)	Reference
Rat	> 20,000*	Zaitsev et al., 1986
Rat	21,500	Hazleton, (CIR), 1959; Clydesdale, 1997a
Mouse	147,000	Zaitsev et al., 1986
Mouse	> 4000*	Burford and Chappel, 1968
Dog	20,000	Hazleton, (CIR), 1959; Clydesdale, 1997a

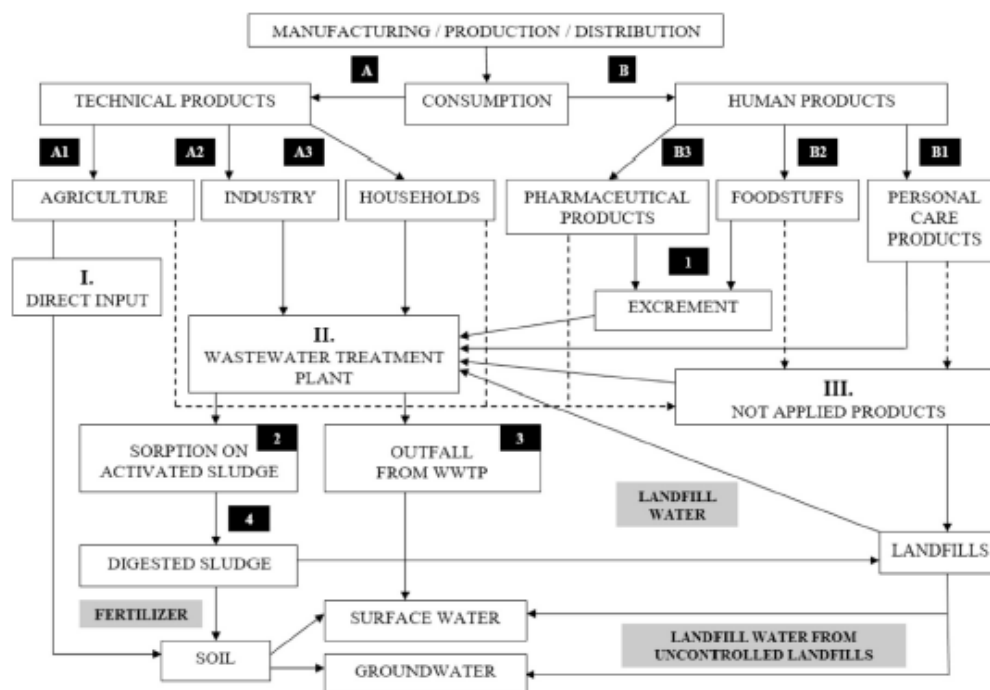
* Highest dose administered.

Πίνακας 1.2: LD₅₀s οξείας από του στόματος τοξικότητας για το PVA [3].

1.1.4 Περιβαλλοντικό αποτύπωμα

Το PVA είναι πιο φιλικό στο περιβάλλον σε σύγκριση με άλλα πολυμερή όπως το πολυαιθυλένιο [5-7]. Αυτό οφείλεται στη διαλυτότητά και στη βιοαποικοδομησιμότητά του [3]. Η βιολογική υποβάθμιση του PVA έχει λάβει μεγάλη προσοχή παγκοσμίως. Από το 1973 έχουν απομονωθεί στελέχη βακτηρίων που έχουν ως αποκλειστική πηγή άνθρακα και ενέργειας το PVA. Ενώ αρχικά αυτά τα βακτήρια αναγνωρίστηκαν ως μέλη του γένους *Pseudomonas*, στελέχη αποικοδόμησης είναι επίσης γνωστό ότι ανήκουν στα γένη *Alcaligenes*, *Bacillus* και *Sphingomonas* [4]. Ένας συνδυασμός ενζυματικών δραστηριοτήτων οξειδάσης και υδρολάσης αποικοδομεί το PVA σε οξικό οξύ [3]. Η ενζυματική βιοαποικοδόμηση του PVA επηρεάζεται από το βαθμό υδρόλυσης [3], τη διαλυτότητα [3], τη στερεοχημεία [4] και την ποσότητα ορυκτών (ως νάνο-πληρωτικά, καθώς το PVA έχει την ικανότητα να απορροφάται μέσα σε σωματίδια του εδάφους και σε φυσικά ορυκτά) [4].

Ωστόσο, σε αντίθεση με μικροοργανισμούς που εμπλέκονται π.χ. στην αποικοδόμηση αλειφατικών πολυεστέρων στη φύση, οι μικροοργανισμοί που αποικοδομούν το PVA δεν βρίσκονται σε κάθε συστατικό μέρος του οικοσυστήματος. Μελέτες έχουν αναφέρει την απομόνωση βακτηρίων που αποικοδομούν PVA από μία διεργασία που είχε προηγουμένως μολυνθεί από PVA, όπως λύματα που προέρχονται από τη βιομηχανία κλωστούφαντουργίας. Γενικά, σε μη μολυσμένα περιβάλλοντα, τέτοια βακτήρια είτε θεωρούνται ότι εμφανίζονται σε ελάχιστο βαθμό είτε απλά δεν υπάρχουν. Ως αποτέλεσμα, σε μη μολυσμένα περιβάλλοντα η αποικοδόμηση PVA συμβαίνει μόνο μετά από μία ορισμένη περίοδο προσαρμογής ή δεν συμβαίνει και καθόλου. Ακόμη και σε διεργασίες όπου υπάρχουν οι κατάλληλοι μικροοργανισμοί, η διαδικασία είναι αργή (π.χ. σε μονάδα διαχείρισης και επεξεργασίας υδατικών λυμάτων), γι 'αυτό και έχει καταβληθεί μεγάλη προσπάθεια για τον καθορισμό του τρόπου επιτάχυνσης αυτής της αποικοδόμησης. Η πιο συχνή πρόταση είναι η παρασκευή μειγμάτων PVA με φυσικά πολυμερή (ένα βιοαποικοδομήσιμο υπόστρωμα) όπως για παράδειγμα οι πολυσακχαρίτες. Ωστόσο, για να υιοθετηθούν εμπορικά αυτά τα μείγματα πρέπει να αποδειχθούν εύκολα στην επεξεργασία, να έχουν χαρακτηριστικά συγκρίσιμα με τους συμβατικούς τύπους πλαστικών και να έχουν ανταγωνιστικές τιμές. Συνεπώς, το PVA είναι πρακτικά μη βιοαποικοδομήσιμο στο περιβάλλον και έχει την ικανότητα να συσσωρεύεται σε σχεδόν όλα τα περιβαλλοντικά μέσα. Καθώς το PVA είναι συστατικό προϊόντων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, σε οικιακές και άλλες ανθρώπινες δραστηριότητες, μια τέτοια τεράστια χρήση του PVA θα μπορούσε να αποτελέσει ένα σημαντικό και κύριο περιβαλλοντικό πρόβλημα. Στην πραγματικότητα, μπορεί να επηρεάσει ιδιαίτερα τα ίδια τα περιβαλλοντικά συστατικά μέρη στα οποία μπορεί να συσσωρευτεί, ανάλογα με τις οδούς εισόδου και τις διεργασίες μετασχηματισμού που διεξάγονται σε ένα συστατικό μέρος του οικοσυστήματος [Εικόνα 1.2][4].



Εικόνα 1.2: Οδοί πιθανής μεταφοράς του PVA στο περιβάλλον [4].

1.1.5 Πολυμερικές νάνο-σύνθετες μεμβράνες

Η χρήση πολυμερικών μεμβρανών (με βάση το PVA και όχι μόνο) είναι πολύ διαδεδομένη ιδίως για διαχωρισμό αερίων. Τα τελευταία χρόνια η έρευνα έχει εστιαστεί στις πολυμερικές σύνθετες μεμβράνες για αποτελεσματικό διαχωρισμό αερίων, όπου γίνεται συνδυασμός οργανικών και ανόργανων πληρωτικών υλικών για επίτευξη υψηλής διαπερατότητας και επιλεκτικότητας κατά το διαχωρισμό [19,20].

Οι πολυμερικές σύνθετες μεμβράνες που περιέχουν νάνο-πληρωτικά υλικά ονομάζονται πολυμερικές νάνο-σύνθετες μεμβράνες. Τα νάνο-σύνθετα υλικά μπορούν να συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα του κάθε υλικού: την ευκαμψία και την εύκολη δυνατότητα επεξεργασίας των πολυμερών και την μηχανική αντοχή, τη θερμική και τη χημική σταθερότητα των ανόργανων πληρωτικών, καθώς και τις επιπρόσθετες διαπερατότητες και επιλεκτικότητες που προσφέρουν [19,20].

Λόγω της τεράστιας διαφοράς στις ιδιότητες που έχουν τα πολυμερή σε σχέση με τα ανόργανα νάνο-σωματίδια και λόγω της πιθανής ισχυρής συσσωμάτωσης των σωματιδίων, οι πολυμερικές νάνο-σύνθετες μεμβράνες δεν μπορούν να παρασκευαστούν με κοινές μεθόδους όπως ανάμειξη τήγματος και ανάμειξη με κυλίνδρους. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι παρασκευής νάνο-σύνθετων μεμβρανών είναι οι παρακάτω [19]:

Ανάμειξη διαλύματος (Solution blending)

Η ανάμειξη διαλύματος είναι ένας απλός τρόπος για την παρασκευή πολυμερικών ανόργανων νάνο-σύνθετων μεμβρανών. Ένα πολυμερές αρχικά διαλύεται σε ένα διαλύτη για να σχηματιστεί ένα διάλυμα στο οποίο εν συνέχεια προστίθενται ανόργανα νάνο-σωματίδια που διασπείρονται με ανάδευση. Η νάνο-σύνθετη μεμβράνη χυτεύεται με απομάκρυνση του διαλύτη (*casting*). Η μέθοδος ανάμειξης διαλύματος είναι εύκολη στο χειρισμό, είναι κατάλληλη για όλα τα είδη ανόργανων υλικών και οι συγκεντρώσεις του

πολυμερούς και των ανόργανων συστατικών είναι εύκολο να ελεγχθούν. Ωστόσο, τα ανόργανα νάνο-σωματίδια είναι πιθανό να συσσωματωθούν στις μεμβράνες.

Επί τόπου πολυμερισμός (In situ polymerization)

Στον επί τόπου πολυμερισμό, τα ανόργανα νάνο-σωματίδια αναμιγνύονται καλά με οργανικά μονομερή και στη συνέχεια τα μονομερή πολυμερίζονται. Υπάρχουν συχνά μερικές τροποποιητικές ομάδες, όπως OH-ομάδες και COOH-ομάδες πάνω στις επιφάνειες των ανόργανων νάνο-σωματιδίων, οι οποίες μπορούν να δημιουργήσουν ρίζες έναρξης, κατιόντα ή ανιόντα υπό ακτινοβολία υψηλής ενέργειας, πλάσμα ή άλλες συνθήκες για να ξεκινήσει ο πολυμερισμός των μονομερών στην επιφάνειά τους. Στη συγκεκριμένη μέθοδο ανόργανα νάνο-σωματίδια με λειτουργικές ομάδες μπορούν να συνδεθούν με αλυσίδες πολυμερούς με ομοιοπολικούς δεσμούς. Ωστόσο, είναι ακόμα δύσκολο να αποφευχθεί η συσσωμάτωση ανόργανων νάνο-σωματιδίων στις μεμβράνες.

Sol-gel

Η μέθοδος *sol-gel* είναι η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος παρασκευής για νάνο-σύνθετες μεμβράνες. Σε αυτή τη μέθοδο, οργανικά μονομερή, oligομερή ή πολυμερή και πρόδρομοι ανόργανων νάνο-σωματιδίων αναμιγνύονται μαζί στο διάλυμα. Οι πρόδρομες ενώσεις στη συνέχεια υδρολύονται και συμπυκνώνονται σε καλά διεσπαρμένα ανόργανα νάνο-σωματίδια στην πολυμερική μήτρα. Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει ένα εμφανές πλεονέκτημα: οι συνθήκες αντίδρασης είναι μέτριες - συνήθως θερμοκρασία δωματίου και πίεση περιβάλλοντος - και οι συγκεντρώσεις των οργανικών και ανόργανων συστατικών είναι εύκολο να ελεγχθούν στο διάλυμα. Επιπλέον, τα οργανικά και ανόργανα συστατικά διασπείρονται σε επίπεδο μορίων ή στη νάνο-κλίμακα και με αυτόν τον τρόπο οι μεμβράνες είναι ομοιογενείς.

Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία αξιοποιείται η πρώτη μέθοδος καθώς οι ιδιότητες του πορώδους των νάνο-σωματιδίων που θα χρησιμοποιηθούν, τα μεσοπορώδη νάνο-σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου με τροποποιημένη επιφάνεια με αμινομάδες (*mesoporous silica nanoparticles-NH₂ - MSNs-NH₂*), πρέπει να έχουν ελεγχθεί πριν την ανάμειξη των σωματιδίων με τις πολυμερικές μεμβράνες με βασικό συστατικό το PVA. Ωστόσο, τα MSNs-NH₂ θα παρασκευαστούν με τη μέθοδο *sol-gel* και η συγκεκριμένη μέθοδος αναλύεται εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο.

1.1.6 Απορρόφηση υγρασίας

Πολυμερικές μεμβράνες με βάση το PVA, απλές ή σύνθετες, λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων του PVA έχουν μελετηθεί για απορρόφηση νερού σε διάφορες τιμές σχετικής υγρασίας όπως RH%: 43 [1], 50 [21], 53 [6], 60 [1], 75 [1], 90 [1], 93 [5,6], 100 [17,22-28]. Επίσης, για πολυμερικές μεμβράνες με βάση το PVA έχει μελετηθεί το σημείο κορεσμού-ισορροπίας απορρόφησης νερού (*moisture equilibrium*) που επιτυγχάνεται σε σχέση με το χρόνο και τη σχετική υγρασία [30-32].

Οι R. Ollier, C.J. Pérez και V. Alvarez μελέτησαν την επίπτωση της σχετικής υγρασίας πάνω στις μηχανικές ιδιότητες και τις ιδιότητες φραγμού μεμβρανών με βάση το PVA με δύο πληρωτικά υλικά: σχηματισμός σταυροδεσμών με κυτταρίνη (μίκρο-κλίμακα) και διασπορά μπετονίτη (νάνο-κλίμακα) [1]. Παρήγαν μεμβράνες με PVA, με PVA-κυτταρίνη και με PVA-μπετονίτη με την τεχνική της χύτευσης. Οι μεμβράνες PVA-κυτταρίνη περιείχαν

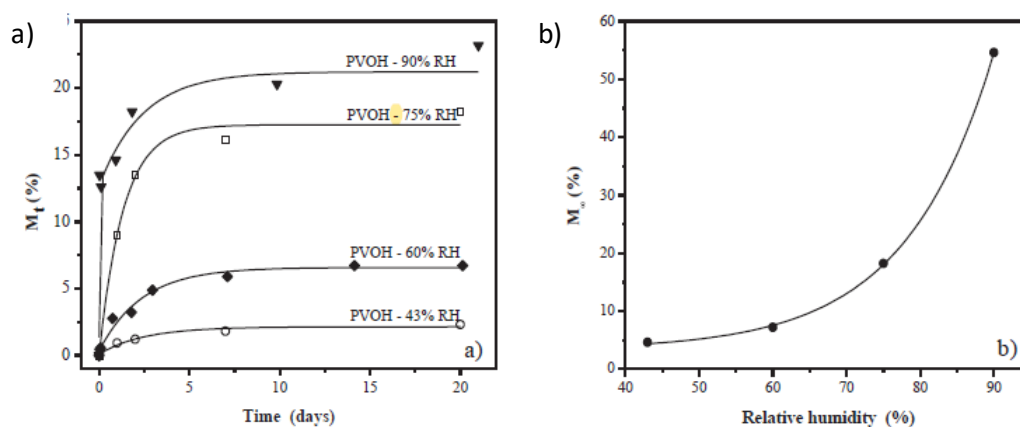
τέσσερις διαφορετικές ποσότητες κυτταρίνης με ποσοστό 5, 10, 20 και 30% wt και οι μεμβράνες PVA-μπετονίτη περιείχαν μπετονίτη σε ποσοστό 5 %wt με τις εξής διαφοροποιήσεις: 1) Το PVA και ο μπετονίτης διαποτίστηκαν στο νερό για 24 h σε θερμοκρασία δωματίου σε ξεχωριστές φιάλες, 2) Το PVA και ο μπετονίτης διαποτίστηκαν στο νερό για 24 h σε θερμοκρασία δωματίου στην ίδια φιάλη και 3) Το PVA διαποτίστηκε στο νερό για 24 h σε θερμοκρασία δωματίου ενώ ο μπετονίτης όχι.

Οι δοκιμές της απορρόφησης νερού διεξήχθησαν σε ελεγχόμενη σχετική υγρασία από διάλυμα νερού και γλυκερίνης ενώ τα δείγματα είχαν ξηραθεί από πριν υπό συνθήκες κενού μέχρι σταθερού βάρους. Τα δείγματα ζυγίζονταν ανά συγκεκριμένα διαστήματα και κάθε στιγμή το ποσοστό απορρόφησης νερού υπολογίστηκε με την Εξίσωση 1.1:

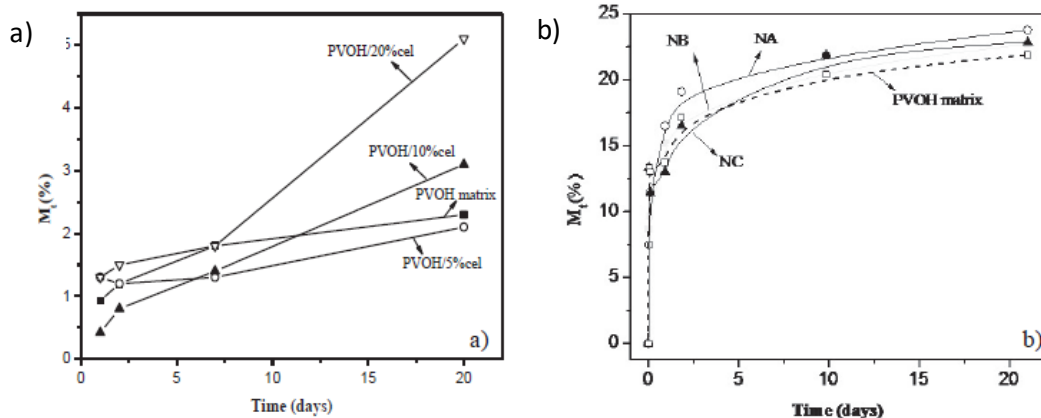
$$M_t(\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad (1.1) \quad [1]$$

Όπου M_t είναι η μάζα του δείγματος την χρονική στιγμή t και M_0 η αρχική μάζα του δείγματος.

Από τα διαγράμματα ποσοστού απορρόφησης νερού M_t (%)–χρόνου t (d) για μεμβράνες PVA-κυτταρίνης σε σχετική υγρασία 43% συμπεράναν ότι η απορρόφηση νερού είναι μικρότερη από αυτήν της μεμβράνης PVA για χαμηλό ποσοστό ενίσχυσης ενώ μετά από ένα συγκεκριμένο ποσοστό και μέχρι το 20% είναι μεγαλύτερη επειδή υπάρχουν περισσότερες ελεύθερες OH-ομάδες για να προωθήσουν την απορρόφηση νερού. Σε μεγαλύτερο ποσοστό ενίσχυσης από το 20% η ικανότητα απορρόφησης νερού μειώνεται λόγω συσσωμάτωσης της κυτταρίνης. Για μεμβράνες PVA-μπετονίτη σε σχετική υγρασία 90% η απορρόφηση νερού είναι μικρότερη από αυτήν της μεμβράνης PVA λόγω της μείωσης των ελεύθερων διαδρομών από τα νάνο-σωματίδια μπετονίτη.



Διάγραμμα 1.1: Επίδραση της σχετικής υγρασίας στην απορρόφηση νερού μήτρας PVA: a) σε σύντομους χρόνους (20 ημέρες) και b) σε μεγάλο χρονικό διάστημα (M_∞) [1].



Διάγραμμα 1.2: Ποσοστό απορρόφησης νερού έναντι του χρόνου (κατά τη διάρκεια 20 ημερών) σε δείγματα PVA με: a) κυτταρίνη (43% RH) και b) μπεντονίτη (90% RH) [1].

Επομένως, ο σχηματισμός σταυροδεσμών ανάμεσα στο PVA και σε διάφορα υλικά και η διασπορά διάφορων νάνο-σωματιδίων στο PVA μπορεί να μελετηθεί για την επίδραση τους στην απορρόφηση νερού από μία πολυμερική μεμβράνη με βάση το PVA. Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία αξιοποιούνται οι μέθοδοι παρασκευής από τις παρακάτω δημοσιεύσεις:

Οι *R. Zhang, X. Xu, B. Cao* και *P. Li* δοκίμασαν την παρασκευή μεμβρανών PVA με διασταυρωτή τον πυρομελλιτικό διανυδρίτη (*pyromellitic dianhydride-PMDA*) για αφαλάτωση λυμάτων [16]. Μεταβάλλοντας διάφορες παραμέτρους όπως το ποσοστό επί τοις εκατό κατά βάρος (wt%) του PMDA, τη θερμοκρασία και τη διάρκεια της διαδικασίας σχηματισμού σταυροδεσμών κατέληξαν ότι η μεμβράνη με την καλύτερη απόδοση αφαλάτωσης ήταν η μεμβράνη που περιείχε 20% wt PMDA και η διαδικασία σχηματισμού σταυροδεσμών έγινε στους 100°C για 2 h.

Οι *Z. Xie, M. Hoang, T. Duong, D. Ng, B. Dao* και *S. Gray* παρήγαγαν μία μεμβράνη από PVA με διασταυρωτή το μαλεϊκό οξύ (*maleic acid-MA*) και με σίλικα για αφαλάτωση μέσω διαχωρισμού με εξάτμιση [17].

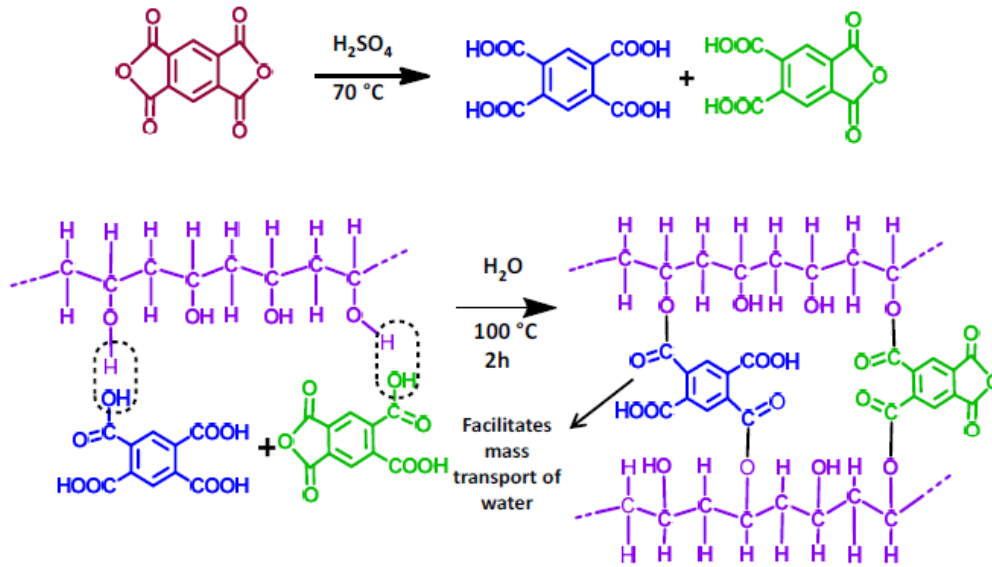
Οι *S. B. Hamouda, Q. T. Nguyen, D. Langevin* και *S. Roudesli* παρήγαγαν μεμβράνη από PVA, πολυαιθυλενιμίνη (*polyethylenimine-PEI*) και πολυαιθυλενογλυκόλη (*polyethylene glycol-PEG*) για έρευνα της διαπερατότητας CO₂/N₂ [13,14]. Το PEI είναι αναμίξιμο με το PVA και σχηματίζουν δυαδικό μείγμα. Το PEG δεν είναι πλήρως αναμίξιμο με το PVA με αποτέλεσμα το διαχωρισμό του PEG σε μία διεσπαρμένη φάση [13].

1.1.7 Μηχανισμοί σχηματισμού σταυροδεσμών

1.1.7.1 PVA-PMDA

Το PMDA υδρολύεται με τη βοήθεια του H₂SO₄ στους 70°C και εμφανίζονται οι COOH-ομάδες. Μετά τη χύτευση, σε θερμοκρασία 100°C σχηματίζονται εστέρες από την ένωση των OH-ομάδων του PVA και των COOH-ομάδων του PMDA με αποτέλεσμα τον σχηματισμό διασταυρώσεων. Οι COOH-ομάδες του PMDA που δεν έχουν αντιδράσει διευκολύνουν τη μεταφορά μάζας νερού ενώ οι φαινολικοί δακτύλιοι του PMDA αυξάνουν τον κλασματικό ελεύθερο όγκο (*fractional free volume-FFV*) με αποτέλεσμα την ευκολότερη διάχυση μορίων νερού μέσα στη μεμβράνη. Επομένως, η μεμβράνη PVA που έχει

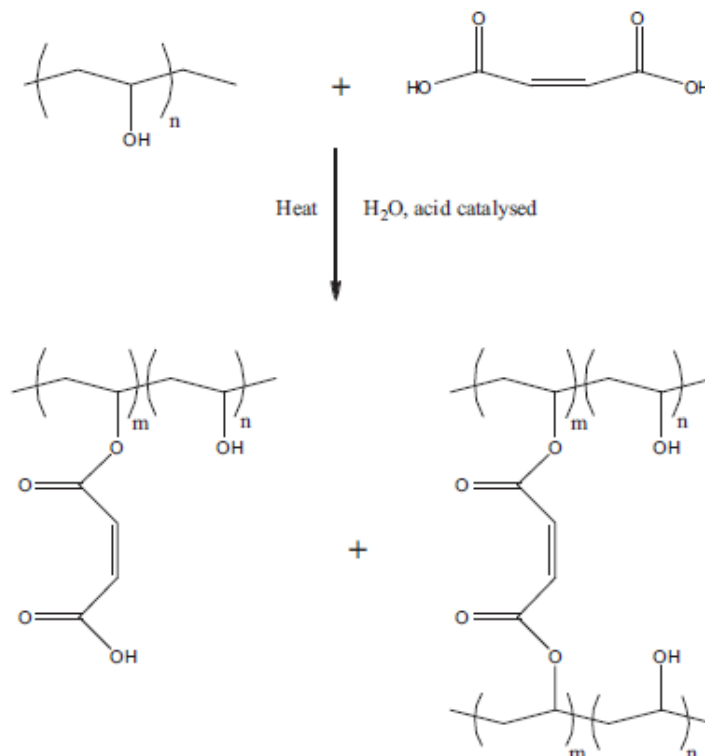
σχηματίζει σταυροδεσμούς με το PMDA μπορεί να έχει υψηλή ροή νερού καθώς και καλή σταθερότητα στο νερό [16].



Εικόνα 1.3: Μηχανισμός σχηματισμού σταυροδεσμών μεμβράνης PVA-PMDA [33].

1.1.7.2 PVA-MA

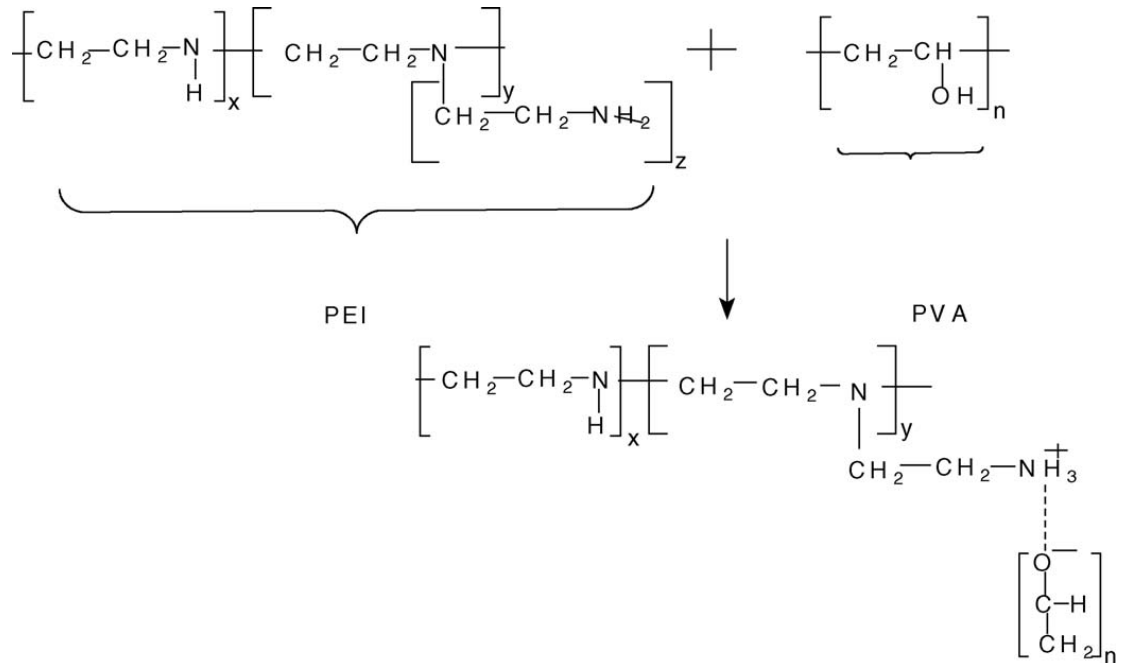
Το MA έχει δύο $COOH$ -ομάδες. Με τη βοήθεια οξέος σχηματίζονται υπό θέρμανση εστέρες από την ένωση των OH -ομάδων του PVA και των $COOH$ -ομάδων του MA με αποτέλεσμα τον σχηματισμό σταυροδεσμών [17].



Εικόνα 1.4: Μηχανισμός σχηματισμού σταυροδεσμών μεμβράνης PVA-MA [17].

1.1.7.3 PVA-PEI

Το PEI είναι ένα κατιονικό υδρόφιλο πολυμερές με διακλαδισμένες αλυσίδες και πολλές NH₂-ομάδες. Το PVA λόγω των OH-ομάδων είναι ανιονικό πολυμερές. Το προκύπτον μείγμα των δύο πολυμερών σχηματίζει μια πολυιονική μεμβράνη λόγω σχηματισμού ιοντικών σταυροδεσμών [15].

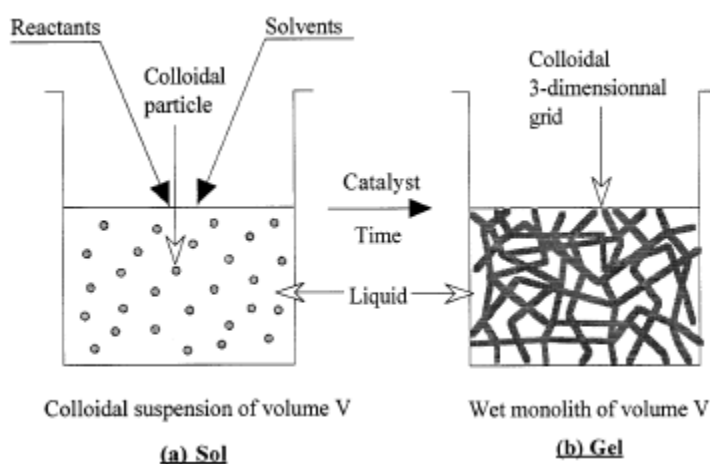


Εικόνα 1.5: Μηχανισμός σχηματισμού σταυροδεσμών μεμβράνης PVA-PEI [15].

1.2 Μέθοδος Sol-Gel

1.2.1 Εισαγωγή

Η μέθοδος *sol-gel* είναι μία μέθοδος παραγωγής ανόργανων πολυμερών, κεραμικών και υάλινων υλικών [34,35]. Ο όρος *sol* σημαίνει ένα σταθερό κolloειδές εναιώρημα στερεών σωματιδίων ή πολυμερών από στερεά σωματίδια σε μία συνεχή υγρή φάση [34-36]. Ένα κolloειδές σύστημα σύμφωνα με την *IUPAC* είναι η διασπορά μίας φάσης σε μία άλλη όπου τα μόρια ή τα πολυμοριακά σωματίδια που είναι διασκορπισμένα στο μέσο (συνεχής φάση) έχουν τουλάχιστον προς μία διεύθυνση μία διάσταση που κυμαίνεται περίπου μεταξύ 1 nm και 1 μm [35]. Ο όρος *gel* (γέλη) σημαίνει ένα τρισδιάστατο συνεχές άκαμπτο πορώδες δίκτυο στερεών σωματιδίων που περιβάλλει μία συνεχή υγρή φάση [34-36]. Η μέθοδος *sol-gel* είναι ο μετασχηματισμός μέσα σε ένα διάλυμα υγρών ουσιών (πρόδρομοι) σε *sol* και στη συνέχεια σε *gel* [Εικόνα 1.6] [35].



Εικόνα 1.6: Η μέθοδος *sol-gel* [36].

Το ενδιαφέρον για τη μέθοδο *sol-gel* και κατά συνέπεια η προέλευση της αντίστοιχης χημείας ξεκίνησε στα μέσα περίπου του 19ου αιώνα από τις παρατηρήσεις και τις μελέτες των *Ebelman* και *Graham*. Παρατήρησαν ότι αλκοξείδια πυριτίου ($Si(OR)_4$) παρήγαν γέλη SiO_2 [34,35]. Ο σχηματισμός της γέλης παρατηρήθηκε αργότερα ότι οδηγείται από την ατμοσφαιρική υγρασία προκαλώντας πρώτα την υδρόλυση των αλκοξειδίων του πυριτίου και στη συνέχεια τη συμπύκνωσή τους [35]. Ένα από τα πρώτα αλκοξείδια πυριτίου που χρησιμοποιήθηκε είναι ο ορθοπυριτικός τετρααιθυλεστέρας (*tetraethyl orthosilicate-TEOS*) [34]. Έκτοτε η συγκεκριμένη διαδικασία έχει ευρέως μελετηθεί και είναι δυνατός ο προσεκτικός χειρισμός της για σχηματισμό διάφορων δομών γέλης [35].

Η μέθοδος *sol-gel* παρέχει τη δυνατότητα παραγωγής υλικών στερεάς κατάστασης από χημικά ομοιογενείς προδρόμους με υψηλότερη καθαρότητα και ομοιογένεια και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με τις κλασικές μεθόδους όπως η τήξη γυαλιού ή οι μέθοδοι παρασκευής κεραμικών σκονών [34,35]. Παγιδεύοντας την «τυχαίοτητα της κατάστασης του διαλύματος» και διασφαλίζοντας με αυτόν τον τρόπο την ανάμειξη των αντιδραστηρίων σε ατομικό επίπεδο, είναι δυνατή η παραγωγή πολύπλοκων ανόργανων υλικών, όπως τριτοταγή και τεταρτοταγή οξείδια σε χαμηλότερες θερμοκρασίες επεξεργασίας και μικρότερους χρόνους σύνθεσης. Επιπλέον, η μέθοδος *sol-gel* παρέχει μεγαλύτερο έλεγχο της μορφολογίας και του μεγέθους των σωματιδίων [35].

Ο Flory κατέταξε τις γέλες σε τέσσερις κατηγορίες: 1) καλά διαμορφωμένες ελασματοειδείς δομές (π.χ. άργιλοι ή επιφανειοδραστικές μεσοφάσεις) , 2) ομοιοπολικά πολυμερικά δίκτυα, πλήρως μη διατεταγμένα, 3) πολυμερικά δίκτυα σχηματισμένα μέσω φυσικής συσσωμάτωσης, κυρίως μη διατεταγμένα (π.χ. υδρογέλες που σχηματίζονται μέσω ελικοειδών συνδέσμων) και 4) μη διατεταγμένες δομές σωματιδίων [34,35].

Ο Kakihana έκανε μία περισσότερο χρήσιμη κατηγοριοποίηση και κατέταξε τις γέλες σε πέντε κατηγορίες, όπου σε κάθε κατηγορία αντιστοιχεί και μία διαδρομή παρασκευής sol-gel [35]: 1) κolloειδή - διαδρομή κolloειδούς [34-36], 2) πολυμερή μέταλλο-οξανίων - διαδρομή μέταλλο-οξανίων [34-36], 3) συμπλέγματα μετάλλων - διαδρομή διαλύματος συμπυκνωμένων συμπλεγμάτων μετάλλων [35], 4) επί τόπου πολυμεριζόμενα συμπλέγματα (συμπλέγματα πολυμερών τύπου 1) - μέθοδος Pechini και κιτρικής γέλης [35,36] και 5) συντονισμένα και με σταυροδεσμούς πολυμερή (συμπλέγματα πολυμερών τύπου 2) - χρήση πολυμερών [35]. Η συγκεκριμένη κατηγοριοποίηση φαίνεται στην Εικόνα 1.7 [35]. Πρόσφατες εξελίξεις στη χημεία sol-gel είναι οι εναλλακτικές διαδικασίες θέρμανσης και χαμηλότερης θερμοκρασίας διαδρομές [35], η υδροξυλίωση [36], η μη υδρολυτική sol-gel χημεία (ετερολειτουργικές συμπυκνώσεις) [35,36], η χημεία sol-gel χωρίς οξείδια [35] και η χρήση ιονικών υγρών [35].

Type of gel	Bonding	Source	Gel schematic
Colloidal ⁷	Particles connected by Van der Waals or hydrogen bonding	Metal oxide or hydroxide sols	
Metal-oxane polymer ⁴	Inorganic polymers interconnected via covalent or intermolecular bonding	Hydrolysis and condensation of metal alkoxides e.g. SiO ₂ from tetramethyl orthosilicate	
Metal complex ⁸	Weakly interconnected metal complexes	Concentrated metal complex solution e.g. aqueous metal citrate or ethanolic metal urea Often form resins or glassy solids rather than gels	
Polymer complex I In situ polymerizable complex ("Pechini" method) ^{9,10}	Organic polymers interconnected by covalent and coordinate bonding	Polyesterification between polyhydroxy alcohol (e.g. ethylene glycol) and carboxylic acid with metal complex (e.g. metal-citrate)	
Polymer complex II Coordinating and crosslinking polymers ¹¹	Organic polymers interconnected by coordinate and intermolecular bonding	Coordinating polymer (e.g. alginate) and metal salt solution (typically aqueous)	

Εικόνα 1.7: Η κατηγοριοποίηση των γελών κατά Kakihana [35].

Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία γίνεται ανάλυση για τις γέλες που ανήκουν στην κατηγορία πολυμερών μέταλλο-οξανίων και συγκεκριμένα για τις γέλες SiO₂ από αλκοξείδια πυριτίου. Εκτός από τα αλκοξείδια πυριτίου, η χημεία sol-gel έχει επεκταθεί και σε άλλα αλκοξείδια (για παράδειγμα αλκοξείδια που περιλαμβάνουν τα στοιχεία Al, Ti, Zr) για τον σχηματισμό γέλης [34,35,37]. Η καταλληλότητα των διάφορων αλκοξειδίων για τη μέθοδο sol-gel και το αποτέλεσμα των αντιδράσεων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Ένας παράγοντας είναι η επίδραση της διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ του οξυγόνου (O) και του μετάλλου ή του άλλου στοιχείου (M) στον ιοντικό χαρακτήρα του δεσμού M-O. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας είναι η επίδραση των αλυσίδων αλκυλίου/αρυλίου στην σταθερότητα των αλκοξικών ομάδων ανάλογα με το εάν είναι δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων (*electron donating/withdrawing ability*). Και οι δύο παράγοντες κατευθύνουν τη δομή της γέλης επηρεάζοντας τους

σχετικούς ρυθμούς υδρόλυσης και συμπύκνωσης και με αυτόν τον τρόπο τον βαθμό ολιγομερισμού ή πολυμερισμού. Επίσης, φυσικοί παράγοντες όπως η πητικότητα και το ιώδες μπορούν να επηρεάσουν την καταλληλότητα αλκοξειδίων για τη μέθοδο sol-gel [35].

1.2.2 Παρασκευή γέλης SiO₂ από αλκοξείδια πυριτίου

Τα στάδια του sol-gel για την κατηγορία των πολυμερών μέταλλο-οξανίων είναι τα εξής: 1) η υδρόλυση (*hydrolysis*) και η συμπύκνωση (*condensation*), 2) η ζελατινοποίηση (*gelation*), 3) η γήρανση (*ageing*), 4) η ξήρανση (*drying*), 5) η σταθεροποίηση (*stabilization*) και 6) η πυκνωση (*densification*) [34-36].

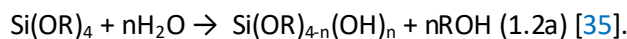
1.2.2.1 Υδρόλυση (*Hydrolysis*) και Συμπύκνωση (*Condensation*)

Τα πρώτα στάδια της μεθόδου sol-gel για τη συγκεκριμένη κατηγορία είναι οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης των αλκοξειδίων [34,35]. Οι σχετικοί ρυθμοί υδρόλυσης και συμπύκνωσης καθορίζουν τη δομή της γέλης οπότε είναι σημαντικό η κατανόηση της κινητικής των συγκεκριμένων αντιδράσεων και της αναλογίας των σταθερών των ρυθμών τους (k_H/k_C). Στο διάλυμα υπάρχουν πολλά είδη και η υδρόλυση και η συμπύκνωση συμβαίνουν ταυτόχρονα [34]. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την υδρόλυση και τη συμπύκνωση είναι το είδος (οξύ ή βάση) και η συγκέντρωση του καταλύτη, η συγκέντρωση του αλκοξειδίου, η φύση της ομάδας R (υποκαταστάτης) του αλκοξειδίου, η αναλογία νερού προς αλκοξείδιο, η φύση του επιπλέον διαλύτη και η θερμοκρασία [34,35].

Επίδραση είδους καταλύτη

Η παραγωγή γέλης SiO₂ γίνεται συνήθως με καταλύτη οξύ ή βάση καθώς η ουδέτερη αντίδραση είναι πολύ αργή [35]. Ανάλογα με τον καταλύτη οι σχετικοί ρυθμοί των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης διαφέρουν με αποτέλεσμα να διαφέρει και η προκύπτουσα δομή ως προς το σχήμα και το μέγεθος [34,35].

Οι Εξισώσεις 1.2a και 1.2b δείχνουν την αντίδραση της υδρόλυσης [35,37].

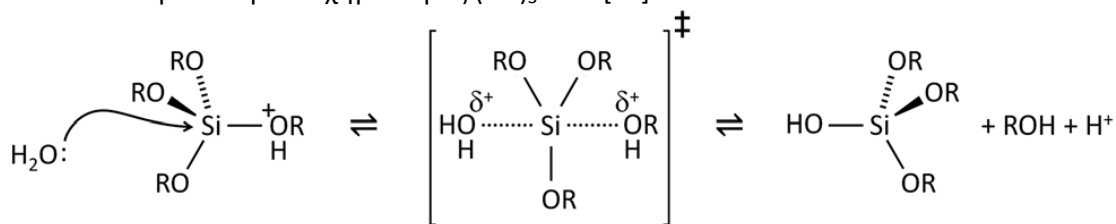


Όπου M για την συγκεκριμένη ανάλυση είναι το Si.

Κατά την υδρόλυση γίνεται αντικατάσταση μίας αλκοξικής ομάδας από μία OH-ομάδα μέσα από μία πεντασθενή μεταβατική κατάσταση και στην περίπτωση που καταλύτης είναι οξύ [Εικόνα 1.8] και στην περίπτωση που καταλύτης είναι βάση [Εικόνα 1.9] [34,35].

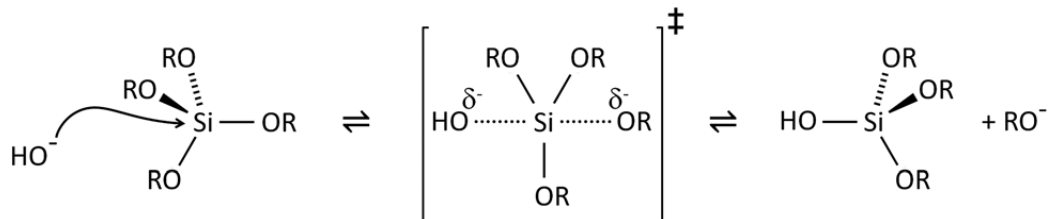
Στην περίπτωση του οξέος, ένα πρωτόνιο έλκεται από το άτομο οξυγόνου μίας ομάδας R του αλκοξειδίου. Αυτό προκαλεί μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους στο δεσμό Si-O προς το άτομο του οξυγόνου και με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται το θετικό φορτίο του ατόμου του πυριτίου. Επομένως, ένα μόριο νερού μπορεί να προσβάλει το άτομο Si και να σχηματιστεί η πεντασθενής μεταβατική κατάσταση (+) [34]. Η μεταβατική κατάσταση (+) αποσταθεροποιείται όσο αυξάνεται ο αριθμός των OH-ομάδων, καθώς είναι δότες ηλεκτρονίων στο άτομο του πυριτίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο ρυθμός της υδρόλυσης να μειώνεται καθώς περισσότερες αλκοξικές ομάδες υδρολύονται [35,36]. Η αντίδραση

ευνοείται στο τερματικό σκέλος καθώς εκεί υπάρχει μόνο μία OH-ομάδα με αποτέλεσμα να ευνοείται περισσότερο ο σχηματισμός $(\text{RO})_3\text{SiOH}$ [36].



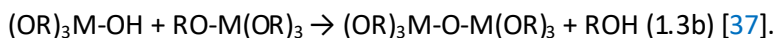
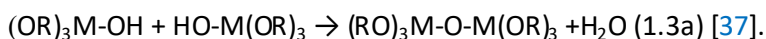
Εικόνα 1.8: Υδρόλυση αλκοξειδίου πυριτίου με καταλύτη οξύ [35].

Στην περίπτωση της βάσης, η αντίδραση προκαλείται από ένα OH^- . Το OH^- είναι υψηλά πυρηνόφιλο και είναι σε θέση να προσβάλει κατευθείαν το άτομο πυριτίου, καθώς το άτομο Si φέρει το υψηλότερο θετικό φορτίο στο αλκοξείδιο, σχηματίζοντας στη συνέχεια την πεντασθενή μεταβατική κατάσταση (-) [34]. Η μεταβατική κατάσταση (-) σταθεροποιείται όσο αυξάνεται ο αριθμός των OH-ομάδων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο ρυθμός της υδρόλυσης να αυξάνεται καθώς περισσότερες αλκοξικές ομάδες υδρολύονται [35,36]. Η αντίδραση ευνοείται στο κεντρικό σκέλος καθώς εκεί υπάρχουν περισσότερες OH- ομάδες με αποτέλεσμα να ευνοείται περισσότερο ο σχηματισμός $\text{Si}(\text{OH})_4$ [36].



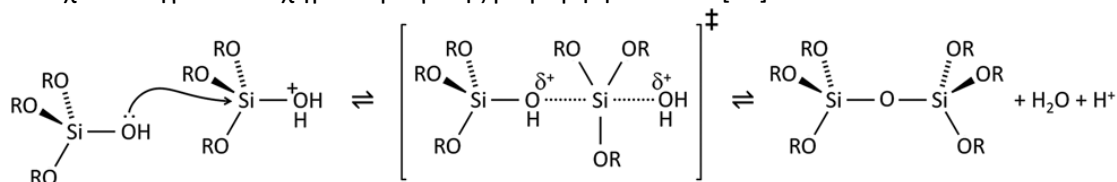
Εικόνα 1.9: Υδρόλυση αλκοξειδίου πυριτίου με καταλύτη βάση [35].

Οι Εξισώσεις 1.3a και 1.3b δείχνουν την αντίδραση της συμπύκνωσης [37].



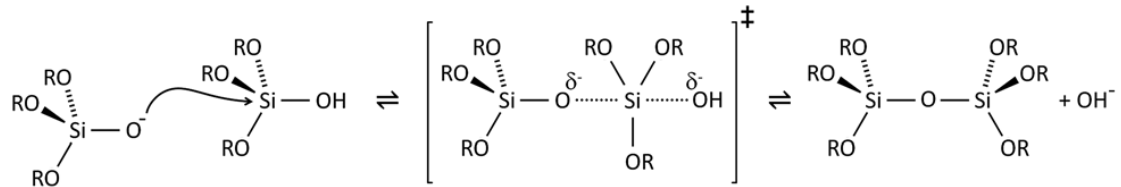
Όπου M για την συγκεκριμένη ανάλυση είναι το Si.

Στην περίπτωση του οξέος [Εικόνα 1.10] η μεταβατική κατάσταση είναι θετικά φορτισμένη (+) όπως και στην υδρόλυση. Η μεταβατική κατάσταση (+) αποσταθεροποιείται όσο αυξάνεται ο αριθμός των OH-ομάδων. Επομένως, η ταχύτητα της συμπύκνωσης μεταβάλλεται ως εξής: $(\text{RO})_3\text{SiOH} > (\text{RO})_2\text{Si}(\text{OH})_2 > \text{ROSi}(\text{OH})_3 > \text{Si}(\text{OH})_4$. Εφόσον το πρώτο στάδιο της υδρόλυσης είναι το ταχύτερο δηλαδή ευνοείται περισσότερο ο σχηματισμός $(\text{RO})_3\text{SiOH}$ και η συμπύκνωση αυτών των ειδών είναι επίσης η ταχύτερη, ευνοείται ο σχηματισμός γραμμικών αλυσίδων και ινών [36]. Οι γραμμικές αλυσίδες στο sol στη συνέχεια οδηγούν σε σχηματισμό γέλης με μορφή δικτύου [35].



