

Δομή και δυναμική  
ανόργανων-οργανικών νανοσύνθετων  
υλικών

Αφράτης Αθανάσιος

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Τμήμα Χημείας

Ιδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας -  
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Ιούλιος 2005



Στους γονείς μου,  
Άννα και Βασίλη



## Περίληψη

Η ανάμειξη ανόργανων υλικών με πολυμερικές αλυσίδες οδηγεί στην δημιουργία νανοσύνθετων υβριδίων με βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με τα αρχικά υλικά. Ειδικότερα, η ανάμειξη πολυμερών με πολυστρωματικούς πυριτιούχους πηλούς οδηγεί σε τρεις διαφορετικές μικρό ή νανοδομές: την φασικά διαχωρισμένη, την δομή παρεμβολής, και την διεσπαρμένη δομή. Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η δομή νανοϋβριδικών συστημάτων που βασίζονται σε πολικά πολυμερή και υδρόφιλους ανόργανους πηλούς, όπου εξετάστηκε η επίδραση της σύστασης του υβριδίου καθώς και της μεθόδου παρασκευής στην τελική δομή του σύνθετου υλικού. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι παρασκευής, η ανάμειξη από τήγμα και η ανάμειξη από διάλυμα. Η δομή των τελικών υβριδίων μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων-X και μελετήθηκε η σχέση μεταξύ της δημιουργίας των τριών δομών και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πολυμερούς και της επιφανείας του ανόργανου υλικού. Ειδικότερα στην περίπτωση που τα νανοσύνθετα υλικά εμφανίζουν δομή παρεμβολής, έγινε προσπάθεια να δημιουργηθούν αποκρίσιμα συστήματα στα οποία οι πολυμερικές αλυσίδες θα μπορούν να παρεμβάλλονται και να από-παρεμβάλλονται αντιστρεπτά υπό την επίδραση ελεγχόμενου εξωτερικού παράγοντα. Επίσης, στην περίπτωση νανοσύνθετων υλικών που εμφανίζουν δομή παρεμβολής, μελετήθηκε η δυναμική των πολυμερικών αλυσίδων υπό τον ισχυρό περιορισμό των ανόργανων επιφανειών με οινωεί-ελαστική σκέδαση νετρονίων και διηλεκτρική φασματοσκοπία σε όλη την κλίμακα των θερμοκρασιών.



## Ευχαριστίες

Τελειώνοντας τη διπλωματική μου εργασία στα πλαίσια της απόκτησης του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το σύμβουλο καθηγητή μου Σπύρο Αναστασιάδη για τη συνεργασία, τη καθοδήγηση, την υποστήριξη και την πολύτιμη βοήθειά του κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων χρόνων.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τις Μαρία Βαμβακάκη και Κική Χρυσσοπούλου για την καθοδήγηση και την υποστήριξή τους και για τις συζητήσεις που είχαμε πάνω στα θέματα αυτής της εργασίας. Η βοήθειά τους ήταν πολύτιμη όπως επίσης και η βοήθεια του Λάμπρου Παπουτσάκη στις μετρήσεις της περίθλασης ακτίνων X.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Bernard Frick για τη βοήθεια και τις συμβουλές του στις μετρήσεις οιωνει-ελαστικής σκέδασης νετρονίων και τον Γιώργο Φλούδα για τις μετρήσεις της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Ο κύριος λόγος που ο χρόνος κύλισε γρήγορα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν το πολύ καλό κλίμα και η παρέα μεταξύ των μελών του εργαστηρίου, όπως η Μαρία, η Δάφνη, η Νάντια, η Βασιλική, ο Μανώλης και ο Μιχάλης.





# Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	1
2. Δομή νανοσύνθετων υλικών	
2.1 Δομή ανόργανων πολυστρωματικών υλικών . . . . .	5
2.1.1 Πυριτικά υλικά . . . . .	5
2.1.2 Ο μοντμοριλλονίτης . . . . .	7
2.1.3 Δομή 2:1 φυλλοπυριτικών υλικών . . . . .	7
2.1.4 Ενυδάτωση του μοντμοριλλονίτη . . . . .	9
2.2 Δομή οργανικά τροποποιημένων πυριτικών υλικών . . . . .	11
2.3 Νανοσύνθετα υλικά . . . . .	13
2.3.1 Μέθοδοι παρασκευής νανοσύνθετων υλικών . . . . .	13
2.3.2 Κατηγορίες νανοσύνθετων υλικών . . . . .	14
2.3.3 Μορφολογία των νανοϋβριδίων πολυμερούς – πηλού . . . . .	15
2.4 Θερμοδυναμική σχηματισμού νανοσύνθετων υλικών . . . . .	17
2.5 Κινητική της παρεμβολής πηλού από τήγμα . . . . .	22
3. Δυναμική περιορισμένων συστημάτων	
3.1 Σύγκριση δυναμικής περιορισμένου και ελεύθερου πολυμερούς . . . . .	26
3.2 Υπολογιστικές προσομιώσεις . . . . .	27
3.2.1 Διευθέτηση κατιόντος . . . . .	28
3.2.2 Δυναμική ανομοιογένεια και η προέλευσή της . . . . .	29
3.2.3 Δομικές αλλαγές στα νανοϋβρίδια . . . . .	32
3.3 Μετάβαση υάλου πολυμερών υπό περιορισμό . . . . .	34
4. Πειραματικές τεχνικές	
4.1 Περίθλαση ακτίνων X . . . . .	35
4.1.1 Πηγή ακτίνων X . . . . .	36
4.1.2 Φάσμα μηκών κύματος ακτίνων X . . . . .	37

4.1.3 Σκέδαση κατά Bragg . . . . .	39
4.1.4 Μέθοδος σκόνης . . . . .	41
4.1.5 Ανάλυση πολυκρυσταλλικών υλικών . . . . .	42
4.1.6 Περιθλασίμετρο RIGAKU RINT2000 . . . . .	43
4.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης . . . . .	45
4.3 Ασύμφωνη οιωνεί-ελαστική σκέδαση νετρονίων . . . . .	47
4.3.1 Θεωρία ανελαστικής σκέδασης . . . . .	47
4.3.2 Ανελαστική διατομή σκέδασης . . . . .	49
4.3.3 Σύμφωνη και ασύμφωνη ανελαστική σκέδαση . . . . .	50
4.3.4 Το φασματόμετρο οπισθοσκέδασης . . . . .	52
4.3.5 Το φασματόμετρο οπισθοσκέδασης IN16 . . . . .	53
4.3.6 Τεχνική μετρήσεων . . . . .	55
4.4 Διηλεκτρική φασματοσκοπία . . . . .	56
4.4.1 Εισαγωγή . . . . .	56
4.4.2 Ανάλυση διηλεκτρικών φασμάτων . . . . .	58
4.4.3 Σύστημα μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας . . . . .	59

## 5. Πειραματικά αποτελέσματα

5.1 Υλικά και μέθοδοι . . . . .	61
5.1.1 Ανόργανα και οργανικά τροποποιημένα φυλλοπυριτικά υλικά	61
5.1.2 Πολυμερή . . . . .	62
5.2 Μέθοδοι παρασκευής δειγμάτων . . . . .	64
5.3 Σύγκριση παρεμβολής μέσω διαλύματος και τήξης . . . . .	65
5.4 Επίδραση της σύστασης του νανοϋβριδίου στη δομή . . . . .	73
5.5 Μεταβολή των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-στρωματικών επιφανειών . . . . .	86
5.5.1 Κατώτερη κρίσιμη θερμοκρασία συνδιάλυσης πολυμερούς . .	88
5.5.2 Επιλογή πολυμερών . . . . .	90
5.5.3 Πειραματικά αποτελέσματα . . . . .	90
5.6 Πειραματικά αποτελέσματα οιωνεί-ελαστικής σκέδασης νετρονίων	98
5.6.1 Ελαστικές μετρήσεις . . . . .	98
5.6.2 Μέση τετραγωνική μετατόπιση . . . . .	101
5.6.3 Ανελαστικές μετρήσεις . . . . .	103
5.6.4 Θερμοκρασιακή εξάρτηση των δειγμάτων . . . . .	105

5.6.5 Ανάλυση πειραματικών δεδομένων . . . . .	107
5.6.6 Μέσος χρόνος αποκατάστασης . . . . .	109
5.7 Πειραματικά αποτελέσματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας . . .	111
5.7.1 Ανάλυση πειραματικών δεδομένων . . . . .	114
6. Συμπεράσματα και μελλοντική εργασία	117



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, οργανικά-ανόργανα σύνθετα υλικά στην κλίμακα του νανομέτρου, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών, διότι παρουσιάζουν εξελιγμένες υβριδικές ιδιότητες, οι οποίες προέρχονται συνεργατικά από τα δύο αυτά συστατικά. Γενικά, τα νανوسύνθετα υλικά αποτελούνται από το συνδυασμό δύο φάσεων εκ των οποίων η μια έχει διαστάσεις της κλίμακας του νανομέτρου. Ανάλογα με τις διαστάσεις του ανόργανου υλικού, μπορούν να συντεθούν τέσσερις τύποι νανوسύνθετων υλικών: μηδενικής διάστασης (νανοσωματίδια), μιας διάστασης (νανοϊνες ή νανοσωλήνες), δύο διαστάσεων (νανοστρώματα) και τριών διαστάσεων (δίκτυα) [1]. Στην παρούσα εργασία, παρασκευάστηκαν μόνο διδιάστατα συστήματα τα οποία αποτελούνται από πυριτικά υλικά πολυστρωματικής δομής και πιο συγκεκριμένα από 2:1 φυλλοπυριτικούς πηλούς, που αναμιγνύονται με οργανικά πολυμερή [2]. Από την ανάμειξη αυτή προκύπτουν τρεις διαφορετικές δομές, ανάλογα με τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-πολυστρωματικής δομής: η φασικά διαχωρισμένη, η δομή παρεμβολής και η διεσπαρμένη δομή [3]. Η δημιουργία νανوسύνθετων υλικών είναι επιτυχής, όταν λαμβάνεται κάποια από τις δύο τελευταίες δομές. Τα συστήματα αυτά αναφέρονται από το σημείο αυτό, ως νανوسύνθετα υλικά.

Τα νανوسύνθετα αυτά υλικά, λόγω της νανοδομής τους, παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες. Οι απροσδόκητες μηχανικές και φυσικές ιδιότητες των νανوسύνθετων υλικών, ανακαλύφθηκαν πρώτα από το κέντρο έρευνας της Toyota [4]. Πιο συγκεκριμένα, η ομάδα αυτή βρήκε ότι, το νανوسύνθετο υλικό που αποτελείται από 95% πολυαμιδίο-6 και μόνο 5% οργανόφιλο πυριτικό υλικό, παρουσιάζει βελτιωμένες ιδιότητες που αφορούν την αντοχή σε εφελκυσμό (*tensile strength*) και τη μεγαλύτερη θερμοκρασία αποδιάταξης (*heat distortion temperature*). Συγκριτικά αναφέρεται ότι, η ίδια βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων απαιτεί ένα ποσοστό πυριτικού υλικού που υπερβαίνει το 30% στα συμβατικά σύνθετα υλικά [5].

Επίσης, τα νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζουν βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες. Για πολικά πολυμερή τα οποία έχουν παρεμβληθεί ανάμεσα σε υδρόφιλες πυριτικές επιφάνειες δεν παρατηρήθηκε θερμική αποικοδόμηση στις ίδιες συνθήκες όπου το ελεύθερο πολυμερές αποσυντίθεται ολοκληρωτικά [6]. Επιπλέον, τα νανοσύνθετα υλικά συμπεριφέρονται ως επιβραδυντικά φλόγας μειώνοντας το ρυθμό απελευθέρωσης θερμότητας. Ακόμη, δεν αυξάνεται ο ρυθμός απελευθέρωσης CO και μειώνεται η ποσότητα των πτητικών παρά-προϊόντων που εκλύονται κατά τη διάρκεια της καύσης.

Μια ακόμη σημαντική ιδιότητα των νανοσύνθετων υλικών αφορά τη δραματική μείωση της διαπερατότητάς τους από αέρια και υγρά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα αέρια ή τα υγρά πρέπει να διαπεράσουν το δικτυωμένο πλέγμα πολυμερούς-πυριτικής επιφάνειας που δυσχεραίνει τη διάχυσή τους.

Τα πλεονεκτήματα των νανοσύνθετων υλικών έναντι των συμβατικών σύνθετων υλικών είναι σημαντικά. Τα νανοσύνθετα υλικά είναι πιο ελαφρά από τα συμβατικά σύνθετα υλικά καθώς επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ακαμψία και συνοχή λόγω της μικρότερης περιεκτικότητάς τους σε ανόργανο υλικό. Επίσης, όπως προαναφέρθηκε, παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και πολύ μικρή διαπερατότητα από αέρια και υγρά.

Η εκμετάλλευση των ιδιοτήτων των νανοσύνθετων οδηγεί στην ανάπτυξη βιομηχανικών εφαρμογών. Τα νανοσύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό στις αυτοκινητοβιομηχανίες, σε εφαρμογές όπως σε αντλίες καυσίμων, προφυλακτήρες και σε κατασκευαστικά υλικά. Λόγω της θερμικής τους σταθερότητας και της επιβράδυνσης της καύσης, βρίσκουν εφαρμογή στην επίστρωση κινητήρων εσωτερικής καύσης. Επίσης, λόγω της χαμηλής διαπερατότητάς τους από αέρια και υγρά, χρησιμοποιούνται στις συσκευασίες τροφίμων [7].

Ωστόσο, πέρα από τις τεχνολογικές εφαρμογές, τα νανοσύνθετα υλικά αποτελούν ιδανικά συστήματα για τη μελέτη της δομής και της δυναμικής των πολυμερών που βρίσκονται περιορισμένα, σε νανοσκοπικές διαστάσεις, ανάμεσα σε πυριτικές επιφάνειες. Στην εργασία αυτή, πραγματοποιήθηκε η προσπάθεια να διαλευκανθούν ερωτήματα που αφορούν τόσο τη δομή όσο και τη δυναμική των νανοσύνθετων υλικών, με απώτερο σκοπό την κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συστατικών τους.

Στο κεφάλαιο 2, πραγματοποιείται μια εισαγωγή στη δομή των πολυστρωματικών πυριτικών υλικών. Επίσης περιγράφεται ο τρόπος με τον οποίο μπορούν να τροποποιηθούν οι δομές αυτές με σκοπό την ανάπτυξη ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-πυριτικών στρωμάτων κατά τη διαδικασία της ανάμειξης. Επίσης, αναφέρονται τα είδη και η δομή των νανοσύνθετων υλικών που προκύπτουν με την ανάμειξη πολυμερούς και εξετάζεται η θερμοδυναμική του σχηματισμού των νανοϋβριδίων.

Στο κεφάλαιο 3, περιγράφεται η δυναμική των πολυμερών τα οποία βρίσκονται σε περιορισμένο περιβάλλον, τόσο με πειραματικές μελέτες όσο και με υπολογιστικές προσομοιώσεις.

Στο κεφάλαιο 4, παρουσιάζονται οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της εργασίας. Παρατίθεται εν συντομία το θεωρητικό τους υπόβαθρο και στη συνέχεια περιγράφονται οι πειραματικές συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις.

Στο κεφάλαιο 5, συζητούνται και αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα τόσο σχετικά με τη δομή των νανοϋβριδίων όσο και με τη δυναμική του πολυμερούς υπό περιορισμό.

Τέλος, στο κεφάλαιο 6, αναλύονται τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας και προτείνονται ορισμένες μελλοντικές εργασίες που μπορούν να πραγματοποιηθούν με σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση των συστημάτων αυτών.





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

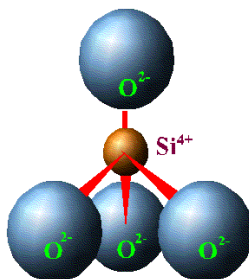
### ΔΟΜΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

#### 2.1 Δομή ανόργανων πολυστρωματικών υλικών

##### 2.1.1 Πυριτικά ορυκτά

Τα πυριτικά ορυκτά είναι τα πιο διαδεδομένα ορυκτά υλικά. Αποτελούν το 30% των ορυκτών και ορισμένοι γεωλόγοι υποστηρίζουν ότι το 90% του φλοιού της γης αποτελείται από πυριτικά ορυκτά. Το γεγονός αυτό δεν αποτελεί έκπληξη καθώς το οξυγόνο και το πυρίτιο είναι δύο στοιχεία στη γη που βρίσκονται σε αφθονία.

Η βασική χημική μονάδα των πυριτικών ορυκτών είναι το τετραεδρικό ορθοπυριτικό ανιόν,  $[\text{SiO}_4]^{-4}$ , με το άτομο του πυριτίου στο κέντρο και τα άτομα του οξυγόνου στις κορυφές του τετραέδρου. Το πυρίτιο έχει θετικό αριθμό οξείδωσης +4 ενώ κάθε οξυγόνο έχει αριθμό οξείδωσης -2. Λόγω του θετικού αριθμού οξείδωσης του πυριτίου, τα οξυγόνα ενός ορθοπυριτικού ανιόντος μπορούν να σχηματίσουν δεσμό με το πυρίτιο ενός άλλου ορθοπυριτικού ανιόντος, σχηματίζοντας πολύπλοκες ανόργανες δομές.



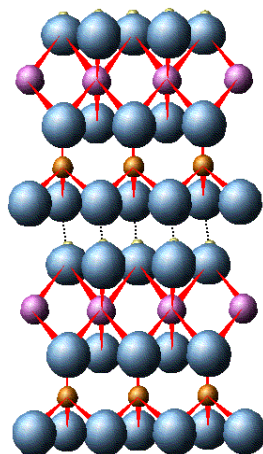
Σχήμα 2.1. Ορθοπυριτικό ανιόν.

Οι πολύπλοκες δομές που σχηματίζουν αυτά τα πυριτικά τετράεδρα, μπορούν να διακριθούν σε μονές και διπλές δομές, αλυσίδες, φύλλα και κυκλικές δομές. Τα πυριτικά ορυκτά χωρίζονται στις παρακάτω υποκατηγορίες σύμφωνα με τη δομή τους [7]:

- Νησοπυριτικά (μονά τετράεδρα)
- Σωροπυριτικά (διπλά τετράεδρα)

- Ινοπυριτικά (μονά και διπλά τετράεδρα)
- Κυκλοπυριτικά (κυκλικές δομές)
- Φυλλοπυριτικά (στρωματικές δομές)
- Τεκτοπυριτικά (σκελετικές δομές)

Τα ανόργανα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία ανήκουν στα φυλλοπυριτικά ορυκτά. Στην κατηγορία αυτή, το πλήρες μοίρασμα τριών ατόμων οξυγόνου ανά πυρίτιο, έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία δομών στρώματος ή φύλλου, που περιγράφονται από τον εμπειρικό τύπο  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ . Πολλά σπουδαία ορυκτά έχουν δομές πυριτικών φύλλων, όπως ο καολινίτης  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ , ο τάλκης  $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ , ο μοντομοριλλονίτης  $\text{M}_x[\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x](\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  και ο μοσχοβίτης  $\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{AlSiO}_{10})$ . Τα δύο τελευταία ορυκτά αποτελούν παραδείγματα ενός κοινού φαινομένου στα πυριτικά ορυκτά, το οποίο περιλαμβάνει την αντικατάσταση ενός ή περισσότερων ατόμων αργιλίου από μαγνήσιο ή σίδηρο. Εάν άτομα μαγνησίου αντικαταστήσουν μερικά άτομα αργιλίου στο υλικό, ο σκελετός δεν είναι πια ηλεκτρικά ουδέτερος αλλά ανιονικός και η κατανομή φορτίου πρέπει να εξουδετερωθεί από κατιόντα, ώστε να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα του υλικού. Όσο αυτή η ηλεκτρική ουδετερότητα διατηρείται, με τη συνακόλουθη διευθέτηση του αριθμού και των φορτίων των κατιόντων, οι δομές παραμένουν εξαιρετικά σταθερές [8].



Σχήμα 2.2. Απεικόνιση της δομής των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Με κίτρινο χρώμα διακρίνονται τα άτομα του πυριτίου, με μωβ τα άτομα του αργιλίου και με γαλάζιο τα άτομα οξυγόνου.

### 2.1.2 Ο μοντμοριλλονίτης

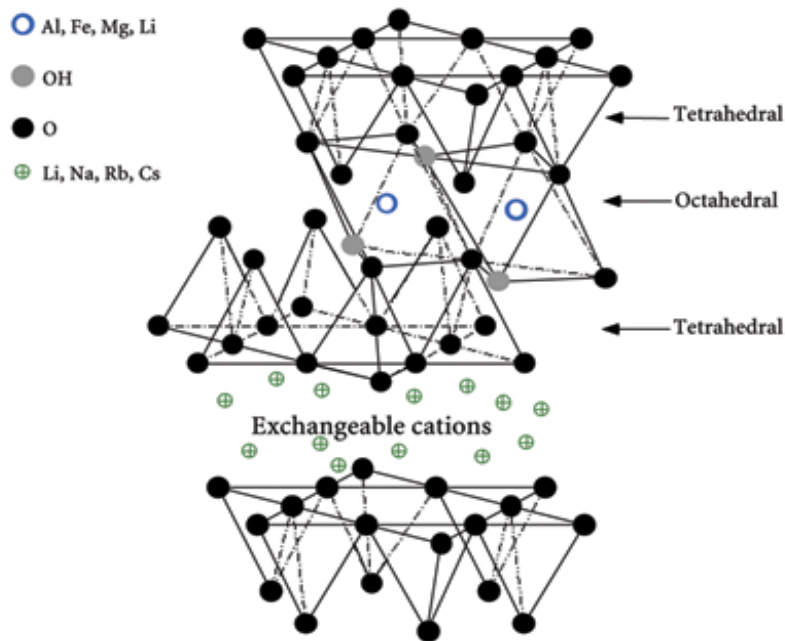
Ο μοντμοριλλονίτης είναι ένα μέλος της κατηγορίας των αργιλλοπυριτικών ή ορυκτών τύπου μίκα. Ο γενικός τους τύπος είναι  $M_x[Al_{4-x}Mg_x](Si_8)O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$ . Συνήθως, σχηματίζει μικροσκοπικούς κρυστάλλους όπου το  $n$  αναπαριστά το μεταβλητό ποσό του νερού που περιέχεται στα στρώματα του ορυκτού. Όταν απορροφάται νερό από τους κρυστάλλους του μοντμοριλλονίτη, τότε ο αρχικός όγκος μεγαλώνει και το υλικό διογκώνεται. Αυτό καθιστά τον μοντμοριλλονίτη ένα χρήσιμο ορυκτό για διάφορες εφαρμογές. Είναι το κύριο συστατικό της ηφαιστειακής στάχτης που ονομάζεται μπεντονίτης και η οποία χρησιμοποιείται στη λάσπη γεώτρησης. Ο μπεντονίτης αυξάνει τη ροή του νερού γεγονός το οποίο είναι πολύ σημαντικό στην διατήρηση της χαμηλής θερμοκρασίας της κεφαλής του τρυπανιού καθώς και στην απομάκρυνση λίθων από την τρύπα της γεώτρησης. Μια ακόμη σημαντική χρήση του μοντμοριλλονίτη είναι ως πρόσθετο σε εδάφη. Ο μοντμοριλλονίτης αυξάνει την κατακράτηση νερού στο έδαφος γεγονός που το καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμο σε περιόδους ξηρασίας.

Επίσης, άλλες σημαντικές χρήσεις του είναι σε καλλυντικά, ως πληρωτικό μέσο στα χρώματα και τα ελαστικά, ως προστατευτικό από τη θερμότητα και τα οξέα στις πορσελάνες και σαν πλαστικοποιητής σε διάφορα υλικά [9].

### 2.1.3 Δομή 2:1 φυλλοπυριτικών υλικών.

Τα πυριτικά στρωματικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών, ανήκουν στην ευρύτερη οικογένεια των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών [10]. Η κρυσταλλική πολυστρωματική δομή τους φαίνεται στο σχήμα 2.3 και αποτελείται από διδιάστατα πυριτικά στρώματα πάχους  $1 \text{ nm}$  τα οποία σχηματίζονται από δυο τετραεδρικά φύλλα πυριτίας,  $[SiO_4]^{4-}$ , που οι ακμές τους σχηματίζουν ένα οκταεδρικό φύλλο υδροξειδίου του αλουμινίου ή του μαγνησίου. Για το λόγο αυτό, η συγκεκριμένη κατηγορία ονομάζεται 2:1 φυλλοπυριτικά υλικά. Οι επιφανειακές διαστάσεις των στρωμάτων αυτών, ποικίλλουν από  $30 \text{ nm}$  ως μερικά μικρά, ανάλογα το πυριτικό υλικό. Η παράλληλη διευσθέτηση των στρωμάτων οδηγεί σε ένα *van der Waals* κενό ανάμεσα στα στρώματα που καλείται ενδοστρωματική

απόσταση. Διαφορετικά, ο ενδοστρωματικός αυτός χώρος ανάμεσα στις πυριτικές επιφάνειες ονομάζεται γαλαρία. Εξαιτίας των ασθενών δυνάμεων μεταξύ των στρωμάτων, η παρεμβολή διαφόρων μορίων, ακόμα και πολυμερών, είναι εύκολη [11]. Η ισομορφική υποκατάσταση στο εσωτερικό των στρωμάτων (υποκατάσταση  $Al^{3+}$  από  $Mg^{2+}$  ή  $Fe^{2+}$ , ή  $Mg^{2+}$  από  $Li^{+}$ ) παράγει ένα ολικό αρνητικό φορτίο όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το οποίο εξισορροπείται από κατιόντα αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών που βρίσκονται στο μεσοδιάστημα ανάμεσα στα στρώματα.



Σχήμα 2.3. Τυπική δομή των 2:1 στρωματικών πυριτικών πηλών.

Τα πιο διαδεδομένα στρωματικά πυριτικά υλικά που χρησιμοποιούνται είναι ο μοντμοριλλονίτης, ο εκτορίτης και ο σαπωνίτης. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από μεγάλη ενεργή επιφάνεια (700-800  $m^2/g$  στην περίπτωση του μοντμοριλλονίτη) και ένα μέτριο αρνητικό φορτίο επιφάνειας, που είναι γνωστό ως ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (*cation exchange capacity, CEC*). Το φορτίο δεν είναι τοπικά σταθερό, αλλά ποικίλλει από στρώμα σε στρώμα και υπολογίζεται σαν ένας μέσος όρος ανά μονάδα μάζας του υλικού. Τα αντισταθμιστικά κατιόντα βρίσκονται μόνο κατά ένα μικρό ποσοστό στο εξωτερικό του κρυστάλλου, ενώ η πλειοψηφία τους είναι παρούσα στο χώρο ανάμεσα στα στρώματα. Τα κατιόντα αυτά, είναι

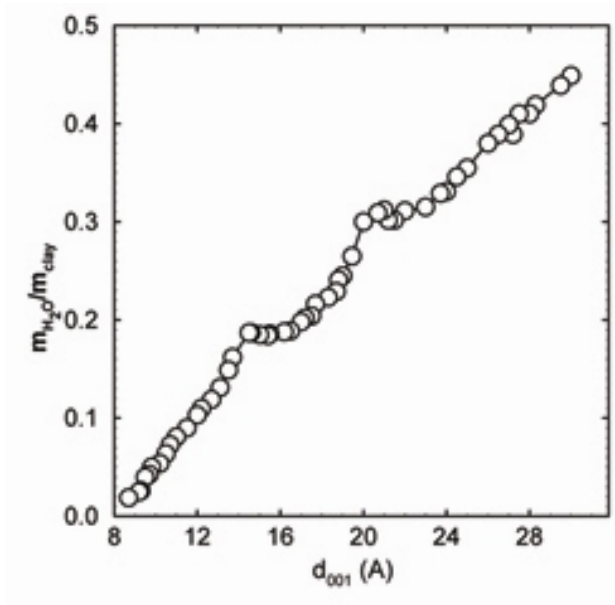
ανταλλάξιμα με άλλα όταν τα υλικά αυτά βρίσκονται σε διάλυμα ηλεκτρολύτη.

### 2.1.4 Ενυδάτωση του μοντμοριλλονίτη

Οι 2:1 φυλλοπυριτικοί πηλοί έχουν μια χαρακτηριστική στρωματική δομή. Ανάμεσα στα στρώματα αυτά, μπορεί να προσροφηθεί νερό, λόγω του υδρόφιλου περιβάλλοντος των γαλαριών και της παρουσίας ενυδατωμένων κατιόντων, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ενδοστρωματική απόσταση αρκετές φορές το αρχικό τους πάχος [12]. Από προσομοιώσεις, με συνδυασμό μοριακής δυναμικής και τεχνικών *Monte Carlo*, έχειδειχτεί ότι το ενδοστρωματικό νερό μπορεί να φτάσει σε πολύ μεγάλες ποσότητες. Το φαινόμενο της ενυδάτωσης των φυλλοπυριτικών πηλών είναι γνωστό αρκετές δεκαετίες τώρα, όμως δεν έχει διαλευκανθεί πλήρως ο μηχανισμός διόγκωσής τους με την πρόσληψη νερού.

Ο μοντμοριλλονίτης νατρίου ( $Na^+$ -*MMT*) ανήκει στην κατηγορία των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών, χαρακτηρίζεται ως υδρόφιλο υλικό και τα αντισταθμιστικό του ιόν είναι το νάτριο. Λόγω της προέλευσής του από διαφορετικές περιοχές της γης, παρουσιάζει ορισμένες διαφορές στη χημική δομή και στην κατανομή φορτίου. Πιο συγκεκριμένα, έχουν παρατηρηθεί πειραματικά, τέσσερις καταστάσεις ενυδατωμένου  $Na^+$ -*MMT* με ενδοστρωματικές αποστάσεις 9.7, 12.0, 15.5 και 18.3 Å. Οι αποστάσεις αυτές μπορεί να διαφέρουν ελάχιστα λόγω της χημικής δομής και της κατανομής φορτίου.

Η διόγκωση του  $Na^+$ -*MMT* δεν είναι ομοιόμορφη σε όλες τις περιπτώσεις σύμφωνα με τις υπολογιστικές προσομοιώσεις. Στο σχήμα 2.4, φαίνεται η πρόσληψη νερού σε συνάρτηση με την ενδοστρωματική απόσταση όπως υπολογίστηκε από προσομοίωση *Monte Carlo*.

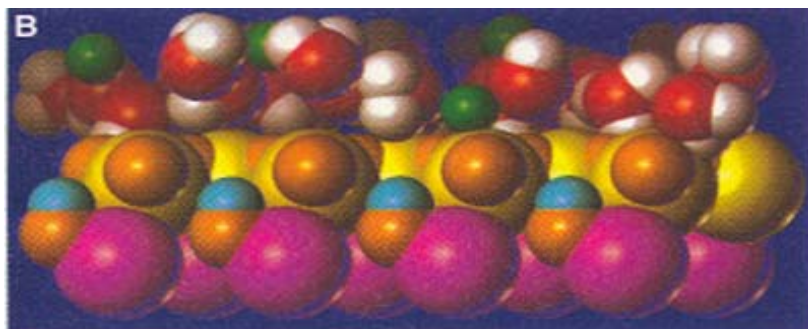


Σχήμα 2.4. Προσομοίωση πρόσληψης νερού σε συνάρτηση με την ενδοστρωματική απόσταση.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4, υπάρχουν περιοχές όπου η αύξηση της ενδοστρωματικής απόστασης δεν συνοδεύεται από αύξηση της ποσότητας του νερού. Τα πλατώ αυτά, συναντώνται σε ενδοστρωματική απόσταση  $\sim 15.5$  και  $\sim 21$  Å [13].

Στον μοντοριλλονίτη νατρίου με ενδοστρωματική απόσταση 12.0 Å, τα πρωτόνια του νερού σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα οξυγόνα των πυριτικών επιφανειών και τα ιόντα νατρίου χωρίζονται από την πυριτική επιφάνεια από ένα μόριο νερού. Τα μόρια νερού στον ενδοστρωματικό χώρο σχηματίζουν ένα μόνο στρώμα το οποίο αποτελείται από τρία διακριτά επίπεδα, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.5, που απέχουν μεταξύ τους λιγότερο από 1 Å. Το πιο κοντινό επίπεδο στην επιφάνεια περιλαμβάνει μόρια όπου τα υδρογόνα προσανατολίζονται προς την επιφάνεια του  $Na^+-MMT$  και το μεσαίο επίπεδο περιλαμβάνει μόρια νερού όπου ένα υδρογόνο προσανατολίζεται στα άλλα δύο επίπεδα.

## 2.2 Δομή οργανικά τροποποιημένων πυριτικών υλικών



Σχήμα 2.5. Τυπική διαμόρφωση μοντμοριλλονίτη ( $d_{001}=12\text{\AA}$ ) που περιέχει ενυδατωμένα ιόντα  $\text{Na}^+$ . Στο σχήμα φαίνεται μόνο το κάτω στρώμα. Τα μόρια του νερού αποτυπώνονται με κόκκινο χρώμα (O) και με άσπρο (H). Τα κατιόντα νατρίου έχουν πράσινο χρώμα. Τα άτομα του  $\text{Na}^+$ -MMT είναι σε κίτρινο (Si), πορτοκαλί (O), μπλε (H) και ροζ τα οκταεδρικά φύλλα.

### 2.2 Δομή οργανικά τροποποιημένων πυριτικών υλικών.

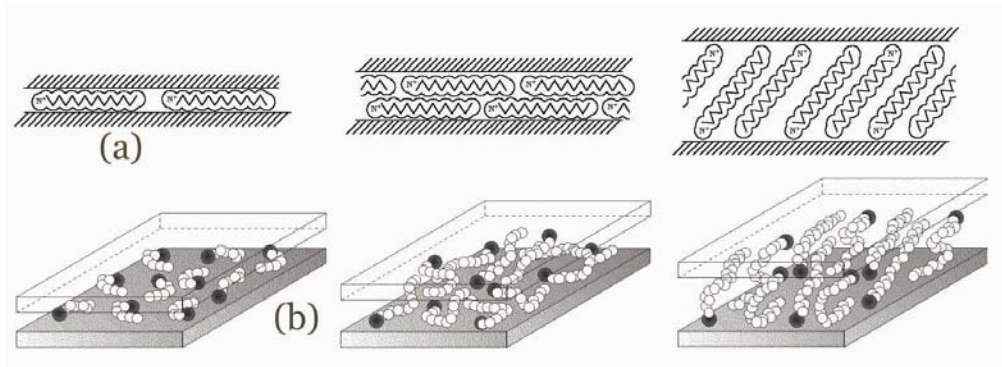
Η ανάμειξη μίγματος πολυμερούς και πυριτικών πηλών δεν σχηματίζει πάντοτε νανοσύνθετα υλικά. Σε μη αναμείξιμα συστήματα, οι ασθενείς φυσικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ οργανικών και ανόργανων συστατικών οδηγεί σε φτωχές θερμικές και μηχανικές ιδιότητες.

Οι πρωτογενείς στρωματικοί πηλοί συνήθως περιέχουν ενυδατωμένα ιόντα  $\text{Na}^+$  ή  $\text{K}^+$  [14]. Προφανώς, στην πρωτογενή αυτή μορφή, οι στρωματικοί πηλοί είναι αναμειξιμοί μόνο με υδρόφιλα πολυμερή όπως πολυαιθυλενοξειδίο [15] (PEO) ή πολυβινυλική αλκοόλη [16] (PVA). Τα στρωματικά πυριτικά υλικά για να γίνουν συμβατά και με άλλα πολυμερή θα πρέπει να μετατραπεί η υδρόφιλη πυριτική επιφάνεια σε οργανόφιλη (υδρόφοβη), ώστε να γίνει δυνατή η παρεμβολή τους. Αυτό μπορεί να γίνει με αντίδραση ιονανταλλαγής με κατιονικές επιφανειοδραστικές αλυσίδες που περιλαμβάνουν πρωτοταγή, δευτεροταγή, τριτοταγή και τεταρτοταγή αμμωνιακά ή φωσφορικά ιόντα. Ο ρόλος των αλκυλοαμμωνιακών κατιόντων στα οργανοπυριτικά στρώματα είναι να μειώσουν την επιφανειακή ενέργειά του και επιπρόσθετα να παρέχουν λειτουργικές ομάδες που μπορούν να αντιδράσουν με το πολυμερές ή να αρχίσουν τον πολυμερισμό μονομερών [17].

