



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

**«ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΚΑΙ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ»**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΣΩΤΗΡΙΑΣ ΚΑΡΑΓΙΟΒΑΝΑΚΗ
Πτυχιούχου Φυσικού, MSc Παν/μίου Πατρών

ΕΠΙΒΛΕΨΗ
Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ
ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2013



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

**«ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΚΑΙ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ»**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΣΩΤΗΡΙΑΣ ΚΑΡΑΓΙΟΒΑΝΑΚΗ

Πτυχιούχου Φυσικού, MSc Παν/μίου Πατρών

Συμβουλευτική Επιτροπή: Α.Ζουμπουλάκης, Επικ.Καθηγητής Ε.Μ.Π. (επιβλέπων)

Ι.Σιμιτζής, Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ε.Χριστοφόρου, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή στις 15/02/2013

Α. Ζουμπουλάκης, Επικ.Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ι. Σιμιτζής, Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ε. Χριστοφόρου, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Θ. Θεοδώρου, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ.Α. Χαριτίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Β. Μαυραντζάς, Καθηγητής Πανεπ.Πατρών

Γ.Χ. Ψαρράς, Επικ.Καθηγητής Πανεπ.Πατρών

ΑΘΗΝΑ
ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2013

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν.5343/1932, Άρθρο 202)»

Αφιερώνεται στους γονείς μου

Ιωάννη και Μαρία

Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στην εργαστηριακή μονάδα των "Προηγμένων και Συνθέτων Υλικών" του Τομέα ΙΙΙ του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Από τη 1 Νοεμβρίου 2010 έως και σήμερα είμαι υπότροφος του Ιδρύματος Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ), το οποίο και ευχαριστώ θερμά για την χορήγηση υποτροφίας προκειμένου να εκπονηθεί η διδακτορική διατριβή.

Στο διάστημα της εργασίας μου στο τμήμα των Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. νιώθω την ανάγκη να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε ένα πλήθος ανθρώπων οι οποίοι με στήριξαν και με βοήθησαν στην ολοκλήρωσή της.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επίκουρο καθηγητή του τμήματος Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. κ. Ζουμπουλάκη Λουκά για την ανάθεση του θέματος αυτού καθώς και για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου και την βοήθειά του καθ' όλη την διάρκεια αυτής. Επίσης θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στο πρόσωπο του ομότιμου καθηγητή του τμήματος Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π κ. Σμιτζή Ιωάννη για την πολύτιμη βοήθεια του στο ξεκίνημα της διατριβής μου καθώς και τις συμβουλές του ώστε να ανταπεξέλθω στις υποχρεώσεις μου ως μέλος της εργαστηριακής ομάδας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή κ. Χριστοφόρου Ευάγγελο του τμήματος Μεταλλουργών Μεταλλειολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π. για την συνεχή καθοδήγησή του επάνω στα θέματα του μαγνητισμού και των μαγνητικών υλικών, τις συμβουλές, την συμπαράσταση και την πολύτιμη βοήθειά του σε όλη την διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής ως επιστήμονας αλλά και ως άνθρωπος. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον αναπληρωτή καθηγητή κ.Ευθυμιάδη Κωνσταντίνο του τμήματος Φυσικής του Α.Π.Θ για τις μαγνητικές μετρήσεις των δειγμάτων μου και την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε. Επίσης ευχαριστώ θερμά των κ. Πίσσα Μιχάλη Ερευνητή Α στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών στο Ε.Κ.Φ.Ε. (Δημόκριτος) για την διεξαγωγή επιπρόσθετων μαγνητικών μετρήσεων των υλικών μου.

Στη συνέχεια θέλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον υποψήφιο διδάκτορα κ. Μήτση Γεώργιο για την φιλία και την βοήθεια που μου προσέφερε απλόχερα στα πρώτα βήματα αλλά και σε όλη την διάρκεια του διδακτορικού μου. Επίσης ευχαριστώ τον κ.Παναγιώτη Σκαφιδά διδάκτορα του τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π. για τις συμβουλές του όσον αφορά τα τεχνικά θέματα των μαγνητικών διατάξεων. Ευχαριστώ επίσης όλα τα μέλη της εργαστηριακής ομάδας των "Προηγμένων και Συνθέτων Υλικών" του τμήματος Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. για την φιλία και την στήριξη τους.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια κ. Κοντού Ευαγγελία του τομέα Μηχανικής της σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Ε.Μ.Π. για την παραχώρηση του εργαστηρίου της για την διεξαγωγή μετρήσεων εφελκυσμού των δοκιμίων μου. Παράλληλα ευχαριστώ τον διδάκτορα κ. Χριστόπουλο Άγγελο του τμήματος Αντοχής των Υλικών της σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Ε.Μ.Π. για την βοήθεια και τις υποδείξεις του επάνω στη διάταξη της διεξαγωγής των πειραμάτων μαγνητικής

απόκρισης συναρτήσει μηχανικής καταπόνησης. Θερμές ευχαριστίες εκφράζω στον καθηγητή του τμήματος Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. κ.Χαριτίδη Κωνσταντίνο καθώς και στην ομάδα του, τον υποψήφιο διδάκτορα κ.Δραγατογιάννη Δημήτρη και τον μεταπτυχιακό φοιτητή κ.Περιβολιώτη Δημήτρη για την διεξαγωγή των μετρήσεων ναυοσκληρομετρίας των δοκιμίων μου.

Τέλος ευχαριστώ από καρδιάς την οικογένεια μου, τον πατέρα μου Ιωάννη, την μητέρα μου Μαρία και την αδερφή μου Φιλίτσα για την αγάπη, την συμπαράσταση, την ενθάρρυνση και την στήριξη τους σε όλη την πορεία των σπουδών μου. Θερμά ευχαριστώ τον σύζυγό μου Κωνσταντίνο για την κατανόηση και την αγάπη που μου δείχνει όλα αυτά τα χρόνια, καθώς και πλήθος φίλων μου που πιστεύουν σε εμένα και τις δυνάμεις μου.

Καραγιοβανάκη Σωτηρία,
Φυσικός, MSc
Αθήνα, Φεβρουάριος 2013

Περίληψη

Τα μαγνητικά υλικά προσελκύουν όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον των επιστημόνων τις τελευταίες δεκαετίες. Τα οξειδία του σιδήρου αποτελούν περιπτώσεις μαγνητικών υλικών τα οποία σε συνδυασμό με διάφορες πολυμερικές μήτρες ως σύνθετα υλικά βρίσκουν πλήθος εφαρμογών σε διάφορους τομείς. Ο μαγνητίτης (Fe_3O_4), ο αιματίτης ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και ο μαγκεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) σε νανοδιαστάσεις είναι τα οξειδία που χρησιμοποιούνται ευρέως σε συνδυασμό με μήτρες πολυμερών όπως είναι η πολυ(αιθυλενογλυκόλη) (PEG), ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA), η πολυκαπρολακτόνη (PCL), σε βιοϊατρικές εφαρμογές όπως είναι η μαγνητική τομογραφία, η αποδέσμευση φαρμακευτικών ουσιών στον οργανισμό καθώς και στην υπερθερμία για την θεραπεία του καρκίνου. Επίσης αυτού του είδους τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται και για περιβαλλοντικούς σκοπούς όπως είναι η απορρόφηση βαρέων στοιχείων, όπως το As, από το μολυσμένο νερό και έδαφος. Τέλος τα οξειδία του σιδήρου λόγω των σπάνιων μαγνητικών ιδιοτήτων τους σε συνδυασμό με τα πολυμερή (θερμοπλαστικά ή θερμοσκληρυνόμενα) χρησιμοποιούνται και σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές όπως ως μέσα μαγνητικής αποθήκευσης δεδομένων αλλά και ως αισθητήριες διατάξεις, λόγω της ικανότητάς τους να αισθάνονται τις αλλαγές του μαγνητικού πεδίου.

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η κατασκευή διαφόρων περιπτώσεων συνθέτων μαγνητικών υλικών μήτρας πολυμερούς (θερμοπλαστικού ή θερμοσκληρυνόμενου) και πρόσθετο οξειδία του σιδήρου (σε νανοκλίμακα), προκειμένου να μελετηθούν οι ιδιότητες τους ώστε να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές.

Συγκεκριμένα μελετήθηκαν δύο διαφορετικές μορφές συνθέτων μαγνητικών υλικών:

- Το πρώτο μέρος της διδακτορικής διατριβής (ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο) είναι αφιερωμένο στην μελέτη της σύνθεσης και του χαρακτηρισμού των μικροσφαιρών πολυμερικής μήτρας με πρόσθετο τρεις περιπτώσεις οξειδίων του σιδήρου (μαγνητίτη Fe_3O_4 (20-30nm), αιματίτη $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (40-60nm), μαγκεμίτη $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (440nm) σε κλίμακα νανομέτρων). Ειδικά για την σύνθεση των υλικών επιλέχθηκε η τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος η οποία μας δίνει πολυμερικές σφαίρες σε κλίμακα από 10 - 1000μm με σκοπό την ενσωμάτωση των οξειδίων του σιδήρου σε αυτές και την δημιουργία σύνθετων μαγνητικών υλικών. Συντέθηκαν δυο διαφορετικές πολυμερικές μήτρες: το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) ή (PMMA) και το πολυστυρένιο-διβυνιλοβενζόλιο ή (PS-DVB) οι οποίες λόγω των ιδιοτήτων τους χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές στην καθημερινότητά μας. Τα οξειδία του σιδήρου προστέθηκαν στο σύστημα πολυμερισμού σε διάφορες περιεκτικότητες προκειμένου να εγκλειστούν στη μήτρα. Το όριο της προσθήκης τους στις μήτρες του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και του πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου στο συγκεκριμένου είδος πολυμερισμού είναι $\leq 5.00\text{wt}\%$.

Επίσης, όλες οι περιπτώσεις μαγνητικών μικροσφαιρών (πολυμερούς/οξειδίου του σιδήρου) χαρακτηρίστηκαν με διάφορες τεχνικές προκειμένου να μελετηθεί η κρυσταλλικότητά τους, η δομή τους, η μορφολογία της επιφάνειάς τους και η απόκρισή τους σε επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με περίθλαση ακτίνων-X (XRD), με

φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και με οπτική μικροσκοπία. Οι μαγνητικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (VSM) και (SQUID).

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την διαδικασία της σύνθεσης με την τεχνική πολυμερισμού αιωρήματος καθώς και από τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων παρατηρείται η έντονη συσσωμάτωση των οξειδίων του σιδήρου στην εξωτερική επιφάνεια της μήτρας του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) όσο αυξάνεται το ποσοστό ενσωμάτωσής τους. Άμεση συνέπεια αυτού, ειδικά στην περίπτωση του προσθέτου μαγνητίτη, είναι η μαγνητική αλληλεπίδραση λόγω γειννίας των νανοσωματιδίων, με αποτέλεσμα να παρατηρείται αύξηση στην τιμή της μαγνήτισης και να λαμβάνεται "λεπτότερος" βρόχος υστέρησης.

Αντίθετα στην περίπτωση της μήτρας του πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου, παρατηρήθηκε η καλύτερη έγκλειση των οξειδίων του σιδήρου στο εσωτερικό της. Αποτέλεσμα αυτού είναι χαμηλότερη τιμή μαγνήτισης και "φαρδύτερος" βρόχος υστέρησης σε σχέση με τη μήτρα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου). Οι πολυμερικές μικρόσφαιρες με πρόσθετο τον μαγνητίτη έχουν την αναμενόμενη απόκριση στο επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο όπως η απόκριση του σκέτου φερρίτη μαγνητίτη, αλλά με χαμηλότερη τιμή μαγνήτισης λόγω της πλαστικής μήτρας. Επίσης τα σύνθετα μαγνητικά υλικά με μήτρα πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) είναι "μαγνητικά μαλακότερα" από εκείνα της μήτρας πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου. Τέλος, τα πρόσθετα αιματίτης και μαγκεμίτης έδειξαν πολύ χαμηλή απόκριση σε επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο λόγω ασθενούς μαγνητικής αλληλεπίδρασης των σωματιδίων.

Η ιδιότητα της επαναμορφοποίησης των θερμοπλαστικών πολυμερικών μητρών, καθιστά αυτά τα σύνθετα υλικά ιδανικά στη χρήση τους ως επίστρωση επάνω σε διάφορα υλικά (όπως οι άξονες πλοίων) για εφαρμογή τους ως αισθητήριοι πυρήνες. Είναι πολύ σημαντικό ότι τα υλικά αυτά "αισθάνονται" τις αλλαγές στη δομή τους και στο μαγνητικό πεδίο.

- Στο δεύτερο μέρος της διδακτορικής διατριβής (ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο) κατασκευάστηκαν σύνθετα μαγνητικά υλικά μήτρας θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου (μαγνητίτη, αιματίτη, μαγκεμίτη). Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε είναι "η χύτευση σε καλούπι", προκειμένου τα σύνθετα που θα κατασκευαστούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές αισθητήριων διατάξεων συναρτήσει επιβαλλόμενης μηχανικής καταπόνησης. Οι μήτρες που επιλέχθηκαν είναι θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, συγκεκριμένα ο θιξοτροπικός πολυεστέρας (PE6/TC, ακόρεστος) και η εποξειδική ρητίνη (Epoxyol) με σκληρυντή, τα οποία έχουν καλή συνάφεια με το πρόσθετο και καλές μηχανικές ιδιότητες. Η μορφολογία της επιφάνειας των συνθέτων υλικών μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) προκειμένου να διαπιστωθεί η ομοιόμορφη διασπορά των κόκκων του προσθέτου στην μήτρα και η ύπαρξη ατελειών όπως φυσαλίδες ή κενά μέσα στα δοκίμια.

Επίσης, μελετήθηκε διεξοδικά η απόκριση των συνθέτων υλικών σε επιβαλλόμενα μαγνητικά πεδία (από 3mT έως 200mT) για όλες τις περιπτώσεις μήτρας και προσθέτου. Από τις μετρήσεις που διεξήχθησαν αποδεικνύεται η ύπαρξη του ενδιαφέροντος φαινομένου της εξάρτησης της μαγνητικής χαλάρωσης (magnetic relaxation) από το μαγνητικό πεδίο, ειδικά σε υψηλές περιεκτικότητες μαγνητίτη στο σύνθετο υλικό από 30%(w/w) έως 50%(w/w). Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής των σωματιδίων (exchange

interactions) και ουσιαστικά σχετίζεται με τον σταδιακό προσανατολισμό των μαγνητικών σωματιδίων ως προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, από το κέντρο του υλικού προς την επιφάνεια. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρήθηκε και επιβεβαιώθηκε και στις δύο περιπτώσεις μήτρας (πολυεστέρα, εποξειδικής ρητίνης) και πρόσθετο νανοσωματίδια μαγνητίτη (διάμετρος κόκκου 20-30nm) σε υψηλές περιεκτικότητες έως 50%(w/w).

Αντίθετα σε χαμηλές περιεκτικότητες (10%(w/w) και 20%(w/w)) προσθέτου μαγνητίτη το φαινόμενο δεν παρατηρείται. Για τα σύνθετα υλικά με πρόσθετο τον αιματίτη και τον μαγκεμίτη δεν λάβαμε καμία απόκριση στο επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο λόγω πολύ ασθενών αλληλεπιδράσεων.

Γενικά, το φαινόμενο της εξάρτησης της μαγνητικής χαλάρωσης από το επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, είναι πολύ ενδιαφέρον και χρήζει μελέτης και πέρα από τα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Στη συνέχεια της μελέτης μετρήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες αντοχής σε κάμψη και διάτμηση όλων των συνθέτων υλικών που κατασκευάστηκαν. Λόγω καλύτερης συνάφειας, τα σύνθετα υλικά μήτρας πολυεστέρα και πρόσθετο μαγνητίτη επιλέχθηκαν για σειρά πειραμάτων προκειμένου να μελετηθεί η ικανότητά τους για χρήση τους ως αισθητήριοι τυρήνες.

Επιπλέον, συντέθηκε μαγνητίτης (διάμετρος κόκκου <1μm) με την μέθοδο της χημικής συγκαταβύθισης προκειμένου να συγκριθούν οι ιδιότητες του ως προσθέτου στα σύνθετα υλικά μήτρας πολυεστέρα, σε σχέση με τον εμπορικό μαγνητίτη (διάμετρος κόκκου 20-30nm). Κατασκευάστηκαν σύνθετα υλικά με περιεκτικότητα προσθέτου (5% έως 20% (w/w)) λόγω της μη εξάρτησης της μαγνητικής χαλάρωσης από το επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Τα σύνθετα υλικά υπόκεινται μηχανική καταπόνηση (παραμόρφωση) ενώ ταυτόχρονα τους επιβάλλεται ένα μαγνητικό πεδίο. Με τον τρόπο αυτό μελετάται η απόκρισή τους (μέτρηση της μεταβολής της πυκνότητας της μαγνητικής ροής B συναρτήσει της παραμόρφωσης) ως προς το μαγνητικό πεδίο και παρατηρούνται οι αλλαγές της δομής τους.

Από τα αποτελέσματα που λάβαμε παρατηρήθηκε η μείωση της πυκνότητας της μαγνητικής ροής μέσα στο δοκίμιο όσο αυξάνεται η παραμόρφωση. Αυτό οφείλεται στο ότι μεγαλώνει η απόσταση γειτνίασης των σωματιδίων μαγνητίτη μέσα στο σύνθετο όσο αυτό παραμορφώνεται, με αποτέλεσμα να μειώνονται και οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις τους. Η συμπεριφορά αυτή γίνεται εντονότερη όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του προσθέτου έως 20%(w/w) και για τα δύο είδη κοκκομετρίας (νανοκλίμακα, μικροκλίμακα).

Επίσης μετρήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες αντοχής σε κάμψη και διάτμηση των συνθέτων υλικών μήτρας πολυεστέρα/μαγνητίτη (διάμετρος κόκκου μαγνητίτη 20-30nm) και πολυεστέρα/μαγνητίτη (διάμετρος κόκκου μαγνητίτη <1μm) σε περιεκτικότητες 5%(w/w) έως 20%(w/w). Παρατηρήθηκε ότι όταν το πρόσθετο είναι τα νανοσωματίδια του μαγνητίτη, η αντοχή τους σε κάμψη και διάτμηση μειώνεται σε σχέση με αυτή του σκέτου πολυεστέρα, όμως δεν επηρεάζεται περαιτέρω η αντοχή όσο αυξάνεται η περιεκτικότητά τους στη μήτρα. Αντίθετα όταν το πρόσθετο είναι τα μικροσωματίδια μαγνητίτη, η αντοχή σε κάμψη και διάτμηση μειώνεται σταδιακά όσο αυξάνεται η περιεκτικότητά, αυτό πιθανόν οφείλεται σε συσσωματώματα του προσθέτου και έλλειψη καλής διαβροχής από την μήτρα. Παράλληλα, με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων της νανοσκληρομέτρησης τα σύνθετα υλικά με πρόσθετο τα νανοσωματίδια μαγνητίτη είναι αρκετά σκληρότερα από ό,τι τα σύνθετα με πρόσθετο τα

μικροσωματίδια μαγνητίτη. Φυσικά η σκέτη μήτρα πολυεστέρα παρουσιάζει την "μαλακότερη" μηχανική συμπεριφορά.

Τέλος, με βάση τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την μελέτη αυτών των συνθέτων υλικών αποδεικνύεται ότι, αυτού του είδους σύνθετα μαγνητικά υλικά είναι ικανά να χρησιμοποιηθούν ως επίστρωμα επάνω σε επιφάνεια διαφόρων υλικών με σκοπό την ανίχνευση αλλαγών στην δομή τους ενώ υπόκειται μηχανική καταπόνηση, με επιβολή ενός μαγνητικού πεδίου. Αυτά τα σύνθετα μαγνητικά υλικά αποτελούν αισθητήριους πυρήνες, οι οποίοι μπορούν να μορφοποιηθούν σε κατάλληλο μέγεθος και σχήμα ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε διάταξης και σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος κατασκευής τους αποτελούν τα πλέον εύχρηστα υλικά για δοκιμές μη καταστροφικού ελέγχου υλικών.

Abstract

During the last decades magnetic materials are attracting the interest of scientists all over the world. Iron oxides are a unique category of magnetic materials that can be combined with different polymer matrices in order to form composite materials and used in many applications in different fields. The well known iron oxides are: magnetite (Fe_3O_4), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) which can be combined with biocompatible polymer matrices like poly(ethylene glycol) (PEG), poly(methyl methacrylate) (PMMA), polycaprolactone (PCL), and can be used in biomedical applications. These applications are magnetic resonance imaging (MRI), targeted drug delivery and hyperthermia in cancer treatment. Moreover, this kind of composite materials can be used for environmental purposes such as the removal of As from polluted water and soil. Furthermore, due to the rare magnetic properties of those iron oxides, in combination with polymers (thermoplastic or thermosetting), they can be used in many technology applications such as in magnetic recording and in applications for sensors and transducers.

The aim of this Ph.D. thesis is the manufacture of different kind of magnetic composite materials with polymer matrices (thermoplastic or thermosetting) and additives of different iron oxides (in nanoscale), in order to investigate their properties for many applications.

Specifically, have been investigated two different morphologies of magnetic composite materials:

- The first part of this Ph.D. thesis (Chapter 7) is dedicated in the research of synthesis and characterization of polymer magnetic microspheres with three different kind of iron oxides (magnetite Fe_3O_4 , hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in nanoscale). The technique that have been chosen for synthesis is the suspension polymerization (polymer beads of 10-1000 μm), in order to incorporate the magnetic nanoparticles in the polymer matrix. We have synthesized microspheres of two different thermoplastic matrices: poly(methyl methacrylate) (PMMA) and polystyrene-divinylbenzene (PS-DVB). Iron oxides were added in the polymerization system in many contents in order to be incorporated inside the matrix. The upper limit of the content of iron oxides to these specific matrices and method of polymerization is $\leq 5.00\text{wt}\%$. Additionally, all cases of magnetic microspheres (polymer/iron oxides) have been characterized with techniques such as X-Ray diffraction spectroscopy (XRD), Fourier transform IR spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Optical Microscopy in order to study their structure and their surface morphology. Magnetic measurements have been carried out with a Vibrating Sample Magnetometer (VSM) and (SQUID), in order to investigate the magnetic properties of these magnetic microspheres.

From the experimental results can be observed the intense agglomeration of the iron oxides on the external surface of poly(methyl methacrylate) matrix as the concentration (of the iron oxides) being increased. As a consequence, in the case of magnetite, there were magnetic interactions of the nanoparticles and increased saturation magnetization (thinner magnetic loop). On the other hand, in the case of composite materials of polystyrene-divinylbenzene matrix, can be observed better incorporation of the iron oxide nanoparticles in the internal of the microspheres. As a result, can be observed the lower saturation magnetization (wider magnetic loop) in contrast with poly(methyl methacrylate) matrix. Polymer magnetic

microspheres with magnetite (Fe_3O_4) as additive, have the predictable magnetic behavior of pure ferrite magnetite with lower saturation magnetization due to the polymer matrix. Furthermore, the magnetic composite materials with poly(methyl methacrylate) matrix are "softer magnetically" than those with polystyrene matrix. Finally, iron oxides hematite and maghemite present a weak saturation magnetization due to weak interactions of the nanoparticles.

The ability of the reforming of thermoplastic matrices enables these composite materials to be used as coating on the surface of other materials for sensing applications.

- The second part of this Ph.D. thesis (Chapter 8) is dedicated to the manufacture of magnetic composite materials of thermosetting matrices reinforced with iron oxide nanoparticles (magnetite, hematite, maghemite). We used the molding technique in order to manufacture composites to be used in sensing applications related to strain. The matrices that have been chosen are the thermosetting polymers: Thixotropic Polyester (PE6/TC) and Epoxy Resin (Epoxol) with crosslinkers, these polymers present a very good cohesion with the additive and excellent mechanical properties. The morphology of the surface of those composite materials have been studied with scanning electron microscopy (SEM), in order to observe the uniform dispersion of the magnetic nanoparticles inside the polymer matrix and the existence of defects like air bubbles and vacancies in the specimens.

Moreover we have studied the magnetic behavior of the composite materials in different magnetic fields (3mT to 200mT), for all cases of matrix and additives. From the experimental results turns out the interesting phenomenon of the dependence of the magnetic relaxation on the applied magnetic field, especially in higher contents of magnetite nanoparticles in the composite material (from 30% (w/w) to 50% (w/w)). This phenomenon is due to exchange interactions of the nanoparticles (of magnetite) and is related to the gradual orientation of the magnetic particles in regard to the applied magnetic field, from the center of the material to its surface. This behavior confirmed in both cases of polymer matrices (Polyester, Epoxy Resin) with additive: magnetite nanoparticles (20-30nm in diameter) in higher contents to 50%(w/w).

At lower concentration (10%(w/w) and 20%(w/w) of magnetite particles) the phenomenon of the dependence of the magnetic relaxation in regard to the applied magnetic field was not observed. For composite materials with hematite and maghemite additives, we receive no magnetic response to the applied magnetic field due to weakly magnetic interactions of their particles.

Generally, the dependence of magnetic relaxation in regard to the applied magnetic field at high contents of magnetite, is a very interesting phenomenon which will be studied extensively in a continuation of this Ph.D. thesis.

Furthermore, the mechanical properties (bending and shear strength) of magnetic composite materials have been investigated. Due to better cohesion, composite materials of polyester matrix and magnetite additive, have been chosen for tensile stress experiments in order to investigate their ability of "sensing" when a magnetic field is applied.

Additionally, magnetite microparticles ($<1\mu\text{m}$ in diameter) have been synthesized by the co-precipitation method, in order to be compared with magnetite nanoparticles (20-30nm in diameter), as additives in the polyester matrix.

We manufactured composite materials at low concentration (5%(w/w) to 20%(w/w)) due to the fact that there is no dependence of the magnetic relaxation to the applied magnetic field. The specimens were subjected into tensile stress in order to observe the alternation of "Reluctance" induced by strain. The results from the tensile stress experiments show that the magnetic flux density difference decreases analogous to the strain. This is due to the increase of the mean distance of magnetite particles (nanoscale and microscale) inside the matrix as a result there are very weak magnetic interactions. This behavior is being more intense as the concentration of the additive being increased to 20%(w/w), for both magnetite grain sizes (nanoscale and microscale).

Moreover, have been investigated the mechanical properties (bending and shear strength) of those polyester composite materials with magnetite additive (grain sizes in nanoscale and microscale), concentration of 5%(w/w) to 20%(w/w). It is observed that in the case of magnetite nanoparticles the bending and shear strength of the composite materials were reduced in regard to the bending and shear strength of the pure polyester matrix. Additionally, in the case of magnetite microparticles the bending and shear strength were reduced gradually to the concentration of the additive. This is due to agglomeration of magnetite microparticles and lack of wetting by the polyester matrix. Furthermore, the experimental results of the nanoindentation experiments showed harder composite materials with magnetite nanoparticles as additive in relation to composite materials with magnetite microparticles as additive. Naturally, the pure polyester matrix showed the "softer mechanical" behavior.

Finally, from the experimental results of this study turns out that those magnetic composite materials are capable to be used as a substrate on the surface of different kind of materials with the aim of "sensing" the changes in their structure upon mechanical stress, when an external magnetic field is applied. Those magnetic composite materials are "sensing cores", that can be formed in proper size and shape proportionally to the requirement of each device, and in combination with the low cost of their manufacture, are the most attractive materials to be used for Non-Destructive Testing Control of Materials.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος	i
Περίληψη	iii
Abstract	vii

Θεωρητικό μέρος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

“Υλικά”

1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Ταξινόμηση των υλικών.....	2
1.3 Υλικά στη νανο-κλίμακα.....	2
1.4 Σύνθετα υλικά.....	4
1.4.1 Σύνθετα υλικά με ενίσχυση ίνας.....	4
1.4.2 Σύνθετα υλικά με ενίσχυση κόκκου.....	5
1.4.2.1 Ιδιότητες κοκκώδων σύνθετων υλικών.....	5
1.4.2.2 Επίδραση της διαβροχής στα κοκκώδη σύνθετα.....	6
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

“Πολυμερή”

2.1 Εισαγωγή.....	9
2.2 Κατηγορίες Πολυμερών (ως προς την μηχανοθερμική τους συμπεριφορά)...	10
2.2.1 Θερμοπλαστικά Πολυμερή.....	10
2.2.1α Πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) ή PMMA.....	11
2.2.1β Πολυστυρένιο ή PS.....	13
2.2.2 Θερμοσκληρυνόμενα Πολυμερή.....	15
2.2.2α Πολυεστέρες.....	15
2.2.2β Εποξειδικές Ρητίνες ή Πολυεποξειδία.....	18
2.2.3 Ελαστομερή.....	21
2.3 Πολυμερισμός.....	21
2.3.1 Σταδιακός Πολυμερισμός.....	22
2.3.2 Αλυσωτός Πολυμερισμός.....	23
2.3.2α Κινητική του αλυσωτού πολυμερισμού.....	25
2.4 Βαθμός Πολυμερισμού.....	28
2.5 Μέγεθος Μορίου-Μοριακό Βάρος.....	28
2.6 Το φαινόμενο της αυτοεπιτάχυνσης (gel effect).....	30
2.7 Τεχνικές Πολυμερισμού.....	30
2.7.1 Πολυμερισμός μάζας (bulk polymerization).....	31
2.7.2 Πολυμερισμός διαλύματος (solution polymerization).....	31
2.7.3 Πολυμερισμός αιωρήματος (suspension polymerization).....	31
2.7.4 Πολυμερισμός γαλακτώματος (emulsion polymerization).....	32
2.8 Μηχανικές ιδιότητες πολυμερών.....	33
2.9 Τεχνικές μορφοποίησης.....	35
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	39

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

“Μαγνητισμός και Μαγνητικά Υλικά”

3.1 Εισαγωγή.....	41
3.1.1 Μαγνητικό πεδίο.....	41
3.1.2 Μαγνητική ροή.....	41
3.1.3 Μαγνητική επαγωγή.....	42
3.1.4 Προέλευση μαγνητικών ροπών.....	42
3.1.5 Μαγνήτιση του υλικού.....	43
3.1.6 Μαγνήτιση κορεσμού.....	44
3.1.7 Ορισμός της διαπερατότητας και της επιδεκτικότητας.....	45
3.2 Ταξινόμηση μαγνητικών υλικών.....	46
3.2.1 Παραμαγνητικά υλικά.....	47
3.2.2 Διαμαγνητικά υλικά.....	47
3.2.3 Σιδηρομαγνητικά υλικά.....	47
3.2.3a Χρήσεις σιδηρομαγνητικών υλικών.....	48
3.2.4 Αντισιδηρομαγνητικά υλικά.....	49
3.2.5 Σιδηριμαγνητικά υλικά.....	50
3.3 Μαγνητικές περιοχές.....	50
3.4 Θεωρία μαγνητικών περιοχών κατά Weiss.....	51
3.5 Υστέρηση.....	52
3.6 Μαλακά και σκληρά μαγνητικά υλικά.....	53
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	55

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

“Κυβικοί Φερριτές: Οξείδια του σιδήρου”

4.1 Εισαγωγή.....	57
4.2 Οξείδια του σιδήρου.....	58
4.2.1 Μαγνητίτης.....	58
4.2.2 Αιματίτης.....	61
4.2.3 Μαγκεμίτης.....	62
4.3 Μέθοδοι παρασκευής μαγνητικών κόνεων.....	64
4.4 Μηχανισμοί της χημικής συγκαταβύθισης.....	64
4.4.1 Πυρηνοποίηση.....	64
4.4.2 Ανάπτυξη των κρυστάλλων.....	66
4.5 Εφαρμογές και χρήσεις των οξειδίων του σιδήρου.....	66
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	69

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

“Τεχνικές Χαρακτηρισμού των Υλικών”

5.1 Εισαγωγή.....	71
5.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	71
5.3 Οπτική μικροσκοπία.....	73
5.4 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD).....	76
5.5 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).....	77
5.6 Ιξωδομετρία (Ubbelohde).....	80
5.7 Τεχνικές μέτρησης βρόχου υστέρησης.....	81
5.7.1 Μαγνητομετρία δονούμενου δείγματος (VSM).....	81
5.7.2 Μαγνητόμετρο SQUID.....	83
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	86

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

“Εφαρμογές συνθέτων μαγνητικών υλικών πολυμερούς/οξειδίων του σιδήρου”

6.1 Εισαγωγή.....	87
6.2 Δέσμευση βαρέων μετάλλων από το νερό.....	88
6.3 Μαγνητικά μέσα εγγραφής.....	89
6.4 Κατάλυση.....	89
6.5 Μαγνητικά ρευστά (ferrofluids).....	90
6.6 Βιοιατρικές εφαρμογές.....	90
6.6.1 Μεταφορά και αποδέσμευση φαρμακευτικών ουσιών.....	91
6.6.2 Μαγνητική τομογραφία ή (MRI).....	91
6.6.3 Υπερθερμία για θεραπεία του καρκίνου.....	92
6.7 Αισθητήρες.....	93
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	95

Πειραματικό μέρος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

“Σύνθεση μαγνητικών μικροσφαιρών, συνθέτων υλικών, μήτρας θερμοπλαστικής (πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) ή πολυστυρενίου) και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου”

7.1 Σύνθεση μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) (PMMA) με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος.....	99
7.1.1 Υπολογισμός μοριακού βάρους του PMMA.....	101
7.2 Σύνθεση μικροσφαιρών μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου.....	103
7.2.1 Μικρόσφαιρες PMMA με πρόσθετο μαγνητίτη.....	104
(PMMA/Fe ₃ O ₄)	

7.2.2 Μικρόσφαιρες PMMA με πρόσθετο αιματίτη.....	106
(PMMA/ α -Fe ₂ O ₃)	
7.2.3 Μικρόσφαιρες PMMA με πρόσθετο μαγκεμίτη.....	107
(PMMA/ γ -Fe ₂ O ₃)	
7.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού των μικροσφαιρών μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου.....	108
7.3.1 Ανάλυση με Περίθλαση ακτίνων-X (XRD).....	108
7.3.2 Ανάλυση με φασματοσκοπία υπερόθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR).....	112
7.3.3 Ανάλυση με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	116
7.3.4 Ανάλυση με Οπτική μικροσκοπία ανάκλασης.....	122
7.4 Μαγνητικές μετρήσεις των μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου.....	125
7.5 Σύνθεση μικροσφαιρών μήτρας πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος.....	128
7.5.1 Υπολογισμός του μοριακού βάρους του πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου.....	130
7.6 Σύνθεση των μικροσφαιρών μήτρας πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος.....	132
7.6.1 Μικρόσφαιρες PS-DVB με πρόσθετο μαγνητίτη.....	132
(PS-DVB/Fe ₃ O ₄)	
7.6.2 Μικρόσφαιρες PS-DVB με πρόσθετο αιματίτη.....	134
(PS-DVB/ α -Fe ₂ O ₃)	
7.6.3 Μικρόσφαιρες PS-DVB με πρόσθετο μαγκεμίτη.....	135
(PS-DVB/ γ -Fe ₂ O ₃)	
7.7 Τεχνικές χαρακτηρισμού των μικροσφαιρών μήτρας πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου.....	136
7.7.1 Ανάλυση με Περίθλαση ακτίνων-X (XRD).....	136
7.7.2 Ανάλυση με φασματοσκοπία υπερόθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR).....	139

7.7.3 Ανάλυση με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	143
7.7.4 Ανάλυση με Οπτική μικροσκοπία ανάκλασης.....	154
7.8 Μαγνητικές μετρήσεις μικροσφαιρών μήτρας πολυστερενίου- διβυνιλοβενζολίου και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου.....	156
7.9 Συμπεράσματα.....	158
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	161

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο

“Κατασκευή συνθέτων υλικών θερμοσκληρυνόμενης μήτρας (πολυεστέρα ή εποξειδικής ρητίνης) και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου”

8.1 Μήτρες πολυεστέρα και εποξειδικής ρητίνης.....	163
8.2 Κατασκευή συνθέτων υλικών μήτρας πολυεστέρα και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου σε διάφορες περιεκτικότητες.....	164
8.2.1 Ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	167
8.2.2 Μαγνητική απόκριση των συνθέτων υλικών μήτρας πολυεστέρα και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου.....	170
8.2.3 Μηχανικές ιδιότητες πολυεστέρα/μαγνητίτη, πολυεστέρα/αιματίτη, πολυεστέρα/μαγκεμίτη.....	179
8.2.3.1 Αντοχή σε κάμψη.....	179
8.2.3.2 Αντοχή σε διάτμηση.....	182
8.3 Κατασκευή συνθέτων υλικών μήτρας εποξειδικής ρητίνης και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου σε διάφορες περιεκτικότητες.....	185
8.3.1 Ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	187
8.3.2 Μαγνητική απόκριση των συνθέτων υλικών μήτρας εποξειδικής ρητίνης και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου.....	190
8.3.3 Μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών μήτρας εποξειδικής ρητίνης και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου.....	196

8.3.3.1 Αντοχή σε κάμψη.....	196
8.3.3.2 Αντοχή σε διάτμηση.....	198
8.4 Σύνθεση κόνεως μαγνητίτη με την μέθοδο της χημικής συγκαταβύθισης για χρήση ως πρόσθετο σε σύνθετα μήτρας πολυεστέρα.....	201
8.4.1 Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-X.....	204
8.4.2 Ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).....	204
8.5 Κατασκευή συνθέτων υλικών μήτρας πολυεστέρα και πρόσθετο μαγνητίτη σε χαμηλές περιεκτικότητες.....	205
8.5.1 Ανάλυση με στερεοσκόπιο και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	206
8.5.2 Μεταβολή της μαγνητικής αντίστασης συναρτήσει της παραμόρφωσης των συνθέτων υλικών πολυεστέρα/μαγνητίτη.....	210
8.6 Μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών πολυεστέρα/μαγνητίτη σε χαμηλές περιεκτικότητες.....	214
8.6.1 Αντοχή σε κάμψη.....	214
8.6.2 Αντοχή σε διάτμηση.....	216
8.7 Μετρήσεις νανοσκληρομέτρησης των συνθέτων υλικών πολυεστέρα/μαγνητίτη.....	218
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	225

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο

“Γενικά συμπεράσματα - Εφαρμογές, Προτάσεις μελλοντικής ερευνητικής δραστηριότητας”

9.1 Γενικά Συμπεράσματα-Εφαρμογές.....	227
9.2 Προτάσεις μελλοντικής ερευνητικής δραστηριότητας.....	232
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	233
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΑ.....	235
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΒ.....	242
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ.....	248
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ.....	250

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Θεωρητικό μέρος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

“Υλικά”

1.1 Εισαγωγή

“Η Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών είναι ένα «τεχνολογικό κλειδί», από το οποίο εξαρτώνται όλες οι άλλες τεχνολογίες.”

Στην καθημερινή ζωή του ανθρώπου και στον πολιτισμό μας, τα υλικά παίζουν ένα πολύ σημαντικό ρόλο, πιθανόν πολύ μεγαλύτερο από αυτόν που εκ πρώτης όψεως μπορεί κανείς να φανταστεί. Οι πάσης φύσεως μεταφορές, κατοικίες, κτίρια και κατασκευές, ενδυμασίες, επικοινωνίες, τα μέσα ψυχαγωγίας, η παραγωγή προϊόντων, όπως για παράδειγμα των τροφίμων βασίζονται στα υλικά ή επηρεάζονται σημαντικά από αυτά. Τα υλικά είναι κεντρικά για την ανάπτυξη, ευημερία, ασφάλεια και ποιότητα της ζωής της ανθρωπότητας από την αρχή της ιστορίας της.

Η ανάπτυξη και η πρόοδος των κοινωνιών έμμεσα προοριζόταν από την ικανότητα των μελών της να παράγουν και να χειρίζονται υλικά για την ικανοποίηση των αναγκών τους. Ως γνωστόν οι πρώτοι πολιτισμοί έχουν ορισθεί από το επίπεδο της αναπτύξεως των υλικών. Από τα βιβλία της ιστορίας έχουμε μάθει, ότι οι τρεις μεγάλες εποχές των πρώτων χρόνων ζωής στη γη ονομάστηκαν από τα υλικά που χρησιμοποιούσαν οι άνθρωποι, Λίθινη εποχή, Χάλκινη και η εποχή του Σιδήρου.

Η εποχή του λίθου (300.000π.Χ.) αποτελεί την εποχή των κεραμικών, η εποχή του χαλκού (5500π.Χ.) σηματοδοτεί την εισαγωγή των μετάλλων, η εποχή του ορείχαλκου (κράμα χαλκού 60-82% και ψευδαργύρου / 3000π.Χ.) αποτελεί την αρχή των κραμάτων, ενώ στην εποχή του σιδήρου (1450π.Χ.) επιτεύχθηκε η κατασκευή του σιδήρου. Πολύ μετέπειτα το 1500μ.Χ. εφευρέθηκε η μέθοδος της υψικαμίνου με την οποία επιτεύχθηκε η παραγωγή του σιδήρου. Μετέπειτα ιστορικοί σταθμοί των υλικών είναι: 1855μ.Χ. εφεύρεση και κατασκευή του χάλυβα, 1886μ.Χ. η ηλεκτροχημική μέθοδος παραγωγής αλουμινίου, 1939μ.Χ. εμπορική ανάπτυξη του νάιλον, κλειδί για την εξέλιξη των πλαστικών, δεκαετία 1940 μέθοδος καθαρισμού, σημαντική για την τεχνολογία του πυριτίου, 1955 ανακάλυψη καταλυτών πολυμερισμού που άνοιξαν νέους δρόμους για τα πλαστικά και ανάπτυξη τους σε εφαρμογές μηχανικής, δεκαετία 1950 ανάπτυξη κραμάτων υψηλών θερμοκρασιών βασιζομένων σε νικέλιο με εφαρμογές σε μηχανές αεριοθουμένων, δεκαετία 1960 ικανότητα αναπτύξεως ολοένα μικρότερων πλακιδίων πυριτίου, δεκαετία 1970 ανάδειξη νέων βιομηχανιών βασιζόμενοι στην επεξεργασία ανακύκλωσης σιδήρου, δεκαετία 1980 κεραμικοί υπεραγωγοί υψηλών θερμοκρασιών [1,2].

Οι σύγχρονες απαιτήσεις ασκούν συνεχείς πιέσεις για βελτίωση των υλικών και για την ανάπτυξη νέων υλικών, όπως νέα και ελαφρά κράματα. Οι απαιτήσεις αυτές επιβάλλουν πολλές φορές άμεσες λύσεις, τις οποίες ένας μόνο κλάδος της επιστήμης δεν μπορεί να δώσει. Αποτέλεσμα της ανάγκης αυτής ήταν η δημιουργία της Επιστήμης των Υλικών, η οποία με την στενή συνεργασία της Φυσικής Συμπυκνωμένης Ύλης, της Φυσικοχημείας, της Αντοχής των Υλικών, της Μεταλλουργίας και άλλων συναφών επιστημονικών και τεχνολογικών κλάδων, έχει ως στόχο την συστηματική μελέτη, σχεδίαση και ανάπτυξη νέων υλικών.

Χωρίς νέα υλικά και την αποτελεσματική παραγωγή τους, ο κόσμος των μοντέρνων συσκευών, μηχανών, ηλεκτρονικών υπολογιστών, αυτοκινήτων, αεροπλάνων, συσκευών επικοινωνίας και των κατασκευαστικών προϊόντων δεν θα μπορούσαν να υπάρξουν. Οι επιστήμονες και μηχανικοί υλικών θα συνεχίσουν να είναι στην "εμπροσθοφυλακή" αυτών και άλλων περιοχών της επιστήμης και τεχνικής στην υπηρεσία της κοινωνίας, καθώς επιτυγχάνουν νέα επίπεδα γνώσεως και ελέγχου των βασικών δομικών λίθων των υλικών δηλαδή των ατόμων, μορίων, κρυστάλλων και των μη κρυσταλλικών περιοχών [1,2].

1.2 Ταξινόμηση των υλικών

Η ταξινόμηση των υλικών μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους. Έτσι η ταξινόμηση μπορεί να γίνει με βάση τις φυσικές ιδιότητές τους, οπότε λαμβάνονται υπόψη η αγωγιμότητα, η ρευστότητα, η σκληρότητα, η αντοχή, οι οπτικές ιδιότητες, με βάση τις χημικές ιδιότητές τους, οπότε συνυπολογίζονται η σειρά δραστηριότητας, η δυνατότητα κατάλυσης αντίδρασης, ενώ με βάση τις τεχνολογικές εφαρμογές τους μπορούν να ταξινομηθούν σε δομικά υλικά, υλικά που χρησιμοποιούνται για μεταφορά ενέργειας ή πληροφορίας.

Συμπερασματικά, τα στερεά υλικά ομαδοποιούνται σε τρεις βασικές κατηγορίες **μέταλλα (metals)**, **κεραμικά (ceramics)** και **πολυμερή (polymers)**. Αυτή η διάκριση αρχικά βασίζεται στην χημική και ατομική δομή και τα περισσότερα υλικά εντάσσονται σε μια διακεκριμένη ομάδα, αν και υπάρχουν και μερικά ενδιάμεσων καταστάσεων. Επιπλέον, υπάρχουν τρεις άλλες ομάδες τεχνικών υλικών (engineering materials) : **σύνθετα υλικά (composites)**, **ημιαγωγοί (semiconductors)** και **βιοϋλικά (biomaterials)**. Τα σύνθετα υλικά αποτελούν συνδυασμούς δύο ή περισσότερων διαφορετικών υλικών, οι ημιαγωγοί χρησιμοποιούνται λόγω των ασυνήθιστων ηλεκτρικών χαρακτηριστικών και τα βιοϋλικά εμφυτεύονται στο ανθρώπινο σώμα. Τα υλικά κάθε μιας από αυτές τις ομάδες έχουν διαφορετική δομή και ιδιότητες.

Στη διεθνή βιβλιογραφία απαντάται επίσης μια αντιπροσωπευτική κατάταξη των υλικών σε πέντε κύριες ομάδες: **μέταλλα (metals)**, **κεραμικά (ceramics)**, **πολυμερή (polymers)**, **ημιαγωγοί (semiconductors)** και **σύνθετα υλικά (composites)** [3].

1.3 Υλικά στην νανο-κλίμακα

Τις τελευταίες δεκαετίες, παρατηρείται ένα συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για υλικά με δομικές μονάδες στη νανοκλίμακα. Τα νανοϋλικά είναι ιδιαίτερα ελκυστικά λόγω των διαμορφούμενων ιδιοτήτων ως συνέπεια της μείωσης του μεγέθους τους. Η διαφοροποίηση των ιδιοτήτων των νανοϋλικών σχετίζεται τις περισσότερες φορές με επιφανειακά φαινόμενα ή αλλιώς με το υψηλό ποσοστό ατόμων που βρίσκονται στη επιφάνεια τους. Επίσης ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα των νανοσωματιδίων είναι η δυνατότητα προσαρμογής της δομής τους στην εκάστοτε εφαρμογή. Τα νανοϋλικά ήδη έχουν βρει εφαρμογές στους τομείς της ηλεκτρονικής, της ιατρικής και φαρμακευτικής, των ενεργειακών εφαρμογών και της διαχείρισης των αποβλήτων. Ως παραδείγματα αναφέρονται ο σχεδιασμός ολοκληρωμένων κυκλωμάτων επεξεργαστών και μέσων αποθήκευσης σε υπολογιστές, η θεραπεία ασθενειών με στοχευμένη μεταφορά και αποδέσμευση φαρμάκων στο σώμα ή η ανάπτυξη οπλικών συστημάτων και στρατιωτικών εφαρμογών. Γενικότερα, η

νανοτεχνολογία μπορεί να προσφέρει νέα, χαμηλότερου κόστους, και αποδοτικότερα υλικά για μια σειρά υπαρχόντων διατάξεων καθώς επίσης συμβάλλει στον σχεδιασμό και στην κατασκευή νέων προϊόντων.

Μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες των νανοϋλικών είναι τα νανοσωματίδια. Με τον όρο νανοσωματίδια (nanoparticles, NPs) αναφέρονται τα στερεά κolloειδή σωματίδια που το μέγεθός τους κυμαίνεται από 10 έως 1000nm (1μm). Νανοσωματίδια μπορούν να παρασκευαστούν από ανόργανα υλικά, συνθετικά ή φυσικά πολυμερή. Το σχήμα τους είναι συνήθως σφαιρικό ενώ κυλινδρικές, πλακοειδείς και άλλες μορφές είναι επίσης δυνατές. Σε αυτές τις διαστάσεις, ένα μεγάλο μέρος των ατόμων του σωματιδίου είναι κοντά στην επιφάνεια γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μοναδικών ιδιοτήτων που δεν συναντώνται από το ίδιο υλικό στην συμπαγή (bulk) μορφή του [4].

Στα νανοσωματίδια συναντώνται διαφορετικές ιδιότητες (οπτικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, χημικές και μηχανικές) από το αντίστοιχο συνεχές (bulk) υλικό διότι σε αυτές τις διαστάσεις επικρατούν κβαντικά φαινόμενα καθώς ο λόγος της επιφάνειας προς τον όγκο αυξάνεται. Με την αύξηση της ειδικής επιφάνειας τα άτομα της επιφάνειας του νανοσωματιδίου αποτελούν ένα σημαντικό μέρος του συνόλου και καθορίζουν σε μεγάλο ποσοστό τις ιδιότητες του. Παράλληλα, η αλληλεπίδραση με γειτονικά άτομα του ίδιου ή διαφορετικού υλικού μπορεί να οδηγήσει σε μια συνισταμένη ιδιοτήτων που εμφανίζονται μακροσκοπικά. Η αύξηση της επιφάνειας από μόνη της κάνει τα νανοσωματίδια πολύ ελκυστικά για εφαρμογές του βιομηχανικού τομέα, καθώς η μεγάλη περιοχή επιφανείας είναι βασικός παράγοντας σε διατάξεις όπως τα ηλεκτρόδια ή οι καταλύτες.

Μια σημαντική κατηγορία αποτελούν τα μαγνητικά νανοσωματίδια δηλαδή εκείνα στα οποία το ένα τουλάχιστον συστατικό είναι μέταλλο με μαγνητικές ιδιότητες σιδήρος (Fe), κοβάλτιο (Co) και νικέλιο (Ni). Τα μέταλλα μεταπτώσεως αυτά παρουσιάζουν μία μεγάλη ποικιλία οξειδίων και κραμάτων με άλλα μέταλλα. Επομένως, ανάλογα με την εφαρμογή υπάρχει μεγάλο πεδίο για την επιλογή του κατάλληλου υλικού με τις επιθυμητές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, για μόνιμους μαγνήτες και μέσα εγγραφής επιδιώκονται σκληρά μαγνητικά υλικά, για αισθητήρες μαλακά μαγνητικά υλικά με υψηλές μαγνητίσεις ενώ για φαρμακευτικές εφαρμογές βιοσυμβατές φάσεις με δυνατότητα ενσωμάτωσης λειτουργικών ομάδων [5].

Η συνηθέστερη μορφή νανοσωματιδίων είναι αυτά του σιδήρου, που συνδυάζουν τις πολύ καλές μαγνητικές ιδιότητες, την βιοσυμβατότητα και το σχετικά χαμηλό κόστος σε σχέση με άλλα υλικά. Ωστόσο, ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματα του μεταλλικού σιδήρου ιδιαίτερα όταν βρίσκεται σε μικρές διαστάσεις είναι η χημική δραστηρότητά του και η εύκολη οξείδωση του στην ατμόσφαιρα. Για τον πρακτικό αυτό λόγο συνήθως χρησιμοποιούνται τα οξειδιά του με δομή σπινελίου που έχουν λίγο υποδεέστερες μαγνητικές ιδιότητες αλλά πολύ μεγάλη σταθερότητα [5].

Τα νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου αποτελούν την πιο διαδεδομένη μορφή μαγνητικών νανοσωματιδίων καθώς συνδυάζουν τις πολύ καλές μαγνητικές ιδιότητες καθώς και ευκολία στην σύνθεσή τους σε διάφορα μεγέθη και σχήματα. Στην πραγματικότητα η επιλογή τους οφείλεται στη χημική τους σταθερότητα σε σύγκριση με την ακαριαία και πλήρη οξείδωση του μεταλλικού σιδήρου.

Τέλος τα νανοσωματίδια αυτά αποτελούν το κλειδί για πολλές εφαρμογές σε αρκετούς τομείς της ζωής του ανθρώπου και είναι ένα ραγδαία εξελισσόμενο πεδίο έρευνας.

1.4 Σύνθετα υλικά

Η ολοένα και αυξανόμενη ανάγκη για καινούργια υλικά έδωσε σημαντική ώθηση στην ανάπτυξη νέων σύνθετων υλικών. Γενικά ένα σύνθετο υλικό θεωρείται κάθε πολυφασικό υλικό το οποίο επιδεικνύει ένα μεγάλο ποσοστό από τις ιδιότητες και των δύο επιμέρους φάσεων ούτως ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερος συνδυασμός των ιδιοτήτων τους. Σύμφωνα με αυτή την αρχή της συνδυασμένης δράσης, καλύτεροι συνδυασμοί ιδιοτήτων διαμορφώνονται με τον επιλεκτικό συνδυασμό δύο ή και περισσότερων διακριτών υλικών. Ένα σύνθετο υλικό είναι ένα πολυφασικό υλικό το οποίο παρασκευάζεται τεχνητά εν αντιθέσει με εκείνα τα οποία συναντώνται στην φύση ή σχηματίζονται με φυσικό τρόπο. Επιπρόσθετα, οι συνιστώσες φάσεις πρέπει να είναι χημικά ανόμοιες και να διαχωρίζονται με μια διακριτή επιφάνεια. Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο φάσεις, η μία από αυτές ονομάζεται μήτρα η οποία είναι συνεχής και περιβάλλει την άλλη φάση η οποία ονομάζεται διασπαρμένη φάση.

Ανάλογα με το είδος της μήτρας που δέχεται τα προσθετικά υλικά, τα σύνθετα χαρακτηρίζονται ως **μεταλλικά σύνθετα**, **κεραμικά σύνθετα** και **πολυμερικά σύνθετα**. Ένας άλλος τρόπος για την ταξινόμηση των συνθέτων υλικών αποτελείται από τρεις κατηγορίες : **ενίσχυσης κόκκων**, **ενίσχυση ινών** και **δομικά σύνθετα υλικά** (συνδυασμοί των συνθέτων και ομογενών υλικών). Οι ιδιότητες των συνθέτων υλικών είναι η συνάρτηση των ιδιοτήτων των συνιστωσών τους φάσεων, των σχετικών ποσών και της "γεωμετρίας της διεσπαρμένης φάσης" (σημαίνει το σχήμα, το μέγεθος, την κατανομή και προσανατολισμό των κόκκων στην περίπτωση κοκκώδους συνθέτου) [6,7].

Το ενισχυτικό μέσο στα σύνθετα υλικά επιτελεί πολλές σημαντικές λειτουργίες. Κατά κύριο λόγο, οι επιθυμητές ιδιότητες επιτυγχάνονται επιλέγοντας το κατάλληλο τύπο και υλικό ενίσχυσης. Οι ενισχύσεις που χρησιμοποιούνται είναι πολλές και διαφέρουν ως προς το μέγεθος, τη γεωμετρία και τα φυσικά τους χαρακτηριστικά. Με βάση το μέγεθος του ενισχυτικού μέσου που χρησιμοποιείται, τα σύνθετα μπορούν να χωριστούν στις εξής κατηγορίες:

- Νανοςύνθετα, με εγκλείσματα μεγέθους $\sim 10^{-9}$ m
- Μικροσύνθετα, με εγκλείσματα μεγέθους $\sim 10^{-6}$ m
- Μακροσύνθετα, με εγκλείσματα μεγέθους $\gg 10^{-6}$ m

Οι ιδιότητες των συνθέτων υλικών εξαρτώνται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, το μέγεθος, τη φύση και η περιεκτικότητα των εγκλεισμάτων. Όπως έχει αναφερθεί και στις παραπάνω παραγράφους, με βάση τον τύπο του εγκλείσματος, τα σύνθετα υλικά διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

1.4.1 Σύνθετα υλικά με ενίσχυση ίνας

Τεχνολογικά τα πιο σπουδαία υλικά είναι εκείνα στα οποία η διεσπαρμένη φάση έχει τη μορφή ίνας. Οι στόχοι του σχεδιασμού των ινωδών σύνθετων υλικών συχνά αναφέρονται στην υψηλή αντοχή και / ή δυσκαμψία στη φάση του βάρους των. Αυτά τα χαρακτηριστικά εκφράζονται με όρους ειδικής αντοχής και ειδικού μέτρου ελαστικότητας, παράμετροι οι οποίες αντιστοιχούν κατά ακολουθία στους λόγους της

εφελκυστικής αντοχής με ειδικό βάρος και στο μέτρο ελαστικότητας με το ειδικό βάρος. Ινώδη σύνθετα υλικά με εξαιρετικά υψηλές τιμές ειδικής αντοχής και μέτρων ελαστικότητας έχουν παραχθεί με τη χρήση χαμηλής πυκνότητας ινών και μητρικών υλικών. Τα ινώδη σύνθετα υλικά μπορούν να ταξινομηθούν σε μια δεύτερη κατηγορία ανάλογα με το μήκος της ίνας. Για τα σύνθετα υλικά ασυνεχών ινών, οι ίνες μπορεί να έχουν υπερβολικά μικρό μήκος για να παρέχουν μια ουσιαστική βελτίωση της αντοχής [6-9].

1.4.2 Σύνθετα υλικά με ενίσχυση κόκκου

Στα κοκκώδη σύνθετα υλικά η ενίσχυσή τους αποτελείται από πολύ μικρά σωματίδια (σχήμα κόκκου) τα οποία είναι διεσπαρμένα σε μία μήτρα διαφορετικού ή ίδιου υλικού. Τα σύνθετα υλικά ενίσχυσης μεγάλων κόκκων (με διάμετρο 300 μm) και εκείνα με ενίσχυση διασποράς (μικροί κόκκοι με διάμετρο μικρότερη από 10⁻⁸m) είναι δύο υποδιαίρεσεις των κοκκωδών συνθέτων υλικών. Η διάκριση μεταξύ αυτών γίνεται με βάση το ενισχυτικό υλικό ή το μηχανισμό ενίσχυσης. Ο όρος "μεγάλος" χρησιμοποιείται για να υποδείξει ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ κόκκου και μήτρας δεν μπορούν να αναλυθούν σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο και χρησιμοποιείται κατά προτίμηση η μηχανική του συνεχούς μέσου. Για τα περισσότερα από αυτά τα σύνθετα υλικά, η κοκκώδης φάση είναι σκληρότερη και δυσκαμπτότερη από τη μήτρα.

Οι κόκκοι ενίσχυσης τείνουν να εμποδίζουν την κίνηση της μητρικής φάσης στην γειτνίαση του καθενός κόκκου. Στην ουσία η μήτρα μεταφέρει μέρος της τάσης που εξασκείται στους κόκκους οι οποίοι με την σειρά τους φέρουν ένα μέρος από το φορτίο. Ο βαθμός ενίσχυσης ή η βελτίωση της μηχανικής συμπεριφοράς εξαρτάται από την ισχύ του δεσμού στην διεπιφάνεια μεταξύ της μήτρας και του κόκκου. Για την ενίσχυση με διασπορά, οι κόκκοι είναι συνήθως πολύ μικρότεροι και έχουν διαμέτρους μεταξύ 0.01 και 0.1 μm (10 και 100nm). Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ κόκκου και μήτρας οι οποίες επιφέρουν ενίσχυση λαμβάνουν χώρα στο ατομικό ή στο μοριακό επίπεδο. Ενώ η μήτρα φέρει το μεγαλύτερο μέρος του εφαρμοζόμενου φορτίου, οι διεσπαρμένοι κόκκοι εμποδίζουν ή παρακαλύουν την κίνηση των εξαναγκασμών. Έτσι, η πλαστική παραμόρφωση εμποδίζεται ούτως ώστε η αντοχή σε διαρροή και σε εφελκυσμό όπως επίσης και η σκληρότητα να βελτιώνονται [6-9].

1.4.2.1 Ιδιότητες κοκκωδών σύνθετων υλικών

Τα κοκκώδη σύνθετα υλικά αν και δεν έχουν τόσο καλές μηχανικές ιδιότητες όσο τα ινώδη, είναι περισσότερο διαδεδομένα από αυτά και αυτό οφείλεται σε πολλούς παράγοντες. Αρκετά υλικά χαμηλού κόστους (φυσικά ορυκτά όπως ο τάλκης κ.α.) μπορούν να αποτελέσουν την πρώτη ύλη για την παραγωγή των κόκκων ενίσχυσης. Αλλά και εφαρμογές αυτής της κατηγορίας σύνθετων υλικών είναι πάρα πολλές με δυνατότητα μαζικής παραγωγής αφού οι τεχνικές μορφοποίησης και επεξεργασίας που χρειάζονται για αυτά τα υλικά είναι αυτοματοποιημένες και δεν απαιτούν ακριβό εξοπλισμό υψηλής τεχνολογίας με περισσότερο διαδεδομένες α) την έγχυση σε καλούπι και β) την εν θερμώ μορφοποίηση σε πρέσα. Τέτοιου είδους υλικά χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όχι τόσο υψηλών απαιτήσεων και προδιαγραφών αλλά υλικά ευρείας κατανάλωσης όπως αντικείμενα οικιακής χρήσης, εξαρτήματα αυτοκινήτων και κατασκευαστικά υλικά .

Για τους παραπάνω λόγους ο παράγοντας του κόστους, που μειώνεται με την χρήση των σωματιδίων σαν ενίσχυση είναι πολύ σημαντικός. Ένας ακόμη παράγοντας που λειτουργεί υπέρ των κοκκωδών σύνθετων υλικών είναι η χαμηλή πυκνότητα που έχουν συνήθως πολλά από τα υλικά που χρησιμοποιούνται σαν ενισχυτικά σωματίδια. Έτσι μπορούν να κατασκευαστούν σύνθετα υλικά με χαμηλή πυκνότητα τα οποία θα έχουν βελτιωμένες ειδικές μηχανικές ιδιότητες και να είναι ανταγωνιστικά έναντι άλλων τύπων σύνθετων υλικών. Επίσης τα κοκκώδη σύνθετα υλικά λόγω των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των εγκλεισμάτων μπορεί να θεωρηθούν ότι συμπεριφέρονται ισότροπα, παρουσιάζουν δηλαδή τις ίδιες ιδιότητες σε κάθε διεύθυνση. Διάφοροι σημαντικοί λόγοι χρήσης τέτοιων εγκλεισμάτων μπορεί να είναι:

- Η αύξηση της δυσκαμψίας της μήτρας
- Η ρύθμιση του συντελεστή θερμικής διαστολής του υλικού
- Βελτίωση της θερμικής αντίστασης
- Η αύξηση της αντοχής του
- Η μείωση του κόστους

Παρά το γεγονός ότι συνήθως θεωρούμε τα κοκκώδη σύνθετα υλικά μακροσκοπικά ισότροπα και ομογενή, λόγω της πολύπλοκης δομής τους η πρόβλεψη της συμπεριφοράς τους είναι αρκετά δύσκολη .

1.4.2.2 Επίδραση της διαβροχής στα κοκκώδη σύνθετα

Τα κοκκώδη σύνθετα υλικά βρίσκουν πολλές τεχνολογικές εφαρμογές, γιατί είναι εύκολο να χυτευθούν, έχουν χαμηλό κόστος παραγωγής και έχουν σημαντικά βελτιωμένη δυσκαμψία. Ωστόσο, ένα μειονέκτημα είναι ότι μπορεί να επέλθει θραύση σε μια κατασκευή από κοκκώδες σύνθετο υλικό υπό συνθήκες φόρτισης κατά τη λειτουργία του ή κατά τη διάρκεια της κατεργασίας μορφοποίησής του.

Γενικά, μπορεί να παρουσιαστούν βλάβες και ρωγμές στους κόκκους ή στη μήτρα ή και στην διεπιφάνεια κόκκου/μήτρας, ανάλογα με τη σχετική δυσκαμψία και αντοχή των δύο συστατικών υλικών και την αντοχή της διεπιφάνειας. Αν οι ενσωματωμένοι κόκκοι είναι πολύ περισσότερο δύσκαμπτοι και έχουν πολύ μεγαλύτερη αντοχή από τη μήτρα, η δημιουργία ρωγμών στη μήτρα και η αποκόλληση σωματιδίου/μήτρας, που ονομάζεται απώλεια διαβροχής (dewetting), είναι οι κύριοι μηχανισμοί βλάβης. Αν και τα δύο συστατικά έχουν ιδιότητες ίδιας τάξης μεγέθους, τότε μπορεί να παρουσιαστεί θραύση των σωματιδίων. Αυτές οι βλάβες συντείνουν σε μια μη-γραμμική καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης του κοκκώδους συνθέτου υλικού [10].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]Α.Μοροπούλου, Δ.Υφαντής, Ι.Σιμιτζής, Λ.Ζουμπουλάκης, “Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών”, ΕΜΠ, Αθήνα 2009.
- [2]Askeland D.R., “The Science and Engineering of Materials, Stanley Thornes Ltd, Cheltenham, UK, 1998.
- [3]Ι.Σιμιτζής, Γ. Τσαγκάρης, Λ.Ζουμπουλάκης, “Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά”, ΕΜΠ, Αθήνα 2009.
- [4] M.K. Jha, V. Kumar, L. Maharaj, R. Singh, J. Ind. Eng. Chem. Res. 43,(2004).
- [5]U.Schwertmann, R.M. Cornell, Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization, 2nd completely revised and extended edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany),2000.
- [6]M.M. Schwartz: Composite Materials Handbook, 2nd edition, McGraw Hill Book Company, 1992.
- [7]William D. Callister, Jr., Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, 5^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2004.
- [8]Chawla, K.K., Composite Materials, Springer-Verlag, New York, 1993.
- [9]Strong, A. B., Fundamentals of Composites: Materials, Methods, and Applications, Society of Manufacturing engineers, Dearbon, MI, 1989.
- [10] Kwon S., Kwang J.K., Kim H., Kundu P.P., Kim T.J., Lee Y.K., Lee B.H., Choe S., Tensile property and interfacial dewetting in the calcite filled HDPE, LDPE and LLDPE composites, *Polymer*, 43 (2002), 6901-6909.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

“Πολυμερή”

2.1 Εισαγωγή

Τα πολυμερή είναι μακρομοριακές ενώσεις, δηλαδή ενώσεις που αποτελούνται από μεγάλα μόρια, δηλαδή από μόρια που σχηματίζονται από ένα μεγάλο αριθμό ατόμων και μάλιστα με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών μονάδων [1].

Τα πολυμερή περιλαμβάνουν τα συνθετικά (όπως πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, πολυεστέρας, σιλικόνη) και τα φυσικά πολυμερή (όπως φυσικό ελαστικό, κυτταρίνη, ένζυμα). Τα περισσότερα πολυμερή είναι οργανικές ενώσεις, οι οποίες χημικά βασίζονται στο στοιχείο «άνθρακας», καθώς και στο υδρογόνο και άλλα αμέταλλα στοιχεία. Πέραν αυτών, η δομή των πολυμερών βασίζεται στο μεγάλο μόριο, στο μακρομόριο. Αυτά τα υλικά έχουν χαμηλή πυκνότητα και μπορεί να είναι πολύ εύκαμπτα.

Τα πολυμερή (ειδικότερα τα συνθετικά πολυμερή) παράγονται από μικρά μόρια, τα μονομερή, με μια επαναλαμβανόμενη αντίδραση, τον πολυμερισμό με τον οποίο σχηματίζονται μεγάλα μόρια, τα μακρομόρια. Με βάση την θερμομηχανική συμπεριφορά τους, τα πολυμερή διακρίνονται σε: α) *θερμοπλαστικά (thermoplastics)* που αποτελούνται από γραμμικά ή διακλαδωμένα μακρομόρια, ενώ τήκονται και είναι διαλυτά σε διαλύτες, β) *θερμοσκληρυνόμενα (thermosettings)* που αποτελούνται από διασταυρωμένα μακρομόρια, ενώ είναι άτηκτα, αδιάλυτα και διαποτίζονται (διογκώνονται) μόνο πολύ λίγο από διαλύτες και γ) *ελαστομερή (elastomers)*, τα οποία είναι πολυμερή που έχουν ανεπτυγμένη την ιδιότητα της ελαστικότητας ελαστομερούς και που εφελκόμενα (τανυζόμενα) παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση, με ταχεία και πλήρη επαναφορά (όταν παύσει να εξασκείται η εφελκύουσα δύναμη). Τα μακρομόρια των τελευταίων αυτών πολυμερών εμφανίζουν μερικές διασταυρούμενες συνδέσεις, που όμως δεν είναι εκτεταμένες ώστε να δώσουν τυπικό πλέγμα. Τα ελαστομερή είναι άτηκτα, αδιάλυτα, αλλά διαποτίζονται από διαλύτες. [1-4]

Τα πολυμερή είναι ανθεκτικά σε διάβρωση και σε χημική προσβολή, ενώ έχουν χαμηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Η μηχανική αντοχή τους είναι χαμηλή και γενικά δεν είναι κατάλληλα για εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες. Παρόλα αυτά έχουν αναπτυχθεί και συνθετικά πολυμερή, τα οποία είναι ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες (κοντά στους 400 °C για ορισμένα μηχανολογικά πολυμερή), καθώς και άλλα με υψηλές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων (πχ αραμιδικές ίνες), ενώ άλλα υπάγονται στους ημιαγωγούς και ηλεκτρικούς αγωγούς (πολυακετυλένια, πολυφαινυλένια, πολυπυρρόλες κλπ). Τα πολυμερή χρησιμοποιούνται σε πλήθος εφαρμογών συμπεριλαμβανομένων και των ηλεκτρονικών συσκευών. Η σύγχρονη τεχνολογία θέτει συνεχώς μεγαλύτερες απαιτήσεις στο φάσμα των ιδιοτήτων των

πολυμερών υλικών. Μερικές περιοχές ιδιοτήτων, όπου μελλοντικά αναμένεται η χρησιμοποίηση πολυμερικών υλικών είναι:

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

Η χρησιμοποίηση πολυμερών υλικών στην πράξη προϋποθέτει την γνώση των φυσικών και τεχνικών ιδιοτήτων τους και απαιτεί την επιλογή μεθόδων για την επεξεργασία και την μορφοποίησή τους. Τα πολυμερή σε πολλές περιπτώσεις στην πράξη αντικαθιστούν μέταλλα, πράγμα το οποίο οφείλεται όχι μόνο στις εξαιρετικές ιδιότητές τους, αλλά και στην ευκολότερη επεξεργασία τους σε σύγκριση με τα μέταλλα. Συμπερασματικά τα πολυμερή χρησιμοποιούνται κυρίως λόγω των ποικίλων, αξιόλογων ιδιοτήτων τους και των δυνατοτήτων επεξεργασίας τους [1-4].

2.2 Κατηγορίες Πολυμερών (ως προς την μηχανοθερμική τους συμπεριφορά)

Η φυσική συμπεριφορά των πολυμερών, για παράδειγμα κατά την θέρμανσή τους, επιβάλλει μια συσχέτιση με την μοριακή δομή τους, με αποτέλεσμα την κατάταξη των πολυμερών σε τρεις κατηγορίες : *τα θερμοπλαστικά, τα θερμοσκληρυνόμενα και τα ελαστομερή*. Η κατάταξη αυτή έχει μεγάλη σημασία για την πράξη. Γνωρίζοντας κανείς ότι ένα πολυμερές ανήκει σε μια από αυτές τις κατηγορίες, αμέσως προσανατολίζεται αρκετά για την μοριακή δομή του πολυμερούς και γενικά για τη φυσική συμπεριφορά του.

2.2.1 Θερμοπλαστικά Πολυμερή

Θερμοπλαστικά (*thermoplastics*) :

είναι τα πολυμερή που αποκτούν πλαστικότητα και μορφοποιούνται με την επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσεως. Το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό και το πολυμερές μπορεί επανειλημμένα να θερμανθεί και να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση χωρίς καμία χημική μεταβολή. Επίσης τήκονται, διαποτίζονται (φουσκώνουν) από διαλύτες και διαλύονται. Τα μόριά τους είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα [1,2].

Πίνακας 1. Τυπικές εφαρμογές θερμοπλαστικών πολυμερών

Πολυμερές	Τυπικές εφαρμογές
Πολυαιθυλένιο (PE)	Υλικά συσκευασίας, φύλλα, μπουκάλια
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	Δάπεδα, μεμβράνες, σωλήνες
Πολυπροπυλένιο (PP)	Φύλλα, σωλήνες, καλύμματα
Πολυστυρένιο (PS)	Δοχεία, αφρώδη υλικά
Θερμοπλαστικός Πολυεστέρας (PET, Dacron, Mylar)	Μαγνητικές ταινίες, ίνες, μεμβράνες
Ακρυλικά (PMMA, Lucite)	Παράθυρα, φακοί επαφής
Nylon	Ρουχισμός, σχοινιά, γρανάζια
Ακρυλονιτρίλιο-Βουταδιένιο-Στυρένιο (ABS)	Βαλίτσες, τηλεφωνικές συσκευές

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η συμπεριφορά δύο ειδών θερμοπλαστικών πολυμερών ως μήτρες σε σύνθετο : του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) ή (PMMA) και του πολυστυρενίου ή (PS).

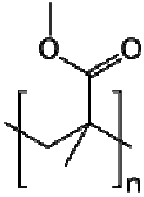
2.2.1α Πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) (PMMA)

Το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) ανήκει στα ακρυλικά πολυμερή. Τα τρία βασικότερα μέλη αυτής της κατηγορίας είναι:

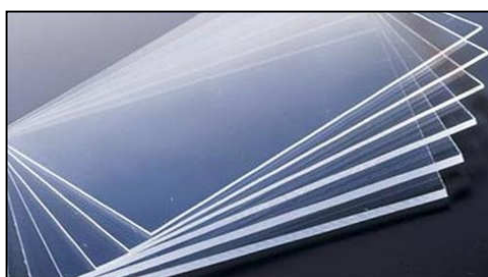
(α) πολυ(ακρυλικός εστέρας) ή πολυ(εστέρας του ακρυλικού οξέος) (κύρια χρήση ως συνδετικό μέσο)

(β) πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) ή πολυ(εστέρας του μεθακρυλικού οξέος) (κύρια χρήση ως οργανικό γυαλί)

(γ) πολυακρυλονιτρίλιο (κύρια χρήση ως ίνα)

Poly(methyl methacrylate) ή PMMA	
	
ονομασία κατά IUPAC Poly(methyl 2-methylpropenoate)	
Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	
Ιδιότητες	
Μοριακός τύπος	$(C_5O_2H_8)_n$
Πυκνότητα	1.18 g/cm ³
Σημείο βρασμού	160 °C (320 °F)
Δείκτης Διάθλασης (n_D)	1.4914 στα 587.6 nm

Το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) poly(methyl methacrylate) ή (PMMA) είναι ένα άμορφο, διαφανές, θερμοπλαστικό πολυμερές με εξαιρετική αντοχή στις καιρικές συνθήκες. Παρήχθη για πρώτη φορά το 1933 από την εταιρεία Roehm and Haas στην Γερμανία με την εμπορική ονομασία Plexiglas. Από τότε πωλείται στο εμπόριο με διάφορα ονόματα όπως Lucite και Perspex. Το PMMA κατέχει 92% διαπερατότητα του φωτός, πράγμα που του προσδίδει καλύτερες οπτικές ιδιότητες από αυτές του γυαλιού (ανόργανων γυαλιών), χρησιμοποιούμενο έτσι ως οργανικό γυαλί [5,6].



Εικόνα 1. Χρήση του PMMA ως γυαλί (plexiglass).

Η καλή διαπερατότητα του φωτός του PMMA αξιοποιείται στους λεγόμενους αγωγούς φωτός (πχ. Οπτικές ίνες). Το υψηλό (σε σχέση με άλλα συνήθη πολυμερή) μέτρο ελαστικότητάς του κατά Young (περίπου 3200MPa), μέτρια αντοχή εφελκυσμού στο σημείο θραύσεως (περίπου 75MPa) και η αξιόλογη θερμική σταθερότητά του (στατική θερμοκρασία ναλώδους μεταπτώσεως 105°C), το καθιστά κατάλληλο για υπαίθριες εφαρμογές (δεν "σαπωνοποιείται" υπό κανονικές συνθήκες), σε λάμπες, παράθυρα αεροπλάνων (ως διασταυρωμένο πολυμερές) και στην

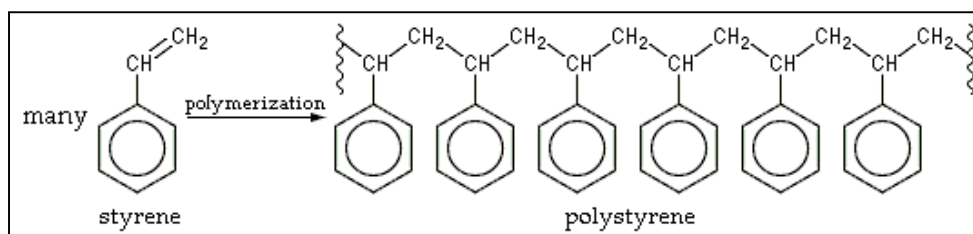
οδοντιατρική. Οι μηχανικές ιδιότητές του μπορούν να βελτιωθούν με προσανατολισμό των φύλλων χυτεύσεως, καθώς επίσης και με συμπολυμερισμό με ακρυλονιτρίλιο, στυρένιο, βουταδιένιο και ακρυλικά [5-7].

Ο πολυμερισμός του μεθακρυλικού μεθυλίου (MMA) γίνεται με μηχανισμό ελευθέρων ριζών και τεχνική μάζας, διαλύματος, γαλακτώματος και αιωρήματος. Το MMA πολυμερίζεται με την τεχνική μάζας με σκοπό να παραχθούν οπτικώς διαφανή αντικείμενα (πλάκες, σωλήνες). Αυτός ο πολυμερισμός όμως, λόγω της υψηλής θερμότητας πολυμερισμού που εκλύεται και του έντονου φαινομένου πήγματος (gel effect) είναι δύσκολο να ελεγχθεί. Ο πολυμερισμός του MMA με τεχνική διαλύματος (σε κετόνες, εστέρες και αρωματικές ενώσεις) χρησιμοποιείται για παραγωγή επικαλυπτικών ρητινών (λάκες), οι οποίες ξηραίνονται φυσικά ή σκληρύνονται με θέρμανση (ανάπτυξη διασταυρώσεων πλέγματος ως συμπολυμερούς με μονομερές δραστηκότητας πάνω από δύο). Ο πολυμερισμός με τεχνική αιωρήματος χρησιμοποιείται για μάζες μορφοποίησης από έγχυση σε πρέσα, καθώς επίσης και για οδοντιατρικούς σκοπούς (σφραγίσματα δοντιών κλπ). Επίσης το PMMA χρησιμοποιείται ευρέως σε ιατρικές εφαρμογές, όπως σε αντλίες αίματος και δεξαμενές (reservoirs), μεμβράνες για διύλιση αίματος και για διαγνωστικά *in vitro*.

Επιπροσθέτως το PMMA χρησιμοποιείται σε φακούς επαφής και σε εμφυτευόμενους οφθαλμικούς φακούς λόγω εξαιρετικών οπτικών ιδιοτήτων του, σε οδοντοϊατρικά και γναθικά προσθετικά λόγω των καλών φυσικών και χρωματικών ιδιοτήτων του και σε τσιμέντα οστών για σταθεροποίηση συνδέσμων προσθετικών (ASTMA standard F451) [5-7].

2.2.1β Πολυστυρένιο (PS)

Το πολυστυρένιο (PS) παράγεται με πολυμερισμό του στυρενίου (υγρό, σημείο ζέσεως 145°C για την ατμοσφαιρική πίεση/760mm Hg).



Εικόνα 2. Μέθοδος πολυμερισμού προσθήκης του στυρενίου προς σχηματισμό πολυστυρενίου

Βιομηχανικά παράγεται με μηχανισμό ελευθέρων ριζών και με τεχνική πολυμερισμού μάζας ή αιωρήματος, ενώ σε ειδικές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται οι τεχνικές πολυμερισμού διαλύματος και γαλακτώματος. Η παραγωγή του στυρενίου με τεχνική μάζας γίνεται συνήθως σε αντιδραστήρα μορφής πύργου συνεχούς έργου. Πέραν από το ομοπολυμερές πολυστυρένιο, ιδιαίτερη τεχνολογική σημασία έχουν τα συμπολυμερή στυρενίου με διάφορα μονομερή. Έτσι, η τροποποίηση του πολυστυρενίου με ελαστομερή όπως το συμπολυμερές στυρενίου-βουταδιενίου, SB, οδηγεί στο ονομαζόμενο "πολυστυρένιο ανθεκτικό σε κρούση", ενώ το συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλονιτρίλιου οδηγεί στο ονομαζόμενο ABS. Από το

1967 τα 2/3 όλων των παραγόμενων πολυμερών πολυστυρενίου αποτελούν τα τροποποιημένα προϊόντα του (πχ. συμπολυμερή).



Εικόνα 3. Χρήση του Πολυστυρενίου σε προϊόντα καθημερινής χρήσης.

Polystyrene	
$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	
Ονομασία κατά IUPAC Poly(1-phenylethene-1,2-diyl)	
Ιδιότητες	
Χημικός τύπος	$(\text{C}_8\text{H}_8)_n$
Πυκνότητα	1.06–1.12 g/cm ³
Σημείο βρασμού	~240 °C (αποσυντίθεται σε χαμηλότερες T)
Δείκτης διάθλασης (n_D)	1.6

Το πολυστυρένιο είναι άμορφο θερμοπλαστικό πολυμερές. Έχει μέση μηχανική αντοχή, μέση σκληρότητα και μικρή αντοχή σε κρούση. Η θερμοκρασία χρησιμοποίησής του είναι -10 έως +50/70°C ή 60/80°C για σύντομο χρονικό διάστημα. Έχει πολύ καλές ηλεκτρικές ιδιότητες (μονωτικές), οι οποίες είναι λίγο κατώτερες από αυτές του πολυαιθυλενίου. Είναι σταθερό έναντι βάσεων, οξέων (όχι πυκνών ή οξειδωτικών), αλκοολών, λιπών και ελαίων. Είναι ασταθές σε όλους τους υδρογονάνθρακες, αλογονωμένους υδρογονάνθρακες, εστέρες και κετόνες. Χρησιμοποιείται σε μορφή φιλμ, φύλλων, καθώς και για κατασκευή οικιακής χρήσεως αντικειμένων. Επίσης το PS μορφοποιείται κυρίως με έγχυση χυτεύσεως (injection molding) στους 180-250°C. Για να βελτιωθεί η επεξεργασιμότητα συμπεριλαμβάνονται στη μάζα μορφοποιήσεως πρόσθετα, τέτοια όπως

σταθεροποιητές, λιπαντικά και μέσα απομακρύνσεως από την μήτρα (καλούπι) (mold releasing agent). Στις βιοϊατρικές εφαρμογές το GPPS (μη τροποποιημένο γενικού σκοπού (χρήσεως) πολυστυρένιο, unmodified general purposes PS, GPPS) χρησιμοποιείται συνήθως σε φιάλες καλλιέργειας ιστών (tissue culture flasks), κυλινδρικά δοχεία, κουτιά κενού και φίλτρα [5].

2.2.2 Θερμοσκληρυνόμενα Πολυμερή

Θερμοσκληρυνόμενα (thermosets ή thermosetting resins) :

είναι τα πολυμερή που στην τελική φάση επεξεργασίας, με την επίδραση θερμότητας αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Τα μόρια δηλαδή συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους (θεωρητικά υπάρχει ένα μοναδικό τεράστιο μόριο) και έτσι επιτυγχάνεται τέτοια συνοχή στο πλέγμα, ώστε δεν μπορεί πλέον το πολυμερές να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση. Η διαδικασία της θερμοσκληρύνσεως (ή σκληρύνσεως) είναι δηλαδή μη επαναλήψιμη. Τα θερμοσκληρυνόμενα (ή θερμοσκληρυνόμενα) πολυμερή είναι συνήθως πολύ σκληρά, ανθεκτικά στην θερμότητα, δεν μορφοποιούνται με πλαστικότητα, είναι άτηκτα, αδιάλυτα και διαποτίζονται μόνο πολύ λίγο από διαλύτες [1,2].

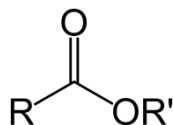
Πίνακας 2. Τυπικές εφαρμογές θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών.

Πολυμερές	Τυπικές Εφαρμογές
Πολυουρεθάνη	Φύλλα, σωλήνες, αφρώδη υλικά, ίνες
Φαινολικά (βακελίτης, νεολάκη)	Ηλεκτρολογικός/ ηλεκτρονικός εξοπλισμός
Ρητίνη ουρίας-φορμαλδεϋδης	Πιάτα, Ελάσματα
Θερμοσκληρυνόμενος Πολυεστέρας	Σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού (fiberglass), επικαλύψεις
Εποξειδικές Ρητίνες	Κόλλες (Araldite), Σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού (fiberglass), επικαλύψεις

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήσαμε τη συμπεριφορά δύο ειδών θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών : του θιξοτροπικού πολυεστέρα (PE-6TC) και της εποξειδικής ρητίνης (Epoxyol).

2.2.2α Πολυεστέρες

Ο πολυεστέρας είναι μια κατηγορία πολυμερών η οποία περιέχει την χαρακτηριστική πολυεστερική ομάδα $-COO$ στην κύρια αλυσίδα.



Υπάρχουν πολλά είδη πολυεστέρων ανάλογα με την χημική δομή τους μπορούν να διαχωριστούν στην κατηγορία των θερμοπλαστικών όπως το γνωστό πολυ(τερεφθαλικό αιθυλένιο) ή (PET), είτε στην κατηγορία των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών (ακόρεστοι πολυεστέρες) [8].

Με πολυεστέρα σαν πρώτη ύλη κατασκευάζονται βάρκες και σκάφη, μέρη αυτοκινήτων, νιπτήρες, μπανιέρες, κουμπιά. Επίσης γίνονται επισκευές στα ως άνω αντικείμενα με χρήση πολυεστέρων.



Εικόνα 3. Εφαρμογές των πολυεστέρων σε σκάφη και σχοινιά

Οι βιομηχανικές πολυεστερικές ίνες, νήματα και σχοινιά που χρησιμοποιούνται σε ενισχύσεις ελαστικών, μεταφορικούς ιμάντες, ζώνες ασφαλείας και πλαστικές ενισχύσεις με υψηλή απορρόφηση ενέργειας. Οι ίνες από πολυεστέρα χρησιμοποιούνται στην απορρόφηση των κραδασμών και ως μονωτικό υλικό. Επίσης οι πολυεστέρες χρησιμοποιούνται για την κατασκευή φιαλών, ταινιών, μουσαμά, κανό, οθονών υγρών κρυστάλλων, ολογράμματα, φίλτρα, ως διηλεκτρικό φιλμ για πυκνωτές, ως μονωτικό φιλμ για καλώδια και ως μονωτικές ταινίες. Επιπλέον οι πολυεστέρες χρησιμοποιούνται ευρέως για φινίρισμα σε υψηλής ποιότητας προϊόντα ξύλου, όπως πιάνο και κιθάρες.



Εικόνα 4. Πολυεστερικά νήματα και σχοινιά.

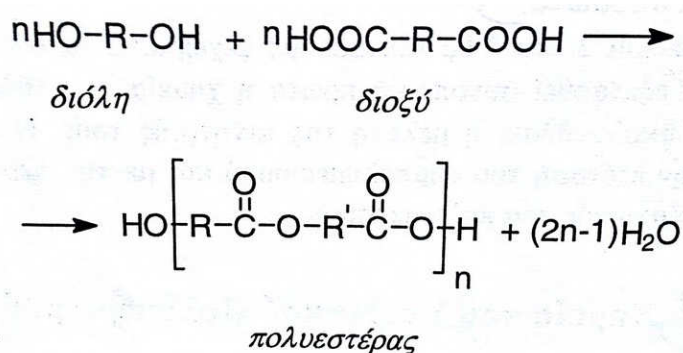
Ο **πολυεστέρας** είναι ένα υψηλού ιξώδους (παχύρευστο) υγρό με τη θιξοτροπία του μελιού. Μαζί με ίνες γυαλιού χρησιμοποιείται για την κατασκευή ενισχυμένων πλαστικών (GRP glass reinforced plastics). Ο πολυμερισμός (σκλήρυνση) του πολυεστέρα γίνεται με την προσθήκη του λεγόμενου καταλύτη σε μία αναλογία 15-20

gr/kg πολυεστέρα (κατώτερο όριο τα 10gr/kg). Οι περισσότεροι παραγωγοί προσθέτουν στη μάζα του πολυεστέρα τον λεγόμενο **επιταχυντή** που είναι επίσης απαραίτητος για τον πολυμερισμό.

Οι σπουδαιότερες αντιδράσεις πολυσυμπυκνώσεως για τη σύνθεση γραμμικών μακρομορίων είναι η αντίδραση διδραστικών παραγώγων του ανθρακικού οξέος με διόλες (οπότε παράγονται πολυεστέρες) ή διαμίνες (οπότε παράγονται πολυαμίδια).

Για την σύνθεση πολυεστέρων μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα παράγωγα του ανθρακικού οξέος πέραν των δικαρβοξυλικών οξέων χρησιμοποιούνται και εστέρες, ανυδρίτες και χλωρίδια των δικαρβοξυλικών οξέων:

- Τυπική αντίδραση μια διόλης με ένα διοξύ και η απομάκρυνση ενός μορίου νερού:

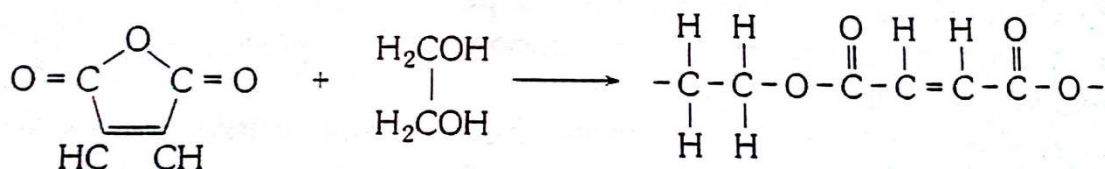


Σπουδαία παραδείγματα συνθέσεως πολυεστέρων είναι το πολυ(τερεφθαλικό αιθυλένιο), οι ακόρεστοι πολυεστέρες, οι αλκυδικές ρητίνες και τα πολυανθρακικά [1,2].

Ακόρεστοι πολυεστέρες

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες ανήκουν στην κατηγορία των θερμοσκληρυνόμενων πολυεστέρων. Αυτοί παράγονται με αντίδραση στοιχειομετρικών ποσοτήτων ακόρεστων οξέων (ή ανυδριτών τους) με γλυκόλες, χωρίς ή με παρουσία ισχυρά όξινου καταλύτη (π.χ. τολουολισουλφονικό οξύ) σε θερμοκρασίες στους 200°C ή και περισσότερο υψηλά, με ανάδευση και παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας (π.χ. οξυγόνου). Το παραγόμενο νερό απομακρύνεται με κατάλληλη κυκλοφοριακή απόσταξη, ενώ στο τέλος της αντιδράσεως εφαρμόζεται κενό προς πλήρη απομάκρυνσή του [2].

Ως παράδειγμα αναφέρεται ο ακόρεστος πολυεστέρας που παράγεται από πολυσυμπύκνωση μαλεϊκού ανυδρίτη με αιθυλενογλυκόλη:



Η σκλήρυνση του ακόρεστου πολυεστέρα γίνεται με εφαρμογή προς παραγωγή του τελικού αντικειμένου με αλυσωτό πολυμερισμό μηχανισμού ελευθέρων ριζών των διπλών δεσμών C=C της αλυσίδας του μακρομορίου. Δεδομένου όμως ότι ο εμπορικός ακόρεστος πολυεστέρας φέρεται διαλυμένος σε κάποιο βινυλικό μονομερές (κατά κανόνα στυρένιο), για αυτό κατά την σκλήρυνση γίνεται

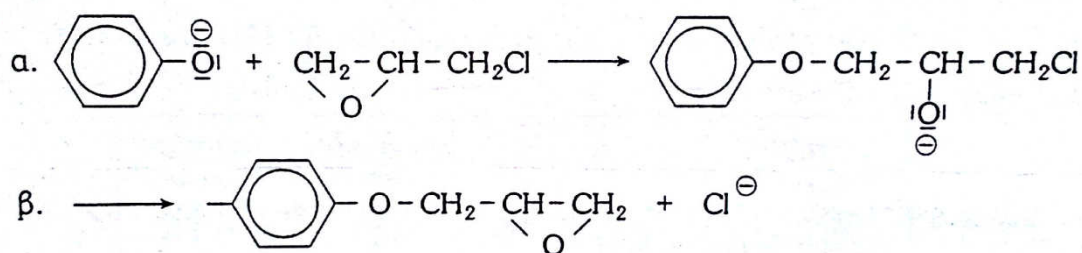
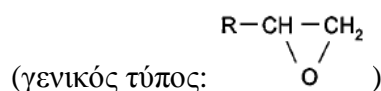
συμπολυμερισμός των διπλών δεσμών C=C του ακόρεστου πολυεστέρα και του διπλού δεσμού του βινυλικού μονομερούς. Ο ακόρεστος πολυεστέρας χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενισχυμένων πλαστικών με ίνες υάλου (fibrous-glass-reinforced plastics), ως επικαλυπτικό [2].

2.2.2β Εποξειδικές Ρητίνες ή (Πολυεποξείδια)

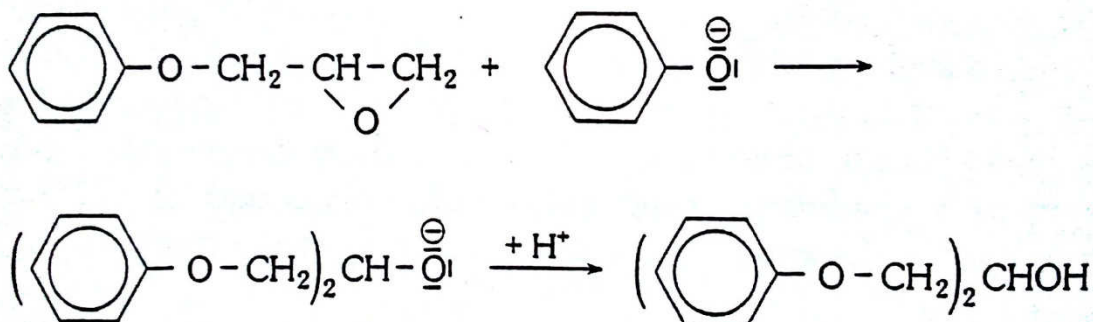
Η ανάπτυξη των θερμοσκληρυνόμενων ρητινών και η χρήση τους για την παραγωγή προϊόντων από ενισχυμένο πλαστικό άλλαξε τα δεδομένα όσον αφορά στις πρώτες ύλες για πολλούς κατασκευαστικούς κλάδους, από την κατασκευή πλαστικών σκαφών και δεξαμενών, έως και την παραγωγή κουμπιών. Η αντίδραση της σκλήρυνσης των θερμοσκληρυνόμενων ρητινών, που οδηγεί στο σχηματισμό μοριακού πλέγματος και τις μετατρέπει από ευδιαμόρφωτα υγρά σε ισχυρά, άτηκτα στερεά είναι η πιο κρίσιμη διαδικασία στην παραγωγή ενισχυμένων πλαστικών προϊόντων [1-4,9]

Αρχικά παρασκευάζεται προπολυμερές (δηλαδή χαμηλού μοριακού βάρους πολυμερές) από επιχλωρυδρίνη με αλειφατικές ή αρωματικές διόλες, συνήθως διφαινόλη Α με την βοήθεια αλκαλίων ως καταλυτών. Πρόκειται για ένα μηχανισμό προσθήκης-αποσπάσεως, που γίνεται ως εξής:

Στο αλκαλικό διάλυμα το μονοδραστικό ανιόν της φαινόλης προστίθεται στην επιχλωρυδρίνη με άνοιγμα του δακτυλίου της. Η προσθήκη αυτή του ανιόντος γίνεται πυρηνόφιλα στο πρωτοταγές άτομο άνθρακα της εποξειδικής ομάδας, ενώ με ταχύτατη αντίδραση αποσπάται ένα ανιόν χλωρίου και δημιουργείται ο αντίστοιχος γλυκιδυλο-αιθέρας.

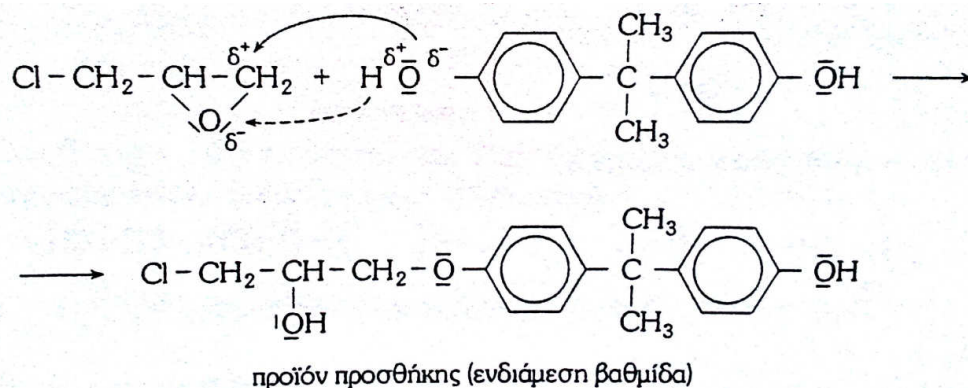


Η δημιουργούμενη εποξειδική ομάδα μπορεί κατόπιν να αντιδράσει εκ νέου με ένα ανιόν φαινόλης. Έτσι το τελικό προϊόν δημιουργείται μια δευτεροταγής αλκοόλη:



Εάν χρησιμοποιηθεί αντί του ανιόντος της φαινόλης το διανιόν της διαφαινόλης A, τότε με την επιχλωρυδρίνη γίνεται η αντίδραση:

α. Προσθήκη επιχλωρυδρίνης σε διφαινόλη A

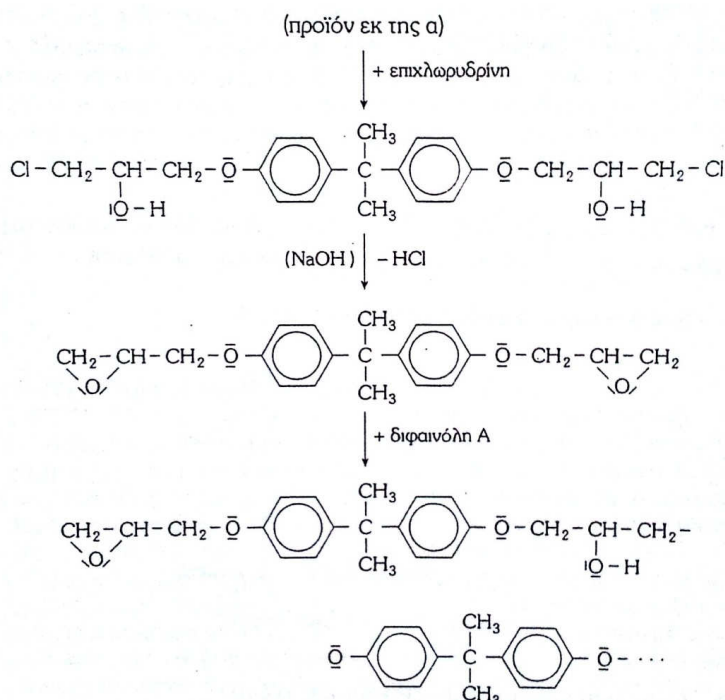


β. Απόσπαση χλωρίου και συνέχιση προσθήκης

Κατά ένα δεύτερο βήμα απομακρύνεται HCl, ενώ σχηματίζεται μια νέα δραστική εποξειδική ομάδα, η οποία ομοίως μπορεί να αντιδράσει με διφαινόλη A. Αντίδραση προσθήκης και απομάκρυνση HCl γίνονται σε αλκαλικό μέσον η μια κατόπιν της άλλης, αυξανόμενου του μοριακού βάρους του προϊόντος.

(Συνήθως χρησιμοποιείται μικρή περίσσεια επιχλωρυδρίνης, οπότε και στα δύο άκρα απομένουν εποξειδικές ομάδες).

Έτσι παρασκευάζονται προπολυμερή εποξειδικών ρητινών με βαθμό πολυμερισμού μικρότερο από 10. Όταν ο βαθμός πολυμερισμού είναι =1, τα προϊόντα είναι υγρά, για τιμές 2-4 τα προϊόντα είναι υψηλού σημείου τήξεως. Τα προϊόντα αυτά, που συχνά περιέχουν και πρόσθετα (πχ. για την ρύθμιση του ιξώδους τους), φέρονται στο εμπόριο με διάφορες εμπορικές ονομασίες) [2,9].





Εικόνα 5. Χρήση εποξειδικής ρητίνης ως επικαλυπτικού δαπέδων.

2.2.3 Ελαστομερή

Ελαστομερή (ή ελαστικά) (elastomers):

Είναι τα πολυμερή που έχουν ανεπτυγμένη την ιδιότητα της ελαστικότητας ελαστομερούς και που εφελκούμενα παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση, με ταχεία και πλήρη επαναφορά (όταν πάψει να εξασκεείται η εφελκύουσα δύναμη). Τα μακρομόρια αυτών των πολυμερών εμφανίζουν μερικές διασταυρούμενες συνδέσεις, που όμως δεν είναι εκτεταμένες ώστε να δώσουν πλέγμα. Κατά τον εφελκυσμό, τα τμήματα των αλυσίδων που είναι περιπλεγμένα μεταξύ των σημείων συνδέσεως των αλυσίδων μπορούν να ολισθήσουν και να εκταθούν. Συνολικά όμως οι αλυσίδες συγκρατούνται με αυτές τις διασταυρώσεις των κύριων δεσμών και δεν μπορούν να απομακρύνονται μεταξύ τους. Αυτές οι διασταυρώσεις παίζουν δηλαδή τον ρόλο ενδιάμεσων γεφυρών που δεν επιτρέπουν καμία μόνιμη πλαστική μεταβολή της μορφής του υλικού αλλά, όταν παύσει να εξασκεείται η εξωτερική δύναμη, φροντίζουν να λάβει πάλι το υλικό την αρχική του μορφή, καθόσον τα τμήματα των αλυσίδων λόγω της θερμικής κινήσεως λαμβάνουν την αρχική τους περιπλεγμένη θέση. Τα ελαστομερή είναι άτηκτα, αδιάλυτα, αλλά διαποτίζονται από διαλύτες.

Πρακτικά μπορεί κάθε συνθετικό πολυμερές, εφόσον υποστεί αντίστοιχη χημική τροποποίηση, να χρησιμοποιηθεί ως θερμοπλαστικό, ως θερμοσκληρυνόμενο και ως ελαστομερές. Στην εφαρμογή όμως έχει προκύψει ότι ορισμένα υλικά χρησιμοποιούνται καλύτερα, όταν ευρίσκονται σε μια ορισμένη χημική κατάσταση. Ως εκ τούτου χρησιμοποιούνται τα περισσότερα συνθετικά πολυμερή μόνον ως θερμοπλαστικά ή ως θερμοσκληρυνόμενα ή ως ελαστομερή. Συνήθως για να αναγνωρίζει κανείς ότι ένα συνθετικό πολυμερές χρησιμοποιείται ως θερμοσκληρυνόμενο, ομιλεί κανείς για ρητίνη (resin), ενώ προκειμένου για χρήση ως ελαστομερούς, ομιλεί κανείς στην πράξη για καουτσούκ (rubber) [1-4].

2.3 Πολυμερισμός

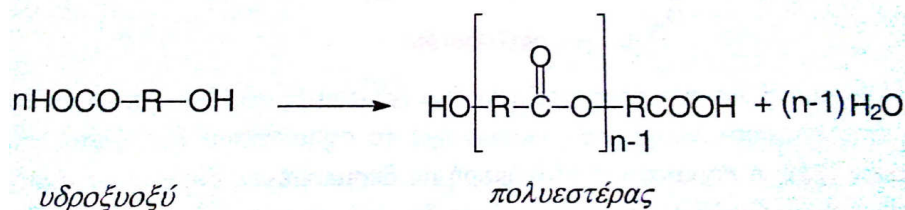
Πολυμερισμός (polymerization): είναι μια επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση, με την οποία τα μόρια ενός ή και περισσότερων μονομερών ενώνονται προς σχηματισμό του μορίου του πολυμερούς [1].

Η ευρύτερα αποδεκτή σήμερα κατάταξη των αντιδράσεων πολυμερισμού είναι εκείνη του Flory [10], που γίνεται με βάση το μηχανισμό των αντιδράσεων. Σύμφωνα

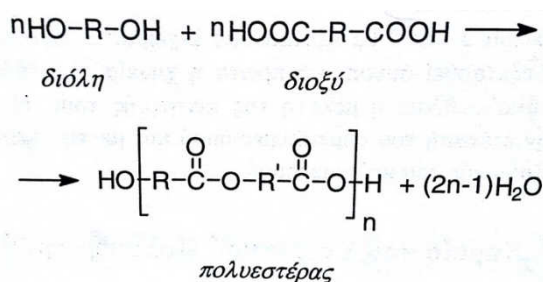
με αυτό το σχήμα διακρίνουμε τους πολυμερισμούς σε **σταδιακό** και **αλυσωτό** [11,12].

2.3.1 Σταδιακός Πολυμερισμός

Ο σταδιακός πολυμερισμός συντελείται με αντίδραση μεταξύ δύο χαρακτηριστικών ομάδων και σχηματισμό μιας νέας χαρακτηριστικής δομικής μονάδας που δεν προϋπήρχε στο μονομερές ή τα μονομερή. Έτσι, για παράδειγμα, κατά την πολυεστεροποίηση, η αντίδραση γίνεται μεταξύ των χαρακτηριστικών ομάδων $-\text{COOH}$ και $-\text{OH}$, οι οποίες συμπυκνώνονται προς την χαρακτηριστική ομάδα $-\text{COO}$ (εστερική ομάδα) με απομάκρυνση ενός μορίου νερού [11,12].



Οι χαρακτηριστικές ομάδες μπορεί να βρίσκονται σε ένα ή σε διαφορετικά μονομερή. Έτσι, πολυεστέρες προκύπτουν είτε από υδρόξυοξέα, είτε από διόλες και διοξέα. Μονομερή, με περισσότερες από δύο δραστικές ομάδες, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν όταν επιθυμούμε το σχηματισμό δικτυωτών πολυμερών. Μονομερή με δεσμευμένες δραστικές ομάδες (αντιδράσεις ανταλλαγής) είναι επίσης δυνατό να χρησιμοποιηθούν. Το μέγεθος του μακρομορίου στον σταδιακό πολυμερισμό αυξάνει με μια σχετικά μικρή ταχύτητα. Η αντίδραση προχωρεί από μονομερή σε διμερή, τριμερή, τετραμερή κ.ο.κ. μέχρι τα πολύ μεγάλα μόρια ή (υσιπολυμερή). Τα γενικά χαρακτηριστικά του σταδιακού πολυμερισμού συνοψίζονται στα εξής:

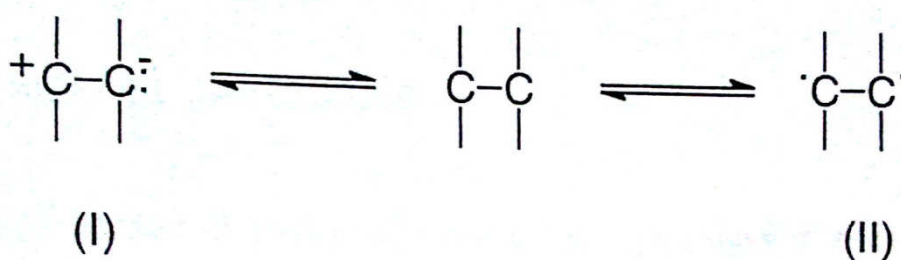


1. Ο σταδιακός πολυμερισμός προχωρεί κατά βήματα. Την κάθε χρονική στιγμή, πρακτικά όλα τα μόρια του μίγματος στον αντιδραστήρα συμμετέχουν στον πολυμερισμό. Έτσι μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους:
 - μονομερές + μονομερές
 - μονομερές + x-μερές
 - x-μερές + y-μερές
2. Η συγκέντρωση του μονομερούς ελαττώνεται ταχύτατα. Τυπικά, για μέσο βαθμό πολυμερισμού 10 έχει καταναλωθεί ήδη περισσότερο από το 99% του αρχικού μονομερούς.

3. Το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνεται συνεχώς με την έκταση της αντίδρασης. Δεν υπάρχει όριο σε αυτή την αύξηση. Θεωρητικά, στο τέλος της αντίδρασης (αν έχει προβλεφθεί απόλυτη στοιχειομετρία μεταξύ των δραστικών ομάδων) θα προκύψει ένα μόνο μακρομόριο απείρου μοριακού βάρους.
4. Ο χρόνος επηρεάζει τόσο την έκταση της αντίδρασης όσο και το μέσο μοριακό βάρος του λαμβανόμενου πολυμερούς.
5. Ανά πάσα χρονική στιγμή στον αντιδραστήρα είναι παρόντα όλα τα μοριακά είδη, από το μονομερές μέχρι το υψιπολυμερές [11,12].

2.3.2 Αλυσωτός Πολυμερισμός

Στον αλυσωτό πολυμερισμό η κατάσταση είναι εντελώς διαφορετική σε σχέση με το σταδιακό πολυμερισμό καθώς εδώ, σχεδόν με την έναρξη της αντίδρασης, σχηματίζονται υψιπολυμερή. Ο αλυσωτός πολυμερισμός προαπαιτεί την ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου, το οποίο μπορεί να είναι μια ελεύθερη ρίζα, ένα κατιόν ή ένα ανιόν. Ο πολυμερισμός συντελείται με τη διάδοση του δραστικού κέντρου καθώς προστίθενται διαδοχικά τεράστιος αριθμός μονομερών προς σχηματισμό του υψιπολυμερούς σε χρόνο της τάξης του ενός δευτερολέπτου (συνήθως ο χρόνος είναι πολύ μικρότερος). Όπως αναφέραμε παραπάνω, τα δραστικά κέντρα στον αλυσωτό πολυμερισμό εμπίπτουν σε τρεις κατηγορίες: τις ελεύθερες ρίζες, τα ανιοντικά και τα κατιοντικά. Η επιλογή του καταλληλότερου κέντρου για τον πολυμερισμό ενός συγκεκριμένου μονομερούς, εξαρτάται από τη φύση του μονομερούς. Υψιπολυμερή λαμβάνονται εύκολα με αλυσωτό πολυμερισμό μονομερών, όπως βινυλιδενοενώσεις $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$. Οι υποκαταστάτες R_1 και R_2 και η επίδρασή τους στον διπλό δεσμό καθορίζουν, σε μεγάλο βαθμό, το είδος του καταλληλότερου δραστικού κέντρου (ενεργού άκρου της αυξανόμενης αλύσου). Αυτό προκύπτει από την ικανότητα του π-δεσμού του αλκενίου να αντιδρά διαφορετικά για κάθε είδος διεγέρτη οδηγώντας είτε σε ετερολυτική (I) ή σε ομολυτική (II) σχάση:



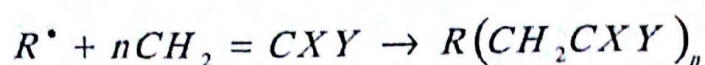
Στο πλείστο των περιπτώσεων πρακτικού ενδιαφέροντος, η ομάδα R_1 είναι είτε H ή CH_3 . Λόγω της ηλεκτρικής ουδετερότητας, οι ελεύθερες ρίζες είναι λιγότερο εκλεκτικές και, κατά συνέπεια, τα συνηθέστερα ενεργά κέντρα, επειδή το πλείστο των υποκαταστατών μπορούν να παράσχουν κάποια σταθεροποίηση με συντονισμό της διαδιδόμενης ελεύθερης ρίζας [11,12].

Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες

Από την οργανική χημεία ξέρουμε ότι οι ελεύθερες ρίζες είναι ενδιάμεσες χημικές οντότητες με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων και συνεπώς με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο. Όταν ο διπλός δεσμός σε ένα μονομερές προσβάλλεται από μια ελεύθερη ρίζα, R, η ίδια ρίζα ενώνεται με ένα από τα άτομα του διπλού δεσμού και "μεταφέρει" το μονήρες ηλεκτρόνιό του στο άλλο άτομο του διπλού δεσμού:

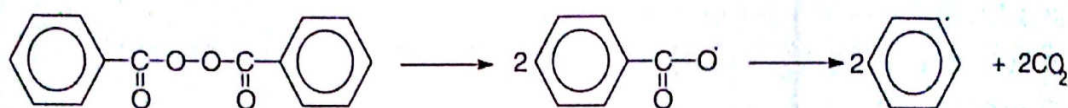


Το μονομερές, έτσι, μετατρέπεται σε ελεύθερη ρίζα, η οποία προσκολλάται σε ένα άλλο μονομερές με τον ίδιο τρόπο όπως και η ρίζα R[•]. Η διαδοχική προσκόλληση των μονομερών οδηγεί στην δημιουργία του πολυβινυλίου :

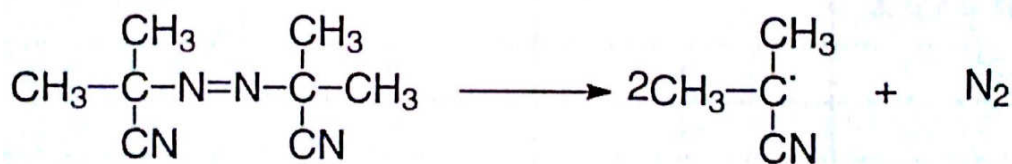


Το ενεργό κέντρο R[•] προκύπτει από έναν καταλύτη-διεγέρτη I, με χημική ή θερμική ή φωτοχημική επίδραση. Τυπικοί διεγέρτες ελευθέρων ριζών είναι οι ακόλουθοι:

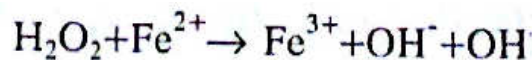
➤ Βενζοϋλουπεροξείδιο (BPO)



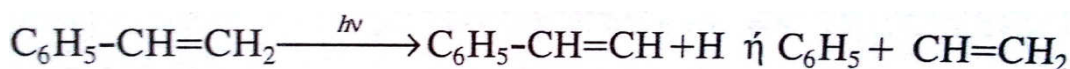
➤ Αζω-δισ-ισοβουτυλονιτρίλιο (AIBN)



➤ Οξειδοαναγωγικοί διεγέρτες



➤ Φωτοχημικοί διεγέρτες (ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία)



Οι διεγέρτες που υφίστανται θερμική διάσπαση θα πρέπει να επιλέγονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε, στη θερμοκρασία του πολυμερισμού να παρέχουν την κατάλληλη τροφοδοσία με ελεύθερες ρίζες, η οποία θα διατηρήσει την αντίδραση. Για έναν διεγέρτη συγκέντρωσης 0.1M, ένας χρήσιμος οδηγός είναι: ο ρυθμός παραγωγής των ριζών θα πρέπει να είναι χρήσιμος οδηγός από 10^{-6} μέχρι 10^{-7} ($\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$), το οποίο είναι ισοδύναμο με μια σταθερά διάσπασης $k_d=10^{-5}\text{-}10^{-6}$ (s^{-1}) στην περιοχή θερμοκρασιών 50-150°C, θεωρούμενος, κανονικά, ως ο πλέον κατάλληλος για πολυμερισμό με ελεύθερες ρίζες. Ένα ισοδύναμο χρήσιμο μέγεθος για την επιλογή των διεγερτών είναι ο χρόνος ημιζωής τους $t_{1/2}$. Ο πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες μπορεί να συμβαίνει στην αέρια, στην υγρή ή στην στερεά φάση. Οι συνήθεις πολυμερισμοί υγρής φάσης πραγματοποιούνται σε καθαρή φάση μονομερούς (πολυμερισμός μάζας), σε διάλυμα, σε αιώρημα ή σε γαλάκτωμα [11,12].

2.3.2α Κινητική του αλυσωτού πολυμερισμού

Η κινητική ανάλυση που ακολουθεί βασίζεται στον πολυμερισμό με ελεύθερες ρίζες. Κατά την ανάλυση αυτή διαιρούμε την αντίδραση του αλυσωτού πολυμερισμού σε τρία διαδοχικά στάδια: *Έναρξη, Πρόοδος, Τερματισμό* [11,12].

1. Έναρξη

Παρουσία ενός διεγέρτη, η έναρξη του αλυσωτού πολυμερισμού μπορεί να θεωρηθεί ότι γίνεται σε δύο επιμέρους στάδια. Καταρχήν, ο διεγέρτης, I, διασπάται δίνοντας ένα ζεύγος ελευθέρων ριζών, R^\bullet , σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα:



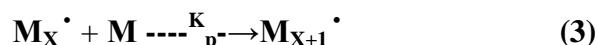
Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την προσθήκη ενός μονομερούς, M, στο αρχικό ριζικό R^\bullet δίνοντας ένα ριζικό αλύσου:



Πρέπει να τονίσουμε ότι δεν δίνουν όλα τα ριζικά του σταδίου (1) ριζικά αλύσου σύμφωνα με την αντίδραση (2). Πολλά από αυτά μπορεί να χάνονται σε παράπλευρες αντιδράσεις.