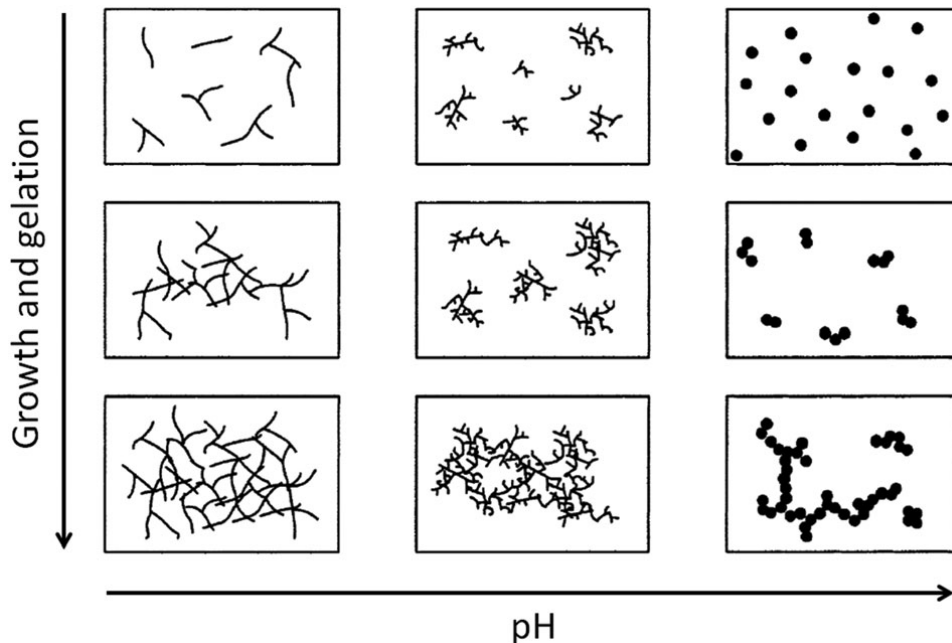
Εικόνα 1.10: Συμπύκνωση αλκοξειδίων πυριτίου με καταλύτη οξύ [35].

Στην περίπτωση της βάσης [Εικόνα 1.11] η μεταβατική κατάσταση είναι αρνητικά φορτισμένη (-) όπως και στην υδρόλυση. Η μεταβατική κατάσταση (-) σταθεροποιείται όσο αυξάνεται ο αριθμός των OH-ομάδων. Επομένως, η ταχύτητα της συμπύκνωσης μεταβάλλεται ως εξής: $(RO)_3SiOH < (RO)_2Si(OH)_2 < ROSi(OH)_3 < Si(OH)_4$. Εφόσον η υδρόλυση επιταχύνεται με περισσότερες OH-ομάδες δηλαδή ευνοείται περισσότερο ο σχηματισμός $Si(OH)_4$ και η συμπύκνωση αυτών των ειδών είναι επίσης η ταχύτερη, ευνοείται ο σχηματισμός υψηλά διακλαδισμένων και σφαιρικών σωματιδίων και σκονών [36]. Τα διακλαδισμένα σωματίδια στο sol στη συνέχεια οδηγούν σε σχηματισμό κολλοειδούς γέλης [35].



Εικόνα 1.11: Συμπύκνωση αλκοξειδίων πυριτίου με καταλύτη βάση [35].

Συμπερασματικά, σε όξινες συνθήκες η υδρόλυση είναι γρήγορη (ταχύτερο το πρώτο στάδιο με σχηματισμό $(RO)_3SiOH$) και η συμπύκνωση είναι αργή (προϊόντα με λίγες ομάδες Si-OH) ευνοώντας τον σχηματισμό γραμμικών πολυμερών ενώ σε βασικές συνθήκες η υδρόλυση είναι αργή (ταχύτερο το στάδιο πλήρους υδρόλυσης με σχηματισμό $Si(OH)_4$) και η συμπύκνωση είναι γρήγορη (προϊόντα με πολλές ομάδες Si-OH) ευνοώντας τον σχηματισμό διακλαδισμένων πολυμερών [34,35]. Η επίδραση του pH στη δομή της γέλης παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.12 [35].



Εικόνα 1.12: Η επίδραση του pH στη δομή της γέλης [35].

Οι γραμμικές αλυσίδες που ευνοούνται από συμπύκνωση υπό όξινες συνθήκες αποτελούν μικρά πρωτογενή σωματίδια με μικροπορώδες οπότε ακολουθούν ισόθερμες τύπου I. Τα υψηλά διακλαδισμένα σωματίδια που ευνοούνται από συμπύκνωση υπό βασικές συνθήκες αποτελούν μεγάλα πρωτογενή σωματίδια με μεσοπορώδες οπότε ακολουθούν ισόθερμες τύπου IV [36].

Επίδραση συγκέντρωσης καταλύτη

Η k_H αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης των H^+ ή H_3O^+ σε όξινες συνθήκες και με την αύξηση της συγκέντρωσης των OH^- σε βασικές συνθήκες [34]. Δηλαδή και στις δύο περιπτώσεις αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη.

Επίδραση συγκέντρωσης αλκοξειδίου

Όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του αλκοξειδίου αυξάνεται η k_H [34].

Επίδραση της φύσης της ομάδας R του αλκοξειδίου

Υπάρχουν διάφορα αλκοξείδια πυριτίου και τα επαγωγικά και στερικά φαινόμενα των R ομάδων μπορούν να επηρεάσουν το ρυθμό της υδρόλυσης [35]. Κατά γενικό κανόνα, όσο μακρύτερη και ογκωδέστερη είναι η αλκοξική ομάδα τόσο πιο μικρή είναι η k_H [34,36].

Επίδραση της αναλογίας νερού προς αλκοξείδιο

Η αναλογία νερού προς αλκοξείδιο επηρεάζει την k_H [34]. Μπορεί να περιορίσει την υδρόλυση [35] ως εξής: μικρή ποσότητα νερού οδηγεί σε αργή υδρόλυση λόγω της μείωσης της συγκέντρωσης του αντιδραστηρίου, δηλαδή του νερού, ενώ μεγάλη ποσότητα νερού οδηγεί επίσης σε αργή υδρόλυση λόγω της αραιώσης του αλκοξειδίου [36].

Επίδραση της φύσης του επιπέδων διαλύτη

Ένας σημαντικός παράγοντας είναι η παρουσία διαλυτών, κυρίως αλκοολών, είτε για την ενίσχυση της ανάμειξης (πολλά αλκοξείδια πυριτίου είναι μη αναμίξιμα με το νερό) είτε για άμεση αλληλεπίδραση των μορίων του διαλύτη με τα κέντρα πυριτίου [34-36]. Αλκοόλες παράγονται και κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης [34-37]. Για παράδειγμα, η k_H ακολουθεί την παρακάτω σειρά αύξησης στους παρακάτω διαλύτες: ακετονιτρίλιο>μεθανόλη>διμεθυλοφορμαμίδη>διοξάνη>φορμαμίδη, με την τιμή της k_H στο ακετονιτρίλιο να είναι περίπου 20 φορές μεγαλύτερη από αυτήν στη φορμαμίδη [34]. Ακόμη, η παρουσία χηλικών παραγόντων όπως η ακετυλακετόνη μπορεί επίσης να μειώσει τους ρυθμούς της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης, αν και αυτή γίνεται πιο σημαντική σε διαδικασίες sol-gel άλλων μετάλλων [35].

Επίδραση της θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία επηρεάζει το ρυθμό της υδρόλυσης. Για παράδειγμα, η k_H παρουσιάζει 10-πλάσια αύξηση όταν η θερμοκρασία πάει από τους 20 στους 45.5°C [34].

1.2.2.2 Ζελατινοποίηση (*Gelation*)

Με την πάροδο του χρόνου τα σωματίδια sol αναπτύσσονται, συγκρούονται και συνδέονται μεταξύ τους (πολυσυμπύκνωση) για να σχηματιστεί τελικά ένα συνεχές τρισδιάστατο δίκτυο γέλης από δεσμούς μετάλλου-όξο-μετάλλου ή μετάλλου-υδροξυ-μετάλλου που καταλαμβάνει ολόκληρο τον όγκο του δοχείου όπου γίνεται η αντίδραση [34-36]. Σωματίδια sol, ολιγομερή και μονομερή εξακολουθούν να υπάρχουν [36]. Το σημείο της ζελατινοποίησης ή χρόνος ζελατινοποίησης t_{gel} ορίζεται ως το σημείο όπου παρατηρείται μία απότομη αύξηση του ιξώδους και το sol μετατρέπεται από ιξώδες υγρό σε ελαστική γέλη [34,36]. Η ενέργεια ενεργοποίησης δεν μπορεί να μετρηθεί και το σημείο της μετάβασης δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια. Η αλλαγή είναι σταδιακή καθώς όλο και περισσότερα σωματίδια διασυνδέονται. Η απότομη αύξηση του ιξώδους «παγώνει» ουσιαστικά σε μια συγκεκριμένη δομή πολυμερούς στο σημείο ζελατινοποίησης. Σε αυτό το σημείο η ζελατινοποίηση μπορεί να θεωρηθεί διαδικασία ταχείας στερεοποίησης [34]. Αυτή η «παγωμένη» δομή μπορεί να αλλάξει αισθητά με την πάροδο του χρόνου, ανάλογα με τη θερμοκρασία, το διαλύτη και το pH, ή κατά την αφαίρεση του διαλύτη [34]. Η περαιτέρω διασύνδεση των σωματιδίων οδηγεί σε αύξηση της ελαστικότητας [36]. Τα φυσικά χαρακτηριστικά του δικτύου της γέλης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των σωματιδίων και την έκταση των σταυροδεσμών πριν από τη ζελατινοποίηση και όλα τα επόμενα στάδια επεξεργασίας εξαρτώνται από την αρχική δομή του δικτύου [34].

1.2.2.3 Γήρανση (*Ageing*) ή Συστολή (*Syneresis*)

Όταν μια γέλη διατηρείται στο υγρό των πόρων της, η δομή και οι ιδιότητές της συνεχίζουν να αλλάζουν σε διάστημα πολύ μετά το σημείο της ζελατινοποίησης. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται γήρανση ή συστολή [34]. Κατά τη διάρκεια της γήρανσης, η πολυσυμπύκνωση συνεχίζεται εντός του δικτύου της γέλης μαζί με τοπική διάλυση και επανακαθίωση του δικτύου, αυξάνεται το πάχος των «λαιμών» μεταξύ των σωματιδίων και μειώνεται το πορώδες ώστε το δίκτυο να συρρικνώνεται και να αποβάλλει διαλύτη [34,35]. Με τη γήρανση αυξάνεται η αντοχή της γέλης. Αυτό είναι χρήσιμο γιατί μία γηρασμένη γέλη πρέπει να αναπτύξει επαρκή αντοχή για να αντισταθεί στις ρωγμές κατά τη ξήρανση [34]. Ο χρόνος, η θερμοκρασία, η πίεση και το pH είναι παράμετροι που μπορούν να αλλάξουν αποτελεσματικά τη διαδικασία της γήρανσης [34]. Πέντε διεργασίες μπορούν να συμβούν, μεμονωμένα ή ταυτόχρονα, κατά τη διάρκεια της γήρανσης: πολυσυμπύκνωση (*polycondensation*), συστολή (*syneresis*), εκτράχυνση (*coarsening*), ωρίμανση (*ripening*) και μετασχηματισμός και διαχωρισμός φάσης (*phase transformation and separation*) [34,36].

Πολυσυμπύκνωση (*Polycondensation*)

Κατά την πολυσυμπύκνωση συνεχίζεται η συμπύκνωση επιφανειακών OH-ομάδων εντός του δικτύου της γέλης όσο οι γειτονικές σιλανόλες (Si-OH) είναι αρκετά κοντά για να αντιδράσουν. Αυτό αυξάνει τη συνδεσιμότητα και τη μορφοκλασματική διάσταση του δικτύου και οδηγεί σε σκλήρυνση και συρρίκνωση της γέλης [34,36].

Συστολή (*Syneresis*)

Κατά τη συστολή γίνεται αυθόρμητη συρρίκνωση της γέλης που προκαλεί αποβολή υγρού από τους πόρους [34,36].

Εκτράχυνση (Coarsening)

Κατά την εκτράχυνση γίνεται μη αναστρέψιμη μείωση της ειδικής επιφανειακής περιοχής μέσω διάλυσης υλικών από τις κυρτές επιφάνειες και επανακαθίξη τους στις κοίλες επιφάνειες. Δηλαδή, οι «λαιμοί» μεταξύ των σωματιδίων αναπτύσσονται και οι μικροί πόροι μπορεί να γεμίσουν, με αποτέλεσμα την αύξηση του μέσου μεγέθους των πόρων της γέλης και μείωση της ειδικής επιφανειακής περιοχής [34,36].

Ωρίμανση (Ripening)

Κατά την ωρίμανση τα μικρότερα σωματίδια έχουν μεγαλύτερη διαλυτότητα από τα μεγαλύτερα [36].

Μετασηματισμός και Διαχωρισμός Φάσης (Phase Transformation and Separation)

Κατά τον μετασηματισμό και διαχωρισμό φάσης παρατηρούνται στη γέλη γρήγορη ζελατινοποίηση, διαφορετική αναμειξιμότητα, απομονωμένες περιοχές πρόδρομων που δεν αντέδρασαν, εγκλείσματα διαφορετικής δομής και αδιαφάνεια [36].

1.2.2.4 Ξήρανση (Drying)

Κατά την ξήρανση το υγρό απομακρύνεται από το διασυνδεδεμένο δίκτυο πόρων [34]. Η ξήρανση της γέλης γίνεται είτε για σχηματισμό ξερογέλης (*xerogel*) (μέσω κατάρρευσης του πορώδους δικτύου) ή αερογέλης (*aerogel*) (για παράδειγμα μέσω υπερκρίσιμης ξήρανσης) [35]. Υπάρχουν τέσσερα στάδια ξήρανσης [34,36]:

1^ο στάδιο: περίοδος σταθερού ρυθμού (constant rate period)

Σε αυτό το στάδιο ο ρυθμός εξάτμισης ανά μονάδα επιφάνειας της επιφάνειας της ξήρανσης είναι ανεξάρτητος τις περισσότερες φορές από το χρόνο. Κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου ξήρανσης η μείωση του όγκου της γέλης είναι ίση με τον όγκο του υγρού που χάνεται από την εξάτμιση [34]. Το δίκτυο γέλης παραμορφώνεται από τις μεγάλες τριχοειδείς δυνάμεις κατά την εξάτμιση με αποτέλεσμα τη συρρίκνωσή του [34,36]. Η γέλη παραμένει εύκαμπτη [36] και το πρώτο στάδιο τελειώνει όταν σταματάει η συρρίκνωση [34]. Για γέλες με μεγάλους ή μικρούς πόρους οι μεγαλύτερες αλλαγές στον όγκο, το βάρος, την πυκνότητα και τη δομή συμβαίνουν κατά το πρώτο στάδιο [34].

2^ο στάδιο: κρίσιμο ή σκληρό σημείο (critical or leatherhard point)

Το κρίσιμο σημείο εμφανίζεται όταν η αντοχή του δικτύου έχει αυξηθεί και γίνεται δύσκαμπτο λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας της στερεάς φάσης που του παρέχει επαρκή αντίσταση σε περαιτέρω συρρίκνωση [34,36]. Καθώς αυξάνεται η αντίσταση του δικτύου, μειώνεται η ακτίνα του μηνίσκου που σχηματίζεται ανάμεσα σε έναν πόρο και το νερό [34]. Η τριχοειδής πίεση σε αυτό το σημείο υπολογίζεται σύμφωνα με την Εξίσωση 1.4 [36]:

$$P_c = \frac{2\gamma\cos\theta}{r} \quad (1.4) \quad [36].$$

Όπου P_c η τριχοειδής πίεση, γ η επιφανειακή τάση, θ η γωνία επαφής και r η ακτίνα του πόρου [36].

Στο κρίσιμο σημείο η γωνία επαφής πλησιάζει το μηδέν και η ακτίνα του μηνίσκου ισούται με την ακτίνα του πόρου. Σε αυτήν την κατάσταση δημιουργείται η υψηλότερη τριχοειδής πίεση, η γέλη δεν μπορεί να συμπιεστεί περαιτέρω και οι πόροι αρχίζουν να αδειάζουν [34]. Επειδή σε αυτό το σημείο οι τριχοειδείς πιέσεις είναι μεγάλες υπάρχει κίνδυνος ρωγμών [36].

3^ο στάδιο: πρώτη περίοδος πτώσης του ρυθμού (first falling-rate period)

Λεπτά υγρά υμένα καλύπτουν μερικώς τα τοιχώματα άδειων πόρων. Η μεταφορά υγρού συμβαίνει με ροή μέσα από τα επιφανειακά υμένα και το υγρό ρέει προς την επιφάνεια όπου πραγματοποιείται εξάτμιση [34,36]. Η ροή οδηγείται από τη βαθμίδα της τριχοειδούς τάσης [34]. Οι μηνίσκοι αρχικά υποχωρούν μόνο προς τους μεγαλύτερους πόρους και όταν αυτοί αδειάσουν η πίεση εξάτμισης πέφτει και οι μικρότεροι πόροι αρχίζουν να αδειάζουν [36]. Σε αυτό το στάδιο ο ρυθμός εξάτμισης μειώνεται [34].

4^ο στάδιο: δεύτερη περίοδος πτώσης του ρυθμού (second falling-rate period)

Οι πόροι έχουν ουσιαστικά αδειάσει και τα επιφανειακά υμένα κατά μήκος των πόρων δεν μπορούν να διατηρηθούν και σπάνε. Το εναπομένον υγρό μπορεί να διαφύγει μόνο με εξάτμιση από τους πόρους και διάχυση του ατμού στην επιφάνεια [34,36]. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου δεν υπάρχουν περαιτέρω διαστατικές αλλαγές στο δίκτυο αλλά απλώς μια αργή προοδευτική απώλεια βάρους έως ότου επιτευχθεί ισορροπία, που καθορίζεται από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και τη μερική πίεση του νερού [34].

Οι μεγάλες τριχοειδείς τάσεις που μπορεί να αναπτυχθούν κατά την ξήρανση όταν οι πόροι είναι μικροί (<20 nm) μπορεί να προκαλέσουν ρωγμές στη γέλη [34]. Για αποφυγή των ρωγμών πρέπει να υπάρχουν όσο το δυνατόν λιγότεροι μηνίσκοι, να μειωθεί η επιφανειακή τάση, να αυξηθεί η γωνία επαφής, να αυξηθεί το μέγεθος των πόρων και να είναι η γέλη αρκετά δύσκαμπτη [36]. Αυτά μπορούν να γίνουν με προσθήκη επιφανειοδραστικών και άλλων πρόσθετων ουσιών για τον έλεγχο της ξήρανσης, εξάλειψη πολύ μικρών πόρων και ύπαρξη μεγάλων, εξασφάλιση μονοδιασποράς στο μέγεθος των πόρων, υπερκρίσιμη εξάτμιση, λυοφιλίωση, ή με κατάλληλες συνθήκες κατά τη ξήρανση [34,36].

1.2.2.5 Σταθεροποίηση (Stabilization)

Η απομάκρυνση των επιφανειακών ομάδων Si-OH από το δίκτυο πόρων οδηγεί σε ένα χημικά και θερμικά σταθερό εξαιρετικά πορώδες στερεό [34,35]. Η απομάκρυνση γίνεται συνήθως με ασβεστοποίηση σε υψηλή θερμοκρασία έως 800°C [35].

Η χημική σταθεροποίηση περιλαμβάνει την απομάκρυνση της συγκέντρωσης επιφανειακών ομάδων Si-OH κάτω από ένα κρίσιμο επίπεδο, έτσι ώστε η επιφάνεια να μην επανυδροξυλιώνεται κατά τη χρήση της γέλης. Η θερμική σταθεροποίηση περιλαμβάνει μείωση της επιφανειακής περιοχής σε έναν επαρκή βαθμό έτσι ώστε να επιτρέπει στο υλικό να χρησιμοποιείται σε δεδομένη θερμοκρασία χωρίς αναστρέψιμες δομικές αλλαγές. Οι μηχανισμοί θερμικής και χημικής σταθεροποίησης αλληλοσυνδέονται λόγω των ισχυρών επιπτώσεων που έχουν οι επιφανειακές ομάδες Si-OH και το χημικά απορροφημένο νερό στις δομικές αλλαγές [34].

Στην πραγματικότητα, η πλήρης συμπύκνωση των πυριτικών γελών (η μετατροπή τους σε γυαλί) είναι σχεδόν αδύνατη χωρίς αφυδάτωση της επιφάνειας πριν από το κλείσιμο των πόρων. Η αφυδάτωση, η διαστολή και η συστολή του δικτύου σίλικας με τη ρόφηση και την εκρόφηση του νερού είναι εξίσου σημαντικά για τον σχηματισμό είτε μίας

σταθερού πορώδους γέλης - μονόλιθου είτε μίας πλήρως πυκνής γέλης - μονόλιθου γυαλιού. Για να επιτευχθεί η αφυδάτωση, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το νερό υπάρχει σε δύο «μορφές»: ελεύθερο νερό εντός της δομής της εξαιρετικά πορώδους γέλης (φυσικά απορροφημένο νερό) και OH-ομάδες που συνδέονται με την επιφάνεια της γέλης (χημικά απορροφημένο νερό). Η ποσότητα του φυσικά απορροφημένου νερού που προσροφάται στα σωματίδια SiO_2 σχετίζεται άμεσα με τον αριθμό των OH-ομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια του πυριτίου [34].

1.2.2.6 Πύκνωση (Densification)

Η θέρμανση της πορώδους γέλης σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί πύκνωση. Οι πόροι εξαλείφονται και η πυκνότητα του υλικού τελικά ισοδυναμεί με συντηγμένο SiO_2 . Η θερμοκρασία πύκνωσης εξαρτάται σημαντικά από τις διαστάσεις του δικτύου πόρων, τη συνδεσιμότητα των πόρων και την ειδική επιφανειακή περιοχή [34]. Η πύκνωση περιλαμβάνει τρία στάδια θέρμανσης [36]:

1^ο στάδιο: κάτω από τους 200 °C

Παρατηρείται απώλεια βάρους χωρίς συρρίκνωση και εκρόφηση υγρού από την επιφάνεια των πόρων [36].

2^ο στάδιο : μεταξύ 150 – 700 °C

Παρατηρείται τόσο απώλεια βάρους όσο και συρρίκνωση. Η απώλεια βάρους οφείλεται στην απώλεια οργανικών και στην περαιτέρω συμπύκνωση και η συρρίκνωση οφείλεται στην περαιτέρω συμπύκνωση και στη δομική χαλάρωση [36]. Η κινητήρια δύναμη της συρρίκνωσης είναι η μείωση της ειδικής επιφανειακής περιοχής [34].

3^ο στάδιο: πάνω από τους 500 °C

Δεν παρατηρείται πλέον απώλεια βάρους αλλά μόνο συρρίκνωση. Η θερμοκρασία είναι κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Παρατηρείται ιξώδης ροή και ταχεία πύκνωση [36]. Η διεπιφανειακή ενέργεια μειώνεται λόγω της τεράστιας μείωσης της ειδικής επιφανειακής περιοχής και διασκορπίζεται κατά τη διάρκεια της ιξώδους ροής [34,36]. Η κατάσταση αυτή ευνοείται θερμοδυναμικά [36].

Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία η παρασκευή της γέλης σταματάει στην ξήρανση και μετά ακολουθεί η επιφανειακή τροποποίηση με NH_2 -ομάδες.

1.2.3 Υποστρωμάτωση (Templating)

Ο έλεγχος της δομής στη χημεία sol-gel μπορεί να γίνει σε κάθε στάδιο και με διάφορες φυσικές μεθόδους όπως εξάτμιση του διαλύτη σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, ξήρανση σε υπερκρίσιμες συνθήκες και λυοφιλίωση. Εκτός από τις φυσικές μεθόδους για τον έλεγχο της δομής, τα υποστρώματα (*templates*) μπορούν επίσης να συνεισφέρουν εισάγοντας διατεταγμένο ή μη διατεταγμένο πορώδες [35].

Τα υποστρώματα είναι γνωστά από την επίστρωση με νάνο-υλικά (*nanocoating*) με χρήση της μεθόδου sol-gel, καθώς διάφορα υποστρώματα έχουν επικαλυφθεί με διάφορα ανόργανα στρώματα. Η διαδικασία sol-gel επιτρέπει την επίστρωση των υποστρωμάτων με πολύπλοκα σχήματα, από τη μικρο-κλίμακα έως τη νάνο-κλίμακα, τα οποία δεν μπορούν να επιτύχουν ορισμένες κοινές μέθοδοι επικάλυψης καθώς οι τεχνικές επικάλυψης με sol-gel

μπορούν να εφαρμοστούν σε ευαίσθητα συστήματα χωρίς να διαταραχθεί η δομή ή η λειτουργικότητά τους. Η δυνατότητα αφαίρεσης των οργανικών (αλλά και των ανόργανων) υποστρωμάτων παρέχει τον σχηματισμό κενών ανόργανων υλικών με ενδιαφέρουσες δομικές ιδιότητες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ποικιλία εφαρμογών [37]. Επομένως, με την παραπάνω δυνατότητα μπορούν να παραχθούν ανόργανα υλικά με διάφορες ιδιότητες πορώδους.

Τα πιο συνήθη υποστρώματα είναι τα «μαλακά» όπως αμφίφιλα, συμπολυμερή, ιονικά υγρά, βιοπολυμερή και πρωτεΐνες. Εναλλακτικά χρησιμοποιούνται και τα «σκληρά» όπως κolloειδή σωματίδια, βακτηριακά νήματα και νάνο-κρύσταλλοι κυτταρίνης. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα αλκοξείδια μπορεί να τροποποιούνται ώστε να ενισχυθεί η αλληλεπίδρασή τους με τα υποστρώματα με αποτέλεσμα την παραγωγή διατεταγμένου πορώδους ή πορώδους σε κλίμακες πολλαπλού μήκους. Σε πολλά από αυτά τα παραδείγματα το υπόστρωμα μπορεί είτε να παραμείνει στο αλκοξείδιο ώστε να παράγεται ένα ανόργανο/οργανικό νάνο-σύνθετο υλικό ή να αφαιρείται με διάλυση ή ασβεστοποίηση. Επιπλέον, η υποστρωμάτωση μπορεί να συνδυαστεί με τροποποίηση του υλικού όπως για παράδειγμα για τη δημιουργία πορώδους σίλικας που ενσωματώνει θέσεις μοριακής αναγνώρισης [35].

Ένα ιδιαίτερα σημαντικό πεδίο που χρησιμοποιεί αμφίφιλα για υποστρωμάτωση sol-gel υλικών είναι η αυτόματη διασύνδεση μέσω εξάτμισης (*evaporation-induced self-assembly - EISA*). Με αυτήν τη μέθοδο είναι δυνατή η εισαγωγή διατεταγμένου μεσοπορώδους σε μεταλλικά οξείδια είτε αυτά είναι σε συμπαγή μορφή είτε σε λεπτή μεμβράνη. Η συγκεκριμένη μέθοδος περιλαμβάνει ένα μείγμα από πρόδρομα υλικά για sol-gel όπως νερό, αιθανόλη και αλκοξείδια ή χλωρίδια μετάλλων σε συνδυασμό με αμφίφιλα όπως βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο (*cetyltrimethylammonium bromide - CTAB*) ή διάφορα συμπολυμερή. Αντί για την απλή κατεύθυνση της συμπύκνωσης sol-gel μέσα στο διάλυμα, η EISA βασίζεται στη σταδιακή εξάτμιση των πτητικών συστατικών από το μείγμα ώστε να σχηματιστεί μια μεσοφάση. Ανόργανο υλικό συσσωρεύεται γύρω από αυτόν τον υγρό κρύσταλλο του υποστρώματος το οποίο έχει ως αποτέλεσμα μία καλώς σχηματιζόμενη μεσοδομή στο προκύπτον μεταλλικό οξείδιο [35].

Ο τομέας της έρευνας των μεσοπορωδών νάνο-υλικών σίλικας έχει γρήγορα επεκταθεί στις δύο τελευταίες δεκαετίες, το οποίο έχει οδηγήσει στη διακλάδωση του αρχικού επιστημονικού αντικειμένου σε ξεχωριστές κατηγορίες που περιλαμβάνουν διαφορετικές δομές. Με βάση το μέγεθος των σωματιδίων, τα υλικά σίλικας μπορούν να ταξινομηθούν σε μακροσκοπικά (μονολιθικά), μικρο-σωματιδιακά και νάνο-σωματιδιακά υλικά [38]. Ενώ τα υλικά που ανήκουν στις δύο πρώτες κατηγορίες βρίσκουν εκτεταμένη εφαρμογή στον διαχωρισμό και την κατάλυση [35], τα μεσοπορώδη νάνο-σωματίδια σίλικας (*mesoporous silica nanoparticles - MSNs*) είναι ιδιαίτερα κατάλληλα για βιοϊατρικές εφαρμογές, ειδικά για ελεγχόμενη μεταφορά φαρμάκων/γονιδίων [38,39]. Αυτό αποδίδεται κυρίως στα μοναδικά χαρακτηριστικά που διαθέτουν τα MSNs, όπως η υψηλή επιφανειακή περιοχή (*surface area*), ο μεγάλος ειδικός όγκος πόρων (*pore volume*), η ελεγχόμενη διάμετρος πόρων (*pore diameter*) και η εύκολη επιφανειακή τροποποίηση (*surface functionalization*). Άλλα χαρακτηριστικά των MSNs είναι η βιοσυμβατότητα, η μη τοξικότητα και η υψηλή χωρητικότητα φόρτωσης [39]. Η πορώδης δομή των MSNs μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τις χρησιμοποιούμενες συνθήκες σύνθεσης και συνεπώς υλικά με κοίλους εσωτερικούς χώρους ή νάνο-σωματίδια που περιέχουν εξαγωνικές, κυβικές και ακτινικές διευθετήσεις μεσοπόρων είναι δυνατόν να παρατηρηθούν [38].

Οι P. Bilalis, L. A. Tziveleka, S. Varlas και H. Iatrou παρήγαγαν και μελέτησαν MSNs με υπόστρωμα CTAB για απελευθέρωση του μοντέλου αντικαρκινικού φαρμάκου *Doxorubicin (DOX)* [39]. Η συγκεκριμένη παρασκευή αξιοποιείται για τη σύνθεση των MSNs-NH₂ που θα χρησιμοποιηθούν στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία.

1.3 Μηχανισμός Διάχυσης

Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία μελετάται η απορρόφηση νερού από μεμβράνες με βασικό συστατικό το PVA. Για μεμβράνη η οποία θεωρείται ότι έχει μικρό πάχος, η διάχυση του νερού γίνεται μόνο προς μία διάσταση και ο συντελεστής διάχυσης είναι σταθερός, ισχύει ο δεύτερος νόμος διάχυσης του Fick σε μία διάσταση όπως φαίνεται στην Εξίσωση 1.5:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right) \quad (1.5)$$

Όπου C η συγκέντρωση του νερού, t ο χρόνος τοποθέτησης της μεμβράνης στο θάλαμο υγρασίας και D ο συντελεστής διάχυσης του νερού στη μεμβράνη.

Για μεμβράνη που τοποθετείται στο θάλαμο σε χρόνο t οι οριακές συνθήκες είναι οι εξής:

$$C(x, 0) = 0, C(0, t) = \text{σταθερό}, \frac{\partial C(l, t)}{\partial x} = 0$$

Όπου l το πάχος της μεμβράνης.

Η λύση της εξίσωσης με τις συγκεκριμένες οριακές συνθήκες φαίνεται στην Εξίσωση 1.6:

$$\varphi(t) = \frac{Mw_t}{Mw_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 D \pi^2}{l^2} t\right) \quad (1.6)$$

Όπου Mw_t η μάζα του νερού που απορροφάται σε χρόνο t , Mw_∞ η μάζα του νερού που απορροφάται σε κατάσταση κορεσμού (ισορροπίας) και $\varphi(t)$ το κλάσμα τους (κλάσμα μάζας νερού που απορροφάται) σε χρόνο t .

Σε αρχικό στάδιο θεωρείται ιδανική διάχυση κατά Fick, δηλαδή $n=0.5$, οπότε η εξίσωση μετατρέπεται στην Εξίσωση 1.7:

$$\varphi(t) = \frac{2\sqrt{D}}{l\sqrt{\pi}} \sqrt{t} \quad (1.7)$$

Επομένως, εφόσον σε αρχικό στάδιο παρατηρηθεί γραμμική συσχέτιση μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής διάχυσης από την κλίση α του αρχικού γραμμικού τμήματος του διαγράμματος $\varphi(t) - \sqrt{t}$ σύμφωνα με την Εξίσωση 1.8:

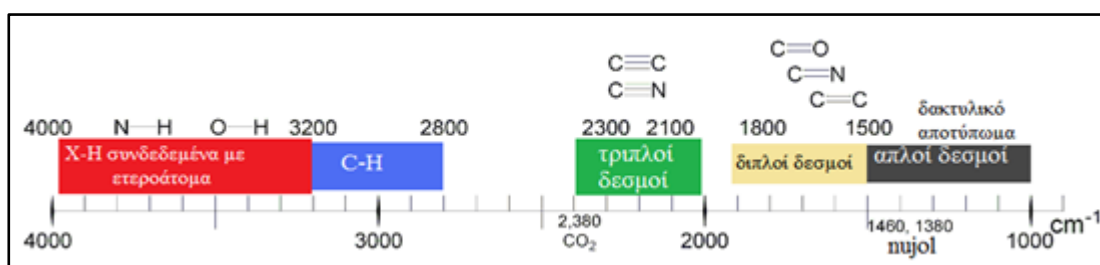
$$\alpha = \frac{2\sqrt{D}}{l\sqrt{\pi}} \Leftrightarrow \sqrt{D} = \frac{\alpha l \sqrt{\pi}}{2} \Leftrightarrow D = \left(\frac{\alpha l \sqrt{\pi}}{2}\right)^2 = \frac{\pi(\alpha l)^2}{4} \quad (1.8)$$

[40,41].

2. Μέθοδοι ανάλυσης

2.1 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας συγκεκριμένης συχνότητας από ένα μόριο λόγω δονήσεων και περιστροφών που λαμβάνουν χώρα σε αυτό στην ίδια συχνότητα. Χρησιμοποιείται η περιοχή του φάσματος με μήκη κύματος από 4000 έως 200 cm^{-1} . Στο διάστημα από 4000 έως 1500 cm^{-1} απορροφούν οι χαρακτηριστικές ομάδες μίας ένωσης και από το διάστημα 1500 έως 200 cm^{-1} απορροφούν διάφοροι απλοί δεσμοί και αποτελεί το «δακτυλικό αποτύπωμά» της ένωσης. Οι περιοχές του φάσματος όπου εμφανίζονται οι απορροφήσεις βασικών χαρακτηριστικών ομάδων φαίνονται στην Εικόνα 2.1 [42].



Εικόνα 2.1: Οι απορροφήσεις βασικών χαρακτηριστικών ομάδων στην περιοχή του φάσματος [42].

Με την ανίχνευση των τρόπων δόνησης ή περιστροφής των ατόμων σε ένα μόριο μπορεί να προσδιοριστεί ο τρόπος διάταξής τους στο μόριο και η δομή του μορίου. Επομένως, μπορεί να γίνει η διάκριση μεταξύ δύο ενώσεων που έχουν τον ίδιο χημικό τύπο αλλά διαφορετική δομή [42].

Σε ένα σύστημα δύο ατόμων που είναι συνδεδεμένα σε ένα κοινό τρίτο άτομο, όπως για παράδειγμα το σύστημα δύο ατόμων υδρογόνου που συνδέονται με ένα άτομο άνθρακα, υπάρχουν οι παρακάτω τρόποι δονήσεις [42]:

Δονήσεις τάσης (stretching vibrations)

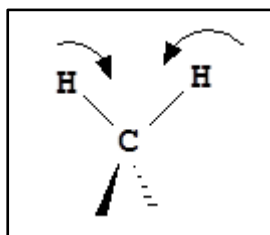
Τα δύο άτομα πάλλονται με τέτοιο τρόπο ώστε να μεταβάλλεται συνεχώς η απόσταση που έχουν με το κοινό άτομο. Διακρίνονται σε συμμετρικές και ασυμμετρικές. Συμμετρικές είναι όταν τα δύο άτομα πάλλονται προς την ίδια φορά σε σχέση με το κοινό άτομο ενώ ασυμμετρικές όταν πάλλονται προς αντίθετες φορές [Εικόνα 2.2]. Συμβολίζονται με το γράμμα ν [42].



Εικόνα 2.2: Συμμετρική και ασυμμετρική δόνηση τάσης [42].

Δονήσεις κάμψης ή ψαλίδισης (bending or scissoring vibrations)

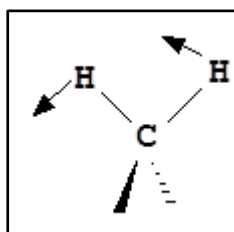
Τα δύο άτομα πάλλονται με τέτοιο τρόπο ώστε να μεταβάλλεται συνεχώς η γωνία μεταξύ των δύο δεσμών που έχει το καθένα με το κοινό άτομο [Εικόνα 2.3]. Συμβολίζονται με το γράμμα δ [42].



Εικόνα 2.3: Δονήσεις κάμψης ή ψαλίδισης [42].

Δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations)

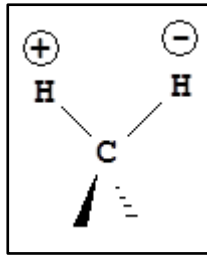
Τα δύο άτομα πάλλονται εντός του επιπέδου που σχηματίζουν με το κοινό άτομο [Εικόνα 2.4]. Συμβολίζονται με το γράμμα γ [42].



Εικόνα 2.4: Δονήσεις αιώρησης [42].

Δονήσεις συστροφής (twisting vibrations)

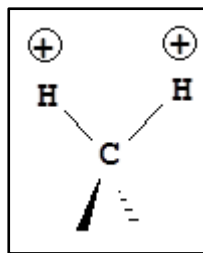
Τα δύο άτομα πάλλονται εκτός του επιπέδου που σχηματίζουν με το κοινό άτομο προς αντίθετες φορές [Εικόνα 2.5]. Ο συμβολισμός (+) σημαίνει φορά προς τα πάνω ενώ ο συμβολισμός (-) σημαίνει φορά προς τα κάτω. Συμβολίζονται με το γράμμα τ [42].



Εικόνα 2.5: Δονήσεις συστροφής [42].

Δονήσεις σείσης (wagging vibrations)

Τα δύο άτομα πάλλονται εκτός του επιπέδου που σχηματίζουν με το κοινό άτομο προς την ίδια φορά [Εικόνα 2.6]. Συμβολίζονται με το γράμμα w [42].

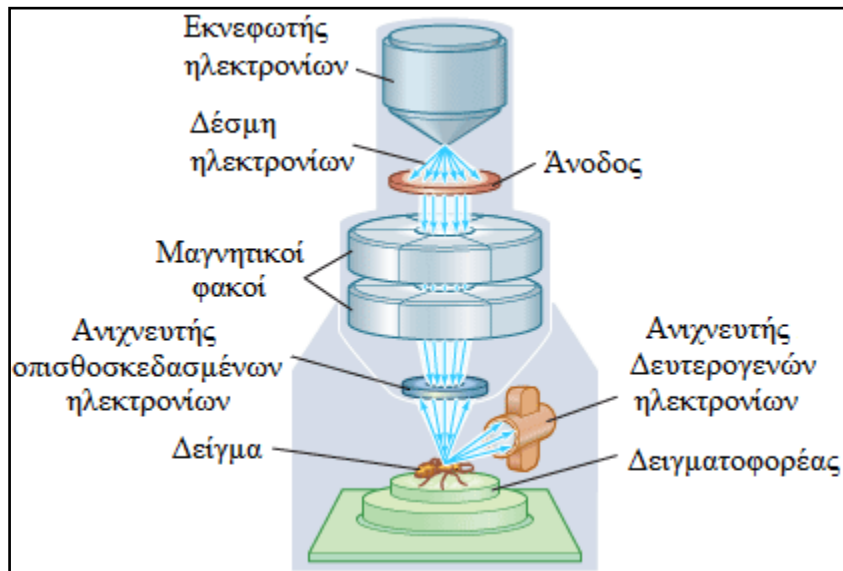


Εικόνα 2.6: Δονήσεις σείσης [42].

2.2 Φασματοσκοπία με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) είναι ένα μικροσκόπιο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ώστε να κάνει δυνατή την εξέταση αντικειμένων σε λεπτομερή κλίμακα. Ένα μικροσκόπιο SEM μπορεί να πετύχει μεγέθυνση μέχρι και 1,000,000x1. Επίσης, η διακριτική ικανότητα ενός SEM μπορεί να φτάσει έως 3 nm. Επιπλέον, το SEM μπορεί να απεικονίζει και το βάθος. Το βάθος διείσδυσης εξαρτάται από την ενέργεια της δέσμης ηλεκτρονίων και την πυκνότητα του υλικού και ποικίλει από 100 nm-5 μm.

Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Συγκεκριμένα, από τα άτομα των στοιχείων που αλληλεπιδρά εκπέμπονται δευτερογενή ηλεκτρόνια (*secondary*), οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (*backscattered*) και ακτίνες X. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δίνουν πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτινών X μπορεί να γίνει ημποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως, με τη χρήση του SEM προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό και με τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειάς [43].



Εικόνα 2.7: Αρχή λειτουργίας SEM [43].

3. Πειραματικό μέρος

3.1 Παρασκευή μεμβρανών από PVA

Οι μεμβράνες που παρασκευάστηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1:

	Πολυμερές	MW (KDa)	Διασταυρωτής	Πρόσθετο Πολυμερές	Πρόσθετα Νάνο-σωματίδια	Καταλύτης	Θερμοκρασία Σχηματισμού Διασταυρώσεων (°C)	Όγκος Χύτευσης (ml)
1	PVA	30	PMDA (20% wt)	-	-	H ₂ SO ₄ (2 drops/ 100 ml)	100	30
2	PVA	125	PMDA (20% wt)	-	-	H ₂ SO ₄ (2 drops/ 100 ml)	100	30
3	PVA	30	PMDA (20% wt)	-	Κλινοπιλόλιθος (1% wt)	H ₂ SO ₄ (2 drops/ 100 ml)	100	30
4	PVA	30	PMDA (20% wt)	-	Κλινοπιλόλιθος (10% wt)	H ₂ SO ₄ (2 drops/ 100 ml)	100	30
5	PVA	30	PMDA (20% wt)	-	MSNs-NH ₂ (1% wt)	H ₂ SO ₄ (2 drops/ 100 ml)	100	30
6	PVA	30	PMDA (10% wt)	-	-	PTSA (1.5% wt)	140	30
7	PVA	30	PMDA (10% wt)	-	-	PTSA (1.5% wt)	140	50
8	PVA	125	PMDA (10% wt)	-	-	PTSA (1.5% wt)	140	30
9	PVA	30	PMDA (10% wt)	-	MSNs-NH ₂ (1% wt)	PTSA (1.5% wt)	140	30
10	PVA	30	MA (20% wt)	-	-	PTSA (1.5% wt)	140	30
11	PVA	30	MA (20% wt)	-	-	PTSA (1.5% wt)	140	50
12	PVA	125	MA (20% wt)	-	-	PTSA (1.5% wt)	140	30
13	PVA	30	MA (20% wt)	-	-	H ₂ SO ₄ (2 drops/ 100 ml)	140	50
14	PVA	30	MA (20% wt)	-	MSNs-NH ₂ (1% wt)	PTSA (1.5% wt)	140	30
15	PVA	30	PEI (2:17 v/v)	PEG (1:17 v/v)	-	-	120	50
16	PVA	30	PEI (2:7 v/v)	PEG (1:7 v/v)	-	-	120	50
17	PVA	30	PEI (2:5 v/v)	PEG (1:5 v/v)	-	-	120	24
18	PVA	30	PEI (2:7 v/v)	PEG (1:7 v/v)	MSNs-NH ₂ (1% wt)	-	120	50

Πίνακας 3.1: Οι μεμβράνες που παρασκευάστηκαν.

3.1.1 Παρασκευή μεμβρανών με διασταυρωτή PMDA

PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C

Σε 100 ml απιονισμένο νερό προστίθενται 3 g PVA 30 KDa. Το σύστημα αναδεύεται για 30 min στους 80°C ώστε το PVA να διασπαρθεί στο νερό. Στη συνέχεια, το σύστημα αφήνεται να κρυώσει στους 70°C. Όταν φτάσει στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, προστίθενται 0.6 g PMDA (20% wt ως προς το PVA) και 2 σταγόνες H₂SO₄. Έπειτα, το σύστημα αφήνεται να αναδεύεται για όλο το βράδυ σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη ημέρα, το διάλυμα τοποθετείται σε τρυβλία Petri. Χρησιμοποιούνται 3 τρυβλία και σε κάθε τρυβλίο τοποθετούνται 30 ml. Αρχίζει η διαδικασία της χύτευσης. Μετά από 72 h έχουν σχηματιστεί μεμβράνες οι οποίες τοποθετούνται στο φούρνο στους 100°C για 2 h ώστε να έρθει εις πέρας η αντίδραση του σχηματισμού σταυροδεσμών [16]. Ύστερα από 2 h παραλαμβάνονται οι μεμβράνες οι οποίες έχουν σκούρο καφέ με μαύρο χρώμα. Αποθηκεύονται σε ξηραντήρα για μελλοντική χρήση.

PVA 125 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C

Σε 100 ml απιονισμένο νερό προστίθενται 3 g PVA 125 KDa. Το σύστημα αναδεύεται για 5 h στους 90°C ώστε το PVA να διασπαρθεί στο νερό. Στη συνέχεια, το σύστημα αφήνεται να κρυώσει στους 70°C. Όταν φτάσει στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, προστίθενται 0.6 g PMDA (20% wt ως προς το PVA) και 2 σταγόνες H₂SO₄. Έπειτα, το σύστημα αφήνεται να αναδεύεται για όλο το βράδυ σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη ημέρα, το διάλυμα τοποθετείται σε τρυβλία Petri. Χρησιμοποιούνται 3 τρυβλία και σε κάθε τρυβλίο τοποθετούνται 30 ml. Αρχίζει η διαδικασία της χύτευσης. Μετά από 72 h έχουν σχηματιστεί μεμβράνες οι οποίες τοποθετούνται στο φούρνο στους 100°C για 2 h ώστε να έρθει εις πέρας η αντίδραση του σχηματισμού σταυροδεσμών [16]. Ύστερα από 2 h παραλαμβάνονται οι μεμβράνες οι οποίες έχουν σκούρο καφέ με μαύρο χρώμα. Αποθηκεύονται σε ξηραντήρα για μελλοντική χρήση.

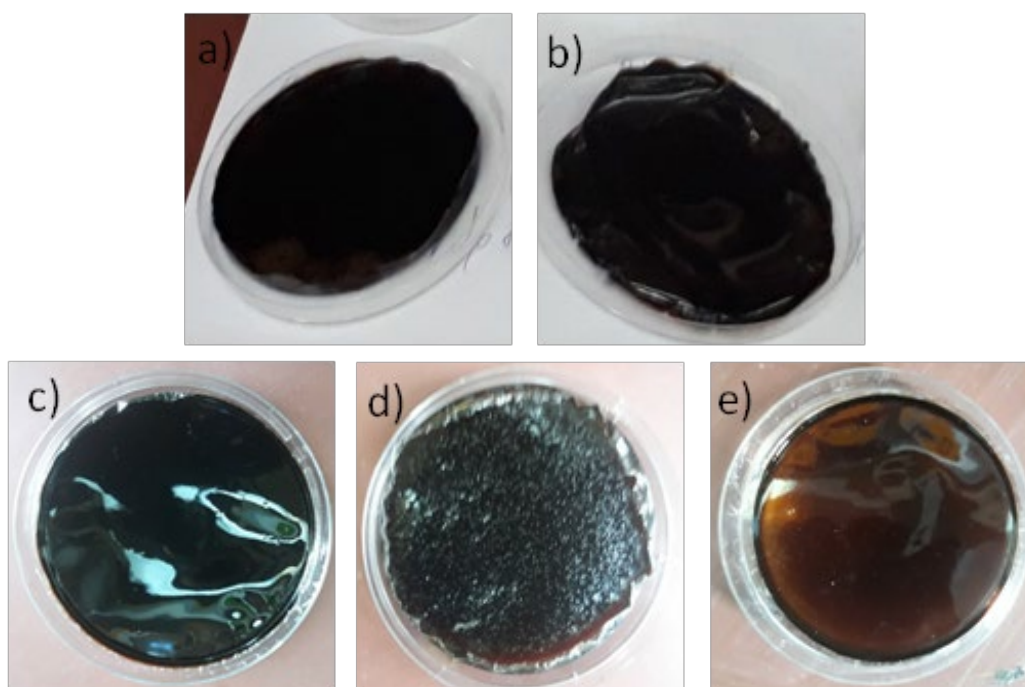
PVA 30 KDa PMDA 20% wt Clynoptilolite 1% & 10% wt H₂SO₄ 100°C

Σε 100 ml απιονισμένο νερό προστίθενται 3 g PVA 30 KDa. Το σύστημα αναδεύεται για 30 min στους 80°C ώστε το PVA να διασπαρθεί στο νερό. Έπειτα, προστίθενται 0.03 g κλυνοπτιλόλιθου (1% wt ως προς το PVA). Το σύστημα αναδεύεται για 30 min ώστε ο κλυνοπτιλόλιθος να διασπαρθεί στο διάλυμα. Στη συνέχεια, το σύστημα αφήνεται να κρυώσει στους 70°C. Όταν φτάσει στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, προστίθενται 0.6 g PMDA (20% wt ως προς το PVA) και 2 σταγόνες H₂SO₄. Έπειτα, το σύστημα αφήνεται να αναδεύεται για όλο το βράδυ σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη ημέρα, το διάλυμα τοποθετείται σε τρυβλία Petri. Χρησιμοποιούνται 3 τρυβλία και σε κάθε τρυβλίο τοποθετούνται 30 ml. Αρχίζει η διαδικασία της χύτευσης. Μετά από 72 h έχουν σχηματιστεί μεμβράνες οι οποίες τοποθετούνται στο φούρνο στους 100°C για 2 h ώστε να έρθει εις πέρας η αντίδραση του σχηματισμού σταυροδεσμών [16]. Ύστερα από 2 h παραλαμβάνονται οι μεμβράνες οι οποίες έχουν σκούρο καφέ με μαύρο χρώμα και παρατηρείται η διασπορά του κλυνοπτιλόλιθου. Επαναλαμβάνεται το ίδιο πείραμα με τη

διαφορά ότι προστίθενται 0.3 g κλυνοπτιλόλιθου (10% wt ως προς το PVA). Οι μεμβράνες που παραλαμβάνονται έχουν σκούρο καφέ με μαύρο χρώμα και παρατηρείται η διασπορά του κλυνοπτιλόλιθου. Οι μεμβράνες αποθηκεύονται σε ξηραντήρα για μελλοντική χρήση.

PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH₂ 1% wt H₂SO₄ 100°C

Σε 100 ml απιονισμένο νερό προστίθενται 3 g PVA 30 KDa. Το σύστημα αναδεύεται για 30 min στους 80°C ώστε το PVA να διασπαρθεί στο νερό. Στη συνέχεια, το σύστημα αφήνεται να κρυώσει στους 70°C. Όταν φτάσει στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, προστίθενται 0.6 g PMDA (20% wt ως προς το PVA) και 2 σταγόνες H₂SO₄. Έπειτα, το σύστημα αφήνεται να αναδεύεται για όλο το βράδυ σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη ημέρα, προστίθενται 0.03 g MSNs-NH₂ (1% wt ως προς το PVA), το διάλυμα αφήνεται στην ανάδευση για 5 min και στη συνέχεια τοποθετείται σε τρυβλία Petri. Χρησιμοποιούνται 3 τρυβλία και σε κάθε τρυβλίο τοποθετούνται 30 ml. Αρχίζει η διαδικασία της χύτευσης. Μετά από 72 h έχουν σχηματιστεί μεμβράνες οι οποίες τοποθετούνται στο φούρνο στους 100°C για 2 h ώστε να έρθει εις πέρας η αντίδραση του σχηματισμού σταυροδεσμών [16]. Ύστερα από 2 h παραλαμβάνονται οι μεμβράνες οι οποίες έχουν σκούρο καφέ χρώμα και παρατηρείται η διασπορά των MSNs-NH₂. Αποθηκεύονται σε ξηραντήρα για μελλοντική χρήση.



Εικόνα 3.1: Μεμβράνες με διασταυρωτή PMDA και καταλύτη H₂SO₄: a) PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C, b) PVA 125 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C, c) PVA 30 KDa PMDA 20% wt Clynoptilolite 1% wt H₂SO₄ 100°C, d) PVA 30 KDa PMDA 20% wt Clynoptilolite 10% wt H₂SO₄ 100°C, e) PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH₂ 1% wt H₂SO₄ 100°C.

PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C (thin & thick)

Σε 100 ml απιονισμένο νερό προστίθενται 6 g PVA 30 KDa. Το σύστημα αναδεύεται για 30 min στους 80°C ώστε το PVA να διασπαρθεί στο νερό. Στη συνέχεια, το σύστημα αφήνεται να κρυώσει στους 70°C. Όταν φτάσει στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, προστίθενται 0.6 g PMDA (10% wt ως προς το PVA) και 0.09 g pTSA (1.5% wt ως προς το PVA). Έπειτα, το σύστημα αφήνεται να αναδεύεται για όλο το βράδυ σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη ημέρα, το διάλυμα τοποθετείται σε τρυβλία Petri. Χρησιμοποιούνται 3 τρυβλία και σε κάθε τρυβλίο τοποθετούνται 30 ml. Αρχίζει η διαδικασία της χύτευσης. Μετά από 72 h έχουν σχηματιστεί μεμβράνες οι οποίες τοποθετούνται στο φούρνο στους 140°C για 2 h ώστε να έρθει εις πέρας η αντίδραση του σχηματισμού σταυροδεσμών [16,17]. Ύστερα από 2 h παραλαμβάνονται οι μεμβράνες οι οποίες έχουν καφέ χρώμα. Επαναλαμβάνεται το ίδιο πείραμα με τη διαφορά ότι προστίθενται διπλάσιες ποσότητες συστατικών και χρησιμοποιούνται 4 τρυβλία όπου τοποθετούνται 50 ml διαλύματος σε κάθε τρυβλίο. Οι μεμβράνες που παραλαμβάνονται έχουν καφέ χρώμα. Οι μεμβράνες αποθηκεύονται σε ξηραντήρα για μελλοντική χρήση.

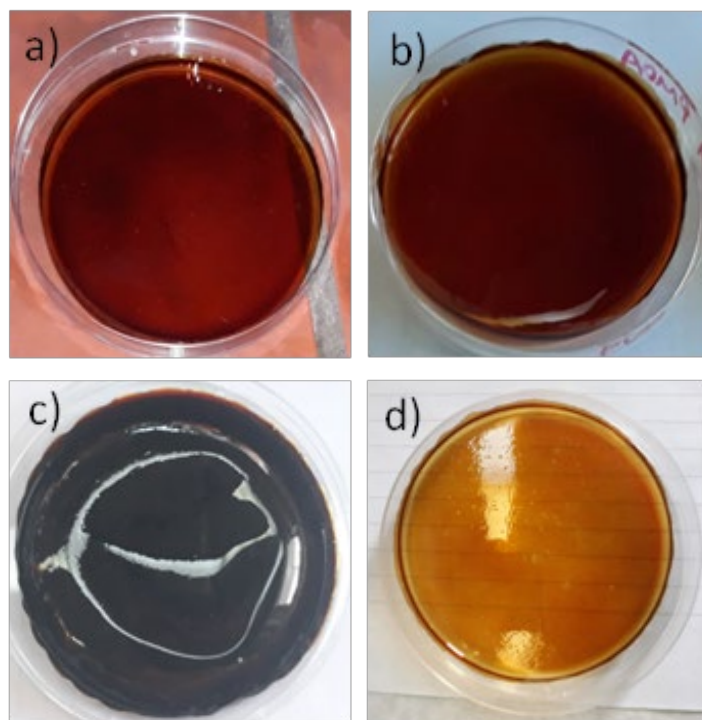
PVA 125 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C

Σε 100 ml απιονισμένο νερό προστίθενται 6 g PVA 125 KDa. Το σύστημα αναδεύεται για 5 h στους 90°C ώστε το PVA να διασπαρθεί στο νερό. Στη συνέχεια, το σύστημα αφήνεται να κρυώσει στους 70°C. Όταν φτάσει στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, προστίθενται 0.6 g PMDA (10% wt ως προς το PVA) και 0.09 g pTSA (1.5% wt ως προς το PVA). Έπειτα, το σύστημα αφήνεται να αναδεύεται για όλο το βράδυ σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη ημέρα, το διάλυμα τοποθετείται σε τρυβλία Petri. Χρησιμοποιούνται 3 τρυβλία και σε κάθε τρυβλίο τοποθετούνται 30 ml. Αρχίζει η διαδικασία της χύτευσης. Μετά από 72 h έχουν σχηματιστεί μεμβράνες οι οποίες τοποθετούνται στο φούρνο στους 140°C για 2 h ώστε να έρθει εις πέρας η αντίδραση του σχηματισμού σταυροδεσμών [16,17]. Ύστερα από 2 h παραλαμβάνονται οι μεμβράνες οι οποίες έχουν διαβάθμιση χρώματος, από μαύρο χρώμα στο κέντρο έως καφέ στην περίμετρο. Αποθηκεύονται σε ξηραντήρα για μελλοντική χρήση.

PVA 30 KDa PMDA 10% wt MSNs-NH₂ 1% wt pTSA 1.5% wt 140°C

Σε 100 ml απιονισμένο νερό προστίθενται 6 g PVA 30 KDa. Το σύστημα αναδεύεται για 30 min στους 80°C ώστε το PVA να διασπαρθεί στο νερό. Στη συνέχεια, το σύστημα αφήνεται να κρυώσει στους 70°C. Όταν φτάσει στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, προστίθενται 0.6 g PMDA (10% wt ως προς το PVA) και 0.09 g pTSA (1.5% wt ως προς το PVA). Έπειτα, το σύστημα αφήνεται να αναδεύεται για όλο το βράδυ σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη ημέρα, προστίθενται 0.06 g MSNs-NH₂ (1% wt ως προς το PVA), το διάλυμα αφήνεται στην ανάδευση για 5 min και στη συνέχεια τοποθετείται σε τρυβλία Petri. Χρησιμοποιούνται 3 τρυβλία και σε κάθε τρυβλίο τοποθετούνται 30 ml. Αρχίζει η διαδικασία της χύτευσης. Μετά από 72 h έχουν σχηματιστεί μεμβράνες οι οποίες τοποθετούνται στο φούρνο στους 140°C για 2 h ώστε να έρθει εις πέρας η αντίδραση του σχηματισμού σταυροδεσμών [16,17]. Ύστερα από 2 h παραλαμβάνονται οι μεμβράνες οι

οποίες έχουν ανοικτό καφέ χρώμα και παρατηρείται η διασπορά των MSNs-NH₂. Αποθηκεύονται σε ξηραντήρα για μελλοντική χρήση.



Εικόνα 3.2: Μεμβράνες με διασταυρωτή PMDA και καταλύτη pTSA: a) PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C (thin), b) PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C (thick), c) PVA 125 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C, d) PVA 30 KDa PMDA 10% wt MSNs-NH₂ 1% wt pTSA 1.5% wt 140°C.

3.1.2 Παρασκευή μεμβρανών με διασταυρωτή MA

PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C (thin & thick)

Σε 100 ml απιονισμένο νερό προστίθενται 6 g PVA 30 KDa. Το σύστημα αναδεύεται για 30 min στους 80°C ώστε το PVA να διασπαρθεί στο νερό. Στη συνέχεια, το σύστημα αφήνεται να κρυώσει στους 70°C. Όταν φτάσει στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, προστίθενται 1.2 g MA (20% wt ως προς το PVA) και 0.09 g pTSA (1.5% wt ως προς το PVA). Έπειτα, το σύστημα αφήνεται να αναδεύεται για όλο το βράδυ σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη ημέρα, το διάλυμα τοποθετείται σε τρυβλία Petri. Χρησιμοποιούνται 3 τρυβλία και σε κάθε τρυβλίο τοποθετούνται 30 ml. Αρχίζει η διαδικασία της χύτευσης. Μετά από 72 h έχουν σχηματιστεί μεμβράνες οι οποίες τοποθετούνται στο φούρνο στους 140°C για 2 h ώστε να έρθει εις πέρας η αντίδραση του σχηματισμού σταυροδεσμών [17]. Υστερα από 2 h παραλαμβάνονται οι μεμβράνες οι οποίες έχουν κίτρινο χρώμα. Επαναλαμβάνεται το ίδιο πείραμα με τη διαφορά ότι προστίθενται διπλάσιες ποσότητες συστατικών και χρησιμοποιούνται 4 τρυβλία όπου τοποθετούνται 50 ml διαλύματος σε κάθε τρυβλίο. Οι μεμβράνες που παραλαμβάνονται έχουν κίτρινο χρώμα. Οι μεμβράνες αποθηκεύονται σε ξηραντήρα για μελλοντική χρήση.

PVA 125 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C

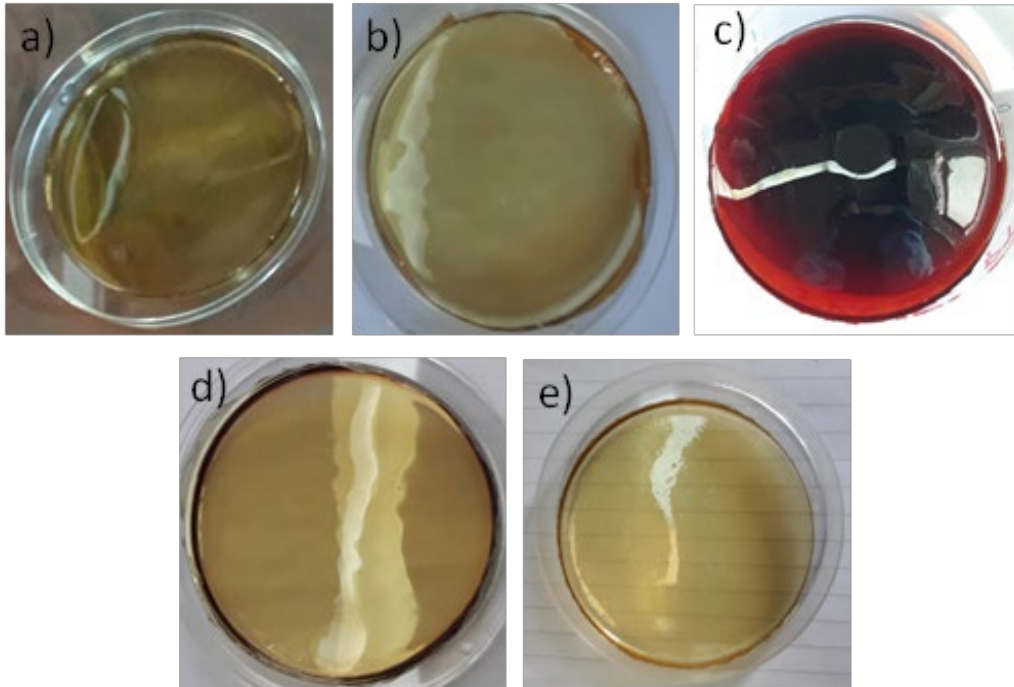
Σε 100 ml απιονισμένο νερό προστίθενται 6 g PVA 125 KDa. Το σύστημα αναδεύεται για 5 h στους 90°C ώστε το PVA να διασπαρθεί στο νερό. Στη συνέχεια, το σύστημα αφήνεται να κρυώσει στους 70°C. Όταν φτάσει στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, προστίθενται 1.2 g MA (20% wt ως προς το PVA) και 0.09 g pTSA (1.5% wt ως προς το PVA). Έπειτα, το σύστημα αφήνεται να αναδεύεται για όλο το βράδυ σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη ημέρα, το διάλυμα τοποθετείται σε τρυβλία Petri. Χρησιμοποιούνται 3 τρυβλία και σε κάθε τρυβλίο τοποθετούνται 30 ml. Αρχίζει η διαδικασία της χύτευσης. Μετά από 72 h έχουν σχηματιστεί μεμβράνες οι οποίες τοποθετούνται στο φούρνο στους 140°C για 2 h ώστε να έρθει εις πέρας η αντίδραση του σχηματισμού σταυροδεσμών [17]. Ύστερα από 2 h παραλαμβάνονται οι μεμβράνες οι οποίες έχουν διαβάθμιση χρώματος, από μαύρο χρώμα στο κέντρο έως κόκκινο στην περίμετρο. Αποθηκεύονται σε ξηραντήρα για μελλοντική χρήση.

PVA 30 KDa MA 20% wt H₂SO₄ 140°C

Σε 100 ml απιονισμένο νερό προστίθενται 12 g PVA 30 KDa. Το σύστημα αναδεύεται για 30 min στους 80°C ώστε το PVA να διασπαρθεί στο νερό. Στη συνέχεια, το σύστημα αφήνεται να κρυώσει στους 70°C. Όταν φτάσει στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, προστίθενται 2.4 g MA (20% wt ως προς το PVA) και 4 σταγόνες H₂SO₄. Έπειτα, το σύστημα αφήνεται να αναδεύεται για όλο το βράδυ σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη ημέρα, το διάλυμα τοποθετείται σε τρυβλία Petri. Χρησιμοποιούνται 4 τρυβλία και σε κάθε τρυβλίο τοποθετούνται 50 ml. Αρχίζει η διαδικασία της χύτευσης. Μετά από 72 h έχουν σχηματιστεί μεμβράνες οι οποίες τοποθετούνται στο φούρνο στους 140°C για 2 h ώστε να έρθει εις πέρας η αντίδραση του σχηματισμού σταυροδεσμών. [17]. Ύστερα από 2 h παραλαμβάνονται οι μεμβράνες οι οποίες έχουν κίτρινο χρώμα. Αποθηκεύονται σε ξηραντήρα για μελλοντική χρήση.

PVA 30 KDa MA 20% wt MSNs-NH₂ 1% wt pTSA 1.5% wt 140°C

Σε 100 ml απιονισμένο νερό προστίθενται 6 g PVA 30 KDa. Το σύστημα αναδεύεται για 30 min στους 80°C ώστε το PVA να διασπαρθεί στο νερό. Στη συνέχεια, το σύστημα αφήνεται να κρυώσει στους 70°C. Όταν φτάσει στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, προστίθενται 1.2 g MA (20% wt ως προς το PVA) και 0.09 g pTSA (1.5% wt ως προς το PVA). Έπειτα, το σύστημα αφήνεται να αναδεύεται για όλο το βράδυ σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη ημέρα, προστίθενται 0.06 g MSNs-NH₂ (1% w/w ως προς το PVA), το διάλυμα αφήνεται στην ανάδευση για 5 min και στη συνέχεια τοποθετείται σε τρυβλία Petri. Χρησιμοποιούνται 3 τρυβλία και σε κάθε τρυβλίο τοποθετούνται 30 ml. Αρχίζει η διαδικασία της χύτευσης. Μετά από 72 h έχουν σχηματιστεί μεμβράνες οι οποίες τοποθετούνται στο φούρνο στους 140°C για 2 h ώστε να έρθει εις πέρας η αντίδραση του σχηματισμού σταυροδεσμών [16,17]. Ύστερα από 2 h παραλαμβάνονται οι μεμβράνες οι οποίες έχουν κίτρινο χρώμα και παρατηρείται η διασπορά των MSNs-NH₂. Αποθηκεύονται σε ξηραντήρα για μελλοντική χρήση.



Εικόνα 3.3: Μεμβράνες με διασταυρωτή MA: a) PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C (thin), b) PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C (thick), c) PVA 125 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C, d) PVA 30 KDa MA 20% wt H₂SO₄ 140°C, e) PVA 30 KDa MA 20% wt MSNs-NH₂ 1% wt pTSA 1.5% wt 140°C

3.1.3 Παρασκευή μεμβρανών με διασταυρωτή PEI

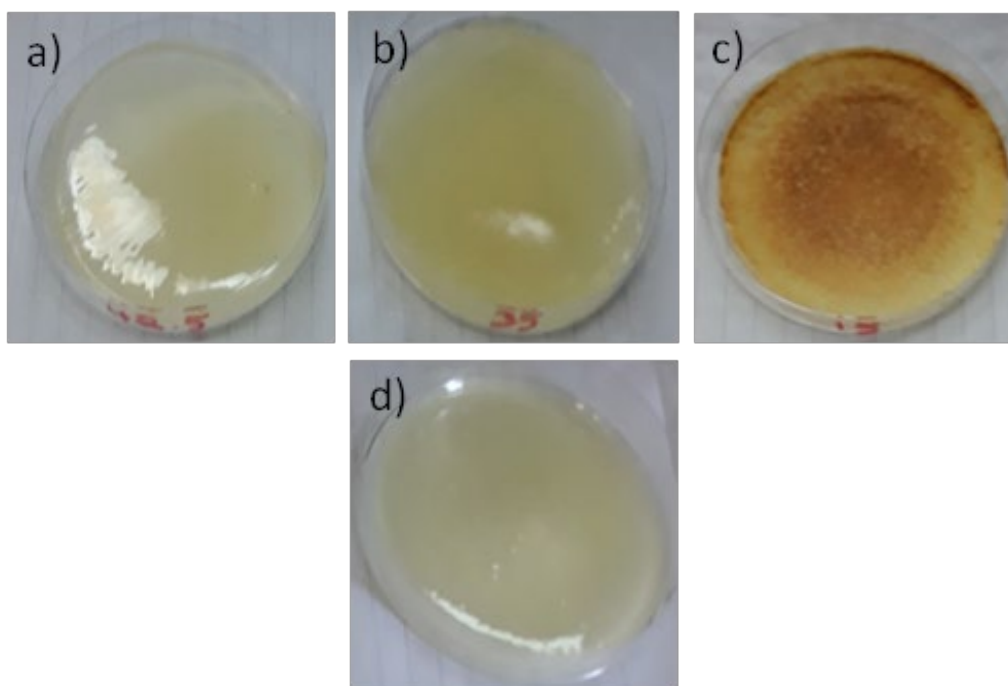
PVA 30 KDa PEI PEG 120°C

Σε 93 ml απιονισμένο νερό προστίθενται 7 g PVA ώστε να σχηματιστεί ένα διάλυμα 7% wt ως προς το νερό. Το σύστημα αναδεύεται για 30 min στους 90°C ώστε το PVA να διασπαρθεί στο νερό. Σε 23.25 ml απιονισμένο νερό προστίθενται 3.5 g PEI (υδατικό διάλυμα 50% wt) ώστε να σχηματιστεί ένα διάλυμα 7% wt ως προς το νερό. Το σύστημα αναδεύεται για 30 min στους 25°C ώστε το PEI να διασπαρθεί στο νερό. Σε 24 ml απιονισμένο νερό προστίθενται 1.8 g PEG ώστε να σχηματιστεί ένα διάλυμα 7% wt ως προς το νερό. Το σύστημα αναδεύεται για 30 min στους 25°C ώστε το PEG να διασπαρθεί στο νερό. Έπειτα, παρασκευάζονται διαλύματα PVA-PEI-PEG αναμειγνύοντας τα αρχικά διαλύματα σε διάφορες αναλογίες ως προς τον όγκο: αναλογία 17:2:1 (42.5 ml διαλύματος PVA, 5 ml διαλύματος PEI, 2.5 ml διαλύματος PEG), αναλογία 7:2:1 (35 ml διαλύματος PVA, 10 ml διαλύματος PEI, 5 ml διαλύματος PEG) και αναλογία 5:2:1 (15 ml διαλύματος PVA, 6 ml διαλύματος PEI, 3 ml διαλύματος PEG)]. Τα προκύπτοντα διαλύματα αναδεύονται για 30 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να είναι ομοιογενή. Μετά από 30 min το κάθε διάλυμα τοποθετείται σε τρυβλίο Petri χωρίς να περιέχει φυσαλίδες και αρχίζει η διαδικασία της χύτευσης [13,14]. Μετά από 5 d έχουν σχηματιστεί μεμβράνες οι οποίες τοποθετούνται στο φούρνο στους 120°C για 3 h ώστε να έρθει εις πέρας η αντίδραση του σχηματισμού σταυροδεσμών. Ύστερα από 3 h παραλαμβάνονται οι μεμβράνες οι οποίες

έχουν λεμονί χρώμα με τη μεμβράνη με αναλογία 5:2:1 να έχει και καφέ χρώμα σε κάποια σημεία. Αποθηκεύονται σε ξηραντήρα για μελλοντική χρήση.

PVA 30 KDa PEI PEG MSNs-NH₂ 1% wt 120°C

Σε 105 ml απιονισμένο νερό προστίθενται 7.903 g PVA ώστε να σχηματιστεί ένα διάλυμα 7% wt ως προς το νερό. Το σύστημα αναδεύεται για 30 min στους 90°C ώστε το PVA να διασπαρθεί στο νερό. Σε 30 ml απιονισμένο νερό προστίθενται 4.516 g PEI (υδατικό διάλυμα 50 wt%) ώστε να σχηματιστεί ένα διάλυμα 7% wt ως προς το νερό. Το σύστημα αναδεύεται για 30 min στους 25°C ώστε το PEI να διασπαρθεί στο νερό. Σε 15 ml απιονισμένο νερό προστίθενται 1.125 g PEG ώστε να σχηματιστεί ένα διάλυμα 7% wt ως προς το νερό. Το σύστημα αναδεύεται για 30 min στους 25°C ώστε το PEG να διασπαρθεί στο νερό. Έπειτα, τα αρχικά διαλύματα ώστε να παρασκευαστεί διάλυμα PVA-PEI-PEG με αναλογία 7:2:1 ως προς τον όγκο. Το προκύπτον διάλυμα αναδεύεται για 25 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να είναι ομοιογενές. Μετά από 25 min προστίθενται 0.079 g MSNs-NH₂ (1% wt ως προς το PVA) και το διάλυμα αφήνεται στην ανάδευση για 5 min. Μετά από 5 min το διάλυμα τοποθετείται σε τρυβλία Petri χωρίς να περιέχει φυσαλίδες. Χρησιμοποιούνται 3 τρυβλία και σε κάθε τρυβλίο τοποθετούνται 50 ml. Αρχίζει η διαδικασία της χύτευσης [13,14]. Μετά από 5 d έχουν σχηματιστεί μεμβράνες οι οποίες τοποθετούνται στο φούρνο στους 120°C για 3 h ώστε να έρθει εις πέρας η αντίδραση του σχηματισμού σταυροδεσμών. Ύστερα από 3 h παραλαμβάνονται οι μεμβράνες οι οποίες έχουν ανοικτό λεμονί χρώμα και παρατηρείται η διασπορά των MSNs-NH₂. Αποθηκεύονται σε ξηραντήρα για μελλοντική χρήση.



Εικόνα 3.4: Μεμβράνες από PVA-PEI-PEG: a) PVA 30 KDa PEI PEG volume ratio 17:2:1 120°C, b) PVA 30 KDa PEI PEG volume ratio 7:2:1 120°C, c) PVA 30 KDa PEI PEG volume ratio 5:2:1 120°C, d) PVA 30 KDa PEI PEG volume ratio 7:2:1 MSNs-NH₂ 1% wt 120°C.

3.2 Σύνθεση μεσοπορωδών νάνο-σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με τροποποιημένη επιφάνεια με αμινομάδες (*mesoporous silica nanoparticles-NH₂ - MSNs-NH₂*)

3.2.1 Σύνθεση mesoporous silica nanoparticles (MSNs)

Σε 480 ml απιονισμένο νερό προστίθεται 1 g CTAB και 0.28 g (1 pellet) NaOH. Το CTAB είναι το συστατικό που προστίθεται σε περίσσεια. Η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 80°C και το σύστημα αφήνεται να αναδεύεται στα 1200 rpm. Μόλις η θερμοκρασία φτάσει στους 80°C, στο διάλυμα προστίθενται 5.3 ml TEOS. Το σύστημα αφήνεται να αναδεύεται για 2 h στους 80°C με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός πυκνού λευκού γαλακτώματος. Μετά από 2 h, τα MSNs που παράγονται απομονώνονται με φυγοκέντρηση στα 8000 rpm για 10 min στους 15°C. Στις ίδιες συνθήκες ακολουθούν τρεις εκπλύσεις με απιονισμένο νερό και μία έκλυση με MeOH. Τα MSNs τοποθετούνται σε ξηραντήρα ώστε να ξηραθούν [39].



Εικόνα 3.5: Σύνθεση MSNs: Στην αρχή το διάλυμα είναι διάφανο. Με την προσθήκη TEOS το διάλυμα γίνεται πρώτα μπλε. Αυτό οφείλεται στον αρχικό σχηματισμό σωματιδίων μικρής διαμέτρου. Όταν αρχίζουν να σχηματίζονται σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου το διάλυμα γίνεται ένα πυκνό λευκό γαλακτώμα. Η αλλαγή της διαμέτρου επηρεάζει το δείκτη διάθλασης και κατά συνέπεια την αλλαγή χρώματος.

3.2.2 Επιφανειακή τροποποίηση των MSNs με NH₂-ομάδες

Τα MSNs που παρήχθησαν διασπείρονται σε MeOH με την αναλογία 1.3 g MSNs σε 85 ml MeOH. Αρχικά, το σύστημα αφήνεται να αναδεύεται για 5 min χωρίς θέρμανση. Έπειτα, το σύστημα υπόκειται σε υπερήχους για 20 min χωρίς θέρμανση. Μετά τους υπερήχους, το σύστημα αφήνεται να αναδεύεται για 5 min χωρίς θέρμανση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την καλή διασπορά των MSNs στη MeOH με τον σχηματισμό ενός γαλακτώματος. Στη συνέχεια, στο σύστημα προστίθεται (3-αμινοπρόπυλο) τριαιθοξυσιλάνιο ((3-aminopropyl)triethoxysilane-APTES) με την αναλογία 4.9 ml APTES για 1.3 g MSNs. Το σύστημα αφήνεται σε ανάδευση με γρήγορο ρυθμό για 24 h. Μετά από 24 h, τα MSNs-NH₂ που παράγονται απομονώνονται με φυγοκέντρηση στα 9000 rpm για 15 min στους 15°C. Στις ίδιες συνθήκες ακολουθούν δύο εκπλύσεις με MeOH. Τα MSNs-NH₂ τοποθετούνται σε ξηραντήρα ώστε να ξηραθούν [39].



Εικόνα 3.6: Επιφανειακή τροποποίηση των MSNs με NH₂-ομάδες.

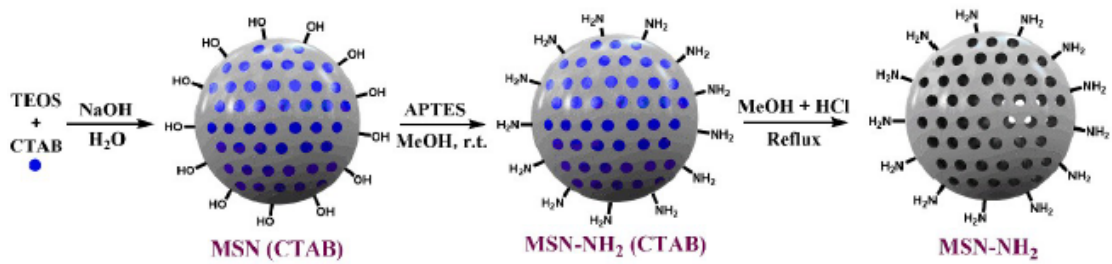
3.2.3 Απομάκρυνση CTAB από τα MSNs-NH₂

Από τα MSNs-NH₂ που παρήχθησαν απομακρύνεται το CTAB. Αρχικά, τα MSNs-NH₂ διασπείρονται σε MeOH με την αναλογία 1.3 g MSNs-NH₂ σε 65 ml MeOH. Το σύστημα αφήνεται να αναδεύεται χωρίς θέρμανση μέχρι να γίνει η διασπορά. Όταν επιτευχθεί η διασπορά, στο σύστημα προστίθεται HCl 37% (16:1 v/v) με την αναλογία 4 ml HCl για 1.3 g MSNs-NH₂. Μόλις προστεθεί το HCl, η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 60°C. Όταν η θερμοκρασία φτάσει τους 60°C, το σύστημα αφήνεται να αναδεύεται για όλο το βράδυ στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Την επόμενη μέρα, τα MSNs-NH₂ απομονώνονται με φυγοκέντρηση στα 9000 rpm για 15 min στους 15°C. Στις ίδιες συνθήκες ακολουθεί έκπλυση με κορεσμένο διάλυμα LiOH σε MeOH για την αφαίρεση ιχνών HCl από τις NH₂-ομάδες. Στη συνέχεια, ακολουθούν δύο εκπλύσεις με MeOH επίσης στις ίδιες συνθήκες. Τα MSNs-NH₂ τοποθετούνται σε ξηραντήρα ώστε να στεγνώσουν [39]. Όταν στεγνώσουν, φυλάσσονται σε συλλέκτες-δοχεία για μελλοντική χρήση.



Εικόνα 3.7 Απομάκρυνση CTAB από τα MSNs-NH₂.

Στην Εικόνα 3.8 παρουσιάζεται σχηματικά η συνολική διαδικασία για τη σύνθεση MSNs-NH₂ [39].



Εικόνα 3.8: Η συνολική διαδικασία σύνθεσης MSNs-NH₂ [39].

3.3 Μετρήσεις απορρόφησης υγρασίας

Οι ιδιότητες απορρόφησης υγρασίας των μεμβρανών εκτιμήθηκαν σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 95% RH και σε σταθερή θερμοκρασία 27-28°C. Το συγκεκριμένο περιβάλλον παρέχεται από θάλαμο που περιέχει κορεσμένο υδατικό διάλυμα νιτρικού καλίου. Μελετήθηκαν οι παρακάτω μεμβράνες: 1) PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C, 2) PVA 125 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C, 3) PVA 30 KDa PMDA 20% wt Clynoptilolite 1% wt H₂SO₄ 100°C, 4) PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH₂ 1% wt H₂SO₄ 100°C, 5) PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C thin, 6) PVA 30 KDa MD 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C thin, 7) PVA 30 KDa PEI PEG volume ratio 7:2:1 120°C, και 8) PVA 30 KDa PEG volume ratio 7:2:1 MSNs-NH₂ 1% wt 120°C.

Αποκόπτονται από τις παραπάνω μεμβράνες τετράγωνα πλευράς 1 cm. Το κάθε τετράγωνο τοποθετείται σε ειδικό υαλικό σκεύος. Χρησιμοποιούνται 3-4 τετράγωνα για να είναι δυνατή η εύρεση της μέσης τιμής και της τυπικής απόκλισης των μεγεθών που μελετούνται. Τα υαλικά σκεύη ζυγίζονται ανά συγκεκριμένα διαστήματα σε ζυγό 5 δεκαδικών ψηφίων της εταιρείας KERN μοντέλο ABT 100-5MM. Από τις μετρήσεις της μάζας εξάγονται το διάγραμμα ποσοστό απορρόφησης νερού - χρόνος ώστε να βρεθεί το μέγιστο ποσοστό νερού που μπορεί να απορροφήσει μία μεμβράνη και το διάγραμμα κλάσμα μάζας νερού που απορροφάται – τετραγωνική ρίζα του χρόνου ώστε να βρεθεί ο συντελεστής διάχυσης του νερού σε κάθε μεμβράνη, δηλαδή πόσο γρήγορα απορροφάει νερό η κάθε μεμβράνη.



Εικόνα 3.9: Θάλαμος που περιέχει κορεσμένο υδατικό διάλυμα νιτρικού καλίου και βρίσκεται σε θερμοκρασία 27-28°C. Το συγκεκριμένο διάλυμα παρέχει περιβάλλον σχετικής υγρασίας 95% RH σε αυτήν τη θερμοκρασία.

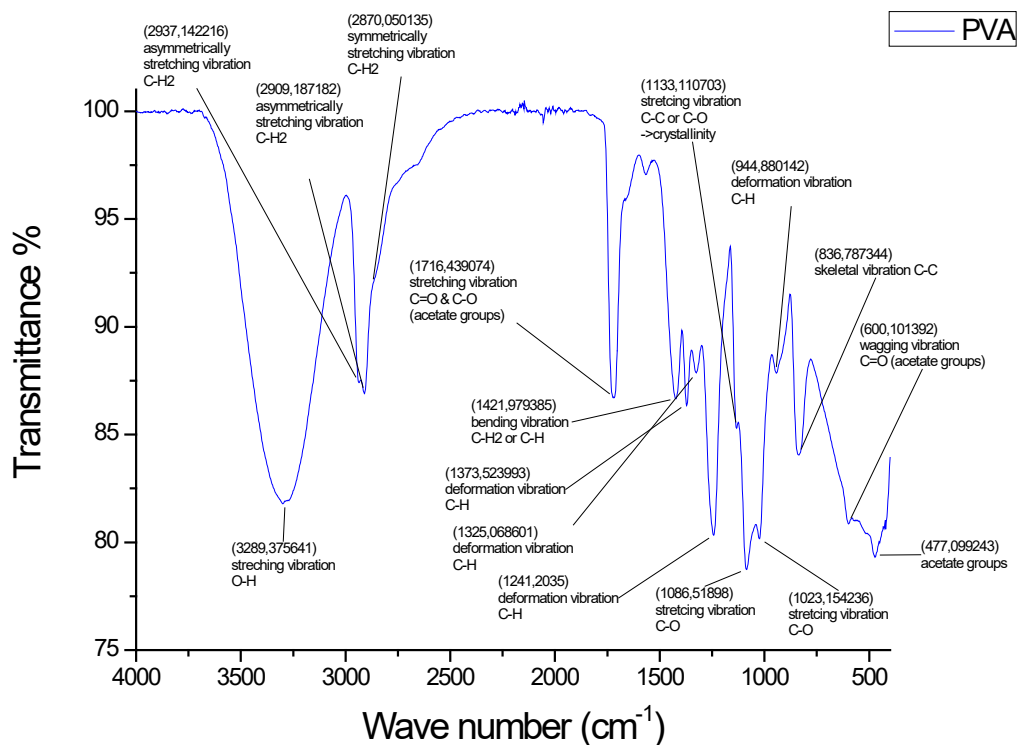
Συγκεκριμένα, για την εύρεση του συντελεστή διάχυσης ακολουθείται η εξής διαδικασία: Αρχικά, σχηματίζεται το διάγραμμα της τιμής της μάζας έναντι του χρόνου. Μετά, η τιμή του απορροφημένου νερού σε κάθε χρονική στιγμή υπολογίζεται με την αφαίρεση της αρχικής τιμής της μάζας από την τιμή της μάζας στον αντίστοιχο χρόνο. Στη συνέχεια, υπολογίζεται η μέση τιμή. Στο επόμενο βήμα, από τις μέσες τιμές βρίσκεται το σημείο ισορροπίας-κορεσμού. Ύστερα, η μέση τιμή του απορροφημένου νερού σε κάθε χρονική στιγμή διαιρείται με την ισορροπία και οι τιμές απεικονίζονται σε σχέση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου. Έπειτα, φέρεται ευθεία στο αρχικό τμήμα του διαγράμματος με όσον το δυνατόν καλύτερο συντελεστή προσδιορισμού R^2 . Τέλος, από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται ο συντελεστής διάχυσης σύμφωνα με την Εξίσωση 1.8.

4. Αποτελέσματα

4.1 Φάσματα FT-IR πρόδρομων ενώσεων

4.1.1 Φάσμα FT-IR PVA

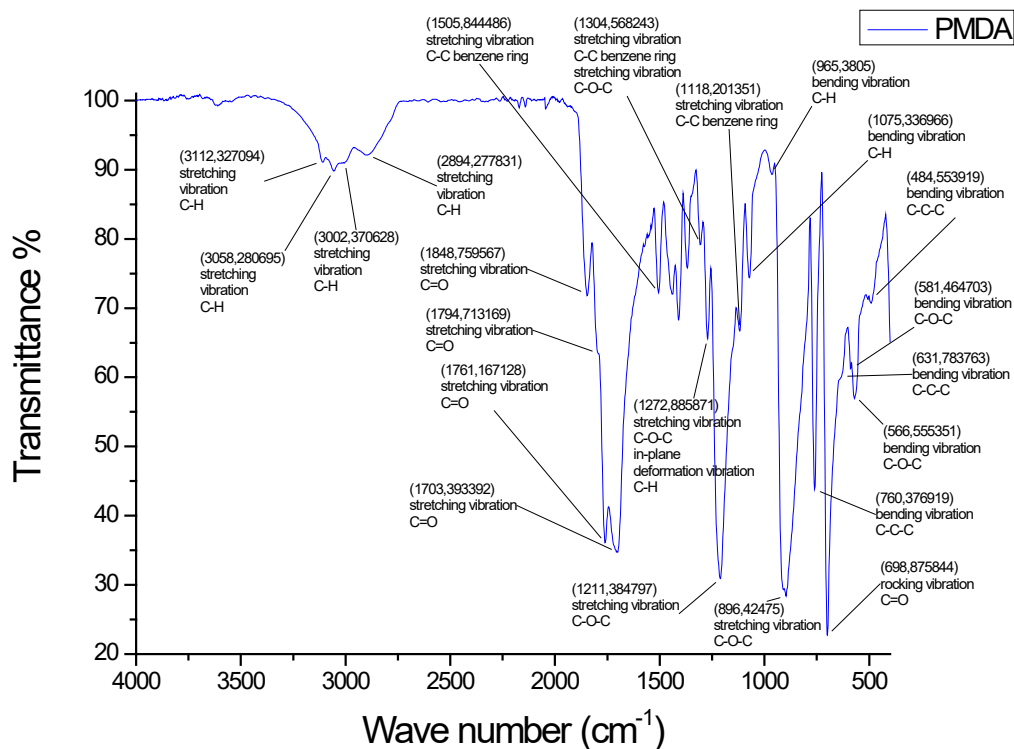
Η μεγάλη και ευρεία κορυφή στα 3289 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης O-H των αλκοολομάδων λόγω διαμοριακών και ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου [23]. Οι κορυφές στα 2937 cm^{-1} και στα 2909 cm^{-1} αντιστοιχούν στην ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H2 των αλκυλομάδων και η κορυφή στα 2870 cm^{-1} αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνηση τάσης C-H2 των αλκυλομάδων [23,44]. Η κορυφή στα 1716 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις τάσης C=O και C-O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [23]. Η κορυφή στα 1422 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-H2 των αλκυλομάδων ή C-H των αλκοολομάδων [23,44,45]. Οι κορυφές στα 1374 cm^{-1} , 1325 cm^{-1} και στα 1241 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων [44]. Η κορυφή στα 1133 cm^{-1} αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνηση τάσης C-C ή στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O ενός τμήματος μίας αλυσίδας PVA όπου σχηματίζεται ένας δεσμός υδρογόνου μεταξύ δύο γειτονικών OH-ομάδων που βρίσκονται στην ίδια πλευρά του επιπέδου της αλυσίδας. Δείχνει δηλαδή την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς [23]. Οι κορυφές στα 1087 cm^{-1} και στα 1023 cm^{-1} αντιστοιχούν στη δόνηση τάσης C-O των αλκοολομάδων [44]. Η κορυφή στα 945 cm^{-1} αποδίδεται σε δόνηση διαμόρφωσης C-H2 των αλκοολομάδων [44]. Η κορυφή στα 837 cm^{-1} αποδίδεται στη σκελετική δόνηση C-C [44,46]. Η κορυφή στα 600 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση σείσης του C=O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 477 cm^{-1} αποδίδεται σε δόνηση των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Το φάσμα είναι πανομοιότυπο με αντίστοιχα φάσματα που συναντώνται στη βιβλιογραφία [23].



Διάγραμμα 4.1: Φάσμα FT-IR PVA.

4.1.2 Φάσμα FT-IR PMDA

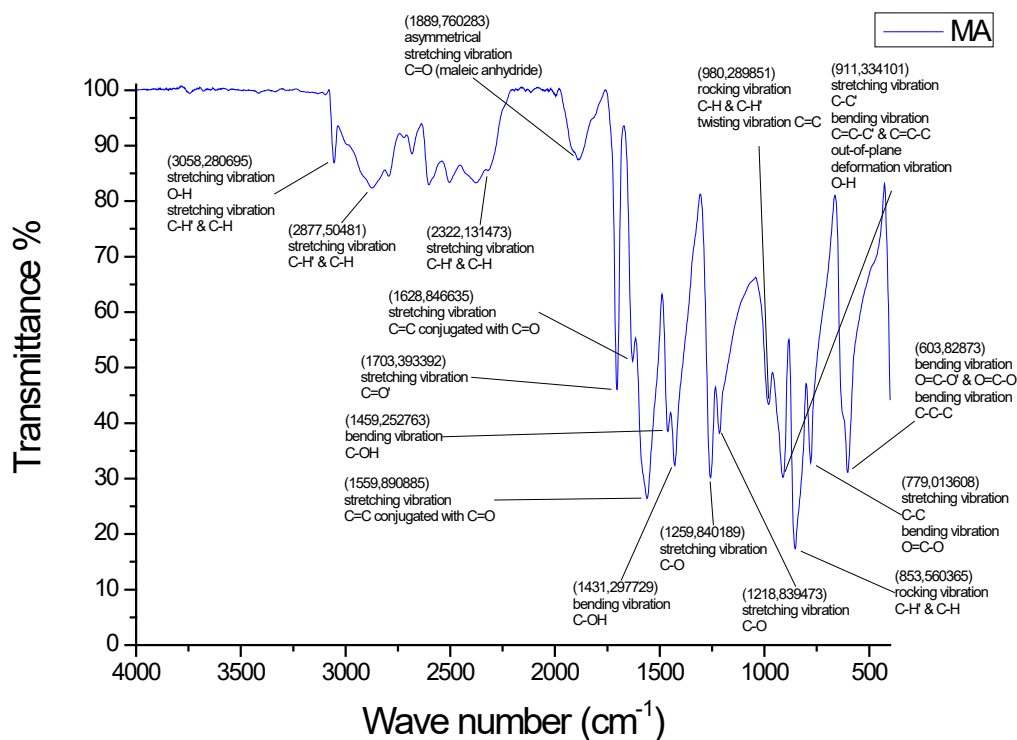
Η ζώνη κορυφών γύρω από τα 3058 cm^{-1} (3112 cm^{-1} , 3058 cm^{-1} , 3002 cm^{-1} , 2894 cm^{-1}) οφείλεται στην ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H [47]. Η ομάδα κορυφών στα 1849 cm^{-1} , 1795 cm^{-1} , 1761 cm^{-1} και 1703 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C=O των καρβονυλίων του τμήματος O=C-O-C=O. Οι κυματαριθμοί είναι σχεδόν ίδιοι με τους αντίστοιχους άλλων καρβοξυλικών ανυδριτών. Συγκεκριμένα η κορυφή στα 1849 cm^{-1} αντιστοιχεί στην εντός φάσης (*in-phase*) δόνηση τάσης C=O και η κορυφή στα 1761 cm^{-1} αντιστοιχεί στην εκτός φάσης (*out-of-phase*) δόνηση τάσης C=O. Η διαφορά των δύο αυτών κορυφών είναι 88 cm^{-1} δηλαδή κοντά στην αντίστοιχη διαφορά που συναντάται σε άλλους καρβοξυλικούς ανυδρίτες [47]. Η ζώνη κορυφών από τα 1506 cm^{-1} έως τα 1305 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις τάσης C-C των ανθράκων του βενζολικού δακτυλίου [47]. Οι κορυφές στα 1305 cm^{-1} και στα 1273 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση τάσης C-O-C (διπλή κορυφή) [44]. Η κορυφή στα 1273 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί και στην εντός επιπέδου δόνηση διαμόρφωσης C-H [44]. Οι κορυφές στα 1211 cm^{-1} και στα 896 cm^{-1} αντιστοιχούν στη δόνηση τάσης C-O-C [44,47]. Η κορυφή στα 1118 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις τάσης C-C των ανθράκων του βενζολικού δακτυλίου [47]. Η κορυφές στα 1075 cm^{-1} και στα 965 cm^{-1} αντιστοιχούν στη δόνηση κάμψης C-H [47]. Οι κορυφές στα 760 cm^{-1} και στα 632 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση κάμψης C-C [47]. Η κορυφή στα 699 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση αώρησης C=O [47]. Οι κορυφές στα 581 cm^{-1} και στα 567 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση κάμψης C-O-C [47]. Η κορυφή στα 485 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση κάμψης των ανθράκων [44,47]. Το φάσμα είναι πανομοιότυπο με αντίστοιχα φάσματα που συναντώνται στη βιβλιογραφία [48].



Διάγραμμα 4.2: Φάσμα FT-IR PMDA.

4.1.3 Φάσμα FT-IR MA

Η κορυφή στα 3058 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης μίας ομάδας O-H που συμμετέχει σε ένα ισχυρό δεσμό υδρογόνου και στη δόνηση τάσης C-H' και C-H [44,49]. Η περιοχή κορυφών από τα 2878 cm^{-1} έως τα 2322 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης C-H' και C-H [44,49]. Η κορυφή στα 1890 cm^{-1} αποδίδεται στην ασυμμετρική δόνηση τάσης C=O (για μαλαϊκό ανυδρίτη) [49,50]. Η κορυφή στα 1703 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης C=O' [49]. Οι κορυφές στα 1629 cm^{-1} και στα 1560 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση τάσης C=C συζευγμένου με C=O [44,49]. Οι κορυφές στα 1459 cm^{-1} και στα 1431 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση κάμψης C-OH [49]. Οι κορυφές στα 1260 cm^{-1} και στα 1219 cm^{-1} αντιστοιχούν στη δόνηση τάσης C-O [44,49]. Η κορυφή στα 980 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση αιώρησης C-H και C-H' και στη δόνηση συστροφής C=C [44,49]. Η κορυφή στα 911 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης C-C', στη δόνηση κάμψης C=C-C' και C=C-C και στην εκτός επιπέδου δόνηση διαμόρφωσης O-H [44,49]. Η κορυφή στα 854 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση αιώρησης C-H' και C-H [49]. Η κορυφή στα 779 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-C και στη δόνηση κάμψης O=C-O [49]. Η κορυφή στα 604 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης O=C-O' και O=C-O και στη δόνηση κάμψης C-C-C [49]. Το φάσμα είναι πανομοιότυπο με αντίστοιχα φάσματα που συναντώνται στη βιβλιογραφία [49,50].