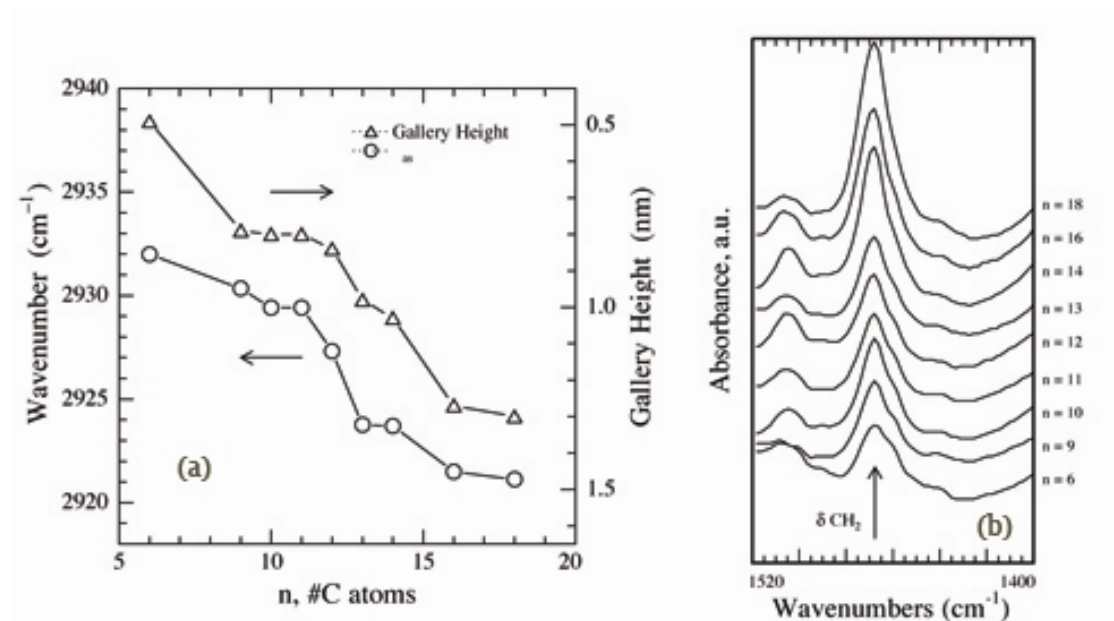
Η αντικατάσταση των ενυδατωμένων μεταλλικών κατιόντων με οργανικά κατιόντα όπως τα αλκυλοαμμωνιακά, προσδίδει στις πυριτικές

επιφάνειες οργανόφιλο χαρακτήρα και οδηγεί σε αύξηση της ενδοστρωματικής απόστασης. Εξαιτίας του αρνητικού φορτίου που προέρχεται από τις πυριτικές επιφάνειες, το άζωτο του αλκυλοαμμωνιακού μορίου βρίσκεται στην επιφάνεια του στρώματος και η αλειφατική ουρά απλώνεται ακτινικά μακριά από την επιφάνεια. Η τελική απόσταση μεταξύ των στρωμάτων εξαρτάται τόσο από την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (*CEC*) όσο και από το μήκος της αλυσίδας του οργανικού κατιόντος. Παλαιότερα, ήταν αποδεκτό ότι οι αλυσίδες βρίσκονταν παράλληλες ή κεκλιμένες στην πυριτική επιφάνεια, σχηματίζοντας μονοστοιβάδες ή διπλοστοιβάδες, ανάλογα με την πυκνότητα πακεταρίσματος, τη θερμοκρασία και το μήκος της αλειφατικής αλυσίδας (σχήμα 2.6) [18]. Ο *Vaia* και οι συνεργάτες του, απέδειξαν με πειράματα *FT-IR* [19], ότι οι προαναφερθείσες δομές δεν ήταν ρεαλιστικές. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.7 (a), στο αριστερό διάγραμμα απεικονίζεται η ασύμμετρη δόνηση έκτασης του  $-CH_2-$  και της ενδοστρωματικής απόστασης σαν συνάρτηση του μήκους των επιφανειοδραστικών αλυσίδων για μια σειρά φθοροεκτοριτών, σε θερμοκρασία δωματίου. Η συγκεκριμένη δόνηση συναντάται σε αρκετούς κυματάριθμους και για διάφορες ενδοστρωματικές αποστάσεις, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει ένα μεγάλο εύρος μοριακών διαμορφώσεων και οι επιφανειοδραστικές αλυσίδες δεν συναντώνται όλες σε *trans* διαμορφώσεις. Στο σχήμα 2.7 (b), απεικονίζεται η δόνηση κάμψης του  $-CH_2-$  για μια σειρά οργανικών τροποποιημένων φθοροεκτοριτών, σε θερμοκρασία δωματίου. Η παρατηρούμενη απορρόφηση στους  $1468\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστική μιας μερικώς διατεταγμένης φάσης όπου οι αλυσίδες είναι ευκίνητες και παράλληλα διατηρούν μια προσανατολισμένη διάταξη. Επομένως, έδειξαν ότι οι αλκυλικές αλυσίδες μπορούν να έχουν συμπεριφορά υγρού ή ακόμα και στερεού, με τη δομή του υγρού να κυριαρχεί με την μείωση της ενδοστρωματικής απόστασης ή του μήκους της αλυσίδας ή της αύξησης της θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό είναι κατανοητό εξαιτίας της σχετικά μικρής διαφοράς ενέργειας μεταξύ της *trans* και της *gauche* διαμόρφωσης. Οι δομές που περιγράφηκαν νωρίτερα υποθέτουν ότι όλες οι διαμορφώσεις είναι *trans*.





Σχήμα 2.6. (a) Ιδεατές δομές οργανικά τροποποιημένων πηλών (πάνω) (b) Δομές των υλικών αυτών που απορρέουν από FT-IR πειράματα και από υπολογιστικές προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής [20].



Σχήμα 2.7. Μελέτη FT-IR οργανικά τροποποιημένων πηλών.

## 2.3 Νανοςύνθετα υλικά

### 2.3.1 Μέθοδοι παρασκευής νανοςύνθετων υλικών

Η ανάμειξη πολυμερούς με ανόργανα υλικά, όπως τα στρωματικά πυριτικά υλικά, έχει αποδειχθεί μια επιτυχής διαδικασία για τη σύνθεση νανοςύνθετων υλικών. Οι μέθοδοι παρασκευής τέτοιων υλικών, χωρίζονται σε

τρεις κύριες κατηγορίες με βάση με υλικά και με τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται.

Η ανάμειξη μέσω διαλύματος βασίζεται στη διάλυση του πολυμερούς και του στρωματικού πυριτικού υλικού σε κατάλληλο διαλύτη. Ο πηλός επιδιαλυτώνεται είτε σε νερό όπως συμβαίνει με τον μοντμοριλλονίτη ή σε οργανικούς διαλύτες στην περίπτωση των οργανικά τροποποιημένων πηλών. Όταν αναμιγνύονται τα διαλύματα πολυμερούς και στρωματικών πυριτικών υλικών, οι πολυμερικές αλυσίδες εκτοπίζουν τα μόρια του διαλύτη από τον ενδοστρωματικό χώρο και παρεμβάλλονται μεταξύ των στρωμάτων. Με την απομάκρυνση του διαλύτη, σχηματίζεται η δομή παρεμβολής ή η διεσπαρμένη δομή, καταλήγοντας στη δημιουργία νανοϋβριδίων.

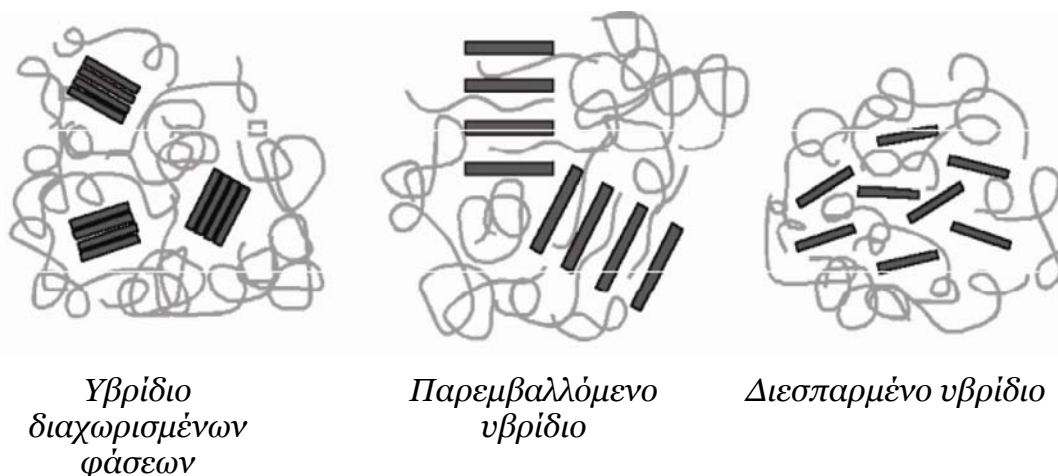
Στη μέθοδο ανάμειξης με πολυμερισμό, το στρωματικό πυριτικό υλικό επιδιαλυτώνεται στο μονομερές ή σε διάλυμα μονομερούς, έτσι ώστε ο σχηματισμός του πολυμερούς να λάβει χώρα μεταξύ των στρωμάτων. Η έναρξη του πολυμερισμού μπορεί να γίνει είτε με θέρμανση, είτε με ακτινοβολία είτε με τη διάχυση του κατάλληλου εκκινητή στον ενδοστρωματικό χώρο, είτε με την παρεμβολή επιφανειοδραστικών αλυσίδων με κατάλληλη χημική δομή για την έναρξη του πολυμερισμού.

Η μέθοδος της ανάμειξης μέσω τήγματος περιλαμβάνει θερμική ανόπτηση, στατική ή υπό την επήρεια διατμητικής τάσης, μίγματος πολυμερούς και πηλού σε θερμοκρασία όπου το πολυμερές μπορεί να ρέει. Η μέθοδος αυτή έχει πολλά προτερήματα σε σχέση με τις δυο άλλες μεθόδους, διότι είναι περιβαλλοντικά φιλική λόγω της απουσίας οργανικών διαλυτών και είναι οικονομικά συμφέρουσα για βιομηχανικές εφαρμογές. Επίσης, η ανάμειξη μέσω τήγματος επιτρέπει τη χρήση πολυμερών τα οποία δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν με τις δυο άλλες μεθόδους.

### **2.3.2 Κατηγορίες νανοσύνθετων υλικών**

Η παρασκευή νανοσύνθετων υλικών πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο με την ανάμειξη πολυμερών στα πυριτικά στρώματα. Η δομή και κατά συνέπεια, οι ιδιότητες των νανοδομών αυτών εξαρτώνται από τις πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις των πυριτικών στρωμάτων με το πολυμερές. Εάν εξαιρέσει κανείς το διαχωρισμό φάσης μεταξύ πολυμερούς και πυριτικού υλικού, όπου το πολυμερές και το ανόργανο υλικό παραμένουν διαχωρισμένα, δύο ακόμη

τύποι νανοϋβριδίων είναι δυνατοί (σχήμα 2.8). Πρώτον, τα υβρίδια παρεμβολής, όπου οι πολυμερικές αλυσίδες παρεμβάλλονται μεταξύ των στρωμάτων του ανόργανου υλικού, καταλήγοντας σε μια καλά οργανωμένη πολυστρωματική δομή με εναλλασσόμενα στρώματα πολυμερούς – ανόργανου υλικού και σε μια επαναλαμβανόμενη απόσταση μερικών νανομέτρων. Δεύτερον, τα διεσπαρμένα υβρίδια, όπου τα πυριτικά στρώματα έχουν αποδιαταχθεί και βρίσκονται διασκορπισμένα σε μια συνεχή πολυμερική μήτρα [21].

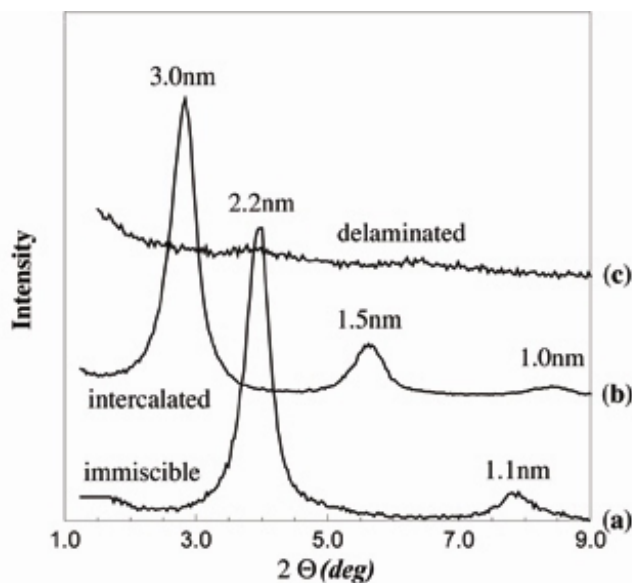


Σχήμα 2.8. Αναπαράσταση διαφόρων υβριδικών δομών πολυμερούς – πυριτικών στρωμάτων.

### 2.3.3 Μορφολογία των νανοϋβριδίων πολυμερούς/πηλού

Η δομή των *PLS* (*Polymer Layered Silicates*) νανοςύνθετων υλικών αναγνωρίζεται με τη χρήση περίθλασης ακτίνων-X (*XRD*) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (*TEM*). Λόγω της περιοδικής διευθέτησης των πυριτικών στρωμάτων τόσο στη πρωτογενή όσο και στην παρεμβαλλόμενη κατάσταση, με περιοδικότητα από 1-4 *nm* και την παρουσία στοιχείων με υψηλό ατομικό αριθμό, η επιλογή της περίθλασης ακτίνων-X για τον καθορισμό της ενδοστρωματικής απόστασης είναι επιβεβλημένη. Στο σχήμα 2.9 παρατίθενται τα διαγράμματα περίθλασης των τριών διαφορετικών δομών των νανοςύνθετων υλικών. Όταν το σύστημα είναι φασικά διαχωρισμένο, όπως συμβαίνει στο υβρίδιο πολυαιθυλένιο – *C18FH*, η κορυφή που εμφανίζεται αντιστοιχεί στην ενδοστρωματική απόσταση του ανόργανου υλικού, γεγονός που υποδεικνύει ότι δεν έχει πραγματοποιηθεί

παρεμβολή του πολυμερούς. Στην περίπτωση όπου πραγματοποιείται παρεμβολή, όπως συμβαίνει με μίγμα πολυστυρενίου με *C18FH*, η κύρια κορυφή μετατοπίζεται σε μικρότερη γωνία, γεγονός που σημαίνει ότι αυξήθηκε η ενδοστρωματική απόσταση. Επίσης, η παρουσία ανακλάσεων δεύτερης και τρίτης τάξης υποδηλώνει καλά οργανωμένη διάταξη. Ωστόσο, όταν απουσιάζουν οι χαρακτηριστικές κορυφές από το διάγραμμα περίθλασης, όπως συμβαίνει με τα διεσπαρμένα νανοςύνθετα υλικά, π.χ μίγμα σιλοξανίου με *C18FH*, το *XRD* δεν παρέχει σαφείς πληροφορίες σχετικά με τη δομή των νανοϋβριδίων.

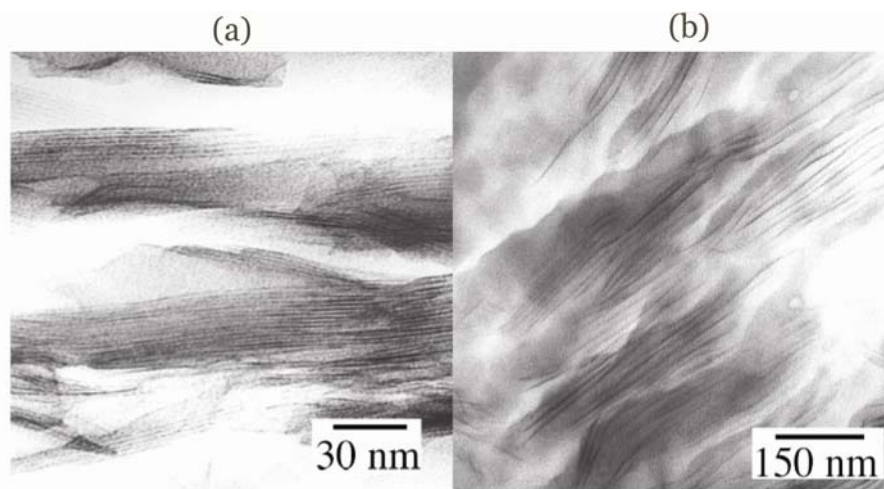


Σχήμα 2.9. Τυπικά διαγράμματα *XRD* από υβρίδια πολυμερούς-πυριτικού πηλού. (α) Μη αναμειξιμο σύστημα. (β) Παρεμβαλλόμενα υβρίδια. (c) Τυπικό *XRD* διεσπαρμένης δομής.

Στην περίπτωση της διεσπαρμένης δομής, το *TEM* αποδεικνύεται μια ιδιαίτερα χρήσιμη τεχνική. Εκτός από τη περιγραφή της συσχέτισης των πυριτικών στρωμάτων στο χώρο, το *TEM* παρέχει ένα μέσο για την εξακρίβωση της ομοιογένειας της διαδικασίας ανάμειξης. Μια εικόνα *TEM* πολυστυρενίου που έχει παρεμβληθεί στις γαλαρίες οργανικά τροποποιημένου πυριτικού στρωματικού πηλού [22], φαίνεται στο σχήμα 2.10. Οι περιοδικά εναλλασσόμενες σκοτεινές και φωτεινές ζώνες αναπαριστούν τα στρώματα του πυριτικού υλικού και τον ενδοστρωματικό

## 2.4 Θερμοδυναμική σχηματισμού νανοσύνθετων υλικών

χώρο, αντίστοιχα. Η απόσταση μεταξύ των πυριτικών επιφανειών είναι περίπου 3 nm. Το TEM αποκαλύπτει την παρουσία ξεχωριστών κρυσταλλιτών οι οποίοι αποτελούνται από μερικές δεκάδες πυριτικά στρώματα. Ο χώρος ανάμεσα στους κρυσταλλίτες γεμίζει με πολυμερές. Ο πρωτογενής πηλός παρουσιάζει την ίδια μικροδομή με εξαίρεση τη μικρότερη ενδοστρωματική απόσταση. Μια εικόνα TEM ενός διεσπαρμένου υβριδίου παρουσιάζει μια σχετική στρωματική τάξη, με απόσταση μεταξύ των πυριτικών επιφανειών, λίγων δεκάδων nm. Το γεγονός αυτό, οφείλεται στη ανισοτροπία των διαστάσεων των στρωμάτων.



Σχήμα 2.10. Εικόνες TEM ενός παρεμβαλλόμενου (a) και ενός διεσπαρμένου υβριδίου (b).

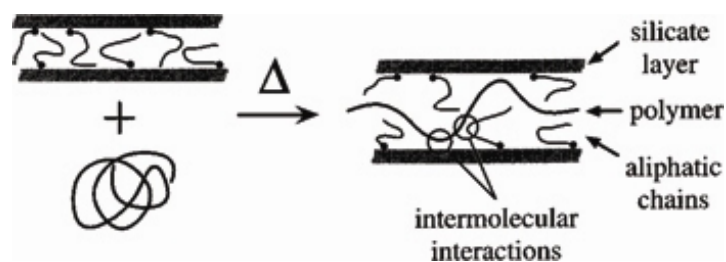
Πρόσφατα, πραγματοποιήθηκαν διάφορες απόπειρες για την κατανόηση της διαμόρφωσης των πολυμερών όταν περιορίζονται στο εσωτερικό πυριτικών στρωμάτων, με τη χρήση τεχνικών όπως η σκέδαση νετρονίων σε μικρές γωνίες (SANS). Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων, συμπεραίνεται ότι η είσοδος του πολυμερούς επάγει μια πιο ισχυρή ευθυγράμμιση των πυριτικών επιφανειών [23].

## 2.4 Θερμοδυναμική σχηματισμού νανοσύνθετων υλικών.

Ο σχηματισμός και η δομή πολυμερικών υβριδίων, ιδιαίτερα με οργανικά τροποποιημένες πυριτικές επιφάνειες, έχει δείχτει ότι εξαρτάται ισχυρά από τη φύση του πολυμερούς (άπολο ή πολικό), τη ικανότητα

ανταλλαγής φορτίου της πυριτικής επιφάνειας, το μήκος και τη δομή της επιφανειοδραστικής αλυσίδας. Ωστόσο, η δομή του νανοϋβριδίου στη κατάσταση ισορροπίας της παρεμβολής, έχει παρατηρηθεί ότι είναι ανεξάρτητη από το μοριακό βάρος του πολυμερούς, το οποίο επηρεάζει μόνο την κινητική της παρεμβολής. Γενικά, η αλληλεπίδραση εντροπικών και ενθαλπικών παραγόντων καθορίζει την έκβαση της ανάμειξης πολυμερούς – ανόργανου υλικού. Ο περιορισμός του πολυμερούς στον ενδοστρωματικό χώρο των πυριτικών επιφανειών, μειώνει την ολική εντροπία των πολυμερικών αλυσίδων. Ωστόσο, η μείωση της εντροπίας από το περιορισμό του πολυμερούς, αντισταθμίζεται από την αύξηση της ελευθερίας της διαμόρφωσης των επιφανειοδραστικών αλυσίδων σε ένα λιγότερο περιορισμένο περιβάλλον, καθώς η ενδοστρωματική απόσταση αυξάνει, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.11. Εφόσον για μικρές αυξήσεις της ενδοστρωματικής απόστασης, η αλλαγή της ολικής εντροπίας είναι μικρή, μέτριας έντασης αλλαγές στην ολική ενθαλπία του συστήματος, θα καθορίσουν αν η ανάμειξη του πολυμερούς είναι θερμοδυναμικά εφικτή. Η αποδιάταξη του νανοϋβριδίου, εξαρτάται από τις πολύ ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – επιφάνειας οι οποίες υπερισχύουν καθοριστικά της μείωσης της εντροπίας από την παρεμβολή του πολυμερούς.

Η ενθαλπία του συστήματος των νανοϋβριδίων προέρχεται από δυο ειδών αλληλεπιδράσεις. Πρώτον, τις άπολες, οι οποίες δεν είναι συμφέρουσες και δεύτερον, τις πολικές οι οποίες προέρχονται από τον χαρακτηρισμό των πυριτικών στρωμάτων ως οξέα ή βάσεις κατά *Lewis* και είναι κατά κανόνα ευνοϊκές. Η ευμενής αύξηση της ενθαλπίας οφείλεται στη μεγιστοποίηση της ποσότητας και του αριθμού των ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων μεταξύ επιφάνειας – πολυμερούς [11].



Σχήμα 2.11. Αναπαράσταση της διαδικασίας παρεμβολής από τήγμα του πολυμερούς παρουσία οργανικά τροποποιημένου στρωματικού πηλού (OLS).

## 2.4 Θερμοδυναμική σχηματισμού νανοσύνθετων υλικών

Ένα απλό ημιποσοτικό μοντέλο μέσου πεδίου που περιγράφει τη θερμοδυναμική για την ανάμειξη πολυμερούς – πολυστρωματικής δομής με τη μέθοδο τήξης και χρησιμοποιείται στις υπολογιστικές προσομοιώσεις περιγράφεται παρακάτω. Θεωρείται ασυμπύεστο σύστημα οργανικά τροποποιημένων πυριτικών επιφανειών (*OLS*) με σταθερή πυκνότητα πολυμερούς και τελικών προσδεδεμένων επιφανειοδραστικών αλυσίδων. Μεταξύ δυο τέτοιων επιφανειών περιέχεται μια ενδοστρωματική απόσταση ύψους  $h_0$  και ο χώρος καταλαμβάνεται εξ' ολοκλήρου από τελικά προσδεδεμένες επιφανειοδραστικές αλυσίδες. Οι επιφάνειες αυτές συνευρίσκονται με τήγμα πολυμερούς. Καθώς η ενδοστρωματική απόσταση αυξάνει, το πολυμερές ενσωματώνεται από το περιβάλλον τήγμα και σχηματίζει ένα υβρίδιο παρεμβολής. Στο μοντέλο ισχύει ότι, η αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας που σχετίζεται με το διαχωρισμό των στρωμάτων και την ενσωμάτωση του πολυμερούς, μπορεί να διαχωριστεί στη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας που σχετίζεται με την ανάπτυξη νέων διαμοριακών αλληλεπιδράσεων,  $\Delta E$ , και σε μια συνδυαστική αλλαγή στην εντροπία που σχετίζεται με τις αλλαγές στη διαμόρφωση των διαφόρων συστατικών,  $\Delta S$ . Επομένως, η ολική αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας *Helmholtz*,  $\Delta F$ , που συνοδεύει τον διαχωρισμό των στρωμάτων από μια κατάσταση μη παρεμβολής στον ενδοστρωματικό χώρο ύψους  $h_0$  σε μια κατάσταση παρεμβολής πολυμερούς στον ενδοστρωματικό χώρο ύψους  $h$  είναι:

$$\Delta F = F(h) - F(h_0) = \Delta E - T\Delta S \quad (2.1)$$

όπου  $T$  είναι η θερμοκρασία. Όταν  $\Delta F < 0$ , ο διαχωρισμός των στρωμάτων είναι ευνοϊκός, ενώ όταν  $\Delta F > 0$  η αρχική κατάσταση μη παρεμβολής είναι ευνοϊκότερη.

Οι αναλυτικές εκφράσεις για τη  $\Delta E$  και τη  $\Delta S$  εξάγονται με την εφαρμογή της βασισμένης σε πλέγμα στατιστικής θερμοδυναμικής. Η προσέγγιση αυτή έχει αποδειχτεί πολύ πετυχημένη στην ημιποσοτική περιγραφή πολλών συστημάτων [24].

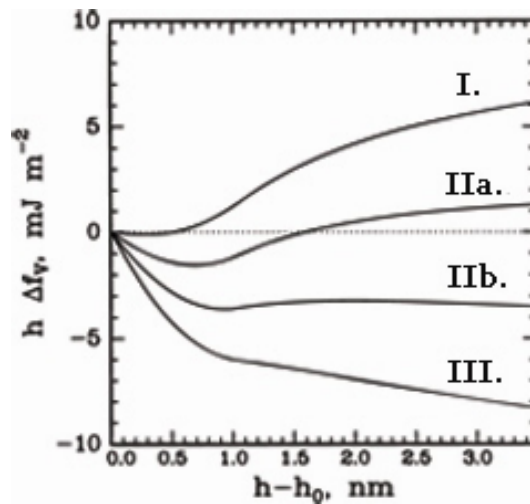
Καθώς το σύστημα είναι ασυμπύεστο και το εμβαδόν του πυριτικού στρώματος  $A$  δεν αλλάζει από την παρεμβολή του πολυμερούς, το ενδοστρωματικό κλάσμα όγκου,  $\varphi_i$ , του παρεμβαλλόμενου πολυμερούς ( $i=1$ ) και των τελικά προσδεδεμένων επιφανειοδραστικών αλυσίδων ( $i=2$ ), εκφράζεται σε όρους ενδοστρωματικού ύψους,  $h$ , σύμφωνα με τις σχέσεις

$$\phi_2 = \frac{V_{\text{aliphatic chains}}}{V_{\text{interlayer}}} = \frac{h_o A}{h A} = \frac{h_o}{h} \quad (2.2)$$

$$\phi_1 = 1 - \phi_2 = 1 - \frac{h_o}{h} \quad (2.3)$$

Αρχικά, το ενδοστρωματικό κλάσμα όγκου του παρεμβαλλόμενου πολυμερούς,  $\phi_1$ , ισούται με μηδέν και το ενδοστρωματικό ύψος ισούται με  $h_o$ . Καθώς αυξάνει το ύψος, καταλαμβάνεται επιπλέον ενδοστρωματικός όγκος από το παρεμβαλλόμενο πολυμερές. Επειδή οι τελικά προσδεσμένες επιφανειοδραστικές αλυσίδες είναι παρούσες και στις δυο πυριτικές επιφάνειες, η πρόσδεση των επιφανειοδραστικών αλυσίδων εμποδίζει την ομογενή ανάμειξη όταν  $h > 2 h_\infty$ , όπου  $h_\infty$  είναι το μήκος σε πλήρη έκταση των προσδεσμένων αλυσίδων. Στην περίπτωση αυτή, το σύστημα είναι διφασικό με το περισσότερο πολυμερές να βρίσκεται στο κέντρο του ενδοστρωματικού χώρου. Συνεπώς, η προσέγγιση μέσου πεδίου ισχύει για  $\phi_1 < 1 - (h_o/2h_\infty)$ , περιορίζοντας το βαθμό αύξησης του ενδοστρωματικού ύψους. Ωστόσο, ενδοστρωματικός διαχωρισμός μέχρι  $2h_\infty$  στην ισορροπία, είναι επαρκής για να συμπεριλάβει τα περισσότερα υβρίδια παρεμβολής.

Οι θερμοδυναμικά σταθερές καταστάσεις των νανοϋβριδίων καθορίζονται από την αλληλεπίδραση διαφόρων εντροπικών και ενθαλπικών παραγόντων. Το σχήμα 2.11 δείχνει την αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια,  $h\Delta f_v$ , στους 423 K για διάφορες αλλαγές στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ πυριτικής επιφάνειας και πολυμερούς.



Σχήμα 2.12. Καμπύλες ελεύθερης ενέργειας σαν συνάρτηση της αλλαγής της ενδοστρωματικής απόστασης.



## 2.4 Θερμοδυναμική σχηματισμού νανοσύνθετων υλικών

Οι καμπύλες τύπου *I* είναι θετικές σε όλες τις ενδοστρωματικές αποστάσεις. Η παρεμβολή του πολυμερούς δεν είναι ευνοϊκή και το πολυμερές και τα *OLS* είναι μη αναμειξίμα. Στις καμπύλες τύπου *II* διακρίνεται ένα ελάχιστο σε συγκεκριμένη ενδοστρωματική απόσταση. Για τις καμπύλες τύπου *IIa*, υπάρχει ένα ελάχιστο και η παρεμβολή του πολυμερούς είναι ευνοϊκή μέχρι ενός πεπερασμένου ύψους διαχωρισμού των επιφανειών, υποδεικνύοντας ότι οι καταστάσεις παρεμβολής πολυμερούς στα *OLS* είναι ευνοϊκές. Καθώς η αλλαγή της ολικής εντροπίας είναι μικρή για εύρος της τάξης  $h < h_{\infty}$ , μόνο μια μικρή ευνοϊκή αύξηση στις αλληλεπιδράσεις της επιφάνειας είναι αναγκαία για την μείωση της ελεύθερης ενέργειας και το σχηματισμό ενός ελάχιστου. Για τις καμπύλες τύπου *IIb*, υπάρχουν περισσότερα από ένα τοπικά ελάχιστα της ελεύθερης ενέργειας. Τα συστήματα τύπου *IIb* παρουσιάζουν προβληματικές δομές παρεμβολής ή δομές ενδιάμεσης παρεμβολής, πριν από την ολική αποδιάταξη των στρωμάτων.

Για τις καμπύλες τύπου *III*, το ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας σε  $h < h_{\infty}$  είναι λιγότερο καθορισμένο και η  $h\Delta f_v$  μειώνεται συνεχώς καθώς η ενδοστρωματική απόσταση μεγαλώνει. Στην περίπτωση αυτή το πολυμερές και τα *OLS* είναι πλήρως αναμειξίμα με αποτέλεσμα το σύστημα να οδηγείται σε διεσπαρμένη δομή [25].

Το μοντέλο αυτό, αν και είναι απλό σε σχέση με τις σύγχρονες θερμοδυναμικές περιγραφές σχετικά με πολυμερή, έχει το μεγάλο πλεονέκτημα ότι καθορίζει αναλυτικά το αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πολυμερούς και των οργανικά τροποποιημένων επιφανειών κατά τη διάρκεια σχηματισμού του νανοϋβριδίου. Ωστόσο, η χρησιμότητα του μοντέλου περιορίζεται σε ότι αφορά τον διαχωρισμό των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων και την εντροπική συμπεριφορά των συστατικών. Επιπλέον, το μοντέλο δεν εφαρμόζεται σε περιπτώσεις όπου οι αλειφατικές αλυσίδες δεν καταλαμβάνουν ολόκληρη την επιφάνεια των οργανικά τροποποιημένων πηλών με χαμηλή πυκνότητα φορτίου ή τροποποιημένων μικρών επιφανειοδραστικών αλυσίδων.

Ορισμένοι περιορισμοί και προσεγγίσεις του μοντέλου μέσου πεδίου-βασισμένου σε πλέγμα, έχουν ξεπεραστεί από πολύπλοκα μοντέλα

σχηματισμού υβριδίων, βασισμένων στην θεωρία των *Scheutjens* και *Fleer* [26].

Η έκβαση της ανάμειξης από διάλυμα, καθορίζεται από την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση ανάμειξης από τήγμα. Όσον αφορά τον εντροπικό παράγοντα της σχέσης 2.1, η απώλεια εντροπίας από τη παρεμβολή του πολυμερούς αντισταθμίζεται με αύξηση της εντροπίας που οφείλεται στην από-προσρόφηση ενός σχετικά μεγάλου αριθμού μορίων διαλύτη που είχαν προηγουμένως προσροφηθεί στην επιφάνεια του πηλού [27]. Τα μόρια αυτά εκτοπίζονται σκοπό τη διευθέτηση των εισερχόμενων πολυμερικών αλυσίδων.

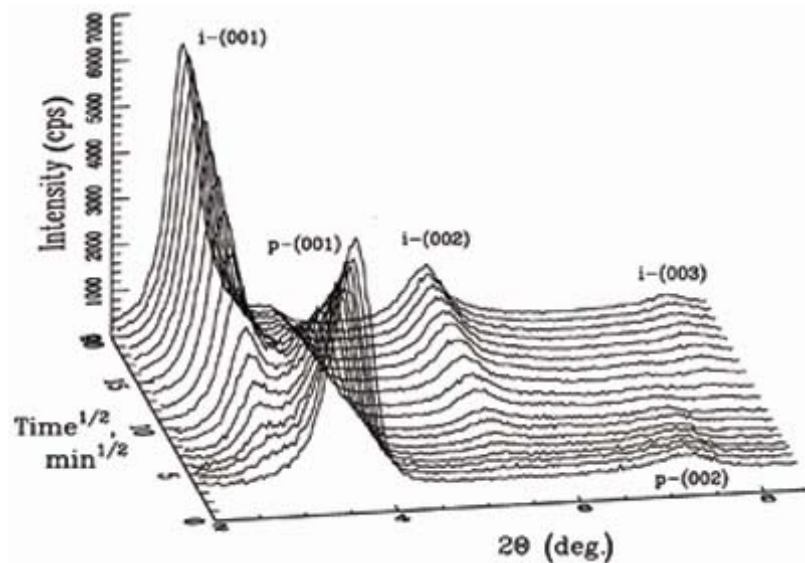
## 2.5 Κινητική της παρεμβολής πολυμερούς από τήγμα

Τα πολυμερικά τήγματα μπορούν να παρεμβληθούν μεταξύ των στρωματικών πυριτικών υλικών, χωρίς τη βοήθεια διαλύτη ή διατμητικής τάσης. Αυτό το αποτέλεσμα δεν ήταν αναμενόμενο διότι θεωρεί ότι οι πολυμερικές αλυσίδες υφίστανται μια μεγάλη μετατόπιση του κέντρου μάζας τους προς διάκενα δυο διαστάσεων καθώς η ενδοστρωματική απόσταση είναι ουσιαστικά μικρότερη από την αδιατάραχτη γυροσκοπική ακτίνα του πολυμερούς και συγκρίσιμη με το μέγεθος του μονομερούς. Η μείωση της ελεύθερης ενέργειας από το σχηματισμό του νανοϋβριδίου, όπως περιγράφηκε παραπάνω αποτελεί το κίνητρο για την ανάπτυξη μιας ‘ενθαλπικής’ δύναμης που οδηγεί τις πολυμερικές αλυσίδες μέσα στον ενδοστρωματικό χώρο.

Οι *Vaia et al.* παρατήρησαν ότι η κινητική της παρεμβολής μέσω τήξης είναι αρκετά γρήγορη [28]. Χρησιμοποιώντας *XRD* με προσαρμοσμένο φούρνο και ελεγχόμενη θερμοκρασία, μελέτησαν τη κινητική της παρεμβολής μονοδιάσπαρτου πολυστυρενίου σε οργανικά τροποποιημένους φθοροεκτορίτες. Στο σχήμα 2.13 φαίνονται τα *in situ XRD* διαγράμματα σε σχέση με το χρόνο, για μίγμα πολυστυρενίου  $M_w = 30000$  (*PS30*) με δεκαοκταμμωνιακό τροποποιημένο φθοροεκτορίτη (*C18FH*), το οποίο θερμαίνεται στους 160 °C υπό κενό. Το εύρος της αρχικής μη παρεμβαλλόμενης κορυφής και της τελικής παρεμβαλλόμενης κορυφής είναι

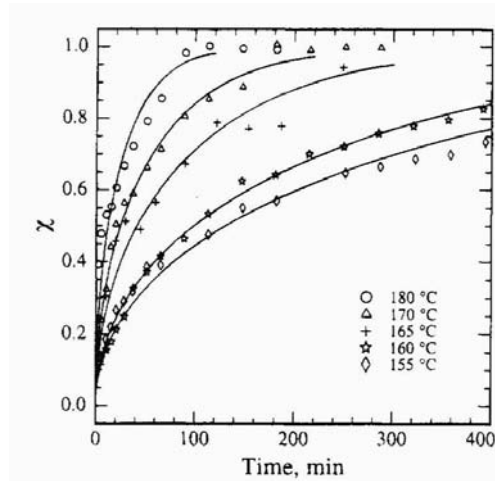
## 2.5 Κινητική της παρεμβολής πολυμερούς μέσω τήξης

παρόμοιο, υποθέτοντας ότι η παρεμβολή πολυστυρενίου μέσω τήξης δεν διαταράσσει τη συμφωνία στη δομή των πυριτικών κρυσταλλιτών.