2. Πρόοδος

Η αύξηση του πολυμερούς μορίου με διαδοχική προσθήκη μονομερούς στο ριζικό αλύσου M_1^\bullet και στα επόμενα M_2^\bullet , M_3^\bullet , μπορεί να παρασταθεί με την εξής αντίδραση:

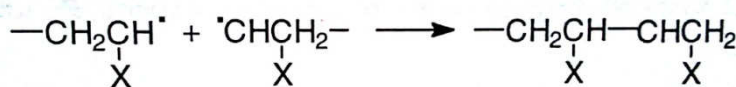


Η βασική υπόθεση εδώ είναι και πάλι η αρχή της ίσης δραστηριότητας των ριζικών αλύσου ανεξαρτήτως του μεγέθους τους για την αντίδραση ριζικού-μονομερούς. Η υπόθεση αυτή μας επιτρέπει να χρησιμοποιήσουμε την ίδια σταθερά ταχύτητας K_p για όλα τα διαδοχικά στάδια της αντίδρασης προόδου (3). Η σταθερά ταχύτητας αυτή αφορά σε συγκεκριμένο ζεύγος ριζικού-μονομερούς. Αν το μονομερές αλλάξει αλλάζει και η σταθερά.

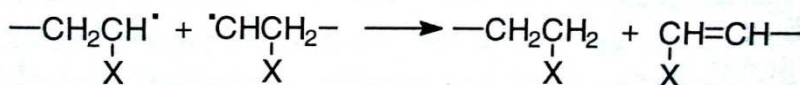
3. Τερματισμός

Ο τερματισμός του αλυσωτού πολυμερισμού γίνεται με διαμοριακή αντίδραση ανάμεσα σε ένα ζεύγος ριζικών αλύσου. Δύο τυπικοί μηχανισμοί τερματισμού είναι οι εξής:

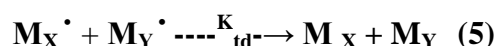
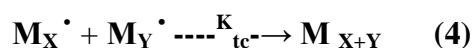
➤ Τερματισμός με Συνδρασμό:



➤ Τερματισμός με Διαφοροποίηση:



και γενικά,



Τα M_X, M_Y και M_{X+Y} αντιπροσωπεύουν μη ενεργά μακρομόρια, τα οποία έχουν τον αριθμό δομικών μονάδων που δείχνει ο κάτω δείκτης στο καθένα. Εφόσον και οι δύο αντιδράσεις (4) και (5) είναι διμοριακές, η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης τερματισμού θα παριστάνεται με το K_t , εκτός αν είναι απαραίτητο να τονισθεί ο μηχανισμός τερματισμού.

Ο ρυθμός έναρξης ή σχηματισμού των ριζικών αλύσου, R_i , μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$R_i = \left(\frac{d[M^\bullet]}{dt} \right)_{\text{έναρξη}} = 2f K_d [I] \quad (6)$$

όπου

$[M^*]$ = συνολική συγκέντρωση όλων των ριζικών αλύσου ανεξαρτήτως μεγέθους αλύσου.

$[I]$ = συγκέντρωση του διεγέρτη.

K_d = σταθερά ταχύτητας διάσπασης του διεγέρτη.

f = το κλάσμα των αρχικών ριζικών που ενεργοποίησαν ένα μονομερές. Ορισμένες από τις αρχικές ελεύθερες ρίζες έχουν χαθεί είτε με ανασυνδυασμό μεταξύ τους είτε σε άχρηστες παράπλευρες αντιδράσεις.

Ο ρυθμός τερματισμού του αλυσωτού πολυμερισμού μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$R_t = \left(\frac{d[M^*]}{dt} \right)_{\text{term}} = 2 K_t [M^*]^2 \quad (7)$$

Η εξίσωση (7) ισχύει και για τους δύο μηχανισμούς τερματισμού, επομένως, χρησιμοποιούμε μόνο μια σταθερά ταχύτητας K_t . Ο συντελεστής 2 στο δεξιό μέλος χρησιμοποιείται για να δηλώσει την εξαφάνιση δύο ριζών ανά αντίδραση τερματισμού.

Υπό συνθήκες σταθερής κατάστασης, η συγκέντρωση των ριζικών αλύσου θα έχει φτάσει μια τιμή έτσι ώστε ο ρυθμός παραγωγής τους να ισούται με τον ρυθμό εξαφάνισής τους, δηλαδή:

$$R_i = R_t$$

ή

$$2 f K_d [I] = 2 K_t [M^*]^2 \quad (8)$$

από την οποία προκύπτει:

$$[M^*] = \sqrt{\frac{f K_d [I]}{K_t}} \quad (9)$$

Αυτή είναι η συγκέντρωση σταθερής κατάστασης των ριζικών της αλύσου. Εφόσον ο αριθμός των μονομερών που καταναλώνονται στο στάδιο της έναρξης είναι αμελητέος συγκρινόμενος με τον αντίστοιχο αριθμό που καταναλώνεται στο στάδιο της προόδου, ο ρυθμός της προόδου μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} = K_p [M] [M^*] \quad (10)$$

όπου $[M]$ η συγκέντρωση των μονομερών στον αντιδραστήρα. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (9) και (10) παίρνουμε:

$$R_p = \sqrt{\frac{K_p^2 f K_d [I]}{K_t}} [M] \quad (11)$$

Η εξίσωση αυτή είναι η βασική εξίσωση του αλυσωτού πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες και μας δίνει την εξέλιξη του πολυμερισμού σαν συνάρτηση των παραμέτρων του συστήματος.

Όταν η αντίδραση έναρξης είναι σχεδόν πλήρως αποτελεσματική ($f \approx 1$), το f είναι ανεξάρτητο της συγκέντρωσης του μονομερούς, οπότε ο ρυθμός R_p θα είναι ευθέως ανάλογος της συγκέντρωσης του μονομερούς. Στην περίπτωση όμως της μη αποτελεσματικής έναρξης ($f \ll 1$) το f θα είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του μονομερούς, οπότε, ο ρυθμός προόδου R_p θα είναι ανάλογος του $[M]^{3/2}$ [11,12].

2.4 Βαθμός πολυμερισμού

Ως βαθμός πολυμερισμού ορίζεται ο αριθμός N των δομικών μονάδων που ενώνονται σε μια μακρομοριακή αλυσίδα. Ο βαθμός πολυμερισμού έχει σπουδαία θεωρητική σημασία, δεν μπορεί όμως να προσδιορισθεί δια απευθείας μετρήσεων. Μπορεί όμως αυτός να υπολογισθεί από το μοριακό βάρος του πολυμερούς (που προσδιορίζεται πειραματικά) M , από το μοριακό βάρος των δομικών μονάδων M_Δ και των ακραίων ομάδων M_A :

$$X \equiv \frac{M - M_A}{M_\Delta} \approx \frac{M}{M_\Delta}$$

Σημειώνεται ότι βάσει της αντιστοίχου εκφράσεως του μοριακού βάρους του πολυμερούς (πχ. \overline{M}_n) εκφράζεται και ο βαθμός πολυμερισμού (πχ. \overline{X}_n). Επίσης επισημαίνεται ότι ο βαθμός πολυμερισμού δεν αναφέρεται στον αριθμό των επαναλαμβανόμενων δομικών στοιχείων, αλλά στον αριθμό των δομικών μονάδων [1].

2.5 Μέγεθος Μορίου-Μοριακό Βάρος

Το μήκος των γραμμικών και των διακλαδωμένων μακρομορίων των πολυμερών ανέρχεται γενικά σε 100 \AA έως 10.000 \AA ($1 \text{ cm} = 10^8 \text{ \AA}$), ενώ στα βιολογικά πολυμερή είναι ακόμη μεγαλύτερο, το δε "πάχος" της αλυσίδας ανέρχεται περίπου στα $2-3 \text{ \AA}$. Το μέγεθος των μακρομορίων δηλώνεται με το μοριακό βάρος ή με τον βαθμό πολυμερισμού του πολυμερούς. Ο τελευταίος είναι γενικά ο αριθμός των μορίων του μονομερούς που ενώνονται προς σχηματισμό του μακρομορίου. Το μοριακό βάρος είναι το άθροισμα των ατομικών βαρών των ατόμων που περιέχονται σε ένα μόριο. Το γινόμενο του μοριακού βάρους του μονομερούς επί τον βαθμό πολυμερισμού δίνει το μοριακό βάρος των μακρομορίων. Προκειμένου για πολυμερή, των οποίων τα μόρια έχουν ανεπτυγμένες διασταυρώσεις πλέγματος δεν έχει νόημα η αναφορά σε μοριακό βάρος, καθόσον αυτά πρακτικά αποτελούνται από "ένα μοναδικό μόριο". Όπως έχει αναφερθεί το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς αποτελεί μια μέση τιμή, που αντιπροσωπεύει τα διαφορετικού μεγέθους μακρομόριά του. Η μέση αυτή τιμή μπορεί να εκφραστεί με διάφορους τρόπους. Μια γενική εξίσωση είναι:

$$\overline{M}_\beta = \frac{\sum w_i M_i^\beta}{\sum w_i M_i^{\beta-1}} \quad (1)$$

Όπου w_i είναι το μέρος βάρους των μορίων με μοριακό βάρος M_i . (Το w_i μπορεί να είναι πχ. το κλάσμα των μορίων με μοριακό βάρος M_i , οπότε το άθροισμα $w_1+w_2+\dots=\sum w_i=1$ ή το % ποσοστό οπότε το άθροισμα $\sum w_i=100$)

$$\text{Ισχύει επίσης η σχέση : } w_i = n_i M_i$$

όπου n_i είναι ο αριθμός των μορίων που έχουν μοριακό βάρος M_i .

1. Εάν στην εξίσωση (1) τεθεί $\beta=0$, τότε προκύπτει εξ ορισμού το μέσου-αριθμού μοριακό βάρος \overline{Mn} :

$$\overline{Mn} = \frac{w_1 + w_2 + \dots}{\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2} + \dots} = \frac{\sum w_i}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \frac{\sum (n_i M_i)}{\sum \frac{(n_i M_i)}{M_i}} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

2. Εάν στην εξίσωση (1) τεθεί $\beta=1$, τότε προκύπτει το μέσου-βάρους μοριακό βάρος \overline{Mw} :

$$\overline{Mw} = \frac{w_1 M_1 + w_2 M_2 + \dots}{w_1 + w_2 + \dots} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum (n_i M_i) M_i}{\sum (n_i M_i)} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

3. Εάν στην εξίσωση (1) τεθεί $\beta=2$, τότε προκύπτει το μέσου-z μοριακό βάρος:

$$\overline{Mz} = \frac{w_1 M_1^2 + w_2 M_2^2 + \dots}{w_1 M_1 + w_2 M_2 + \dots} = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i} = \frac{\sum z_i M_i}{\sum z_i} = \frac{\sum (n_i M_i) M_i^2}{\sum (n_i M_i) M_i} = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2}$$

όπου $z_i = w_i M_i$.

Το μοριακό βάρος μπορεί να προσδιορισθεί μόνο από τέτοια μακρομόρια που μπορούν να μετατραπούν σε μια διαλυτή μορφή. Ως μη διαλυτά πολυμερή χαρακτηρίζονται εκείνα που έχουν μεγάλο βαθμό διασταυρώσεων και εκείνα, όπως το τετραφθοροαιθυλένιο, που οι δευτερεύουσες δυνάμεις μεταξύ των μακρομορίων τους είναι τόσο ισχυρές, ώστε να μην μπορεί κανένα διαλυτικό μέσο να διαχωρίσει την μια αλυσίδα από την άλλη. Συνήθως γίνονται αραιά διαλύματα του πολυμερούς (πχ. 0,1-1%), από τα οποία με κατάλληλες μεθόδους προσδιορίζεται το μοριακό βάρος του ελεύθερου μακρομορίου (έχουν εξουδετερωθεί πχ. οι δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των μακρομορίων). Οι συνήθειες μέθοδοι της Οργανικής Χημείας προς προσδιορισμό του μοριακού βάρους με την βοήθεια της ανυψώσεως του σημείου ζέσεως και της ταπεινώσεως του σημείου πήξεως δεν εφαρμόζονται συχνά για τα πολυμερή λόγω της πολύ μικρής διαφοράς θερμοκρασίας που εμφανίζεται στα υψηλά μοριακά βάρη.

Σπουδαιότερη σημασία για την πράξη έχει η έκφραση του μοριακού βάρους ως \overline{Mn} ή \overline{Mw} και πολύ λιγότερο ως \overline{Mz} . Για τις χημικές αντιδράσεις χρειάζεται ένας συσχετισμός με τον αριθμό των δραστικών ακραίων ομάδων ενός παρασκευάσματος και διευκολύνει η χρησιμοποίησή του \overline{Mn} [1].

$$\text{Γενικά είναι: } \overline{Mn} < \overline{Mw} < \overline{Mz}$$

2.6 Το φαινόμενο της αυτοεπιτάχυνσης (gel effect)

Σε πολλούς πολυμερισμούς παρατηρείται μια μεγάλη αύξηση του ρυθμού περί το τέλος της αντίδρασης, αντί για την αναμενόμενη βαθμιαία μείωση λόγω της κατανάλωσης του μονομερούς και του διεγέρτη. Αυτή η αυτοεπιτάχυνση είναι άμεση συνέπεια της αύξησης του ιξώδους του συστήματος και το φαινόμενο είναι εντονότατο στον πολυμερισμό μάζας (όταν δεν χρησιμοποιούνται διαλύτες ή φάσεις διασποράς) ή στον πολυμερισμό σε πολύ πυκνά διαλύματα. Το φαινόμενο είναι γνωστό ως φαινόμενο **Trommsdorff-Norrish** ή **φαινόμενο πήκτωματος (gel effect)**. Οι συνθήκες, φυσικά, εμφάνισης του φαινομένου είναι συνθήκες μη-σταθερής κατάστασης.

Όταν το ιξώδες του μέσου της αντίδρασης αυξάνει, τα διάφορα στάδια της αντίδρασης πολυμερισμού αρχίζουν να ελέγχονται από τη διάχυση. Πρώτο ελέγχεται το στάδιο με τη μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης, στην προκειμένη περίπτωση το στάδιο τερματισμού. Επιπλέον ο τερματισμός απαιτεί επιτυχή σύγκρουση των δύο ριζών, κάτι που δυσκολεύεται όταν το ιξώδες αυξάνει και οι ρίζες ευρίσκονται στα άκρα μακροαλύσεων. Καθώς όμως δυσκολεύεται ο τερματισμός, υπάρχει μια συσσώρευση ελευθέρων ριζών και κατά συνέπεια μια αύξηση του αριθμού των αντιδράσεων πολυμερισμού και μια συνακόλουθη αύξηση της εκλυόμενης θερμότητας. Η θερμότητα αυτή αυξάνει το ρυθμό της διάσπασης των διεγερτών αυξάνοντας ακόμη περισσότερο τον αριθμό των ελευθέρων ριζών και οδηγώντας σε αυτοεπιτάχυνση. Αν δεν υπάρχει πρόνοια απομάκρυνσης της εκλυόμενης θερμότητας είναι δυνατόν το σύστημα να οδηγηθεί ακόμη και σε έκρηξη. Όταν η θερμότητα μπορεί να ελεγχθεί, το φαινόμενο της αυτοεπιτάχυνσης μπορεί να αξιοποιηθεί για την επίτευξη πολύ υψηλών μετατροπών. Αυτό ακριβώς αξιοποιείται κατά την παραγωγή φύλλων πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστερά) σε κατάλληλους φούρνους ή δεξαμενές θερμοστάτισης [11,12].

2.7 Τεχνικές πολυμερισμού

Είναι προφανές ότι, πέρα από τα συνήθη προβλήματα που κανείς αντιμετωπίζει σε εγκαταστάσεις σύνθεσης οργανικών ενώσεων, στον πολυμερισμό έχουμε να αντιμετωπίσουμε και σημαντικά πρόσθετα προβλήματα που απορρέουν από αυτή καθαυτή τη φύση των πολυμερών. Αρκετά μονομερή είναι πολύ τοξικά. Για παράδειγμα το ακρυλονιτρίλιο είναι εξίσου τοξικό με ανόργανες κυανιούχες ενώσεις. Αρκετά υλικά είναι εύφλεκτα, άλλα υλικά όπως οι κατώτεροι ακρυλεστέρες, ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις έχουν πολύ δυσάρεστες οσμές. Τα προβλήματα αυτά, κοινά άλλωστε και σε άλλες πετροχημικές εγκαταστάσεις, επιβάλλουν έναν κατάλληλο σχεδιασμό των εγκαταστάσεων για την αντιμετώπισή τους.

Δύο κύρια προβλήματα που έχει να αντιμετωπίσει κανείς ιδιαίτερα στον πολυμερισμό, είναι ο έλεγχος του ιξώδους και της θερμοκρασίας του συστήματος. Σε έναν αλυσωτό πολυμερισμό έχουμε την εμφάνιση ενός φαινομένου κατά τον οποίο αυξάνεται απότομα το ιξώδες του πολυμερισμού, αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως **φαινόμενο Trommsdorff** ή **φαινόμενο πήγματος** [11].

Επίσης αν ο πολυμερισμός οδεύει με μετατροπή διπλών δεσμών σε απλούς, η εκλυόμενη θερμότητα είναι σημαντική καθώς και η συνακόλουθη ανύψωση της θερμοκρασίας. Τα παραπάνω γενικά προβλήματα και πολλά άλλα ειδικά προβλήματα έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη ενός πλήθους τεχνικών διεξαγωγής των

πολυμερισμών σε βιομηχανική κλίμακα. Οι βασικές κατηγορίες τεχνικών διεξαγωγής πολυμερισμού με κριτήριο την κατάσταση του μονομερούς διακρίνονται σε:

2.7.1. Τεχνική πολυμερισμού μάζας (bulk polymerization)

η αντίδραση πολυμερισμού γίνεται σε μια μάζα καθαρού μονομερούς ή καθαρών μονομερών.

Κατά την τεχνική αυτή είναι στον αντιδραστήρα μόνο το μονομερές και το πολυμερές (και ο διεγέρτης αν πρόκειται για αλυσωτό πολυμερισμό). Έτσι, ο πολυμερισμός μάζας είναι η απλούστερη τεχνική πολυμερισμού με ελάχιστο ποσοστό ακαθαρσιών στα προϊόντα. Παράλληλα όμως, η τεχνική πολυμερισμού μάζας εμφανίζει και τις μεγαλύτερες δυσκολίες για τον έλεγχο του ιξώδους και της θερμοκρασίας του συστήματος. Λόγω της σημαντικής αύξησης του ιξώδους, απαιτείται ισχυρή και προσεκτική ανάδευση του αντιδρώντος μίγματος. Μη προσεκτικός έλεγχος της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε τοπικά θερμά σημεία με πολλά ανεπιθύμητα συνεπακόλουθα. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται σε πολυμερισμούς αιθυλενίου, στυρενίου και μεθακρυλικού μεθυλεστέρα.

2.7.2. Τεχνική πολυμερισμού διαλύματος (solution polymerization)

η αντίδραση πολυμερισμού γίνεται σε ένα διάλυμα του μονομερούς ή των μονομερών (με την χρησιμοποίηση κατάλληλου διαλύτη).

Πολλά από τα προβλήματα και μειονεκτήματα του πολυμερισμού μάζας λύνονται με τη διεξαγωγή του πολυμερισμού παρουσία διαλύτη. Στην περίπτωση αυτή του πολυμερισμού διαλύματος η αύξηση του ιξώδους του συστήματος είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με τον πολυμερισμό μάζας και η απαγωγή της θερμότητας γίνεται τώρα ευκολότερα (για παράδειγμα με μερική εξάτμιση, συμπύκνωση και ανακυκλοφορία του διαλύτη). Σε όλους τους τύπους πολυμερισμού διαλύματος το μονομερές είναι διαλυτό στο διαλύτη ενώ το πολυμερές ή/και ο διεγέρτης μπορούν να είναι είτε διαλυτά ή αδιάλυτα. Ο πολυμερισμός διαλύματος έχει το σοβαρό πρόβλημα της απομάκρυνσης του διαλύτη για την λήψη καθαρού πολυμερούς [1,2,5,6,11,12].

2.7.3. Τεχνική πολυμερισμού αιωρήματος (suspension polymerization)

ο πολυμερισμός γίνεται σε αιώρημα (συνήθως υδατικό) του μονομερούς ή των μονομερών.

Αν το πολυμερές δεν διαλύεται στο μέσο διασποράς τότε είναι δυνατή η διεξαγωγή πολυμερισμού μάζας σε αιωρούμενες σταγόνες μονομερούς. Η τεχνική αυτή ονομάζεται πολυμερισμός αιωρήματος ή πολυμερισμός χαντρών ή πολυμερισμός μαργαριταριών. Κατά κανόνα, η φάση διασποράς (συνεχής φάση) είναι το νερό. Η

υδατική φάση καθίσταται το μέσο μεταφοράς θερμότητας και, καθώς είναι η συνεχής φάση, το ιξώδες του όλου συστήματος αλλάζει ελάχιστα με την πρόοδο της αντίδρασης. Το μέγεθος των αιωρούμενων σταγόνων είναι της τάξης των 10-1000μm σε διάμετρο. Στον πολυμερισμό αιωρήματος μπορούμε λοιπόν να θεωρήσουμε ότι έχουμε πολυμερισμό μάζας σε έναν τεράστιο αριθμό αντιδραστήρων- τις αιωρούμενες σταγόνες. Καθώς οι αιωρούμενες σταγόνες –αντιδραστήρες είναι πολύ μικρές, είναι ανεκτές και πολύ υψηλές ταχύτητες πολυμερισμού χωρίς κίνδυνο του βρασμού του πολυμερούς. Για να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των σταγόνων κατά τη διεργασία είναι απαραίτητη η χρήση μέσων αιωρηματοποίησης και η προσεκτική ανάδευση. Τα μέσα αιώρησης ή σταθεροποιητές του αιωρήματος, μπορεί να είναι υδατοδιαλυτά οργανικά πολυμερή, όπως η ζελατίνη, η μεθυλοκυτταρίνη και η πολυ(βινυλική αλκοόλη) ή ηλεκτρολύτες ή μη υδατοδιαλυτά ανόργανα συστατικά όπως ο καολίνης, το πυριτικό μαγνήσιο και το υδροξείδιο του αργιλίου. Τα επαγόμενα ομώνυμα ηλεκτροστατικά φορτία στην επιφάνεια των σωματιδίων μονομερούς –πολυμερούς είναι που ακριβώς καθυστερούν τη συσσωμάτωσή τους λόγω της ηλεκτροστατικής άπωσης. Δεν είναι όμως ικανά από μόνα τους να διατηρήσουν σταθερό το αιώρημα αν σταματήσει η ανάδευση. Το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων όσο και η κατανομή των μεγεθών τους εξαρτάται από τη φύση σταθεροποιητών καθώς και τον ρυθμό ανάδευσης. Στην περιοχή μεγεθών από 10-1000μm, η διάμετρος d των σωματιδίων είναι περίπου αντιστρόφως ανάλογη της ταχύτητας v του άκρου των πτερυγίων του αναδευτήρα υψωμένης στη δύναμη 1.8 ή

$$d \sim v^{-1.8}$$

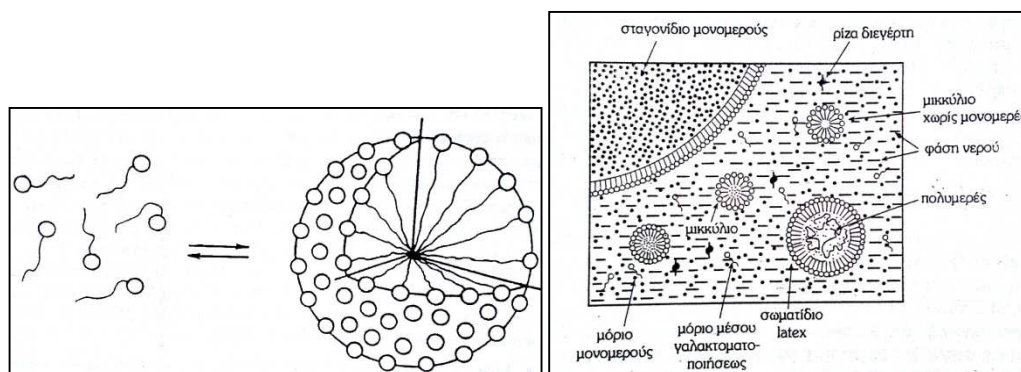
Οι χρησιμοποιούμενοι διεγέρτες στην περίπτωση του πολυμερισμού με την τεχνική αιωρήματος είναι ελαιοδιαλυτοί, διαλυτοί δηλαδή στην οργανική διεσπαρμένη φάση. Το βενζουλοϋπεροξειδίο είναι ένας τέτοιος διεγέρτης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί, για παράδειγμα, για τον πολυμερισμό του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος παρουσία πολυ(βινυλικής αλκοόλης) ως σταθεροποιητικού. Στο πλείστο των περιπτώσεων, ο πολυμερισμός οδηγεί μέχρι υψηλές μετατροπές οπότε λαμβάνεται το πολυμερές σε συμπαγείς κόκκους ή μικρά μαργαριτάρια, ειδικότερα αν το πολυμερές είναι άμορφο και κάτω του σημείου υαλώδους μετάπτωσης [1,2,5,6,11,12].

2.7.4. Τεχνική πολυμερισμού γαλακτώματος (emulsion polymerization)

ο πολυμερισμός του μονομερούς ή των μονομερών γίνεται με μορφή γαλακτώματος του σε μια υδάτινη φάση.

Ο πολυμερισμός γαλακτώματος είναι μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα τεχνική διεξαγωγής ορισμένων αλυσωτών πολυμερισμών με ελεύθερες ρίζες. Υπάρχουν ορισμένες ομοιότητες με τον πολυμερισμό αιωρήματος αλλά υπάρχουν και σημαντικότερες διαφορές. Τα βασικά συστατικά ενός συστήματος πολυμερισμού γαλακτώματος είναι το μονομερές (ή τα μονομερή, αν πρόκειται για συμπολυμερισμό), το μέσο διασποράς, ο γαλακτωματοποιητής και ο υδατοδιαλυτός διεγέρτης. Συνήθως το μέσο διασποράς είναι και εδώ το νερό. Τυπικοί διεγέρτες για την τεχνική αυτή είναι το υπερθειικό κάλιο, το υπερθειικό αμμώνιο και ορισμένες αζω-ενώσεις, αλλά και οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι διεγέρτες είναι

οξειδοαναγωγικά συστήματα. Διάφορες τασιενεργές ουσίες, ιοντικές (κυρίως ανιοντικές) και μη, χρησιμοποιούνται σαν γαλακτωματοποιητές στον πολυμερισμό γαλακτώματος. Στους ιοντικούς γαλακτωματοποιητές περιλαμβάνονται τα άλατα των αλκαλίων των ανώτερων λιπαρών οξέων, των ρητινικών οξέων και των ναφθενικών οξέων. Οι γαλακτωματοποιητές αυτοί αναφέρονται συχνά στην βιβλιογραφία ως σάπωνες. Στους μη ιοντικούς γαλακτωματοποιητές περιλαμβάνονται οι υδρόφιλες ενώσεις υδροξυμεθυλο κυτταρίνη, πολυ(βινυλική αλκοόλη) και διάφορα παράγωγα του πολυαιθυλενοξειδίου. Τόσο η φύση του γαλακτωματοποιητή όσο και η ποσότητά του (συνήθως 1-5% του βάρους του μονομερούς) παίζουν σημαντικό ρόλο στην πορεία της αντίδρασης [1,2,5,6,11,12].



Εικόνα 6. Σχηματική παράσταση της διεργασίας μικυλιοποίησης και πολυμερισμού γαλακτώματος.

Η επιλογή της πιο κατάλληλης τεχνικής για την διεξαγωγή του πολυμερισμού ενός συγκεκριμένου μονομερούς εξαρτάται από τις ιδιαιτερότητες του πολυμερισμού (πχ. αύξηση του ιξώδους τόσο σε τήγμα, όσο και σε διάλυμα της αντιδρώσης μάζας αυξανόμενης της μετατροπής), όπως διαμορφώνονται για το συγκεκριμένο μονομερές, από την κατηγορία (βάσει του μηχανισμού και της κινητικής) της αντιδράσεως πολυμερισμού που θα ακολουθηθεί και από τις επιθυμητές ιδιότητες και μορφή του παραγόμενου πολυμερούς [11].

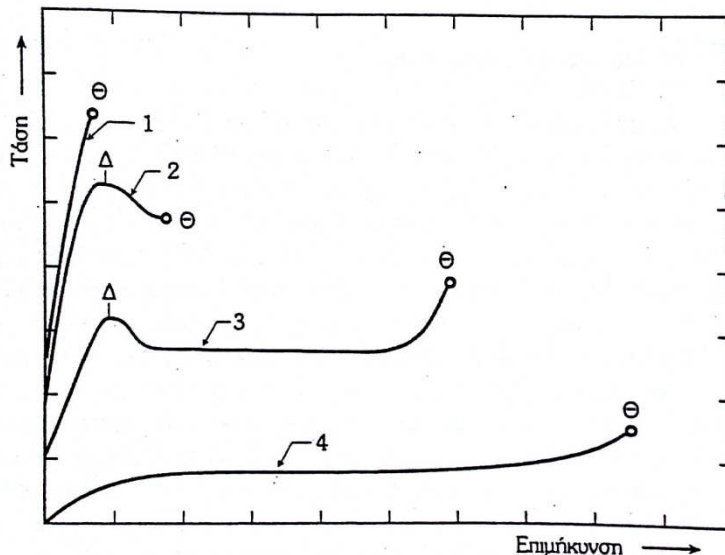
2.8 Μηχανικές ιδιότητες πολυμερών

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

Η επιμήκυνση κατά την εφελκυστική καταπόνηση των πολυμερών είναι σχετικά μεγάλη σε όλα τα πολυμερή (ακόμη και στα ενισχυμένα γενικά). Η αντοχή σε θλίψη (πίεση) των πολυμερών είναι σχετικά υψηλή. Η επιφανειακή σκληρότητα των πολυμερών είναι σχετικά υψηλή. Η χρονική αντοχή τους σε καταπόνηση είναι περισσότερο ή λιγότερο μικρή. Λόγω του φαινομένου του ερπυσμού (οφειλομένου γενικά στην ιξωδοελαστική συμπεριφορά τους) δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα πολυμερή σε υψηλών καταπονήσεων κατασκευές, αντίθετα με ενισχυμένα πολυμερή υψηλών μηχανικών αντοχών. Η αντοχή σε ταλάντωση διαρκείας (φορτία kp/cm^2 που μπορεί το υλικό να υποστεί χωρίς θραύση γενικά για 10^7 ταλαντώσεις εναλλασσομένων εφελκυσμών και πιέσεων) είναι συνήθως κάτω από τις κανονικές τιμές για συνήθη πολυμερή. Η αντοχή σε κρούση των δοκιμίων των πολυμερών χωρίς

εγκοπή είναι γενικά σαφώς μεγαλύτερη από αυτών που έχουν εγκοπή. Οξείες ακμές και έντονες μεταβολές της διατομής οδηγούν σε εσωτερικές τάσεις που μειώνουν την αντοχή του πολυμερούς. Η αντοχή σε κρούση δοκιμίων με εγκοπή βελτιώνεται με χρησιμοποίηση ινωδών πληρωτικών υλικών, ενώ με χρησιμοποίηση μεγάλου μήκους ινών (όπως ινών ή υφασμάτων υάλου κλπ) η εγκοπή του δοκιμίου δεν οδηγεί σε καμία απώλεια αντοχής [2,13].

Στο σχήμα παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσεως-επιμήκνσεως (σ - ϵ) (stress-strain curves) που εμφανίζουν διάφορα πολυμερή υλικά κατά τη δοκιμασία τους σε εφελκυσμό (tensile). Η καμπύλη 1 παριστά την μεταβολή (σ - ϵ) υλικών, όπως το πολυστυρένιο (στις συνήθειες θερμοκρασίες χρησιμοποίησέως του), όπου αρχικά παρουσιάζεται μια ταχεία αύξηση της τάσεως με αυξανόμενη επιμήκνωση μέχρι το σημείο θραύσεως του υλικού. Τα υλικά που εμφανίζουν τέτοια συμπεριφορά ονομάζονται **ψαθυρά (brittle)**. Η αρχική αύξηση της τάσεως σε συνάρτηση με την επιμήκνωση είναι γραμμική για χαμηλές επιμήκνσεις και ακολουθεί το νόμο του Hooke: $\sigma = E\epsilon$, όπου **E: μέτρο ελαστικότητας σε εφελκυσμό** που προσδιορίζεται από την κλίση στο αρχικό τμήμα της καμπύλης, ϵ =**ανηγμένη επιμήκνωση** δηλαδή μεταβολή μήκους προς το αρχικό μήκος του δοκιμίου επί τοις (%). Η τάση θραύσεως (stress to break) είναι η τάση στο σημείο Θ , όπου θραύεται το υλικό κατά τον εφελκυσμό, ενώ η αντίστοιχη επιμήκνωση ονομάζεται επιμήκνωση στο σημείο θραύσεως. Ενώ η τάση θραύσεως είναι μια ιδιότητα του δοκιμίου (δηλαδή επηρεάζεται άμεσα από ελαττωματικές θέσεις κλπ. μέσα στη μάζα του υλικού), αντίθετα το μέτρο ελαστικότητας αποτελεί μια αληθινή ιδιότητα του υλικού. Μετά από κάποιο σημείο (όριο αναλογικότητας) υπάρχει απόκλιση από την γραμμική μεταβολή της καμπύλης [2,13].



Σχήμα 1. Τυπικές καμπύλες τάσεως-επιμήκνσεως ψαθυρών, όλκιμων και ελαστομερών πολυμερών [2].

Άλλα πολυμερή, όπως μηχανολογικά πολυμερή (πχ. πολυαμίδια, πολυστυρένιο ανθεκτικό σε κρούση κλπ.) στις συνήθειες θερμοκρασίες χρησιμοποίησέως ακολουθούν τις καμπύλες 2 και 3. Στις περιπτώσεις αυτές η τάση φθάνει σε μια μέγιστη τιμή που ονομάζεται τάση ή όριο διαρροής (yield stress) που αντιστοιχεί στο σημείο Δ της καμπύλης (σημείο διαρροής) και η αντίστοιχη επιμήκνωση ονομάζεται επιμήκνωση στο σημείο διαρροής. Αυξανόμενης περισσότερο της επιμήκνσεως η

τάση αρχικά ελαττώνεται (επιμήκυνση μαλακοποίησης (strain softening), πράγμα που συνήθως συμβαίνει για επιμηκύνσεις μεταξύ 5 και 50 τοις %. Η ελάχιστη τιμή της τάσεως σε αυτό το σημείο ονομάζεται τάση τανυσμού ή έλξεως (draw stress). Σε αυτό το σημείο μπορεί το δοκίμιο ή να θραυθεί (καμπύλη 2) ή να υφίσταται λόγω του τανυσμού ένα προσανατολισμό σκληρύνσεως (orientation hardening) πριν θραυσθεί (καμπύλη 3). Κατά τον προσανατολισμό σκληρύνσεως τα μακρομόρια εκτείνονται τοπικά κατά τη διεύθυνση εφελκυσμού. Η έκταση των αλυσίδων προκαλεί μια αντίσταση σε παρά- πέρα παραμόρφωση με συνέπεια η τάση να παρουσιάζει αύξηση. Πάνω από το όριο διαρροής ένα τμήμα του δοκιμίου εφελκυσμού αρχίζει να γίνεται λεπτότερο προς σχηματισμό “λαιμού”. Εάν ο προσανατολισμός σκληρύνσεως συμβαίνει πριν από τη θραύση του δοκιμίου, τότε ο λαιμός σταθεροποιείται δηλαδή προχωρεί κατά μήκος του δοκιμίου μέχρις ότου τελικά το δοκίμιο θραυσθεί. Αυτή η ανάπτυξη του λαιμού ονομάζεται ψυχρός τανυσμός ή έλξη (cold draw). Τα υλικά που επιδεικνύουν τη συμπεριφορά των καμπυλών 2 και 3 ονομάζονται όλκιμα (ductile), παρουσιάζουν δηλαδή σημείο διαρροής σε αντίθεση προς τα ψαθυρά υλικά. Η αρχική κλίση της καμπύλης σε αυτά τα υλικά δηλαδή το μέτρο ελαστικότητας τους είναι συνήθως χαμηλότερο από αυτό των ψαθυρών υλικών. Από την άλλη μεριά, η ενέργεια που απαιτείται για να παραμορφωθεί το δοκίμιο μέχρι τη θραύση του είναι πολύ μεγαλύτερη στα όλκιμα υλικά. (Η ενέργεια αυτή εκφράζεται με βάση την επιφάνεια κάτω από την καμπύλη τάσεως-επιμηκύνσεως. Κατά συνέπεια πολυμερή εμφανίζουν παρόμοιες καμπύλες με τις 2 και 3 είναι ικανά να απορροφούν περισσότερη ενέργεια κατά την κρούση (impact) [2].

Τα ελαστομερή πολυμερή ακολουθούν τη μορφή της καμπύλης 4. Το μέτρο ελαστικότητας είναι χαμηλό, ενώ μπορούν να εμφανίζονται υψηλές επιμηκύνσεις της τάξεως πολλών εκατοντάδων τοις %. Πριν από την θραύση του ελαστομερούς μπορεί να εμφανίζεται μια αύξηση της τάσεως ως συνέπεια κρυσταλλικότητας οφειλόμενης στον προσανατολισμό των μακρομορίων κατά τη διεύθυνση τανυσμού.

Η αντοχή σε εφελκυσμό μπορεί στην πράξη να αναφέρεται είτε στην τάση θραύσεως είτε στην τάση διαρροής [2,13].

2.9 Τεχνικές μορφοποίησης

Στη μορφοποίηση των πολυμερικών υλικών χρησιμοποιείται μια μεγάλη ποικιλία από διαφορετικές τεχνικές. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για ένα συγκεκριμένο πολυμερές εξαρτάται από ορισμένους παράγοντες : (1) εάν το υλικό είναι θερμοπλαστικό ή θερμοσκληρυνόμενο (2) εάν είναι θερμοπλαστικό, η θερμοκρασία αποσκληρυνσης, (3) η ατμοσφαιρική σταθερότητα του υλικού που θα μορφοποιηθεί και (4) η γεωμετρία και το μέγεθος του τελικού προϊόντος. Υπάρχουν πολλές ομοιότητες μεταξύ αυτών των τεχνικών και εκείνο που χρησιμοποιούνται για την κατεργασία των μετάλλων και κεραμικών [14,15,16].

Η κατεργασία των πολυμερών υλικών συνήθως γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες και συχνά με την επιβολή πίεσης. Τα θερμοπλαστικά εάν είναι άμορφα, σχηματίζονται σε θερμοκρασίες υψηλότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, ενώ εάν είναι κρυσταλλικά σε θερμοκρασίες ανώτερες του σημείου τήξης τους. Η πίεση που επιβάλλεται, πρέπει να διατηρηθεί όσο το υλικό ψύχεται, έτσι ώστε το μορφοποιημένο τεμάχιο να διατηρήσει το σχήμα του. Ένα σημαντικό οικονομικό όφελος από τη χρήση θερμοπλαστικών είναι ότι μπορούν να ανακυκλωθούν.

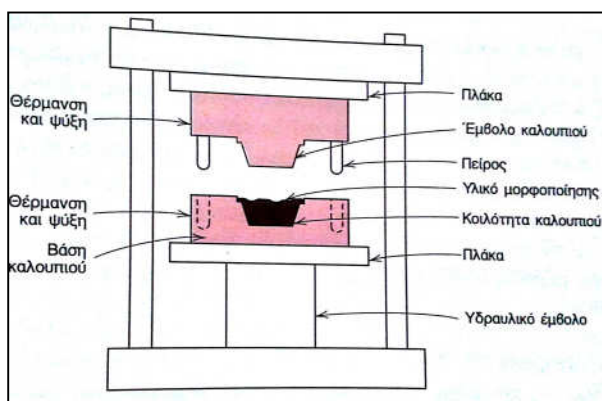
Άχρηστα θερμοπλαστικά τεμάχια μπορούν να επανατακούν και να επαναμορφοποιηθούν σε νέα σχήματα.

Η κατεργασία θερμοπλαστικών πολυμερών συνήθως επιτυγχάνεται σε δύο στάδια. Πρώτο είναι το στάδιο της παρασκευής ενός γραμμικού πολυμερούς (πολλές φορές ονομάζεται προπολυμερές) με τη μορφή υγρού, που έχει μικρό μοριακό βάρος. Το υλικό αυτό μετατρέπεται στο τελικό σκληρό και δύσκαμπτο προϊόν κατά τη διάρκεια του δεύτερου σταδίου, το ποίο συνήθως πραγματοποιείται σε καλούπι που έχει το επιθυμητό σχήμα. Το δεύτερο αυτό στάδιο, το οποίο ονομάζεται σκλήρυνση, μπορεί να επιτευχθεί κατά τη θέρμανση ή/και με την προσθήκη καταλυτών και συχνά υπό πίεση. Κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης, συμβαίνουν χημικές και δομικές μεταβολές σε μοριακό επίπεδο: σχηματίζεται μια διακλαδωμένη ή δικτυωμένη δομή. Μετά τη σκλήρυνση, τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή μπορούν να απομακρυνθούν από ένα στερεό καλούπι όταν είναι ακόμη θερμά καθότι έχουν τώρα σταθερές διαστάσεις. Τα θερμοσκληρυνόμενα είναι δύσκολο να ανακυκλωθούν, δεν τήκονται, είναι χρησιμοποιήσιμα σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τα θερμοπλαστικά, και είναι περισσότερο αδρανή χημικά .

Η χύτευση σε καλούπι είναι η συνηθέστερη μέθοδος για την μορφοποίηση των πλαστικών πολυμερών. Μεταξύ των διαφόρων τεχνικών χύτευσης που χρησιμοποιούνται, περιλαμβάνεται η συμπίεση, η μεταφορά, η εμφύσηση, η έγχυση, και η εξώθηση. Για κάθε μια από αυτές, μια ποσότητα λεπτά τεμαχισμένου ή κονιοποιημένου πολυμερούς υποχρεώνεται σε υψηλή θερμοκρασία και υπό πίεση, να περάσει μέσα από μια κοιλότητα καλουπιού, να την γεμίσει και να πάρει το σχήμα της [14,15,16].

1. Χύτευση με συμπίεση και μεταφορά (*compression and transfer molding*)

Για την χύτευση με συμπίεση και μεταφορά, τα κατάλληλα ποσά ενός πολυμερούς, επιμελώς αναμιγμένου με τα αναγκαία πρόσθετα, τοποθετείται ανάμεσα σε αρσενικά και θηλυκά τμήματα ενός καλουπιού. Και τα δύο τμήματα του καλουπιού θερμαίνονται. Όμως μόνο το ένα μπορεί να μετακινηθεί. Το καλούπι κλείνει , και εφαρμόζεται θερμότητα και πίεση, τα οποία βοηθούν το πλαστικό υλικό να γίνει ιξώδες και να συμμορφωθεί με το σχήμα του καλουπιού. Πριν τη χύτευση, τα ακατέργαστα υλικά μπορούν να αναμιχθούν και να πιεστούν εν ψυχρώ σε ένα δίσκο, ο οποίος ονομάζεται προφόρμα. Η προθέρμανση της προφόρμας προκαλεί μείωση του χρόνου χύτευσης και της πίεσης, επιμηκύνει το χρόνο ζωής της μήτρας, και δημιουργεί ένα πιο ομοιόμορφο τελικό κομμάτι. Αυτή η τεχνική της χύτευσης χρησιμοποιείται στην κατεργασία των θερμοπλαστικών και θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών. Όμως, η χρήση της με τα θερμοπλαστικά είναι πιο χρονοβόρα και δαπανηρή.



Εικόνα 7. Συσκευή χύτευσης με συμπίεση [14].

Στη χύτευση με μεταφορά, που είναι μια παραλλαγή της χύτευσης με συμπίεση, τα στερεά συστατικά πρώτα τήκονται σε ένα θερμαινόμενο θάλαμο αποτύπωσης. Καθώς το τηγμένο υλικό εγχέεται μέσα στο θάλαμο του καλουπιού, η πίεση μεταδίδεται πιο ομοιόμορφα επάνω σε όλες τις επιφάνειες. Η επιφάνεια αυτή χρησιμοποιείται με τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή και για τεμάχια με σύνθετη γεωμετρία.

2. Χύτευση με έγχυση (injection molding)

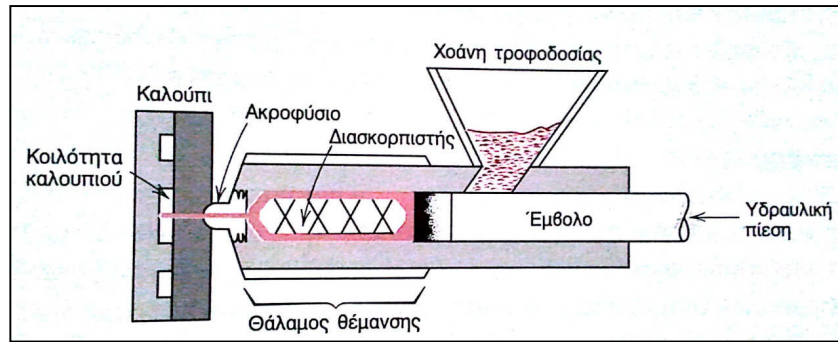
Το ανάλογο της χύτευσης με μήτρα (die casting) των μετάλλων στα πολυμερή, είναι η ευρύτερα χρησιμοποιημένη τεχνική για την κατεργασία των θερμοπλαστικών υλικών. Η κατάλληλη ποσότητα τεμαχισμένου υλικού τροφοδοτείται μέσω ενός χωνιού τροφοδοσίας μέσα σε ένα κύλινδρο μέσω της κίνησης ενός εμβόλου (ram). Το φορτίο πιέζεται προς ένα θερμαινόμενο θάλαμο, στο οποίο σημείο το θερμοπλαστικό υλικό τήκεται με σκοπό να σχηματίσει ένα παχύρρευστο υγρό. Στη συνέχεια, το τηγμένο πλαστικό ωθείται, πάλι με κίνηση του εμβόλου μέσω ενός ακροφύσιου μέσα σε εγκλεισμένη κοιλότητα του καλουπιού. Η πίεση διατηρείται μέχρι να στερεοποιηθεί το χύτευμα. Τέλος, το καλούπι ανοίγεται, το τεμάχιο απομακρύνεται, το καλούπι κλείνεται και όλος ο κύκλος επαναλαμβάνεται. Πιθανότατα, το πιο αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό αυτής της τεχνικής είναι η ταχύτητα με την οποία μπορούν να παραχθούν τεμάχια. Για τα θερμοπλαστικά, η στερεοποίηση του φορτίου μετά την απομάκρυνση επέρχεται σχεδόν άμεσα. Συνεπώς, οι χρόνοι των κύκλων της διαδικασίας αυτής είναι σύντομοι (συνήθως στην περιοχή των 10-30s). Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή μπορούν επίσης να χυτευθούν με έγχυση. Η σκλήρυνση πραγματοποιείται καθώς το τεμάχιο βρίσκεται ακόμη υπό πίεση στο θερμαινόμενο καλούπι, η οποία εκτελείται τελικά σε μεγαλύτερους χρόνους χύτευσης σε σύγκριση με τα θερμοπλαστικά. Η διαδικασία αυτή μερικές φορές ονομάζεται χύτευση με έγχυση αντίδρασης (reaction injection molding, RIM).

3. Εξώθηση (extrusion)

Η διαδικασία της εξώθησης είναι απλά χύτευση έγχυσης ενός παχύρρευστου θερμοπλαστικού μέσου μια μήτρας με ανοικτό άκρο, παρόμοια με την εξώθηση στα μέταλλα. Μια μηχανική βίδα, ή ξυλοτρύπανο, προωθεί το τεμαχισμένο υλικό μέσω ενός θαλάμου, το οποίο διαδοχικά συμπιέζεται, τήκεται, και μορφοποιείται μέσα σε ένα συνεχές φορτίο ιξώδους υγρού. Η εξώθηση πραγματοποιείται καθώς η τηγμένη αυτή μάζα ωθείται μέσω ενός ακροφύσιου μήτρας. Η στερεοποίηση του εξωθούμενου επιμήκους σώματος επιταχύνεται με εμφύσηση αέρα, ή με ψεκασμό νερού, αμέσως πριν περάσει μέσα από ένα κινητό μεταφορέα. Η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα προσαρμοσμένη ώστε να παράγει συνεχή επιμήκη τεμάχια με σταθερές γεωμετρικές διατομής, για παράδειγμα, ράβδους, σωλήνες, μάνικες, φύλλα και λεπτά νήματα.

4. Χύτευση με εμφύσηση (blow molding)

Η διαδικασία της χύτευσης με εμφύσηση στην κατεργασία των πλαστικών δοχείων είναι παρόμοια με εκείνη που χρησιμοποιείται στην εμφύσηση των γυάλινων μπουκαλιών. Αρχικά, εξωθείται ένα ακατέργαστο κομμάτι πολυμερούς, ή ένα επιμήκες κομμάτι από πολυμερή σωλήνα. Ενώ είναι ακόμη σε ημιτηγμένη κατάσταση, το ακατέργαστο τεμάχιο του πολυμερούς τοποθετείται σε ένα καλούπι δύο τεμαχίων που έχει επιθυμητό σχήμα του δοχείου. Το κούφιο τεμάχιο σχηματίζεται εμφυσώντας αέρα, ή ατμό υπό πίεση μέσα στο τεμάχιο, υποχρεώνοντας τα τοιχώματα του σωλήνα να ακολουθήσουν το περίγραμμα του καλουπιού. Φυσικά, η θερμοκρασία και το ιξώδες του πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά.



Εικόνα 8. Συσκευή χύτευσης με εμφύσηση [14].

5. Χύτευση (casting)

Όπως τα μέταλλα και τα κεραμικά, τα πολυμερή υλικά μπορούν να χυτευθούν, καθώς ένα τηγμένο πλαστικό υλικό χύνεται σε ένα καλούπι και αφήνεται να στερεοποιηθεί. Μπορούν να χυτευθούν, τόσο τα θερμοπλαστικά, όσο και τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά. Στα θερμοπλαστικά, η στερεοποίηση γίνεται καθώς ψύχεται από την κατάσταση του τήγματος. Στα θερμοσκληρυνόμενα, η αντίδραση σκλήρυνσης είναι συνέπεια της πραγματικής διαδικασίας του πολυμερισμού, ή της αντίδρασης σκλήρυνσης, η οποία συνήθως λαμβάνει χώρα σε υψηλή θερμοκρασία [14,15,16].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]Ι.Σμιτζής, Πολυμερή, ΕΜΠ,Αθήνα 1994.
- [2]Ι.Σμιτζής, Γ. Τσαγκάρης, Λ.Ζουμπουλάκης, Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά, ΕΜΠ, Αθήνα 2009.
- [3]Billmeyer, F.W., Textbook of Polymer Science (2nd Ed.), Wiley-Interscience, 1971.
- [4]Brandrup J., Immergut E.H. and McDowell W., Polymer Handbook, 2nd ed., Wiley, New York, 1975.
- [5]Ι.Σμιτζής, Εργαστηριακές ασκήσεις (Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά), ΕΜΠ Αθήνα 2009.
- [6]Mc Caffery E.M., “Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry”, McGraw-Hill Inc., New York, 1970.
- [7]T.P.Davis, “Polyacrylates”, in “Handbook of Thermoplastics”, edited by O.Olabisi, Marcel Dekker Inc., New York, 1997.
- [8]Rosato, Dominick V.; Rosato, Donald V.; Rosato, Matthew V. (2004), *Plastic product material and process selection handbook*, Elsevier, p. 85, ISBN 978-1-85617-431-2.
- [9]Golding, Brage, Polymers and Resins: Their Chemistry and Chemical Engineering”, D.Van Norstrand Company Inc., Princeton-New Jersey, 1959.
- [10]Flory P.J, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1980.
- [11]Κ.Παναγιώτου, Επιστήμη και Τεχνολογία των Πολυμερών, Εκδόσεις Πήγασος 2000, Θεσσαλονίκη, 1996.
- [12]Odián G. , Principles of Polymerization, 2nd ed.,Wiley, New York, 1981.
- [13]Nielsen L.E., Mechanical Properties of Polymers and Composites,2nd edition, Marcel Dekker, New York 1994.
- [14]William D. Callister JR., Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών,5^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα 2004.

[15]Moore G.R. and D.E Kline,Properties and Processing of Polymers for Engineers, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.1984.

[16]Muccio E.A., Plastics Processing Technology, ASM International, Materials Park, 1994.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

“Μαγνητισμός και Μαγνητικά Υλικά”

1.1 Εισαγωγή

Ο μαγνητισμός που στη φυσική χαρακτηρίζεται ως το φαινόμενο στο οποίο κάποια υλικά, λεγόμενα μαγνήτες, ασκούν ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις σε άλλα υλικά, οφειλόμενες στην κίνηση ηλεκτρικών φορτίων, είναι γνωστός εδώ και χιλιάδες χρόνια.

Πολλές από τις σύγχρονες τεχνολογικές συσκευές στηρίζονται στον μαγνητισμό και στα μαγνητικά υλικά και περιλαμβάνουν ηλεκτρικές γεννήτριες και μετασχηματιστές, ηλεκτρικούς κινητήρες, ραδιόφωνα, τηλεοράσεις, υπολογιστές και στοιχεία συστημάτων αναπαραγωγής ήχου και εικόνας. Ο σίδηρος, ορισμένοι χάλυβες και το φυσικό ορυκτό του μαγνητίτη είναι γνωστά παραδείγματα υλικών που παρουσιάζουν μαγνητικές ιδιότητες.

3.1.1 Μαγνητικό πεδίο

Η έννοια του μαγνητικού πεδίου στον μαγνητισμό, είναι βασικής σημασίας. Όταν παράγεται ένα μαγνητικό πεδίο σε κάποιο χώρο αλλάζει η ενέργεια στο χώρο αυτό, με αποτέλεσμα την παραγωγή μιας δύναμης. Η δύναμη αυτή μπορεί να ασκηθεί σε έναν ρευματοφόρο αγωγό ή σε ένα ηλεκτρικό φορτίο που κινείται μέσα στο μαγνητικό πεδίο επιταχύνοντάς το. Ακόμα η δύναμη αυτή μπορεί να προκαλέσει ροπή πάνω σε ένα μαγνητικό δίπολο ή και να επαναπροσανατολίσει τα σπιν των ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένα είδη ατόμων [1].

Μαγνητικό πεδίο παράγεται κάθε φορά που υπάρχει κίνηση ηλεκτρικού φορτίου. Η κίνηση αυτή μπορεί να οφείλεται στο ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει έναν αγωγό. Ακόμα, το μαγνητικό πεδίο παράγεται και από έναν μόνιμο μαγνήτη. Στην περίπτωση αυτή το πεδίο δε δημιουργείται από συμβατικό ηλεκτρικό ρεύμα, αλλά από τις τροχιακές κινήσεις (περιστροφή γύρω από τον πυρήνα) και τα σπιν (περιστροφή γύρω από τον άξονα τους) των ηλεκτρονίων, τα καλούμενα και «Αμπεριανά» ρεύματα, μέσα στο μόνιμο μαγνήτη. Οι κινήσεις αυτές των ηλεκτρονίων έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μαγνητικής ροπής και κατά συνέπεια τη μαγνήτιση στο εσωτερικό του υλικού αυτού και τη δημιουργία του μαγνητικού πεδίου έξω από αυτό. Το πεδίο αυτό ασκεί δυνάμεις τόσο στους ρευματοφόρους αγωγούς, όσο και σε άλλους μόνιμους μαγνήτες [1].

3.1.2 Μαγνητική ροή

Όταν υπάρχει ένα μαγνητικό πεδίο μέσα σε οποιοδήποτε μέσο, τότε υπάρχει και μαγνητική ροή Φ . Η μαγνητική ροή μετριέται σε webers. Ο ρυθμός μεταβολής της

μαγνητικής ροής μπορεί να μετρηθεί, γιατί όταν αυτή μεταβάλλεται, δημιουργείται ηλεκτρεγερτική δύναμη (Η.Ε.Δ.) σε κλειστό κύκλωμα, μέσα από το οποίο διέρχεται η ροή. Το weber είναι το ποσό της μαγνητικής ροής το οποίο όταν μειωθεί ομοιόμορφα στο μηδέν, μέσα σε χρόνο ενός δευτερολέπτου, παράγει μια Η.Ε.Δ. 1V σε πηνίο μιας σπείρας μέσα από το οποίο διέρχεται η ροή. Το ποσό της μαγνητικής ροής που παράγεται για ορισμένο πεδίο έντασης H εξαρτάται από το μέσο και διαφέρει από το ένα στο άλλο [1,2].

3.1.3 Μαγνητική επαγωγή

Η μαγνητική επαγωγή B μετριέται σε Tesla ή Weber/m². Ισχύει επομένως η σχέση:

$$B = \frac{\Phi}{A} \quad (1)$$

όπου A είναι η επιφάνεια που διαρρέεται από τη μαγνητική ροή Φ . Φαίνεται λοιπόν ότι η μαγνητική επαγωγή εκφράζει ουσιαστικά την πυκνότητα της μαγνητικής ροής.

Κάθε υλικό μέσο που εκτίθεται σε μαγνητικό πεδίο H παρουσιάζει μαγνητική επαγωγή B . Τα δύο μεγέθη συνδέονται μεταξύ τους μέσω της μαγνητικής διαπερατότητας μ . Για το κενό η σχέση τους είναι γραμμική και ισχύει:

$$B = \mu_0 \cdot H \quad (2)$$

όπου, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m είναι η μαγνητική διαπερατότητα του κενού η οποία αποτελεί και παγκόσμια σταθερά. Αντίθετα, στα άλλα μέσα, το B δεν είναι γραμμική συνάρτηση του H και κυρίως δεν είναι μόνο συνάρτηση του H αλλά εξαρτάται και από τη μαγνήτιση του μέσου M . Για τα υλικά αυτά ισχύει η σχέση:

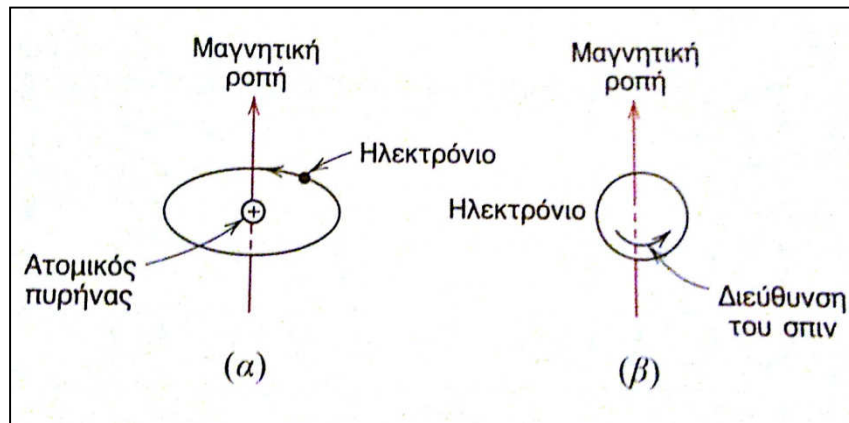
$$B = \mu \cdot H \quad (3)$$

όπου, μ είναι η διαπερατότητα του υλικού, η οποία δεν είναι πάντα σταθερά [1,2].

3.1.4 Προέλευση μαγνητικών ροπών

Οι μακροσκοπικές μαγνητικές ιδιότητες των υλικών είναι συνέπεια των μαγνητικών ροπών που σχετίζονται με διακεκριμένα ηλεκτρόνια. Κάθε ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο έχει μαγνητικές ροπές που προέρχονται από δύο πηγές. Η μια σχετίζεται με την τροχιακή κίνηση γύρω από τον πυρήνα. Καθώς το ηλεκτρόνιο είναι κινούμενο φορτίο, μπορεί να θεωρηθεί σαν ένας μικρός βρόχος ρεύματος, που δημιουργεί ένα πολύ μικρό μαγνητικό πεδίο με μαγνητική ροπή κατά μήκος του άξονα στροφής, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.α.

Κάθε ηλεκτρόνιο μπορεί επίσης να θεωρηθεί πως περιστρέφεται γύρω από έναν άξονα. Αυτή η μαγνητική ροπή προέρχεται από το spin του ηλεκτρονίου και κατευθύνεται κατά μήκος του άξονα περιστροφής όπως στην εικόνα 1.β. Οι μαγνητικές ροπές του spin μπορούν να είναι μόνο σε μία 'προς τα επάνω' ή σε μια αντιπαράλληλη 'προς τα κάτω' κατεύθυνση. Έτσι κάθε ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ένας μικρός μαγνήτης που έχει μόνιμες τροχιακές και λόγω spin μαγνητικές ροπές [5].



Εικόνα 1. Παρουσίαση της μαγνητικής ροπής που σχετίζεται α) με την τροχιακή κίνηση του ηλεκτρονίου και β) με το σπιν του ηλεκτρονίου.

Η θεμελιώδης μαγνητική ροπή καλείται μαγνητόνη του Bohr μ_B και είναι ίση με $9.27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$. Για κάθε ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο η μαγνητική ροπή του spin είναι $\pm\mu_B$ (θετική για spin 'πάνω' και αρνητική για spin 'κάτω'). Επιπλέον, η συνεισφορά της τροχιακής μαγνητικής ροπής είναι ίση με $m_l \mu_B$ όπου m_l ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός.

Σε κάθε άτομο, οι τροχιακές στροφορμές ορισμένων ζευγών ηλεκτρονίων αλληλοεξουδετερώνονται. Το ίδιο συμβαίνει και με τις στροφορμές του spin. Για παράδειγμα, η μαγνητική ροπή του spin ενός ηλεκτρονίου με spin 'πάνω' θα εξουδετερώσει εκείνη ενός με spin 'κάτω'. Η συνολική μαγνητική ροπή, τότε για ένα άτομο είναι ακριβώς το άθροισμα των μαγνητικών στροφορμών καθενός από τα ηλεκτρόνια που το αποτελούν, περιλαμβάνοντας τόσο τις τροχιακές όσο και τις συνεισφορές λόγω spin και λαμβάνοντας υπόψη την εξουδετέρωση των στροφορμών. Για ένα άτομο που έχει πλήρως συμπληρωμένες στοιβάδες και υποστοιβάδες, όταν λαμβάνονται υπόψη όλα τα ηλεκτρόνια υπάρχει μια συνολική ακύρωση και των τροχιακών και των στροφορμών λόγω spin.

Έτσι, υλικά που αποτελούνται από άτομα με πλήρως συμπληρωμένες ηλεκτρονιακές στοιβάδες δε μπορούν να μαγνητιστούν μόνιμα. Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει τα ευγενή αέρια καθώς και κάποια ιοντικά υλικά. Τα είδη του μαγνητισμού περιλαμβάνουν το διαμαγνητισμό, τον παραμαγνητισμό και το σιδηρομαγνητισμό. Επιπλέον, ο αντισιδηρομαγνητισμός και ο σιδηριμαγνητισμός θεωρούνται σαν υποκατηγορίες του σιδηρομαγνητισμού. Όλα τα υλικά παρουσιάζουν τουλάχιστον μια από τις παραπάνω μορφές του μαγνητισμού και η συμπεριφορά τους εξαρτάται από την ανταπόκριση του ηλεκτρονίου και των ατομικών μαγνητικών διπόλων στην εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου [5].

3.1.5 Μαγνήτιση υλικού

Στις παραγράφους που ακολουθούν περιγράφεται ο τρόπος που επιδρά ένα μαγνητικό πεδίο στη μαγνητική επαγωγή του υλικού, όταν το πεδίο διαπερνά το υλικό. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται από τη **μαγνήτιση**. Η μαγνήτιση του υλικού αλλάζει την μαγνητική επαγωγή και συγκεκριμένα την αυξάνει στους παραμαγνήτες και τους σιδηρομαγνήτες, ενώ την μειώνει στους διαμαγνήτες. Η **σχετική διαπερατότητα** του υλικού δείχνει πως η μαγνητική επαγωγή του υλικού

μεταβάλλεται σε σχέση με την αντίστοιχη του κενού για την ίδια ένταση μαγνητικού πεδίου [1-4].

Η **μαγνήτιση** \mathbf{M} ορίζεται ως η μαγνητική ροπή ανά μονάδα όγκου του υλικού. Δηλαδή:

$$\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V} \quad (4)$$

Η μαγνητική ροπή συνδέεται με τη μαγνητική ροή με τη σχέση:

$$m = \frac{\Phi l}{\mu_0} \quad (5)$$

όπου l είναι το μήκος του μαγνητικού διπόλου. Από τις δύο παραπάνω σχέσεις

προκύπτει η σχέση ανάμεσα στο \mathbf{M} και στο \mathbf{B} . Αν $V=Al$ τότε:

$$\vec{M} = \frac{\vec{\Phi}}{\mu_0 A} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} \quad (6)$$

Από την παραπάνω σχέση βλέπουμε ότι η μαγνήτιση \mathbf{M} και η ένταση του μαγνητικού πεδίου \mathbf{H} συνεισφέρουν στην μαγνητική επαγωγή με παρόμοιο τρόπο. Αν υπάρχουν ταυτόχρονα μαγνήτιση και μαγνητικό πεδίο, τότε η συνεισφορά τους μπορεί να αθροιστεί. Συνεπώς η μαγνητική επαγωγή δίνεται από τη σχέση:

$$\vec{B} = \mu_0 \left(\vec{H} + \vec{M} \right) \quad (7)$$

όπου το B μετριέται σε *Tesla* και τα H , M σε *Ampere / m*. Η παραπάνω εξίσωση ισχύει υπό οποιοσδήποτε συνθήκες. Το μαγνητικό πεδίο \mathbf{H} παράγεται από ηλεκτρικά ρεύματα που βρίσκονται έξω από το υλικό, όπως από σωληνοειδές ή ηλεκτρομαγνήτη, και από μόνιμο μαγνήτη. Η μαγνήτιση είναι το αποτέλεσμα του σπιν ή της τροχιακής περιστροφής των ηλεκτρονίων του υλικού.

3.1.6 Μαγνήτιση κορεσμού

Αν το υλικό έχει n στοιχειώδη ατομικά μαγνητικά δίπολα στη μονάδα του όγκου, το καθένα με μαγνητική ροπή m , τότε η μαγνητική ροπή στη μονάδα του όγκου του υλικού όταν όλα τα δίπολα είναι ευθυγραμμισμένα, καλείται **μαγνήτιση κορεσμού** \mathbf{M}_0 . Αξίζει να σημειωθεί η διαφορά ανάμεσα στην **τεχνική μαγνήτιση κορεσμού** \mathbf{M}_s και στην ολική μαγνήτιση κορεσμού \mathbf{M}_0 . Η τεχνική μαγνήτιση ενός υλικού επιτυγχάνεται όταν αυτό μετατρέπεται εξ' ολοκλήρου σε μία μόνο μαγνητική περιοχή. Ωστόσο με την εφαρμογή υψηλότερων εξωτερικών πεδίων η μαγνήτιση

αυξάνεται ακόμα περισσότερο πέρα από την τεχνητή μαγνήτιση, με τα μαγνητικά δίπολα να ευθυγραμμίζονται ακόμα περισσότερο στην μία υπάρχουσα μαγνητική περιοχή.

3.1.7 Ορισμός της διαπερατότητας και της επιδεκτικότητας

Τα μαγνητικά υλικά κατατάσσονται στους διάφορους τύπους μαγνητικών υλικών με βάση τη **διαπερατότητα** και την **επιδεκτικότητά** τους. Για τον λόγο αυτό πρέπει να ορίσουμε τις δύο αυτές ιδιότητες των υλικών πριν προχωρήσουμε στις διαφορές που έχουν τα μαγνητικά υλικά μεταξύ τους.

Η διαπερατότητα μ ορίζεται από τη σχέση:

$$\mu = \frac{\vec{B}}{\vec{H}} \quad (8)$$

Όμοια η επιδεκτικότητα χ ορίζεται από τη σχέση:

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (9)$$

Επίσης ορίζονται η διαφορική διαπερατότητα και η διαφορική επιδεκτικότητα ως εξής:

$$\begin{aligned} \mu' &= \frac{d\vec{B}}{d\vec{H}} \\ \chi' &= \frac{d\vec{M}}{d\vec{H}} \end{aligned} \quad (10)$$

Από τη στιγμή που το B και το M μπορεί να είναι γραμμικά ή όχι μεταξύ τους, ανάλογα με τον τύπο του υλικού του μέσου, συνεπάγεται ότι η διαπερατότητα και η επιδεκτικότητα μπορεί να είναι ή να μην είναι σταθερές ανάλογα με την περίπτωση. Μερικές φορές αντί της διαπερατότητας χρησιμοποιείται ο όρος της σχετικής διαπερατότητας. Η **σχετική διαπερατότητα** μ_r ενός υλικού ορίζεται από τη σχέση:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (11)$$

όπου μ_0 είναι η διαπερατότητα του κενού $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Henry/m}$. Η σχετική διαπερατότητα του κενού είναι 1. Η σχετική διαπερατότητα σχετίζεται άμεσα με την επιδεκτικότητα και η παρακάτω εξίσωση ισχύει πάντα:

$$\mu_r = \chi + 1 \quad (12)$$

Έχοντας ορίσει τις παραπάνω έννοιες μπορούμε να κάνουμε μία πρώτη περιγραφή των κατηγοριών των μαγνητικών υλικών που υπάρχουν [1-4].

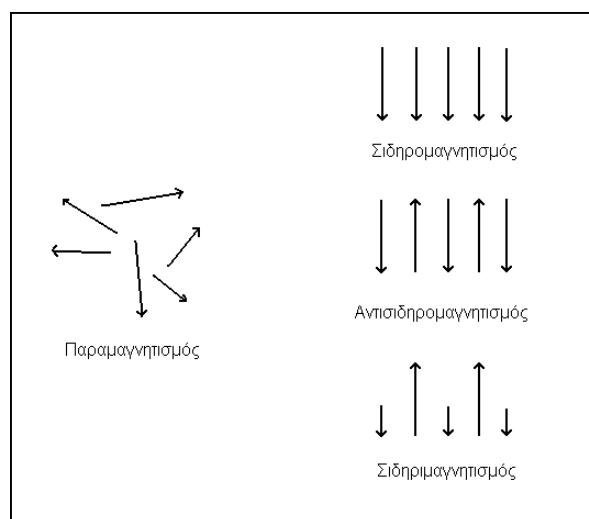
3.2 Ταξινόμηση μαγνητικών υλικών

Τα διάφορα μαγνητικά υλικά ταξινομούνται με βάση την επιδεκτικότητά τους. Η πρώτη κατηγορία υλικών έχει μικρό και αρνητικό $\chi \approx -10^{-5}$. Τα υλικά αυτά καλούνται **διαμαγνητικά** και η μαγνητική τους ροπή εξαιτίας της τροχιακής κίνησης τείνει να αντιστεθεί στο εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι ο χαλκός, ο άργυρος, ο χρυσός, το βισμούθιο και το βηρύλιο. Μία υποκατηγορία διαμαγνητικών υλικών είναι οι **υπεραγωγοί**, για τους οποίους το $\chi \approx -1$.

Μία δεύτερη κατηγορία υλικών, για τα οποία το χ είναι μικρό αλλά θετικό με τιμές που κυμαίνονται $10^{-5} \leq \chi \leq 10^{-3}$ είναι οι **παραμαγνήτες**. Η μαγνήτιση των υλικών αυτών είναι ασθενής και προσανατολίζεται προς την ίδια διεύθυνση με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι το αλουμίνιο, ο λευκόχρυσος και το μαγγάνιο.

Η πιο διαδεδομένη κατηγορία μαγνητικών υλικών είναι οι **σιδηρομαγνήτες**. Η επιδεκτικότητα των υλικών αυτών είναι θετική, πολύ μεγαλύτερη από 1 και οι τιμές της κυμαίνονται $50 \leq \chi \leq 10000$. Παραδείγματα αυτών των υλικών είναι ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το νικέλιο και διάφορες σπάνιες γαίες καθώς και κράματά τους.

Υπάρχουν και άλλες κατηγορίες μαγνητικών υλικών εκτός από αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω. Πρόκειται για τους **σιδηριμαγνήτες**, τους **αντισιδηρομαγνήτες**, τους **ελιμαγνήτες** και τους **υπερπαραμαγνήτες**. Όλες αυτές οι κατηγορίες ανακαλύφθηκαν πολύ αργότερα από τις τρεις κλασσικές κατηγορίες των μαγνητικών υλικών που αναφέρονται παραπάνω (Εικόνα 2). Σύμφωνα με τις μετρήσεις επιδεκτικότητας οι σιδηριμαγνήτες ξεχωρίζουν με μεγάλη δυσκολία από τους σιδηρομαγνήτες, ενώ οι αντισιδηρομαγνήτες και οι ελιμαγνήτες συγχέονταν για πολλά χρόνια με τους παραμαγνήτες [1-4].



Εικόνα 2. Μαγνητικές ροπές στους διαφορετικούς τύπους υλικών.

3.2.1 Παραμαγνητικά υλικά

Στους παραμαγνήτες σε αντίθεση με τα σιδηρομαγνητικά υλικά τα δίπολα των ατόμων δεν επιδρούν το ένα με το άλλο και για να ευθυγραμμιστούν πλήρως απαιτούνται μαγνητικά πεδία πολύ υψηλών εντάσεων. Τα παραμαγνητικά υλικά αποτελούνται συνήθως από άτομα με μονό αριθμό ηλεκτρονίων στην εξωτερική στιβάδα, ώστε να υπάρχει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, του οποίου το σπιν να δημιουργεί μαγνητική ροπή. Στα υλικά αυτά συγκαταλέγονται τα άτομα και τα ιόντα που δεν έχουν συμπληρώσει πλήρως τις εσωτερικές στιβάδες, όπως για παράδειγμα τα στοιχεία μεταπτώσεως. Υπάρχουν και παραμαγνητικά υλικά με ζυγό αριθμό ηλεκτρονίων στην εξωτερική στιβάδα. Παραδείγματα παραμαγνητικών υλικών αποτελούν ο λευκόχρυσος, το αλουμίνιο, το οξυγόνο και διάφορα άλατα π.χ. χλωριούχα, θειικά, ανθρακικά του μαγγανίου, του χρωμίου, του σιδήρου και του χαλκού. Τα άλατα και τα οξείδια των σπάνιων γαιών είναι ισχυρώς παραμαγνητικά.

Την ιδιότητά τους αυτή την προσδίδουν τα ηλεκτρόνια της 4f υποστιβάδας. Αυτά είναι σε απόσταση από τον πυρήνα σχετικά πολύ μικρότερη από τις πλεγματικές αποστάσεις, τον οποίο προστατεύουν από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια. Επιπλέον δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι παραμαγνητικές ιδιότητες αποκτούν όλα τα σιδηρομαγνητικά υλικά πάνω από τη θερμοκρασία Curie (*Η θερμοκρασία αλλαγής από τη σιδηρομαγνητική στην παραμαγνητική συμπεριφορά*). Οι παραμαγνήτες που υποβάλλονται σε μαγνητικό πεδίο αποκτούν μαγνήτιση \mathbf{M} ανάλογη του Πεδίου \mathbf{H} , εκτός και αν η ένταση του πεδίου αυτού είναι εξαιρετικά μεγάλη.

Η επιδεκτικότητά τους για συνηθισμένες εντάσεις πεδίων είναι $10^{-5} \leq \chi \leq 10^{-3}$. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα μαγνητικά δίπολα δεν σχηματίζουν ζεύγη, ή τα ζεύγη είναι ασθενή και γι' αυτό θεωρούνται ανεξάρτητα. Αυτό οφείλεται και στο ότι η προσφερόμενη θερμική ενέργεια είναι ικανή να προκαλέσει τον τυχαίο προσανατολισμό των διπόλων σε μηδενικό πεδίο. Έτσι όταν ασκείται ένα πεδίο, τα δίπολα αρχίζουν να προσανατολίζονται, αλλά ο προσανατολισμός τους είναι μικρός για οποιοδήποτε πεδίο μπορούμε να επιτύχουμε στην πράξη [5,6].

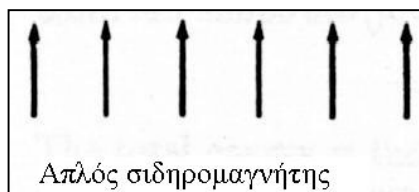
3.2.3 Διαμαγνητικά υλικά

Τα στοιχεία που δεν έχουν μόνιμα ατομικά μαγνητικά δίπολα δεν παρουσιάζουν παραμαγνητικές ή σιδηρομαγνητικές ιδιότητες. Τα άτομα των στοιχείων αυτών έχουν συμπληρωμένες τις ηλεκτρονικές τους στιβάδες και κατά συνέπεια δεν παρουσιάζουν μαγνητική ροπή. Όταν εφαρμοσθεί στα υλικά αυτά μαγνητικό πεδίο η επαγόμενη μαγνήτισή τους αντιτίθεται στο πεδίο αυτό, σύμφωνα με τον κανόνα του Lenz, με αποτέλεσμα η επιδεκτικότητά τους να είναι αρνητική. Στην κατηγορία των διαμαγνητών συγκαταλέγονται και οι υπεραγωγοί, οι οποίοι βρίσκουν πολλές εφαρμογές. Η επιδεκτικότητα των υπεραγωγών οφείλεται στα μακροσκοπικά ρεύματα υψηλής έντασης μέσα στο υλικό, τα οποία αντιτίθενται στο εφαρμοζόμενο πεδίο, και όχι στην τροχιακή κίνηση των ηλεκτρονίων. Για τον λόγο αυτό αποτελούν μία ειδική περίπτωση. Η επιδεκτικότητά τους είναι εξαρτημένη από τη θερμοκρασία, αφού πάνω από μία κρίσιμη τιμή χάνουν τις υπεραγωγίμες και κατά συνέπεια τις διαμαγνητικές τους ιδιότητες [5,6,7].

3.2.3 Σιδηρομαγνητικά υλικά

Μακράν η πιο σημαντική κατηγορία μαγνητικών υλικών είναι οι σιδηρομαγνήτες. Η διαπίστωση αυτή προκύπτει τόσο από τη θεωρία όσο και από πρακτικές

εφαρμογές. Οι εφαρμογές που έχουν τα υλικά αυτά είναι πολλαπλές και παρουσιάζονται αναλυτικά στα βιβλία των Heck [8] και Wohlfarth [9]. Στις εφαρμογές στη μηχανική, οι σιδηρομαγνήτες χρησιμοποιούνται εξαιτίας των υψηλών τιμών διαπερατότητας, οι οποίες επιτρέπουν την επίτευξη υψηλών μαγνητικών επαγωγών από μέτρια μαγνητικά πεδία \mathbf{H} . Εξαιτίας της ιδιότητάς τους να διατηρούν την μαγνήτισή τους και να δρουν ως πηγή μαγνητικού πεδίου και φυσικά εξαιτίας της ροπής μαγνητικού διπόλου που εμφανίζουν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτρικούς κινητήρες. Είναι πραγματικά εκπληκτικό πως τα λίγα αυτά στοιχεία (σίδηρος, νικέλιο, κοβάλτιο και μερικές λανθανίδες) είναι τόσο ζωτικής τεχνολογικής σημασίας.



Εικόνα 3. Κατάσταση σιδηρομαγνητισμού

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

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

$$B_r = \mu_0 M_r \quad (13)$$

Ιδιαίτερη σημασία στις ιδιότητες έχει η παραμένουσα μαγνήτιση του υλικού, όταν κατά τη διάρκεια επιβολής του εξωτερικού πεδίου έχει ήδη επέλθει μαγνήτιση κορεσμού [1].

3.2.3α Χρήσεις σιδηρομαγνητικών υλικών

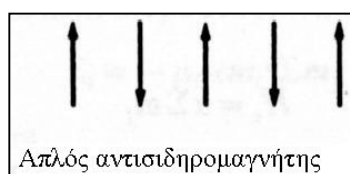
Οι σιδηρομαγνήτες έχουν τις περισσότερες εφαρμογές από όλα τα μαγνητικά υλικά. Χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρομαγνήτες, κινητήρες, μετασχηματιστές, μέσα

εγγραφής, αισθητήρες κ.λπ. Το κριτήριο από το οποίο φαίνεται αν είναι κατάλληλο ένα υλικό για ηλεκτρομαγνήτης, είναι ότι το υλικό του πυρήνα του ηλεκτρομαγνήτη πρέπει να έχει υψηλή διαπερατότητα, έτσι ώστε να μπορεί να επιτευχθεί μεγάλη τιμή μαγνητικής επαγωγής. Ταυτόχρονα το υλικό πρέπει να εμφανίζει μικρό συνεκτικό πεδίο, για να μπορεί η επαγωγή να μηδενιστεί γρήγορα. Με μία πρώτη ματιά φαίνεται ότι οι απαιτήσεις των υλικών για μετασχηματιστές είναι οι ίδιες με τους ηλεκτρομαγνήτες. Ωστόσο κάτι τέτοιο δεν είναι αληθές. Οι μετασχηματιστές λειτουργούν με ρεύμα ac, οπότε είναι επιθυμητοί οι πυρήνες με μεγάλη διαπερατότητα, αλλά ταυτόχρονα με υλικό όσο μικρότερης αγωγιμότητας γίνεται για να μειωθούν οι απώλειες από τα δινορεύματα. Το υλικό που χρησιμοποιείται στους πυρήνες μετασχηματιστών είναι λεπτόκοκκο υλικό σιδήρου – πυριτίου. Αυτό περιέχει περίπου 3 - 4 % κατά βάρος πυρίτιο για να μειωθεί η αγωγιμότητα και να αυξηθεί το συνεκτικό πεδίο. Το υλικό παράγεται με θερμή έλαση και ακολουθεί ψυχρή κατεργασία, η οποία αυξάνει το συνεκτικό πεδίο. Κατόπιν ακολουθεί διπλή ανόπτηση για να βελτιωθεί ο προσανατολισμός των κόκκων και να αυξηθεί η διαπερατότητα κατά μήκος της διεύθυνσης της έλασης.

Τα μαγνητικά μέσα εγγραφής έχουν ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά με τους μόνιμους μαγνήτες, όσον αφορά ότι χρειάζονται μία σχετικά υψηλή παραμένουσα μαγνήτιση και ένα ικανοποιητικό συνεκτικό πεδίο για να αποφεύγονται ανεπιθύμητες απομαγνητίσεις με αποτέλεσμα το χάσιμο χρήσιμων πληροφοριών, που έχουν αποθηκευτεί σ' αυτά. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μαγνητικά υλικά είναι ο γ - Fe_2O_3 και ο γ - Fe_2O_3 με προσμίξεις CoO_2 και Co . Οι μαγνητικές ταινίες περιέχουν συνήθως μικρά βελονοειδή σωματίδια ενός από τα παραπάνω υλικά. Τα σωματίδια αποτίθενται πάνω σε εύκαμπτο μέσο κατά μήκος της μαγνητικής ταινίας. Ο βρόχος υστέρησης των υλικών αυτών είναι τετράγωνος για να εμποδίζεται η απώλεια της πληροφορίας εξαιτίας τυχαίας απομαγνήτισης του υλικού [1].

3.2.4 Αντισιδηρομαγνητικά υλικά

Το φαινόμενο της σύζευξης μαγνητικών ροπών μεταξύ προσκείμενων ατόμων ή ιόντων παρουσιάζεται σε υλικά διαφορετικά από τα σιδηρομαγνητικά. Τα υλικά αυτά καλούνται αντισιδηρομαγνητικά και σε αυτά η σύζευξη οδηγεί σε μια αντιπαράλληλη διεύθυνση. Η διεύθυνση των ροπών γειτονικών ατόμων ή ιόντων σε ακριβώς αντίθετες φορές ορίζεται ως αντισιδηρομαγνητισμός.



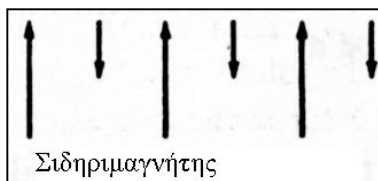
Εικόνα 4. Κατάσταση αντισιδηρομαγνητισμού.

Παράδειγμα αντισιδηρομαγνητικού υλικού αποτελεί το οξειδίο του μαγγανίου (MnO). Αυτό είναι ένα κεραμικό υλικό ιοντικού χαρακτήρα αποτελούμενο από ιόντα οξυγόνου (O^{2-}) και ιόντα μαγγανίου (Mn^{2+}). Η συνολική μαγνητική ροπή δεν οφείλεται στα ιόντα οξυγόνου καθώς υπάρχει ακύρωση των τροχιακών και των μαγνητικών ροπών λόγω σπιν. Αντίθετα, τα ιόντα Mn^{2+} έχουν μια συνολική μαγνητική ροπή προερχόμενη κυρίως από το σπιν. Τα ιόντα αυτά οργανώνονται στη κρυσταλλική δομή με τέτοιο τρόπο ώστε οι ροπές των γειτονικών ιόντων να είναι αντιπαράλληλες (Εικόνα 4). Οι αντίθετες αυτές ροπές των ιόντων εξουδετερώνουν η

για την άλλη με αποτέλεσμα το υλικό στο σύνολό του να παρουσιάζει μηδενική συνολική μαγνητική ροπή [5,6,7].

3.2.5 Σιδηριμαγνητικά υλικά

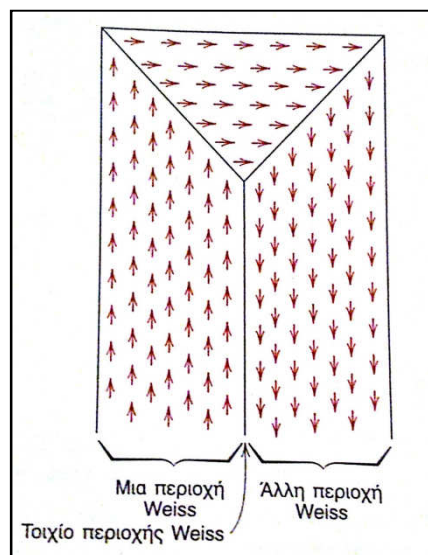
Ορισμένα υλικά, παρουσιάζουν μια μόνιμη μαγνήτιση που ονομάζεται σιδηριμαγνητισμός. Τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά των σιδηρομαγνητών και σιδηριμαγνητών είναι παρόμοια. Η διαφορά τους έγκειται στην πηγή των μαγνητικών ροπών. Οι αρχές του σιδηριμαγνητισμού μπορούν να περιγραφούν παραστατικά με τους κυβικούς φερρίτες, τους εξαγωνικούς φερρίτες και τους γρανάτες [5].



Εικόνα 5. Κατάσταση σιδηριμαγνητισμού.

3.3 Μαγνητικές περιοχές

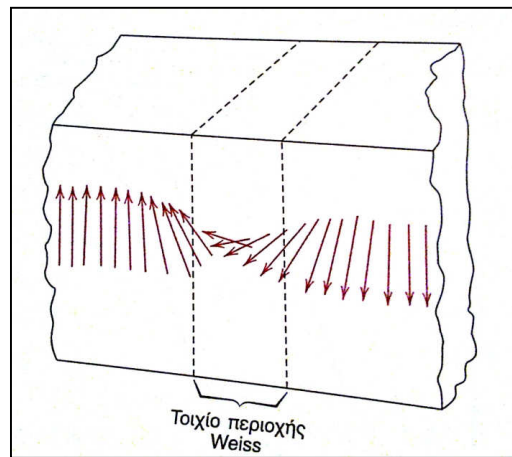
Κάθε σιδηρομαγνητικό και σιδηριμαγνητικό υλικό που βρίσκεται σε θερμοκρασία κάτω από την T_c αποτελείται από μικρά τμήματα όγκου στα οποία υπάρχει μια αμοιβαία ευθυγράμμιση όλων των διπολικών ροπών προς την ίδια διεύθυνση. Ένα τέτοιο τμήμα αποτελεί μια μαγνητική περιοχή Weiss (Εικόνα 6).



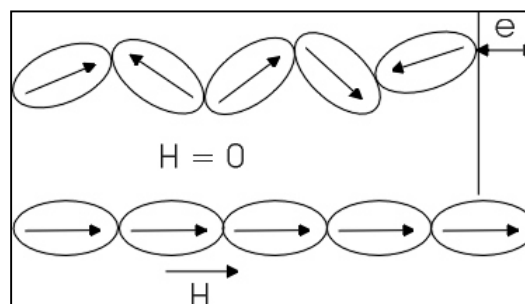
Εικόνα 6. Σχηματική αναπαράσταση των μαγνητικών περιοχών Weiss σε ένα σιδηρο- ή σιδηριμαγνητικό υλικό. Τα βέλη αναπαριστούν ατομικά μαγνητικά δίπολα τα οποία μέσα σε κάθε περιοχή είναι προσανατολισμένα παράλληλα μεταξύ τους.

Δύο γειτονικές μαγνητικές περιοχές χωρίζονται μεταξύ τους μέσω ενός μαγνητικού τοιχώματος κατά μήκος του οποίου η διεύθυνση των μαγνητικών διπόλων αλλάζει όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.

Οι μαγνητικές περιοχές είναι μικροσκοπικές σε μέγεθος και για ένα πολυκρυσταλλικό υλικό, κάθε κόκκος μπορεί να αποτελείται από περισσότερες της μιας περιοχές. Έτσι, σε ένα μακροσκοπικό κομμάτι υλικού, θα υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός μαγνητικών περιοχών με διαφορετική διεύθυνση της μαγνήτισης M σε κάθε περιοχή. Το μέτρο της μαγνήτισης M για το σύνολο του στερεού υλικού προκύπτει ως το διανυσματικό άθροισμα των μαγνήτισεων όλων των περιοχών όπου η συνεισφορά κάθε περιοχής εξαρτάται από τον όγκο της. Για ένα μη μαγνητισμένο υλικό το συνολικό διανυσματικό άθροισμα των μαγνήτισεων όλων των περιοχών, με κατάλληλο συντελεστή βάρους είναι μηδέν [5,6,7].



Εικόνα 7 . Μαγνητικό τοίχωμα μεταξύ δύο περιοχών Weiss στο οποίο παρατηρείται η σταδιακή αλλαγή του προσανατολισμού των διπόλων.



Εικόνα 8. Περιστροφή των μαγνητικών περιοχών με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου.

3.4 Θεωρία μαγνητικών περιοχών κατά Weiss

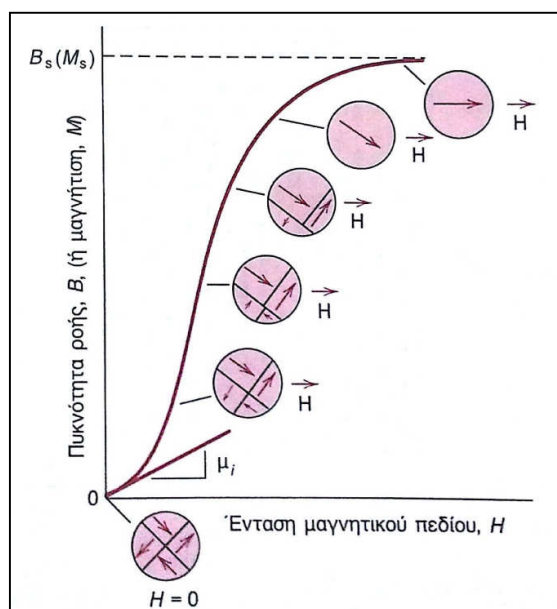
Σύμφωνα με τη θεωρία που προτάθηκε από τον Weiss [10, 11], οι σιδηρομαγνήτες έχουν μαγνητικές περιοχές. Σε κάθε μία από τις περιοχές αυτές, τα μαγνητικά δίπολα (πλήθους 10^{12} ως 10^{15}) είναι προσανατολισμένα παράλληλα, έτσι ώστε η μαγνήτιση μέσα σε αυτήν να φτάνει μέχρι κορεσμό. Ωστόσο η διεύθυνση προσανατολισμού διαφέρει από περιοχή σε περιοχή με τυχαίο τρόπο, αν και τα δίπολα επιλέγουν να προσανατολιστούν σε διευθύνσεις κύριων κρυσταλλογραφικών αξόνων, όταν δεν υπάρχει εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Τα άμεσα συμπεράσματα αυτής της θεωρίας

είναι: α) Τα ατομικά μαγνητικά δίπολα υπάρχουν και δεν δημιουργούνται από το πεδίο, β) Τα δίπολα είναι μικροσκοπικώς παραλληλισμένα ακόμα και όταν το υλικό δεν έχει μαγνήτιση, γ) Οι μαγνητικές περιοχές είναι αυτές που έχουν τυχαίες διευθύνσεις, όταν το υλικό δεν έχει μαγνήτιση, δ) Κατά τη διαδικασία της μαγνήτισης επαναπροσανατολίζονται οι μαγνητικές περιοχές, έτσι ώστε είτε περισσότερες μαγνητικές περιοχές προσανατολίζονται προς το μαγνητικό πεδίο, είτε ο χώρος των μαγνητικών περιοχών που είναι προσανατολισμένες προς το πεδίο είναι μεγαλύτερος από τον χώρο των περιοχών που αντιτίθενται στο πεδίο [1].

3.5 Υστέρηση

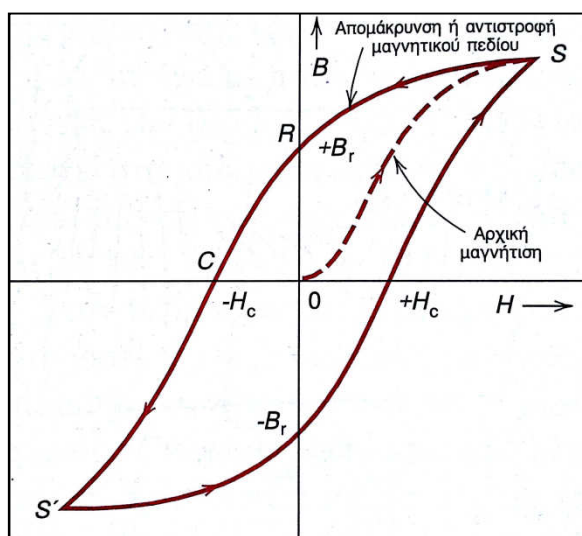
Η μαγνητική επαγωγή \mathbf{B} και η ένταση του μαγνητικού πεδίου \mathbf{H} , δε μεταβάλλονται ανάλογα στα σιδηρομαγνητικά και σιδηριμαγνητικά υλικά. Αν το υλικό είναι αρχικά μη μαγνητισμένο, τότε το \mathbf{B} μεταβάλλεται συναρτήσει του \mathbf{H} , όπως φαίνεται στην Εικόνα 9. Η καμπύλη αρχίζει από την αρχή των αξόνων και καθώς το \mathbf{H} αυξάνει, το \mathbf{B} αρχίζει να αυξάνει κι αυτό αλλά με πιο αργό ρυθμό. Στη συνέχεια το \mathbf{B} αυξάνει απότομα και τέλος σταθεροποιείται και γίνεται ανεξάρτητο του μαγνητικού πεδίου. Η μέγιστη τιμή που λαμβάνει το \mathbf{B} λέγεται μαγνητική επαγωγή κορεσμού \mathbf{B}_s και η αντίστοιχη μαγνήτιση λέγεται μαγνήτιση κορεσμού \mathbf{M}_s .

Καθώς εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο \mathbf{H} , οι μαγνητικές περιοχές αλλάζουν σχήμα και μέγεθος με την κίνηση των τοιχωμάτων τους. Αρχικά οι ροπές των μαγνητικών περιοχών του υλικού προσανατολίζονται τυχαία έτσι ώστε η συνολική μαγνήτιση του υλικού να είναι μηδέν. Στη συνέχεια, καθώς εφαρμόζεται ένα εξωτερικό πεδίο, οι περιοχές που είναι προσανατολισμένες με το πεδίο αυτό αρχίζουν να μεγαλώνουν εις βάρος των άλλων περιοχών. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται με τη συνεχή αύξηση της έντασης του εφαρμοζόμενου πεδίου έως ότου όλο το δείγμα μετατραπεί σε μια μαγνητική περιοχή. Όταν η περιοχή αυτή προσανατολιστεί στη διεύθυνση του πεδίου έχει επιτευχθεί κορεσμός.



Εικόνα 9. Η συμπεριφορά για ένα σιδηρομαγνητικό ή σιδηριμαγνητικό υλικό που ήταν αρχικά απομαγνητισμένο και οι μαγνητικές περιοχές όπως διαμορφώνονται με την αύξηση του μαγνητικού πεδίου.

Από τον κορεσμό (σημείο S στο διάγραμμα της Εικόνας 10), καθώς το πεδίο H ελαττώνεται αντιστρέφοντας τη φορά του, η καμπύλη δεν ακολουθεί την αρχική διαδρομή. Δημιουργείται ένα φαινόμενο υστέρησης κατά το οποίο το B ή το M καθυστερεί σε σχέση με το H , δηλαδή ελαττώνεται με μικρότερο ρυθμό. Όταν το $H=0$ (σημείο R στο διάγραμμα της Εικόνας 10), υπάρχει ένα υπολειπόμενο B ή M που ονομάζεται παραμένουσα μαγνητική επαγωγή B_r ή παραμένουσα μαγνήτιση M_r και το υλικό παραμένει μαγνητισμένο απουσία εξωτερικού πεδίου.



Εικόνα 10. Η μαγνητική επαγωγή σε συνάρτηση με το μαγνητικό πεδίο για ένα σιδηρομαγνητικό ή σιδηριμαγνητικό υλικό που υπόκειται σε ευθείς και αντίστροφους κορεσμούς. Ο βρόχος υστέρησης παρουσιάζεται από τη συνεχή γραμμή.

Για να μειωθεί στο μηδέν το B ή το M του δείγματος θα πρέπει να εφαρμοστεί σε αυτό ένα εξωτερικό πεδίο μέτρου $-H_c$ αντίθετης κατεύθυνσης του αρχικού πεδίου. Το H_c ονομάζεται συνεκτικό πεδίο. Καθώς συνεχίζεται να εφαρμόζεται το πεδίο σε αυτή την αντίστροφη κατεύθυνση, επιτυγχάνεται κορεσμός με την αντίθετη έννοια S' . Μια δεύτερη αντιστροφή του πεδίου στο σημείο του αρχικού κορεσμού S ολοκληρώνει το συμμετρικό βρόχο υστέρησης και αποδίδει επίσης και μια αρνητική παραμένουσα μαγνήτιση M_r (ή B_r) και ένα θετικό συνεκτικό πεδίο H_c .

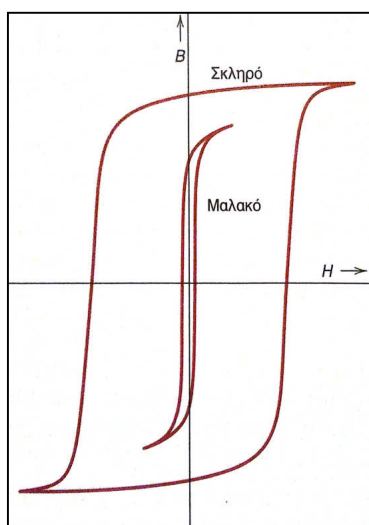
Μια μέθοδος απομαγνητισμού ενός σιδηρομαγνήτη ή σιδηριμαγνήτη είναι ο επαναλαμβανόμενος κύκλος σε ένα πεδίο H στο οποίο εναλλάσσεται η κατεύθυνση και μειώνεται το μέτρο.

3.6 Μαλακά και σκληρά μαγνητικά υλικά

Το μέγεθος και η μορφή του βρόχου υστέρησης για τα σιδηρομαγνητικά και σιδηριμαγνητικά υλικά είναι ιδιαίτερης σημασίας. Η περιοχή μέσα σε ένα βρόχο δηλώνει την απώλεια μαγνητικής ενέργειας ανά μονάδα όγκου του υλικού και ανά κύκλο μαγνητισμού και απομαγνητισμού. Αυτή η απώλεια ενέργειας εκδηλώνεται ως θερμότητα που παράγεται μέσα στο δοκίμιο και είναι ικανή να οδηγήσει σε αύξηση της θερμοκρασίας. Τα σιδηρομαγνητικά και σιδηριμαγνητικά υλικά μπορούν να χωριστούν σε μαλακά και σκληρά μαγνητικά υλικά βάσει των χαρακτηριστικών του βρόχου υστέρησης τους. Στα μαλακά μαγνητικά υλικά, το σχετικό εμβαδόν μέσα στο βρόχο υστέρησης είναι μικρό ενώ ο ίδιος είναι λεπτός και στενός (Εικόνα 11).

Συνεπώς, τα μαλακά μαγνητικά υλικά πρέπει να έχουν μια αρχική υψηλή μαγνητική διαπερατότητα και μικρή συνεκτικότητα. Τα υλικά με αυτές τις ιδιότητες μπορούν να φτάσουν στη μαγνήτιση κορεσμού με την εφαρμογή ενός σχετικά μικρού εφαρμοζόμενου πεδίου και να έχουν μικρές απώλειες ενέργειας. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται σε συσκευές που βρίσκονται μέσα σε εναλλασσόμενα μαγνητικά πεδία σε γεννήτριες, κινητήρες, διακόπτες κυκλωμάτων και σε άλλες εφαρμογές.

Αντίθετα, τα σκληρά μαγνητικά υλικά χρησιμοποιούνται στους μόνιμους μαγνήτες που πρέπει να έχουν μεγάλη αντίσταση στον απομαγνητισμό. Όσο αφορά τη συμπεριφορά τους στην υστέρηση (Εικόνα 11), τα σκληρά μαγνητικά υλικά έχουν υψηλή μαγνήτιση κορεσμού, υψηλή παραμένουσα μαγνήτιση και υψηλό συνεκτικό πεδίο ενώ έχουν χαμηλή αρχική διαπερατότητα και υψηλές ενεργειακές απώλειες [5].



Εικόνα 11. Σχηματικοί βρόχοι υστέρησης για μαλακά και σκληρά μαγνητικά υλικά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]S. Chikazumi, Physics of Magnetism, Wiley, New York, 1964.
- [2]B.D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, Addison – Wesley, Reading, Mass, 1972.
- [3]D. Jiles, Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Chapman and Hall, 1991.
- [4]Ευάγγελος Χριστοφόρου, Μαγνητικά και Υπεραγώγιμα Υλικά, ΕΜΠ, Αθήνα 2007
- [5]William D. Callister, JR.,Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, 5^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα,2004.
- [6]K.H.J. Buschow and F.R. De Boer, Physics of magnetism and magnetic materials, Kluwer academic publishers, New York,2003.
- [7]Keffer F., The Magnetic Properties of Materials, Scientific American, Vol 217, No3, September 1967.
- [8]C. Heck, Magnetic Materials and their Applications, Crane and Russak & Co., New York, 1974.
- [9]E.P. Wohlfarth, Ferromagnetic Materials, Three – volume series, North Holland, Amsterdam, 1982.
- [10]P. Weiss, Compt. Rend., No 143, p. 1136, 1906.
- [11]P. Weiss, J. Phys., No 6, p. 661, 1907.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

“Κυβικοί φερρίτες: Οξείδια του σιδήρου”

4.1 Εισαγωγή

Οι κυβικοί φερρίτες μπορούν να αντιπροσωπευθούν από το γενικό τύπο MFe_2O_4 όπου M αναπαριστά αρκετά μεταλλικά στοιχεία. Αν τη θέση του M πάρει ο σίδηρος (Fe) τότε έχουμε τον πρωτότυπο φερρίτη Fe_3O_4 , που είναι το ορυκτό μαγνητίτης και αποτελεί φυσικό μαγνήτη [1].

Αν ο φερρίτης αποτελείται από Fe_2O_3 και ένα μεταλλοξείδιο M_2O_n , χαρακτηρίζεται ως απλός και είναι δυνατό να του αποδοθεί ο γενικός τύπος [2] :

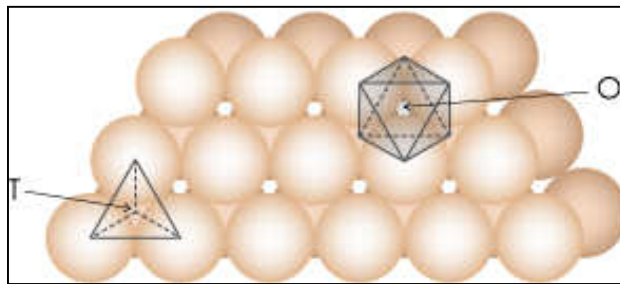


Γενικά, οι φερρίτες κατατάσσονται σε διάφορες ομάδες με βάση την χημική τους σύσταση και την ιοντική ακτίνα του μεταλλοκατιόντος M^{n+} , η οποία παίζει αποφασιστικό ρόλο στον καθορισμό του κρυσταλλικού συστήματος [2].

Οι φερρίτες είναι σώματα στερεάς ιοντικής κατασκευής και είναι υλικά εύθραυστα, κοκκώδη και με υψηλά σημεία τήξης.

Οι ενδιαφέρουσες ιδιότητες των φερριτών άρχισαν να γίνονται αντιληπτές μόλις στα τέλη του 19^{ου} αιώνα, ενώ οι πρώτοι συνθετικοί φερρίτες παρασκευάστηκαν το 1909. Οι πρώτες θεωρητικές μελέτες, που οδήγησαν στην εφαρμογή των φερριτών στην ηλεκτρονική, πραγματοποιήθηκαν από Σοβιετικούς επιστήμονες το 1935. Στη συνέχεια τα πειράματα του Δανού Φυσικού Σνεκ (Jacob Louis Snoek) και των συνεργατών του έθεσαν τις βάσεις της φυσικής, της χημείας και της τεχνολογίας των φερριτών. Η ανακοίνωση των συμπερασμάτων του το 1946 σημάδεψε την αρχή της χρησιμοποίησης των φερριτών σε βιομηχανική κλίμακα και ακολουθήθηκε από εντατικές ερευνητικές προσπάθειες στην Ευρώπη, στις ΗΠΑ και στην Ιαπωνία. Ο Γάλλος φυσικός Louis Neel ανέπτυξε μια εκτεταμένη θεωρία σχετικά με τις ιδιότητες των φερριτών και εισήγαγε τον όρο σιδηρομαγνητισμός για την διάκριση των ιδιοτήτων των φερριτών απ’ αυτές των σιδηρομαγνητικών υλικών .

Οι κυβικοί φερρίτες έχουν δομή αντίστροφου σπινέλιου (ή σπίνελ), με κυβική συμμετρία και δομή ανάλογη του σπινέλιου. Η δομή τους μπορεί να θεωρηθεί ότι δημιουργείται από συσσώρευση επιπέδων ιόντων O^{2-} με διάταξη μέγιστης πυκνότητας (Εικόνα 10). Στα επίπεδα αυτά των ιόντων οξυγόνου υπάρχουν δύο είδη θέσεων που μπορούν να καταληφθούν από ιόντα σιδήρου. Το ένα είδος θέσεων είναι τετραεδρικής συμμετρίας και το άλλο οκταεδρικής. Στις τετραεδρικές θέσεις κάθε ιόν σιδήρου είναι περιτριγυρισμένο από 4 ιόντα οξυγόνου ενώ στις οκταεδρικές από 6. Στη δομή του αντίστροφου σπινέλιου τα μισά τρισθενή ιόντα σιδήρου (Fe^{3+}) καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις και τα άλλα μισά τετραεδρικές. Τα δισθενή ιόντα σιδήρου (Fe^{2+}) είναι όλα τοποθετημένα σε οκταεδρικές θέσεις [1].



Εικόνα 10. Συσσώρευση επιπέδων από σφαίρες ιόντων σε διάταξη μέγιστης πυκνότητας. Οι τετραεδρικές θέσεις σημειώνονται ως T και οι οκταεδρικές ως O.

Καθώς τα ιόντα οξυγόνου είναι όπως αναφέρθηκε, μαγνητικά ουδέτερα, στη μαγνήτιση συνεισφέρουν μόνο τα ιόντα του σιδήρου. Κρίσιμος παράγοντας είναι η διευθέτηση των στροφορμών του σπιν των ιόντων σιδήρου. Οι στροφορμές του σπιν όλων των ιόντων Fe^{3+} που βρίσκονται στις οκταεδρικές θέσεις προσανατολίζονται παράλληλα η μια προς την άλλη. Όμως, κατευθύνονται αντίθετα από εκείνες των ιόντων Fe^{3+} που είναι τοποθετημένα στις τετραεδρικές θέσεις και οι οποίες είναι επίσης προσανατολισμένες. Αυτό είναι αποτέλεσμα της αντιπαράλληλης σύζευξης των προσκείμενων ιόντων σιδήρου. Έτσι, οι στροφορμές του σπιν όλων των ιόντων Fe^{3+} εξουδετερώνουν η μια την άλλη και δε συνεισφέρουν στη συνολική μαγνήτιση του υλικού. Όλα τα ιόντα Fe^{2+} έχουν τις ροπές τους προσανατολισμένες στην ίδια διεύθυνση και η συνολική μαγνήτιση οφείλεται στη συνολική τους ροπή. Έτσι, η συνολική μαγνήτιση ενός σιδηριμαγνητικού υλικού μπορεί να υπολογιστεί από το γινόμενο της συνολικής μαγνητικής ροπής για κάθε ιόν Fe^{2+} και του αριθμού των Fe^{2+} ιόντων. Αυτό θα αντιστοιχεί στον αμοιβαίο προσανατολισμό όλων των μαγνητικών ροπών των ιόντων Fe^{2+} στο δοκίμιο του Fe_3O_4 .

Ο χημικός τύπος του μαγνητίτη μπορεί να γραφεί αναλυτικότερα ως $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-}(\text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$ όπου τα ιόντα του Fe υπάρχουν και στις δύο οξειδωτικές βαθμίδες, +2 και +3 σε αναλογία 1:2.

4.2 Οξείδια του Σιδήρου

Τα οξείδια του σιδήρου χρησιμοποιούνταν από τον άνθρωπο εδώ και πολλούς αιώνες. Είναι γνωστές ενώσεις οι οποίες είναι διαδεδομένες στη φύση και παράλληλα η σύνθεσή τους μπορεί να γίνει εύκολα και στο εργαστήριο. Από τότε που η κόκκινη και κίτρινη όχρα πρωτοχρησιμοποιήθηκε σε προϊστορικές ζωγραφιές σε σπηλιές όπως εκείνες στο Lascaux, ο ρόλος των οξειδίων του σιδήρου επεκτάθηκε πάρα πολύ σε διάφορους τομείς της ζωής μας. Η εφαρμογή τους ως χρωστικές ουσίες και η ικανότητά τους να καταλύουν διάφορες χημικές αντιδράσεις, ο ρόλος τους ως πρόδρομες ουσίες του σιδήρου και του χάλυβα, καθώς και η ικανότητά τους να απορροφούν βλαβερές ουσίες από το νερό (όπως βαρέα μέταλλα) είναι μόνο μερικά παραδείγματα της συνεισφοράς αυτών των ενώσεων για την ευημερία του ανθρώπου.

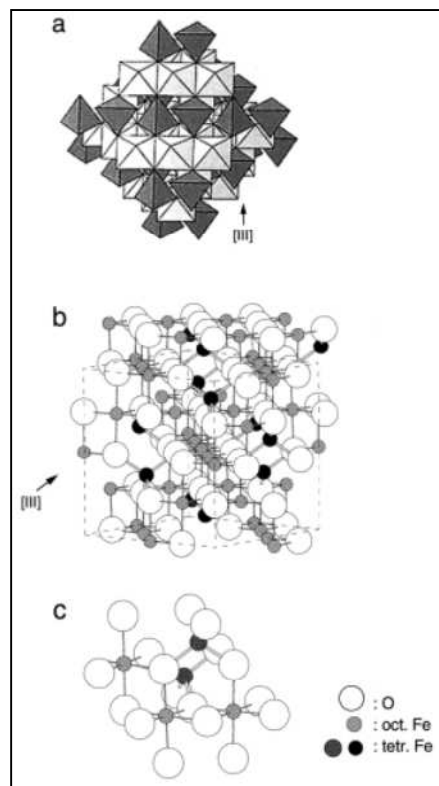
4.2.1 Μαγνητίτης

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

άμμου παρέμενε προσκολλημένη σε αυτή. Ο μαγνητίτης (Fe_3O_4), είναι ένα από τα τρία σημαντικότερα οξειδία του σιδήρου μαζί με τον αιματίτη (Fe_2O_3) και τον βουσίτη (FeO) και ανήκει στη σημαντική κατηγορία των κεραμικών οξειδίων που ονομάζονται φερρίτες. Ο μαγνητίτης είναι επίσης γνωστός σαν το μαύρο οξείδιο του σιδήρου, σαν μαγνητικό ορυκτό, σιδηρούχος φερρίτης. Εμφανίζει τις εντονότερες μαγνητικές ιδιότητες από οποιοδήποτε άλλο οξείδιο του σιδήρου. Ακολουθούν κάποιες γενικές πληροφορίες που αφορούν το μαγνητίτη. Ο μαγνητίτης (magnetite, Fe_3O_4), είναι ένα μαύρο σιδηρομαγνητικό ορυκτό το οποίο περιέχει και τα δύο ιόντα του σιδήρου Fe^{2+} και Fe^{3+} . Άλλα γνωστά ονόματα για τον μαγνητίτη συμπεριλαμβάνουν τα εξής: επιταρτοξείδιο του σιδήρου, μαγνητίτης λίθος (loadstone), σιδηρούχος φερρίτης (ferrous ferrite) και λίθος του Ηρακλή (Hercules stone) [3].

Η δομή του μαγνητίτη είναι αυτή του αντιστρόφου σπινέλιου [4]. Ο μαγνητίτης κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο σύστημα πυκνής κατάληψης (fcc) με μοναδιαία κυψελίδα ($a=0,839\text{nm}$) στην οποία κατανομονται 32 ιόντα O^{2-} κατά μήκος της διεύθυνσης [111]. Ο μαγνητίτης διαφέρει από τα υπόλοιπα οξειδία του σιδήρου γιατί περιέχει στον τύπο του και τα δύο ιόντα Fe^{2+} και Fe^{3+} , έχουμε δηλαδή τον εξής τύπο: $\text{Y}[\text{XY}]\text{O}_4$ όπου $\text{X}=\text{Fe}^{2+}$, $\text{Y}=\text{Fe}^{3+}$ και οι αγκύλες δηλώνουν τις οκταεδρικές θέσεις συμμετρίας όπου διανέμονται τα ιόντα αυτά (τα τρισθενή ιόντα καταλαμβάνουν και τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις). Η δομή αυτή αποτελείται από τα ιόντα στοιβαγμένα στις οκταεδρικές και τετραεδρικές/οκταεδρικές θέσεις κατά μήκος της διεύθυνσης [111]. Επίσης στοιχειομετρικά έχουμε την εξής σχέση:

$$\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} = 0.5$$



Εικόνα 1. Δομή μαγνητίτη a) Μοντέλο με εναλλασσόμενες τις οκταεδρικές και τετραεδρικές/οκταεδρικές θέσεις b) Μοντέλο μοναδιαίας κυψελίδας c) Μοντέλο διανομής οκταεδρικών και τετραεδρικών θέσεων.



Εικόνα 2. Συμπαγή πετρώματα μαγνητίτη.

Μαγνητικές ιδιότητες

Ο μαγνητίτης είναι το πιο μαγνητικό ορυκτό που υπάρχει στη γη. Η ιδιότητα που έχει ο μαγνητίτης να έλκει μικρά κομμάτια σιδήρου έκανε τον άνθρωπο από την αρχαιότητα να ανακαλύψει την έννοια του μαγνητισμού. Έτσι λοιπόν ο μαγνητίτης από αρχαιοτάτων χρόνων χρησιμοποιήθηκε ως εργαλείο για την ανάπτυξη διαφόρων επιστημών όπως είναι ο παλαιομαγνητισμός (μέτρηση μαγνητικότητας στα ορυκτά και στα πετρώματα με την πάροδο του χρόνου) και η μαγνητουδροδυναμική (φαινόμενα μεταφοράς ρευστών σε συνθήκες ηλεκτρομαγνητικού πεδίου). Οι σχέσεις μεταξύ του μαγνητίτη και άλλων οξειδίων του σιδήρου (με υψηλές περιεκτικότητες σε σίδηρο) όπως ο ιμενίτης, ο αιματίτης και ο ουλβίτης έχουν μελετηθεί διεξοδικά καθώς οι πολύπλοκες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των ορυκτών και του οξυγόνου συμβάλλουν στη συντήρηση του μαγνητικού πεδίου της γης. Μικροί κόκκοι μαγνητίτη εμφανίζονται σε όλους τους τύπους ηφαιστειογενών και μεταμορφωσιγενών πετρωμάτων. Μαγνητίτης εμφανίζεται επίσης στα ιζηματογενή πετρώματα περιλαμβάνοντας διαφόρων ειδών σχηματισμούς σιδήρου (στρώματα μαγνητίτη ή αιματίτη).