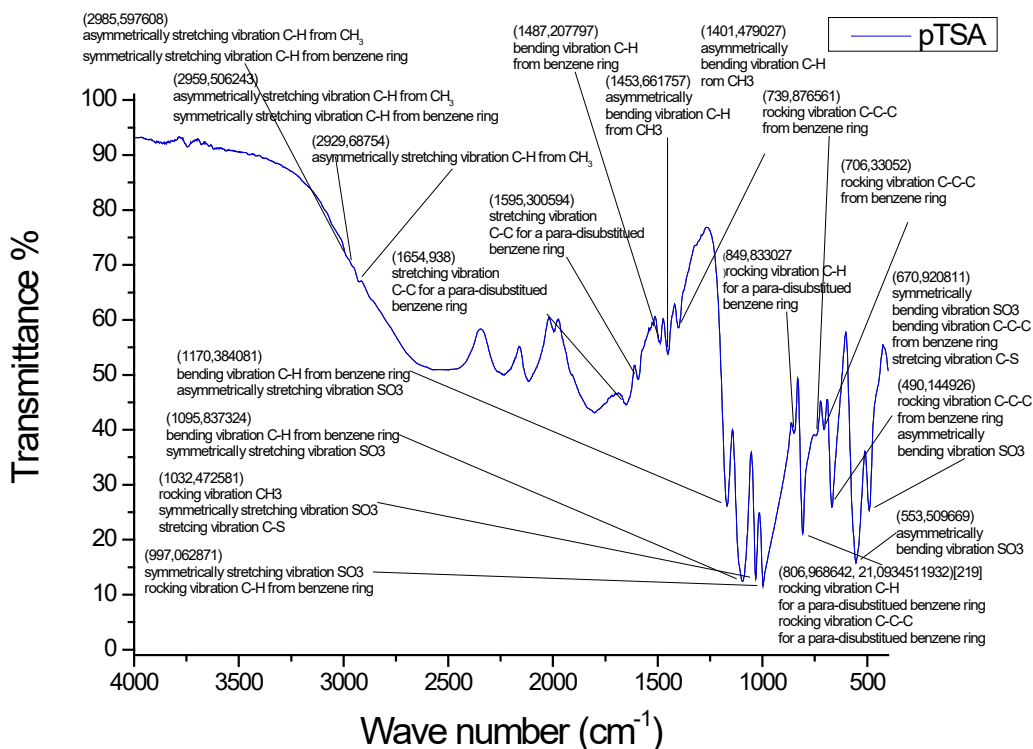


Διάγραμμα 4.3: Φάσμα FT-IR MA.

4.1.4 Φάσμα FT-IR pTSA

Οι κορυφές στα 2986 cm^{-1} και στα 2960 cm^{-1} αποδίδονται στη συμμετρική δόνηση τάσης C-H του βενζολικού δακτυλίου [51] και στην ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H της μεθυλομάδας [44]. Η κορυφή στα 2930 cm^{-1} αποδίδεται στη ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H της μεθυλομάδας [48]. Οι κορυφές στα 1655 cm^{-1} και στα 1595 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση τάσης C-C των ανθράκων ενός πάρα-υποκατεστημένου βενζολικού δακτυλίου [51,52]. Η κορυφή στα 1487 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-H του βενζολικού δακτυλίου [51]. Οι κορυφές στα 1454 cm^{-1} και στα 1401 cm^{-1} αποδίδονται στην ασυμμετρική δόνηση κάμψης C-H της μεθυλομάδας [51]. Η κορυφή στα 1170 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-H του βενζολικού δακτυλίου [44,51] και στην ασυμμετρική δόνηση τάσης S-O3 [44,53]. Η κορυφή στα 1096 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-H του βενζολικού δακτυλίου [51] και στη συμμετρική δόνηση τάσης S-O3 [44,54]. Η κορυφή στα 1032 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση αιώρησης C-H της μεθυλομάδας, στη συμμετρική δόνηση τάσης S-O3 [53,55] και στη δόνηση τάσης C-S [51]. Η κορυφή στα 997 cm^{-1} αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση τάσης S-O3 [51] και στη δόνηση αιώρησης C-H του βενζολικού δακτυλίου [51]. Η κορυφή στα 850 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση αιώρησης C-H ενός πάρα-υποκατεστημένου βενζολικού δακτυλίου [51,52]. Η κορυφή στα 807 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση αιώρησης C-H ενός πάρα-υποκατεστημένου βενζολικού δακτυλίου και στη δόνηση αιώρησης C-C-C ενός πάρα-υποκατεστημένου βενζολικού δακτυλίου [51,52]. Οι κορυφές στα 740 cm^{-1} και στα 706 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση αιώρησης C-C-C ενός βενζολικού δακτυλίου [51]. Η κορυφή στα 671 cm^{-1} αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση κάμψης S-O3 [51], στη δόνηση κάμψης C-C-C ενός βενζολικού δακτυλίου [51] και στη δόνηση τάσης C-S

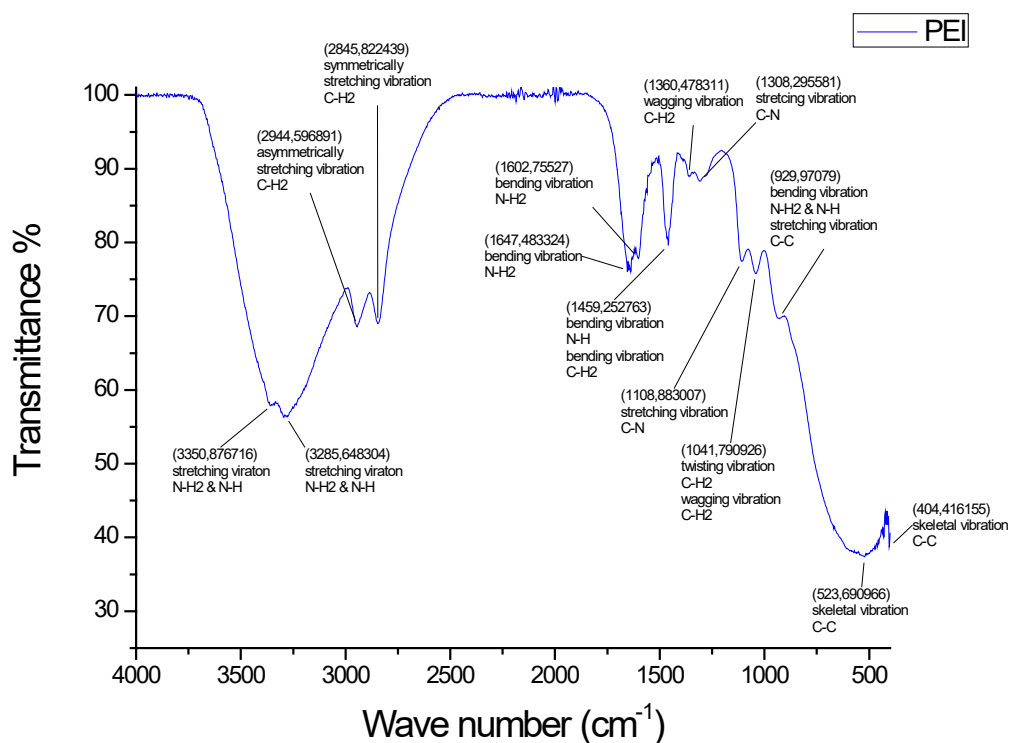
[51,53]. Η κορυφή στα 554 cm^{-1} αποδίδεται στην ασυμμετρική δόνηση κάμψης S-O3 [51]. Η κορυφή στα 490 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση αιώρησης C-C-C ενός βενζολικού δακτυλίου [51] και στην ασυμμετρική δόνηση κάμψης S-O3 [51]. Το φάσμα είναι πανομοιότυπο με αντίστοιχα φάσματα που συναντώνται στη βιβλιογραφία [51].



Διάγραμμα 4.4: Φάσμα FT-IR pTSA.

4.1.5 Φάσμα FT-IR PEI

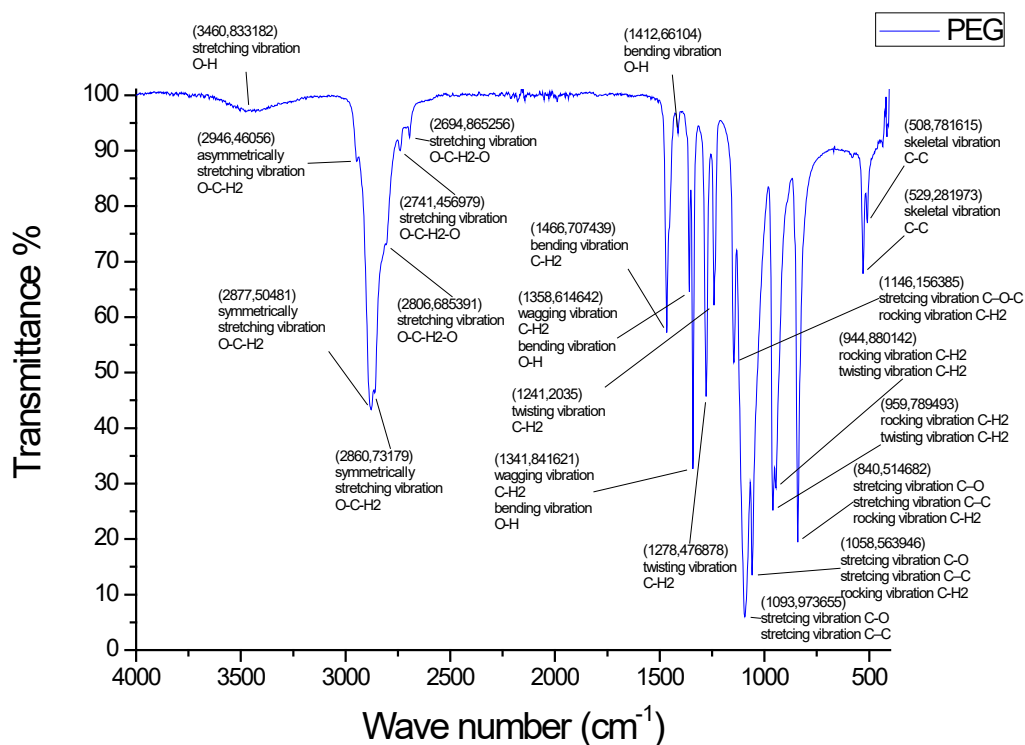
Οι κορυφές στα 3351 cm^{-1} και στα 3286 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις τάσης N-H2 των πρωτοταγών και N-H των δευτεροταγών αμινών [13,44,56]. Οι κορυφές στα 2945 cm^{-1} και στα 2846 cm^{-1} αποδίδονται στην ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H2 και στη συμμετρική δόνηση τάσης C-H2 αντίστοιχα [13,44,56]. Οι κορυφές στα 1647 cm^{-1} και στα 1603 cm^{-1} αντιστοιχούν στη δόνηση τάσης N-H2 των πρωτοταγών αμινών [13,44,57]. Η κορυφή στα 1459 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης N-H των δευτεροταγών αμινών και C-H2 [44,56]. Η κορυφή στα 1360 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση σείσης C-H2 [56]. Η κορυφή στα 1308 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης C-N [13]. Η κορυφή στα 1109 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης C-N [56]. Η κορυφή στα 1042 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση συστροφής C-H2 και στη δόνηση σείσης C-H2 [56]. Η κορυφή στα 930 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση κάμψης N-H2 ή N-H και στη δόνηση τάσης C-C [56]. Η κορυφές στα 524 cm^{-1} και στα 404 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση τάσης C-C [44]. Το φάσμα είναι πανομοιότυπο με αντίστοιχα φάσματα που συναντώνται στη βιβλιογραφία [57].



Διάγραμμα 4.5: Φάσμα FT-IR PEI.

4.1.6 Φάσμα FT-IR PEG

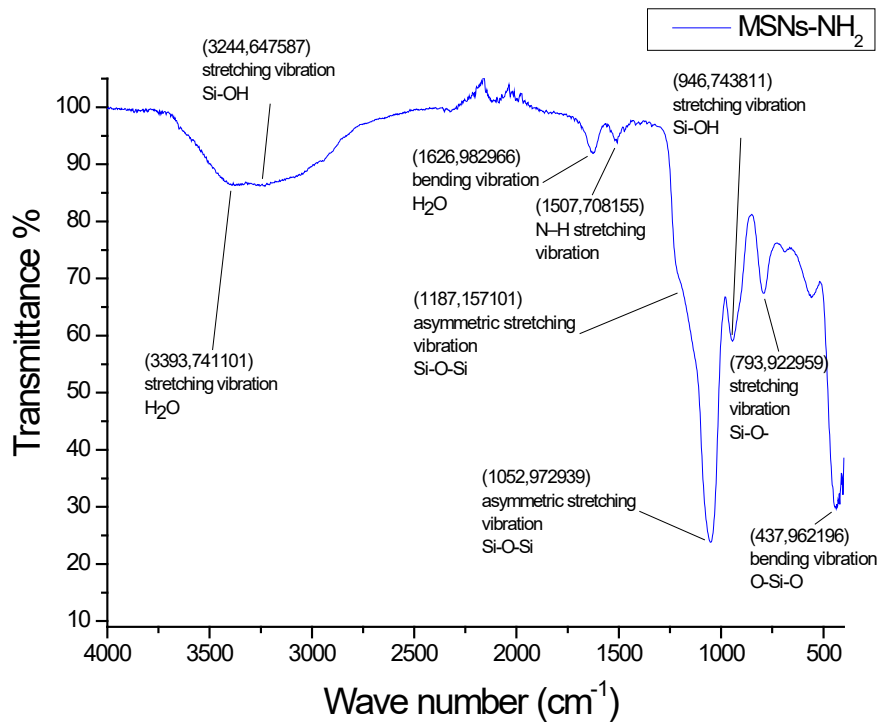
Η κορυφή στα 3461 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης μίας ΟΗ-ομάδας που έχει αναπτύξει δεσμούς υδρογόνου με μία άλλη ΟΗ-ομάδα [44,58]. Η κορυφή στα 2946 cm^{-1} οφείλεται στην ασυμμετρική δόνηση τάσης $-O-C-H_2-$ [44]. Οι κορυφές στα 2878 cm^{-1} και στα 2861 cm^{-1} αποδίδονται στη συμμετρική δόνηση τάσης $-O-C-H_2-$ [44]. Οι κορυφές στα 2807 cm^{-1} , στα 2741 cm^{-1} και στα 2695 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση τάσης $-O-C-H_2-O-$ [44]. Η κορυφή στα 1467 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης C-H2 [58,59]. Η κορυφή στα 1413 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης O-H [58]. Οι κορυφές στα 1359 cm^{-1} και στα 1342 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση κάμψης O-H [58] και στη δόνηση σείσης C-H2 [59]. Οι κορυφές στα 1278 cm^{-1} και στα 1241 cm^{-1} αντιστοιχούν στη δόνηση συστροφής C-H2 [59]. Η κορυφή στα 1146 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O-C [58,59] και στη δόνηση αιώρησης C-H2 [59]. Η κορυφή στα 1094 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης C-O [13,59] και στη δόνηση τάσης C-C [59]. Η κορυφή στα 1059 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O, στη δόνηση τάσης C-C και στη δόνηση αιώρησης C-H2 [59]. Οι κορυφές στα 960 cm^{-1} και στα 945 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση αιώρησης C-H2 και στη δόνηση συστροφής C-H2 [59]. Η κορυφή στα 841 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης C-O, στη δόνηση τάσης C-C και στη δόνηση αιώρησης C-H2 [59]. Οι κορυφές στα 529 cm^{-1} και στα 509 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση τάσης C-C [44]. Το φάσμα είναι πανομοιότυπο με αντίστοιχα φάσματα που συναντώνται στη βιβλιογραφία [59].



Διάγραμμα 4.6: Φάσμα FT-IR PEG.

4.1.7 Φάσμα FT-IR MSNs-NH₂

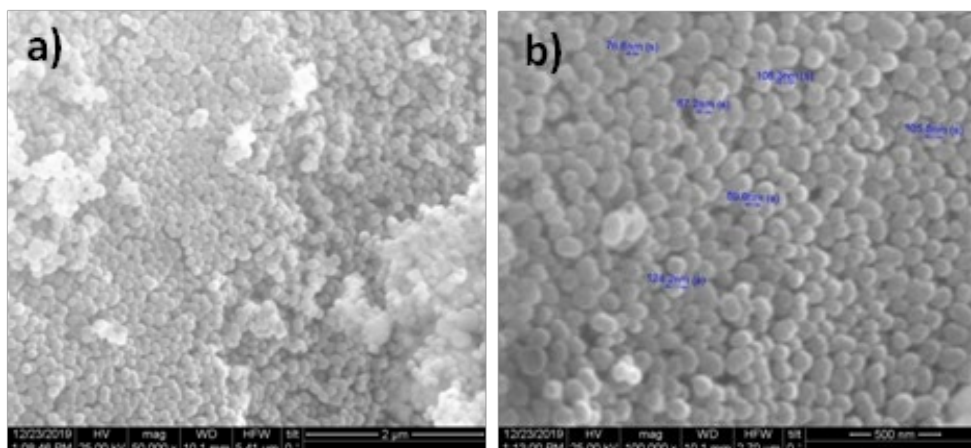
Η κορυφή στα 3394 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση τάσης των μορίων H₂O [44, 59]. Η κορυφή στα 3245 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση τάσης Si-OH [59]. Η κορυφή στα 1627 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση τάσης των N-H των πρωτοταγών αμινών που υπάρχουν στα MSNs-NH₂ [39] και στη δόνηση κάμψης των μορίων H₂O [59]. Η κορυφή στα 1508 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση διαμόρφωσης των N-H των πρωτοταγών αμινών που υπάρχουν στα MSNs-NH₂ [44]. Ο «λαιμός» στα 1187 cm⁻¹ και η κορυφή στα 1053 cm⁻¹ οφείλονται στην ασυμμετρική δόνηση τάσης Si-O-Si [59]. Η κορυφή στα 947 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση τάσης Si-OH [39,59]. Η κορυφή στα 794 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση τάσης Si-O- [39,59]. Η κορυφή στα 438 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης O-Si-O [59]. Το φάσμα είναι πανομοιότυπο με αντίστοιχα φάσματα που συναντώνται στη βιβλιογραφία [59].



Διάγραμμα 4.7: Φάσμα FT-IR MSNs-NH₂.

4.3 Εικόνες SEM των MSNs-NH₂

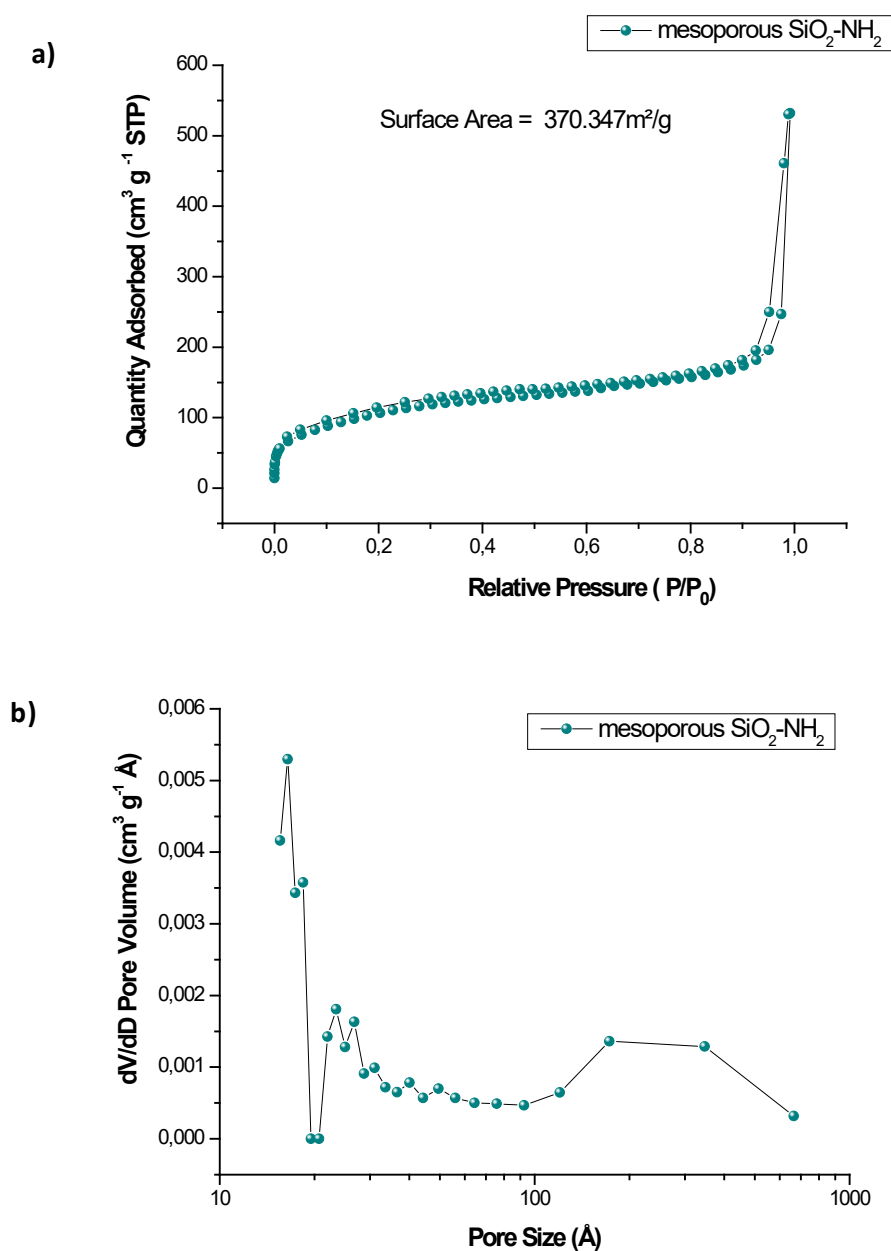
Στην Εικόνα 4.1 διακρίνονται αριστερά τα σωματίδια MSNs-NH₂ σε μεγέθυνση 50000X1 και δεξιά σε μεγέθυνση 100000X1. Από τις δύο εικόνες παρατηρείται ότι τα σωματίδια είναι σφαιρικά και δεν σχηματίζουν συσσωματώματα. Από τη δεξιά εικόνα παρατηρείται ότι τα σωματίδια έχουν διάμετρο από 75 έως 125 nm. Η διάμετρος των νάνο-σωματιδίων που έχουν παραχθεί με τη μέθοδο sol-gel δεν παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις. Επομένως, με αυτήν τη μέθοδο συνθέτονται νάνο-σωματίδια συγκεκριμένης διαμέτρου.



Εικόνα 4.1: a) Εικόνα SEM των MSNs-NH₂ σε μεγέθυνση 50000X1, b) Εικόνα SEM των MSNs-NH₂ σε μεγέθυνση 100000X1.

4.4 Μέθοδος Brunauer Emmett Teller (BET) για τα MSNs-NH₂

Για την αξιολόγηση της ειδικής επιφανειακής περιοχής των MSNs-NH₂ με διάμετρο 75-125 nm πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις BET. Το Διάγραμμα 4.8 παρουσιάζει τις ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου και την κατανομή μεγέθους πόρων για MSNs-NH₂. Η ειδική επιφάνεια είναι 370.347 m²/g με μετρούμενο όγκο πόρων 0.82 cm³/g και μέση διάμετρο 2.5 nm. Το δείγμα αποκαλύπτει την παρουσία μικροπόρων. Επομένως, τα νάνο-σωματίδια MSNs-NH₂ που παρήχθησαν με τη μέθοδο sol-gel με θυσιαζόμενο υπόστρωμα το CTAB παρουσιάζουν συγκεκριμένη γεωμετρία πόρων της τάξης των 2.5 nm.



Διάγραμμα 4.8: a) Οι ισόθερμες προσρόφησης /εκρόφησης αζώτου, b) Η κατανομή μεγέθους πόρων για MSNs-NH₂.

4.5 Φάσματα FT-IR μεμβρανών

4.5.1 Φάσματα FT-IR μεμβρανών με διασταυρωτή PMDA και καταλύτη H₂SO₄

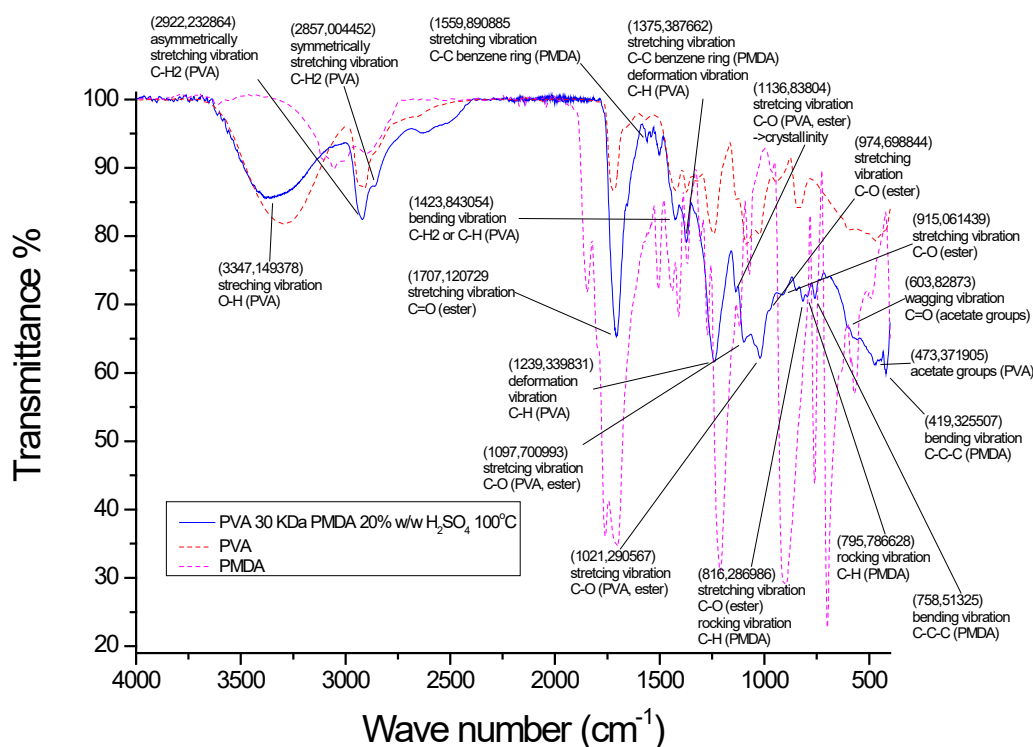
PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C

Η κορυφή στα 3347 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση τάσης O-H των αλκοολομάδων του PVA [23]. Η κορυφή στα 2922 cm⁻¹ αποδίδεται στην ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H2 των αλκυλομάδων του PVA και η κορυφή στα 2857 cm⁻¹ στην αντίστοιχη συμμετρική [23,44]. Η κορυφή στα 1431 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης C-H2 των αλκυλομάδων ή C-H των αλκοολομάδων του PVA [23,44,45]. Οι κορυφές που αποδίδονται στα μεθυλένια θεωρούνται σταθερές καθώς η διαδικασία σχηματισμού σταυροδεσμών δεν επηρεάζει την ποσότητά τους [45]. Η κορυφή της δόνησης τάσης O-H είναι ασθενέστερη από τις κορυφές της δόνησης τάσης C-H2 στο φάσμα της μεμβράνης σε σχέση με το φάσμα του PVA. Αυτό σημαίνει ότι OH-ομάδες έχουν μειωθεί και έχουν σχηματίσει εστερικές γέφυρες με COOH-ομάδες από το PMDA, δηλαδή έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί [16].

Η κορυφή στα 1707 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση τάσης C=O από τις εστερικές γέφυρες. Η ζώνη απορρόφησης των ομάδων C=O του PMDA μετατοπίζεται σε χαμηλότερους κυματάρθμους όταν ανοίγει ο δακτύλιος του PMDA και σχηματίζονται οι εστερικές γέφυρες [48]. Αυτό συμβαίνει στο φάσμα της μεμβράνης οπότε έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί. Η παραπάνω κορυφή δεν θα μπορούσε να οφείλεται στις δονήσεις τάσης C=O και C-O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από τον PVAc καθώς είναι ισχυρότερη από τις κορυφές που αποδίδονται στα μεθυλένια σε σχέση με το φάσμα του PVA. Οπότε επικαλύπτει την αντίστοιχη κορυφή [23]. Δεν παρατηρούνται οι κορυφές στα 1211 cm⁻¹ και στα 896 cm⁻¹ που αποδίδονται στη δόνηση τάσης C-O-C του PMDA. Αυτό θα μπορούσε να αποτελεί άλλη μία ένδειξη ότι έχει ανοίξει ο δακτύλιος του PMDA οπότε να έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί.

Η ζώνη κορυφών από τα 1560 cm⁻¹ έως τα 1375 cm⁻¹ αποδίδεται στις δονήσεις τάσης C-C των ανθράκων του βενζολικού δακτυλίου του PMDA [44,47]. Οι κορυφές στα 1375 cm⁻¹ και στα 1239 cm⁻¹ οφείλονται σε δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1137 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης C-O του PVA που σχετίζεται με την κρυσταλλικότητα [23]. Επίσης, μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Οι κορυφές στα 1098 cm⁻¹ και στα 1021 cm⁻¹ οφείλονται στη δόνηση τάσης C-O των αλκοολομάδων του PVA [23] και στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O-C από τις εστερικές γέφυρες [44]. Η κορυφές στα 975 cm⁻¹ και στα 915 cm⁻¹ αποδίδονται στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Οι κορυφές στα 848 cm⁻¹ και στα 816 cm⁻¹ αποδίδονται στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44] και στη δόνηση αιώρησης C-H του PMDA [47]. Η κορυφή στα 848 cm⁻¹ μπορεί να οφείλεται και στη σκελετική δόνηση C-C των αλυσίδων PVA [44,46]. Η κορυφή στα 796 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση αιώρησης C-H του PMDA [47]. Η κορυφή στα 759 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση κάμψης C-C-C του PMDA [47]. Η κορυφή στα 732 cm⁻¹ αποδίδεται στη σκελετική δόνηση αιώρησης C-C των αλυσίδων PVA [44] και στη δόνηση τάσης των ανθράκων του βενζολικού

δακτυλίου του PMDA [47]. Η κορυφή στα 604 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση σείσης του C=O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 473 cm^{-1} αποδίδεται σε δόνηση των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 419 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση κάμψης των ανθράκων του PMDA [44,47].



Διάγραμμα 4.9: Φάσμα FT-IR PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C.

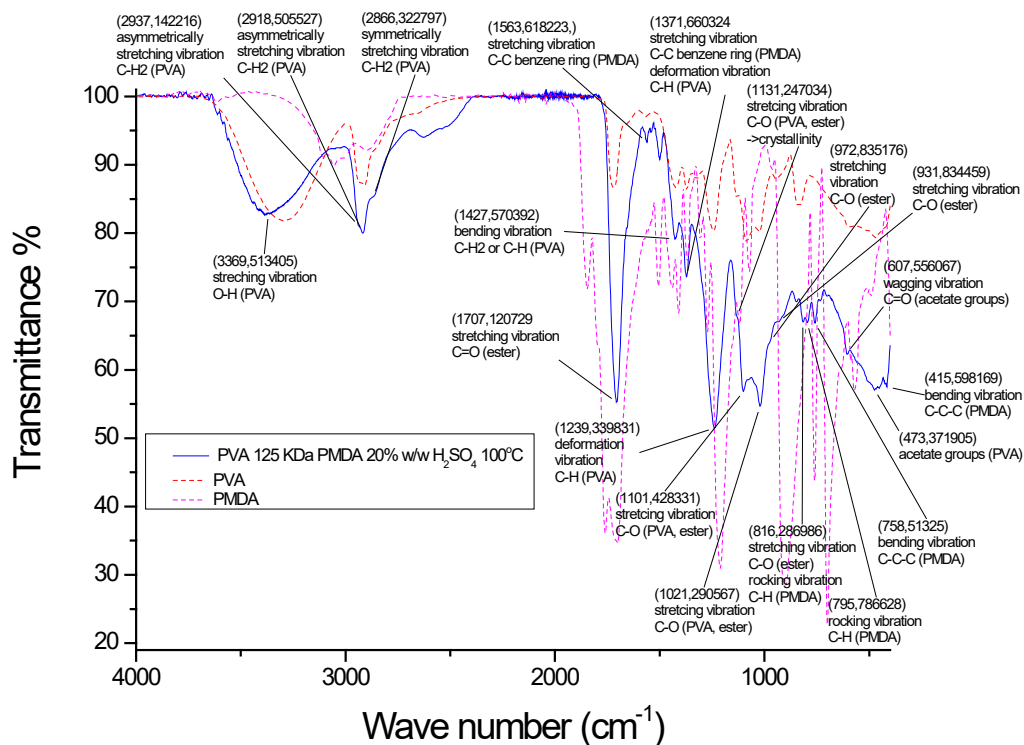
PVA 125 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C

Η δόνηση τάσης O-H των αλκοολομάδων του PVA εμφανίζεται στην κορυφή στα 3370 cm^{-1} [23]. Οι κορυφές που αποδίδονται στα μεθυλένια τάσης C-H₂ των αλκυλομάδων PVA είναι στα 2937 cm^{-1} και στα 2919 cm^{-1} για την ασυμμετρική δόνηση τάσης [23,44], στα 2866 cm^{-1} για τη συμμετρική δόνηση τάσης [23,44] και στα 1431 cm^{-1} για τη δόνηση κάμψης η οποία μπορεί να αποδοθεί και στη δόνηση κάμψης C-H των αλκοολομάδων του PVA [23, 44,45]. Η κορυφή της δόνησης τάσης O-H είναι ασθενέστερη από τις κορυφές της δόνησης τάσης των μεθυλενίων C-H₂ σε σχέση με το φάσμα του PVA. Αυτό δείχνει ότι OH-ομάδες έχουν καταναλωθεί και έχουν σχηματίσει εστερικές γέφυρες με COOH-ομάδες από το PMDA, δηλαδή έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί [16], καθώς οι κορυφές που αντιστοιχούν στα μεθυλένια θεωρούνται σταθερές [45].

Η κορυφή στα 1707 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης C=O από τις εστερικές γέφυρες επειδή η ζώνη απορρόφησης των ομάδων C=O του PMDA έχει μετατοπιστεί σε χαμηλότερους κυματαριθμούς το οποίο σημαίνει ότι έχει ανοίξει ο δακτύλιος του PMDA και έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί από τις εστερικές γέφυρες [5]. Η κορυφή επικαλύπτει την κορυφή από τις δονήσεις τάσης C=O και C-O των ακετικών ομάδων [23]. Δεν εμφανίζονται οι κορυφές που σχετίζονται με τη δόνηση τάσης C-O-C του PMDA στα 1211 cm^{-1} και στα 896

cm^{-1} . Αυτό θα μπορούσε να είναι άλλη μία ένδειξη ότι ο δακτύλιος του PMDA έχει ανοίξει και να έχει οδηγήσει στον σχηματισμό σταυροδεσμών.

Η ζώνη κορυφών από τα 1564 cm^{-1} έως τα 1372 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης C-C των ανθράκων του βενζολικού δακτυλίου του PMDA [44,47]. Οι κορυφές στα 1372 cm^{-1} και στα 1239 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1131 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης C-O του PVA για την κρυσταλλικότητα [23]. Επίσης, μπορεί να οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Οι κορυφές στα 1101 cm^{-1} και στα 1021 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση τάσης C-O των αλκοολομάδων του PVA [23] και στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O-C από τις εστερικές γέφυρες [44]. Η κορυφές στα 973 cm^{-1} και στα 932 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Οι κορυφές στα 848 cm^{-1} και στα 816 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση αιώρησης C-H του PMDA [47] και στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Η κορυφή στα 848 cm^{-1} μπορεί να οφείλεται και στη σκελετική δόνηση C-C των αλυσίδων PVA [44,46]. Η κορυφή στα 796 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση αιώρησης C-H και η κορυφή στα 759 cm^{-1} στη δόνηση κάμψης C-C-C του PMDA [47]. Η κορυφή στα 732 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης C-C των ανθράκων του βενζολικού δακτυλίου του PMDA [47] και στη σκελετική δόνηση αιώρησης των αλυσίδων PVA [44]. Η κορυφή στα 608 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση σείσης του C=O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 473 cm^{-1} αποδίδεται σε δόνηση των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 416 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση κάμψης των ανθράκων του PMDA [44,47].



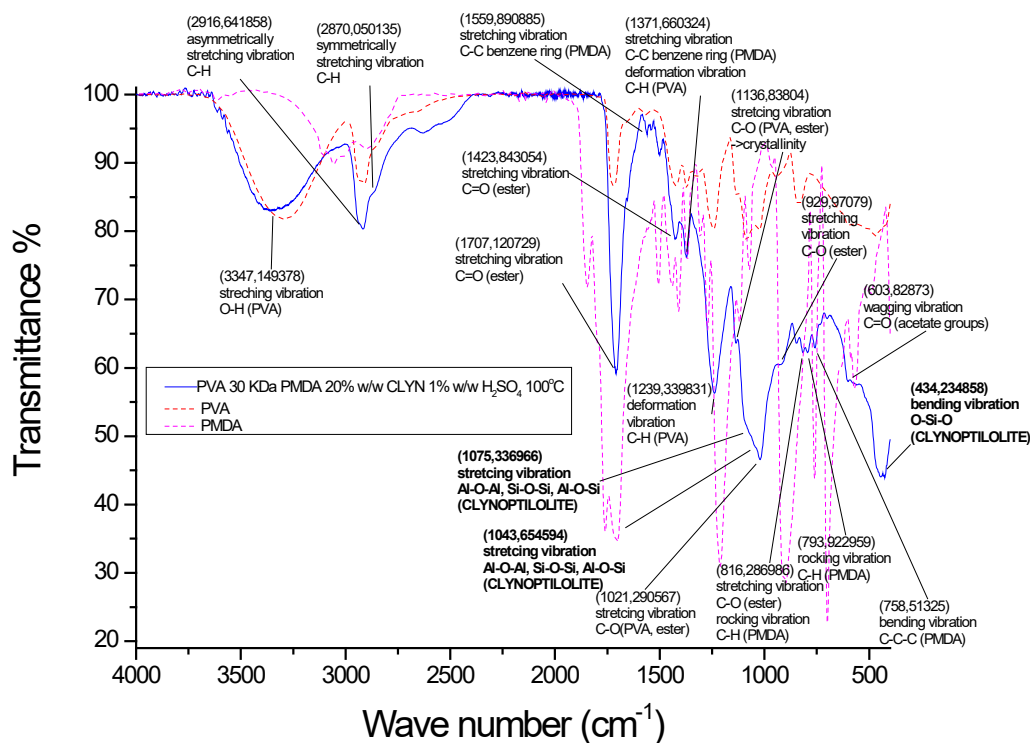
Διάγραμμα 4.10: Φάσμα FT-IR PVA 125 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C.

PVA 30 KDa PMDA 20% wt Clynoptilolite 1% wt H₂SO₄ 100°C

Στα 3347 cm⁻¹ φαίνεται η δόνηση τάσης O-H των αλκοολομάδων του PVA [23]. Η ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H₂ των αλκυλομάδων PVA εμφανίζεται στα 2937 cm⁻¹ και η αντίστοιχη συμμετρική στα 2870 cm⁻¹ [23,44]. Η κορυφή στα 1425 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-H₂ των αλκυλομάδων και στη δόνηση κάμψης C-H των αλκοολομάδων του PVA [23,44,45]. Οι κορυφές των μεθυλενίων θεωρούνται σταθερές [45]. Η κορυφή της δόνησης τάσης O-H είναι ασθενέστερη από τις κορυφές της δόνησης τάσης των μεθυλενίων C-H₂ του PVA σε σχέση με το φάσμα του PVA. Επομένως OH-ομάδες έχουν μειωθεί, έχουν σχηματίσει εστερικές γέφυρες με COOH-ομάδες από το PMDA και έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί [16].

Η κορυφή στα 1707 cm⁻¹ αποδίδεται στις εστερικές γέφυρες για τη δόνηση τάσης C=O. Οι κορυφές του PMDA που σχετίζονται με το C=O έχουν μεταβεί σε χαμηλότερους κυματάρθμους το οποίο δείχνει ότι ο δακτύλιος του PMDA έχει ανοίξει και έχουν σχηματιστεί οι εστερικές γέφυρες, δηλαδή έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί [48]. Η κορυφή που σχετίζεται με τις δονήσεις τάσης C=O και C-O των ακετικών ομάδων του PVA επικαλύπτεται από την παραπάνω κορυφή [23]. Οι κορυφές της δόνησης τάσης C-O-C του PMDA στα 1211 cm⁻¹ και στα 896 cm⁻¹ δεν εμφανίζονται. Αυτό θα μπορούσε να σημαίνει ότι ο δακτύλιος του PMDA έχει ανοίξει και έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί.

Η ζώνη κορυφών από τα 1560 cm⁻¹ έως τα 1372 cm⁻¹ οφείλονται στον βενζολικό δακτύλιο του PDMA από τις δονήσεις τάσης C-C των ανθράκων που τον αποτελούν [44,47]. Οι κορυφές στα 1372 cm⁻¹ και στα 1239 cm⁻¹ αποδίδονται στη δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1137 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης C-O του PVA που σχετίζεται με την κρυσταλλικότητα [23]. Επίσης, μπορεί να οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Η κορυφή στα 1021 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης C-O των αλκοολομάδων του PVA [23] και στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O-C από τις εστερικές γέφυρες [44]. Οι κορυφές κοντά στα 1100 cm⁻¹ και στα 975 cm⁻¹ δεν είναι ευδιάκριτες. Η αιτία είναι ότι επικαλύπτονται από τις κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης Al-O-Al, Si-O-Si και Al-O-Si του κλινοπτιλόλιθου που εμφανίζονται κοντά στα 1077 cm⁻¹ και στα 1044 cm⁻¹ [61]. Η κορυφή στα 930 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Η κορυφή στα 816 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44] και στη δόνηση αιώρησης C-H του PMDA [47]. Η κορυφή στα 794 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση αιώρησης C-H και η κορυφή στα 759 cm⁻¹ στη δόνηση κάμψης C-C-C του PMDA [47]. Η κορυφή στα 604 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση σείσης του C=O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 434 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση κάμψης O-Si-O του κλινοπτιλόλιθου [44] και επικαλύπτει την κορυφή που εμφανίζεται γύρω στα 470 cm⁻¹ που αποδίδεται σε δόνηση των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44] και την κορυφή που εμφανίζεται γύρω στα 420 cm⁻¹ που οφείλεται στη δόνηση κάμψης των ανθράκων του PMDA [44,47].



Διάγραμμα 4.11: Φάσμα FT-IR PVA 30 KDa PMDA 20% w/w Clynoptiolite 1% w/w H₂SO₄ 100°C.

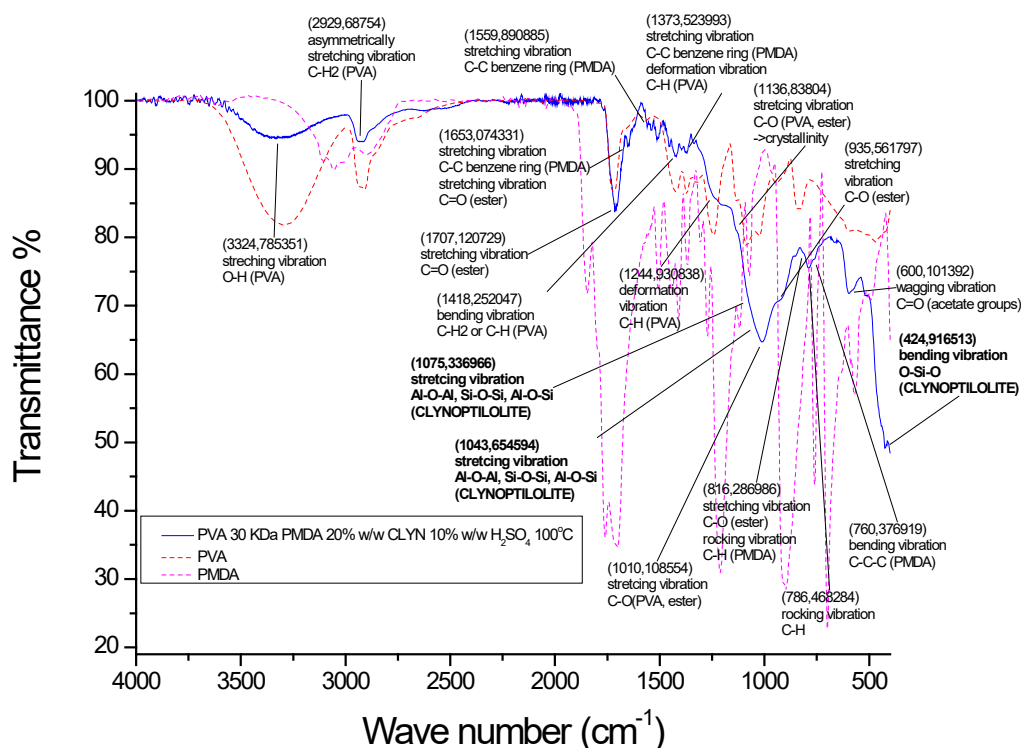
PVA 30 KDa PMDA 20% w/w Clynoptiolite 10% w/w H₂SO₄ 100°C

Στα 3325 cm⁻¹ διακρίνεται η δόνηση τάσης O-H των αλκοολομάδων του PVA [23]. Στα 2930 cm⁻¹ η κορυφή αποδίδεται στην ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H₂ των αλκυλομάδων PVA [23,44]. Η κορυφή στα 1418 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-H₂ των αλκυλομάδων και στη δόνηση κάμψης C-H των αλκοολομάδων του PVA [23,44,45]. Οι κορυφές των μεθυλενίων θεωρούνται σταθερές [45]. Η κορυφή της δόνησης τάσης O-H είναι ασθενέστερη από τις κορυφές της δόνησης τάσης των μεθυλενίων C-H₂ του PVA σε σχέση με το φάσμα του PVA. Επομένως OH-ομάδες έχουν μειωθεί και έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί από τις εστερικές γέφυρες που έχουν σχηματίσει με COOH-ομάδες από το PMDA [16].

Οι κορυφές στα 1707 cm⁻¹ και στα 1653 cm⁻¹ οφείλονται στη δόνηση τάσης C=O που σχετίζονται με τις εστερικές γέφυρες. Η ζώνη απορρόφησης των ομάδων C=O του PMDA μεταβαίνει σε χαμηλότερους κυματάρθμους όταν ανοίγει ο δακτύλιος του PMDA και σχηματίζονται οι εστερικές γέφυρες [48]. Αυτό συμβαίνει στο φάσμα της συγκεκριμένης μεμβράνης οπότε έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί. Η κορυφή στα 1707 cm⁻¹ επικαλύπτει την κορυφή που οφείλεται στις δονήσεις τάσης C=O και C-O των ακετικών ομάδων του PVA [23]. Οι κορυφές της δόνησης τάσης C-O-C του PMDA στα 1211 cm⁻¹ και στα 896 cm⁻¹ δεν παρατηρούνται. Αυτό θα μπορούσε να ήταν μία επιπλέον ένδειξη ότι ο δακτύλιος του PMDA έχει ανοίξει οπότε έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί.

Η ζώνη κορυφών από τα 1653 cm⁻¹ έως τα 1374 cm⁻¹ αποδίδεται στον βενζολικό δακτύλιο του PDMA από τις δονήσεις τάσης C-C των ανθράκων που τον αποτελούν [44,47]. Οι κορυφές στα 1398 cm⁻¹, στα 1374 cm⁻¹ και στα 1338 cm⁻¹ αποδίδονται και στη δόνηση

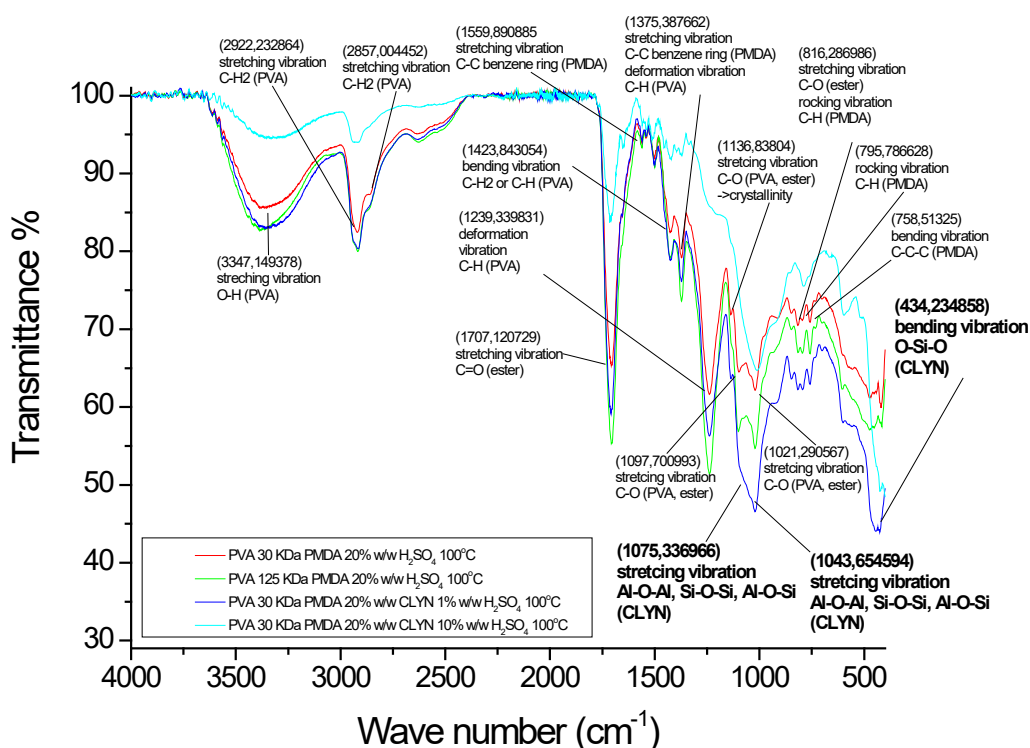
διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1195 cm^{-1} οφείλεται στην ασυμμετρική δόνηση τάσης C-O-C της εστερικής γέφυρας και στη δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1137 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O του PVA για την κρυσταλλικότητα [23]. Επίσης, μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Η κορυφή στα 1010 cm^{-1} αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O-C της εστερικής γέφυρας [44] και στη δόνηση τάσης C-O του PVA και [23]. Οι κορυφές κοντά στα 1100 cm^{-1} και στα 975 cm^{-1} δεν είναι ευκρινείς καθώς επικαλύπτονται από τις κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης Al-O-Al, Si-O-Si και Al-O-Si του κλινοπτιλόλιθου που συναντώνται κοντά στα 1077 cm^{-1} και στα 1044 cm^{-1} [61]. Η κορυφή στα 936 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Η κορυφή στα 816 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση αιώρησης C-H του PMDA [47] και στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Η κορυφή στα 786 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση αιώρησης C-H και η κορυφή στα 760 cm^{-1} στη δόνηση κάμψης C-C-C του PMDA [47]. Η κορυφή στα 600 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση σείσης του C=O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 425 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση κάμψης O-Si-O του κλινοπτιλόλιθου [44] και επικαλύπτει την κορυφή που εμφανίζεται γύρω στα 470 cm^{-1} που αποδίδεται σε δόνηση των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44] και την κορυφή που εμφανίζεται γύρω στα 420 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση κάμψης των ανθράκων του PMDA [44,47].