Σχήμα 2.13. *In situ* διαγράμματα ακτίνων-X για μίγμα PS30/C18FH.

Στην αρχή της θέρμανσης, το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X περιέχει τις βασικές ανακλάσεις οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της επαναλαμβανόμενης απόστασης του πρωτογενή πηλού πριν την παρεμβολή του πολυμερούς ( $d_{001}^p = 2.13 \text{ nm}$ ). Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, η ένταση της περίθλασης των κορυφών που αντιστοιχούν στον πρωτογενή πηλό, μειώνεται προοδευτικά ενώ παράλληλα εμφανίζονται καινούριες κορυφές που αντιστοιχούν στην ενδοστρωματική απόσταση του PS30/C18FH υβριδίου παρεμβολής ( $d_{001}^i = 3.13 \text{ nm}$ ). Η αλλαγή της έντασης των κορυφών περίθλασης του πρωτογενή πηλού και του υβριδίου παρεμβολής, αντανακλά την κινητική της παρεμβολής πολυμερούς μέσω τήξης. Στο σχήμα 2.14, παρουσιάζεται ο λόγος των στρωμάτων που έχει παρεμβληθεί πολυμερές προς το λόγο των στρωμάτων που δεν έχει παρεμβληθεί πολυμερές σε συνάρτηση με το χρόνο, σε διάφορες θερμοκρασίες. Όπως διαπιστώνεται, με αύξηση της θερμοκρασίας, η κινητική της παρεμβολής γίνεται γρηγορότερη.



Σχήμα 2.14. Κλάσμα των παρεμβαλλόμενων στρωμάτων από πολυμερές για διάφορες θερμοκρασίες ανόπτησης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

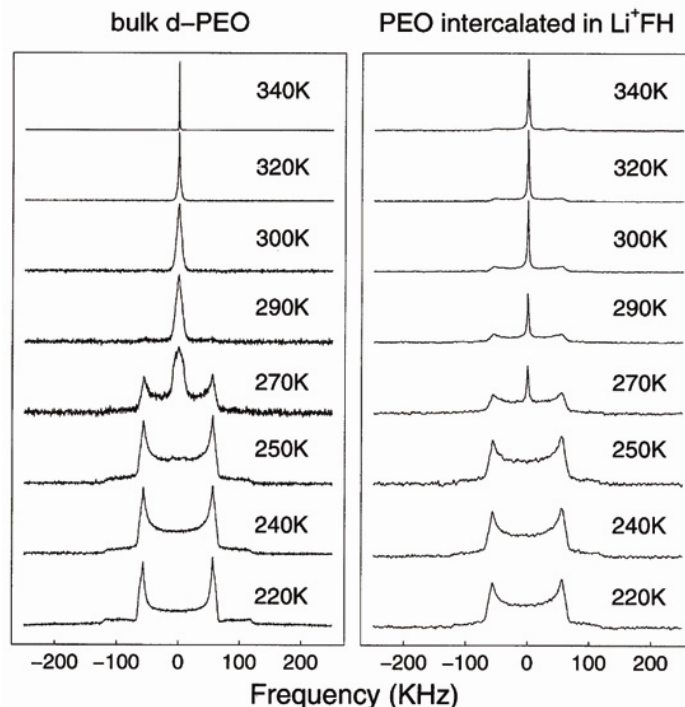
Η παρεμβολή μικρών μορίων ή μακρομορίων ανάμεσα σε επιφάνειες αποτελεί ένα μοναδικό σύστημα μελέτης των στατικών και των δυναμικών ιδιοτήτων τους, σε περιορισμένο περιβάλλον. Τα νανοςύνθετα στρωματικά υλικά είναι ιδανικά συστήματα για τη μελέτη της δυναμικής πολυμερών σε περιορισμένο περιβάλλον με συμβατικές αναλυτικές τεχνικές όπως *NMR* στερεάς κατάστασης, διηλεκτρική φασματοσκοπία, θερμική ανάλυση και ανελαστική σκέδαση νετρονίων καθώς και με υπολογιστικές προσομοιώσεις.

Με την τεχνική *NMR* στερεάς κατάστασης μελετάται η δυναμική τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας ( $^2H$  ή  $^{13}C$ -*NMR*), των αντισταθμιστικών κατιόντων ( $^7Li$ -*NMR*), ακόμη και η δομή της πυριτικής επιφάνειας ( $^1H$  -  $^{29}Si$  *double resonance NMR*). Οι θερμικές αναλύσεις περιλαμβάνουν τη χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (*DSC*) όπου παρατηρείται η ύπαρξη θερμικών μεταβάσεων όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) και η θερμοκρασία τήξης και κρυστάλλωσης ( $T_m$ ,  $T_c$ ). Η δυναμική ολόκληρης της αλυσίδας ή και τμημάτων της, μελετάται με διηλεκτρική φασματοσκοπία. Με την τεχνική αυτή, παρακολουθούνται και πιο τοπικές κινήσεις. Παρόμοιες δυνατότητες προσφέρει η τεχνική της οινωεί-ελαστικής σκέδασης νετρονίων, με τη διαφορά ότι η μελέτη της δυναμικής πραγματοποιείται σε διαφορετική χρονική κλίμακα. Τέλος, με τις υπολογιστικές προσομοιώσεις, μελετώνται οι δυναμικές ανομοιογένειες των συστημάτων και η προέλευσή τους, η δυναμική των τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας, η δυναμική των κατιόντων καθώς και οι δομικές αλλαγές που μπορούν να συμβούν στο σύστημα.

### 3.1 Σύγκριση δυναμικής περιορισμένου και ελεύθερου πολυμερούς.

Η τοπική δυναμική παρεμβεβλημένων αλυσίδων *PEO* σε στρωματικό πυριτικό ανόργανο υλικό (*Li<sup>+</sup>-φθοροεκτορίτης*) μελετήθηκε με *NMR* στερεάς κατάστασης για διάφορες θερμοκρασίες [30]. Οι αλυσίδες του *PEO* είναι περιορισμένες σε 0.8 nm. Το σχήμα 3.1, συγκρίνει τη καμπύλη των  $^2\text{H}$  γραμμών, τόσο για το ελεύθερο *d-PEO* όσο και για το περιορισμένο *d-PEO*.

Στη μικρότερη θερμοκρασία των 220 K, το πολυμερές είναι φανερό ότι δεν παρουσιάζει τοπικές κινήσεις των τμημάτων του. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι οξείες κορυφές, διευρύνονται προοδευτικά με ταυτόχρονη εμφάνιση έντασης στο κέντρο της καμπύλης, ενδεικτική της έναρξης της δυναμικής των πολυμερικών αλυσίδων. Οι δεσμοί C -  $^2\text{H}$  αρχίζουν να υιοθετούν περισσότερους προσανατολισμούς στο χώρο, οδηγώντας στη μείωση της έντασης του σήματος των δύο κορυφών που αντιστοιχούν στη υαλώδη συμπεριφορά και στην εμφάνιση μιας κεντρικής κορυφής.



Σχήμα 3.1. Θερμοκρασιακή εξάρτηση του  $^2\text{H}$  *NMR* φάσματος για το *PEO* και το *PEO* παρεμβεβλημένο σε *Li<sup>+</sup> fluorhectorite*.

Η κεντρική κορυφή προέρχεται από την αύξηση της κίνησης των τμημάτων του πολυμερούς. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες, όπου το πολυμερές βρίσκεται σε κατάσταση τήξης, η δυναμική του πολυμερούς αναμένεται να είναι αρκετά γρήγορη, με αποτέλεσμα η καμπύλη ανισοτροπίας να εξαφανίζεται και τελικά να λαμβάνεται μια μονή γραμμή στο φάσμα, χαρακτηριστική της δυναμικής σε υγρά. Η δυναμική συμπεριφορά υγρού, οδηγεί στη γρήγορη και ολοκληρωτική αποσυσχέτιση του επαναπροσανατολισμού του δεσμού C-<sup>2</sup>H.

Αντίθετα, οι παρεμβεβλημένες πολυμερικές αλυσίδες, ακόμη και στη μικρότερη πειραματική θερμοκρασία των 220 K, εμφανίζουν μικρής έντασης δυναμική, όπως προκύπτει από τη σύγκριση των δύο φασμάτων στην ίδια θερμοκρασία. Με αύξηση της θερμοκρασίας, η καμπύλη του φάσματος στενεύει με ταυτόχρονη αύξηση στην ένταση της κορυφής που βρίσκεται στο κέντρο. Το γεγονός αυτό, είναι συνεπές με την αύξηση του ρυθμού επαναπροσανατολισμού του δεσμού C-<sup>2</sup>H. Η συμπεριφορά αυτή συναντάται για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών – υψηλότερα και χαμηλότερα του σημείου τήξης του πολυμερούς- γεγονός που δηλώνει την συνύπαρξη δυναμικής με συμπεριφορά υγρού αλλά και στερεού. Στην υψηλότερη θερμοκρασία των 340 K, η διπλή κορυφή εξαφανίζεται. Ωστόσο το εύρος της κεντρικής κορυφής υποδεικνύει ότι ακόμη και σε αυτήν την υψηλή θερμοκρασία, το σύστημα δεν παρουσιάζει ολοκληρωτικό επαναπροσανατολισμό των δεσμών C-<sup>2</sup>H. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των διαγραμμάτων, φανερώνει ότι το παρεμβεβλημένο πολυμερές έχει περισσότερη ελευθερία να υιοθετήσει μια κατανομή τοπικών διαμορφώσεων των αλυσίδων.

### 3.2 Υπολογιστικές προσομοιώσεις

Υπολογιστικές προσομοιώσεις νανοσκοπικά περιορισμένων πολυμερών έχουν αποκαλύψει αρκετές λεπτομέρειες για τη δυναμική των συστημάτων αυτών. Η δομή και η δυναμική πολυμερών σε περιορισμένο περιβάλλον παρουσιάζει πολύπλοκη και αλληλένδετη συμπεριφορά. Ακόμα και για τα σχετικά απλά συστήματα, όπως το πολυαιθυλενοξειδίο (PEO) που βρίσκεται

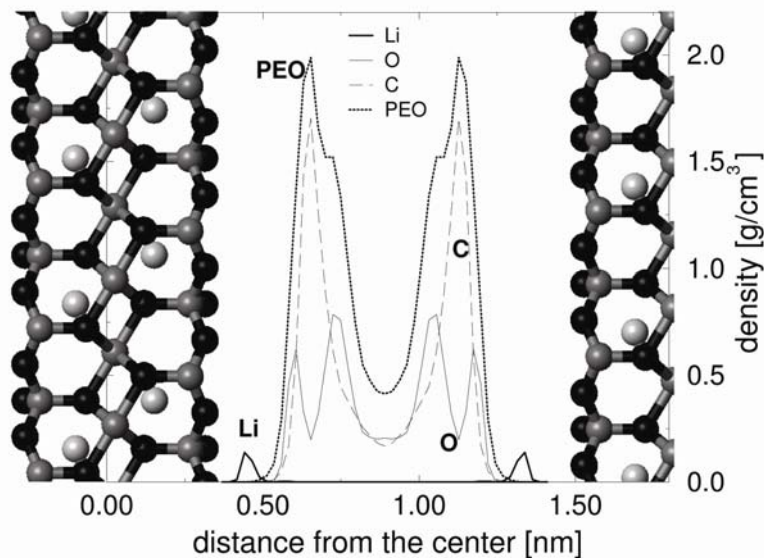
περιορισμένο ανάμεσα σε πυριτικές επιφάνειες μοντμοριλλονίτη λιθίου ( $Li^+$ -*MMT*) [31, 32], η ερμηνεία της δυναμικής των πολυμερικών αλυσίδων, δεν έχει ολοκληρωθεί ικανοποιητικά [33]. Η άποψη που ισχύει σήμερα, είναι ότι το *PEO* διευθετείται στον ενδοστρωματικό χώρο σε μια άμορφης δομής διπλοστοιβάδα [16], παράλληλη στις επιφάνειες, ενώ τα κατιόντα  $Li^+$  εντοπίζονται στο άμεσο περιβάλλον των στερεών επιφανειών [34]. Η εικόνα αυτή υποστηρίζεται τόσο από πειραματικά δεδομένα όσο και από υπολογιστικές προσομοιώσεις [35].

### **3.2.1 Διευθέτηση κατιόντος ανάμεσα στα στρώματα ανόργανου υλικού**

Στις δομές αυτές παρεμβολής, οι θέσεις των κατιόντων  $Li^+$  υπαγορεύονται από τις αλληλεπιδράσεις του συστήματος και πιο συγκεκριμένα από την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ των κατιόντων και των αρνητικά φορτισμένων επιφανειών του μοντμοριλλονίτη (*MMT*) αλλά και από τη συναρμογή των κατιόντων τόσο με τα οξυγόνα του *PEO* όσο και με τα αντίστοιχα της επιφάνειας. Η ισορροπία μεταξύ των ανταγωνιστικών δυνάμεων αυτών καθορίζει τη χωρική διευθέτηση των κατιόντων λιθίου.

Οι υπολογιστικές προσομοιώσεις αποκαλύπτουν ότι η ηλεκτροστατική έλξη από την επιφάνεια του *MMT* και η συναρμογή των  $Li^+$  με τα οξυγόνα των πυριτικών επιφανειών υπερισχύουν της συναρμογής τους με το *PEO* [36]. Τα  $Li^+$  βρίσκονται πολύ κοντά στις επιφάνειες του *MMT* όπως φαίνεται από το σχήμα 3.2 εντοπίζονται στις χαμηλής ενέργειας εξαγωνικές κοιλότητες που καθορίζονται από τα οξυγόνα επιφάνειας [37].





Σχήμα 3.2. Προφίλ πυκνότητας μάζας σε μια διάσταση. Διακρίνεται η κατανομή τόσο του  $Li$  και του ολικού  $PEO$  όσο και του άνθρακα και του οξυγόνου.

Η θέση των κατιόντων λιθίου μπορεί να εκτιμηθεί με φασματοσκοπία  ${}^7Li$ -NMR στερεάς κατάστασης από την οποία βρέθηκε ότι η μικρότερη απόσταση μεταξύ των  $Al^{3+}$  που εντοπίζονται στα οκταεδρικά κέντρα και των  $Li^+$  είναι ίση με  $0.45\text{ nm}$  [38]. Η τιμή αυτή συμφωνεί και με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής που συζητήθηκαν παραπάνω.

### 3.2.2 Δυναμική ανομοιογένεια και η προέλευσή της

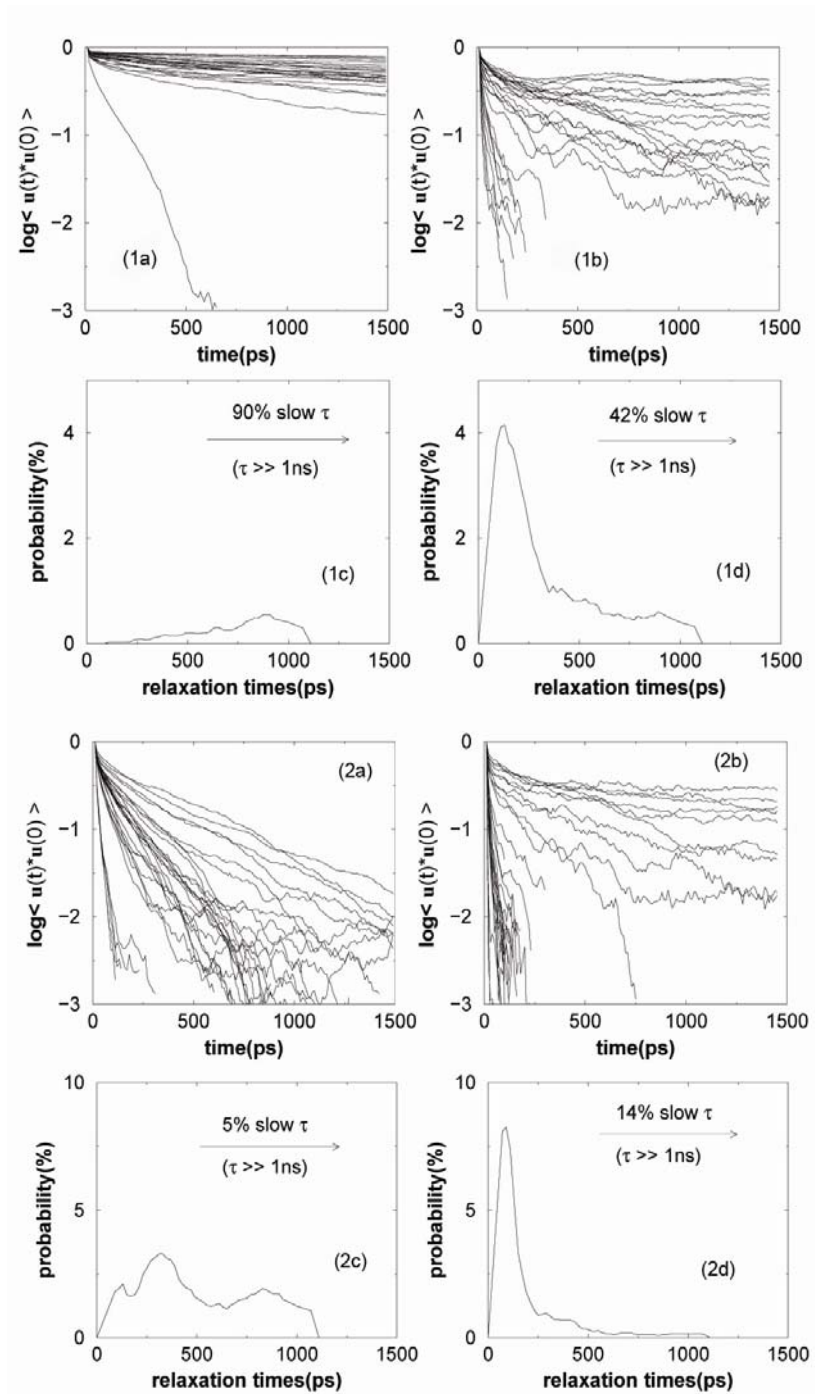
Από μελέτες NMR [34] προκύπτουν στοιχεία για την ταυτόχρονη ύπαρξη γρήγορης (χρόνοι αποκατάστασης της τάξης μερικών  $ns$ ) και αργής (χρόνοι αποκατάστασης στο εύρος του  $\mu s$ ) δυναμικής επαναπροσανατολισμού του δεσμού  $C-{}^2H$  για  $PEO$  το οποίο βρίσκεται περιορισμένο σε  $0.8\text{ nm}$ . Με υπολογιστικές προσομοιώσεις [38], παρακολουθείται η αποκατάσταση του επαναπροσανατολισμού του δεσμού  $C-H$  μέσω της παρακολούθησης χρονικών συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης (*AutoCorrelation Functions, ACF*) του δεσμού αυτού. Η φυσική σημασία του *ACF* έγκειται στην ποσοτικοποίηση της χρονικής διάρκειας μέχρι να 'ξεχαστεί' ο αρχικός προσανατολισμός

Όπως φαίνεται από το σχήμα 3.3, το σύστημα  $Li^+/PEO$  έχει περισσότερο ομογενή δυναμική συμπεριφορά σε σύγκριση με το αντίστοιχο

περιορισμένο σύστημα. Η δυναμική του πρώτου συστήματος, παρουσιάζει συμπεριφορά τόσο υγρού όσο και στερεού και στις δύο θερμοκρασίες ενώ το περιορισμένο σύστημα έχει μια ευρύτερη κατανομή της δυναμικής, στις δύο αυτές ακραίες θερμοκρασίες. Στους 273 K, πάνω από το 50% του πληθυσμού των δεσμών C-H στο περιορισμένο PEO χαρακτηρίζεται από γρήγορο επαναπροσανατολισμό, ενώ στους 423 K, το 14% του πληθυσμού των δεσμών C-H χαρακτηρίζεται από κίνηση με συμπεριφορά στερεού. Στο ελεύθερο PEO, στους 273 K πάνω από το 90% εμφανίζει αργή αποκατάσταση ενώ στους 423 K περίπου το 5% αποκαθιστάται σε χρόνους μεγαλύτερους από το 1 ns.

Από τη μελέτη του ρυθμού επαναπροσανατολισμού του διανύσματος των δεσμών C-H και των διάφορων παραγόντων που μπορούν να έχουν επίδραση σε αυτόν, προκύπτουν χρήσιμα συμπεράσματα. Η τοπική αποκατάσταση τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας, συνδέεται ισχυρά με τοπικές μεταβολές πυκνότητας [39]. Ειδικότερα, ο ρυθμός επαναπροσανατολισμού του διανύσματος του δεσμού C-H είναι γρηγορότερος στις περιοχές με χαμηλότερη τοπική πυκνότητα. Ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει το ρυθμό επαναπροσανατολισμού του διανύσματος του δεσμού C-H είναι το κατιόν του  $Li^+$ . Πιο συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερος αριθμός  $Li^+$  βρίσκεται κοντά σε ένα δεσμό, τόσο πιο αργός είναι ο ρυθμός επαναπροσανατολισμού. Τα κατιόντα λιθίου εντοπίζονται πολύ κοντά στις επιφάνειες λόγω της ισχυρής ηλεκτροστατικής έλξης με τις αρνητικά φορτισμένες πολύστρωματικές πυριτικές επιφάνειες. Οι αλυσίδες του PEO είναι διευθετημένες παράλληλα ως προς τις επιφάνειες με πολλαπλά οξυγόνα να συναρμόζονται με τα κατιόντα  $Li^+$  [35]. Επομένως, ένα κατιόν λιθίου μπορεί να λειτουργήσει ως ενδιάμεσο για την πρόσδεση του PEO στις πυριτικές επιφάνειες. Συνεπώς, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός ιόντων λιθίου κοντά σε ένα συγκεκριμένο δεσμό C-H τόσο ισχυρότερη είναι η έμμεση πρόσδεση ενός τμήματος του πολυμερούς στην στερεή επιφάνεια.

### 3.2 Υπολογιστικές προσομοιώσεις



Σχήμα 3.3. Οι χρονικές συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης του διανύσματος του δεσμού C-H στη θερμοκρασία των 273 K για το ελεύθερο σύστημα PEO/Li<sup>+</sup> (1a) και για το νανοσκοπικά περιορισμένο σύστημα (1b). Για τη θερμοκρασία των 423 K εξάγονται τα αντίστοιχα διαγράμματα 2a,2b. Η αντίστοιχη κατανομή των χρόνων αποκατάστασης για όλα τα διανύσματα των δεσμών C-H φαίνεται στο σχήμα (1c) για το σύστημα PEO/Li<sup>+</sup> και στο σχήμα (1d) για το περιορισμένο σύστημα. Για τη θερμοκρασία των 423 K εξάγονται τα αντίστοιχα διαγράμματα 2c,2d.

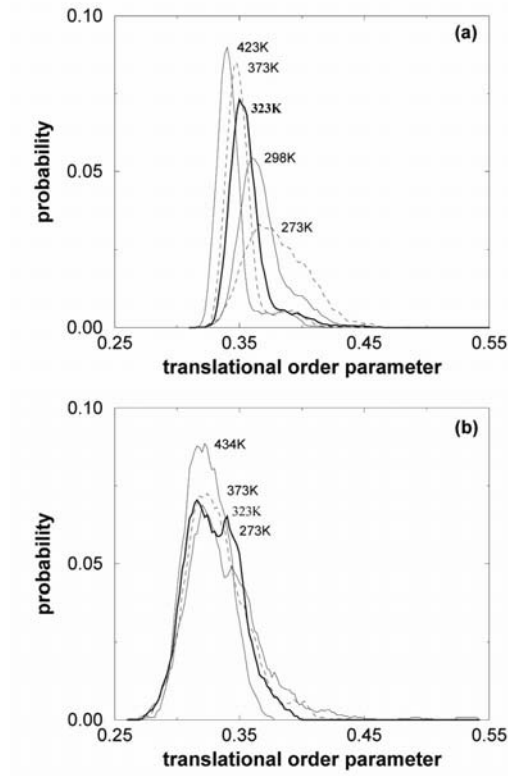
Η κατανομή και των αργών και των γρήγορων ατόμων άνθρακα παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά, όμοια με αυτή που φαίνεται στο προφίλ πυκνότητας του ολικού άνθρακα. Επομένως, οι αργοί πληθυσμοί δεν προτιμούν να βρίσκονται κοντά στις επιφάνειες, όπως συμβαίνει σε νανοσύνθετα υλικά με μεγαλύτερο ύψος γαλαριών [40].

### 3.2.3 Δομικές αλλαγές στα νανοϋβρίδια

Οι δομικές αλλαγές που συμβαίνουν στα πολυμερή που βρίσκονται υπό περιορισμό, μελετώνται μέσω του βαθμού τάξης των πολυμερικών αλυσίδων, ο οποίος μπορεί να διακριθεί στο μεταφορικό βαθμό τάξης ( $\tau_i$ ) και στο βαθμό τάξης προσανατολισμού( $q_i$ ). Η ποσότητα  $\tau_i$  εκφράζει τη περιοδική συσσώρευση των γειτονικών αλυσίδων και οι τιμές του κυμαίνονται μεταξύ του 0 και του 1. Η τιμή 0 αντιστοιχεί σε ιδανικό αέριο και οι υψηλότερες τιμές είναι ενδεικτικές της τάσης κρυσταλλικότητας, με την τιμή 1 να αντιστοιχεί σε τέλειο κρύσταλλο. Η παράμετρος αυτή, χρησιμοποιήθηκε και σε πρόσφατες υπολογιστικές προσομοιώσεις για τη μελέτη του νερού [41].

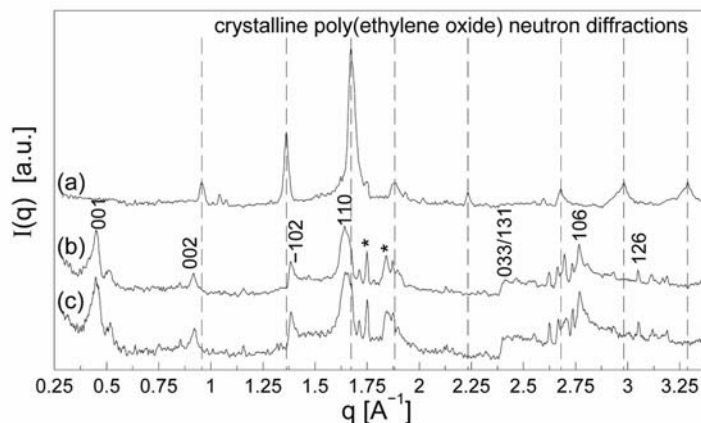
Για το ελεύθερο πολυμερές, ο μεταφορικός βαθμός τάξης μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, υποδεικνύοντας ότι η τάση για κρυστάλλωση μειώνεται. Επιπλέον, το εύρος της καμπύλης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός που υποδηλώνει την εξαφάνιση περιοχών περιοδικής συσσώρευσης αλυσίδων με συνέπεια το σύστημα να εμφανίζει περισσότερη αταξία. Για το περιορισμένο σύστημα, δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη διαφορά στο βαθμό τάξης με τη θερμοκρασία, παρά μόνο μια μικρή αλλαγή στη κατανομή. Από τη σύγκριση του μεταφορικού βαθμού τάξης μεταξύ του ελεύθερου και του περιορισμένου συστήματος προκύπτει ότι το  $\tau_i$  για τις περιορισμένες αλυσίδες έχει μικρότερη τιμή από ότι για τις ελεύθερες αλυσίδες, για όλες τις θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκε προσομοίωση. Επομένως, η τάξη στο περιορισμένο σύστημα μειώνεται παρά την παρουσία των πυριτικών επιφανειών.

### 3.2 Υπολογιστικές προσομοιώσεις



Σχήμα 3.4. Μεταφορικός βαθμός τάξης για τα άτομα του άνθρακα στο ελεύθερο PEO (α) και στο περιορισμένο σύστημα (β).

Η απουσία της κρυσταλλικότητας του PEO σε περιορισμένα συστήματα, επιβεβαιώνεται με τη χρήση πειραμάτων περίθλασης νετρονίων σε ευρείες γωνίες (WAND) [36]. Η εξαφάνιση των κορυφών περίθλασης του κρυσταλλικού PEO είναι ενδεικτική για την απώλεια της κρυσταλλικότητας του πολυμερούς με τη παρεμβολή του σε MMT.



Σχήμα 3.5. Περίθλαση νετρονίων ευρείας γωνίας (WAND) για το PEO (α, 298 K) και για το νανοϋβρίδιο MMT/PEO (β, 298 K; γ, 15 K). Οι αστερισκοί υποδεικνύουν αντικρουόμενες απόψεις για τους δείκτες  $hkl$ .

### 3.3 Μετάβαση υάλου πολυμερών υπό περιορισμό

Η μελέτη της δυναμικής των πολυμερών σε περιορισμένο περιβάλλον και ιδιαίτερα της δυναμικής στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης προκαλεί το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών. Ο περιορισμός των πολυμερών γίνεται είτε στις διαστρωματικές αποστάσεις των πολυστρωματικών δομών είτε σε νανοπορώδη υλικά και η δυναμική τους μελετάται κυρίως με διηλεκτρική φασματοσκοπία και σκέδαση νετρονίων. Μελέτες που έχουν δημοσιευτεί αφορούν τον περιορισμό πολυμερών όπως πολύ(προπυλενογλυκόλη) (*PPG*) [42], πολύ(μέθυλοφαίνυλο σιλοξάνη) (*PMPS*) [43] και πολύ(διμέθυλο σιλοξάνη) (*PDMS*) [44] σε νανοπορώδη υλικά.

Η μοριακή δυναμική των πολυμερών υπό περιορισμό καθορίζεται από το ανταγωνισμό μεταξύ της επίδρασης του περιορισμού και των αλληλεπιδράσεων με την επιφάνεια. Η επίδραση της προσρόφησης που οφείλεται στην αλληλεπίδραση πολυμερούς με τις επιφάνειες νανοπορώδων υλικών οδηγεί στη αύξηση των χρόνων αποκατάστασης τμημάτων του πολυμερούς. Αντίθετα, η επίδραση του περιορισμού οδηγεί σε γρήγορους χρόνους αποκατάστασης σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη ενός μήκους συνεργατικής κίνησης τμημάτων του πολυμερούς το οποίο αυξάνει με μείωση της θερμοκρασία αλλά σε περιορισμένα συστήματα δεν μπορεί να υπερβεί τη διάμετρο των πόρων του υλικού, η οποία είναι μερικά νανόμετρα. Η επίδραση του περιορισμού παρατηρείται τόσο στα συστήματα με *PPG* και ακόμη πιο ισχυρά στα συστήματα με *PDMS*. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στις λιγότερες αλληλεπιδράσεις του *PDMS* με το νανοπορώδες υλικό λόγω της μικρότερης υδροφιλικότητάς του σε σχέση με το *PPG*. Η πολύ(προπυλενογλυκόλη) μπορεί να αλληλεπιδράσει σε μεγαλύτερο βαθμό με το υλικό σε σχέση με το *PDMS* με αποτέλεσμα να υπάρχει και επίδραση από τη προσρόφηση του πολυμερούς. Ακόμη, για τα δύο αυτά συστήματα παρατηρείται αύξηση (επιτάχυνση) της μοριακής δυναμικής με τη μείωση της διαμέτρου των πόρων του υλικού.

Στα συστήματα *PPG* – νανοπορώδες υλικό, παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης για πόρους μεγαλύτερους από 3 nm, ενώ το  $T_g$  αυξάνεται με τη μείωση του μεγέθους των πόρων, για μικρή διάσταση περιορισμού (< 3 nm)



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν κυρίως τέσσερις τεχνικές. Ο χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων υλικών πραγματοποιείται με περίθλαση ακτίνων X (*XRD*) και διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (*DSC*). Η δυναμική των νανοσύνθετων υλικών μελετήθηκε με ασύμφωνη οιωδεί-ελαστική σκέδαση νετρονίων καθώς και με διηλεκτρική φασματοσκοπία. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο των τεχνικών αυτών καθώς και η περιγραφή των πειραματικών διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν.

#### 4.1 Περίθλαση ακτίνων X

##### 4.1.1 Εισαγωγή

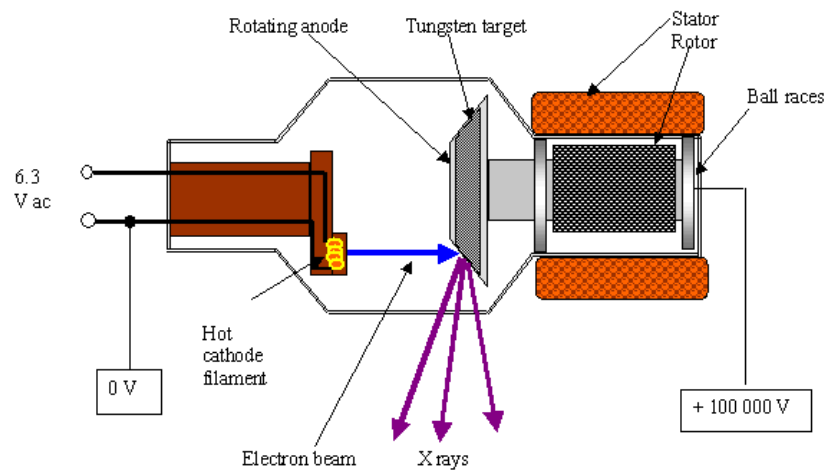
Η περίθλαση των ακτίνων X είναι μια πολύ γνωστή τεχνική για την μελέτη της δομής κρυσταλλικών στερεών και κόνεων. Το μήκος κύματος των ακτίνων X είναι μεταξύ του υπεριώδους και των ακτίνων  $\gamma$  στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και καλύπτει το εύρος από  $10^{-2}$  μέχρι  $10^2$  Å. Όμως τα μήκη κύματος που χρησιμοποιούνται για την μελέτη της δομής των υλικών, συναντώνται σε πιο περιορισμένο εύρος, της τάξης 0.5-2.5 Å [45]. Επειδή, το μήκος κύματος των ακτίνων X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενδοατομικές αποστάσεις στους κρυστάλλους, καθίστανται ιδανικό εργαλείο για τη μελέτη της δομικής διευθέτησης των ατόμων και των μορίων σε μια μεγάλη σειρά υλικών. Όταν μια δέσμη ακτίνων X προσπίπτει πάνω σε ένα κρύσταλλο τότε έχουμε περίθλαση αυτών η οποία εξαρτάται από το μήκος κύματος των ακτίνων X, τον προσανατολισμό και τη δομή των κρυστάλλων. Η δέσμη των ακτίνων X αλληλεπιδρά με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των ατόμων ή των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος και έτσι δημιουργείται ένας ηλεκτρονιακός χάρτης του εξεταζόμενου κρυστάλλου ο οποίος είναι χαρακτηριστικός για κάθε κρύσταλλο. Τα αποτελέσματα που συλλέγονται από μια τέτοια μέτρηση αναλύονται με βάση το νόμο του *Bragg*. Η περίθλαση ακτίνων X από σκόνες είναι μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδος για



την ποιοτική ανάλυση κρυσταλλικών υλικών και για ποσοτικές μετρήσεις κρυσταλλικών συστατικών συνθέτων υλικών

#### 4.1.2 Πηγή ακτίνων X

Οι ακτίνες X παράγονται από ένα σωλήνα που περιέχει ένα νήμα πυρακτώσεως βολφραμίου, υπό συνθήκες κενού. Το νήμα βολφραμίου θερμαίνεται καθώς διαρρέεται από ρεύμα και εκπέμπονται ηλεκτρόνια στον περιβάλλοντα χώρο του κενού. Ένα μικρό μεταλλικό κύπελλο που περιβάλλει το νήμα, βοηθά στην εστίαση της δέσμης των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων.