Ο μαγνητίτης είναι ένα σιδηριμαγνητικό υλικό σε θερμοκρασία δωματίου και έχει θερμοκρασία Curie (T_c) 850K. Τα δύο είδη ιόντων στην δομή του (Fe^{2+} και Fe^{3+}) είναι κατανεμημένα στις -τετραεδρικές(A) και -στις οκταεδρικές(B) θέσεις σχηματίζοντας τη βάση για δύο αλληλοδιαπλεκόμενα μαγνητικά υποπλέγματα. Μια συνολική μαγνητική ροπή υπάρχει και για τα δύο ιόντα Fe^{2+} και Fe^{3+} που αντιστοιχεί σε 4 και 5 μαγνητόνες του Bohr αντίστοιχα για τους δύο τύπους ιόντων. Κάτω από την θερμοκρασία Curie, τα σπιν των ηλεκτρονίων των (A) και (B) θέσεων είναι αντιπαράλληλα και επιπρόσθετα το μέγεθος των δύο τύπων των σπιν είναι άνισο με άμεση συνέπεια τη δημιουργία σιδηριμαγνητισμού. Επίσης, τα ιόντα οξυγόνου O^{2-} είναι μαγνητικά ουδέτερα. Υπάρχει μια αντιπαράλληλη αλληλεπίδραση σύζευξης της ροπής του σπιν ανάμεσα στα ιόντα του σιδήρου ανάλογη με αυτή που συμβαίνει στον αντισιδηρομαγνητισμό. Όμως, η συνολική σιδηριμαγνητική ροπή οφείλεται τελικά στην ημιτελή εξουδετέρωση των στροφορμών του σπιν [1].

Επιπροσθέτως, ο κυριότερος τύπος αλληλεπίδρασης είναι ο αντισιδηρομαγνητική σύζευξη με γωνία 127° του δεσμού Fe_A-O-Fe_B η οποία είναι ισχυρότερη από την σύζευξη των οκταεδρικών θέσεων.

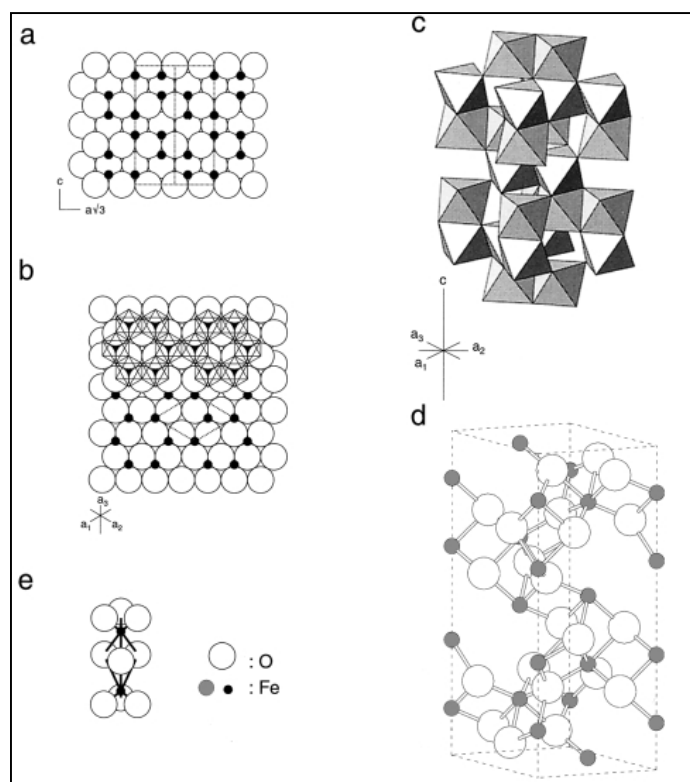
Στην τελευταία έχουμε τα ηλεκτρόνια των Fe^{2+} και Fe^{3+} θερμικά αποκεντρωμένα και σε αυτό οφείλεται η υψηλή τιμή αγωγιμότητας του μαγνητίτη. Σωματίδια

μεγέθους μικρότερου των 6nm παρουσιάζουν υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά σε θερμοκρασία δωματίου [3]

4.2.2 Αιματίτης

Ο αιματίτης (hematite) είναι το παλαιότερα γνωστό οξείδιο του σιδήρου το οποίο βρίσκεται στα πετρώματα και στο έδαφος γνωστό και ως κοκκινόχωμα. Περιέχει 70% περίπου σίδηρο και 30% οξυγόνο, όταν είναι καθαρός. Είναι επίσης γνωστός σαν οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου. Το χρώμα του είναι το “κόκκινο του αίματος” από την ελληνική λέξη “αίμα” (haima) όταν βρίσκεται σε μορφή κόνεως, ενώ είναι μαύρο ή μεταλλικό γκρί όταν είναι σε χονδρόκοκκη κρυσταλλική μορφή. Ο αιματίτης κρυσταλλώνεται στην δομή του κορούνδιου ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) η οποία βασίζεται στην εξαγωνική πυκνής κατάληψης δομή (hcp), με μοναδιαία κυψελίδα εξαγωνική με $a=0,5034\text{nm}$ και $c=1,375\text{nm}$. Το κρυσταλλικό πλέγμα περιέχει 18 ιόντα οξυγόνου τοποθετημένα σε ένα κυβικό εδροκεντρωμένο πλέγμα και 12 ιόντα τρισθενούς σιδήρου τα οποία καταλαμβάνουν τα δυο τρίτα των οκταεδρικών ενδιάμεσων θέσεων. Επίσης ο αιματίτης μπορεί να κρυσταλλωθεί και στο ρομβοεδρικό σύστημα με μοναδιαία κυψελίδα $a_{rh}=0,5427\text{nm}$ και $\alpha=55,3^\circ$.

Είναι εξαιρετικά σταθερό και είναι συχνά το τελευταίο στάδιο των μετασχηματισμών των υπολοίπων οξειδίων του σιδήρου. Άλλα γνωστά ονόματα του αιματίτη είναι τα εξής: οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου (ferric oxide), κόκκινη ώχρα, crocus martis και martite [3].



Εικόνα 3 **a)** Δομή του αιματίτη με τα κατιόντα να κατανέμονται στις οκταεδρικές θέσεις της μοναδιαίας κυψελίδας, **b)** κάτοψη του c -άξονα, παρουσιάζεται η διανομή των ιόντων σιδήρου πάνω από ένα επίπεδο ιόντων οξυγόνου και η εξαγωνική διάταξη των οκταέδρων, **c)** διάταξη των οκταεδρικών θέσεων στην εδροκεντρωμένη δομή, **d)** διάταξη των κυψελίδων στην εξαγωνική δομή **e)** $\text{O}_3\text{-Fe-O}_3\text{-Fe-O}_3$ τριπλέτες.



Εικόνα 4. Αιματίτης σε μορφή α) διαλύματος, β) πετρώματος, γ) σκόνης αιματίτη

Μαγνητικές ιδιότητες

Ο αιματίτης είναι ένα παραμαγνητικό υλικό πάνω από τους 956K (θερμοκρασία Curie). Στην θερμοκρασία δωματίου είναι ένα ασθενές σιδηρομαγνητικό υλικό και στους 260K (θερμοκρασία Morin), υποβάλλεται σε έναν μετασχηματισμό φάσης και μεταβαίνει στην αντισιδηρομαγνητική κατάσταση. Σωματίδια μεγέθους μικρότερου των 8nm παρουσιάζουν υπερπαραμαγνητισμό σε θερμοκρασία δωματίου.

Τα ιόντα Fe^{3+} είναι σε αντισιδηρομαγνητικά ζεύγη τα οποία μοιράζονται κατά μήκος των οκταεδρικών θέσεων του c-άξονα. Στον αιματίτη υπάρχουν δύο αλληλοδιαπλεκόμενα αντισιδηρομαγνητικά υποπλέγματα. Τα σπιν των ηλεκτρονίων σε αυτά τα υποπλέγματα δεν είναι ακριβώς αντιπαράλληλα, έχουν κεκλιμένα σπιν με γωνία κλίσης $<0,1^\circ$, έτσι προκύπτει η ασθενής σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση. Σε θερμοκρασία δωματίου όπου $T > T_M$ κυριαρχεί αυτή η κατάσταση (ασθενής σιδηρομαγνητική). Στην T_M υπάρχει ανταγωνισμός μεταξύ των αδύναμων μαγνητικών ανισοτροπιών των ιόντων Fe^{3+} και της διπολικής ροπής των σπιν των ηλεκτρονίων, από το βασικό σχέδιο όταν $T > T_M$, σε μια γωνία 7° στον c-άξονα στην $T < T_M$. Σε αυτή την κατάσταση τα σπιν είναι αντιπαράλληλα και ο αιματίτης αντισιδηρομαγνητικός. Όταν τα ζεύγη FeO_6 των οκταέδρων μοιράζονται τις έδρες τους (κατά μήκος του c-άξονα), τα ιόντα Fe^{3+} σε κάθε οκτάεδρο μπορούν να θεωρηθούν σαν ένα "σάντουιτς" μεταξύ δύο τριπλετών από ιόντα O^{2-} ή εναλλακτικά ότι αυτή η τριπλέτα O^{2-} διαχωρίζει τα ιόντα Fe^{3+} σε δύο οκτάεδρα. Τα ιόντα Fe^{3+} στις θέσεις Fe-O₃-Fe έχουν αντίθετα σπιν. Ασθενείς αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής λαμβάνουν χώρα μεταξύ αυτών των ιόντων Fe^{3+} (ζεύγη αντισιδηρομαγνητών) ενώ ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις (σιδηρομαγνητικά ζεύγη) υπάρχουν μεταξύ των ιόντων που μοιράζονται οκτάεδρα όπου η γωνία του δεσμού Fe-O-Fe είναι μεγάλη. Η μαγνητική συμπεριφορά του αιματίτη εξαρτάται από την κρυσταλλικότητα, το μέγεθος των σωματιδίων και την αντικατάσταση από άλλα κατιόντα μετάλλων [3].

4.2.3 Μαγκεμίτης

Ο μαγκεμίτης (maghemite = magnetite-hematite, $\gamma-Fe_2O_3$), είναι ένα κόκκινου-καφέ χρώματος σιδηρομαγνητικό ορυκτό το οποίο έχει παρόμοια δομή με αυτή του μαγνητίτη. Βρίσκεται στη φύση, στα εδάφη ως προϊόν οξείδωσης του μαγνητίτη, λόγω των καιρικών συνθηκών, ή ως προϊόν θέρμανσης άλλων οξειδίων του σιδήρου, συνήθως με την παρουσία οργανικών ενώσεων. Η δομή του μαγκεμίτη είναι η κυβική δομή του σπινέλιου, με κυβική μοναδιαία κυψελίδα με $a=0,834nm$. Σε κάθε κυψελίδα περιέχονται 32 ιόντα O^{2-} , 21 $\frac{1}{3} Fe^{3+}$ και 2 $\frac{1}{3}$ κενών θέσεων. Τα οκτώ από τα κατιόντα

καταλαμβάνουν τετραεδρικές θέσεις και τα κατιόντα που απομένουν κατανέμονται τυχαία στις οκταεδρικές θέσεις [3,4].

Μαγνητικές ιδιότητες

Ο μαγκεμίτης είναι ένα σιδηριμαγνητικό υλικό σε θερμοκρασία δωματίου. Η μέτρηση της θερμοκρασίας Curie είναι δύσκολη γιατί ο μαγκεμίτης μετασχηματίζεται σε αιματίτη σε θερμοκρασίες πάνω από 700-800K. Η θερμοκρασία Curie έχει εκτιμηθεί ότι κυμαίνεται μεταξύ 820K και 986K. Η μαγνητική δομή του αποτελείται από δύο υποπλέγματα τα οποία βασίζονται στην τοποθεσία των ιόντων σιδήρου στις τετραεδρικές θέσεις (A) και στις οκταεδρικές θέσεις (B) [5]. Οι διπολικές ροπές μέσα σε κάθε υποπλέγμα είναι παράλληλες αλλά συνολικά στα δύο πλέγματα είναι αντιπαράλληλες μεταξύ τους. Σωματίδια μεγέθους μικρότερου των 10nm είναι υπερπαραμαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου [6].



Εικόνα 6. Σκόνη μαγκεμίτη.

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά της δομής των οξειδίων του σιδήρου [3].

Μαγνητίτης	Αιματίτης	Μαγκεμίτης
Κυβικό σύστημα (δομή αντιστρόφου σπινέλιου)	Εξαγωνικό πυκνής κατάληψης, ρομβοεδρικό σύστημα	Κυβικό, τετραγωνικό σύστημα (δομή σπινέλιου)
$a = 0.8396$	$a = 0.50356$ και $c = 1.37489$	$a = 0.83474$
μαύρο	κόκκινο	κόκκινο-καφέ
σιδηριμαγνητικό	ασθενώς σιδηρομαγνητικό ή αντισιδηρομαγνητικό	σιδηριμαγνητικό

Πίνακας 2. Κρυσταλλική δομή των οξειδίων του σιδήρου [3].

Οξείδιο του Σιδήρου	Κρυσταλλικό επίπεδο	Κρυσταλλική διεύθυνση
Μαγνητίτης	(111)	[110]
Αιματίτης	(003)(110)(100)	[100]
Αιματίτης	(001)	[100]
Μαγκεμίτης	(001)	[110] [111]

4.3. Μέθοδοι παρασκευής μαγνητικών κόνεων

Για τη δημιουργία μαγνητικών κόνεων υπάρχουν ποικίλες τεχνικές οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε σε εργαστηριακή είτε σε βιομηχανική κλίμακα. Η επιλογή της μεθόδου παρασκευής γίνεται ανάλογα με τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της κάθε μίας και βάσει των απαιτήσεων για το παραγόμενο υλικό όπως, η κρυσταλλική δομή, το μέγεθος του κόκκου και η καθαρότητα. Τα αρχικά υλικά που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως οξειδία ή πρόδρομα υλικά οξειδίων των κατιόντων. Για να παραχθεί το τελικό προϊόν, ακολουθούνται δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την προετοιμασία των κόνεων και το δεύτερο την έψηση ή πυροσυσσωμάτωση.

Η προετοιμασία των κόνεων μπορεί να γίνει τόσο με συμβατικές όσο και με μη συμβατικές μεθόδους ενώ το δεύτερο στάδιο διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του τελικού προϊόντος.

Στη σύνθεση σωματιδίων κυρίαρχη σημασία έχει η επίτευξη νανοδιαστάσεων, καθώς οι ιδιότητες αυτών εξαρτώνται έντονα από τις διαστάσεις τους. Για τη σύνθεση σωματιδίων νανοδιαστάσεων χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι, όπως η χημική συγκαταβύθιση (co-precipitation method) [7], μικρο-γαλάκτωμα (micro-emulsion) [8,9], υδρόλυση [10,11,12] και η υδροθερμική μέθοδος [13,14] και τέλος η μέθοδος sol-gel [15,16]. Κάθε μέθοδος προσφέρει πλεονεκτήματα, αλλά έχει και μειονεκτήματα. Με τη μέθοδο μικρο-γαλακτώματος μπορούν να παραχθούν σωματίδια με ελεγχόμενες διαστάσεις αλλά απαιτούνται μεγάλες ποσότητες πρώτων υλών για να παραχθούν μικρές ποσότητες σωματιδίων. Η μέθοδος επομένως δεν είναι αποτελεσματική και είναι δύσκολο να ελεγχθεί. Η sol-gel μέθοδος χρησιμοποιείται για την σύνθεση υλικών μεγάλης καθαρότητας με εξαιρετική ομοιογένεια, αλλά είναι πολύ χρονοβόρα. Η συγκαταβύθιση είναι μία εύκολη και επιτυχημένη μέθοδος σύνθεσης οξειδίων και είναι εύκολο να ελεγχθούν οι συνθήκες της. Οι διαστάσεις, η δομή και η σύνθεση των σωματιδίων εξαρτώνται έντονα από τα άλατα που χρησιμοποιούνται, από το pH των διαλυμάτων και τις συνθήκες της συγκαταβύθισης. Υπάρχουν δύο ειδών προσεγγίσεις όπως: α) η συγκαταβύθιση των μερικώς οξειδωμένων Fe^{2+} σε Fe^{3+} ιόντων με οξείδωση του διαλύματος και β) η απευθείας συγκαταβύθιση των Fe^{2+} και Fe^{3+} με ένα αλκαλικό μέσο [7].

Παρακάτω περιγράφεται η θεωρία και οι μηχανισμοί που διέπουν την μέθοδο παραγωγής με χημική συγκαταβύθιση καθώς αυτή είναι η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των οξειδίων του σιδήρου της παρούσας διατριβής και ιδιαίτερα του μαγνητίτη.

4.4 Μηχανισμοί της χημικής συγκαταβύθισης

Ο σχηματισμός των οξειδίων του σιδήρου σε υδατικό μέσο περιλαμβάνει τα στάδια της πυρηνοποίησης και αύξηση του μεγέθους κρυστάλλου. Αναφέρουμε μια μικρή περίληψη των μεθόδων σύνθεσης των οξειδίων του σιδήρου ως βάση αυτής της θεωρίας.

4.4.1 Πυρηνοποίηση

Πυρηνοποίηση καλείται η διεργασία σχηματισμού στο διάλυμα καταβύθισης υπομικροσκοπικών στερεών σωματιδίων, τα οποία ονομάζονται κέντρα κρυστάλλωσης, φύτρα (seeds), έμβρυα ή πυρήνες. Η πυρηνοποίηση μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα σε καθαρά διαλύματα, οφειλόμενη στον υψηλό βαθμό

υπερκορεσμού και ονομάζεται ομογενής ή μπορεί να υποβοηθηθεί από την παρουσία ξένων σωματιδίων και ονομάζεται ετερογενής.

Η **ομογενής πυρηνοποίηση** λαμβάνει χώρα όταν σε ένα διάλυμα επέρχεται υπερκορεσμός (Ένα διάλυμα ευρίσκεται σε κατάσταση υπερκορεσμού όταν η συγκέντρωση ενός συστατικού του υπερβαίνει τη συγκέντρωση κορεσμού) ο οποίος υπερβαίνει μια ορισμένη κρίσιμη τιμή. Η ουσιώδης απαίτηση για να συμβεί η συγκαταβύθιση είναι ο σχηματισμός σταθερών, εμβρυϊκών κρυστάλλων των μορίων ή ιόντων (πυρήνες) στο διάλυμα. Αυτοί οι εμβρυϊκοί πυρήνες σχηματίζονται ως αποτέλεσμα των συγκρούσεων των ιόντων ή των μορίων στο συμπαγές διάλυμα πριν την πυρηνοποίηση. Τα έμβρυα συνεχώς διαλύονται και ξανασχηματίζονται. Η σταθερότητα ενός εμβρύου εξαρτάται από την ισορροπία που υπάρχει μεταξύ της ελεύθερης ενέργειας που απαιτείται για την δημιουργία νέας διεπιφανείας, της διεπιφανειακής ή επιφανειακής ενέργειας, $\Delta G_{\text{surface}}$, και της ενέργειας που απελευθερώνεται κατά τον σχηματισμό των δεσμών της στερεής δομής, ΔG_{bulk} . Η ελεύθερη ενέργεια της πυρηνοποίησης, ΔG_N είναι το άθροισμα αυτών των δύο ενεργειών. Μόνο όταν το έμβρυο υπερβαίνει ένα ορισμένο κρίσιμο μέγεθος, υπερισχύει η ΔG_{bulk} . Από αυτό το σημείο και έπειτα, ο πυρήνας μεγαλώνει με μείωση της ελεύθερης ενέργειας [17].

$$\Delta G_N = \Delta G_{\text{surface}} + \Delta G_{\text{bulk}} \quad (1)$$

Όσο το κρίσιμο μέγεθος του πυρήνα, δηλαδή το μικρότερο έμβρυο το οποίο μπορεί να συνεχίσει να μεγαλώνει σε κρύσταλλο γίνεται μικρότερο, τόσο μικρότερη θα γίνεται η ελεύθερη διεπιφανειακή ενέργεια.

Οι κρίσιμοι παράγοντες που διέπουν την ΔG_N είναι η διεπιφανειακή ενέργεια του πυρήνα, $\Delta G_{\text{surface}}$, και ο υπερκορεσμός του διαλύματος. Όσο ο ρυθμός της πυρηνοποίησης, J_N , σχετίζεται με την ΔG_N , αυτοί οι παράμετροι επίσης επηρεάζονται από τον ρυθμό. Ο ρυθμός της πυρηνοποίησης είναι αργός μέχρι την επίτευξη ενός κρίσιμου υπερκορεσμού, όπου στη συνέχεια αυξάνεται ραγδαία.

$$J_N = A \exp\left(-\frac{\Delta G_N}{kT}\right) \quad (2)$$

όπου

A η σταθερά της πυρηνοποίησης,

ΔG_N η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού του πυρήνα (Nucleus),

k η σταθερά του Boltzmann,

T η απόλυτη θερμοκρασία

Όταν ένα στερεό μπορεί να υπάρχει σε δύο ή περισσότερες φάσεις με διαφορετικές διαλυτότητες, το αρχικό ίζημα είναι συχνά η περισσότερο διαλυτή φάση, αν και μπορεί να είναι αναμενόμενο ότι η λιγότερο διαλυτή φάση θα πρέπει να σχηματιστεί πρώτη, γιατί σε αυτή την φάση, ο υπερκορεσμός είναι υψηλότερος. Ωστόσο, όσο ο ρυθμός πυρηνοποίησης εξαρτάται από την διεπιφανειακή ενέργεια όσο και από τον βαθμό υπερκορεσμού, η πιο διαλυτή φάση μπορεί να καταβυθιστεί πρώτη, αν η διεπιφανειακή ενέργεια του κρίσιμου πυρήνα αυτής της φάσης είναι χαμηλότερη από αυτήν του κρίσιμου πυρήνα της λιγότερο διαλυτής φάσης. Έχοντας την μεγαλύτερη διαλυτότητα, το αρχικό ίζημα μπορεί ωστόσο, ξαφνικά να μετασχηματιστεί σε μια λιγότερο διαλυτή φάση. Αυτή η συμπεριφορά, κατά την οποία το ασταθές πολύμορφο σχηματίζεται πρώτο, ή με άλλα λόγια οι κινητικοί παράγοντες υπερισχύουν των

θερμοδυναμικών, αναφέρονται ως ο νόμος σταδίων του Ostwald: συμβαίνει συχνά σε συστήματα των οξειδίων του σιδήρου [17].

Η **ετερογενής πυρηνοποίηση** επέρχεται όταν η παρουσία μιας στερεής φάσης μειώνει την ενέργεια ΔG_N και αυτό οδηγεί στην αύξηση του ρυθμού πυρηνοποίησης J_N . Το υπόστρωμα μπορεί να είναι μικροσκοπικά σωματίδια μιας ξένης φάσης ή κρύσταλλοι (seeds) της φάσης η οποία κρυσταλλώνεται.

Η ετερογενής πυρηνοποίηση μπορεί να λάβει χώρα σε ένα χαμηλότερο επίπεδο υπερκορεσμού από αυτό που απαιτείται στην ομογενή πυρηνοποίηση. Η σταθερότητα ενός ξένου στερεού ως υπόστρωμα είναι κυρίως μια ερώτηση του βαθμού ταυτοποίησης μεταξύ του τύπου της δομής και των ατομικών αποστάσεων, παρά της χημικής ομοιότητας των δύο στερεών. Με μία καλή ταύτιση μεταξύ των δομών του κρυστάλλου και του υποστρώματος (<20% διαφορά) η διαφορά της διεπιφανειακής ελεύθερης ενέργειας μεταξύ μιας κρυσταλλικής φάσης και ενός υποστρώματος είναι χαμηλότερη από αυτήν μεταξύ της ίδιας κρυσταλλικής φάσης και του διαλύματος, έτσι η πυρηνοποίηση διευκολύνεται [17].

4.4.2 Ανάπτυξη των κρυστάλλων

Για την ανάπτυξη κρυστάλλων απαιτείται ένας ορισμένος βαθμός υπερκορεσμού όμως αρκετά μικρότερος από αυτόν της πυρηνοποίησης. Η ανάπτυξη κρυστάλλων περιλαμβάνει έναν αριθμό βημάτων όπως η διάχυση των σχηματιζόμενων μονάδων στην επιφάνεια του κρυστάλλου καθώς και διεργασίες διάχυσης και απορρόφησης της ίδιας της επιφάνειας. Ο συνολικός ρυθμός της ανάπτυξης καθορίζεται από το πιο αργό από αυτά τα βήματα.

Η δομή των κρυστάλλων διέπεται από τους ρυθμούς ανάπτυξης των διαφορετικών φάσεων. Αυτές οι φάσεις οι οποίες αναπτύσσονται αργά, έχουν την τάση να παραμένουν, ενώ οι γρήγορα αυξανόμενες φάσεις ελαχιστοποιούνται. Ξένα σώματα τα οποία απορροφούνται στην επιφάνεια των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων μπορεί να αυξήσουν τους ρυθμούς με τους οποίους οι διαφορετικές φάσεις αναπτύσσονται και έτσι προκαλούν αλλαγή στην δομή του κρυστάλλου.

Αυτό είναι ένα συνήθες φαινόμενο στα συστήματα των οξειδίων του σιδήρου [17].

4.5 Εφαρμογές και χρήσεις των οξειδίων του σιδήρου

Οι μαγνητικές ιδιότητες των οξειδίων του σιδήρου χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών όπως μαγνητικές επικαλύψεις, μαγνητικά μέσα εγγραφής, καταλύτες, ferrofluids, μαγνητικές απεικονίσεις και θεραπευτικές μεθόδους [18, 19, 20, 21]. Αυτές οι εφαρμογές απαιτούν υλικά νανοδιαστάσεων, με συγκεκριμένη δομή, επιφανειακά χαρακτηριστικά και μαγνητικές ιδιότητες.

Στις εφαρμογές μαγνητικών μέσων εγγραφής, τα υλικά πρέπει να έχουν σταθερή αλλά και μεταβλητή μαγνητική κατάσταση, η οποία δεν επηρεάζεται εύκολα από θερμοκρασιακές διακυμάνσεις [22]. Ο μαγκεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) είναι πολύ χρήσιμος σε τέτοιες εφαρμογές, λόγω της χημικής και φυσικής του σταθερότητας. Ο μαγνητίτης χρησιμοποιείται σε ferrofluids για επικαλύψεις υψηλής αντοχής σε διαστημικές εφαρμογές. Τα ferrofluids περιέχουν υπερ-παραμαγνητικά σωματίδια νανοδιαστάσεων διεσπαρμένα σε υδατικό ή οργανικό μέσο [23,24]. Στις βιολογικές εφαρμογές χρησιμοποιούνται τα υλικά αυτά λόγω της βιοσυμβατότητας και της χαμηλής τοξικότητά τους στο ανθρώπινο σώμα [25]. Έχουν βιοιατρικές εφαρμογές όπως στην απεικόνιση της μαγνητικής τομογραφίας (MRI) [26] και στη μεταφορά και

αποδέσμευση φαρμακευτικών ουσιών στον οργανισμό [27]. Επίσης, μαγνητικά σωματίδια χρησιμοποιούνται στη μέθοδο της υπερθερμίας για τη θεραπεία του καρκίνου[28]. Σε υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια όταν εφαρμόζεται εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο μπορούν να θερμανθούν τοπικά και να κάψουν τον καρκινικό όγκο σε θερμοκρασίες $\sim 45^{\circ}\text{C}$, στην θερμοκρασία αυτή οι υγιείς ιστοί δεν παθαίνουν μη-αναστρέψιμες ζημιές ενώ οι καρκινικοί ιστοί καταστρέφονται [28]. Επιπλέον, ο μαγνητίτης και ο αιματίτης χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε αρκετές σημαντικές βιομηχανικές αντιδράσεις, όπως είναι η σύνθεση αμμωνίας (NH_3) [17] καθώς και σε απομάκρυνση βλαβερών ουσιών όπως το εξασθενές Χρώμιο [29] και οξέα βαφών των βιομηχανιών [30] από το νερό.

Όπως τονίστηκε και παραπάνω, πολλές από τις χρήσιμες ιδιότητες των οξειδίων του σιδήρου εξαρτώνται από τη διαδικασία παρασκευής των νανοσωματιδίων. Η μέθοδος παρασκευής παίζει ρόλο στο μέγεθος των σωματιδίων, στο σχήμα, στα επιφανειακά χαρακτηριστικά και επομένως καθορίζει και την εφαρμογή στην οποία θα χρησιμοποιηθούν.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]William D. Callister, JR.,Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, 5^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα,2004.
- [2]Goldman Alex, Modern Ferrite Technology, 2nd Edition, Springer, USA, 2006.
- [3]R.M. Cornell, U. Schwertmann, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, 2nd Completely Revised and Extended Edition,Wiley-VCHVerlag GmbH & Co., 2003.
- [4]Bragg W.H (1915) The structure of magnetite and spinels, Nature 95 : 561.
- [5]Neel L., Proprietes magnetiques des ferrites: ferrimagnetisme et antiferromagnetisme. Ann.Phys.,1948, 3: 137-198.
- [6]Coey J.M.D. & Khalafalla D., Superparamagnetic γ -Fe₂O₃, Phys.Stat.Sol., 1972, A11:229-241.
- [7]I. Nedkov, T. Merodiiska, L. Slavov, R.E. Vandenberghe, Y. Kusano, J. Takada, Surface oxidation, size and shape of nano-sized magnetite obtained by coprecipitation, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 300 (2006) 358–367.
- [8]S.Bandow, K.Kimura, Jpn J Appl Phys, 26 (5), (1987), 713-717.
- [9]V. Chhabra, P.Ayyub, Mater Lett, 26 (1), (1996), 21-26.
- [10]S. Harmada, E.Matijevic, J.Chem. Soc., Faraday Trans I, 78 (7),(1982), 2147-2156.
- [11]G.Visalakshi, G.Venkatesuaran, Mater. Res. Bull., 28 (8), 1993, 829-835.
- [12]H.Iida , K. Takayanagi , T. Nakanishi , T. Osaka, Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis, Journal of Colloid and Interface Science 314 (2007) 274–280.
- [13]Q.Yitai, X.Yi, H.Chuan, L. Jing, C. Zuyao, Hydrothermal preparation and characterization of ultrafine magnetite powders, Materials Research Bulletin, Vol. 29, No.9, 1994, pp 953-957.
- [14]D. Chen and R. Xu, Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline Fe₃O₄ powders, Materials Research Bulletin, Vol. 33, No. 7, 1998, pp. 1015–1021.
- [15]T.Sugimoto, Y.Wang, H. Itoh, A. Muranatsu, Colloids Surf.A, (70), 1993, pp167.
- [16]H.Itoh, T.Sugimoto, Systematic control of size, shape, structure, and magnetic properties of uniform magnetite and maghemite particles, Journal of Colloid and Interface Science, 265, (2), 2003, pp 283-295.

- [17]U.Schwertmann, R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, 2nd completely revised and extended edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany),2000.
- [18]C.Xu, A.S. Teja, *J. of supercritical fluids*, 39 (1), 2006, pp135-141.
- [19]Y. Qiang, J.Antony, *J. of nanorticles research*, 8 (3-4), 2006, pp-489-496.
- [20]C. Li, Y.Shen, *Catalysis Communications* , 9(3) ,2008, pp 355-361.
- [21]L.D. Huber, *Small*, 5, 2005, p 482.
- [22]T.Oasaka, T.Matsunaga, *Anal.Bioanal,Chem.*, 384, (2006), p593.
- [23]R.P. Bhatt, *Magnetic-fluid-based smart centrifugal switch*, *J. Magn. Magn. Mater.* 252 (2002) 347–349.
- [24]A.Durdureanu-Angheluta, L.Pricop, I.Stoica, C.A.Peptu, A.Dascalu, N.Marangoci, F.Doroftei, H.Chiriac, M.Pinteala, B.C.Simionescu, *Synthesis and characterization of magnetite particles covered with a-trietoxysilil-polydimethylsiloxane*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010), 2956–2968.
- [25]A.K. Gupta, M. Gupta, *Synthesis and surface engineering of iron oxide NPs for biomedical applications*, *Biomaterials* 26 (2005) 3995-4021.
- [26]P. Pouponneau, J.C. Leroux, S. Martel, *Magnetic nanoparticles encapsulated into biodegradable microparticles steered with upgraded magnetic resonance imaging system for chemoembolization*, *Biomaterials* 30 (2009) 6327-6332.
- [27]M. Rahimi , A. Wadajkar, K. Subramanian, M. Yousef, W .Cui, J.T. Hsieh, K.T. Nguyen, *In vitro evaluation of novel polymer-coated magnetic nanoparticles for controlled drug delivery*, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* Vol. 6, (2010) 672-680.
- [28]J. Qu, G. Liu, Y. Wang, R. Hong, *Preparation of Fe₃O₄-chitosan nanoparticles used for hyperthermia*, *Advanced Powder Technology* Vol. 21, Issue 4,(2010) 461-467.
- [29]B.Geng, Z.Jin, T.Li, X.Qi, *Preparation of chitosan-stabilized Fe⁰ nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water*, *Science of total Environment* 407 (2009) 4994-5000.
- [30]X. Luo, Y. Zhan, Y. Huang, L. Yang, X. Tu, S. Luo, *Removal of water-soluble acid dyes from water environment using a novel magnetic molecularly imprinted polymer*, *Journal of Hazardous Materials* 187 (2011) 274–282.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

“Τεχνικές Χαρακτηρισμού των Υλικών”

5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται εν συντομία διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού των υλικών όπως είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), η Οπτική μικροσκοπία, η περίθλαση ακτίνων-X (XRD), η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR), η τεχνική προσδιορισμού του μοριακού βάρους των πολυμερών (ιξωδόμετρο Ubbelohde) καθώς και τεχνικές μέτρησης χαρακτηριστικών των μαγνητικών υλικών όπως της μαγνητικής επαγωγής ή της μαγνήτισης με μαγνητόμετρο δομούμενου δείγματος VSM και SQUID. Τέλος, οι τεχνικές χαρακτηρισμού των μαγνητικών υλικών διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Στις τεχνικές που πραγματοποιείται άμεση μέτρηση μεταβολής της μαγνήτισης.
- Στις τεχνικές που μετρούν έμμεσα μεταβολές της μαγνήτισης μέσω της μέτρησης άλλων φυσικών παραμέτρων του υλικού.

5.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Ένα από τα πιο ισχυρά και αποτελεσματικά όργανα για τη μελέτη της μικροδομής των υλικών είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, το οποίο επιτρέπει την μεγεθυμένη απεικόνιση ενός αντικειμένου (δείγματος) με διακριτική ικανότητα της τάξης του nm, μέσω της αλληλεπίδρασής του με μία δέσμη ηλεκτρονίων. Ο χειρισμός της δέσμης των ηλεκτρονίων που προσπίπτει στο δείγμα, όσο και εκείνων που σκεδάζονται (περιθλώνται) από αυτό, γίνεται με τη βοήθεια μαγνητικών φακών. Υπάρχουν διαφόρων ειδών ηλεκτρονικά μικροσκόπια, τα οποία, ανάλογα με τον βασικό μηχανισμό αλληλεπίδρασης είναι γνωστά ως: (α) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης, (β) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Ανάκλασης, (γ) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Εκπομπής, (δ) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, (ε) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Υψηλής Τάσης, κ.α.

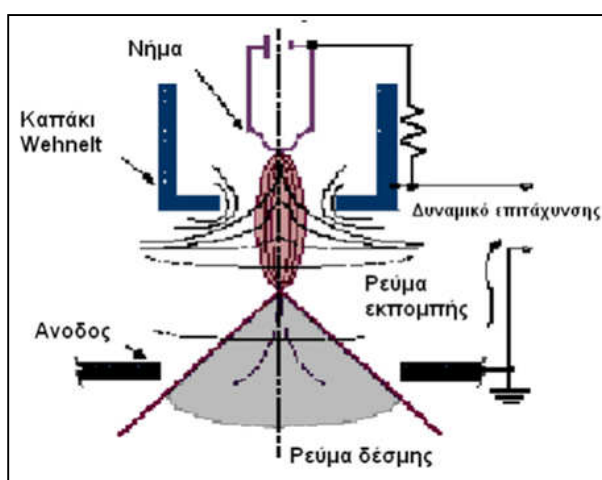
Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) είναι μία τεχνική με την χρήση της οποίας μπορούμε να αποκτήσουμε μία λεπτομερειακή άποψη της επιφανειακής μορφολογίας των στερεών. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην εξέταση μίας επιφάνειας, με παλινδρομική σάρωση με μία εξαιρετικά εστιασμένη δέσμη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

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

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

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

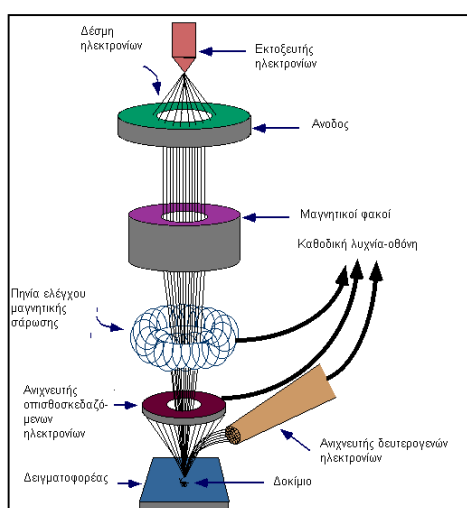
Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η άνοδος κατευθύνει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους. Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου, δηλαδή το νήμα καίγεται. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει. Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current – 100 μ A). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο καπάκι (Wehnelt cap aperture). Όσο πιο κοντά είναι, τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής [1].



Εικόνα 1. Σχηματική αναπαράσταση του εσωτερικού του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη. Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size). Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδικά τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση αντλιών.

Περιλαμβάνει τους διάφορους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector, GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) [1].

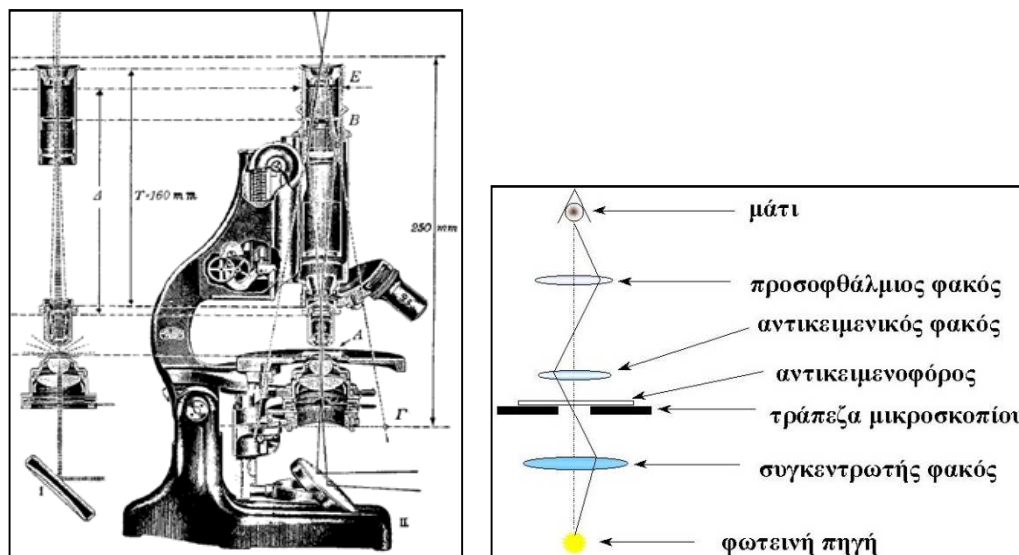


Εικόνα 2. Μέθοδος σάρωσης επιφάνειας ενός δείγματος στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

5.3 Οπτική Μικροσκοπία

Το οπτικό μικροσκόπιο είναι οπτικό σύστημα για την παρατήρηση αντικειμένων υπό μεγέθυνση, με τη βοήθεια του φωτός. Η παρατήρηση μπορεί να γίνεται είτε μέσω του ανακλώμενου είτε μέσω του διερχόμενου, από τα προς παρατήρηση αντικείμενα, φωτός. Το απλούστερο μικροσκόπιο είναι ο απλός μεγεθυντικός φακός, ο οποίος όμως δεν ξεπερνά μία μέγιστη μεγέθυνση της τάξης του είκοσι (20×) στην καλύτερη περίπτωση. Το σύνθετο μικροσκόπιο είναι ένα οπτικό όργανο που χρησιμοποιείται για την παρατήρηση, υπό μεγέθυνση (μέχρι και 2000×), αντικειμένων που βρίσκονται κοντά στον παρατηρητή. Αποτελείται από τέσσερα βασικά στοιχεία: (α) μία πηγή φωτός, (β) έναν συγκεντρωτικό φακό, (γ) έναν αντικειμενικό φακό, και (δ) έναν προσοφθάλμιο φακό. Το αντικείμενο τοποθετείται πολύ κοντά σε ένα συγκλίνοντα

φακό (τον αντικειμενικό φακό), πολύ μικρής εστιακής απόστασης, ο οποίος σχηματίζει ένα πραγματικό είδωλό του. Το είδωλο αυτό μεγεθύνεται από έναν άλλο συγκλίνοντα φακό (τον προσοφθάλμιο φακό), ο οποίος σχηματίζει ένα φανταστικό είδωλο σε μια απόσταση από το μάτι που βρίσκεται ανάμεσα στην ελάχιστη και τη μέγιστη απόσταση ευκρινούς οράσεως. Το μάτι παρατηρεί αυτό το είδωλο. Το μήκος του σωλήνα του μικροσκοπίου έχει συνήθως σταθερό μήκος (τυπικά 160 mm) [2].



Εικόνα 3. Οπτικό μικροσκόπιο

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

Δύο άλλα μεγέθη, τα οποία χαρακτηρίζουν επίσης ένα μικροσκόπιο είναι το αριθμητικό άνοιγμα ($NA = \text{Numerical Aperture}$) και η διακριτική ικανότητα ($R =$

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

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

Λαμβάνοντας υπόψη αυτήν τη διακριτική ικανότητα του ματιού ($R_e = 200 \mu\text{m}$), και τη διακριτική ικανότητα του συγκεκριμένου αντικειμενικού φακού, R_m μπορούμε να υπολογίσουμε τη μέγιστη χρήσιμη μεγέθυνση ενός μικροσκοπίου, $M = R_e / R_m$, η οποία μπορεί να κυμαίνεται από 500 μέχρι 800, για τα δύο παραπάνω παραδείγματα, χωρίς και με εμβάπτιση του αντικειμενικού σε σταγόνα λαδιού, αντίστοιχα. Στις περιπτώσεις που η ολική μεγέθυνση είναι μεγαλύτερη από τη μέγιστη χρήσιμη μεγέθυνση, κατά περίπτωση, έχουμε τη λεγόμενη «κενή μεγέθυνση», δεδομένου ότι δεν είναι δυνατόν να διακριθεί καμία επιπλέον λεπτομέρεια με την περαιτέρω αύξηση της μεγέθυνσης. Μία άλλη σημαντική παράμετρος κάθε μικροσκοπίου είναι το βάθος πεδίου (DOF = Depth of Field), το οποίο ορίζεται ως η διαμήκης απόσταση στο πεδίο του δείγματος εντός της οποίας οι λεπτομέρειες του αντικειμένου απεικονίζονται με ένα αποδεκτό βαθμό εστίασης.

Τα μικροσκόπια που περιγράψαμε προηγουμένως, συνήθως λειτουργούν χρησιμοποιώντας ειδικές τεχνικές φωτισμού και απεικόνισης, οι οποίες προσαρμόζονται κάθε φορά στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του παρατηρούμενου δείγματος. Μεταξύ αυτών των τεχνικών φωτισμού και απεικόνισης, η λειτουργία με φωτισμό φωτεινού πεδίου είναι η πλέον συνηθισμένη. Κατά τη λειτουργία με φωτισμό φωτεινού πεδίου η δέσμη φωτισμού εστιάζεται επί του δείγματος, κατά μήκος του οπτικού άξονα του συστήματος, σε γεωμετρία είτε ανάκλασης είτε διάδοσης, οπότε ο μηχανισμός απεικόνισης είναι η σκέδαση ή η απορρόφηση αντίστοιχα.

Κατά τη λειτουργία με φωτισμό σκοτεινού πεδίου η δέσμη φωτισμού εστιάζεται επί του δείγματος αφού το κεντρικό μέρος της αποκοπεί από κατάλληλο δίσκο αποκοπής. Με τον τρόπο αυτό, στον αντικειμενικό φακό εισέρχονται μόνο σκεδαζόμενες ακτίνες, και επομένως είναι ο κατάλληλος τρόπος λειτουργίας για την παρατήρηση δειγμάτων που παρουσιάζουν χαμηλή αντίθεση (contrast) σε ανάκλαση ή διάδοση αλλά έχουν λεπτομέρειες οι οποίες σκεδάζουν έντονα το φως. Άλλη τεχνική φωτισμού και απεικόνισης είναι η λειτουργία με χρήση πολωμένου φωτός,

κατά την οποία δύο πολωτές, διασταυρωμένοι μεταξύ τους, παρεμβάλλονται, ο μὲν ἓνας μεταξύ πηγῆς καὶ αντικειμένου ὁ δὲ ἄλλος μεταξύ αντικειμενικοῦ καὶ προσοφθάλμιου φακοῦ. Ἡ τεχνικὴ αὐτὴ χρησιμοποιεῖται γιὰ τὴν παρατήρηση διπλοθλαστικῶν ἢ φωτο-ελαστικῶν δειγμάτων, καὶ εἶναι πολὺ χρήσιμη γιὰ τὴν παρατήρηση ανισότροπων σκοτεινῶν δειγμάτων, ὅταν μελετώνται κατανομές φάσεων, μέγεθος καὶ προσανατολισμὸς κρυσταλλικῶν κόκκων, κρυσταλλικὲς διδυμίες κ.ά. [2].

5.4 Περίθλαση Ακτίνων X - XRD

Ἡ μέθοδος XRD ἢ ἀλλιῶς Τεχνικὴ Περίθλασης ακτίνων X εἶναι μίᾳ ἀναλυτικῆς τεχνικῆς ἢ ὁποῖα μπορεῖ νὰ δώσει ποιοτικὲς πληροφορίες ὡς πρὸς τὸ εἶδος τῶν ενώσεων πού υπάρχουν σὲ ἓνα στερεὸ δεῖγμα. Μπορεῖ ἐπίσης νὰ δώσει πληροφορίες γιὰ τὶς διαστάσεις τῶν μοναδιαίων κυψελίδων καθὼς ἐπίσης καὶ νὰ διευθετήσῃ διάφορα κρυσταλλικὰ υλικά. Ὄταν μίᾳ δέσμη ακτίνων X παράγεται ἀπὸ ἓνα σωλήνα καθοδικῶν ακτίνων καὶ προσκρούει στὴν ἐπιφάνεια ἐνὸς κρυστάλλου μὲ κάποια γωνία θ . Ἐνα τμήμα αὐτῆς σκεδάζεται ἀπὸ τὸ ἐπιφανειακὸ στρώμα τῶν ἀτόμων. Τὸ μὴ σκεδαζόμενον τμήμα τῆς δέσμης εἰσέρχεται στὸ δεῦτερο στρώμα τῶν ἀτόμων, ὅπου καὶ πάλι ἓνα τμήμα σκεδάζεται καὶ τὸ ὑπόλοιπο εἰσέρχεται στὸ τρίτο στρώμα. Τα παραπάνω ἰσχύουν μόνον ὅταν ἰσχύει ὁ νόμος τοῦ Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$). Ὁ νόμος τοῦ Bragg συνδέει τὸ μήκος κύματος τῆς ηλεκτρομαγνητικῆς ακτινοβολίας μὲ τὴ γωνία περίθλασης καὶ τὴν ἀπόσταση μεταξύ τῶν χωροθετημένων κέντρων τοῦ κρυστάλλου. Αὐτὲς οἱ περιθλώμενες ακτίνες X ἀνιχνεύονται, ἐπεξεργάζονται καὶ υπολογίζονται. Οἱ προϋποθέσεις γιὰ νὰ ἔχουμε περίθλαση ακτίνων X εἶναι οἱ ἐξῆς :

1. Θα πρέπει οἱ ἀποστάσεις μεταξύ τῶν στρωμάτων τῶν ἀτόμων πρέπει νὰ εἶναι περίπου ἴδιες μὲ τὸ μήκος κύματος ακτινοβολίας
2. ὅπως ἐπίσης καὶ τὰ κέντρα σκέδασης πρέπει νὰ κατανέμονται στὸ χῶρο μὲ υψηλὴ κανονικότητα.

Οἱ τεχνικὲς περίθλασης τῶν ακτίνων X βασίζονται στὸ ὅτι τὸ φάσμα περίθλασῆς τους εἶναι μοναδικὸ γιὰ κάθε κρυσταλλικὴ οὐσία.

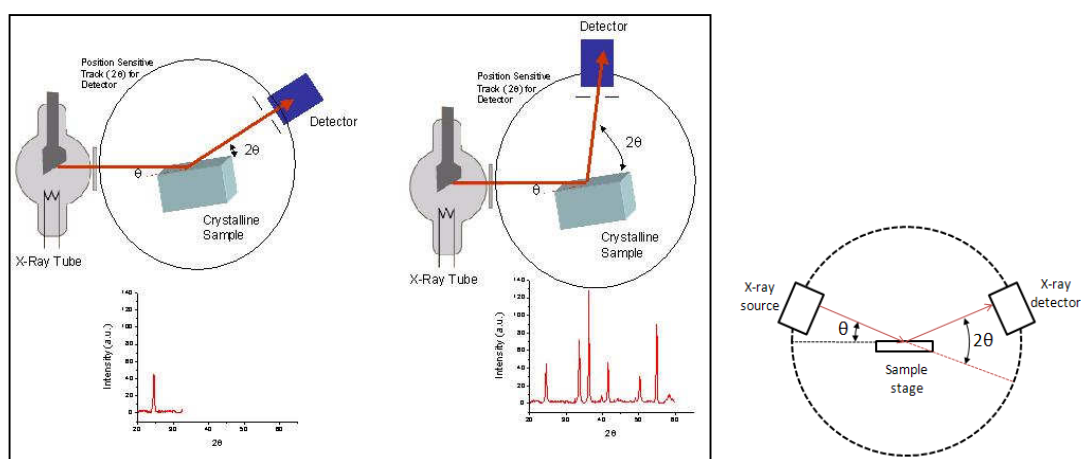
Τὰ περιθλασίμετρα ακτίνων – X ἀποτελοῦνται ἀπὸ τρία βασικὰ στοιχεῖα :

- i. ἓνα σωλήνα καθοδικῶν ακτίνων (X – Ray tube)
- ii. ἓνα φορέα δείγματος (sample holder)
- iii. ἓναν ἀνιχνευτὴ ακτίνων – X (X – Ray Detector)

Οἱ ακτίνες – X παράγονται σὲ ἓνα σωλήνα καθοδικῶν ακτίνων, θερμαίνοντας ἓνα λεπτὸ νήμα (συνήθως βολφραμίου) ὥστε νὰ παραχθοῦν ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια ἐπιταχύνονται μὲ τὴ βοήθεια μίᾳς διαφορᾶς δυναμικοῦ καὶ βομβαρδίζουν τὸ στόχο. Ὄταν τὰ ηλεκτρόνια ἀποκτήσουν ἀρκετὴ ἐνέργεια ὥστε νὰ μποροῦν νὰ ἐκτοπίσουν τὰ ηλεκτρόνια τοῦ ἐσωτερικοῦ φλοιοῦ τοῦ δείγματος – στόχου, παράγονται χαρακτηριστικὰ φάσματα ακτίνων X. Οἱ ακτίνες φιλτράρονται μὲσω μονοχρωμάτορα ὁ ὁποῖος ἀπαιτεῖται γιὰ νὰ ἐπιτυγχάνεται μονοχρωματικὴ ακτινοβολία X ἢ ὁποῖα εἶναι ἀναγκαῖα γιὰ τὴν περίθλαση.

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

Το όργανο το οποίο χρησιμοποιείται για να ελέγχει τη γωνία και την περιστροφή του δείγματος ονομάζεται γωνιόμετρο [3].



Εικόνα 4. Τεχνική περίθλασης ακτίνων-X.

5.5 Φασματοσκοπία Υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier – FTIR

«...Η υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού κατά Φουριέ(FT-IR) είναι ένα ισχυρό εργαλείο για τους τύπους χημικών δεσμών σε ένα μόριο με την παραγωγή ενός φάσματος υπέρυθρης απορρόφησης που είναι ένα μοριακό "δακτυλικό αποτύπωμα"...»

Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος βρίσκεται μεταξύ της ορατής περιοχής και της περιοχής των μικροκυμάτων και διακρίνεται σε τρεις επιμέρους περιοχές, το εγγύς υπέρυθρο (800nm – 2,5μm) το κύριο υπέρυθρο (2,5μm – 50μm) και το άπω υπέρυθρο (50μm – 1000μm). Η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μία αναλυτική τεχνική, η οποία βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μίας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής.

Αρχή λειτουργίας του οργάνου

Το οπτικό σύστημα σε ένα φασματομέτρο FTIR είναι πολύ απλό: το συμβολόμετρο απαιτεί δύο καθρέφτες, μια υπέρυθρη πηγή φωτός, έναν υπέρυθρο ανιχνευτή, και έναν διαχωριστή δέσμης ή beamsplitter.

A) Η πηγή φωτός

εκπέμπει σε όλη την υπέρυθη περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η πηγή φωτός είναι μια λάμπα με νήμα Ni-Cr (Nichrome). Άλλες πηγές φωτός χρησιμοποιούν νήμα Nernst (ZrO ή άλλα οξειδία σπάνιων γαιών) ή λάμπα υδραργύρου. Το κυριότερο μειονέκτημα των πηγών φωτός είναι η άνιση κατανομή ενέργειας σε σχέση με το μήκος κύματος και η μικρή ένταση τους. Η λάμπα Globar έχει σημαντικά μεγαλύτερη ένταση (κατασκευάζεται από καρβίδιο του πυριτίου) και χρησιμοποιείται σε καλής ποιότητας φασματοφωτόμετρα IR. Επίσης, χρησιμοποιείται στα φασματοφωτόμετρα IR με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform IR).

Ο μονοχρωμάτορας είναι ένα σύστημα λεπτών σχισμών (slits) καθρεπτών, γυάλινων πρισμάτων και του φράγματος περίθλασης που αναλύει την ακτινοβολία σε ξεχωριστές λουρίδες φωτός με διαφορετικό μήκος κύματος. Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν πρίσματα NaCl που δεν απορροφούν την ακτινοβολία IR, αλλά στα νεότερα φασματοφωτόμετρα ο μηχανισμός του φράγματος περίθλασης είναι πιο αποτελεσματικός.

Υπάρχουν τουλάχιστον δύο σχισμές στο όλο σύστημα του μονοχρωμάτορα. Οι σχισμές εισαγωγής και εξαγωγής, των οποίων το άνοιγμα μεταβάλλεται ανάλογα με το μήκος κύματος του φωτός. Η μείωση της σχισμής αυξάνει τη διακριτική ικανότητα ή βαθμό διαχωρισμού του φασματοφωτομέτρου, αλλά συγχρόνως μειώνει την ένταση του φωτός και απαιτείται σημαντική ενίσχυση του σήματος μέσα στον ανιχνευτή. Ακτινοβολίες διαφορετικών μηκών κύματος μπορούν να ληφθούν περιστρέφοντας το φράγμα σε σχέση με την κατεύθυνση της δέσμης του φωτός από την πηγή, σαρώνοντας (scanning) έτσι τις διάφορες συχνότητες (ή μήκη κύματος) της ακτινοβολίας IR.

B) Ανιχνευτής(detector)

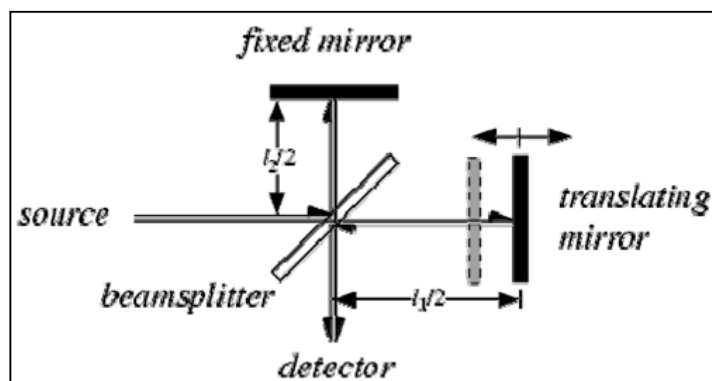
είναι το τμήμα του φασματοφωτομέτρου που δέχεται τη δέσμη μετά το φράγμα περίθλασης και "ανιχνεύει" ποσοτικά το ποσοστό της απορροφούμενης ακτινοβολίας από το δείγμα της ουσίας. Αυτό είναι συνήθως κλεισμένο πίσω από ένα διαφανές παράθυρο ώστε να προστατεύεται από το περιβάλλον. Επίσης, συνδέεται με τα ηλεκτρονικά του οργάνου και η λειτουργία του στηρίζεται στην μετατροπή της υπέρυθρης έντασης σε ηλεκτρικό σήμα. Το σήμα στην συνέχεια γίνεται δυναμικό το οποίο ενισχύεται και μετατρέπεται σε ψηφιακό σήμα, πριν μέσω του μετασχηματισμού *Fourier* παραχθεί το τελικό φάσμα. Τα σημερινά φασματοφωτόμετρα IR χρησιμοποιούν θερμικούς ανιχνευτές, δηλαδή η ακτινοβολία μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια και η μεταβολή της θερμοκρασίας μετρείται με ένα θερμοστοιχείο.

Η λειτουργία του θερμοστοιχείου στηρίζεται στο ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του ηλεκτρικού δυναμικού. Καθώς οι δύο δέσμες φωτός (μία του δείγματος και μία του δείγματος αναφοράς, που στην περίπτωση του IR είναι η δέσμη φωτός που περνάει μέσα από τον αέρα) πέφτουν εναλλασσόμενες πάνω στον ανιχνευτή, με τη βοήθεια ενός περιστρεφόμενου δίσκου-καθρέφτη κοφτήρα (chopper or rotating sector mirror), το δυναμικό του θερμοστοιχείου μεταβάλλεται με το χρόνο, καθώς το δείγμα απορροφά ενέργεια από τη δέσμη φωτός.

Γ) Το συμβολόμετρο (interferometer)

είναι μια πλάκα (A) κατασκευασμένη από ημιδιαφανές υλικό, συνήθως KBr που δεν απορροφά την IR, και κατεργασμένη κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ανακλά το 50% της

ακτινοβολίας που πέφτει πάνω της. Η πλάκα διαιρεί την ακτινοβολία σε δύο ίσα μέρη και στέλνει το $\frac{1}{2}$ στον καθρέφτη M_1 και το άλλο $\frac{1}{2}$ στον καθρέφτη M_2 .



Εικόνα 5. Συμβολόμετρο

Οι δύο δέσμες ανακλώνται στους καθρέπτες και γυρνούν στην πλάκα-διαχωριστή (plate-beamsplitter) της δέσμης του φωτός, όπου συνενώνονται πάλι σε μια δέσμη φωτός με κατεύθυνση το δείγμα της ουσίας και μετά στον ανιχνευτή.

Η μονοχρωματική δέσμη φωτός που εκπέμπεται από την πηγή και συνενώνεται στην πλάκα A υπόκειται σε θετική ή αρνητική συμβολή ανάλογα με τις αποστάσεις του από τους καθρέπτες M_1 και M_2 . Εάν οι αποστάσεις αυτές είναι ίσες ή διαφέρουν κατά πολλαπλάσιο του μήκους κύματος (ολόκληροι ή ακέραιοι οι αριθμοί) της μονοχρωματικής δέσμης, τότε δημιουργείται θετική συμβολή που δίνει μια δέσμη φωτός μεγάλης έντασης. Εάν όμως οι αποστάσεις της A από τους M_1 και M_2 είναι μισοί ολόκληροι αριθμοί ($1/2$, κλπ) του μήκους κύματος, τότε οι δέσμες φωτός ανακλώνται στους καθρέπτες, επανέρχονται στην A και εξουδετερώνονται.

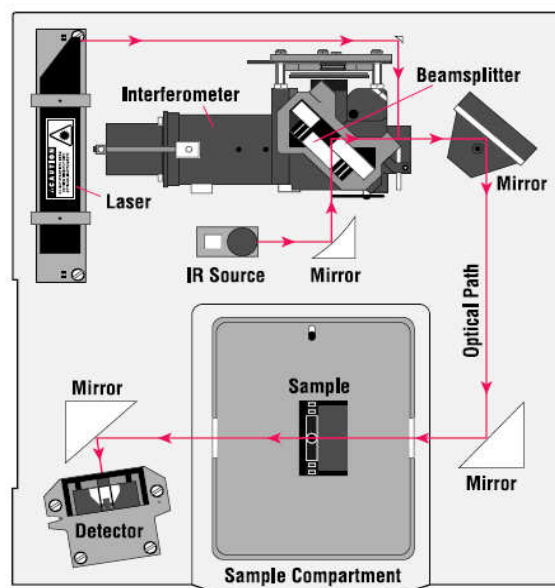
Στη μονάδα συμβολομέτρου, ο καθρέφτης M_2 κινείται αργά προς την πλάκα A ή απομακρύνεται από αυτή. Με τον τρόπο αυτό ο ανιχνευτής θα δέχεται ακτινοβολία εναλλασσόμενης έντασης λόγω φαινομένου συμβολής. Η πηγή μπορεί να εκπέμπει μια σειρά από μονοχρωματικές ακτινοβολίες (ν_1, ν_2, \dots κ.λπ) που θα δημιουργήσουν στον ανιχνευτή ένα περίπλοκο μίγμα ακτινοβολιών με εναλλασσόμενες εντάσεις. Με τη βοήθεια του μετασχηματισμού Fourier τα κενά αυτά μετατρέπονται στο κανονικό φάσμα IR. Συνήθως η καταγραφή των σημάτων στον ανιχνευτή γίνεται κάθε 0,001 sec και κάθε πληροφορία συσσωρεύεται σε ένα από τα 1000 σημεία του προγραμματισμένου φάσματος.

Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής επεξεργάζεται τις πληροφορίες (εντάσεις Απορροφήσεων σε διάφορες συχνότητες), εκτελεί τους μετασχηματισμούς Fourier σε ελάχιστα sec και παρουσιάζει κανονικό φάσμα, που έχει αναλυθεί σε 1000 σημεία, έτοιμο για καταγραφή στο βαθμολογημένο φασματογραφικό χαρτί. Η όλη διαδικασία γίνεται σε 1-2 δευτερόλεπτα, και μετά από 20-100 σαρώσεις του φάσματος ο "θόρυβος" έχει μειωθεί σημαντικά ενώ οι εντάσεις των απορροφήσεων βελτιώνονται σε σημαντικό βαθμό. Η ικανότητα διαχωρισμού των φασματικών γραμμών για το FTIR στην περιοχή $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ είναι περίπου 4 cm^{-1} .

Η ικανότητα αυτή μπορεί να βελτιωθεί με αύξηση των σημείων συγκέντρωσης πληροφοριών για το φάσμα και την απόσταση κίνησης του M_2 . Τα πλεονέκτημα του FTIR είναι η ταχύτητά του. Ενώ στη συμβατική μέθοδο κάθε σημείο εξετάζεται διαδοχικά, στο συμβολόμετρο όλα τα σημεία εξετάζονται συγχρόνως και μετά διαχωρίζονται με ταχύτατο υπολογισμό από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Με FTIR μπορεί να γίνει σάρωση όσες φορές χρειαστούν για την εξουδετέρωση του "θορύβου", να αφαιρεθεί ένα φάσμα από ένα άλλο, να μεγεθύνουμε τμήματα του φάσματος και να επεξεργασθεί στην οθόνη του υπολογιστή κ.λπ. [4-13].

A Simple Spectrometer Layout

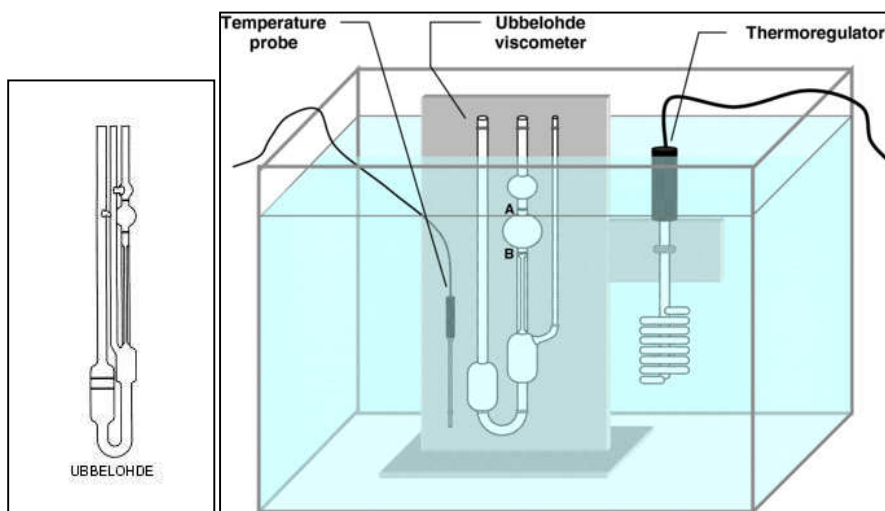


Εικόνα 6. Κάτοψη του Ftir

5.6 Ιξωδόμετρία (Ubbelohde)

Το ιξωδομέτρο Ubbelohde είναι όργανο μέτρησης που χρησιμοποιεί ως βάση μεθόδου την τριχοειδή αναρρίχηση για τη μέτρηση του ιξώδους. Η συσκευή εφευρέθηκε από τον Γερμανό χημικό Leo Ubbelohde (1877 – 1964). Προτιμάται για υψηλού ιξώδους πολυμερικά διαλύματα. Το πλεονέκτημα αυτού του οργάνου είναι ότι οι τιμές που λαμβάνονται εξαρτώνται από τη συγκέντρωση, το υγρό αιωρείται μέσα στο τριχοειδές και το γεμίζει πλήρως. Το ιξωδομέτρο θερμοστατείται σε υδατόλουτρο με αναδευτήρα σταθερής θερμοκρασίας $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ και η διάμετρος του τριχοειδούς του επιλέγεται έτσι ώστε οι χρόνοι εκροής να είναι στην περιοχή των 150-300sec.

Το ιξωδομέτρο Ubbelohde σχετίζεται με το ιξωδομέτρο Ostwald. Και τα δύο είναι σχήματος – υ και φτιαγμένα από γυαλί με ρεζερβουάρ και ένα γλόμπο μέτρησης με τριχοειδές στην άκρη. Ένα υγρό εισάγεται στο ρεζερβουάρ και ρουφιάται διαμέσου του τριχοειδούς και του γλόμπου μετρήσεως. Το υγρό αφήνεται να ταξιδέψει πίσω μέσω του γλόμπου μετρήσεως και ο χρόνος που χρειάζεται για το υγρό να περάσει μέσω των δύο βαθμονομημένων σημείων είναι μία μέτρηση για το ιξώδες. Η συσκευή Ubbelohde έχει ένα τρίτο βραχίονα που εξέρχεται από το τέλος του τριχοειδούς με ανοιχτό άκρο στην ατμόσφαιρα. Με αυτό τον τρόπο η κεφαλή πίεσης εξαρτάται μόνο από το σταθερό ύψος και όχι πια από το συνολικό όγκο του διαλύματος. Με την μέθοδο αυτή προσδιορίζουμε το μοριακό βάρος των πολυμερών με βάση το ιξώδες τους και τους χρόνους εκροής των διαλυμάτων τους [14].



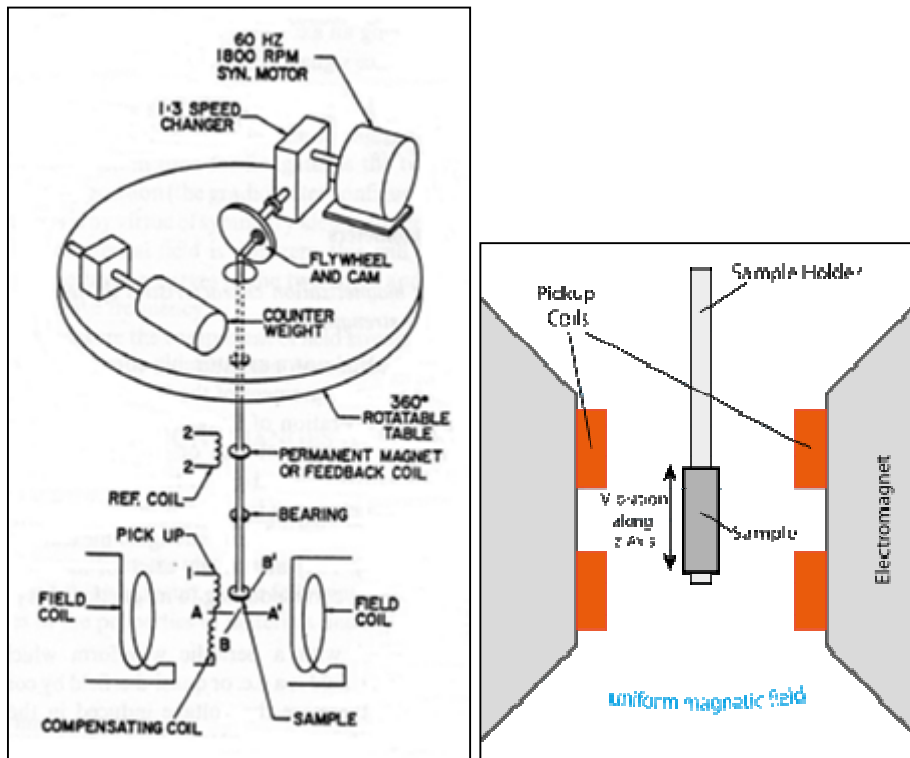
Εικόνα 7. Ιξωδόμετρο Ubbelohde

5.7 Τεχνικές μέτρησης βρόχου υστέρησης

Όλες οι τεχνικές μέτρησης του βρόχου υστέρησης βασίζονται στη μαγνητική επαγωγή που δημιουργείται στο πηνίο λήψης της συσκευής. Στις επόμενες παραγράφους παρατίθενται οι σημαντικότερες τεχνικές μέτρησης του βρόχου υστέρησης.

5.7.1 Μαγνητομετρία δονούμενου δείγματος (VSM)

Η μαγνητομετρία δονούμενου δείγματος βασίζεται στο νόμο του Faraday. Ο νόμος αυτός ορίζει ότι το μέτρο της ηλεκτρεγερτικής δύναμης που επάγεται σε ένα κύκλωμα ισούται με το ρυθμό μεταβολής της μαγνητικής ροής που διαπερνά το κύκλωμα σε σχέση με το χρόνο. Στο VSM (Vibrating Sample Magnetometer), ένα δείγμα το οποίο έχει μαγνητιστεί από ένα ομογενές μαγνητικό πεδίο ταλαντώνεται με ημιτονοειδή μορφή με ένα συγκεκριμένο πλάτος σύμφωνα με τα σταθερά πηνία ανίχνευσης. Το VSM αποτελείται από έναν ηλεκτρομαγνήτη ο οποίος παράγει το μαγνητικό πεδίο (DC), έναν μηχανισμό δόνησης ο οποίος προκαλεί ταλάντωση του δείγματος στο μαγνητικό πεδίο, και στα πηνία ανίχνευσης, τα οποία παράγουν τάση εξαιτίας της αλλαγής της ροής η οποία πηγάζει από την ταλάντωση του δείγματος. Οι μετρήσεις οι οποίες λαμβάνονται δείχνουν τη μαγνητική ροπή ως συνάρτηση του πεδίου H . Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των μαγνητικών ιδιοτήτων λεπτών υμενίων ή κρυσταλλικών συστημάτων όπως μαγνητικά οξείδια. Αυτό γίνεται εφαρμόζοντας μαγνητικό πεδίο ορισμένης έντασης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.



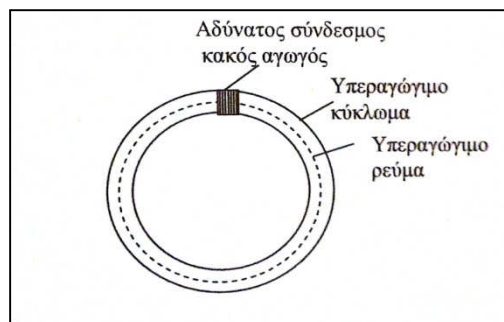
Εικόνα 8. Μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος

Το VSM μετράει τη διαφορά της μαγνητικής επαγωγής ανάμεσα σε μία περιοχή που περιέχει και που δεν περιέχει το δοκίμιο. Με αυτόν τον τρόπο παρέχει άμεση μέτρηση της μαγνήτισης M . Το δοκίμιο υποβάλλεται σε κίνηση κάθετη προς το εφαρμοζόμενο πεδίο μέσω ενός κινητήρα με στροφαλοφόρο άξονα. Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ηχείο, η δόνηση του οποίου να μεταβιβάζεται μηχανικά στο δείγμα. Κατά τη δόνηση του δοκιμίου μεταβάλλεται η μαγνητική επαγωγή και επάγεται ΗΕΔ στο πηνίο λήψης. Το πηνίο λήψης παραμένει στη θέση του και δεν ταλαντώνεται όπως το δοκίμιο. Από τις μετρήσεις αυτής της τάσης εξάγονται οι μαγνητικές ιδιότητες του κάθε δοκιμίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι επάγεται και μία δεύτερη ΗΕΔ σε ένα παρόμοιο στατικό πηνίο αναφοράς, από ένα δοκίμιο αναφοράς που μπορεί να είναι ένας μικρός μόνιμος μαγνήτης ή ένας ηλεκτρομαγνήτης. Το δοκίμιο αναφοράς δονείται συγχρόνως με το δείγμα. Για τον λόγο αυτό η φάση και το πλάτος των δύο τάσεων είναι άμεσα συνδεόμενες μεταξύ τους.

Η γνωστή τάση από το πηνίο αναφοράς, ρυθμίζεται έτσι ώστε να εξισορροπεί την τάση από το σημείο λήψης, όπου τη στιγμή αυτή αντιστοιχεί στην μαγνητική ροπή του δείγματος. Το δείγμα σε γενικές γραμμές πρέπει να είναι σχετικά μικρό για να χωρά ανάμεσα στους πόλους του ηλεκτρομαγνήτη. Για τον λόγο αυτό η μέθοδος δεν είναι αποτελεσματική στην περίπτωση προσδιορισμού της καμπύλης μαγνήτισης ή του βρόχου υστέρησης, εξαιτίας της ύπαρξης απομαγνητιστικών φαινομένων που εμφανίζονται στα δοκίμια μικρού μεγέθους. Ωστόσο είναι ιδανική μέθοδος για τη μέτρηση της μαγνήτισης κορεσμού M_s . Το σήμα λήψης στο VSM είναι εναλλασσόμενο συγκεκριμένης συχνότητας και μετρείται μέσω ενισχυτή. Το VSM μπορεί να μετρήσει μαγνητικές ροπές τόσο μικρές όσο και $5 \times 10^4 \text{ Am}^2$. Η ακρίβειά του είναι καλύτερη από 2% [15].

5.7.2 Μαγνητομετρία SQUID

Τα SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) έχουν τη μεγαλύτερη ανάλυση στη μέτρηση μαγνητικών πεδίων. Περιλαμβάνουν υπεραγωγό δακτύλιο με μικρό μονωτικό τμήμα, δηλαδή μία σήραγγα Josephson, που καλείται 'αδύνατος σύνδεσμος', όπως στην Εικόνα 9. Η μαγνητική ροή μέσω του δακτύλιου είναι κβαντισμένη όταν ο δακτύλιος είναι υπεραγωγός, αλλά ο αδύνατος σύνδεσμος επιτρέπει στη ροή παγιδευμένη στο δακτύλιο να μεταβάλλεται κατά διακριτές ποσότητες, δηλαδή κβάντα ροής $\Phi_0 = 2.067 \times 10^{-15} \text{ Wb}$. Τα SQUID μπορούν επομένως να μετρήσουν πολύ μικρές μεταβολές της ροής και η αναλυτική τους ικανότητα είναι 10^{-14} Tesla [16].



Εικόνα 9. Συσκευή σήραγγας Josephson που αποτελείται από ένα υπεραγωγό με ένα αδύνατο σύνδεσμο που είναι κακός αγωγός του ηλεκτρισμού.

Α) Μέθοδος Faraday για μικρά δείγματα

Το δείγμα είναι αρκετά μικρό ώστε να τοποθετηθεί σε περιοχή όπου η βάθμωση (grad) του πεδίου ενός ηλεκτρομαγνήτη, με κατάλληλα διαμορφωμένους πόλους να είναι σταθερό σε όλο τον όγκο του δείγματος. Για παράδειγμα στην Εικόνα 10(α) το πεδίο είναι κυρίως στη κατεύθυνση y και οι συνιστώσες και κλίση του πεδίου στις κατευθύνσεις x,z είναι μικρές, επομένως:

$$F_x = \mu_0 \chi V H_y \frac{\partial H_y}{\partial x} \quad (1)$$

όπου

μ_0 , η μαγνητική διαπερατότητα στο κενό ίση με $4\pi \times 10^{-7} \text{ (H/m)}$

χ , η μαγνητική επιδεκτικότητα του υλικού

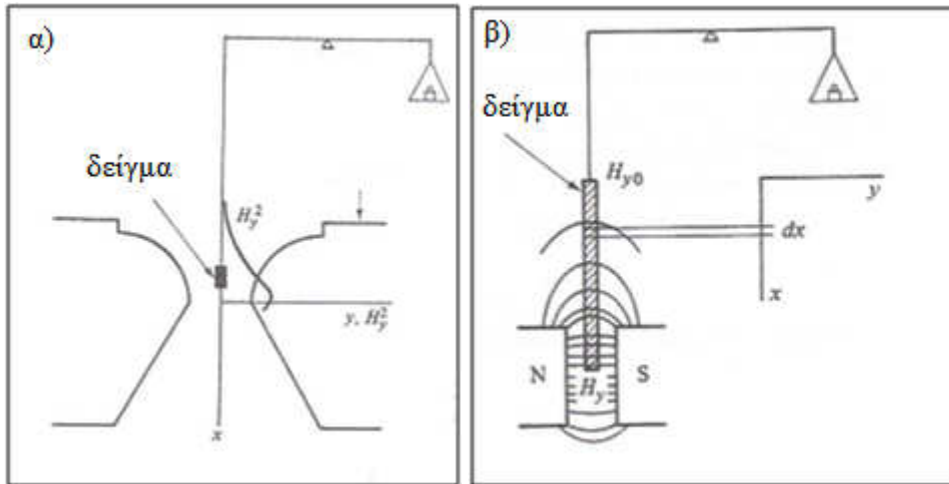
V, ο όγκος

H_y , το πεδίο στη διεύθυνση y

Όταν το πεδίο του ηλεκτρομαγνήτη ενεργοποιείται η φαινομενική μεταβολή της μάζας Δm του δείγματος μετριέται και η δύναμη F_x είναι:

$$F_x = g \Delta m \quad (2)$$

όπου g είναι η επιτάχυνση εξαιτίας της βαρύτητας. Η μέθοδος Faraday δεν είναι απόλυτη μέθοδος εξαιτίας της δυσκολίας προσδιορισμού των H_y , dH_y/dx στη θέση του δείγματος. Έχει ωστόσο μεγάλη ακρίβεια και μπορεί να βαθμονομηθεί με δείγματα γνωστής επιδεκτικότητας, καθορισμένης με τη μέθοδο Gouy [16].



Εικόνα 10. α) Μέθοδος Faraday

β) Μέθοδος Gouy

Β) Μέθοδος Gouy για μακριές ράβδους, υγρά ή σκόνη.

Αν το δείγμα είναι μακριά ράβδος, κρεμάται ώστε η μία άκρη να βρίσκεται ανάμεσα στους πόλους μαγνήτη, όπως στην Εικόνα 10(β). Η δύναμη σε μικρό τμήμα πάχους dx της ράβδου είναι:

$$dF_x = \frac{1}{2} \mu_0 (\chi - \chi_0) A dx \frac{dH_y^2}{dx} \quad (3)$$

όπου A η διατομή της ράβδου. Η συνολική δύναμη στη ράβδο είναι:

$$F_x = \int dF_x = \frac{1}{2} \mu_0 (\chi - \chi_0) A (H_y^2 - H_{y0}^2) \quad (4)$$

όπου H_y, H_{y0} είναι οι τιμές του πεδίου στα 2 άκρα. Αν η ράβδος είναι αρκετά μακριά, $H_y \gg H_{y0}$, ώστε:

$$F_x = \frac{1}{2} \mu_0 (\chi - \chi_0) A H_y^2 \quad (5)$$

Επομένως η κλίση του πεδίου dH_y/dx δεν χρειάζεται να καθορισθεί με αυτή τη μέθοδο παρά μόνο το ομοιόμορφο πεδίο στο διάκενο του μαγνήτη.

Η μέτρηση της επιδεκτικότητας συνήθως πρέπει να γίνει σε ένα εύρος τιμών της θερμοκρασίας για να πάρουμε πληροφορίες για τη μαγνητική φύση του δείγματος. Για αυτό χρειάζονται κρυοστάτες και φούρνοι αρκετά μικροί ώστε να χωρέσουν στο διάκενο μαγνήτη και να περικλείσουν το δείγμα. Η επιδεκτικότητα μάζας που ορίζεται από τη σχέση:

$$\chi_m = \frac{\chi}{\rho} \quad (6)$$

όπου ρ είναι η πυκνότητα, είναι τότε πιο χρήσιμη γιατί ο όγκος του δείγματος αλλάζει με τη θερμοκρασία ενώ η μάζα παραμένει αμετάβλητη.

Αν το δείγμα είναι υγρό ή σκόνη, τοποθετείται σε ένα μακρύ λεπτό κυλινδρικό δοχείο, π.χ. ένα γυάλινο σωλήνα, ώστε το δοχείο να είναι το μισό γεμάτο. Το δοχείο κρεμάται ανάμεσα στους πόλους μαγνήτη, ώστε η κορυφή του υγρού ή σκόνης να βρίσκεται στο μέγιστο πεδίο. Η συνολική δύναμη στο δοχείο είναι επομένως μηδέν (εφόσον η δύναμη στο πάνω και κάτω ήμισυ αλληλοαναιρούνται) και μόνο το δείγμα

δέχεται δύναμη. Διαφορετικά η δύναμη στο άδειο δοχείο πρέπει να μετρηθεί χωριστά και να αφαιρεθεί.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο μέθοδοι μέτρησης της μαγνητικής απόκρισης των δειγμάτων (VSM και SQUID), προκειμένου να προσδιοριστεί η μαγνήτιση τους [16].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]Φυλλάδιο Εργαστηριακής Άσκησης , “Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (Scanning Electron Microscope with energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-Edax))”, Μ. Κουή, Θ. Λυμπεροπούλου.
- [2]Γιάννης Δ. Χρυσουλάκης, Δημήτρης Ι. Παντελής, “ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ”, 2^η έκδοση, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα (2008)
- [3]Μαρία Όξενκιουν – Πετροπούλου, “ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ”, Β’ Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, (Αθήνα 2008)
- [4]P.G. Griffiths and J.A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Wiley, New York, 1986.
- [5]J.R. Ferraro and L.J. Basile, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Academic Press, 1985.
- [6]J.L. Koenig, *Spectroscopy of Polymers*, ACS, Washington, DC, 1992.
- [7]Cross AD. An Introduction to Practical IR Spectroscopy. Butterworths, London, 1969.
- [8]Cook BW, Jones K. A Programmed Introduction to IR Spectroscopy. Heyden and Son, London 1972.
- [9]Wright HC. Infrared Techniques. Clarendon Press, Oxford, 1973.
- [10]Bellamy LJ. The Infrared Spectra of Complex Molecules.; Methuen, London, 1975, 1981 (4th ed).
- [11]Griffiths PR. Chemical IR Fourier Transform Spectroscopy. John Wiley and Sons, New York, 1975.
- [12]Hill HC, London AG. Interpretation of IR Spectra A Program and Introduction. John Wiley and Sons, New York, 1975.
- [13]Ferraro JR, Basile LB (eds). Fourier Transform IR Spectroscopy: Techniques Using Fourier Transform Interferometry. Academic Press, London, 1984.
- [14]Will, J.C., Hernández, I., Trujillo, S., Automated Measurement of Viscosity with Ubbelohde Viscometers, Camera Unit and Image Processing Software, Simposio de Metrología 2008
- [15]ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ, “ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΚΑΙ ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΑ ΥΛΙΚΑ”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2007.
- [16]<http://www.materials.uoc.gr> (Σημειώσεις Μαγνητικών Μετρήσεων).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

“Εφαρμογές συνθέτων μαγνητικών υλικών πολυμερικής μήτρας/οξειδίων του σιδήρου”

6.1 Εισαγωγή

Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με πρόσθετο οξείδια του σιδήρου όπως ο μαγνητίτης (Fe_3O_4), ο αιματίτης ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και ο μαγκεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ελκύουν το επιστημονικό ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες. Οι ιδιότητες των οξειδίων του σιδήρου σε νανοδιαστάσεις είναι αυτές που σε συνδυασμό με τα πολυμερή μας προσφέρουν άπειρο αριθμό επιλογών των εφαρμογών τους. Εφαρμογές που αφορούν το περιβάλλον όπως η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων όπως το Cr(VI) και το As (III) και (V) από το νερό ή το έδαφος, η χρήση τους ως καταλύτες σε διάφορες χημικές αντιδράσεις, η χρήση τους στα μέσα μαγνητικής εγγραφής, στα μαγνητικά ρευστά (ferrofluids), σε αισθητήριες διατάξεις. Επίσης βιοιατρικές εφαρμογές όπως η χρήση τους ως σκιαγραφικά υλικά στην μαγνητική τομογραφία, η χρήση τους για την μεταφορά και αποδέσμευση φαρμακευτικών ουσιών στον οργανισμό, η χρήση τους στην υπερθερμία για την θεραπεία του καρκίνου, είναι αυτές που τα καθιστούν ελκυστικά υλικά για το μέλλον της ανθρωπότητας.

Διάφορες ομάδες επιστημόνων ανά τον κόσμο συνδυάζουν τις ιδιότητες των διαφόρων πολυμερών (θερμοπλαστικών και θερμοσκληρυνόμενων) όπως το πολυστυρένιο, το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο), το πολυαιθυλένιο, την πολυβινυλική αλκοόλη, τους πολυεστέρες και τις εποξειδικές ρητίνες σε σχέση με τις ιδιότητες του κάθε οξειδίου του σιδήρου για την εκάστοτε εφαρμογή που θέλουν να πετύχουν. Για τις βιοιατρικές εφαρμογές συνήθως επιλέγεται το επιτεταρτοξείδιο του σιδήρου (μαγνητίτης) ο οποίος έχει αποδειχθεί μη τοξικός για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Επιπροσθέτως, έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες απόπειρες στο πέρασμα των ετών για την σύνθεση αυτών των συνθέτων υλικών και ειδικά στη μορφή των μικροσφαιριδίων "πολυμερους/οξειδίων σιδήρου". Τεχνικές όπως αυτές του πολυμερισμού αιωρήματος, του πολυμερισμού γαλακτώματος, του πολυμερισμού μικρο-γαλακτώματος και ο πολυμερισμός της διασποράς.

Επίσης για εφαρμογές που αφορούν μέσα μαγνητικής εγγραφής, ασπίδα κατά της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και αισθητήριες διατάξεις για την ανίχνευση της παραμορφώσεως των υλικών, οι τεχνικές για την κατασκευή των συνθέτων πολυμερούς/οξειδίου του σιδήρου μπορούν να έχουν την ίδια διαδικασία με παραπάνω (δηλαδή σε μορφή μικροσφαιρών ή νανοσφαιρών), είτε και με σύνθετα υλικά που κατασκευάζονται με τη μέθοδο της χύτευσης σε καλούπι (συνήθως για θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή) και ανάλογα την εφαρμογή που θα επιλεχθεί.

Στα σύνθετα υλικά είναι πολύ σημαντική η διεπιφάνεια μήτρας-προσθέτου. Η επίδραση των διεπιφανειών στις θερμικές, μηχανικές, ή ηλεκτρικές ιδιότητες σε σύνθετα συστήματα είναι σημαντική. Η φύση της διεπιφάνειας είναι καθοριστική για τις ιδιότητες του συνθέτου είτε η ενίσχυση είναι σωματίδια (κόκκοι) είτε ίνες.

Σε ορισμένες περιπτώσεις εμφανίζεται μια διακριτή φάση που παράγεται από αντίδραση μεταξύ της μήτρας και των προσθέτων. Σε άλλες περιπτώσεις η

διεπιφάνεια μπορεί να θεωρηθεί ως επίπεδη περιοχή πάχους ορισμένων μόνο ατόμων, κατά μήκος της οποίας συμβαίνει μεταβολή των ιδιοτήτων από εκείνες της μήτρας προς τις αντίστοιχες του προσθέτου.

Υπάρχει συνεπώς στη διεπιφάνεια μια ασυνέχεια στη χημική φύση, την κρυσταλλική και μοριακή δομή, τις μηχανικές και τις άλλες φυσικές ιδιότητες. Τα χαρακτηριστικά της διεπιφάνειας καθορίζονται από την ασυνέχεια στις ιδιότητες και συνεπώς είναι ειδικά για κάθε συνδυασμό μήτρας, προσθέτου. Η φύση της σύνδεσης μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και του προσθέτου (πχ. μαγνητίτη) εξαρτάται από την ατομική διευσθέτηση και τις χημικές ιδιότητες του προσθέτου αλλά τη μοριακή διευσθέτηση και χημική σύσταση της πολυμερικής μήτρας.

6.2 Δέσμευση βαρέων μετάλλων από το νερό

Τις τελευταίες δεκαετίες με την ραγδαία ανάπτυξη των βιομηχανιών παρατηρούνται όλο και μεγαλύτερες καταστροφές στο περιβάλλον. Η μόλυνση του νερού και του εδάφους από τα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα είναι δυστυχώς πραγματικότητα, έτσι η πρόκληση των επιστημόνων είναι να μπορέσουν να την εμποδίσουν με όσα μέσα διαθέτουν. Βαρέα μέταλλα όπως το αρσενικό [As(V) και As(III)] καθώς και το εξασθενές χρώμιο [Cr(VI) και Cr(III)] από διάφορες διεργασίες των βιομηχανιών καταλήγουν στο έδαφος και το νερό.

Το αρσενικό κρίνεται ύποπτο για εμφάνιση καρκίνου του δέρματος, των πνευμόνων, του προστάτη και των νεφρών [1]. Εδώ και δεκαετίες οι επιστήμονες εφαρμόζουν διάφορες μεθόδους και τεχνολογικά μέσα για την δέσμευση του αρσενικού, τα οξείδια του σιδήρου έχουν βρεθεί αποτελεσματικά στην απομάκρυνση του στοιχείου αυτού από το πόσιμο νερό και έχουν διερευνηθεί εκτενώς. Οι Ferguson και Anderson (1974) μελέτησαν τα χαρακτηριστικά της απορρόφησης του As(V) και As(III) από το υδροξείδιο του σιδήρου [2]. Οι Pierce και Moore (1982) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η απορρόφηση του αρσενικού από το υδροξείδιο του σιδήρου εξαρτάται κυρίως από την τιμή του pH [3]. Οι Dixit και Hering (2003) μελέτησαν την απορρόφηση του As(III) και As(V) από το ένυδρο οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου, από τον γκερτίτη (goethite), και από τον μαγνητίτη, τα οποία σύνθεσαν στο εργαστήριο, και βρήκαν ότι η ρόφηση του As(V) από το ένυδρο οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου και από τον γκερτίτη είναι προτιμητέα σε σχέση με την ρόφηση του As(III) κάτω από τιμές του pH 5-6, ενώ για τιμές του pH 7-8 το As(III) απορροφάται περισσότερο από όλα τα παραπάνω οξείδια του σιδήρου [4].

Γενικά έχουν μελετηθεί πολλά από τα οξείδια του σιδήρου για την απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό, όμως μεγαλύτερη σημασία δίνεται στον αιματίτη [5] και τον μαγνητίτη [6,7], δύο από τα πιο γνωστά οξείδια.

Ένα ακόμη πολύ τοξικό στοιχείο το οποίο είναι υπεύθυνο για την εμφάνιση καρκίνου, μεταλλάξεων και τερατογενέσεων σε ζωντανούς οργανισμούς είναι το εξασθενές χρώμιο [Cr(VI)] [8]. Το εξασθενές χρώμιο βρίσκεται κυρίως με τη μορφή ανιόντων του χρωμικού άλατος και διχρωμικού άλατος σε υδατικά συστήματα, και απελευθερώνεται στο περιβάλλον κυρίως από τα απόβλητα των βιομηχανικών διεργασιών όπως η μεταλλουργία και η βυρσοδεψία. Και σε αυτή την περίπτωση τα οξείδια του σιδήρου και κυρίως ο μαγνητίτης μπορούν να συμβάλλουν στην δέσμευση του εξασθενούς χρωμίου από το έδαφος ή το νερό. Οι Yuan et.al. μελέτησαν την απομάκρυνση του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα, με δέσμευσή του από νανοσωματίδια μαγνητίτη, κατέληξαν ότι αποτελεί μια φυσικοχημική διεργασία, όπου υπάρχει ηλεκτροστατική έλξη η οποία ακολουθείται από μια οξειδοαναγωγική

διαδικασία όπου το Cr(VI) μετασχηματίζεται σε Cr(III) με πολύ χαμηλότερη τοξικότητα. Η μέθοδος αυτή της χημικής αναγωγής είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική σήμερα και οι ουσίες που παίζουν τον κυρίαρχο ρόλο για τον μετασχηματισμό αυτό είναι τα οξειδία του σιδήρου και κυρίως ο μαγνητίτης [9].

6.3 Μαγνητικά μέσα εγγραφής

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει εξελιχθεί πολύ η τεχνολογία των ηλεκτρονικών υπολογιστών και μέσων μαγνητικής εγγραφής και αποθήκευσης της πληροφορίας με όλο μικρότερες διαστάσεις. Για την εφαρμογή στα μέσα μαγνητικής εγγραφής και αποθήκευσης πληροφοριών τα σωματίδια που χρησιμοποιούνται θα πρέπει να έχουν σταθερή μαγνητική κατάσταση η οποία δεν θα επηρεάζεται από θερμοκρασιακές μεταβολές [10]. Επίσης για την βέλτιστη απόδοση στην διαδικασία εγγραφής τα σωματίδια θα πρέπει να παρουσιάζουν υψηλή συνεκτικότητα και παραμένουσα μαγνήτιση (σκληρά μαγνητικά υλικά) και να είναι μικρά σε μέγεθος και να μπορούν να αντισταθούν στην διάβρωση, την τριβή και τις θερμοκρασιακές μεταβολές [11].

Τα οξειδία του σιδήρου και ειδικότερα ο μαγκεμίτης είναι πολύ χρήσιμος σε αυτές τις εφαρμογές εξαιτίας της χημικής και φυσικής του σταθερότητας [12]. Συνήθως ντοπάρεται ή επικαλύπτεται με 1-5% κοβάλτιο έτσι ώστε να βελτιωθεί η συνεκτικότητά του (ιδιότητα να απομαγνητίζεται) καθώς και η ιδιότητά του να αποθηκεύει. Τα επικαλυπτόμενα με κοβάλτιο νανοσωματίδια έχουν καλύτερη θερμική σταθερότητα από τα ντοπαρισμένα και παρουσιάζουν μονοαξονική μαγνητική ανισοτροπία. Ως αποτέλεσμα, τα τροποποιημένα με κοβάλτιο σωματίδια μαγκεμίτη είναι από τα κυρίαρχα υλικά για χρήση σε βιντεοκασέτες, σε κασέτες υψηλής ποιότητας ήχου και σε μαγνητικούς δίσκους [12,13]. Επίσης τα νανοσωματίδια μαγκεμίτη τα οποία ενσωματώνονται σε μη-μαγνητικές μήτρες όπως τα πολυμερή παρουσιάζουν γιγαντιαία μαγνητοαντίσταση, η οποία είναι η μείωση στην αντίσταση εξαιτίας ενός εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, και βρίσκει εφαρμογή στις μαγνητικές κεφαλές εγγραφής και σε αισθητήρια στοιχεία των μαγνητομέτρων [14].

6.4 Κατάλυση

Μια από τις ιδιότητες των σωματιδίων του σιδήρου είναι ότι μπορούν να καταλύουν διάφορες αντιδράσεις. Ο μαγνητίτης και ο αιματίτης χρησιμοποιούνται σε πλήθος σημαντικών αντιδράσεων στην βιομηχανία [13,15,16,17-22] οι οποίες περιλαμβάνουν την σύνθεση της αμμωνίας NH_3 , την αποθείωση του φυσικού αερίου. Άλλες αντιδράσεις περιλαμβάνουν την αφυδρογόνωση του αιθυλίου βενζολίου σε στυρένιο, την οξείδωση αλκοολών και της μεγάλης κλίμακας παρασκευής του βενζολίου από βουταδιένιο.

Επίσης ο μαγνητίτης και ο αιματίτης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ημιαγωγοί και να μπορούν να καταλύουν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις [20,23-27]. Ο αιματίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό υποστήριξης σωματιδίων χρυσού ως καταλύτης για την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα σε χαμηλή θερμοκρασία [28-30]. Επιπροσθέτως, τα οξειδία του σιδήρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες οξέων/βάσεων για την αποικοδόμηση του συμπολυμερούς ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρένιο σε μαζούτ [17]. Ο αιματίτης έχει χρησιμοποιηθεί ως φωτο-καταλύτης για την αποικοδόμηση της χλωροφαινόλης και των αζω-ενώσεων των

βαφών [31], ενώ τα σύνθετα μαγκεμίτη και μαγνητίτη/άνθρακα έχουν βρεθεί χρήσιμα στην μείωση των ανεπιθύμητων εκπομπών N_2 από τα καύσιμα [32].

6.5 Μαγνητικά ρευστά (ferrofluids)

Τα μαγνητικά ρευστά ή ferrofluids είναι ρευστά τα οποία περιέχουν υπερπαραμαγνητικά σωματίδια τα οποία διασπείρονται σε ένα υγρό ή οργανικό μέσο [13]. Σε αυτά τα μαγνητικά ρευστά δεν υπάρχει κανένα δίκτυο μαγνητικών ροπών εκτός όταν βρίσκονται υπό την επίδραση ενός εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Τα μαγνητικά ρευστά έχουν πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες όπως είναι η οπτική ανισοτροπία εξαρτώμενη από το μαγνητικό πεδίο, το οποίο είναι χρήσιμο χαρακτηριστικό για την χρήση τους σε οπτικούς διακόπτες και σε σχισμές φραγμάτων περίθλασης [33].

Επί του παρόντος χρησιμοποιούνται ως σφραγίδα ασφαλείας σε μονάδες δίσκων ηλεκτρονικών υπολογιστών στη θέση των συμβατικών σφραγίδων [34]. Άλλες χρήσεις τους περιλαμβάνουν NMR ανιχνευτές στην αναζήτηση πετρελαίου [13,35] και έχουν επίσης προταθεί για χρήση σε χειρουργικές οφθαλμολογικές επεμβάσεις για την επιδιόρθωση του κατεστραμμένου αμφιβληστροειδούς [34]. Τέλος τα μαγνητικά ρευστά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως επικαλύψεις στις αεροδιαστημικές εφαρμογές λόγω της κολλοειδούς σταθερότητας και θερμοκρασιακής σταθερότητας που παρουσιάζουν. Το κλειδί στην απόδοση των μαγνητικών ρευστών σε όλες αυτές τις εφαρμογές είναι η μείωση του μεγέθους των μαγνητικών σωματιδίων και η ομοιόμορφη διασπορά τους στο οργανικό μέσο.

6.6 Βιοιατρικές εφαρμογές

Σήμερα τα μαγνητικά νανοσωματίδια παίζουν πολύ σπουδαίο ρόλο στη βιοιατρική, για την βελτίωση της υγείας του ανθρώπου. Η αίσθηση, ανίχνευση, απεικόνιση και μέτρηση των ιδιοτήτων των μαγνητικών νανοσωματιδίων στο ανθρώπινο σώμα είναι μια περιοχή της σύγχρονης τεχνολογίας που ανθίζει συνεχώς. Διάφορες εφαρμογές καλύπτουν μια ποικιλία θεραπειών και διαγνώσεων συμπεριλαμβανόμενης της στοχευμένης διανομής θεραπευτικών ουσιών, τη συγκέντρωση θερμότητας τοπικά για τον καταβολισμό των όγκων μέσω υπερθερμίας, αλλά και ως ενισχυτικοί παράγοντες στην Απεικόνιση Μαγνητικού Συντονισμού (Μαγνητική Τομογραφία MRI).

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια προσφέρουν ιδιαίτερα μαγνητικά χαρακτηριστικά που μπορούν να βρουν εφαρμογή στη βιοιατρική. Έχουν ελεγχόμενα μεγέθη με διακύμανση από μερικά νανόμετρα σε μερικές δεκάδες νανόμετρα, τα οποία τοποθετούνται σε διαστάσεις που είναι μικρότερες από, ή συγκρίσιμες με, αυτές ενός κυττάρου (10-100 μ m), ενός ιού (20-450nm), μιας πρωτεΐνης (5-50nm) ή ενός γονιδίου (2nm πλάτος και 10-100nm μήκος). Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να πλησιάσουν σε μια βιολογικού ενδιαφέροντος οντότητα. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια μπορούν να επικαλυφθούν με βιολογικά μόρια έτσι ώστε να αλληλεπιδράσουν ή να δεσμευθούν σε μια βιολογική οντότητα, με αποτέλεσμα να παρέχουν πλεονεκτήματα στην αντιμετώπιση ασθενειών όπως ο καρκίνος. Τα νανοσωματίδια είναι μαγνητικά, όπου σημαίνει ότι μπορούν να ενεργοποιηθούν από ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Αυτή η «δύναμη από απόσταση» συνδυασμένη με την εσωτερική διαπερατότητα των μαγνητικών πεδίων μέσα σε έναν ανθρώπινο ιστό,

διανοίγει πολλές εφαρμογές. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μεταφορά ενός αντικαρκινικού φαρμάκου, σε μια στοχευόμενη περιοχή του σώματος, όπως ένας όγκος. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια μπορούν επίσης, να ανταποκριθούν συντονισμένα σε ένα χρονικά μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, με επωφελή αποτελέσματα που σχετίζονται με τη μεταφορά ενέργειας από το διεγερμένο πεδίο στο νανοσωματίδιο. Για παράδειγμα, το σωματίδιο μπορεί να συντεθεί για υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες χρησιμοποιούνται στην υπερθερμία, καίγοντας με αυτό τον τρόπο τον όγκο. Αυτές και πολλές άλλες δυναμικές εφαρμογές, τα κάνουν διαθέσιμα στην βιοιατρική ως αποτέλεσμα των μοναδικών φυσικών και μαγνητικών ιδιοτήτων των μαγνητικών νανοσωματιδίων.

6.6.1 Μεταφορά και αποδέσμευση φαρμακευτικών ουσιών

Στη μαγνητικά στοχευόμενη θεραπεία, ένα φάρμακο είναι συνδεδεμένο σε σύνθετο υλικό το οποίο αποτελείται από ένα βιοσυμβατό μαγνητικό νανοσωματίδιο και μια πολυμερική βιοσυμβατή μήτρα. Αυτά τα φάρμακα/φορείς ταξιδεύουν μετά από εμβολιασμό στον ασθενή μέσω του κυκλοφοριακού συστήματος. Όταν τα σωματίδια έχουν εισέλθει στο κυκλοφοριακό σύστημα, εξωτερικά, υψηλά διαβαθμισμένα μαγνητικά πεδία, (τα οποία παράγονται από έναν σκληρό μόνιμο μαγνήτη, που είναι στερεωμένος έξω από το σώμα πάνω από τη θέση στόχο), έχουν χρησιμοποιηθεί για την οδήγηση και την αυξημένη συγκέντρωση του φαρμάκου σε ένα συγκεκριμένο στόχο θέση μέσα στο σώμα. Μόλις το φάρμακο/φορέας είναι συγκεντρωμένο στον στόχο, το φάρμακο μπορεί να αποδεσμευθεί είτε μέσω ενζυματικής δραστηριότητας ή με αλλαγές σε φυσιολογικές συνθήκες όπως το pH ή η θερμοκρασία, έτσι ώστε να απορροφηθεί από το συγκεκριμένο όγκο κυττάρων.

Η αποτελεσματικότητα της θεραπείας εξαρτάται από αρκετές φυσικές παραμέτρους συμπεριλαμβανομένου του μαγνητικού πεδίου και από τις μαγνητικές ιδιότητες των σωματιδίων.

Πολλές επιστημονικές ομάδες στον κόσμο συνδυάζουν τις ιδιότητες των οξειδίων του σιδήρου (αιματίτη, μαγκεμίτη και μαγνητίτη τα οποία είναι βιοσυμβατά) και μήτρες πολυμερών όπως το πολυ(γλυκολικό οξύ), η πολυ(αιθυλενογλυκόλη), η πολυ(καπρολακτόνη), η χιτοζάνη και άλλες ώστε να πετύχουν το βέλτιστο αποτέλεσμα χωρίς να βλάπτονται τα υπόλοιπα όργανα ή ιστοί του σώματος (κυρίως στην χημειοθεραπεία). Οι ιδιότητες του καθενός συνθέτου υλικού πολυμερούς/οξειδίου του σιδήρου εξαρτώνται από την αντίδραση του συνθέτου στο επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο και η καθοδήγησή του στο όργανο ή ιστό όπου υπάρχει η βλάβη καθώς και ο τρόπος της αποδέσμευσης του φαρμάκου [36,37,38].

6.6.2 Μαγνητική τομογραφία

Η Απεικόνιση Μαγνητικού Συντονισμού [Magnetic Resonance Imaging (MRI), ή αλλιώς Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός ή, όπως είναι περισσότερο γνωστή ως Μαγνητική Τομογραφία είναι μια ακτινολογική μέθοδος απεικόνισης του εσωτερικού ενός οργανισμού. Θεωρείται μια τεράστια ιατρική πρόοδος. Πολλές φορές χρησιμοποιούνται σκιαγραφικές ουσίες στη μαγνητική τομογραφία. Πρόκειται για ουσίες που χρησιμοποιούνται, όπως και στις άλλες απεικονιστικές μεθόδους για ενίσχυση της αντίθεσης μεταξύ δυο ιστών. Στο μαγνητικό συντονισμό η ενίσχυση της αντίθεσης βασίζεται στη μεταβολή των χρόνων μαγνητικής αποκατάστασης. Οι

χρησιμοποιούμενες ουσίες είναι κυρίως παραμαγνητικά και υπερπαραμαγνητικά σωματίδια σε μικροκλίμακα και σε νανοκλίμακα. Όταν αυτά τα μαγνητικά σωματίδια βρεθούν μέσα σε μαγνητικό πεδίο (B_0) οι μαγνητικές ροπές προσανατολίζονται παράλληλα με τις δυναμικές γραμμές του πεδίου. Το αποτέλεσμα είναι η μεταβολή της έντασης του τοπικού πεδίου με αντίστοιχες μεταβολές στους χρόνους μαγνητικής αποκατάστασης των γειτονικών ιστών (που παρουσιάζουν διαγνωστικό ενδιαφέρον)[39,40].

Αυτό που ενδιαφέρει, ως προς την ενίσχυση της αντίθεσης είναι η ελάττωση του χρόνου μαγνητικής αποκατάστασης. Η ελάττωση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση του σήματος που προέρχεται από τον εξεταζόμενο ιστό. Η ελάττωση του χρόνου μαγνητικής αποκατάστασης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των μαγνητικών σωματιδίων και του τετραγώνου της μαγνητικής ροπής. Η χορήγηση των σκιαγραφικών ουσιών μπορεί να γίνει με ενδοαγγειακή έγχυση, από το στόμα ή και με εισπνοή.

Μελέτες των επιστημονικών ομάδων έχουν αποδείξει ότι τα οξειδία του σιδήρου παίζουν σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της μαγνητικής τομογραφίας. Οξειδία του σιδήρου σε συνδυασμό με μήτρες βιοσυμβατών πολυμερών συμβάλλουν στην σκιαγράφιση των οργάνων και των ιστών του ασθενή, το φαινόμενο βασίζεται φυσικά στις μαγνητικές ιδιότητες που έχει το κάθε ένα αλλά και στη μη τοξικότητα και βιοσυμβατότητά τους. Ο μαγνητίτης σε συνδυασμό με την ε-πολυκαπρολακτόνη αποτελούν έναν συνδυασμό που έχει πολύ καλές ιδιότητες για την χρήση τους στην μαγνητική τομογραφία αλλά και στην μεταφορά φαρμάκου σε καρκινικούς ιστούς [39]. Επίσης σε μελέτη των K.Kluchova et.al. υπερπαραμαγνητικά σωματίδια μαγκεμίτη χρησιμοποιήθηκαν ως σκιαγραφικά υλικά στην μαγνητική τομογραφία για την αντίθεση ιστών του γαστρεντερικού συστήματος, αποδείχθηκε ότι αποτελούν μια φθηνή λύση με πολύ καλές σκιαγραφικές ιδιότητες [40].

6.6.3 Υπερθερμία για θεραπεία του καρκίνου

Η δυνατότητα θεραπείας καρκίνου από τεχνητά προκαλούμενη υπερθερμία έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πολλών διαφορετικών πρωτοκόλλων σχεδιασμένα να θερμαίνουν κακοήγη κύτταρα ενώ οι υγιείς ιστοί του περιβάλλοντος τους δεν καταστρέφονται. Πειραματικές έρευνες στην εφαρμογή μαγνητικών υλικών για υπερθερμία χρονολογούνται από το 1957. Έκτοτε υπάρχουν πολυάριθμες δημοσιεύσεις όπου χρησιμοποιούνταν διαφορετικοί τύποι μαγνητικών υλικών, διαφορετικά πεδία δυνάμεων και συχνοτήτων και διαφορετικές μέθοδοι συμπύκνωσης και μεταφοράς των σωματιδίων. Ο μηχανισμός της θεραπευτικής μεθόδου της υπερθερμίας περιλαμβάνει τον διασκορπισμό μαγνητικών σωματιδίων παντού στον στόχο ιστό, και τότε εφαρμόζεται ένα μαγνητικό πεδίο επαρκούς δύναμης και συχνότητας με σκοπό τα σωματίδια να θερμανθούν. Αυτή η θερμότητα οδηγείται στο άμεσο περιβάλλον του ασθενικού ιστού μέσω του οποίου, αν η θερμοκρασία μπορεί να διατηρηθεί κοντά στο θεραπευτικό όριο των 41-45°C για 30 λεπτά ή περισσότερο, ο καρκίνος καταστρέφεται [41,42,43].

Η πρόκληση για τους επιστήμονες έγκειται στην ικανότητα μεταφοράς μιας επαρκούς ποσότητας μαγνητικών σωματιδίων για τη δημιουργία αρκετής θερμότητας στον στόχο χρησιμοποιώντας συνθήκες μαγνητικού πεδίου που είναι κλινικά αποδεκτές. Οι περισσότερες από τις εργαστηριακά βασισμένες μελέτες που έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα έχουν χαρακτηριστεί από την χρήση βιοσυμβατών πολυμερικών μητρών σε συνδυασμό με νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου κυρίως

μαγνητίτη. Επίσης έρευνες σε όγκους σε ποντικούς και κουνέλια καθώς και μετρήσεις *in vitro* σε ανθρώπινους ιστούς, έχουν δείξει ότι με την εφαρμογή ενός εναλλασσόμενου ηλεκτρομαγνητικού πεδίου σε όγκους όπου έχει εγχυθεί ένα διάλυμα μαγνητικών νανοσωματιδίων, επιτυγχάνεται σημαντική απορρόφηση ενέργειας και τοπική αύξηση της θερμοκρασίας. Σημαντική είναι η πρόοδος της μεθόδου υπερθερμίας για την θεραπεία του καρκίνου των οστών με συνδυασμό των νανοσωματιδίων μαγνητίτη με μήτρα φωσφορικού ασβεστίου [41] ή πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) (PMMA) (όμοιο με το συστατικό των οστών) [42]. Επίσης ένας από τους πιο διαδεδομένους συνδυασμούς συνθέτου στην θεραπεία με υπερθερμία είναι η μήτρα της χιτοζάνης η οποία είναι υδροφιλική, βιοσυμβατή και βιοαποικοδόσιμη με νανοσωματίδια μαγνητίτη. Οι αμινομάδες της χιτοζάνης μπορούν να συγκρατήσουν και να μεταφέρουν διάφορες ομάδες φαρμάκων και έτσι μπορούν και να χρησιμοποιηθούν και για μεταφορά φαρμακευτικών ουσιών σε όγκους όποτε κρίνεται απαραίτητο [43].

6.7 Αισθητήρες

Οι μαγνητικοί αισθητήρες βοήθησαν στο να αναλυθούν και να ελεγχθούν εκατοντάδες παράγοντες για αρκετές δεκαετίες. Οι υπολογιστές έχουν απεριόριστη μνήμη χάρη στη χρήση μαγνητικών αισθητήρων στους μαγνητικούς σκληρούς δίσκους και στις δισκέτες εγγραφής. Τα αεροπλάνα πετούν με υψηλότερα στάνταρ ασφαλείας εξαιτίας της υψηλής σταθερότητας των διακοπών χωρίς επαφή οι οποίοι έχουν μαγνητικούς αισθητήρες. Οι βιομηχανίες έχουν υψηλή παραγωγικότητα εξαιτίας της υψηλής σταθερότητας και του χαμηλού κόστους των μαγνητικών αισθητήρων. Οι τεχνικές των μαγνητικών αισθητήρων εκμεταλλεύονται μια ευρεία κλίμακα από αρχές της φυσικής και της χημείας. Επιπλέον υπάρχουν πολλοί άλλοι παράγοντες όπως η απόκριση της συχνότητας, το μέγεθος και η ισχύς, που καθιστούν έναν αισθητήρα κατάλληλο για μία εφαρμογή.

Αισθητήρες γενικής εφαρμογής

αναφέρονται στη μέτρηση της:

- θερμοκρασίας
- πίεσης
- παραμόρφωσης
- μαγνητικού πεδίου

Οι αισθητήρες είναι ουσιαστικά συσκευές μετατροπής ενέργειας. Υπάρχουν πολλοί τρόποι κατηγοριοποίησης των αισθητήρων ανάλογα με την ενέργεια εισόδου, την ενέργεια εξόδου, την αρχή μετατροπής και την λειτουργία.

Ομάδες αισθητήρων:

1. Αισθητήρες γενικής εφαρμογής (T, P, Q, h)
2. Εξειδικευμένοι αισθητήρες (ιξώδες, πυκνότητα, pH, υγρασία, κλπ)
3. Αισθητήρες μέτρησης ποσότητας (με βάση το βάρος ή τον όγκο)
4. Αισθητήρες αναλυτικών μετρήσεων πάνω στη γραμμή παραγωγής
5. Αισθητήρες αυτόματης διαλογής και αναγνώρισης προτύπων

Τα στατικά χαρακτηριστικά των αισθητήρων αναφέρονται στην κατάσταση κατά την οποία έχει επέλθει ισορροπία μεταξύ αισθητήρα και μετρούμενου μεγέθους. Για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο πρέπει το μετρούμενο μέγεθος είτε να είναι σταθερό, είτε να

μεταβάλλεται πολύ αργά σε σχέση με τη δυνατότητα του αισθητήρα να αντιληφθεί τη μεταβολή αυτή.

Γενικά η αναζήτηση και αναγνώριση των ιδιοτήτων νέων υλικών με ενισχυμένες μαγνητικές ιδιότητες είναι σημαντική για την ανάπτυξη και βελτίωση των αισθητήρων [44].

Ο συνδυασμός πολυμερών ως μήτρες σε σύνθετα με πρόσθετα μαγνητικά σωματίδια όπως τα οξείδια του σιδήρου είναι στο προσκήνιο της έρευνας τις τελευταίες δεκαετίες.

Αυτού του είδους τα σύνθετα υλικά έχουν πολλά υποσχόμενες ιδιότητες για ένα πλήθος εφαρμογών σε αισθητήριες διατάξεις. Τυπικά, η μήτρα πολυμερούς είναι σχεδιασμένη στο να αντιδρά στα ερεθίσματα του αισθητήρα το οποίο έχει ως αποτέλεσμα αλλαγές στο μέγεθος και στη μορφολογία του συνθέτου. Αυτό οδηγεί στην παραμόρφωση του δικτύου των μαγνητικών σωματιδίων προκαλώντας αλλαγή στην αντίστασή τους η οποία μπορεί να ανιχνευτεί από απλά ηλεκτρονικά συστήματα. Παραδείγματα τέτοιων αισθητήρων αποτελούν οι χημικοί αισθητήρες οι οποίοι χρησιμοποιούνται στην ανίχνευση διαφόρων αερίων, υγρασίας [45] και τιμές pH [46], όπως επίσης και βιοαισθητήρες για την ανίχνευση ουσιών του αίματος όπως η γλυκόζη [47] και η χοληστερίνη [48], καθώς και βακτηρίων όπως το E.coli [49] και ιών όπως ο ιός HIV [50].