Διάγραμμα 4.12: Φάσμα FT-IR PVA 30 KDa PMDA 20% wt Clynoptilolite 1% wt H₂SO₄ 100°C.

4.5.2 Σύγκριση φασμάτων FT-IR μεμβρανών με διασταυρωτή PMDA και καταλύτη H₂SO₄

Από τη σύγκριση των φασμάτων FT-IR των μεμβρανών με διασταυρωτή PMDA και καταλύτη H₂SO₄ προκύπτει ότι και στις τέσσερις έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί καθώς σε όλες τις περιπτώσεις η κορυφή της δόνησης τάσης O-H των αλκοολομάδων του PVA έχει ασθενήσει σε μεγάλο βαθμό ως προς τις κορυφές των μεθυλενίων σε σχέση με το φάσμα του PVA. Ακόμη, η ζώνη απορρόφησης των ομάδων C=O του PMDA έχει μετατοπιστεί σε χαμηλότερους κυματαριθμούς και δεν παρατηρούνται οι κορυφές στα 1211 cm⁻¹ και στα 896 cm⁻¹ που σχετίζονται με τη δόνηση τάσης C-O-C του PMDA. Στις μεμβράνες που προστέθηκε κλινοπτιλόλιθος παρατηρείται η παρουσία του καθώς οι κορυφές στις περιοχές από τα 1100 cm⁻¹ έως τα 975 cm⁻¹ και από τα 600 cm⁻¹ έως τα 400 cm⁻¹ επηρεάζονται από τις κορυφές του κλινοπτιλόλιθου που σχετίζονται με τις δονήσεις τάσης Al-O-Al, Si-O-Si και Al-O-Si που εμφανίζονται συνήθως στα 1077 cm⁻¹ και στα 1044 cm⁻¹ και με τη δόνηση κάμψης O-Si-O που εμφανίζεται συνήθως γύρω από τα 430 cm⁻¹. Μεγαλύτερη επίδραση φαίνεται να υπάρχει όταν προστίθεται η μεγαλύτερη ποσότητα κλινοπτιλόλιθου, σε ποσοστό 10%, καθώς εκτός από την περιοχή του φάσματος που αναφέρθηκε επηρεάζεται και το υπόλοιπο φάσμα όσον αφορά στην αυξομείωση εντάσεων παραπλήσιων κορυφών.



Διάγραμμα 4.13: Σύγκριση φασμάτων FT-IR των μεμβρανών με διασταυρωτή PMDA και καταλύτη H₂SO₄

4.5.3 Φάσμα FT-IR μεμβράνης με διασταυρωτή PMDA, καταλύτη H₂SO₄ και προσθήκη MSNs-NH₂

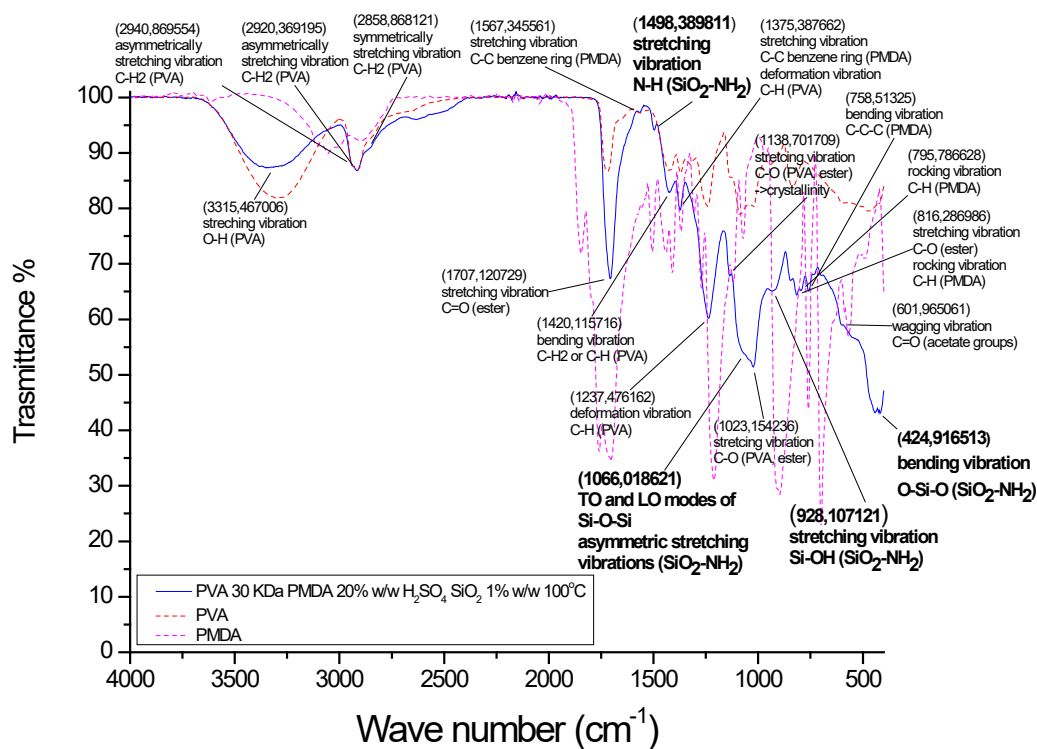
PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH₂ 1% wt H₂SO₄ 100°C

Η κορυφή στα 3315 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης O-H των αλκοολομάδων του PVA [23]. Η κορυφές στα 2941 cm⁻¹ και στα 2920 cm⁻¹ αποδίδονται στην ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H2 των αλκυλομάδων του PVA και η κορυφή στα 2859 cm⁻¹ στη συμμετρική δόνηση τάσης C-H2 των αλκυλομάδων του PVA [23,44]. Η κορυφή στα 1420 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης C-H2 των αλκυλομάδων ή C-H των αλκοολομάδων του PVA [23,44,45]. Οι κορυφές που αποδίδονται στα μεθυλένια θεωρούνται σταθερές καθώς η διαδικασία σχηματισμού σταυροδεσμών δεν επηρεάζει την ποσότητα τους [45]. Η κορυφή της δόνησης τάσης O-H είναι ασθενέστερη από τις κορυφές της δόνησης τάσης C-H2 στο φάσμα της μεμβράνης σε σχέση με το φάσμα του PVA. Αυτό σημαίνει ότι OH-ομάδες του PVA έχουν σχηματίσει εστερικές γέφυρες με COOH-ομάδες από το PMDA, δηλαδή έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί [16].

Η κορυφή στα 1707 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση τάσης C=O από τις εστερικές γέφυρες. Η ζώνη απορρόφησης των ομάδων C=O του PMDA μετατοπίζεται σε χαμηλότερους κυματαριθμούς όταν ανοίγει ο δακτύλιος του PMDA και σχηματίζονται οι εστερικές γέφυρες [48]. Αυτό συμβαίνει στο φάσμα της μεμβράνης οπότε έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί. Η παραπάνω κορυφή δεν θα μπορούσε να αποδοθεί στην κορυφή που σχετίζεται με τις δονήσεις τάσης C=O και C-O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc καθώς είναι ισχυρότερη από τις κορυφές που αποδίδονται στα μεθυλένια σε σχέση με το φάσμα του PVA. Οπότε την επικαλύπτει [23]. Δεν εμφανίζονται οι κορυφές στα 1211 cm⁻¹ και στα 896 cm⁻¹ που αποδίδονται στη δόνηση τάσης C-O-C του PMDA. Αυτό θα μπορούσε να αποτελεί άλλη μία ένδειξη ότι έχει ανοίξει ο δακτύλιος του PMDA οπότε να έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί.

Η ζώνη κορυφών από τα 1567 cm⁻¹ έως τα 1375 cm⁻¹ οφείλεται στις δονήσεις τάσης C-C των ανθράκων του βενζολικού δακτυλίου του PMDA [44,47]. Η κορυφή στα 1498 cm⁻¹ αποδίδεται επιπρόσθετα στη δόνηση διαμόρφωσης N-H των MSNs-NH₂ [44]. Οι κορυφές στα 1375 cm⁻¹ και στα 1237 cm⁻¹ οφείλονται σε δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1139 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης C-O του PVA που σχετίζεται με την κρυσταλλικότητα του PVA [23]. Επίσης, μπορεί να αποδοθεί και στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Η κορυφή στα 1023 cm⁻¹ αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O-C της εστερικής γέφυρας [44] και στη δόνηση τάσης C-O του PVA και [23]. Η κορυφή που συναντάται κοντά στα 1090 cm⁻¹ και συνδυάζεται με την προηγούμενη κορυφή δεν είναι ευκρινής επειδή επικαλύπτεται από την κορυφή στα 1066 cm⁻¹ που αποδίδεται στην ασυμμετρική δόνηση τάσης Si-O-Si των MSNs-NH₂ [60]. Η κορυφή στα 928 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση τάσης Si-OH των MSNs-NH₂ [39,60] και στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Η κορυφή στα 816 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44] και στη δόνηση αώρησης C-H του PMDA [47]. Η κορυφή στα 796 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση αώρησης C-H του PMDA [47]. Η κορυφή στα 759 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση κάμψης C-C-C του PMDA [47]. Η κορυφή στα 425 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση κάμψης O-Si-O των MSNs-NH₂ [44]. Η

παρουσία των MSNs-NH₂ δεν φαίνεται να επηρεάζει τη διαδικασία σχηματισμού σταυροδεσμών.



Διάγραμμα 4.14: Φάσμα FT-IR PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH₂ 1% wt H₂SO₄ 100°C.

4.5.4 Φάσματα FT-IR μεμβρανών με διασταυρωτή PMDA και καταλύτη pTSA

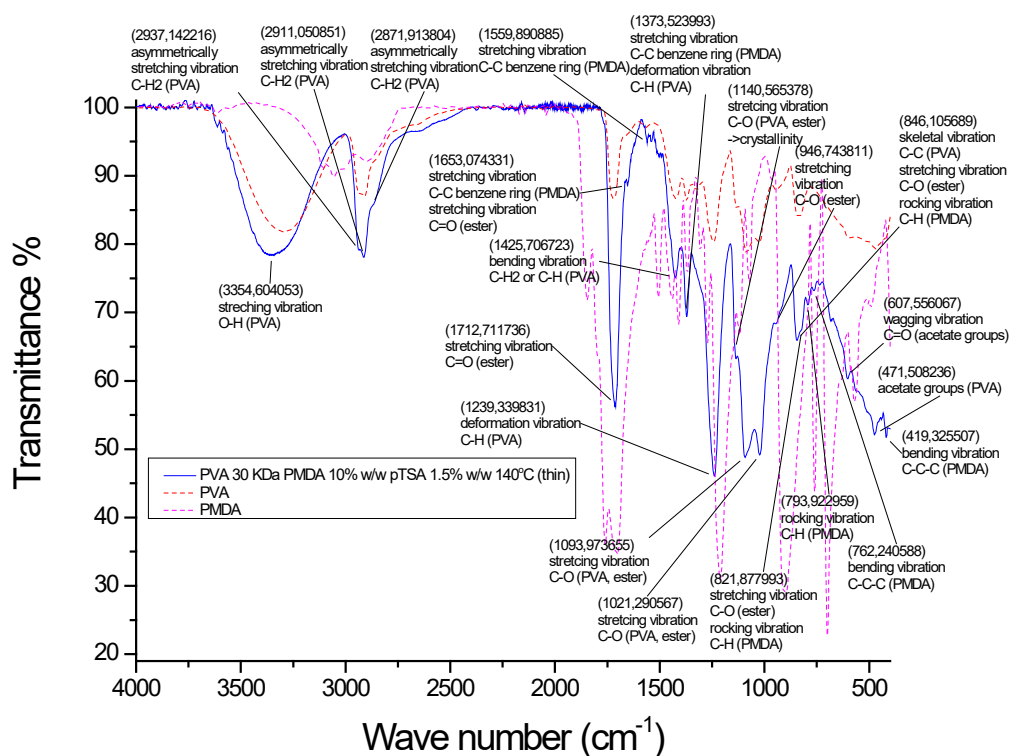
PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C thin

Στα 3348 cm⁻¹ φαίνεται η δόνηση τάσης O-H των αλκοολομάδων του PVA [23]. Η ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H2 των αλκυλομάδων PVA εμφανίζεται στα 2937 cm⁻¹ και στα 2911 cm⁻¹ και η αντίστοιχη συμμετρική στα 2872 cm⁻¹ [23,44]. Η κορυφή στα 1426 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-H2 των αλκυλομάδων και στη δόνηση κάμψης C-H των αλκοολομάδων του PVA [23,44,45]. Οι κορυφές των μεθυλενίων θεωρούνται σταθερές [45]. Η κορυφή της δόνησης τάσης O-H είναι ασθενέστερη από τις κορυφές της δόνησης τάσης των μεθυλενίων C-H2 του PVA σε σχέση με το φάσμα του PVA. Επομένως OH-ομάδες έχουν μειωθεί, έχουν σχηματίσει εστερικές γέφυρες με COOH-ομάδες από το PMDA και έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί [16].

Οι κορυφές στα 1713 cm⁻¹ και στα 1653 cm⁻¹ αποδίδονται στις εστερικές γέφυρες για τη δόνηση τάσης C=O. Οι κορυφές του PMDA που σχετίζονται με το C=O έχουν μεταβεί σε χαμηλότερους κυματριθμούς το οποίο δείχνει ότι ο δακτύλιος του PMDA έχει ανοίξει και έχουν σχηματιστεί εστερικές γέφυρες, δηλαδή έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί [48]. Η κορυφή που σχετίζεται με τις δονήσεις τάσης C=O και C-O των ακετικών ομάδων του PVA επικαλύπτεται από την κορυφή στα 1713 cm⁻¹ [23]. Οι κορυφές της δόνησης τάσης C-O-C

του PMDA στα 1211 cm^{-1} και στα 896 cm^{-1} δεν εμφανίζονται. Αυτό θα μπορούσε να σημαίνει ότι ο δακτύλιος του PMDA έχει ανοίξει και έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί.

Η ζώνη κορυφών από τα 1653 cm^{-1} έως τα 1374 cm^{-1} οφείλονται στον βενζολικό δακτύλιο του PDMA από τις δονήσεις τάσης C-C των ανθράκων που τον αποτελούν [44,47]. Οι κορυφές στα 1374 cm^{-1} και στα 1239 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1141 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης C-O του PVA που σχετίζεται με την κρυσταλλικότητα [23]. Επίσης, μπορεί να οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Η κορυφή στα 1021 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης C-O των αλκοολομάδων του PVA [23] και στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O-C από τις εστερικές γέφυρες [44]. Οι κορυφές στα 1094 cm^{-1} και στα 1021 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση τάσης C-O των αλκοολομάδων του PVA [23] και στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O-C από τις εστερικές γέφυρες [44]. Η κορυφές στα 947 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Οι κορυφές στα 846 cm^{-1} και στα 822 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44] και στη δόνηση αιώρησης C-H του PMDA [47]. Στα 846 cm^{-1} η κορυφή μπορεί να αποδοθεί και στη σκελετική δόνηση C-C των αλυσίδων PVA [44,46]. Η κορυφή στα 794 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση αιώρησης C-H και η κορυφή στα 762 cm^{-1} στη δόνηση κάμψης C-C του PMDA [47]. Η κορυφή στα 608 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση σεισης του C=O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 472 cm^{-1} αποδίδεται σε δόνηση των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 419 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση κάμψης των ανθράκων του PMDA [44,47].



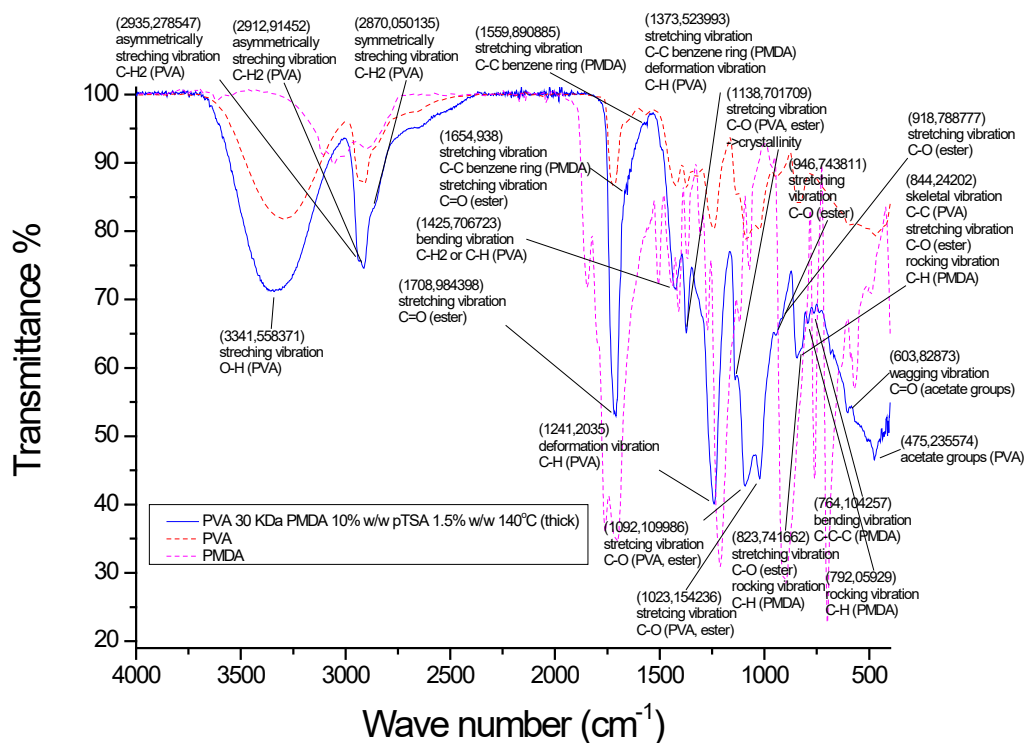
Διάγραμμα 4.15: Φάσμα FT-IR PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C thin

PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C thick

Η δόνηση τάσης O-H των αλκοολομάδων του PVA εμφανίζεται στην κορυφή στα 3342 cm^{-1} [23]. Οι κορυφές που αποδίδονται στα μεθυλένια C-H2 των αλκυλομάδων PVA είναι στα 2935 cm^{-1} και στα 2913 cm^{-1} για την ασυμμετρική δόνηση τάσης [23,44], στα 2870 cm^{-1} για τη συμμετρική δόνηση τάσης [23,44] και στα 1426 cm^{-1} για τη δόνηση κάμψης η οποία μπορεί να αποδοθεί και στη δόνηση κάμψης C-H των αλκοολομάδων του PVA [23, 44,45]. Η κορυφή της δόνησης τάσης O-H είναι ασθενέστερη από τις κορυφές της δόνησης τάσης των μεθυλενίων C-H2 σε σχέση με το φάσμα του PVA. Αυτό δείχνει ότι OH-ομάδες έχουν καταναλωθεί και έχουν σχηματίσει εστερικές γέφυρες με COOH-ομάδες από το PMDA, δηλαδή έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί [16], καθώς οι κορυφές που αντιστοιχούν στα μεθυλένια θεωρούνται σταθερές [45].

Οι κορυφές στα 1709 cm^{-1} και στα 1655 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση τάσης C=O από τις εστερικές γέφυρες επειδή η ζώνη απορρόφησης των ομάδων C=O του PMDA έχει μετατοπιστεί σε χαμηλότερους κυματάρθμους το οποίο σημαίνει ότι έχει ανοίξει ο δακτύλιος του PMDA και έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί από τις εστερικές γέφυρες [48]. Η κορυφή στα 1709 cm^{-1} επικαλύπτει την κορυφή από τις δονήσεις τάσης C=O και C-O των ακετικών ομάδων [23]. Δεν εμφανίζονται οι κορυφές που σχετίζονται με τη δόνηση τάσης C-O-C του PMDA στα 1211 cm^{-1} και στα 896 cm^{-1} . Αυτό θα μπορούσε να είναι άλλη μία ένδειξη ότι ο δακτύλιος του PMDA έχει ανοίξει και έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί.

Η ζώνη κορυφών από τα 1655 cm^{-1} έως τα 1374 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης C-C των ανθράκων του βενζολικού δακτυλίου του PMDA [44,47]. Οι κορυφές στα 1374 cm^{-1} και στα 1241 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1139 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης C-O του PVA για την κρυσταλλικότητα [23]. Επίσης, μπορεί να οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Οι κορυφές στα 1092 cm^{-1} και στα 1023 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση τάσης C-O των αλκοολομάδων του PVA [23] και στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O-C από τις εστερικές γέφυρες [44]. Η κορυφές στα 946 cm^{-1} και στα 918 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Οι κορυφές στα 844 cm^{-1} και στα 824 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση αιώρησης C-H του PMDA [47] και στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Η κορυφή στα 844 cm^{-1} μπορεί να οφείλεται και στη σκελετική δόνηση C-C των αλυσίδων PVA [44,46]. Η κορυφή στα 792 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση αιώρησης C-H και η κορυφή στα 764 cm^{-1} στη δόνηση κάμψης C-C-C του PMDA [47]. Η κορυφή στα 604 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση σείσης του C=O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 475 cm^{-1} αποδίδεται σε δόνηση των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44].



Διάγραμμα 4.16: Φάσμα FT-IR PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C thick

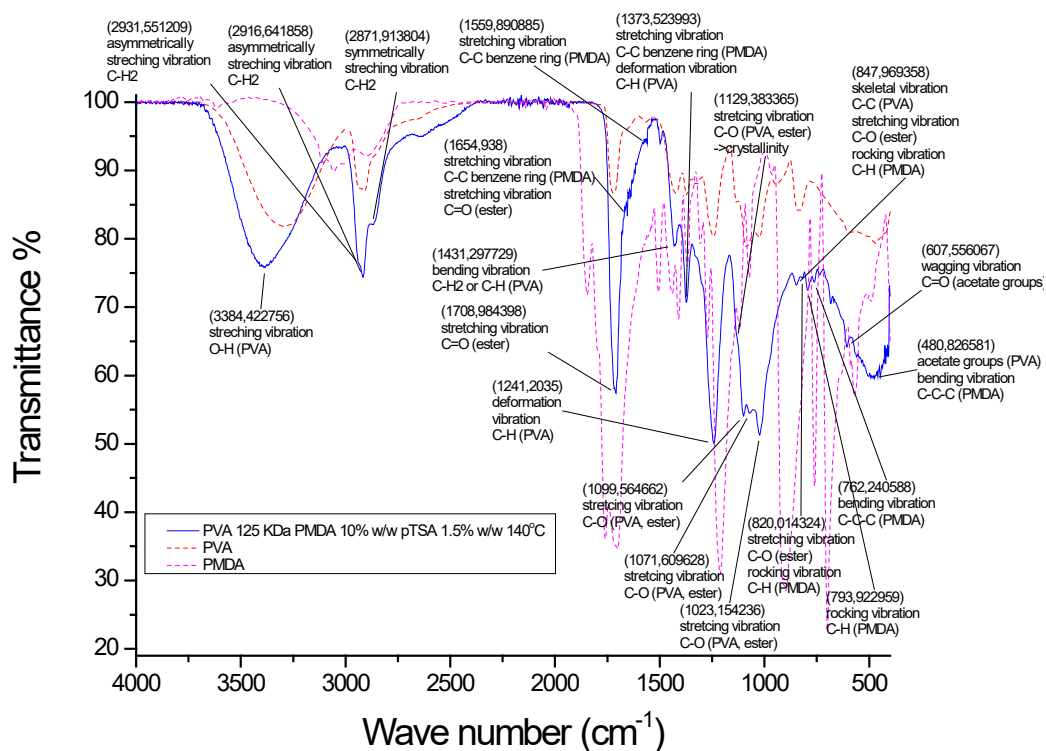
PVA 125 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C

Στα 3385 cm^{-1} διακρίνεται η δόνηση τάσης O-H των αλκοολομάδων του PVA [23]. Οι κορυφές στα 2932 cm^{-1} και στα 2917 cm^{-1} αντιστοιχούν στην ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H2 των αλκυλομάδων και η κορυφή στα 2872 cm^{-1} αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνηση τάσης C-H2 των αλκυλομάδων [23,44]. Η κορυφή στα 1431 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-H2 των αλκυλομάδων και στη δόνηση κάμψης C-H των αλκοολομάδων του PVA [23,44,45]. Οι κορυφές των μεθυλενίων θεωρούνται σταθερές [45]. Η κορυφή της δόνησης τάσης O-H είναι ασθενέστερη από τις κορυφές της δόνησης τάσης των μεθυλενίων C-H2 του PVA σε σχέση με το φάσμα του PVA. Επομένως OH-ομάδες έχουν μειωθεί και έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί από τις εστερικές γέφυρες που έχουν σχηματίσει με COOH-ομάδες από το PMDA [16].

Οι κορυφές στα 1709 cm^{-1} και στα 1655 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση τάσης C=O που σχετίζονται με τις εστερικές γέφυρες. Η ζώνη απορρόφησης των ομάδων C=O του PMDA μεταβαίνει σε χαμηλότερους κυματάρθμους όταν ανοίγει ο δακτύλιος του PMDA και σχηματίζονται εστερικές γέφυρες [48]. Αυτό συμβαίνει στο φάσμα της συγκεκριμένης μεμβράνης οπότε έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί. Η κορυφή στα 1709 cm^{-1} επικαλύπτει την κορυφή που οφείλεται στις δονήσεις τάσης C=O και C-O των ακετικών ομάδων του PVA [23]. Οι κορυφές της δόνησης τάσης C-O-C του PMDA στα 1211 cm^{-1} και στα 896 cm^{-1} δεν παρατηρούνται. Αυτό θα μπορούσε να ήταν μία επιπλέον ένδειξη ότι ο δακτύλιος του PMDA έχει ανοίξει οπότε έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί.

Η ζώνη κορυφών από τα 1655 cm^{-1} έως τα 1374 cm^{-1} αποδίδεται στον βενζολικό δακτύλιο του PDMA από τις δονήσεις τάσης C-C των ανθράκων που τον αποτελούν [44,47]. Οι κορυφές στα 1374 cm^{-1} και στα 1241 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση διαμόρφωσης C-H

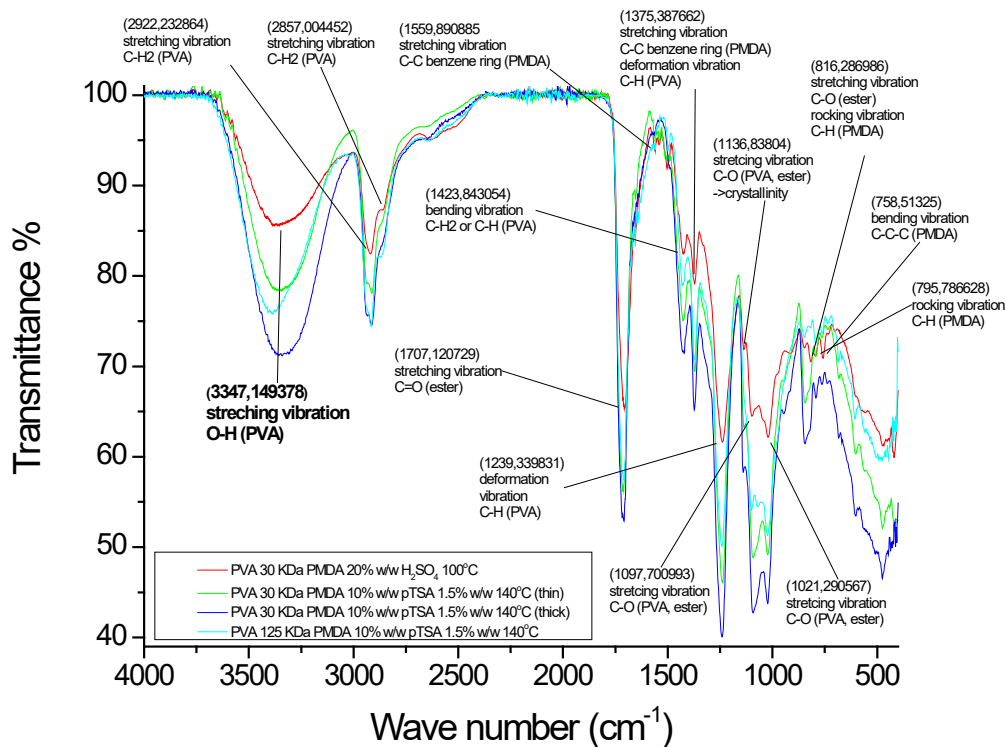
των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1129 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O του PVA για την κρυσταλλικότητα [23]. Επίσης, μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Οι κορυφές στα 1100 cm^{-1} , στα 1072 cm^{-1} και στα 1023 cm^{-1} αποδίδονται στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O-C της εστερικής γέφυρας [44] και στη δόνηση τάσης C-O του PVA[23]. Οι κορυφές στα 848 cm^{-1} και στα 820 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση αιώρησης C-H του PMDA [47] και στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Στα 848 cm^{-1} η κορυφή μπορεί να αποδοθεί και στη σκελετική δόνηση C-C των αλυσίδων PVA [44,46]. Η κορυφή στα 794 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση αιώρησης C-H και η κορυφή στα 762 cm^{-1} στη δόνηση κάμψης C-C-C του PMDA [47]. Η κορυφή στα 608 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση σείσης του C=O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 481 cm^{-1} αποδίδεται σε δόνηση των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44].



Διάγραμμα 4.17: Φάσμα FT-IR PVA 125 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C

4.5.5 Σύγκριση φασμάτων FT-IR μεμβρανών με διασταυρωτή PMDA και καταλύτη pTSA

Από τη σύγκριση των φασμάτων FT-IR των μεμβρανών με διασταυρωτή PMDA και καταλύτη pTSA με το φάσμα FT-IR της μεμβράνης PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C προκύπτει ότι και στις τέσσερις έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί καθώς σε όλες τις περιπτώσεις η κορυφή της δόνησης τάσης O-H των αλκοολομάδων του PVA είναι ασθενέστερη ως προς τις κορυφές των μεθυλενίων σε σχέση με το φάσμα του PVA. Ακόμη, η ζώνη απορρόφησης των ομάδων C=O του PMDA έχει μετατοπιστεί σε χαμηλότερους κυματριθμούς και δεν παρατηρούνται οι κορυφές στα 1211 cm⁻¹ και στα 896 cm⁻¹ που σχετίζονται με τη δόνηση τάσης C-O-C του PMDA. Η διαφορά τους είναι ότι στην περίπτωση της μεμβράνης με καταλύτη το H₂SO₄ η κορυφή της δόνησης τάσης O-H έχει ασθενήσει σε μεγαλύτερο βαθμό ως προς τις κορυφές των μεθυλενίων σε σύγκριση με τις μεμβράνες με καταλύτη pTSA. Αυτό σημαίνει ότι στην πρώτη μεμβράνη πιθανώς να έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί σε πιο εκτεταμένο βαθμό από τις υπόλοιπες.



Διάγραμμα 4.18: Σύγκριση φασμάτων FT-IR μεμβρανών με διασταυρωτή PMDA και καταλύτη pTSA με την μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C.

4.5.6 Φάσμα FT-IR μεμβράνης με διασταυρωτή PMDA, καταλύτη pTSA και προσθήκη MSNs-NH₂

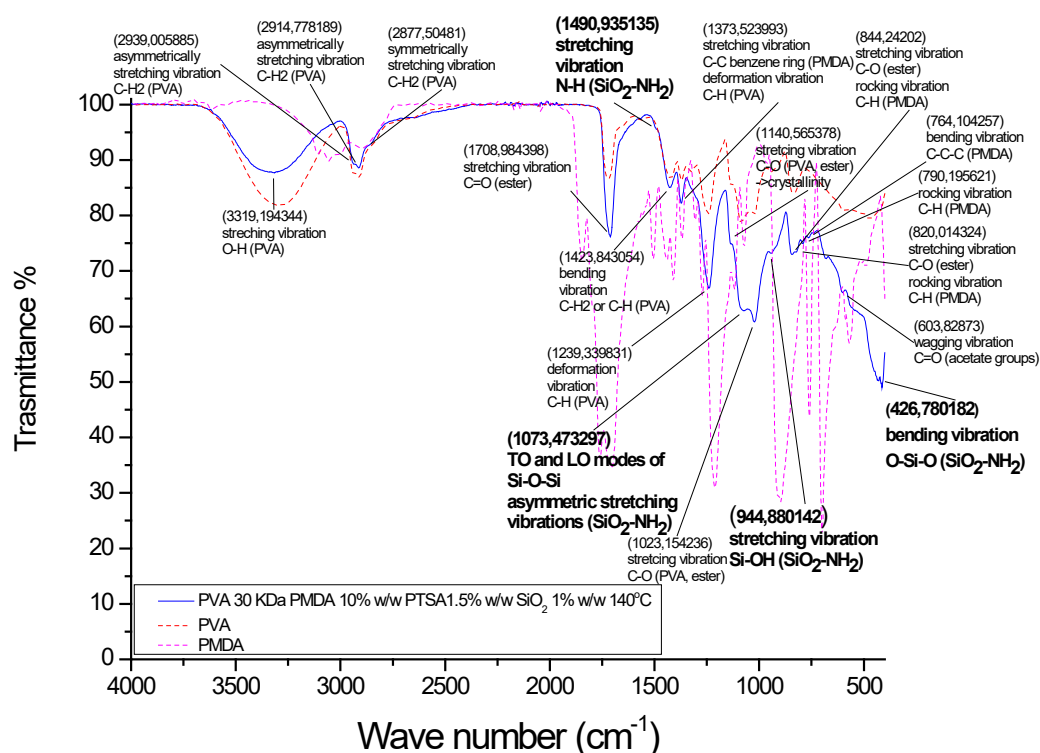
PVA 30 KDa PMDA 10% wt MSNs-NH₂ 1% wt pTSA 1.5% wt 140°C

Η κορυφή στα 3319 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση τάσης O-H των αλκοολομάδων του PVA [23]. Στην ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H2 των αλκυλομάδων του PVA αντιστοιχούν οι κορυφές στα 2939 cm⁻¹ και στα 2915 cm⁻¹ και στη συμμετρική δόνηση τάσης C-H2 των αλκυλομάδων του PVA αντιστοιχεί η κορυφή στα 2878 cm⁻¹ [23,44]. Η κορυφή στα 1424 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση κάμψης C-H2 των αλκυλομάδων ή C-H των αλκοολομάδων του PVA [23,44,45]. Οι κορυφές που αποδίδονται στα μεθυλένια θεωρούνται σταθερές ως προς τη διαδικασία σχηματισμού σταυροδεσμών [45]. Η κορυφή της δόνησης τάσης O-H είναι ασθενέστερη από τις κορυφές της δόνησης τάσης C-H2 στο φάσμα της μεμβράνης σε σχέση με το φάσμα του PVA. Αυτό σημαίνει ότι έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί από OH-ομάδες του PVA που έχουν σχηματίσει εστερικές γέφυρες με COOH-ομάδες από το PMDA [16].

Η κορυφή στα 1709 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης C=O από τις εστερικές γέφυρες. Η ζώνη απορρόφησης των ομάδων C=O του PMDA πηγαίνει σε χαμηλότερους κυματάρθμους όταν ανοίγει ο δακτύλιος του PMDA και σχηματίζονται εστερικές γέφυρες [48]. Αυτό συμβαίνει στο φάσμα της μεμβράνης οπότε έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί. Η παραπάνω κορυφή δεν θα μπορούσε να οφείλεται στις δονήσεις τάσης C=O και C-O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc καθώς είναι ισχυρότερη από τις κορυφές που αποδίδονται στα μεθυλένια σε σχέση με το φάσμα του PVA οπότε επικαλύπτει την κορυφή που αποδίδεται σε αυτές τις δονήσεις [23]. Δεν παρατηρούνται οι κορυφές στα 1211 cm⁻¹ και στα 896 cm⁻¹ που οφείλονται στη δόνηση τάσης C-O-C του PMDA. Αυτό θα μπορούσε να είναι άλλη μία ένδειξη ότι έχει ανοίξει ο δακτύλιος του PMDA οπότε να έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί.

Η ζώνη κορυφών από τα 1655 cm⁻¹ έως τα 1374 cm⁻¹ οφείλεται στις δονήσεις τάσης C-C των ανθράκων του βενζολικού δακτυλίου του PMDA [44,47]. Η κορυφή στα 1491 cm⁻¹ αποδίδεται επιπλέον στη δόνηση διαμόρφωσης N-H των MSNs-NH₂ [44]. Οι κορυφές στα 1374 cm⁻¹ και στα 1239 cm⁻¹ αποδίδονται σε δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1141 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O του PVA που σχετίζεται με την κρυσταλλικότητα του PVA [23]. Επίσης, μπορεί να αποδοθεί και στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Η κορυφή στα 1023 cm⁻¹ οφείλεται στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O-C της εστερικής γέφυρας [44] και στη δόνηση τάσης C-O του PVA [23]. Η κορυφή που συναντάται κοντά στα 1090 cm⁻¹ και συνδυάζεται με την προηγούμενη κορυφή δεν είναι ευδιάκριτη γιατί επικαλύπτεται από την κορυφή στα 1073 cm⁻¹ που αποδίδεται στην ασυμμετρική δόνηση τάσης Si-O-Si των MSNs-NH₂ [60]. Η κορυφή στα 945 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση τάσης Si-OH των MSNs-NH₂ [39,60] και στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44]. Οι κορυφές στα 844 cm⁻¹ και στα 820 cm⁻¹ αποδίδονται στη δόνηση τάσης C-O από τις εστερικές γέφυρες [44] και στη δόνηση αιώρησης C-H του PMDA [47]. Η κορυφή στα 844 cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί και στη σκελετική δόνηση C-C των αλυσίδων PVA [44,46]. Η κορυφή στα 790 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση αιώρησης C-H του PMDA [47]. Η κορυφή στα 764 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-C-C του PMDA [47]. Η κορυφή στα 604 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση σείσης του C=O

των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 427 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση κάμψης O-Si-O των MSNs-NH₂ [60]. Η παρουσία των MSNs-NH₂ δεν φαίνεται να επηρεάζει τη διαδικασία σχηματισμού σταυροδεσμών.



Διάγραμμα 4.19: Φάσμα FT-IR PVA 30 KDa PMDA 10% wt MSNs-NH₂ 1% wt pTSA 1.5% wt 140°C

4.5.7 Φάσματα FT-IR μεμβρανών με διασταυρωτή MA

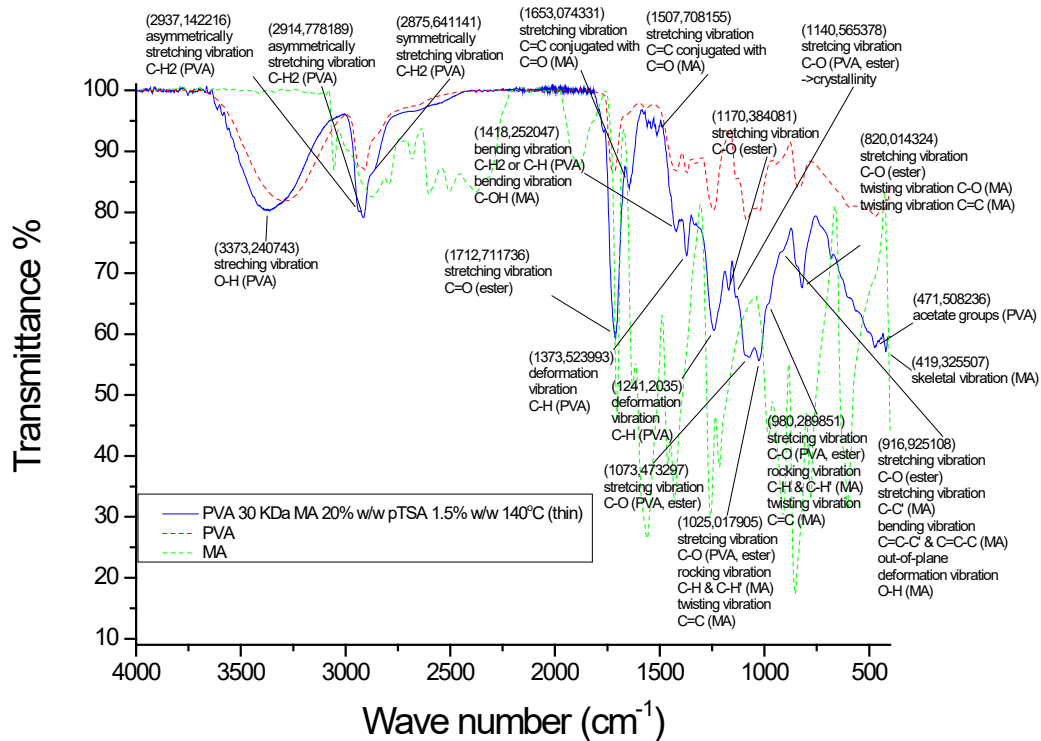
PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C (thin)

Η κορυφή στα 3347 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης O-H των αλκοολομάδων του PVA [23]. Οι κορυφές στα 2937 cm^{-1} και στα 2915 cm^{-1} οφείλονται στην ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H2 των αλκυλομάδων PVA και η κορυφή στα 2876 cm^{-1} οφείλεται στη συμμετρική δόνηση τάσης C-H2 των αλκυλομάδων PVA [23,44]. Η κορυφή στα 1418 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-H2 των αλκυλομάδων και στη δόνηση κάμψης C-H των αλκοολομάδων του PVA [23,44,45]. Οι κορυφές των μεθυλενίων θεωρούνται σταθερές [45]. Η κορυφή της δόνησης τάσης O-H είναι ασθενέστερη από τις κορυφές της δόνησης τάσης C-H2 του PVA ενώ στο φάσμα του PVA είναι ισχυρότερη. Αυτό σημαίνει ότι OH-ομάδες του PVA έχουν σχηματίσει εστερικές γέφυρες με COOH-ομάδες από το MA και έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί.

Η κορυφή στα 1713 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C=O [62-64]. Η συγκεκριμένη κορυφή αποδίδεται στις εστερικές γέφυρες [62-64] και δεν μπορεί να οφείλεται στις δονήσεις τάσης C=O και C-O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc καθώς είναι ισχυρότερες από τις κορυφές που αποδίδονται στα μεθυλένια σε σχέση

με το φάσμα του PVA. Οπότε επικαλύπτουν την κορυφή που σχετίζεται με αυτές τις δονήσεις [23].

Η ζώνη κορυφών από τα 1653 cm^{-1} έως τα 1508 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις τάσης C=C των ανθράκων MA [49,64]. Η κορυφή στα 1456 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-OH του MA. Στην ίδια δόνηση μπορεί επιπρόσθετα να αποδοθεί και η κορυφή στα 1418 cm^{-1} [49]. Οι κορυφές στα 1374 cm^{-1} και στα 1241 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1170 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44,63]. Η κορυφή στα 1141 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O ενός τμήματος μίας πολυμερικής αλυσίδας του PVA η οποία δείχνει την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς [23]. Επίσης, μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44]. Οι κορυφές στα 1073 cm^{-1} και στα 1025 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση τάσης C-O του PVA [23] και στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O-C της εστερικής γέφυρας [44]. Η κορυφή στα 980 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44]. Οι κορυφές στα 1023 cm^{-1} και στα 980 cm^{-1} μπορούν ακόμη να αποδοθούν στη δόνηση αιώρησης C-H και C-H' και στη δόνηση συστροφής C=C του MA [44,49]. Οι κορυφές στα 917 cm^{-1} και στα 820 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44] και σε δονήσεις του MA [49]. Η κορυφή στα 472 cm^{-1} αποδίδεται σε δόνηση των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 419 cm^{-1} οφείλεται στη σκελετική δόνηση των ανθράκων του MA [44].



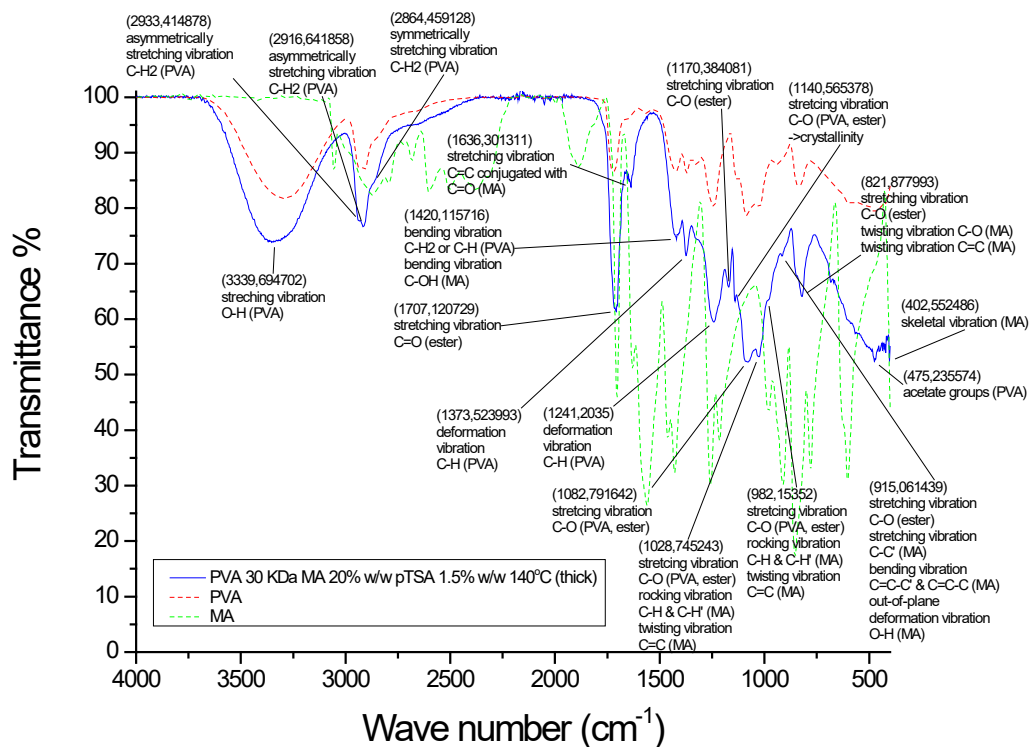
Διάγραμμα 4.20: Φάσμα FT-IR PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140oC (thin).

PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C (thick)

Η δόνηση τάσης O-H των αλκοολομάδων του PVA παρατηρείται στα 3340 cm^{-1} [23]. Η ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H₂ των αλκυλομάδων PVA εμφανίζεται στα 2933 cm^{-1} και στα 2917 cm^{-1} και η αντίστοιχη συμμετρική εμφανίζεται στα 2864 cm^{-1} [23,44]. Η κορυφή στα 1420 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση κάμψης C-H₂ των αλκυλομάδων και στη δόνηση κάμψης C-H των αλκοολομάδων του PVA [23,44,45]. Οι κορυφές των μεθυλενίων θεωρούνται σταθερές [45]. Η κορυφή της δόνησης τάσης O-H είναι ασθενέστερη από τις κορυφές της δόνησης τάσης C-H₂ του PVA ενώ στο φάσμα του PVA είναι ισχυρότερη. Αυτό σημαίνει ότι έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί δηλαδή OH-ομάδες του PVA με COOH-ομάδες από το MA έχουν σχηματίσει εστερικές γέφυρες.

Η δόνηση τάσης C=O εμφανίζεται στα 1707 cm^{-1} [62-64]. Οι συγκεκριμένη κορυφή δεν μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις τάσης C=O και C-O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc καθώς είναι ισχυρότερη από τις κορυφές που αποδίδονται στα μεθυλένια σε σχέση με το φάσμα του PVA. Οπότε η κορυφή αποδίδεται στις εστερικές γέφυρες [62-64] και επικαλύπτει την κορυφή λόγω του PVAc [23].

Η ζώνη κορυφών γύρω από τα 1636 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης C=C των ανθράκων του MA [49,64]. Η κορυφή στα 1420 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί επιπλέον στη δόνηση κάμψης C-OH του MA [49]. Οι κορυφές στα 1374 cm^{-1} και στα 1241 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1170 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44,63]. Η κορυφή στα 1141 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης C-O που σχετίζεται με την κρυσταλλικότητα του PVA [23]. Επίσης, μπορεί να οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44]. Οι κορυφές στα 1083 cm^{-1} και στα 1029 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση τάσης C-O του PVA [23] και στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O-C της εστερικής γέφυρας [44]. Η κορυφή στα 982 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44]. Οι κορυφές στα 1029 cm^{-1} και στα 982 cm^{-1} μπορούν ακόμη να οφείλονται στη δόνηση αιώρησης C-H και C-H' και στη δόνηση συστροφής C=C του MA [44,49]. Οι κορυφές στα 915 cm^{-1} και στα 822 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44] και σε δονήσεις του MA [49]. Η κορυφή στα 475 cm^{-1} οφείλεται σε δόνηση των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 402 cm^{-1} αποδίδεται στη σκελετική δόνηση των ανθράκων του MA [44].



Διάγραμμα 4.21: Φάσμα FT-IR PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140oC (thick).