Σχήμα 4.1. Σωλήνας παραγωγής ακτίνων X με περιστρεφόμενη άνοδο

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από ένα εφαρμοζόμενο υψηλό δυναμικό της τάξεως των 30-50 kV και προσκρούουν στην επιφάνεια μεταλλικού στόχου που βρίσκεται στην άνοδο. Τα ηλεκτρόνια που προσκρούουν στο μεταλλικό στόχο επάγουν την εκπομπή φωτονίων προς όλες τις κατευθύνσεις. Οι ακτίνες X εξέρχονται από το σωλήνα διαμέσου μικρών παραθύρων που αποτελούνται από υλικά σχετικώς διαφανή –συνηθέστερα βηρύλλιο- από την ακτινοβολία αυτή (σχήμα 4.1). Μόνο ένα μικρό μέρος της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε ακτίνες X. Το υπόλοιπο μέρος μετατρέπεται σε θερμότητα, η οποία απομακρύνεται από κύκλωμα ψύξης με νερό, εμποδίζοντας τυχόν καταστροφή του μεταλλικού στόχου. Η άνοδος μπορεί να είναι ακίνητη ή να περιστρέφεται. Σε μια περιστρεφόμενη άνοδο, ο στόχος προσδένεται στην επιφάνεια ενός κυλίνδρου που περιστρέφεται με μεγάλη

ταχύτητα. Καθώς, περιστρέφεται η άνοδος, μια καινούργια επιφάνεια του στόχου έρχεται σε επαφή με τη δέσμη των ηλεκτρονίων και μπορεί να εφαρμοστεί μεγαλύτερο ρεύμα στο σωλήνα με αποτέλεσμα να αυξηθεί η ισχύς του συστήματος. Ωστόσο, η κατασκευή της περιστρεφόμενης ανόδου είναι πολύπλοκη καθώς πρέπει να διατηρείται το κενό στο χώρο του περιστρεφόμενου άξονα.

#### 4.1.3 Φάσμα μηκών κύματος ακτίνων X

Η παραγωγή ακτίνων X οφείλεται στην απότομη επιβράδυνση των υψηλής ταχύτητας ηλεκτρονίων που προσκρούουν στο μεταλλικό στόχο. Η εκπομπή ακτίνων X γίνεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Εάν  $E$  είναι η κινητική ενέργεια ηλεκτρονίου που μετατρέπεται σε φωτόνιο ακτίνας X, τότε το μήκος κύματος  $\lambda$  ισούται με

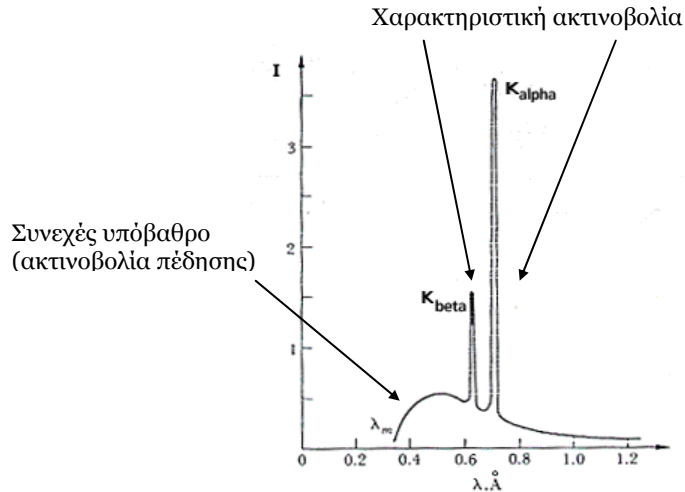
$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad (4.1)$$

Τα μήκη κύματος των ακτίνων X καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα, καθώς το κλάσμα της ενέργειας που μετατρέπεται, είναι διαφορετικό για κάθε ηλεκτρόνιο που προσκρούει στο μεταλλικό στόχο. Ένα τέτοιο φάσμα ονομάζεται λευκή ή συνεχής ακτινοβολία ή ακτινοβολία πέδησης (*bremsstrahlung*). Το συνεχές φάσμα παρουσιάζει ένα ελάχιστο μήκος κύματος  $\lambda_{SWL}$  που αντιστοιχεί στο μήκος κύματος των ακτίνων X που παράγονται όταν όλη η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου μετατρέπεται σε ένα φωτόνιο. Εφόσον η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου τη στιγμή της πρόσκρουσης είναι ίση με  $eV$ , όπου  $e$  το ηλεκτρονικό φορτίο και  $V$  η τάση της ανόδου, το ελάχιστο μήκος κύματος δίνεται από τη σχέση

$$\lambda_{SWL} = \frac{hc}{eV} = \frac{12400}{V} \quad (4.2)$$

Όπου το  $\lambda$  είναι σε Angstrom και το  $V$  σε volts.

Πάνω από κάποια συγκεκριμένη τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού που ονομάζεται δυναμικό διέγερσης, το φάσμα των ακτίνων X που παράγονται στο σωλήνα, περιέχει ορισμένα οξεία μέγιστα μέσα σε μια στενή περιοχή μηκών κύματος που ονομάζονται χαρακτηριστικές γραμμές ή χαρακτηριστική ακτινοβολία (σχήμα 4.2).

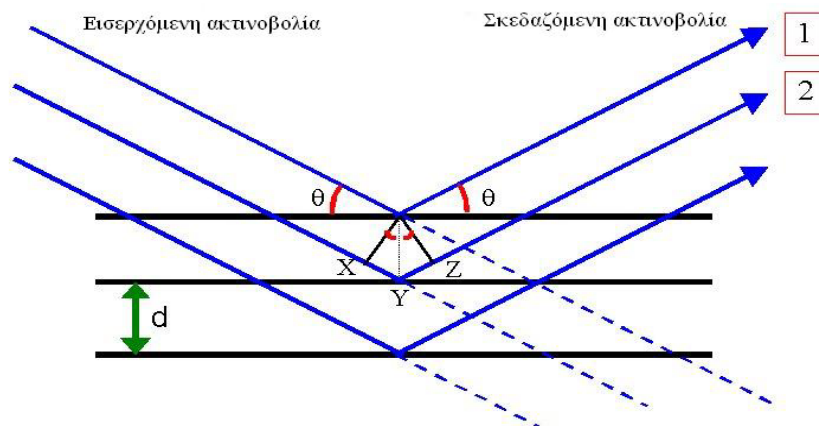


Σχήμα 4.2. Το διάγραμμα της έντασης των ακτίνων X σε συνάρτηση με το μήκος κύματος για το μολυβδένιο.

Οι θέσεις των κορυφών είναι χαρακτηριστικές του μεταλλικού στόχου που χρησιμοποιείται. Η πρόσκρουση επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων από το νήμα της καθόδου μπορεί να προκαλέσει ιονισμό ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων στα τροχιακά των ατόμων της μεταλλικής ανόδου. Το κενό που μένει στην περίπτωση όπου το ηλεκτρόνιο φεύγει από την εσωτερική στοιβάδα  $K$  καλύπτεται από ένα ηλεκτρόνιο της στοιβάδας  $L$  ή της  $M$  στοιβάδας. Κατά την παραπάνω μετάβαση απελευθερώνεται ενέργεια με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίου ακτίνων X. Η μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από την  $L$  στοιβάδα στην  $K$ , παράγει είτε μια  $K\alpha_1$  είτε μια  $K\alpha_2$  γραμμή, ανάλογα από ποια υποστοιβάδα της  $L$  προέρχεται το ηλεκτρόνιο. Η μετάβαση από την  $M$  στην  $K$  στοιβάδα παράγει  $K\beta$  γραμμές. Εφόσον οι ενεργειακές διαφορές των μεταβάσεων καθορίζονται από τη δομή του ατόμου, τα μήκη κύματος των χαρακτηριστικών γραμμών εξαρτώνται από τα άτομα των μετάλλων του στόχου, αρκεί το εφαρμοζόμενο δυναμικό να έχει μεγαλύτερη τιμή από αυτή του δυναμικού διέγερσης. Οι γραμμές  $K\alpha_1$  και  $K\alpha_2$  έχουν μήκη κύματος πολύ κοντά μεταξύ τους και για αυτό θεωρούνται σαν συνιστώσες μιας  $K\alpha$  διπλής γραμμής.

#### 4.1.4 Σκέδαση κατά *Bragg*

Το φαινόμενο της σκέδασης περιλαμβάνει διαδικασίες από τις οποίες οι πληροφορίες σχετικά με το δείγμα μετατρέπονται σε αλλαγές του διανύσματος σκέδασης και της ενέργειας της ακτινοβολίας. Στο σχήμα 4.3 φαίνεται το πρώτο πείραμα σκέδασης, η σκέδαση κατά *Bragg*, όπου μια δέσμη ακτινοβολίας σκεδάζεται από στρώματα ενός κρυσταλλικού πλέγματος ή από πολυστρωματική διάταξη.

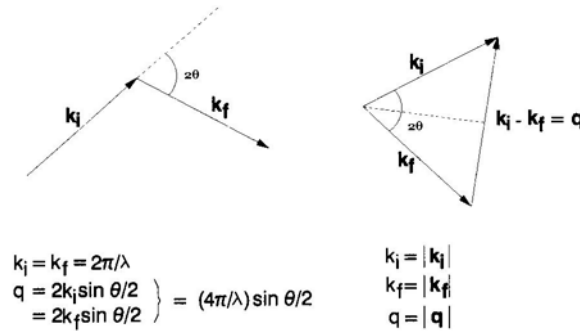


Σχήμα 4.3. Σκέδαση ακτινοβολίας από περιοδική δομή.

Η γωνία σκέδασης είναι  $\theta$ . Η εισερχόμενη ακτινοβολία, είτε φωτόνια είτε νετρόνια, θεωρούνται κύματα τα οποία σκεδάζονται από τον κρύσταλλο ή την πολυστρωματική διάταξη. Το σκεδαζόμενο κύμα διαδίδεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Ο ανιχνευτής συλλέγει ένα συνδυασμό όλων των κυμάτων στο σημείο αυτό. Όμως, το κύμα που σκεδάζεται στο σημείο Y έχει διανύσει μεγαλύτερη απόσταση σε σχέση με το πρώτο κύμα κατά  $XY + YZ$ . Η επιπλέον αυτή απόσταση ισούται με  $2d\sin\theta$ . Όταν τα δυο αυτά κύματα συλληθούν από τον ανιχνευτή, για να έχουν την ίδια φάση θα πρέπει η επιπλέον απόσταση που έχει διανυθεί, να ισούται με ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. Εάν συνδυαστούν δυο κύματα που βρίσκονται στην ίδια φάση τότε λαμβάνεται κύμα με το ίδιο μήκος κύματος αλλά με διπλάσια ένταση. Αντίθετα, εάν είναι εκτός φάσης, δηλαδή η διαφορά δρόμου είναι ακέραιο πολλαπλάσιο μισού μήκους κύματος, τότε η ένταση είναι μηδέν. Οι δυο αυτές καταστάσεις αντιστοιχούν σε ενισχυτική συμβολή και καταστρεπτική συμβολή, αντίστοιχα. Επομένως, για την ενισχυτική συμβολή ισχύει ότι

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (4.3)$$

όπου  $n$  είναι οποιοσδήποτε ακέραιος. Η σχέση αυτή ονομάζεται σχέση *Bragg* και σχετίζει το κυματοδιάνυσμα της ακτινοβολίας (μήκος κύματος και διεύθυνση) με μια ιδιότητα του δείγματος- στην περίπτωση αυτή, την περίοδο της κρυσταλλικής δομής  $d$ .



Σχήμα 4.4. Σχέση μεταξύ του κυματοδιανύσματος και της μεταφοράς ορμής για ελαστική σκέδαση.

Στο σχήμα 4.4, περιγράφεται η ίδια διαδικασία σκέδασης, σχεδιασμένη με κυματοδιανύσματα. Τα διανύσματα αυτά έχουν μέτρο  $2\pi/\lambda$  και βρίσκονται στην ίδια διεύθυνση με την ακτινοβολία. Εάν θεωρηθεί ότι δεν ανταλλάσσεται ενέργεια με το κρυσταλλικό πλέγμα, το μήκος κύματος δεν μεταβάλλεται, παρά μόνο η διεύθυνση. Επομένως, το μέτρο του  $k$  είναι το ίδιο τόσο για το αρχικό όσο και για το τελικό κυματοδιάνυσμα. Η διαφορά μεταξύ του τελικού και του αρχικού κυματοδιανύσματος ονομάζεται διάνυσμα σκέδασης,  $q$  και ισούται με  $q = k_f - k_i$ . Επειδή  $|k_i| = |k_f| = 2\pi/\lambda$  και  $q = 2k \sin\theta$ , τότε το μέτρο του  $q$  ισούται με

$$|\mathbf{q}| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (4.4)$$

Η εξίσωση μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει του  $q$

$$2\pi/q = d/n \quad (4.5)$$

Στη παραπάνω σχέση είναι φανερό ότι το  $q$  είναι αντιστρόφως ανάλογο με την απόσταση. Επομένως, μεγάλης κλίμακας δομή του δείγματος απαιτεί πολύ μικρές τιμές του  $q$  για την διερεύνηση τους και αντίστροφα μικρής κλίμακας δομή παρατηρείται μέσω μεγάλων τιμών  $q$ . Επειδή το  $q$  εξαρτάται

από δυο παραμέτρους, μήκος κύματος και γωνία σκέδασης, μπορεί να μεταβάλλεται με την αλλαγή του ενός ή και των δυο τιμών αυτών [46].

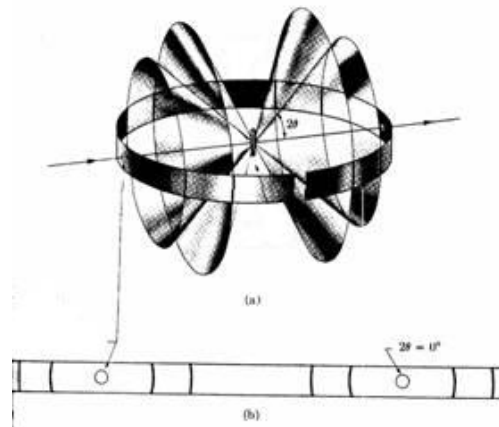
#### 4.1.5 Μέθοδος σκόνης

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X εφαρμόζεται κατά κόρον για τη μελέτη κρυσταλλικών υλικών. Οι πειραματικές παράμετροι καθορίζονται από τη συνθήκη του *Bragg*. Από την εξίσωση αυτή, είναι φανερό ότι μπορεί να αλλάξει πειραματικά τόσο το μήκος κύματος  $\lambda$  όσο και η γωνία Bragg  $\theta$ . Ωστόσο για να ικανοποιείται η συνθήκη περίθλασης, μόνο μια από τις δυο αυτές παραμέτρους μπορεί να μένει ανεξάρτητα σταθερή. Αν η γωνία  $\theta$  παραμένει σταθερή και ποικίλει το μήκος κύματος, τότε η τεχνική αυτή περίθλασης ακτίνων X ονομάζεται μέθοδος *Laue* και χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των μονοκρυστάλλων. Αντίστοιχα, αν παραμείνει σταθερό το μήκος κύματος και μεταβάλλεται η γωνία, τότε η τεχνική που εφαρμόζεται για το χαρακτηρισμό των μονοκρυστάλλων ονομάζεται μέθοδος περιστροφής και η τεχνική που εφαρμόζεται για το χαρακτηρισμό των πολυκρυσταλλικών υλικών ονομάζεται μέθοδος σκόνης.

Η μέθοδος σκόνης χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των πολυκρυσταλλικών υλικών όπως συμβαίνει με τα δείγματα της παρούσας εργασίας. Ο ενεργός όγκος του δείγματος που μελετάται περιέχει ένα πολύ μεγάλο αριθμό κρυσταλλιτών με τυχαίους προσανατολισμούς. Ωστόσο, υπάρχει ένας αριθμός κρυσταλλιτών με ορισμένο προσανατολισμό τέτοιον ώστε η δέσμη των ακτίνων X να συναντά μια ομάδα κρυσταλλογραφικών επιπέδων (*hkl*) σχηματίζοντας την κατάλληλη γωνία  $\theta$  που απαιτείται για μια *n*-τάξης περίθλαση, σύμφωνα με τη συνθήκη *Bragg*.

Οι περιθλώμενες ακτίνες σχηματίζουν κυκλικούς κώνους με άξονα τη διεύθυνση της δέσμης. Για περιθλάσεις διαδοχικών τάξεων μιας συγκεκριμένης ομάδας επιπέδων, σχηματίζεται μια ομάδα ομοαξονικών κώνων. Οι γωνίες των κώνων περίθλασης καθορίζονται από τις αποστάσεις από τις αντίστοιχες αποστάσεις των κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Επομένως, περιθλάσεις ακτίνων X για ισαπέχουσα πλεγματικά επίπεδα συνεισφέρουν στη σκεδαζόμενη ένταση σε ένα κώνο περίθλασης. Οι περιθλάσεις καταγράφονται σε φωτογραφικό φιλμ όπου κάθε κώνος όταν

τέμνει το φιλμ δημιουργεί τις γραμμές περίθλασης, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.5.



Σχήμα 4.5. Κώνοι περίθλασης διαδοχικών τάξεων περίθλασης και καταγραφή τους σε φωτογραφικό φιλμ.

#### 4.1.6 Ανάλυση πολυκρυσταλλικών υλικών.

Η ατομική δομή των υλικών καλύπτει ένα ευρύ φάσμα μεταξύ τέλει τάξης (μονοκρυσταλλος) μέχρι ολοκληρωτικής στατιστικής αταξίας (άμορφα υλικά). Το διάγραμμα περίθλασης ενός κρυσταλλικού υλικού αποτελείται από καλά καθορισμένες κορυφές. Κάθε δομική απόκλιση από τον τέλει κρύσταλλο, ανακλάται στο διάγραμμα περίθλασης του υλικού. Για μη κρυσταλλικά υλικά, η κατανομή της έντασης των κορυφών εξαρτάται από τη γωνία και η σκεδαζόμενη ένταση είναι μικρή.

Τυπικά παραδείγματα πυριτικών πηλών είναι το ταλκ και ο γραφίτης, με κοινή κρυσταλλογραφική κατεύθυνση  $[00\ell]$  κάθετη στα στρώματα  $(00\ell)$ . Λόγω του επίπεδου δειγματοφορέα που δίνει τη δυνατότητα ενός καλά καθορισμένου επιπέδου αναφοράς, το περιθλασίμετρο σκόνης έχει τη κατάλληλη γεωμετρία για τη διερεύνηση πολυστρωματικών κρυσταλλικών υλικών. Το διάγραμμα περίθλασης των υλικών αυτών εμφανίζει μόνο τις βασικές περιθλάσεις  $00\ell$ . Από τη θέση της κορυφής της πρώτης τάξης περίθλασης  $(001)$  υπολογίζεται μέσω της συνθήκης Bragg, η ενδοστρωματική απόσταση  $d_{001}$ . Στα πολυκρυσταλλικά υλικά, αναπτύσσονται κρυσταλλίτες μικρού μεγέθους –μικρότεροι από  $1 \mu\text{m}$ - λόγω ατελούς κρυστάλλωσης και πλεγματικών ατελειών. Το μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών, σε συνδυασμό με τη μη τέλεια παραλληλία της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X, προκαλεί

διεύρυνση του προφίλ των αντίστοιχων ανακλάσεων. Το μέσο πάχος των κρυσταλλιτών  $t$  υπολογίζεται από τη σχέση *Laue – Scherrer* [47].

$$t = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.6)$$

όπου  $\theta$  η γωνία *Bragg* μιας  $hkl$  περίθλασης,  $\lambda$  το μήκος κύματος και  $B$  το εύρος του προφίλ της κορυφής περίθλασης, σε ύψος ίσο με το μισό της μέγιστης έντασης. Από την τιμή του  $t$  υπολογίζεται ο αριθμός στρωμάτων ανά κρυσταλλίτη, όταν είναι γνωστό το πάχος του στρώματος.

Για τα φυλλοπυριτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή, η μετατόπιση της θέσης της πρώτης τάξης περίθλασης σε μικρότερες γωνίες, σημαίνει την αύξηση της ενδοστρωματικής απόστασης. Η αύξηση αυτή, επιτυγχάνεται μέσω παρεμβολής των πολυμερικών αλυσίδων μεταξύ των στρωμάτων του ανόργανου υλικού. Αντίστοιχα, η μετατόπιση της θέσης της κορυφής σε μεγαλύτερες γωνίες σημαίνει τη μείωση της απόστασης των στρωμάτων του υλικού. Η μείωση αυτή μπορεί να επιτευχθεί π.χ με εξάτμιση του ενδοστρωματικού νερού του πυριτικού πηλού. Στην περίπτωση της εξαφάνισης της κορυφής περίθλασης, τότε το νανοϋβρίδιο έχει διασπαρμένη δομή.

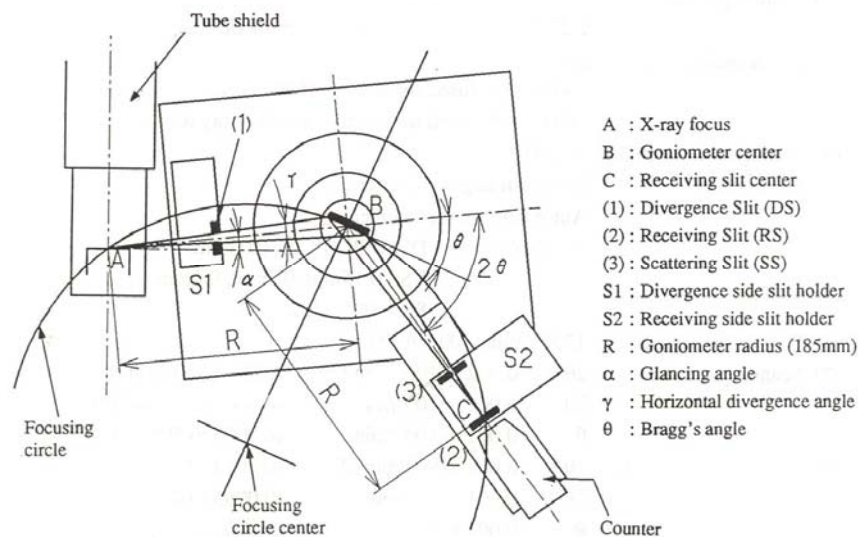
#### 4.1.7 Περιθλασίμετρο RIGAKU RINT2000

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν στο I.T.E. Τα βασικά μέρη του οργάνου είναι η γεννήτρια περιστρεφόμενης ανόδου μέγιστης ισχύος 12 KW, η μεταλλική κάθοδος, ο ανιχνευτής (απαριθμητής σπινθήρων RIGAKU 2263A3) και το ευρείας γωνίας γωνιόμετρο (RIGAKU RINT2000) εξοπλισμένο με προσάρτημα για λεπτά φιλμ (*thin film attachment*). Στο κενό της καθόδου στηρίζεται νήμα βολφραμίου από όπου εκπέμπονται τα ηλεκτρόνια τα οποία προσκρούουν στο μεταλλικό στόχο της ανόδου. Χρησιμοποιήθηκε η ακτινοβολία της γραμμής  $K_{\alpha}$  του χαλκού με μήκος κύματος  $\lambda_{CuK\alpha}=1.54\text{\AA}$ .

Το περιθλασίμετρο διαθέτει χαρακτηριστικά γεωμετρίας *Bragg – Brentano*. Η πηγή της μονοχρωματικής ακτινοβολίας  $F$  βρίσκεται τόσο στην περιφέρεια του γωνιομετρικού κύκλου και του κύκλου εστίασης του περιθλασιμέτρου. Το επίπεδο δείγμα τοποθετείται στο κέντρο του



γωνιομετρικού κύκλου και εφάπτεται στην περιφέρεια του κύκλου εστίασης. Οι περιθλώμενες ακτίνες από το δείγμα εστιάζονται στον ανιχνευτή, που βρίσκεται στη περιφέρεια του κύκλου εστίασης και του γωνιομετρικού κύκλου. Η ακτίνα του γωνιομέτρου είναι  $185\text{ mm}$  (σχήμα 4.6). Το δείγμα περιστρέφεται γύρω από τον άξονα του γωνιομέτρου με σταθερή γωνιακή ταχύτητα  $\omega$  και ο ανιχνευτής περιστρέφεται γύρω από τον ίδιο άξονα με διπλάσια γωνιακή ταχύτητα  $2\omega$ . Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η συνεχής γωνιακή σάρωση  $\theta-2\theta$  και καταγράφεται το διάγραμμα της περίθλασης. Η ένταση μετράται συναρτήσει της γωνίας μεταξύ της περιθλώμενης και της προσπίπτουσας δέσμης  $2\theta$  και το διάγραμμα περιλαμβάνει κορυφές που αντιστοιχούν στις ανακλάσεις  $hkl$ .



Σχήμα 4.6. Διάγραμμα του περιθλασίμετρου RIGAKU RINT2000

Η δέσμη ευθυγραμμίζεται μέσω ενός συστήματος τριών παράλληλων διαφραγμάτων. Η δέσμη ακτινοβολίας που προέρχεται από την πηγή των ακτίνων X διέρχεται από το διάφραγμα απόκλισης (*Divergence Slit*) ανοίγματος  $0.05\text{ mm}$  που βρίσκεται σε απόσταση  $10\text{ cm}$  από το σημείο εστίασης και από το διάφραγμα ρύθμισης του ύψους της δέσμης (*Height Limit Slit*), ύψους  $8\text{ mm}$ . Στη συνέχεια, η δέσμη που έχει προφίλ σχισμής, προσπίπτει στο δείγμα και περιθλάται. Η περιθλώμενη δέσμη διέρχεται από ένα διάφραγμα παραλληλοποίησης δέσμης ή διαφορετικά διάφραγμα σκέδασης (*Soller ή Scattering Slit*) με γωνία απόκλισης  $0.34^\circ$  και στη συνέχεια εισέρχεται σε ένα διάφραγμα υποδοχής (*Receiving Slit*) ανοίγματος

## 4.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης

0.3 mm. Έπειτα, οι σκεδαζόμενες ακτίνες προσπίπτουν στο μονοχρωμάτορα γραφίτη, αφού διέλθουν από το διάφραγμα υποδοχής του μονοχρωμάτορα (*Monochromator Receiving Slit*), ανοίγματος 0.8 mm. Τόσο τα απλά διαφράγματα όσο και τα διαφράγματα *Soller* περιορίζουν την απόκλιση της προσπίπτουσας και της περιθλώμενης δέσμης έτσι ώστε να αυξάνεται η ένταση της περιθλώμενης δέσμης σε σχέση με το υπόβαθρο αλλά και η διακριτική ικανότητα του περιθλασιμέτρου. Με τη χρήση του μονοχρωμάτορα επιτυγχάνεται η αποκοπή της ακτινοβολίας υποβάθρου που οφείλεται σε τυχόν φθορισμό των ατόμων του δείγματος που διεγείρονται από τη δέσμη. Οι ακτίνες ανακλώνται και καταλήγουν στον ανιχνευτή. Η ένταση της ανακλώμενης δέσμης καταγράφεται από έναν απεριθμητή σπινθήρων. Το σήμα της έντασης ενισχύεται και το διάγραμμα της περίθλασης προβάλλεται σε υπολογιστή εφοδιασμένο με το ανάλογο λογισμικό.

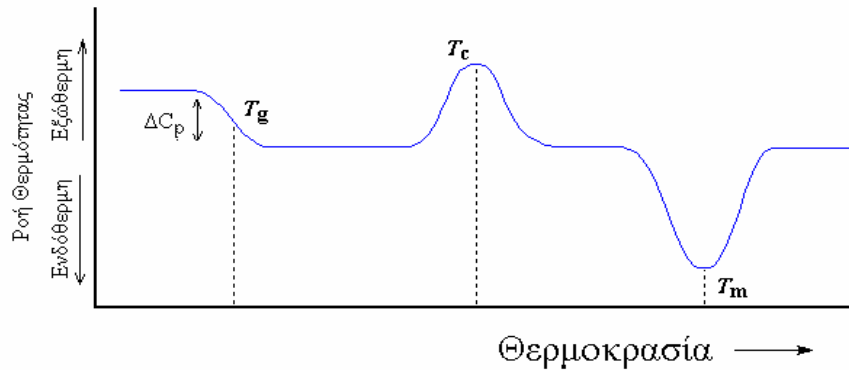
Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων της παρούσας εργασίας, οι συνθήκες λειτουργίας της λυχνίας των ακτίνων X, ήταν 40 mA και 178 KV. Η γωνιακή σάρωση για κάθε δείγμα ήταν από 1.5° έως 30° με βήμα 0.02° και η διάρκεια της μέτρησης για κάθε βήμα ήταν 3 δευτερόλεπτα. Οι συνθήκες λειτουργίας, ο έλεγχος του ανοίγματος των σχισμών, το εύρος της γωνιακής σάρωσης

## 4.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης

Η θερμική ανάλυση περιλαμβάνει μεθόδους, κατά τις οποίες μετρείται η μεταβολή με ελεγχόμενο τρόπο, μιας φυσική ιδιότητας του υλικού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης αποδεικνύεται ιδιαίτερα χρήσιμη για την επιστήμη των πολυμερών, καθώς καταγράφει ενδόθερμες ή εξώθερμες διεργασίες, όπως τήξη και κρυστάλλωση ή αλλαγές φάσεων. Επίσης, ανιχνεύονται και πιο ασθενείς μεταβάσεις, όπως η υαλώδης μετάβαση.

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, το δείγμα τοποθετείται σε ένα δίσκο, η θερμοκρασία του οποίου διατηρείται ίδια με αυτή ενός δίσκου αναφοράς, ο οποίος μένει άδειος. Οι δυο δίσκοι θερμαίνονται ξεχωριστά και καταγράφεται το σήμα που υποδηλώνει τη διαφορά του ρυθμού εισαγωγής θερμότητας μεταξύ του δείγματος και του δίσκου αναφοράς. Στο σχήμα 4.7,

παρουσιάζεται το θερμοκρασιακό διάγραμμα ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς.



Σχήμα 4.7. Θερμοκρασιακό διάγραμμα ημικρυσταλλικού πολυμερούς [48].

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, το δείγμα και ο δίσκος αναφοράς έχουν την ίδια θερμοκρασία. Όταν η θερμοκρασία εξισωθεί με θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του δείγματος, η ροή θερμότητάς αυξάνεται ώστε το δείγμα να διατηρήσει την ίδια θερμοκρασία με το δίσκο αναφοράς. Η μεταβολή της θερμότητας είναι ανάλογη με τη διάφορα της ειδικής θερμότητας  $\Delta C_p$ . Το πολυμερές κρυσταλλώνεται σε υψηλότερη θερμοκρασία  $T_c$  και καθώς η κρυστάλλωση είναι μια εξώθερμη διεργασία, τότε η ροή θερμότητας στο δείγμα είναι μικρότερη από αυτή στο δίσκο αναφοράς. Το εμβαδόν της περιοχής κάτω από την εξώθερμη καμπύλη είναι ίσο με την ενθαλπία κρυστάλλωσης. Στην ακόμη μεγαλύτερη θερμοκρασία τήξης  $T_m$ , η κρυσταλλική δομή τήκεται. Η τήξη είναι μια ενδόθερμη διεργασία και τότε η ροή θερμότητας στο δείγμα είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με την αντίστοιχη του δίσκου αναφοράς. Το εμβαδόν της περιοχής κάτω από την ενδόθερμη καμπύλη είναι ίσο με την ενθαλπία τήξης  $\Delta H_m$ .

Για τη μελέτη των νανοσύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκε ένα θερμιδόμετρο της *Perkin-Elmer*. Οι κύκλοι θέρμανσης και ψύξης εκτελέστηκαν σε θερμοκρασίες από  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  ως  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . Ο ρυθμός θέρμανσης ή ψύξης ήταν  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  και η ποσότητα του δείγματος  $15\text{-}20\text{ mg}$  υλικού.

### 4.3 Ασύμφωνη οιωνεί-ελαστική σκέδαση νετρονίων

#### 4.3.1 Θεωρία ανελαστικής σκέδασης

Ένα από τα σημαντικά πλεονεκτήματα των νετρονίων σε σχέση με τις ακτίνες X είναι ότι από τις μετρήσεις ανελαστικά σκεδαζόμενων νετρονίων προέρχονται πληροφορίες για την ατομικές και μοριακές κινήσεις σε πολυμερή και άλλα υλικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα νετρόνια, των οποίων το μήκος κύματος είναι της τάξης των ατομικών ή μοριακών διαστάσεων, διαθέτουν ενέργεια συγκρίσιμη με την αντίστοιχη των θερμικών ενεργειών των ατομικών ή μοριακών κινήσεων.

Το μέτρο του κυματοδιανύσματος  $k$  ενός νετρονίου ορίζεται από τη σχέση

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (4.7)$$

και η κατεύθυνση του συμπίπτει με αυτή της ταχύτητάς του  $u$ . Οπότε, η ορμή  $p=mu$  συνδέεται με το κυματοδιάνυσμα με τη σχέση

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad (4.8)$$

Η ενέργεια ενός νετρονίου είναι  $E=\hbar\omega$  και συνδέεται με το μέτρο της ορμής ως εξής

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (4.9)$$

Αν θεωρηθεί ένα προσπίπτον νετρόνιο με κυματοδιάνυσμα  $k_o$  το οποίο σκεδάζεται από το δείγμα σε μια στερεή γωνία  $d\Omega$  με κυματοδιάνυσμα  $k_i$ , τότε η μεταφορά ορμής από το νετρόνιο στο δείγμα ισούται με

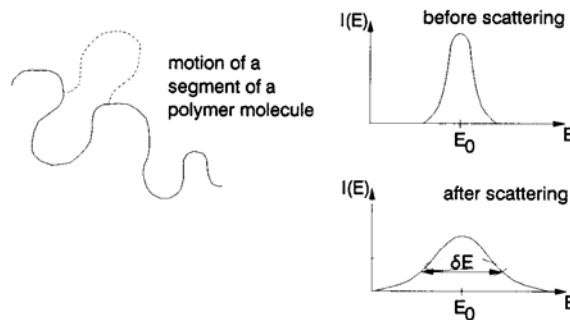
$$\hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{k}_i - \hbar\mathbf{k}_o \quad (4.10)$$

Στην ανελαστική σκέδαση, η ενέργεια  $E_i=\hbar\omega_i$  του σκεδαζόμενου νετρονίου δεν ισούται με την ενέργεια του προσπίπτοντος νετρονίου  $E_o=\hbar\omega_o$  και η ενέργεια που μεταφέρεται από το νετρόνιο στο δείγμα κατά τη διαδικασία της σκέδασης ισούται με

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 k_o^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} \quad (4.11)$$

Το σύμβολο  $\omega$  υποδηλώνει την αλλαγή της γωνιακής συχνότητας. Εάν  $\Delta E=0$ , η σκέδαση θεωρείται ελαστική, ενώ εάν  $\Delta E \neq 0$  τότε η σκέδαση θεωρείται ανελαστική. Στην ιδιαίτερη περίπτωση όπου το  $\Delta E$  είναι πολύ

κοντά στο μηδέν, τότε χρησιμοποιείται ο όρος οιωνεί-ελαστική σκέδαση. Στην ανελαστική και οιωνεί-ελαστική σκέδαση όπου  $k_i \neq k_o$ , η ποσότητα της αλλαγής της ροπής  $\hbar q$  του νετρονίου κατά τη σκέδαση δεν καθορίζεται πλέον μόνο από τη γωνία σκέδασης  $2\theta$  αλλά εξαρτάται ακόμα και από την μεταβολή της ενέργειας  $\hbar\omega$ . Το ανελαστικά σκεδαζόμενο νετρόνιο μπορεί να κερδίσει ή να χάσει ενέργεια από τη μοριακή κίνηση. Η ενέργεια αυτή είναι κβαντισμένη, δηλαδή μόνο διακριτά κβάντα ενέργειας μπορούν να προσλάβουν ή να χάσουν τα νετρόνια. Η κβάντωση της περιστροφικής και μεταφορικής ενέργειας συνήθως είναι αμελητέα σε σύγκριση με τη θερμική ενέργεια ( $k_B T$ ) και επομένως με την ενέργεια του νετρονίου. Η επίδραση των ενεργειών αυτών στην ενέργεια του νετρονίου είναι η πλάτυνση της αρχικά οξείας κορυφής.



Σχήμα 4.8. Σκέδαση λόγω κινήσεων περιστροφής ή μεταφοράς μορίων.

Το εύρος  $\delta E$  σχετίζεται με την ενέργεια της μοριακής κίνησης. Δυναμικές ιδιότητες πρέπει να συμπεριληφθούν στο θεωρούμενο δυναμικό παράγοντα δομής  $S(q, \omega)$ , ο οποίος συνδέει τη δομή και τη δυναμική ταυτόχρονα με τη πιθανότητα να σκεδαστεί ένα νετρόνιο με αλλαγή ενέργειας  $\Delta E$  και αλλαγή του κυματοδιανύσματος  $q$ .

Η ένταση των ανελαστικά σκεδαζόμενων νετρονίων πρέπει να καθοριστεί σαν συνάρτηση τόσο της στερεάς γωνίας σκέδασης  $\Omega$ , όσο και από τη μεταβολή της ενέργειας. Η συνάρτηση αυτή καλείται διπλή διαφορική διατομή σκέδασης  $\partial^2 \sigma / \partial \Omega \partial \omega$  και μετρά τη πιθανότητα σκέδασης ανά στερεά γωνία ανά μεταφορά ενέργειας [46].