Τέλος οι μηχανικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται για να ανιχνεύουν την παραμόρφωση, την δύναμη ή την πίεση. Συνήθως οι αισθητήρες παραμόρφωσης χρησιμοποιούν μαγνητικές ή ηλεκτρικές επιδράσεις στη μέτρηση της επιθυμητής μηχανικής επίδρασης. Οι αισθητήρες αυτού του είδους μπορούν να πραγματοποιούν μετρήσεις ακριβείας, και σε συνδυασμό με πολυμερικά υλικά έχουμε το πλεονέκτημα της εύκολης κατασκευής με χρήση φθηνών υλικών [51,52].

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]NRC 2001. Arsenic in Drinking Water: 2001 Update. National Research Council, National Academic Press, Washington DC.
- [2]Ferguson J.F., Anderson M.A., (1974), Chemical form of arsenic in water supplies and their removal. In: Rubin, A.J. (Ed), Chemistry of Water Supply, Treatment, and Distribution, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.
- [3]Pierce M.L., Moore C.B., (1982), Adsorption of arsenic and arsenate on amorphous iron hydroxide, Water Res: 16, 1247-1253.
- [4]Dixit S., Hering J.G., Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron (III) oxide nanoparticles: role of donnan membrane effect, Environ. Sci. Technol.,37,(2003), 4182-4189.
- [5]Aria Y., Sparks D.L., Davis J.A., Effects of dissolved carbonate on arsenate adsorption and surface speciation at the hematite water, Environ.Sci. Technol., 38, (2004), 817-824.
- [6]Coker V.S., Gault A.G., Pearce C.I., Van der Laan G., Telling N.D., Charnock J.M., Polya D.A., Lloyd J.R., XAS and XMCD evidence for species-dependent partitioning of arsenic during microbial reduction of ferrihydrite to magnetite, Environ.Sci. Technol., 40, (2006), 7745-7750.
- [7]B.An, Q. Liang, D.Zhao, Removal of arsenic(V) form spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles, Water Research, 45, (2011), 1961-1972.
- [8]L.Dupont, E.Guillon, Removal of hexavalent chromium with lignocellulosic substrate extracted from wheat bran, Environ.Sci.Technol., 37, (2003), 4235-4241.
- [9]P.Yuan, D.Liu, M.Fan, D.Yang, R.Zhu, F.Ge, J.Zhu, H.He, Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles, Journal of Hazardous Materials, 173, (2010), 614-621.
- [10]P. Tartaj, M.D. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreno, C.J. Serna, Journal of Physics D:Applied Physics 36 (13) (2003) R182-R197.
- [11]H. Hibst, E. Schwab, in: R.W. Cahn (Ed.), Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics, VCH,Weinheim, 1994.
- [12]M.P. Sharrock, R.E. Bodnar, Journal of Applied Physics 57 (8) (1985) 3919-3924.
- [13]R.M. Cornell, U. Schwertmann, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, second ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [14]R.E. Camley, R.L. Stamps, Journal of Physics: Condensed Matter 5 (23) (1993) 3727-3786.
- [15]M. Azhar Uddin, H. Tsuda, S. Wu, E. Sasaoka, Fuel 87 (4-5) (2008) 451-459

- [16]C.Li, Y.Shen, M.Jia, S.Sheng, M.O.Adebajo, H. Zhu, *Catalysis Communications* 9 (3) (2008) 355-361.
- [17]F. Shi, M.K. Tse, M.M. Pohl, A. Bruckner, S.M. Zhang, M. Beller, *Angewandte Chemie International Edition* 46 (46) (2007) 8866-8868.
- [18]R.J. Zhang, J.J. Huang, H.T. Zhao, Z.Q. Sun, Y. Wang, *Energy & Fuels* 21 (5) (2007) 2682-2687.
- [19]C.T. Wang, R.J. Willey, *Journal of Non-Crystalline Solids* 225 (1) (1998) 173-177.
- [20]S.Al-Sayari, A.F. Carley, S.H. Taylor, G.J. Hutchings, *Topics in Catalysis* 44 (1-2) (2007) 123-128.
- [21]Y.Wang, B.H. Davis, *Applied Catalysis A: General* 180 (1-2) (1999) 277-285.
- [22]F.M.Bautista, J.M.Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quiros, A.A. Romero, *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (1-4) (2007) 611-620.
- [23]Z.Zhong, J. Ho, J. Teo, S. Shen, A. Gedanken, *Chemistry of Materials* 19 (19) (2007) 4776-4782.
- [24]A.K.Kandalam, B. Chatterjee, S.N. Khanna, B.K. Rao, P. Jena, B.V. Reddy, *Surface Science* 601 (21) (2007) 4873-4880.
- [25]Q. Liu, Z.M. Cui, Z. Ma, S.W. Bian, W.G. Song, L.J. Wan, *Nanotechnology* 18 (38) (2007).
- [26]T.L. Jorgensen, H. Livbjerg, P. Glarborg, *Chemical Engineering Science* 62 (16) (2007) 4496-4499.
- [27]M.L. Peterson, J.G.E. Brown, G.A. Parks, C.L. Stein, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (16) (1997) 3399-3412.
- [28]Z. Zhong, J. Lin, S.P. Teh, J. Teo, F.M. Dautzenberg, *Advanced Functional Materials* 17 (8) (2007) 1402-1408.
- [29]A.P. Kozlova, S. Sugiyama, A.I. Kozlov, K. Asakura, Y. Iwasawa, *Journal of Catalysis* 176 (2) (1998) 426-438.
- [30]G.J. Hutchings, M.S. Hall, A.F. Carley, P. Landon, B.E. Solsona, C.J. Kiely, A. Herzing, M. Makkee, J.A. Moulijn, A. Overweg, J.C. Fierro-Gonzalez, J. Guzman, B.C. Gates, *Journal of Catalysis* 242 (1) (2006) 71-81.
- [31]J.Bandara, U. Klehm, J. Kiwi, *Applied Catalysis B: Environmental* 76 (1-2) (2007) 73-81.

- [32]M.Brebu, M.A.Uddin, A. Muto, Y. Sakata, C. Vasile, *Energy & Fuels* 15 (3) (2001) 559-564.
- [33]A.S. Teja, P. Koh , Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 55 (2009) 22-45.
- [34]A.S. Teja, L.J. Holm, in: Y.-P. Sun (Ed.), *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering: Synthesis, Properties, and Applications*, Elsevier, 2002, pp. 327-349.
- [35]K. Raj, R. Moskowitz, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 85 (1-3) (1990) 233-245.
- [36]N.J.Francois, S.Allo, S.E.Jacobo,M.E.Daraio, Composites of Polymeric Gels and Magnetic Nanoparticles: Preparation and Drug Release Behavior, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.105, (2007), 647-655.
- [37]M.Rahimi,A.Wadajkar, K.Subramanian, M.Yousef, W.Cui, J.T.Hsieh, K.T.Nguyen, In vitro evaluation of novel polymer-coated magnetic nanoparticles for controlled drug delivery,*Nanomedicine: Nanotechnology,Biology, and Medicine* (2010).
- [38]H.Yin , S. Yu, P. S. Casey, G. M. Chow, Synthesis and properties of poly(D,L-lactide) drug carrier with maghemite nanoparticles, *Materials Science and Engineering C* 30 (2010) 618–623.
- [39]M. Hamoudeh, H. Fessi, Preparation, characterization and surface study of poly-epsilon caprolactone magnetic microparticles, *Journal of Colloid and Interface Science* 300 (2006) 584–590.
- [40]K. Kluchova, R. Zboril, J. Tucek, M. Pecova, L. Zajoncova, I. Safarik, M. Mashlan, I. Markova, D. Jancik, M. Sebela, H. Bartonkova, V. Bellesi, P. Novak, D. Petridis, Superparamagnetic maghemite nanoparticles from solid-state synthesis – Their functionalization towards peroral MRI contrast agent and magnetic carrier for trypsin immobilization, *Biomaterials* 30 (2009) 2855–2863.
- [41]Matsumine A., Kusuzaki T., Shintani K., Satonala H., Wakabayashi T., Novel hyperthermia for metastatic bone tumors with magnetic materials by generating an alternating electromagnetic field. *Clin.Exp.Metas.*,24, (2007), 191-200.
- [42]M.Kawashita, K.Kawamura, Z.Li, PMMA-based bone cements containing magnetite particles for hyperthermia,*Acta Biomaterialia* 6,(2010), 3187-3192.
- [43]J.Qu, G.Liu, Y.Wang, R.Hong, Preparation of Fe₃O₄-chitosan nanoparticles used for hyperthermia, *Advanced Powder Technology*, (2010).
- [44]D.C.Jiles, C.C.H. Lo, The role of new materials in the development of magnetite sensors and actuators, *Sensors and Actuators A*,106, (2003), 3-7.

- [45]M. Pelino, C. Cantalini, H.T. Sun, M. Faccio, Silica effect on α - Fe_2O_3 humidity sensor, *Sensors and Actuators B*, 46 (1998) 186–193]
- [46]Q.Y. Cai, C.A. Grimes, A remote query magnetoelastic pH sensor, *Sensors and Actuators B*, 71 (2000) 112-117.
- [47]L.Yang, X. Ren, F. Tang, L. Zhang, A practical glucose biosensor based on Fe_3O_4 nanoparticles and chitosan/nafion composite film, *Biosensors and Bioelectronics*, 25 (2009) 889–895.
- [48]C.Zhao, L.Wan, L. Jiang, Q.Wang, K. Jiao, Highly sensitive and selective cholesterol biosensor based on direct electron transfer of hemoglobin, *Analytical Biochemistry*, 383 (2008) 25–30.
- [49]M. Hnaiein, W.M. Hassen, A. Abdelghani , C. Fournier-Wirth, J. Coste, F. Bessueille, D. Leonard, N. Jaffrezic-Renault, A conductometric immunosensor based on functionalized magnetite nanoparticles for *E. coli* detection, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 1152–1154.
- [50]L.D. Tran, B. H. Nguyen, N.V. Hieu, H. V. Tran, H. L. Nguyen, P. X. Nguyen, Electrochemical detection of short HIV sequences on chitosan/ Fe_3O_4 nanoparticle based screen printed electrodes, *Materials Science and Engineering C*, 31 (2011) 477–485.
- [51]A.Nocke, S.Richter, M.Wolf, G.Gerlach, Polymer composite strain sensor based on dielectrophoretically aligned tellurium nanorods, *Procedia Chemistry* ,1 (2009), 1151-1154.
- [52]X. Song , S. Liu, Z. Gan , Q. Lv, H.Cao , H. Yan, Controllable fabrication of carbon nanotube-polymer hybrid thin film for strain sensing, *Microelectronic Engineering*, 86 (2009) 2330-2333.

Πειραματικό μέρος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

“Σύνθεση μαγνητικών μικροσφαιρών, συνθέτων υλικών, μήτρας θερμοπλαστικής (πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) ή πολυστυρενίου) και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου”

Στο πειραματικό μέρος παρουσιάζεται η σύνθεση μικροσφαιρών πολυμερικής μήτρας και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου σε διάφορες περιεκτικότητες. Συγκεκριμένα κατασκευάστηκαν σύνθετα υλικά με μήτρες θερμοπλαστικά πολυμερή α) το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) ή (PMMA) και β) το πολυστυρένιο ή (PS). Ως πρόσθετο των συνθέτων χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου [μαγνητίτης (Fe_3O_4 , 20-30nm διάμετρος κόκκου), αιματίτης ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 40-60nm διάμετρος κόκκου) και μαγκεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 440nm διάμετρος κόκκου)]. Τα σύνθετα υλικά χαρακτηρίστηκαν με διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού προκειμένου να αποκτήσουμε πλήρη εικόνα των ιδιοτήτων τους ώστε να μπορέσουν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές.

7.1 Σύνθεση μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) (PMMA) με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος

Αρχικά πραγματοποιήσαμε σύνθεση του καθαρού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) προκειμένου να έχουμε υλικό σύγκρισης με τις ιδιότητες των συνθέτων υλικών της μήτρας με πρόσθετα. Η σύνθεση του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) ή (PMMA) πραγματοποιήθηκε με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος. Ο πολυμερισμός μονομερούς μεθακρυλικού μεθυλίου (MMA) διεξάγεται σε ένα διφασικό σύστημα υγρών, όπου το μονομερές φέρεται ως διάσπαρτη φάση σε μορφή σταγονιδίων και η φάση διασποράς δεν πρέπει να διαλύει ούτε το μονομερές ούτε το πολυμερές. Ο πολυμερισμός δηλαδή γίνεται στις σταγόνες του μονομερούς (που διασπείρονται με κατάλληλη ανάδευση) ως ένας πολυμερισμός μάζας με όλα τα σχετικά χαρακτηριστικά του, για αυτό τον λόγο χαρακτηρίζεται και ως “υδατόψυκτος πολυμερισμός μάζας”. Χρησιμοποιούνται μέσα σταθεροποιήσεως του αιωρήματος που αποτρέπουν την συνένωση των σταγονιδίων (σχηματίζοντας έναν προστατευτικό υμένα), πέρα από αυτό δεν επιτρέπεται να διακοπεί η ανάδευση έστω και για μικρό χρονικό διάστημα καθώς τότε θα συσσωματωθεί η μάζα. Οι πιο κοινοί σταθεροποιητές είναι ανόργανα υλικά οξειδίων του αλουμινίου, ζελατίνη, πολυβινυλική αλκοόλη ή (PVA) και παράγωγα κυτταρίνης. Στον συγκεκριμένο πολυμερισμό χρησιμοποιήθηκε η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC).

Το πολυμερές λαμβάνεται ως στερεή διάσπαρτη φάση (κοκκώδης) και ο διαχωρισμός των κόκκων στο τέλος του πολυμερισμού γίνεται με φυγοκέντρωση ή διήθηση και με επανειλημμένες εκπλύσεις με νερό απαλλάσσοντας τους κόκκους από το μέσο σταθεροποίησης του αιωρήματος. Το μέγεθος και η μορφή των κόκκων επηρεάζονται ουσιαστικά από μηχανικούς παράγοντες όπως την ταχύτητα

αναδεύσεως, το μέγεθος του αντιδραστήρα, τις διαστάσεις του αναδευτήρα, το ιξώδες, την πυκνότητα και την επιφανειακή τάση. Ο διεγέρτης του πολυμερισμού συνήθως επιλέγεται με βάση κάποια κριτήρια όπως η θερμοκρασία έναρξης της διάσπασης του. Στον συγκεκριμένο πολυμερισμό χρησιμοποιήθηκε το υπεροξειδίο του βενζολίου ($C_{14}H_{10}O_4$, BPO) καθώς δεν έχουμε ιδιαίτερους περιορισμούς. Ως θερμοκρασία διεξαγωγής του πολυμερισμού επιλέγεται μια θερμοκρασία μεταξύ της θερμοκρασίας έναρξης του διεγέρτη BPO ($50^{\circ}C$) και της θερμοκρασίας ζέσεως του μονομερούς MMA ($101^{\circ}C$).

ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΑ ΟΡΓΑΝΑ

- Αντιδραστήρας 1 λίτρου
- Θερμαντικός μανδύας
- Σύστημα ανάδευσης
- Ψυκτήρας
- Θερμόμετρο-Θερμοστοιχείο
- Κόσκινα (500 μ m, 250 μ m, 125 μ m, 63 μ m, 45 μ m)
- Πυριαντήριο

ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- Μεθακρυλικό μεθύλιο (MMA) (μονομερές)
- Απιονισμένο νερό
- Καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC) (σταθεροποιητής)
- Βενζοϋλοϋπεροξειδίο (BPO) (διεγέρτης)
- Μεθανόλη (CH_3OH)

Η διαδικασία του πειράματος για την διεξαγωγή του πολυμερισμού είναι η εξής:

Αρχικά προστίθενται στον αντιδραστήρα 600ml απιονισμένο νερό. Σε θερμοκρασία δωματίου $25^{\circ}C$ τροφοδοτούνται 1.2gr σταθεροποιητή CMC ενώ ακολούθως το σύστημα θερμαίνεται και αναδεύεται. Σε μια κωνική φιάλη ετοιμάζονται 60ml μονομερούς MMA και 0.6gr διεγέρτη BPO τα οποία αναδεύονται με γυάλινη ράβδο έως ότου διαλυθεί ο διεγέρτης στο μονομερές. Όταν η θερμοκρασία φτάσει τους $60^{\circ}C$ τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα στάγδην το διάλυμα μονομερούς-διεγέρτη. Στη συνέχεια αυξάνουμε την θερμοκρασία στους $75^{\circ}C$ και αφήνουμε να συνεχιστεί η αντίδραση για 1 ώρα, τέλος αυξάνουμε την θερμοκρασία στους $85^{\circ}C$ για 2 ώρες υπό συνεχή ανάδευση (400rpm). Μετά το πέρας του χρόνου και αφού έχουν εμφανιστεί κόκκοι του παραγόμενου PMMA διακόπτεται ο πολυμερισμός με την προσθήκη 200ml απιονισμένου νερού και τέλος μεθανόλη για την καταβύθιση. Το κοκκώδες προϊόν διαχωρίζεται αρχικά με απόχυση, εκπλένεται καλά με απιονισμένο νερό και κοκκομετρείται μέσω σειράς κοσκίνων 500 μ m, 250 μ m, 125 μ m, 63 μ m και 45 μ m. Τέλος τα κόσκινα τοποθετούνται στο πυριαντήριο στους $70^{\circ}C$ για 24ώρες και το προϊόν ζυγίζεται μετά την ξήρασή του.

Γενικά κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων σε όλους τους πολυμερισμούς που πραγματοποιήθηκαν παρατηρήθηκε το φαινόμενο της αυτοεπιτάχυνσης ή πήγματος (φαινόμενο Trommsdorff) με αποτέλεσμα να μην πετυχαίνουμε την βέλτιστη

απόδοση. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται συνήθως σε πολυμερισμούς μάζας όπου υπάρχει καθαρό μονομερές και διεγέρτης. Στην περίπτωση του πολυμερισμού αιωρήματος παρατηρήθηκε λόγω πιθανής απενεργοποίησης ελευθέρων ριζών του διεγέρτη λόγω παρουσίας οξυγόνου στο σύστημα του πολυμερισμού. Επίσης ένα ακόμη πιθανό ενδεχόμενο είναι η εξάντληση ποσότητας διεγέρτη κατά την αντίδραση. Τέλος σημαντικό ρόλο παίζει και η ανάδευση του συστήματος όπου απαιτείται κατάλληλος αναδευτήρας για τη δημιουργία σταγόνων μονομερούς- διεγέρτη στο αιώρημα.



Εικόνα 1. Πειραματική διάταξη του πολυμερισμού αιωρήματος.

Στη συνέχεια υπολογίστηκε η απόδοση του πολυμερισμού αιωρήματος με βάση το βάρος του προϊόντος και βρέθηκε ίση με 76.3%. Γενικά για σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για την παραγωγή κόκκων PMMA με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος η απόδοση κυμαινόταν από 60% έως και περίπου 80%.

7.1.1 Υπολογισμός μοριακού βάρους του PMMA

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές προσδιορισμού του μοριακού βάρους των πολυμερών, μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές είναι η ιξωδομετρία Ubbelohde. Κατά την πειραματική διαδικασία αρχικά παίρνουμε μέτρηση του χρόνου ροής για τον διαλύτη του πολυμερούς ως πρότυπο για τις μετρήσεις που ακολουθούν, για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους του συγκεκριμένου πολυμερούς. Αρχικά στερεώνουμε το ιξωδόμετρο κατακόρυφα γεμίζοντας το χαμηλό ρεζερβουάρ με τον διαλύτη του πολυμερούς την ακετόνη (καλός διαλύτης του PMMA). Το διάλυμα πρέπει να είναι τόσο ώστε να βρίσκεται μεταξύ των δύο χαραγών (περίπου 20-25ml). Στη συνέχεια γίνεται αναρρόφηση του διαλύματος με πουάρ έως ότου ανέλθει στον γειτονικό σωλήνα ελάχιστα πιο πάνω από την ψηλή χαραγή. Έπειτα, είμαστε έτοιμοι να χρονομετρήσουμε τον χρόνο εκροής του διαλύματος του διαλύτη του πολυμερούς.

Ως χρόνο εκροής ορίζουμε τον χρόνο που απαιτείται ώστε το διάλυμα να κατέβει από την χαραγή που βρίσκεται ψηλότερα ως την χαραγή που βρίσκεται χαμηλότερα

διερχόμενο από τον τριχοειδή σωλήνα του ιξωδομέτρου. Στη συνέχεια πραγματοποιήσαμε την ίδια διαδικασία για διαλύματα πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) ή (PMMA) συγκεντρώσεως 0.1%, 0.2% και 0.4% (w/v) σε ακετόνη ξεκινώντας τις μετρήσεις από το αραιότερο προς το πυκνότερο διάλυμα πολυμερούς-διαλύτη.

Πραγματοποιήθηκαν τρεις μετρήσεις για την κάθε περίπτωση πολυμερούς-διαλύτη έτσι ώστε να υπάρχει στατιστική των τιμών και ελαχιστοποίηση του σφάλματος.

Από το ιξωδομέτρο μετρήθηκαν οι χρόνοι εκροής των διαλυμάτων και με την χρήση της εξίσωσης των Mark-Houwink-Sakurada καθώς και με χρήση σταθερών για ζεύγη πολυμερούς-διαλύτη από πίνακες που υπάρχουν στη βιβλιογραφία υπολογίστηκε το μοριακό βάρος [1].

Εξίσωση Mark-Houwink-Sakurada:

$$\eta = k M^a \quad (1)$$

όπου

η , ο οριακός αριθμός του ιξώδους

k, a σταθερές για συγκεκριμένα ζεύγη πολυμερούς-διαλύτη

M , μέσο μοριακό βάρος

Πίνακας 1. Μετρήσεις του χρόνου εκροής του διαλύματος ακετόνης και του διαλύματος πολυμερούς-διαλύτη σε διάφορες συγκεντρώσεις.

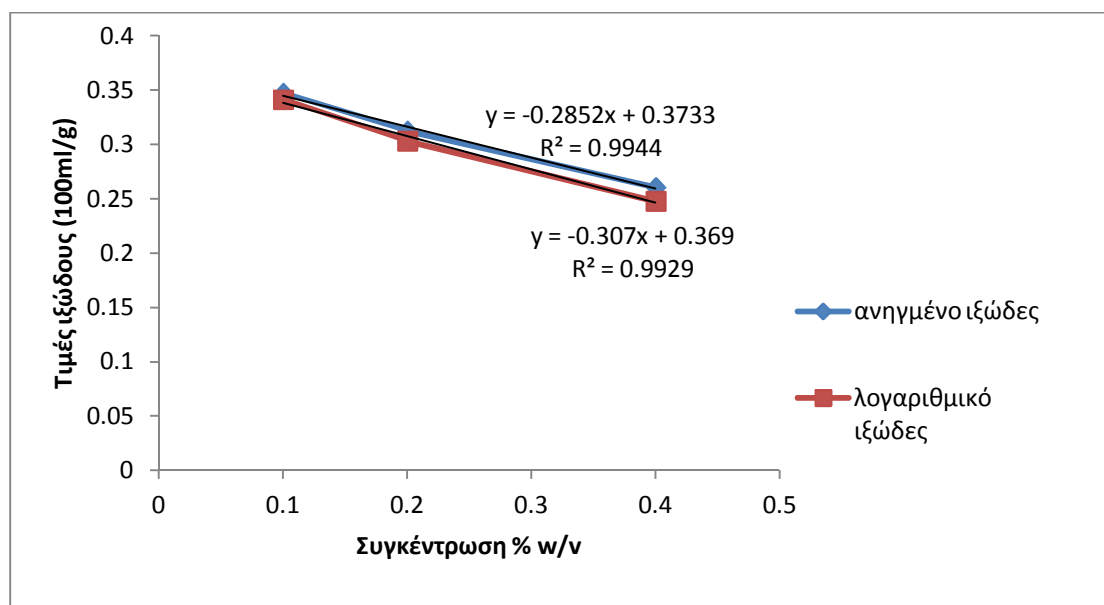
	Ακετόνη	Διάλυμα PMMA 0.1%(w/v)	Διάλυμα PMMA 0.2%(w/v)	Διάλυμα PMMA 0.4%(w/v)
1	48sec	49sec	52sec	52sec
2	48sec	50sec	50sec	54sec
3	48sec	50sec	51sec	53sec
Μέσος όρος	48sec	49.67sec	51sec	53sec

Πίνακας 2. Ειδικά και σχετικά ιξώδη του PMMA

Ιξώδη	Διάλυμα PMMA 0.1%(w/v)	Διάλυμα PMMA 0.2%(w/v)	Διάλυμα PMMA 0.4%(w/v)

$\eta_{\text{ειδ.}}=(t_0-t)/t_0$	0.034722	0.062500	0.400000
$\eta_{\text{ειδ.}}/ C (100 \text{ ml/g})$	0.347222	0.312500	0.104167
$\eta_{\text{σχετ.}} = t/t_0$	1.034722	1.062500	0.260417
$\ln \eta_{\text{σχετ.}} / C (100 \text{ ml/g})$	0.34133	0.303123	1.104167

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα που προηγήθηκαν κάνουμε το διάγραμμα του ανηγμένου λογαριθμικού ιξώδους συναρτήσει της συγκέντρωσης του PMMA.



Σχήμα 1. Διάγραμμα ιξώδους – συγκέντρωσης PMMA.

Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας τον τύπο $[\eta] = k M^{\alpha}$, μπορούμε να προσδιορίσουμε το μοριακό βάρος του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου). Οι τιμές των σταθερών αντιστοιχούν στη ακετόνη $k=9,39 \cdot 10^{-3} \text{ ml/g}$, $\alpha=0,63$ και η θερμοκρασία διεξαγωγής των μετρήσεων ήταν $T = 25^{\circ}\text{C}$ [1]. Η τιμή του ιξώδους προκύπτει από το παραπάνω διάγραμμα (Σχήμα 1.). Έτσι από τις υπολογισμούς από την σχέση (1) προκύπτει το μέσο μοριακό βάρος του PMMA: $MB = 500000$ ή 5×10^5 .

7.2 Σύνθεση μικροσφαιρών μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή συντέθηκαν και μελετήθηκαν σύνθετα υλικά μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) (PMMA) με προσθήκη οξειδίων του σιδήρου

σε νανο-κλίμακα (εμπορικής προέλευσης Alfa Aesar). Τα οξείδια του σιδήρου που επιλέχθηκαν είναι ο μαγνητίτης, ο αιματίτης και ο μαγκεμίτης τα οποία λόγω των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν σε συνδυασμό με μήτρες πολυμερών βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς.

7.2.1 Μικρόσφαιρες PMMA με πρόσθετο μαγνητίτη (PMMA/Fe₃O₄)

Ένα από πιο σημαντικά οξείδια του σιδήρου είναι ο μαγνητίτης Fe₃O₄ ο οποίος παρουσιάζει πολύ σημαντικές μαγνητικές ιδιότητες. Στην συγκεκριμένη διατριβή συνθέσαμε μικρόσφαιρες PMMA με προσθήκη νανοσκόνης μαγνητίτη με σκοπό να ενσωματώσουμε στη πλαστική μήτρα το μαγνητικό υλικό (να γίνει δηλαδή ο πολυμερισμός στον κόκκο) ώστε να χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια σε διάφορες εφαρμογές. Επιλέξαμε το επιτεταρτοξείδιο του σιδήρου (Fe₃O₄) το οποίο είναι βιοσυμβατό με τον οργανισμό και μη τοξικό σε συνδυασμό με την μήτρα πολυμερούς PMMA η οποία επίσης έχει αποδειχθεί βιοσυμβατή μιας και χρησιμοποιείται ήδη σε εμφυτεύματα δοντιών και σφραγίσματα, καθώς και σε επεμβάσεις αρθροπλαστικής ως εμφύτευμα.

Η τεχνική που ακολουθήσαμε προκειμένου να συνθέσουμε τις μικρόσφαιρες PMMA/Fe₃O₄ είναι ο πολυμερισμός αιωρήματος για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης του μαγνητίτη. Αυτή η τεχνική μας επιτρέπει να πάρουμε "καθαρά" προϊόντα στο τέλος του πολυμερισμού σε αντίθεση με τον πολυμερισμό γαλακτώματος όπου συνήθως το προϊόν που λαμβάνεται, δύσκολα απολυμαίνεται από τα παραπροϊόντα της αντίδρασης.

Όπως περιγράψαμε στην παραπάνω παράγραφο η διαδικασία του πολυμερισμού αιωρήματος είναι η εξής:

Αρχικά προστίθενται στον αντιδραστήρα 600ml απιονισμένου νερού και σε θερμοκρασία δωματίου τροφοδοτούμε το σύστημα με 1.2gr καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη CMC (σταθεροποιητής), ενώ ακολούθως το σύστημα θερμαίνεται και αναδεύεται. Σε μια κωνική φιάλη ετοιμάζουμε 60ml μονομερούς (MMA), 0.4gr μαγνητίτη (Fe₃O₄, για την πρώτη περίπτωση συνθέτου), 0.6gr διεγέρτη βενζοϋλοϋπεροξείδιο (BPO) και την βυθίζουμε σε λουτρό υπερήχων για 15 λεπτά ώστε να υπάρχει καλή διασπορά του μαγνητίτη.

Όταν η θερμοκρασία του συστήματος φτάσει τους 60°C τότε προσθέτουμε στάγδην το διάλυμα μονομερούς-μαγνητίτη-διεγέρτη στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια ανεβάζουμε την θερμοκρασία στους 75°C για μια ώρα και ακολούθως για 2 ώρες στους 85°C υπό συνεχή ανάδευση στα 400rpm. Μετά το πέρας αυτού του χρόνου και αφού παρατηρήσουμε τους κόκκους του συνθέτου μέσα στον αντιδραστήρα προσθέτουμε 200ml απιονισμένου νερού προκειμένου να τερματίσουμε τον πολυμερισμό και τέλος προσθέτουμε μεθανόλη για την καταβύθιση. Το κοκκώδες προϊόν διαχωρίζεται αρχικά με απόχυση, εκπλύνεται καλά με νερό και κοκκομετρείται μέσω μιας σειράς κοσκίνων 500μm, 250μm, 125μm, 63μm και 45μm.

Τέλος τα κόσκινα τοποθετούνται στο πυριαντήριο στους 70°C για 24 ώρες και το προϊόν ζυγίζεται μετά την ξήρασή του. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα άλλα δύο μεγαλύτερα ποσοστά ενσωμάτωσης του μαγνητίτη. Προχωρήσαμε και σε ακόμη μεγαλύτερα ποσοστά ενσωμάτωσης όμως δεν είχαμε τα αναμενόμενα αποτελέσματα λόγω του ότι από ένα σημείο και επάνω με την προσθήκη μαγνητίτη έχουμε έντονη συσσωμάτωση των κόκκων του (λόγω νανοδιαστάσεων αλλά και

μαγνητικών αλληλεπιδράσεων). Έτσι δεν μπορούν να ενσωματωθούν στην μήτρα του πολυμερούς κατά τον πολυμερισμό με αποτέλεσμα η περίσσεια μαγνητίτη και λόγω πυκνότητας να καθιζάνει στον πυθμένα του αντιδραστήρα και να συλλέγεται στο τέλος με ποσοστό του μονομερούς που δεν κατάφερε να αντιδράσει. Συμπερασματικά η βέλτιστη απόδοση και ενσωμάτωση της νανοσκόνης έχουμε μέχρι το όριο προσθήκης $\leq 5.00\text{wt}\%$ μαγνητίτη (20-30nm διάμετρος κόκκου).



Εικόνα 2. Πειραματική διάταξη του πολυμερισμού αιωρήματος, PMMA/Fe₃O₄.

Μετά το τέλος της διαδικασίας πολυμερισμού και μετά την ξήρανση και συλλογή των συνθέτων υλικών, υπολογίσαμε την απόδοση του πολυμερισμού για κάθε περίπτωση καθώς και το ποσοστό της ενσωμάτωσης της σκόνης του μαγνητίτη στις μικρόσφαιρες (Πίνακας 3) . Οι υπολογισμοί γίνονται με βάση την ζύγιση των προϊόντων που λαμβάνονται ανά περίπτωση.

Πίνακας 3. Συνθήκες και αποτελέσματα πολυμερισμού αιωρήματος για σύνθετα PMMA/Fe₃O₄ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης.

<u>Υλικά</u>	Δείγματα	Fe ₃ O ₄ (20-30nm) (g)	ποσοστό ενσωμάτωσης (wt%) του Fe ₃ O ₄	Απόδοση του πολυμερισμού (%)
MMA60ml BPO 0.6g CMC 1.2g Water600ml Fe ₃ O ₄	PMMC-1	0.4	1.25	60
	PMMC-2	0.8	1.40	88
	PMMC-3	1.6	2.85	85

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό της προσθήκης νανοσκόνης μαγνητίτη τόσο αυξάνεται και η απόδοση του πολυμερισμού αιωρήματος. Ο μαγνητίτης παίζει τον ρόλο του σταθεροποιητή σε πολλές περιπτώσεις αντιδράσεων. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η περισσότερη ποσότητα προϊόντος συλλέχθηκε από τα κόσκινα των 125μm και των 63μm. Το φαινόμενο ηκτώματος (gel effect ή Trommsdorff) εμφανίστηκε σε όλες τις περιπτώσεις πολυμερισμού αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με την σύνθεση καθαρού πολυμερούς. Γενικά το συγκεκριμένο οξειδίο του σιδήρου έχει την ικανότητα να απορροφά στην επιφάνειά του διάφορα στοιχεία και πιθανών και αυτό να οδηγεί στην εμφάνιση του φαινομένου της αυτοεπιτάχυνσης στο συγκεκριμένο πολυμερισμό.

7.2.2 Μικρόσφαιρες PMMA με πρόσθετο αιματίτη (PMMA/ α -Fe₂O₃)

Ένα ακόμη οξειδίο του σιδήρου που επιλέξαμε για την σύνθεση μαγνητικών μικροσφαιρών PMMA είναι ο αιματίτης (α -Fe₂O₃) ο οποίος αποτελεί εξίσου σημαντικό υλικό για εφαρμογές σε συνδυασμό με διάφορες μήτρες πολυμερών.

Η τεχνική που ακολουθήθηκε προκειμένου να συνθέσουμε τις μικρόσφαιρες PMMA/ α -Fe₂O₃ είναι ο πολυμερισμός αιωρήματος για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης του αιματίτη, έτσι ώστε να έχουμε συγκριτικά αποτελέσματα σε σχέση με το οξειδίο του μαγνητίτη για την συγκεκριμένη πολυμερική μήτρα.

Όπως περιγράψαμε στις παραπάνω παραγράφους η διαδικασία της τεχνικής του πολυμερισμού αιωρήματος είναι η ίδια, απλά σε αυτή την περίπτωση έχουμε προσθήκη νανοσωματιδίων αιματίτη (40-60nm σε διάμετρο). Επίσης, πριν τροφοδοτήσουμε το μίγμα μονομερούς-διεγέρτη-αιματίτη χρησιμοποιήσαμε λουτρό υπερήχων για 15 λεπτά προκειμένου να διασπείρουμε την νανοσκόνη αιματίτη ομοιόμορφα στο διάλυμα για να έχουμε την βέλτιστη απόδοση και ενσωμάτωση στη διάρκεια του πολυμερισμού. Και σε αυτή την περίπτωση οξειδίου του σιδήρου επιχειρήσαμε να προχωρήσουμε σε μεγαλύτερα ποσοστά ενσωμάτωσης από το 4.30wt%, όμως η σκόνη λόγω μεγάλης ποσότητας αλλά και πυκνότητας καθίζανε στον πυθμένα του αντιδραστήρα και δεν λάμβανε μέρος ολόκληρη η ποσότητα στον πολυμερισμό.

Παρακάτω ακολουθεί ο Πίνακας 4 με τα αποτελέσματα του πολυμερισμού αιωρήματος για την σύνθεση μικροσφαιρών PMMA/ α -Fe₂O₃ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης, οι υπολογισμοί γίνονται με βάση την ζύγιση των προϊόντων.

Πίνακας 4. Πολυμερισμός αιωρήματος των συνθέτων PMMA/ α -Fe₂O₃ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης.

Υλικά	Δείγματα	α-Fe₂O₃ (40-60nm) (g)	ποσοστό ενσωμάτωσης (wt%) του α-Fe₂O₃	Απόδοση του πολυμερισμού (%)
MMA60ml BPO 0.6g CMC 1.2g Water600ml α -Fe ₂ O ₃	PMMC-4	0.4	1.00	70
	PMMC-5	0.8	1.90	74

	PMMC-6	1.6	4.30	64
--	--------	-----	------	----

Σε αυτή την περίπτωση των συνθέτων υλικών παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης του αιματίτη αυξάνεται περίπου σε διπλάσιο βαθμό ανά περίπτωση. Επίσης στα δύο χαμηλότερα ποσοστά παρατηρούμε καλή απόδοση του πολυμερισμού ενώ κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει στην περίπτωση του υψηλότερου ποσοστού κατά το οποίο πιθανόν να μην κατάφερε να εγκλεισθεί μεγάλο ποσοστό του αιματίτη με αποτέλεσμα να έχουμε και απώλεια με το μονομερές που δεν αντέδρασε. Παράλληλα κατά διάρκεια των 2 ωρών του πολυμερισμού στους 85°C παρουσιάστηκε έντονη αυτοεπιτάχυνση του πολυμερισμού ή φαινόμενο Trommsdorff με αποτέλεσμα να μην έχουμε την βέλτιστη απόδοση, μεγάλο ποσοστό της μάζας συσσωματώθηκε και χάσαμε ποσότητα προϊόντος.

7.2.3 Μικρόσφαιρες PMMA με πρόσθετο μαγκεμίτη (PMMA/ γ -Fe₂O₃)

Το οξείδιο του σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση μαγνητικών μικροσφαιρών μήτρας PMMA είναι και ο μαγκεμίτης (γ -Fe₂O₃, 440nm σε διάμετρο) ο οποίος έχει δομή παρόμοια με τον μαγνητίτη. Σκοπός είναι να μελετηθεί και να συγκριθεί με τις περιπτώσεις του μαγνητίτη και του αιματίτη στην ενσωμάτωση του στην μήτρα του πολυμερούς.

Η τεχνική που ακολουθήσαμε προκειμένου να συνθέσουμε τις μαγνητικές μικρόσφαιρες PMMA/ γ -Fe₂O₃ είναι ο πολυμερισμός αιωρήματος για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης του μαγκεμίτη. Το κάθε οξείδιο του σιδήρου έχει μοναδικές μαγνητικές ιδιότητες με αποτέλεσμα σε συνδυασμό με μήτρα πολυμερών να βρίσκει εφαρμογή στο κατάλληλο πεδίο.

Έχει ήδη περιγραφεί η διαδικασία της τεχνικής του πολυμερισμού αιωρήματος απλά σε αυτή την περίπτωση έχουμε προσθήκη νανοσωματιδίων μαγκεμίτη (440nm σε διάμετρο). Επίσης και σε αυτή την περίπτωση πριν τροφοδοτήσουμε το μίγμα μονομερούς-διεγέρτη-μαγκεμίτη χρησιμοποιήσαμε λουτρό υπερήχων για 15 λεπτά προκειμένου να διασπείρουμε την νανοσκόνη ομοιόμορφα. Τέλος επιχειρήθηκε πολυμερισμός σε μεγαλύτερα ποσοστά ενσωμάτωσης από το 4.31wt% όμως παρουσιάστηκε το ίδιο φαινόμενο καθίζησης περίσσειας ποσότητας μαγκεμίτη στον πυθμένα του αντιδραστήρα.

Παρακάτω ακολουθεί ο Πίνακας 5 με τα αποτελέσματα του πολυμερισμού αιωρήματος για την σύνθεση μικροσφαιρών PMMA/ γ -Fe₂O₃ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης.

Πίνακας 5. Πολυμερισμός αιωρήματος των συνθέτων PMMA/ γ -Fe₂O₃ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης μαγκεμίτη.

<u>Υλικά</u>	Δείγματα	γ -Fe ₂ O ₃ (440nm) (g)	ποσοστό ενσωμάτωσης (wt%) του γ -Fe ₂ O ₃	Απόδοση του πολυμερισμού (%)
MMA60ml				

BPO 0.6g CMC 1.2g Water 600ml γ -Fe ₂ O ₃	PMMC-7	0.4	0.88	81
	PMMC-8	0.8	1.74	82
	PMMC-9	1.6	4.31	64

Και σε αυτή την περίπτωση των συνθέτων υλικών παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης του μαγνεμίτη αυξάνεται στο διπλάσιο βαθμό ανά περίπτωση. Επιπλέον στα δύο χαμηλότερα ποσοστά παρατηρούμε καλή απόδοση του πολυμερισμού ενώ στο μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης η απόδοση πέφτει αρκετά λόγω του φαινομένου της αυτοεπιτάχυνσης που παρατηρήθηκε. Συμπερασματικά έχουμε μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης της νανοσκόνης, όμως πέφτει η απόδοση σε πολυμερές όσο αυξάνεται η προσθήκη του συγκεκριμένου οξειδίου του σιδήρου. Οπότε το ενδιάμεσο ποσοστό ενσωμάτωσης είναι η καλύτερη περίπτωση ώστε πετυχαίνουμε και καλή απόδοση πολυμερισμού αλλά και καλή ενσωμάτωση του οξειδίου του σιδήρου στην μήτρα του PMMA.

7.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού των μικροσφαιρών μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου

Το καθαρό πολυμερές πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) ή (PMMA) καθώς και τα μαγνητικά μικροσφαιρίδια μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πρόσθετο τα οξείδια του σιδήρου (μαγνητίτη, αιματίτη, μαγνεμίτη) χαρακτηρίστηκαν με διάφορες τεχνικές προκειμένου να προσδιοριστούν η δομή και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους. Για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικότητας χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της περίθλασης των ακτίνων-X, για τον προσδιορισμό της δομής των υλικών χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier και τέλος για την μορφολογία της επιφάνειας χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική μικροσκοπία καθώς και η οπτική μικροσκοπία. Επιπρόσθετα οι μαγνητικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με μαγνητομετρία δονούμενου δείγματος VSM και SQUID.

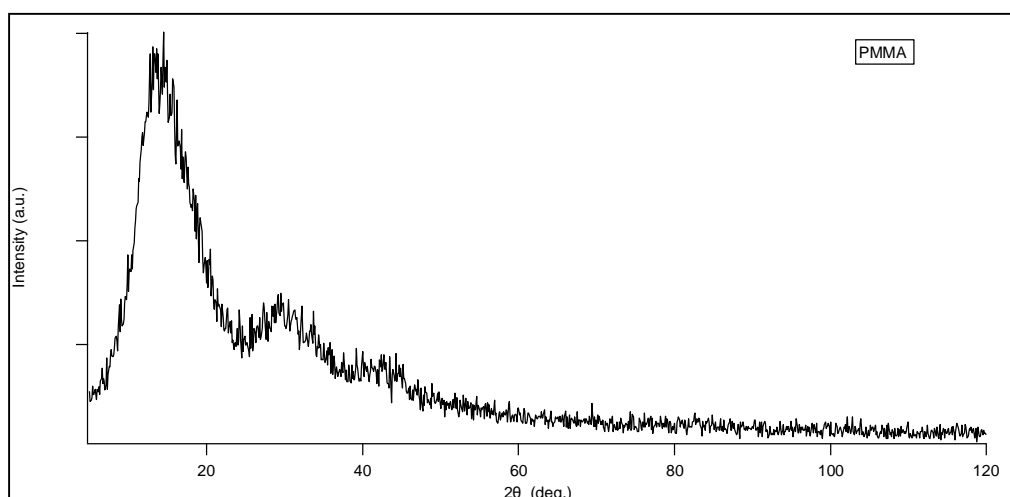
7.3.1 Ανάλυση με Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Η τεχνική για την μελέτη της κρυσταλλικής δομής των υλικών είναι η περίθλαση με ακτίνες X. Η τεχνική αυτή είναι διαδεδομένη και στον χαρακτηρισμό της δομής των πολυμερών τα οποία εμφανίζουν κρυσταλλικότητα καθώς και για την πλειοψηφία των πολυμερών που είναι άμορφα. Κατά την διαδικασία των πειραματικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή περίθλασης ακτίνων-X Siemens D5000 X-Ray Diffractometer.



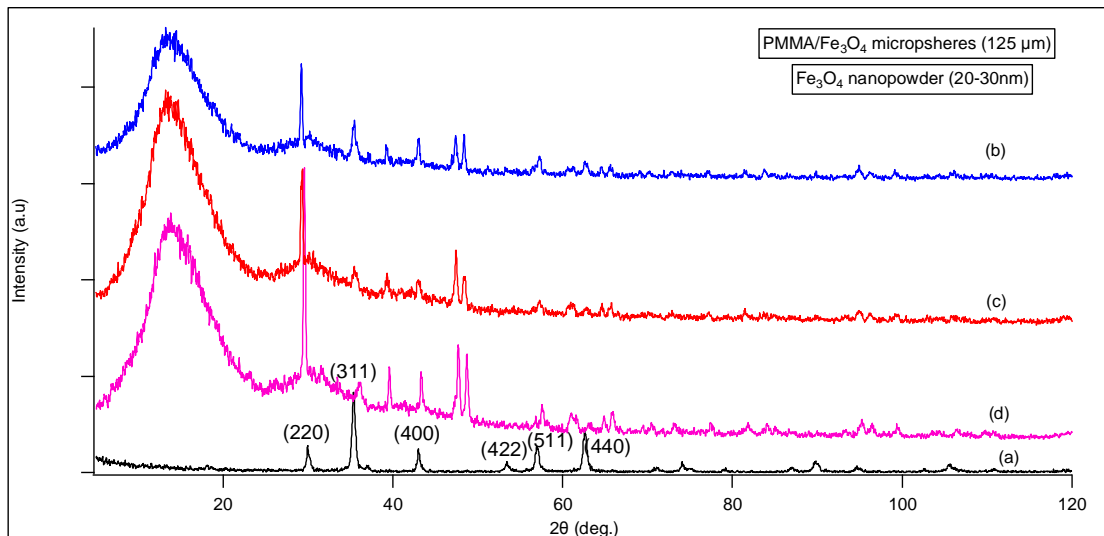
Εικόνα 3. Συσκευή περίθλασης ακτίνων-X Siemens D5000 X-Ray Diffractometer.

Τα δείγματα ήταν σε μορφή κόκκων και η διάρκεια των μετρήσεων ήταν μια ώρα και τριανταπέντε λεπτά για μοίρες από 5° ως 120° ανά δείγμα. Παρακάτω παρατηρούμε το διάγραμμα ακτίνων-X του PMMA καθώς και τα διαγράμματα των μικροσφαιρών PMMA/ Fe_3O_4 , PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, PMMA/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Σχήμα 2. Διάγραμμα ακτίνων-X του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) (PMMA).

Από το διάγραμμα των ακτίνων-X του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) παρατηρούμε τρεις άμορφες χαρακτηριστικές πλατιές κορυφές του πολυμερούς στις $2\theta = 11.6^\circ$, 31.9° και 41.7° . Σύμφωνα με την βιβλιογραφία η πρώτη πλατιά κορυφή οφείλεται κατά κύριο λόγο στην διευθέτηση των αλυσίδων του πολυμερούς, ενώ η δεύτερη κορυφή οφείλεται στην διευθέτηση μέσα στις κύριες αλυσίδες [2].



Σχήμα 3. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X a) της καθαρής σκόνης Fe₃O₄ (20-30nm) και των μικροσφαιρών PMMA/Fe₃O₄ με διάμετρο κόκκου 125μm για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης b) 1.25wt%, c) 1.40wt% και d) 2.85wt% .

Από το διάγραμμα των ακτίνων-X της σκέτης σκόνης μαγνητίτη (20-30nm) παρατηρούμε όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές κρυσταλλικότητάς του στις $2\theta = 30.2^\circ$ (220), 35.5° (311), 43.1° (400), 53.4° (422), 57.1° (511), 62.6° (440), ο μαγνητίτης έχει την δομή του αντιστρόφου κυβικού σπινέλιου [3]. Επίσης υπολογίστηκε το μέγεθος d των κόκκων του μαγνητίτη με βάση την εντονότερη κορυφή του επιπέδου (311) από την σχέση Debye-Scherrer :

$$d = \frac{0.9 \lambda}{\Delta \cos \theta}$$

όπου

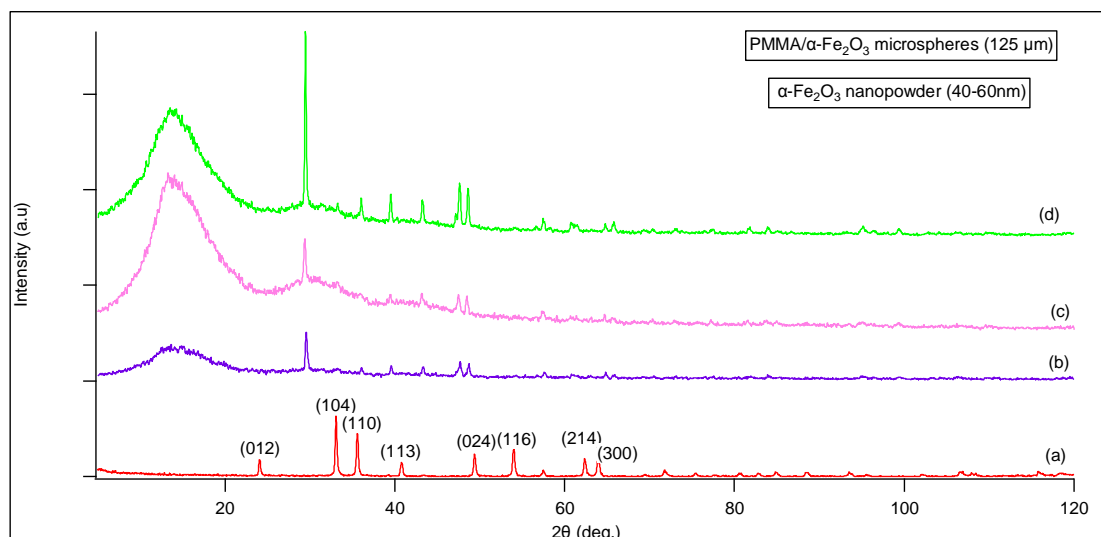
$$\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$$

Δ = πλάτος του σήματος στο μισό του μέγιστου (**Full Width at Half Maximum FWHM**)

θ = η γωνία Bragg

και βρέθηκε ίσο με 32.3nm.

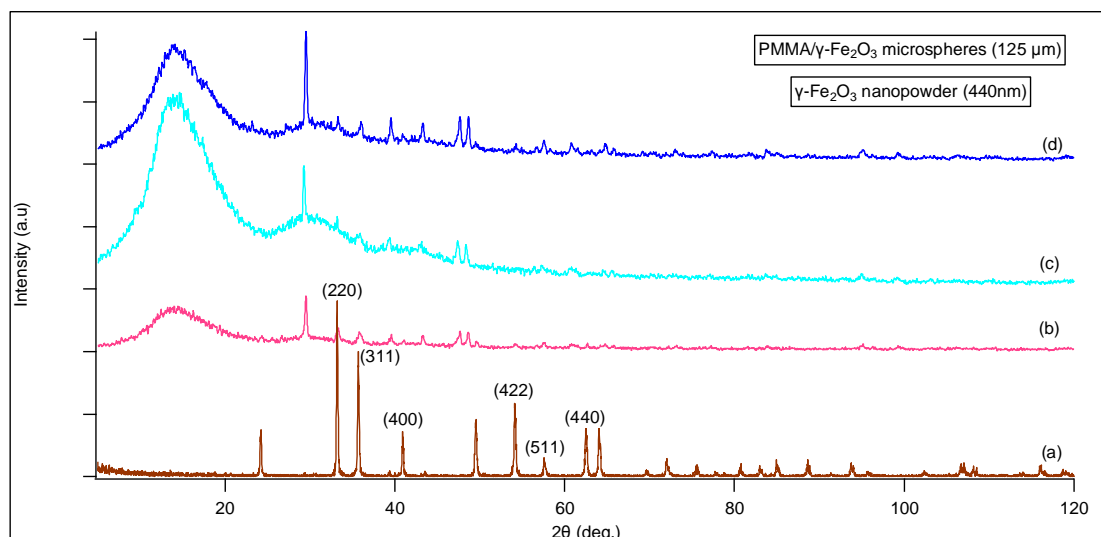
Από τα διαγράμματα των μικροσφαιρών PMMA/Fe₃O₄ παρατηρούμε ότι έχουμε συνδυασμό άμορφων κορυφών που οφείλονται στο πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) τις $2\theta = 11.6^\circ$ και 31.9° και κορυφών κρυσταλλικότητας οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του μαγνητίτη σε όλα τα διαγράμματα των συνθέτων υλικών. Επίσης, παρατηρούμε τρεις νέες κορυφές στις $2\theta = 39^\circ$ (222) και τις 47° (113), 48° (114), οι οποίες ανήκουν στην φάση του μαγνητίτη (Fe₃O₄) και είναι αμελητέες στο διάγραμμα ακτίνων-X της σκέτης σκόνης μαγνητίτη. Οι κορυφές αυτές γίνονται έντονες στο φάσμα του συνθέτου και στις τρεις περιπτώσεις ενσωμάτωσης του μαγνητίτη στην πολυμερική μήτρα λόγω έντονων συσσωματωμάτων του [4]. Επιπλέον είναι εμφανές ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό ενσωμάτωσης του μαγνητίτη τόσο πιο έντονες είναι οι χαρακτηριστικές κορυφές κρυσταλλικότητας στα διαγράμματα ακτίνων-X, αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης έχουμε περισσότερο συσσωματωμένο υλικό στην επιφάνεια των μικροσφαιρών το οποίο δεν κατάφερε να εγκλεισθεί στην πολυμερική μήτρα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού.



Σχήμα 4. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X α) της σκέτης σκόνης $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (40-60nm) και των μικροσφαιρών PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο κόκκου $125\mu\text{m}$ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης β) 1.00wt%, γ) 1.90wt% και δ) 4.30wt%.

Από το Σχήμα 4(a) παρατηρούμε το φάσμα ακτίνων-X της αμιγούς νανοσκόνης αιματίτη και παρατηρούμε όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές της δομής του: (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) και (300) οι οποίες αποκαλύπτουν ότι ο αιματίτης κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα και έχει την δομή του κορούνδιου (Al_2O_3) [5]. Επίσης, με βάση την πιο χαρακτηριστική κορυφή του φάσματος του αιματίτη στο επίπεδο (104) υπολογίστηκε το μέγεθος των κόκκων από την σχέση Debye-Scherrer και βρέθηκε ίσο με 64.9 nm.

Επιπροσθέτως, από τα διαγράμματα των μικροσφαιρών PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ για τα τρία ποσοστά ενσωμάτωσης του αιματίτη παρατηρείται συνδυασμός άμορφων κορυφών που οφείλονται στο πολυμερές καθώς και κρυσταλλικών κορυφών οι οποίες οφείλονται στον αιματίτη οι οποίες είναι αρκετά ασθενείς στα χαμηλά ποσοστά ενσωμάτωσης. Τέλος παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό ενσωμάτωσης του αιματίτη τόσο πιο έντονες γίνονται οι κορυφές στα φάσματα λόγω της έντονης συσσωμάτωσης του αιματίτη στο εξωτερικό της επιφάνειας των μικροσφαιρών.



Σχήμα 5. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X α) της σκέτης σκόνης $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (440nm) και των μικροσφαιρών PMMA/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο κόκκου $125\mu\text{m}$ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης β) 0.88wt%, γ) 1.74wt% και δ) 4.31wt%.

Από το Σχήμα 5(α) παρατηρούμε στο φάσμα περίθλασης ακτίνων-X της αμιγούς νανοσκόνης μαγκεμίτη όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές στα επίπεδα: (220), (311), (400), (422), (511) και (440) όπου αποκαλύπτονται ότι ο μαγκεμίτης κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και ανήκει στην δομή των κυβικών σπινέλιων [6]. Επίσης από την σχέση Debye-Scherrer και με βάση το επίπεδο (220) υπολογίστηκε το μέγεθος των κόκκων του μαγκεμίτη και βρέθηκε ίσο με 425nm.

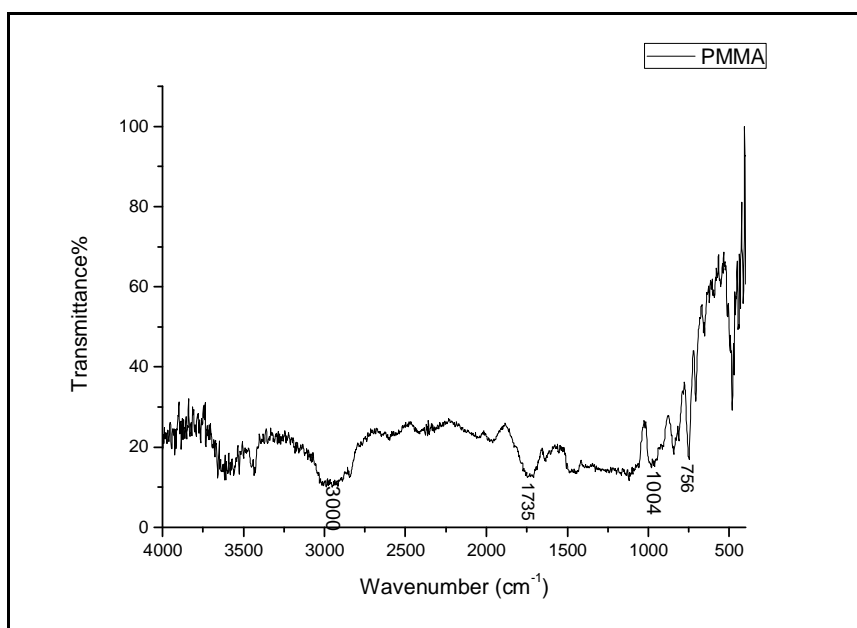
Επιπροσθέτως, παρατηρούμε από τα διαγράμματα των μικροσφαιρών PMMA/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ συνδυασμό άμορφων κορυφών οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του πολυμερούς και κορυφές κρυσταλλικότητας οι οποίες οφείλονται στον μαγκεμίτη και είναι αρκετά ασθενείς σε όλα τα φάσματα.

Παράλληλα σε όλα τα φάσματα των συνθέτων μικροσφαιρών σε όλες τις περιπτώσεις των οξειδίων του σιδήρου παρατηρούνται και δύο νέες κορυφές οι οποίες ανήκουν στην φάση του μαγνητίτη [$\text{FeO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$]. Κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού έχουμε δημιουργία συσσωματωμάτων της νανοσκόνης του κάθε οξειδίου με αποτέλεσμα να δημιουργούνται μεγαλύτεροι κρύσταλλοι (clusters). Έχουμε μεγαλύτερης κλίμακας κρυστάλλους με συνέπεια αλλαγές στην κρυσταλλικότητα και μετατόπιση κάποιων κρυσταλλικών επιπέδων [4].

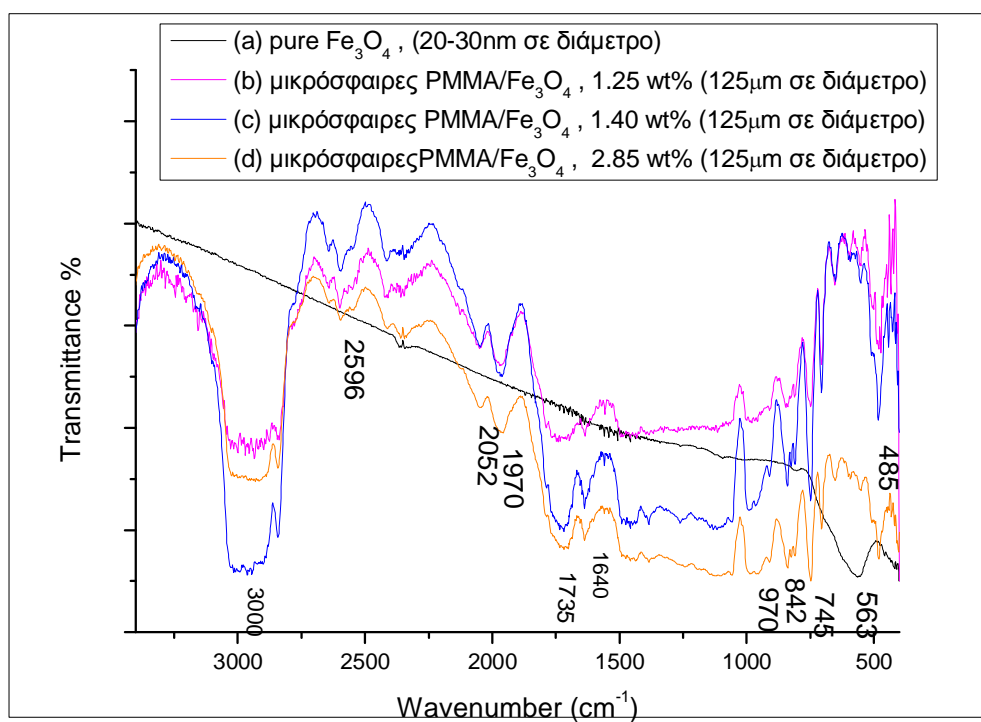
7.3.2 Ανάλυση με φασματοσκοπία υπερέυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Η τεχνική χαρακτηρισμού της φασματοσκοπίας υπερέυθρου με μετασχηματισμό Fourier είναι μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές χαρακτηρισμού οργανικών ενώσεων. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις των δεσμών των μορίων αποτελούν “το δακτυλικό τους αποτύπωμα” για κάθε ένωση.

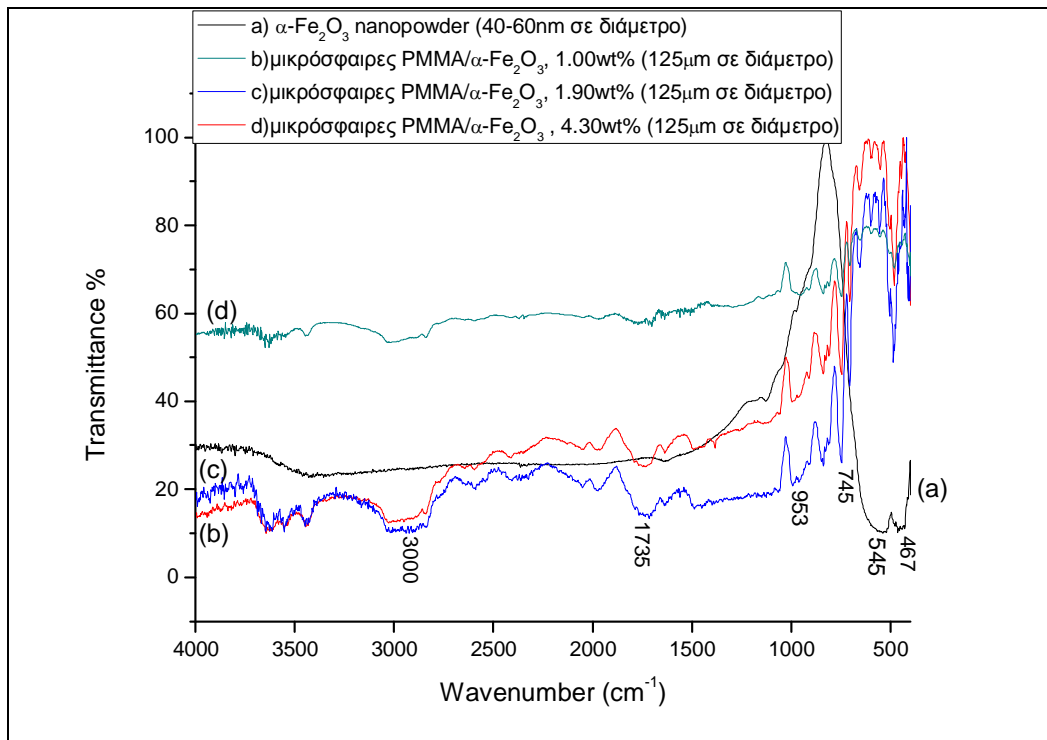
Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ήταν η Perkin Elmer Spectrum 2000 και τα δείγματά ήταν σε μορφή ταμπλέτας η οποία παρασκευάστηκε με προσθήκη βρωμιούχου καλίου (KBr) και ποσότητας του πολυμερούς PMMA ή των μικροσφαιρών PMMA/οξείδια του σιδήρου και μορφοποιήθηκε με χρήση πρέσας.



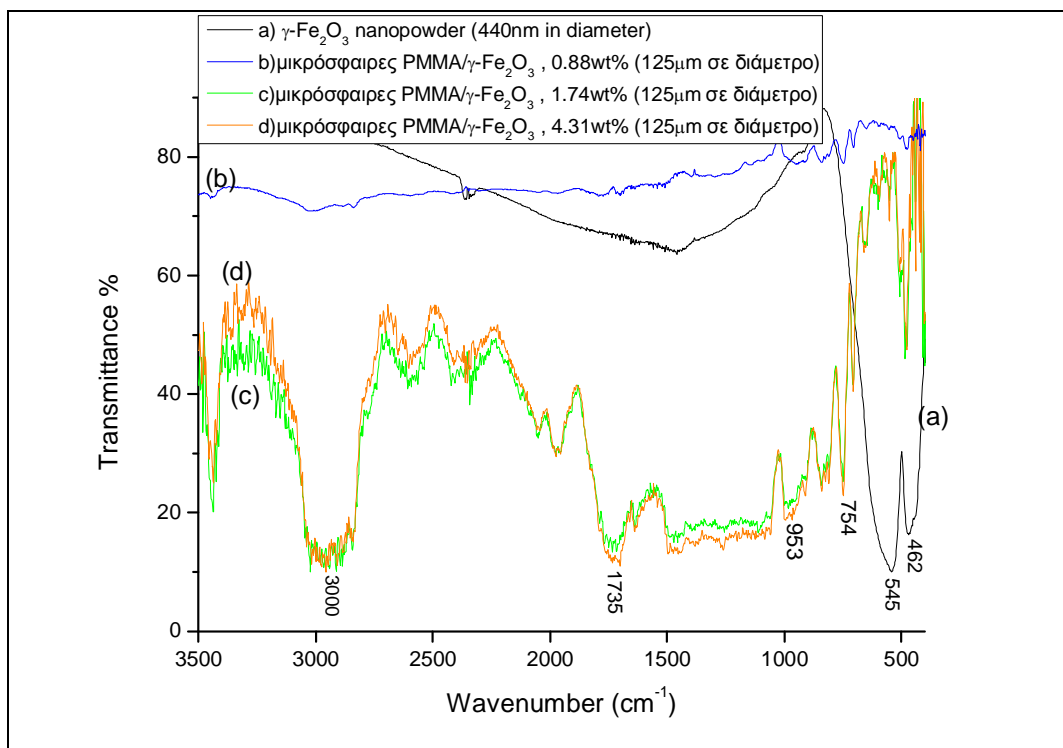
Σχήμα 6. Φάσμα υπερώθρου του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) ή (PMMA).



Σχήμα 7. Φάσματα υπερώθρου με μετασχηματισμό Fourier (a) της νανοσκόνης Fe₃O₄ και των μικροσφαιρών PMMA/ Fe₃O₄ με διάμετρο κόκκου 125μm για ποσοστά ενσωμάτωσης Fe₃O₄ (b) 1.25wt% , (c) 1.40wt% και (d) 2.85wt% .



Σχήμα 8. Φάσματα υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (a) της νανοσκόνης α -Fe₂O₃ (40-60nm σε διάμετρο) και των μικροσφαιρών PMMA/ α -Fe₂O₃ με διάμετρο κόκκου 125μm για ποσοστά ενσωμάτωσης του α -Fe₂O₃ b) 1.00wt%, c) 1.90wt%, d) 4.30wt%.



Σχήμα 9. Φάσματα υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (a) της νανοσκόνης γ -Fe₂O₃ και των μικροσφαιρών PMMA/ γ -Fe₂O₃ με διάμετρο κόκκου 125μm για ποσοστά ενσωμάτωσης γ -Fe₂O₃ b) 0.88wt%, c) 1.74wt%, d) 4.31wt%.

Στο φάσμα υπερύθρου του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) (Σχήμα 6) παρατηρούμε τις χαρακτηριστικές κορυφές στην περιοχή κοντά στα 3000cm^{-1} οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης των δεσμών των αλειφατικών ομάδων του πολυμερούς. Επίσης, παρατηρούμε χαρακτηριστικές κορυφές στην περιοχή από τα 650cm^{-1} έως και 950cm^{-1} που οφείλονται στην δόνηση τάσης του δεσμού C-H καθώς και τις κορυφές μεταξύ των 1000cm^{-1} έως και 1260cm^{-1} οι οποίες οφείλονται στις χαρακτηριστικές δονήσεις της ομάδας C-O. Η πιο χαρακτηριστική κορυφή παρατηρείται στα 1735cm^{-1} η οποία οφείλεται στην δόνηση της ομάδας καρβονυλίου C=O του PMMA.

Από τα φάσματα υπερύθρου στο Σχήμα 7.(a) της σκέτης σκόνης μαγνητίτη παρατηρείται η χαρακτηριστική κορυφή στα 563cm^{-1} , παράλληλα τα φάσματα υπερύθρου στο Σχήμα 8.(a) της καθαρής σκόνης αιματίτη παρατηρούνται οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές στα 467cm^{-1} και 545cm^{-1} , ενώ στα φάσματα υπερύθρου στο Σχήμα 9.(a) της καθαρής σκόνης μαγκεμίτη παρατηρούνται οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές στα 462cm^{-1} και 545cm^{-1} , οι οποίες οφείλονται στην δόνηση τάσης του δεσμού Fe-O. Οι κορυφές που χαρακτηρίζουν τον δεσμό δόνησης της δομής των οξειδίων του σιδήρου δεν είναι εμφανείς στα φάσματα των μικροσφαιρών PMMA/Fe₃O₄, PMMA/α-Fe₂O₃ και PMMA/γ-Fe₂O₃. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι υπερισχύουν οι έντονες χαρακτηριστικές κορυφές των δονήσεων τάσης C-H της μήτρας PMMA στην περιοχή αυτή. Τέλος σε όλα τα φάσματα των μικροσφαιρών PMMA/οξειδίων του σιδήρου είναι εμφανείς και έντονες όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης των ομάδων της πολυμερικής μήτρας.

Πίνακας 6. Χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος υπερύθρου του αμιγούς PMMA και των μικροσφαιρών PMMA/Fe₃O₄, PMMA/α-Fe₂O₃ και PMMA/γ-Fe₂O₃.

Χαρακτηριστικές κορυφές	Χαρακτηριστικές δονήσεις
3000cm^{-1}	Δόνηση τάσης των αλειφατικών ομάδων
1735cm^{-1}	Δόνηση τάσης του C=O
$1000\text{cm}^{-1} - 1260\text{cm}^{-1}$	Δόνηση τάσης του C-O
$650-950\text{cm}^{-1}$	Δόνηση τάσης του C-H
563cm^{-1}	Δόνηση τάσης του Fe-O του μαγνητίτη
467cm^{-1} , 545cm^{-1}	Δόνηση τάσης του Fe-O του αιματίτη
462cm^{-1} , 545cm^{-1}	Δόνηση τάσης του Fe-O του μαγκεμίτη

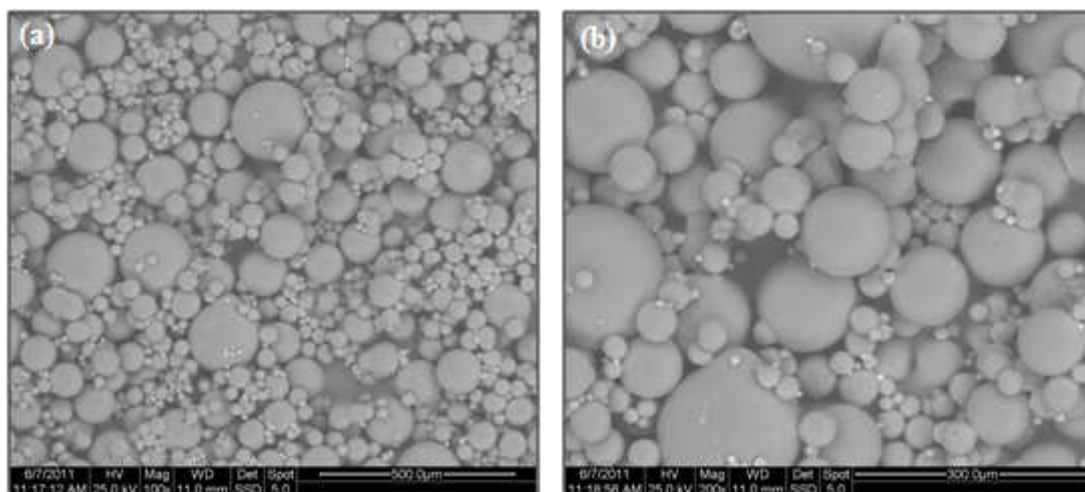
7.3.3 Ανάλυση με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας καθώς και του σχήματος των μικροσφαιρών του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) ή PMMA και των μαγνητικών μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου)/οξειδίων σιδήρου ή (PMMA/Fe₃O₄, PMMA/α-Fe₂O₃ και PMMA/γ-Fe₂O₃) πραγματοποιήθηκε με την χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης Fei Quanta 200 Scanning Electron Microscope (SEM).



Εικόνα 4. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM παρέχει την δυνατότητα να παρατηρήσουμε την επιφάνεια και το σχήμα διαφόρων υλικών και να μπορέσουμε να βγάλουμε συμπεράσματα λόγω της ευχέρειας που έχουμε με τις μεγάλες μεγεθύνσεις 100.000x και με διακριτική ικανότητα τα 6nm.

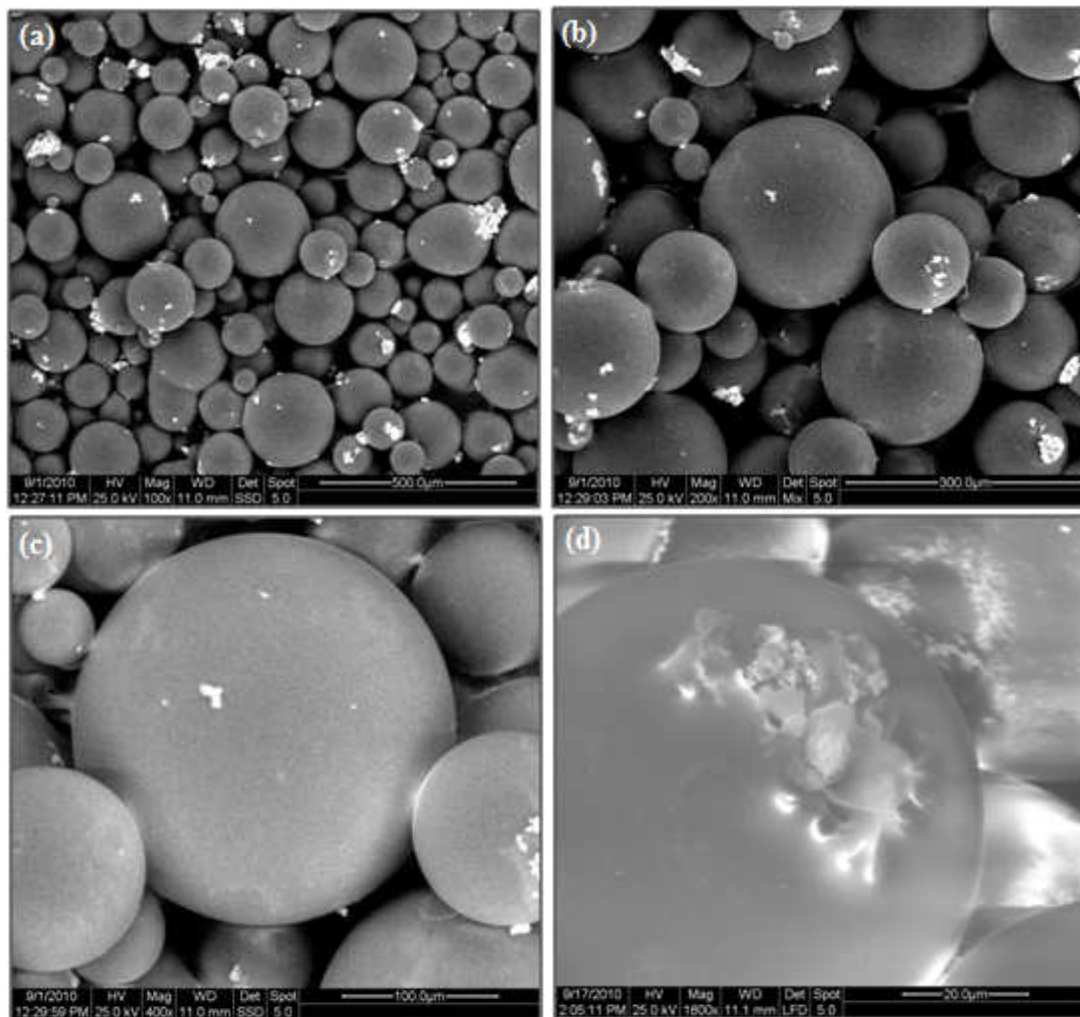


Εικόνα 5. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης των μικροσφαιρών PMMA με διάμετρο κόκκου 125μm μεγέθυνσης a)100x και b)200x.

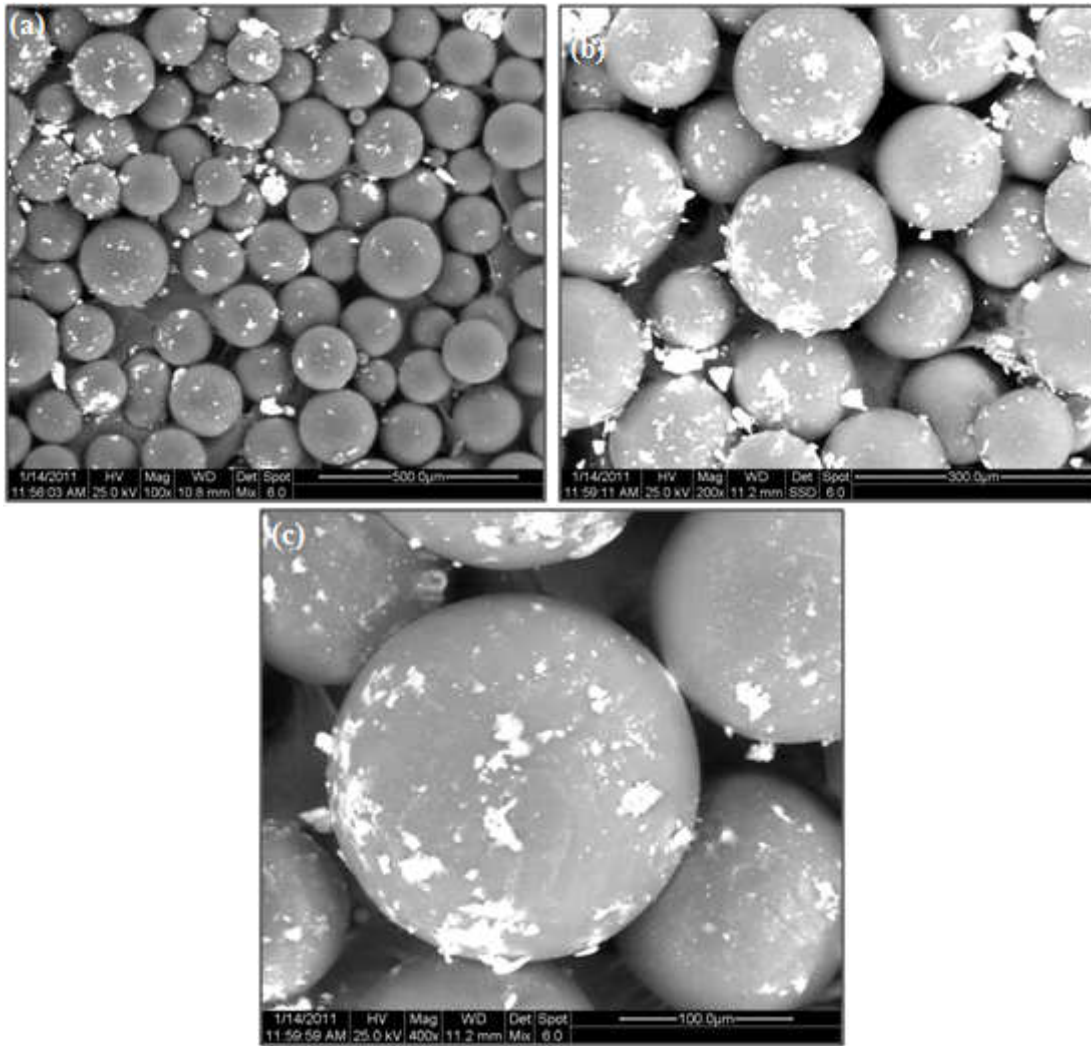
Από τις παραπάνω φωτογραφίες παρατηρούμε το σφαιρικό σχήμα των κόκκων του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) διαμέτρου 125μm καθώς και την στίλπνότητα της

επιφάνειάς τους. Επίσης μπορούμε να διακρίνουμε κόκκους αρκετά μικρότερους σε μέγεθος καθώς και κάποιους μεγαλύτερης κοκκομετρίας. Τα χαρακτηριστικά αυτά οφείλονται κατά κύριο λόγο στην ανάδευση του συστήματος πολυμερισμού.

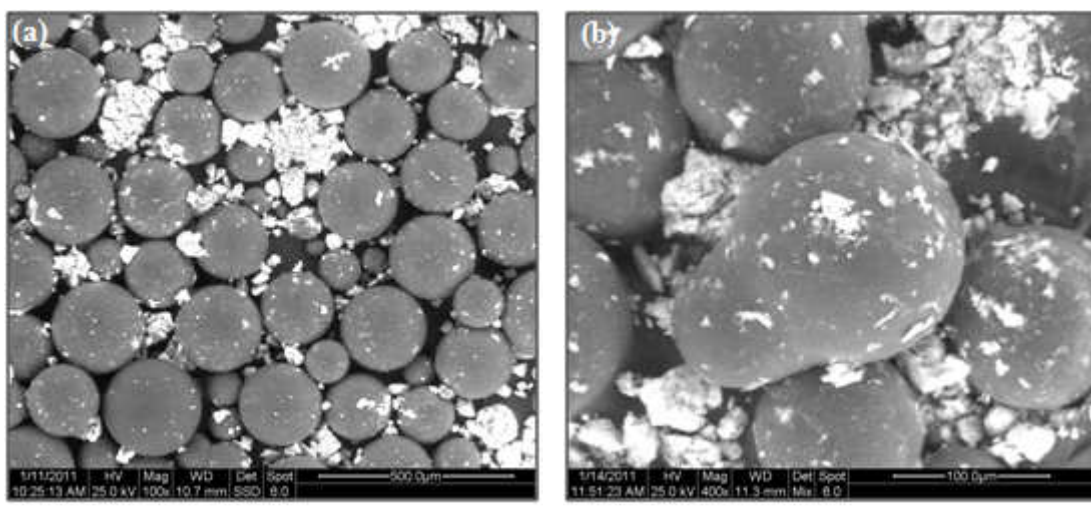
Παρακάτω ακολουθούν φωτογραφίες SEM των μικροσφαιρών PMMA/Fe₃O₄ με ποσοστό ενσωμάτωσης μαγνητίτη 1.25wt%, 1.40wt%, 2.85wt% σε κοκκομετρία 125μm (φωτογραφίες SEM για την κοκκομετρία των 63μm ακολουθούν στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΑ).



Εικόνα 6. Φωτογραφίες SEM των μικροσφαιρών PMMA/Fe₃O₄ με διάμετρο κόκκου 125μm και ποσοστό ενσωμάτωσης μαγνητίτη 1.25wt% σε μεγεθύνσεις (a) 100x, (b) 200x, (c) 400x και (d) 1600x.



Εικόνα 7. Φωτογραφίες SEM των μικροσφαιρών PMMA/Fe₃O₄ με διάμετρο κόκκου 125μm και ποσοστό ενσωμάτωσης μαγνητίτη **1.40wt%** σε μεγεθύνσεις (a) 100x, (b) 200x, (c) 400x.

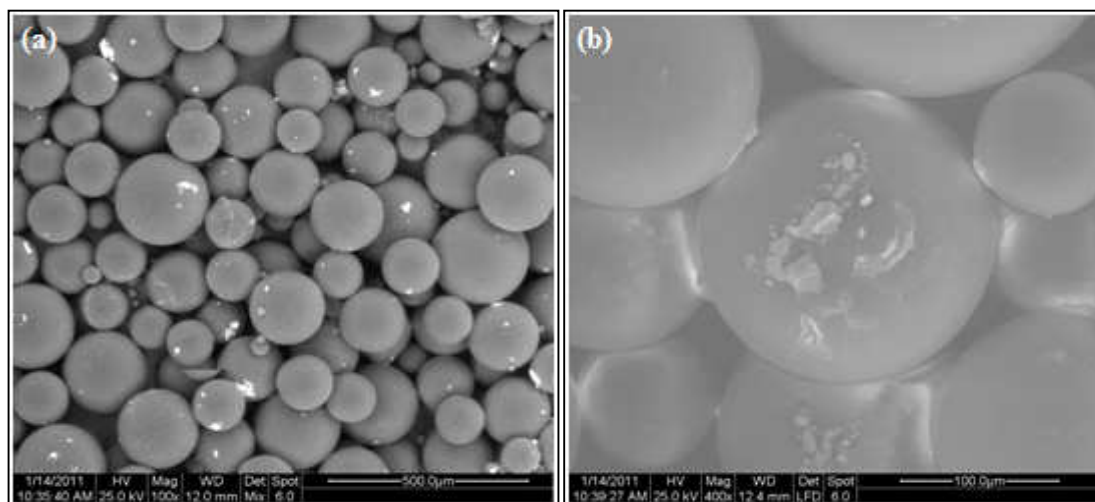


Εικόνα 8. Φωτογραφίες SEM των μικροσφαιρών PMMA/Fe₃O₄ με διάμετρο κόκκου 125μm και ποσοστό ενσωμάτωσης μαγνητίτη **2.85wt%** σε μεγεθύνσεις (a) 100x, (b) 400x.

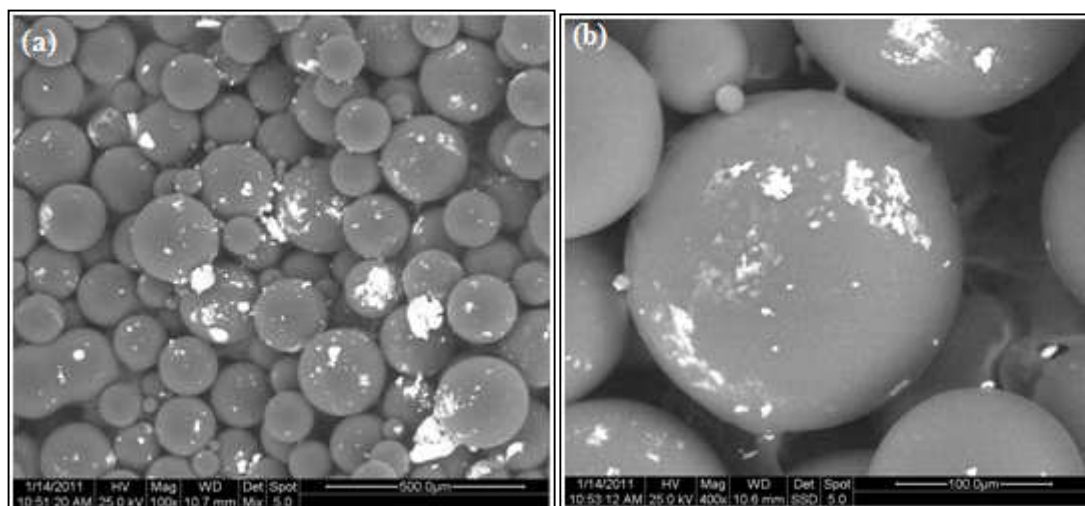
Από τις παραπάνω φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM παρατηρούμε το σφαιρικό σχήμα των συνθέτων μικροσφαιρών μήτρας PMMA με πρόσθετο νανοσωματίδια μαγνητίτη. Επίσης παρατηρείται η έντονη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων όσο αυξάνεται το ποσοστό μαγνητίτη από 1.25wt% σε 2.85wt% στις μικρόσφαιρες. Κατά τη διάρκεια της λήψης φωτογραφιών παρατηρήθηκε ότι όσο αυξανόταν η μεγέθυνση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία “έλιωνε” την επιφάνεια των μικροσφαιρών και είχαμε εμφάνιση ποσότητας συσσωματωμένων σωματιδίων μαγνητίτη από το εσωτερικό τους Εικόνα 6(d).

Τέλος παρατηρούμε ότι για το χαμηλότερο ποσοστό δεν παρατηρείται τόσο έντονη συσσωμάτωση της νανοσκόνης οπότε έχουμε την καλύτερη δυνατή έγκλειση του μαγνητίτη από το PMMA στη διάρκεια του πολυμερισμού. Ενώ στα μεγαλύτερα ποσοστά παρατηρείται η έντονη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων μαγνητίτη, πιθανότατα δεν κατάφερε να εγκλεισθεί όλη η ποσότητα νανοσκόνης στην μήτρα με αποτέλεσμα να έχουμε το αποτέλεσμα της συσσωμάτωσης.

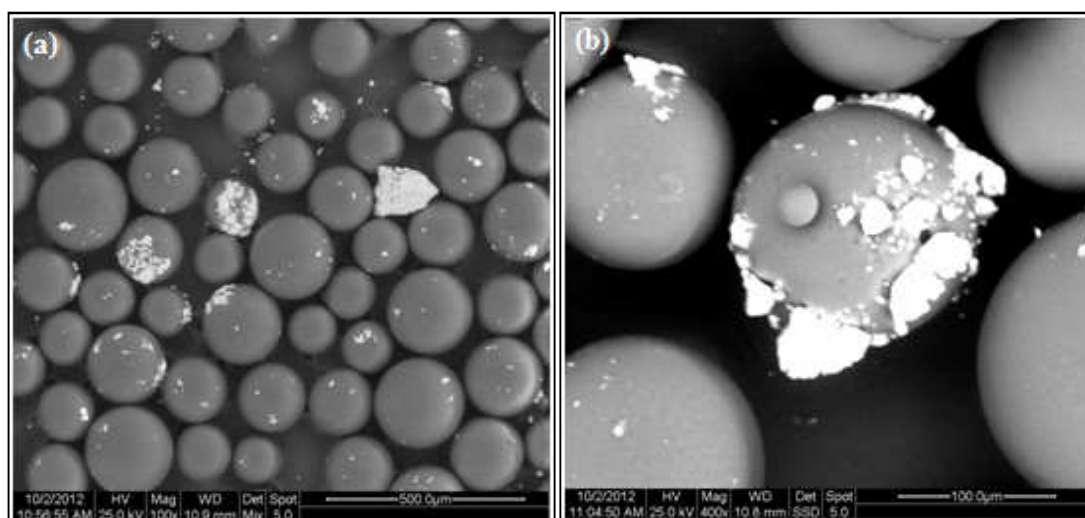
Ακολουθούν φωτογραφίες των μικροσφαιρών PMMA/ α -Fe₂O₃ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης με μέγεθος κόκκου 125 μ m (φωτογραφίες SEM της κοκκομετρίας των 63 μ m βρίσκεται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΑ).



Εικόνα 9. Φωτογραφίες SEM των μικροσφαιρών PMMA/ α -Fe₂O₃ σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.00wt% με διάμετρο κόκκου 125 μ m σε μεγεθύνσεις (a) 100x, (b) 400x.



Εικόνα 10. Φωτογραφίες SEM των μικροσφαιρών PMMA/ α -Fe₂O₃ σε ποσοστό ενσωμάτωσης **1.90wt%** με διάμετρο κόκκου 125 μ m σε μεγεθύνσεις (a) 100x, (b) 400x.



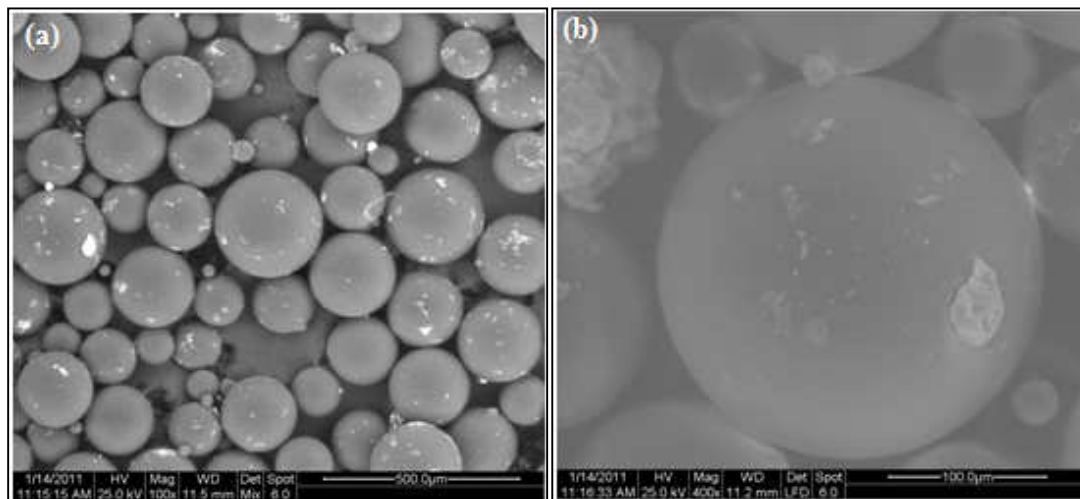
Εικόνα 11. Φωτογραφίες SEM των μικροσφαιρών PMMA/ α -Fe₂O₃ σε ποσοστό ενσωμάτωσης **4.30wt%** με διάμετρο κόκκου 125 μ m σε μεγεθύνσεις (a) 100x, (b) 400x.

Όπως στην περίπτωση με πρόσθετο τον μαγνητίτη έτσι και στην περίπτωση με πρόσθετο τον αιματίτη παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό ενσωμάτωσης του προσθέτου τόσο πιο έντονη είναι η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων στην εξωτερική επιφάνεια των μικροσφαιρών. Αυτό πιθανόν οφείλεται, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στο ότι δεν καταφέρνει να εγκλεισθεί ολόκληρη η ποσότητα του προσθέτου μέσα στην μήτρα κατά την διάρκεια του πολυμερισμού. Επίσης σε αυτή την περίπτωση οξειδίου του σιδήρου δεν παρατηρείται μεγάλη διαφορά στην εικόνα της συσσωμάτωσης στο μεγαλύτερο ποσοστό του 4.30wt% το οποίο είναι διπλάσιο από το ενδιάμεσο ποσοστό του 1.90wt% , αυτό πιθανόν σημαίνει ότι ο αιματίτης ενσωματώνεται καλύτερα στην μήτρα PMMA κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού.

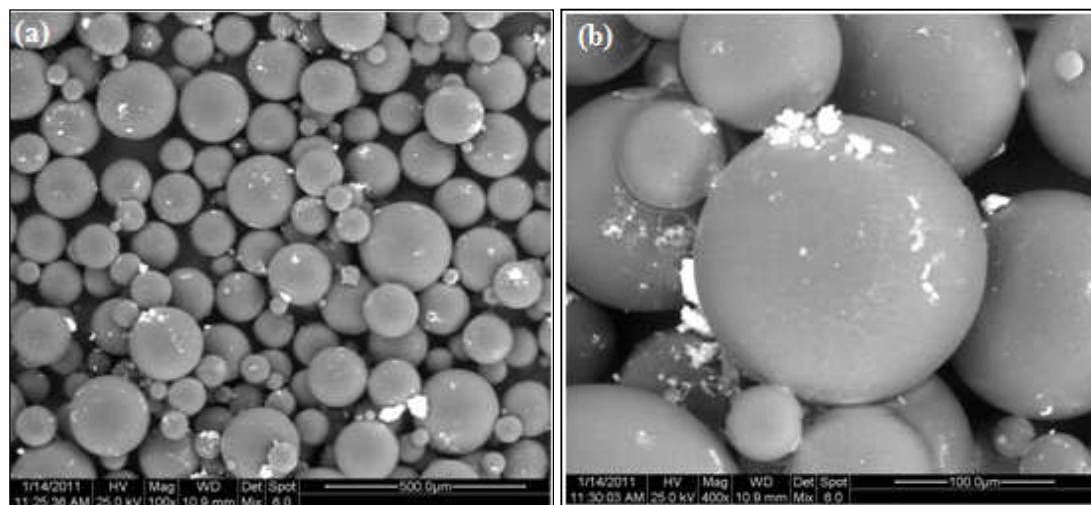
Από τις παραπάνω εικόνες δεν παρατηρείται η τόσο έντονη συσσωμάτωση όσο παρατηρείται στην περίπτωση του μαγνητίτη. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις ισχυρότερες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων του μαγνητίτη

με άμεση συνέπεια τον σχηματισμό συσσωματωμάτων, αντίθετα με την ασθενή αλληλεπίδραση που υφίστανται τα νανοσωματίδια αιματίτη.

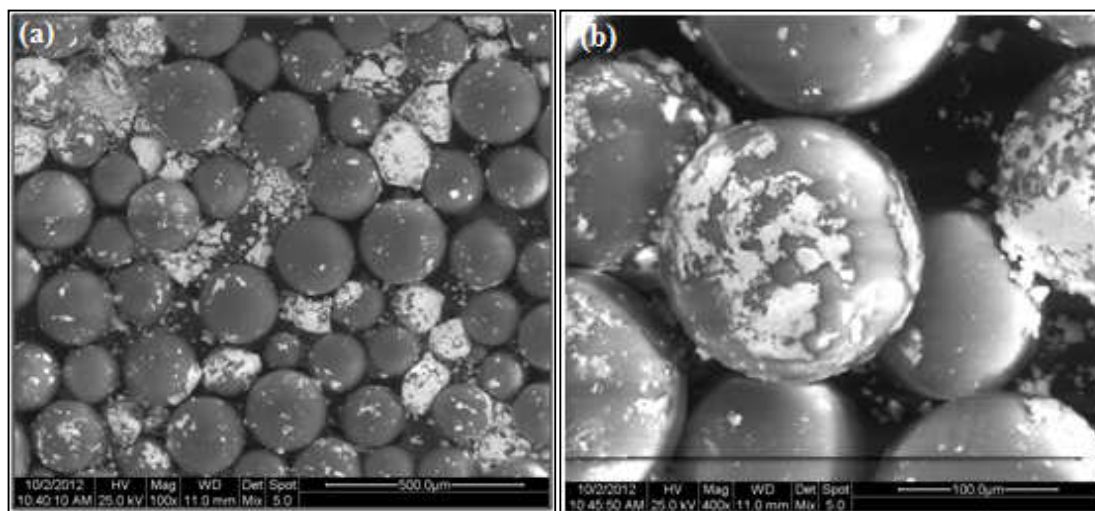
Τέλος ακολουθούν φωτογραφίες των μικροσφαιρών PMMA/ γ -Fe₂O₃ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης με μέγεθος κόκκου 125 μ m (φωτογραφίες SEM της κοκκομετρίας των 63 μ m βρίσκεται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΑ).



Εικόνα 12. Φωτογραφίες SEM των μικροσφαιρών PMMA/ γ -Fe₂O₃ σε ποσοστό ενσωμάτωσης **0.88wt%** με διάμετρο κόκκου 125 μ m σε μεγεθύνσεις (a) 100x, (b) 400x.



Εικόνα 13. Φωτογραφίες SEM των μικροσφαιρών PMMA/ γ -Fe₂O₃ σε ποσοστό ενσωμάτωσης **1.74wt%** με διάμετρο κόκκου 125 μ m σε μεγεθύνσεις (a) 100x, (b) 400x.



Εικόνα 14. Φωτογραφίες SEM των μικροσφαιρών PMMA/γ-Fe₂O₃ σε ποσοστό ενσωμάτωσης **4.31wt%** με διάμετρο κόκκου 125μm σε μεγεθύνσεις (a) 100x, (b) 400x.

Και σε αυτή την περίπτωση μικροσφαιρών με μήτρα το PMMA και πρόσθετο τον μαγκεμίτη παρατηρούμε το ομοιόμορφο σφαιρικό σχήμα των συνθέτων υλικών. Επίσης, παρατηρούμε το ίδιο φαινόμενο με τα υπόλοιπα οξειδία, δηλαδή όσο αυξάνεται το ποσοστό ενσωμάτωσης του προσθέτου τόσο πιο έντονη είναι συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων στην εξωτερική επιφάνεια των μικροσφαιρών και ειδικά στην τρίτη περίπτωση (Εικόνα 14(a),(b)). Αυτό πιθανόν οφείλεται, όπως έχουμε αναφέρει και στην περίπτωση του μαγνητίτη αλλά και του αιματίτη, στο ότι δεν καταφέρνει να εγκλεισθεί ολόκληρη η ποσότητα του προσθέτου μέσα στην μήτρα κατά την διάρκεια του πολυμερισμού. Σε αυτή την περίπτωση οξειδίου του σιδήρου παρατηρείται μεγάλη διαφορά στην εικόνα της συσσωμάτωσης στο μεγαλύτερο ποσοστό του 4.31wt% το οποίο είναι διπλάσιο από το ενδιάμεσο ποσοστό του 1.74 wt% , αυτό πιθανόν σημαίνει ότι αρκετό ποσοστό του μαγκεμίτη δεν ενσωματώνεται στην μήτρα PMMA κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού με αποτέλεσμα να παρατηρούμε στις εικόνες και αρκετά μεμονωμένα συσσωματώματα των νανοσωματιδίων μαγκεμίτη.

Όπως στην περίπτωση του μαγνητίτη έτσι και στον μαγκεμίτη έχουμε έντονες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων με αποτέλεσμα όσο αυξάνουμε την προσθήκη του στη μήτρα πολυμερούς τόσο εντονότερη και η συσσωμάτωσή του. Ο μαγκεμίτης έχει δομή παρόμοια με τον μαγνητίτη (δομή σπινέλιων), σημαντικό ρόλο παίζει και το μέγεθος των νανοσωματιδίων καθώς και οι μαγνητικές ιδιότητες που παρουσιάζει το κάθε οξείδιο με αποτέλεσμα τον σχηματισμό περισσότερων μαγνητικών περιοχών και ισχυρότερη έλξη μεταξύ των νανοσωματιδίων με αποτέλεσμα περισσότερα και μεγαλύτερα συσσωματώματα.

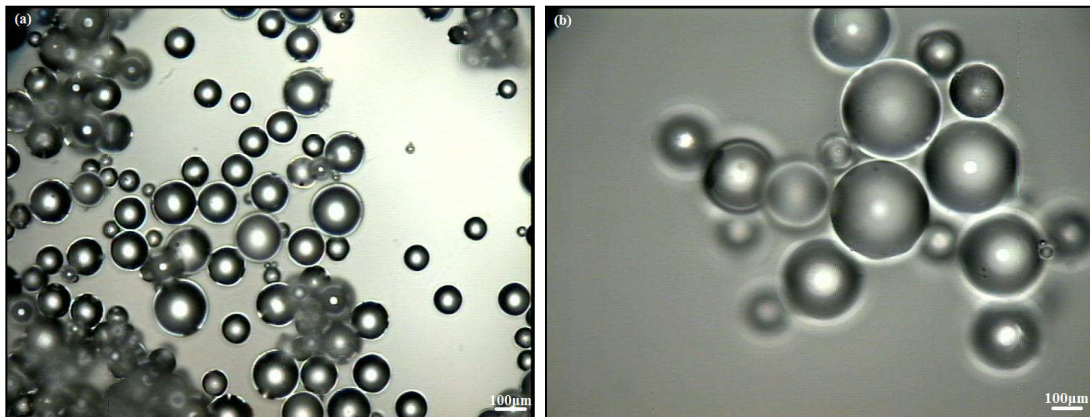
7.3.4 Ανάλυση με Οπτική μικροσκοπία ανάκλασης

Άλλη μια τεχνική χαρακτηρισμού που επιλέξαμε για να χαρακτηρίσουμε τα δείγματά είναι το οπτικό μικροσκόπιο ανάκλασης Aristomet Leitz με κάμερα SONY CCD-IRIS.

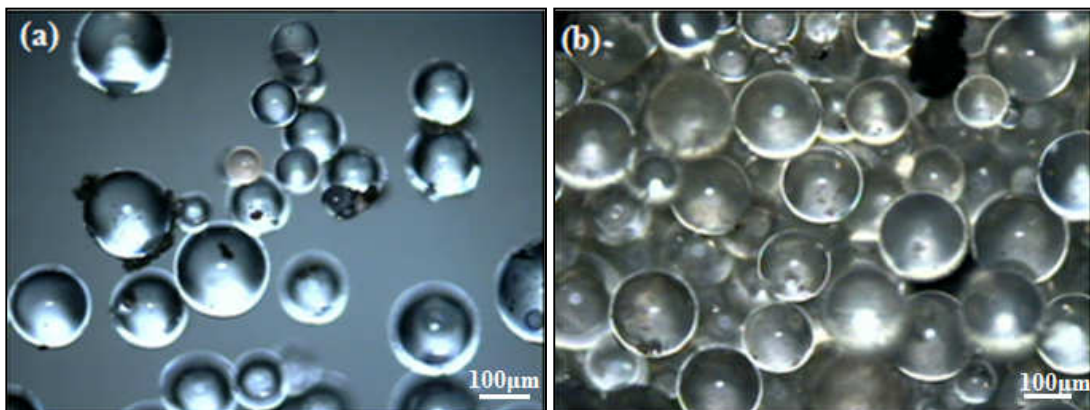


Εικόνα 15. Οπτικό μικροσκόπιο ανάκλασης.

Παρακάτω παρατηρούμε φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου των μικροσφαιρών του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) (PMMA) καθώς και των μαγνητικών μικροσφαιρών PMMA/Fe₃O₄, PMMA/α-Fe₂O₃, PMMA/γ-Fe₂O₃ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης του κάθε οξειδίου.

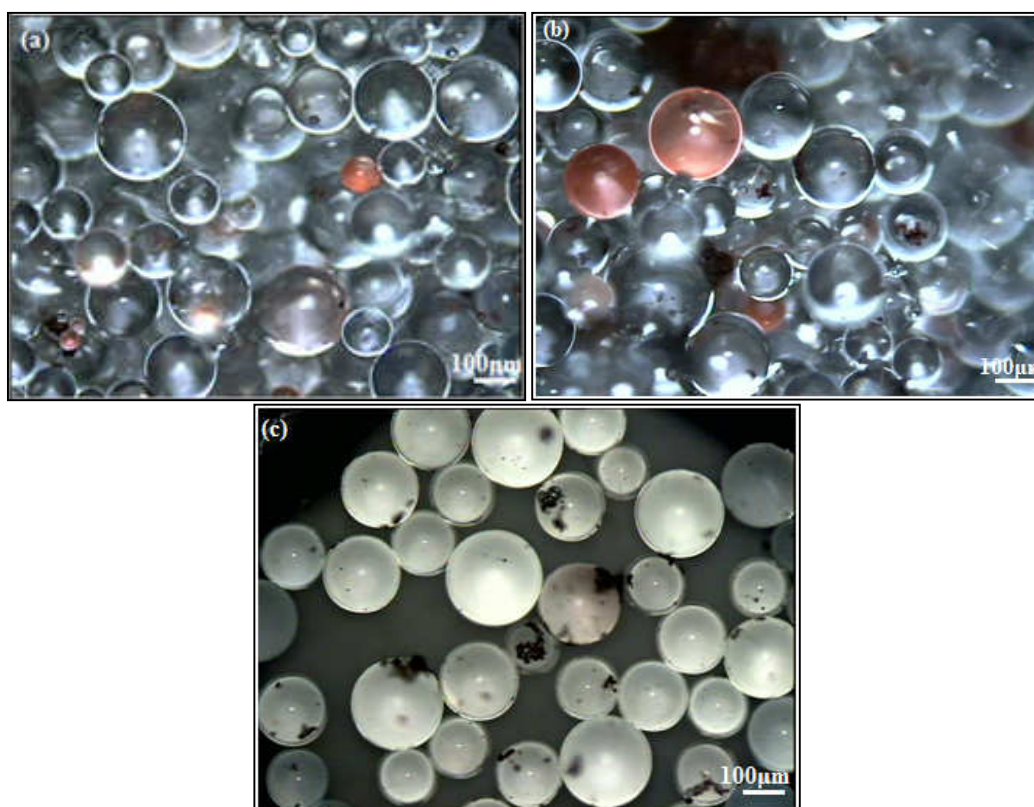


Εικόνα 16. Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου ανάκλασης των μικροσφαιρών PMMA με διάμετρο κόκκου 125µm και μεγέθυνση α) 100x και β) 200x.

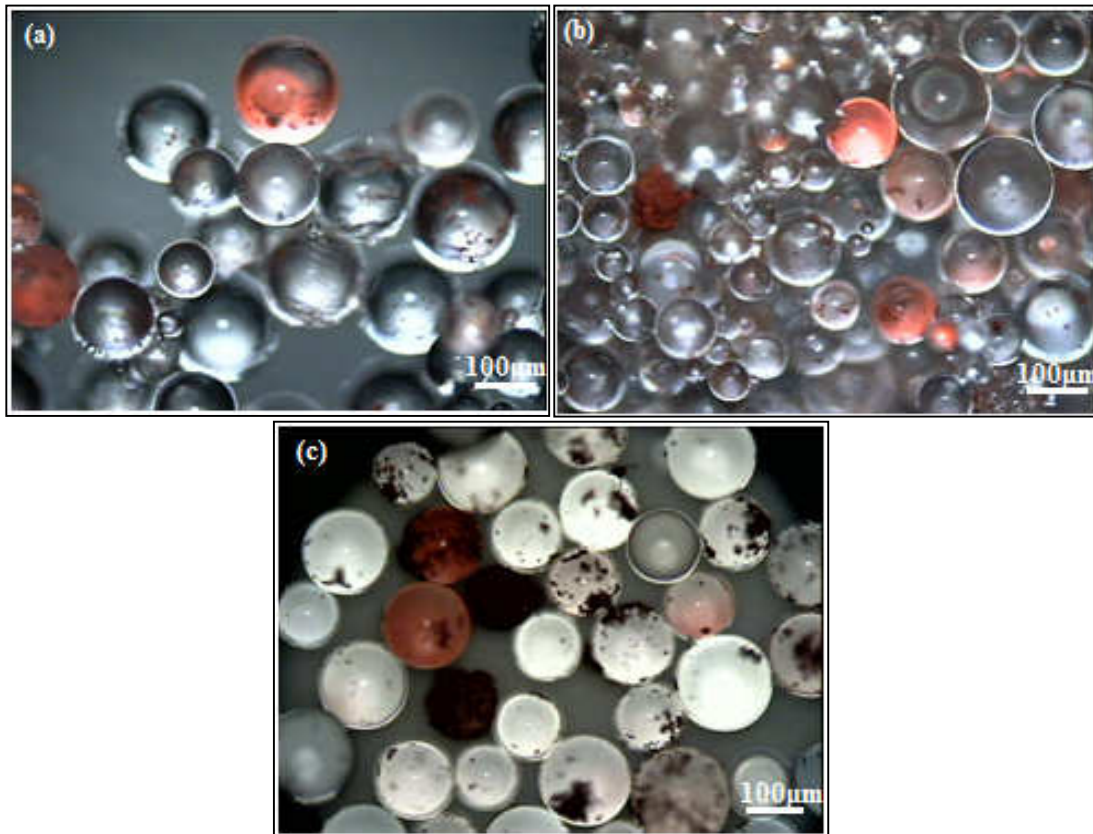




Εικόνα 17. Φωτογραφίες Οπτικού μικροσκοπίου των μικροσφαιρών PMMA/Fe₃O₄ με διάμετρο κόκκου 125µm και ποσοστό ενσωμάτωσης μαγνητίτη (a) 1.25wt% (100x), (b) 1.40wt% (100x), (c) 2.85wt% (100x).



Εικόνα 18. Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου ανάκλασης των μικροσφαιρών PMMA/α-Fe₂O₃ με διάμετρο κόκκου 125µm σε ποσοστά ενσωμάτωσης αιματίτη (a) 1.00wt%, (b) 1.90wt%, (c) 4.30wt% σε μεγέθυνση 100x.



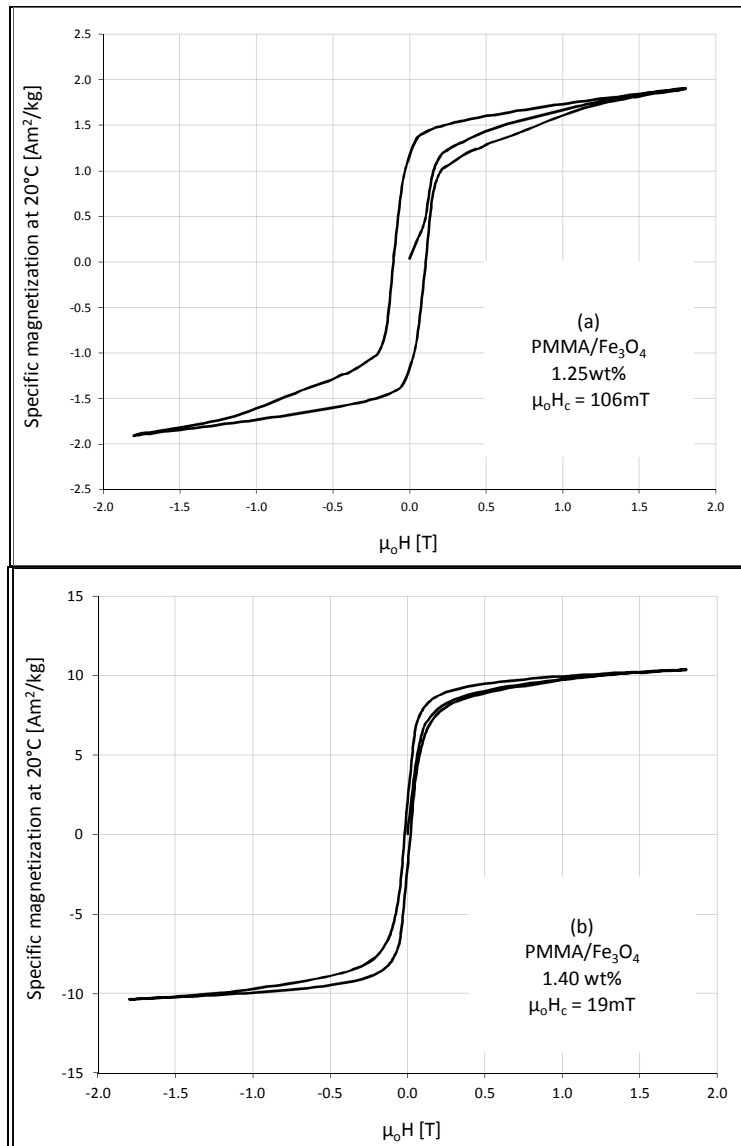
Εικόνα 19. Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου ανάκλασης των μικροσφαιρών PMMA/ γ - Fe_2O_3 με διάμετρο κόκκου $125\mu\text{m}$ σε ποσοστά ενσωμάτωσης μαγκεμίτη (a) 0.88wt%, (b) 1.74wt%, (c) 4.31wt% σε μεγέθυνση 100x.

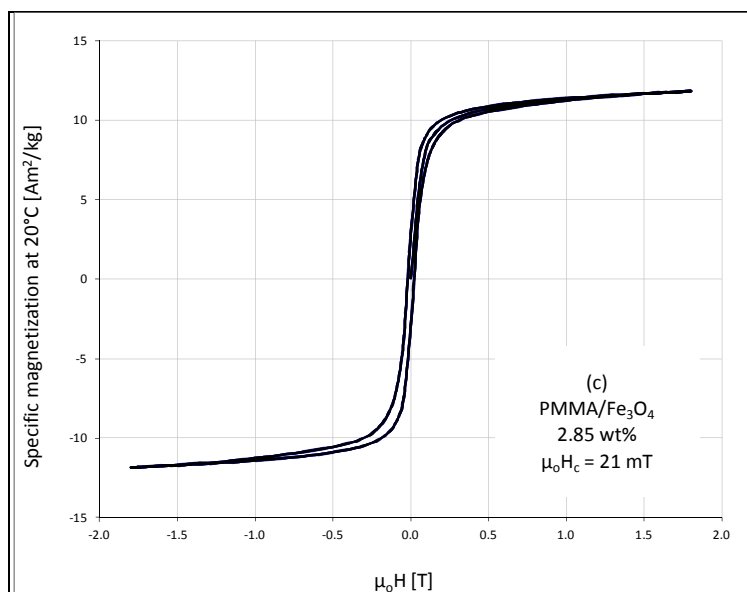
Αρχικά από τις παραπάνω φωτογραφίες παρατηρούμε την στυλνότητα των κόκκων του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου). Επίσης παρατηρείται για όλες τις περιπτώσεις των μικροσφαιρών PMMA/οξειδίων του σιδήρου ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό ενσωμάτωσης του οξειδίου του σιδήρου στην μήτρα του πολυμερούς τόσο αυξάνεται η συσσώματωση των νανοδομοτιδίων επάνω στην εξωτερική επιφάνειά της. Επιπλέον από τις φωτογραφίες παρατηρείται το γκρι-μαύρο χρώμα του μαγνητίτη, το κόκκινο χρώμα του αιματίτη και το κόκκινο-καφέ χρώμα του μαγκεμίτη.