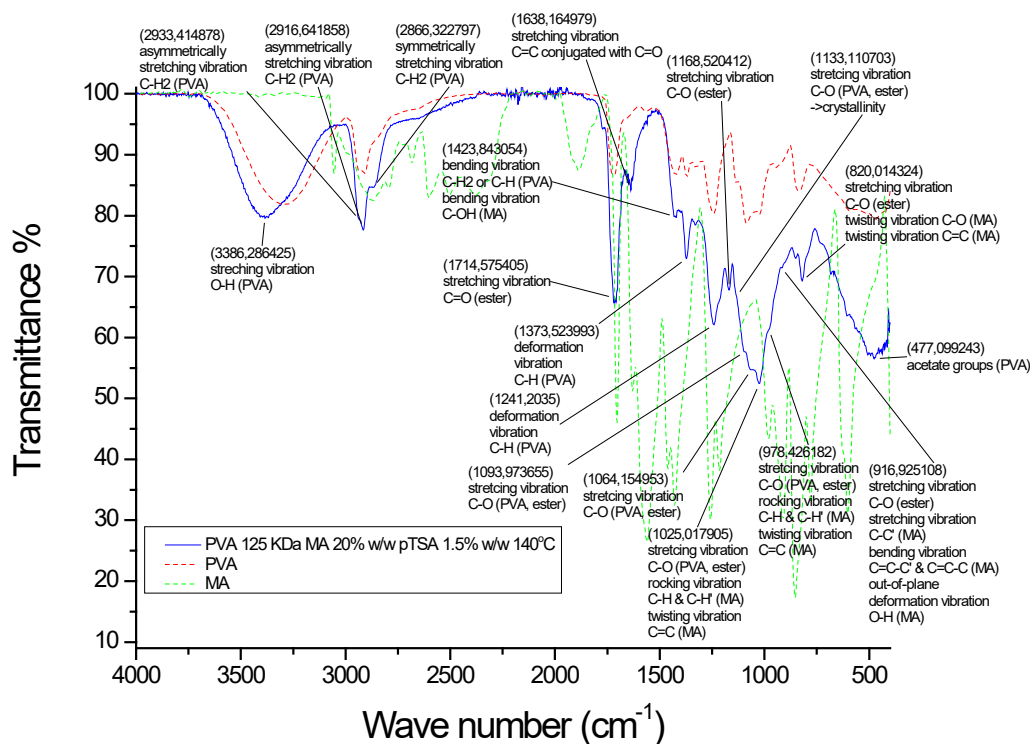
PVA 125 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C

Η δόνηση τάσης O-H των αλκοολομάδων του PVA εμφανίζεται στα 3386 cm^{-1} [23]. Η ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H2 των αλκυλομάδων PVA παρατηρείται στα 2933 cm^{-1} και στα 2917 cm^{-1} και η αντίστοιχη συμμετρική εμφανίζεται στα 2866 cm^{-1} [23,44]. Η κορυφή στα 1424 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-H2 των αλκυλομάδων και στη δόνηση κάμψης C-H των αλκοολομάδων του PVA [23,44,45]. Οι κορυφές των μεθυλενίων θεωρούνται σταθερές [45]. Η κορυφή της δόνησης τάσης O-H είναι ασθενέστερη από τις κορυφές της δόνησης τάσης C-H2 του PVA ενώ στο φάσμα του PVA είναι ισχυρότερη. Αυτό σημαίνει ότι OH-ομάδες του PVA με COOH-ομάδες από το MA έχουν σχηματίσει εστερικές γέφυρες δηλαδή έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί.

Η δόνηση τάσης C=O παρατηρείται στα 1715 cm^{-1} [62-64]. Η συγκεκριμένη κορυφή δεν μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις τάσης C=O και C-O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc καθώς είναι ισχυρότερη από τις κορυφές που αποδίδονται στα μεθυλένια σε σχέση με το φάσμα του PVA. Οπότε η κορυφή οφείλεται στις εστερικές γέφυρες [62-64] και επικαλύπτει την κορυφή λόγω του PVAc [23].

Η ζώνη κορυφών γύρω από τα 1638 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις τάσης C=C των ανθράκων MA [49,64]. Η κορυφή στα 1424 cm^{-1} μπορεί να οφείλεται επιπρόσθετα στη δόνηση κάμψης C-OH του MA [49]. Οι κορυφές στα 1374 cm^{-1} και στα 1241 cm^{-1} αντιστοιχούν στη δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1169 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44,63]. Η κορυφή στα 1133 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O που σχετίζεται με την κρυσταλλικότητα του PVA [23]. Επίσης, μπορεί να οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44]. Οι κορυφές στα 1094 cm^{-1} , στα 1064 cm^{-1} και στα 1025 cm^{-1} αντιστοιχούν στη δόνηση

τάσης C-O του PVA [23] και στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O-C της εστερικής γέφυρας [44]. Η κορυφή στα 978 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44]. Οι κορυφές στα 1025 cm^{-1} και στα 978 cm^{-1} μπορούν ακόμη να αποδοθούν στη δόνηση αιώρησης C-H και C-H' και στη δόνηση συστροφής C=C του MA [44,49]. Οι κορυφές στα 917 cm^{-1} και στα 820 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44] και σε δονήσεις του MA [49]. Η κορυφή στα 477 cm^{-1} οφείλεται σε δόνηση των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44].



Διάγραμμα 4.22: Φάσμα FT-IR PVA 125 KDa MA 20% PTSA 1.5% 140°C.

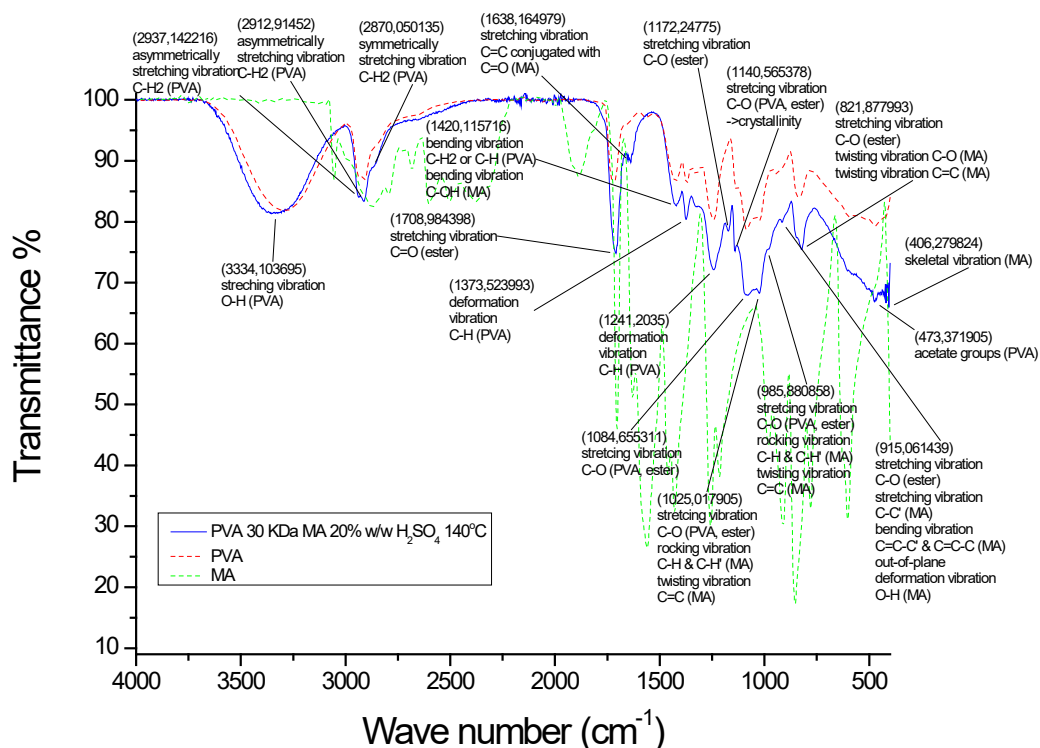
PVA 30 KDa MA 20% wt H₂SO₄ 140°C

Η κορυφή στα 3334 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης O-H των αλκοολομάδων του PVA [23]. Οι κορυφές στα 2937 cm^{-1} και στα 2913 cm^{-1} αντιστοιχούν στην ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H₂ των αλκυλομάδων PVA και η κορυφή στα 2870 cm^{-1} αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνηση τάσης C-H₂ των αλκυλομάδων PVA [23,44]. Η κορυφή στα 1420 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-H₂ των αλκυλομάδων και στη δόνηση κάμψης C-H των αλκοολομάδων του PVA [23,44,45]. Οι κορυφές των μεθυλενίων θεωρούνται σταθερές [45]. Η κορυφή της δόνησης τάσης O-H είναι ασθενέστερη από τις κορυφές της δόνησης τάσης C-H₂ του PVA ενώ στο φάσμα του PVA είναι ισχυρότερη. Αυτό σημαίνει έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί με τις εστερικές γέφυρες που έχουν σχηματίσει OH-ομάδες του PVA με COOH-ομάδες από το MA.

Η κορυφή στα 1709 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης C=O [62-64]. Η συγκεκριμένη κορυφή αποδίδονται στις εστερικές γέφυρες [62-64] και δεν μπορεί να οφείλεται στις δονήσεις τάσης C=O και C-O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc καθώς είναι ισχυρότερη από τις κορυφές που αποδίδονται στα μεθυλένια σε σχέση με

το φάσμα του PVA. Οπότε επικαλύπτει την κορυφή που αποδίδεται σε αυτές τις δονήσεις [23].

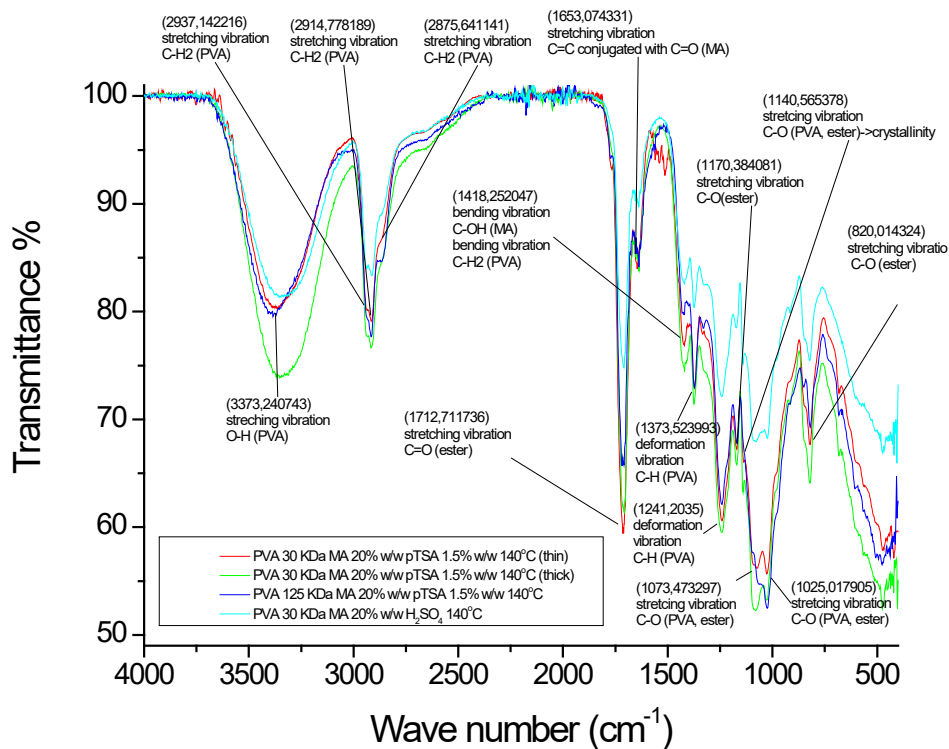
Η ζώνη κορυφών γύρω από τα 1638 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις τάσης C=C των ανθράκων MA [49,64]. Η κορυφή στα 1420 cm^{-1} μπορεί να οφείλεται επιπλέον στη δόνηση κάμψης C-OH του MA [49]. Οι κορυφές στα 1374 cm^{-1} και στα 1241 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1172 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44,63]. Η κορυφή στα 1141 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O που σχετίζεται με την κρυσταλλικότητα του PVA [23]. Επίσης, μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44]. Οι κορυφές στα 1085 cm^{-1} και στα 1025 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση τάσης C-O του PVA [23] και στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O-C της εστερικής γέφυρας [44]. Η κορυφή στα 986 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44]. Οι κορυφές στα 1025 cm^{-1} και στα 986 cm^{-1} μπορούν ακόμη να οφείλονται στη δόνηση αιώρησης C-H και C-H' και στη δόνηση συστροφής C=C του MA [44,49]. Οι κορυφές στα 915 cm^{-1} και στα 822 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44] και σε δονήσεις του MA [49]. Η κορυφή στα 472 cm^{-1} οφείλεται σε δόνηση των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 406 cm^{-1} οφείλεται στη σκελετική δόνηση των ανθράκων του MA [44].



Διάγραμμα 4.23: Φάσμα FT-IR PVA 30 KDa MA 20% H₂SO₄ 140°C.

4.5.8 Σύγκριση φασμάτων FT-IR μεμβρανών με διασταυρωτή MA

Από τη σύγκριση των φασμάτων FT-IR των μεμβρανών με διασταυρωτή MA προκύπτει ότι και στις τέσσερις έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί καθώς σε όλες τις περιπτώσεις η κορυφή της δόνησης τάσης O-H των αλκοολομάδων του PVA είναι ασθενέστερη ως προς τις κορυφές των μεθυλενίων σε σχέση με το φάσμα του PVA. Επίσης, η κορυφή που αποδίδεται στη δόνηση τάσης C=O είναι ισχυρότερη από την κορυφή που αποδίδεται στο PVAc και την επικαλύπτει. Δεν παρατηρείται κάποια ουσιαστική διαφορά με την αλλαγή του καταλύτη από pTSA σε H₂SO₄ οπότε έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί πιθανώς με παρόμοια έκταση.



Διάγραμμα 4.24: Σύγκριση φασμάτων FT-IR μεμβρανών με διασταυρωτή MA.

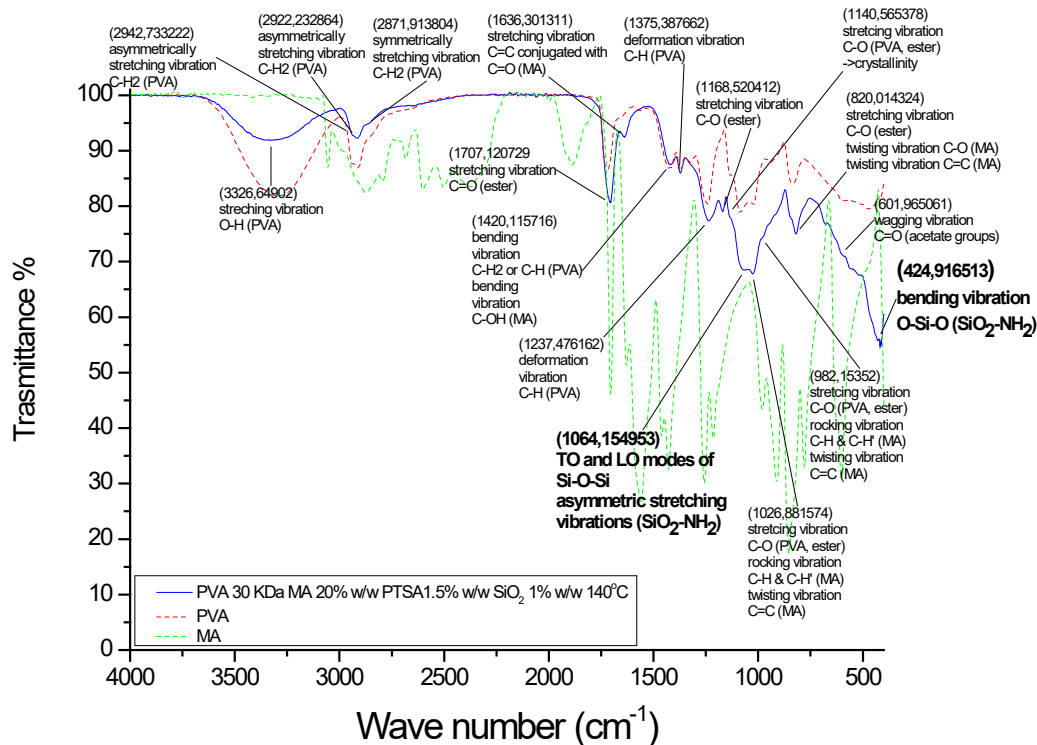
4.5.9 Φάσμα FT-IR μεμβράνης με διασταυρωτή MA και προσθήκη MSNs-NH₂

PVA 30 KDa MA 20% wt PTSA 1.5% wt MSNs-NH₂ 1% wt 140°C

Η κορυφή στα 3377 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση τάσης O-H των αλκοολομάδων του PVA [23]. Οι κορυφές στα 2943 cm⁻¹ και στα 2922 cm⁻¹ αποδίδονται στην ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H₂ των αλκυλομάδων PVA και η κορυφή στα 2872 cm⁻¹ αποδίδεται στην αντίστοιχη συμμετρική [23,44]. Η κορυφή στα 1420 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης C-H₂ των αλκυλομάδων και στη δόνηση κάμψης C-H των αλκοολομάδων του PVA [23,44,45]. Οι κορυφές των μεθυλενίων θεωρούνται σταθερές [45]. Η κορυφή της δόνησης τάσης O-H είναι ασθενέστερη από τις κορυφές της δόνησης τάσης C-H₂ του PVA ενώ στο φάσμα του PVA είναι ισχυρότερη. Αυτό σημαίνει ότι OH-ομάδες του PVA έχουν σχηματίσει εστερικές γέφυρες με COOH-ομάδες από το MA και έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί.

Η κορυφή στα 1707 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση τάσης C=O [62-64]. Η συγκεκριμένη κορυφή αποδίδεται στις εστερικές γέφυρες [62-64] και δεν μπορεί να οφείλεται στις δονήσεις τάσης C=O και C-O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc καθώς είναι ισχυρότερη από τις κορυφές που αποδίδονται στα μεθυλένια σε σχέση με το φάσμα του PVA. Οπότε επικαλύπτουν την κορυφή που σχετίζεται με αυτές τις δονήσεις [23].

Η κορυφή στα 1636 cm⁻¹ αποδίδεται στις δονήσεις τάσης C=C των ανθράκων MA [49,64]. Η κορυφή στα 1420 cm⁻¹ αποδίδεται επιπρόσθετα στη δόνηση κάμψης C-OH του MA [49]. Οι κορυφές στα 1375 cm⁻¹ και στα 1237 cm⁻¹ οφείλονται στη δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1169 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44,63]. Η κορυφή στα 1141 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O ενός τμήματος μίας πολυμερικής αλυσίδας του PVA η οποία δείχνει την κρυσταλλικότητα του PVA [23]. Επίσης, μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44]. Η κορυφή στα 1027 cm⁻¹ αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O-C της εστερικής γέφυρας [44] και στη δόνηση τάσης C-O του PVA [23]. Η κορυφή που συναντάται κοντά στα 1090 cm⁻¹ και συνδυάζεται με την προηγούμενη κορυφή δεν είναι ευκρινής διότι επικαλύπτεται από την κορυφή στα 1064 cm⁻¹ που αποδίδεται στην ασυμμετρική δόνηση τάσης Si-O-Si των MSNs-NH₂ [60]. Η κορυφή στα 982 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44]. Οι κορυφές στα 1027 cm⁻¹ και στα 980 cm⁻¹ μπορούν ακόμη να αποδοθούν στη δόνηση αιώρησης C-H και C-H' και στη δόνηση συστροφής C=C του MA [44,49]. Η κορυφή στα 820 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O της εστερικής γέφυρας [44] και σε δονήσεις του MA [49]. Η κορυφή στα 425 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης O-Si-O των MSNs-NH₂ [60]. Η παρουσία των MSNs-NH₂ δεν φαίνεται να επηρεάζει τη διαδικασία σχηματισμού σταυροδεσμών.



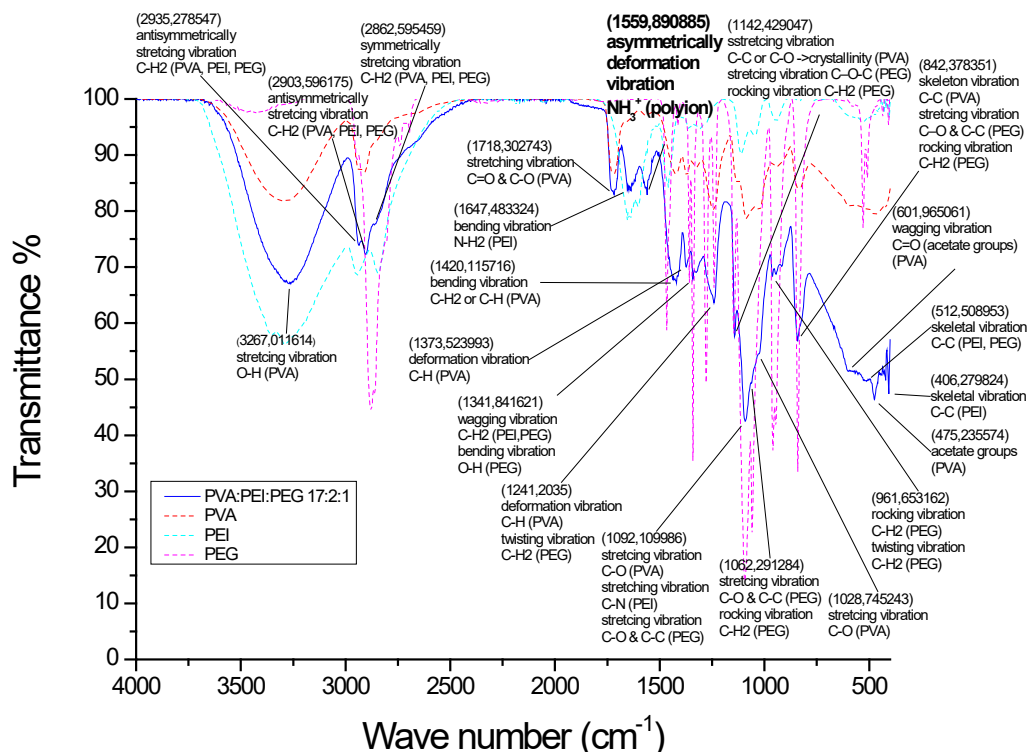
Διάγραμμα 4.25: Φάσμα FT-IR PVA 30 KDa MA 20% wt PTSA 1.5% wt MSNs-NH₂ 1% wt 140°C.

4.5.10 Φάσματα FT-IR μεμβρανών με διασταυρωτή PEI

PVA 30 KDa PEI PEG volume ratio 17:2:1 120°C

Η κορυφή στα 3267 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση τάση O-H των αλκοολομάδων του PVA [23]. Η κορυφή επικαλύπτει τις κορυφές που οφείλονται στη δόνηση τάσης O-H του PEG [44,58] και τη δόνηση τάσης N-H [13,44,56]. Οι κορυφές στα 2935 cm⁻¹ και στα 2904 cm⁻¹ αντιστοιχούν στην ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H2 και η κορυφή στα 2863 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνηση τάσης C-H2 του PVA, του PEI και του PEG [13,23,44,56,58]. Η κορυφή στα 1718 cm⁻¹ οφείλεται στις δονήσεις τάσης C=O και C-O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [23]. Η κορυφή στα 1647 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης N-H2 των πρωτοταγών αμινών του PEI [13,44,57]. Η κορυφή στα 1560 cm⁻¹ αποδίδεται στην ασυμμετρική δόνηση διαμόρφωσης του πολυιόντος NH₃⁺ [44]. Η κορυφή στα 1420 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση κάμψης C-H2 των αλκυλομάδων ή C-H των αλκοολομάδων του PVA [23,44,45]. Η κορυφή στα 1374 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1342 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση σείσης C-H2 του PEG [59] και ίσως και του PEI [56] και στη δόνηση κάμψης O-H του PEG [58]. Η κορυφή στα 1241 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44] και στη δόνηση συστροφής C-H2 του PEG [59]. Η κορυφή στα 1142 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνηση τάσης C-C ή στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O του PVA που σχετίζεται με την κρυσταλλικότητα [23], στη δόνηση τάσης C-O-C [58,59] του PEG και στη δόνηση αιώρησης C-H2 [59] του PEG. Η κορυφή στα 1092 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O των αλκοολομάδων του PVA [44], στη δόνηση τάσης C-N του PEI [56], στη δόνηση τάσης C-O του PEG [13,59] και στη δόνηση τάσης C-C του PEG [59]. Η κορυφή στα 1062 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O του PEG [13,59], στη δόνηση τάσης C-C του PEG [59] και στη δόνηση αιώρησης C-H2 του PEG [59]. Η κορυφή στα 1029 cm⁻¹ οφείλεται

στη δόνηση τάσης C-O των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 962 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση αιώρησης και στη δόνηση συστροφής C-H2 του PEG [59]. Η κορυφή στα 842 cm^{-1} οφείλεται στη σκελετική δόνηση C-C του PVA [44,46], στη δόνηση τάσης C-O, στη δόνηση τάσης C-C και στη δόνηση αιώρησης C-H2 του PEG [59]. Η κορυφή στα 602 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση σείσης του C=O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 513 cm^{-1} οφείλεται στη σκελετική δόνηση C-C του PEI και του PEG [44]. Η κορυφή στα 475 cm^{-1} αποδίδεται σε δόνηση των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 406 cm^{-1} οφείλεται στη σκελετική δόνηση C-C του PEI [44].

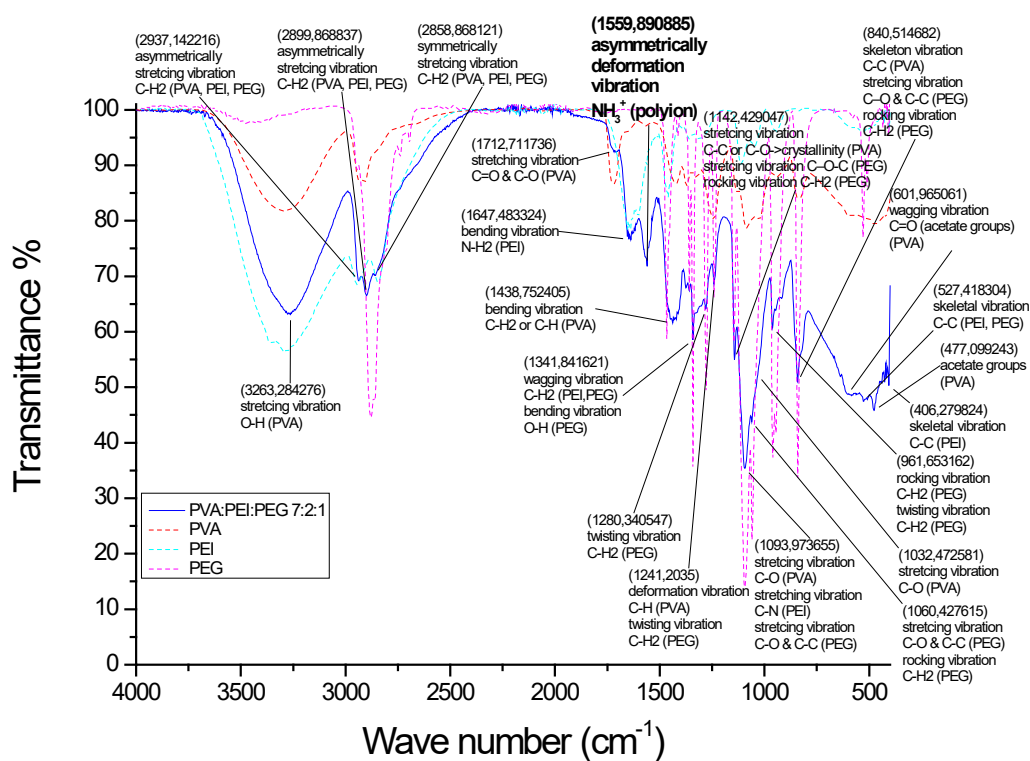


Διάγραμμα 4.26: Φάσμα FT-IR PVA 30 KDa PEI PEG volume ratio 17:2:1 120°C.

PVA 30 KDa PEI PEG volume ratio 7:2:1 120°C

Η δόνηση τάση O-H των αλκοολομάδων του PVA παρατηρείται στα 3263 cm^{-1} [23]. Η κορυφή επικαλύπτει τις κορυφές που οφείλονται στη δόνηση τάσης O-H του PEG [44,58] και τη δόνηση τάσης N-H [13,44,56]. Η ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H2 του PVA, του PEI και του PEG εμφανίζεται στα 2937 cm^{-1} και στα 2900 cm^{-1} και η αντίστοιχη συμμετρική δόνηση τάσης εμφανίζεται στα 2859 cm^{-1} [13,23,44,56,58]. Οι δονήσεις τάσης C=O και C-O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc παρατηρούνται στα 1713 cm^{-1} [23]. Η δόνηση τάσης N-H2 των πρωτοταγών αμινών του PEI εμφανίζεται στα 1647 cm^{-1} [13,44,57]. Η κορυφή στα 1560 cm^{-1} οφείλεται στην ασυμμετρική δόνηση διαμόρφωσης του πολυϊόντος NH_3^+ [44]. Η κορυφή στα 1439 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-H2 των αλκυλομάδων ή C-H των αλκοολομάδων του PVA [23,44,45]. Η κορυφή στα 1342 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση σείσης C-H2 του PEG [59] και ίσως και του PEI [56] και στη δόνηση κάμψης O-H του PEG [58]. Οι κορυφές στα 1280 cm^{-1} και στα 1241 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση συστροφής C-H2 του PEG [59]. Η κορυφή στα 1241 cm^{-1} αντιστοιχεί και στη δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1142 cm^{-1} οφείλεται στη συμμετρική δόνηση τάσης C-C ή στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O του PVA που σχετίζεται με την κρυσταλλικότητα [23], στη δόνηση τάσης C-O-C [58,59] του PEG και στη δόνηση

αιώρησης C-H2 [59] του PEG. Η κορυφή στα 1094 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O των αλκοολομάδων του PVA [44], στη δόνηση τάσης C-N του PEI [56], στη δόνηση τάσης C-O του PEG [13,59] και στη δόνηση τάσης C-C του PEG [59]. Η κορυφή στα 1060 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O του PEG [13,59], στη δόνηση τάσης C-C του PEG [59] και στη δόνηση αιώρησης C-H2 του PEG [59]. Η κορυφή στα 1032 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 962 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση αιώρησης και στη δόνηση συστροφής C-H2 του PEG [59]. Η κορυφή στα 841 cm^{-1} αντιστοιχεί στη σκελετική δόνηση C-C του PVA [44,46], στη δόνηση τάσης C-O, στη δόνηση τάσης C-C και στη δόνηση αιώρησης C-H2 του PEG [59]. Η κορυφή στα 602 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση σείσης του C=O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 527 cm^{-1} αποδίδεται στη σκελετική δόνηση C-C του PEI και του PEG [44]. Η κορυφή στα 477 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δόνηση των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 406 cm^{-1} οφείλεται στη σκελετική δόνηση C-C του PEI [44].

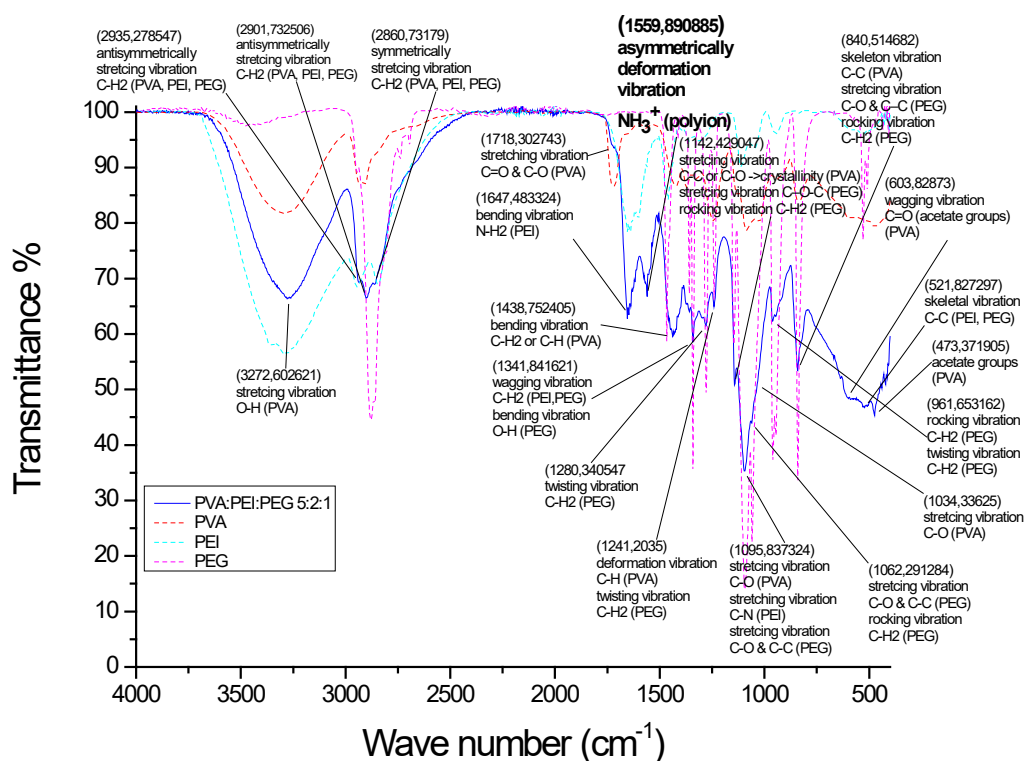


Διάγραμμα 4.27: Φάσμα FT-IR PVA 30 KDa PEI PEG volume ratio 7:2:1 120°C .

PVA 30 KDa PEI PEG volume ratio 5:2:1 120°C

Η δόνηση τάση O-H των αλκοολομάδων του PVA εμφανίζεται στα 3233 cm^{-1} [23]. Η κορυφή επικαλύπτει τις κορυφές που οφείλονται στη δόνηση τάσης O-H του PEG [44,58] και τη δόνηση τάσης N-H [13,44,56]. Η ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H2 του PVA, του PEI και του PEG παρατηρείται στα 2935 cm^{-1} και στα 2902 cm^{-1} και η αντίστοιχη συμμετρική δόνηση τάσης παρατηρείται στα 2861 cm^{-1} [13,23,44,56,58]. Οι δονήσεις τάσης C=O και C-O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc εμφανίζονται στα 1718 cm^{-1} [23]. Η δόνηση τάσης N-H2 των πρωτοταγών αμινών του PEI παρατηρείται στα 1647 cm^{-1} [13,44,57]. Η κορυφή στα 1560 cm^{-1} αποδίδεται στην ασυμμετρική δόνηση διαμόρφωσης του πολυιόντος NH_3^+ [44]. Η κορυφή στα 1439 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης C-H2 των αλκυλομάδων ή C-H των αλκοολομάδων του PVA [23,44,45]. Η κορυφή στα 1342 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση σείσης C-H2 του PEG [59] και ίσως και του PEI [56] και στη δόνηση

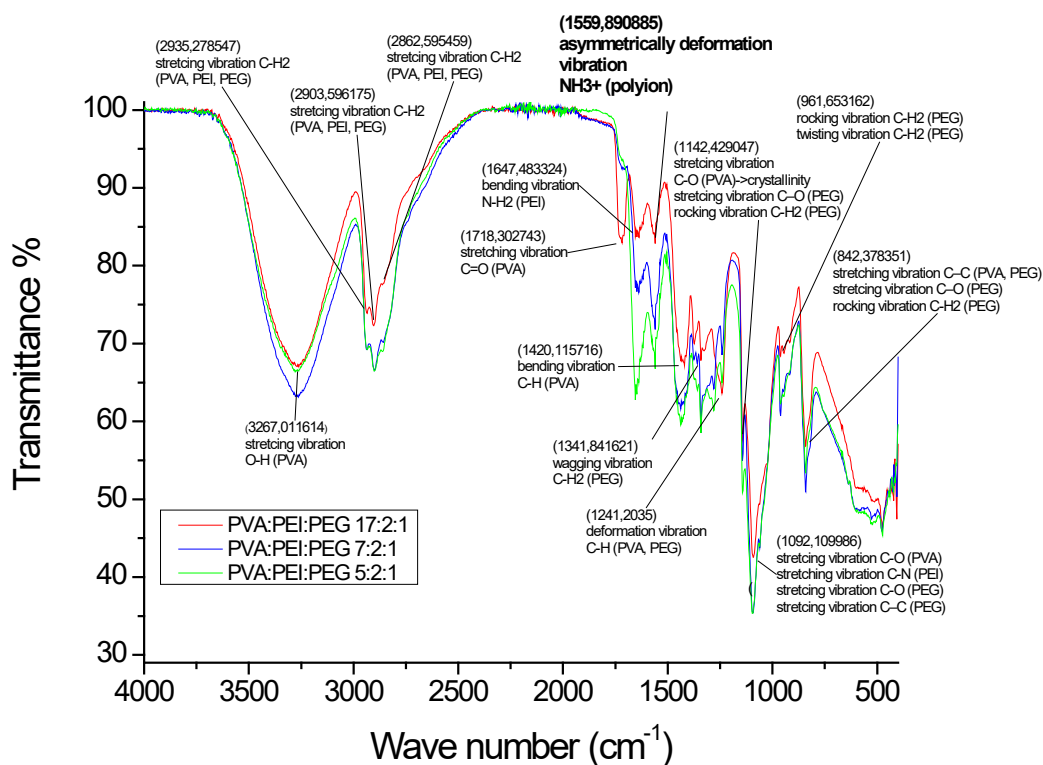
κάμψης O-H του PEG [58]. Οι κορυφές στα 1280 cm^{-1} και στα 1241 cm^{-1} αντιστοιχούν στη δόνηση συστροφής C-H2 του PEG [59]. Η κορυφή στα 1241 cm^{-1} αποδίδεται και στη δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1142 cm^{-1} αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση τάσης C-C ή στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O του PVA που σχετίζεται με την κρυσταλλικότητα [23], στη δόνηση τάσης C-O-C [58,59] του PEG και στη δόνηση αιώρησης C-H2 [59] του PEG. Η κορυφή στα 1096 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O των αλκοολομάδων του PVA [44], στη δόνηση τάσης C-N του PEI [56], στη δόνηση τάσης C-O του PEG [13,59] και στη δόνηση τάσης C-C του PEG [59]. Η κορυφή στα 1062 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης C-O του PEG [13,59], στη δόνηση τάσης C-C του PEG [59] και στη δόνηση αιώρησης C-H2 του PEG [59]. Η κορυφή στα 1034 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 962 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση αιώρησης και στη δόνηση συστροφής C-H2 του PEG [59]. Η κορυφή στα 841 cm^{-1} αποδίδεται στη σκελετική δόνηση C-C του PVA [44,46], στη δόνηση τάσης C-O, στη δόνηση τάσης C-C και στη δόνηση αιώρησης C-H2 του PEG [59]. Η κορυφή στα 604 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση σείσης του C=O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 522 cm^{-1} οφείλεται στη σκελετική δόνηση C-C του PEI και του PEG [44]. Η κορυφή στα 473 cm^{-1} αποδίδεται σε δόνηση των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44].



Διάγραμμα 4.28: Φάσμα FT-IR PVA 30 KDa PEI PEG volume ratio 5:2:1 120°C.

4.5.11 Σύγκριση φασμάτων FT-IR μεμβρανών με διασταυρωτή PEI

Από τη σύγκριση των φασμάτων FT-IR των μεμβρανών με διασταυρωτή PEI παρατηρείται ότι και στα τρία φάσματα υπάρχει η κορυφή στα 1560 cm^{-1} που αποδίδεται στην ασυμμετρική δόνηση διαμόρφωσης του πολυιόντος NH_3^+ . Το συγκεκριμένο πολυϊόν αποτελεί απόδειξη του σχηματισμού ιοντικών σταυροδεσμών που συμβαίνει ανάμεσα σε μία πρωτονιωμένη NH_2 -ομάδα του PEI και σε μία αποπρωτονιωμένη OH -ομάδα του PVA. Δηλαδή και στις τρεις μεμβράνες έχουν σχηματιστεί ιοντικοί σταυροδεσμοί. Εφόσον σχηματίζεται το πολυϊόν NH_3^+ πρέπει NH_2 -ομάδες να «καταναλώνονται». Από τις τρεις μεμβράνες, στη μεμβράνη 7:2:1 παρατηρείται ότι η ένταση της κορυφής του πολυιόντος NH_3^+ είναι πιο έντονη από την ένταση της κορυφής στα 1647 cm^{-1} που αποδίδεται στη δόνηση τάσης N-H2 των πρωτοταγών αμινών του PEI σε σχέση με τις άλλες δύο. Αυτό σημαίνει ότι στη μεμβράνη 7:2:1 πιθανώς να έχουν σχηματιστεί ιοντικοί σταυροδεσμοί σε πιο εκτεταμένο βαθμό.

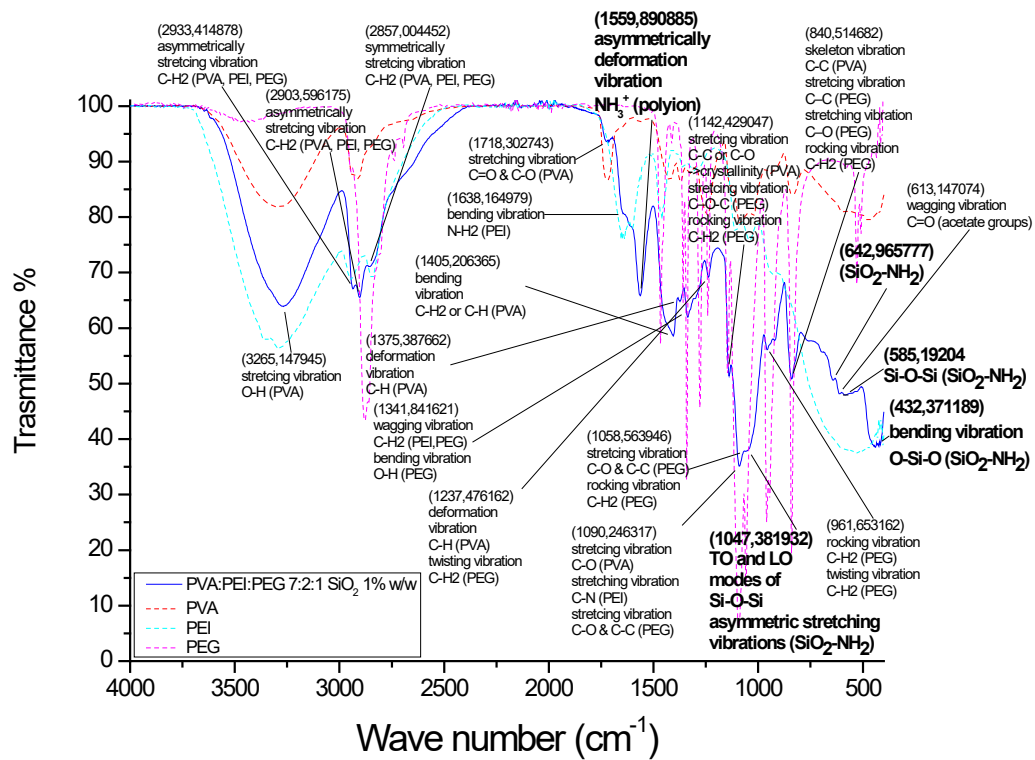


Διάγραμμα 4.29: Σύγκριση φασμάτων μεμβρανών FT-IR μεμβρανών με διασταυρωτή PEI.

4.5.12 Φάσμα FT-IR μεμβράνης με διασταυρωτή PEI και προσθήκη MSNs-NH₂

PVA 30 KDa PEI PEG volume ratio 7:2:1 MSNs-NH₂ 1% wt 120°C

Η κορυφή στα 3265 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση τάση O-H των αλκοολομάδων του PVA [23]. Η κορυφή επικαλύπτει τις κορυφές που οφείλονται στη δόνηση τάσης O-H του PEG [44,58] και τη δόνηση τάσης N-H [13,44,56]. Οι κορυφές στα 2933 cm⁻¹ και στα 2904 cm⁻¹ οφείλονται στην ασυμμετρική δόνηση τάσης C-H₂ του PVA, του PEI και του PEG και η κορυφή στα 2857 cm⁻¹ οφείλεται στην αντίστοιχη συμμετρική [13,23,44,56,58]. Η κορυφή στα 1718 cm⁻¹ αποδίδεται στις δονήσεις τάσης C=O και C-O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [23]. Η κορυφή στα 1638 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση τάσης N-H₂ των πρωτοταγών αμινών του PEI [13,44,57]. Η κορυφή στα 1560 cm⁻¹ αντιστοιχεί στην ασυμμετρική δόνηση διαμόρφωσης του πολυιόντος NH₃⁺ [44]. Η κορυφή στα 1508 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση διαμόρφωσης N-H των MSNs-NH₂ [44]. Η κορυφή στα 1405 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-H₂ των αλκυλομάδων ή C-H των αλκοολομάδων του PVA [23,44,45]. Η κορυφή στα 1375 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1342 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση σείσης C-H₂ του PEG [59] και ίσως και του PEI [56] και στη δόνηση κάμψης O-H του PEG [58]. Η κορυφή στα 1237 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση συστροφής C-H₂ του PEG [59] και στη δόνηση διαμόρφωσης C-H των αλκοολομάδων του PVA [44]. Η κορυφή στα 1142 cm⁻¹ αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση τάσης C-C ή στη συμμετρική δόνηση τάσης C-O του PVA που σχετίζεται με την κρυσταλλικότητα [23], στη δόνηση τάσης C-O-C [58,59] του PEG και στη δόνηση αιώρησης C-H₂ [59] του PEG. Η κορυφή στα 1090 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O των αλκοολομάδων του PVA [44], στη δόνηση τάσης C-N του PEI [56], στη δόνηση τάσης C-O του PEG [13,59] και στη δόνηση τάσης C-C του PEG [59]. Η κορυφή στα 1059 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση τάσης C-O του PEG [13,59], στη δόνηση τάσης C-C του PEG [59] και στη δόνηση αιώρησης C-H₂ του PEG [59]. Η κορυφή που εμφανίζεται κοντά στα 1030 cm⁻¹ και συνδυάζεται με την κορυφή στα 1090 cm⁻¹ δεν είναι ευδιάκριτη γιατί επικαλύπτεται από την κορυφή στα 1047 cm⁻¹ που αποδίδεται στην ασυμμετρική δόνηση τάσης Si-O-Si των MSNs-NH₂ [60]. Οι κορυφές στα 962 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση αιώρησης και στη δόνηση συστροφής C-H₂ του PEG [59]. Η κορυφή στα 841 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη σκελετική δόνηση C-C του PVA [44,46], στη δόνηση τάσης C-O, στη δόνηση τάσης C-C και στη δόνηση αιώρησης C-H₂ του PEG [59]. Η κορυφή στα 643 cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί στα MSNs-NH₂ και στις ακετικές ομάδες που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 613 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση σείσης του C=O των ακετικών ομάδων που έχουν μείνει από το PVAc [44]. Η κορυφή στα 585 cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί σε δόνηση Si-O-Si των MSNs-NH₂ και στη σκελετική δόνηση C-C των PVA, PEI, PEG [44]. Η κορυφή στα 432 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης O-Si-O των MSNs-NH₂ [60]. Η παρουσία των MSNs-NH₂ δεν φαίνεται να επηρεάζει τη διαδικασία σχηματισμού σταυροδεσμών.



Διάγραμμα 4.30: Φάσμα FT-IR PVA 30 kDa PEI PEG volume ratio 7:2:1 MSNs- NH_2 1% wt 120°C.

4.6 Απορρόφηση υγρασίας

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι μεμβράνες που μελετήθηκαν για την απορρόφηση νερού, ο χρόνος έκθεσής τους σε περιβάλλον υγρασίας 95% RH και τη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της έκθεσης.

Μεμβράνες	Χρόνος έκθεσης (h)	Θερμοκρασία (°C)
PVA 30 KDa PMDA 20% wt H ₂ SO ₄ 100°C	78	27
PVA 125 KDa PMDA 20% wt H ₂ SO ₄ 100°C	72	28
PVA 30 KDa PMDA 20% wt Clyn 1% wt H ₂ SO ₄ 100°C	72	28
PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH ₂ 1% wt H ₂ SO ₄ 100°C	1008	28
PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C	56	27
PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C	96	28
PVA 30 KDa PEI PEG 120°C	56	27
PVA 30 KDa PEI PEG MSNs-NH ₂ 1% wt 120°C	270	28

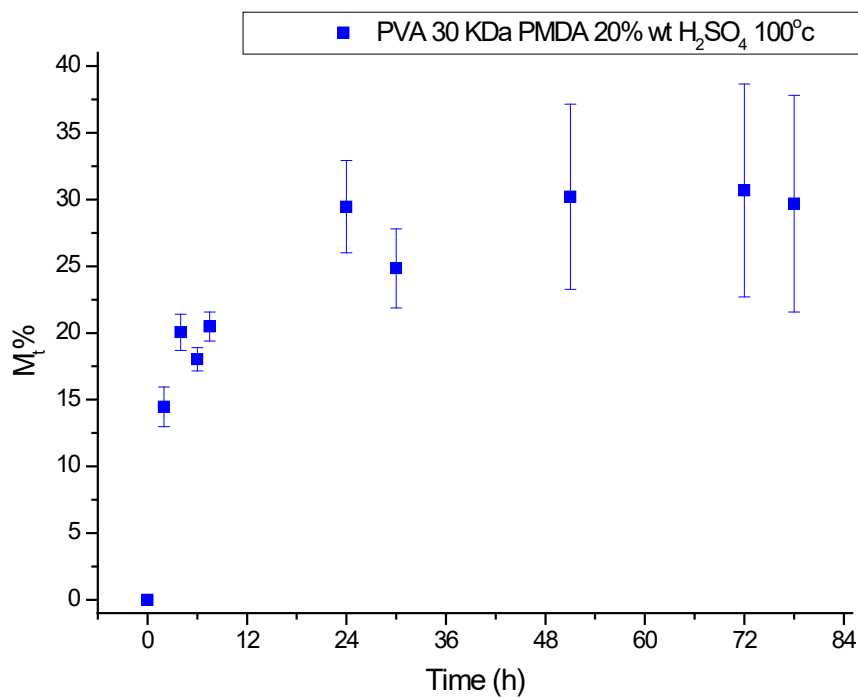
Πίνακας 4.1: Οι μεμβράνες που μελετήθηκαν για την απορρόφηση νερού.