### 4.3.2 Ανελαστική διατομή σκέδασης

Οι αλληλεπιδράσεις νετρονίου – πυρήνα αφορούν κατά κύριο λόγο δυο παραμέτρους, το μήκος σκέδασης  $b$  και την ενεργό διατομή σκέδασης  $\sigma$ . Το μήκος σκέδασης του νετρονίου καθορίζει την ένταση του σκεδαζόμενου κύματος σε σχέση με αυτή του προσπίπτοντος κύματος. Η αρνητική τιμή του  $b$  σημαίνει την αλλαγή στη φάση του κύματος με τη σκέδαση. Το τετράγωνο του μήκους σκέδασης καθορίζει τη πιθανότητα, ένα νετρόνιο της προσπίπτουσας δέσμης να βρεθεί στη σκεδαζόμενη δέσμη. Διαφορετικά, το  $b^2$  καθορίζει τη πιθανότητα, ένα νετρόνιο θα σκεδαστεί ανά πυρήνα ανά προσπίπτων νετρόνιο ανά στερεά γωνία. Η ενεργός διατομή σκέδασης ορίζεται ως η πιθανότητα να σκεδαστεί ένα νετρόνιο σε όλο το χώρο, δηλαδή  $4\pi b^2$ .

Η συσχέτιση της διπλής διαφορικής διατομής σκέδασης με τη δομή και την κίνηση των πυρήνων στο σκεδαζών σύστημα γίνεται με τη χρήση της κβαντικής μηχανικής. Το σκεδαζών σύστημα χαρακτηρίζεται από τις θέσεις  $\mathbf{r}_j(t)$  όλων των πυρήνων ( $j=1,2,\dots,N$ ) που το αποτελούν σε συνάρτηση με το χρόνο  $t$ .

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{k_l}{k_0} \frac{1}{2\pi} \sum_j \sum_k b_j b_k \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(t)] \exp[i\mathbf{q}\mathbf{r}_k(0)] \rangle \exp(i\omega t) dt \quad (4.12)$$

Ο παράγοντας  $k_l/k_0$  προέρχεται από το γεγονός ότι η ροή των νετρονίων που μετρείται στον ανιχνευτή εξαρτάται από την ταχύτητά τους.

Η εξίσωση (4.12) μπορεί να γραφεί σε διάφορες ισοδύναμες μορφές με τη χρήση ορισμένων συναρτήσεων. Για λόγους απλούστευσης θεωρείται ότι το σύστημα σκέδασης αποτελείται από πυρήνες ενός μόνο στοιχείου. Η ενδιάμεση συνάρτηση σκέδασης  $F(\mathbf{q},t)$  ορίζεται ως

$$F(\mathbf{q},t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(t)] \exp[i\mathbf{q}\mathbf{r}_k(0)] \rangle \quad (4.13)$$

Οπότε, η σχέση (4.22) γίνεται

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{k_l}{k_0} b^2 N \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{q},t) e^{i\omega t} dt \quad (4.14)$$

Η συνάρτηση συσχέτισης *van Hove*  $G(\mathbf{r},t)$  ορίζεται ως ο αντίστροφος μετασχηματισμός *Fourier* της  $F(\mathbf{q},t)$  στο χώρο και ορίζεται από τη σχέση

$$G(\mathbf{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int F(\mathbf{q},t) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{q} \quad (4.15)$$

Η διπλή διαφορική διατομή σκέδασης μπορεί να γραφτεί σαν συνάρτηση της  $G(\mathbf{r},t)$  ως εξής

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{k_l}{k_0} b^2 N \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_V G(\mathbf{r},t) e^{-i(\mathbf{q}\mathbf{r}-\omega t)} d\mathbf{r} dt \quad (4.16)$$

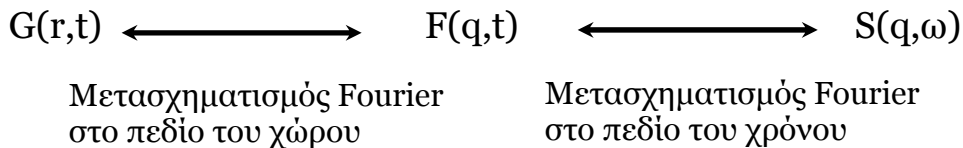
Ο δυναμικός παράγοντας δομής  $S(\mathbf{q},\omega)$  ορίζεται

$$S(\mathbf{q},\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{q},t) e^{i\omega t} dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_V G(\mathbf{r},t) e^{-i(\mathbf{q}\mathbf{r}-\omega t)} d\mathbf{r} dt . \quad (4.17)$$

Από την παραπάνω σχέση, η διπλή διαφορική διατομή σκέδασης γράφεται

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{k_l}{k_0} b^2 N S(\mathbf{q},\omega) \quad (4.18)$$

Οι τρεις συναρτήσεις  $G(\mathbf{r},t)$ ,  $F(\mathbf{q},t)$  και  $S(\mathbf{q},\omega)$  συνδέονται μεταξύ τους με μετασχηματισμό *Fourier* στο πεδίο του χώρου και του χρόνου [41].



Σχήμα 4.9. Σχέση των μετασχηματισμών *Fourier* μεταξύ της συνάρτησης συσχέτισης *van Hove*  $G(\mathbf{r},t)$ , της ενδιάμεσης συνάρτησης σκέδασης  $F(\mathbf{q},t)$  και του δυναμικού παράγοντα δομής  $S(\mathbf{q},\omega)$ .

### 4.3.3 Σύμφωνη και ασύμφωνη ανελαστική σκέδαση

Η πιθανότητα να σκεδαστεί μια δέσμη νετρονίων από ένα σύνολο πυρήνων εξαρτάται από το άθροισμα των εντάσεων των κυμάτων. Εάν υπάρχουν πυρήνες με διαφορετική τιμή  $b$ , τότε πρέπει να υπολογιστεί ο μέσος όρος των τιμών αυτών. Στην περίπτωση όπου υπάρχει χωρικές συσχετίσεις μεταξύ των πυρήνων με το ίδιο μήκος σκέδασης – π.χ, αν μερικά μόρια πολυμερούς ανάμεσα σε άλλα έχουν σκοπίμως δευτερωθεί - τότε οι συσχετίσεις των μηκών σκέδασης για κάθε τέτοιο μόριο δίνουν αφορμή για τον υπολογισμό του παράγοντα δομής  $S(\mathbf{q})$ , χαρακτηριστικό του σχήματος του μορίου. Η σκέδαση η οποία περιέχει πληροφορίες για δομική διεύθυνση των μορίων μέσα στο δείγμα, ονομάζεται σύμφωνη σκέδαση.

### 4.3 Ασύμφωνη οιωνεί-ελαστική σκέδαση νετρονίων

Ωστόσο, αν δεν υπάρχουν συσχετίσεις μεταξύ της θέσης ενός πυρήνα στο δείγμα και της τιμής του μήκους σκέδασής του, όπως συμβαίνει στα φυσικά ισότοπα, τότε η πιθανότητα σκέδασης περιέχει ένα ασύμφωνο μέρος, το οποίο οδηγεί σε ασύμφωνη σκέδαση. Οι τυχαίες θέσεις των πυρήνων στο δείγμα αποτελούν τη πηγή της ασύμφωνης σκέδασης, η οποία δεν περιέχει πληροφορίες για τη δομή του δείγματος αλλά για τη δυναμική μέσω οποιασδήποτε αλλαγής ενέργειας από τη διαδικασία σκέδασης. Η ασύμφωνη σκέδαση από υδρογόνα χαρακτηρίζεται από μεγάλη ένταση και χρησιμοποιείται για την παρατήρηση της δυναμικής των μορίων του πολυμερούς.

Τα ανελαστικά σκεδαζόμενα νετρόνια αποτελούνται επίσης από σύμφωνα και ασύμφωνα συστατικά. Για λόγους απλότητας θεωρείται σύστημα το οποίο περιέχει ένα στοιχείο, με τυχαία διαφοροποίηση του μήκους σκέδασης κάθε πυρήνα. Τότε, η εξίσωση (4.12) μπορεί να διαφοροποιηθεί ως εξής

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{k_l}{k_0} \frac{1}{2\pi} \sum_j \sum_k \langle b_j b_k \rangle \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(t)] \exp[i\mathbf{q}\mathbf{r}_k(0)] \rangle \exp(i\omega t) dt \quad (4.19)$$

όπου  $\langle b_j b_k \rangle$  είναι η μέση τιμή του  $b_j b_k$ . Η ολοκλήρωση της παραπάνω σχέσης διαχωρίζεται σε δύο αθροίσματα. Το πρώτο άθροισμα περιγράφει την περίπτωση όπου  $j=k$  και όμοια το δεύτερο όπου  $j \neq k$ .

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} &= \frac{k_l}{k_0} \frac{\langle b^2 \rangle}{2\pi} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(t)] \exp[i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(0)] \rangle \exp(i\omega t) dt \\ &+ \frac{k_l}{k_0} \frac{\langle b \rangle^2}{2\pi} \sum_{j \neq k} \sum_{-\infty}^{\infty} \langle \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(t)] \exp[i\mathbf{q}\mathbf{r}_k(0)] \rangle \exp(i\omega t) dt \quad (4.20) \end{aligned}$$

Το σύμφωνο μήκος σκέδασης ( $b_{coh}$ ) και το ασύμφωνο μήκος σκέδασης ( $b_{inc}$ ) ορίζονται ως εξής

$$b_{coh} = \langle b \rangle \text{ και } b_{inc} = (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)^{1/2} \quad (4.21)$$

Ο πρώτος όρος, ο οποίος καλείται ασύμφωνη διπλή διαφορική διατομή σκέδασης  $(\partial^2 \sigma / \partial \Omega \partial \omega)_{inc}$  δεν είναι πλέον σταθερός όπως συμβαίνει στην ελαστική σκέδαση. Ο όρος αυτός δίνει πληροφορίες σχετικά με την κίνηση ξεχωριστών πυρήνων αλλά δεν περιέχει πληροφορίες για την μεταξύ τους συσχέτιση. Ο δεύτερος όρος, ο οποίος καλείται σύμφωνη διπλή διαφορική διατομή σκέδασης  $(\partial^2 \sigma / \partial \Omega \partial \omega)_{coh}$ , παρέχει πληροφορίες για τη σχετική



κίνηση μεταξύ των πυρήνων  $i$  και  $j$ . Όμως, όταν  $i=j$ , η σύμφωνη σκέδαση περιέχει μια συνεισφορά από ασύμφωνη σκέδαση.

Στην ασύμφωνη οιωινή-ελαστική σκέδαση νετρονίων από πολυμερικά δείγματα, ο δεύτερος όρος της εξίσωσης (4.20) είναι σχετικά μικρός σε σχέση με τον πρώτο όρο, με αποτέλεσμα η ασύμφωνη σκέδαση να κυριαρχεί της σύμφωνης. Αυτό προκύπτει διότι τα πολυμερή περιέχουν μεγάλο αριθμό υδρογόνων και επομένως η σκέδαση είναι επί το πλείστον ασύμφωνη. Τα υδρογόνα έχουν πολύ μεγάλη τιμή της ασύμφωνης διατομής σκέδασης σε σύγκριση με την αντίστοιχη τους τιμή της σύμφωνης διατομής σκέδασης. Επίσης, η τιμή του  $\sigma_{coh}$  του υδρογόνου είναι μεγαλύτερη από αντίστοιχες άλλων ατόμων όπως φαίνεται από τον παρακάτω πίνακα

<b>Ισότοπο</b>	<b><math>\sigma_{coh}</math> (barns)</b>	<b><math>\sigma_{inc}</math> (barns)</b>
$^1\text{H}$	1.76	80.26
$^2\text{D}$	5.59	2
$^{12}\text{C}$	5.55	0
$^{14}\text{N}$	11.01	0.5
$^{16}\text{O}$	4.23	0
$^{28}\text{Si}$	2.16	0

Πίνακας 4.1. Σύμφωνη και ασύμφωνη διατομή σκέδασης για τα πιο κοινά ισότοπα.

#### 4.3.4 Το φασματόμετρο οπισθοσκέδασης

Για να μελετηθεί η αργή κίνηση του σκελετού ενός πολυμερούς ή μεγάλων πλευρικών ομάδων με συχνότητες της κλίμακας κάτω των  $10^9$  Hz, πρέπει να μετρηθούν μεταφορές ενέργειας της τάξης των  $\mu\text{eV}$ . Δεδομένου ότι η μικρότερη διαθέσιμη ενέργεια νετρονίων είναι περίπου από 1 μέχρι 5  $\text{meV}$ , απαιτείται ότι οι ενέργειες  $E_i$  και  $E_f$  να μπορούν να διακριθούν καλύτερα από ένα μέρος στα 1000.

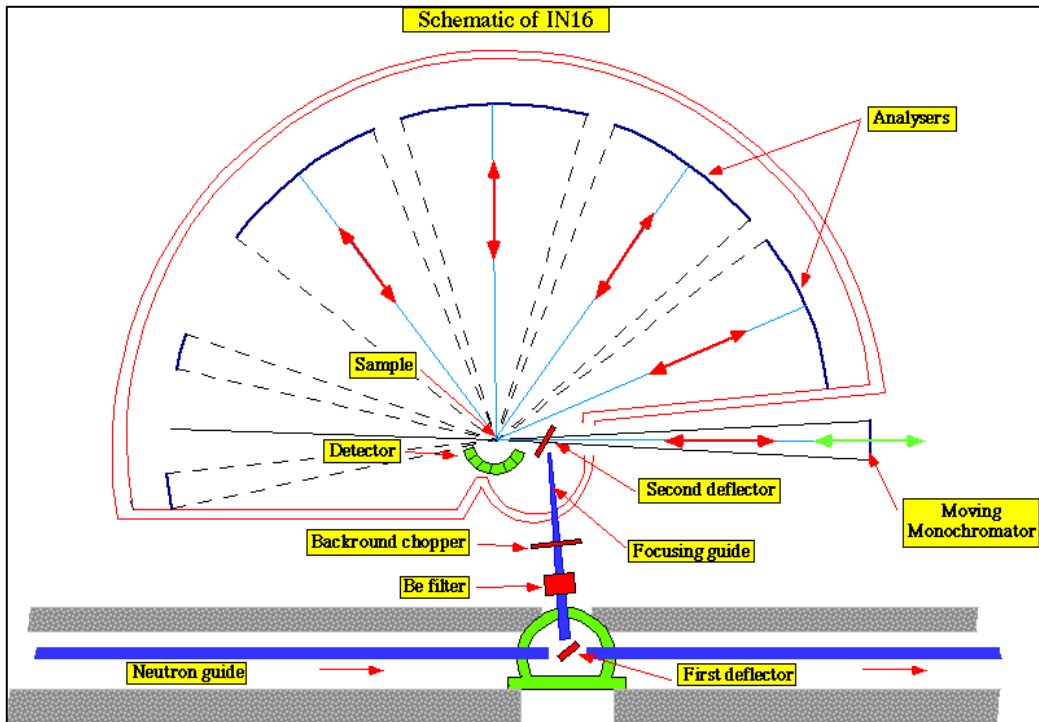
Τα φασματόμετρα οπισθοσκέδασης είναι τροποποιημένα φασματόμετρα τριών αξόνων – εκμεταλλευόμενα το γεγονός ότι η ανάκλαση Bragg στις  $180^\circ$  από ένα απλό κρύσταλλο έχει πολύ μικρή διασπορά του

### 4.3 Ασύμφωνη οιωνεί-ελαστική σκέδαση νετρονίων

μήκους κύματος και συνεπώς της ενέργειας. Ωστόσο, για να επιτευχθεί καλύτερη διακριτική ικανότητα το φασματόμετρο οπισθοσκέδασης θυσιάζει το μεγάλο εύρος ενέργειας που επιτρέπεται σε άλλα φασματόμετρα καθώς συγκεντρώνει την διαθέσιμη ροή σε ένα στενό εύρος ενεργειών στο οποίο παρατηρείται πολύ υψηλή διακριτική ικανότητα. Το υψηλής διακριτικής ικανότητας αυτό φασματόμετρο, χρησιμοποιείται με επιτυχία στη μελέτη της κίνησης των πολυμερών [46].

#### 4.3.5 Το φασματόμετρο οπισθοσκέδασης IN16

Το φασματόμετρο *IN16* βρίσκεται στο ινστιτούτο *ILL* στη Γκρενόμπλ, στη Γαλλία. Το όργανο αυτό, είναι εγκατεστημένο στη δεύτερη ψυχρή πηγή, στον οδηγό *H53* ( $60 \times 120 \text{ mm}^2$ ). Ένα εύρος μηκών κύματος αποσπάται από τον κύριο οδηγό από ένα κάθετα εστιασμένο εκτροπέα δέσμης από πυρολιθικό γραφίτη. Η αποκλίνουσα δέσμη, μετά από  $200 \text{ mm}$ , περνά από ένα συμπιεστή δέσμης, ο οποίος μειώνει την ενεργό διατομή από  $60 \times 120 \text{ mm}^2$  σε  $27 \times 27 \text{ mm}^2$ . Ο οδηγός αυτός, αποτελείται από δυο τμήματα, όπου στο μέσον του περίπου βρίσκεται ένα φίλτρο *Be* και ένας επιλογέας ταχυτήτων. Το όλο αυτό σύστημα βρίσκεται υπό κενό και η ροή της δέσμης στην έξοδο του οδηγού είναι  $1.8 \times 10^7 \text{ n/cm}^2\text{sec}$ .



Σχήμα 4.10. Κάτοψη του οργάνου οπισθοσκέδασης IN16 στο ILL.

Σε απόσταση 200 mm από την έξοδο του οδηγού εστίασης, η δέσμη συναντά έναν δεύτερο εκτροπέα, ο οποίος καθορίζεται να ανοίγει περιοδικά και λειτουργεί σαν επιλογέας ταχυτήτων. Η δέσμη εκτρέπεται και οδηγείται σε ένα μονοχρωμάτορα οπισθοσκέδασης ο οποίος είναι σφαιρικός και αρκετά μεγάλος (250×450 mm<sup>2</sup>). Ο μονοχρωμάτορας τοποθετείται σε ένα στροφαλοφόρο άξονα, με μέγιστη συχνότητα 14 Hz και η απόκλιση από τη θέση ισορροπίας είναι ±2.5 cm. Ο μονοχρωματικός κρύσταλλος κινείται μόνο όταν πραγματοποιούνται ανελαστικές μετρήσεις. Ο μονοχρωμάτορας εστιάζει τη δέσμη σε ακριβή θέση οπισθοσκέδασης για το δείγμα. Τα ανακλώμενα μονοχρωματικά νετρόνια με μήκος κύματος 6.27 Å και ενέργεια 2.08 meV, πρέπει να διασχίσουν τον δεύτερο επιλογέα για να φτάσουν στο δείγμα. Επομένως, η ταχύτητα του επιλογέα και το μέγεθος του παραθύρου πρέπει να ταιριάζουν με το χρόνο πτήσης των νετρονίων ανάμεσα στον επιλογέα και το μονοχρωμάτορα. Η ροή της δέσμης των νετρονίων πριν αυτά σκεδαστούν από το δείγμα είναι περίπου  $2 \times 10^4 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$  [49].

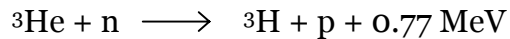
Η μονοχρωματική δέσμη συναντά το δείγμα και τα σκεδαζόμενα νετρόνια αναλύονται σε μια μεγάλη, σφαιρική διάταξη τέλειων κρυστάλλων, η

### 4.3 Ασύμφωνη οιωει-ελαστική σκέδαση νετρονίων

οποία καλύπτει ένα εύρος τιμών  $q$  από  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  έως  $1.9 \text{ \AA}^{-1}$  και βρίσκεται στην περιφέρεια σφαιρας ακτίνας  $2 \text{ m}$  με κέντρο το δείγμα. Από τους αναλυτές προς τον ανιχνευτή, ανακλώνται μόνο τα νετρόνια με ενέργεια  $\hbar^2 G^2 / (8m)$ , όπου το  $G$  είναι το διάνυσμα αντίστροφου πλέγματος. Αυτό σημαίνει ότι, αν ο μονοχρωμάτορας και οι αναλυτές έχουν το ίδιο  $G$  και ο μονοχρωμάτορας δεν κινείται, μόνο ελαστικά σκεδαζόμενα νετρόνια ανιχνεύονται.

Για ανελαστικές μετρήσεις, η ενέργεια των εισερχόμενων νετρονίων τροποποιείται από τον κινούμενο μονοχρωμάτορα. Ο μονοχρωματικός κρύσταλλος, εισάγει μια μικρή αλλαγή στην ενέργεια ( $\pm 15 \text{ meV}$ ) στα  $6.2 \text{ \AA}$  ανακλώμενα νετρόνια. Μόνο αν χάσουν ή κερδίσουν στο δείγμα την ενέργεια που κέρδισαν ή έχασαν αντίστοιχα στον οδηγό Doppler -έτσι ώστε να έχουν πάλι το μήκος κύματος των  $6.2 \text{ \AA}$ - θα ανακλαστούν τα νετρόνια από τους αναλυτές και θα φτάσουν στους ανιχνευτές.

Τόσο οι αναλυτές όσο και ο μονοχρωμάτορας χρησιμοποιούν κρυστάλλους  $\text{Si}(111)$ . Στο όργανο  $IN16$ , τα νετρόνια ανιχνεύονται από μια διάταξη 20 σωλήνων που περιέχουν υπό πίεση  $12 \text{ bar}$   $^3\text{He}$  [50]. Στον ανιχνευτή, πραγματοποιείται μια διαδικασία απορρόφησης ενός νετρονίου από έναν πυρήνα  $^3\text{He}$  και ακολουθεί η ανίχνευση φορτισμένων σωματιδίων που παράγονται από τη διαδικασία αυτή.



Στην περίπτωση αυτή, παράγεται ένα πρωτόνιο και ένας πυρήνας τρίτιου.

#### 4.3.6 Τεχνική μετρήσεων ασύμφωνης οιωει-ελαστικής σκέδασης νετρονίων

Με το φασματόμετρο  $IN16$  πραγματοποιούνται ασύμφωνες οιωει-ελαστικές μετρήσεις. Αρχικά, υπολογίζεται η ολική διατομή σκέδασης για το δείγμα από το άθροισμα της σύμφωνης και ασύμφωνης διατομής σκέδασης. Από την ολική διατομή σκέδασης, υπολογίζεται το πάχος του δείγματος που πρέπει να τοποθετηθεί στον ανάλογο δειγματοφορέα, έτσι ώστε να εκπέμπονται το 99% περίπου των προσπιπτόντων νετρονίων. Οι δειγματοφορείς είναι επίπεδοι και κατασκευάζονται από αλουμίνιο. Η διακριτική ικανότητα του φασματόμετρου καθορίζεται από τα φάσματα των δειγμάτων σε θερμοκρασία  $2\text{K}$ . Η σκέδαση υποβάθρου καθώς και άλλες διορθώσεις πραγματοποιούνται με την ασύμφωνη ελαστική σκέδαση

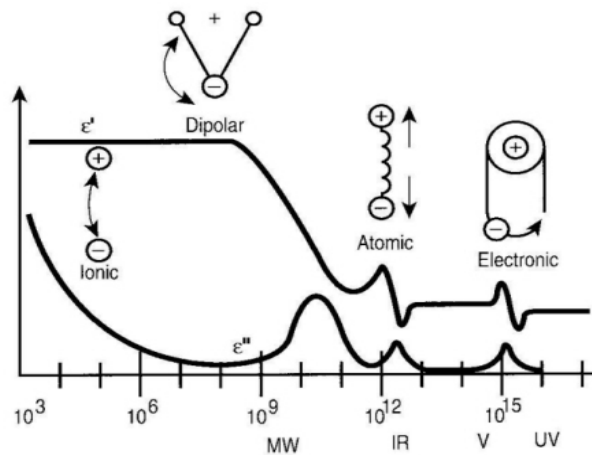
δείγματος βαναδίου. Τα δεδομένα των μετρήσεων επεξεργάζονται με το πρόγραμμα SQW το οποίο περιλαμβάνει διορθώσεις ως προς απόδοση των ανιχνευτών, αφαίρεση του άδειου δειγματοφορέα, διορθώσεις απορρόφησης και ομαδοποίηση των ανιχνευτών. Το πρόγραμμα αυτό έχει αναπτυχθεί στο ινστιτούτο *ILL*.

## 4.4 Διηλεκτρική φασματοσκοπία

### 4.4.1 Εισαγωγή

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία αποτελεί μια χρήσιμη τεχνική για τη μελέτη της μοριακής δυναμικής υλικών όπως υγρών, γυαλιών, ιοντικών στερεών και άμορφων ή κρυσταλλικών στερεών, τα οποία έχουν διπολική ροπή. Οι διηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού σχετίζονται με τη πολωσιμότητα του συστήματος υπό την επήρεια ηλεκτρικού πεδίου. Η πολωσιμότητα του υλικού εξαρτάται από τη δομή και τις μοριακές του ιδιότητες.

Ο προσανατολισμός των μοριακών διπόλων είναι μια σχετικά αργή διαδικασία συγκρινόμενη με τις ηλεκτρονικές μεταβάσεις ή τις μοριακές δονήσεις όπως φαίνεται στο σχήμα 4.11.



Σχήμα 4.11. Σύγκριση της διαδικασίας προσανατολισμού διπόλου με ηλεκτρονικές μεταβάσεις και μοριακές δονήσεις.

Μια διαταραχή του εξωτερικά εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί μεταβολή της πολωσιμότητας του συστήματος, της οποίας αποτέλεσμα είναι η παρατηρούμενη διηλεκτρική αποκατάσταση (*dielectric relaxation*). Εάν αφηθεί αρκετός χρόνος μετά τη μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου ώστε ο

προσανατολισμός των διπόλων να έρθει σε ισορροπία, επιτυγχάνεται η μέγιστη πόλωση στο υλικό και η παρατηρούμενη διηλεκτρική σταθερά παίρνει τη μέγιστη τιμή  $\epsilon_0$  στο όριο χαμηλών συχνοτήτων. Στην αντίθετη περίπτωση, η παρατηρούμενη διηλεκτρική σταθερά έχει την ελάχιστη τιμή  $\epsilon_\infty$  στο όριο υψηλών συχνοτήτων, η οποία προέρχεται από φαινόμενα παραμόρφωσης.

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία μετρά τη μιγαδική διηλεκτρική διαπερατότητα  $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ , όπου  $\epsilon'(\omega)$  είναι το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας και ονομάζεται διηλεκτρική διαπερατότητα ενώ το φανταστικό μέρος  $\epsilon''(\omega)$  ονομάζεται διηλεκτρική απώλεια (*dielectric loss*). Η μιγαδική ηλεκτρική διαπερατότητα  $\epsilon^*(\omega)$  προέρχεται από διάφορες πηγές, όπως από τις μικροσκοπικές ταλαντώσεις μοριακών διπόλων, τη διάδοση φορέων φορτίου (ηλεκτρόνια, ιόντα) και το διαχωρισμό φορτίων σε διεπιφάνειες, γεγονός που δημιουργεί επιπλέον πρόσθετη πόλωση. Αυτή η δυναμική ιδιότητα  $\epsilon^*(\omega)$  προέρχεται από το μετασχηματισμό *Fourier* της παραγώγου της κανονικοποιημένης συνάρτησης απόκρισης  $\phi(t)$ , για το προσανατολισμό των διπολικών ροπών στο δείγμα.

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \int_0^\infty \left[ -\frac{d\phi(t)}{dt} \right] \exp(-i\omega t) dt \quad (4.22)$$

Η συνάρτηση απόκρισης  $\phi(t)$  εκφράζεται ως η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του προσανατολισμού των διπόλων.

$$\phi(t) = \frac{\langle M(0)M(t) \rangle}{\langle M(0)^2 \rangle} \quad (4.23)$$

όπου  $M(t)$  η συνολική διπολική ροπή του συστήματος τη χρονική στιγμή  $t$ .

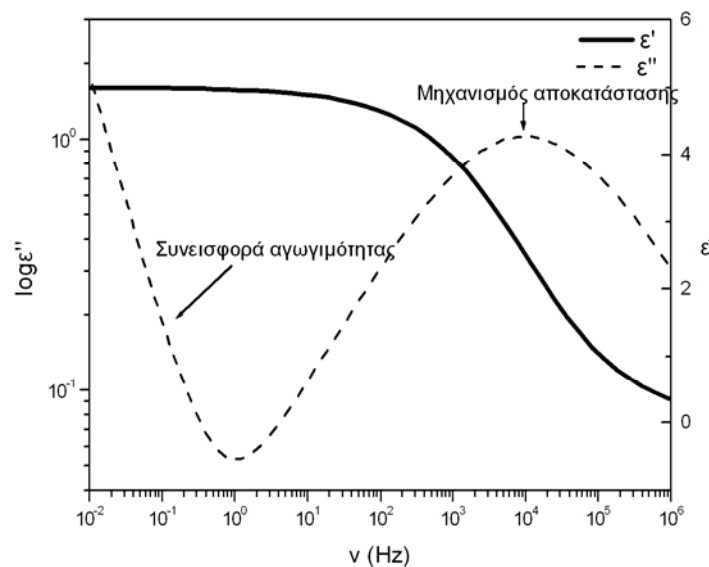
Στην περίπτωση που το εξεταζόμενο πολυμερές έχει μόνιμη συνιστώσα διπολικής ροπής κάθετη στην αλυσίδα, η μεταβολή της πόλωσης λόγω αλλαγής του προσανατολισμού των διπόλων, καθιστά δυνατή τη παρακολούθηση της δυναμικής στην τοπική κλίμακα μερικών τμημάτων (*segmental* ή  *$\alpha$ -process*) ή ακόμα και σε πιο τοπικό επίπεδο, ανάλογα με τα στερεοχημικά χαρακτηριστικά του μακρομορίου ( *$\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -process*). Για τον υπολογισμό της συνάρτησης πρέπει να ληφθούν υπόψη τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των κινήσεων που αντιστοιχούν στις διαδικασίες  $\alpha$ ,  $\beta$ . Η διαδικασία  $\beta$  ως πιο τοπικού χαρακτήρα, οδηγεί στην αποκατάσταση του

προσανατολισμού των διπόλων και σε θερμοκρασίες κάτω από τη χαρακτηριστική θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  του υλικού [51]. Στην περίπτωση όπου η συνιστώσα της διπολικής ροπής είναι παράλληλη στην πολυμερική αλυσίδα, τότε ανιχνεύεται η δυναμική ολόκληρης της αλυσίδας.

#### 4.4.2 Ανάλυση διηλεκτρικών φασμάτων

Μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας είναι η ανάλυση των μηχανισμών αποκατάστασης ενός υλικού. Οι μηχανισμοί αυτοί, σχετίζονται με χαρακτηριστικά τμήματα του μορίου όπως οι πλευρικές ομάδες είτε με ολόκληρο το μόριο. Με ανάλυση της διηλεκτρικής διαπερατότητας μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες για τη δυναμική ενός μορίου.

Οι μηχανισμοί αποκατάστασης χαρακτηρίζονται από ένα μέγιστο στο φανταστικό μέρος  $\epsilon''$  και μια μείωση με μορφή βήματος του πραγματικού μέρους της  $\epsilon'$  με την αύξηση της συχνότητας. Φαινόμενα αγωγιμότητας προκαλούν μείωση του φανταστικού μέρους με αύξηση της συχνότητας. Η αναπαράσταση της εξάρτησης του  $\epsilon^*(\omega)$  φαίνεται στο σχήμα 4.12.



Σχήμα 4.12. Πραγματικό ( $\epsilon'$ ) και φανταστικό ( $\epsilon''$ ) μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας συναρτήσει της συχνότητας για μια διεργασία χαλάρωσης.

Στην περίπτωση όπου η συχνότητα  $\nu = \omega/2\pi$  του εφαρμοζόμενου εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου αντιστοιχεί σε χρόνους προσανατολισμού  $\tau$  των μοριακών διπόλων, η ηλεκτρική διαπερατότητα εμφανίζει μια χαρακτηριστική μορφή. Η συχνότητα απορρόφησης στο μέγιστο της καμπύλης,  $\nu_p$ , σχετίζεται με τον χαρακτηριστικό χρόνο αποκατάστασης  $\tau_p = 1/\omega_p$  των ταλαντούμενων διπόλων. Από το σχήμα της καμπύλης  $\varepsilon''(\omega)$  μπορεί να εξαχθεί η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης. Η διηλεκτρική ένταση  $\Delta\varepsilon$  μιας διεργασίας αποκατάστασης μπορεί να βρεθεί είτε από το εμβαδόν κάτω από την κορυφή του  $\varepsilon''(\omega)$  είτε από το εύρος του βήματος του  $\varepsilon'(\omega)$  [52].

Οι διηλεκτρικές διεργασίες αναλύονται με τη χρήση εμπειρικών συναρτήσεων τόσο στο πεδίο συχνοτήτων όσο και στο πεδίο χρόνων. Για το πεδίο συχνοτήτων χρησιμοποιείται η συνάρτηση *Debye*, *Cole-Cole*, *Cole-Davidson*. Ωστόσο, η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη εμπειρική συνάρτηση στο πεδίο συχνοτήτων, είναι η *Havriliac-Negami*:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{\left(1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha\right)^\gamma} \quad (4.24)$$

όπου  $\alpha$  και  $\gamma$  είναι χαρακτηριστικές παράμετροι που περιγράφουν τη συμμετρική και την ασύμμετρη διαπλάτυνση του φάσματος, αντίστοιχα ( $0 < \alpha, \gamma \leq 1$ ).

Στο πεδίο των χρόνων η πιο διαδεδομένη συνάρτηση είναι αυτή των *Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)*:

$$\Phi(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^\beta} \quad 0 < \beta \leq 1 \quad (4.25)$$

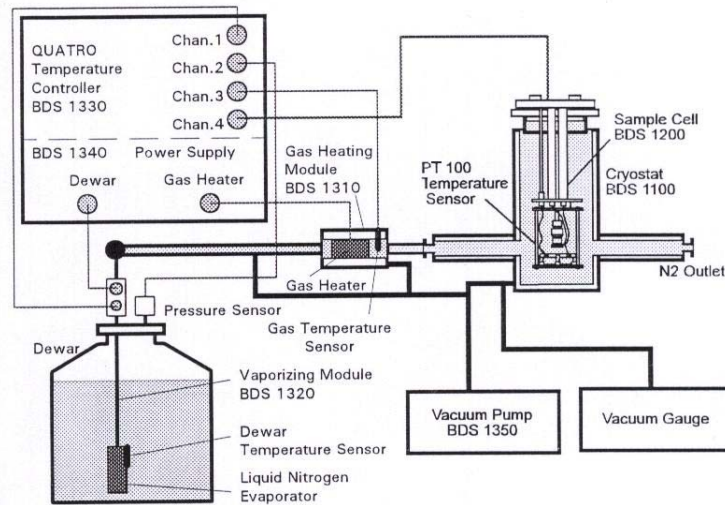
Η συνάρτηση KWW περιγράφει μη εκθετικά φάσματα (το πλάτος μεγαλώνει όσο το  $\beta$  μικραίνει).

#### 4.4.3 Σύστημα μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

Για τις μετρήσεις της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας χρησιμοποιήθηκε το σύστημα *Novocontrol Broadband Dielectric Spectrometer* που αποτελείται από έναν αναλυτή συχνότητας απόκρισης (*Solatron Analyser SI 1260*) και από έναν διηλεκτρικό μετατροπέα ευρείας ζώνης, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.13. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε εύρος συχνοτήτων, από  $10^{-2}$  Hz



έως  $10^6$  Hz και σε περιοχή θερμοκρασιών 133-433 K με βήματα των 5-15 K. Η μεταβολή της θερμοκρασίας ρυθμίζεται από σύστημα ατμών αζώτου.



Σχήμα 4.13. Πειραματική διάταξη για τις μετρήσεις της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.

Η ανάλυση των φασμάτων πραγματοποιήθηκε με υπέρθεση συναρτήσεων *Havriliac-Negami*.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο αυτό αφορούν τη μελέτη ανόργανων-οργανικών νανοσύνθετων υλικών. Η μελέτη αυτή, συνοψίζεται σε τέσσερις κατηγορίες. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε σύγκριση μεταξύ δύο μεθόδων παρασκευής νανοϋβριδίων, της ανάμειξης μέσω τήγματος και της ανάμειξης από διάλυμα. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση της σύστασης οργανικού-ανόργανου υλικού, στη δομή του νανοϋβριδίου. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση εξωτερικού παράγοντα, όπως η θερμοκρασία, στην αλλαγή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ παρεμβαλλόμενου πολυμερούς και πολυστρωματικής πυριτικής επιφάνειας με στόχο τη δυνατότητα ελέγχου των αλληλεπιδράσεων και την παρασκευή αποκρίσιμων νανοσύνθετων υλικών. Ο χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων υλικών πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων X και οι θερμικές τους μεταβάσεις μελετήθηκαν με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης. Τέλος, μελετήθηκε η δυναμική των πολυμερικών αλυσίδων *PEO* που είναι περιορισμένες ανάμεσα στα υδρόφιλα στρώματα πυριτικού ανόργανου υλικού με μετρήσεις ασύμφωνης οιωνεί-ελαστικής σκέδασης και διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.