7.4 Μαγνητικές μετρήσεις των μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι μαγνητικές ιδιότητες των πολυμερικών μικροσφαιρών με πρόσθετο οξείδια του σιδήρου χρησιμοποιήθηκε το Μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (VSM) και (SQUID). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (300K). Για τα δείγματα μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πρόσθετο τα οξείδια σιδήρου αιματίτη και μαγκεμίτη οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με μαγνητομετρία SQUID. Λόγω πολύ ασθενούς τιμής της μαγνήτισής τους καταφέραμε να μετρήσουμε μόνο τα δείγματα με το υψηλότερο ποσοστό ενσωμάτωσης, με πολύ ασθενές σήμα στις μετρήσεις (οι καμπύλες των

μαγνητικών μετρήσεων με SQUID βρίσκονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ). Ακολουθούν οι καμπύλες υστέρησης των μικροσφαιρών μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πρόσθετο νανοσωματίδια μαγνητίτη σε τρία ποσοστά ενσωμάτωσής τους στη μήτρα.





Σχήμα 10. Καμπύλες μαγνητικού βρόχου υστέρησης για τις μικρόσφαιρες PMMA/Fe₃O₄ σε ποσοστά ενσωμάτωσης 1.25wt%, 1.40wt% και 2.85wt% σε θερμοκρασία δωματίου (300K) (μέθοδος μέτρησης μαγνητόμετρο VSM).

Από τις καμπύλες του μαγνητικού βρόχου υστέρησης παρατηρείται ότι τα δείγματα έχουν την αναμενόμενη απόκριση σε σχέση με το επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Η μαγνητική συμπεριφορά των μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με πρόσθετο μαγνητίτη, είναι αυτή που έχει ο σκέτος φερρίτης μαγνητίτης όμως με αρκετά μειωμένη τιμή μαγνήτισης λόγω της πολυμερικής μήτρας. Απόδειξη αυτού αποτελεί η περιεκτικότητα των νανοσωματιδίων μαγνητίτη στο σύνθετο υλικό.

Αρχικά Σχήμα 10(a) στο χαμηλότερο ποσοστό ενσωμάτωσης του μαγνητίτη στην μήτρα η μαγνήτιση έχει αρκετά χαμηλή τιμή λόγω του ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των σωματιδίων εγκλείεται μέσα στη μήτρα και συσσωματώνεται ελάχιστα στην εξωτερική επιφάνεια (όπως παρατηρήθηκε και από τις εικόνες SEM). Συνέπεια αυτού είναι να υπερισχύει το πλαστικό και ο βρόχος υστέρησης να είναι περισσότερο φαρδύς με χαμηλή τιμή μαγνήτισης.

Παρατηρείται από τις καμπύλες μαγνήτισης των μικροσφαιρών PMMA/Fe₃O₄ Σχήμα 10(b),(c) , καθώς αυξάνεται το ποσοστό του μαγνητίτη στο σύνθετο υλικό τόσο λεπταίνει ο βρόχος υστέρησης. Αυτό οφείλεται στη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων μαγνητίτη κυρίως στην εξωτερική επιφάνεια των μικροσφαιρών (όπως παρατηρήθηκε και από τις εικόνες SEM). Η συσσωμάτωση γίνεται εντονότερη όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του μαγνητίτη στη μήτρα. Αυτό συμβαίνει γιατί μικραίνει η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων μαγνητίτη με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Έτσι το σύνθετο υλικό με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μαγνητίτη έχει και την μεγαλύτερη αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων του με αποτέλεσμα να "μαλακώνει ο βρόχος" δηλαδή να "μαλακώνει μαγνητικά" το υλικό [7].

Σημαντικό ρόλο στον βρόχο υστέρησης παίζει και η θερμοκρασία μέτρησης. Στην προκειμένη περίπτωση δεν καταφέραμε να παρατηρήσουμε την μαγνητική συμπεριφορά των συνθέτων υλικών σε υψηλότερες θερμοκρασίες ώστε να αποκτήσουμε μια καλύτερη εικόνα των ιδιοτήτων τους, λόγω του κόστους που απαιτούν αυτού του είδους οι μετρήσεις.

Τέλος με βάση τις παρατηρήσεις από τις παραπάνω μαγνητικές μετρήσεις και λόγω του ότι τα υλικά αυτά αποτελούνται από θερμοπλαστική μήτρα, δηλαδή είναι επαναμορφωσιμότητα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικό επίστρωσης επάνω σε άλλα υλικά (είναι οι άξονες πλοίων) προκειμένου να μετρηθεί η τάση παραμόρφωσης τους (strain). Λειτουργούν δηλαδή ως αισθητήριои πυρήνες και μπορούν να ανιχνεύουν αλλαγές στη δομή που υφίσταται ένα υλικό το οποίο υπόκειται μηχανική καταπόνηση.

7.5 Σύνθεση μικροσφαιρών μήτρας πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος

Η μήτρα συμπολυμερούς πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου είναι θερμοσκληρυνόμενη και επιλέχθηκε ώστε να συγκριθούν οι ιδιότητές της με την μήτρα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου). Η σύνθεση του συμπολυμερούς πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου ή (PS-DVB) πραγματοποιήθηκε με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος. Ο πολυμερισμός μονομερούς στυρενίου (Sty) διεξάγεται σε ένα διφασικό σύστημα υγρών, όπου το μονομερές φέρεται ως διάσπαρτη φάση σε μορφή σταγονιδίων και η φάση διασποράς δεν πρέπει να διαλύει ούτε το μονομερές ούτε το πολυμερές. Όπως και στην περίπτωση του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) ο πολυμερισμός γίνεται στις σταγόνες του μονομερούς (που διασπείρονται με κατάλληλη ανάδευση) ως ένας πολυμερισμός μάζας με όλα τα σχετικά χαρακτηριστικά του. Και σε αυτή την περίπτωση πολυμερούς χρησιμοποιούνται μέσα σταθεροποίησης του αιωρήματος που αποτρέπουν την συνένωση των σταγονιδίων (σχηματίζοντας έναν προστατευτικό υμένα), πέρα από αυτό δεν επιτρέπεται να διακοπεί η ανάδευση έστω και για μικρό χρονικό διάστημα καθώς τότε θα συσσωματωθεί η μάζα. Έχει αναφερθεί ότι οι πιο κοινοί σταθεροποιητές είναι ανόργανα υλικά οξειδίων του αλουμινίου, ζελατίνη, πολυβινυλική αλκοόλη και παράγωγα κυτταρίνης. Στον συγκεκριμένο πολυμερισμό χρησιμοποιήθηκε η πολυβινυλική αλκοόλη (PVA).

Το πολυμερές λαμβάνεται ως στερεή διάσπαρτη φάση (κοκκώδης) και ο διαχωρισμός των κόκκων στο τέλος του πολυμερισμού γίνεται με φυγοκέντρηση ή διήθηση και με επανειλημμένες εκπλύσεις με νερό απαλλάσσοντας τους κόκκους από το μέσο σταθεροποίησης του αιωρήματος. Το μέγεθος και η μορφή των κόκκων επηρεάζονται ουσιαστικά από μηχανικούς παράγοντες όπως είναι η ταχύτητα αναδέυσεως, το μέγεθος του αντιδραστήρα, οι διαστάσεις του αναδευτήρα, το ιξώδες, η πυκνότητα και η επιφανειακή τάση. Ο διεγέρτης του πολυμερισμού συνήθως επιλέγεται με βάση κάποια κριτήρια όπως η θερμοκρασία έναρξης της διάσπασης του. Στον συγκεκριμένο πολυμερισμό χρησιμοποιήθηκε το υπεροξειδίο του βενζολίου ($C_{14}H_{10}O_4$, BPO) καθώς δεν έχουμε ιδιαίτερους περιορισμούς.

ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΑ ΟΡΓΑΝΑ

- Αντιδραστήρας 1 λίτρου
- Ελαιόλουτρο
- Σύστημα ανάδευσης
- Ψυκτήρας
- Θερμόμετρο-Θερμοστοιχείο
- Άζωτο

- Πυριαντήριο
- Κόσκινα (500μm, 250μm, 125μm, 63μm, 45μm)

ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- Στυρένιο (Sty) (μονομερές)
- Divinylbenzene (DVB, παράγοντας διασταυρώσεως)
- Απιονισμένο νερό
- Πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) (σταθεροποιητής)
- Βενζοϋλοϋπεροξειδίο (BPO) (διεγέρτης)
- Μεθανόλη (CH₃OH)

Η διαδικασία του πειράματος για την διεξαγωγή του πολυμερισμού είναι η εξής:

Αρχικά τοποθετούμε τον αντιδραστήρα μέσα σε ελαιόλουτρο σε θερμοκρασία δωματίου, εν συνεχεία προστίθενται στον αντιδραστήρα 500ml απιονισμένο νερό και 0.83gr σταθεροποιητή PVA ενώ ακολούθως το σύστημα θερμαίνεται και αναδεύεται. Παράλληλα, ρυθμίζουμε την ροή αζώτου στον αντιδραστήρα. Σε μια κωνική φιάλη ετοιμάζονται 50ml μονομερούς στυρενίου (Sty), 4ml παράγοντα διασταυρώσεως divinylbenzene (DVB) και 0.5gr διεγέρτη βενζοϋλοϋπεροξειδίο (BPO) τα οποία αναδεύονται με γυάλινη ράβδο έως ότου διαλυθεί ο διεγέρτης στο μονομερές. Όταν η θερμοκρασία φτάσει τους 50°C τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα στάγδην το διάλυμα μονομερούς-διεγέρτη. Στη συνέχεια αυξάνουμε την θερμοκρασία στους 90°C και αφήνουμε να συνεχιστεί η αντίδραση για 9ώρες υπό συνεχή ανάδευση (400rpm). Κατά την διάρκεια της πρώτης ώρας του πολυμερισμού παρατηρούμε το γαλακτώδες χρώμα που σημαίνει ότι έχει ξεκινήσει το ζελάρισμα. Μετά το πέρας του χρόνου 9 ωρών και αφού έχουν εμφανιστεί κόκκοι παραγόμενου πολυστυρενίου διακόπτεται ο πολυμερισμός με την προσθήκη 200ml απιονισμένου νερού και τέλος μεθανόλη για την καταβύθιση. Το κοκκώδες προϊόν διαχωρίζεται αρχικά με απόχυση, εκπλένεται καλά με απιονισμένο νερό και κοκκομετρείται μέσω σειράς κοσκίων 500μm, 250μm, 125μm, 63μm και 45μm. Τέλος τα κόσκινα τοποθετούνται στο πυριαντήριο στους 70°C για 24ώρες και το προϊόν ζυγίζεται μετά την ξήρανσή του.

Γενικά κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων από τους πολυμερισμούς που πραγματοποιήθηκαν στην περίπτωση του πολυστυρενίου δεν παρατηρήθηκε καθόλου το φαινόμενο της αυτοεπιτάχυνσης ή πήγματος (φαινόμενο Trommsdorff) με αποτέλεσμα να πετυχαίνουμε την βέλτιστη απόδοση.



Εικόνα 20. Πειραματική διάταξη του πολυμερισμού αιωρήματος πολυστυρενίου-διβινυλοβενζολίου.

Στη συνέχεια υπολογίστηκε η απόδοση του πολυμερισμού αιωρήματος με βάση την ζύγιση του προϊόντος και βρέθηκε ίση με 80%. Γενικά για διάφορα πειράματα που πραγματοποιήσαμε για την παραγωγή κόκκων PS-DVB με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος η απόδοση κυμαινόταν από 80% έως και περίπου 98%.

7.5.1 Υπολογισμός του μοριακού βάρους του πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου

Η ίδια πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκε και στην περίπτωση του πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου, αρχικά παίρνουμε μέτρηση του χρόνου ροής για τον διαλύτη του πολυμερούς ως πρότυπο για τις μετρήσεις που ακολουθούν, για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους του συγκεκριμένου συμπολυμερούς. Έτσι αρχικά στερεώνουμε το ιξωδόμετρο κατακόρυφα γεμίζοντας το χαμηλό ρεζερβουάρ με τον διαλύτη του συμπολυμερούς την ακετόνη (καλός διαλύτης του PS). Το διάλυμα πρέπει να είναι τόσο ώστε να βρίσκεται μεταξύ των δύο χαραγών (περίπου 20-25ml). Στη συνέχεια γίνεται αναρρόφηση του διαλύματος με πουάρ έως ότου ανέλθει στον γειτονικό σωλήνα ελάχιστα πιο πάνω από την ψηλή χαραγή. Έπειτα, είμαστε έτοιμοι να χρονομετρήσουμε τον χρόνο εκροής του διαλύματος του διαλύτη του πολυμερούς. Ως χρόνο εκροής ορίζουμε τον χρόνο που απαιτείται ώστε το διάλυμα να κατέβει από την χαραγή που βρίσκεται ψηλότερα ως την χαραγή που βρίσκεται χαμηλότερα διερχόμενο από τον τριχοειδή σωλήνα του ιξωδομέτρου. Στη συνέχεια πραγματοποιήσαμε την ίδια διαδικασία για διαλύματα πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου (PS-DVB) συγκεντρώσεως 0.1%, 0.2% και 0.4% (w/v) σε ακετόνη ξεκινώντας τις μετρήσεις από το αραιότερο προς το πυκνότερο διάλυμα συμπολυμερούς-διαλύτη. Γενικά όταν έχουμε συμπολυμερές πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου δεν διαλύεται από διαλύτες μόνο διαποτίζεται από αυτούς (διογκώνεται), στην συγκεκριμένη περίπτωση υπάρχει αραιό πλέγμα (άμορφο) και η διάλυση του κατόπιν θέρμανσης οφείλεται κυρίως στο ομοπολυμερές πολυστυρένιο (PS) με δομικές μονάδες του διβυνιλοβενζολίου ως διακλαδώσεις αλλά όχι διασταυρωμένα μακρομόρια.

Πραγματοποιήθηκαν τρεις μετρήσεις για την κάθε περίπτωση συμπολυμερούς-διαλύτη έτσι ώστε να υπάρχει στατιστική των τιμών και ελαχιστοποίηση του σφάλματος.

Από το ιξωδόμετρο μετρήθηκαν οι χρόνοι εκροής των διαλυμάτων και με την χρήση της εξίσωσης των Mark-Houwink-Sakurada καθώς και με χρήση σταθερών για ζεύγη πολυμερούς-διαλύτη υπολογίστηκε το μοριακό βάρος [1].

Εξίσωση Mark-Houwink-Sakurada:

$$\eta = k M^a \quad (1)$$

όπου

η , ο οριακός αριθμός του ιξώδους

k, a σταθερές για συγκεκριμένα ζεύγη πολυμερούς-διαλύτη

M , μέσο μοριακό βάρος

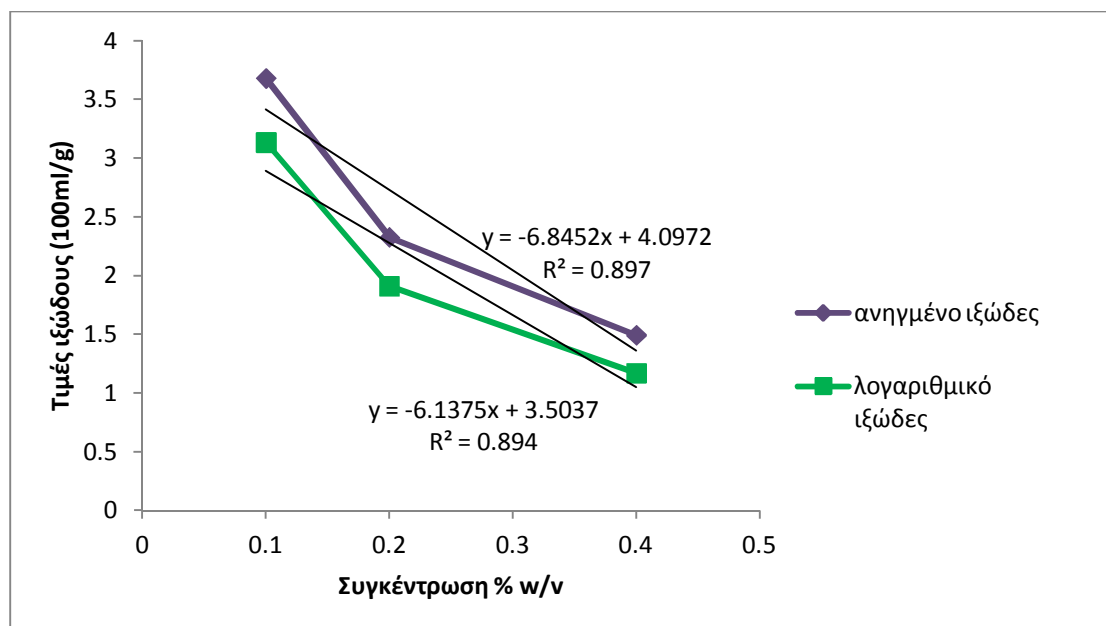
Πίνακας 7. Μετρήσεις του χρόνου εκροής του διαλύματος ακετόνης και του διαλύματος συμπολυμερούς-διαλύτη σε διάφορες συγκεντρώσεις.

	Ακετόνη	Διάλυμα PS-DVB 0.1%(w/v)	Διάλυμα PS-DVB 0.2%(w/v)	Διάλυμα PS-DVB 0.4%(w/v)
1	48	65	71	75
2	48	66	70	78
3	48	66	70	77
Μέσος όρος	48	65.67	70.33	76.67

Πίνακας 8. Ειδικά και σχετικά ιξώδη του PS-DVB

Ιξώδη	Διάλυμα PS-DVB 0.1%(w/v)	Διάλυμα PS-DVB 0.2%(w/v)	Διάλυμα PS-DVB 0.4%(w/v)
$\eta_{\text{ειδ.}}=(t_0-t)/t_0$	0.1	0.2	0.4
$\eta_{\text{ειδ.}}/ C (100 \text{ ml/g})$	0.368055556	0.465278	0.597222
$\eta_{\text{σχετ.}} = t/t_0$	3.680555556	2.326389	1.493056
$\ln \eta_{\text{σχετ.}} / C (100 \text{ ml/g})$	1.368055556	1.465278	1.597222

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα που προηγήθηκαν κάνουμε το διάγραμμα του ανηγμένου λογαριθμικού ιξώδους συναρτήσει της συγκέντρωσης του PS-DVB.



Σχήμα 11. Διάγραμμα ιξώδους – συγκέντρωσης PS-DVB.

Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας τον τύπο $[\eta] = k M^{\alpha}$, μπορούμε να προσδιορίσουμε το μοριακό βάρος του πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου. Οι τιμές των σταθερών αντιστοιχούν στην ακετόνη $k=9,39 \cdot 10^{-3} \text{ ml/g}$, $\alpha=0,63$ και η θερμοκρασία διεξαγωγής των μετρήσεων ήταν $T = 25^{\circ}\text{C}$ [1]. Η τιμή του ιξώδους προκύπτει από το παραπάνω διάγραμμα (Σχήμα 11). Έτσι από τους υπολογισμούς από την σχέση (1) προκύπτει το μέσο μοριακό βάρος του PS-DVB: $MB = 20000000$ ή 2×10^7 .

7.6 Σύνθεση των μικροσφαιρών μήτρας πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή συντέθηκαν και μελετήθηκαν σύνθετα υλικά μήτρας συμπολυμερούς πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου (PS-DVB) με προσθήκη οξειδίων του σιδήρου (μαγνητίτης, αιματίτης, μαγκεμίτης) σε νανο-κλίμακα. Προκειμένου να γίνει σύγκριση μεταξύ της ενσωμάτωσής τους στην μήτρα του πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου σε σχέση με την ενσωμάτωσή τους στην μήτρα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου). Αρχικά και σε αυτή την περίπτωση μήτρας συνθέσαμε μικρόσφαιρες PS-DVB με προσθήκη νανοσκόνης μαγνητίτη με σκοπό να ενσωματώσουμε στη πλαστική μήτρα το μαγνητικό υλικό (να γίνει δηλαδή ο πολυμερισμός στον κόκκο) ώστε να χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια σε διάφορες εφαρμογές.

7.6.1 Μικρόσφαιρες PS-DVB με πρόσθετο μαγνητίτη (PS-DVB/Fe₃O₄)

Η τεχνική που ακολουθήσαμε προκειμένου να συνθέσουμε τις μικρόσφαιρες PS-DVB/Fe₃O₄ είναι ο πολυμερισμός αιωρήματος για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης του μαγνητίτη.

Διαδικασία του πολυμερισμού αιωρήματος για την μήτρα πολυστυρενίου και πρόσθετο μαγνητίτη:

Αρχικά τοποθετούμε τον αντιδραστήρα σε ελαιόλουτρο και προσθέτουμε σε αυτόν 500ml απιονισμένο νερό, σε θερμοκρασία δωματίου τροφοδοτούμε το σύστημα με 0.83gr πολυβινυλική αλκοόλη PVA (σταθεροποιητής), ενώ ακολούθως το σύστημα θερμαίνεται και αναδεύεται. Παράλληλα, τροφοδοτούμε με ροή αζώτου το σύστημα. Σε μια κωνική φιάλη ετοιμάζουμε 50ml μονομερούς (Sty), 4ml παράγοντα διασταυρώσεως (DVB), 0.4gr μαγνητίτη (Fe_3O_4 , για την πρώτη περίπτωση συνθέτου), 0.5gr διεγέρτη βενζουλοϋπεροξειδίου (BPO) και την βυθίζουμε σε λουτρό υπερήχων για 15 λεπτά ώστε να διασπείρουμε τον μαγνητίτη στο μίγμα.

Όταν η θερμοκρασία του συστήματος φτάσει τους 50°C τότε προσθέτουμε στάγδην το διάλυμα μονομερούς-μαγνητίτη-διεγέρτη στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια ανεβάζουμε την θερμοκρασία στους 90°C και ο πολυμερισμός συνεχίζεται για 9 ώρες υπό συνεχή ανάδευση στα 400rpm. Μετά το πέρας αυτού του χρόνου και αφού παρατηρήσουμε τους κόκκους του συνθέτου μέσα στον αντιδραστήρα προσθέτουμε 200ml απιονισμένου νερού προκειμένου να τερματίσουμε τον πολυμερισμό και τέλος προσθέτουμε μεθανόλη για την καταβύθιση. Το κοκκώδες προϊόν διαχωρίζεται αρχικά με απόχυση, εκπλένεται καλά με νερό και κοκκομετρείται μέσω μιας σειράς κοσκίων $500\mu\text{m}$, $250\mu\text{m}$, $125\mu\text{m}$, $63\mu\text{m}$ και $45\mu\text{m}$.

Τέλος τα κόσκινα τοποθετούνται στο πυριαντήριο στους 70°C για 24 ώρες και το προϊόν ζυγίζεται μετά την ξήρασή του. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα άλλα δύο μεγαλύτερα ποσοστά ενσωμάτωσης του μαγνητίτη, προχωρήσαμε και σε ακόμη μεγαλύτερα ποσοστά ενσωμάτωσης όμως δεν είχαμε τα αναμενόμενα αποτελέσματα λόγω του ότι από ένα σημείο και επάνω στην προσθήκη μαγνητίτη έχουμε έντονη συσσωμάτωση των κόκκων του. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι δεν μπορούν να πολυμεριστούν και να ενσωματωθούν στην μήτρα του πολυμερούς με αποτέλεσμα η περίσσεια μαγνητίτη και λόγω πυκνότητας να καθιζάνει στον πυθμένα του αντιδραστήρα και να συλλέγεται στο τέλος με ποσοστό του μονομερούς που δεν κατάφερε να αντιδράσει. Έτσι την βέλτιστη απόδοση και ενσωμάτωση της νανοσκόνης έχουμε μέχρι το όριο προσθήκης 5.00wt% μαγνητίτη. Τέλος για αυτή την περίπτωση συνθέτων σε όλες τις περιπτώσεις ποσοστών ενσωμάτωσης μαγνητίτη την περισσότερη ποσότητα προϊόντος την λάβαμε στα κόσκινα των $63\mu\text{m}$ και $45\mu\text{m}$, για αυτό τον λόγο χρησιμοποιήσαμε τα δείγματα των $63\mu\text{m}$ για τον χαρακτηρισμό τους.



Εικόνα 21. Πειραματική διάταξη πολυμερισμού αιωρήματος PS-DVB/ Fe_3O_4 .

Παρακάτω ακολουθεί ο Πίνακας 9 με τα αποτελέσματα του πολυμερισμού αιωρήματος για την σύνθεση μικροσφαιρών PS-DVB/Fe₃O₄ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης.

Πίνακας 9. Πολυμερισμός αιωρήματος των συνθέτων PS-DVB/Fe₃O₄ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης μαγνητίτη.

<u>Υλικά</u>	<u>Δείγματα</u>	<u>Fe₃O₄ (20-30nm) (g)</u>	<u>ποσοστό ενσωμάτωσης (wt%) του Fe₃O₄</u>	<u>Απόδοση του πολυμερισμού (%)</u>
Sty 50ml DVB 4ml BPO 0.5g PVA 0.83g Water500ml Fe ₃ O ₄	PSMC-1	0.4	1.43	61
	PSMC-2	0.8	2.32	75
	PSMC-3	1.6	4.10	83

Από τα αποτελέσματα της απόδοσης και ενσωμάτωσης της νανοσκόνης των συνθέτων υλικών παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης του μαγνητίτη αυξάνεται σχεδόν στο διπλάσιο ρυθμό ανά περίπτωση. Επίσης σε όλες τις περιπτώσεις μικροσφαιρών (PS-DVB/Fe₃O₄) παρατηρούμε αύξηση στην απόδοση του πολυμερισμού, καθώς και σταδιακή αύξηση στο ποσοστό ενσωμάτωσης μαγνητίτη όσο αυξάνεται η προσθήκη του στο σύστημα του πολυμερισμού. Με τη χρήση του ελαιόλουτρου καθώς και με την συνεχή ροή αζώτου σε όλη την διάρκεια πολυμερισμού είχαμε ομοιόμορφη κατανομή της θερμότητας στον αντιδραστήρα και αδρανείς συνθήκες πολυμερισμού με συνέπεια να μην εμφανίζεται το φαινόμενο της αυτοεπιτάχυνσης σε αντίθεση με τους πολυμερισμούς της μήτρας PMMA.

7.6.2 Μικρόσφαιρες PS-DVB με πρόσθετο αιματίτη (PS-DVB/ α -Fe₂O₃)

Στην συνέχεια της διδακτορικής διατριβής συντέθηκαν μικρόσφαιρες πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου με πρόσθετο αιματίτη (α -Fe₂O₃) σε τρία ποσοστά ενσωμάτωσης προκειμένου να γίνει σύγκριση μεταξύ της ενσωμάτωσης του στην μήτρα του πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου σε σχέση με την ενσωμάτωσή του στην μήτρα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου). Όπως περιγράψαμε παραπάνω και σε αυτή την περίπτωση μήτρας και προσθέτου η τεχνική που ακολουθήσαμε προκειμένου να συνθέσουμε τις μικρόσφαιρες PS-DVB/ α -Fe₂O₃ είναι ο πολυμερισμός αιωρήματος για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης του αιματίτη. Τα βήματα που ακολουθήσαμε για την σύνθεση είναι ακριβώς τα ίδια με την περίπτωση με πρόσθετο τον μαγνητίτη.

Και σε αυτή την περίπτωση οξειδίου προχωρήσαμε και σε ακόμη μεγαλύτερα ποσοστά ενσωμάτωσης από το 3.84wt% όμως παρατηρήθηκε η καθίζηση της περίσσειας της νανοσκόνης στον πυθμένα του αντιδραστήρα. Έτσι την βέλτιστη απόδοση και ενσωμάτωση της νανοσκόνης έχουμε μέχρι το όριο προσθήκης περίπου

5.00wt% αιματίτη. Τέλος για αυτή την περίπτωση συνθέτων μικροσφαιρών, σε όλες τις περιπτώσεις ποσοστών ενσωμάτωσης αιματίτη την περισσότερη ποσότητα προϊόντος την λάβαμε στα κόσκινα των 63 μ m και 45 μ m, για αυτό τον λόγο χρησιμοποιήσαμε τα δείγματα των 63 μ m για τον χαρακτηρισμό τους.

Παρακάτω ακολουθεί ο Πίνακας 10 με τα αποτελέσματα του πολυμερισμού αιωρήματος για την σύνθεση μικροσφαιρών PS-DVB/ α -Fe₂O₃ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης.

Πίνακας 10. Πολυμερισμός αιωρήματος των συνθέτων PS-DVB/ α -Fe₂O₃ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης αιματίτη.

<u>Υλικά</u>	Δείγματα	α Fe ₂ O ₃ (40-60nm) (g)	ποσοστό ενσωμάτωσης (wt%) του α Fe ₂ O ₃	Απόδοση του πολυμερισμού (%)
Sty 50ml DVB 4ml BPO 0.5g PVA 0.83g Water 500ml α Fe ₂ O ₃	PSMC-3	0.4	0.91	96
	PSMC-4	0.8	1.92	90
	PSMC-5	1.6	3.84	88

Από τα αποτελέσματα της απόδοσης πολυμερισμού και της ενσωμάτωσης του αιματίτη στα σύνθετα υλικά, παρατηρήθηκε ότι η ενσωμάτωσή του αυξάνεται περίπου στον διπλάσιο βαθμό ανά περίπτωση. Επίσης σε όλες τις περιπτώσεις μικροσφαιρών PS-DVB/ α -Fe₂O₃ παρατηρούμε αρκετά ικανοποιητική απόδοση των πολυμερισμών.

7.6.3 Μικρόσφαιρες PS-DVB με πρόσθετο μαγκεμίτη (PS-DVB/ γ -Fe₂O₃)

Στην συνέχεια συντέθηκαν μικρόσφαιρες πολυστυρενίου με πρόσθετο μαγκεμίτη (γ -Fe₂O₃). Ήδη περιγράφηκε η διαδικασία σύνθεσης για τις περιπτώσεις και των υπολοίπων οξειδίων του σιδήρου για αυτή την περίπτωση μήτρας.

Επιπλέον εκτός από τα τρία ποσοστά ενσωμάτωσης του μαγκεμίτη που παρουσιάζονται παρακάτω, παρατηρείται ότι η βέλτιστη απόδοση στην ενσωμάτωση της νανοσκόνης έχουμε μέχρι το όριο προσθήκης περίπου 5.00wt% μαγκεμίτη. Τέλος και για αυτή την περίπτωση συνθέτων σε όλες τις περιπτώσεις ποσοστών ενσωμάτωσης μαγκεμίτη την περισσότερη ποσότητα προϊόντος την λάβαμε στα κόσκινα των 63 μ m και 45 μ m, για αυτό τον λόγο επιλέξαμε τα δείγματα των 63 μ m για τον χαρακτηρισμό τους.

Παρακάτω ακολουθεί ο Πίνακας 11 με τα αποτελέσματα του πολυμερισμού αιωρήματος για την σύνθεση μικροσφαιρών PS-DVB/ γ -Fe₂O₃ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης.

Πίνακας 11. Πολυμερισμός αιωρήματος των συνθέτων PS-DVB/ γ -Fe₂O₃ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης μαγκεμίτη.

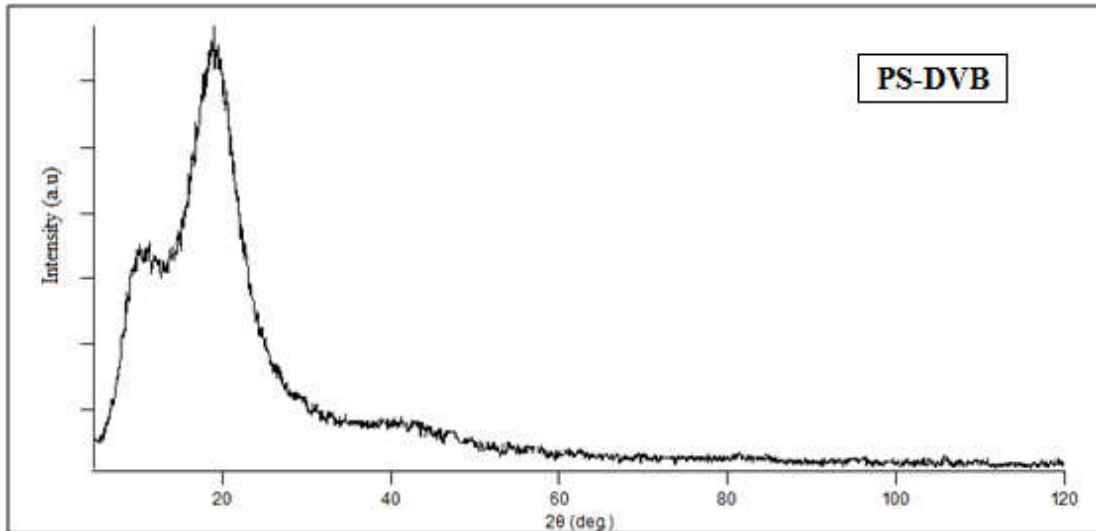
<u>Υλικά</u>	Δείγματα	γ Fe ₂ O ₃ (440nm) (g)	ποσοστό ενσωμάτωσης (wt%) του γ -Fe ₂ O ₃	Απόδοση του πολυμερισμού (%)
Sty 50ml DVB 4ml BPO 0.5g PVA 0.83g Water500ml γ -Fe ₂ O ₃	PSMC-7	0.4	1.10	81
	PSMC-8	0.8	1.75	99
	PSMC-9	1.6	3.61	94

7.7 Τεχνικές χαρακτηρισμού των μικροσφαιρών μήτρας πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου και πρόσθετο οξειδία του σιδήρου

Το καθαρό συμπολυμερές πολυστυρένιο-διβυνιλοβενζόλιο ή (PS-DVB) καθώς και τα μαγνητικά μικροσφαιρίδια μήτρας πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου και πρόσθετο τα οξειδία του σιδήρου (μαγνητίτη, αιματίτη, μαγκεμίτη) χαρακτηρίστηκαν με διάφορες τεχνικές προκειμένου να προσδιοριστούν η δομή και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους. Για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικότητας χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της περίθλασης των ακτίνων-X, για τον προσδιορισμό της δομής των υλικών χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier και τέλος για την μορφολογία της επιφάνειας χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική μικροσκοπία καθώς και η οπτική μικροσκοπία. Επιπρόσθετα οι μαγνητικές ιδιότητες των συνθέτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με μαγνητομετρία δονούμενου δείγματος VSM και SQUID.

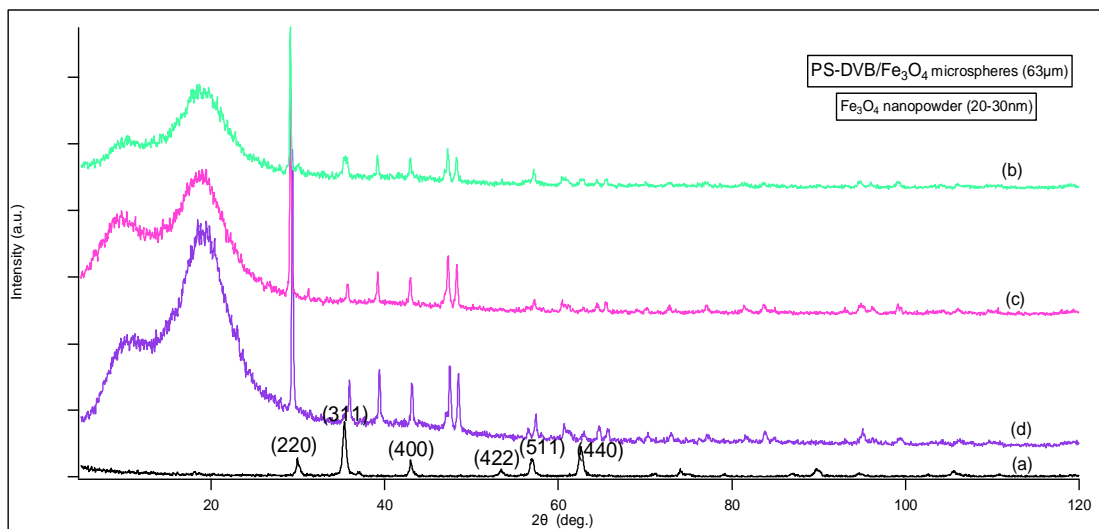
7. 7.1 Ανάλυση με Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Οι μικρόσφαιρες πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου και πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου/οξειδία του σιδήρου χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων-X όπως και στην περίπτωση του PMMA. Τα δείγματα ήταν σε μορφή κόκκων και η διάρκεια των μετρήσεων ήταν μια ώρα και τριανταπέντε λεπτά για μοίρες από 5° ως 120°. Παρακάτω παρατηρούμε το διάγραμμα ακτίνων-X του PS-DVB.



Σχήμα 12. Διάγραμμα ακτίνων-X του πολυστυρενίου (PS-DVB).

Από το διάγραμμα των ακτίνων-X του πολυστυρενίου παρατηρούμε δύο άμορφες χαρακτηριστικές πλατιές κορυφές του πολυμερούς, όπως παρατηρούμε από την βάση δεδομένων το πολυστυρένιο που συντέθηκε είναι ατακτικό [4]. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία η πρώτη πλατιά κορυφή οφείλεται κατά κύριο λόγο στην διεύθετηση των αλυσίδων του πολυμερούς, ενώ η δεύτερη κορυφή οφείλεται στην διεύθετηση μέσα στις κύριες αλυσίδες [2].

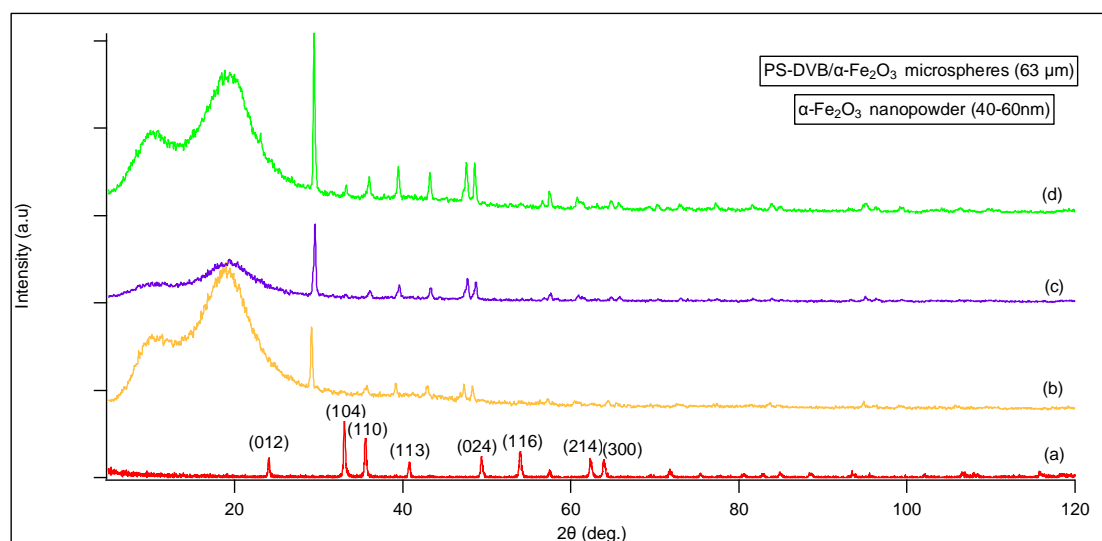


Σχήμα 13. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X a) τις καθαρής σκόνης Fe_3O_4 (20-30nm) και των μικροσφαιρών PS-DVB/ Fe_3O_4 με διάμετρο κόκκου $63\mu\text{m}$ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης b) 1.43wt%, c) 2.32wt% και d) 4.10wt% .

Από το διάγραμμα των ακτίνων-X της αμιγούς σκόνης μαγνητίτη (20-30nm) παρατηρούμε όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές κρυσταλλικότητας του στις $2\theta = 30.2^\circ$ (220), 35.5° (311), 43.1° (400), 53.4° (422), 57.1° (511), 62.6° (440) , ο μαγνητίτης έχει την δομή του αντιστρόφου κυβικού σπινέλιου [3].

Από τα διαγράμματα των μικροσφαιρών PS-DVB/ Fe_3O_4 παρατηρούμε ότι έχουμε συνδυασμό άμορφων πλατιών κορυφών που οφείλονται στο πολυστυρένιο-διβινυλοβενζόλιο και κορυφών κρυσταλλικότητας οι οποίες είναι χαρακτηριστικές

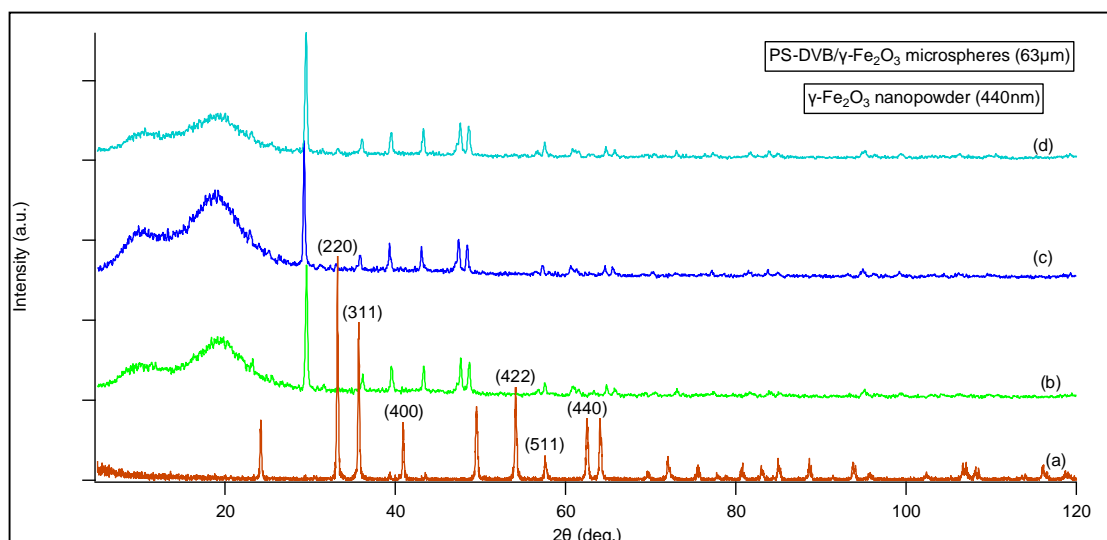
του μαγνητίτη σε όλα τα διαγράμματα των συνθέτων υλικών. Το πολυστυρένιο που συντέθηκε είναι ατακτικό με βάση τις κορυφές του στο παραπάνω φάσμα ακτίνων-X [4]. Επίσης παρατηρούμε τρεις νέες κορυφές στις $2\theta = 39^\circ(222)$ και τις $47^\circ(113)$, $48^\circ(114)$ οι οποίες ανήκουν στην φάση του μαγνητίτη (Fe_3O_4) και είναι αμελητέες στο διάγραμμα ακτίνων-X του αμιγούς μαγνητίτη και γίνονται έντονες στο φάσμα του συνθέτου και στις τρεις περιπτώσεις ενσωμάτωσης [4]. Επιπλέον είναι εμφανές ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό ενσωμάτωσης του μαγνητίτη τόσο πιο έντονες είναι οι χαρακτηριστικές κορυφές κρυσταλλικότητας στα διαγράμματα ακτίνων-X, αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι σε μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης έχουμε περισσότερο υλικό στην εξωτερική επιφάνεια των μικροσφαιρών το οποίο δεν κατάφερε να εγκλεισθεί στην πολυμερική μήτρα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού.



Σχήμα 14. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X α) της καθαρής σκόνης $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (40-60nm) και των μικροσφαιρών PS-DVB/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο κόκκου $63\mu\text{m}$ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης b) 0.91wt%, c) 1.92wt% και d) 3.84wt% .

Από το διάγραμμα των ακτίνων-X της αμιγούς σκόνης αιματίτη (40-60nm) παρατηρούμε όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές κρυσταλλικότητας των επιπέδων (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214), (300) του αιματίτη ο οποίος έχει την δομή του κορούνδιου [5].

Από τα διαγράμματα των μικροσφαιρών PS-DVB/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ παρατηρούμε ότι έχουμε συνδυασμό άμορφων πλατιών κορυφών που οφείλονται στο συμπολυμερές πολυστυρένιο-διβυνιλοβενζόλιο και κορυφών κρυσταλλικότητας οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του αιματίτη σε όλα τα διαγράμματα των συνθέτων υλικών. Επιπλέον είναι εμφανές ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό ενσωμάτωσης του αιματίτη τόσο πιο έντονες είναι οι χαρακτηριστικές κορυφές κρυσταλλικότητας στα διαγράμματα ακτίνων-X.



Σχήμα 15. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X a) της καθαρής σκόνης $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (440nm) και των μικροσφαιρών PS-DVB/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο κόκκου $63\mu\text{m}$ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης b) 1.10wt%, c) 1.75wt% και d) 3.61wt% .

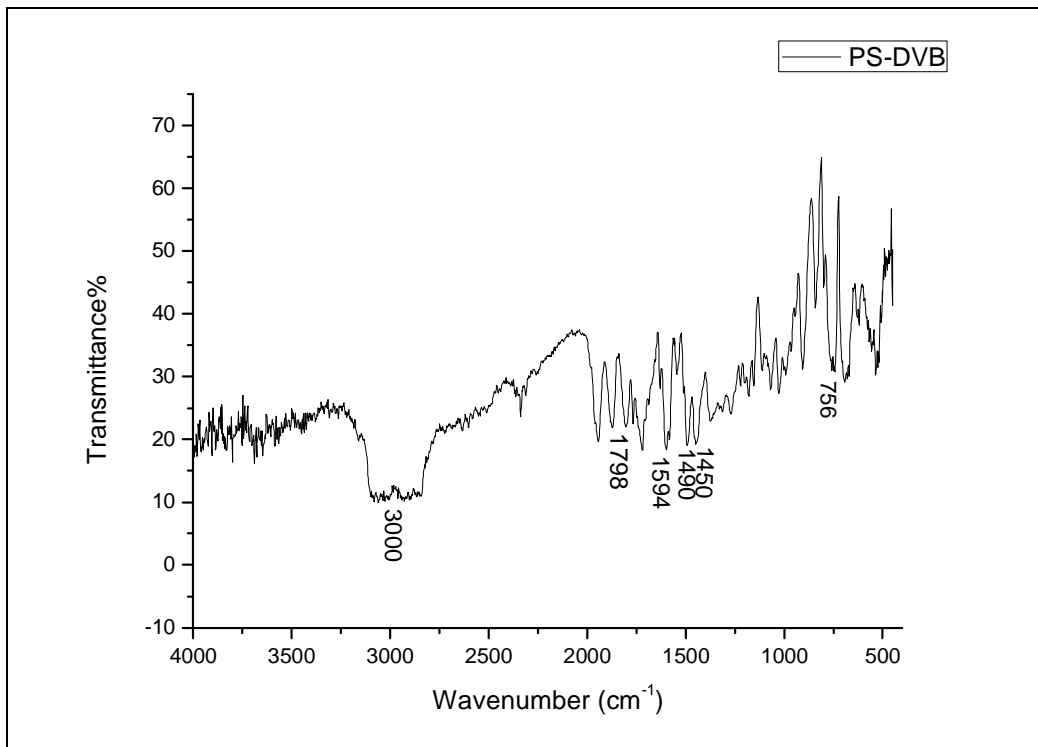
Από το διάγραμμα των ακτίνων-X της αμιγούς σκόνης μαγκεμίτη (440nm) παρατηρούμε όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές κρυσταλλικότητας του στα επίπεδα (220), (311), (400), (422), (511), (440) ο μαγκεμίτης έχει την δομή του κυβικού σπινέλιου όπως ο μαγνητίτης [6].

Από τα διαγράμματα των μικροσφαιρών PS-DVB/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ παρατηρούμε ότι έχουμε συνδυασμό άμορφων πλατιών κορυφών που οφείλονται στο συμπολυμερές και κορυφών κρυσταλλικότητας οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του μαγκεμίτη σε όλα τα διαγράμματα των συνθέτων υλικών.

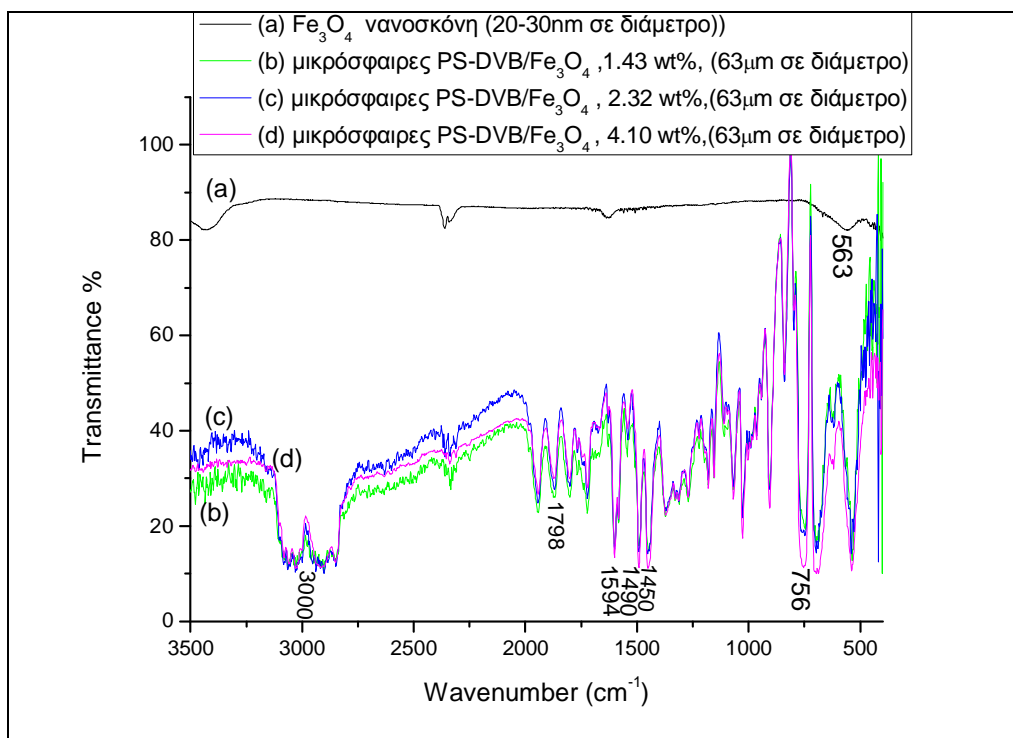
Γενικά, σε όλα τα φάσματα των μικροσφαιρών του πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου, παρατηρούνται δύο νέες κορυφές οι οποίες ταυτοποιήθηκαν και ανήκουν στη φάση του μαγνητίτη [$\text{FeO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$] [4]. Κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού τα σωματίδια συσσωματώνονται με αποτέλεσμα να έχουμε μεγαλύτερους κρυστάλλους και συνέπεια πιθανή αλλαγή στην κρυσταλλικότητα καθώς και ελαφρά μετατόπιση των χαρακτηριστικών κρυσταλλικών επιπέδων των οξειδίων.

7.7.2 Ανάλυση με φασματοσκοπία υπερόθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

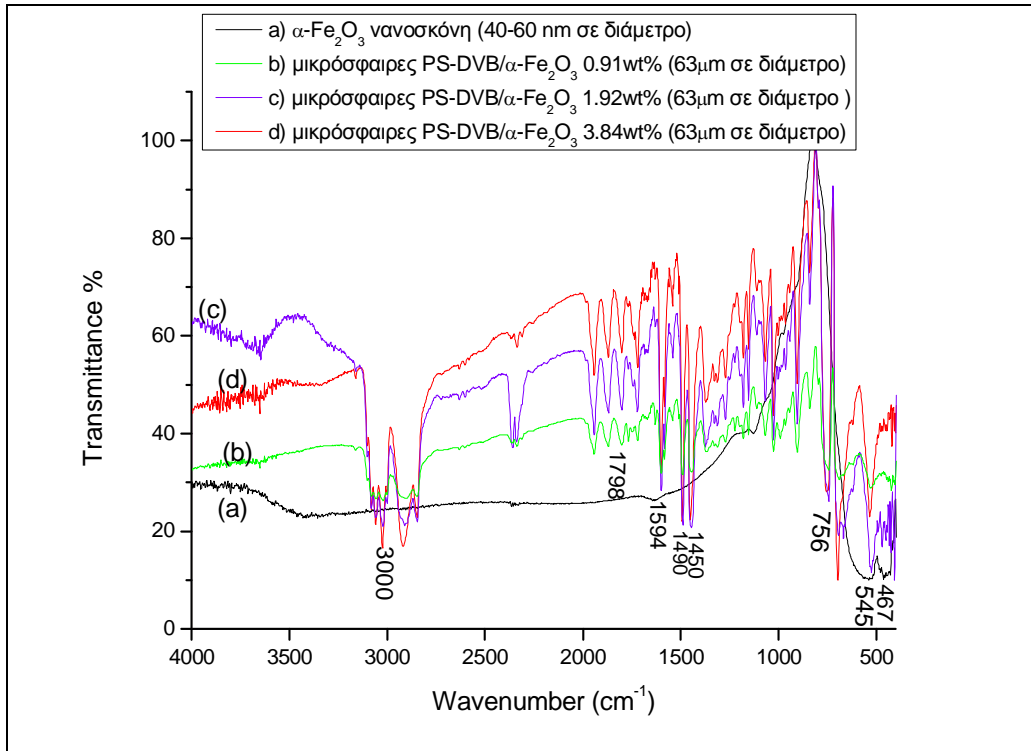
Στη συνέχεια τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με την τεχνική φασματοσκοπίας υπερόθρου με μετασχηματισμό Fourier. Τα δείγματα ήταν σε μορφή ταμπλέτας η οποία παρασκευάστηκε με προσθήκη βρωμιούχου καλίου (KBr) και ποσότητας του συμπολυμερούς PS-DVB ή μικροσφαιρών PS-DVB/οξειδίων σιδήρου και μορφοποιήθηκε με χρήση πρέσας.



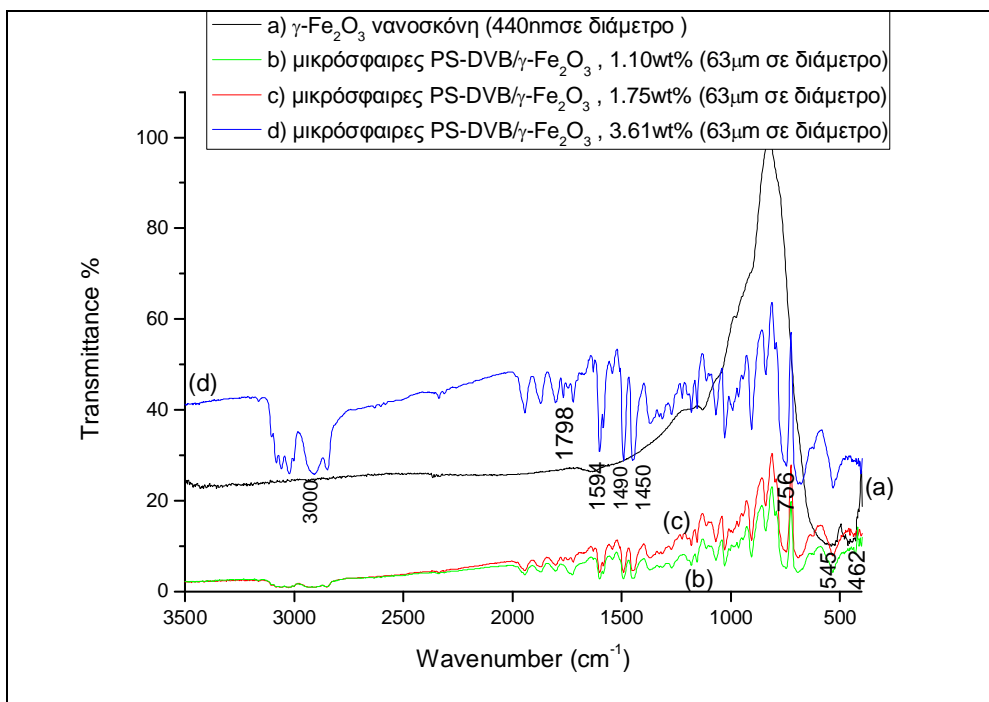
Σχήμα 16. Φάσμα υπέρυθρου του πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου (PS-DVB).



Σχήμα 17. Φάσματα υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (a) της νανοσκόνης Fe_3O_4 και των μικροσφαιρών PS-DVB/ Fe_3O_4 με διάμετρο κόκκου $63\mu\text{m}$ για ποσοστά ενσωμάτωσης Fe_3O_4 (b) 1.43wt% , (c) 2.32wt% και (d) 4.10wt% .



Σχήμα 18. Φάσματα υπερόθρου με μετασχηματισμό Fourier (a) της νανοσκόνης $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και των μικροσφαιρών PS-DVB/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο κόκκου 63 μm για ποσοστά ενσωμάτωσης $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b) 0.91wt% , (c) 1.92wt% και (d) 3.84wt% .



Σχήμα 19. Φάσματα υπερόθρου με μετασχηματισμό Fourier (a) της νανοσκόνης $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και των μικροσφαιρών PS-DVB/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο κόκκου 63 μm για ποσοστά ενσωμάτωσης $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b) 1.10wt% , (c) 1.75wt% και (d) 3.61wt% .

Στο φάσμα υπερόθρου του πολυστυρενίου-διβινυλοβενζολίου (Σχήμα 13) παρατηρούμε τις χαρακτηριστικές κορυφές στην περιοχή κοντά στα 3000cm^{-1} οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης των δεσμών των C-H ομάδων της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς. Επίσης παρατηρούμε τις χαρακτηριστικές κορυφές στην περιοχή των 690cm^{-1} και 756cm^{-1} οι οποίες οφείλονται στην δόνηση κάμψης του δεσμού C-H του βενζολικού δακτυλίου και τις κορυφές στα 1450 , 1490 και 1594cm^{-1} οι οποίες οφείλονται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-C του βενζολικού δακτυλίου του πολυστυρενίου.

Από τα φάσματα υπερόθρου στο Σχήμα 14.(a) της καθαρής σκόνης μαγνητίτη παρατηρείται η χαρακτηριστική κορυφή στα 563cm^{-1} , στο Σχήμα 16.(a) της καθαρής σκόνης αιματίτη οι χαρακτηριστικές κορυφές στα 467cm^{-1} και στα 545cm^{-1} , ενώ στο Σχήμα 18.(a) της καθαρής σκόνης μαγκεμίτη οι χαρακτηριστικές κορυφές στα 462cm^{-1} και στα 545cm^{-1} οι οποίες οφείλονται στην δόνηση τάσης του δεσμού Fe-O. Οι κορυφές αυτές δεν είναι εμφανείς στα φάσματα των συνθέτων λόγω του ότι οι κορυφές δόνησης του πολυμερούς είναι εντονότερες σε εκείνη την περιοχή με αποτέλεσμα να τις επικαλύπτουν.

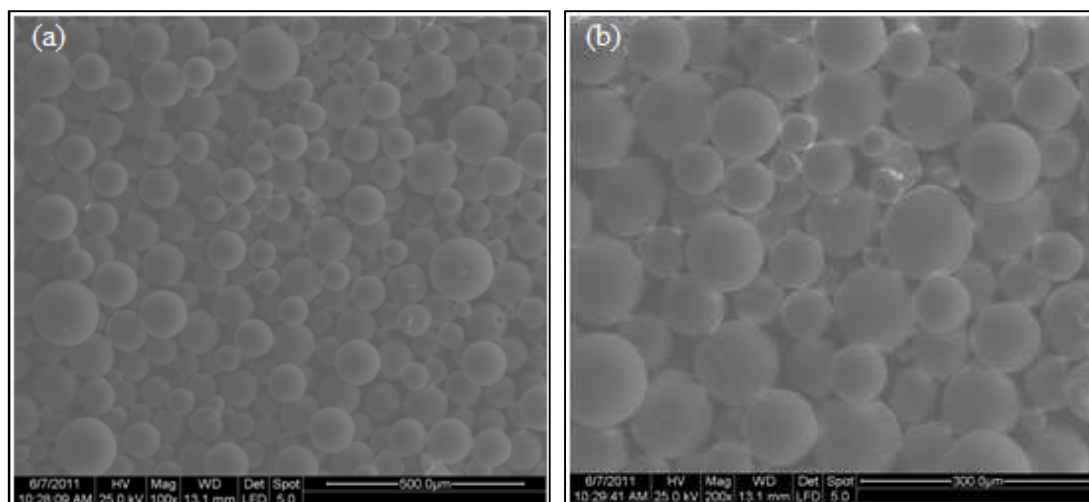
Επιπροσθέτως, σε όλα τα φάσματα των συνθέτων μικροσφαιρών PS-DVB/Fe₃O₄, PS-DVB/α-Fe₂O₃ και PS-DVB/γ-Fe₂O₃ είναι εμφανείς και έντονες όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές της μήτρας του συμπολυμερούς (PS-DVB).

Πίνακας 12. Χαρακτηριστικές κορυφές των φασμάτων υπερόθρου του PS-DVB και των μικροσφαιρών PS-DVB/οξειδία του σιδήρου.

Χαρακτηριστικές κορυφές	χαρακτηριστικές δονήσεις
3000cm^{-1}	Δόνηση τάσης του δεσμού C-H
1594cm^{-1}	Δόνηση τάσης του δεσμού C-C
1490cm^{-1}	Δόνηση τάσης του δεσμού C-C
1450cm^{-1}	Δόνηση τάσης του δεσμού C-C
$690-756\text{cm}^{-1}$	Δόνηση κάμψης του δεσμού C-H
563cm^{-1}	Δόνηση τάσης του Fe-O του μαγνητίτη
467cm^{-1} , 545cm^{-1}	Δόνηση τάσης του Fe-O του αιματίτη
462cm^{-1} , 545cm^{-1}	Δόνηση τάσης του Fe-O του μαγκεμίτη

7.7.3 Ανάλυση με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

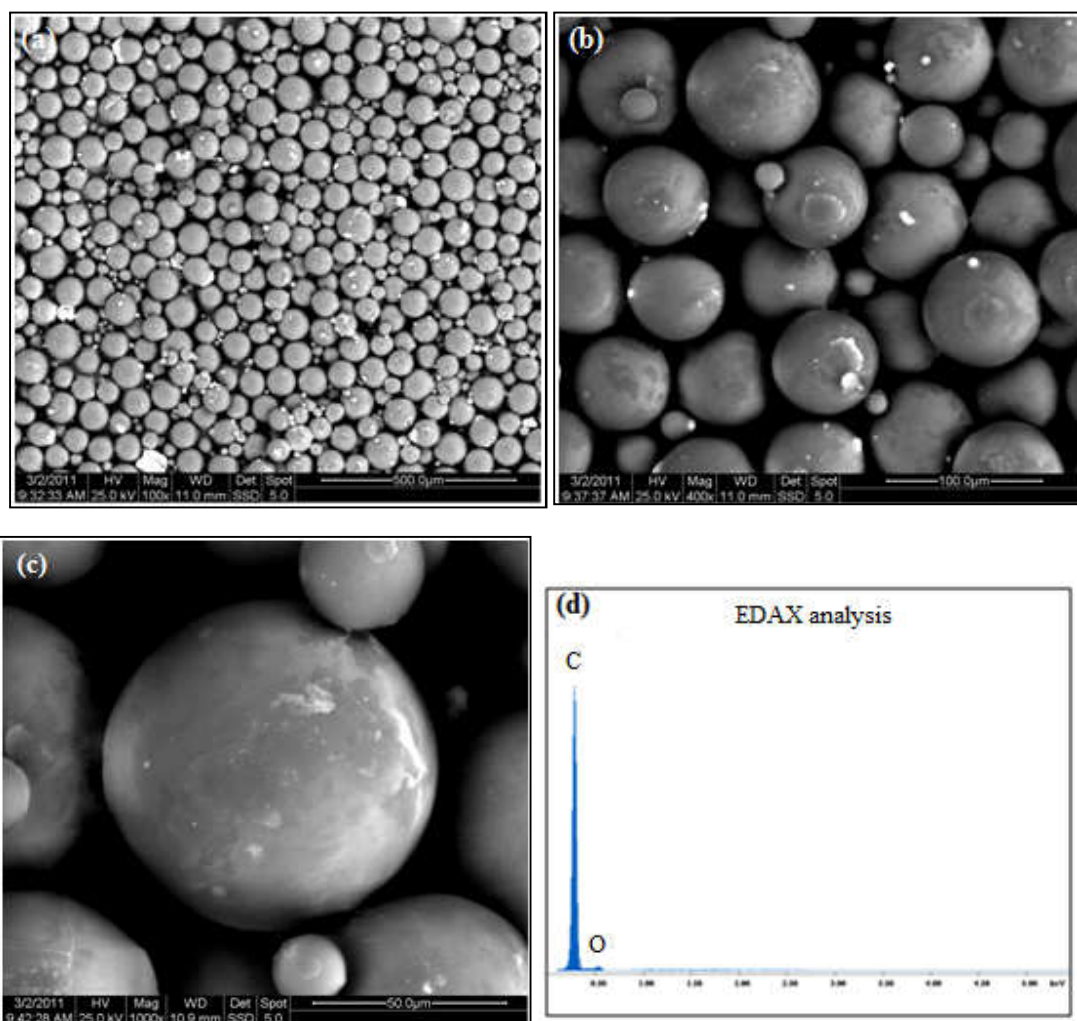
Η μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας καθώς και του σχήματος των μικροσφαιρών του πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου και πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου/οξειδίων σιδήρου πραγματοποιήθηκε με την χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).



Εικόνα 22. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης των μικροσφαιρών PS-DVB με διάμετρο κόκκου 63μm μεγέθυνσης a)100x και b)200x.

Από τις παραπάνω φωτογραφίες παρατηρούμε το σφαιρικό σχήμα των κόκκων του πολυστυρενίου μεγέθους 63μm (σε διάμετρο) καθώς και την στιλπνότητα της επιφάνειάς τους. Επίσης μπορούμε να διακρίνουμε κόκκους αρκετά μικρότερους σε μέγεθος καθώς και κάποιους μεγαλύτερης κοκκομετρίας. Τα χαρακτηριστικά αυτά οφείλονται κατά κύριο λόγο στην ανάδευση του συστήματος του πολυμερισμού. Τέλος παρατηρήθηκε ότι όσο μεγεθύνουμε άρχισε να καίγεται το δείγμα. Αυτό παρατηρείται από την λάμψη που φαίνεται γύρω από τις μικρόσφαιρες με αποτέλεσμα να δυσκολευτούμε στη λήψη φωτογραφιών.

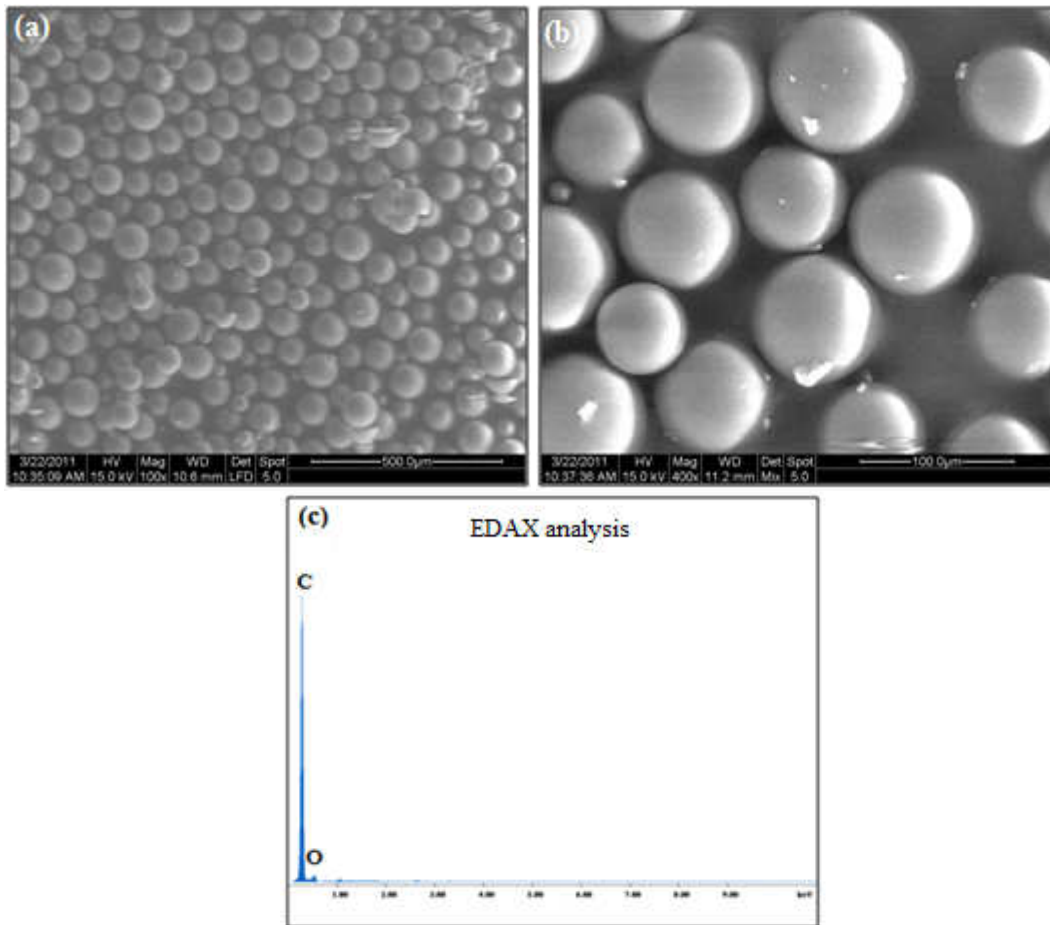
Ακολουθούν φωτογραφίες των μικροσφαιρών PS-DVB/Fe₃O₄ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης με μέγεθος κόκκου 63μm (φωτογραφίες SEM της κοκκομετρίας των 45μm και 125μm βρίσκεται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΑ).



Εικόνα 23. Φωτογραφίες SEM των μικροσφαιρών PS-DVB/Fe₃O₄ σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.43wt% με διάμετρο κόκκου 63μm σε μεγεθύνσεις (a) 100x, (b) 400x, (c) 1000x, (d) EDAX ανάλυση στην επιφάνεια μικρόσφαιρας PS-DVB/Fe₃O₄ με διάμετρο κόκκου 63μm.

Πίνακας 13. Ανάλυση στοιχείων επάνω στην επιφάνεια μικρόσφαιρας PS-DVB/Fe₃O₄ διαμέτρου κόκκου 63μm και ποσοστό ενσωμάτωσης μαγνητίτη 1.43wt% .

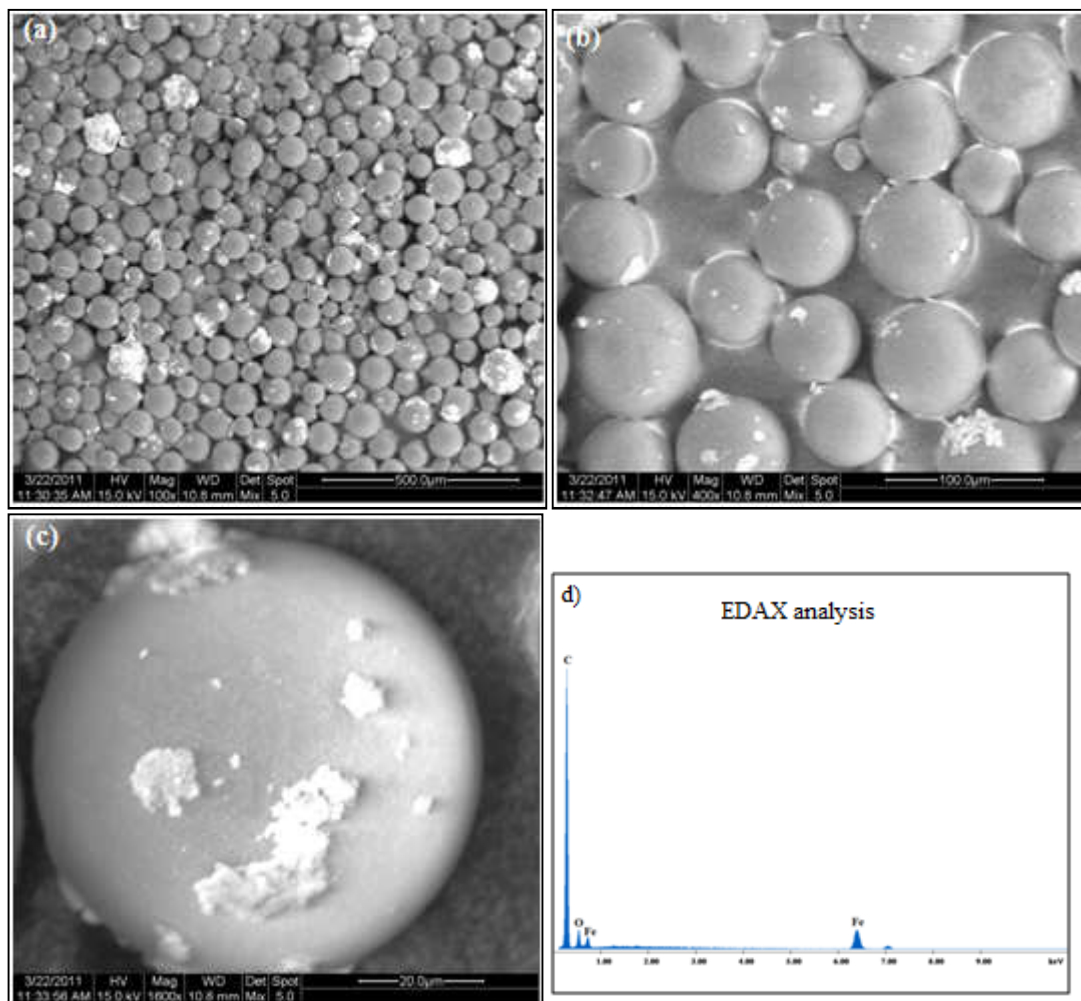
EDAX ZAF Quantification (Standardless)		
Element	Wt %	At %
C	93.16	94.77
O	6.84	5.23
Total	100.00	100.00



Εικόνα 24. Φωτογραφίες SEM των μικροσφαιρών PS-DVB/Fe₃O₄ σε ποσοστό ενσωμάτωσης 2.32wt% με διάμετρο κόκκου 63μm σε μεγεθύνσεις (a) 100x, (b) 400x, (c) EDAX ανάλυση στην επιφάνεια μικρόσφαιρας PS-DVB/Fe₃O₄.

Πίνακας 14. Ανάλυση στοιχείων επάνω στην επιφάνεια μικρόσφαιρας PS-DVB/Fe₃O₄ με ποσοστό ενσωμάτωσης μαγνητίτη 2.32wt% και διαμέτρου κόκκου 63μm.

EDAX ZAF Quantification (Standardless)		
Element	Wt %	At %
C	90.54	92.73
O	9.46	7.27
Total	100.00	100.00



Εικόνα 25. Φωτογραφίες SEM των μικροσφαιρών PS-DVB/Fe₃O₄ σε ποσοστό ενσωμάτωσης 4.10wt% με διάμετρο κόκκου 63μm σε μεγεθύνσεις (a) 100x, (b) 400x, (c) 1600x, (d)Edax ανάλυση στην επιφάνεια μικρόσφαιρας PS-DVB/Fe₃O₄

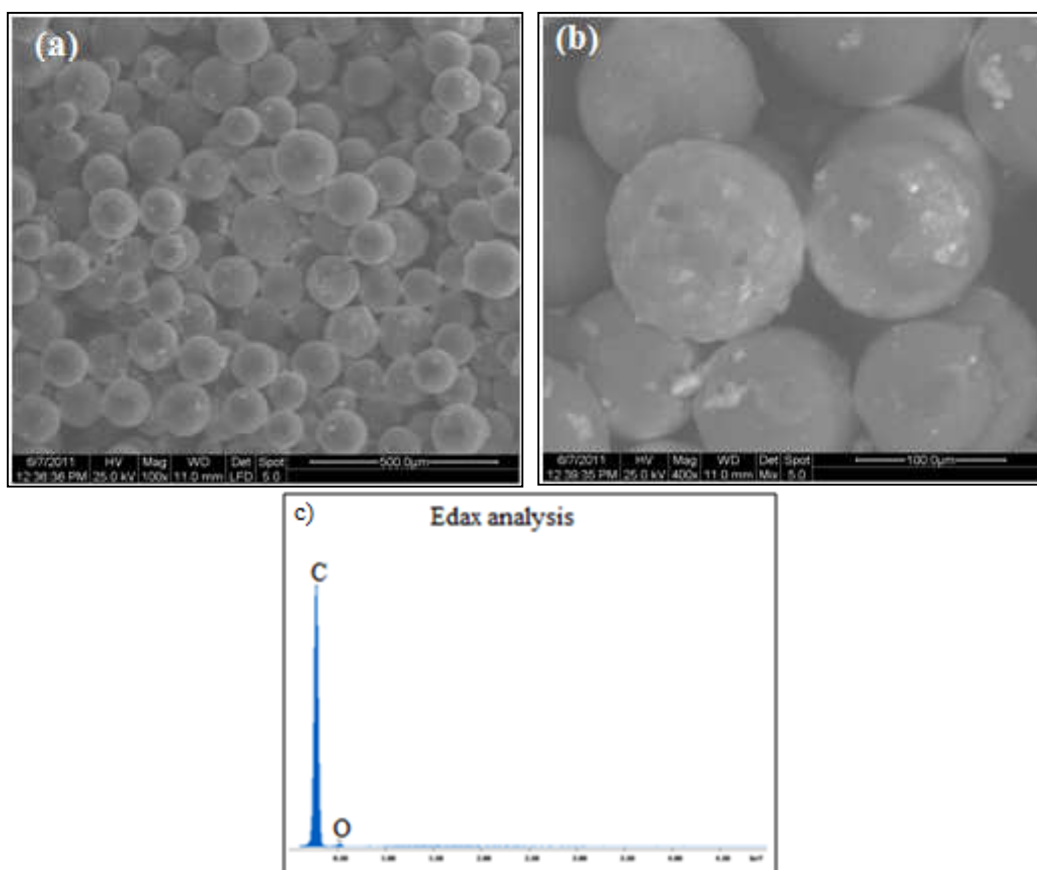
Πίνακας 15. Ανάλυση στοιχείων επάνω στην επιφάνεια μικρόσφαιρας PS-DVB/Fe₃O₄ με ποσοστό ενσωμάτωσης μαγνητίτη 4.10wt% και διαμέτρου κόκκου 63μm.

EDAX ZAF Quantification (Standardless)		
Element	Wt %	At %
C	74.68	86.11
O	12.31	10.66
Fe	13.01	3.23
Total	100.00	100.00

Σε αυτή την περίπτωση μικροσφαιρών με μήτρα το PS-DVB και πρόσθετο τον μαγνητίτη παρατηρούμε το ομοιόμορφο σφαιρικό σχήμα των συνθέτων μικροσφαιρών. Από τις εικόνες παρατηρείται ότι δεν υπάρχει συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων προσθέτου στην επιφάνεια των μικροσφαιρών σε αντίθεση με την περίπτωση των σύνθετων με μήτρα το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο). Παράλληλα τα συμπεράσματα αυτά επιβεβαιώνονται από την ανάλυση EDAX που πραγματοποιήθηκε σε σημείο επάνω στην επιφάνεια των μαγνητικών μικροσφαιρών πολυστυρενίου-διβινυλοβενζολίου/μαγνητίτη για όλες τις περιπτώσεις ποσοστού ενσωμάτωσης. Παρατηρήθηκε ότι μόνο στο υψηλότερο ποσοστό νανοσκόνης μαγνητίτη είχαμε μερική συσσωμάτωση και ποσοστό μαγνητίτη επάνω στην εξωτερική επιφάνεια των μικροσφαιρών.

Τέλος σε όλες τις εικόνες SEM για αυτές τις περιπτώσεις συνθέτων υλικών παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάναμε την μεγέθυνση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τόσο περισσότερο “έλιωναν” οι μικρόσφαιρες με το πέρασμα λίγων δευτερολέπτων με αποτέλεσμα να δυσκολεύεται η λήψη φωτογραφίας λόγω έντονης γυαλάδας.

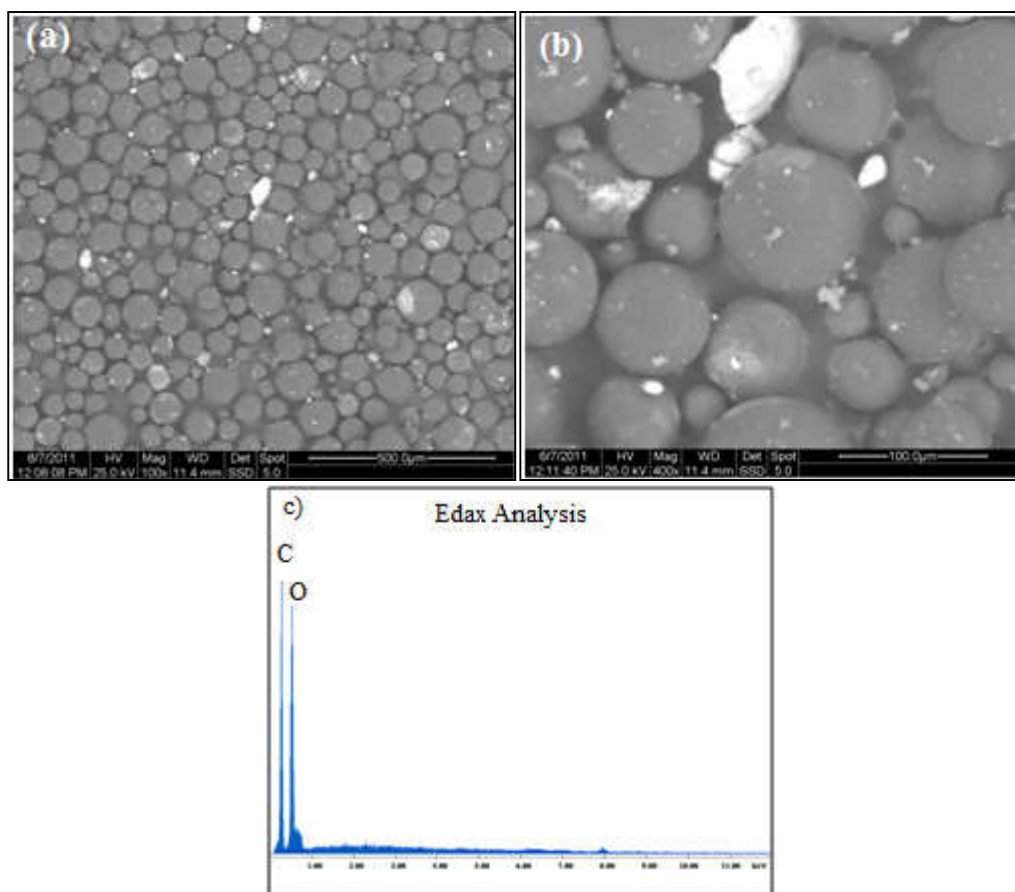
Ακολουθούν φωτογραφίες των μικροσφαιρών PS-DVB/ α -Fe₂O₃ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης με μέγεθος κόκκου 63 μ m (φωτογραφίες SEM της κοκκομετρίας των 45 μ m και 125 μ m βρίσκεται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΑ).



Εικόνα 26. Φωτογραφίες SEM των μικροσφαιρών PS-DVB/ α -Fe₂O₃ σε ποσοστό ενσωμάτωσης 0.91wt% με διάμετρο κόκκου 63 μ m σε μεγεθύνσεις (a) 100x, (b) 400x, (c) ανάλυση EDAX στην επιφάνεια μικρόσφαιρας PS-DVB/ α -Fe₂O₃ με διάμετρο κόκκου 63 μ m.

Πίνακας 16. Ανάλυση στοιχείων επάνω στην επιφάνεια μικρόσφαιρας PS-DVB/ α -Fe₂O₃ διαμέτρου κόκκου 63 μ m και ποσοστό ενσωμάτωσης αιματίτη 0.91wt% .

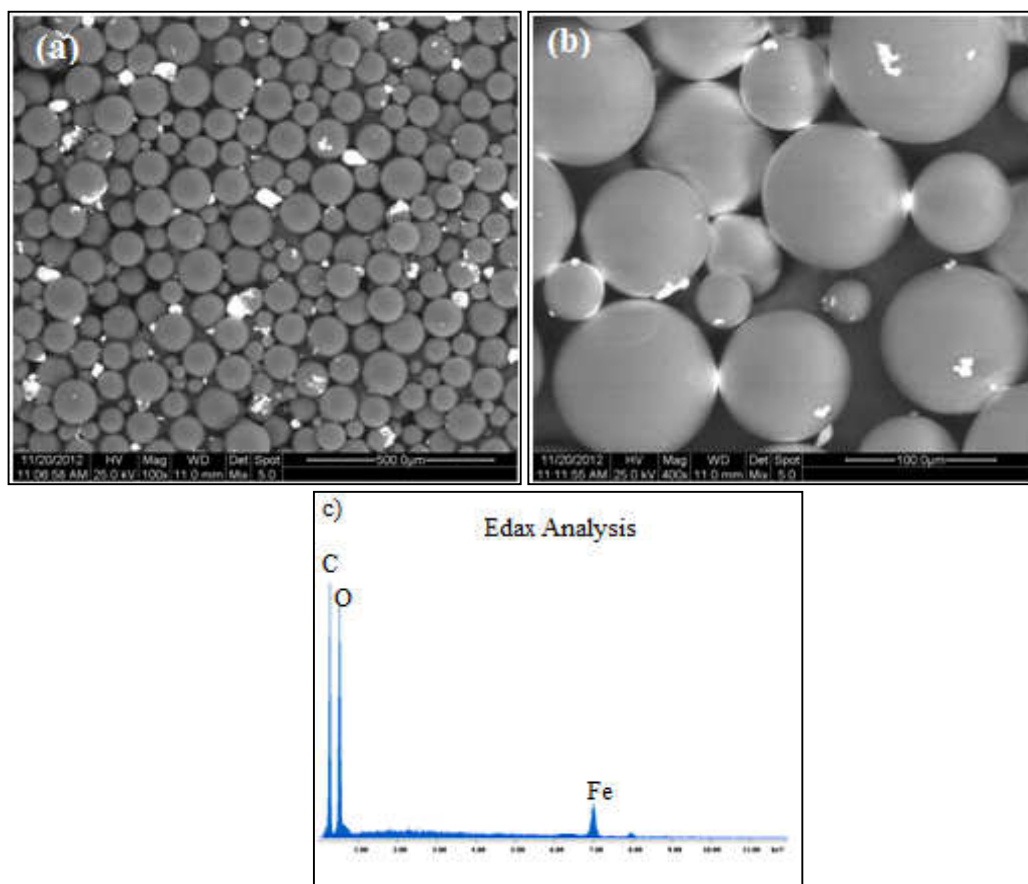
EDAX ZAF Quantification (Standardless)		
Element	Wt %	At %
C	93.35	94.93
O	6.65	5.07
Total	100.00	100.00



Εικόνα 27. Φωτογραφίες SEM των μικρόσφαιρών PS-DVB/ α -Fe₂O₃ σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.92wt% με διάμετρο κόκκου 63 μ m σε μεγεθύνσεις (a) 100x, (b) 400x, (c) EDAX ανάλυση στην επιφάνεια μικρόσφαιρας PS-DVB/ α -Fe₂O₃.

Πίνακας 17. Ανάλυση στοιχείων επάνω στην επιφάνεια μικρόσφαιρας PS-DVB/ α -Fe₂O₃ με ποσοστό ενσωμάτωσης 1.92wt% και διαμέτρου κόκκου 63 μ m.

EDAX ZAF Quantification (Standardless)		
Element	Wt %	At %
C	88.40	90.57
O	11.60	9.43
Total	100.00	100.00



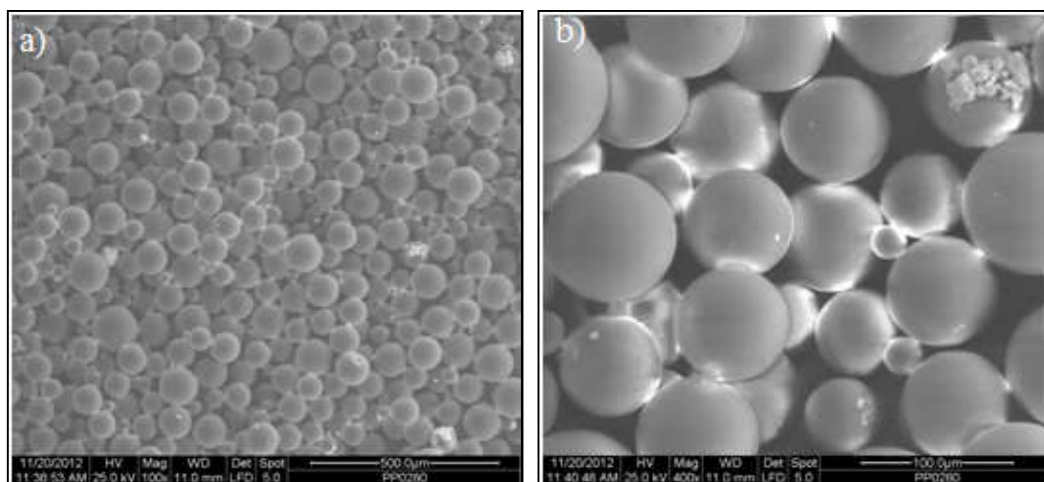
Εικόνα 28. Φωτογραφίες SEM των μικροσφαιρών PS-DVB/ α -Fe₂O₃ σε ποσοστό ενσωμάτωσης 3.84wt% με διάμετρο κόκκου 63 μ m σε μεγεθύνσεις (a) 100x, (b) 400x, (c) Edax ανάλυση στην επιφάνεια μικρόσφαιρας PS-DVB/ α -Fe₂O₃

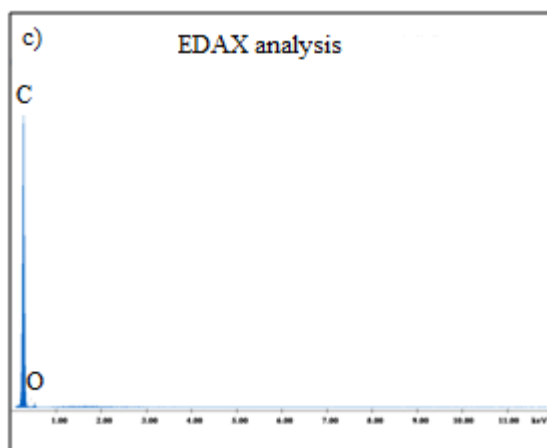
Πίνακας 18. Ανάλυση στοιχείων επάνω στην επιφάνεια μικρόσφαιρας PS-DVB/ α -Fe₂O₃ με ποσοστό ενσωμάτωσης αιματίτη 3.84wt% και διαμέτρου κόκκου 63 μ m.

EDAX ZAF Quantification (Standardless)		
Element	Wt %	At %
C	82.25	89.13
O	11.60	9.43
Fe	6.15	1.43
Total	100.00	100.00

Σε αυτή την περίπτωση μικροσφαιρών με μήτρα το PS-DVB και πρόσθετο τον αιματίτη παρατηρούμε το ομοιόμορφο σφαιρικό σχήμα των συνθέτων μικροσφαιρών. Επίσης παρατηρούμε ότι δεν έχουμε έντονη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων προσθέτου στην επιφάνεια των μικροσφαιρών όπως παρατηρήθηκε αντίθετα στην περίπτωση των σύνθετων με μήτρα το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο). Παράλληλα τα συμπεράσματα αυτά επιβεβαιώνονται από την ανάλυση EDAX που πραγματοποιήθηκε σε σημείο επάνω στην επιφάνεια των μαγνητικών μικροσφαιρών πολυστυρενίου-διβυνυλοβενζολίου/αιματίτη για όλες τις περιπτώσεις ποσοστού ενσωμάτωσης. Παρατηρήθηκε ότι μόνο στο υψηλότερο ποσοστό νανοσκόνης αιματίτη είχαμε μερική συσσωμάτωση και ποσοστό του οξειδίου επάνω στην εξωτερική επιφάνεια των μικροσφαιρών. Επίσης από τις παραπάνω εικόνες μπορούν να παρατηρηθούν μεμονωμένα συσσωματώματα αιματίτη.

Ακολουθούν φωτογραφίες των μικροσφαιρών PS-DVB/ γ -Fe₂O₃ για τρία ποσοστά ενσωμάτωσης με μέγεθος κόκκου 63 μ m (φωτογραφίες SEM της κοκκομετρίας των 125 μ m βρίσκεται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΑ).

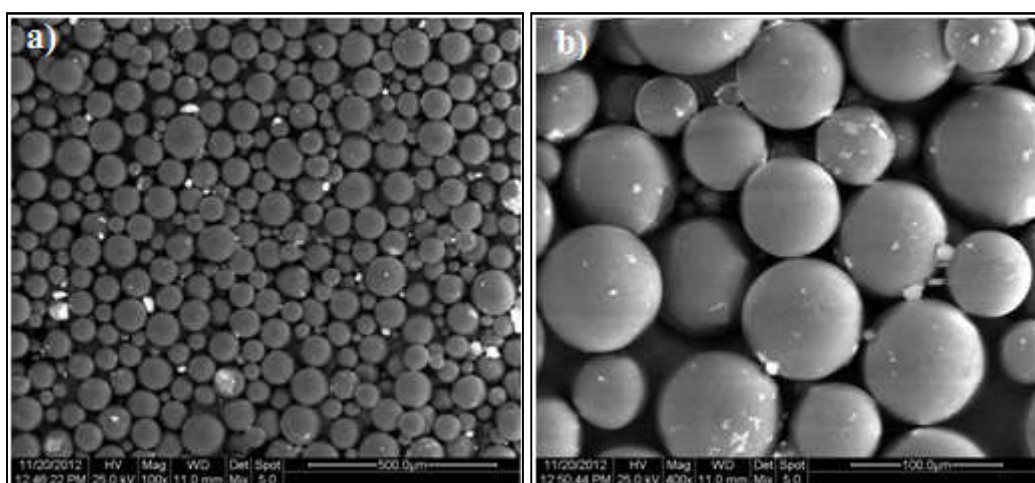


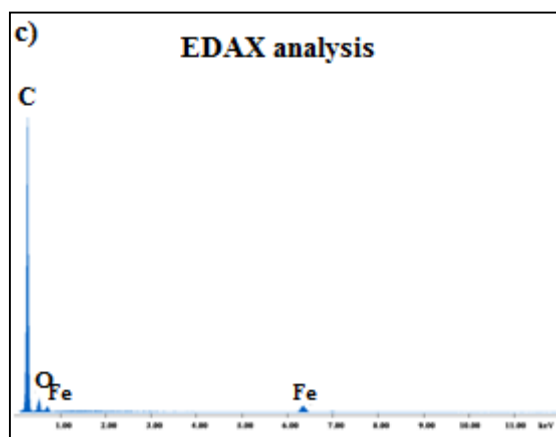


Εικόνα 29. Φωτογραφίες SEM των μικροσφαιρών PS-DVB/ γ -Fe₂O₃ σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.10wt% με διάμετρο κόκκου 63 μ m σε μεγεθύνσεις (a) 100x, (b) 400x, (c) EDAX analysis στην επιφάνεια μικρόσφαιρας PS-DVB/ γ -Fe₂O₃ με διάμετρο κόκκου 63 μ m.

Πίνακας 19. Ανάλυση στοιχείων επάνω στην επιφάνεια μικρόσφαιρας PS-DVB/ γ -Fe₂O₃ διαμέτρου κόκκου 63 μ m και ποσοστό ενσωμάτωσης μαγκεμίτη 1.10wt% .

EDAX ZAF Quantification (Standardless)		
Element	Wt %	At %
C	96.11	97.05
O	3.89	2.95
Total	100.00	100.00

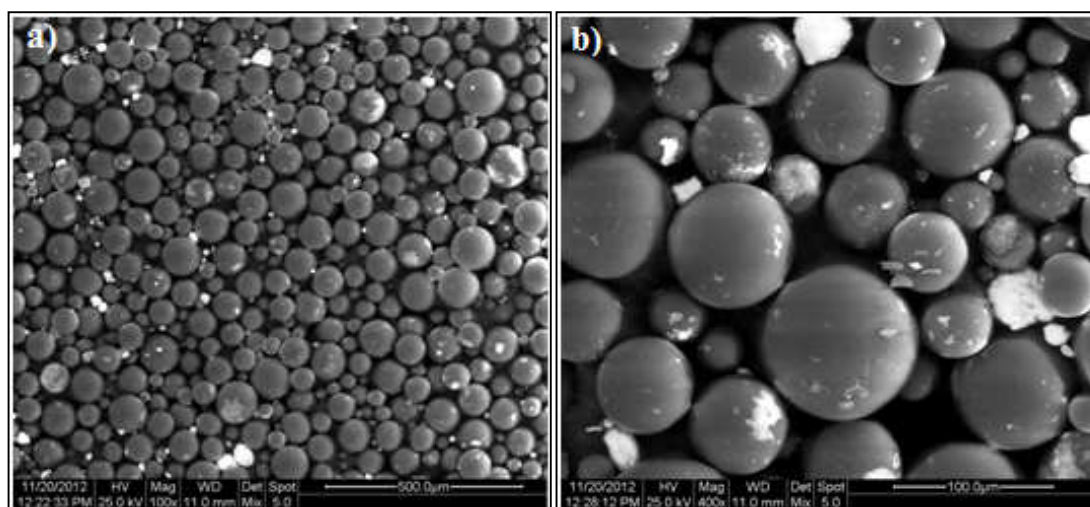


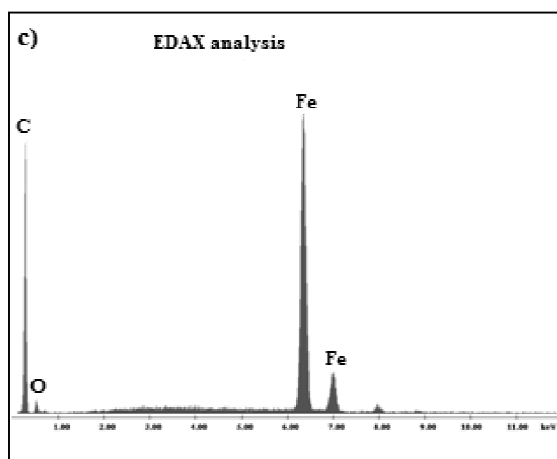


Εικόνα 30. Φωτογραφίες SEM των μικροσφαιρών PS-DVB/ γ -Fe₂O₃ σε ποσοστό ενσωμάτωσης 1.75wt% με διάμετρο κόκκου 63 μ m σε μεγεθύνσεις (a) 100x, (b) 400x, (c) EDAX analysis στην επιφάνεια μικρόσφαιρας PS-DVB/ γ -Fe₂O₃.

Πίνακας 20. Ανάλυση στοιχείων επάνω στην επιφάνεια μικρόσφαιρας PS-DVB/ γ -Fe₂O₃ με ποσοστό ενσωμάτωσης 1.75wt% και διαμέτρου κόκκου 63 μ m.

EDAX ZAF Quantification (Standardless)		
Element	Wt %	At %
C	40.40	55.12
O	37.49	38.39
Fe	22.11	6.49
Total	100.00	100.00





Εικόνα 31. Φωτογραφίες SEM των μικροσφαιρών PS-DVB/ γ -Fe₂O₃ σε ποσοστό ενσωμάτωσης 3.61wt% με διάμετρο κόκκου 63 μ m σε μεγεθύνσεις (a) 100x, (b) 400x, (c) Edax ανάλυση στην επιφάνεια μικρόσφαιρας PS-DVB/ γ -Fe₂O₃.

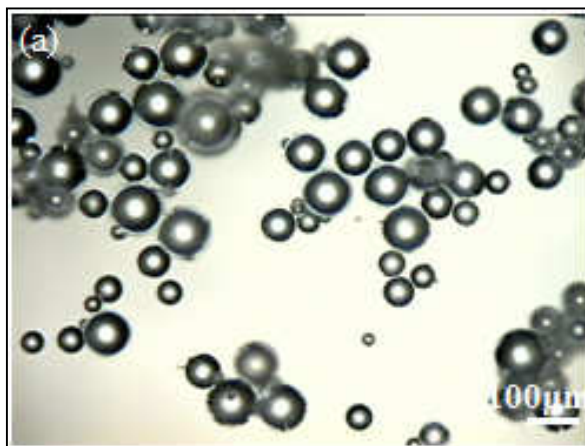
Πίνακας 21. Ανάλυση στοιχείων επάνω στην επιφάνεια μικρόσφαιρας PS-DVB/ γ -Fe₂O₃ με ποσοστό ενσωμάτωσης αιματίτη 3.61wt% και διαμέτρου κόκκου 63 μ m.

EDAX ZAF Quantification (Standardless)		
Element	Wt %	At %
C	59.74	84.93
O	3.62	3.87
Fe	36.64	11.20
Total	100.00	100.00

Παρατηρείται όπως σε όλες τις περιπτώσεις μήτρας πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου και πρόσθετο τον μαγνητίτη και αιματίτη έτσι και σε αυτή την περίπτωση μικροσφαιρών με πρόσθετο τον μαγκεμίτη παρατηρούμε το ομοιόμορφο σφαιρικό σχήμα και την στιλπνότητα της επιφάνειας. Επίσης παρατηρούμε ότι έχουμε μερική συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων του προσθέτου στην εξωτερική επιφάνεια των μικροσφαιρών στις περιπτώσεις των δύο μεγαλύτερων ποσοστών ενσωμάτωσης. Παράλληλα τα συμπεράσματα αυτά επιβεβαιώνονται από την ανάλυση EDAX που πραγματοποιήθηκε σε σημείο επάνω στην επιφάνεια των μαγνητικών μικροσφαιρών πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου/μαγκεμίτη για όλες τις περιπτώσεις ποσοστού ενσωμάτωσης.

7.7.4 Ανάλυση με Οπτική μικροσκοπία ανάκλασης

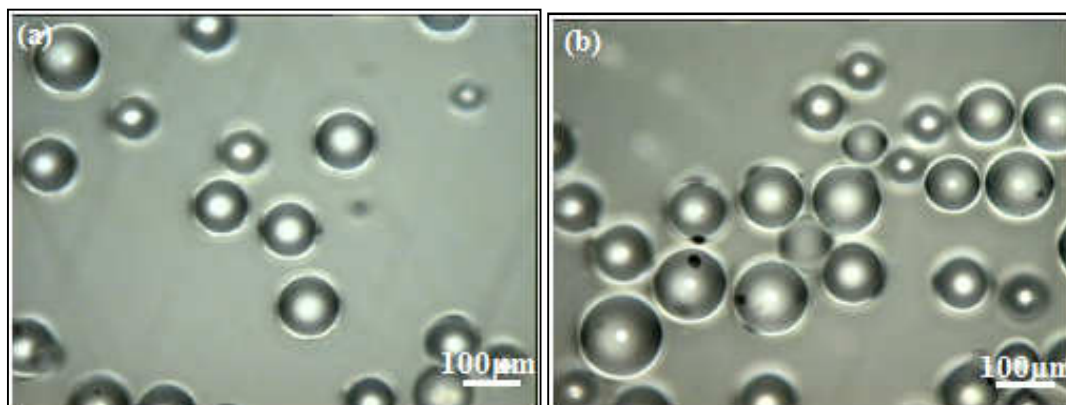
Στη συνέχεια η τεχνική χαρακτηρισμού που επιλέξαμε είναι η οπτική μικροσκοπία ανάκλασης. Παρακάτω παρατηρούμε φωτογραφίες των μικροσφαιρών του πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου (PS-DVB).

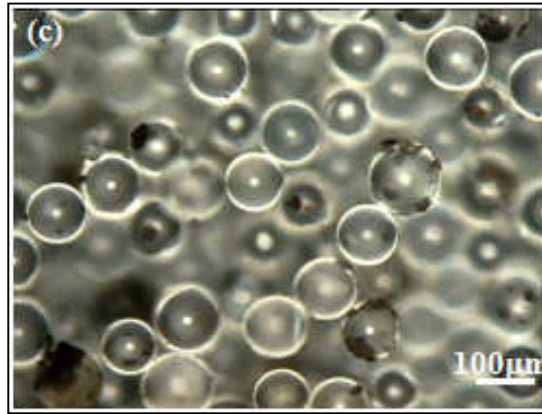


Εικόνα 32. Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου ανάκλασης των μικροσφαιρών PS-DVB με διάμετρο κόκκου 63μm και μεγέθυνση a) 100x.

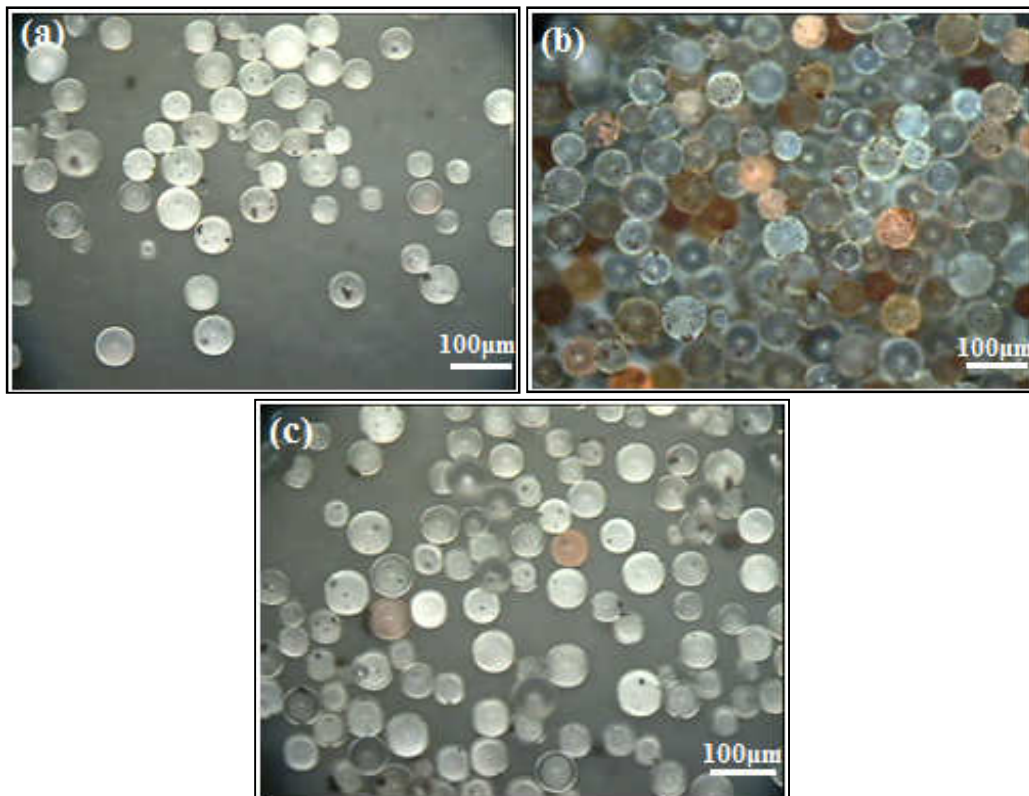
Από την παραπάνω φωτογραφία του οπτικού μικροσκοπίου παρατηρούμε και πάλι το σφαιρικό σχήμα των κόκκων του PS-DVB καθώς και την λεία επιφάνεια των μικροσφαιρών του.

Ακολουθούν φωτογραφίες των συνθέτων μικροσφαιρών πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου με διάμετρο κόκκου 63μm.

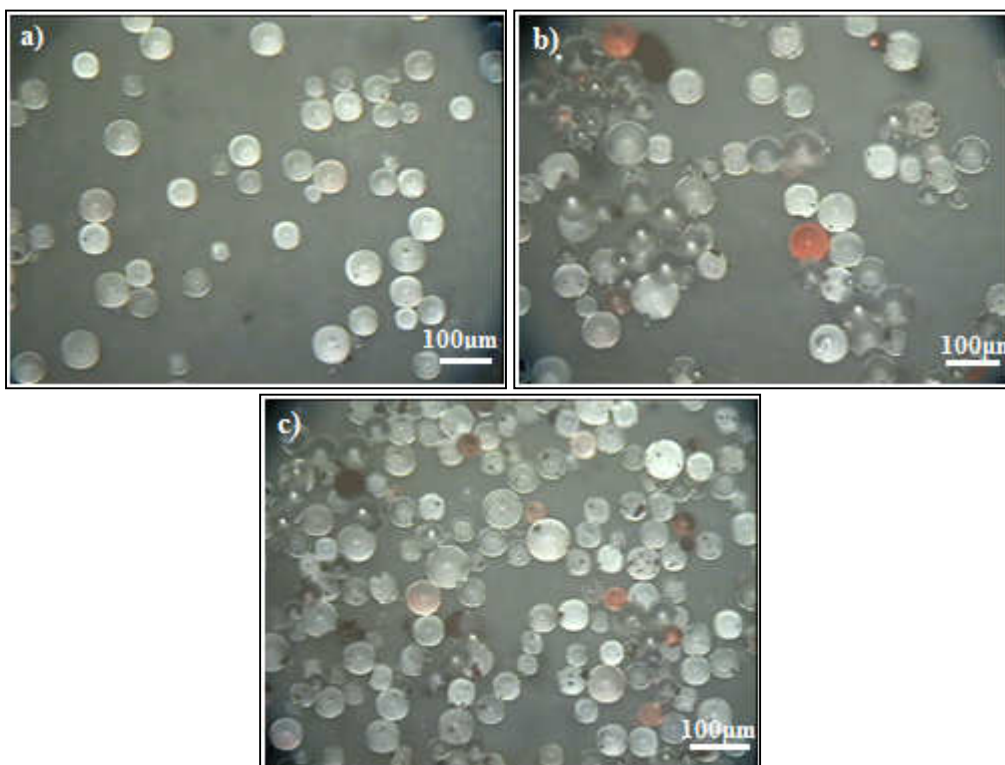




Εικόνα 33. Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου ανάκλασης των μικροσφαιρών PS-DVB/ Fe_3O_4 με διάμετρο κόκκου $63\mu\text{m}$ σε ποσοστά ενσωμάτωσης μαγνητίτη (a) 1.43wt%, (b) 2.32wt%, (c) 4.10wt% σε μεγέθυνση 100x.



Εικόνα 34. Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου ανάκλασης των μικροσφαιρών PS-DVB/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο κόκκου $63\mu\text{m}$ σε ποσοστά ενσωμάτωσης μαγνητίτη (a) 0.91wt%, (b) 1.92wt%, (c) 3.84wt% σε μεγέθυνση 100x.



Εικόνα 35. Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου ανάκλασης των μικροσφαιρών PS-DVB/ γ - Fe_2O_3 με διάμετρο κόκκου $63\mu\text{m}$ σε ποσοστά ενσωμάτωσης μαγκεμίτη (a) 1.10wt%, (b) 1.75wt%, (c) 3.61wt% σε μεγέθυνση 100x.

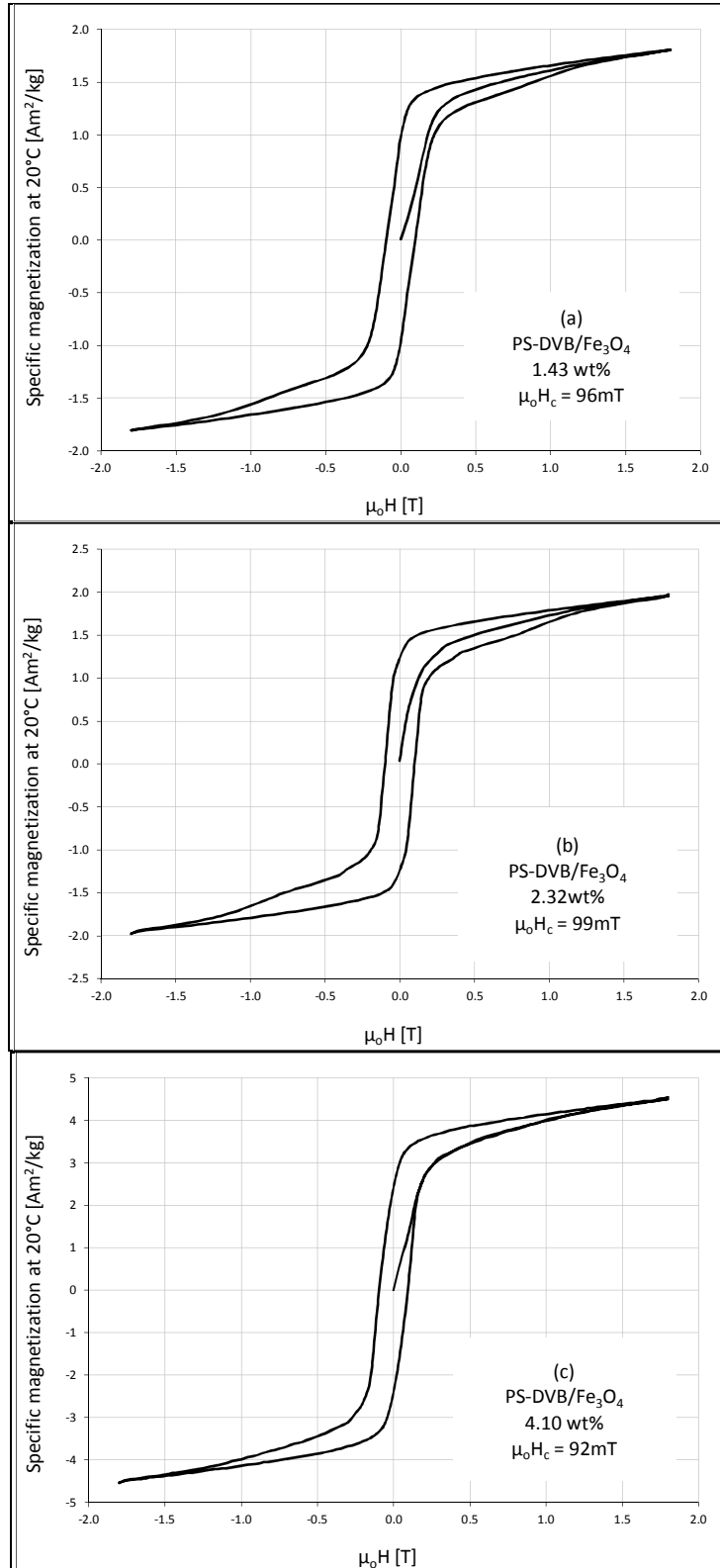
Από τις παραπάνω φωτογραφίες παρατηρούμε επίσης την στιλπνότητα των μικροσφαιρών PS-DVB/ Fe_3O_4 , PS-DVB/ α - Fe_2O_3 και PS-DVB/ γ - Fe_2O_3 στα τρία ποσοστά ενσωμάτωσης του προσθέτου. Όπως αναφέραμε και στην προηγούμενη παράγραφο δεν παρατηρείται το φαινόμενο της έντονης συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων επάνω στην εξωτερική επιφάνεια των μικροσφαιρών εκτός από την τρίτη περίπτωση (Εικόνα 33(c),34(c),35(c)). Επιπλέον από τις φωτογραφίες παρατηρείται το μαύρο χρώμα του μαγνητίτη, το κόκκινο χρώμα του αιματίτη και το καφέ-κόκκινο χρώμα του μαγκεμίτη.

7.8 Μαγνητικές μετρήσεις μικροσφαιρών μήτρας πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου και πρόσθετο οξειδία του σιδήρου

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι μαγνητικές ιδιότητες των μικροσφαιρών μήτρας πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου και πρόσθετο οξειδία του σιδήρου χρησιμοποιήθηκε το μαγνητόμετρο (VSM) καθώς και το μαγνητόμετρο SQUID. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (300K). Όπως και στην περίπτωση της μήτρας του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) έτσι και για την περίπτωση της μήτρας πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου και πρόσθετο τα οξειδία του σιδήρου αιματίτη και μαγκεμίτη το σήμα των μετρήσεων ήταν πολύ ασθενές και η τιμή της μαγνήτισης πολύ χαμηλή με αποτέλεσμα να μπορούμε να μετρήσουμε μόνο τα

δείγματα με το υψηλότερο ποσοστό ενσωμάτωσής τους στη μήτρα (οι καμπύλες των μαγνητικών μετρήσεων με μαγνητόμετρο SQUID βρίσκονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II).