4.6.1 Μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C

Η μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C εκτέθηκε σε περιβάλλον 95% υγρασίας για 78 ώρες σε θερμοκρασία 27°C. Στο Διάγραμμα 4.1 φαίνεται το ποσοστό υγρασίας που απορροφάει η μεμβράνη ως προς το χρόνο έκθεσης. Μέχρι τις 24 h έκθεσης παρατηρείται γρήγορη αύξηση της μάζας της μεμβράνης. Στο χρονικό διάστημα ανάμεσα στις 4 h και στις 6 h παρατηρείται μία ταλάντωση με μικρή μείωση της μάζας. Μετά τις 24 h και μέχρι το τέλος της έκθεσης στις 78 h η μάζα της μεμβράνης φτάνει σε ένα πλατό. Στο χρονικό διάστημα ανάμεσα στις 24 h και στις 30 h παρατηρείται μία ταλάντωση με μείωση της μάζας και στο χρονικό διάστημα ανάμεσα στις 72 h και στις 78 h παρατηρείται επίσης μία ταλάντωση με μικρή μείωση της μάζας. Συγκεκριμένα, από τις 2 h έως τις 24 h έκθεσης παρατηρείται αύξηση της μάζας και το ποσοστό αύξησης μετά από 24 h είναι 29.47%. Η ταλάντωση από τις 4 h έως τις 6 h οδηγεί σε μικρή μείωση του ποσοστού αύξησης της μάζας στο 18.03% μετά από 6 h. Η ταλάντωση από τις 24 h έως τις 30 h οδηγεί σε μείωση του ποσοστού αύξησης της μάζας στο 24.84% μετά από 30 h. Η ταλάντωση από τις 72 h έως τις 78 h οδηγεί σε μείωση του ποσοστού αύξησης της μάζας στο 29.69% μετά από 78 h. Η τελευταία ταλάντωση οφείλεται πιθανώς στο γεγονός ότι το υλικό όταν φτάσει σε σημείο κορεσμού (ισορροπίας) αρχίζει να εκροφεί και να ροφεί ξανά υγρασία. Τέλος, η μάζα φτάνει σε ένα πλατό από τις 24 h έως τις 78 h και το ποσοστό αύξησης της μάζας έχει τιμή κοντά στο 29%.

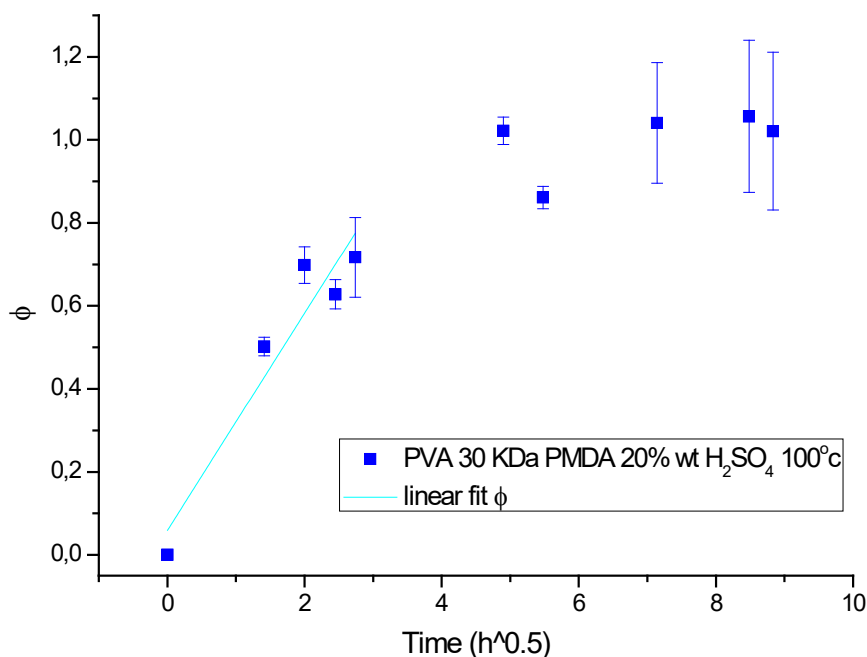
Time (h)	M _t %	SD%
0	0.00	0.00
2	14.46	1.50
4	20.05	1.36
6	18.03	0.87
7.5	20.48	1.08
24	29.47	3.47
30	24.84	2.97
51	30.21	6.94
72	30.69	7.98
78	29.69	8.12

Πίνακας 4.2: Το ποσοστό απορρόφησης νερού σε κάθε μέτρηση για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C.



Διάγραμμα 4.1: Το ποσοστό απορρόφησης νερού σε συνάρτηση με το χρόνο για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C.

Στο Διάγραμμα 4.2 παρουσιάζεται το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού ως προς την τετραγωνική ρίζα του χρόνου. Παρατηρείται ότι οι αρχικές τιμές παρουσιάζουν γραμμική συσχέτιση με $R^2=0.88$. Η κλίση της ευθείας είναι $\alpha=0.26151 \text{ h}^{-0.5} \pm 0.04674 \text{ h}^{-0.5}$. Το πάχος της μεμβράνης είναι $l=0.099 \pm 0.017 \text{ mm}$. Επομένως, ο συντελεστής διάχυσης είναι $D=1,45827 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.



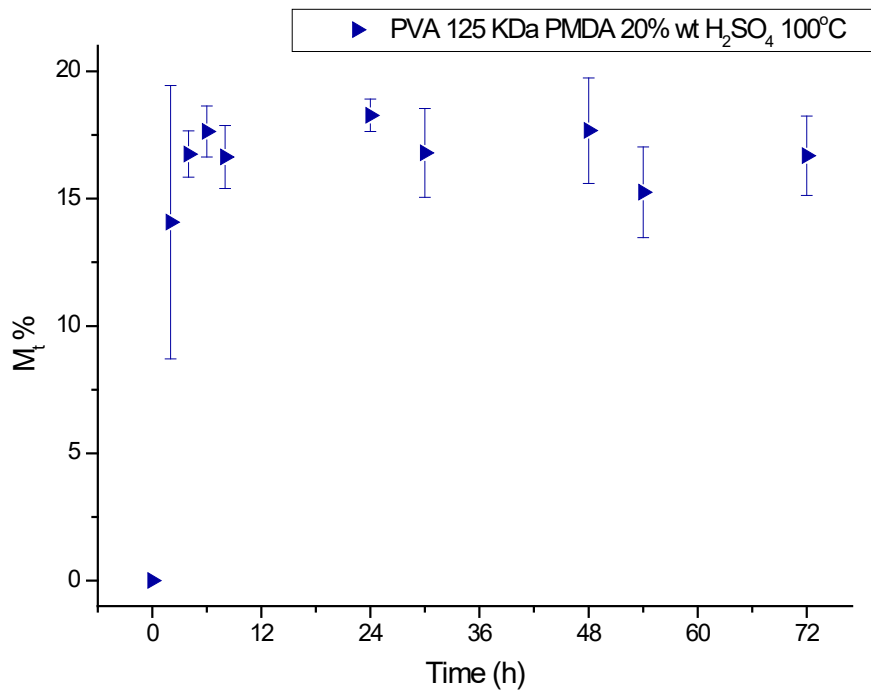
Διάγραμμα 4.2: Το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C. Η κλίση του αρχικού τμήματος είναι $\alpha=0.26151 \text{ h}^{-0.5} \pm 0.04674 \text{ h}^{-0.5}$ με $R^2=0.88$.

4.6.2 Μεμβράνη PVA 125 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C

Η μεμβράνη PVA 125 KDa PMDA 20% w/w H₂SO₄ 100°C εκτέθηκε σε περιβάλλον 95% υγρασίας για 72 ώρες σε θερμοκρασία 28°C. Στο Διάγραμμα 4.3 φαίνεται το ποσοστό υγρασίας που απορροφάει η μεμβράνη ως προς το χρόνο έκθεσης. Μέχρι τις 6 h έκθεσης παρατηρείται γρήγορη αύξηση της μάζας της μεμβράνης. Μετά τις 6 h και μέχρι το τέλος της έκθεσης στις 72 h η μάζα της μεμβράνης φτάνει σε ένα πλατό. Σε αυτό το χρονικό διάστημα παρατηρούνται ταλαντώσεις με μικρές αυξήσεις και μειώσεις της μάζας. Συγκεκριμένα, από τις 2 h έως τις 6 h έκθεσης παρατηρείται συνεχής αύξηση της μάζας και το ποσοστό αύξησης μετά από 6 h είναι 17.64%. Οι ταλαντώσεις από τις 6 h έως τις 72 h κυμαίνονται σε αυξήσεις και μειώσεις του ποσοστού αύξησης της μάζας της τάξεως του 1-2%. Οι ταλαντώσεις οφείλονται πιθανώς στο γεγονός ότι το υλικό όταν φτάσει σε σημείο κορεσμού (ισορροπίας) αρχίζει να εκροφεί και να ροφεί ξανά υγρασία. Τέλος, η μάζα φτάνει σε ένα πλατό από τις 6 h έως τις 72 h και το ποσοστό αύξησης της μάζας έχει τιμή κοντά στο 17%.

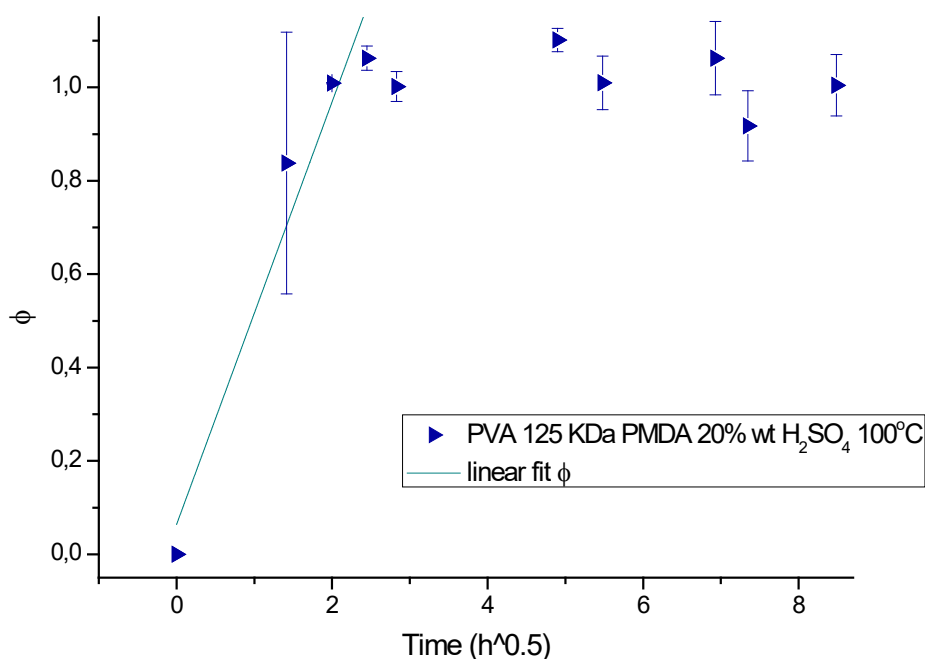
Time (h)	M _t %	SD%
0	0.00	0.00
2	14.07	5.37
4	16.75	0.91
6	17.64	1.01
8	16.64	1.24
24	18.27	0.64
30	16.79	1.74
48	17.67	2.07
54	15.25	1.78
72	16.68	1.56

Πίνακας 4.3: Το ποσοστό απορρόφησης νερού σε κάθε μέτρηση για τη μεμβράνη PVA 125 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C.



Διάγραμμα 4.3: Το ποσοστό απορρόφησης νερού σε συνάρτηση με το χρόνο για τη μεμβράνη PVA 125 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C.

Στο Διάγραμμα 4.4 παρουσιάζεται το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού ως προς την τετραγωνική ρίζα του χρόνου. Παρατηρείται ότι οι αρχικές τιμές παρουσιάζουν γραμμική συσχέτιση με $R^2=0.93$. Η κλίση της ευθείας είναι $\alpha=0.45256 \text{ h}^{-0.5} \pm 0.07243 \text{ h}^{-0.5}$. Το πάχος της μεμβράνης είναι $l=0.112 \pm 0.015 \text{ mm}$. Επομένως, ο συντελεστής διάχυσης είναι $D=5.63752 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.



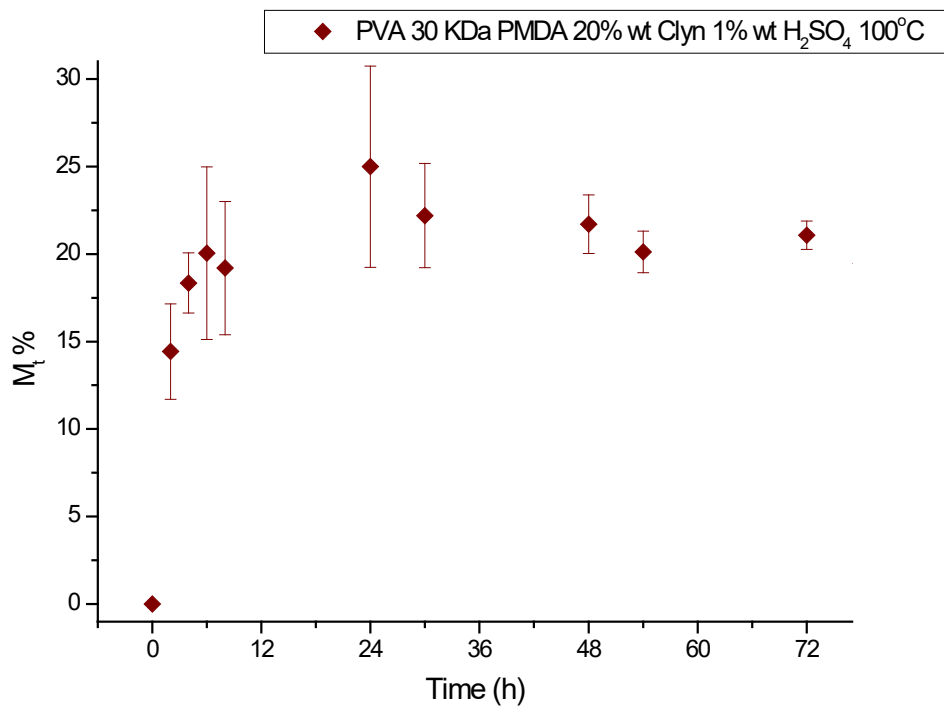
Διάγραμμα 4.4: Το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου για τη μεμβράνη PVA 125 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C. Η κλίση του αρχικού τμήματος είναι $\alpha=0.45256 \text{ h}^{-0.5} \pm 0.07243 \text{ h}^{-0.5}$ με $R^2=0.93$.

4.6.3 Μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt Cl_{yn} 1% wt H₂SO₄ 100°C

Η μεμβράνη PVA 30 KDa 20% PMDA H₂SO₄ Cl_{yn} 1% wt H₂SO₄ 100°C εκτέθηκε σε περιβάλλον 95% υγρασίας για 72 ώρες σε θερμοκρασία 28°C. Στο Διάγραμμα 4.5 φαίνεται το ποσοστό υγρασίας που απορροφάει η μεμβράνη ως προς το χρόνο έκθεσης. Μέχρι τις 6 h έκθεσης παρατηρείται γρήγορη αύξηση της μάζας της μεμβράνης. Μετά τις 30 h και μέχρι το τέλος της έκθεσης στις 72 h η μάζα της μεμβράνης φτάνει σε ένα πλατό. Από τις 6 h έως τις 30 h παρατηρούνται λίγες ταλαντώσεις με μικρή αύξηση της μάζας της μεμβράνης. Συγκεκριμένα, από τις 2 h έως τις 6 h έκθεσης παρατηρείται συνεχής αύξηση της μάζας και το ποσοστό αύξησης μετά από 6 h είναι 20.05%. Οι ταλαντώσεις από τις 6 h έως τις 30 h κυμαίνονται σε αυξήσεις και μειώσεις του ποσοστού αύξησης της μάζας της τάξεως του 1-5%. Τέλος, η μάζα φτάνει σε ένα πλατό από τις 30 h έως τις 72 h και το ποσοστό αύξησης της μάζας έχει τιμή κοντά στο 21%.

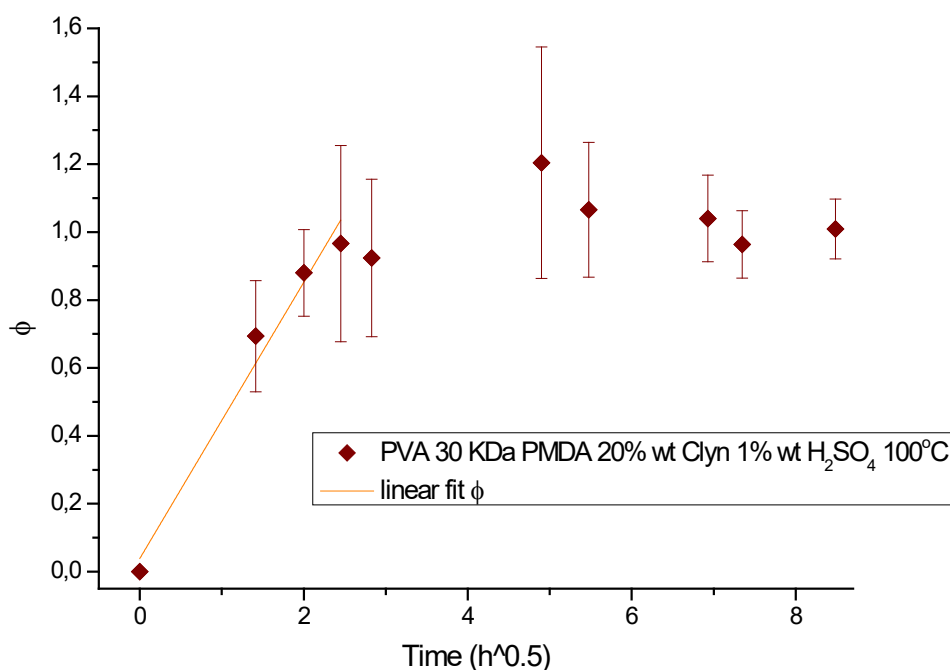
Time (h)	M _t %	SD%
0	0.00	0.00
2	14.43	2.73
4	18.34	1.72
6	20.05	4.93
8	19.19	3.81
24	24.99	5.75
30	22.19	2.98
48	21.70	1.67
54	20.12	1.18
72	21.07	0.81

Πίνακας 4.4: Το ποσοστό απορρόφησης νερού σε κάθε μέτρηση για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt Cl_{yn} 1% wt H₂SO₄ 100°C.



Διάγραμμα 4.5: Το ποσοστό απορρόφησης νερού σε συνάρτηση με το χρόνο για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt Cl_{yn} 1% wt H₂SO₄ 100°C.

Στο Διάγραμμα 4.6 παρουσιάζεται το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού ως προς την τετραγωνική ρίζα του χρόνου. Παρατηρείται ότι οι αρχικές τιμές παρουσιάζουν γραμμική συσχέτιση με $R^2=0.97$. Η κλίση της ευθείας είναι $\alpha=0.40671 \text{ h}^{-0.5} \pm 0.04428 \text{ h}^{-0.5}$. Το πάχος της μεμβράνης είναι $l=0.065 \pm 0.027 \text{ mm}$. Επομένως, ο συντελεστής διάχυσης είναι $D=1.53959 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.



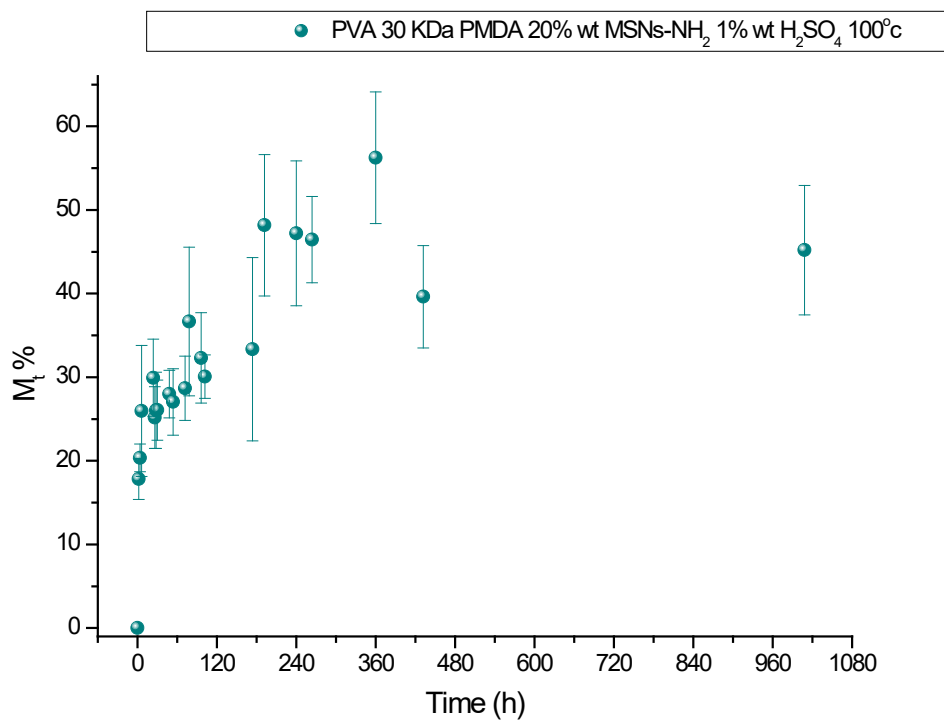
Διάγραμμα 4.6: Το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt Cl yn 1% wt H₂SO₄ 100°C. Η κλίση του αρχικού τμήματος είναι $\alpha=0.40671 \text{ h}^{-0.5} \pm 0.04428 \text{ h}^{-0.5}$ με $R^2=0.97$.

4.6.4 Μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH₂ 1% wt H₂SO₄ 100°C

Η μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH₂ 1% wt H₂SO₄ 100°C εκτέθηκε σε περιβάλλον 95% υγρασίας για 1008 ώρες σε θερμοκρασία 28°C. Στο Διάγραμμα 4.7 φαίνεται το ποσοστό υγρασίας που απορροφάει η μεμβράνη ως προς το χρόνο έκθεσης. Μέχρι τις 24 h έκθεσης παρατηρείται γρήγορη αύξηση της μάζας της μεμβράνης. Μετά τις 24 h και μέχρι το τέλος της έκθεσης στις 1008 h η μάζα της μεμβράνης συνεχίζει να αυξάνεται συνεχώς χωρίς να φτάνει κάποιο πλατό. Μετά από 6 h και μέχρι το τέλος της έκθεσης παρατηρούνται πολλές ταλαντώσεις με αύξηση της μάζας της μεμβράνης. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται δύο στάδια ποσοστού αύξησης μάζας της μεμβράνης. Το αρχικό στάδιο παρατηρείται από τις 2 h έως τις 24 h έκθεσης όπου παρατηρείται μια συνεχής αύξηση του ποσοστού μάζας της μεμβράνης και το ποσοστό αύξησης μετά από 24 h είναι 29.93%. Το επόμενο στάδιο παρατηρείται από τις 24 h έως το τέλος της έκθεσης στις 1008 h όπου παρατηρείται συνεχής αύξηση του ποσοστού μάζας. Στο επόμενο στάδιο η αύξηση του ποσοστού μάζας δεν είναι τόσο γρήγορη όσο στο αρχικό στάδιο. Το μέγιστο ποσοστό αύξησης μάζας παρατηρήθηκε στο 56.24% μετά από 360 h έκθεσης.

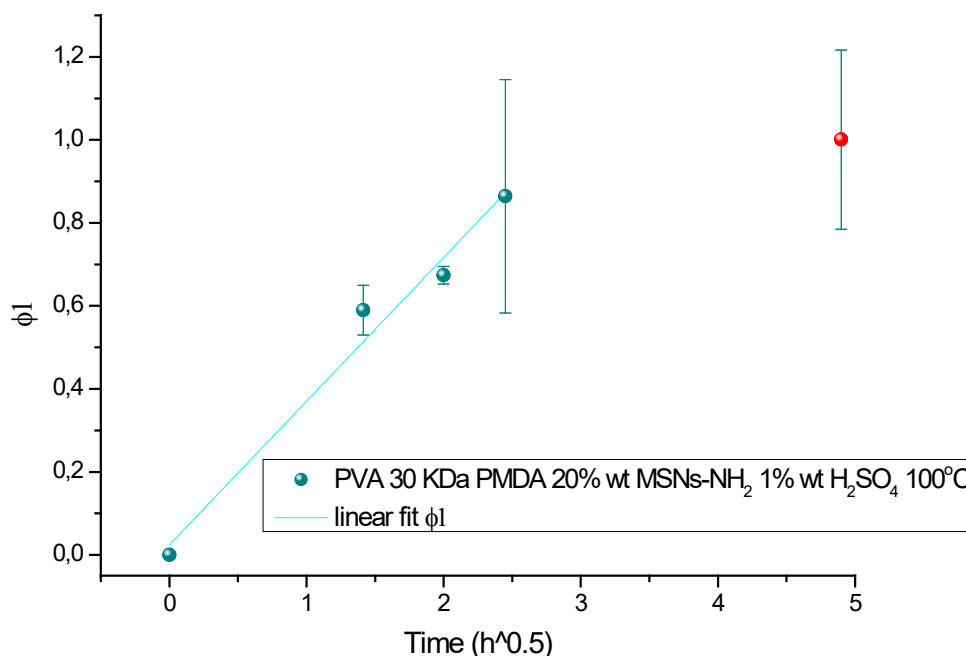
Time (h)	M _t %	SD%
0	0.00	0.00
2	17.84	2.44
4	20.37	1.66
6	25.97	7.83
24	29.93	4.62
26	25.19	3.69
28	26.06	4.56
30	26.06	3.60
48	27.98	2.84
54	27.04	3.98
72	28.69	3.84
78	36.65	8.89
96	32.31	5.41
102	30.08	2.61
174	33.36	10.96
192	48.18	8.45
240	47.21	8.65
264	46.46	5.17
360	56.24	7.86
432	39.62	6.10
1008	45.21	7.74

Πίνακας 4.5: Το ποσοστό απορρόφησης νερού σε κάθε μέτρηση για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH₂ 1% wt H₂SO₄ 100°C



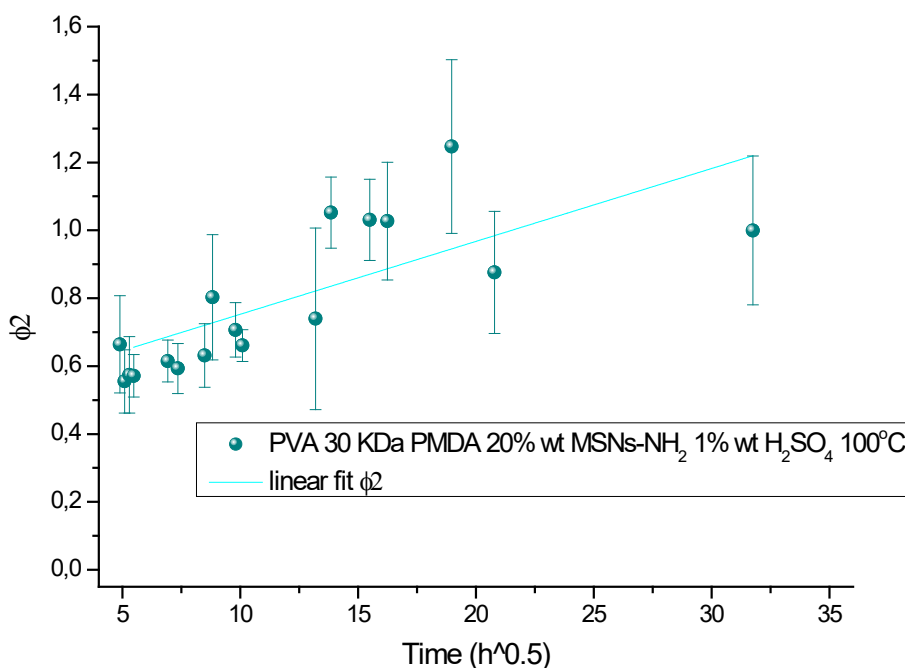
Διάγραμμα 4.7: Το ποσοστό απορρόφησης νερού σε συνάρτηση με το χρόνο για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH₂ 1% wt H₂SO₄ 100°C.

Στο Διάγραμμα 4.8 παρουσιάζεται το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού ως προς την τετραγωνική ρίζα του χρόνου μέχρι τις 24 h. Παρατηρείται ότι οι αρχικές τιμές παρουσιάζουν γραμμική συσχέτιση με $R^2=0.97$. Η κλίση της ευθείας είναι $\alpha=0.34641 \text{ h}^{-0.5} \pm 0.03475 \text{ h}^{-0.5}$. Το πάχος της μεμβράνης είναι $l=0.081 \pm 0.030 \text{ mm}$. Επομένως, ο συντελεστής διάχυσης της πρώτης συμπεριφοράς είναι $D= 1.72972 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.



Διάγραμμα 4.8: Το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH₂ 1% wt H₂SO₄ 100°C κατά το αρχικό στάδιο. Η κλίση του αρχικού τμήματος είναι $\alpha=0.34641 \text{ h}^{-0.5} \pm 0.03475 \text{ h}^{-0.5}$ με $R^2=0.97$.

Στο Διάγραμμα 4.9 παρουσιάζεται το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού ως προς την τετραγωνική ρίζα του χρόνου μετά τις 24 h. Παρατηρείται ότι οι τιμές παρουσιάζουν γραμμική συσχέτιση με $R^2=0.46$. Η κλίση της ευθείας είναι $\alpha=0.02147 \text{ h}^{-0.5} \pm 0.00619 \text{ h}^{-0.5}$. Το πάχος της μεμβράνης είναι $l=0.081 \pm 0.030 \text{ mm}$. Επομένως, ο συντελεστής διάχυσης της δεύτερης συμπεριφοράς είναι $D= 0.00664 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.



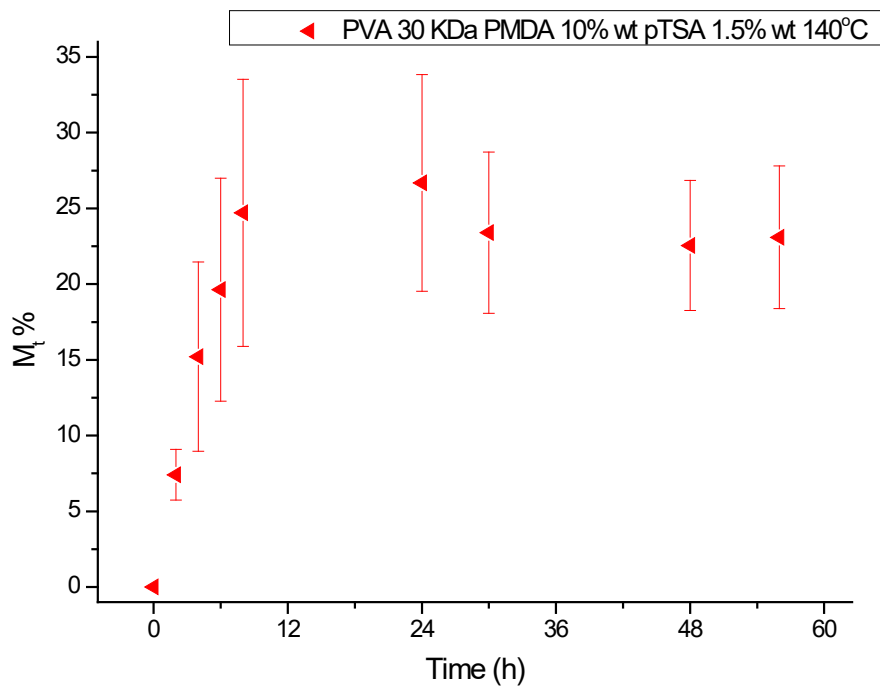
Διάγραμμα 4.9: Το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH₂ 1% wt H₂SO₄ 100°C κατά το επόμενο στάδιο. Η κλίση είναι $\alpha=0.02147 \text{ h}^{-0.5} \pm 0.00619 \text{ h}^{-0.5}$ με $R^2=0.46$.

4.6.5 Μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C

Η μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C εκτέθηκε σε περιβάλλον 95% υγρασίας για 56 ώρες σε θερμοκρασία 27°C. Στο Διάγραμμα 4.10 φαίνεται το ποσοστό υγρασίας που απορροφάει η μεμβράνη ως προς το χρόνο έκθεσης. Μέχρι τις 8 h έκθεσης παρατηρείται γρήγορη αύξηση της μάζας της μεμβράνης. Μετά τις 8 h και μέχρι το τέλος της έκθεσης στις 56 h η μάζα της μεμβράνης φτάνει σε ένα πλατό. Στο χρονικό διάστημα ανάμεσα στις 24 h και στις 30 h παρατηρούνται λίγες ταλαντώσεις με μικρή μείωση της μάζας. Συγκεκριμένα, από τις 2 h έως τις 8 h έκθεσης παρατηρείται συνεχής αύξηση της μάζας και το ποσοστό αύξησης μετά από 8 h είναι 24.71%. Οι μικρές ταλαντώσεις από τις 24 h έως 30 h οδηγούν σε μικρή αύξηση του ποσοστού αύξησης της μάζας στο 26.67% μετά από 30 h. Τέλος, η μάζα φτάνει σε ένα πλατό από τις 24 h έως τις 56 h και το ποσοστό αύξησης της μάζας είναι 23.09% μετά από 56 h.

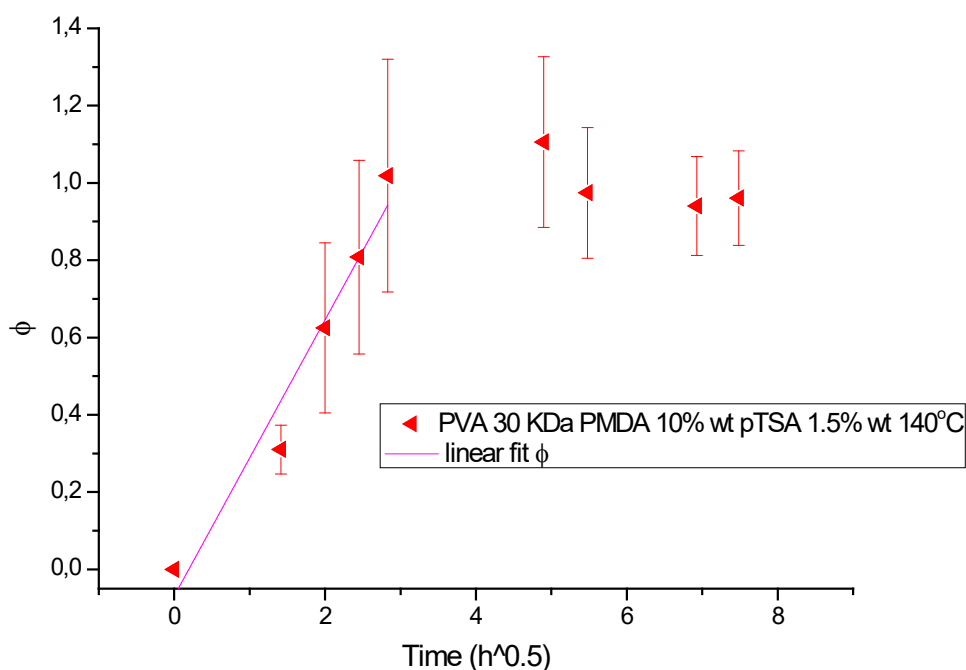
Time (h)	M _t %	SD%
0	0.00	0.00
2	7.41	1.67
4	15.21	6.26
6	19.63	7.36
8	24.71	8.82
24	26.68	7.16
30	23.39	5.32
48	22.54	4.29
56	23.09	4.71

Πίνακας 4.6: Το ποσοστό απορρόφησης νερού σε κάθε μέτρηση για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C.



Διάγραμμα 4.10: Το ποσοστό απορρόφησης νερού σε συνάρτηση με το χρόνο για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C.

Στο Διάγραμμα 4.11 παρουσιάζεται το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού ως προς την τετραγωνική ρίζα του χρόνου. Παρατηρείται ότι οι αρχικές τιμές παρουσιάζουν γραμμική συσχέτιση με $R^2=0.99$. Η κλίση της ευθείας είναι $\alpha=0.35748 \text{ h}^{0.5} \pm 0.04297 \text{ h}^{0.5}$. Το πάχος της μεμβράνης είναι $l=0.238 \pm 0.036 \text{ mm}$. Επομένως, ο συντελεστής διάχυσης είναι $D=15.81550 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.



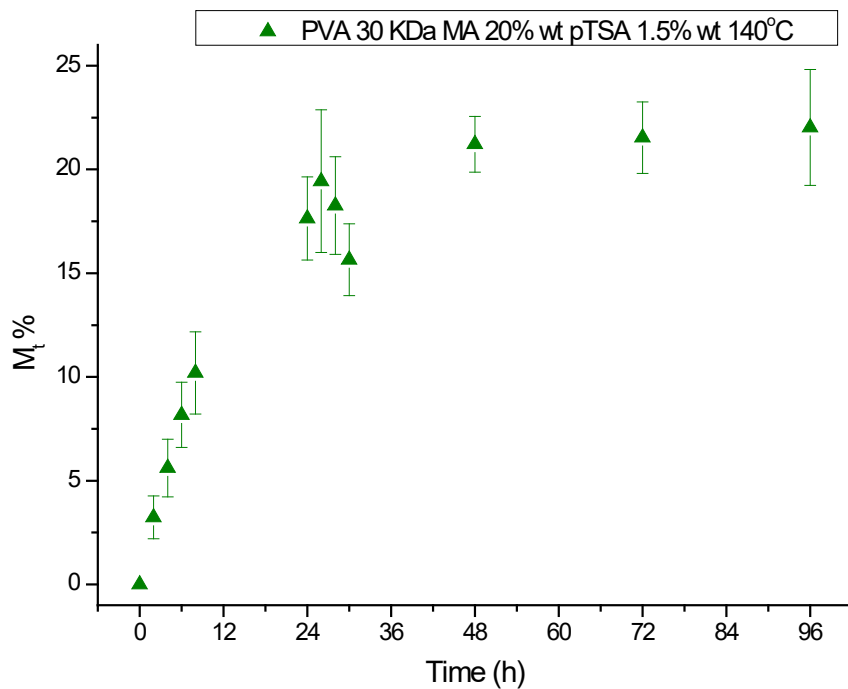
Διάγραμμα 4.11: Το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C. Η κλίση του αρχικού τμήματος είναι $\alpha=0.35748 \text{ h}^{-0.5} \pm 0.04297 \text{ h}^{-0.5}$ με $R^2=0.99$.

4.6.6 Μεμβράνη PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C

Η μεμβράνη PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C εκτέθηκε σε περιβάλλον 95% υγρασίας για 96 ώρες σε θερμοκρασία 28°C. Στο Διάγραμμα 4.12 φαίνεται το ποσοστό υγρασίας που απορροφάει η μεμβράνη ως προς το χρόνο έκθεσης. Μέχρι τις 26 h έκθεσης παρατηρείται γρήγορη αύξηση της μάζας της μεμβράνης. Μετά τις 26 h και μέχρι το τέλος της έκθεσης στις 96 h η μάζα της μεμβράνης φτάνει σε ένα πλατό. Στο χρονικό διάστημα ανάμεσα στις 26 h και στις 30 h παρατηρούνται λίγες ταλαντώσεις με μικρή μείωση της μάζας. Συγκεκριμένα, από τις 2 h έως τις 26 h έκθεσης παρατηρείται συνεχής αύξηση της μάζας και το ποσοστό αύξησης μετά από 26 h είναι 19.43%. Οι μικρές ταλαντώσεις από τις 26 h έως 30 h οδηγούν σε μικρή μείωση του ποσοστού αύξησης της μάζας στο 15.64% μετά από 30 h. Τέλος, η μάζα φτάνει σε ένα πλατό από τις 48 h έως τις 96 h και το ποσοστό αύξησης της μάζας είναι 22.03% μετά από 96 h.

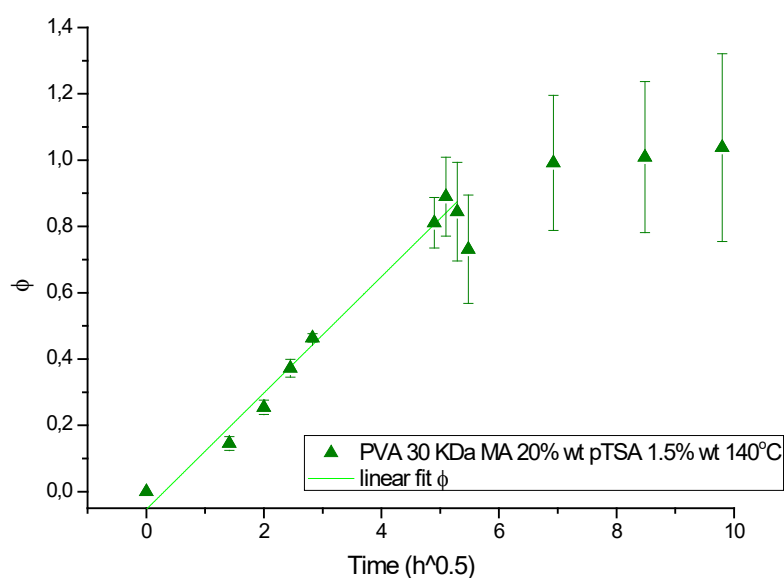
Time (h)	M _t %	SD%
0	0.00	0.00
2	3.24	1.03
4	5.61	1.39
6	8.17	1.57
8	10.20	1.98
24	17.63	2.01
26	19.43	3.44
28	18.26	2.36
30	15.64	1.73
48	21.21	1.34
72	21.53	1.72
96	22.03	2.79

Πίνακας 4.7: Το ποσοστό απορρόφησης νερού σε κάθε μέτρηση για τη μεμβράνη PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C.



Διάγραμμα 4.12: Το ποσοστό απορρόφησης νερού σε συνάρτηση με το χρόνο για τη μεμβράνη PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C.

Στο Διάγραμμα 4.13 παρουσιάζεται το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού ως προς την τετραγωνική ρίζα του χρόνου. Παρατηρείται ότι οι αρχικές τιμές παρουσιάζουν γραμμική συσχέτιση με $R^2=0.98$. Η κλίση της ευθείας είναι $\alpha=0.17550 \text{ h}^{-0.5} \pm 0.00835 \text{ h}^{-0.5}$. Το πάχος της μεμβράνης είναι $l=0.281 \pm 0.028 \text{ mm}$. Επομένως, ο συντελεστής διάχυσης είναι $D=5.31574 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.



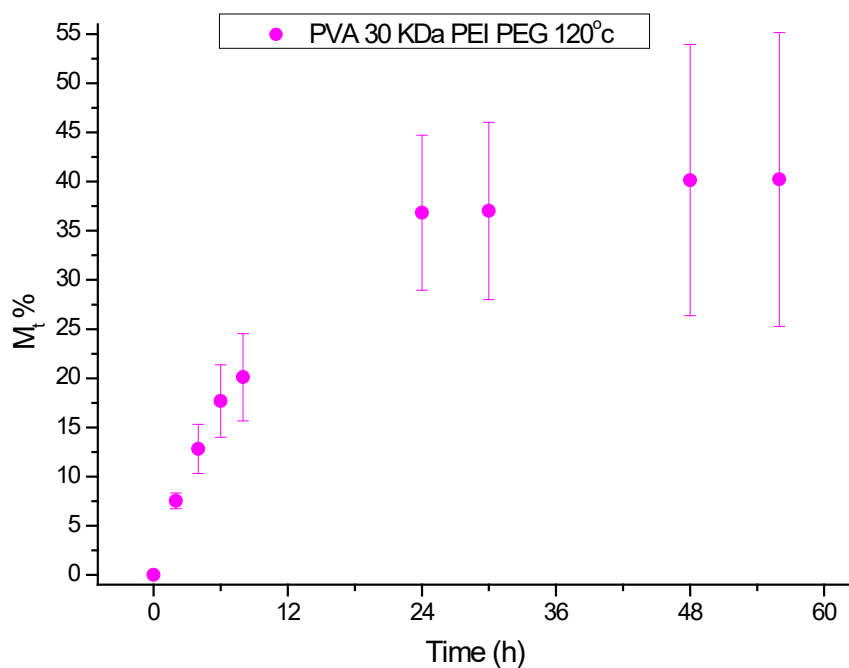
Διάγραμμα 4.13: Το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου για τη μεμβράνη PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C. Η κλίση του αρχικού τμήματος είναι $\alpha=0.17550 \text{ h}^{-0.5} \pm 0.00835 \text{ h}^{-0.5}$ με $R^2=0.98$.

4.6.7 Μεμβράνη PVA 30 KDa PEI PEG 120°C

Η μεμβράνη PVA 30 PEI PEG 120°C εκτέθηκε σε περιβάλλον 95% υγρασίας για 56 ώρες σε θερμοκρασία 27°C. Στο Διάγραμμα 4.14 φαίνεται το ποσοστό υγρασίας που απορροφάει η μεμβράνη ως προς το χρόνο έκθεσης. Μέχρι τις 24 h έκθεσης παρατηρείται γρήγορη αύξηση της μάζας της μεμβράνης. Μετά τις 24 h και μέχρι το τέλος της έκθεσης στις 56 h η μάζα της μεμβράνης φτάνει σε ένα πλατό. Συγκεκριμένα, από τις 2 h έως τις 24 h έκθεσης παρατηρείται συνεχής αύξηση της μάζας και το ποσοστό αύξησης μετά από 24 h είναι 36.84%. Στη συνέχεια, η μάζα φτάνει σε ένα πλατό από τις 24 h έως τις 56 h και το ποσοστό αύξησης της μάζας είναι 40.22% μετά από 56 h.

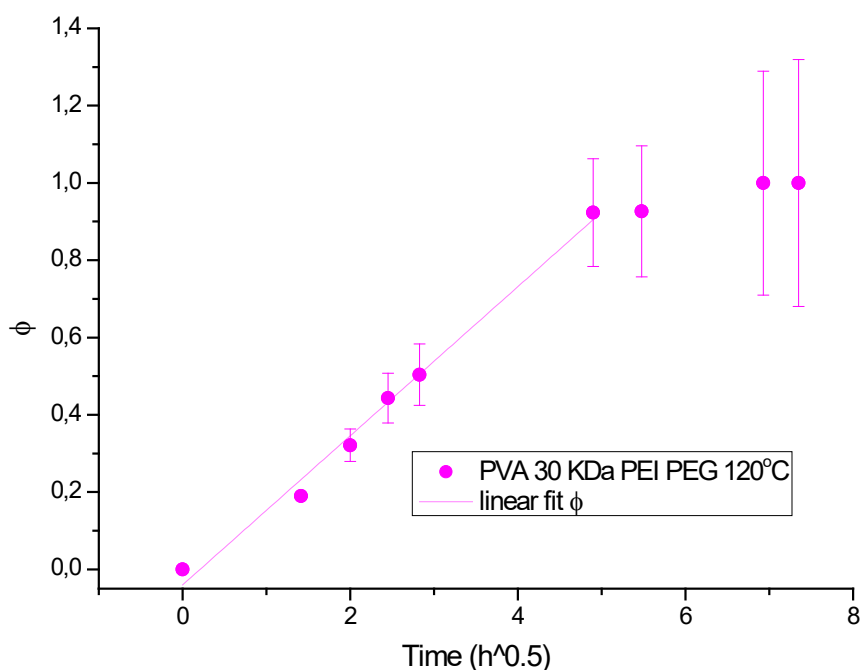
Time (h)	M _t %	SD%
0	0.00	0.00
2	7.53	0.79
4	12.81	2.49
6	17.69	3.69
8	20.10	4.44
24	36.84	7.88
30	37.03	9.02
48	40.15	13.81
56	40.22	14.94

Πίνακας 4.8: Το ποσοστό απορρόφησης νερού σε κάθε μέτρηση για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PEI PEG 120°C.



Διάγραμμα 4.14: Το ποσοστό απορρόφησης νερού σε συνάρτηση με το χρόνο για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PEI PEG 120°C.

Στο Διάγραμμα 4.15 παρουσιάζεται το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού ως προς την τετραγωνική ρίζα του χρόνου. Παρατηρείται ότι οι αρχικές τιμές παρουσιάζουν γραμμική συσχέτιση με $R^2=0.99$. Η κλίση της ευθείας είναι $\alpha=0.19297 \text{ h}^{-0.5} \pm 0.00924 \text{ h}^{-0.5}$. Το πάχος της μεμβράνης είναι $l=0.567 \pm 0.059 \text{ mm}$. Επομένως, ο συντελεστής διάχυσης είναι $D=26.13828 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.