#### 5.1 Υλικά και μέθοδοι

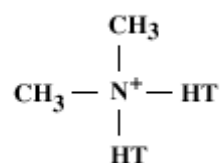
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν κυρίως ο υδρόφιλος πολυστρωματικός πηλός, μοντμοριλλονίτης νατρίου καθώς και δύο οργανικά τροποποιημένοι μοντμοριλλονίτες. Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν είναι υδρόφιλα και πολικά και ποικίλλουν ως προς τις πλευρικές λειτουργικές ομάδες που φέρουν.

##### 5.1.1 Ανόργανα και οργανικά τροποποιημένα φυλλοπυριτικά υλικά

Ο φυσικός μοντμοριλλονίτης νατρίου ( $Na^+$ -*MMT*), που χρησιμοποιήθηκε, της εταιρείας *Southern Clay* έχει μια ικανότητα

ανταλλαγής κατιόντων 92.6 meq/100 g πηλού και χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω διεργασία [53a].

Ο οργανικά τροποποιημένος φυλλοπυριτικός πηλός που χρησιμοποιήθηκε (C20A), προέρχεται και αυτός από την εταιρεία *Southern Clay* και συντίθεται από μοντμοριλλονίτη νατρίου μέσω μιας αντίδρασης οργανοφιλικής με επιφανειοδραστικές αλυσίδες. Η επιφανειοδραστική αλυσίδα είναι μια τεταρτοταγής αμίνη που το αρνητικό της φορτίο εξισορροπείται από ανιόντα χλωρίου και είναι της μορφής:



όπου το *HT* αναπαριστά τα *Hydrogenated Tallow*, δηλαδή μίγματα αλειφατικών αλυσίδων που αποτελούνται κατά 65% από αλκυλικές αλυσίδες με 18 άτομα άνθρακα (C18), 30% από αλκύλια με 16 άτομα άνθρακα (C16) και 5% από αλκυλομάδες με 14 άτομα άνθρακα (C14) [53b]. Κατά την αντίδραση οργανοφιλικής του μοντμοριλλονίτη νατρίου, τα κατιόντα νατρίου ανταλλάσσονται με επιφανειοδραστικές αλυσίδες. Η συγκέντρωση του οργανικού τροποποιητή ανέρχεται στα 95 meq/100g υλικού. Το C20 χρησιμοποιήθηκε χωρίς καμία περαιτέρω διεργασία.

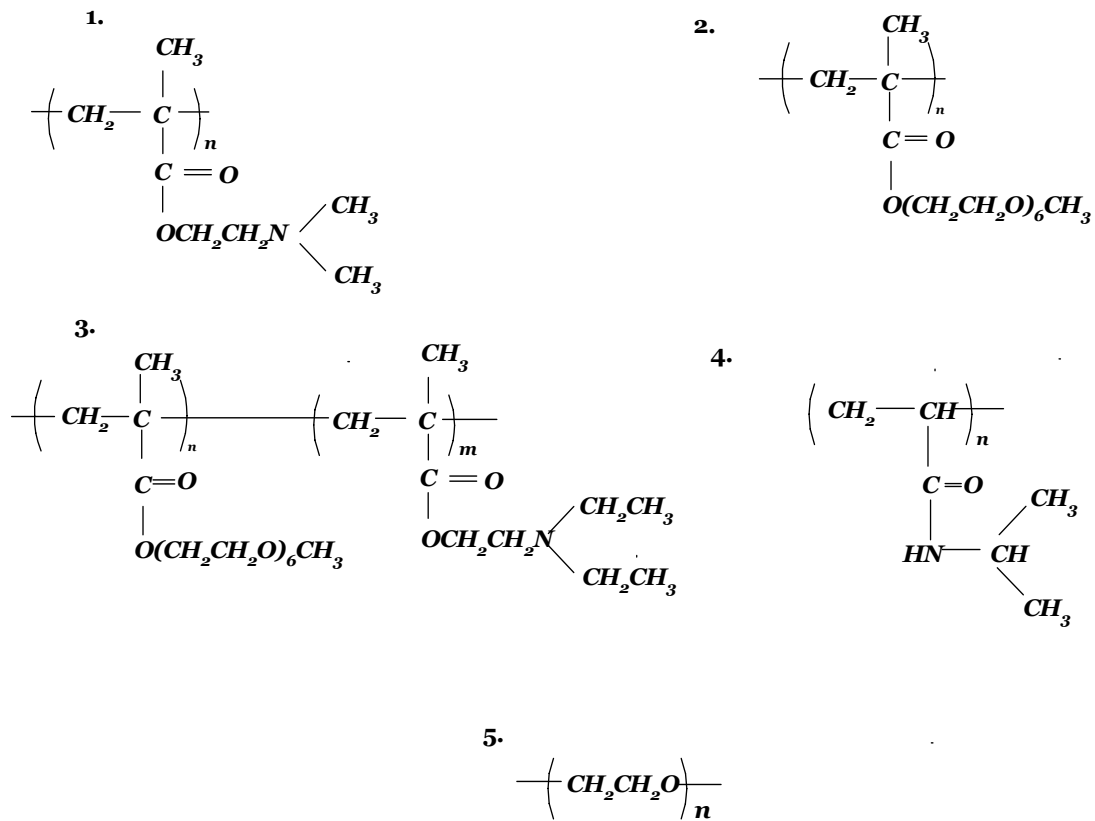
### 5.1.2 Πολυμερή

Στη μελέτη αυτή, χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικά υδρόφιλα πολυμερή που διαφέρουν ως προς την πολικότητα, την σύσταση και τις πλευρικές ομάδες (πίνακας 5.1). Τα τρία πρώτα πολυμερή του πίνακα 5.1, συντέθηκαν με πολυμερισμό μεταφοράς ομάδας (*Group Transfer Polymerization*) στο πανεπιστήμιο του *Sussex* στο εργαστήριο του *Steve Armes*. Το μοριακό τους βάρος προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της χρωματογραφίας μοριακού αποκλεισμού και η σύσταση της πολυμερικής αλυσίδας μετρήθηκε με τη χρήση φασματοσκοπίας  $^1\text{H-NMR}$ . Το τέταρτο πολυμερές συντέθηκε στο εργαστήριο με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών.

Πολυμερές	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Μέθοδος πολυμερισμού
PDMAEMA <sub>59</sub>	9600	1.13	Μεταφοράς ομάδας
PHEGMA <sub>30</sub>	6100	1.13	Μεταφοράς ομάδας
PHEGMA <sub>30</sub> -PDEAEMA <sub>30</sub>	9300	1.14	Μεταφοράς ομάδας
PNIPAAm	-	-	Ελευθέρων ριζών
PEO	30800 & 100000	-	-

Πίνακας 5.1. Χαρακτηριστικά των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία

Το πολυμερές πολυ( 2-(διμέθυλοάμινο) αιθυλικός μεθακρυλεστέρας) (*PDMAEMA*) φέρει μια ομάδα τριτοταγούς αμίνης. Το πολυ(έξα (αιθυλενογλυκόλη) μεθακρυλικός εστέρας) (*PHEGMA*) είναι ένα εμβολιασμένο (*graft*) πολυμερές βασισμένο σε αιθυλενογλυκόλη. Το δισυσταδικό συμπολυμερές αποτελείται από μια υδρόφιλη συστάδα *PHEGMA* και μια υδρόφοβη συστάδα πολυ(2-(διαίθυλοάμινο) αιθυλικός μεθακρυλεστέρας) (*PDEAEMA*) το οποίο διαθέτει τριτοταγή αμίνη [54]. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε το πολυ(N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο) *PNIPAAm*, το οποίο διαθέτει αμιδική ομάδα. Τέλος, το πολυαιθυλενοξειδίο (*PEO*) είναι το πιο απλό υδρόφιλο πολυμερές με επαναλαμβανόμενες ομάδες αιθυλενογλυκόλης. Οι χημικοί τύποι των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν, φαίνονται στο σχήμα 5.1



Σχήμα 5.1. Χημικές δομές υδρόφιλων πολυμερών (1.) PDMAEMA (2) PHEGMA (3) PHEGMA-PDEAEMA (4) PNIPAAm (5) PEO

## 5.2 Μέθοδοι παρασκευής δειγμάτων

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν αποκλειστικά δυο μέθοδοι ανάμειξης του πολυμερούς με τις πυριτικές επιφάνειες. Η μέθοδος της ανάμειξης μέσω διαλύματος, πραγματοποιείται με διάλυση 0.1 gr πολυμερούς σε 5 ml κατάλληλου διαλύτη, με συνεχή ανάδευση για 24 ώρες. Μετά τη πλήρη διάλυση του πολυμερούς, προστίθενται υπό συνεχή ανάδευση 0.4 gr πηλού, ο οποίος διασπείρεται στο διάλυμα. Έπειτα, το δείγμα τοποθετείται σε φούρνο κενού για να εξατμιστεί ο διαλύτης. Η εξαύτμιση πραγματοποιείται με αργό ρυθμό. Η πλήρης εξαύτμιση του διαλύτη διαπιστώνεται με συνεχείς μετρήσεις του βάρους του δείγματος, μετά την παραμονή του υπό κενό, μέχρι αυτό να σταθεροποιηθεί στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο. Στη συνέχεια, το δείγμα το οποίο βρίσκεται σε στερεή μορφή, κονιορτοποιείται σε γουδί για να λάβει τη μορφή σκόνης και τοποθετείται στο δειγματοφορέα του οργάνου της περιθλάσης ακτίνων X.

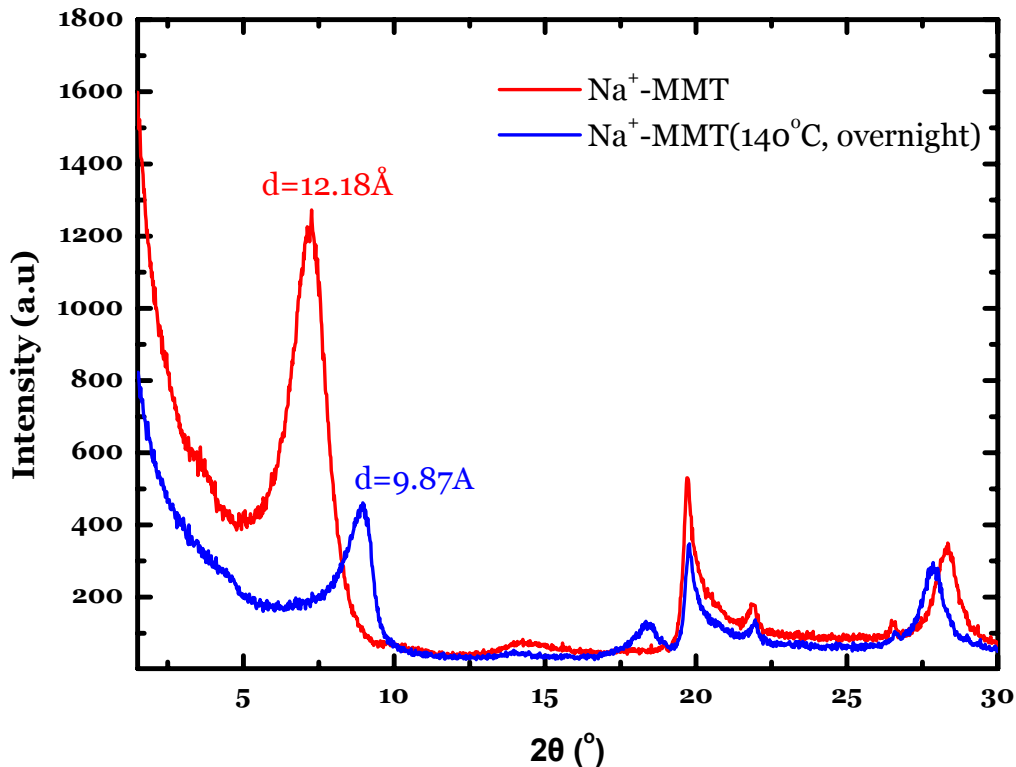
### 5.3 Σύγκριση παρεμβολής μέσω διαλύματος και τήξης

Η μέθοδος της ανάμειξης από τήγμα περιλαμβάνει την ανάμειξη του πολυμερούς και του ανόργανου υλικού, σε στερεή μορφή. Το μίγμα αυτό, τοποθετείται σε φούρνο κενού σε θερμοκρασία υψηλότερη από τη θερμοκρασία ροής του πολυμερούς.

Κατά τη διάρκεια της εργασίας αυτής, παρασκευάστηκαν νανοσύνθετα υλικά διαφορετικών συστάσεων, μεταβάλλοντας τις ποσότητες πολυμερούς – ανόργανου υλικού που αναμιγνύονται, κρατώντας σταθερή την συνολική ποσότητα του νανοϋβριδίου στα 0.5 *gr*.

### 5.3 Σύγκριση παρεμβολής μέσω διαλύματος και τήξης

Η σύγκριση των δύο διαφορετικών μεθόδων ανάμειξης πραγματοποιήθηκε για όλα τα ομοπολυμερή. Επειδή κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ανάμειξης μέσω τήξης χρησιμοποιήθηκε υψηλή θερμοκρασία, παρουσιάζονται και τα διαγράμματα περίθλασης του πηλού, μετά από θέρμανση σε αντίστοιχη θερμοκρασία για άμεση σύγκριση. Στο σχήμα 5.2, παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης του πηλού πριν και μετά τη θέρμανση στους 140 °C για 12 ώρες περίπου. Όπως φαίνεται, η κύρια κορυφή του ανόργανου υλικού που αντιστοιχεί σε ενδοστρωματική απόσταση 12.18 Å, μετατοπίζεται σε μεγαλύτερη γωνία που αντιστοιχεί σε 9.87 Å, μετά από θέρμανση. Η μετατόπιση αυτή πιθανόν οφείλεται στην εξάτμιση των ενδοστρωματικών μορίων νερού τα οποία καταλαμβάνουν μια στοιβάδα πάχους περίπου 2.3 Å. Ωστόσο ακόμη και μετά τη θέρμανση, κάποια μόρια νερού πιστεύεται ότι παραμένουν στις γαλαρίες του ανόργανου υλικού ως στρώματα ενυδάτωσης των αντισταθμιστικών κατιόντων νατρίου [55].

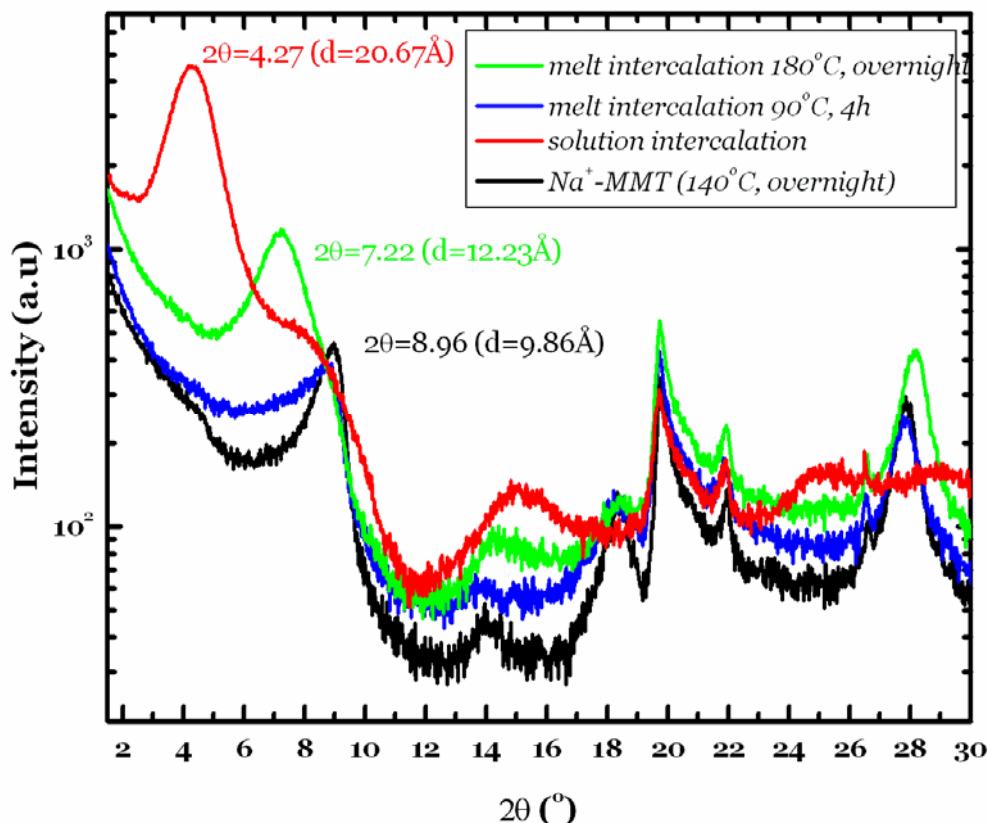


Σχήμα 5.2. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για το  $\text{Na}^+\text{-MMT}$  σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από θέρμανση στους  $140\text{ }^\circ\text{C}$  για 12 ώρες περίπου.

Αρχικά μελετήθηκε η ανάμειξη του *PNIPAAm* με τις υδρόφιλες πυριτικές επιφάνειες του  $\text{Na}^+\text{-MMT}$ . Η σύσταση του νανοϋβριδίου σε ανόργανο πηλό και πολυμερές ήταν 80% - 20% αντίστοιχα. Η παρεμβολή του πολυμερούς έγινε μέσω υδατικού διαλύματος, ενώ η παρεμβολή μέσω τήξης πραγματοποιήθηκε στους  $90\text{ }^\circ\text{C}$  για 4 ώρες και στους  $180\text{ }^\circ\text{C}$  για 12 ώρες περίπου. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3, η παρεμβολή του *PNIPAAm* μέσω διαλύματος καθίσταται εφικτή όπως αποδεικνύεται από τη μετατόπιση της κύριας κορυφής του πηλού σε μικρότερη γωνία που αντιστοιχεί σε ενδοστρωματική απόσταση της τάξης των  $20.67\text{ \AA}$ . Αντίστοιχα και μόνο όταν η ανάμειξη γίνεται στους  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , οδηγεί σε παρεμβαλλόμενο υβρίδιο, αλλά με σημαντικά μικρότερη ενδοστρωματική απόσταση ( $12.23\text{ \AA}$ ) σε σχέση με αυτήν από διάλυμα. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα, γίνεται η υπόθεση ότι έχουν εξατμιστεί τα ενδοστρωματικά μόρια νερού και η ενδοστρωματική απόσταση της πολυστρωματικής δομής είναι  $9.87\text{ \AA}$ . Επίσης, η προσπάθεια παρεμβολής του

### 5.3 Σύγκριση παρεμβολής μέσω διαλύματος και τήξης

*PNIPAAm* σε θερμοκρασία 90 °C για 4 ώρες δεν ήταν επιτυχής καθώς η θέση της κύριας κορυφής συμπίπτει με αυτή του στεγνού *Na<sup>+</sup>-MMT*. Άρα, για το συγκεκριμένο σύστημα η κινητική της παρεμβολής είναι αργή και απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλους χρόνους ανάμειξης.

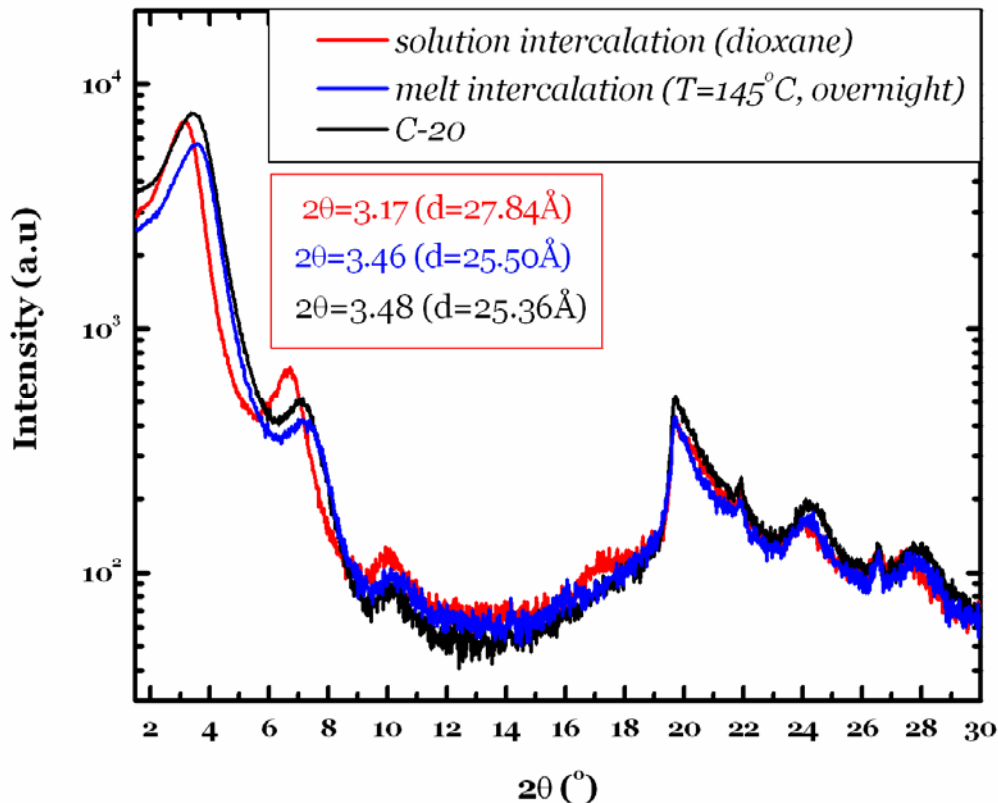


Σχήμα 5.3. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X του νανοϋβριδίου 80% *Na<sup>+</sup>-MMT* – 20% *PNIPAAm*.

Η διαλυτότητα του *PNIPAAm* σε οργανικούς διαλύτες και συγκεκριμένα σε διοξάνιο, μας επέτρεψε να πραγματοποιήσουμε την ανάμειξή του με τις οργανικά τροποποιημένες πυριτικές επιφάνειες, *C20A*. Η παρεμβολή μέσω διαλύματος έγινε σε διοξάνιο, ενώ η παρεμβολή μέσω τήξης πραγματοποιήθηκε με θέρμανση στους 145 °C για 12 ώρες περίπου. Ωστόσο, όπως καθίσταται φανερό από το σχήμα 5.4, δεν έχει συμβεί παρεμβολή του πολυμερούς για καμία από τις δύο μεθόδους παρασκευής και συνεπώς το σύστημα παραμένει φασικά διαχωρισμένο στα δύο συστατικά του. Στην περίπτωση της ανάμειξης από διάλυμα, η μικρή μετακίνηση της θέσης της κύριας κορυφής οφείλεται σε παρεμβολή μορίων διαλύτη παρά μορίων



πολυμερούς. Επειδή η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του *PNIPAAm* είναι αρκετά υψηλή (142 °C) [56] και η χρήση υψηλών θερμοκρασιών δεν συνίσταται για τα υλικά αυτά, η σύγκριση των δύο μεθόδων παρασκευής συνεχίστηκε για πολυμερή που διαθέτουν χαμηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Τα δύο πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το *PDMAEMA* και το *PHEGMA*.

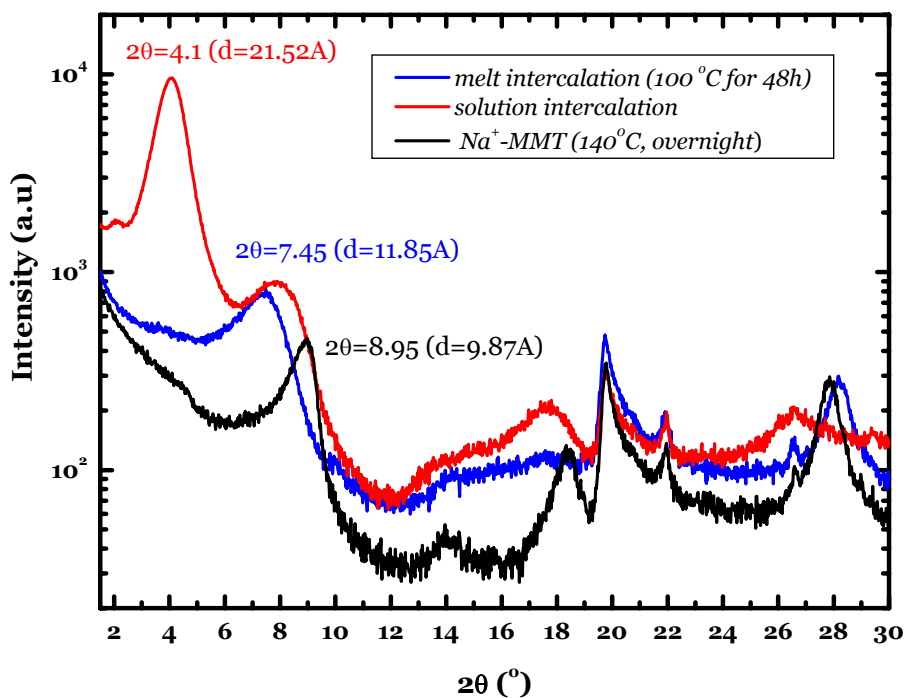


Σχήμα 5.4. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X του νανοσύνθετου υλικού 80% C20A – 20% *PNIPAAm*.

Αρχικά, συντέθηκε το νανοσύνθετο υλικό *Na<sup>+</sup>-MMT/PDMAEMA* σε αναλογία 80% - 20% αντίστοιχα. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς είναι 18 °C [57], και επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν ηπιότερες συνθήκες για την παρασκευή του νανοϋβριδίου σε σχέση με το *PNIPAAm*. Η παρεμβολή του *PDMAEMA* στις γαλαρίες του *Na<sup>+</sup>-MMT* έγινε μέσω υδατικού διαλύματος, ενώ μίγμα ανόργανου πηλού-πολυμερούς, θερμάνθηκε στους 100 °C για 48 ώρες. Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.5, η παρεμβολή μέσω διαλύματος είναι επιτυχής σχηματίζοντας νανοϋβρίδιο με επαναλαμβανόμενη ενδοστρωματική απόσταση 21.52 Å. Η παρουσία κορυφής

### 5.3 Σύγκριση παρεμβολής μέσω διαλύματος και τήξης

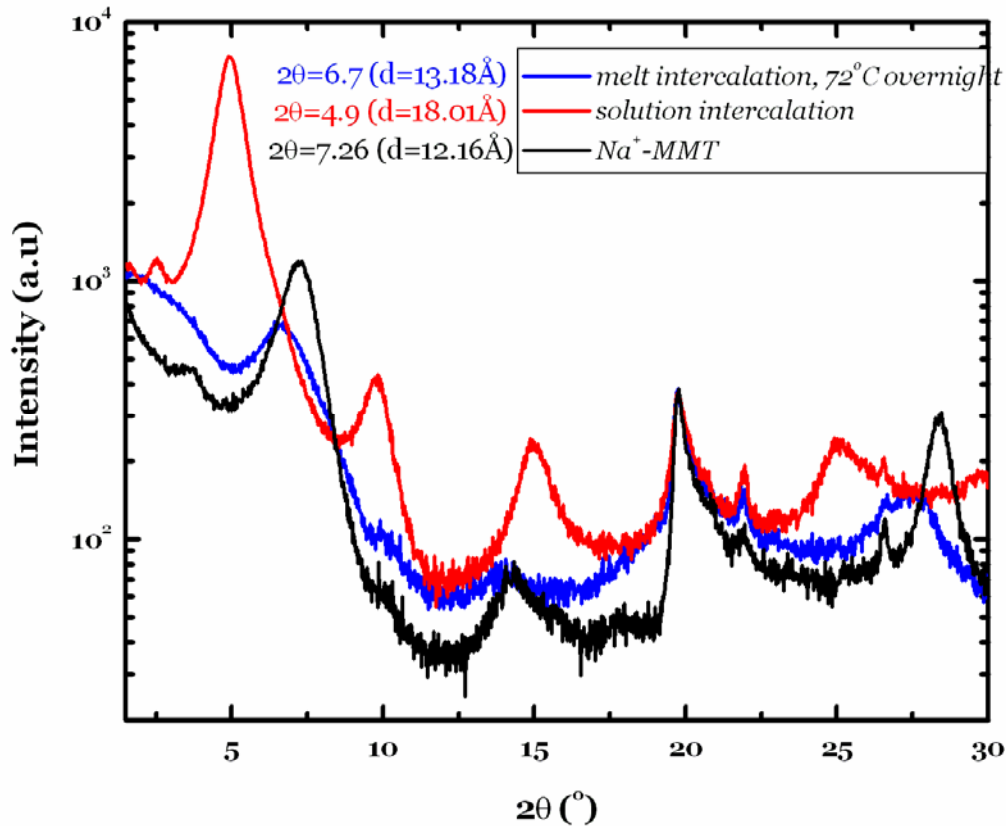
που αντιστοιχεί στην δεύτερης τάξης ανάκλαση φανερώνει μεγάλη τάξη στη δομή του υλικού αυτού. Ωστόσο στην προκειμένη περίπτωση, δεν πραγματοποιείται αλλαγή στη δομή όταν η ανάμειξη γίνεται από τήγμα και η θέση της κύριας κορυφής του μίγματος πολυμερούς-ανόργανου πηλού τείνει προς την αντίστοιχη του εντελώς στεγνού πηλού, γεγονός που υποδηλώνει την εξατμισμό μορίων ενδοστρωματικού νερού.



Σχήμα 5.5. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων  $X$  του νανοϋβριδίου 80%  $Na^+$ -MMT – 20% PDMAEMA.

Ανάλογα είναι τα αποτελέσματα σε ότι αφορά το νανοϋβρίδιο  $Na^+$ -MMT/PHEGMA σε σύσταση 80% - 20%, όπως και για το προηγούμενο σύστημα. Η παρεμβολή του PHEGMA σε  $Na^+$ -MMT έγινε μέσω υδατικού διαλύματος, ενώ μίγμα ανόργανου πηλού-πολυμερούς, θερμάνθηκε στους 72 °C για 12 ώρες περίπου. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.6, η παρεμβολή από διάλυμα οδηγεί στη δημιουργία νανοςύνθετου υλικού που χαρακτηρίζεται από ενδοστρωματική απόσταση 18 Å και μεγάλη τάξη. Ωστόσο, δεν ήταν δυνατή η σύνθεση του ίδιου νανοϋβριδίου από τήγμα. Το μείγμα ανόργανου υλικού – πολυμερούς παρέμεινε μη αναμειξιμο παρά τη θέρμανση για αρκετό χρονικό διάστημα. Για την ανάμειξη μέσω τήγματος, χρησιμοποιήθηκαν ηπιότερες συνθήκες σε σχέση με το PDMAEMA λόγω του πολύ χαμηλού

σημείου υαλώδους μετάπτωσης του *PHEGMA*, το οποίο με μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης βρέθηκε ότι είναι περίπου  $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



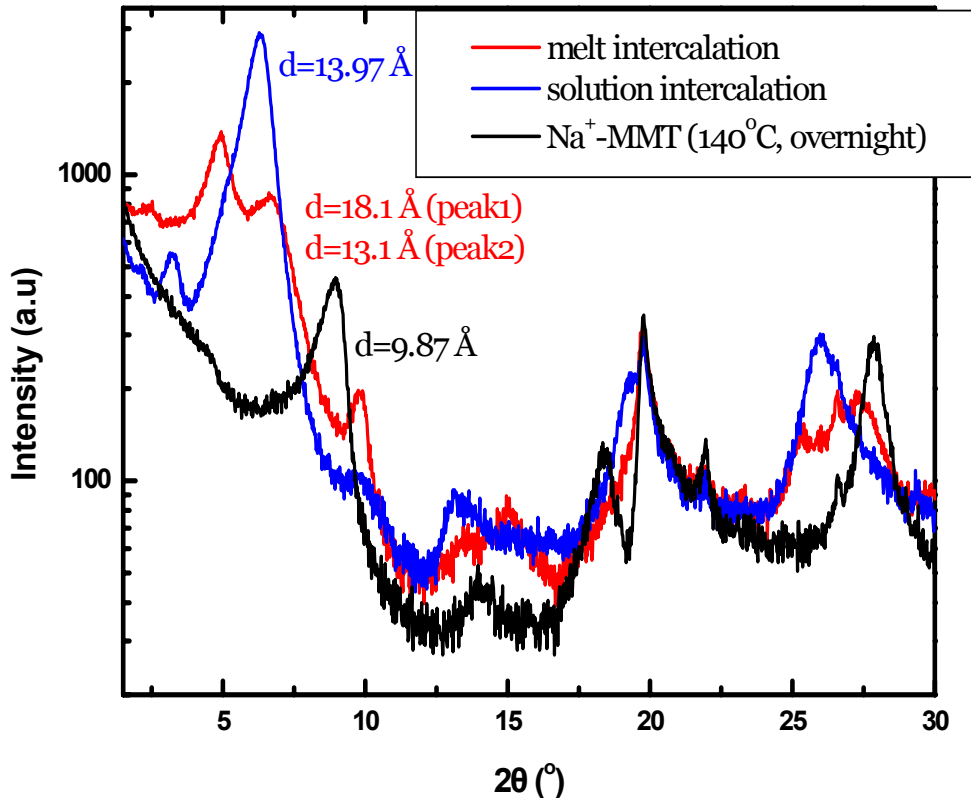
Σχήμα 5.6. Διαγράμματα XRD του υβριδίου 80%  $\text{Na}^+$ -MMT – 20% *PHEGMA*.

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η παρεμβολή των πολυμερών *PDMAEMA* και *PHEGMA* στον ενδοστρωματικό χώρο των πυριτικών επιφανειών  $\text{Na}^+$ -MMT, από διάλυμα είναι επιτυχής και οδηγεί σε μεγάλης τάξης υλικά, σε αντίθεση με τη ανάμειξη από τήγμα όπου τα συστατικά παραμένουν φασικά διαχωρισμένα. Αντίθετα, στα νανοϋβρίδια *PNIPAAm* – ανόργανου υλικού, η παρεμβολή του πολυμερούς σε  $\text{Na}^+$ -MMT και με τις δύο μεθόδους παρασκευής είναι επιτυχής, καταλήγοντας όμως σε δομές με διαφορετική ενδοστρωματική απόσταση.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω αποτελέσματα καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι η δομή του πολυμερούς έχει πολλή μεγάλη σημασία σε ότι αφορά τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – πηλού. Για το λόγο αυτό, αποφασίστηκε να πραγματοποιηθεί η σύγκριση των δύο μεθόδων παρασκευής χρησιμοποιώντας το απλούστερο υδρόφιλο πολυμερές, το *PEO*,

### 5.3 Σύγκριση παρεμβολής μέσω διαλύματος και τήξης

με στόχο την καλύτερη κατανόηση των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς – ανόργανου υλικού. Αρχικά, παρασκευάστηκε το νανοσύνθετο υλικό σύστασης 90%  $Na^+$ -MMT – 10% PEO και με τις δύο μεθόδους παρασκευής. Η παρεμβολή μέσω τήγματος πραγματοποιήθηκε στους 100 °C για 48 ώρες, ενώ η παρεμβολή από διάλυμα έγινε σε νερό.



Σχήμα 5.7. Διαγράμματα XRD του νανοϋβριδίου 90%  $Na^+$ -MMT – 10% PEO.