Οι μαγνητικές μετρήσεις του βρόχου υστέρησης για την περίπτωση που πρόσθετο είναι ο μαγνητίτης πραγματοποιήθηκαν με μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος VSM σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 20. Καμπύλες μαγνητικού βρόχου υστέρησης για τις μικρόσφαιρες PS-DVB/Fe₃O₄ (63μm σε διάμετρο) σε ποσοστά ενσωμάτωσης 1.43wt%, 2.32wt% και 4.10wt% σε θερμοκρασία δωματίου (300K) (μέθοδος μέτρησης VSM).

Και στην περίπτωση αυτών των συνθέτων υλικών μήτρας πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου από τις καμπύλες υστέρησης παρατηρείται ότι τα δείγματα έχουν την αναμενόμενη απόκριση σε σχέση με το μαγνητικό πεδίο. Η μαγνητική συμπεριφορά των μικροσφαιρών πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου με πρόσθετο μαγνητίτη, είναι αυτή που έχει ο σκέτος φερρίτης μαγνητίτης όμως με αρκετά μειωμένη τιμή μαγνήτισης λόγω της πολυμερικής μήτρας. Απόδειξη αυτού αποτελεί η περιεκτικότητα των νανοσωματιδίων μαγνητίτη στο σύνθετο υλικό. Σε αυτή την περίπτωση μήτρας και με βάση το Σχήμα 20(a),(b) στα δύο χαμηλότερα ποσοστά ενσωμάτωσης του μαγνητίτη η μαγνήτιση έχει αρκετά χαμηλή τιμή λόγω του ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των σωματιδίων εγκλείεται μέσα στη μήτρα πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου και συσσωματώνεται ελάχιστα έως καθόλου στην εξωτερική επιφάνεια των μικροσφαιρών (όπως παρατηρήθηκε και από τις εικόνες SEM και από την ανάλυση EDAX). Συνέπεια αυτού είναι να υπερισχύει το πλαστικό και ο βρόχος υστέρησης να είναι περισσότερο φαρδύς με αρκετά χαμηλή τιμή μαγνήτισης σε σχέση με αυτή του σκέτου φερρίτη μαγνητίτη.

Επίσης παρατηρείται από την καμπύλη μαγνήτισης των μικροσφαιρών PS-DVB/Fe₃O₄ Σχήμα 20(c) καθώς αυξάνεται το ποσοστό του μαγνητίτη στο σύνθετο υλικό ο βρόχος υστέρησης παραμένει φαρδύς αλλά το υλικό εμφανίζει ελάχιστα μεγαλύτερη τιμή μαγνήτισης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί αυτό οφείλεται στη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων μαγνητίτη κυρίως στην εξωτερική επιφάνεια των μικροσφαιρών. Στην περίπτωση αυτών των συνθέτων υλικών μήτρας πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου και πρόσθετο μαγνητίτη (όπως παρατηρήθηκε και από τις εικόνες SEM) δεν είχαμε έντονη συσσωμάτωση του μαγνητίτη στην εξωτερική επιφάνεια των μικροσφαιρών. Αποτέλεσμα αυτού είναι οι λιγότερες αλληλεπιδράσεις γειτνίασης των σωματιδίων έτσι ώστε ο βρόχος να παραμένει φαρδύς "μαγνητικά σκληρότερο" υλικό σε σχέση με τις μικρόσφαιρες PMMA/Fe₃O₄ και με χαμηλότερη τιμή μαγνήτισης [7].

Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι τα υλικά αυτά με θερμοπλαστική ή θερμοσκληρυνόμενη μήτρα είναι κατάλληλα προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως επίστρωση επάνω σε διάφορα άλλα υλικά (πχ. άξονες πλοίων) προκειμένου να μετρηθούν οι αλλαγές στη δομή τους όταν υπόκεινται μηχανική καταπόνηση (παραμόρφωση ή strain) [8,9]. Τα υλικά αυτά έχουν την ικανότητα να "αισθάνονται" αυτές τις αλλαγές όταν επιβάλλεται ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

7.9 Συμπεράσματα

Όπως περιγράφηκε στις παραπάνω παραγράφους πραγματοποιήθηκε η σύνθεση με τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος, μαγνητικών μικροσφαιρών με δύο πολυμερικές μήτρες α) το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) ή PMMA και β) το πολυστυρένιο-διβυνιλοβενζόλιο ή PS-DVB. Ως πρόσθετο στα σύνθετα χρησιμοποιήθηκαν τρία είδη οξειδίων του σιδήρου α) ο μαγνητίτης (Fe₃O₄), β) ο αιματίτης (α-Fe₂O₃) και γ) ο μαγκεμίτης γ-Fe₂O₃ σε νανοδιαστάσεις για τρία ποσοστά ενσωμάτωσής τους για κάθε περίπτωση πολυμερικής μήτρας. Έτσι έχουμε συγκριτικά τον παρακάτω πίνακα του ποσοστού ενσωμάτωσης του κάθε οξειδίου στις πολυμερικές μήτρες καθώς και τις αποδόσεις του πολυμερισμού για κάθε περίπτωση. Παράλληλα, όπως έχει ήδη αναφερθεί σε όλες τις περιπτώσεις οξειδίων

προχωρήσαμε και σε μεγαλύτερα ποσοστά με προσθήκη του προσθέτου, που λόγω έντονης συσσωμάτωσης δεν κατάφερε να πολυμεριστεί ομοιόμορφα με τα υπόλοιπα συστατικά με αποτέλεσμα να μην εγκλείεται και να καθιζάνει στον πυθμένα του αντιδραστήρα. Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε για αυτή την τεχνική πολυμερισμού καθώς και για τις συγκεκριμένες διαστάσεις νανοσωματιδίων του κάθε οξειδίου του σιδήρου το όριο προσθήκης τους στα δύο είδη πολυμερικής μήτρας αποτελεί το $\leq 5.00\text{wt}\%$.

Πίνακας 22. Συγκριτικά αποτελέσματα των πολυμερικών μαγνητικών μικροσφαιρών με μήτρες πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) και πολυστυρένιο-διβυνιλοβενζόλιο.

Υλικά MMA60ml BPO 0.6g CMC 1.2g Water600ml Fe_3O_4	Δείγματα μήτρας PMMA	Fe_3O_4 (20-30nm) (g)	ποσοστό ενσωμάτωσης (wt%) του Fe_3O_4	Απόδοση του πολυμερισμού (%)
	PMMC-1	0.4	1.25	60
	PMMC-2	0.8	1.40	88
	PMMC-3	1.6	2.85	85
Υλικά Sty 50ml DVB 4ml BPO 0.5g PVA 0.83g Water500ml Fe_3O_4	Δείγματα μήτρας PS	Fe_3O_4 (20-30nm) (g)	ποσοστό ενσωμάτωσης (wt%) του Fe_3O_4	Απόδοση του πολυμερισμού (%)
	PSMC-1	0.4	1.43	61
	PSMC-2	0.8	2.32	75
	PSMC-3	1.6	4.10	83
Υλικά MMA60ml BPO 0.6g CMC 1.2g Water600ml $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Δείγματα μήτρας PMMA	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (40-60nm) (g)	ποσοστό ενσωμάτωσης (wt%) του $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Απόδοση του πολυμερισμού (%)
	PMMC-4	0.4	1.00	70
	PMMC-5	0.8	1.90	74
	PMMC-6	1.6	4.30	64

<u>Υλικά</u> Sty 50ml DVB 4ml BPO 0.5g PVA 0.83g Water500ml $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	Δείγματα μήτρας PS	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (40-60nm) (g)	ποσοστό ενσωμάτωσης (wt%) του $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	Απόδοση του πολυμερισμού (%)
	PSMC-3	0.4	0.91	96
	PSMC-4	0.8	1.92	90
	PSMC-5	1.6	3.84	88
<u>Υλικά</u> MMA60ml BPO 0.6g CMC 1.2g Water600ml $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Δείγματα μήτρας PMMA	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (440nm) (g)	ποσοστό ενσωμάτωσης (wt%) του $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Απόδοση του πολυμερισμού (%)
	PMMC-7	0.4	0.88	81
	PMMC-8	0.8	1.74	82
	PMMC-9	1.6	4.31	64
<u>Υλικά</u> Sty 50ml DVB 4ml BPO 0.5g PVA 0.83g Water500ml $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$	Δείγματα Μήτρας PS	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (440nm) (g)	ποσοστό ενσωμάτωσης (wt%) του $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$	Απόδοση του πολυμερισμού (%)
	PSMC-7	0.4	1.10	81
	PSMC-8	0.8	1.75	99
	PSMC-9	1.6	3.61	94

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Brandrup J., Immergut E.H. and McDowell W., Polymer Handbook, 2nd ed., Wiley, New York, 1975.
- [2] S. Ahmad, S. Ahmad and S.A. Agnihotry, Synthesis and characterization of in situ prepared poly(methyl methacrylate) nanocomposites, Bull. Matter. Sci., 30, No.1, pp. 31-35 (2007) © Indian Academy of Sciences.
- [3] J. Qu, G. Liu, Y. Wang, R. Hong, Preparation of Fe₃O₄-chitosan nanoparticles used for hyperthermia, Advanced Powder Technology, Vol(21), pp.461-467 (2010).
- [4] Diffract Plus, PDF Maint 13.0.0.0, Bruker-AXS 1996-2007.
- [5] Y.Sun, G.Guo, B.Yang, W.Cai, Y.Tian, M.He, Y.Liu, One-step solution of α-Fe₂O₃ nanoparticles at low temperature, Physica B 406 (2011) 1013-1016].
- [6] F. Xu, X. Zhang, Y. Xie, X. Tian and Y. Li, Morphology control of γ-Fe₂O₃ nanocrystals via PEG polymer and accounts of its Mössbauer study, Journal of Colloid and Interface Science 260 (2003) 160–165.
- [7] S.Karagiovanaki, K.Efthimiadis, L.Zoumpoulakis, Comparative study in magnetic composites with PMMA and PS matrices made by suspension polymerization, Key Engineering materials, Vol. 495 (2012) pp.261-264.
- [8] S.Karagiovanaki, K.G.Efthimiadis, A.Christopoulos, L.Zoumpoulakis, E.Hristoforou, Magnetic relaxation studies in polymer – magnetic oxide composites, (submitted on Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2013).
- [9] S.Karagiovanaki, K.G.Efthimiadis, A.Christopoulos, L.Zoumpoulakis, E.Hristoforou, A new magnetic method for strain measurement in rotating axles, (submitted on Sensor Letters 2013).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο

“Κατασκευή συνθέτων υλικών θερμοσκληρυνόμενης μήτρας (πολυεστέρα ή εποξειδικής ρητίνης) και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου”

Στο τελευταίο μέρος των πειραμάτων κατασκευάστηκαν σύνθετα υλικά θερμοσκληρυνόμενης μήτρας. Επιλέχθηκαν οι μήτρες θιξοτροπικού πολυεστέρα και εποξειδικής ρητίνης λόγω του ότι έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες καθώς και καλή συνάφεια με διάφορα πρόσθετα. Ως πρόσθετο χρησιμοποιήθηκαν οξείδια του σιδήρου (μαγνητίτης Fe_3O_4 , αιματίτης $\alpha-Fe_2O_3$, μαγκεμίτης $\gamma-Fe_2O_3$) σε κλίμακα νανομέτρων και μικρομέτρων. Τα σύνθετα υλικά αυτού του είδους κατασκευάστηκαν ώστε να μελετηθεί η απόκρισή τους σε επιβαλλόμενα μαγνητικά πεδία σε σχέση με το χρόνο. Προκειμένου στη συνέχεια να επιλεγθούν για δοκιμές εφελκυσμού με επιβολή εξωτερικού πεδίου, ώστε να ελεγχθεί πόσο ικανά είναι στη χρήση τους ως αισθητήριοι πυρήνες.

8.1 Μήτρες πολυεστέρα και εποξειδικής ρητίνης

Όπως αναφέρθηκε και στις προηγούμενες παραγράφους τις τελευταίες δεκαετίες μέρος των αναγκών σε θερμοσκληρυνόμενα υλικά καλύπτεται από τους πολυεστέρες και τις εποξειδικές ρητίνες. Οι πολυεστέρες αποτελούν το πιο φθινό θερμοσκληρυνόμενο υλικό με αποτέλεσμα να καταλαμβάνει την πρώτη θέση στην προτίμηση των κατασκευαστών ενισχυμένων πλαστικών. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του χαμηλού του κόστους, της εύκολης επεξεργασίας του καθώς και του εύκολου πολυμερισμού του σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και σε θερμοκρασία δωματίου.

Επίσης οι εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ευρέως σε σύνθετα υλικά υψηλών απαιτήσεων λόγω του ότι συνδυάζουν πολύ καλά χαρακτηριστικά σε λογικό κόστος. Έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, παρουσιάζουν καλή πρόσφυση με την ενίσχυση, έχουν εξαιρετική αντίσταση σε χημικές ουσίες και στην υγρασία και εμφανίζουν αντίστοιχα με τους πολυεστέρες μεγάλο εύρος θερμοκρασιών του πολυμερισμού τους.

Χαρακτηριστικές ιδιότητες θερμοσκληρυνόμενων μητρών: πολυεστέρων και εποξειδικών ρητινών

- Έχουν μεγάλο εύρος διαφορετικών τύπων και διαφορετικών συστημάτων σκληρύνσεως.
- Σκληρύνονται με κύριους παραμέτρους τον χρόνο και την θερμοκρασία.
- Χαμηλή συστολή που ελαττώνει τις εσωτερικές τάσεις.
- Ανώτερες μηχανικές ιδιότητες από όλα τα άλλα πολυμερή.
- Καλές ιδιότητες πρόσφυσης με το πρόσθετο υλικό.

- Καλή χημική αντοχή.
- Θερμική σταθερότητα για ευρύ φάσμα θερμοκρασιών.
- Εξαιρετική μόνωση στην υγρασία.

8.2 Κατασκευή συνθέτων υλικών μήτρας πολυεστέρα και πρόσθετο οξειδία του σιδήρου σε διάφορες περιεκτικότητες

Αρχικά κατασκευάστηκαν σύνθετα υλικά μήτρας θιξοτροπικού πολυεστέρα και πρόσθετο νανοσωματιδία μαγνητίτη (Fe_3O_4 , με διάμετρο κόκκων 20-30nm) σε περιεκτικότητες από 10% έως και 50% κατά βάρος (w/w), προκειμένου να ελεγχθεί η μαγνητική απόκρισή τους σε επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο καθώς και οι μηχανικές ιδιότητες αντοχής σε κάμψη και διάτμηση. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετο στη μήτρα του πολυεστέρα ακόμη δύο οξειδία του σιδήρου ο αιματίτης ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, διάμετρος κόκκων 40-60nm) καθώς και ο μαγκεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, διάμετρος κόκκων 440nm σε διάμετρο) σε περιεκτικότητες από 10% έως 50% κατά βάρος.

Γενικά, τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι αυτά που κυριαρχούν ως μητρικά υλικά αφού γενικά ικανοποιούν τις απαιτήσεις του κατασκευαστή όσον αφορά τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει μια μήτρα κατά τη χρήση της.

Παρακάτω ακολουθεί η πλήρης περιγραφή της κατασκευής των δοκιμίων πολυεστέρα/μαγνητίτη, πολυεστέρα/αιματίτη, πολυεστέρα/μαγκεμίτη.

➤ Προετοιμασία καλουπιού

Για την κατασκευή των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε καλούπι από Teflon ώστε να μην κολλήσουν τα δοκίμια στα τοιχώματα, σε διαστάσεις (75x25x3) mm. Αποτελείται από δύο τμήματα όπου το ένα φέρει εγκοπή στο σχήμα και τις διαστάσεις του δοκιμίου. Το τμήμα που φέρει την εγκοπή βιδώνει επάνω στο άλλο τμήμα και το υλικό εγχέεται στην εγκοπή. Αρχικά έγινε ο καθαρισμός του καλουπιού με ακετόνη προκειμένου να απολυμανθεί από ξένες ουσίες που μπορεί να υπάρχουν στην επιφάνειά του και μπορούν να επηρεάσουν την επιφάνεια των δοκιμίων.



Εικόνα 1. Καλούπι Teflon διαστάσεων (75x25x3) mm.

➤ Υπολογισμός ποσοτήτων υλικού

Αρχικά υπολογίσαμε με βάση τον όγκο του καλουπιού την επιθυμητή ποσότητα πολυμερούς, σκληρυντή και προσθέτου. Κατασκευάσαμε 15 περιπτώσεις συνθέτων υλικών. Η συνολική ποσότητα πολυεστέρα για τον συγκεκριμένο όγκο καλουπιού ήταν ίση με 19gr με 3%(w/v) του σκληρυντή υπεροξειδίου της μέθυλο-αιθυλο-κετόνης (MEKP, methyl-ethyl-ketone peroxide) και μεταβάλλαμε την ποσότητα της μάζας των κόκκων μαγνητίτη ή αιματίτη ή μαγκεμίτη ανά περίπτωση επί τοις εκατό κατά βάρος.

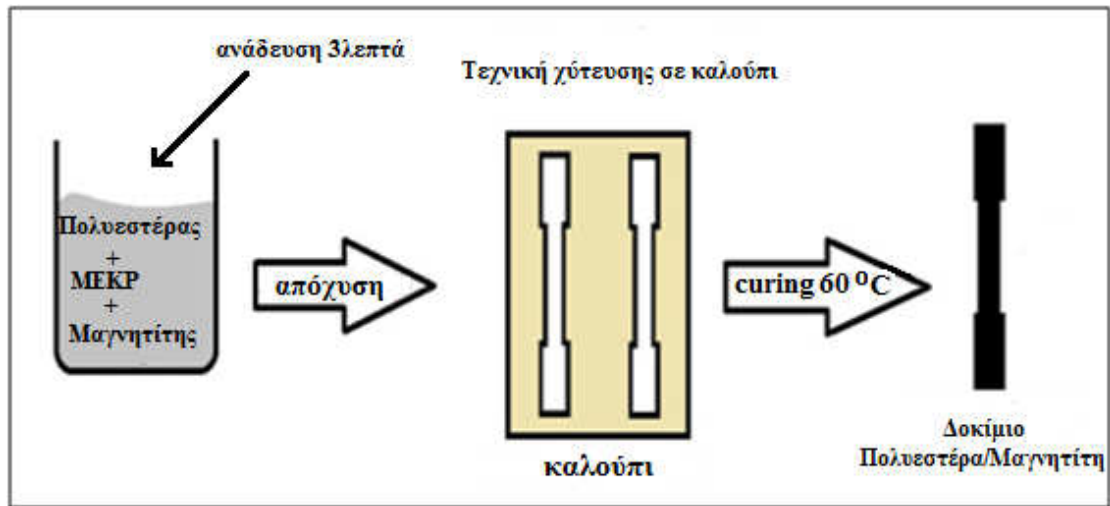
Πίνακας 1. Αναλογίες συστατικών δοκιμών

Κατά βάρος περιεκτικότητα οξειδίων του σιδήρου	Μάζα πολυεστέρα (gr)	Όγκος σκληρυντή (ml)	Μάζα προσθέτου (gr)
0%	19.00	0.570	0.00
10%	17.10	0.432	1.90
20%	15.20	0.456	3.80
30%	13.30	0.399	5.70
40%	11.40	0.342	7.60
50%	9.50	0.285	9.50

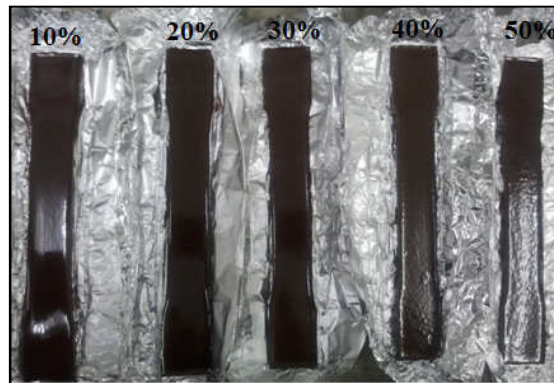
➤ Κατασκευή δοκιμών προς χύτευση

Σε ειδικό κύπελλο αλουμινίου ζυγίζουμε την επιθυμητή ποσότητα του προσθέτου οξειδίου του σιδήρου (μαγνητίτη, αιματίτη, μαγκεμίτη) , στη συνέχεια προσθέτουμε την κατάλληλη ποσότητα πολυεστέρα και τις σταγόνες του σκληρυντή MEKP (ώστε να επιτευχθεί η διασταύρωση των δεσμών), με συνεχή αργή ανάδευση ώστε να επιτύχουμε πολύ καλή διασπορά του προσθέτου στη μήτρα. Μετά το πέρας περίπου τριών λεπτών (συνεχούς ανάδευσης) αποχύνεται με πολύ προσοχή το μίγμα στο καλούπι ώστε να μην εγκλωβιστούν φυσαλίδες και στη συνέχεια τοποθετείται σε φούρνο στους 60°C για 15-20 λεπτά προκειμένου να επέλθει η σκλήρυνση (πολυμερισμός ή curing process). Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για όλες τις περιπτώσεις περιεκτικότητας του προσθέτου (μαγνητίτης, αιματίτης, μαγκεμίτης).

Μετά το πέρας της διαδικασίας πολυμερισμού, το καλούπι αφέθηκε να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε αυτή τη θερμοκρασία το καλούπι αποσυναρμολογήθηκε αφαιρώντας τους κοχλίες.



Εικόνα 2. Βήματα κατασκευής συνθέτου υλικού με την τεχνική της χύτευσης σε καλούπι.



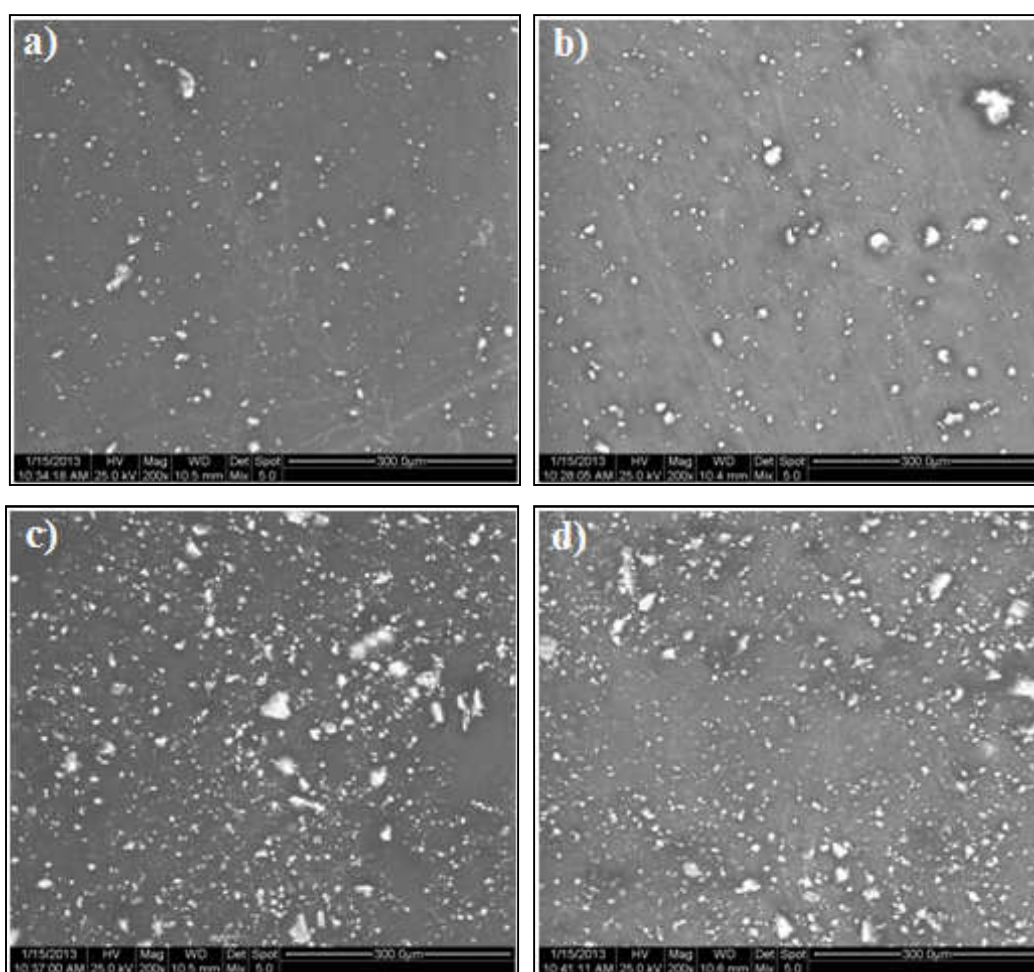
Εικόνα 3. Δοκίμια πολυεστέρα/μαγνητίτη σε περιεκτικότητες 10% έως 50% κατά βάρος.

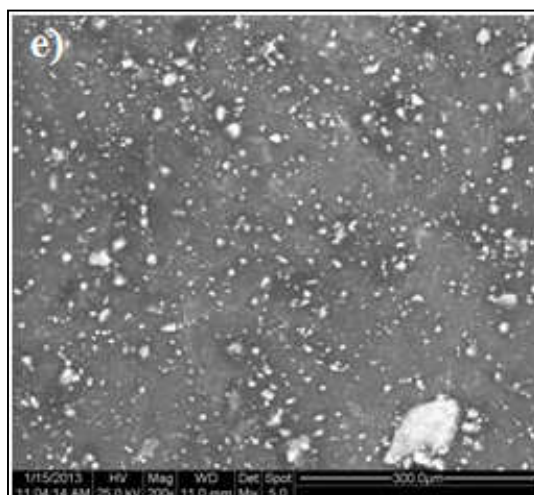
Για τα σύνθετα με μήτρα πολυεστέρα και πρόσθετο οξειδία του σιδήρου φτάσαμε μέχρι τη περιεκτικότητα των 50% κατά βάρος για τον λόγο ότι μειωνόταν η διαβροχή των κόκκων του προσθέτου κατά την προετοιμασία των υλικών, όσο αυξάνουμε την περιεκτικότητα. Αποτέλεσμα αυτού είναι να μην διασπείρονται σωστά οι κόκκοι στην μήτρα. Έτσι έχουμε πιθανό εγκλωβισμό φυσαλίδων και κενών μέσα στο σύνθετο όταν υπόκειται σκλήρυνση. Αυτό το φαινόμενο πιθανόν οφείλεται στις νανοδιαστάσεις των κόκκων των οξειδίων του σιδήρου οι οποίοι έχουν μεγάλη επιφάνεια ως προς όγκο έτσι ώστε να δημιουργούνται πολλά συσσωματώματα τα οποία δεν είναι δυνατόν να διαβραχούν πλήρως από το πολυμερές. Παράλληλα σημαντικό ρόλο στη μορφή του τελικού συνθέτου υλικού παίζει και η ανάδευση ώστε να πετύχουμε την ομοιογένεια του μίγματος. Τέλος παρατηρείται ότι οι κόκκοι λόγω και της μεγαλύτερης πυκνότητάς τους σε σχέση με την πυκνότητα της μήτρας έχουν την τάση να καθιζάνουν.

Τέλος το καλούπι είχε συγκεκριμένες διαστάσεις τέτοιες ώστε ο λαιμός του δοκιμίου να είναι όσο το δυνατόν πιο φαρδύς προκειμένου να μπορέσουμε να λάβουμε την απόκριση των μαγνητικών σωματιδίων των οξειδίων σιδήρου μέσα στα δοκίμια κατά την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Με βάση αυτή την απόκριση μπορούμε να συγκεντρώσουμε πληροφορίες για την δομή του υλικού και αν είναι ικανό να "αισθάνεται" τις αλλαγές στη δομή του προκειμένου να χρησιμοποιηθεί σε αισθητήριες διατάξεις.

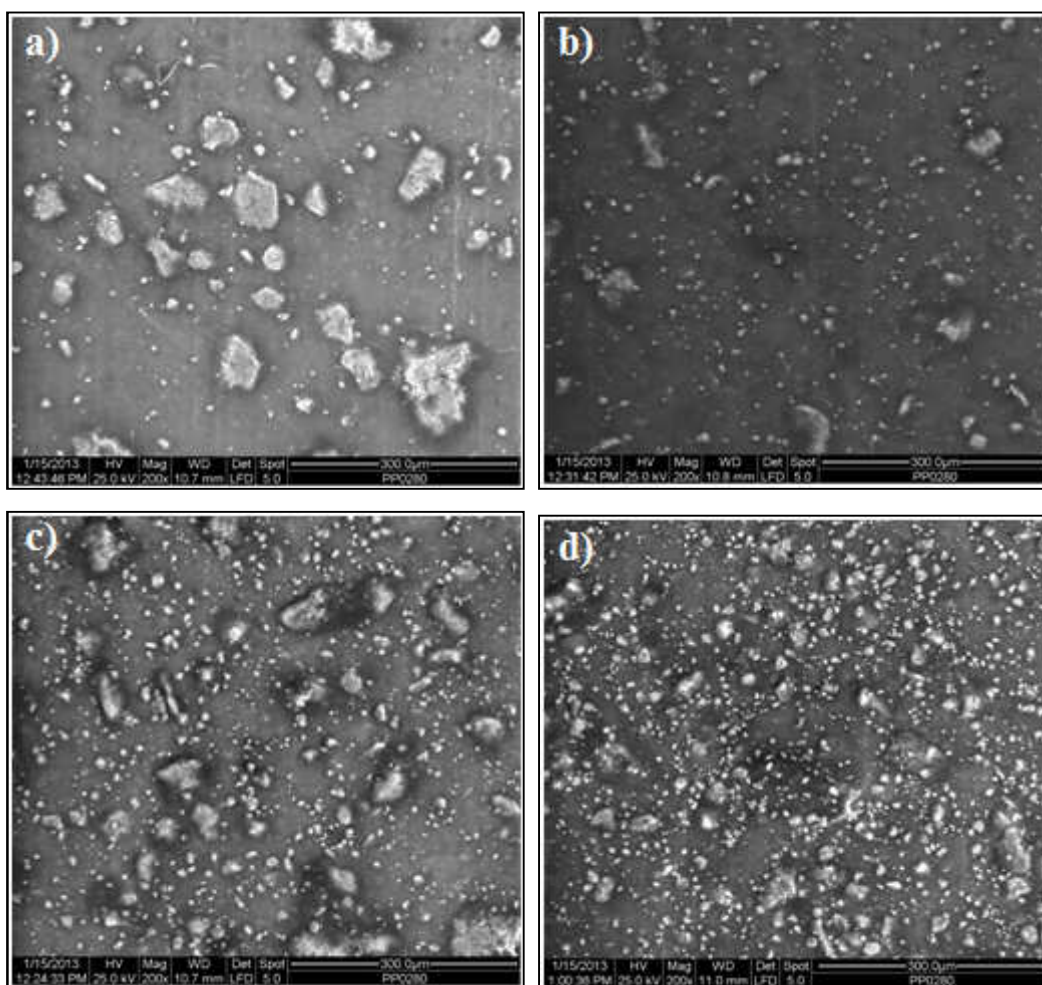
8.2.1 Ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

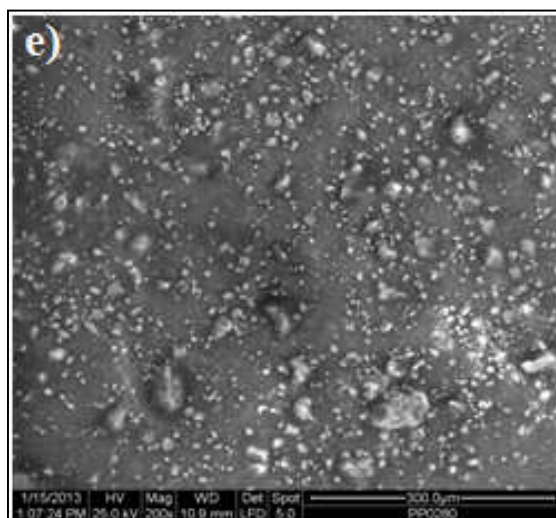
Προκειμένου να παρατηρήσουμε την μορφολογία της επιφάνειας των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη, πολυεστέρα/αιματίτη, πολυεστέρα/μαγκεμίτη πήραμε φωτογραφίες στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Με αυτή τη μέθοδο μπορούμε να μελετήσουμε τη διασπορά των νανοσωματιδίων των οξειδίων του σιδήρου στην μήτρα του πολυεστέρα όσο αυξάνεται η περιεκτικότητά τους κατά βάρος καθώς επίσης και την εύρεση ατελειών όπως κενά και εγκλωβισμένες φυσαλίδες. (Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), για όλες τις περιπτώσεις συνθέτων υλικών μήτρας πολυεστέρα και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (400x) βρίσκονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΒ).



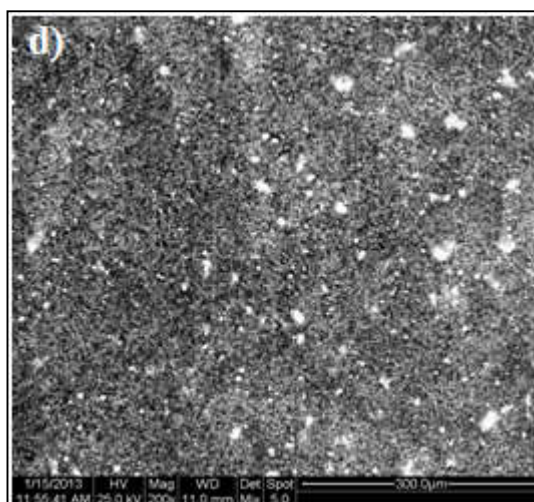
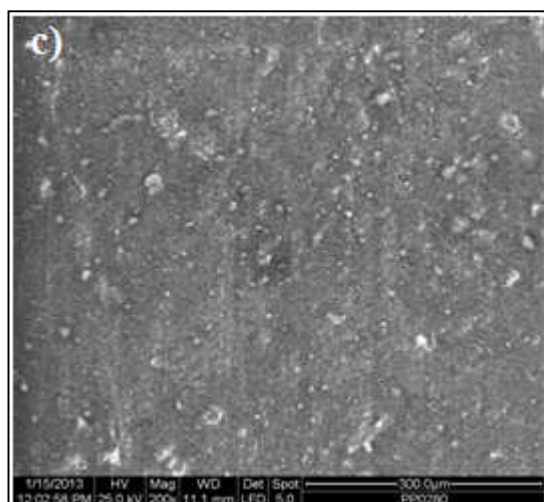
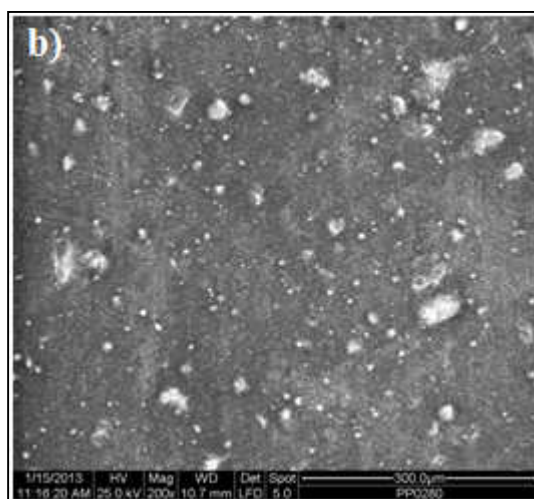
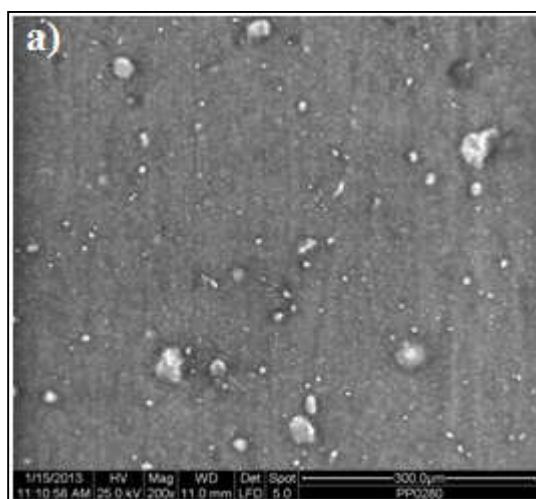


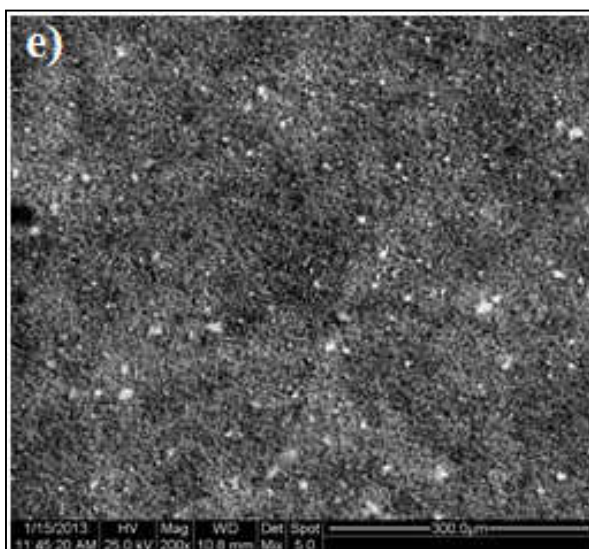
Εικόνα 4. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου των δοκιμίων πολυεστέρα/μαγνητίτη σε περιεκτικότητες α)10% (w/w), β) 20% (w/w) γ) 30% (w/w), δ) 40% (w/w), ε) 50% (w/w), μεγέθυνσης (200x).





Εικόνα 5. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου των δοκιμίων πολυεστέρα/αιματίτη σε περιεκτικότητες a)10% (w/w), b) 20% (w/w) c) 30% (w/w), d) 40% (w/w), e) 50% (w/w), μεγέθυνσης (200x).





Εικόνα 6. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου των δοκιμίων πολυεστέρα/μαγκεμίτη σε περιεκτικότητες a)10% (w/w), b) 20% (w/w) c) 30% (w/w), d) 40% (w/w), e) 50% (w/w), μεγέθυνσης (200x).

Με βάση τις φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μελετήθηκε η μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμίων με μήτρα τον πολυεστέρα και πρόσθετο τα νανοσωματίδια μαγνητίτη, αιματίτη και μαγκεμίτη. Από τις παραπάνω εικόνες για όλες τις περιπτώσεις συνθέτων υλικών παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του προσθέτου, τόσο μειώνεται η απόσταση των σωματιδίων μέσα στη μήτρα. Γενικά από τις εικόνες φαίνεται ότι έχουμε πετύχει αρκετά καλή διασπορά των οξειδίων του σιδήρου μέσα στη μήτρα του πολυεστέρα. Φυσικά παρατηρούμε και αρκετά συσσωμάτωμα ειδικά στην περίπτωση του προσθέτου αιματίτη. Το φαινόμενο της συσσωμάτωσης δεν είναι εύκολο να αποφευχθεί, ειδικά στην περίπτωση των υψηλών περιεκτικότητων σε πρόσθετο για τον λόγο της μείωσης της διαβροχής του από τη μήτρα. Επίσης τα μαγνητικά σωματίδια όπως είναι τα οξείδια του σιδήρου παρουσιάζουν από την φύση τους ασθενείς μαγνητικές αλληλεπιδράσεις οι οποίες επίσης οδηγούν σε συσσωμάτωσή τους και είναι δύσκολο να αποφευχθούν.

8.2.2 Μαγνητική απόκριση των συνθέτων υλικών μήτρας πολυεστέρα και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου

Οι μαγνητικές ιδιότητες σε τέτοιου είδους σύνθετα υλικά με πρόσθετο οξείδια του σιδήρου, όπως η μαγνητική διαπερατότητα (μ), το συνεκτικό πεδίο (H_c), η παραμένουσα μαγνήτιση (M_r), είναι άμεσα εξαρτώμενες από την συγκέντρωση των σωματιδίων μέσα στο σύνθετο υλικό. Στόχος είναι η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων τέτοιων σύνθετων υλικών όταν επιβάλλονται εξωτερικά μαγνητικά πεδία στη ροή του χρόνου καθώς και στον τρόπο με τον οποίο μεταβάλλονται αυτές οι ιδιότητες με την μηχανική καταπόνηση.

Τα δοκίμια μήτρας πολυεστέρα και πρόσθετο νανοσωματίδια μαγνητίτη, αιματίτη, μαγκεμίτη τοποθετήθηκαν σε διάταξη ώστε να μελετηθεί η απόκρισή τους σε επιβαλλόμενα εξωτερικά μαγνητικά πεδία σε σχέση με τον χρόνο. Στα σύνθετα υλικά αυτού του είδους παρατηρήθηκε η συνεχής αύξηση της πυκνότητας της μαγνητικής

ροής με την πάροδο του χρόνου όταν επιβάλλεται εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, ιδιαίτερα στα σύνθετα με μεγάλες περιεκτικότητες μαγνητίτη. Αντίθετα στα σύνθετα με πρόσθετο τα οξείδια αιματίτη και μαγκεμίτη δεν υπήρξε απόκριση στο πεδίο.

Προκειμένου να μετρηθούν αυτές οι ιδιότητες των δοκιμίων είναι απαραίτητη η κατασκευή ενός μαγνητικού κυκλώματος με τα δοκίμια να αποτελούν μέρος αυτού. Γενικά, μαγνητικό κύκλωμα είναι ένα σύστημα από σιδηρομαγνητικά υλικά που οδηγούν τη μαγνητική ροή (Φ) σε κλειστές διαδρομές. Η μαγνητική ροή δημιουργείται από το ηλεκτρικό ρεύμα το οποίο διέρχεται μέσω μιας σπείρας, και είναι κάθετη προς την επιφάνεια του. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του ρεύματος ή όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των σπειρών N , τόσο μεγαλύτερη θα είναι η μαγνητική ροή [1]. Η δυνατότητα παραγωγής της μαγνητικής ροής ονομάζεται Μαγνητεγερτική δύναμη \mathcal{F} (MMF) και ορίζεται ως εξής:

$$\mathcal{F} = NI \text{ (αριθμός σπειρών} \cdot \text{Ampere) (1)}$$

Η μαγνητική ροή σε ένα μαγνητικό κύκλωμα εξαρτάται επίσης από την αντίσταση που παρουσιάζει το κύκλωμα σε αυτή. Μαγνητική αντίσταση \mathcal{R} (*reluctance*) εξαρτάται από τις διαστάσεις του πυρήνα που διέρχεται η μαγνητική ροή και το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένος. Όπως και η ηλεκτρική αντίσταση ενός σύρματος, έτσι και η μαγνητική αντίσταση είναι ευθέως ανάλογη προς το μήκος L και αντιστρόφως ανάλογη της διατομής A :

$$\mathcal{R} = \frac{L}{\mu A} \text{ (A/Weber) (2)}$$

όπου το μ είναι η μαγνητική διαπερατότητα, η οποία αποτελεί μέτρο του πόσο εύκολα μπορεί να επιτευχθεί η μαγνητική ροή σε ένα υλικό και είναι ίση με το γινόμενο του μ_r (σχετική διαπερατότητα του υλικού) και του μ_0 (διαπερατότητα του κενού). Τα σιδηρομαγνητικά υλικά έχουν υψηλή διαπερατότητα και κατά συνέπεια μικρή αντίσταση \mathcal{R} , ενώ τα μη μαγνητικά υλικά έχουν χαμηλή διαπερατότητα και υψηλή \mathcal{R} [1].

Η μαγνητική ροή μέσα από τη διατομή A του πυρήνα εκφράζεται ως:

$$\Phi = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A} \text{ (Weber) (3)}$$

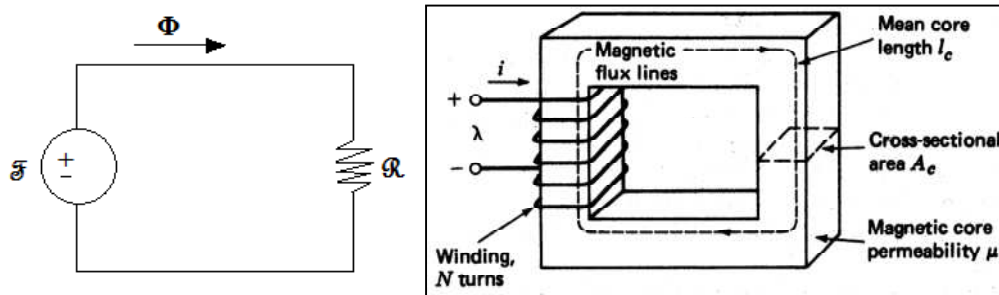
όπου

\mathbf{B} είναι η πυκνότητα μαγνητικής ροής στον πυρήνα

\mathbf{A} η διατομή του υλικού

Η μαγνητική ροή Φ , συνδέεται με τη μαγνητεγερτική δύναμη \mathcal{F} (MMF) και τη μαγνητική αντίσταση \mathcal{R} (*reluctance*) μέσω της σχέσης :

$$\Phi = \mathcal{F} / \mathcal{R} \text{ (Weber) (4)}$$



Εικόνα 7. Αναπαράσταση ενός απλού μαγνητικού κυκλώματος [1].

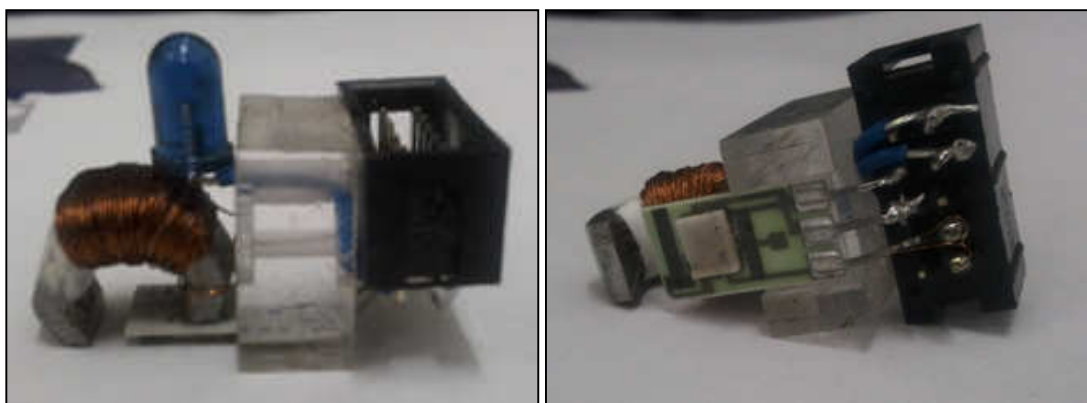
Κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων μετρήθηκε η μεταβολή της πυκνότητας της μαγνητικής ροής (B), μέσα σε ένα κλειστό μαγνητικό κύκλωμα (το δοκίμιο μέρος αυτού), συναρτήσει του χρόνου.

Συγκεκριμένα, το κάθε δοκίμιο τοποθετήθηκε επάνω σε δύο γυάλινες πλάκες και επάνω του τοποθετήθηκε με ελαστική ταινία ένας ηλεκτρομαγνήτης και ένας αισθητήρας Hall (αισθητήρας μέτρησης της μαγνητικής ροής B) έτσι ώστε να δημιουργείται ένα κλειστό μαγνητικό κύκλωμα με τον πυρήνα του δοκιμίου. Η ρύθμιση του πεδίου που επιβάλλαμε γινόταν με μια συσκευή υψηλής ακριβείας (που τροφοδοτούσε με συνεχές ρεύμα το πηνίο του ηλεκτρομαγνήτη) και η καμπύλη αποκρίσεως του δοκιμίου καταγραφόταν σε υπολογιστή. Η διαδικασία μέτρησης για όλα τα δοκίμια πραγματοποιήθηκε ανά πέντε δευτερόλεπτα και είχε διάρκεια τριάντα λεπτά συνολικά.

Επίσης αντί για ηλεκτρομαγνήτη χρησιμοποιήθηκε και ο μόνιμος μαγνήτης (NdFeB) προκειμένου να μελετηθεί το φαινόμενο για μεγαλύτερες τιμές του μαγνητικού πεδίου διέγερσης (200mT). Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η μελέτη του φαινομένου σε δοκίμια όπου το ποσοστό συγκέντρωσης είναι κάτω από 30% (w/w). Ένα ισχυρότερο πεδίο διέγερσης αναμένεται να δημιουργεί μεγαλύτερο συζευγμένο πεδίο μεταξύ των σωματιδίων και άρα καλύτερη απόκριση. Επίσης πρέπει να τονιστεί πως οι αισθητήρες Hall που διατίθενται στο εμπόριο παρουσιάζουν μείωση της ευαισθησίας τους, όσο αυξάνεται το πεδίο λειτουργίας τους με αποτέλεσμα να υπάρχει θόρυβος στη διάρκεια των μετρήσεων.



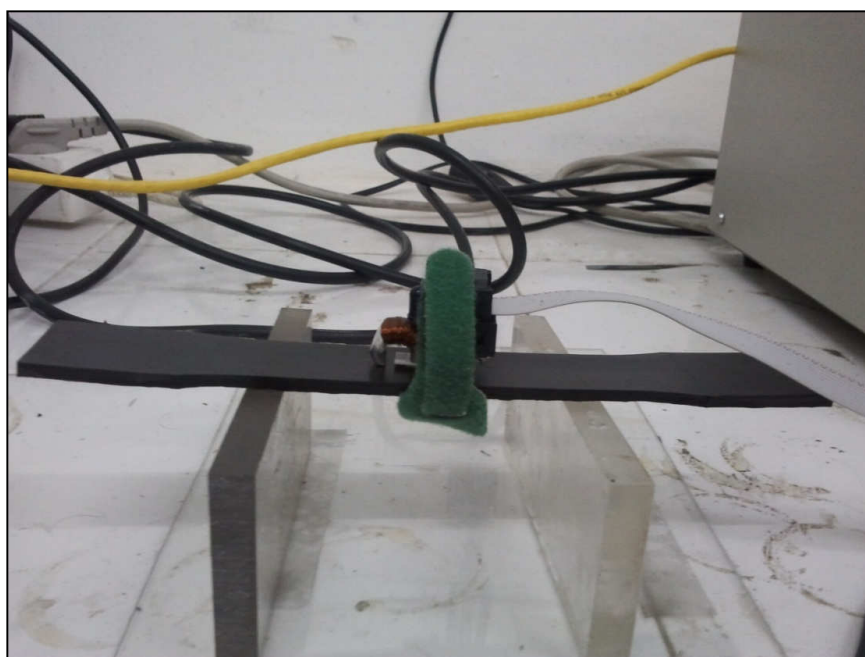
Εικόνα 8. Πειραματική διάταξη μετρήσεων της μεταβολής της πυκνότητας της μαγνητικής ροής (B), των συνθέτων υλικών πολυεστέρα/μαγνητίτη συναρτήσει του χρόνου.



Εικόνα 9. Σύστημα ηλεκτρομαγνήτη-αισθητήρα Hall.



Εικόνα 10. Σύστημα μόνιμου μαγνήτη (NdFeB) – αισθητήρα Hall



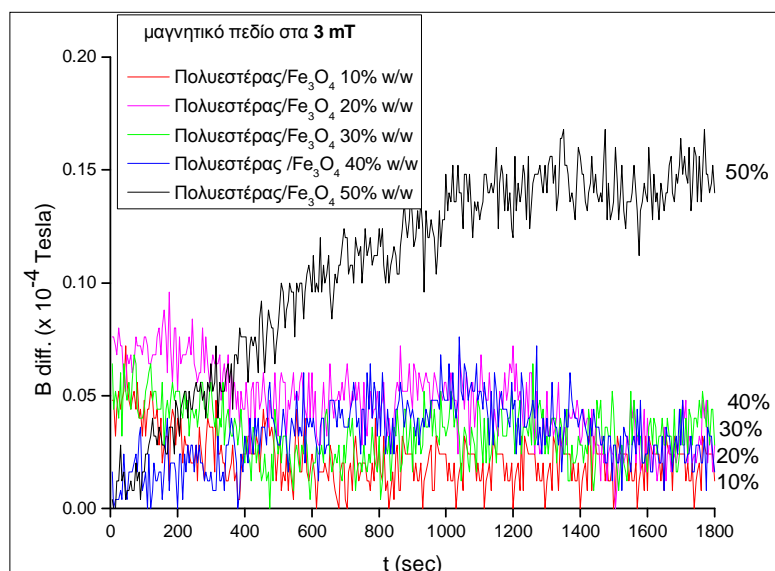
Εικόνα 11. Κλειστό μαγνητικό κύκλωμα δοκίμιο-ηλεκτρομαγνήτη-αισθητήρα Hall



Εικόνα 12. Κλειστό μαγνητικό κύκλωμα δοκίμιο-μόνιμος μαγνήτης-αισθητήρας Hall.

Παρακάτω ακολουθούν τα διαγράμματα μέτρησης της πυκνότητας της μαγνητικής ροής συναρτήσει του χρόνου ($B_{diff} - t$) για εφαρμοζόμενα πεδία 3mT, 6mT, 8mT, 200mT, για διάφορες περιεκτικότητες νανοσωματιδίων μαγνητίτη. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. (Οι μετρήσεις για σύνθετα με πρόσθετο τον αιματίτη και τον μαγκεμίτη βρίσκονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ λόγω μηδενικής απόκρισης στο μαγνητικό πεδίο).

➤ **Δείγμα Πολυεστέρας-Μαγνητίτης, μαγνητικό πεδίο στα 3 mT**



Σχήμα 1. Καμπύλες μεταβολής της μαγνητικής ροής συναρτήσει του χρόνου των δοκιμίων πολυεστέρα/μαγνητίτη, με επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο 3mT.

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται η συνεχής αύξηση της μεταβολής της πυκνότητας της μαγνητικής ροής συναρτήσει του χρόνου όταν εφαρμόζεται εξωτερικό μαγνητικό πεδίο στα δοκίμια. Το φαινόμενο που παρατηρείται είναι η εξάρτηση της μαγνητικής χαλάρωσης (magnetic relaxation) από το πεδίο. Η μαγνητική χαλάρωση οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής (exchange interaction) των σωματιδίων μαγνητίτη και ουσιαστικά σχετίζεται με τον σταδιακό προσανατολισμό των μαγνητικών σωματιδίων ως προς το πεδίο (στον πυρήνα του υλικού από το κέντρο προς τα έξω) [2].

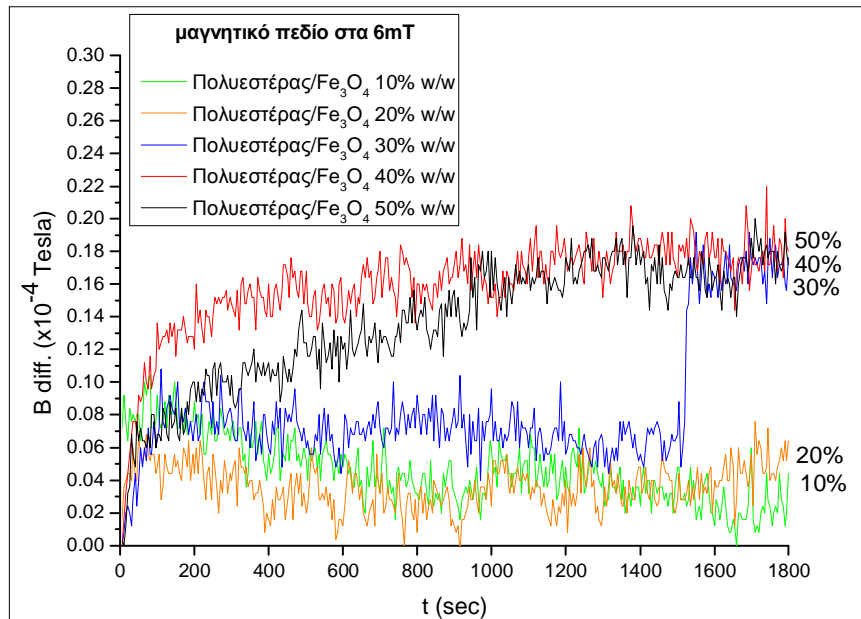
Η εξάρτηση της μαγνητικής χαλάρωσης από το εξωτερικό πεδίο παρατηρείται ιδιαίτερα στην υψηλή περιεκτικότητα των 50%(w/w) των σωματιδίων μαγνητίτη, ενώ δεν παρατηρείται στις χαμηλότερες περιεκτικότητες. Επίσης παρατηρείται αρκετός θόρυβος στις μετρήσεις, ο οποίος οφείλεται στη χαμηλή τιμή του πεδίου και στην απόκριση των σωματιδίων σε αυτό (ειδικότερα στις χαμηλές περιεκτικότητες 10%,20%, 30%(w/w)). Ακολουθεί ο πίνακας με τις τιμές της απόκρισης στο εφαρμοζόμενο πεδίο για κάθε περιεκτικότητα συνθέτου υλικού μήτρας πολυεστέρα με βάση την βέλτιστη κλίση της εκάστοτε καμπύλης.

Πίνακας 2. Υπολογισμός μαγνητικής απόκρισης των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη σε εφαρμογή πεδίου 3mT.

Εφαρμοζόμενο πεδίο στα 3mT Πολυεστέρας/Fe₃O₄ (w/w)	Μαγνητική απόκριση (mT/sec)
10%	0.55 x 10⁻⁶
20%	1.66 x 10⁻⁶
30%	2.77 x 10⁻⁶
40%	2.94 x 10⁻⁶
50%	7.40x 10⁻⁶

Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε σωματίδια μαγνητίτη (ειδικά στην περίπτωση περιεκτικότητας 50% (w/w)) στη μήτρα του πολυεστέρα τόσο αυξάνεται η απόκριση του συνθέτου υλικού στο επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο συναρτήσει του χρόνου.

➤ Δείγμα Πολυεστέρας-Μαγνητίτης, μαγνητικό πεδίο στα 6mT



Σχήμα 2. Καμπύλες μεταβολής της μαγνητικής ροής των δοκιμίων πολυεστέρα/μαγνητίτη συναρτήσει του χρόνου, σε επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο 6mT.

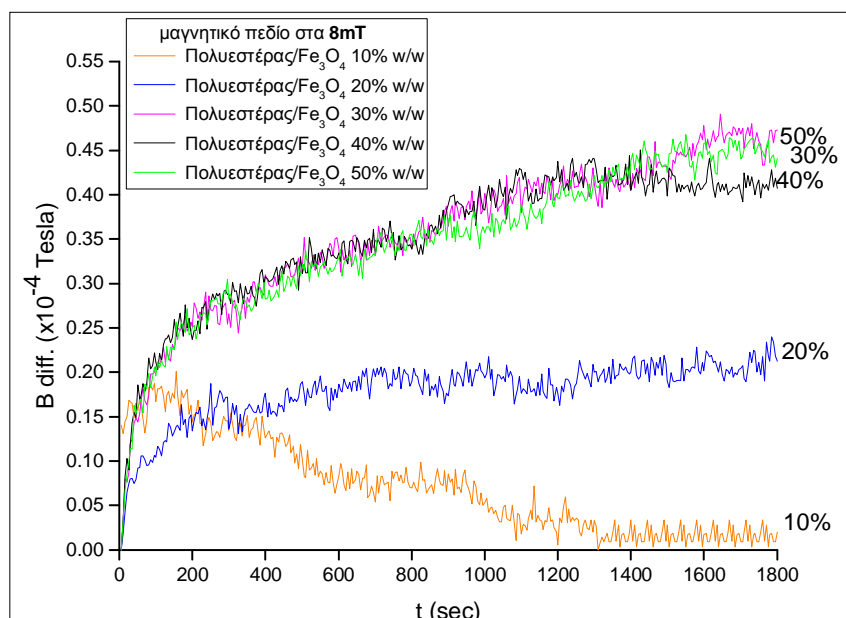
Το φαινόμενο της εξάρτησης της μαγνητικής χαλάρωσης από το πεδίο που περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο παρατηρείται ακόμη καλύτερα όσο αυξάνεται η τιμή του επιβαλλόμενου πεδίου. Τα σωματίδια του μαγνητίτη (σε περιεκτικότητες 40%, 50% κατά βάρος) μαγνητίζονται ευκολότερα σε μεγαλύτερης έντασης πεδίο. Έτσι και στα 6mT παρατηρείται η συνεχής αύξηση της μεταβολής της πυκνότητας μαγνητικής ροής συναρτήσει του χρόνου. Το φαινόμενο και πάλι δεν παρατηρείται στα χαμηλότερα ποσοστά, στα οποία η μεταβολή στην μαγνητική ροή είναι λίγο μεγαλύτερη από αυτή που βρίσκεται ο αισθητήρας Hall στον αέρα. Και σε αυτή την περίπτωση προσθέτου παρατηρείται θόρυβος στις μετρήσεις. Ακολουθεί ο πίνακας με τις τιμές της απόκρισης στο εφαρμοζόμενο πεδίο για κάθε περιεκτικότητα συνθέτου υλικού μήτρας πολυεστέρα με βάση την βέλτιστη κλίση της εκάστοτε καμπύλης

Πίνακας 3. Υπολογισμός μαγνητικής απόκρισης των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη σε εφαρμογή πεδίου 6mT.

Εφαρμοζόμενο πεδίο στα 6mT Πολυεστέρας/ Fe ₃ O ₄ (w/w)	Μαγνητική απόκριση (mT/sec)
10%	2.22×10^{-6}
20%	3.53×10^{-6}
30%	6.45×10^{-6}
40%	6.82×10^{-6}
50%	7.39×10^{-6}

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται η καλύτερη μαγνητική απόκριση των σωματιδίων μαγνητίτη όσο αυξάνεται η περιεκτικότητά τους στη μήτρα καθώς και όσο αυξάνεται η ένταση του επιβαλλόμενου πεδίου.

➤ Δείγμα Πολυεστέρας –Μαγνητίτης, στα 8mT



Σχήμα 3. Καμπύλες μεταβολής τις μαγνητικής ροής συναρτήσει του χρόνου των δοκιμών πολυεστέρα/μαγνητίτη, σε επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο 8mT.

Από τις παραπάνω μετρήσεις και στην περίπτωση του επιβαλλόμενου πεδίου στα 8mT παρατηρείται ότι για υψηλότερες περιεκτικότητες μαγνητίτη στη μήτρα (30%,40%, 50% (w/w)) έχουμε συνεχή αύξηση της πυκνότητας της μαγνητικής ροής συναρτήσει του χρόνου. Αυτό το φαινόμενο δεν παρατηρείται στα δύο χαμηλότερα ποσοστά 10% και 20% όπου έχουμε λιγότερα σωματίδια μαγνητίτη και οι αποστάσεις γειτνίασης είναι αρκετά μεγαλύτερες με αποτέλεσμα να μειώνονται και οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Επίσης παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται το επιβαλλόμενο πεδίο (8mT) τόσο μειώνεται ο θόρυβος των μετρήσεων και η απόκριση των σωματιδίων είναι καλύτερη. Ακολουθεί ο πίνακας υπολογισμού της μαγνητικής απόκρισης με βάση τη βέλτιστη κλίση των καμπυλών του κάθε δοκιμίου.

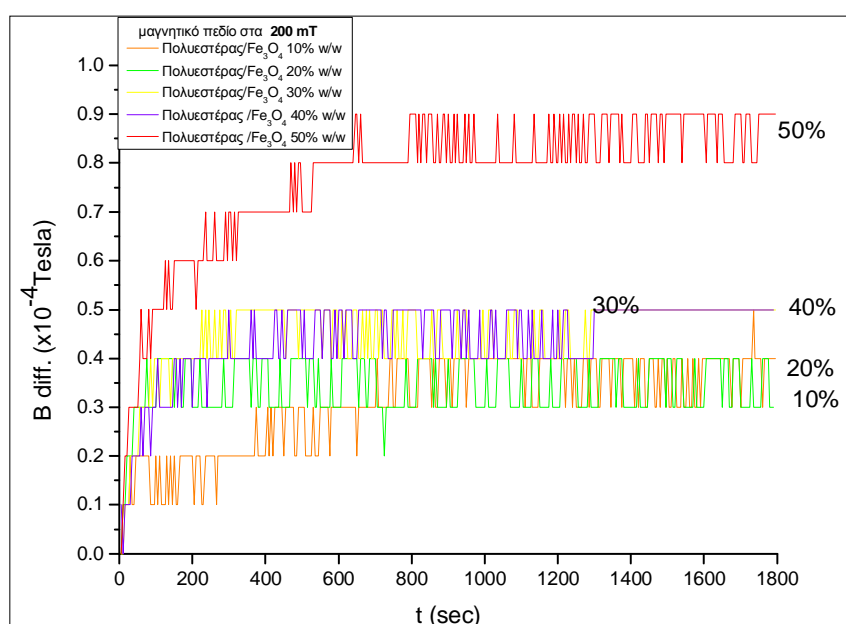
Πίνακας 4. Υπολογισμός μαγνητικής απόκρισης των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη σε εφαρμογή πεδίου 8mT.

Εφαρμοζόμενο πεδίο στα 8mT Πολυεστέρας/Fe ₃ O ₄ (w/w)	Μαγνητική Απόκριση (mT/sec)
10%	0.12 x 10 ⁻⁵
20%	0.97 x 10 ⁻⁵

30%	1.71×10^{-5}
40%	2.26×10^{-5}
50%	2.30×10^{-5}

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρούμε ότι η μαγνητική απόκριση των σωματιδίων μαγνητίτη σε μεγαλύτερο εφαρμοζόμενο πεδίο αυξήθηκε κατά μια τάξη μεγέθους. Επίσης για τις περιπτώσεις υψηλότερης περιεκτικότητας σε μαγνητίτη (30%, 40%, 50% (w/w)) παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο συνεχούς αύξησης της πυκνότητας της μαγνητικής ροής συναρτήσει του χρόνου χωρίς να "πιάνει πλατό".

➤ **Δείγμα Πολυεστέρας –Μαγνητίτης, στα 200mT**



Σχήμα 4. Καμπύλες μεταβολής τις μαγνητικής ροής συναρτήσει του χρόνου των δοκιμίων πολυεστέρα/μαγνητίτη, σε επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο 200mT.

Πίνακας 5. Υπολογισμός μαγνητικής απόκρισης των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη σε εφαρμογή πεδίου 200mT.

Εφαρμοζόμενο πεδίο στα 200mT Πολυεστέρας/Fe₃O₄ (w/w)	Μαγνητική Απόκριση (mT/sec)
10% w/w	1.25×10^{-4}
20% w/w	1.87×10^{-4}
30% w/w	2.33×10^{-4}
40% w/w	2.50×10^{-4}

50% w/w	5.00×10^{-4}
---------	-----------------------

Οι μετρήσεις στα 200mT πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια ενός μόνιμου μαγνήτη. Η συμπεριφορά των σωματιδίων μαγνητίτη για τόσο μεγάλο εφαρμοζόμενο πεδίο ήταν και πάλι η ίδια με την διαφορά ότι στην συγκεκριμένη περίπτωση η αύξηση της μεταβολής της πυκνότητας της μαγνητικής ροής έπιανε "πλατό" συναρτήσει του χρόνου. Στις χαμηλότερες περιεκτικότητες μαγνητίτη (10% και 20% (w/w)) δεν παρατηρείται η εξάρτηση της μαγνητικής χαλάρωσης από το πεδίο, σε αντίθεση με τις υψηλότερες περιεκτικότητες και ειδικά σε αυτή των 50% (w/w).

Γενικά στο συγκεκριμένο πείραμα από όλες τις περιπτώσεις μετρήσεων αποδεικνύεται ότι το φαινόμενο της εξάρτησης της μαγνητικής χαλάρωσης από το πεδίο παρουσιάζεται όταν η περιεκτικότητα σε σωματίδια μαγνητίτη κυμαίνεται από 30% έως και 50% (w/w). Αντίθετα στις χαμηλές περιεκτικότητες σε μαγνητίτη 10% και 20% (w/w) δεν παρατηρείται το φαινόμενο αυτό [2].

Η εξάρτηση της μαγνητικής χαλάρωσης συναρτήσει εφαρμοζόμενων πεδίων είναι πολύ ενδιαφέρον φαινόμενο για τέτοιου είδους σύνθετα υλικά και μελετάται περαιτέρω από τα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής.

8.2.3 Μηχανικές ιδιότητες πολυεστέρα/μαγνητίτη, πολυεστέρα/αιματίτη, πολυεστέρα/μαγκεμίτη

Τα σύνθετα πολυεστέρα/μαγνητίτη, πολυεστέρα/αιματίτη, πολυεστέρα/μαγκεμίτη σε διάφορες περιεκτικότητες από 10%, 20%, 30%, 40%, 50% (w/w) υποβλήθηκαν σε δοκιμές αντοχής κάμψης και διάτμησης προκειμένου να μελετηθούν οι μηχανικές τους ιδιότητες. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για αυτού του είδους τις μετρήσεις αντοχής είναι η διάταξη τριών σημείων με τη χρήση επιμηκυνσιόμετρου τύπου TIEDEMANN.



Εικόνα 13. Διάταξη μέτρησης αντοχής σε κάμψη και διάτμηση, επιμηκυνσιόμετρο TIEDEMANN.

8.2.3.1 Αντοχή σε κάμψη

Αρχικά μετρήθηκε η αντοχή σε κάμψη για κάθε δοκίμιο μήτρας πολυεστέρα με πρόσθετο μαγνητίτη (Fe_3O_4), αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και σε περιεκτικότητες από 10% έως 50% (w/w). Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι

χειροκίνητη και πραγματοποιεί κάμψη τριών σημείων σύμφωνα με το Din-53452 και η απόσταση των σημείων στήριξης είναι 100mm. Από τις πειραματικές τιμές επιλέγεται η μεγαλύτερη και το σφάλμα είναι της τάξης του $\pm 7\%$.

Η τιμή που λαμβάνουμε αποτελεί την παραμόρφωση τη στιγμή της θραύσης του δοκιμίου και με μια μετατροπή από τον ειδικό πίνακα του επιμηκυνσιομέτρου υπολογίζουμε την ασκούμενη δύναμη σε Newton και στη συνέχεια υπολογίζουμε την αντοχή σε κάμψη για κάθε περίπτωση από τον τύπο:

$$\sigma_b = \frac{3}{2} \frac{P_{max} l_s}{bd^2}$$

όπου

P_{max} η δύναμη που ασκείται στο δοκίμιο κατά την κάμψη

l_s η απόσταση των δοκών στήριξης του επιμηκυνσιομέτρου ίση με 100mm

b το πλάτος του λαιμού του δοκιμίου ίσο με 25mm

d το πάχος του δοκιμίου

Πίνακας 6. Δεδομένα μετατροπής μετρήσεων του επιμηκυνσιομέτρου Tiedemann.

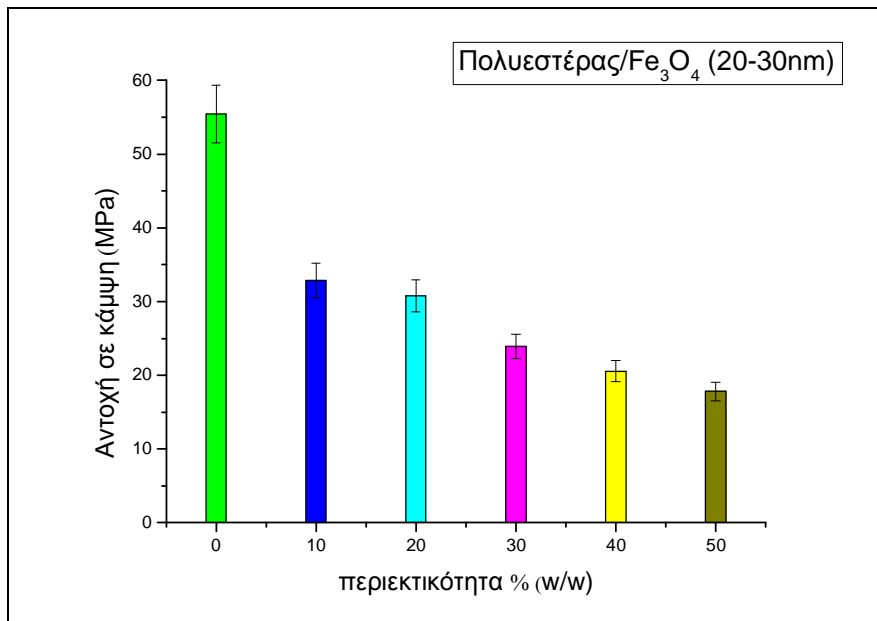
Nt	μm
0	0
500	31.1
1000	62.6
1500	94.2
2000	126.2
2500	158.5
3000	191.1
3500	224.0
4000	257.3
4500	290.8
5000	324.6

Οι τιμές που υπολογίστηκαν με βάση τις πειραματικές μετρήσεις για τα δοκίμια μήτρας πολυεστέρα και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου ακολουθούν στον παρακάτω πίνακα.

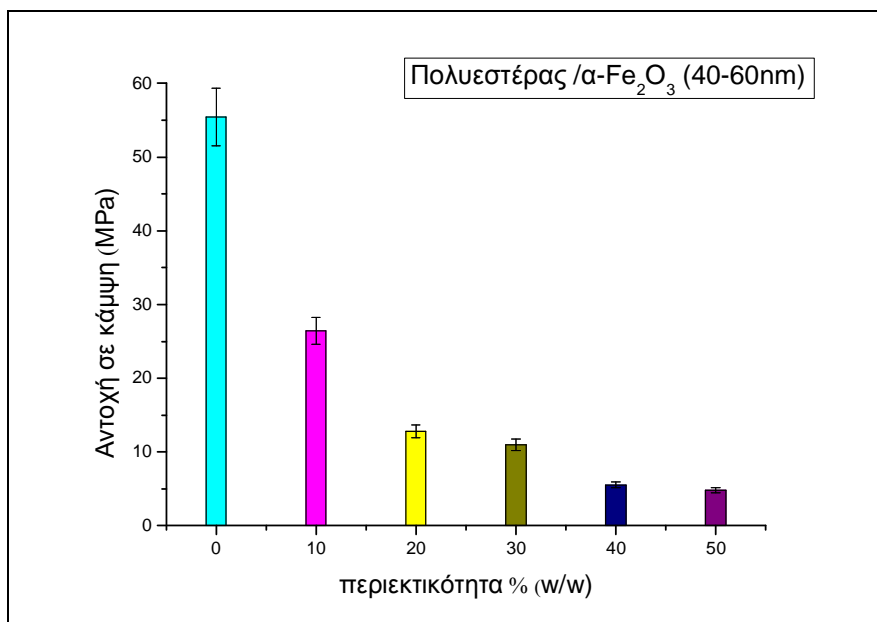
Πίνακας 7. Τιμές αντοχής σε κάμψη συνθέτων μήτρας πολυεστέρα και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου.

Περιεκτικότητα % (w/w)	Αντοχή σε κάμψη με πρόσθετο μαγνητίτη Fe_3O_4	Αντοχή σε κάμψη με πρόσθετο αιματίτη $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Αντοχή σε κάμψη με πρόσθετο μαγκεμίτη $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
0%	55.45 Mpa	55.45 Mpa	55.45 Mpa
10%	32.86 Mpa	26.43 Mpa	24.37 Mpa

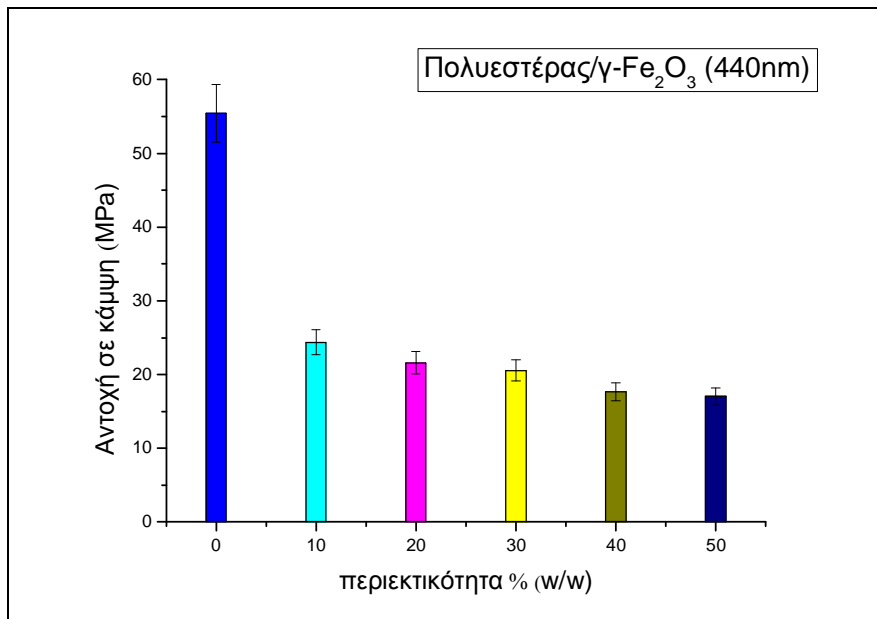
20%	30.79 Mpa	12.79 Mpa	21.61 Mpa
30%	23.92 Mpa	10.99 Mpa	20.53 Mpa
40%	20.53 Mpa	5.53 Mpa	17.65 Mpa
50%	17.82 Mpa	4.80 Mpa	17.02 Mpa



Σχήμα 5. Τιμές αντοχής σε κάμψη των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη για περιεκτικότητες 0% έως 50% κατά βάρος.



Σχήμα 6. Τιμές αντοχής σε κάμψη των συνθέτων πολυεστέρα/αιματίτη για περιεκτικότητες 0% έως 50% κατά βάρος.



Σχήμα 7. Τιμές αντοχής σε κάμψη των συνθέτων πολυεστέρας/μαγκεμίτη για περιεκτικότητες 0% έως 50% κατά βάρος.

Από τις μετρήσεις αντοχής σε κάμψη των συνθέτων υλικών μήτρας πολυεστέρα και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου παρατηρείται ότι από την περιεκτικότητα του προσθέτου στα 30% (w/w) έως και 50% (w/w) μειώνεται δραστικά η αντοχή σε κάμψη. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις προσθέτου. Ο αιματίτης ως πρόσθετο παρουσιάζει την φτωχότερη αντοχή σε κάμψη σε σχέση με τις μετρήσεις των δειγμάτων του μαγνητίτη και του μαγκεμίτη όπου η αντοχή σε κάμψη είναι παραπλήσια. Αποτέλεσμα αυτού είναι η όχι καλή συνάφεια της μήτρας του πολυεστέρα και των σωματιδίων του αιματίτη. Πιθανόν το σύνθετο να έχει εγκλείσει φυσαλίδες είτε κενά. Γενικά το σφάλμα που υπεισέρχεται στις μετρήσεις είναι της τάξης του $\pm 7\%$.

8.2.3.2 Αντοχή σε διάτμηση

Στη συνέχεια μετρήθηκε η αντοχή σε διάτμηση των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη, πολυεστέρα/αιματίτη, πολυεστέρα/μαγκεμίτη. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση η πειραματική μέτρηση μετατρεπόταν σε Newton με την βοήθεια της γραμμικής παρεμβολής με την χρήση πίνακα του οργάνου. Τέλος υπολογιζόταν η αντοχή σε διάτμηση από τον τύπο :

$$\tau_b = 0.75 \frac{P_{max}}{bd}$$

όπου

P_{max} η δύναμη που ασκείται στο δοκίμιο κατά την διάτμηση

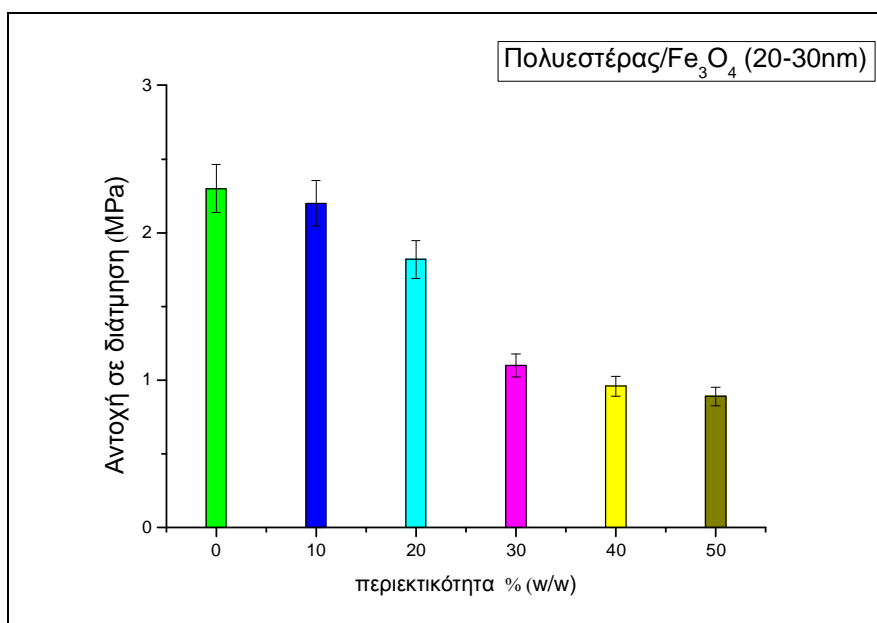
b το πλάτος δοκιμίου ίσο με 25mm

d το πάχος του δοκιμίου

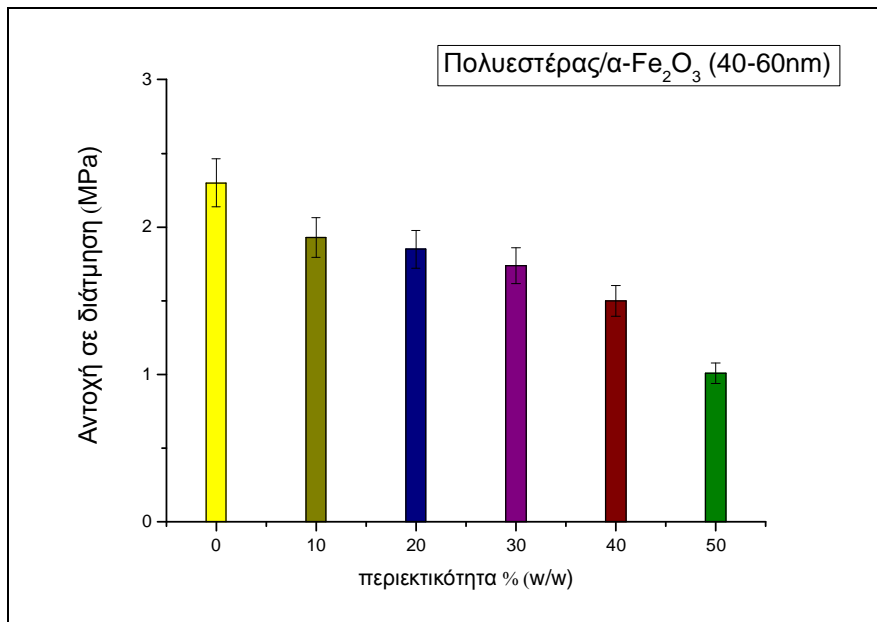
Ακολουθεί ο συνοπτικός πίνακας των τιμών για κάθε δοκίμιο σε περιεκτικότητες 10% έως 50% (w/w).

Πίνακας 8. Τιμές αντοχής σε διάτμηση των συνθέτων μήτρας πολυεστέρα και πρόσθετο οξειδία του σιδήρου.

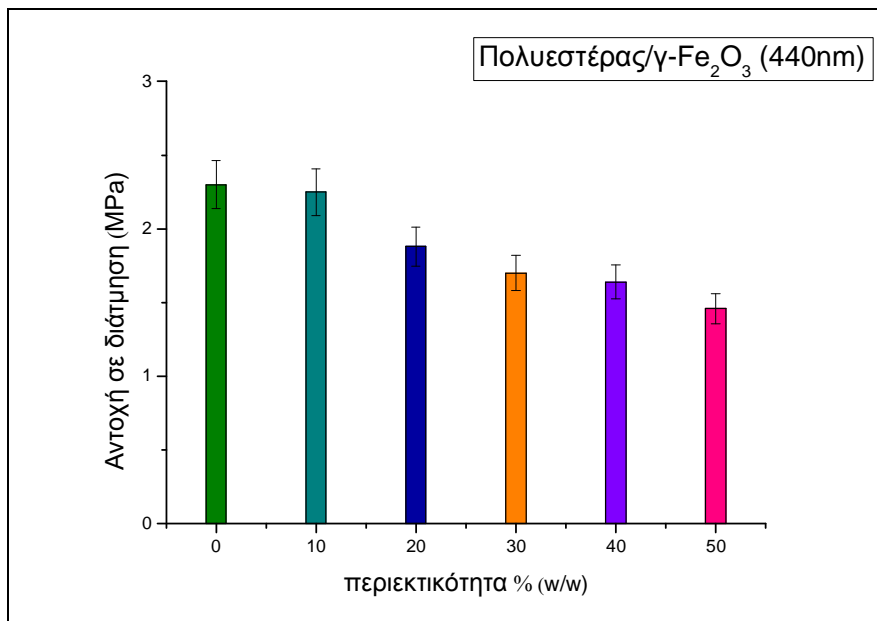
Περιεκτικότητα προσθέτου % (w/w)	Αντοχή σε διάτμηση με πρόσθετο μαγνητίτη Fe_3O_4	Αντοχή σε διάτμηση με πρόσθετο αιματίτη $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Αντοχή σε διάτμηση με πρόσθετο μαγκεμίτη $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
0%	2.30 Mpa	2.30 Mpa	2.30 Mpa
10%	2.20 Mpa	1.93 Mpa	2.25 Mpa
20%	1.82 Mpa	1.85 Mpa	1.88 Mpa
30%	1.10 Mpa	1.74 Mpa	1.70 Mpa
40%	0.96 Mpa	1.50 Mpa	1.64 Mpa
50%	0.89 Mpa	1.01 Mpa	1.46 Mpa



Σχήμα 8. Τιμές αντοχής σε διάτμηση των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη για περιεκτικότητες 0% έως 50% κατά βάρος.



Σχήμα 9. Τιμές αντοχής σε διάτμηση των συνθέτων πολυεστέρα/αιματίτη για περιεκτικότητες 0% έως 50% κατά βάρος.



Σχήμα 10. Τιμές αντοχής σε διάτμηση των συνθέτων πολυεστέρα/μαγκεμίτη για περιεκτικότητες 0% έως 50% κατά βάρος.

Η αντοχή σε διάτμηση αποτελεί πιο καθοριστική μέθοδο στη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων του συνθέτου υλικού. Ο λόγος είναι ότι παίρνουμε περισσότερες λεπτομέρειες για τις ατέλειες του υλικού διότι η περιοχή εφαρμογής της τάσης είναι αρκετά μικρότερη. Από τις παραπάνω μετρήσεις παρατηρείται μειωμένη αντοχή σε διάτμηση για τα σύνθετα μήτρας πολυεστέρα και πρόσθετο τα οξείδια του σιδήρου για περιεκτικότητες από 30% έως 50% (w/w). Αυτό οφείλεται πιθανόν στα αρκετά συσσωματώματα που δημιουργούνται όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε πρόσθετο με αποτέλεσμα να μην έχουμε τέλεια διαβροχή των κόκκων από το

πολυμερές και έτσι να έχουμε ατέλειες στη δομή του συνθέτου υλικού. Τέλος το σφάλμα που υπεισέρχεται στις μετρήσεις είναι της τάξης του $\pm 7\%$.

8.3 Κατασκευή συνθέτων μήτρας εποξειδικής ρητίνης και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου διάφορες περιεκτικότητες

Στη συνέχεια των πειραμάτων κατασκευάστηκαν σύνθετα υλικά μήτρας εποξειδικής ρητίνης με πρόσθετο τα οξείδια του σιδήρου προκειμένου να ελεγχθεί η μαγνητική απόκριση σε επιβαλλόμενο πεδίο καθώς και οι μηχανικές ιδιότητές αντοχής σε κάμψη και διάτμηση σε σύγκριση με τα σύνθετα μήτρας πολυεστέρα.

Παρακάτω ακολουθεί η πλήρης περιγραφή της κατασκευής των δοκιμών εποξειδικής ρητίνης/μαγνητίτη, εποξειδικής ρητίνης/αιματίτη, εποξειδικής ρητίνης/μαγκεμίτη .

➤ Προετοιμασία καλουπιού

Για την κατασκευή των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε καλούπι από Teflon ώστε να μην κολλήσουν τα δοκίμια στα τοιχώματα, σε διαστάσεις (75x25x3) mm και αποτελείται από δύο τμήματα όπου το ένα φέρει εγκοπή στο σχήμα του και τις διαστάσεις του δοκιμίου. Το τμήμα που φέρει την εγκοπή βιδώνει επάνω στο άλλο τμήμα και το υλικό εγχέεται στην εγκοπή. Αρχικά έγινε ο καθαρισμός του καλουπιού με ακετόνη προκειμένου να απολυμανθεί από ξένες ουσίες που μπορεί να υπάρχουν στην επιφάνειά του και μπορούν να επηρεάσουν την επιφάνεια των δοκιμών.

➤ Υπολογισμός ποσοτήτων υλικού

Αρχικά υπολογίσαμε με βάση τον όγκο του καλουπιού την επιθυμητή ποσότητα πολυμερούς, σκληρυντή και προσθέτου. Κατασκευάσαμε πέντε περιπτώσεις συνθέτων για κάθε περίπτωση προσθέτου σε περιεκτικότητες 10%, 20%, 30%, 40% και 50% κατά βάρος (σύνολο 15 δοκίμια). Η συνολική ποσότητα εποξειδικής ρητίνης για τον συγκεκριμένο όγκο καλουπιού είναι ίση με 19gr (Epoxiol A) και 11.02gr σκληρυντή (Epoxiol B)) και μεταβάλλαμε την ποσότητα των κόκκων προσθέτου ανά περίπτωση επί τοις εκατό κατά βάρος.

Πίνακας 9. Αναλογίες συστατικών δοκιμών εποξειδικής ρητίνης και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου.

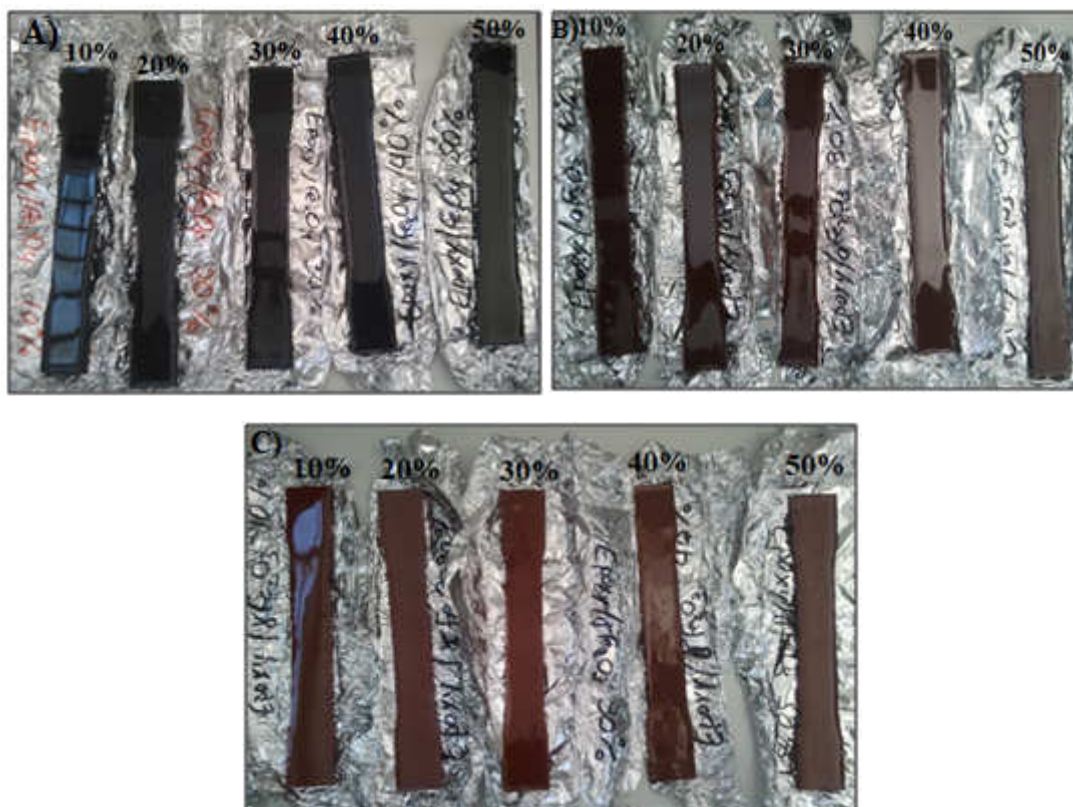
Κατά βάρος περιεκτικότητα οξειδίου του σιδήρου	Μάζα εποξειδικής ρητίνης (gr)	Μάζα σκληρυντή (gr)	Μάζα προσθέτου (gr)
0%	19.00	11.02	0
10%	17.10	9.92	1.90
20%	15.20	8.82	3.80
30%	13.30	7.71	5.70

40%	11.40	6.61	7.60
50%	9.50	5.51	9.50

➤ Κατασκευή δοκιμίων προς χύτευση

Σε ειδικό κύπελλο αλουμινίου ζυγίζουμε την επιθυμητή ποσότητα του προσθέτου οξειδίου του σιδήρου στη συνέχεια προσθέτουμε την κατάλληλη ποσότητα του συστατικού Α εποξειδικής ρητίνης (Epoxiol A) και την ποσότητα του σκληρυντή συστατικό Β (Epoxiol B) (ώστε να επιτευχθεί η διασταύρωση των δεσμών) με συνεχή αργή ανάδευση ώστε να επιτύχουμε πολύ καλή διασπορά του προσθέτου στη μήτρα. Μετά το πέρας περίπου τριών λεπτών (συνεχούς ανάδευσης) αποχύνεται με πολύ προσοχή το μίγμα στο καλούπι ώστε να μην εγκλωβιστούν φυσαλίδες και στη συνέχεια αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες προκειμένου να επέλθει η σκλήρυνση (πολυμερισμός ή curing process). Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για όλες τις περιπτώσεις περιεκτικότητας του προσθέτου (μαγνητίτης, αιματίτης, μαγκεμίτης).

Μετά το πέρας της διαδικασίας πολυμερισμού 24ωρών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το καλούπι αποσυναρμολογήθηκε αφαιρώντας τους κοχλίες ώστε να ληφθεί το σύνθετο.



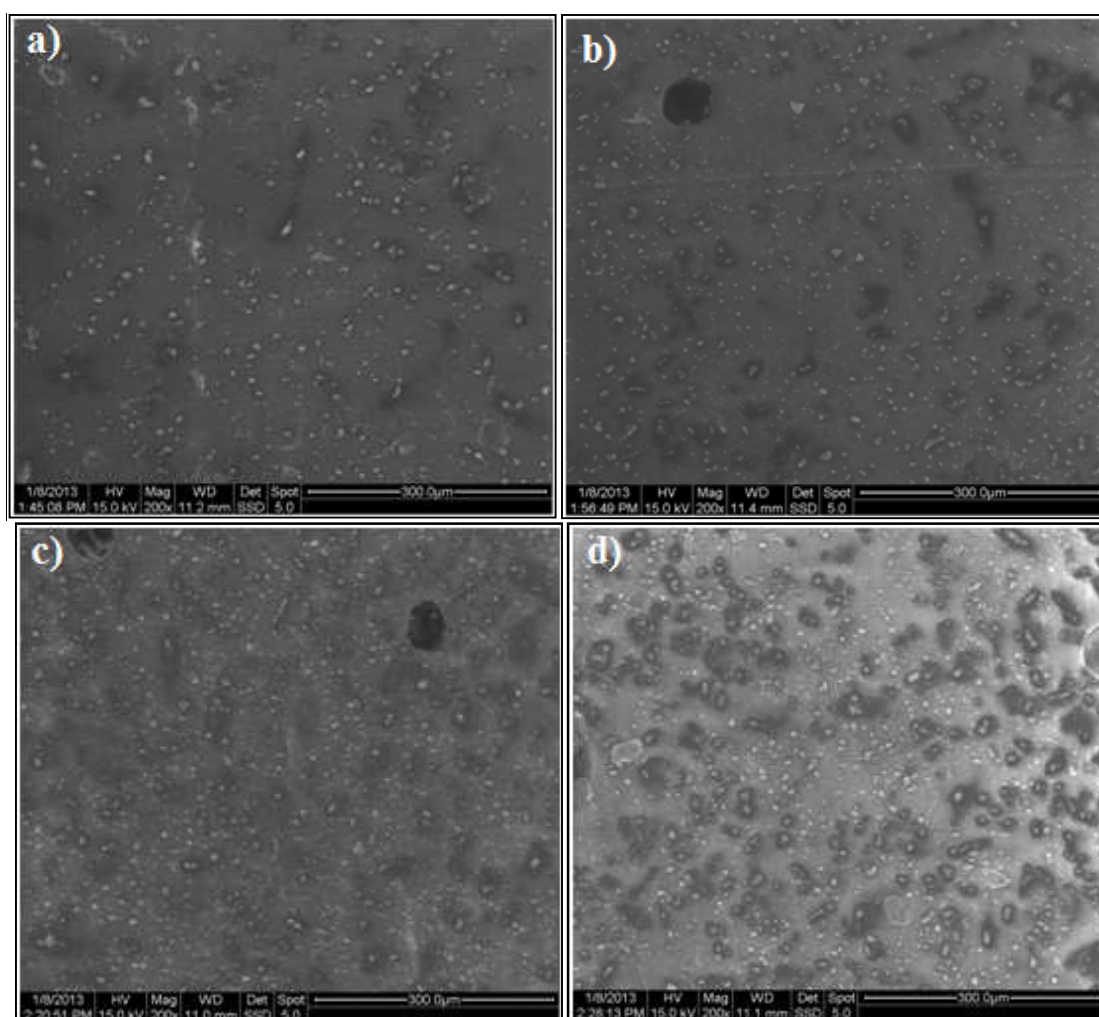
Εικόνα 14. Δοκίμια μήτρας α)εποξειδικής ρητίνης/μαγνητίτη, β)εποξειδικής ρητίνης/αιματίτη, γ) εποξειδικής ρητίνης/μαγκεμίτη για περιεκτικότητες 10% έως 50% κατά βάρος.

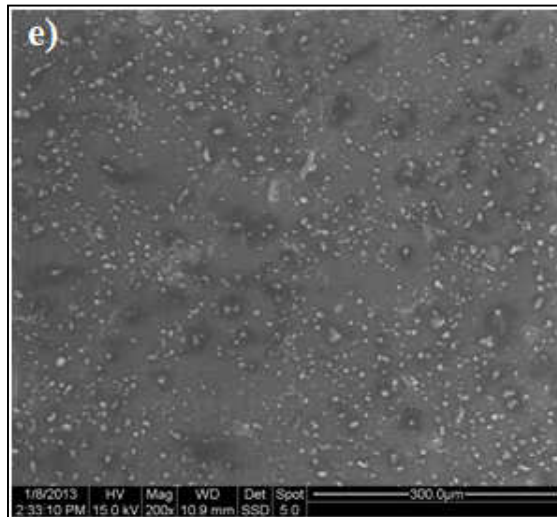
Και στην περίπτωση των συνθέτων με μήτρα εποξειδική ρητίνη και πρόσθετα οξείδια του σιδήρου φτάσαμε μέχρι τη περιεκτικότητα των 50% κατά βάρος για τον

λόγο ότι μειωνόταν η διαβροχή των κόκκων κατά την προετοιμασία των υλικών όσο αυξάναμε την περιεκτικότητα. Αποτέλεσμα αυτού είναι να μην διασπείρονται σωστά οι κόκκοι στην μήτρα. Έτσι έχουμε εγκλωβισμό φυσαλίδων και κενά μέσα στο σύνθετο όταν στερεοποιείται. Αυτό το φαινόμενο πιθανόν οφείλεται στις νανοδιαστάσεις των κόκκων των οξειδίων του σιδήρου οι οποίοι έχουν μεγάλη επιφάνεια ως προς όγκο έτσι ώστε να δημιουργούνται πολλά συσσωματώματα τα οποία δεν είναι δυνατόν να διαβραχούν πλήρως από το πολυμερές.

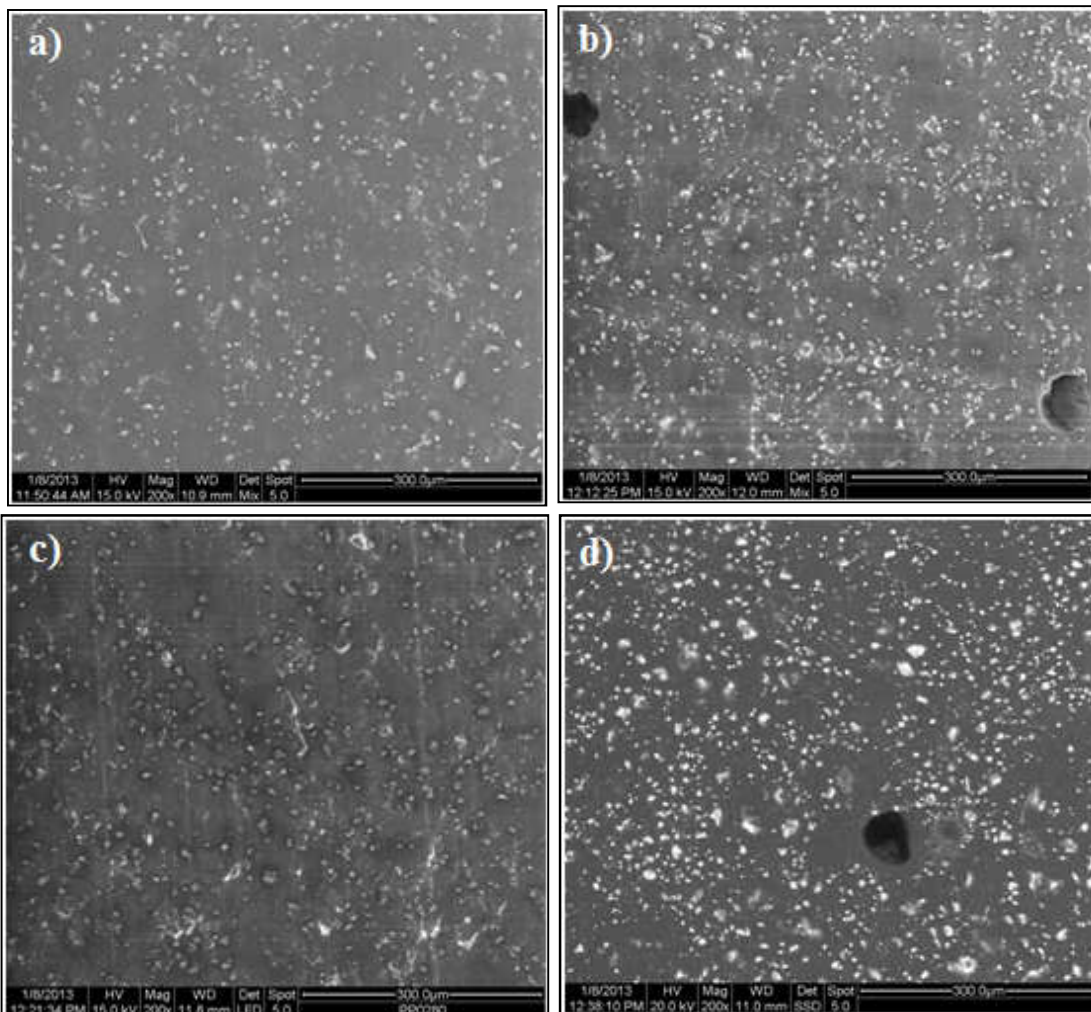
8.3.1 Ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

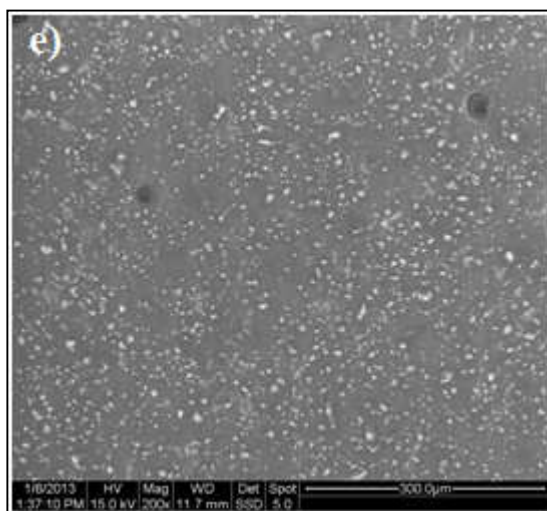
Η μορφολογία της επιφάνειας των συνθέτων εποξειδικής ρητίνης/μαγνητίτη, εποξειδικής ρητίνης/αιματίτη, εποξειδικής ρητίνης/μαγκεμίτη μελετήθηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). (Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) όλων των περιπτώσεων συνθέτων υλικών εποξειδικής ρητίνης και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου σε μεγέθυνση 400x βρίσκονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΒ).



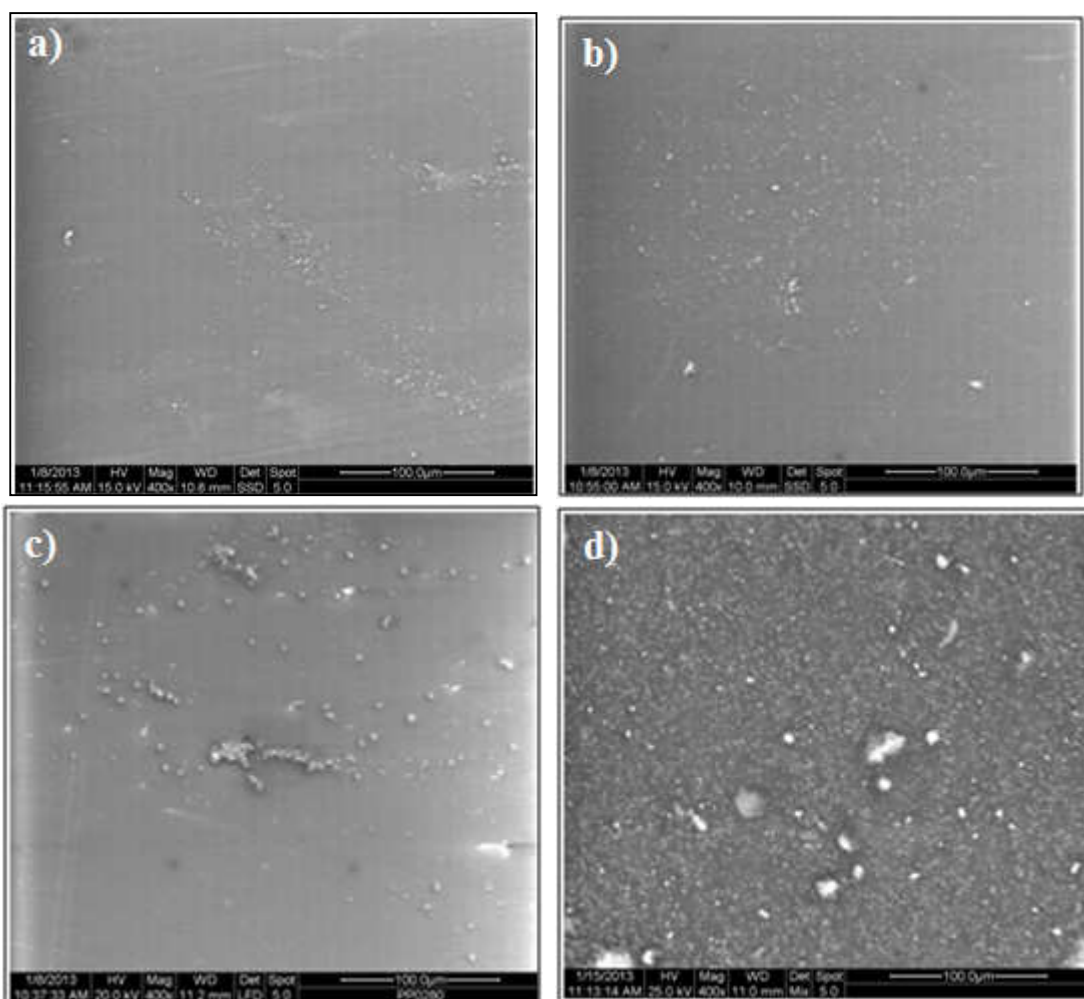


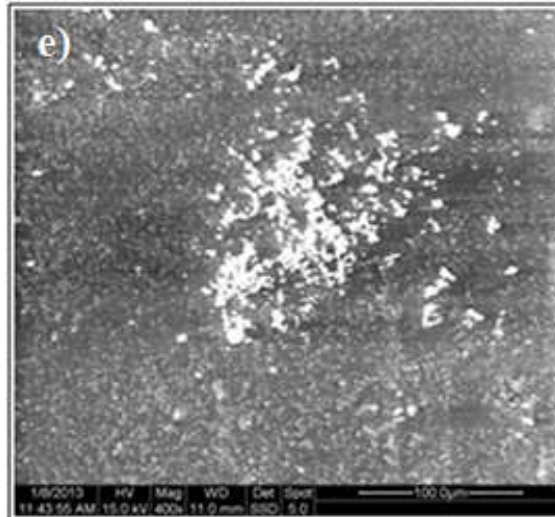
Εικόνα 15. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου των δοκιμών εποξειδικής ρητίνης/μαγνητίτη σε περιεκτικότητες a)10% (w/w), b) 20% (w/w) c) 30% (w/w), d) 40% (w/w), e) 50% (w/w), μεγέθυνσης (200x).





Εικόνα 16. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου των δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης/αιματίτη σε περιεκτικότητες a) 10% (w/w), b) 20% (w/w) c) 30% (w/w), d) 40% (w/w), e) 50% (w/w), μεγέθυνσης (200x).





Εικόνα 17. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου των δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης/μαγνεμίτη σε περιεκτικότητες a) 10% (w/w), b) 20% (w/w) c) 30% (w/w), d) 40% (w/w), e) 50% (w/w), μεγέθυνση (400x).

Από τις παραπάνω εικόνες παρατηρείται η μορφολογία της επιφάνειας των συνθέτων υλικών με μήτρα την εποξειδική ρητίνη και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου (μαγνητίτη, αιματίτη, μαγνεμίτη), σε διάφορες περιεκτικότητες. Με βάση τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τα δοκίμια με πρόσθετο τον μαγνητίτη και τον αιματίτη παρουσιάζουν ατέλειες. Παρατηρούνται κενά στην επιφάνειά τους τα οποία δημιουργούνται κατά την κατασκευή των δοκιμίων με πιθανό εγκλωβισμό αέρα. Στην περίπτωση μήτρας την συγκεκριμένη εποξειδική ρητίνη (Epoxyol) δεν ασκούμε πίεση στο καλούπι όταν κατασκευάζουμε το δοκίμιο. Αυτός είναι ένας λόγος στον εγκλωβισμό αέρα κατά την ανάδευση του μίγματος πριν χυτευθεί. Επίσης η σκλήρυνση γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες (οδηγία κατασκευαστή) με αποτέλεσμα να παρατηρούνται φυσαλίδες στα δοκίμια.

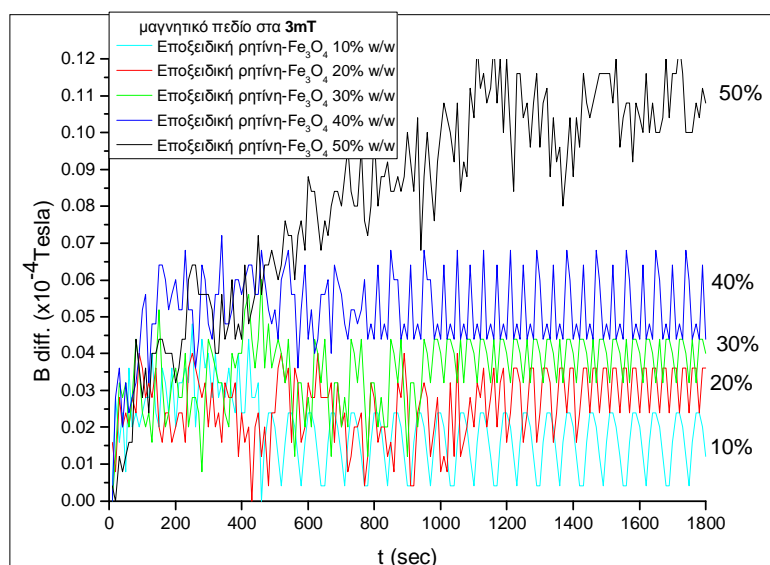
Σε όλες τις περιπτώσεις προσθέτου έχουμε πετύχει αρκετά καλή διασπορά, όμως παρατηρούνται και αρκετά συσσωματώματα των σωματιδίων στη μήτρα όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα. Αυτό όπως ήδη έχει αναφερθεί και στην περίπτωση της μήτρας του πολυεστέρα δεν είναι εύκολο να αποφευχθεί λόγω και των ασθενών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων των οξειδίων του σιδήρου οι οποίες οδηγούν σε συσσωμάτωση.

8.3.2 Μαγνητική απόκριση των συνθέτων υλικών μήτρας εποξειδικής ρητίνης και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου

Τα δοκίμια μήτρας εποξειδικής ρητίνης και πρόσθετο νανοσωματίδια μαγνητίτη, αιματίτη, μαγνεμίτη τοποθετήθηκαν σε διάταξη ώστε να μετρηθεί η απόκρισή τους σε επιβαλλόμενα εξωτερικά μαγνητικά πεδία σε διάφορες τιμές σε σχέση με τον χρόνο. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν και σε αυτή την περίπτωση δοκιμίων συνεχή αύξηση της πυκνότητας της μαγνητικής ροής όταν επιβάλλονται εξωτερικά μαγνητικά πεδία σε συνάρτηση με το χρόνο. Όπως έχει ήδη αναφερθεί το ενδιαφέρον αυτό φαινόμενο είναι η εξάρτηση της μαγνητικής χαλάρωσης των σωματιδίων μαγνητίτη από το εξωτερικό πεδίο.

Η διαδικασία μετρήσεων που ακολουθήθηκε είναι το κλειστό μαγνητικό κύκλωμα ενός ηλεκτρομαγνήτη, ενός αισθητήρα Hall και των δοκιμών όπως περιγράφηκε στην περίπτωση των δειγμάτων πολυεστέρα. Παρακάτω ακολουθούν οι καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας της μαγνητικής ροής συναρτήσει του χρόνου ($B_{diff}-t$) για επιβαλλόμενα μαγνητικά πεδία και για τις διάφορες περιεκτικότητες νανοσωματιδίων μαγνητίτη στο σύνθετο μήτρας εποξειδικής ρητίνης. Λόγω του ότι τα σύνθετα υλικά με πρόσθετο τον αιματίτη και τον μαγκεμίτη δεν είχαν καθόλου απόκριση στα επιβαλλόμενα μαγνητικά πεδία οι καμπύλες μαγνητικής απόκρισης ήταν ίδιες με αυτή όταν ο αισθητήρας Hall βρίσκεται στον αέρα (παρατίθενται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ).

➤ Δείγμα Εποξειδικής ρητίνης-Μαγνητίτης, μαγνητικό πεδίο στα **3mT**



Σχήμα 11. Καμπύλες μεταβολής της μαγνητικής ροής συναρτήσει του χρόνου των δοκιμών εποξειδικής ρητίνης/μαγνητίτη, σε επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο 3mT.

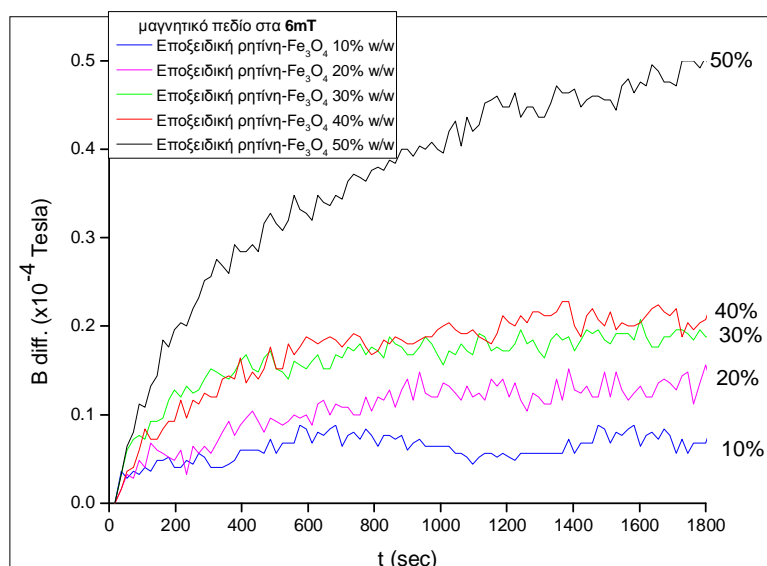
Η συμπεριφορά των δοκιμών μήτρας εποξειδικής ρητίνης και πρόσθετο μαγνητίτη είναι η ίδια με τη συμπεριφορά των δοκιμών μήτρας πολυεστέρα. Παρατηρούμε την εξάρτηση της μαγνητικής χαλάρωσης συναρτήσει του πεδίου, των σωματιδίων μαγνητίτη στις υψηλότερες περιεκτικότητες και ειδικά στην περίπτωση του 50% (w/w) [2]. Στο επιβαλλόμενο πεδίο των 3mT παρατηρείται έντονος θόρυβος στις μετρήσεις. Ακολουθεί ο πίνακας υπολογισμού της μαγνητικής απόκρισης του κάθε δοκιμίου με βάση τη βέλτιστη κλίση των καμπυλών.