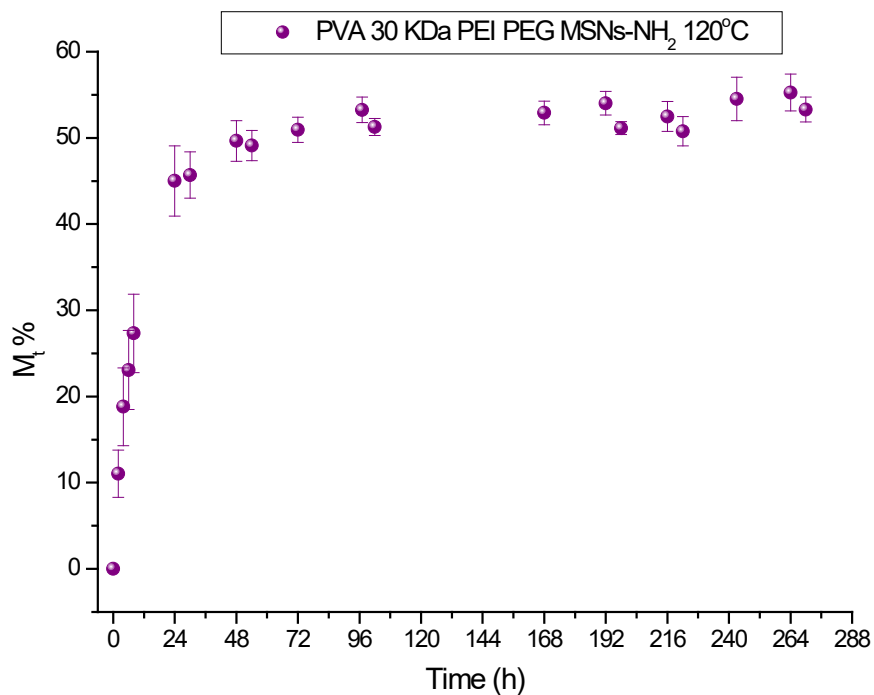
Διάγραμμα 4.15: Το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PEI PEG 120°C. Η κλίση του αρχικού τμήματος είναι $\alpha=0.19297 \text{ h}^{-0.5} \pm 0.00924 \text{ h}^{-0.5}$ με $R^2=0.99$.

4.6.8 Μεμβράνη PVA 30 KDa PEI PEG MSNs-NH₂ 1% wt 120°C

Η μεμβράνη PVA 30 KDa PEI PEG MSNs-NH₂ 1% wt 120°C εκτέθηκε σε περιβάλλον 95% υγρασίας για 270 h σε θερμοκρασία 28°C. Στο Διάγραμμα 4.16 φαίνεται το ποσοστό υγρασίας που απορροφάει η μεμβράνη ως προς το χρόνο έκθεσης. Μέχρι τις 30 h έκθεσης παρατηρείται γρήγορη αύξηση της μάζας της μεμβράνης. Μετά τις 30 h και μέχρι το τέλος της έκθεσης στις 270 h η μάζα της μεμβράνης συνεχίζει να αυξάνεται συνεχώς χωρίς να φτάνει κάποιο πλατό. Μετά από 54 h και μέχρι το τέλος της έκθεσης παρατηρούνται πολλές ταλαντώσεις με μικρές αυξήσεις και μειώσεις της μάζας της μεμβράνης. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται δύο στάδια ποσοστού αύξησης μάζας της μεμβράνης. Το αρχικό στάδιο παρατηρείται από τις 2 h έως τις 30 h έκθεσης όπου παρατηρείται μια συνεχής αύξηση του ποσοστού μάζας της μεμβράνης και το ποσοστό αύξησης μετά από 30 h είναι 45.69%. Το δεύτερο στάδιο παρατηρείται από τις 30 h έως το τέλος της έκθεσης στις 270 h όπου παρατηρείται συνεχής αύξηση του ποσοστού μάζας. Στο επόμενο στάδιο η αύξηση του ποσοστού μάζας δεν είναι τόσο γρήγορη όσο στο αρχικό στάδιο. Το μέγιστο ποσοστό αύξησης μάζας παρατηρήθηκε στο 55.26% μετά από 264 h έκθεσης.

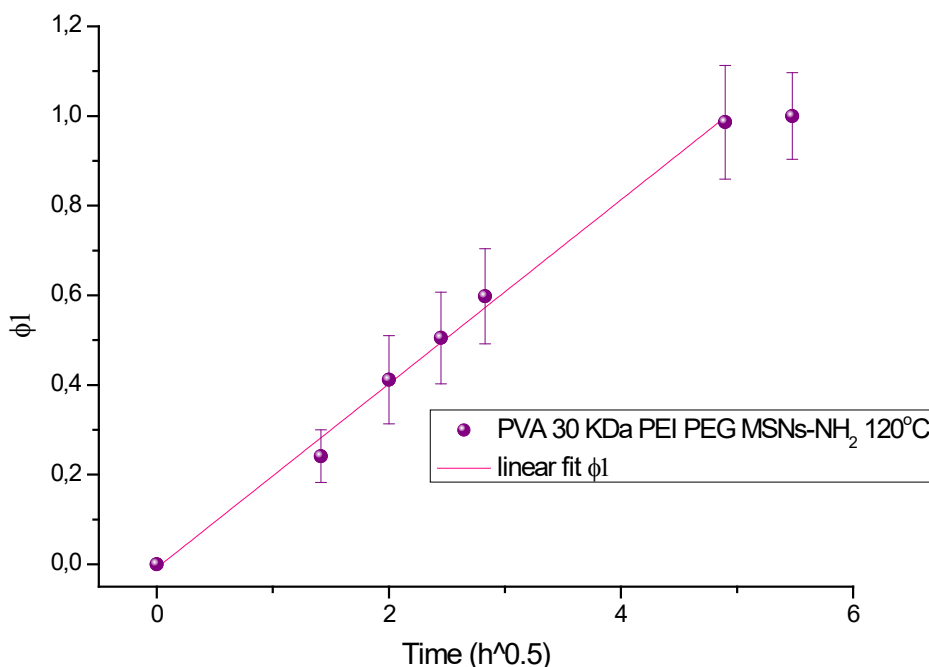
Time (h)	M _t %	SD%
0	0.00	0.00
2	11.03	2.74
4	18.81	4.51
6	23.07	4.60
8	27.32	4.55
24	45.01	4.08
30	45.69	2.68
48	49.65	2.36
54	49.11	1.76
72	50.94	1.47
97	53.26	1.48
102	51.27	1.00
168	52.90	1.37
192	54.02	1.36
198	51.14	0.74
216	52.48	1.74
222	50.77	1.69
243	54.52	2.53
264	55.26	2.14
270	53.29	1.44

Πίνακας 4.9: Το ποσοστό απορρόφησης νερού σε κάθε μέτρηση για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PEI PEG MSNs-NH₂ 1% wt 120°C.



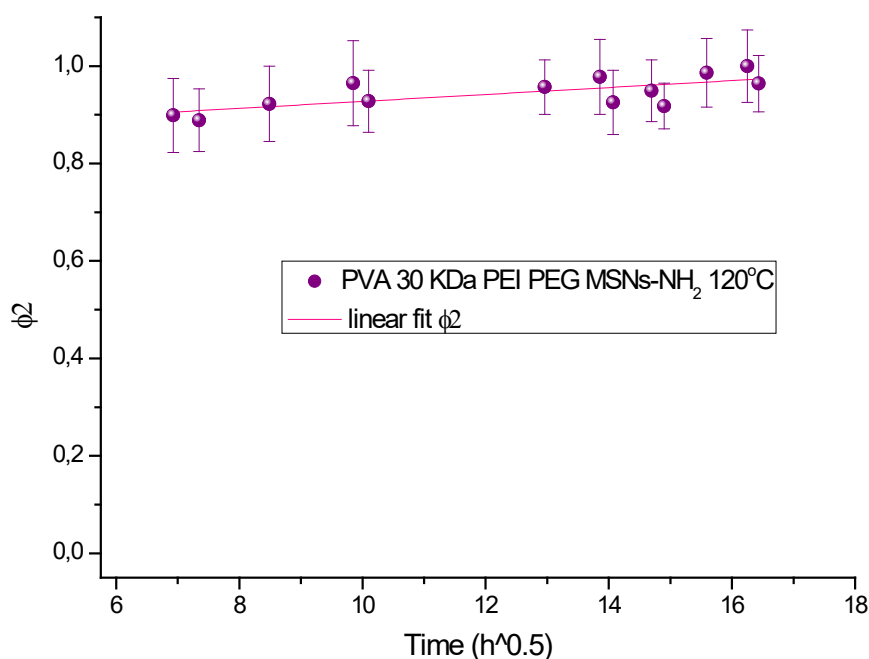
Διάγραμμα 4.16: Το ποσοστό απορρόφησης νερού σε συνάρτηση με το χρόνο για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PEI PEG MSNs-NH₂ 1% wt 120°C.

Στο Διάγραμμα 4.17 παρουσιάζεται το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού ως προς την τετραγωνική ρίζα του χρόνου μέχρι τις 30 h. Παρατηρείται ότι οι αρχικές τιμές παρουσιάζουν γραμμική συσχέτιση με $R^2=0.99$. Η κλίση της ευθείας είναι $\alpha=0.20529 \text{ h}^{-0.5} \pm 0.00717 \text{ h}^{-0.5}$. Το πάχος της μεμβράνης είναι $l=0.595 \pm 0.101 \text{ mm}$. Επομένως, ο συντελεστής διάχυσης της πρώτης συμπεριφοράς είναι $D= 32,57040 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.



Διάγραμμα 4.17: Το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PEI PEG MSNs-NH₂ 1% wt 120°C κατά το πρώτο στάδιο. Η κλίση του αρχικού τμήματος είναι $\alpha=0.20529 \text{ h}^{-0.5} \pm 0.00717 \text{ h}^{-0.5}$ με $R^2=0.99$.

Στο Διάγραμμα 4.18 παρουσιάζεται το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού ως προς την τετραγωνική ρίζα του χρόνου μετά τις 30 h. Παρατηρείται ότι οι τιμές παρουσιάζουν γραμμική συσχέτιση με $R^2=0.38$. Η κλίση της ευθείας είναι $\alpha=0.00711 \text{ h}^{-0.5} \pm 0.00210 \text{ h}^{-0.5}$. Το πάχος της μεμβράνης είναι $l=0.595 \pm 0.101 \text{ mm}$. Επομένως, ο συντελεστής διάχυσης της δεύτερης συμπεριφοράς είναι $D= 0,03907 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.



Διάγραμμα 4.18: Το κλάσμα μάζας απορρόφησης νερού σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου για τη μεμβράνη PVA 30 KDa PEI PEG MSNs-NH₂ 1% wt 120°C κατά το επόμενο στάδιο. Η κλίση είναι $\alpha=0.00711 \text{ h}^{-0.5} \pm 0.00210 \text{ h}^{-0.5}$ με $R^2=0.38$.

4.6.9 Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Ο Πίνακας 4.10 συνοψίζει τις τιμές της απορρόφησης νερού, του συντελεστή διάχυσης και του χρόνου εμφάνισης ισορροπίας (του πλατό ή του σημείου με μέγιστο ποσοστό απορρόφησης νερού) για κάθε μεμβράνη που μελετήθηκε.

Μεμβράνες	$M_i\%$	$D (10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s})$	Χρόνος ισορροπίας (h)
PVA 30 KDa PMDA 20% wt H ₂ SO ₄ 100°C	29.00	1.45827	24
PVA 125 KDa PMDA 20% wt H ₂ SO ₄ 100°C	17.00	5.63752	6
PVA 30 KDa PMDA 20% wt Clyn 1% wt H ₂ SO ₄ 100°C	21.00	1.53959	6
PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH ₂ 1% wt H ₂ SO ₄ 100°C 1 ^ο στάδιο	29.93	1.72972	24
PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH ₂ 1% wt H ₂ SO ₄ 100°C 2 ^ο στάδιο	45.21	0.00664	1008
PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C	23.09	15.81550	8
PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C	22.03	5.31574	26
PVA 30 KDa PEI PEG 120°C	40.22	26.13828	24
PVA 30 KDa PEI PEG MSNs-NH ₂ 1% wt 120°C 1 ^ο στάδιο	45.69	32.57040	30
PVA 30 KDa PEI PEG MSNs-NH ₂ 1% wt 120°C 2 ^ο στάδιο	55.26	0.03907	270

Πίνακας 4.10: Οι τιμές της απορρόφησης νερού, του συντελεστή διάχυσης και του χρόνου εμφάνισης ισορροπίας για κάθε μεμβράνη που μελετήθηκε.

Παρατηρείται ότι η μεμβράνη PVA 30 KDa PEI PEG MSNs-NH₂ 120°C έδειξε το υψηλότερο ποσοστό απορρόφησης υγρασίας με τιμή 55.26%. Ακολουθούν η μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH₂ 1% wt H₂SO₄ 100°C με τιμή 45.21%, η μεμβράνη PVA 30 KDa PEI PEG 120°C με τιμή 40.22%, η μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C με τιμή 29%, η μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C με τιμή 23.09% wt, η μεμβράνη PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 400°C με τιμή 22.03%, η μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt Clyn 1% wt H₂SO₄ 100°C με τιμή 21% 100°C και η μεμβράνη PVA 125 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C με τιμή 17%.

Παρατηρείται ότι η μεμβράνη PVA 30 KDa PEI PEG MSNs-NH₂ 120°C έδειξε επίσης τον υψηλότερο συντελεστή διάχυσης με τιμή 32.57040 cm²/s. Ακολουθούν η μεμβράνη PVA 30 KDa PEI PEG 120°C με τιμή 26.13828 cm²/s, η μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C με τιμή 15.81550·10⁻⁹ cm²/s, η μεμβράνη PVA 125 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C με τιμή 5,63752·10⁻⁹ cm²/s, η μεμβράνη PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C με τιμή 5.31574·10⁻⁹ cm²/s, η μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH₂ 1% wt H₂SO₄ 100°C με τιμή 1.72972 ·10⁻⁹ cm²/s, η μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt Clyn 1% wt H₂SO₄ 100°C με τιμή 1,53959·10⁻⁹ cm²/s και η μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C με τιμή 1.45827·10⁻⁹ cm²/s.

Σε σχέση με τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C παρατηρούνται τα εξής:

- Στη μεμβράνη PVA 125 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C το ποσοστό απορρόφησης νερού μειώνεται από 29% σε 17% (μεταβολή κατά -41.38%) ενώ ο συντελεστής διάχυσης αυξάνεται από 1.45827 cm²/s σε 5.63752 cm²/s (μεταβολή κατά 286.59%). Το ποσοστό απορρόφησης μειώνεται πιθανώς επειδή λόγω του μεγαλύτερου μοριακού βάρους η δομή της μεμβράνης είναι πιο συμπαγής και επιτρέπει λιγότερη απορρόφηση νερού. Ο συντελεστής διάχυσης αυξάνεται πιθανώς επειδή υπάρχουν περισσότερες OH-ομάδες λόγω του μεγαλύτερου μοριακού βάρους.
- Στη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt Clyn 1% wt H₂SO₄ 100°C το ποσοστό απορρόφησης νερού μειώνεται από 29% σε 21% (μεταβολή κατά -27.59%) ενώ ο συντελεστής διάχυσης αυξάνεται ελάχιστα από 1.45827 cm²/s σε 1.53959 cm²/s (μεταβολή κατά 5.58%). Το ποσοστό απορρόφησης νερού μειώνεται πιθανώς επειδή ο κλινοπιλλόλιθος επηρεάζει αρνητικά τη δομή της μεμβράνης μειώνοντας τις ελεύθερες διαδρομές της απορρόφησης του νερού. Ο συντελεστής διάχυσης αυξάνεται πιθανώς επειδή υπάρχουν περισσότερες OH-ομάδες λόγω των υδροξειδίων Al-OH και Si-OH του κλινοπιλλόλιθου.
- Στη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH₂ 1% wt H₂SO₄ 100°C κατά το αρχικό στάδιο το ποσοστό απορρόφησης νερού αυξάνεται από 29% σε 29.93% (μεταβολή κατά 3.21%), ενώ ο συντελεστής διάχυσης αυξάνεται ελάχιστα από 1.45827 cm²/s σε 1.72972 cm²/s (μεταβολή κατά 18.61%) και κατά το επόμενο στάδιο το ποσοστό απορρόφησης νερού αυξάνει από 29% σε 45.21% (μεταβολή κατά 55.90%) ενώ ο συντελεστής διάχυσης είναι πολύ μικρός, από 1.45827 cm²/s σε 0.00664 cm²/s (μεταβολή κατά -99.54%). Το ποσοστό απορρόφησης νερού αυξάνεται πιθανώς επειδή τα MSNs-NH₂ μπορεί να μειώνουν τις ελεύθερες διαδρομές για την απορρόφηση του νερού αλλά η μεσοπορώδης δομή του παρέχει περισσότερο χώρο. Ο συντελεστής διάχυσης κατά το αρχικό στάδιο είναι ελάχιστα μεγαλύτερος πιθανώς επειδή τα MSNs-NH₂ περιέχουν NH₂-ομάδες που είναι

υδρόφιλες και κατά το επόμενο στάδιο ελαττώνεται πολύ πιθανώς επειδή οι εσωτερικοί πόροι της μεσοπορώδους δομής θέλουν χρόνο για να γεμίσουν.

- Στη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C το ποσοστό απορρόφησης νερού μειώνεται από 29% σε 23.09% (μεταβολή κατά -20.38%) ενώ ο συντελεστής διάχυσης αυξάνεται από 1.45827 cm²/s σε 15.81550 cm²/s (μεταβολή κατά 984.54%). Το ποσοστό απορρόφησης νερού μειώνεται πιθανώς επειδή το pTSA επηρεάζει αρνητικά τη δομή της μεμβράνης λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους σε σχέση με το H₂SO₄ και διότι μπαίνει σε μεγαλύτερη ποσότητα και επειδή το PMDA προστίθεται σε μικρότερη ποσότητα. Ο συντελεστής διάχυσης αυξάνεται πιθανώς επειδή υπάρχουν περισσότερες OH λόγω ασθενέστερης διασταύρωσης όπως φαίνεται από τα φάσματα FTIR.
- Στη μεμβράνη PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C το ποσοστό απορρόφησης νερού μειώνεται από 29% σε 22.03% (μεταβολή κατά -24.03%) ενώ ο συντελεστής διάχυσης αυξάνεται από 1.45827 cm²/s σε 5.31574 cm²/s (μεταβολή κατά 264.52%). Το ποσοστό απορρόφησης νερού μειώνεται πιθανώς επειδή το MA δεν έχει τους φαινολικούς δακτυλίους του PMDA οπότε μειώνεται ο κλασματικός ελεύθερος όγκος της μεμβράνης. Ο συντελεστής διάχυσης αυξάνεται πιθανώς επειδή υπάρχουν περισσότερες OH-ομάδες καθώς το MA έχει μόνο δύο COOH-ομάδες σε σχέση με το PMDA που έχει τέσσερις οπότε λιγότερες OH-ομάδες είναι πιθανόν να αντιδράσουν για τον σχηματισμό εστερικών γεφυρών.
- Στη μεμβράνη PVA 30 KDa PEI PEG 120°C το ποσοστό απορρόφησης νερού αυξάνεται από 29% σε 40.22% (μεταβολή κατά 38.69%) και ο συντελεστής διάχυσης αυξάνεται από 1.45827 cm²/s σε 26.13828 cm²/s (μεταβολή κατά 1692.41%). Το ποσοστό απορρόφησης νερού και ο συντελεστής διάχυσης αυξάνονται πιθανώς επειδή οι OH-ομάδες του PVA που «καταναλώνονται» από τις NH₂-ομάδες του PEI για τον σχηματισμό του πολυιόντος NH₃⁺ αντικαθίστανται από τις υδρόφιλες NH-ομάδες και επειδή υπάρχουν επιπρόσθετες OH-ομάδες από το PEG.
- Στην μεμβράνη PVA 30 KDa PEI PEG MSNs-NH₂ 1% wt 120°C κατά το αρχικό στάδιο το ποσοστό απορρόφησης νερού αυξάνεται από 29% σε 45.69% (μεταβολή κατά 57.55%) και ο συντελεστής διάχυσης αυξάνεται από 1.45827 cm²/s σε 32.57040 cm²/s (μεταβολή κατά 2133.49%) και κατά το επόμενο στάδιο το ποσοστό απορρόφησης νερού αυξάνει από 29% σε 55.26% (μεταβολή κατά 90.55%) ενώ ο συντελεστής διάχυσης είναι πολύ μικρός, από 1.45827 cm²/s σε 0.03907 cm²/s (μεταβολή κατά -97.32%). Ισχύει ότι και στην περίπτωση της μεμβράνης PVA 30 KDa PEI PEG 120°C με την προσθήκη ότι το ποσοστό απορρόφησης νερού είναι ακόμη μεγαλύτερο από το ποσοστό της μεμβράνης PVA 30 KDa PEI PEG 120°C πιθανώς επειδή μπορεί τα MSNs-NH₂ να μειώνουν τις ελεύθερες διαδρομές για την απορρόφηση του νερού αλλά η μεσοπορώδης δομή τους παρέχει περισσότερο χώρο. Ο συντελεστής διάχυσης κατά το αρχικό στάδιο είναι μεγαλύτερος από αυτόν της μεμβράνης PVA 30 KDa PEI PEG 120°C πιθανώς επειδή τα MSNs-NH₂ περιέχουν NH₂-ομάδες που είναι υδρόφιλες και κατά το επόμενο στάδιο ελαττώνεται πολύ πιθανώς επειδή οι εσωτερικοί πόροι της μεσοπορώδους δομής θέλουν χρόνο για να γεμίσουν.

Ως προς την μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C συμπεραίνονται τα εξής:

- Η αύξηση του μοριακού βάρους οδήγησε σε μείωση του ποσοστού απορρόφησης νερού και αύξηση του συντελεστή διάχυσης. Επομένως, δεν βοήθησε την απορρόφηση νερού ως προς το ποσοστό αλλά μόνο ως προς την ταχύτητα.
- Η προσθήκη του κλινοπτιλόλιθου οδήγησε σε μείωση του ποσοστού απορρόφησης νερού και μικρή αύξηση του συντελεστή διάχυσης. Επομένως, δεν βοήθησε την απορρόφηση νερού.
- Η προσθήκη MSNs-NH₂ οδήγησε κατά το αρχικό στάδιο σε μικρή αύξηση του ποσοστού απορρόφησης νερού και μικρή αύξηση του συντελεστή διάχυσης και κατά το επόμενο στάδιο σε σημαντική αύξηση του ποσοστού απορρόφησης και σημαντική μείωση του συντελεστή διάχυσης. Επομένως, βοήθησε την απορρόφηση του νερού ως προς το ποσοστό αλλά όχι ως προς την ταχύτητα.
- Η αλλαγή του καταλύτη από H₂SO₄ σε pTSA οδήγησε σε μείωση του ποσοστού απορρόφησης νερού και αύξηση του συντελεστή διάχυσης. Επομένως, δεν βοήθησε την απορρόφηση νερού ως προς το ποσοστό αλλά μόνο ως προς την ταχύτητα.
- Η αλλαγή του διασταυρωτή σε MA οδήγησε σε μείωση του ποσοστού απορρόφησης νερού και αύξηση του συντελεστή διάχυσης. Επομένως, δεν βοήθησε την απορρόφηση νερού ως προς το ποσοστό αλλά μόνο ως προς την ταχύτητα.
- Η αλλαγή του διασταυρωτή σε PEI με προσθήκη επίσης του PEG οδήγησε σε σημαντική αύξηση του ποσοστού απορρόφησης νερού και σημαντική αύξηση του συντελεστή διάχυσης. Επομένως, βοήθησε σημαντικά την απορρόφηση νερού ως προς το ποσοστό αλλά και ως προς την ταχύτητα.
- Όταν με διασταυρωτή PEI μαζί με PEG προστέθηκαν MSNs-NH₂, η συγκεκριμένη προσθήκη οδήγησε κατά το αρχικό στάδιο σε σημαντική αύξηση του ποσοστού απορρόφησης και σημαντική αύξηση του συντελεστή διάχυσης και κατά το επόμενο στάδιο σε ακόμη μεγαλύτερη αύξηση του ποσοστού απορρόφησης και σημαντική μείωση του συντελεστή διάχυσης. Επομένως, βοήθησε ακόμη περισσότερο την απορρόφηση νερού ως προς το ποσοστό αλλά και ως προς την ταχύτητα.

Επομένως, συμπεραίνεται ότι για να βελτιωθεί η απορρόφηση νερού σε μία μεμβράνη από PVA η επιλογή του διασταυρωτή PEI μαζί με PEG και η ταυτόχρονη προσθήκη MSNs-NH₂ είναι η περίπτωση που δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα.

5. Συμπεράσματα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία παρασκευάστηκαν μεμβράνες με βάση το PVA. Δοκιμάστηκε η παρασκευή με διαφορετικούς διασταυρωτές, PMDA, MA και PEI, με διαφορετικούς καταλύτες στην περίπτωση των μεμβρανών που παρασκευάστηκαν με PMDA και MA, H₂SO₄ και p-TSA, και με διαφορετικά νάνο-σωματίδια, μεσοπορωδών νάνο-σωματιδίων SiO₂ με επιφάνεια τροποποιημένη με αμινομάδες (MSNs-NH₂) και κλινοπιτλόλιθου. Από τα φάσματα FT-IR μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Στην περίπτωση των μεμβρανών PVA με διασταυρωτή PMDA, ο καταλύτης H₂SO₄ πιθανόν να οδηγεί σε μεμβράνες στις οποίες έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί σε πιο εκτεταμένο βαθμό σε σύγκριση με τον καταλύτη p-TSA [Κεφάλαιο 4.5.5 σελ. 66].
- Στην περίπτωση των μεμβρανών PVA με διασταυρωτή MA, οι καταλύτες H₂SO₄ και p-TSA πιθανόν να οδηγούν σε μεμβράνες στις οποίες έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί σε παρόμοια έκταση [Κεφάλαιο 4.5.8 σελ. 74].
- Στην περίπτωση των μεμβρανών PVA με διασταυρωτή PEI που περιέχουν επιπρόσθετα και PEG, η αναλογία PVA:PEI:PEG επηρεάζει τη διαδικασία σχηματισμού σταυροδεσμών στις μεμβράνες. Η αναλογία ως προς τον όγκο 7:2:1 πιθανόν να οδηγεί σε μεμβράνες στις οποίες έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί σε πιο εκτεταμένο βαθμό σε σχέση με τις υπόλοιπες αναλογίες που δοκιμάστηκαν, 17:2:1 και 5:2:1 [Κεφάλαιο 4.5.11 σελ. 80].
- Η παρουσία του κλινοπιτλόλιθου και των MSNs-NH₂ υποδεικνύεται στη δομή των μεμβρανών στις οποίες ενσωματώθηκαν με τις κορυφές των Al-O-Al, Si-O-Si, Al-O-Si και Si-O-Si αντίστοιχα. Η παρουσία των νάνο-σωματιδίων δεν διακρίνεται να επηρεάζει τη διαδικασία σχηματισμού σταυροδεσμών [Κεφάλαιο 4.5.2 σελ. 59, Κεφάλαιο 4.5.3 σελ. 60, Κεφάλαιο 4.5.6 σελ. 67, Κεφάλαιο 4.5.9 σελ. 75, Κεφάλαιο 4.5.12 σελ. 81].

Οι μεμβράνες 1) PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C, 2) PVA 125 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C, 3) PVA 30 KDa PMDA 20% wt Cl₂ 1% wt H₂SO₄ 100°C, 4) PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH₂ 1% wt H₂SO₄ 100°C, 5) PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C, 6) PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C, 7) PVA 30 KDa PEI PEG 120°C και 8) PVA 30 KDa PEI PEG MSNs-NH₂ 1% wt 120°C αξιολογήθηκαν για τις ιδιότητες απορρόφησης νερού με έκθεση σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 95% RH και σε σταθερή θερμοκρασία 27-28°C. Τα αποτελέσματα έδειξαν ιδιότητες γρήγορης απορρόφησης νερού στις πρώτες ώρες έκθεσης από 6 έως 30 ώρες ανάλογα με τη μεμβράνη. Μετά τη γρήγορη απορρόφηση νερού, παρουσιάστηκε ένα πλατό σε όλες τις μεμβράνες εκτός από τις μεμβράνες που περιέχουν MSNs-NH₂ όπου το ποσοστό απορρόφησης νερού συνεχίζει να αυξάνεται με αργό ρυθμό. Έχοντας ως σημείο αναφοράς τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C [Κεφάλαιο 4.6.1 σελ. 83], το ποσοστό απορρόφησης νερού και ο συντελεστής διάχυσης του νερού σε κάθε μεμβράνη κατά τις πρώτες ώρες έκθεσης εξαρτώνται από το μοριακό βάρος, τους διασταυρωτές, τον καταλύτη και τα ενσωματωμένα νάνο-σωματίδια. Συγκεκριμένα, μπορούν τα εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Στη μεμβράνη PVA 125 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C στην οποία χρησιμοποιήθηκε PVA υψηλότερου μοριακού βάρους παρατηρήθηκε σε σύγκριση με τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C μείωση του ποσοστού απορρόφησης νερού από 29% σε 17% (μεταβολή κατά -41.38%) και αύξηση του

συντελεστή διάχυσης από 1.45827 cm²/s σε 5.63752 cm²/s (μεταβολή κατά 286.59%). Επομένως, το PVA υψηλότερου μοριακού βάρους δεν βοήθησε την απορρόφηση νερού ως προς το ποσοστό αλλά μόνο ως προς την ταχύτητα [Κεφάλαιο 4.6.2 σελ. 85].

- Στη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt Cl₂ 1% wt H₂SO₄ 100°C στην οποία προστέθηκε κλινοπιτλόλιθος παρατηρήθηκε σε σύγκριση με τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C μείωση του ποσοστού απορρόφησης νερού από 29% σε 21% (μεταβολή κατά -27.59%) και μικρή αύξηση του συντελεστή διάχυσης από 1.45827 cm²/s σε 1.53959 cm²/s (μεταβολή κατά 5.58%). Επομένως, η προσθήκη κλινοπιτλόλιθου δεν βοήθησε την απορρόφηση νερού [Κεφάλαιο 4.6.3 σελ. 87].
- Στη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt MSNs-NH₂ 1% wt H₂SO₄ 100°C στην οποία προστέθηκαν μεσοπορώδη νάνο-σωματίδια SiO₂ με επιφάνεια τροποποιημένη με αμινομάδες (MSNs-NH₂) παρατηρήθηκε σε σύγκριση με τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C κατά το αρχικό στάδιο μικρή αύξηση του ποσοστού απορρόφησης νερού από 29% σε 29.93% (μεταβολή κατά 3.21%) και μικρή αύξηση του συντελεστή διάχυσης από 1.45827 cm²/s σε 1.72972 cm²/s (μεταβολή κατά 18.61%) και κατά το επόμενο στάδιο σημαντική αύξηση του ποσοστού απορρόφησης νερού από 29% στο 45.21% (μεταβολή κατά 55.90%) και σημαντική μείωση του συντελεστή διάχυσης από 1.45827 cm²/s σε 0.00664 cm²/s (μεταβολή κατά -99.54%). Επομένως, η προσθήκη MSNs-NH₂ βοήθησε την απορρόφηση του νερού ως προς το ποσοστό αλλά όχι ως προς την ταχύτητα [Κεφάλαιο 4.6.4 σελ. 89].
- Στη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 10% wt pTSA 1.5% wt 140°C στην οποία χρησιμοποιήθηκε το pTSA ως καταλύτης έναντι του H₂SO₄ παρατηρήθηκε σε σύγκριση με τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C μείωση του ποσοστού απορρόφησης νερού από 29% σε 23.09% (μεταβολή κατά -20.38%) και αύξηση του συντελεστή διάχυσης από 1.45827 cm²/s σε 15.81550 cm²/s (μεταβολή κατά 984.54%). Επομένως, το pTSA δεν βοήθησε την απορρόφηση νερού ως προς το ποσοστό αλλά μόνο ως προς την ταχύτητα [Κεφάλαιο 4.6.5 σελ. 92].
- Στη μεμβράνη PVA 30 KDa MA 20% wt pTSA 1.5% wt 140°C στην οποία χρησιμοποιήθηκε το MA ως διασταυρωτής έναντι του PMDA παρατηρήθηκε σε σύγκριση με τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C μείωση του ποσοστού απορρόφησης νερού από 29% σε 22.03% (μεταβολή κατά -24.03%) και αύξηση του συντελεστή διάχυσης από 1.45827 cm²/s σε 5.31574 cm²/s (μεταβολή κατά 264.52%). Επομένως, το MA δεν βοήθησε την απορρόφηση νερού ως προς το ποσοστό αλλά μόνο ως προς την ταχύτητα [Κεφάλαιο 4.6.6 σελ. 94].
- Στη μεμβράνη PVA 30 KDa PEI PEG 120°C στην οποία χρησιμοποιήθηκε το PEI ως διασταυρωτής έναντι του PMDA και με την επιπλέον προσθήκη του PEG παρατηρήθηκε σε σύγκριση με τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C σημαντική αύξηση του ποσοστού απορρόφησης νερού από 29% σε 40.22% (μεταβολή κατά 38.69%) και σημαντική αύξηση του συντελεστή διάχυσης από 1.45827 cm²/s σε 26.13828 cm²/s (μεταβολή κατά 1692.41%). Επομένως, το PEI και το PEG βοήθησαν σημαντικά την απορρόφηση νερού ως προς το ποσοστό αλλά και ως προς την ταχύτητα [Κεφάλαιο 4.6.7 σελ. 96].

- Στη μεμβράνη PVA 30 KDa PEI PEG MSNs-NH₂ 1% wt 120°C στην οποία χρησιμοποιήθηκε το PEI ως διασταυρωτής έναντι του PMDA και με την επιπλέον προσθήκη του PEG και των μεσοπορωδών νάνο-σωματιδίων SiO₂ με επιφάνεια τροποποιημένη με αμινομάδες (MSNs-NH₂) παρατηρήθηκε σε σύγκριση με τη μεμβράνη PVA 30 KDa PMDA 20% wt H₂SO₄ 100°C κατά το αρχικό στάδιο σημαντική αύξηση του ποσοστού απορρόφησης από 29% σε 45.69% (μεταβολή κατά 57.55%) και σημαντική αύξηση του συντελεστή διάχυσης από 1.45827 cm²/s σε 32.57040 cm²/s (μεταβολή κατά 2133.49%). Κατά το επόμενο στάδιο παρατηρήθηκε ακόμη μεγαλύτερη αύξηση του ποσοστού απορρόφησης από 29% σε 55.26% (μεταβολή κατά 90.55%) και σημαντική μείωση του συντελεστή διάχυσης από 1.45827 cm²/s σε 0.03907 cm²/s (μεταβολή κατά -97.32%). Επομένως, το PEI και το PEG και η προσθήκη των MSNs-NH₂ βοήθησαν ακόμη περισσότερο την απορρόφηση νερού ως προς το ποσοστό αλλά και ως προς την ταχύτητα [Κεφάλαιο 4.6.8 σελ. 98].

Συμπεραίνεται ότι για να βελτιωθεί η απορρόφηση νερού σε μία μεμβράνη με βάση το PVA η επιλογή του διασταυρωτή PEI μαζί με PEG και η ταυτόχρονη προσθήκη MSNs-NH₂ είναι η περίπτωση που δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με όλες τις μεμβράνες που μελετήθηκαν στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία. Δηλαδή, το PEI είναι ο διασταυρωτής που δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα και το μεσοπορώδες που παρέχουν τα MSNs αυξάνει σημαντικά την απόδοση της μεμβράνης.

6. Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας

Σε μελλοντικές έρευνες, θα μπορούσαν να προγραμματιστούν τα παρακάτω:

- Δοκιμές απορρόφησης νερού σε διάφορες σχετικές υγρασίες.
- Αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων των μεμβρανών με σκοπό την παρασκευή μεμβράνης με τον καλύτερο συνδυασμό ιδιοτήτων απορρόφησης νερού και μηχανικών ιδιοτήτων.
- Μελέτη της εκρόφησης και του κύκλου ρόφησης-εκρόφησης.
- Μελέτη μεμβρανών με ενσωματωμένα MSNs-NH₂ με διαφορετικές ιδιότητες μεσοπορώδους.
- Μελέτη μεμβρανών με άλλα ενσωματωμένα νάνο-σωματίδια όπως τα υδροξείδια πολλαπλών στρώσεων (*calcined layered double hydroxides-CLDHs*).
- Μελέτη των ποσοστών των υλικών στις μεμβράνες ώστε να παρασκευαστούν μεμβράνες με τον καλύτερο δυνατό συνδυασμό ιδιοτήτων.

7. Βιβλιογραφία

1. R. Ollier, C.J. Pérez and V. Alvarez, Effect of relative humidity on the mechanical properties of micro and nanocomposites of polyvinyl alcohol, *Procedia Materials Science* 1 (2012) 499 – 505.
2. R.A. Rebia, S. Rozet, Y. Tamada, T. Tanaka, Biodegradable PHBH/PVA blend nanofibers: Fabrication, characterization, *in vitro* degradation, and *in vitro* biocompatibility, *Polymer Degradation and Stability* 154 (2018) 124-146.
3. C.C. DeMerlis, D.R. Schoneker, Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA), *Food and Chemical Toxicology* 41 (2003) 319–326.
4. M. Julinová, L. Vaňharová, M. Jurča, Water-soluble polymeric xenobiotics – Polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidon – And potential solutions to environmental issues: A brief Review, *Journal of Environmental Management* 228 (2018) 213-222.
5. Z. Jahan, M.B.K. Niazi, M.B. Hagg, Ø.W. Gregersen, A. Hussain, Phosphorylated nanocellulose fibrils PVA nanocomposite membranes for biogas upgrading at higher pressure, *Separation Science and Technology* 55 (2020) 1524-1534.
6. M.B.K. Niazi, Z. Jahan, S.S. Berg, Ø.W. Gregersen, Mechanical, thermal and swelling properties of phosphorylated nanocellulose fibrils/PVA nanocomposite membranes, *Carbohydrate Polymers* 177 (2017) 258-268.
7. Z. Jahan, M.B.K. Niazi, Ø.W. Gregersen, Mechanical, thermal and swelling properties of Cellulose Nanocrystals/PVA nanocomposites membranes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 57 (2018) 113-124.
8. CAMEO Chemicals: <https://cameochemicals.noaa.gov/>
9. HSDB: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
10. ILO International Chemical Safety Cards (ICSC): <https://www.ilo.org/>
11. EU Food Improvement Agents: <https://eur-lex.europa.eu/>
12. MeSH: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/>
13. S.B. Hamouda, Q.T. Nguyen, D. Langevin, S. Roudesli, Poly(vinylalcohol)/poly(ethyleneglycol)/poly(ethyleneimine) blend membranes - structure and CO₂ facilitated transport, *Comptes Rendus Chimie* 13 (2010) 372–379.
14. S.B. Hamouda, S. Roudesli, Transport properties of PVA/PEI/PEG composite membranes: sorption and permeation characterizations, *Central European Journal of Chemistry* 6(4) (2008) 634–640.
15. P.S. Rao, B. Smitha, S. Sridhar, A. Krishnaiah, Preparation and performance of poly(vinyl alcohol)/polyethyleneimine blend membranes for the dehydration of 1,4-dioxane by pervaporation: Comparison with glutaraldehyde cross-linked membranes, *Separation and Purification Technology* 48 (2006) 244–254
16. R. Zhang, X. Xu, B. Cao, P. Li, Fabrication of high-performance PVA/PAN composite pervaporation membranes crosslinked by PMDA for waste4 desalination, *Petroleum Science* 15 (2018) 146–156.
17. Z. Xie, M. Hoang, T. Duong, D. Ng, B. Dao, S. Gray, Sol–gel derived poly(vinyl alcohol)/maleic acid/silica hybrid membrane for desalination by pervaporation, *Journal of Membrane Science* 383 (2011) 96-103.
18. Y. Jiang, A. Schädlich, E. Amado, C. Weis, E. Odermatt, K. Mäder, J. Kressler *In-vivo* studies on intraperitoneally administrated poly(vinyl alcohol), *Journal of Biomedical Materials Research PART B APPLIED BIOMATERIALS* 93B Issue 1 (2010) 275-284.
19. H. Cong, M. Radosz, B.F. Towler, Y. Shen, Polymer–inorganic nanocomposite membranes for gas separation, *Separation and Purification Technology* 55 (2007) 281–291.

20. S. Rafiq, L. Deng, M.B. Hägg, Role of Facilitated Transport Membranes and Composite Membranes for Efficient CO₂ Capture – A Review, *ChemBioEng Reviews* 3 Issue 2 (2016) 68-85.
21. J. A. Sirviö, S. Honkaniemi, M. Visanko, H. Liimatainen, Composite Films of Polyvinyl Alcohol and Bifunctional Crosslinking Cellulose Nanocrystals, *ACS Applied Materials & Interfaces* (2015) 7-35.
22. S. Khoonsap, P. Khansawai, S. Amnuaypanich, Mixed Matrix Membranes from crosslinked Poly(vinyl alcohol) (PVA) composited with zeolite 4A grafted with Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)(zeolite-g-PHEMA), *Advanced Materials Research Vols. 93-94* (2010) 137-140.
23. H. S. Mansur, C. M. Sadahira, A. N. Souza, A. A.P. Mansur, FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde, *Materials Science and Engineering C* 28 (2008) 539–548.
24. P. Kaur, V. S. Gondil, S. Chhibber, A novel wound dressing consisting of PVA-SA hybrid hydrogel membrane for topical delivery of bacteriophages and antibiotics, *International Journal of Pharmaceutics* Volume 572 (2019).
25. Mandal, D. Chakrabarty, Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Volume 20 Issue 2 (2014) 462-473.
26. R. Zhang, B. Liang, T. Qu, B. Cao, P. Li, High-performance sulfosuccinic acid crosslinked PVA composite pervaporation membrane for desalination, *Environmental Technology* Volume 40 Issue 3 (2019) 312-320.
27. C. Wang, Y. Liang, J. Miao, B. Wu, M. M. Hossain, M. Cao, Q. Ge, L. Su, Z. Zheng, B. Yang, P. Chen, R. Xia, J. Qian, Preparation and properties of polyvinyl alcohol (PVA) / mesoporous silica supported phosphotungstic acid (MS-HPW) hybrid membranes for alkali recovery, *Journal of Membrane Science* 592 (2019).
28. M. Saeed, L. Deng, Carbon nanotube enhanced PVA-mimic enzyme membrane for post-combustion CO₂ capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 53 (2016) 254–262.
29. Mandal, D. Chakrabarty, Characterization of nanocellulose reinforced semi-interpenetrating polymer network of poly(vinyl alcohol) and polyacrylamide composite films, *Carbohydrate Polymers* Volume 134 (2015) 240-250.
30. T. Hiroyuki, S. Syûzô, N. Isamu, The Densities of Polyvinyl Alcohol Film at Moist States, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* Volume 27 Issue 7 (1954) 451-454.
31. T. Hiroyuki, S. Syûzô, N. Isamu, The Crystallinity of Solid High Polymers. I. The Crystallinity of Polyvinyl Alcohol Film, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* Volume 28 Issue 8 (1955) 559-564.
32. Å. Nyflött, Ç. Meriçer, M. Minelli, E. Moons, L. Järnström, M. Lestelius, M. G. Baschetti, The influence of moisture content on the polymer structure of polyvinyl alcohol in dispersion barrier coatings and its effect on the mass transport of oxygen, *Journal of Coatings Technology and Research* Volume 14 (2017) 1345–1355.
33. N.R. Singha, M. Karmakar, P.K. Chattopadhyay, S. Roy, M. Deb, H. Mondal, M. Mahapatra, A. Dutta, M. Mitra, J.S.D. Roy, Structures, Properties, and Performances—Relationships of Polymeric Membranes for Pervaporative Desalination, *Membranes* 9(5), 58 (2019) 1-70.
34. L.L. Hench, J.K. West, The Sol-Gel Process, *Chemical reviews* 90 (1990) 33-72.
35. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis, *Materials Horizons* 3 (2016) 91-112.

36. Sol-Gel Methods, Παρουσίαση στα πλαίσια του μαθήματος «Σύνθεση, Διεργασίες και Παραγωγή Νανοϋλικών-Νανοδοχεία ως Φορείς Φαρμάκων» του ΔΠΜΣ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» του ΕΜΠ.
37. R.A. Caruso, M. Antonietti, Sol-Gel Nanocoating: An Approach to the Preparation of Structured Materials, *Chemistry of materials* 13 (2001) 3272-3282.
38. N.Ž. Knežević, J.O. Durand, Large Pore Mesoporous Silica Nanomaterials for Application in Delivery of Biomolecules, *Nanoscale* 7 (2015) 2199-2209.
39. P. Bilalis, L.A. Tziveleka, S. Varlas, H. Iatrou, pH-Sensitive Nanogates Based on Poly(L-Histidine) for Controlled Drug Release from Mesoporous Silica Nanoparticles, *Polymer Chemistry* 7 (2016) 1475-1485.
40. C. Yang, X. Xing, Z. Li, S. Zhang, A Comprehensive Review on Water Diffusion in Polymers Focusing on the Polymer–Metal Interface Combination, *Polymers* 12 (1) 138 (2020)
41. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, (1975)
42. Εργαστηριακός οδηγός του μαθήματος Επιστήμη & Τεχνική Υλικών του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα 2014
43. Συλλογική Έκδοση Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, “Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εργαστηριακές Ασκήσεις”, 3η έκδοση, Συντονισμός και επιμέλεια Μ. Όξενκιουν - Πετροπούλου, Α. Παππά, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2009.
44. Online Programme zur Spektroskopie: <http://www.spec-online.de/>
45. S. Xu, L. Shen, C. Li, Y. Wang. Properties and pervaporation performance of poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with various dianhydrides, *Journal of Applied Polymer Science* 135 (2018) 46159.
46. J. Wu, N. Wang, L. Wang, H. Dong, Y. Zhao, L. Jiang, Unidirectional Water-Penetration Composite Fibrous Film via Electrospinning, *The Royal Society of Chemistry* (2012).
47. Y. Hase, K. Kawai, O. Sala, The infrared and raman spectra of pyromellitic dianhydride, *Journal of Molecular Structure* 26 (1975) 297-302
48. F. Trotta, F. Caldera, R. Cavalli, A. Mele, C. Punta, L. Melone, F. Castiglione, B. Rossi, M. Ferro, V. Crupi, D. Majolino, V. Venuti, D. Scalarone, Synthesis and characterization of a hyper-branched water-soluble β -cyclodextrin polymer, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 10 (2014) 2586–2593.
49. E. M. S. Macoas, R. Fausto, J. Lundell, M. Pettersson, L. Khriachtchev, M. Rasanen, A Matrix Isolation Spectroscopic and Quantum Chemical Study of Fumaric and Maleic Acid, *Journal Physical Chemistry A* 105 (2001) 3922-3933.
50. G. M. O. Barra, J. S. Crespo, J. R. Bertolino, V. Soldi, A. T. N. Pires, Maleic Anhydride Grafting on EPDM: Qualitative and Quantitative Determination, *Journal of the Brazilian Chemical Society* Vol. 10 No. 1 (1999) 31-34.
51. L. Pejov, M. Ristova, B. Soptrajanov, Quantum chemical study of p-toluenesulfonic acid, p-toluenesulfonate anion and the water–p-toluenesulfonic acid complex. Comparison with experimental spectroscopic data, *Spectrochimica Acta Part A* 79 (2011) 27–34.
52. Infrared Absorption Spectra of p-Toluenesulfonic Acid and of Some of Its Esters, Department of research in organic chemistry mellon institute (1951).
53. S. Kang, G. Zhang, X. Yang, H. Yin, X. Fu, J. Liao, J. Tu, X. Huang, F. G. F. Qin, Y. Xu, Effects of p-Toluenesulfonic Acid in the Conversion of Glucose for Levulinic Acid and Sulfonated Carbon Production, *Energy Fuels* 31, 3 (2017) 2847–2854.
54. M. Arora, S.K. Gupta, Vibrational Spectroscopy of PTSA – Doped Polyaniline, *AIP Conference Proceedings* 1075, 118 (2008).

55. R. Ratheesh, K. Viswanathan, Chemical Polymerization of Aniline Using Para-toluene Sulphonic Acid, *Journal of Applied Physics* Volume 6 (2014) 1-9.
56. S. S. York, S. E. Boesch, R. A. Wheeler, R. Frech, Vibrational Assignments for High Molecular Weight Linear Polyethylenimine (LPEI) Based on Monomeric and Tetrameric Model Compounds, *Macromolecules* 36 (2003), 7348-7351.
57. P. S. Rao, B. Smitha, S. Sridhar, A. Krishnaiah, Effect of blending ratio on pervaporative separation of 1,4-dioxane/water mixtures through PVA – PEI membranes, *Vacuum* 81 (2006) 299–306.
58. V. Panwar, P. Kumar, A. Bansal, S. S. Ray, Suman L. Jain, PEGylated magnetic nanoparticles (PEG@Fe₃O₄) as cost effective alternative for oxidative cyanation of tertiary amines via C Hactivation, *Applied Catalysis A: General* 498 (2015) 25–31.
59. N. S. Vrandecic, M. Erceg, M. Jakic, I. Klaric, Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight, *Thermochimica Acta* 498 (2010) 71–80.
60. S. Musić, N. Filipović-Vinceković, L. Sekovanić, Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 28 No. 01 (2011) 89 – 94.
61. W. Mozgawa, M. Król, K. Barczyk, FT-IR studies of zeolites from different structural groups, *CHEMIK* 65, 7 (2011) 667-674.
62. X. Wang, Q. Fu, X. Wang, Y. Si, J. Yu, X. Wang, B. Ding, In situ cross-linked and highly carboxylated poly(vinyl alcohol) nanofibrous membranes for efficient adsorption of proteins, *Journal of Materials Chemistry B* 3 (2015) 7281—7290.
63. N. Isiklan, O. Sanli, Separation characteristics of acetic acid–water mixtures by pervaporation using poly(vinyl alcohol) membranes modified with malic acid, *Chemical Engineering and Processing* 44 (2005) 1019–1027.
64. F. J. Llou, Y. J. Wang, Preparation and Characterization of Crosslinked and Heat-Treated PVA-MA Films, *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 59 (1996) 1395-1403.