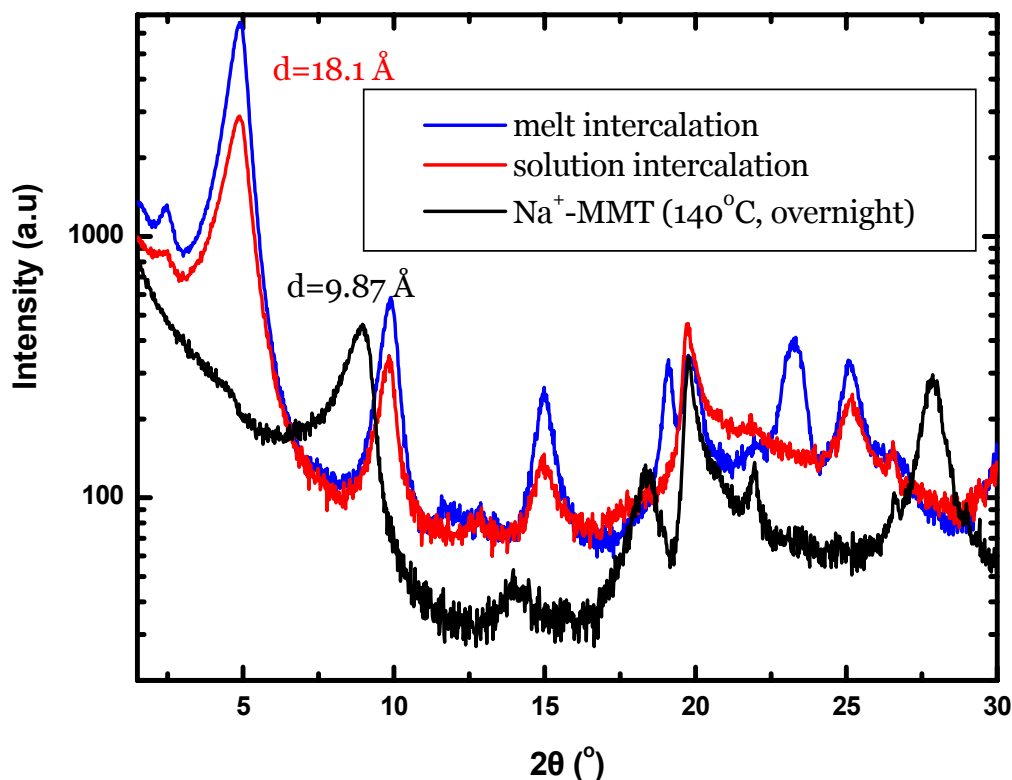
Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.7, το διάγραμμα του νανοσύνθετου υλικού που έχει παρασκευαστεί με ανάμειξη πολυμερούς σε  $Na^+$ -MMT από τήγμα, παρουσιάζει δύο κορυφές. Η κορυφή στη μικρότερη γωνία αντιστοιχεί σε ενδοστρωματική απόσταση 18.1 Å ενώ η δεύτερη κορυφή αντιστοιχεί σε αρκετά μικρότερη ενδοστρωματική απόσταση (13.1 Å). Με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα [58], η παρουσία δύο κορυφών στο διάγραμμα αυτό, εξηγείται από το σχηματισμό μιας μονοστοιβάδας παρεμβαλλόμενου PEO για την κορυφή στη μεγαλύτερη γωνία και μιας διπλοστοιβάδας παρεμβαλλόμενου PEO για την κορυφή στη μικρότερη γωνία. Αντίθετα, στο διάγραμμα του ίδιου νανοσύνθετου υλικού που έχει παρασκευαστεί με παρεμβολή του PEO από διάλυμα, εμφανίζεται μια μόνο κορυφή που

αντιστοιχεί σε ενδοστρωματική απόσταση 13.97 Å και συνεπώς στο σχηματισμό μονοστοιβάδας παρεμβαλλόμενου *PEO*. Λόγω του αυξημένου εύρους της κορυφής αυτής ιδιαίτερα προς μικρότερες γωνίες, συμπεραίνεται ότι σχηματίζεται και ένα μικρό ποσοστό διπλοστοιβάδας.

Στη συνέχεια, παρασκευάστηκε νανοϋβρίδιο αλλά με μεγαλύτερο ποσοστό πολυμερούς, 50% *Na<sup>+</sup>-MMT* – 50% *PEO*, με σκοπό να διαπιστωθούν τυχόν αλλαγές στη δομή του. Όμοια, η παρεμβολή μέσω τήγματος πραγματοποιήθηκε στους 100 °C για 48 ώρες, ενώ η παρεμβολή από διάλυμα έγινε σε νερό. Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.8, η τελική δομή του νανοςύνθετου υλικού και για τις δύο μεθόδους ανάμειξης είναι η ίδια και αντιστοιχεί σε κοινή ενδοστρωματική απόσταση 18.1 Å. Η θέση της κορυφής είναι η ίδια με αυτή της προηγούμενης σύστασης για τη μέθοδο της ανάμειξης μέσω τήξης. Η ενδοστρωματική αυτή απόσταση αντιστοιχεί σε σχηματισμό αποκλειστικά διπλοστοιβάδας παρεμβαλλόμενου *PEO*. Επομένως, συμπεραίνεται ότι, ο σχηματισμός μονοστοιβάδας ή διπλοστοιβάδας παρεμβαλλόμενου πολυμερούς εξαρτάται από το ποσοστό του *PEO* και το συμπέρασμα αυτό οδήγησε στη διερεύνηση της δομής των νανοϋβριδίων σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των υδρόφιλων πολυμερών που παρουσιάζεται παρακάτω.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, συμπεραίνεται ότι η κατάληξη της ανάμειξης πολυμερούς – ανόργανου υλικού και για τις δύο μεθόδους παρασκευής, εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις του κάθε συστήματος. Η ανάμειξη από υδατικό διάλυμα είναι δυνατή για όλα τα υδρόφιλα ομοπολυμερή, σε αντίθεση με την ανάμειξη από τήγμα, όπου μόνο το *PNIPAAm* παρεμβάλλεται ανάμεσα στις πυριτικές επιφάνειες με τη μέθοδο αυτή. Ωστόσο, η αύξηση της ενδοστρωματικής απόστασης με τη συγκεκριμένη μέθοδο δεν είναι ίδια με την αντίστοιχη από διάλυμα.

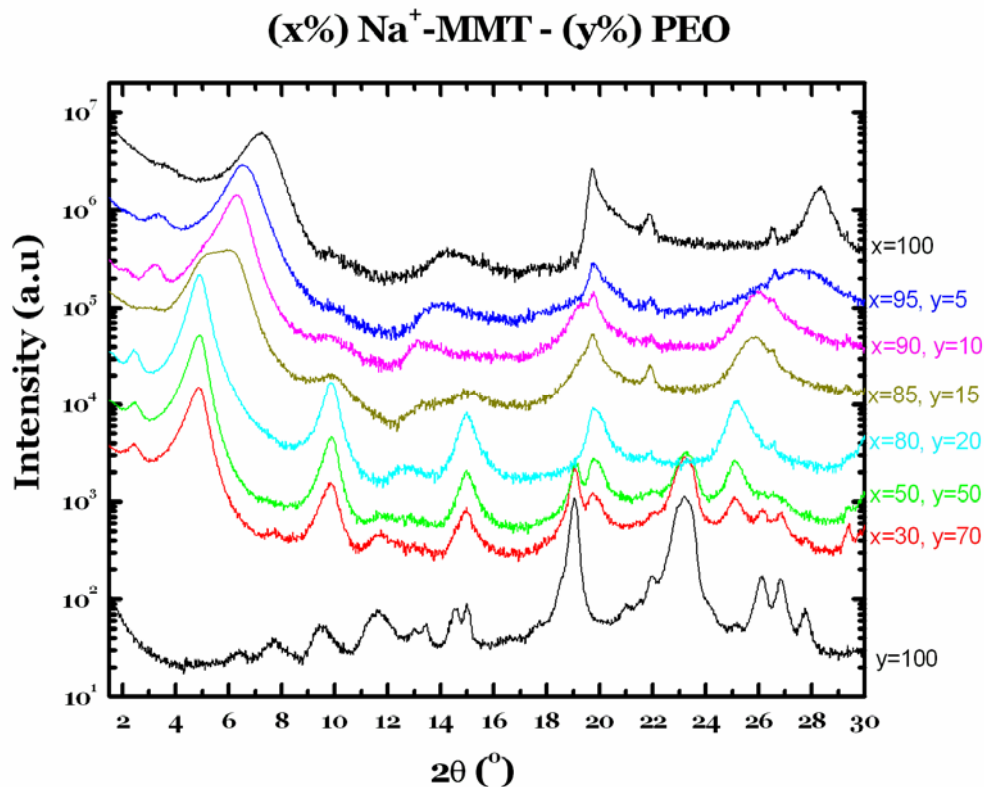
#### 5.4 Επίδραση της σύστασης του νανοϋβριδίου στη δομή



Σχήμα 5.8. Διαγράμματα XRD του νανοσύνθετου υλικού 50%  $Na^+$ -MMT – 50% PEO.

#### 5.4 Επίδραση της σύστασης του νανοϋβριδίου στη δομή.

Μέρος της μελέτης ανόργανων-οργανικών νανοσύνθετων υλικών αποτέλεσε η διερεύνηση της επίδρασης της σύστασης στη δομή του νανοϋβριδίου. Όπως, δείχτηκε στο σύστημα  $Na^+$ -MMT/PEO η αύξηση του ποσοστού του πολυμερούς οδηγεί στον σχηματισμό μιας ή δύο στοιβάδων παρεμβαλλομένου PEO στα ενδοστρωματικά κενά μεταξύ των πυριτικών επιφανειών. Για την περαιτέρω εξέταση της συμπεριφοράς αυτής, συντέθηκαν από υδατικό διάλυμα, νανοσύνθετα υλικά  $Na^+$ -MMT/PEO ( $M_w=30.800 \text{ g/mol}$ ) για ένα εύρος συγκεντρώσεων πολυμερούς.



Σχήμα 5.9. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για μίγμα PEO/Na<sup>+</sup>-MMT σε διάφορες συστάσεις. Οι εντάσεις στον Y-άξονα είναι μετατοπισμένες για λόγους ευκρίνειας.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.9, σε χαμηλές συγκεντρώσεις PEO ( $\leq 10\%$ ) σχηματίζονται ως επί τω πλείστον μονοστοιβάδες από παρεμβαλλόμενες πολυμερικές αλυσίδες, που προκαλούν αύξηση της ενδοστρωματικής απόστασης κατά 4 Å περίπου. Καθώς αυξάνει το ποσοστό του πολυμερούς και γίνεται ίσο με 15%, η κύρια κορυφή εμφανίζεται διπλή, γεγονός που υποδηλώνει την συνύπαρξη μόνο- και διπλοστοιβάδων, σχεδόν σε ίδια ποσοστά. Με περαιτέρω αύξηση του PEO, παρατηρείται η ύπαρξη αποκλειστικά διπλοστοιβάδων από τις παρεμβαλλόμενες πολυμερικές αλυσίδες, που προκαλεί επιπλέον αύξηση του ύψους των γαλαριών επίσης κατά 4 Å. Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X, συμπεραίνεται ότι, αρχικά το παρεμβαλλόμενο PEO σχηματίζει μονοστοιβάδες σε όλες τις γαλαρίες του Na<sup>+</sup>-MMT. Αφού έχουν ‘γεμίσει’ όλες οι γαλαρίες του ανόργανου υλικού από μια στοιβάδα πολυμερούς, αυξάνοντας το ποσοστό του PEO, αρχίζει να παρεμβάλλεται περισσότερο πολυμερές, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται πολυμερικές διπλοστοιβάδες. Αφού έχουν ‘γεμίσει’ όλες οι

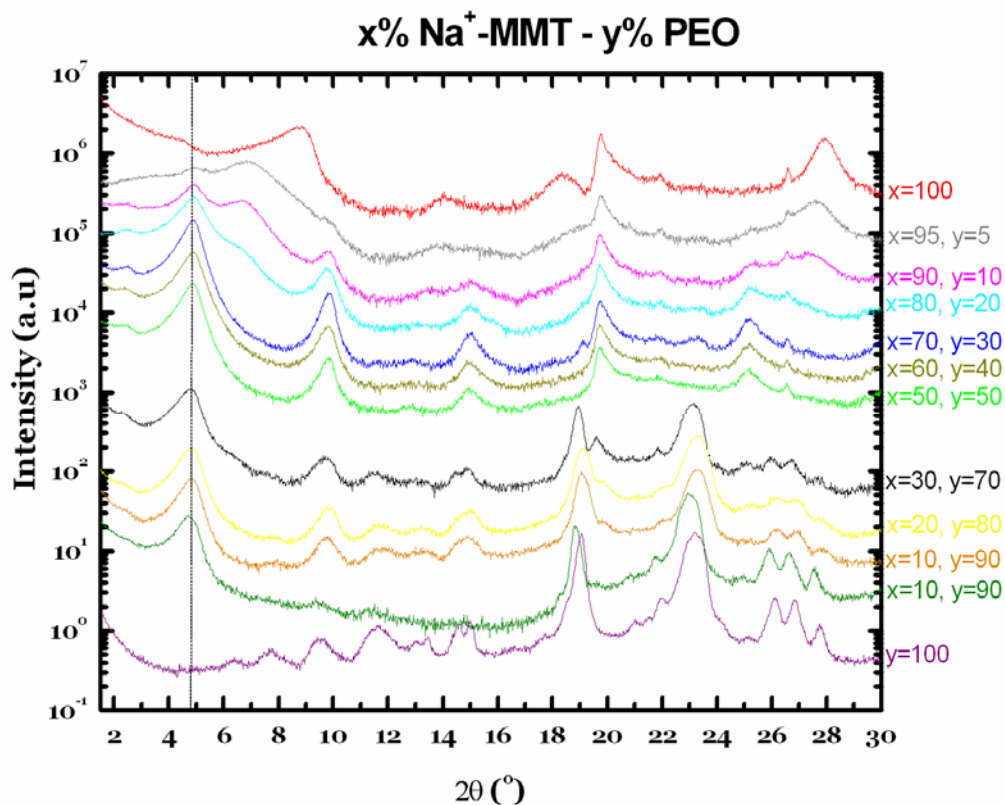
## 5.4 Επίδραση της σύστασης του νανοϋβριδίου στη δομή

γαλαρίες από διπλοστοιβάδες παρεμβαλλόμενου PEO, περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του πολυμερούς, οδηγεί στην ύπαρξη πολυμερούς έξω από τα ενδοστρωματικά κενά. Η ενδοστρωματική απόσταση που αντιστοιχεί στο σχηματισμό διπλοστοιβάδας στο εσωτερικό των γαλαριών είναι 18.1 Å, γεγονός το οποίο συμφωνεί και με άλλες πειραματικές μελέτες [59-63]. Η αύξηση του ύψους των γαλαριών για τη δομή της διπλοστοιβάδας είναι περίπου 8.2 Å. Από το σχήμα 5.9, φαίνεται ότι για ποσοστό PEO μεγαλύτερο ή ίσο με 50% στο νανοϋβρίδιο, σε μεγάλες γωνίες διακρίνονται οι κορυφές του κρυσταλλικού PEO που βρίσκεται έξω από τις γαλαρίες της πολυστρωματικής δομής. Αντίθετα, στα νανοϋβρίδια με χαμηλότερα ποσοστά πολυμερούς, όλη η ποσότητα του PEO έχει παρεμβληθεί ανάμεσα στα πυριτικά στρώματα, γεγονός που αντανακλάται από την απουσία των κορυφών του κρυσταλλικού πολυμερούς.

Ανάλογα, παρασκευάστηκαν νανοϋβρίδια  $Na^+$ -MMT/PEO ( $M_w=100.000 \text{ g/mol}$ ) μέσω τήγματος, με θέρμανση του μίγματος στους 100 °C για 48 ώρες, για ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων του πολυμερούς. Από το σχήμα 5.10, γίνεται φανερό ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις πολυμερούς, οι αναλογίες μονό- και διπλοστοιβάδων διαφέρουν λίγο σε σχέση με τις αντίστοιχες, για την παρεμβολή από διάλυμα. Στο σύστημα αυτό, ακόμη και για το χαμηλότερο ποσοστό PEO στο νανοςύνθετο υλικό, είναι φανερή η ύπαρξη διπλής κορυφής. Η πρώτη κορυφή, αντιστοιχεί σε ενδοστρωματική απόσταση 18.1 Å η οποία διακρίνεται και σε όλα τα υπόλοιπα διαγράμματα των υλικών αυτών. Η δεύτερη κορυφή, αντιστοιχεί σε ενδοστρωματική απόσταση 13.1 Å και παρατηρείται για ποσοστά PEO μέχρι 20% όπου διακρίνεται ως ώμος. Η θέση της δεύτερης αυτής κορυφής παραμένει σταθερή, σε αντίθεση με την σχετική της ένταση, η οποία μειώνεται με αύξηση του ποσοστού του πολυμερούς. Παράλληλα, με αύξηση της συγκέντρωσης του πολυμερούς, αυξάνεται η σχετική ένταση της πρώτης κορυφής. Οι παρατηρήσεις αυτές, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι αρχικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις πολυμερούς, η δομή των υβριδίων χαρακτηρίζεται από την συνύπαρξη διπλοστοιβάδων όσο και μονοστοιβάδων παρεμβαλλόμενου PEO. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του πολυμερούς, περισσότερα μόρια PEO παρεμβάλλονται στο πολυστρωματικό υλικό, με τελικό αποτέλεσμα οι γαλαρίες του νανοϋβριδίου να δομούνται αποκλειστικά



από διπλοστοιβάδες πολυμερούς. Το πάχος της μονοστοιβάδας όπως υπολογίζεται από την ενδοστρωματική απόσταση που αντιστοιχεί στην πρώτη κορυφή, παρατηρείται ότι είναι 3 Å, ενώ το πάχος της διπλοστοιβάδας υπολογίζεται στα 8.2 Å από την ενδοστρωματική απόσταση της πρώτης κορυφής στα 18.1 Å. Επομένως, η δεύτερη στοιβάδα προκαλεί μια επιπλέον αύξηση περίπου κατά 5 Å. Επίσης, όταν το ποσοστό του *PEO* στο νανοϋβρίδιο είναι 70%, είναι φανερή η ύπαρξη κορυφών που αντιστοιχούν σε κρυσταλλικό πολυμερές, το οποίο συναντάται έξω από τις γαλαρίες του ανόργανου υλικού.

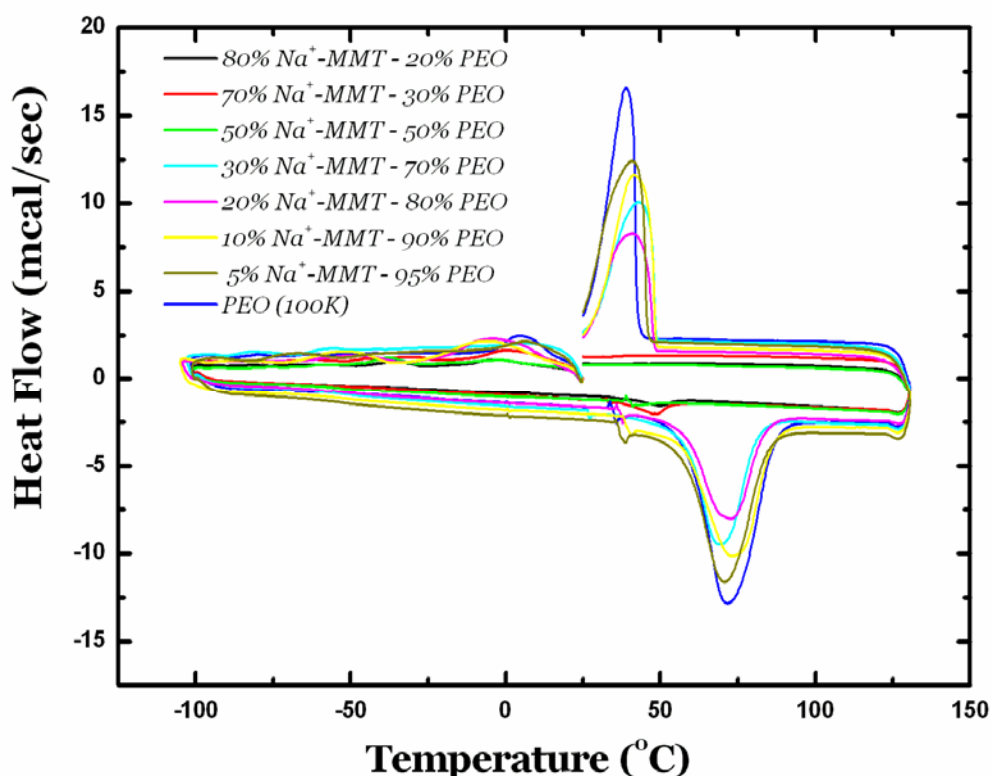


Σχήμα 5.10. Διαγράμματα XRD για τη παρεμβολή *PEO/Na<sup>+</sup>-MMT* σε διάφορες συστάσεις. Οι εντάσεις στον Y-άξονα είναι μετατοπισμένες για λόγους ευκρίνειας.

Το αποτέλεσμα αυτό, επιβεβαιώθηκε και από μετρήσεις διαφορετικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Από το σχήμα 5.11, παρατηρείται ότι καμία θερμική μετάβαση δεν πραγματοποιείται όταν το ποσοστό του παρεμβαλλόμενου *PEO* στο νανοϋβρίδιο είναι μικρότερο ή ίσο με 50%. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει, ότι το πολυμερές που παρεμβάλλεται στις γαλαρίες του *Na<sup>+</sup>-MMT* βρίσκεται σε άμορφη κατάσταση, σε αντίθεση με την κρυσταλλική δομή του πριν την

#### 5.4 Επίδραση της σύστασης του νανοϋβριδίου στη δομή

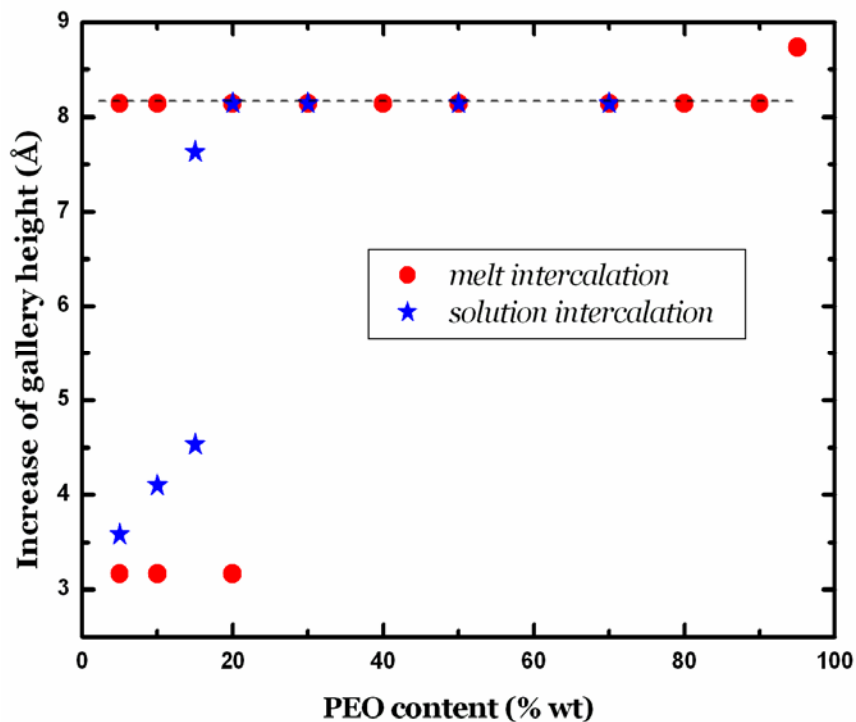
παρεμβολή. Αντίθετα, όταν το ποσοστό του *PEO* γίνει μεγαλύτερο ή ίσο με 70%, τότε εμφανίζεται η μετάβαση τήξης και κρυστάλλωσης που αντιστοιχεί στις πολυμερικές αλυσίδες που συναντώνται έξω από τις γαλαρίες του ανόργανου υλικού. Οι θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης για το *PEO* που βρίσκεται έξω από τη πολυστρωματική δομή είναι παρόμοιες με αυτές του καθαρού πολυμερούς και επομένως η παρουσία του ανόργανου υλικού δεν επηρεάζει την τήξη και τη κρυστάλλωση του πολυμερούς που βρίσκεται έξω από τις γαλαρίες της πολυστρωματικής δομής.



Σχήμα 5.11. Διαγράμματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για νανοϋβρίδια  $\text{Na}^+\text{-MMT/PEO}$  που παρασκευάστηκαν από τήγμα, σε διάφορες αναλογίες.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα για τη δομή του συστήματος  $\text{Na}^+\text{-MMT/PEO}$  σχετικά με τις δύο μεθόδους παρασκευής που χρησιμοποιήθηκαν ως συνάρτηση της σύστασης του υβριδίου, υπάρχουν πολλές ομοιότητες και μικρές διαφορές που παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο σχήμα 5.12. Το σημαντικότερο αποτέλεσμα είναι ότι και με τις δύο μεθόδους προετοιμασίας των δειγμάτων, λαμβάνεται η ίδια δομή σαν

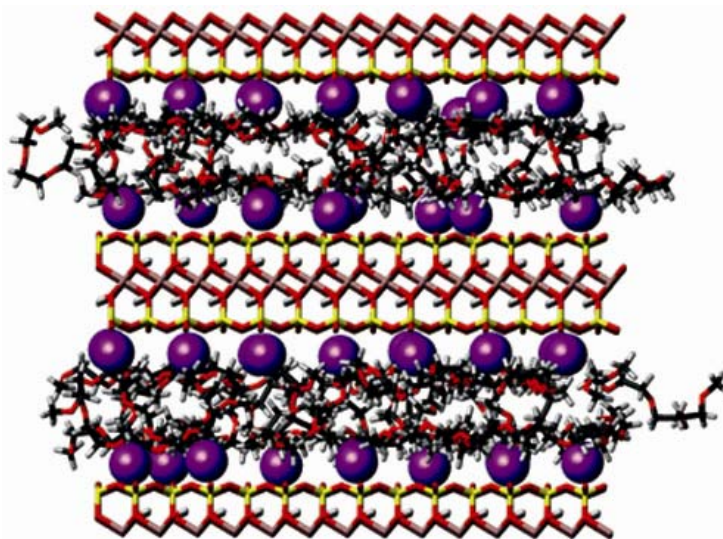
συνάρτηση του ποσοστού του *PEO*. Η ανάμειξη τόσο από διάλυμα όσο και από τήγμα παρουσιάζει δομή μονοστοιβάδας και διπλοστοιβάδας και μόνο όταν το ποσοστό του πολυμερούς υπερβεί το 20% λαμβάνεται πανομοιότυπη δομή, η οποία αντιστοιχεί αποκλειστικά σε διπλοστοιβάδα παρεμβαλλόμενου *PEO*. Η κύρια διαφορά μεταξύ των μεθόδων αφορά τα ποσοστά συνύπαρξης μονοστοιβάδων και διπλοστοιβάδων για συγκεντρώσεις πολυμερούς μικρότερες ή ίσες με 20%. Στην παρεμβολή από τήγμα ακόμη και η μικρότερη ποσότητα *PEO* (5%) προκαλεί την συνύπαρξη μονοστοιβάδων και διπλοστοιβάδων, σε αντίθεση με την παρεμβολή από διάλυμα, όπου το ποσοστό των διπλοστοιβάδων για  $PEO \leq 10\%$  είναι μικρό και εμφανίζεται ως μια διαπλάτυνση της κύριας κορυφής προς μικρότερες γωνίες και μόνο για 15% *PEO*, μπορεί να υπολογιστεί χωριστά η ενδοστρωματική απόσταση για τη διπλοστοιβάδα. Επίσης, οι δύο μέθοδοι διαφέρουν ως προς τη συγκέντρωση του πολυμερούς πάνω από την οποία το *PEO* βρίσκεται έξω από τις γαλαρίες της ανόργανης πολυστρωματικής δομής και πιο συγκεκριμένα από διάλυμα είναι 50%, ενώ από τήγμα είναι 70%.



Σχήμα 5.12. Γράφημα του ύψους των γαλαριών του  $Na^+$ -MMT σε συνάρτηση με το ποσοστό του *PEO* που χρησιμοποιήθηκε για τη παρασκευή των νανοσύνθετων υλικών με τις δύο διαφορετικές μεθόδους.

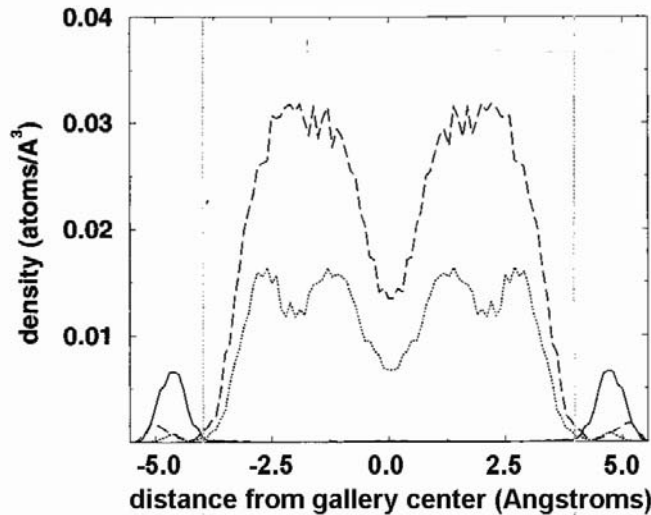
#### 5.4 Επίδραση της σύστασης του νανοϋβριδίου στη δομή

Η δομή του νανοϋβριδίου *MMT/PEO* έχει μελετηθεί εκτεταμένα, τόσο πειραματικά, όσο και με υπολογιστικές προσομοιώσεις [64-74]. Οι περισσότερες υπολογιστικές προσομοιώσεις χρησιμοποιούν μοντιμοριλλονίτη λιθίου, ο οποίος είναι παρόμοιος δομικά με τον αντίστοιχο του νατρίου, αλλά μικρότερου μεγέθους κατιόντος. Η δομή του νανοϋβριδίου *Li<sup>+</sup>-MMT - PEO* φαίνεται στο σχήμα 5.13, όπου διακρίνεται η ύπαρξη διπλοστοιβάδας του *PEO*.



Σχήμα 5.13. Προσομοίωση του *Li<sup>+</sup>-MMT/PEO*. Οι ανόργανες επιφάνειες και το *PEO* αναπαριστώνται με ράβδους (O, κόκκινο; C, μαύρο; Si κίτρινο; Al ανοιχτό μωβ) και τα κατιόντα *Li<sup>+</sup>* διακρίνονται ως σφαίρες van der Waals (μωβ σφαίρες).

Με βάση τις υπολογιστικές προσομοιώσεις, υπολογίζονται και σχεδιάζονται τα προφίλ πυκνότητας. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για ένα σύστημα *Na<sup>+</sup>-MMT* στο οποίο έχει παρεμβληθεί *PEO* και στο οποίο δεν υπάρχουν μόρια νερού στις γαλαρίες του ανόργανου υλικού (σχήμα 5.14). Τα διαγράμματα αυτά, δείχνουν την διευθέτηση του *Na<sup>+</sup>* και του πολυμερούς ανάμεσα στις πυριτικές επιφάνειες και η πυκνότητα υπολογίζεται για ένα επίπεδο κάθετο στις επιφάνειες αυτές.

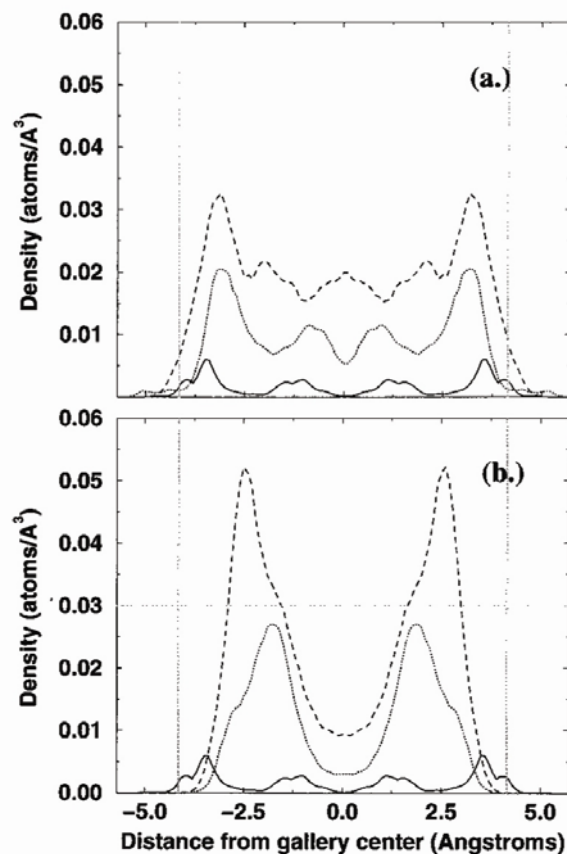


Σχήμα 5.14. Προφίλ πυκνότητας κάθετο στις πυριτικές επιφάνειες στεγνού νανোসύνθετου υλικού,  $Na^+$ -MMT/PEO. Η γραμμή (—) συμβολίζει το κατιόν  $Na^+$ , η γραμμή (.....) το οξυγόνο του PEO και η γραμμή (----) τον άνθρακα του PEO.

Τα προφίλ πυκνότητας, τόσο του οξυγόνου και του άνθρακα όσο και ολόκληρου του πολυμερούς υποδεικνύουν μια δομή διπλοστοιβάδας, με το πάχος κάθε στοιβάδας να ισούται με το πλάτος μιας αλυσίδας PEO υπολογισμένο από τη μοριακή του δομή. Στη δομή διπλοστοιβάδας, περιορισμένα μόρια PEO τείνουν να ευθυγραμμίζονται παράλληλα στις πυριτικές επιφάνειες έτσι ώστε μεγάλα τμήματα μιας αλυσίδας να ανήκουν στην ίδια στοιβάδα, γεγονός το οποίο φαίνεται σαν κορυφή στο προφίλ πυκνότητας.

Επίσης, αναπαρίσταται γραφικά το προφίλ πυκνότητας για νανোসύνθετο υλικό  $Li^+$ -MMT/PEO το οποίο περιέχει μόρια νερού στις γαλαρίες, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.15. Το προφίλ αυτό είναι διαφορετικό σε σχέση με το αντίστοιχο του στεγνού υλικού.

## 5.4 Επίδραση της σύστασης του νανοϋβριδίου στη δομή



Σχήμα 5.15. Προφίλ πυκνότητας για το ενυδατωμένο νανοσύνθετο υλικό  $Li^+$ -MMT/PEO. (a) Η γραμμή (—) συμβολίζει το κατιόν  $Li^+$ , η γραμμή (.....) το οξυγόνο του νερού και η γραμμή (-----) τα υδρογόνα του νερού. (b) Η γραμμή (—) συμβολίζει το κατιόν  $Li^+$ , η γραμμή (.....) το οξυγόνο του PEO και η γραμμή (-----) τον άνθρακα του PEO.

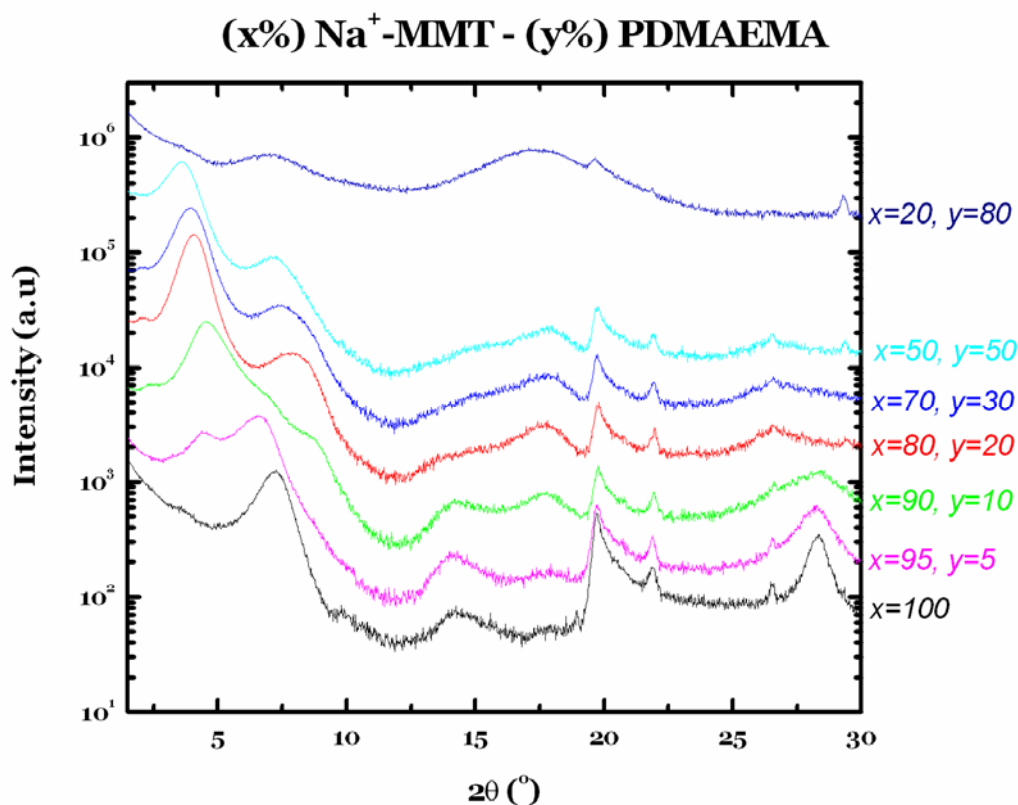
Μια σημαντική διαφορά σε σχέση με το προφίλ πυκνότητας του στεγνού νανοϋβριδίου είναι η παρουσία μεγάλου αριθμού κατιόντων  $Li^+$  μέσα στις γαλαρίες όπου σχηματίζουν δύο στοιβάδες διάχυσης. Επίσης, τα μέγιστα της πυκνότητας του PEO βρίσκονται μεταξύ των ελάχιστων όπου οι πυκνότητες του  $Li^+$  και του νερού είναι σχετικά χαμηλές [36]. Επομένως, τα ενδοστρωματικά μόρια του νερού βρίσκονται πιο κοντά στις πυριτικές επιφάνειες σε σχέση με το πολυμερές.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της σύστασης στα νανοσύνθετα υλικά  $Na^+$ -MMT/PDMAEMA τα οποία παρασκευάστηκαν από υδατικό διάλυμα. Στο συγκεκριμένο σύστημα, η επίδραση της σύστασης στη δομή του νανοϋβριδίου παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με τα νανοσύνθετα υλικά που βασίζονται σε PEO. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.16,

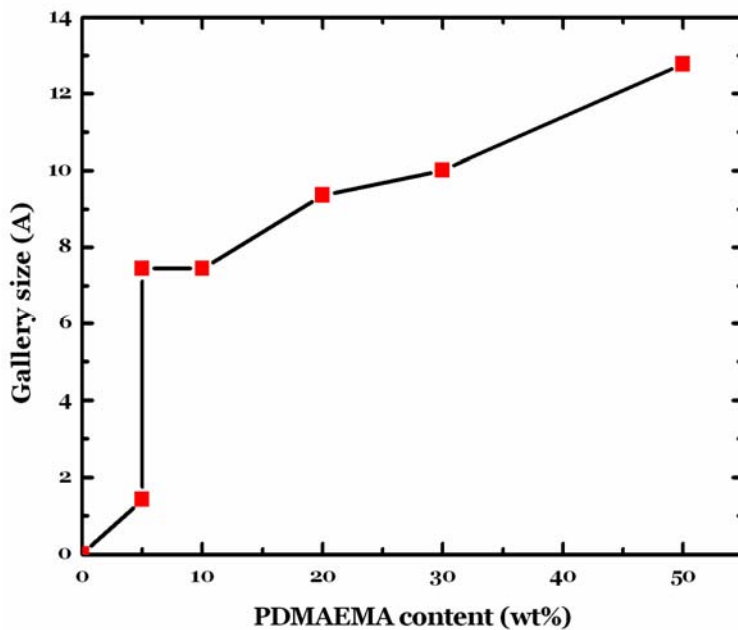
όσο αυξάνει η συγκέντρωση του πολυμερούς, τόσο μεγαλώνει και η ενδοστρωματική απόσταση και η απόσταση μεταξύ των γαλαριών εξαρτάται ισχυρά από τη συγκέντρωση του *PDMAEMA*. Στο χαμηλότερο ποσοστό πολυμερούς (5%) παρατηρείται η ύπαρξη άδειων γαλαριών ταυτόχρονα με ορισμένες 'γεμάτες', ενώ στο υψηλότερο ποσοστό πολυμερούς (80%) είναι φανερό ότι δεν υφίσταται πλέον η δομή παρεμβολής αλλά το υβρίδιο παρουσιάζει διεσπαρμένη δομή. Από το παραπάνω αποτέλεσμα, συμπεραίνεται ότι οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς - ανόργανου υλικού είναι πολύ ευνοϊκές με αποτέλεσμα να εμφανίζεται διεσπαρμένη δομή στο νανοσύνθετο υλικό. Επίσης, σε συγκεντρώσεις πολυμερούς μέχρι 50%, διακρίνεται σε μεγάλες γωνίες (~20°), η κορυφή που αντιστοιχεί σε πρόσμιξη της πολυστρωματικής ανόργανης δομής. Στην περίπτωση της διεσπαρμένης δομής, η ένταση της κορυφής αυτής είναι πολύ μικρή και παρατηρείται η ύπαρξη μιας ευρείας κορυφής (~17°) που αποδίδεται στο πολυμερές.