Πίνακας 10. Υπολογισμός μαγνητικής απόκρισης των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη σε εφαρμογή πεδίου 3mT.

Εφαρμοζόμενο πεδίο στα 3mT Εποξειδική ρητίνη/ Fe ₃ O ₄ (w/w)	Μαγνητική Απόκριση (mT/sec)
10%	1.06 x 10 ⁻⁶
20%	1.14 x 10 ⁻⁶
30%	2.00 x 10 ⁻⁶
40%	2.94 x 10 ⁻⁶
50%	6.17 x 10 ⁻⁶

Από τους παραπάνω υπολογισμούς των κλίσεων των καμπυλών των δοκιμών παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό του μαγνητίτη στο σύνθετο υλικό τόσο αυξάνεται η μαγνητική απόκριση στο εξωτερικά εφαρμοζόμενο πεδίο.

➤ **Δείγμα Εποξειδική ρητίνη-Μαγνητίτης, πεδίο στα 6mT**



Σχήμα 12. Καμπύλες μεταβολής τις μαγνητικής ροής συναρτήσει του χρόνου των δοκιμών εποξειδικής ρητίνης/μαγνητίτη, σε επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο 6mT.

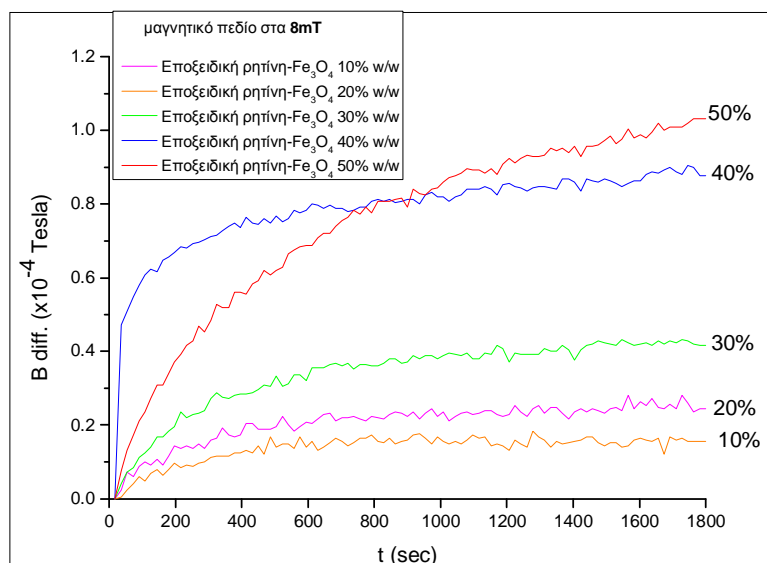
Οι πειραματικές μετρήσεις και για αυτή την περίπτωση εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου αποδεικνύουν την αύξηση της μεταβολής της πυκνότητας της μαγνητικής ροής συναρτήσει του χρόνου και ειδικά στην περίπτωση των σωματιδίων μαγνητίτη στις υψηλότερες περιεκτικότητες (30%, 40% και 50% κατά βάρος). Ακολουθεί ο πίνακας υπολογισμού της μαγνητικής απόκρισης στο χρόνο για κάθε δοκίμιο.

Πίνακας 11. Υπολογισμός μαγνητικής απόκρισης των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη σε εφαρμογή πεδίου 6mT.

Εφαρμοζόμενο πεδίο στα 6mT Εποξειδική ρητίνη/ Fe ₃ O ₄ (w/w)	Μαγνητική απόκριση (mT/sec)
10%	0.31 x 10 ⁻⁵
20%	0.67 x 10 ⁻⁵
30%	0.80 x 10 ⁻⁵
40%	1.00 x 10 ⁻⁵
50%	2.37 x 10 ⁻⁵

Παρατηρείται η αύξηση της μαγνητικής απόκρισης συναρτήσει της περιεκτικότητας του μαγνητίτη στη μήτρα της εποξειδικής ρητίνης όταν εφαρμοστεί εξωτερικό μαγνητικό πεδίο 6mT, στις υψηλότερες περιεκτικότητες μαγνητίτη.

➤ Δείγμα Εποξειδική ρητίνη-Μαγνητίτης, πεδίο στα **8mT**



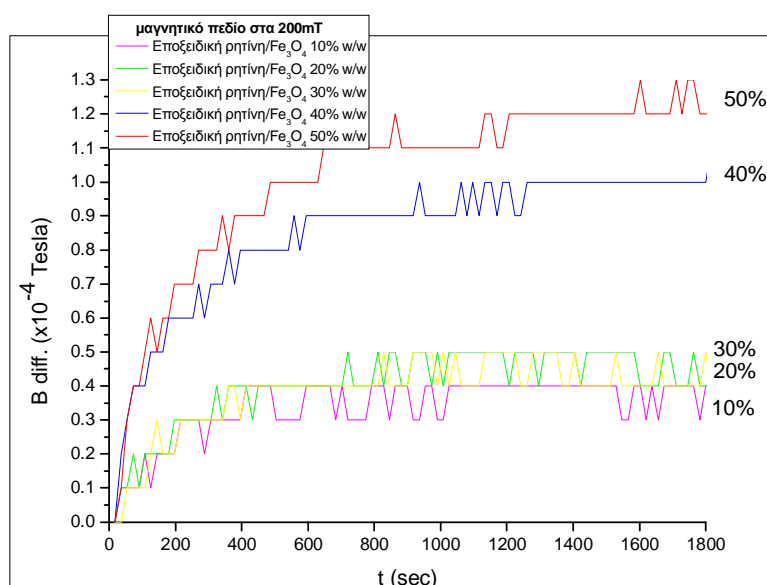
Σχήμα 13. Καμπύλες μεταβολής τις μαγνητικής ροής συναρτήσει του χρόνου των δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης/μαγνητίτη, σε επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο 8mT.

Από τις παραπάνω μετρήσεις παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο. Στις υψηλότερες περιεκτικότητες 30% έως και 50% (w/w) έχουμε συνεχή αύξηση της πυκνότητας της μαγνητικής ροής συναρτήσει του χρόνου για το πεδίο των 8mT. Αντίθετα στις χαμηλές περιεκτικότητες δεν υπάρχει σημαντική και μετρήσιμη αύξηση της μαγνητικής ροής στην πάροδο του χρόνου.

Πίνακας 12. Υπολογισμός μαγνητικής απόκρισης των συνθέτων εποξειδικής ρητίνης/μαγνητίτη σε εφαρμογή πεδίου 8mT.

Εφαρμοζόμενο πεδίο στα 8mT Εποξειδική ρητίνη/ Fe ₃ O ₄ (w/w)	Μαγνητική απόκριση (mT/sec)
10%	0.57 x 10 ⁻⁵
20%	0.64 x 10 ⁻⁵
30%	1.29 x 10 ⁻⁵
40%	3.87 x 10 ⁻⁵
50%	4.76 x 10 ⁻⁵

➤ Δείγμα Εποξειδική ρητίνη-Μαγνητίτης,μαγνητικό πεδίο στα **200mT**



Σχήμα 14. Καμπύλες μεταβολής τις μαγνητικής ροής συναρτήσει του χρόνου των δοκιμών εποξειδικής ρητίνης/μαγνητίτη, σε επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο 200mT.

Τέλος από τις μετρήσεις που λήφθηκαν με εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο τα 200mT ολοκληρώνεται η μελέτη της μαγνητικής απόκρισης του προσθέτου μαγνητίτη στη μήτρα της εποξειδικής ρητίνης. Η συμπεριφορά των συνθέτων επιβεβαιώνεται και σε αυτή την περίπτωση. Δηλαδή το φαινόμενο της εξάρτησης της μαγνητικής χαλάρωσης από το μαγνητικό πεδίο εμφανίζεται στις υψηλότερες περιεκτικότητες μαγνητίτη ενώ δεν υπάρχει στις χαμηλότερες περιεκτικότητες [2]. Επίσης λόγω της μειωμένης ευαισθησίας του αισθητήρα Hall σε τόσο υψηλά επιβαλλόμενο πεδίο (200mT) έχουμε θόρυβο στις μετρήσεις.

Πίνακας 13. Υπολογισμός μαγνητικής απόκρισης των συνθέτων εποξειδικής ρητίνης/μαγνητίτη σε εφαρμογή πεδίου 200mT.

Εφαρμοζόμενο πεδίο στα 200mT Εποξειδική ρητίνη/ Fe₃O₄ (w/w)	Μαγνητική απόκριση (mT/sec)
10%	1.19 x 10⁻⁵
20%	1.49 x 10⁻⁵
30%	2.08 x 10⁻⁵
40%	4.70 x 10⁻⁵
50%	6.18 x 10⁻⁵

Από τους υπολογισμούς προκύπτει η αύξηση της μαγνητικής απόκρισης με την αύξηση της περιεκτικότητας των σωματιδίων μαγνητίτη στη μήτρα και για αυτή την περίπτωση εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.

Με βάση όλα τα πειραματικά αποτελέσματα των δοκιμών με πρόσθετο οξείδια του σιδήρου και για δύο μήτρες πολυμερούς είτε τον πολυεστέρα είτε την εποξειδική ρητίνη παρατηρείται η ίδια μαγνητική συμπεριφορά. Για τα σύνθετα υλικά με πρόσθετο οξείδια αιματίτη και μαγκεμίτη δεν παρατηρήθηκε απόκριση στην εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ). Αντίθετα στην περίπτωση του προσθέτου μαγνητίτη παρατηρήθηκε το φαινόμενο της εξάρτησης της μαγνητικής χαλάρωσης από το εξωτερικά μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Όπως έχει ήδη αναφερθεί η μαγνητική χαλάρωση οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής και ουσιαστικά σχετίζεται με τον σταδιακό προσανατολισμό των μαγνητικών σωματιδίων ως προς το εξωτερικά επιβαλλόμενο πεδίο.

Από τις πειραματικές μετρήσεις σε όλες τις περιπτώσεις συνθέτων με πρόσθετο μαγνητίτη αποδεικνύεται η συνεχής αύξηση της πυκνότητας της μαγνητικής ροής συναρτήσει του χρόνου, κυρίως στις υψηλές περιεκτικότητες 30%, 40% και 50% (w/w). Αντίθετα δεν παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση στις χαμηλότερες περιεκτικότητες προσθέτου 10% και 20% (w/w).

Τα σύνθετα υλικά θερμοσκληρυνόμενης μήτρας (πολυεστέρα ή εποξειδικής ρητίνης) θα μελετηθούν περαιτέρω ως προς τις ιδιότητές τους στην εφαρμογή μαγνητικού πεδίου και ταυτόχρονης επιβολής μηχανικής κόπωσης προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήριοι πυρήνες σε εφαρμογές. Για τον λόγο αυτό επιλέγονται οι χαμηλότερες περιεκτικότητες σε μαγνητίτη (έως 20% κατά βάρος) εφόσον δεν παρατηρείται η εξάρτηση της μαγνητικής χαλάρωσης συναρτήσει εφαρμοζόμενου πεδίου.

8.3.3 Μηχανικές ιδιότητες συνθέτων υλικών μήτρας εποξειδικής ρητίνης και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου

Τα σύνθετα εποξειδικής ρητίνης/μαγνητίτη, εποξειδικής ρητίνης/αιματίτη, εποξειδικής ρητίνης/μαγκεμίτη σε διάφορες περιεκτικότητες από 10%, 20%, 30%, 40%, 50% (w/w) υποβλήθηκαν σε δοκιμές αντοχής κάμψης και διάτμησης με επιμηκυνσιόμετρο Tiedemann προκειμένου να μελετηθούν οι μηχανικές τους ιδιότητες.

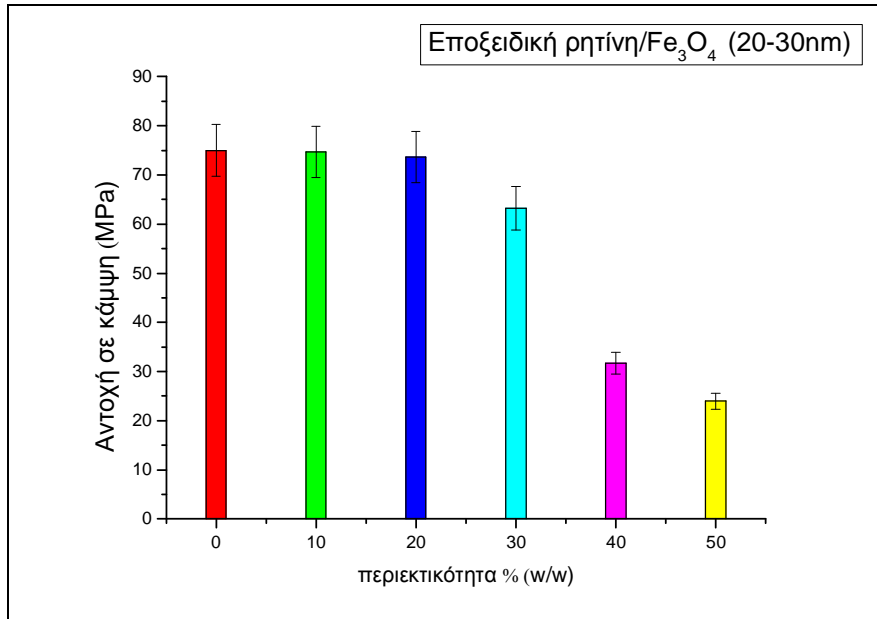
8.3.3.1 Αντοχή σε κάμψη

Αρχικά μετρήθηκε η αντοχή σε κάμψη για κάθε δοκίμιο μήτρας εποξειδικής ρητίνης με πρόσθετο μαγνητίτη (Fe_3O_4), αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και σε περιεκτικότητες από 10% έως 50% (w/w) .

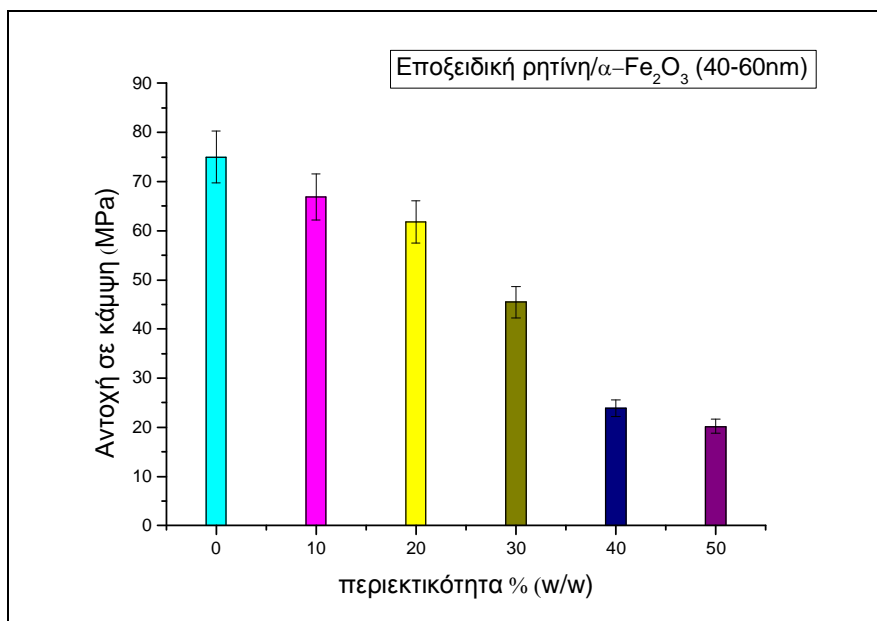
Οι τιμές που υπολογίστηκαν με βάση τις πειραματικές τιμές για τα δοκίμια μήτρας εποξειδικής ρητίνης και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου ακολουθούν στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 14. Τιμές αντοχής σε κάμψη συνθέτων μήτρας εποξειδικής ρητίνης και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου.

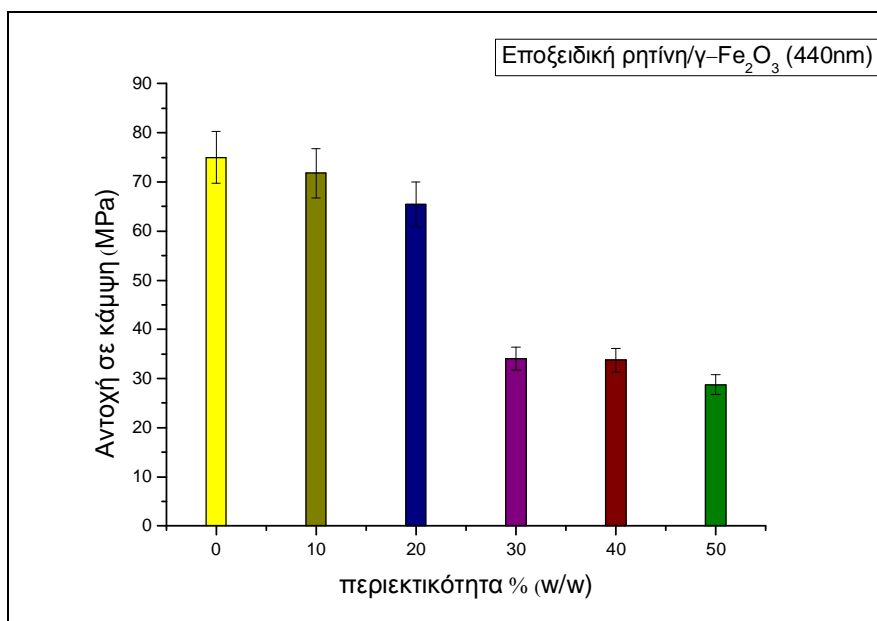
Περιεκτικότητα προσθέτου % (w/w)	Αντοχή σε κάμψη με πρόσθετο μαγνητίτη Fe_3O_4	Αντοχή σε κάμψη με πρόσθετο αιματίτη $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Αντοχή σε κάμψη με πρόσθετο μαγκεμίτη $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
0%	75.00 Mpa	75.00 Mpa	75.00 Mpa
10%	74.70 Mpa	66.88 Mpa	71.75 Mpa
20%	73.65 Mpa	61.78 Mpa	65.46 Mpa
30%	63.29 Mpa	45.47 Mpa	34.04 Mpa
40%	31.72 Mpa	23.89 Mpa	33.73 Mpa
50%	23.95 Mpa	20.18 Mpa	28.72 Mpa



Σχήμα 15. Τιμές αντοχής σε κάμψη των συνθέτων εποξειδικής ρητίνης/μαγνητίτη για περιεκτικότητες 0% έως 50% κατά βάρος.



Σχήμα 16. Τιμές αντοχής σε κάμψη των συνθέτων εποξειδικής ρητίνης/αιματίτη για περιεκτικότητες 0% έως 50% κατά βάρος.



Σχήμα 17. Τιμές αντοχής σε κάμψη των συνθέτων εποξειδικής ρητίνης/μαγκεμίτη για περιεκτικότητες 0% έως 50% κατά βάρος.

Όπως παρατηρείται από τα παραπάνω αποτελέσματα των μετρήσεων αντοχής σε κάμψη των συνθέτων υλικών μήτρας εποξειδικής ρητίνης και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου, υπάρχει μείωση της αντοχής για περιεκτικότητες από 30% έως 50% για όλες τις περιπτώσεις προσθέτου. Αυτό οφείλεται σε συσσωματώματα του προσθέτου που δημιουργούνται στο εσωτερικό της μήτρας όσο αυξάνεται η περιεκτικότητά τους. Το φαινόμενο της συσσωμάτωσης δεν είναι εύκολο να το αποφύγουμε στην περίπτωση που πρόσθετο είναι τα οξείδια του σιδήρου τα οποία έχουν από τη φύση τους μαγνητικές αλληλεπιδράσεις και τείνουν να συσσωματώνονται. Επίσης η αντοχή σε κάμψη των συνθέτων υλικών μήτρας εποξειδικής ρητίνης και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή σε κάμψη σε σχέση με τα αντίστοιχα σύνθετα υλικά μήτρας πολυεστέρα. Το σφάλμα που υπεισέρχεται στις μετρήσεις είναι της τάξης του $\pm 7\%$.

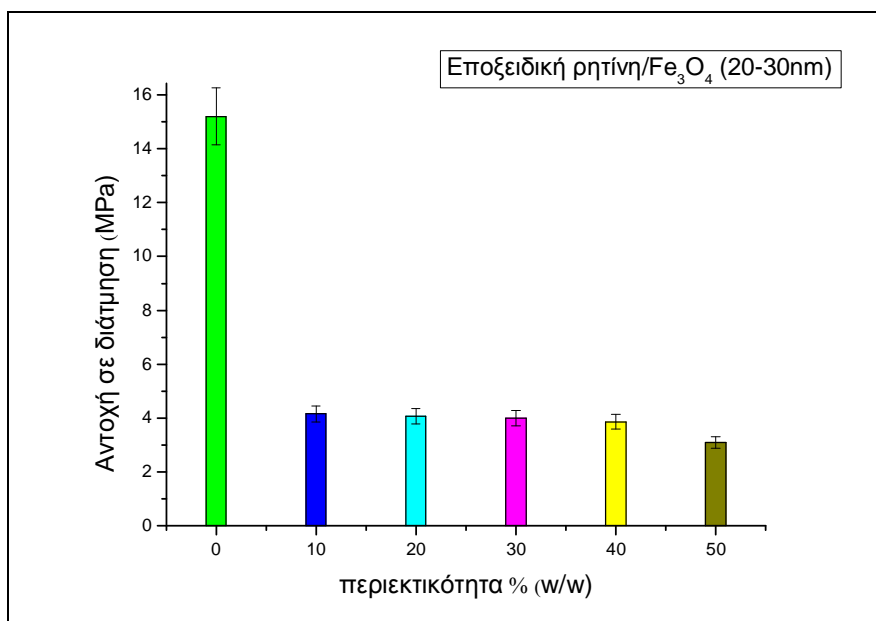
8.3.3.2 Αντοχή σε διάτμηση

Στη συνέχεια μετρήθηκε η αντοχή σε διάτμηση των συνθέτων εποξειδικής ρητίνης/μαγνητίτη, εποξειδικής ρητίνης/αιματίτη, εποξειδικής ρητίνης/μαγκεμίτη.

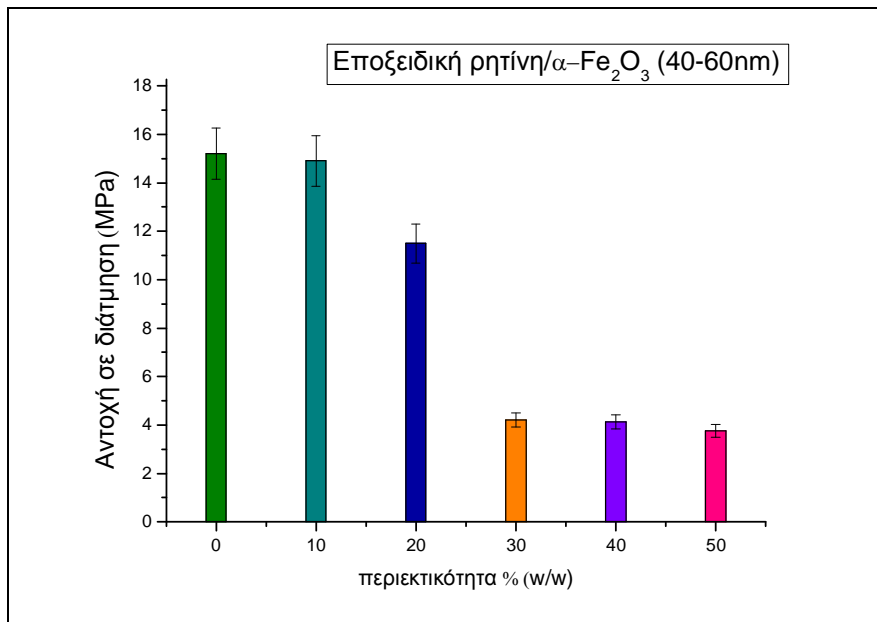
Ακολουθεί ο συνοπτικός πίνακας των τιμών για κάθε δοκίμιο σε περιεκτικότητες 10% έως 50% (w/w).

Πίνακας 15. Τιμές αντοχής σε διάτμηση των συνθέτων μήτρας εποξειδικής ρητίνης και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου.

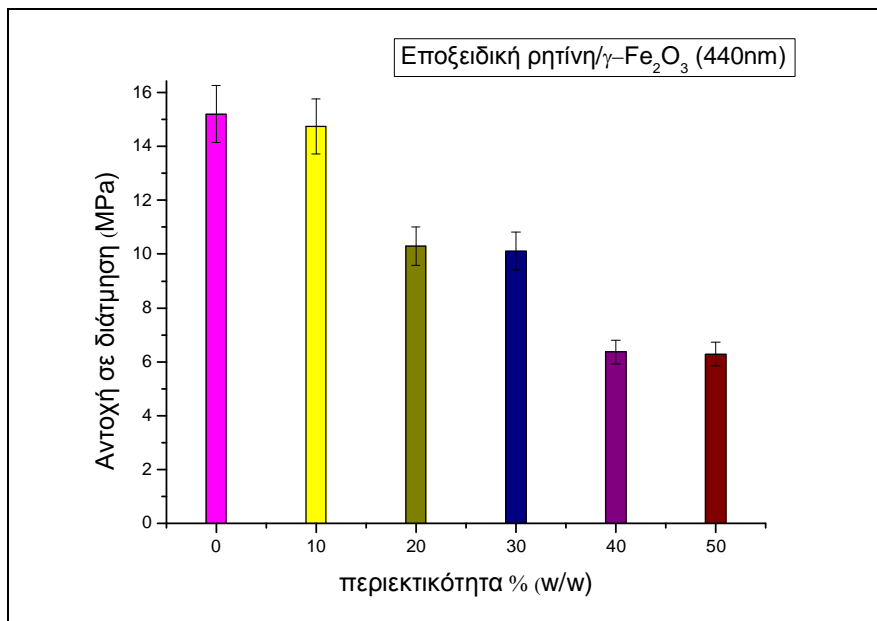
Περιεκτικότητα προσθέτου % (w/w)	Αντοχή σε διάτμηση με πρόσθετο μαγνητίτη (Fe_3O_4)	Αντοχή σε διάτμηση με πρόσθετο αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	Αντοχή σε διάτμηση με πρόσθετο μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
0%	15.20 MPa	15.20 MPa	15.20 MPa
10%	4.160 MPa	14.90 MPa	14.74 MPa
20%	4.070 MPa	11.49 MPa	10.30 MPa
30%	4.00 MPa	4.20 MPa	10.12 MPa
40%	3.87 MPa	4.13 MPa	6.37 MPa
50%	3.10 MPa	3.76 MPa	6.29 MPa



Σχήμα 18. Τιμές αντοχής σε διάτμηση των συνθέτων εποξειδικής ρητίνης/μαγνητίτη για περιεκτικότητες 0% έως 50% κατά βάρος.



Σχήμα 19. Τιμές αντοχής σε διάτμηση των συνθέτων εποξειδικής ρητίνης/μαγκεμίτη για περιεκτικότητες 0% έως 50% κατά βάρος.



Σχήμα 20. Τιμές αντοχής σε διάτμηση των συνθέτων εποξειδικής ρητίνης/μαγκεμίτη για περιεκτικότητες 0% έως 50% κατά βάρος.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα των μετρήσεων αντοχής σε διάτμηση των συνθέτων υλικών μήτρας εποξειδικής ρητίνης παρατηρείται η δραστική μείωση της αντοχής σε διάτμηση όταν πρόσθετο είναι ο μαγνητίτης. Μείωση της αντοχής σε διάτμηση παρατηρείται από την περιεκτικότητα των 30% (w/w) έως 50% (w/w) στην περίπτωση του προσθέτου αιματίτη (α - Fe_2O_3). Επίσης την ίδια συμπεριφορά παρουσιάζει το πρόσθετο μαγκεμίτης (γ - Fe_2O_3), έχουμε μείωση της αντοχής σε

διάτμηση όσο αυξάνει η περιεκτικότητά του και ειδικά στις περιεκτικότητες 40% (w/w) και 50% (w/w) στη μήτρα της εποξειδικής ρητίνης. Η μέτρηση της αντοχής σε διάτμηση είναι πιο καθοριστική μέθοδος για να βγάλουμε συμπεράσματα για την αντοχή των δοκιμίων. Ο λόγος είναι ότι η μέτρηση πραγματοποιείται με άσκηση της τάσης σε μικρότερη περιοχή του δοκιμίου με αποτέλεσμα να εντοπίζονται ευκολότερα οι ατέλειες που πιθανόν υπάρχουν στο κάθε δοκίμιο. Το σφάλμα που υπεισέρχεται στις μετρήσεις είναι της τάξης του $\pm 7\%$.

8.4 Σύνθεση κόνεως μαγνητίτη με την μέθοδο της χημικής συγκαταβύθισης για χρήση ως πρόσθετο σε σύνθετα μήτρας πολυεστέρα

Όπως έχει αναφερθεί ήδη ο μαγνητίτης ή επιτεταρτοξειδίο του σιδήρου (Fe_3O_4) αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα οξειδία του σιδήρου και ελκύει την προσοχή των επιστημόνων λόγω των μαγνητικών ιδιοτήτων που παρουσιάζει έτσι ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πλήθος εφαρμογών. Η σύνθεσή του αποτελεί πρόκληση ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές διαστάσεις για την εκάστοτε εφαρμογή. Επίσης στη σύνθεση σωματιδίων κυρίαρχη σημασία έχει η επίτευξη νανοδιαστάσεων, καθώς οι ιδιότητες αυτών εξαρτώνται έντονα από τις διαστάσεις τους. Για τη σύνθεση σωματιδίων μαγνητίτη σε διαστάσεις νανομέτρου χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι, όπως η μέθοδος του ένσφαιρου τριβέα (ball milling), η χημική συγκαταβύθιση, το μικρο-γαλάκτωμα, η υδρόλυση και η μέθοδος sol-gel [3-5].

Κάθε μέθοδος προσφέρει πλεονεκτήματα, αλλά έχει και μειονεκτήματα. Κατά την μέθοδο του ένσφαιρου τριβέα (ball milling) απαιτείται υψηλή θερμοκρασία έψησης. Με τη μέθοδο μικρο-γαλακτώματος μπορούν να παραχθούν σωματίδια με ελεγχόμενες διαστάσεις προσαρμόζοντας τη μοριακή αναλογία του νερού στο μέσο απολύμανσης ή απορρύπανσης (surfactant), αλλά απαιτούνται μεγάλες ποσότητες πρώτων υλών για να παραχθούν μικρές ποσότητες σωματιδίων. Η μέθοδος επομένως δεν είναι αποτελεσματική και είναι δύσκολο να ελεγχθεί. Η sol-gel μέθοδος χρησιμοποιείται για την σύνθεση υλικών μεγάλης καθαρότητας με εξαιρετική ομοιογένεια, αλλά είναι πολύ χρονοβόρα. Η χημική συγκαταβύθιση είναι μία εύκολη και κατάλληλη μέθοδος σύνθεσης οξειδίων και ελέγχου των συνθηκών της. Οι διαστάσεις, η δομή και η σύνθεση των σωματιδίων εξαρτώνται έντονα από τα άλατα που χρησιμοποιούνται, από το pH των διαλυμάτων και τις συνθήκες της συγκαταβύθισης [6]. Τα οξειδία του σιδήρου (Fe_3O_4 ή $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) μπορούν να σχηματιστούν μέσω καταβύθισης από υδατικά διαλύματα δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου με προσθήκη βάσης. Το σχήμα, η σύσταση και το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτώνται:

- Από τον τύπο των διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται (θειικά, νιτρικά κ.α)
- Τις αναλογίες τρισθενούς και δισθενούς σιδήρου
- Το pH
- Την ιοντική ισχύ του μέσου

Η μέθοδος της χημικής συγκαταβύθισης χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα διατριβή για την σύνθεση μαγνητίτη προκειμένου να χαρακτηριστεί και να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή συνθέτων υλικών.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

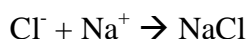
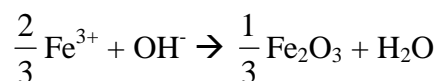
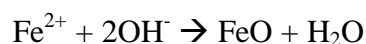
- ο 6-ένυδρος χλωριούχος σίδηρος (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- ο 4-ένυδρος χλωριούχος σίδηρος (II) ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- το υδροχλωρικό οξύ (HCl)
- το καυστικό νάτριο (NaOH)
- απιονισμένο νερό

Αρχικά σε ποτήρι ζέσεως προσθέσαμε 25ml απιονισμένο νερό και 0.85ml υδροχλωρικού οξέως HCl (πυκνό 12N), στη συνέχεια προστέθηκαν σε αυτό το διάλυμα 8.6gr 6-ένυδρου χλωριούχου σιδήρου (III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 3.1gr 4-ένυδρου χλωριούχου σιδήρου $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.23M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 0.6M $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Επιπλέον, προετοιμάστηκε ακόμα ένα διάλυμα με 250ml καυστικού νατρίου NaOH (1.5M) το οποίο θερμάνθηκε μέχρι τους 80°C . Με την βοήθεια πιπέτας προστέθηκε στάγδην το αρχικό διάλυμα των ένυδρων αλάτων σιδήρου στο διάλυμα του καυστικού νατρίου NaOH ενώ η θερμοκρασία διατηρούνταν στους 80°C , η ανάμειξη έγινε με πολύ αργό ρυθμό υπό συνεχή ανάδευση. Αμέσως παρατηρήθηκε η δημιουργία μαύρου ιζήματος (Εικόνα 19) [7].

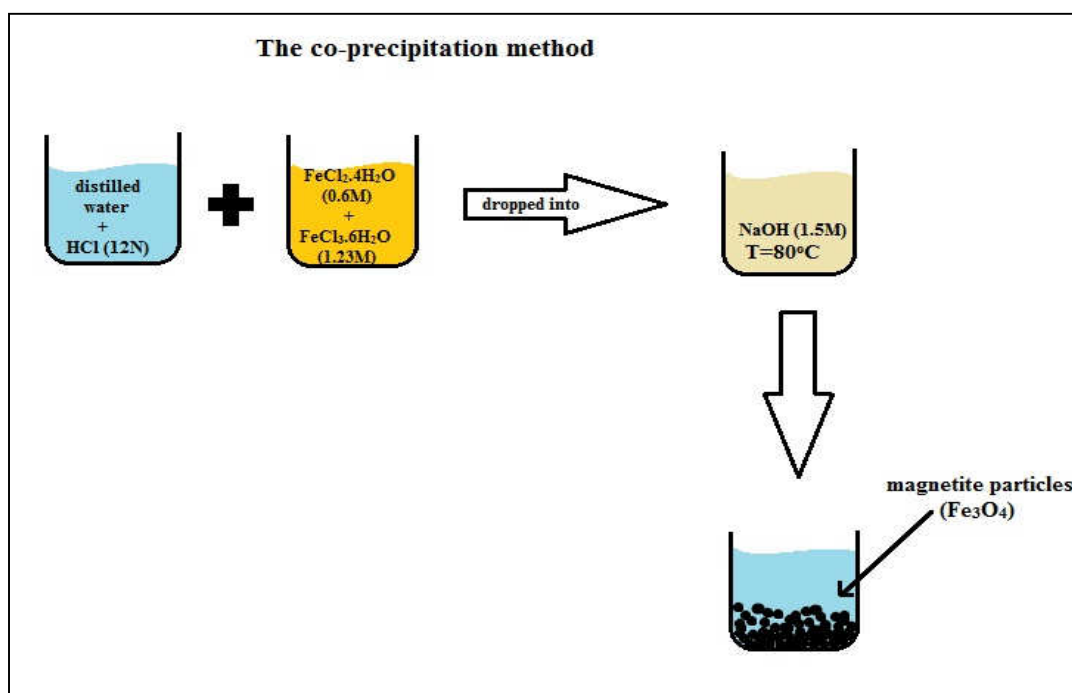


Εικόνα 18. Σύνθεση μαγνητίτη με την μέθοδο της χημικής συγκαταβύθισης.

Ο μηχανισμός δημιουργίας του μαγνητίτη ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) περιλαμβάνει τις παρακάτω αντιδράσεις:



Το τελικό διάλυμα είχε PH=11 και αφού το αφήσαμε να έρθει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, το διηθήσαμε ώστε να διαχωρίσουμε το ίζημα. Κατά τη διήθηση το ίζημα ξεπλύθηκε με 500 ml H₂O και 0.01M HCl.



Εικόνα 19. Μέθοδος σύνθεσης μαγνητίτη με χημική συγκαταβύθιση.

Τέλος, το ίζημα ξηράνθηκε σε φούρνο στους 100°C για 24 ώρες και μέσα σε πορσελάνινο γουδί του δώσαμε τη τελική του μορφή σκόνης (Εικόνα 20). Η ποσότητα που συλλέγεται είναι 30-35gr. Η διαδικασία επαναλήφθηκε αρκετές φορές.



Εικόνα 20. Σκόνη μαγνητίτη (Fe₃O₄) μετά την ξήρανση.

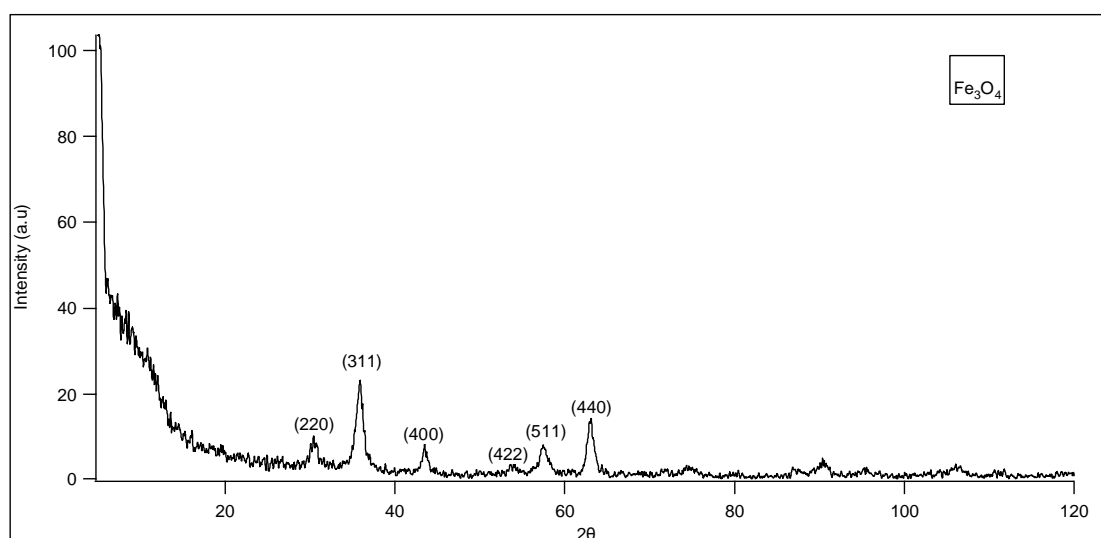
Γενικά προκειμένου να εμποδίσουμε τα σωματίδια από πιθανή οξειδωση καθώς και από συσσωμάτωση, τα σωματίδια του μαγνητίτη που παράγονται κατά την αντίδραση αυτή συνήθως επικαλύπτονται με οργανικά ή ανόργανα μόρια κατά τη διαδικασία της καταβύθισης. Για τον έλεγχο της κινητικής της αντίδρασης η οποία σχετίζεται άμεσα με την ταχύτητα οξειδωσης των διαφόρων μορφών σιδήρου, η σύνθεση των σωματιδίων πρέπει να γίνεται σε αδρανές περιβάλλον με παροχή αζώτου (N₂). Μέσω

της ροής αζώτου όχι μόνο αποτρέπεται η οξείδωση αλλά εκτός αυτού μειώνεται περαιτέρω το μέγεθος των σωματιδίων, συγκρινόμενο με άλλες μεθόδους, παρουσία οξυγόνου, στην περίπτωση των πειραματικών διαδικασιών σύνθεσης δεν ήταν εφικτή η χρήση ροής αζώτου οπότε και έγινε σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Ο σχηματισμός σωματιδίων στο διάλυμα πραγματοποιείται μέσω της δημιουργίας μικροσκοπικών πυρήνων πρωτογενούς κρυστάλλωσης (tiny crystalline nuclei) σε ένα υπερκορεσμένο μέσο, οι οποίοι στη συνέχεια υφίστανται κρυσταλλική ανάπτυξη (crystal growth) όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 4).

8.4.1 Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X

Η σκόνη μαγνητίτη που συντέθηκε με την μέθοδο της χημικής συγκαταβύθισης χαρακτηρίστηκε με περίθλαση ακτίνων X. Το δείγμα μας τοποθετήθηκε σε ειδικό δειγματοφορέα σε μορφή σκόνης χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Οι μετρήσεις μας είχαν διάρκεια μία ώρα και τριανταπέντε λεπτά, από 5° έως 120° .

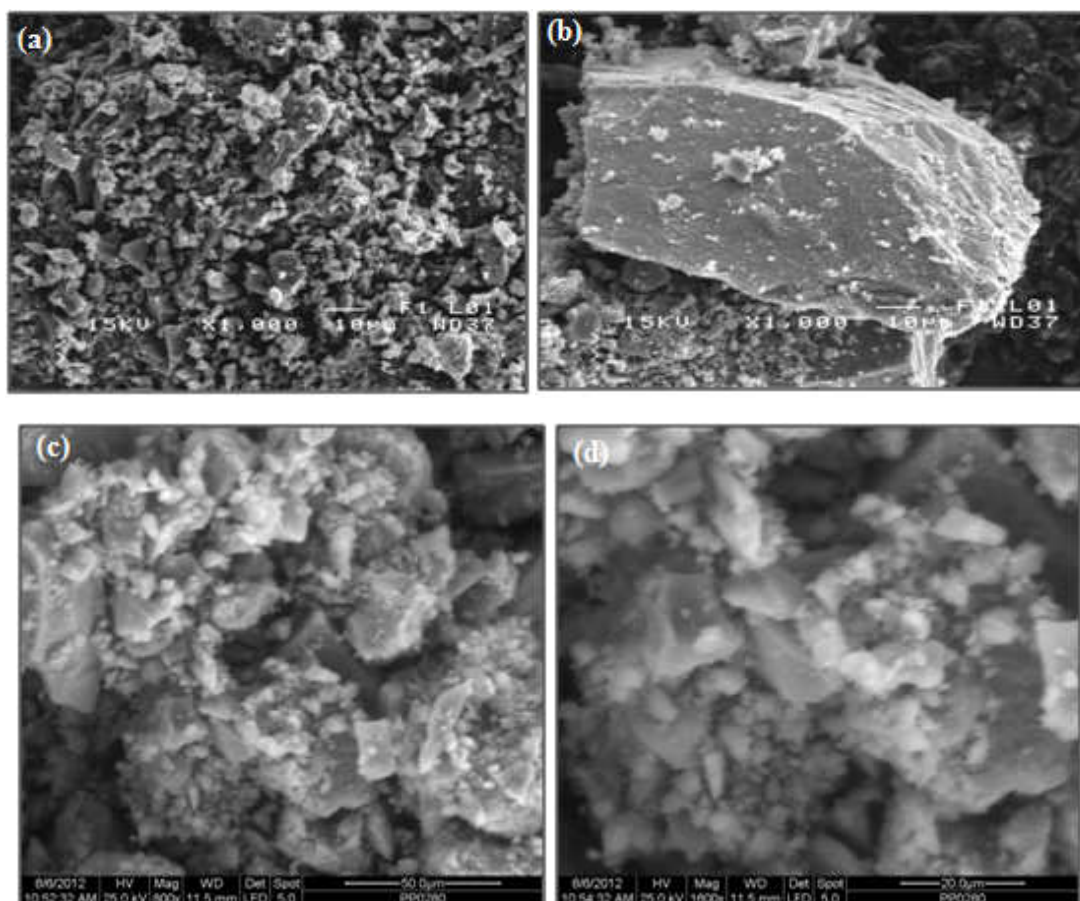


Σχήμα 21. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του μαγνητίτη.

Από το παραπάνω διάγραμμα της περίθλασης ακτίνων X της σκόνης μαγνητίτη παρατηρούμε όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές κρυσταλλικότητάς του: (220), 35.5° (311), 43.1° (400), 53.4° (422), 57.1° (511), 62.6° (440) ο οποίος κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα. Επίσης σύμφωνα με τη σχέση Debye-Scherrer υπολογίστηκε το μέγεθος κόκκων του μαγνητίτη με βάση το χαρακτηριστικό επίπεδο (311) και βρέθηκε ίσο με 728nm. Γενικά καταφέραμε να συνθέσουμε σωματίδια υπομικρονικών διαστάσεων (<1μm) με τη μέθοδο της χημικής συγκαταβύθισης σε συνθήκες περιβάλλοντος.

8.4.2 Ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η σκόνη του μαγνητίτη χαρακτηρίστηκε επίσης και με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) προκειμένου να μελετηθεί η δομή και η μορφολογία της επιφάνειας των σωματιδίων.



Εικόνα 21. Φωτογραφίες κόκκων μαγνητίτη ο οποίος συντέθηκε με τη μέθοδο της χημικής συγκαταβύθισης. Μεγεθύνσεις (a)1000x, b)1000x, c) 800x, d) 1600x.

Από τις παραπάνω εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου παρατηρούμε ότι έχουμε πολλά συσσωματώματα των σωματιδίων του μαγνητίτη λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους. Επίσης παρατηρούμε ότι έχουμε αρκετά μεγάλα σωματίδια πάνω από 20 μm και πολλά μικρότερα κάτω από 1 μm όπως υπολογίστηκε και από το φάσμα της περίθλασης των ακτίνων-X.

8.5 Κατασκευή συνθέτων υλικών μήτρας πολυεστέρα και πρόσθετο μαγνητίτη σε χαμηλές περιεκτικότητες

Στη συνέχεια των πειραμάτων κατασκευάστηκαν σύνθετα με μήτρα θιξοτροπικού πολυεστέρα και ως πρόσθετο χρησιμοποιήθηκαν σωματίδια μαγνητίτη εμπορίου σε νανοκλίμακα και σωματίδια μαγνητίτη που συντέθηκε στο εργαστήριο σε μικροκλίμακα, σε χαμηλές περιεκτικότητες 5%, 10%, 15%, 20% (w/w) για κάθε περίπτωση, προκειμένου να γίνει σύγκριση των μαγνητικών καθώς και των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Οι χαμηλές περιεκτικότητες επιλέχθηκαν για τον λόγο του ότι σε υψηλότερες περιεκτικότητες προσθέτου μαγνητίτη εμφανίζεται η μαγνητική χαλάρωση η οποία δεν είναι επιθυμητή στις μετρήσεις της μαγνητικής απόκρισης όταν εφαρμόζεται ταυτόχρονα μηχανική καταπόνηση.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την κατασκευή των δοκιμίων είναι η "τεχνική χύτευσης σε καλούπι" και έχει περιγραφεί λεπτομερώς στην παράγραφο 8.2 για την

μήτρα πολυεστέρα. Η διαφορά υπάρχει στις ποσότητες του προσθέτου μαγνητίτη στα δοκίμια, ακολουθεί λεπτομερής πίνακας των ποσοτήτων.

Πίνακας 16. Αναλογίες συστατικών δοκιμίων

Κατά βάρος περιεκτικότητα μαγνητίτη	Μάζα πολυεστέρα (gr)	Όγκος σκληρυντή (ml)	Μάζα προσθέτου (gr)
0%	19.00	0.570	0
5%	18.05	0.541	0.95
10%	17.10	0.432	1.90
15%	16.15	0.484	2.85
20%	15.20	0.456	3.80



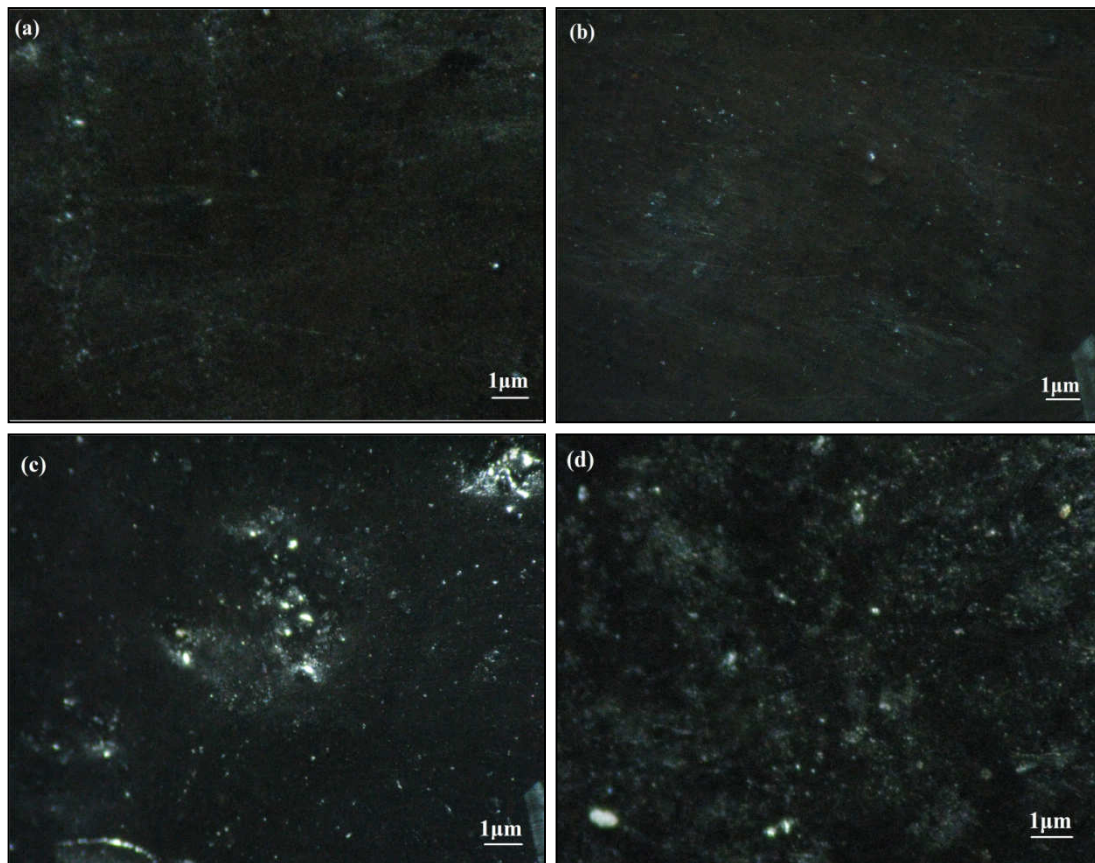
Εικόνα 22. Δοκίμιο συνθέτου μήτρας πολυεστέρα και πρόσθετο μαγνητίτη.

Κατασκευάστηκαν οκτώ δοκίμια από τα οποία τα τέσσερα είχαν πρόσθετο μαγνητίτη σε κλίμακα νανομέτρων, ο οποίος προμηθεύτηκε από την εταιρία Alfa Aesar και τα υπόλοιπα τέσσερα είχαν πρόσθετο μαγνητίτη σε κλίμακα μικρομέτρων, ο οποίος συντέθηκε στο εργαστήριο με την μέθοδο της χημικής συγκαταβύθισης.

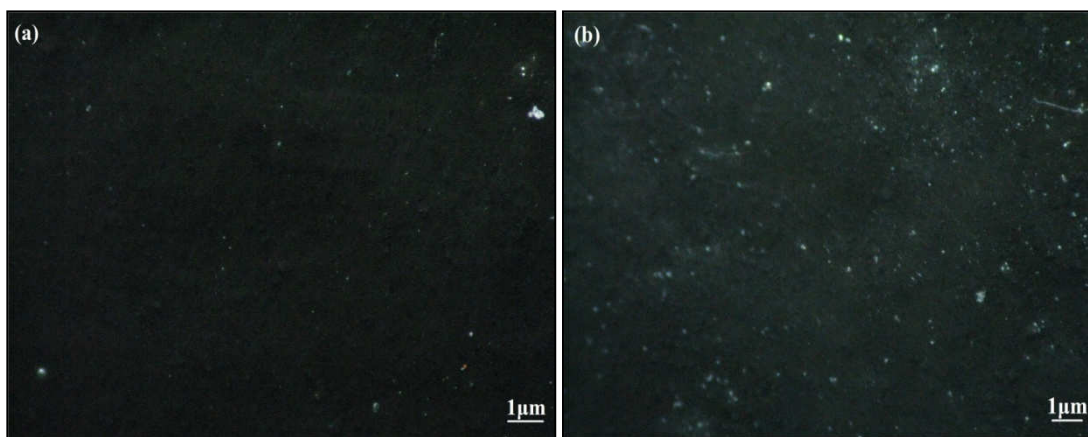
8.5.1 Ανάλυση με στερεοσκόπιο και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

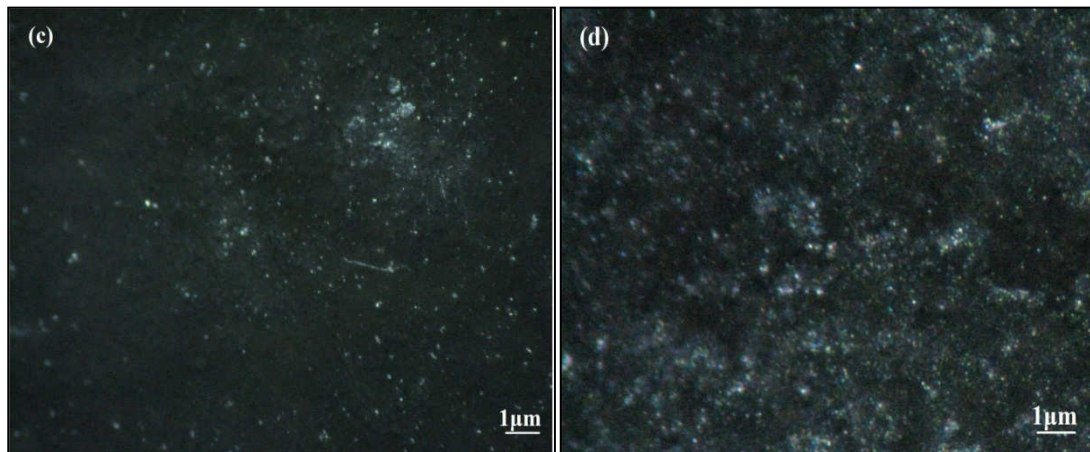
Όλες οι περιπτώσεις των δοκιμίων χαρακτηρίστηκαν με στερεοσκόπιο και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) προκειμένου να μελετηθεί η μορφολογία της επιφάνειάς τους καθώς και η συνοχή των σωματιδίων μαγνητίτη στο σύνθετο.

Πρωταρχικό ρόλο σε όλες τις περιπτώσεις συνθέτων υλικών παίζει η συνάφεια μήτρας και προσθέτου και πάνω από όλα η διαβροχή των σωματιδίων από την μήτρα. Όσο κατεβαίνουμε σε διαστάσεις από την μικροκλίμακα στην νανοκλίμακα η διαβροχή παίζει πολύ σημαντικό ρόλο όσο ανεβαίνουμε σε ποσοστά του προσθέτου προκειμένου να έχουμε το κατάλληλο σύνθετο υλικό χωρίς φυσαλίδες και κενά.



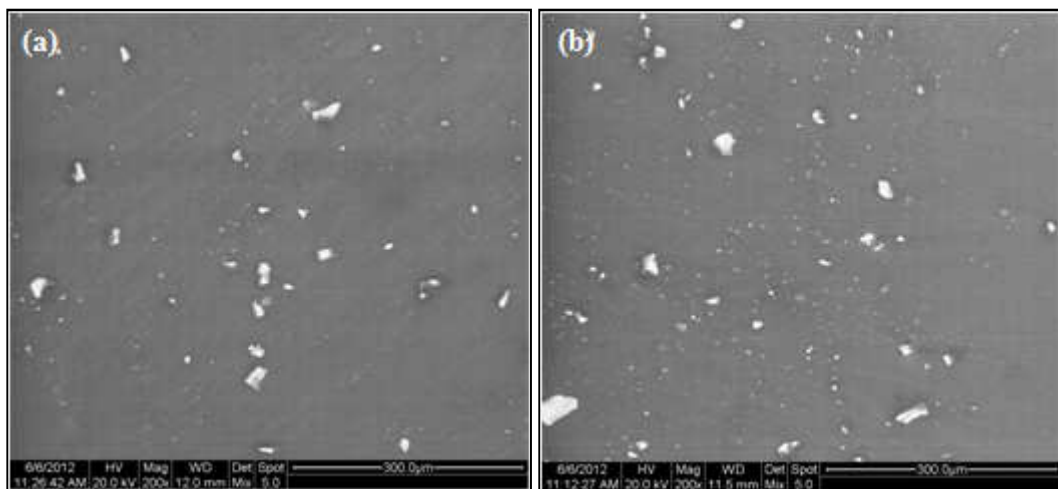
Εικόνα 23. Φωτογραφίες στερεοσκοπίου των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη (εργαστηριακός) σε περιεκτικότητες (a) 5% w/w, (b) 10% w/w, (c) 15% w/w, (d) 20% w/w, (Fe_3O_4 συντέθηκε με χημική συγκαταβύθιση στο εργαστήριο, $<1\mu\text{m}$ σε διάμετρο).

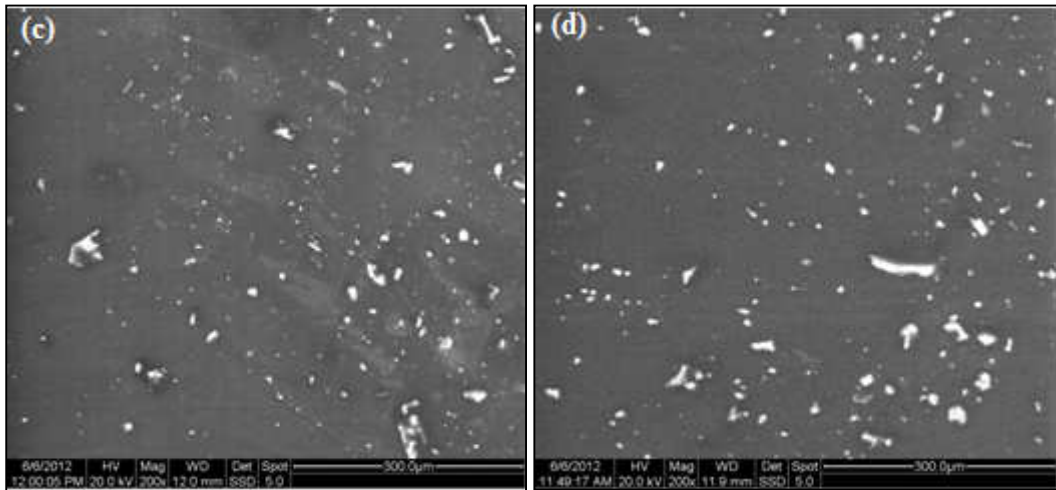




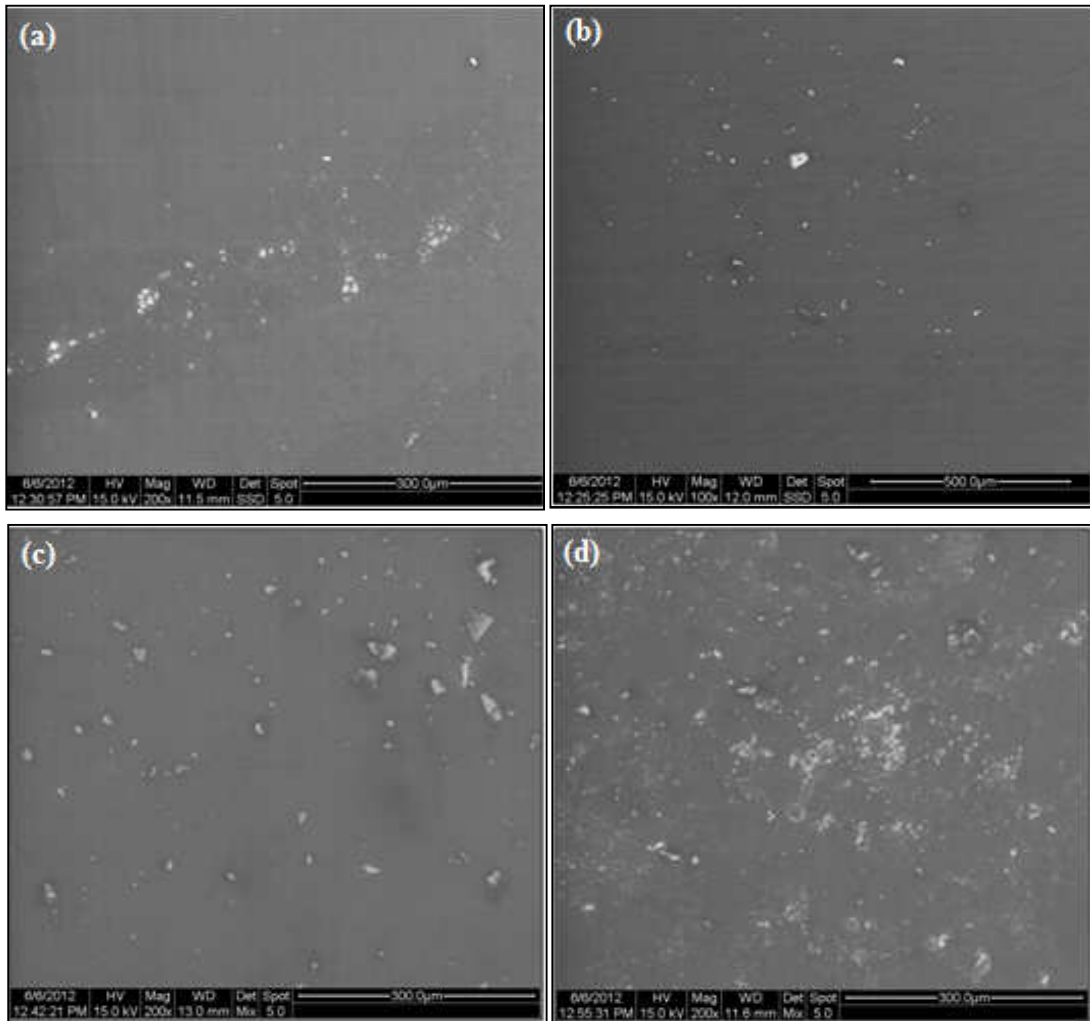
Εικόνα 24. Φωτογραφίες στερεοσκοπίου των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη σε περιεκτικότητες (a) 5% w/w, (b) 10% w/w, (c) 15% w/w, (d) 20% w/w, (Fe_3O_4 εμπορικός από την Alfa Aesar και 20-30nm σε διάμετρο).

Από τις παραπάνω φωτογραφίες που λάβαμε με το στερεοσκόπιο παρατηρούμε και για τις δύο περιπτώσεις προσθέτου μαγνητίτη (είτε εμπορικού είτε εργαστηριακού) ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητά του στο σύνθετο υλικό τόσο μικραίνει η απόσταση των σωματιδίων μέσα στην μήτρα. Έχουμε συσσωμάτωση των σωματιδίων μαγνητίτη μέσα στη μήτρα σε όλες τις περιπτώσεις συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη.





Εικόνα 25. Φωτογραφίες SEM των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη (εργαστηριακός) σε περιεκτικότητες (a) 5% w/w, (b) 10% w/w, (c) 15% w/w, (d) 20% w/w, (Fe_3O_4 συντέθηκε με χημική συγκαταβύθιση στο εργαστήριο, $<1\mu\text{m}$ σε διάμετρο).



Εικόνα 26. Φωτογραφίες SEM των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη (εμπορικός) σε περιεκτικότητες (a) 5% w/w, (b) 10% w/w, (c) 15% w/w, (d) 20% w/w, (Fe_3O_4 εμπορικός από την Alfa Aesar, 20-30nm σε διάμετρο).

Από τις παραπάνω φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης παρατηρούμε επίσης ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό του προσθέτου στο σύνθετο τόσο μικραίνει η απόσταση των σωματιδίων μέσα στη μήτρα του πολυεστέρα. Επίσης για την περίπτωση που το πρόσθετο είναι ο μαγνητίτης ο οποίος συντέθηκε στο εργαστήριο με την μέθοδο της χημικής συγκαταβύθισης σε κλίμακα μικρομέτρων παρατηρούμε στις φωτογραφίες αρκετά μεγάλα συσσωματώματα τα οποία οφείλονται στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ τους. Αντίθετα στην περίπτωση με πρόσθετο τον εμπορικό μαγνητίτη σε κλίμακα νανομέτρων τα συσσωματώματα είναι πολύ μικρότερα σε μέγεθος.

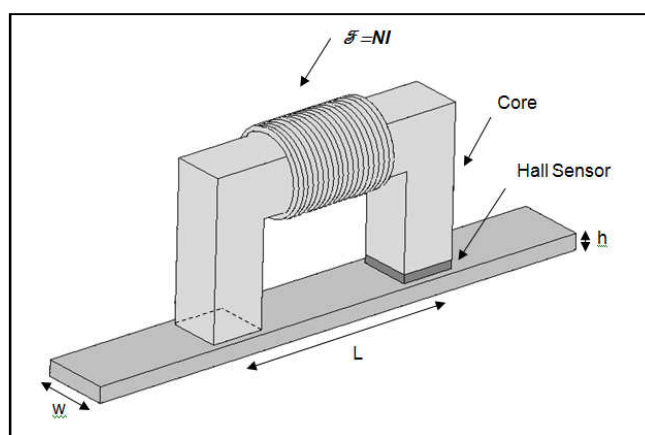
8.5.2 Μεταβολή της μαγνητικής αντίστασης συναρτήσει της παραμόρφωσης συνθέτων υλικών πολυεστέρα/μαγνητίτη

Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν υποβλήθηκαν σε μηχανική καταπόνηση (εφελκυσμό) ενώ ταυτόχρονα επιβαλλόταν ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

Το μέγεθος που μελετάται είναι η μαγνητική αντίσταση \mathcal{R} (*reluctance*) σε σχέση με την παραμόρφωση (strain) που υφίσταται το δοκίμιο.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενες παραγράφους προκειμένου να μετρηθεί η μεταβολή της μαγνητικής αντίστασης των δοκιμίων, αυτά πρέπει να αποτελούν μέρος ενός μαγνητικού κύκλωματος. Η μέτρηση της μεταβολής της μαγνητικής αντίστασης γίνεται παρεμβάλλοντας ένα αισθητήρα Hall (αισθητήρας πυκνότητας μαγνητικής ροής B) μεταξύ του δοκιμίου και του ηλεκτρομαγνήτη. Όταν το δοκίμιο υποβάλλεται σε εξωτερικές δυνάμεις αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του, καθώς και την μεταβολή της μαγνητικής του διαπερατότητας μ . Επιπλέον, η επιμήκυνση του δείγματος θα έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή της μέσης απόστασης μεταξύ των σωματιδίων και άρα τη μεταβολή της μαγνητικής διαπερατότητας του [7-9].

Στην εικόνα παρουσιάζεται σχηματικά το μαγνητικό κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 27. Το μαγνητικό κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της μεταβολής της μαγνητικής αντίστασης (ηλεκτρομαγνήτης και αισθητήρας Hall) [8].

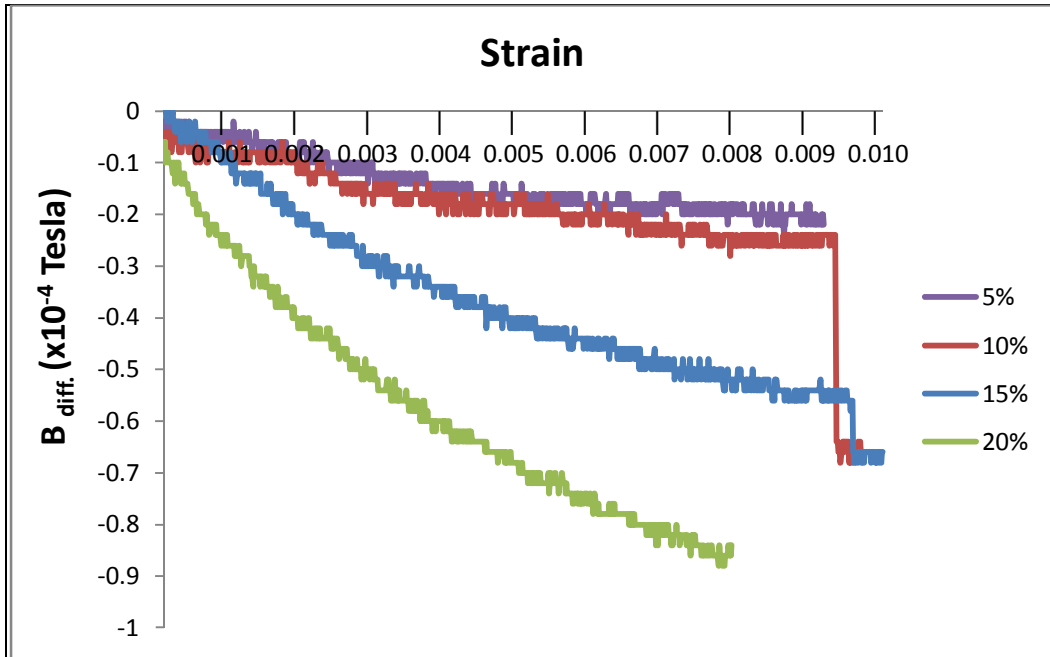
Η πειραματική διάταξη αποτελείται από την μηχανή εφελκυσμού INSTRON στην οποία τοποθετούμε το κάθε δοκίμιο ανά περίπτωση. Στη συνέχεια εφαρμόζουμε με

ελαστική ταινία επάνω στο δοκίμιο έναν ηλεκτρομαγνήτη και έναν αισθητήρα Hall αισθητήρας μέτρησης της μαγνητικής ροής) ώστε να δημιουργείται κλειστό μαγνητικό κύκλωμα. Το πηνίο του ηλεκτρομαγνήτη τροφοδοτείται με συνεχές ρεύμα (DC) δημιουργώντας μαγνητική ροή στο δοκίμιο [7-9]. Ο αισθητήρας Hall τύπου SS94A1 (General Purpose Sensitivity Ratiometric Linear Sensor) έχει προμηθευτεί από την εταιρία Honeywell. Τέλος το δοκίμιο υπόκειται εφελκυσμό με πολύ αργό ρυθμό και ταυτόχρονα του επιβάλλεται μαγνητικό πεδίο, με τη βοήθεια υπολογιστή καταγράφουμε την απόκριση του υλικού.

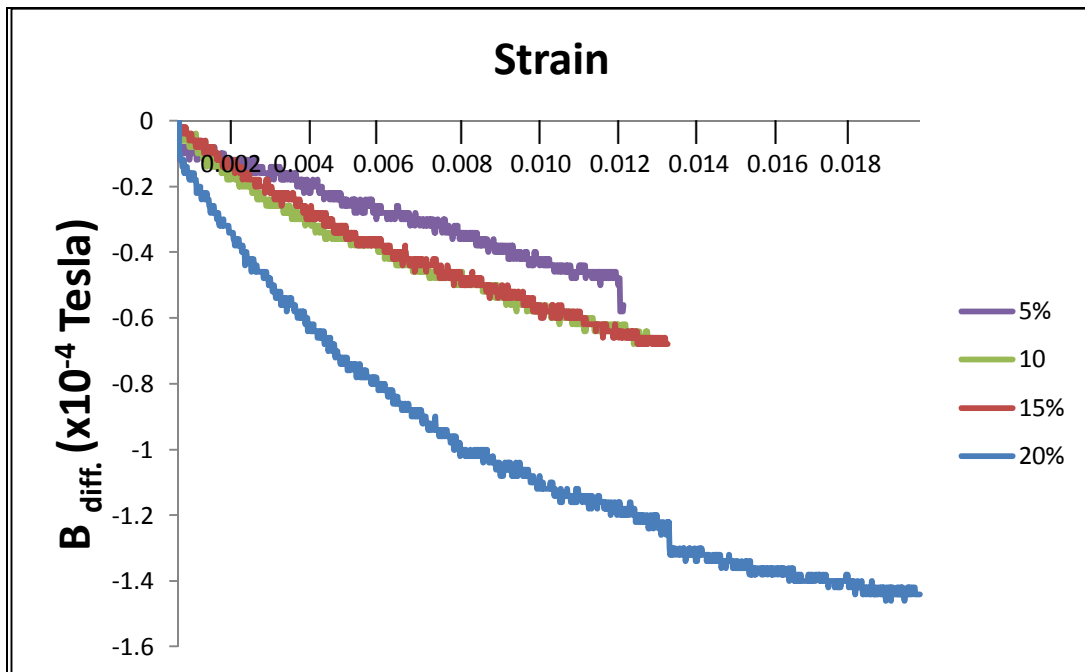


Εικόνα 28. Πείραμα εφελκυσμού στη μηχανή INSTRON με ταυτόχρονη επιβολή μαγνητικού πεδίου.

Ακολουθούν τα διαγράμματα της μεταβολής της πυκνότητας της μαγνητικής ροής σε σχέση με την παραμόρφωση (B_{diff} -strain) για τα δοκίμια πολυεστέρα/μαγνητίτη (εμπορικού ή εργαστηριακού) [7,9].



Σχήμα 22. Καμπύλες διαφοράς της μαγνητικής ροής συναρτήσει της παραμόρφωσης των δοκιμίων πολυεστέρα/μαγνητίτη (εργαστηριακός Fe_3O_4 , $<1\mu m$ σε διάμετρο) σε περιεκτικότητες 5% έως 20% (w/w).



Σχήμα 23. Καμπύλες διαφοράς της μαγνητικής ροής συναρτήσει της παραμόρφωσης των δοκιμίων πολυεστέρα/μαγνητίτη (εμπορικός Fe_3O_4 , 20-30nm σε διάμετρο) σε περιεκτικότητες 5% έως 20% (w/w).

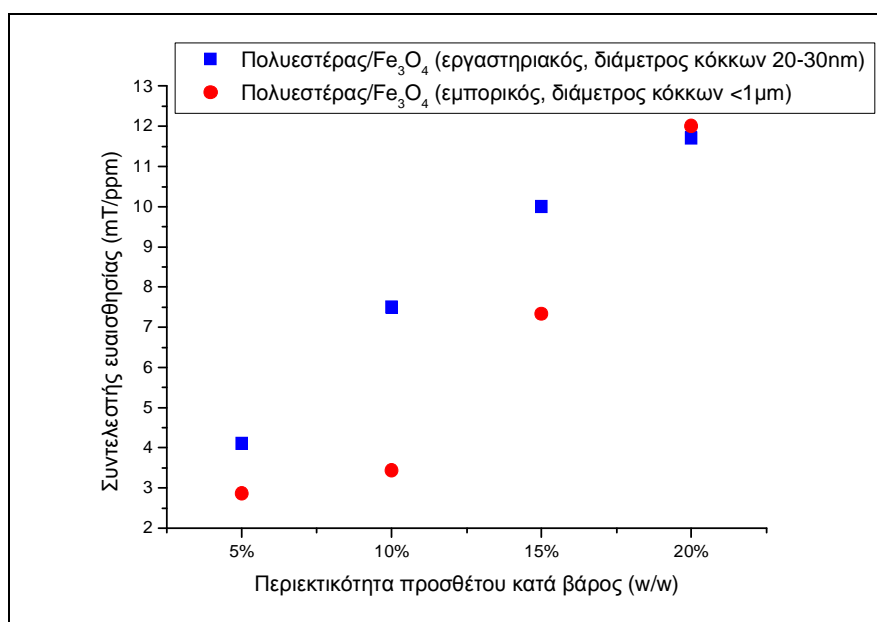
Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε την μείωση της μεταβολής της πυκνότητας της μαγνητικής ροής (B_{diff}) αναλόγως με την παραμόρφωση που υφίσταται το δοκίμιο κατά τον εφελκυσμό. Αυτό αποδεικνύει πως η μαγνητική ροή

μέσα στο υλικό μειώνεται, αντίθετα με την μαγνητική αντίσταση \mathcal{R} η οποία αυξάνεται με τον εφελκυσμό.

Και στις δύο περιπτώσεις προσθέτου παρατηρούμε την γραμμική συμπεριφορά για τα χαμηλότερα ποσοστά και την υπερβολική συμπεριφορά στα υψηλότερα ποσοστά του μαγνητίτη. Επίσης από τις καμπύλες υπολογίστηκε ο συντελεστής ευαισθησίας της απόκρισης του κάθε δοκιμίου με βάση την σχέση: $k = \Delta B / \Delta \epsilon$ (για την ελαστική περιοχή) για όλες τις περιπτώσεις συνθέτων μήτρας πολυεστέρα και πρόσθετο μαγνητίτη (εμπορικού ή εργαστηριακού) (σφάλμα μετρήσεων $\pm 5\%$) [7,9].

Πίνακας 17. Τιμές του συντελεστή ευαισθησίας της απόκρισης των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη (εμπορικού και εργαστηριακού)

Δοκίμιο Πολυεστέρα/ Fe_3O_4 (εμπορικός 20-30nm σε διάμετρο)	Συντελεστής ευαισθησίας: (mT/ppm)	Δοκίμιο Πολυεστέρα/ Fe_3O_4 (εργαστηριακός <1μm σε διάμετρο)	Συντελεστής ευαισθησίας: (mT/ppm)
5% (w/w)	4.10	5% (w/w)	2.86
10% (w/w)	7.50	10% (w/w)	3.43
15% (w/w)	10.00	15% (w/w)	7.33
20% (w/w)	11.70	20% (w/w)	12.00



Σχήμα 24. Μεταβολή του συντελεστή ευαισθησίας συναρτήσει περιεκτικότητας μαγνητίτη για τα σύνθετα πολυεστέρα/μαγνητίτη για δύο είδη κοκκομετρίας (νανοκλίμακα και μικροκλίμακα).

Τέλος παρατηρούμε ότι η απόκριση των μαγνητικών σωματιδίων του προσθέτου στο μαγνητικό πεδίο κατά τη διάρκεια εφελκυσμού, οφείλεται στο γεγονός ότι καθώς αυξάνεται η παραμόρφωση του δοκιμίου τόσο αυξάνεται η απόσταση των σωματιδίων του μαγνητίτη μέσα στην μήτρα με αποτέλεσμα να μην αλληλεπιδρούν το ένα με το άλλο και να παρατηρείται η μείωση στην μεταβολή της μαγνητικής ροής. Το φαινόμενο αυτό έχει αυξητική συμπεριφορά όσο αυξάνεται το ποσοστό του προσθέτου. Επίσης παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των σωματιδίων μαγνητίτη στη μήτρα τόσο αυξάνεται και η ευαισθησία του υλικού στην απόκρισή του στο εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Τα δύο είδη κοκκομετρίας μαγνητίτη δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές στην ευαισθησία τους, βέβαια ο μαγνητίτης σε νανοκλίμακα παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή του συντελεστή ευαισθησίας.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης των συνθέτων υλικών μήτρας πολυεστέρα με πρόσθετο σωματίδια μαγνητίτη αποδεικνύεται ότι μεταβάλλουν τις μαγνητικές τους ιδιότητες όταν υποβάλλονται σε μηχανική καταπόνηση. Αυτά τα σύνθετα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα στην εξωτερική επιφάνεια άλλων υλικών (πχ. άξονες πλοίων) με σκοπό να λειτουργούν ως ένας αισθητήριο στοιχείο που αντιλαμβάνεται την παραμόρφωση. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να ανιχνευθούν βλάβες και ατέλειες στη δομή των υλικών χωρίς να υπόκεινται σε καταστροφικό έλεγχο [9].

8.6 Μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών πολυεστέρα/μαγνητίτη σε χαμηλές περιεκτικότητες

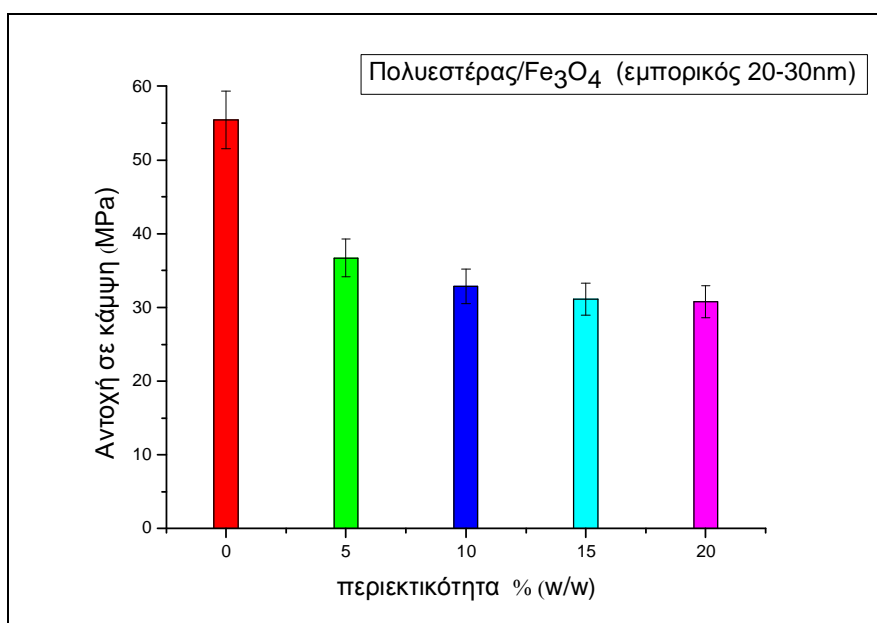
Εκτός από την μαγνητική απόκριση του προσθέτου μαγνητίτη σε δύο είδη κοκκομετρίας στα σύνθετα, μελετήθηκαν και οι μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη σε δοκιμές αντοχής σε κάμψη και διάτμηση. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για αυτού του είδους τις μετρήσεις αντοχής είναι η διάταξη τριών σημείων με τη χρήση επιμηκυνσιομέτρου τύπου TIEDEMANN όπως έχει περιγραφεί αναλυτικά στις παραπάνω παραγράφους.

8.6.1 Αντοχή σε κάμψη

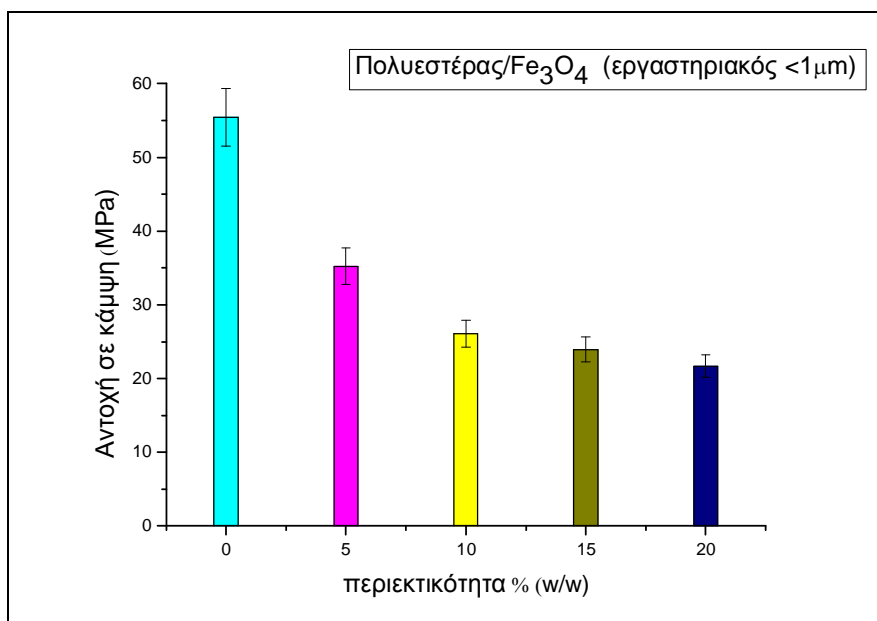
Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις αντοχής σε κάμψη των συνθέτων πολυεστέρα μαγνητίτη (εργαστηριακού <math><1\mu\text{m}</math> σε διάμετρο) σε περιεκτικότητες 5%, 10%, 15% και 20% κατά βάρος, καθώς και των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη (εμπορικού 20-30nm σε διάμετρο) σε περιεκτικότητες 5%, 10%, 15% και 20% κατά βάρος. Ακολουθεί ο συγκεντρωτικός πίνακας.

Πίνακας 18. Αντοχή σε κάμψη των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη για δύο περιπτώσεις κοκκομετρίας.

περιεκτικότητα προσθέτου % (w/w)	πολυεστέρας/μαγνητίτης (εμπορικός 20-30nm σε διάμετρο)	Περιεκτικότητα προσθέτου % (w/w)	πολυεστέρας/μαγνητίτης (εργαστηριακός <1μm σε διάμετρο)
0%	55.45 MPa	0%	55.45 MPa
5%	36.70 MPa	5%	35.25 MPa
10%	32.86 MPa	10%	26.09 MPa
15%	31.10 MPa	15%	23.97 MPa
20%	30.79 MPa	20%	21.67 MPa



Σχήμα 25. Τιμές αντοχής σε κάμψη των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη (εμπορικού) για περιεκτικότητες 0% έως 20% κατά βάρος.



Σχήμα 26. Τιμές αντοχής σε κάμψη των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη (εργαστηριακού) για περιεκτικότητες 0% έως 20% κατά βάρος.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα της αντοχής σε κάμψη για τα σύνθετα πολυεστέρα/μαγνητίτη και για τις δύο περιπτώσεις κοκκομετρίας (νανοκλίμακα και μικροκλίμακα) παρατηρείται μείωση στην αντοχή σε σχέση με την αντοχή του σκέτου πολυεστέρα στα 55.45 MPa.

Με περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του προσθέτου στην μήτρα για την περίπτωση του εμπορικού μαγνητίτη (νανοκλίμακα) δεν φαίνεται σημαντική μεταβολή της αντοχής σε κάμψη έως 20%(w/w). Αντίθετα για τα σύνθετα υλικά με πρόσθετο τον εργαστηριακό μαγνητίτη (μικροκλίμακα), παρατηρείται σταδιακή μείωση της αντοχής σε κάμψη όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του προσθέτου στη μήτρα. Αυτό οφείλεται στο ότι υπάρχουν αρκετά μεγάλα συσσωματώματα του μαγνητίτη (μικροκλίμακα) τα οποία οδηγούν σε αρκετά κενά μέσα στο σύνθετο υλικό.

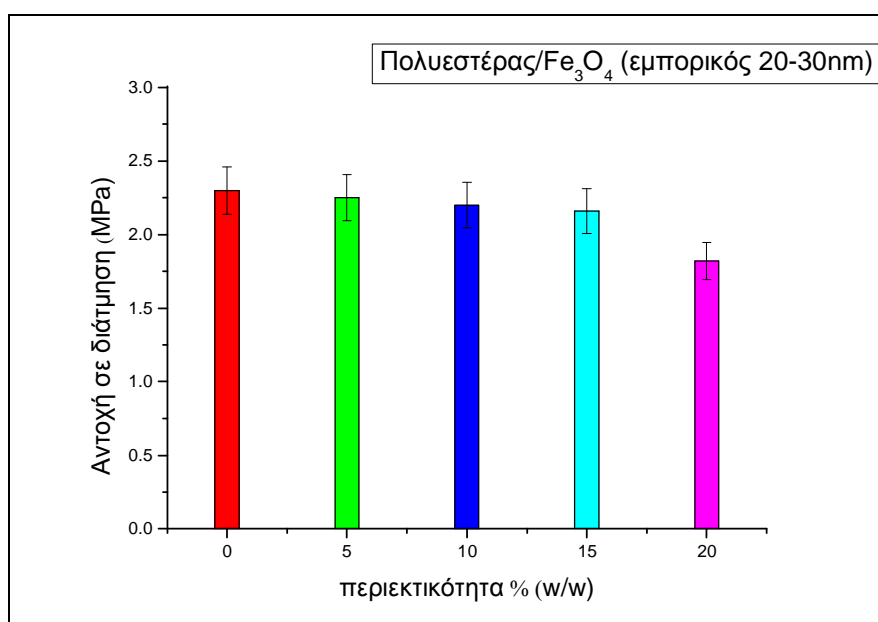
Τα σύνθετα υλικά μήτρας πολυεστέρα και πρόσθετο μαγνητίτη (μικροκλίμακα) επηρεάζει περισσότερο τις μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου σε σχέση με τα νανοσωματίδια μαγνητίτη (εμπορικός, νανοκλίμακα) τα οποία έχουν καλύτερη διασπορά μέσα στο σύνθετο και δεν επηρεάζουν έντονα τις μηχανικές ιδιότητες. Το σφάλμα που υπεισέρχεται στις μετρήσεις είναι της τάξης του $\pm 7\%$.

8.6.2 Αντοχή σε διάτμηση

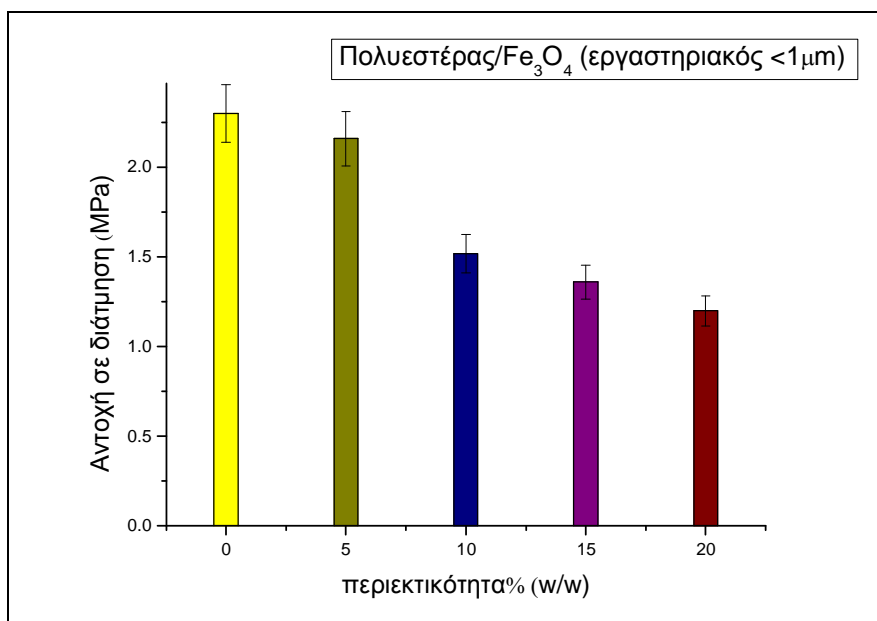
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις αντοχής σε διάτμηση των συνθέτων πολυεστέρα μαγνητίτη (εργαστηριακού $<1\mu\text{m}$ σε διάμετρο) σε περιεκτικότητες 5%, 10%, 15% και 20% κατά βάρος, καθώς και των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη (εμπορικού 20-30nm σε διάμετρο) σε περιεκτικότητες 5%, 10%, 15% και 20% κατά βάρος. Ακολουθεί ο συγκεντρωτικός πίνακας.

Πίνακας 19. Αντοχή σε διάτμηση σύνθετα πολυεστέρα/μαγνητίτη για δύο περιπτώσεις κοκκομετρίας.

περιεκτικότητα προσθέτου % (w/w)	πολυεστέρας/μαγνητίτης (εμπορικός 20-30nm σε διάμετρο)	περιεκτικότητα προσθέτου % (w/w)	πολυεστέρας/μαγνητίτης (εργαστηριακός <1μm σε διάμετρο)
0%	2.30MPa	0%	2.30MPa
5%	2.25 MPa	5%	2.16 MPa
10%	2.20 MPa	10%	1.52 MPa
15%	2.16 MPa	15%	1.36 MPa
20%	1.82 MPa	20%	1.20 MPa



Σχήμα 27. Τιμές αντοχής σε διάτμηση των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη (εμπορικού) για περιεκτικότητες 0% έως 20% κατά βάρος.



Σχήμα 28. Τιμές αντοχής σε διάτμηση των συνθέτων πολυεστέρα/μαγνητίτη (εργαστηριακού) για περιεκτικότητες 0% έως 20% κατά βάρος.

Όπως παρατηρήθηκε από τα αποτελέσματα της αντοχής σε κάμψη έτσι και από τα παραπάνω αποτελέσματα αντοχής σε διάτμηση τα σύνθετα υλικά μήτρας πολυεστέρα με πρόσθετο μαγνητίτη για δύο είδη κοκκομετρίας έδειξαν την ίδια συμπεριφορά. Τα σύνθετα με πρόσθετο νανοσωματίδια μαγνητίτη δεν επηρεάζουν σημαντικά την αντοχή σε διάτμηση του συνθέτου υλικού σε περιεκτικότητα έως και 20%(w/w).

Αντίθετα για τα σύνθετα υλικά με πρόσθετο τα μικροσωματίδια μαγνητίτη παρατηρούμε την σταδιακή μείωση της αντοχής σε διάτμηση όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του προσθέτου έως και 20%(w/w). Αυτό όπως ήδη έχει αναφερθεί οφείλεται στα μεγαλύτερα συσσωματώματα μαγνητίτη (μικροκλίμακα) που δημιουργούνται στη μήτρα του πολυεστέρα με αποτέλεσμα να δημιουργούνται κενά και ατέλειες στο σύνθετο υλικό.

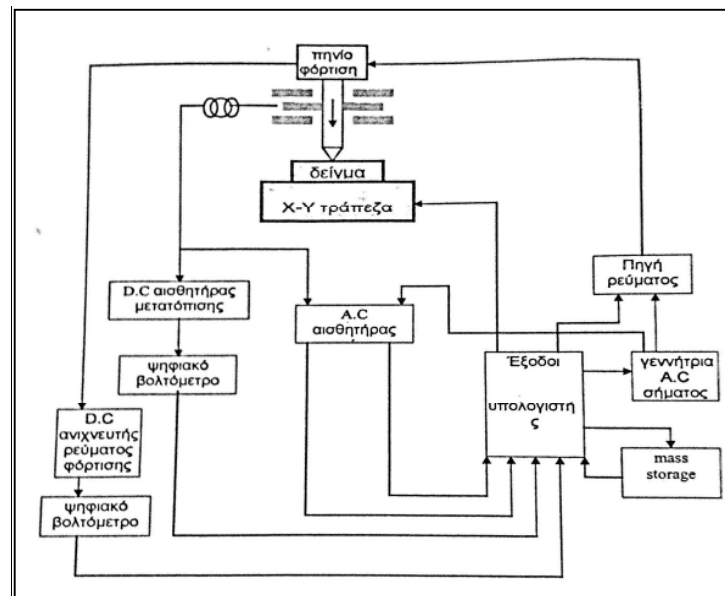
8.7 Μετρήσεις νανοσκληρομέτρησης (nanoindentation) των συνθέτων υλικών πολυεστέρα/μαγνητίτη

Η σκληρομέτρηση (indentation) αποτελεί τη δημοφιλέστερη και πλέον εύχρηστη τεχνική προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών. Τις δύο τελευταίες δεκαετίες, η ανάπτυξη τεχνολογίας καταγραφής φορτίων και μετατοπίσεων καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης, οδήγησε στη χρήση ανάλογων πειραμάτων στη νανοκλίμακα. Συγκεκριμένα, στις μέρες μας έχει επιτευχθεί χρήση φορτίων nN και ανίχνευση μετατοπίσεων περίπου 0.1nm, καθιστώντας τη νανοσκληρομέτρηση (nanoindentation) ως την κυρίαρχη μέθοδο προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων υλικών, όπως λεπτά υμένα και επικαλύψεις, και διατάξεων με πάχος μερικές δεκάδες nm.

Με τη χρήση διατάξεων μέτρησης νανομηχανικών ιδιοτήτων στη νανοκλίμακα και μέσω των λαμβανόμενων καμπυλών φόρτισης-αποφόρτισης είναι δυνατός ο προσδιορισμός της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας υλικών ελάχιστου

όγκου. Επίσης, με τη χρήση αισθητήρα επαπτομενικής δύναμης διενεργούνται πειράματα εγχάραξης κατά μήκος της επιφάνειας των δοκιμίων με σκοπό τον προσδιορισμό των τριβολογικών τους ιδιοτήτων.

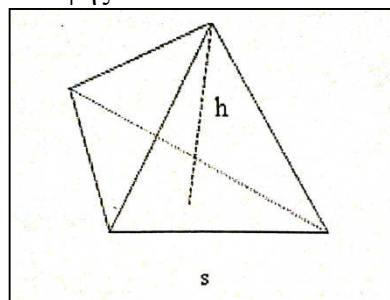
Η διάταξη νανοδιείσδυσης είναι ένα σύγχρονο όργανο εκτέλεσης πειραμάτων νανοδιείσδυσης. Βασικά χαρακτηριστικά της είναι η υψηλή διακριτική του ικανότητα στη μετατόπιση της ακίδας (0.04nm), ενώ το μέγιστο βάθος διείσδυσης είναι 5μm, και το εφαρμοζόμενο φορτίο (1nN) με μέγιστη τιμή φορτίου 30mN. Τα δείγματα τοποθετούνται σε ειδικές θέσεις πάνω στη X-Y τράπεζα, η κίνηση της οποίας ελέγχεται με υπολογιστή. Μετακινώντας το δειματοφορέα φέρεται η στήλη, στην οποία στηρίζεται η ακίδα, επάνω στο δείγμα. Εποπτεύεται η επιφάνεια του υλικού με Μικροσκόπιο Σάρωσης Ακίδας (επιφάνεια σάρωσης 10-20 μm, ρυθμός σάρωσης 1-2 Hz) και επιλέγονται οι θέσεις στις οποίες θα πραγματοποιηθεί η νανοδιείσδυση [10].



Σχήμα 29. Διάγραμμα της διάταξης νανοδιείσδυσης [10].

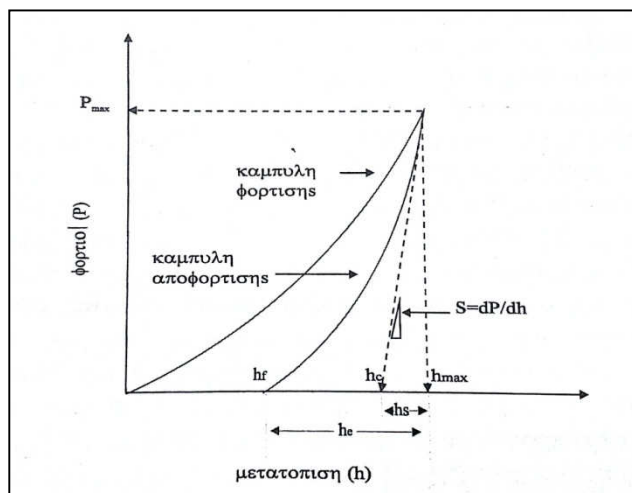
Η ακίδα είναι ένα διαμάντι γεωμετρίας Berkovich (πυραμίδα τριών επιπέδων) και βρίσκεται στο κάτω ελεύθερο άκρο της στήλης. Τα γεωμετρικά της χαρακτηριστικά είναι τα ακόλουθα:

- $S/h = 7.5315$
- Προβαλλόμενη Επιφάνεια $A: A=f(h)$
- Γωνία Κεντρικού Άξονα 65.3°
- Ισοδύναμη Κωνική Γωνία 70.32°
- Ακτίνα Επαφής N/A



Εικόνα 29. Ακίδα γεωμετρίας Berkovich [10].

Κατά την εκτέλεση συμβατικού πειράματος νανοδιείσδυσης, λαμβάνονται καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης (Εικόνα 31) δηλαδή φορτίου P συναρτήσει του βάθους διείσδυσης, h της ακίδας στο δείγμα. Με επεξεργασία αυτών, προσδιορίζονται η ακαμψία S (Stiffness) των δειγμάτων και στη συνέχεια οι μηχανικές τους ιδιότητες.



Εικόνα 30. Καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης σε συμβατικό πείραμα νανοδιείσδυσης [10].

Στις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης διακρίνονται τα ακόλουθα κρίσιμα μεγέθη:

- H_{max} : Μέγιστο βάθος διείσδυσης της ακίδας
- P_{max} : Μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο
- h_f : Τελικό παραμένον βάθος διείσδυσης στο υλικό μετά την αποφόρτιση
- h_c : Βάθος επαφής υλικού και ακίδας μετά την αποφόρτιση
- h_e : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος κατά την αποφόρτιση
- h_s : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος δίχως επαφή με την ακίδα

Αρχικά υπολογίζεται η ακαμψία από τη γραμμική περιοχή της καμπύλης αποφόρτισης σύμφωνα με τη σχέση:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (1)$$

Όπως αναφέρθηκε, η ακαμψία είναι η κρίσιμη ποσότητα, μέσω της οποίας υπολογίζεται τόσο το μέτρο της ελαστικότητας E , όσο και η σκληρότητα H των υλικών.

Η πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή για το μέτρο ελαστικότητας E του δείγματος δίνεται από τη σχέση :

$$S = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \cdot \sqrt{A} \cdot E_r \quad (2)$$

όπου

S είναι η ακαμψία (Stiffness)

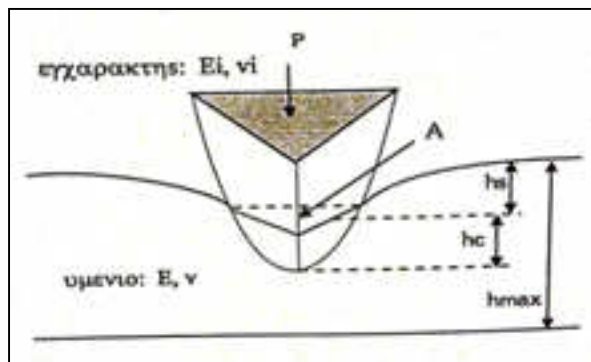
A είναι η επιφάνεια επαφής η οποία είναι συνάρτηση της μορφής $A=f(h_c)$, (όπου h_c το βάθος επαφής)

Η σχέση αυτή προέκυψε από θεώρηση κυλινδρικής ακίδας και εφαρμόζεται σε περιπτώσεις που το αρχικό τμήμα (10%) της αποφόρτισης είναι γραμμικό. Το βάθος επαφής h_c υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση : $h_c = h_{max} - h_s$.

Η ελαστική μετατόπιση h_s του δείγματος, χωρίς να είναι σε επαφή το υλικό με την ακίδα προκύπτει από την σχετική θεώρηση του Sneddon [10]. Έτσι έχουμε:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (3)$$

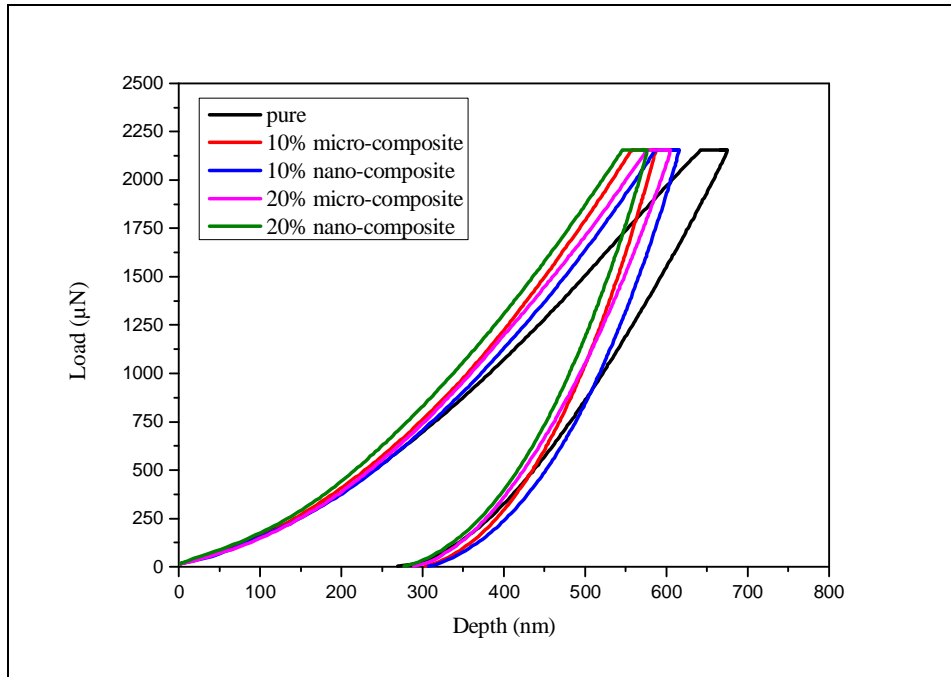
όπου ε συντελεστής εξαρτώμενος από τη γεωμετρία της ακίδας (για την Berkovich $\varepsilon=0.75$).



Εικόνα 31. Σχηματική αναπαράσταση πειράματος νανοδιείσδυσης [10].

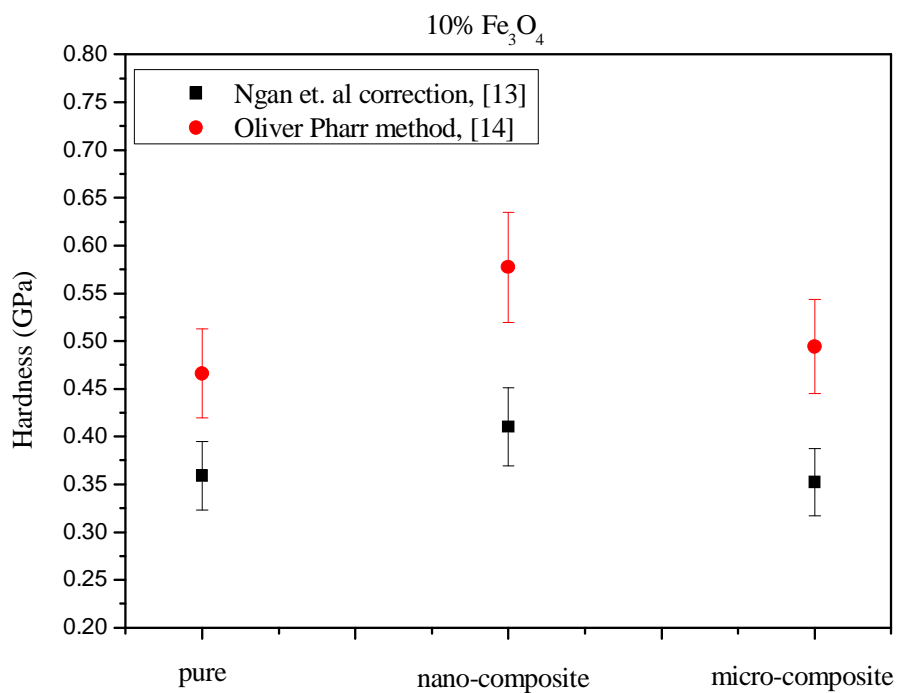
Στη συνέχεια της παρούσας διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις νανοσκληρομέτρησης των δειγμάτων α) πολυεστέρα/μαγνητίτη (Fe_3O_4 εμπορικός σε νανοκλίμακα) και β) πολυεστέρα/μαγνητίτη (Fe_3O_4 εργαστηριακός σε μικροκλίμακα) για περιεκτικότητες 10%(w/w) και 20%(w/w) καθώς και της σκέτης μήτρας πολυεστέρα, προκειμένου να μελετηθούν περεταίρω οι μηχανικές τους ιδιότητες.

Σε όλα τα πειράματα νανοσκληρομέτρησης χρησιμοποιήθηκε η ακίδα τύπου Berkovich (πυραμίδα τριών επιπέδων), με μέση τιμή ακτίνας καμπυλότητας περίπου 100 nm. Παρακάτω ακολουθούν οι καμπύλες μετρήσεων που προέκυψαν από τα πειράματα νανοσκληρομέτρησης.

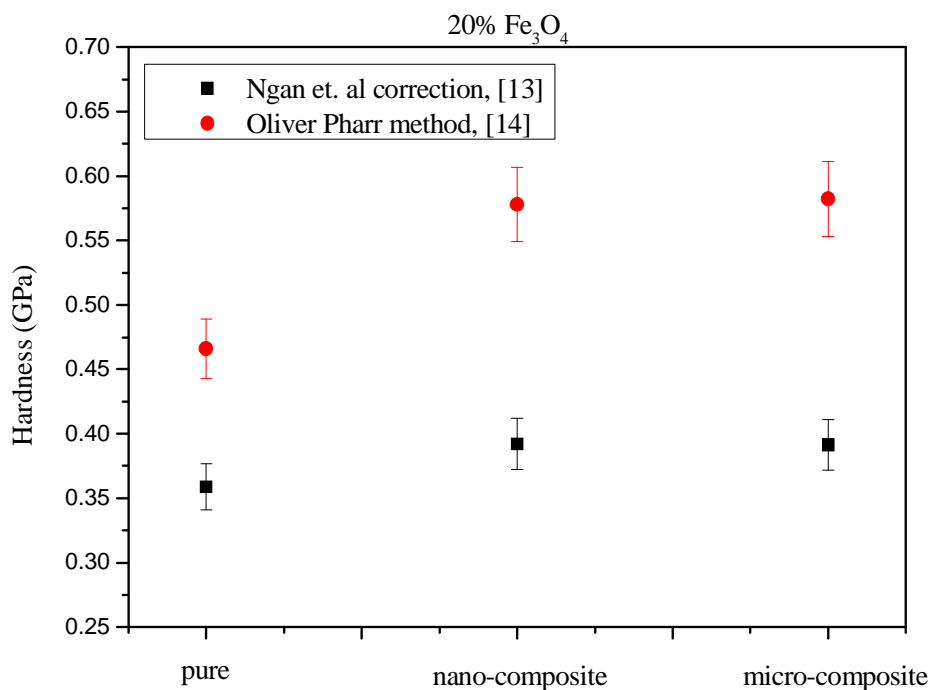


Σχήμα 30. Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης του πειράματος νανοσκληρομέτρησης, της μήτρας πολυεστέρα και των συνθέτων υλικών πολυεστέρα/μαγνητίτη για μέγιστο φορτίο 2125 μN .

Όταν ο πολυεστέρας παραμορφώνεται, ένα μέρος της ενέργειας μπορεί να αποθηκευτεί με τη μορφή της δυναμικής ενέργειας, ενώ το άλλο μέρος διαχέεται με τη μορφή θερμότητας [11]. Οι καμπύλες μέτρησης φόρτισης-αποφόρτισης (**Σχήμα 29**), επηρεάζονται από την τοπολογία της επιφάνειας επαφής (μέρος αρχικής φόρτισης). Η επίπεδη αύξηση στις καμπύλες μέτρησης σημαίνει ότι η ακίδα βρίσκεται πιθανόν σε μια κορυφή "λόφος", ενώ η απότομη αύξηση υποδηλώνει την ύπαρξη "κοιλιάδας" στην επιφάνεια του δοκιμίου. Είναι φανερό ότι η σκέτη μήτρα του πολυεστέρα έχει την "μαλακότερη" μηχανική συμπεριφορά δεδομένου ότι οι καμπύλες φόρτισης μετατοπίζονται προς τα επάνω συναρτήσει της περιεκτικότητας του προσθέτου μαγνητίτη στα σύνθετα υλικά μήτρας πολυεστέρα (και για τις δύο περιπτώσεις κοκκομετρίας) [12].



Σχήμα 31. Τιμές της σκληρότητας της μήτρας σκέτου πολυεστέρα και των συνθέτων υλικών πολυεστέρα/Fe₃O₄ (νανοσύνθετα, μικροσύνθετα) για την περιεκτικότητα μαγνητίτη 10%(w/w).



Σχήμα 32. Τιμές της σκληρότητας της μήτρας σκέτου πολυεστέρα και των συνθέτων υλικών πολυεστέρα/Fe₃O₄ (νανοσύνθετα, μικροσύνθετα) για την περιεκτικότητα μαγνητίτη 20%(w/w).

Από τους υπολογισμούς των τιμών σκληρότητας με βάση την κλίση των καμπυλών αποφόρτισης (μετρήσεις νανοσκληρομέτρησης) προκύπτει ότι το σύνθετο υλικό μήτρας πολυεστέρα και πρόσθετο νανοσωματίδια μαγνητίτη (διάμετρος κόκκου 20-30nm) παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή σκληρότητας σε σχέση με την σκληρότητα του προσθέτου σε μικρο-κλίμακα. Η σκέτη μήτρα πολυεστέρα είναι το μαλακότερο υλικό και έχει παραπλήσια τιμή σκληρότητας με αυτή του συνθέτου με πρόσθετο μαγνητίτη με διάμετρο κόκκου <math><1\mu\text{m}</math> [12]. Οι υπολογισμοί των τιμών της σκληρότητας πραγματοποιήθηκαν με επεξεργασία των πειραματικών τιμών σε συνδυασμό με τις θεωρητικές σχέσεις (1)-(3) (θεωρία Sneddon, μέθοδος Oliver and Pharr [13] και το μοντέλο Ngan et.al.[14]).

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Leander W. Matsch, Capacitors, Magnetic circuits and Transformers, Prentice-Hall. Inc. Englewood Cliffs N.J. 1964.
- [2] S.Karagiovanaki, K.G.Efthimiadis, A.Christopoulos, L.Zoumpoulakis, E.Hristoforou, Magnetic relaxation studies in polymer – magnetic oxide composites, (submitted on Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2013).
- [3] P. Tartay, M.D. Morales, J. Of Physics, 36 (13) (2003) 182-197.
- [4] R.M. Cornell, U.Schwrtmann, The Iron Oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses, 2nd Edition Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [5] A.S. Teja, P.Y. Koh, Progress in crystal growth and characterization of materials, 55 (2009), 22-45.
- [6] T.Neuberger, B.Schopf, J. of Magnetism and Magnetic Materials, 293 (1) (2005) 483-496.
- [7] S.Karagiovanaki, L.Zoumpoulakis, Investigation of strain sensing properties of polyester/magnetite composite materials, Key Engineering Materials, Vol.543 (2013), pp 464-467.
- [8] A.Christopoulos, E.Hristoforou and G.Tsamaspheos, Strain sensing capabilities of iron/epoxy composites, Smart Mater.Struct. 21 (2012) 085030 (7pp.)
- [9] S.Karagiovanaki, K.G.Efthimiadis, A.Christopoulos, L.Zoumpoulakis, E.Hristoforou, A new magnetic method for strain measurement in rotating axles, (submitted on Sensor Letters 2013).
- [10] K.A.Χαριτίδης, ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ & ΝΑΝΟΎΛΙΚΑ, Σύνθεση, Ιδιότητες & Εφαρμογές, Αθήνα 2012, Σχολή Χημ.Μηχανικών ΕΜΠ.
- [11] Huang Gu. Dynamic mechanical analysis of the seawater treated glass/polyester composites, Mater Des. 2009, 30 (7) pp.2774-2777.
- [12] D.A. Dragatogiannis, D. K. Perivoliotis, C.A.Charitidis*, S. Karagiovanaki, L. Zoumpoulakis, Nanoindentation and dynamic mechanical analysis of polyester magnetic composites, (submitted in International Journal "Composites Part B: Engineering")
- [13] Sneddon IN. Boussinesq's problem for a rigid cone, Proc. Cambridge Philos. Soc., 1948, 44, pp.492-507.
- [14] Ngan AHW, Wang HT, Tang B., Sze KY., Correcting power-law viscoelastic effects in elastic modulus measurement using depth-sensing indentation. Int. J. Solids Struct., 2004, 42, pp.1831-1846.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο

“Γενικά συμπεράσματα - Εφαρμογές, Προτάσεις μελλοντικής ερευνητικής δραστηριότητας”

9.1 Γενικά Συμπεράσματα-Εφαρμογές

Όπως περιγράφηκε στα προηγούμενα κεφάλαια στην συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή συντέθηκαν διάφορες περιπτώσεις συνθέτων μαγνητικών υλικών πολυμερικής μήτρας (θερμοπλαστικής ή θερμοσκληρυνόμενης) και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου (μαγνητίτη, αιματίτη και μαγκεμίτη) προκειμένου να μελετηθούν οι ιδιότητές τους ώστε να είναι ικανά να χρησιμοποιηθούν σε πλήθος εφαρμογών.

Συγκεκριμένα μελετήθηκαν δύο διαφορετικές μορφές συνθέτων μαγνητικών υλικών:

Στο ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο πραγματοποιήθηκε η μελέτη της σύνθεσης και του χαρακτηρισμού των μικροσφαιρών πολυμερικής μήτρας με πρόσθετο τρεις περιπτώσεις οξειδίων του σιδήρου (μαγνητίτη Fe_3O_4 (20-30nm), αιματίτη $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (40-60nm), μαγκεμίτη $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (440nm) σε κλίμακα νανομέτρων). Ειδικά για την σύνθεση των υλικών επιλέχθηκε η τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος η οποία μας δίνει πολυμερικές σφαίρες σε κλίμακα από 10 - 1000 μm με σκοπό την ενσωμάτωση των οξειδίων του σιδήρου σε αυτές και την δημιουργία σύνθετων μαγνητικών υλικών. Συντέθηκαν δυο διαφορετικές πολυμερικές μήτρες: το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) ή (PMMA) και το πολυστυρένιο-διβυνιλοβενζόλιο ή (PS-DVB) οι οποίες λόγω των ιδιοτήτων τους χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές στην καθημερινότητά μας. Τα οξείδια του σιδήρου προστέθηκαν στο σύστημα πολυμερισμού σε διάφορες περιεκτικότητες προκειμένου να εγκλεισθούν στη μήτρα. Το όριο της προσθήκης τους στις μήτρες του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και του πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου στο συγκεκριμένου είδος πολυμερισμού είναι $\leq 5.00\text{wt}\%$.

Επίσης, όλες οι περιπτώσεις μαγνητικών μικροσφαιρών (πολυμερούς/οξειδίου του σιδήρου) χαρακτηρίστηκαν με διάφορες τεχνικές προκειμένου να μελετηθεί η κρυσταλλικότητά τους, η δομή τους, η μορφολογία της επιφάνειάς τους και η απόκρισή τους σε επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα όλων των περιπτώσεων συνθέτων μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου και πρόσθετο τα τρία οξείδια του σιδήρου παρατηρούνται τα εξής:

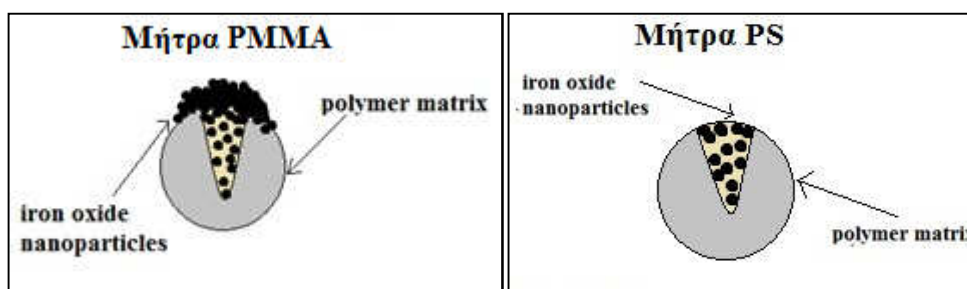
- Στην περίπτωση που πρόσθετο είναι ο μαγνητίτης έχουμε τον καλύτερο εγκλεισμό του από τη μήτρα του πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου καθώς και μεγαλύτερη απόδοση στον πολυμερισμό όσο αυξάνεται το ποσοστό ενσωμάτωσης του. Η μήτρα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) δεν εγκλείει ολόκληρη την ποσότητα μαγνητίτη στο εσωτερικό της και το ποσοστό

ενσωμάτωσης του είναι αρκετά χαμηλότερο. Επίσης η απόδοση του πολυμερισμού είναι αρκετά χαμηλότερη, σε σύγκριση με αυτή της μήτρας πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου, λόγω της εμφάνισης του φαινομένου της αυτοεπιτάχυνσης ή φαινόμενο Trommsdorff .

- Για τις περιπτώσεις προσθέτου αιματίτη και μαγκεμίτη παρατηρείται ότι στα ποσοστά ενσωμάτωσής τους έχουμε την ίδια συμπεριφορά ως προς την έγκλεισή τους από τις μήτρες πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου. Η απόδοση του πολυμερισμού είναι υψηλότερη κατά τον πολυμερισμό με μήτρα το πολυστυρένιο-διβυνιλοβενζόλιο.
- Γενικά σε όλες τις περιπτώσεις των οξειδίων του σιδήρου παρατηρήθηκε ότι η βέλτιστη τιμή προσθήκης τους στη διάρκεια του πολυμερισμού είναι το όριο των $\leq 5.00\text{wt}\%$ ώστε να καταφέρνει να εγκλεισθεί στη μήτρα και να μην καθιζάνει στον πυθμένα του αντιδραστήρα.
- Από τις εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM και του Οπτικού μικροσκοπίου παρατηρείται η έντονη συσσωμάτωση των οξειδίων του σιδήρου στην εξωτερική επιφάνεια των μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) όσο αυξάνεται το ποσοστό ενσωμάτωσής τους στη μήτρα. Σε αντίθεση με τις μικρόσφαιρες μήτρες πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου όπου το πρόσθετο εγκλείεται καλύτερα στο εσωτερικό τους και δεν συσσωματώνεται έντονα στην εξωτερική επιφάνεια.
- Από τις μαγνητικές μετρήσεις και των δύο ειδών θερμοπλαστικών μητρών α) το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) ή PMMA και β) το πολυστυρένιο-διβυνιλοβενζόλιο ή PS-DVB και πρόσθετο μαγνητίτη, παρατηρείται η αναμενόμενη απόκρισή τους σε σχέση με το μαγνητικό πεδίο. Η συμπεριφορά τους είναι ίδια με αυτή του σκέτου φερρίτη μαγνητίτη με μειωμένη τιμή μαγνήτισης λόγω της πολυμερικής μήτρας.
- Με βάση τις μαγνητικές μετρήσεις των μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πρόσθετο μαγνητίτη παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητά του στη μήτρα τόσο αυξάνεται η τιμή της μαγνήτισης του υλικού και μαλακώνει ο βρόχος υστέρησης (λεπταίνει). Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις γειτνίασης των σωματιδίων του μαγνητίτη τα οποία βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια των μικροσφαιρών. Τα υλικά αυτά είναι περισσότερο “μαγνητικά μαλακά” [1].
- Αντίθετα από τους βρόχους υστέρησης των μικροσφαιρών πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου και πρόσθετο μαγνητίτη λόγω του ότι το μαγνητικό υλικό εγκλείεται στο εσωτερικό της μήτρας και δεν συσσωματώνεται στην

εξωτερική επιφάνεια τα σωματίδια βρίσκονται διάσπαρτα στο εσωτερικό και δεν "αισθάνεται" το ένα την παρουσία του άλλου με αποτέλεσμα να έχουμε αρκετά μειωμένη τιμή μαγνήτισης και φαρδύ βρόχο υστέρησης. Αυτά τα σύνθετα υλικά είναι "μαγνητικά σκληρότερα" σε σχέση με αυτά μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) [1].

- Για τις περιπτώσεις των οξειδίων του σιδήρου τον αιματίτη και τον μαγκεμίτη, ως πρόσθετο στις μήτρες πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου, παρατηρήθηκε πολύ ασθενής τιμή στην μαγνητική τους διαπερατότητα για τις περιπτώσεις του υψηλότερου ποσοστού ενσωμάτωσής τους στη μήτρα. Τα οξείδια αυτά έχουν από την φύση τους αρκετά χαμηλότερη τιμή μαγνήτισης σε σχέση με αυτή του μαγνητίτη, οπότε σε συνδυασμό τους με μήτρες πολυμερών η τιμή αυτή μειώνεται ακόμη περισσότερο (για μετρήσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 300K) .
- Γενικά αποδεικνύεται ότι τα σύνθετα υλικά με πρόσθετο μαγνητίτη και πολυμερικές μήτρες όπως το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) και το πολυστυρένιο-διβυνιλοβενζόλιο βρίσκουν εφαρμογή ως αισθητήριοι πυρήνες. Λόγω της ιδιότητας της θερμοπλαστικής μήτρας να επαναμορφοποιείται αφού τηχθεί, τα σύνθετα υλικά αυτού του είδους μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως επίστρωση επάνω σε άλλα υλικά (όπως οι άξονες πλοίων) [1,2,3] για την ανίχνευση αλλαγών στη δομή όταν τα δεύτερα υπόκεινται μηχανική καταπόνηση.
- Από τα δύο είδη μήτρας προτιμάται η μήτρα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με πρόσθετο μαγνητίτη λόγω της καλύτερης μαγνητικής συμπεριφοράς του συνθέτου υλικού συναρτήσει επιβαλλόμενων πεδίων [1].
- Προτείνεται το συγκεκριμένο μοντέλο της μορφολογίας των μαγνητικών μικροσφαιρών μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου (Εικόνα 1.), με μέθοδο σύνθεσης τον πολυμερισμό αιωρήματος.



Εικόνα 1. Μορφολογία των μαγνητικών μικροσφαιρών μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου με μέθοδο σύνθεσης τον πολυμερισμό αιωρήματος.

Στο δεύτερο μέρος των πειραμάτων (ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο) κατασκευάστηκαν σύνθετα υλικά θερμοσκληρυνόμενης μήτρας. Επιλέχθηκαν οι πολυμερικές μήτρες θιξοτροπικού πολυεστέρα και εποξειδικής ρητίνης λόγω του ότι έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες καθώς και καλή συνάφεια με διάφορα πρόσθετα. Ως πρόσθετο χρησιμοποιήθηκαν οξειδία του σιδήρου (μαγνητίτης Fe_3O_4 , αιματίτης $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, μαγκεμίτης $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) σε κλίμακα νανομέτρων και μικρομέτρων.

Σκοπός της εκπόνησης αυτής της διδακτορικής διατριβής είναι η κατασκευή συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας και πρόσθετο οξειδία του σιδήρου προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές. Στο τελευταίο μέρος της διδακτορικής διατριβής παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα μελέτης της κατασκευής σύνθετων υλικών δύο ειδών θερμοσκληρυνόμενης μήτρας (πολυεστέρα και εποξειδικής ρητίνης) και πρόσθετο μαγνητίτη, αιματίτη, μαγκεμίτη σε διάφορες περιεκτικότητες. Επίσης χαρακτηρίστηκαν ως προς τη δομή και μορφολογία τους με τεχνικές όπως το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και το στερεοσκόπιο. Διερευνήθηκε εκτενώς η μαγνητική απόκριση που έχουν τα υλικά αυτά σε επιβαλλόμενα μαγνητικά πεδία και η μελέτη επάνω σε αυτό το θέμα θα συνεχιστεί περαιτέρω διότι παρουσιάζεται το ενδιαφέρον φαινόμενο της εξάρτησης της μαγνητικής χαλάρωσης από το πεδίο, στις υψηλότερες περιεκτικότητες σε πρόσθετο (μαγνητίτη). Παράλληλα για κάθε περίπτωση συνθέτου μετρήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες αντοχής σε κάμψη και διάτμηση.

Τέλος εφόσον καταλήξαμε στις καλύτερες ιδιότητες συνθέτου υλικού, όσον αφορά τη μήτρα και το πρόσθετο, πραγματοποιήθηκαν πειράματα απόκρισης στο μαγνητικό πεδίο όταν το σύνθετο υλικό υπόκειται μηχανική καταπόνηση (παραμόρφωση) προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως αισθητήριος πυρήνας. Με βάση όλα τα αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτή τη μελέτη συμπεραίνουμε τα εξής:

- Στα σύνθετα υλικά θερμοσκληρυνόμενης μήτρας (πολυεστέρα ή εποξειδικής ρητίνης) και πρόσθετο οξειδία του σιδήρου σε νανοκλίμακα παρατηρείται η αύξηση συσσωματωμάτων όσο αυξάνεται η περιεκτικότητά τους στη μήτρα (έως 50%(w/w)).
- Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων της μαγνητικής απόκρισης των συνθέτων υλικών με πρόσθετα οξειδία του σιδήρου, παρατηρήθηκε απόκριση μόνο στην περίπτωση του προσθέτου μαγνητίτη, ενώ για τα οξειδία αιματίτη και μαγκεμίτη η απόκριση σε επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο (3mT έως 200mT) ήταν μηδενική.
- Και για τις δύο πολυμερικές μήτρες (πολυεστέρα ή εποξειδικής ρητίνης) παρουσιάζεται το φαινόμενο της εξάρτησης της μαγνητικής χαλάρωσης από το πεδίο, για περιεκτικότητες μεγαλύτερες του 30% (w/w), το οποίο οφείλεται στις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις των νανοσωματιδίων του μαγνητίτη σε σχέση με το επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο [2,3,4].
- Αυτά τα σύνθετα υλικά με χαμηλές περιεκτικότητες σε μαγνητίτη (10%,20%(w/w)) όπου δεν παρατηρείται το φαινόμενο της μαγνητικής χαλάρωσης, προτιμούνται για δοκιμές εφελκυσμού συναρτήσει επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου [3,4,5].

- Με βάση μηχανικές ιδιότητες αντοχής σε κάμψη και διάτμηση για όλες τις περιπτώσεις συνθέτων υλικών θερμοσκληρυνόμενης μήτρας (πολυεστέρα ή εποξειδικής ρητίνης) παρατηρήθηκε ότι έχουμε μείωση αντοχής σε κάμψη αλλά και σε διάτμηση από την περιεκτικότητα των 30%(w/w) έως και 50%(w/w).
- Η μήτρα της εποξειδικής ρητίνης και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου (μαγνητίτη, αιματίτη, μαγκεμίτη) έχει καλύτερες αντοχές σε σχέση με τα αντίστοιχα σύνθετα μήτρας πολυεστέρα.
- Παρατηρείται ότι η μήτρα του πολυεστέρα έχει αρκετά καλύτερη συνάφεια με το πρόσθετο και ειδικά στην περίπτωση του μαγνητίτη (νανοκλίμακα).
- Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα των πειραμάτων νανοσκληρομέτρησης προκύπτει ότι η προσθήκη νανοσωματιδίων μαγνητίτη στη μήτρα του πολυεστέρα αυξάνει την σκληρότητα του υλικού σε σχέση με τα σύνθετα υλικά με πρόσθετο μικροσωματίδια μαγνητίτη αλλά και με την σκέτη μήτρα, (για περιεκτικότητες προσθέτου έως 20%(w/w)) [6].
- Σημαντικό ρόλο παίζει και η κοκκομετρία του προσθέτου (νανοκλίμακα και μικροκλίμακα), στη δημιουργία συσσωματωμάτων με άμεση συνέπεια τη δημιουργία ατελειών στα δοκίμια. Όταν ο κόκκος είναι σε κλίμακα μικρομέτρων δεν διασπείρεται ομοιόμορφα στη μήτρα.
- Όσον αφορά την αντοχή του συνθέτου υλικού προτιμάται η μήτρα της εποξειδικής ρητίνης η οποία παρουσιάζει υψηλότερες τιμές αντοχής σε κάμψη και σε διάτμηση.
- Όσον αφορά την μαγνητική απόκριση σε επιβαλλόμενα εξωτερικά πεδία προτιμάται η μήτρα του πολυεστέρα λόγω καλύτερης συνάφειας με το πρόσθετο (μαγνητίτη).
- Γενικότερα για αισθητήριες εφαρμογές προτιμάται το πρόσθετο μαγνητίτης σε σχέση με τον αιματίτη και τον μαγκεμίτη, λόγω της ισχυρότερης μαγνητικής απόκρισής του σε επιβαλλόμενα μαγνητικά πεδία [2-4].
- Από τη μελέτη της απόκρισης των δοκιμίων πολυεστέρα/μαγνητίτη στο μαγνητικό πεδίο όταν υπόκεινται μηχανική καταπόνηση (παραμόρφωση) συμπεραίνουμε ότι τα σύνθετα υλικά αυτά είναι κατάλληλα για χρήση ως αισθητήριοι πυρήνες επάνω σε άλλα υλικά (όπως οι άξονες πλοίων) προκειμένου να ανιχνεύεται η παραμόρφωση χωρίς την καταστροφή του υλικού [2-4].

9.2 Προτάσεις μελλοντικής ερευνητικής δραστηριότητας

Τα σύνθετα υλικά με πολυμερικές μήτρες και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς. Σημαντικό κομμάτι αποτελεί η σύνθεσή τους και οι διαστάσεις τους για την εκάστοτε εφαρμογή. Η μελέτη αυτή βασίστηκε σε θερμοπλαστικά ή θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή μαζικής κατανάλωσης. Φυσικά προτείνεται να συνεχιστεί η μελέτη όσον αφορά τον συνδυασμό μήτρας και προσθέτου. Ο μαγνητίτης ως πρόσθετο συνδυάζεται τέλεια με βιοσυμβατές μήτρες όπως η πολυ(αιθυλενογλυκόλη) (PEG), η χιτοζάνη (chitosan), το πολυ(γλυκολικό οξύ) (PLGA) προκειμένου να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες βιοιατρικές εφαρμογές. Βέβαια απαιτούνται νανοδιαστάσεις για τον λόγο αυτό προτείνεται μελλοντικά να συνθέσουμε νανόσφαιρες μήτρας διαφόρων βιοσυμβατών πολυμερών με την τεχνική του πολυμερισμού γαλακτώματος. Επίσης το πρόσθετο οξείδιο του σιδήρου θα πρέπει να είναι μικρότερο των 10nm ώστε να παρατηρηθεί το φαινόμενο του υπερπαραμαγνητισμού (μηδενική παραμένουσα μαγνήτιση) για τέτοιου είδους βιοιατρικές εφαρμογές.

Τέλος προτείνεται η μελέτη των σύνθετων πολυμερικών μικροσφαιρών και σε άλλες θερμοκρασίες αρκετά υψηλότερες από αυτή του περιβάλλοντος με σκοπό την μελέτη της μαγνητικής συμπεριφοράς τους για εφαρμογές τους ως μαγνητικά ρευστά (ή ferrofluids). Παράλληλα σημαντικό επίτευγμα αποτελεί η μελέτη της χαρακτηριστικής ιδιότητα της θερμικής επαγωγής (induction heating property) των νανοσωματιδίων του μαγνητίτη, αιματίτη, μαγκεμίτη με σκοπό να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές όπως η υπερθερμία για την στοχευμένη θεραπεία του καρκίνου.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων του δευτέρου μέρους και με βάση όλα τα αποτελέσματα των μετρήσεων των συνθέτων υλικών μήτρας πολυεστέρα ή εποξειδικής ρητίνης και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου παρουσιάστηκαν ενδιαφέροντα φαινόμενα. Αυτά τα σύνθετα υλικά δύναται να βελτιωθούν όσον αφορά την αρχική κατασκευή τους ώστε να υπάρχει πολύ καλή διασπορά του προσθέτου στη μήτρα και να αποφευχθεί ο εγκλωβισμός φυσαλίδων και κενών. Αυτό μπορεί να γίνει με εφαρμογή πίεσης ώστε να διαφύγουν τα μόρια αέρα που εγκλωβίζονται κατά την ανάδευση του αρχικού μίγματος. Επίσης προτείνεται να μελετηθεί η κατασκευή συνθέτων με άλλες θερμοσκληρυνόμενες μήτρες όπως η φαινολική ρητίνη (νεολάκη) και ο πολυεστέρας ο οποίος συντίθεται στο εργαστήριό μας και παρουσιάζει ελαστομερικές ιδιότητες.

Ως προς το πρόσθετο προτείνεται η σύνθεση του μαγνητίτη με μεθόδους πέραν της χημικής συγκαταβύθισης προκειμένου να πετύχουμε σωματίδια κάτω των 20nm. Αυτό θα οδηγήσει στο να πετυχαίνουμε καλύτερη διασπορά των κόκκων στο σύνθετο υλικό και επίσης θα είναι πολύ ενδιαφέρον να μελετήσουμε περαιτέρω το φαινόμενο της μαγνητικής χαλάρωσης συναρτήσει του εξωτερικά επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου στον χρόνο. Έτσι θα επιτύχουμε να βελτιώσουμε ακόμη περισσότερο τα υλικά αυτά και από μηχανικές ιδιότητες αλλά και από μαγνητικές ιδιότητες ώστε να αποκτήσουν όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ευαισθησία ανίχνευσης.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

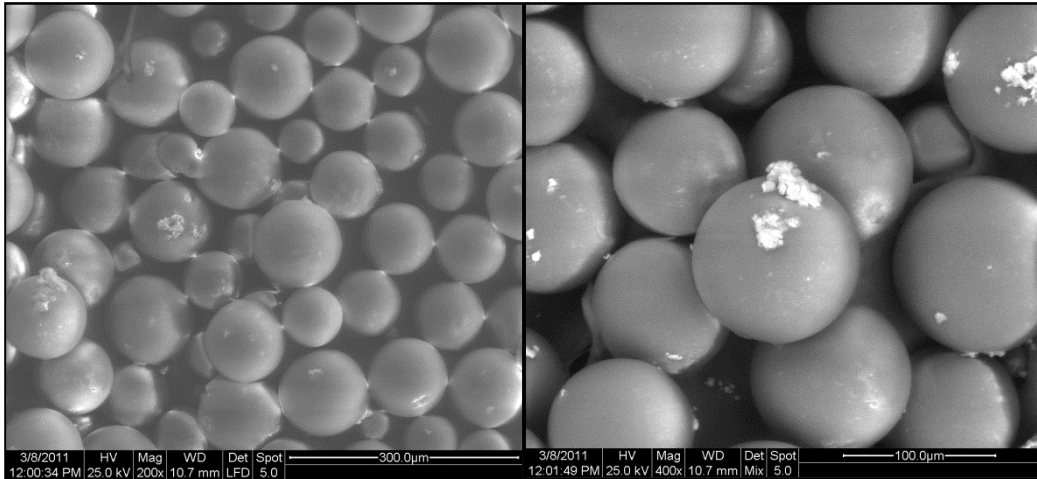
- [1] S.Karagiovanaki, K.Efthimiadis, L.Zoumpoulakis, Comparative study in magnetic composites with PMMA and PS matrices made by suspension polymerization, *Key Engineering materials*, Vol. 495 (2012) pp.261-264.
- [2] S.Karagiovanaki, K.G.Efthimiadis, A.Christopoulos, L.Zoumpoulakis, E.Hristoforou, Magnetic relaxation studies in polymer – magnetic oxide composites, (submitted on *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2013).
- [3] S.Karagiovanaki, K.G.Efthimiadis, A.Christopoulos, L.Zoumpoulakis, E.Hristoforou, A new magnetic method for strain measurement in rotating axles, (submitted on *Sensor Letters* 2013).
- [4] S.Karagiovanaki, L.Zoumpoulakis, Investigation of strain sensing properties of polyester/magnetite composite materials, *Key Engineering Materials*, Vol.543 (2013), pp 464-467.
- [5] A.Christopoulos, E.Hristoforou and G.Tsamaspheos, Strain sensing capabilities of iron/epoxy composites, *Smart Mater.Struct.* 21 (2012) 085030 (7pp.)
- [6] D.A. Dragatogiannis, D. K. Perivoliotis, C.A.Charitidis*, S. Karagiovanaki, L. Zoumpoulakis, Nanoindentation and dynamic mechanical analysis of polyester magnetic composites, (submitted in *International Journal "Composites Part B: Engineering"*)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΑ

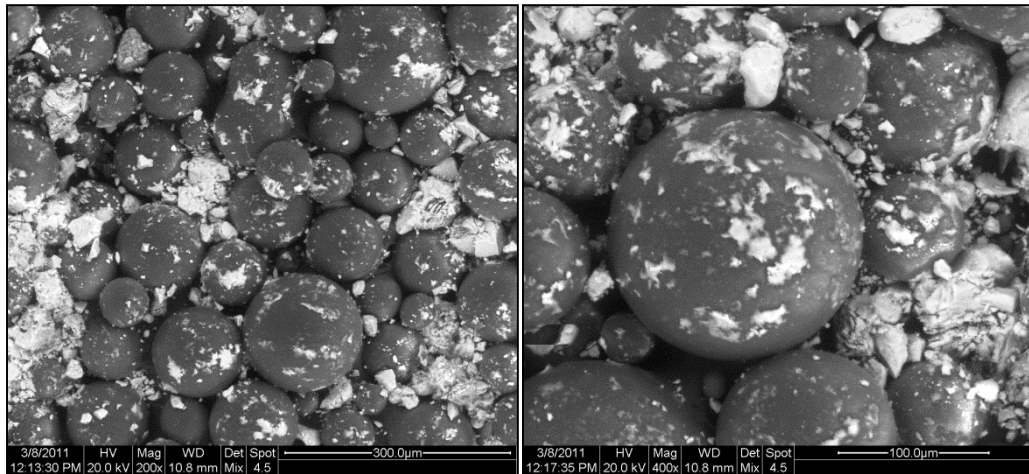
Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) των μαγνητικών πολυμερικών μικροσφαιρών μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) που συντέθηκαν με την μέθοδο του πολυμερισμού αιωρήματος (διάμετρος κόκκου 63μm) σε τρία ποσοστά ενσωμάτωσής.

➤ Μικρόσφαιρες PMMA/Fe₃O₄ σε διάμετρο κόκκου 63μm

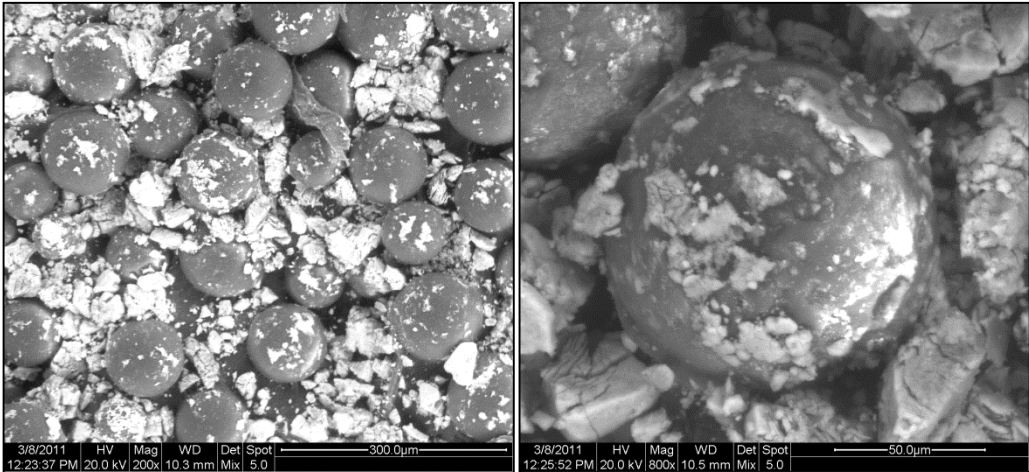
A) Ποσοστό ενσωμάτωσης μαγνητίτη 1.25wt%



B) Ποσοστό ενσωμάτωσης μαγνητίτη 1.40wt%

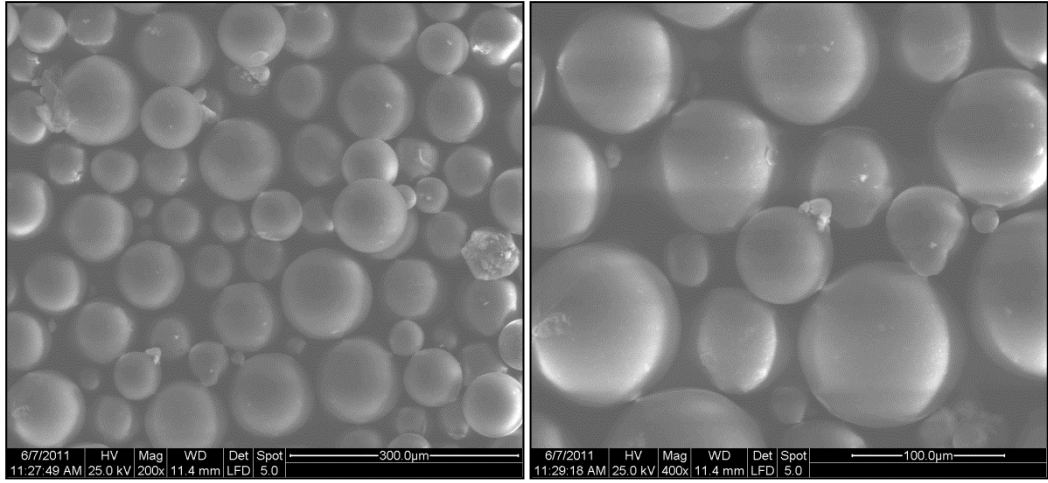


Γ) Ποσοστό ενσωμάτωσης μαγνητίτη 2.85wt%

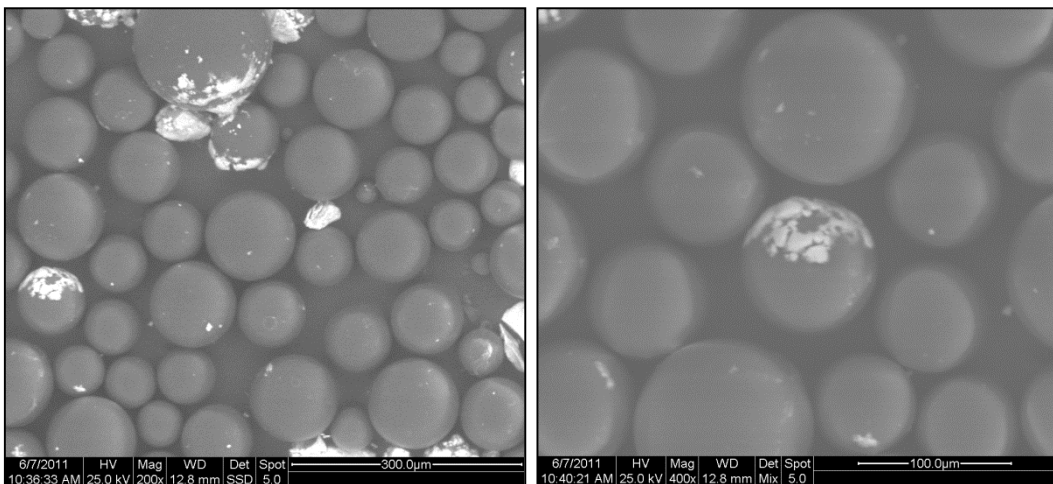


➤ Μικρόσφαιρες PMMA/α-Fe₂O₃ διάμετρος κόκκου (63µm)

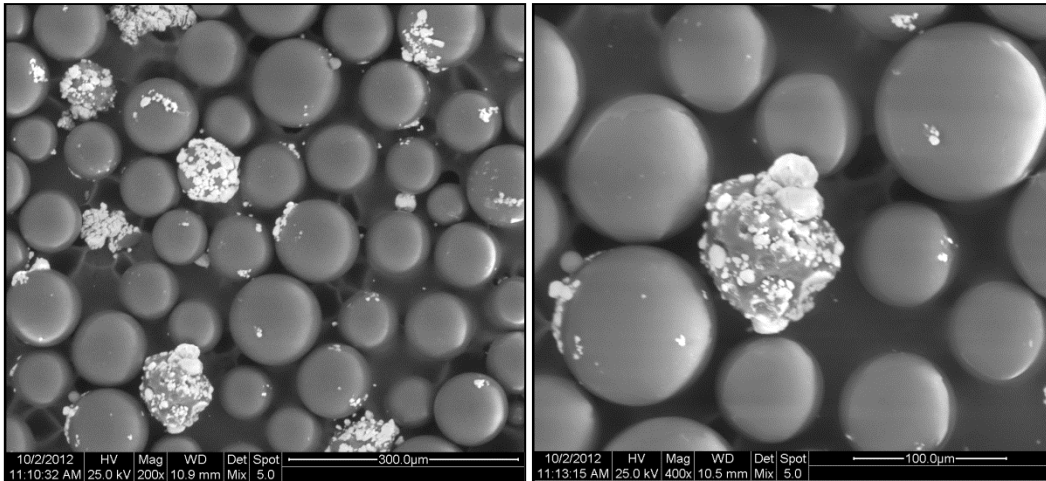
A) Ποσοστό ενσωμάτωσης αιματίτη 1.00wt%



B) Ποσοστό ενσωμάτωσης αιματίτη 1.90wt%

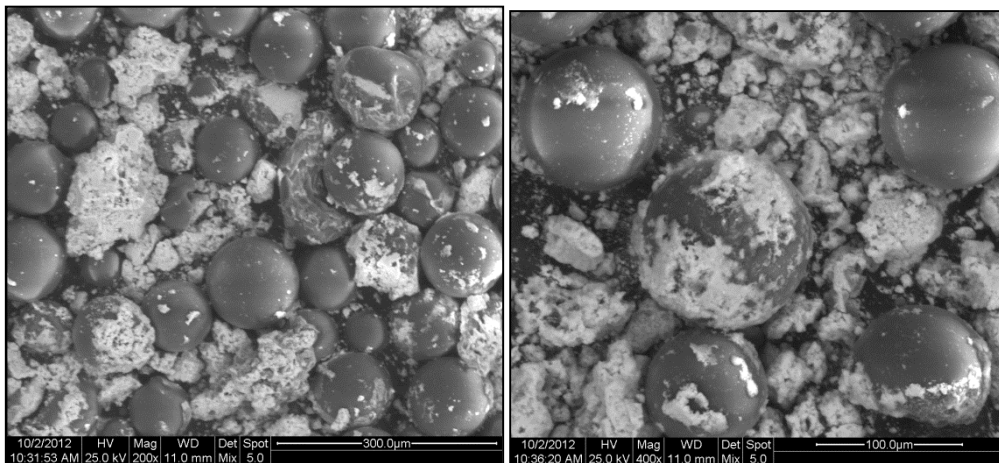


Γ) Ποσοστό ενσωμάτωσης αιματίτη 4.30wt%



➤ Μικρόσφαιρες PMMA/γ-Fe₂O₃ διάμετρο κόκκου 63μm

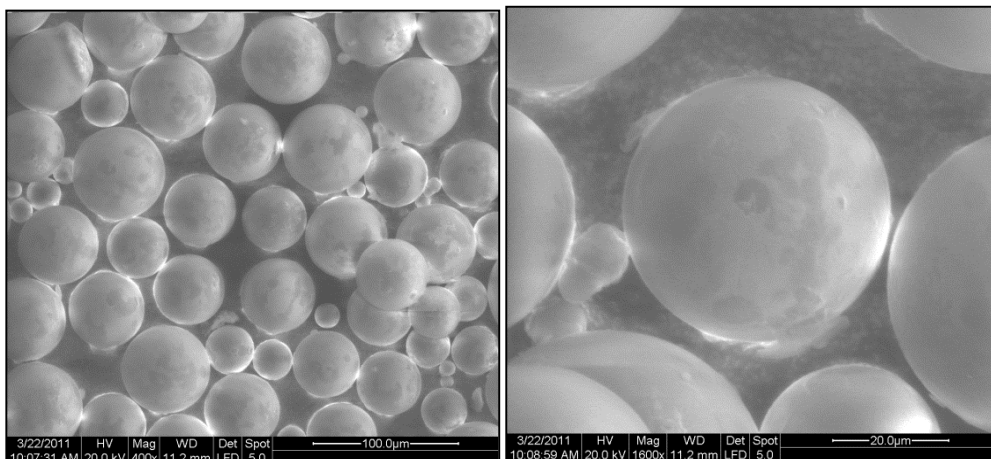
Α) Ποσοστό ενσωμάτωσης μαγκεμίτη 0.88wt%



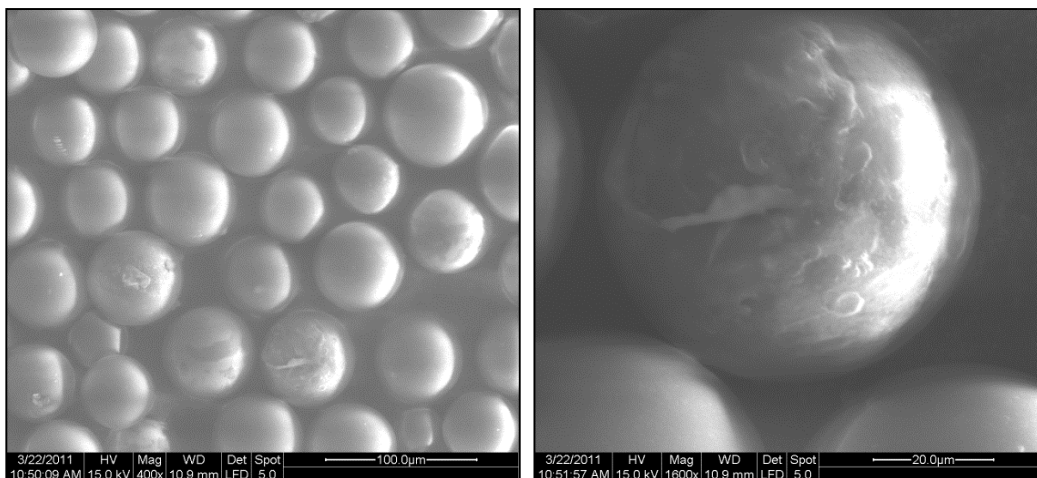
Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) των μαγνητικών πολυμερικών μικροσφαιρών μήτρας πολυστυρενίου-διβυνιλοβενζολίου που συντέθηκαν με την μέθοδο του πολυμερισμού αιωρήματος (διάμετρος κόκκου 45μm με πρόσθετο τον μαγνητίτη),(διάμετρος κόκκου 125μm με πρόσθετο αιματίτη, μαγκεμίτη) σε τρία ποσοστά ενσωμάτωσής.

➤ **Μικρόσφαιρες PS-DVB/Fe₃O₄ σε διάμετρο κόκκου 45μm**

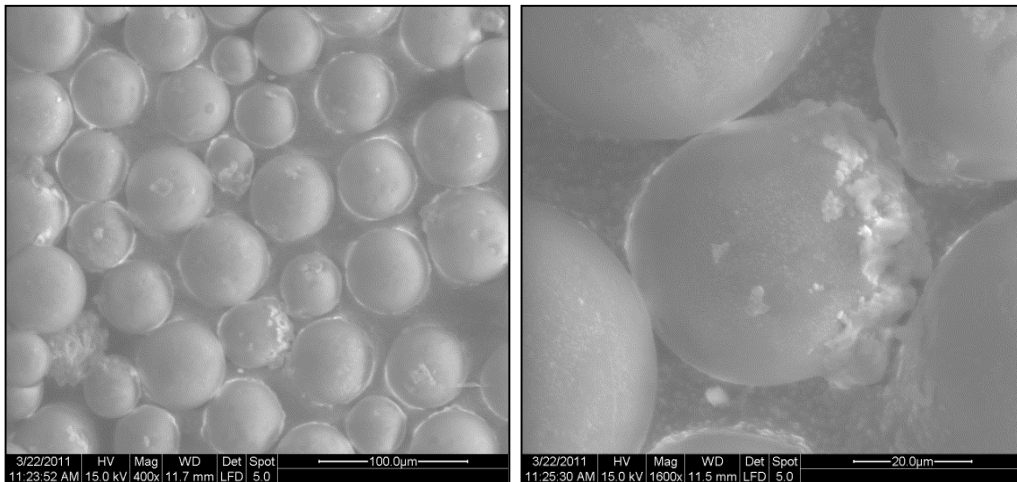
A) Ποσοστό ενσωμάτωσης μαγνητίτη **1.43wt%**



B) Ποσοστό ενσωμάτωσης μαγνητίτη **2.32wt%**

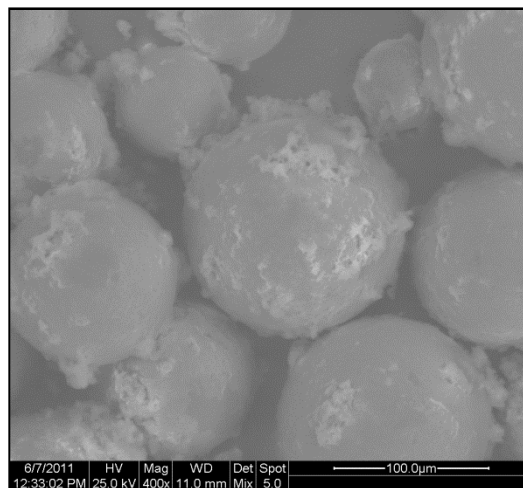


Γ) Ποσοστό ενσωμάτωσης μαγνητίτη **4.10wt%**

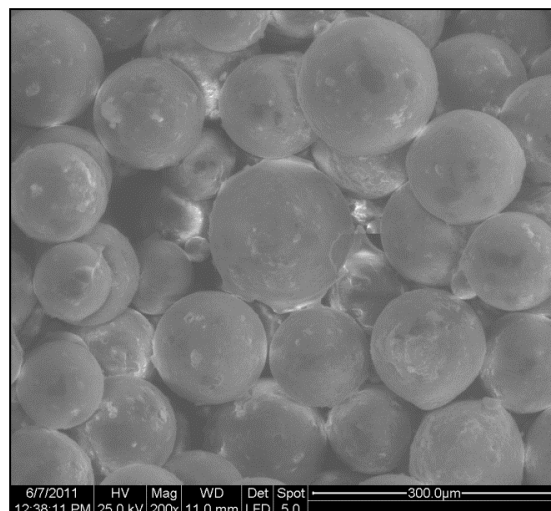


➤ Μικρόσφαιρες PS-DVB/α-Fe₂O₃ διάμετρος κόκκου (125μm)

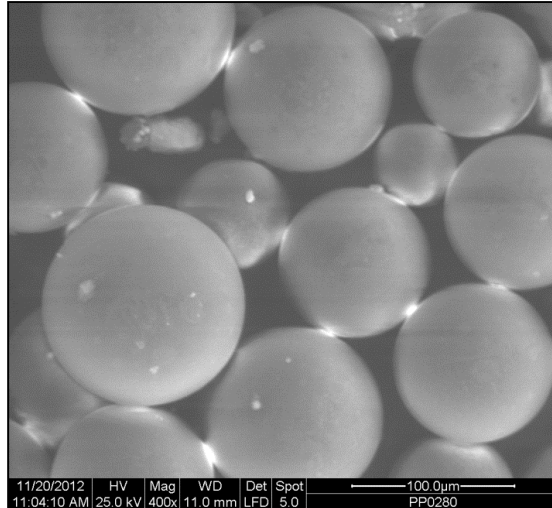
A) Ποσοστό ενσωμάτωσης αιματίτη **0.91wt%**



B) Ποσοστό ενσωμάτωσης αιματίτη **1.92wt%**

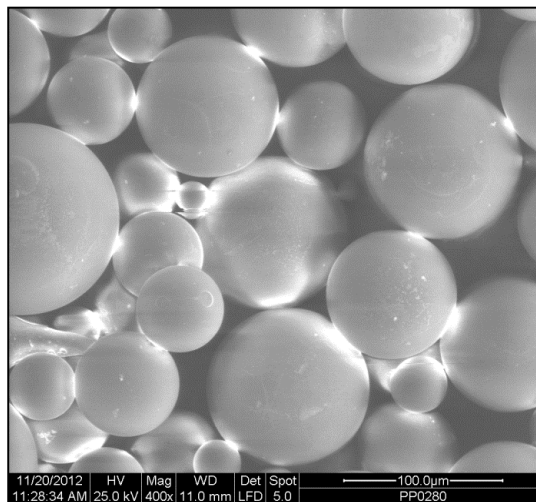


Γ) Ποσοστό ενσωμάτωσης αιματίτη **3.84wt%**

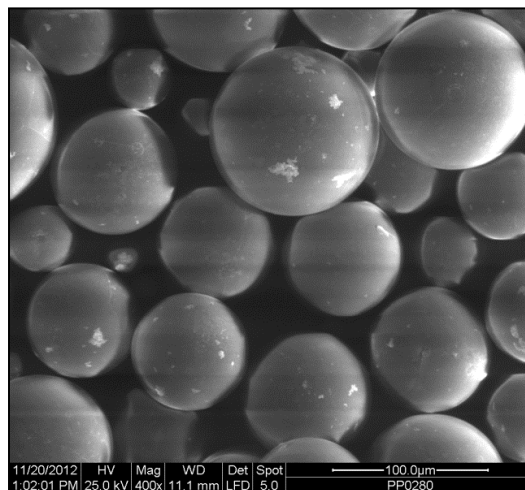


➤ Μικρόσφαιρες PS-DVB/γ-Fe₂O₃ διάμετρο κόκκου 125μm

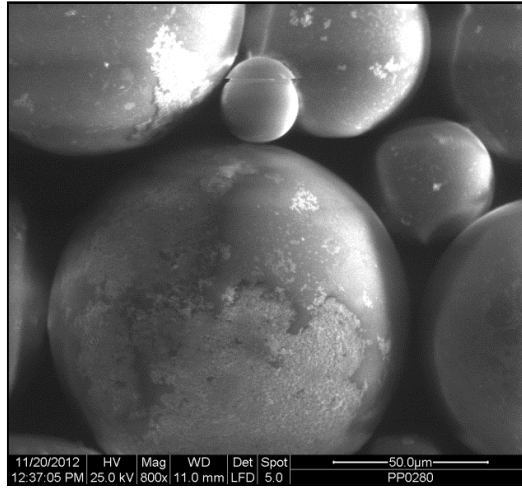
A) Ποσοστό ενσωμάτωσης μαγκεμίτη **1.10wt%**



B) Ποσοστό ενσωμάτωσης μαγκεμίτη **1.75wt%**



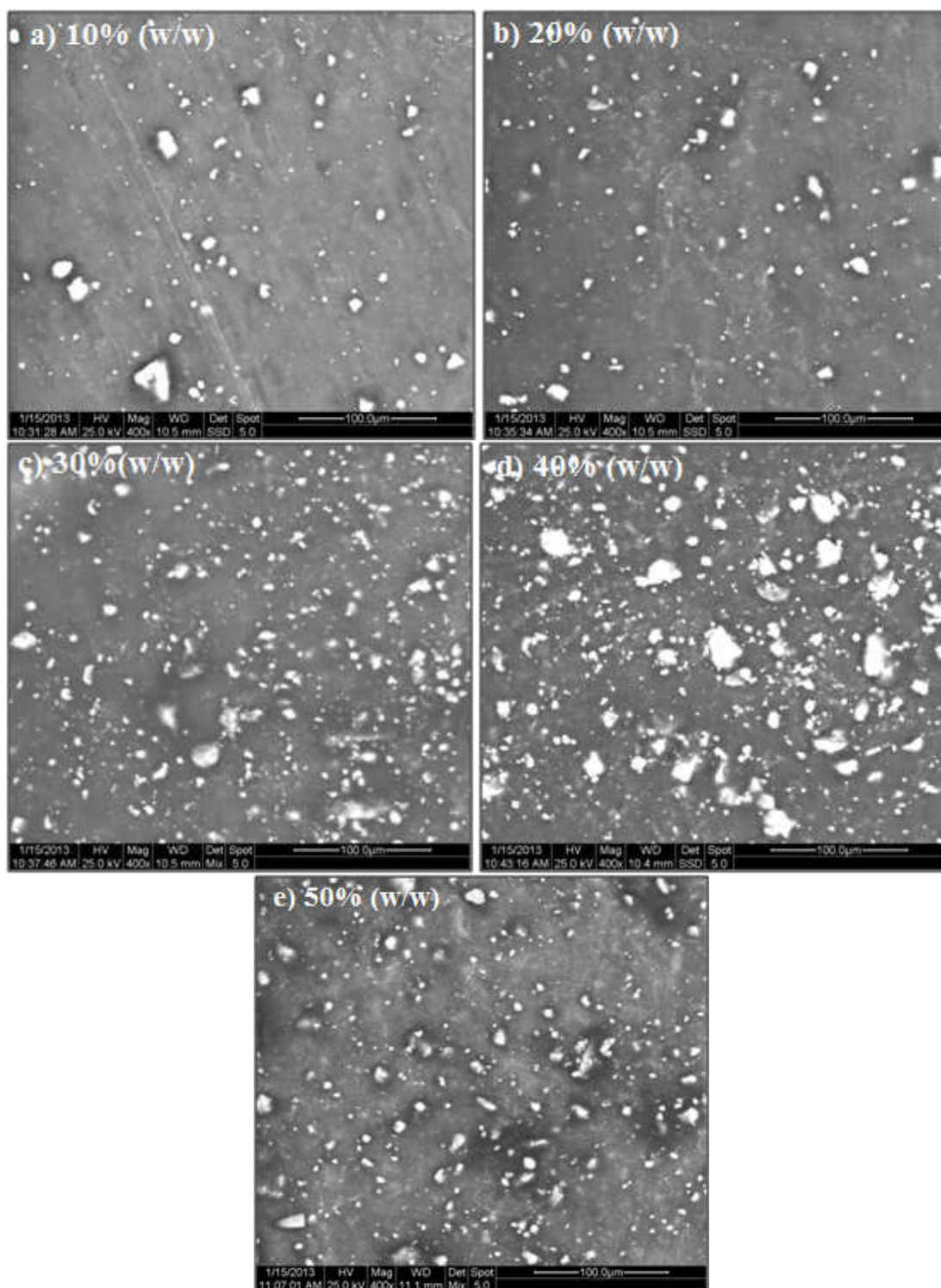
Γ) Ποσοστό ενσωμάτωσης μαγκεμίτη **3.61wt%**



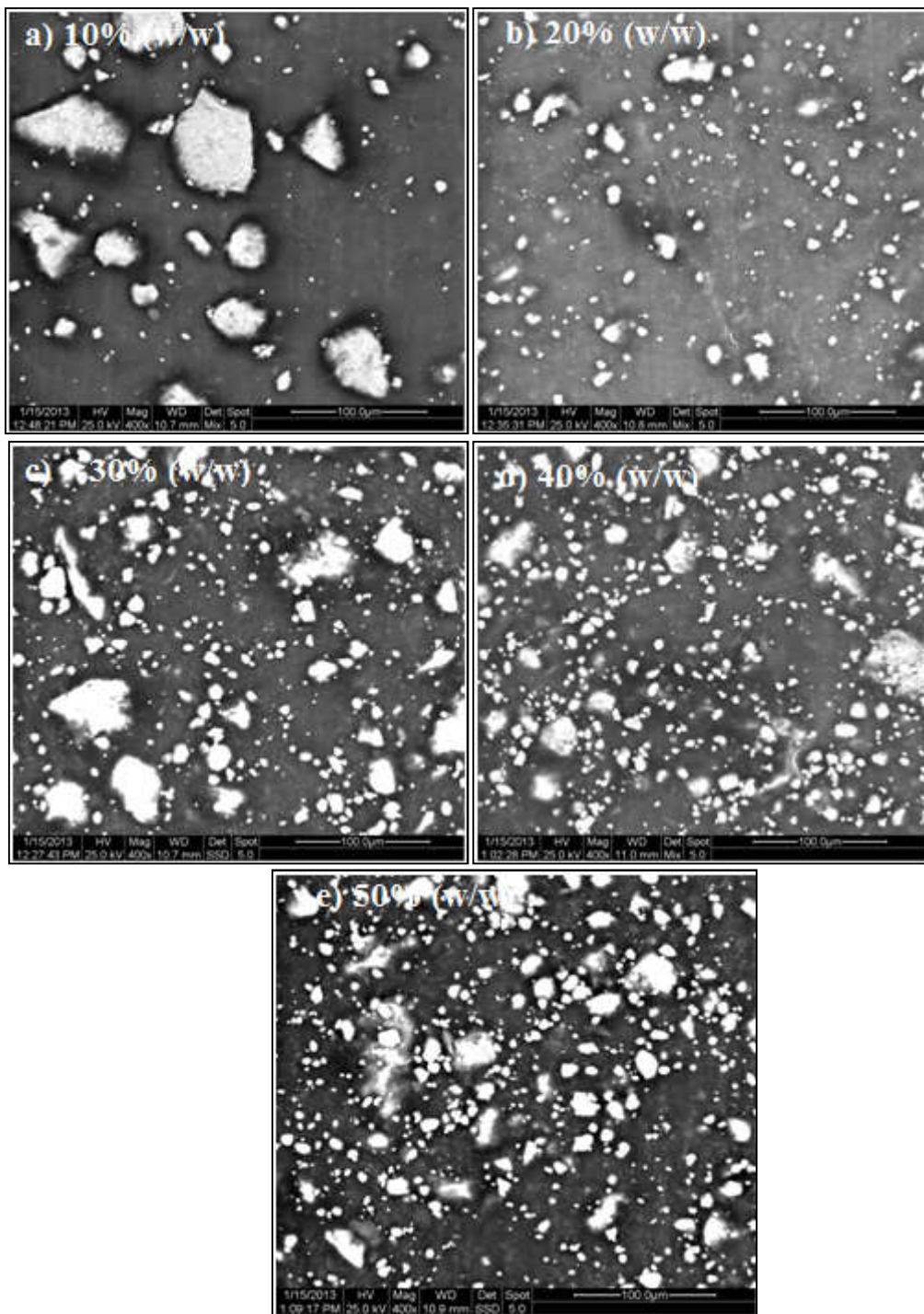
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΒ

Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) των σύνθετων μαγνητικών υλικών μήτρας θερμοσκληρυνόμενης (θιξοτροπικός πολυεστέρας, εποξειδική ρητίνη) και πρόσθετο οξείδια του σιδήρου (μαγνητίτης, αιματίτης, μαγκεμίτης) σε διάφορες περιεκτικότητες.

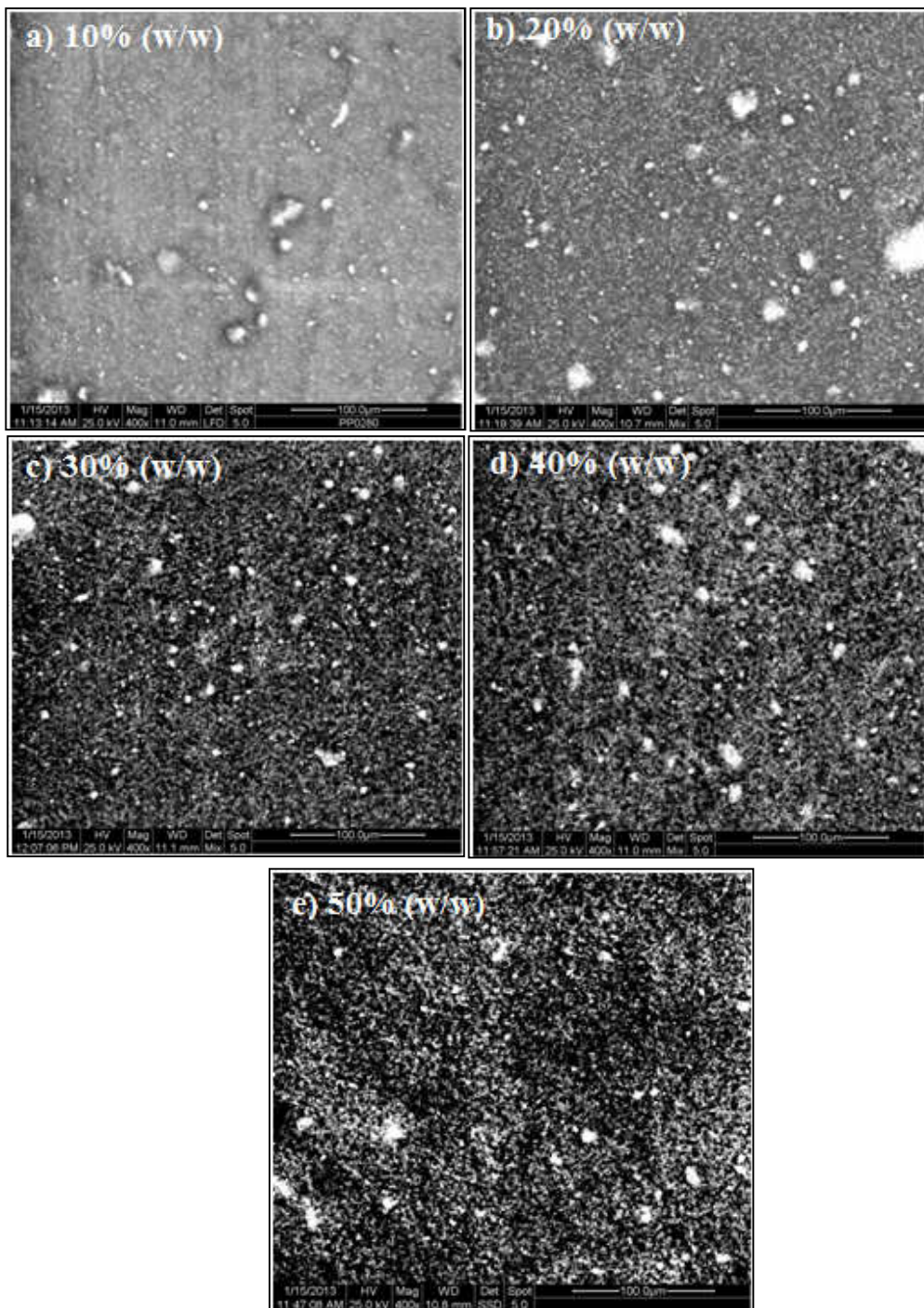
➤ Σύνθετα υλικά μήτρας Πολυεστέρα και πρόσθετο μαγνητίτη (Fe_3O_4)



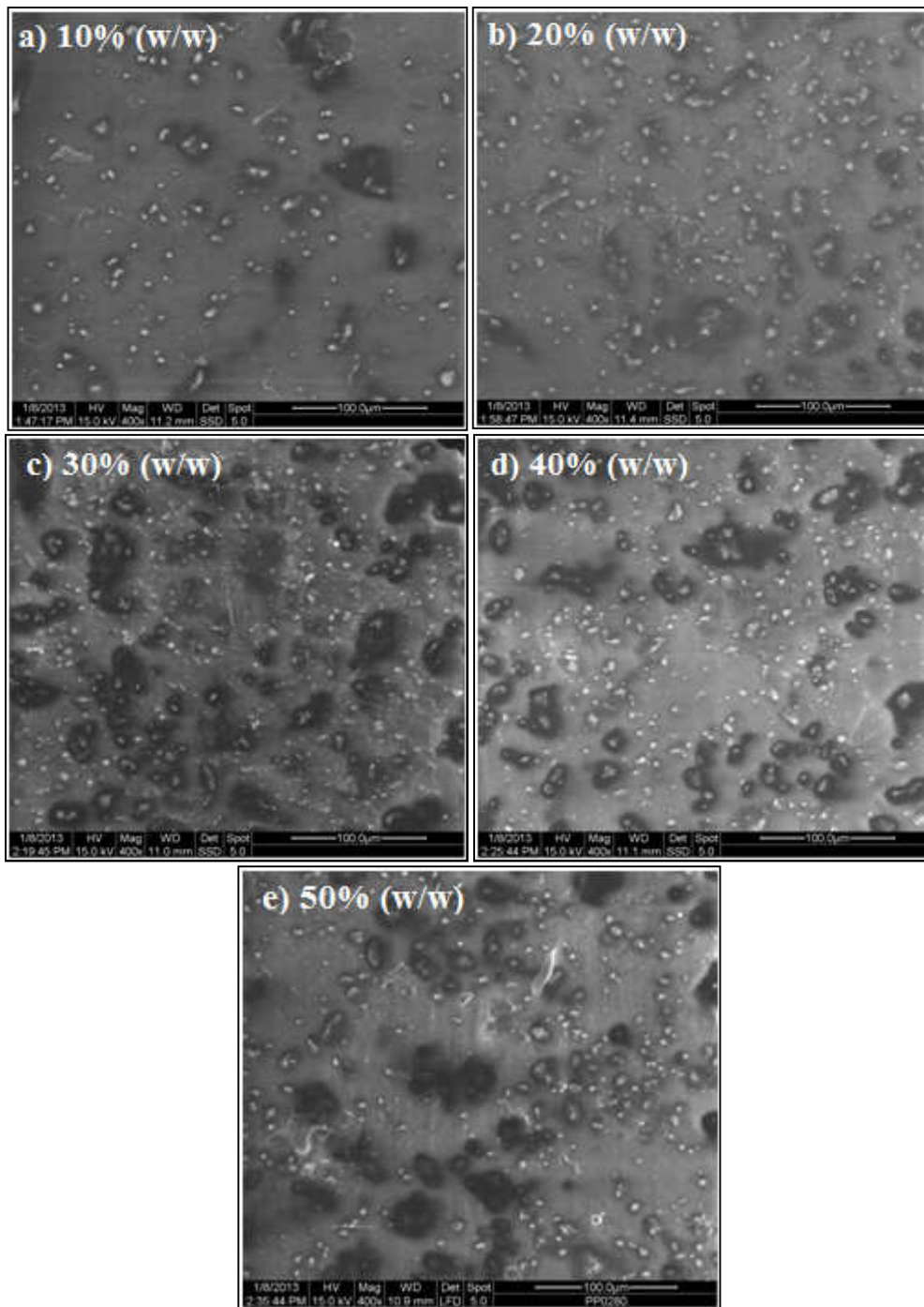
➤ Σύνθετα υλικά μήτρας Πολυεστέρα και πρόσθετο αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)



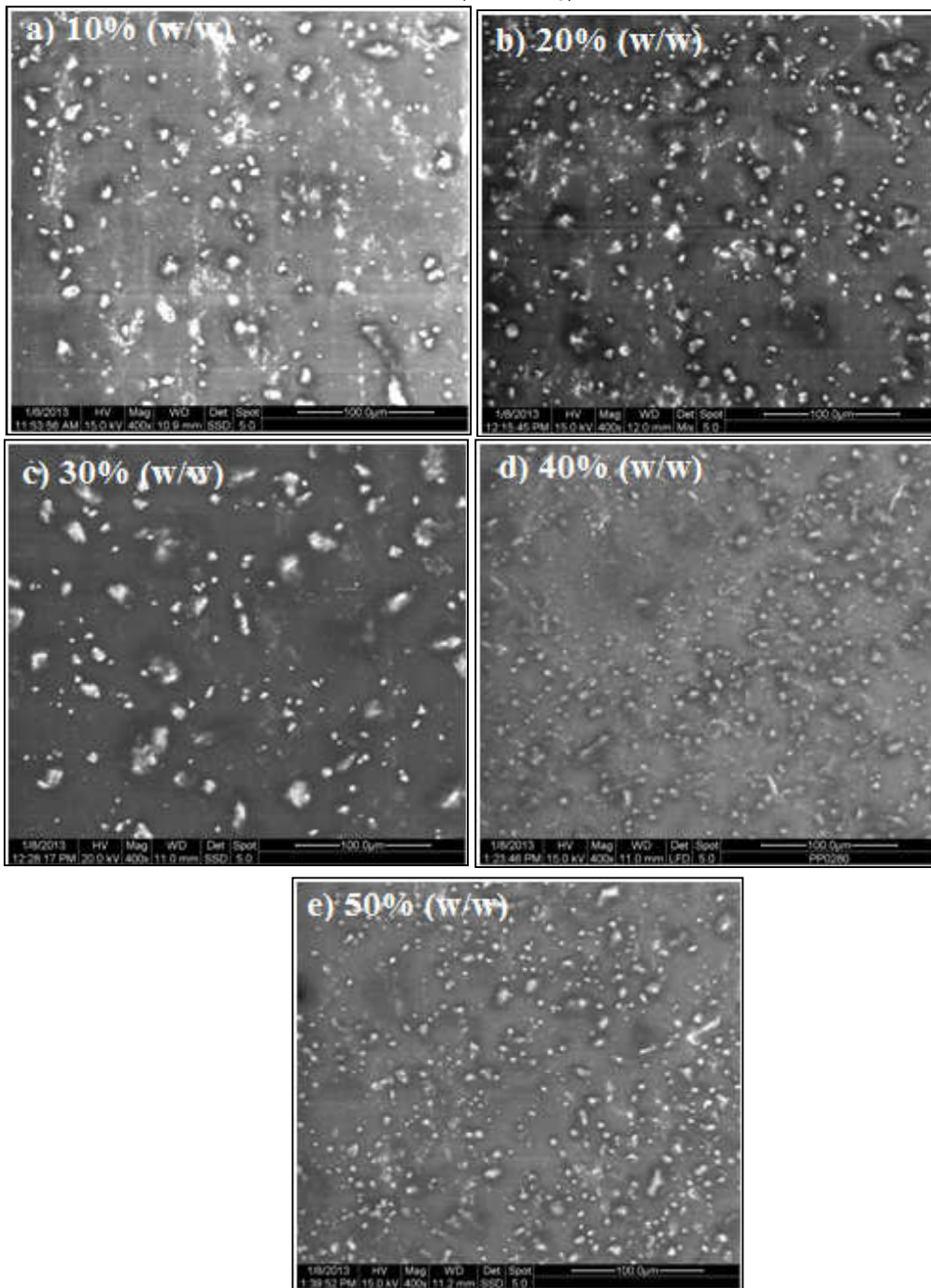
➤ Σύνθετα υλικά μήτρας Πολυεστέρα και πρόσθετο μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)



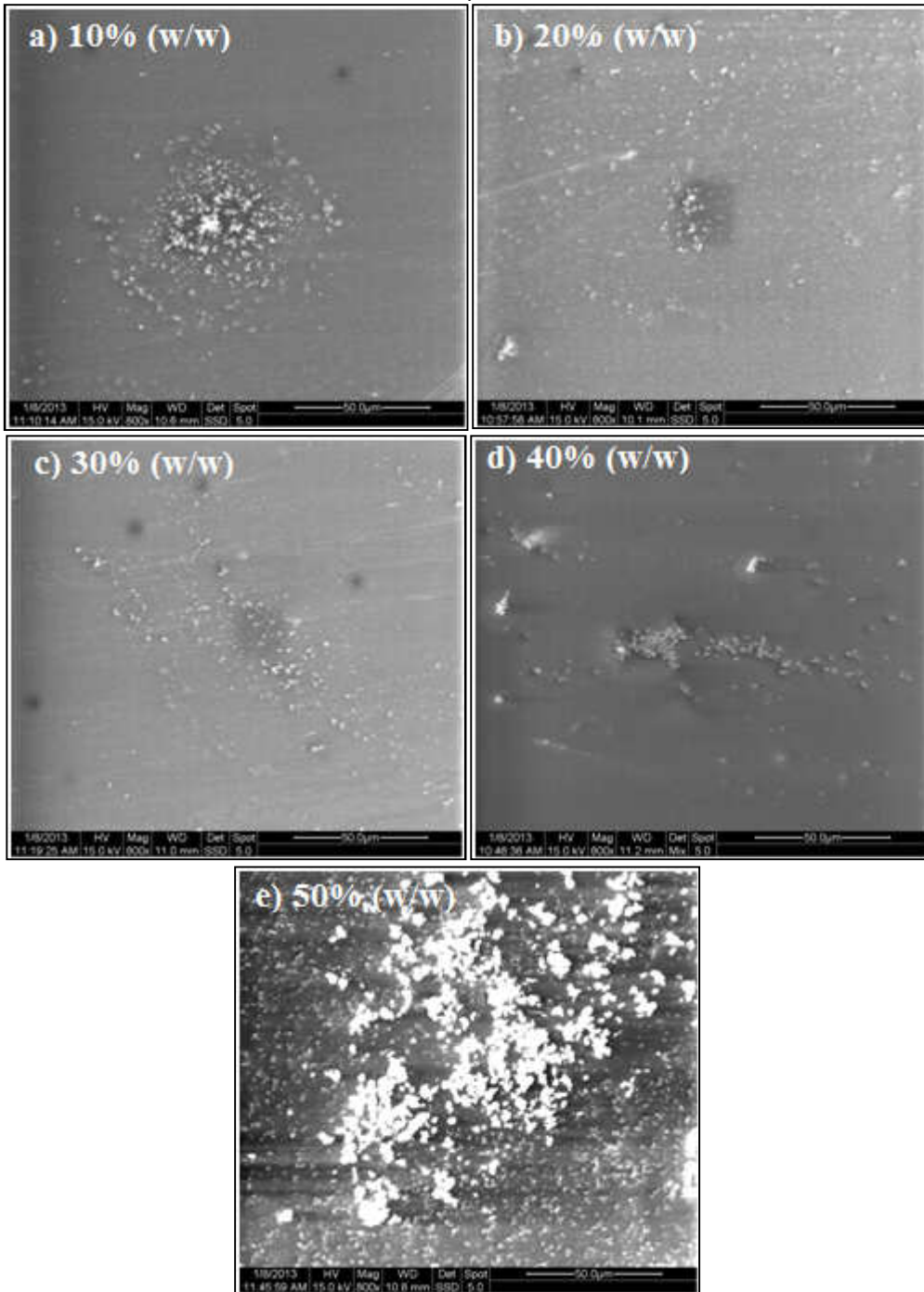
➤ Σύνθετα υλικά μήτρας Εποξειδικής Ρητίνης και πρόσθετο μαγνητίτη (Fe_3O_4)



➤ Σύνθετα υλικά μήτρας Εποξειδικής Ρητίνης και πρόσθετο αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)



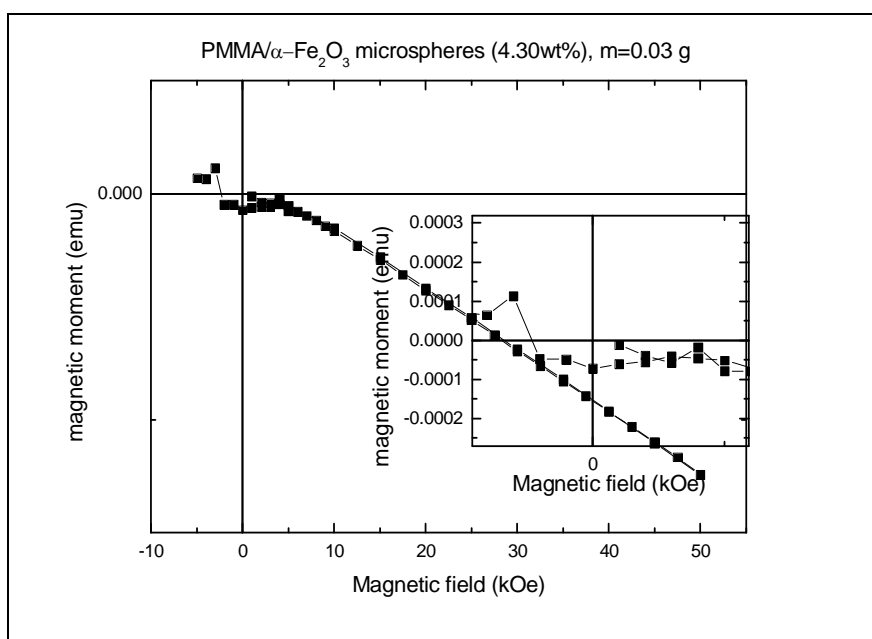
➤ Σύνθετα υλικά μήτρας Εποξειδικής Ρητίνης και πρόσθετο μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)



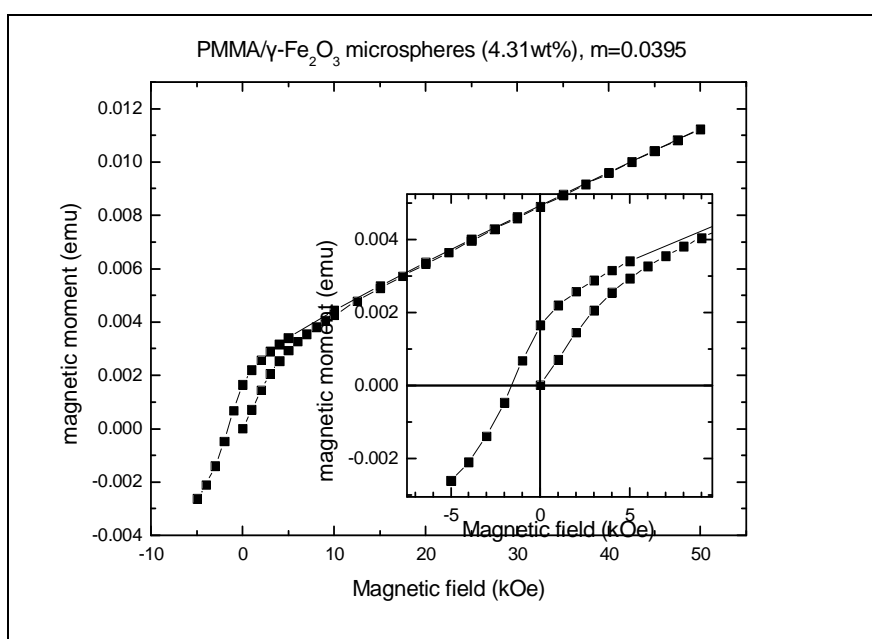
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Για τα δείγματα μήτρας πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) ή πολυστυρενίου και πρόσθετο τα οξείδια σιδήρου αιματίτη και μαγκεμίτη, οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με μαγνητομετρία SQUID. Λόγω πολύ ασθενούς τιμής της μαγνήτισης τους καταφέραμε να μετρήσουμε μόνο τα δείγματα με το υψηλότερο ποσοστό ενσωμάτωσης, με πολύ ασθενές σήμα στις μετρήσεις. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (300K).

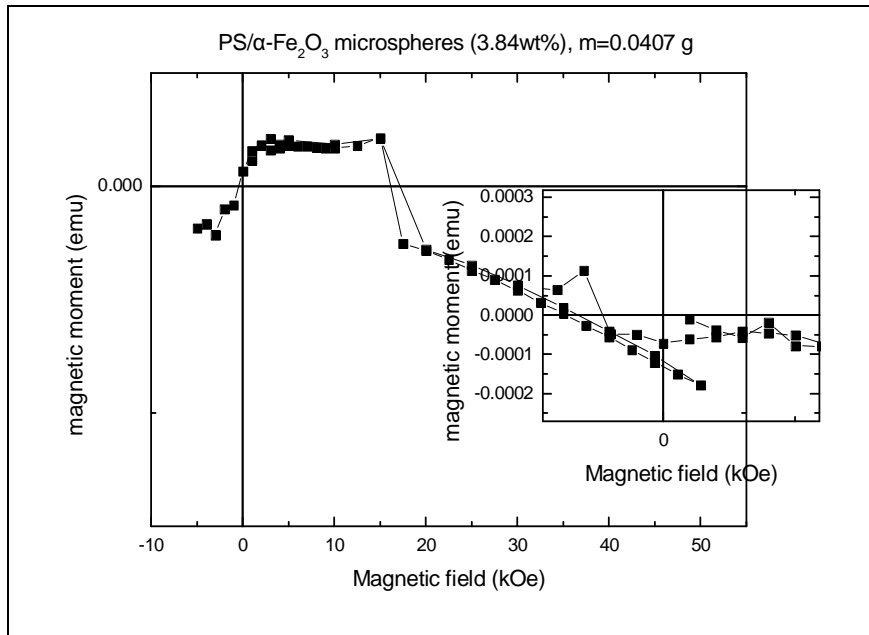
- Μικρόσφαιρες PMMA/ α -Fe₂O₃ με ποσοστό ενσωμάτωσης αιματίτη 4.30wt%



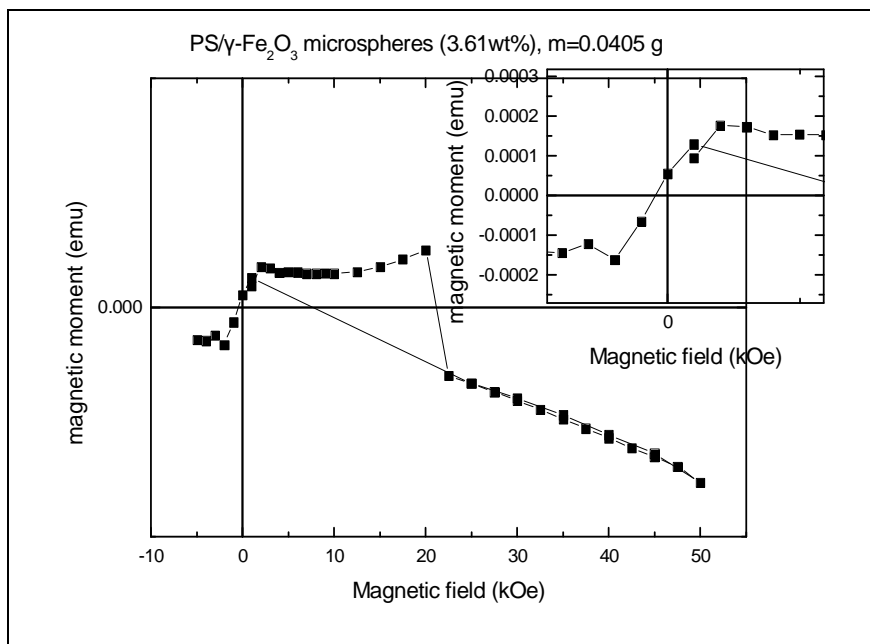
- Μικρόσφαιρες PMMA/ γ -Fe₂O₃ με ποσοστό ενσωμάτωσης μαγκεμίτη 4.31wt%



- Μικρόσφαιρες PS-DVB/ α - Fe_2O_3 με ποσοστό ενσωμάτωσης αιματίτη 3.84wt%



- Μικρόσφαιρες PS-DVB/ γ - Fe_2O_3 με ποσοστό ενσωμάτωσης μαγκεμίτη 3.61wt%



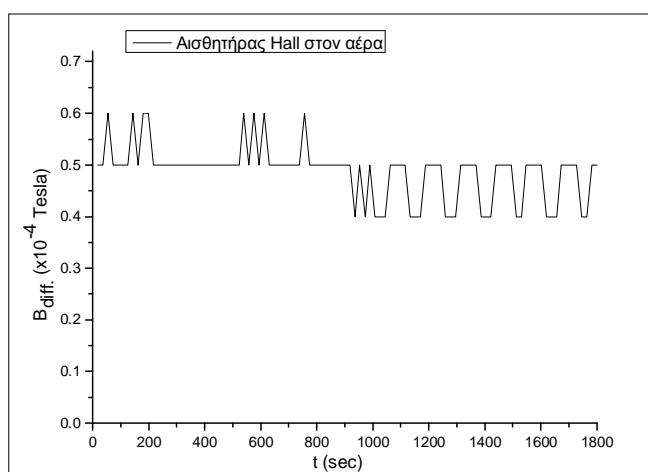
Από τις παραπάνω μετρήσεις παρατηρείται η πολύ ασθενής τιμή της μαγνητικής διαπερατότητας (μ) των οξειδίων του σιδήρου αιματίτη και μαγκεμίτη για μετρήσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα οξείδια αυτά σε συνδυασμό και με τις μήτρες των πολυμερών έχουν ακόμη χαμηλότερη τιμή μαγνήτισης λόγω του πλαστικού (διαμαγνητικό) το οποίο μειώνει τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων του προσθέτου.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

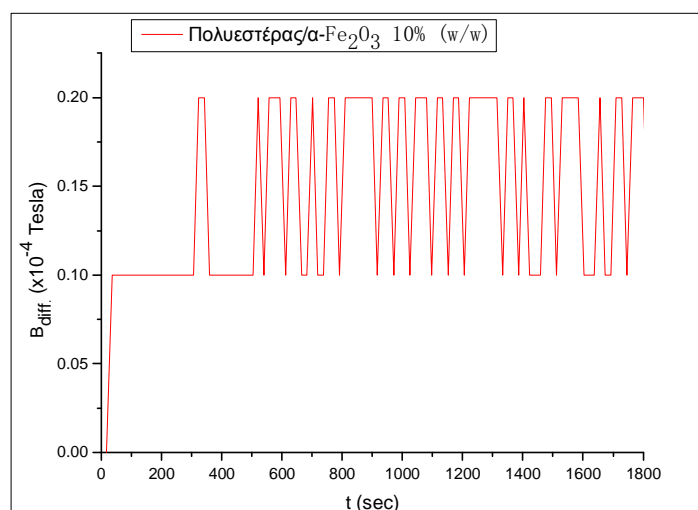
Παρακάτω ακολουθούν οι μετρήσεις της πυκνότητας της μαγνητικής ροής συναρτήσει του χρόνου, στον πυρήνα του συνθέτου υλικού, για εφαρμοζόμενο πεδίο 200mT. Παρουσιάζονται οι καμπύλες μέτρησης για την περίπτωση που ο αισθητήρας Hall (αισθητήρας μέτρησης της μαγνητικής ροής) βρίσκεται στον αέρα και για τις περιπτώσεις των συνθέτων υλικών μήτρας πολυεστέρα ή εποξειδικής ρητίνης με πρόσθετο τα οξείδια αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) σε νανοκλίμακα. Τα πρόσθετα αυτά δεν είχαν καμία απόκριση στο επιβαλλόμενο πεδίο λόγω πολύ ασθενών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων των σωματιδίων τους, με αποτέλεσμα οι μετρήσεις που λαμβάνονται να είναι ίδιες με την περίπτωση που αισθητήρας βρίσκεται στον αέρα (καμπύλες $B_{\text{diff}}-t$).

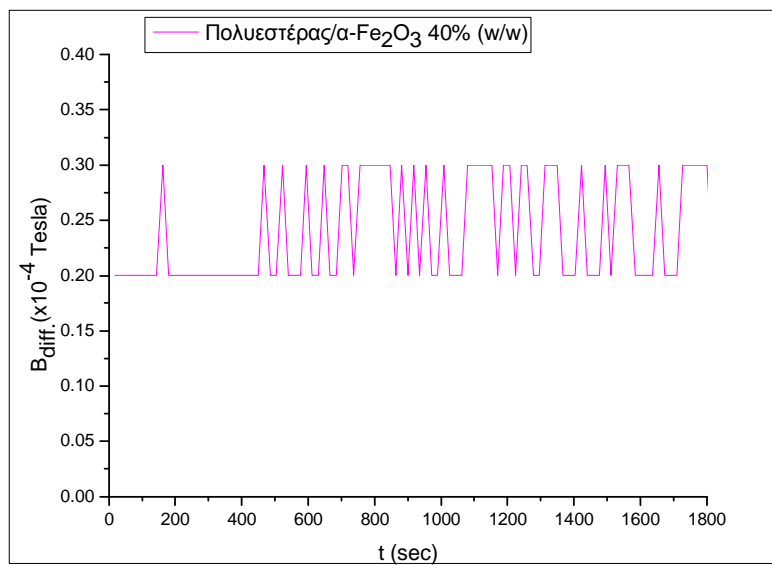
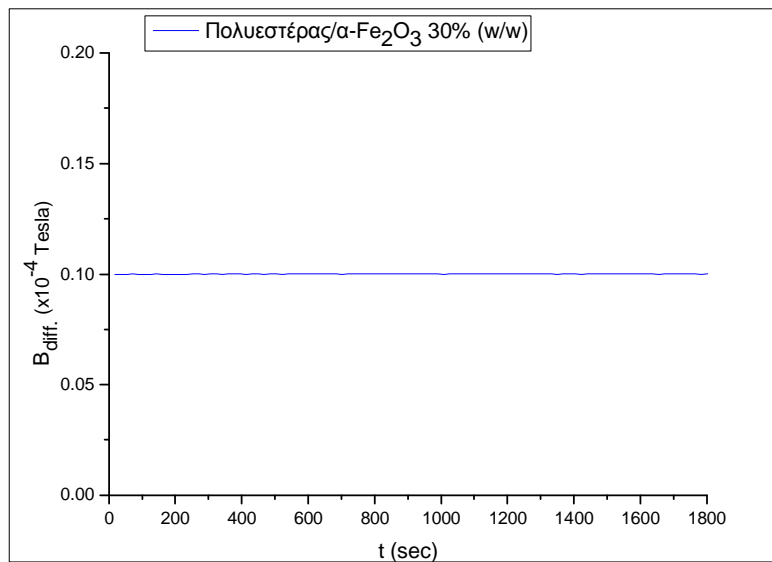
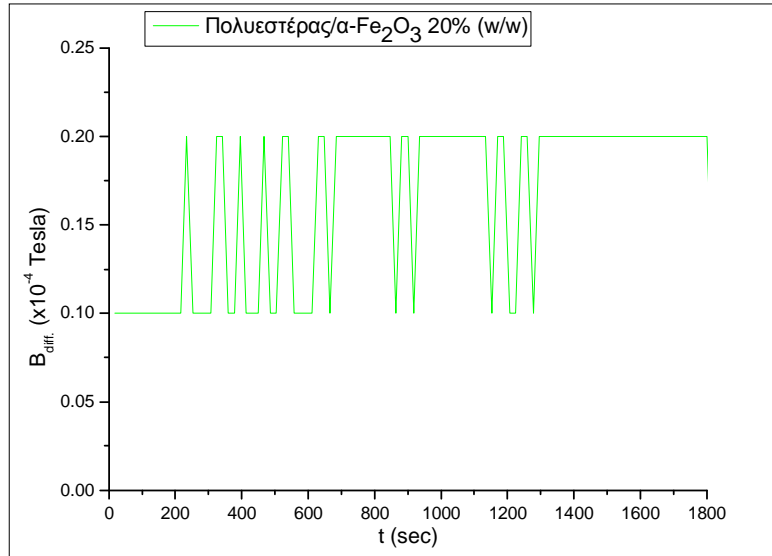
Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.

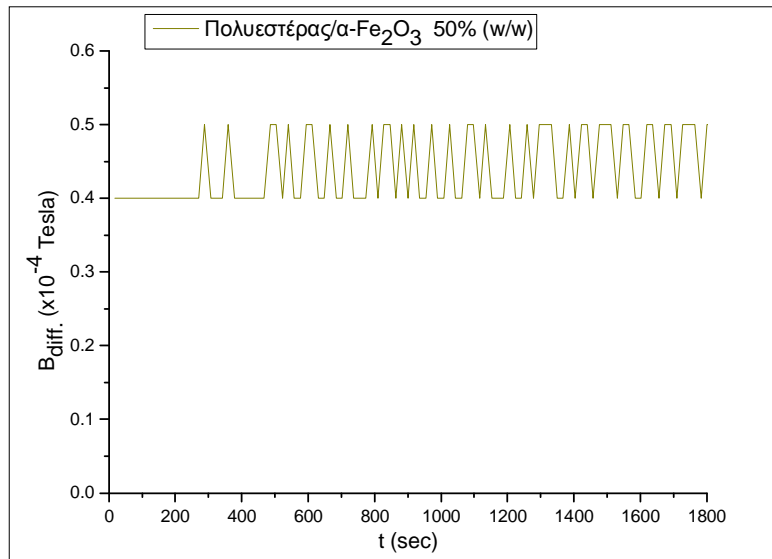
➤ Αισθητήρας Hall στον αέρα, μαγνητικό πεδίο στα 200mT



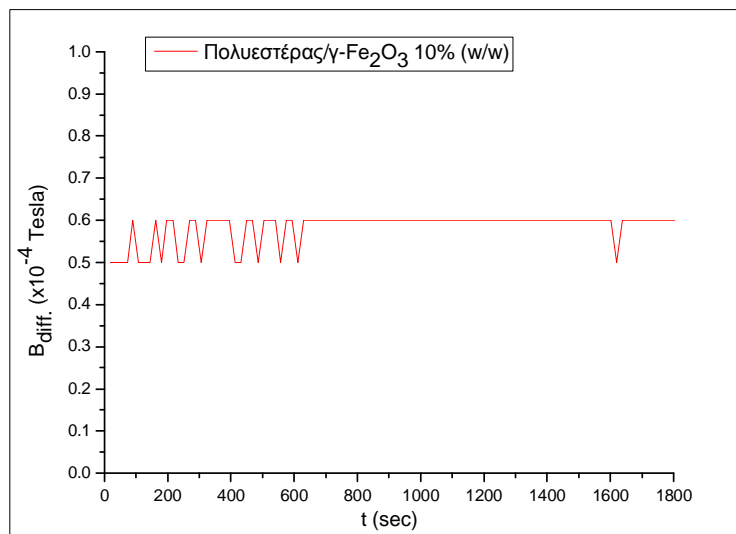
➤ Δείγματα Πολυεστέρα/Αιματίτη (10%, 20%, 30%, 40%, 50%(w/w)), μαγνητικό πεδίο στα 200mT

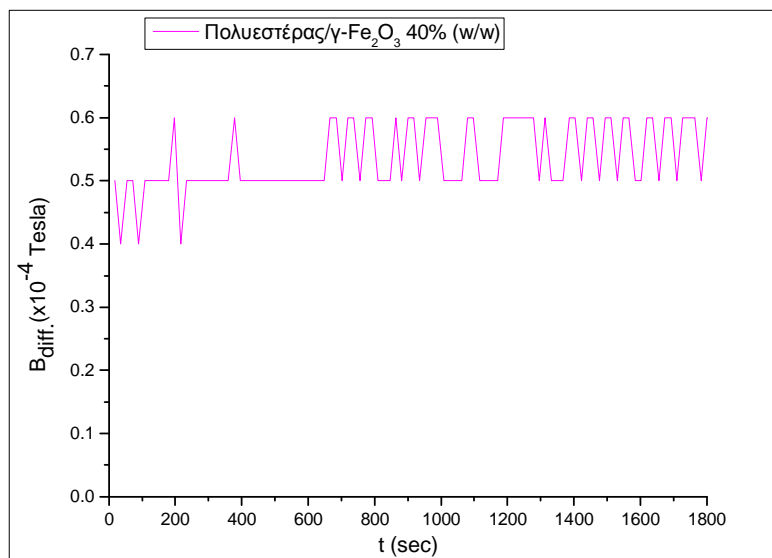
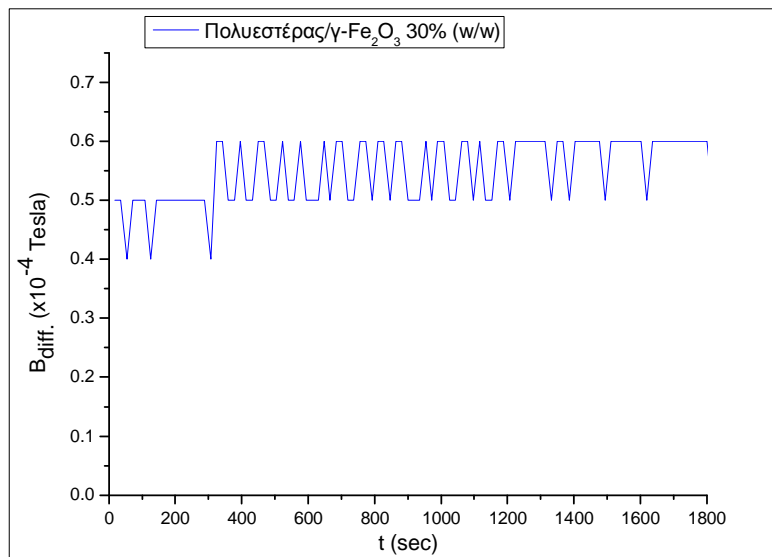
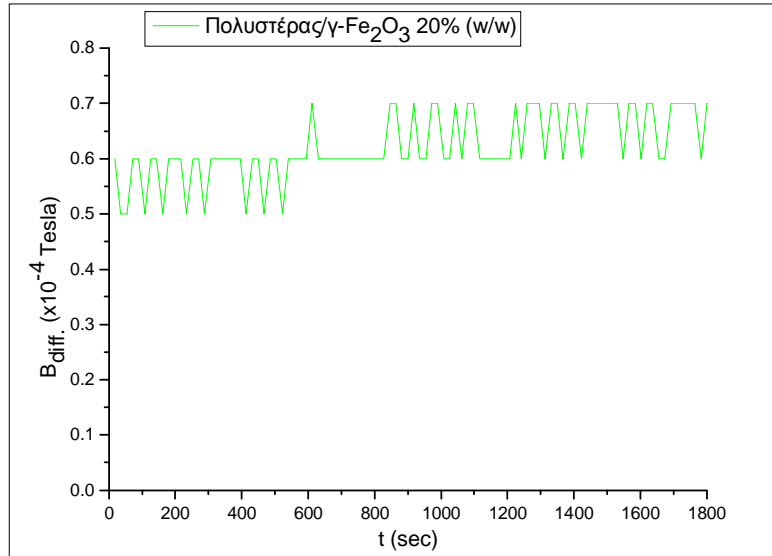


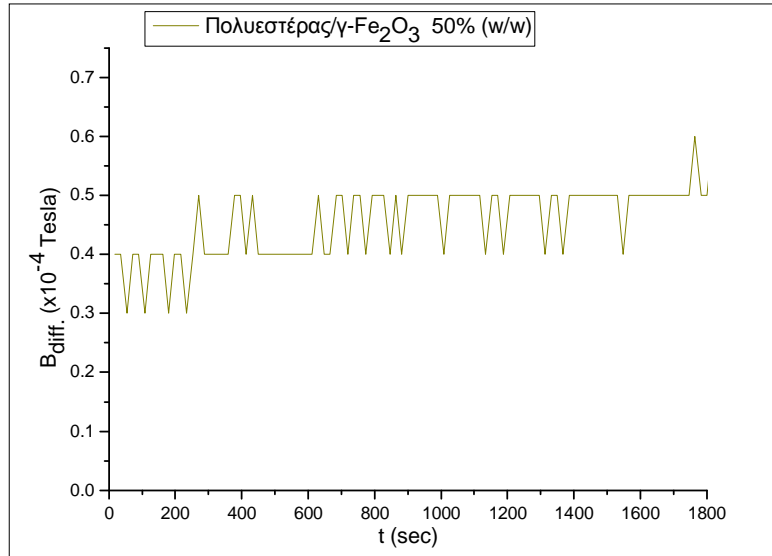




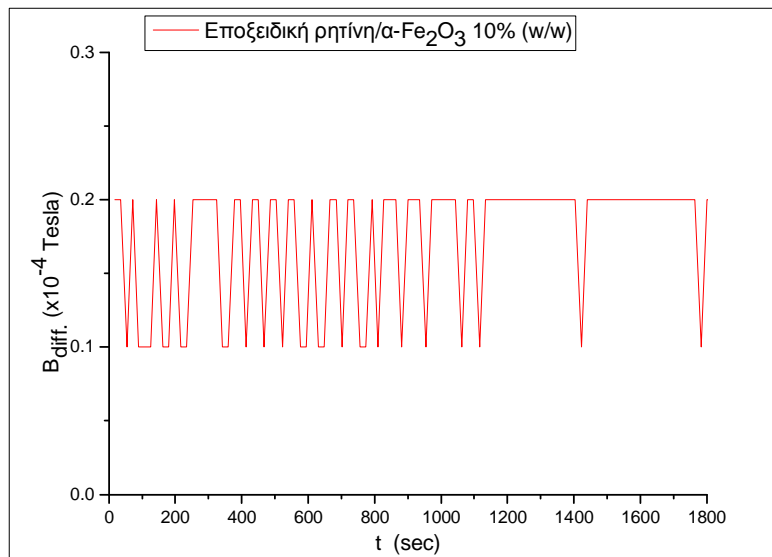
➤ Δείγματα Πολυεστέρα/Μαγκεμίτη (10%, 20%, 30%, 40%, 50%(w/w)),
 μαγνητικό πεδίο στα **200mT**

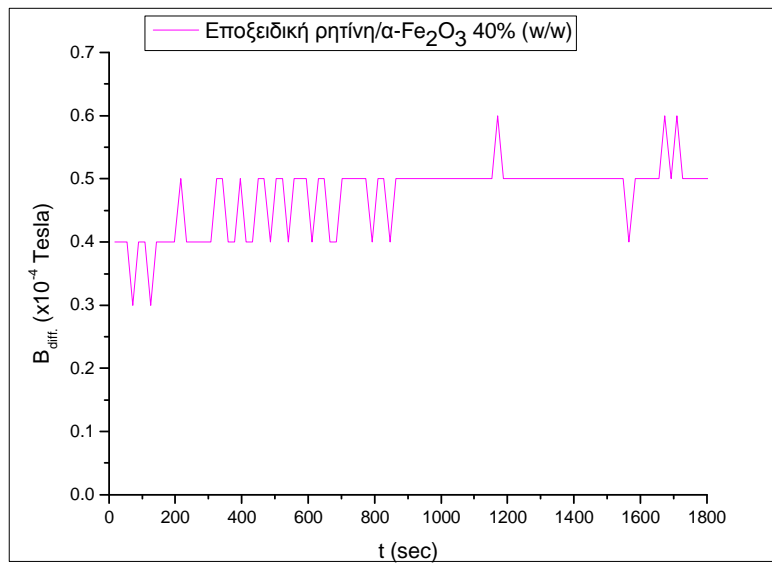
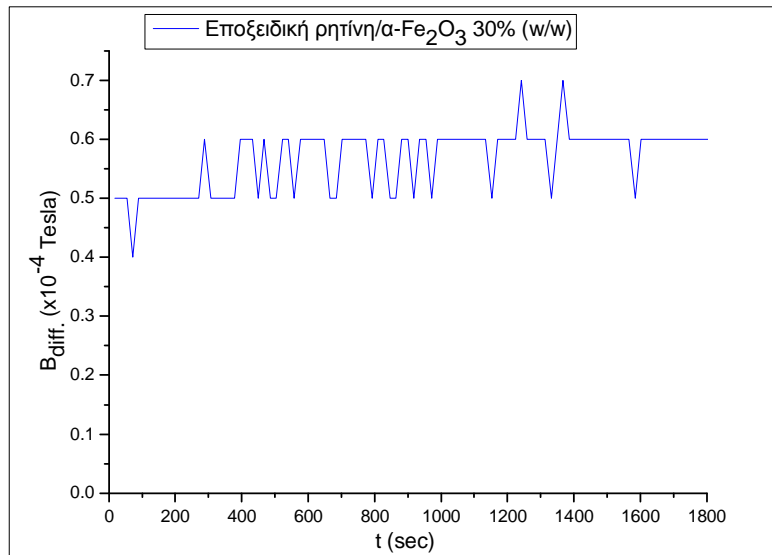
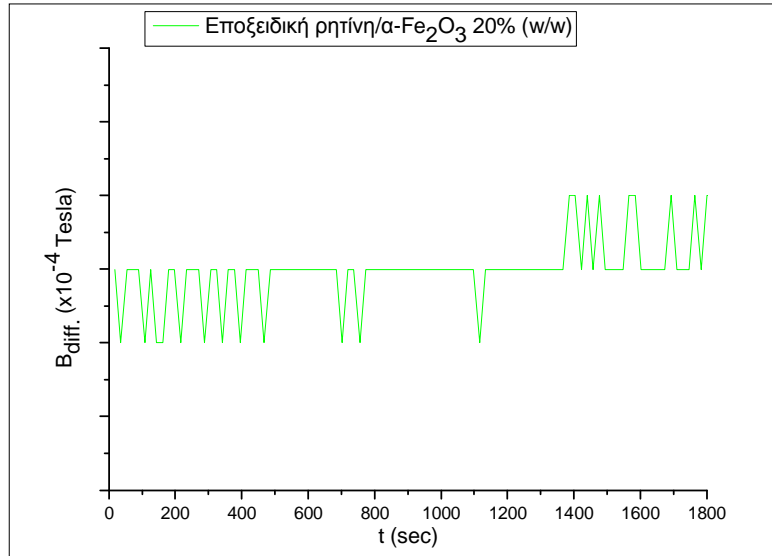


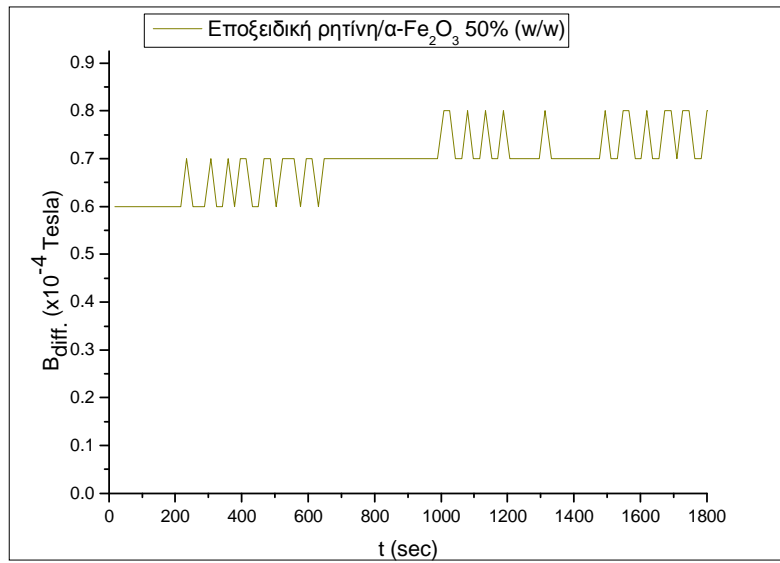




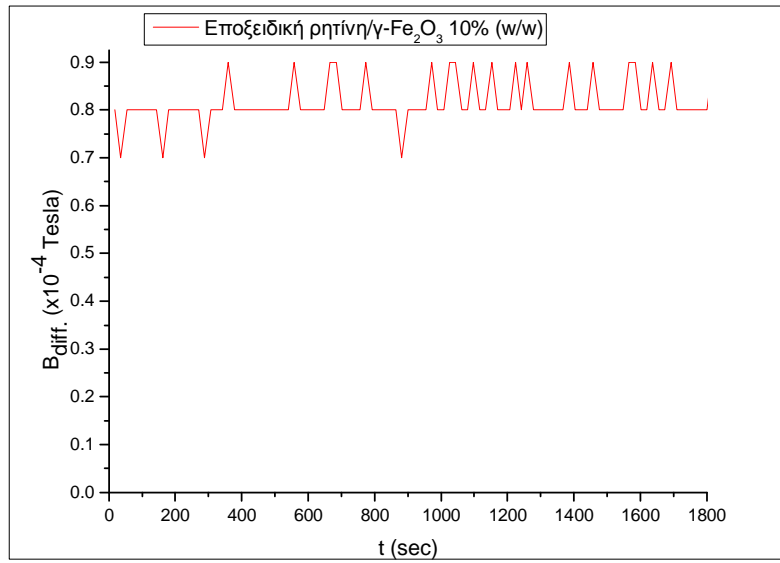
➤ Δείγματα Εποξειδικής ρητίνης/Αιματίτη (10%,20%,30%,40% 50%(w/w))
μαγνητικό πεδίο στα **200mT**

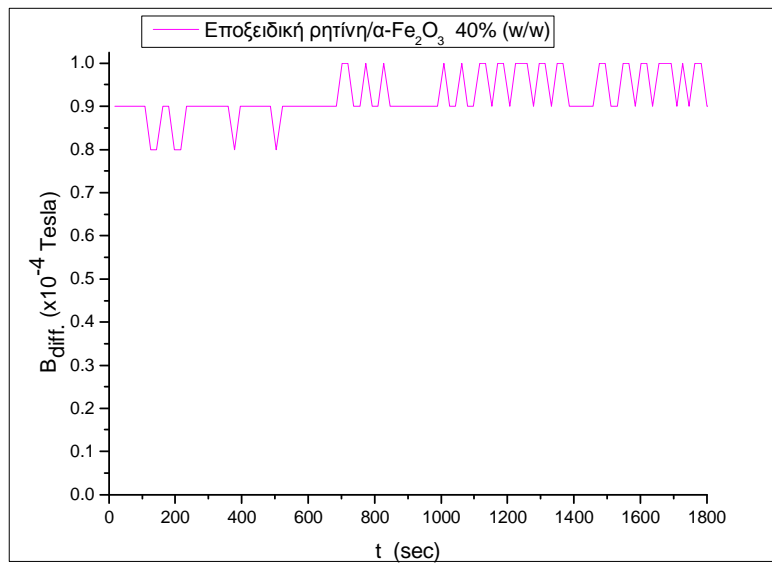
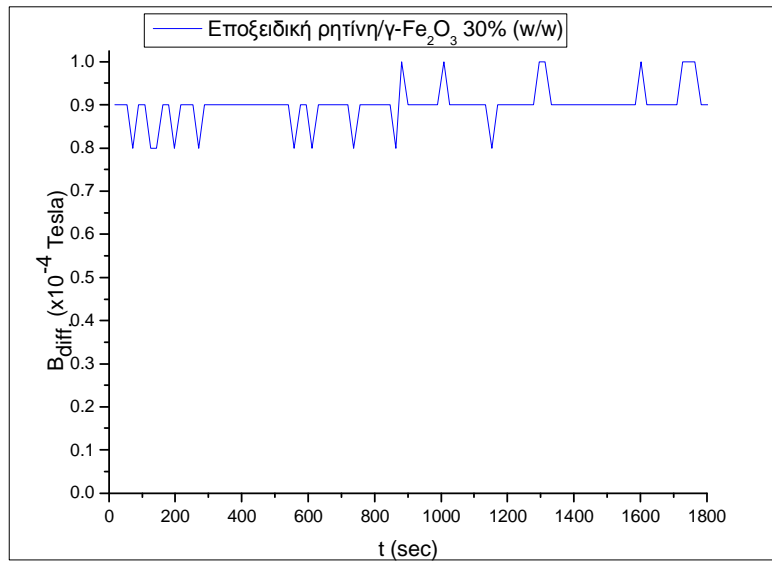
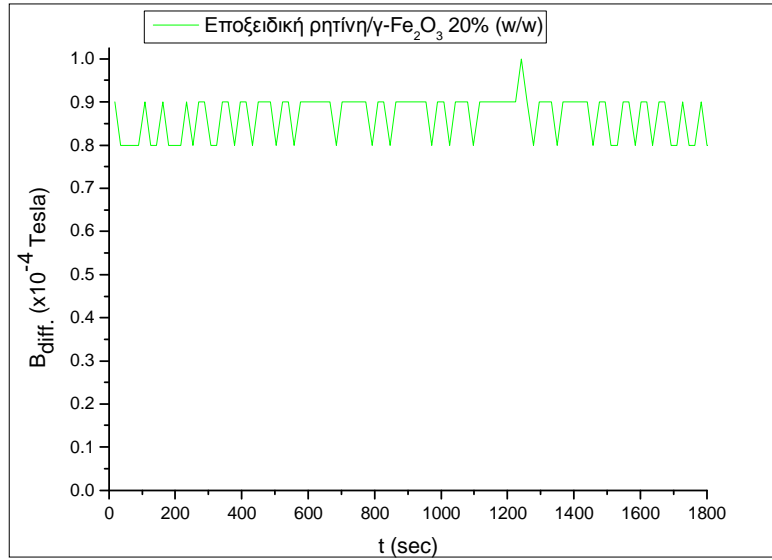


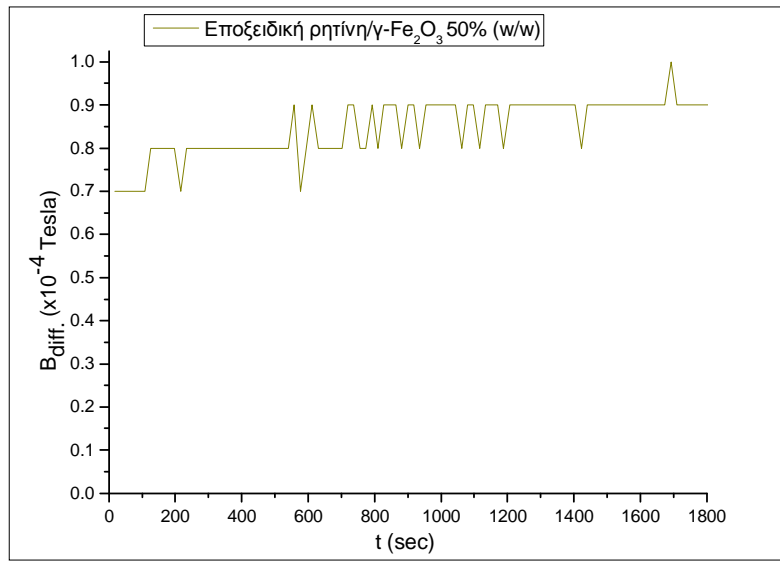




➤ Δείγματα Εποξειδικής ρητίνης/Μαγκεμίτη (10%,20%,30%,40%,50%(w/w)), μαγνητικό πεδίο στα **200mT**







Βιογραφικό Σημείωμα

Προσωπικές Πληροφορίες

Όνομα: **Καραγιοβανάκη Σωτηρία**

Επάγγελμα: **Φυσικός, MSc**

Διεύθυνση: **Κολοκοτρώνη 50, Περιστέρι 12131, Αττική**

Τηλέφωνα: **6971819737, 6942805979**

E-mail: s.karagiovanaki@gmail.com, karagiouv@central.ntua.gr

Υπηκοότητα: **Ελληνική**

Οικογενειακή κατάσταση: **Έγγαμη**

Ημερομηνία Γέννησης: **13/01/1986**

Διδακτορική Διατριβή

“Κατασκευή σύνθετων μαγνητικών υλικών πολυμερικής μήτρας και εφαρμογές τους”. **Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο**

Μεταπτυχιακή Διατριβή

“Μελέτη της κινητικής προσρόφησης πολυμερικών ψηκτρών σε πορώδη αλουμίνια”. **Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών**

Διπλωματική Διατριβή

“Μελέτη προσρόφησης πολυμερών και oligομερών σε επιφάνειες (Si,Al) με υπέρυθη φασματοσκοπία (Ftir)”. **Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών**

Σπουδές

Ιανουάριος 2010: Εισαγωγή στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο για εκπόνηση διδακτορικής διατριβής με υποτροφία από το Κρατικό Ίδρυμα Υποτροφιών (ΙΚΥ)

Ιούνιος 2009: Αποφοίτηση από το Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακού του τμήματος Φυσικής “ΔΠΜΣ Επιστήμης και Τεχνολογίας των Πολυμερών” με βαθμό πτυχίου “Άριστα” (8.78).

Σεπτέμβριος 2007: Αποφοίτηση από το τμήμα Φυσικού του Πανεπιστημίου Πατρών, βαθμός πτυχίου 6,76 “λίαν καλώς” και σειρά κατάταξης αποφοίτησης μέσα στους τέσσερις πρώτους όπου εισήχθησαν στο τμήμα το έτος 2003-2004.

Ιούνιος 2003: Αποφοίτηση από το 2^ο Ενιαίο Λύκειο Ορεστιάδας “Έβρου” με βαθμό απολυτηρίου “Άριστα” (18,4). Μαθητικό Αριστείο στην Γ’ Λυκείου.

Εργασίες - Εμπειρία

2010-2013

1. Εκπόνηση διδακτορικής διατριβής με θέμα **“Κατασκευή σύνθετων μαγνητικών υλικών πολυμερικής μήτρας και εφαρμογές τους”**, επιβλέπων ο Επικ. Καθηγητής κ.Ζουμπουλάκης σε συνεργασία με τον Καθηγητή κ.Χριστοφόρου και τον Ομότιμο Καθηγητή κ.Σιμιτζή, με υποτροφία από το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ)

2007-2009

1. Εκπόνηση μεταπτυχιακής εργασίας με θέμα **“Μελέτη της κινητικής προσρόφησης πολυμερικών ψηκτρών σε πορώδη αλουμίνα”** επιβλέπων καθηγητής ο κ.Τοπρατσιόγλου, εργασία ως υπεύθυνη στο εργαστήριο των Πολυμερών και Φυσικής Στερεάς Κατάστασης.

2006-2007

1. Εκπόνηση διπλωματικής εργασίας με θέμα την μελέτη προσρόφησης πολυμερών και ολιγομερών σε επιφάνειες (Si,Al) με υπέρυθρη φασματοσκοπία επιβλέπων καθηγητής κ.Τοπρατσιόγλου, συνεχής παρουσία και εργασία στο Εργαστήριο Πολυμερών και Φυσικής Στερεάς Κατάστασης.

2. Εργασία σε ειδικά θέματα στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης και παρουσίαση με θέμα **“Οπτικές και διηλεκτρικές ιδιότητες των στερεών”** επιβλέποντες καθηγητές κ.Βραδής και κ.Αναστασόπουλος.

3. Εργασία στην επιστήμη των υλικών και παρουσίαση με θέμα **“Υλικά αποθήκευσης θερμότητας”** επιβλέποντες καθηγητές κ.Σακκόπουλος και κ.Βόμβας.

Ειδικότερες Γνώσεις

Γλώσσες Προγραμματισμού

1. Fortran 90

2. Microsoft Office System (Windows Xp, Word, Excel, PowerPoint, Internet, Ηλεκτρονικό ταχυδρομείο)

3. Χειρισμός φασματομέτρου υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier “FTIR” στο τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Πατρών (2006-2009)

Ξένες Γλώσσες

1. Πτυχίο Αγγλικών Certificate of Proficiency in English του πανεπιστημίου Michigan.

2. Πτυχίο Αγγλικών First Certificate in English του πανεπιστημίου Cambridge.

3. Πτυχίο Αγγλικών Certificate of Competency in English του πανεπιστημίου Michigan.

-Σεμινάρια

-Παρουσιάσεις

-Ερευνητικά Ενδιαφέροντα

1. Παρουσίαση “poster” στο 7^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Πολυμερών που πραγματοποιήθηκε στα Ιωάννινα 28/09 - 01/10/2008 με θέμα: **“Adsorption of oligomers and polymers in nanoporous alumina”**

2. Συμμετοχή στο 7^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό συνέδριο Χημικής μηχανικής, Πάτρα, 3-5 Ιουνίου 2009.

3. Παρουσίαση εργασίας στο συνέδριο στη Washington DC **“238th National meeting ACS”** 16-20 Αυγούστου 2009 με θέμα **“Adsorption of block copolymers in nanoporous alumina”**.

4. Δημοσίευση στο διεθνές περιοδικό *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, "Adsorption of block copolymers in nanoporous alumina", Sotiria Karagiovanaki, Alexandros Koutsioubas, Nikolaos Spiliopoulos, Dimitris L. Anastassopoulos, Alexandros A. Vradis, Chris Toprakcioglu, Angeliki Elina Siokou, *Volume 48, Issue 14*, pp. 1676–1682, (2010) .

5. Συμμετοχή και παρακολούθηση του Θερινού Σχολείου ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος , 5-16 Ιουλίου 2010.

6. Παρουσίαση "poster" στο 8^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Πολυμερών που πραγματοποιήθηκε στην Κρήτη 24-28 Οκτωβρίου 2010, με θέμα: "Synthesis of PMMA magnetic microspheres via suspension polymerization and their characterization with XRD, FTIR and SEM". Λήψη Θωμαιίδειου Βραβείου 2010.

7. Παρουσίαση "poster" στο 1st International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers, 13-17 May 2011 in Kos island, με θέμα: "Comparative study in magnetic composites with PS and PMMA matrices made by suspension polymerization".

8. Παρουσίαση "poster" στο 8^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής που πραγματοποιήθηκε στην Θεσσαλονίκη, 26-28 Μαΐου 2011 και λήψη του 1^{ου} βραβείου για την καλύτερη εργασία από τις 42 αναρτημένες εργασίες με θέμα: "Σύνθεση μικροσφαιρών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με την προσθήκη μεταλλικών οξειδίων του σιδήρου και χαρακτηρισμός τους".

9. Παρουσίαση στο 10th International Conference on Materials Chemistry, 04-07 July, Manchester UK, με θέμα: "Synthesis and characterization of Polystyrene magnetic microspheres made via suspension polymerization".

10. Δημοσίευση στο διεθνές περιοδικό *Key Engineering Materials* της εργασίας με τίτλο: "Comparative study in magnetic composites with PMMA and PS matrices made by suspension polymerization", S.Karagiovanaki, K.Efthimiadis, L.Zoumpoulakis, *Key Engineering Materials*, Vol.495, pages 261-264, (2012).

11. Παρουσίαση virtual presentation στο 2nd International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers, May 24-28, 2012 Budapest, Hungary, με θέμα: "Investigation of strain sensing properties of magnetite/polyester composite materials".

12. Δημοσίευση στο διεθνές περιοδικό *Key Engineering Materials* της εργασίας με τίτλο: "Investigation of strain sensing properties of polyester/magnetite composite materials", S.Karagiovanaki, L.Zoumpoulakis, *Key Engineering Materials*, Vol.543, pages 464- 467, (2013).

13. Δημοσίευση στο διεθνές περιοδικό της εργασίας με τίτλο: "Nanoindentation and dynamic mechanical analysis of polyester magnetic composites", D.A. Dragatogiannis, D.K.Perivoliotis, C.A.Charitidis, S.Karagiovanaki, L.Zoumpoulakis, (submitted in International Journal "Composites Part B: Engineering") (2013).

14. Δημοσίευση στο διεθνές περιοδικό της εργασίας με τίτλο: "Magnetic relaxation studies in polymer – magnetic oxide composites, S.Karagiovanaki, K.G.Efthimiadis, A.Christopoulos, L.Zoumpoulakis, E.Hristoforou, (submitted on Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2013).

15. Δημοσίευση στο διεθνές περιοδικό της εργασίας με τίτλο: A new magnetic method for strain measurement in rotating axles, S.Karagiovanaki, K.G.Efthimiadis, A.Christopoulos, L.Zoumpoulakis, E.Hristoforou, (submitted on Sensor Letters 2013).

Προϋπηρεσία

Παροχή επικουρικού έργου:

2012:

-Εργαστήρια Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, άσκηση: “Σύνθεση πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος” (τμήμα Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ)

- Εργαστήρια Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, άσκηση: “Πολυμερισμός Μεθακρυλικού μεθυλίου (Plexiglas) και Εφαρμογές”. (τμήμα Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ)

2011:

-Εργαστήρια Φυσικοχημείας, άσκηση: “Ετερογενούς κατάλυσης (αέρια χρωματογραφία)” (τμήμα Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ)

-Εργαστήρια Επιστήμης και τεχνικής των Υλικών, άσκηση: “Σύνθεση πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος” (τμήμα Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ)

2008-2009:

-Εργαστήρια “Οπτική-Θερμοδυναμική” και “Πυρηνική Φυσική” (τμήμα Φυσικής Παν.Πατρών)

2007-2008:

-Εργαστήρια “Ρευστομηχανική” και “Επιστήμη Πολυμερών και Προηγμένων Υλικών” (τμήμα Φυσικής Παν. Πατρών)

-Εργαστήρια “Υλικά Ι” υπεύθυνη της άσκησης “Μελέτη Κρυσταλλογραφίας” (τμήμα Επιστήμης των Υλικών Παν. Πατρών)

Επίβλεψη εργασιών

Υπεύθυνη για την επίβλεψη και διεκπεραίωση των παρακάτω διπλωματικών εργασιών

2011:

1)Αποστολοπούλου - Καλκαβούρα Βαρβάρα με τίτλο: «Προσθήκη νανοσκόνης αιματίτη σε πολυμερικές μήτρες πολυστυρενίου και πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου)». Βραβείο της καλύτερης Διπλωματικής Εργασίας στον Τομέα Επιστήμης & Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ για το έτος 2011

2)Καΐρ, Αλέξανδρος-Μπέικερ Α. με τίτλο: Κατασκευή και χαρακτηρισμός συνθέτου υλικού με μήτρα πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πρόσθετο σίδηρο και οξείδια του