Η μεταβολή της ενδοστρωματικής απόστασης σε συνάρτηση με το ποσοστό του πολυμερούς, παρουσιάζεται στο σχήμα 5.17. Στις δύο μικρότερες συγκεντρώσεις *PDMAEMA*, παρατηρείται η ίδια μεταβολή της ενδοστρωματικής απόστασης, αλλά σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η μεταβολή της ενδοστρωματικής απόστασης εξαρτάται από το ποσοστό του πολυμερούς.

#### 5.4 Επίδραση της σύστασης του νανοϋβριδίου στη δομή



Σχήμα 5.16. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για το νανοϋβρίδιο Na<sup>+</sup>-MMT/PDMAEMA, για διάφορες αναλογίες ανόργανου υλικού – πολυμερούς. Οι εντάσεις στον Y-άξονα είναι μετατοπισμένες για λόγους ευκρίνειας.

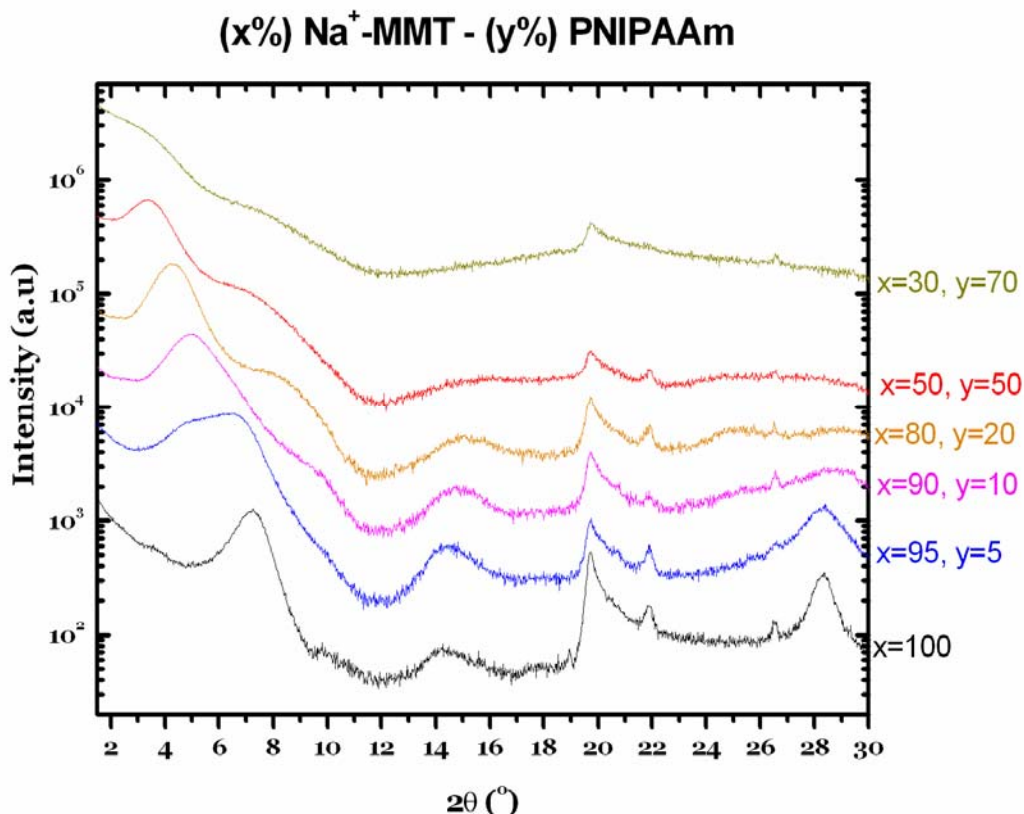


Σχήμα 5.17. Γράφημα του ύψους των γαλαριών του Na<sup>+</sup>-MMT σε συνάρτηση με το ποσοστό του PDMAEMA που περιέχεται στο αντίστοιχο νανοϋβρίδιο.



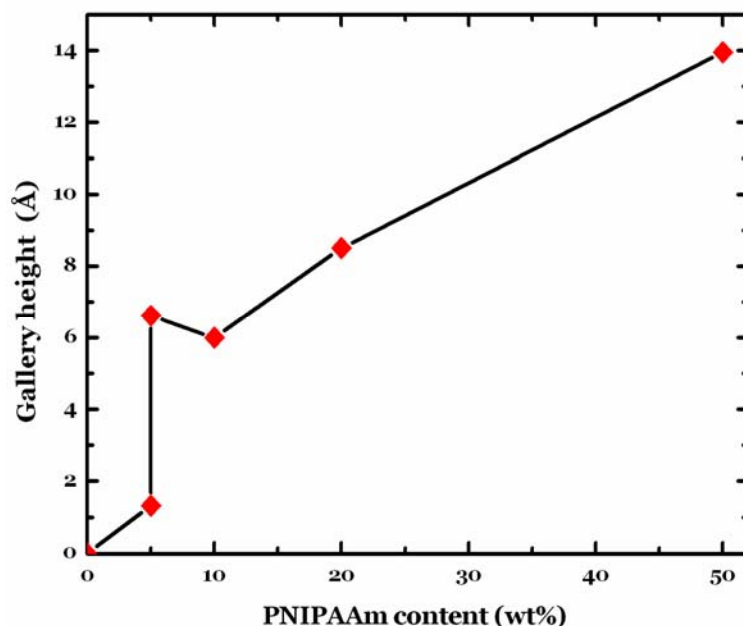
Τέλος εξετάστηκε η επίδραση της σύστασης στη δομή του νανοϋβριδίου για το σύστημα  $Na^+$ -MMT/PNIPAAm, το οποίο παρασκευάστηκε από υδατικό διάλυμα, για διάφορες συγκεντρώσεις πολυμερούς.

Από το σχήμα 5.18, είναι φανερό ότι και σε αυτό το σύστημα, η ενδοστρωματική απόσταση αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού του πολυμερούς. Στη μέγιστη ποσότητα του PNIPAAm που χρησιμοποιήθηκε, εξαφανίζεται η κορυφή στο διάγραμμα περίθλασης, γεγονός που υποδηλώνει το σχηματισμό της διεσπαρμένης δομής του νανοϋβριδίου. Η μεταβολή της ενδοστρωματικής απόστασης σε συνάρτηση της σύστασης σε PNIPAAm, φαίνεται στο σχήμα 5.19. Επομένως, το σύστημα αυτό συμπεριφέρεται όπως τα νανοςύνθετα υλικά  $Na^+$ -MMT/PDMAEMA, όπου οι αλληλεπιδράσεις ανόργανου υλικού – πολυμερούς είναι ισχυρά ευνοϊκές.



Σχήμα 5.18. Διαγράμματα XRD του νανοϋβριδίου  $Na^+$ -MMT/PNIPAAm για διάφορα ποσοστά πολυμερούς. Οι εντάσεις στον Y-άξονα είναι μετατοπισμένες για λόγους ευκρίνειας.

#### 5.4 Επίδραση της σύστασης του νανοϋβριδίου στη δομή



Σχήμα 5.19. Γράφημα του ύψους των γαλαριών του  $\text{Na}^+$ -MMT σε συνάρτηση με το ποσοστό του PNIPAAm που περιέχεται στο αντίστοιχο νανοϋβρίδιο.

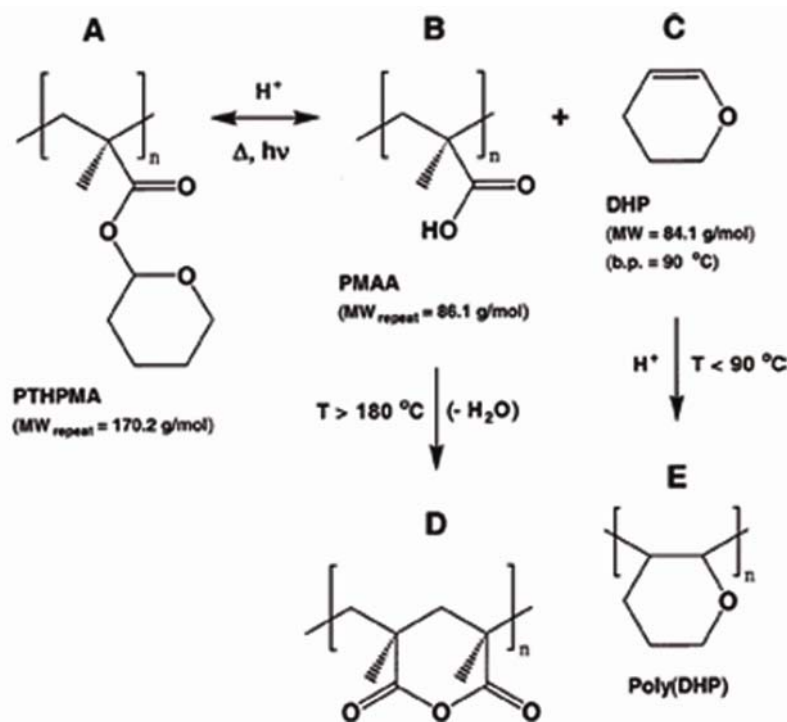
Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι, το PEO παρεμβάλλεται ως διπλοστοιβάδα ανάμεσα σε πυριτικές επιφάνειες  $\text{Na}^+$ -MMT και με τις δύο μεθόδους παρασκευής, σχηματίζοντας νανοϋβρίδια με τελική ενδοστρωματική απόσταση  $18.1 \text{ \AA}$ , όταν το ποσοστό του PEO υπερβεί το 20%. Σε χαμηλότερα ποσοστά πολυμερούς συνυπάρχουν μονοστοιβάδες και διπλοστοιβάδες παρεμβαλλόμενου PEO, επίσης και για τις δύο μεθόδους παρεμβολής. Σε νανοσύνθετα υλικά, όπου υδρόφιλα πολυμερή όπως το PDMAEMA και το PNIPAAm παρεμβάλλονται σε πυριτικές επιφάνειες, παρατηρείται εξάρτηση της αύξησης της ενδοστρωματικής απόστασης από το ποσοστό του πολυμερούς. Σε μεγάλα ποσοστά πολυμερούς λαμβάνεται διεσπαρμένη δομή.

## 5.5 Μεταβολή των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς – στρωματικών επιφανειών

Πρόσφατα, ανακοινώθηκε από την ομάδα του *E. P. Gianelli* [75] μια μελέτη σχετικά με την αντίστροφη διαδικασία της παρεμβολής, όπου ένα πολυμερές που έχει παρεμβληθεί ανάμεσα στα ανόργανα στρώματα μπορεί να 'εγκαταλείψει' το περιορισμένο αυτό σύστημα. Για να συμβεί αυτή η από-παρεμβολή (*deintercalation*), πρέπει να τροποποιηθούν κατάλληλα οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς και ανόργανου υλικού, σε βαθμό ώστε να δημιουργηθεί υψηλή ασυμβατότητα μεταξύ τους, μετά τη διαδικασία της παρεμβολής. Η απόδειξη της ύπαρξης του φαινομένου της αποπαρεμβολής και όχι της διαδικασίας αποκατάστασης μιας μετασταθούς νανοδομής προς τη κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας της νανοδομής αυτής, έγκειται στην απόδειξη της θερμοδυναμικής σταθερότητας της δομής παρεμβολής. Ένας εξωτερικός παράγοντας ικανός να επιφέρει βασικές αλλαγές στη δομή του πολυμερούς ή του ανόργανου υλικού και επομένως να οδηγήσει το σύστημα σε θερμοδυναμική ασυμβατότητα, αποτελεί το ερέθισμα για τη διαδικασία από-παρεμβολής. Τελικά, για να ολοκληρωθεί η διαδικασία από-παρεμβολής πρέπει να υπάρχει επαρκής κινητικότητα του πολυμερούς.

Η ομάδα αυτή, συνέθεσε νανοσύνθετο υλικό με ανάμειξη του πολυμερούς *PTHPMA* (πολυ(τετραϋδροπυρανλικός μεθακρυλεστέρας)) σε οργανικά τροποποιημένη συνθετική φθορομίκια, *Somasif MC-18*, μέσω διαλύματος τετραϋδροφουρανίου. Η σύσταση του συγκεκριμένου νανοϋβριδίου ήταν 10% *MC-18* και 90% κ.β *PTHPMA* και είχε δομή παρεμβολής. Η επιλογή του συγκεκριμένου πολυμερούς έγινε με κριτήριο ότι, με θέρμανση μπορεί να συμβεί αποπροστασία, δηλαδή να αποκοπεί η πλευρική ομάδα *DHP* (2,3-διϋδρο-4-Η-πυράνιο) και το άπολο *PTHPMA* να μετατραπεί στο πολύ πιο πολικό *PMAA* (πολυ(μεθακρυλικό οξύ)) (σχήμα 5.20). Οι πολικές αλυσίδες του *PMAA* είναι ασύμβατες με την οργανικά τροποποιημένη φθορομίκια (άπολο περιβάλλον) και επομένως αναμένεται να επηρεάζονται ισχυρά οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς - πηλού.

## 5.5 Μεταβολή των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-στρωματικών επιφανειών

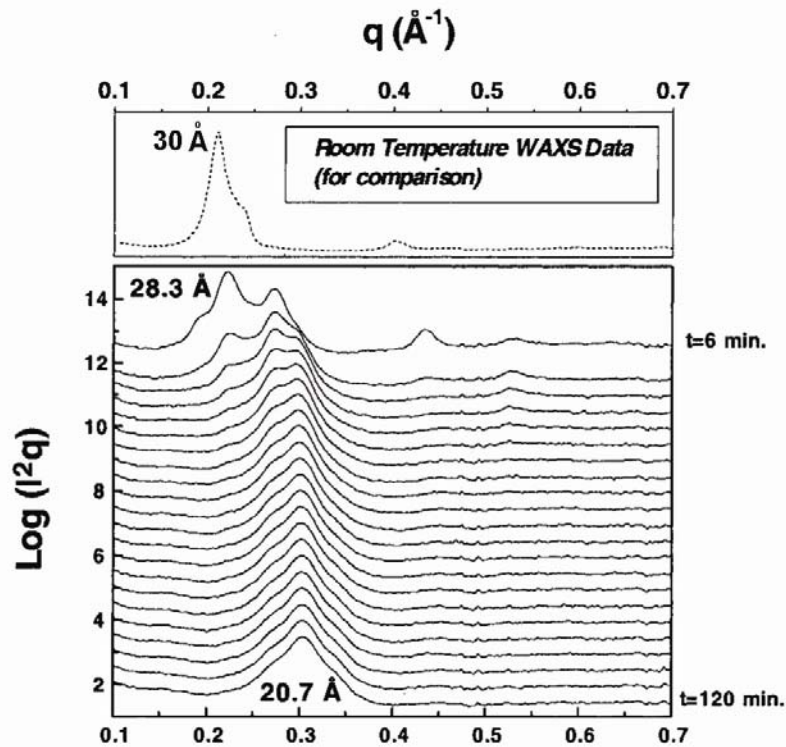


Σχήμα 5.20. Η αντίδραση αποπροστασίας του PTHPMA και οι δευτερεύουσες αντιδράσεις των προϊόντων της.

Έτσι, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.21, με θέρμανση του νανοϋβριδίου MC-18/PTHPMA στους 160 °C σε κενό, παρατηρείται σημαντική μετατόπιση της πρώτης κορυφής περίθλασης σε μεγαλύτερες γωνίες και η αρχική νανοδομή παρεμβολής φαίνεται να εξαφανίζεται. Η αρχική ενδοστρωματική απόσταση των 30 Å καταλήγει μετά από δυο ώρες στην τελική απόσταση των 21 Å που είναι ίδια με αυτή του Somasif MC-18 απουσία πολυμερούς. Η διαδικασία της αποπαρεμβολής φαίνεται να είναι αρκετά γρήγορη, γεγονός το οποίο συμφωνεί με την επίσης γρήγορη αποπροστασία μέσω θέρμανσης του PTHPMA και τη μετατροπή του σε PMMA που είναι εξαιρετικά πολικό και επομένως εχθρικό ως προς το περιβάλλον του οργανικά τροποποιημένου πυριτικού υλικού.

Το μειονέκτημα στην παραπάνω διαδικασία από-παρεμβολής είναι ότι το αρχικό πολυμερές αποσυντίθεται και επομένως δεν είναι δυνατή η παρεμβολή ξανά του ίδιου πολυμερούς σε μια αντιστρεπτή διαδικασία. Στόχος αυτής της εργασίας είναι η δημιουργία δομών παρεμβολής - απόπαρεμβολής στις γαλαρίες ανόργανου υλικού με ελεγχόμενο και επαναλαμβανόμενο τρόπο. Για να επιτευχθεί αυτή η αντιστρεπτή διαδικασία παρεμβολής -

αποπαρεμβολής του ίδιου πολυμερούς, τα υλικά δεν πρέπει να καταστρέφονται και οι αλληλεπιδράσεις πρέπει να μπορούν να ελέγχονται από έναν εξωτερικό παράγοντα, όπως η θερμοκρασία, με πλήρως αντιστρεπτό τρόπο.



Σχήμα 5.21. Διαγράμματα XRD που ελήφθησαν για το νανοσύνθετο υλικό MC-18/PTHPMA το οποίο θερμάνθηκε για 2 ώρες στους 160 °C. Στο επάνω μέρος του σχήματος φαίνεται το διάγραμμα περίθλασης του ίδιου υλικού σε θερμοκρασία δωματίου.

### 5.5.1 Κατώτερη κρίσιμη θερμοκρασία συνδιάλυσης πολυμερούς

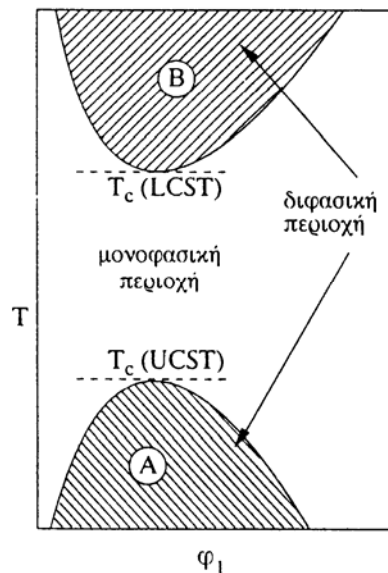
Οι συνθήκες σταθερότητας ενός διαλύματος πολυμερούς σχετίζονται με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ανάμειξης,  $\Delta G^m$ , μέσω της σχέσης

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T \cdot \Delta S^m$$

Η αρνητική τιμή της  $\Delta G^m$  είναι αναγκαία αλλά όχι απαραίτητα ικανή συνθήκη για τη σταθερότητα του διαλύματος, καθώς είναι δυνατόν να υπάρξει διαχωρισμός φάσεων ακόμη και όταν η ελεύθερη ενέργεια ανάμειξης είναι αρνητική. Στα περισσότερα συστήματα, η εντροπία ανάμειξης,  $\Delta S^m$ , είναι συνήθως θετική και καθώς πολλαπλασιάζεται με τη θερμοκρασία, η

## 5.5 Μεταβολή των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-στρωματικών επιφανειών

σταθερότητα του διαλύματος εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος της ενθαλπίας ανάμειξης, η οποία κατά κανόνα είναι θετική (ενδόθερμη). Συνεπώς, καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, όρος  $T\Delta S^m$  μειώνεται και η  $\Delta G^m$  μπορεί να καταστεί θετική, οπότε το ομοιογενές διάλυμα διαχωρίζεται σε φάσεις. Η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει αυτό, ονομάζεται ανώτερη κρίσιμη θερμοκρασία συνδιαλυτότητας (*upper critical solution temperature – UCST*)



Σχήμα 5.22. Διάγραμμα φάσεων πολυμερικού διαλύματος. Η περιοχή A αντιστοιχεί σε UCST και η περιοχή B σε LCST. Μεταξύ των δύο ετερογενών περιοχών υπάρχει η μονοφασική περιοχή του διαλύματος.

Ωστόσο, ορισμένα συστήματα εμφανίζουν μια ασυνήθιστη μείωση της διαλυτότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας και επομένως η δικομβική γραμμή αναστρέφεται και το σύστημα είναι πλέον μη αναμειξιμο, όπως φαίνεται στην περιοχή B του σχήματος 5.22. Η κρίσιμη θερμοκρασία στο ελάχιστο της δικομβικής καμπύλης αναφέρεται ως κατώτερη κρίσιμη θερμοκρασία συνδιαλυτότητας (*lower critical solution temperature – LCST*) [76].

Η συμπεριφορά διαλυμάτων πολυμερών που παρουσιάζουν το φαινόμενο του LCST είναι αποτέλεσμα του σχηματισμού δεσμών υδρογόνου μεταξύ του πολυμερούς και του διαλύτη. Σε χαμηλές θερμοκρασίες εννοείται ο σχηματισμός των δεσμών αυτών, με συνέπεια την αύξηση της διαλυτότητας. Όμως, με αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται ο αριθμός των δεσμών υδρογόνου λόγω της ευαισθησίας τους στη θερμότητα, με αποτέλεσμα το

διάλυμα να διαχωρίζεται σε φάσεις. Στην κατάσταση αυτή, ευνοείται ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες.

Επομένως, λόγω της ιδιότητας του *LCST*, ένα υδρόφιλο πολυμερές μπορεί να καταστεί υδρόφοβο με αύξηση της θερμοκρασίας στην περίπτωση που ο διαλύτης είναι το νερό.

### 5.5.2 Επιλογή πολυμερών

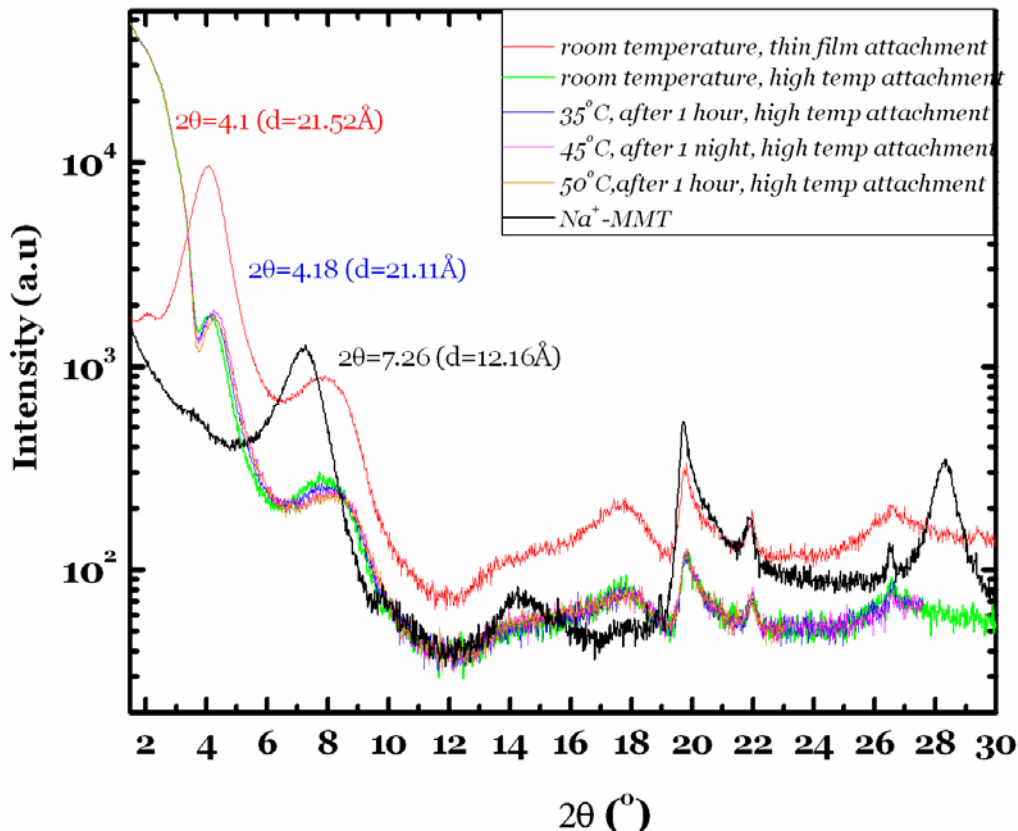
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν πολυμερή που παρουσιάζουν κατώτερη κρίσιμη θερμοκρασία συνδιαλυτότητας (*LCST*). Τα υδρόφιλα ανόργανα πυριτικά στρωματικά υλικά περιέχουν ανάμεσα στις επιφάνειές τους κάποιο ποσοστό παγιδευμένου νερού. Επομένως, ένα πολυμερές που διαθέτει την ιδιότητα του *LCST* και είναι διαλυτό σε νερό, όταν παρεμβληθεί σε υδρόφιλο ανόργανο στρωματικό υλικό, μπορεί με αύξηση της θερμοκρασίας να καταστεί υδρόφοβο. Το σύστημα υδρόφιλου πυριτικού υλικού με ενδοστρωματικά μόρια νερού στο οποίο έχει παρεμβληθεί υδρόφοβο πολυμερές παρουσιάζει υψηλή ασυμβατότητα, με μεγάλες πιθανότητες αποπαρεμβολής. Άρα, για ένα νανοσύνθετο υλικό που αποτελείται από υδρόφιλες πυριτικές επιφάνειες με σημαντικό ποσοστό νερού και πολυμερές που διαθέτει την ιδιότητα του *LCST*, με θέρμανση μπορούν να μεταβληθούν οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς - επιδιαλυτωμένης επιφάνειας, σε σημείο να υπάρχει ασυμβατότητα μεταξύ τους και να καταστεί θερμοδυναμικά ευνοούμενη μια κατάσταση αποπαρεμβολής. Στην περίπτωση αυτή, το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δεν αλλάζει η χημική δομή του πολυμερούς και επομένως σε χαμηλή θερμοκρασία να παρεμβληθεί ξανά. Πολυμερή τα οποία παρουσιάζουν την ιδιότητα αυτή είναι το *PDMAEMA*, το *PHEGMA* και το *PNIPAAm*.

### 5.5.3 Πειραματικά αποτελέσματα

Το *PDMAEMA* είναι ένα υδρόφιλο πολυμερές το οποίο εμφανίζει την ιδιότητα του *LCST* στους 35 με 40 °C. Το νανοσύνθετο υλικό που συντέθηκε από υδατικό διάλυμα είχε σύσταση 80% *Na<sup>+</sup>-MMT* – 20% *PDMAEMA*. Το δείγμα θερμάνθηκε σε ένα εύρος θερμοκρασιών και χρόνου. Πιο συγκεκριμένα στους 35 και 50 °C, η χρονική διάρκεια της θέρμανσης ήταν 1

## 5.5 Μεταβολή των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-στρωματικών επιφανειών

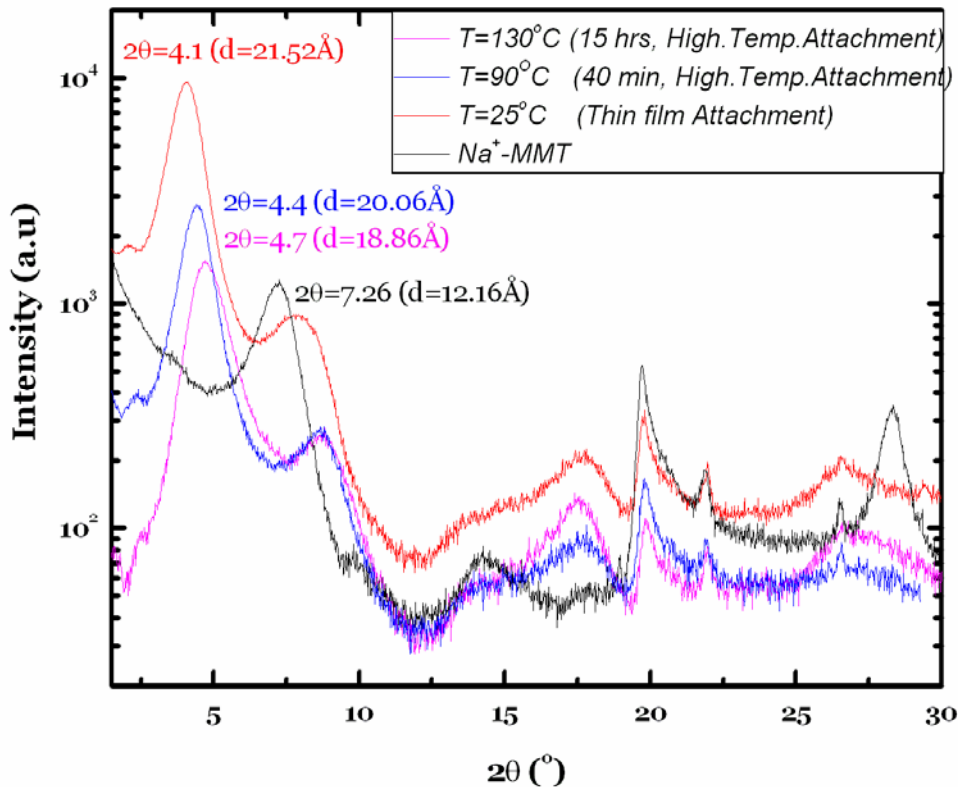
ώρα, ενώ στους 45 °C η θέρμανση διήρκεσε 12 ώρες περίπου. Για λόγους σύγκρισης, παρατίθεται το διάγραμμα του νανοϋβριδίου που συντέθηκε από υδατικό διάλυμα. Η θέρμανση και οι μετρήσεις της περίθλασης των ακτίνων X, πραγματοποιήθηκαν με χρήση προσαρτημένου φούρνου.



Σχήμα 5.23. *In situ* XRD μετρήσεις του νανοϋβριδίου 80% Na<sup>+</sup>-MMT – 20% PDMAEMA για θερμοκρασίες από 35 ως 50 °C. Η μεγάλη ένταση στις μικρές γωνίες οφείλεται σε τεχνικούς λόγους.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.23, η θέση της κύριας κορυφής του νανοσύνθετου υλικού παραμένει πρακτικά αμετάβλητη μετά τη θέρμανση, γεγονός που δηλώνει ότι δεν πραγματοποιήθηκε αποπαρεμβολή του πολυμερούς. Το ερώτημα που τίθεται από το παραπάνω πείραμα είναι κατά πόσο η θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε, παρόλο που ήταν υψηλότερη από το *LCST*, ήταν αρκετή ώστε να επιφέρει την αλλαγή της διαλυτότητας του πολυμερούς. Το επόμενο πείραμα πραγματοποιήθηκε σε υψηλότερες θερμοκρασίες, με τη χρήση προσαρτημένου φούρνου.

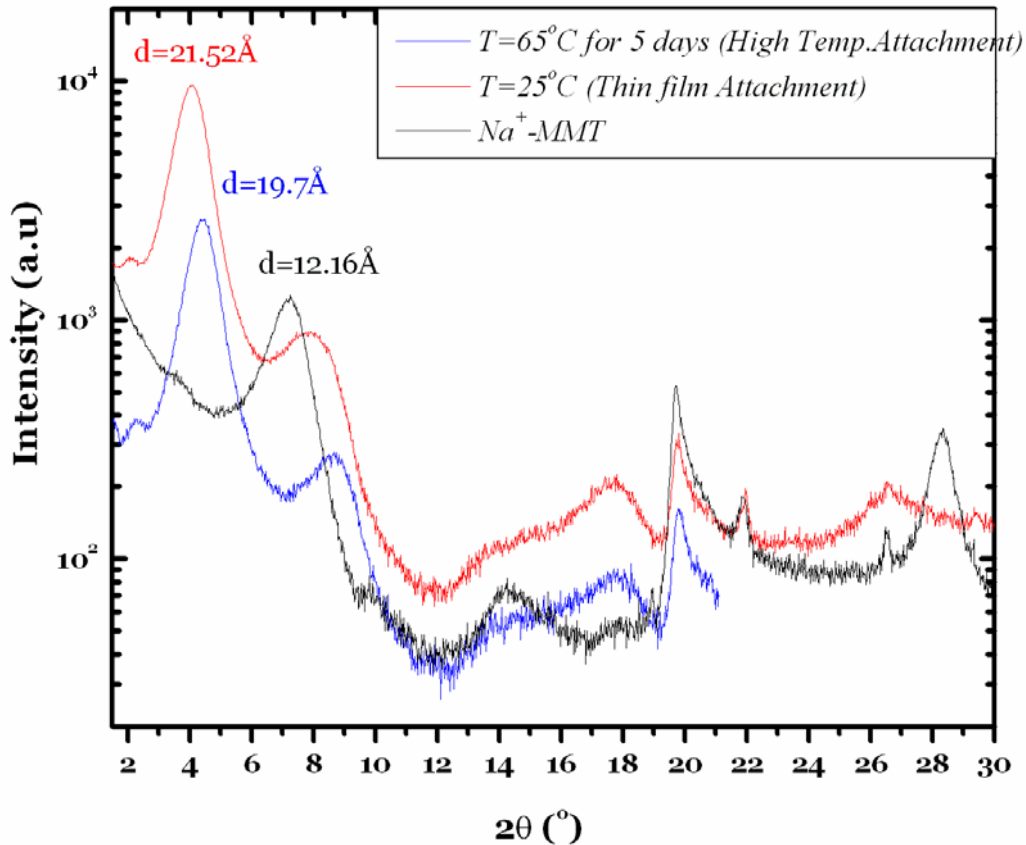




Σχήμα 5.24. *In situ* XRD μετρήσεις του νανοϋβριδίου 80% Na<sup>+</sup>-MMT – 20% PDMAEMA στη θερμοκρασία των 90 °C για 40 λεπτά (μπλε γραμμή) και στους 130 °C για 15 ώρες περίπου (μωβ γραμμή).

Από το σχήμα 5.24, είναι φανερό ότι ακόμα και σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες, δεν πραγματοποιείται από-παρεμβολή του PDMAEMA παρά τη μικρή μετατόπιση της κύριας κορυφής. Η μετατόπιση αυτή, αποδίδεται στην εξάτμιση μορίων νερού που βρίσκονται στις γαλαρίες του ανόργανου υλικού. Η εξάτμιση αυτή, έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ενδοστρωματικών μορίων νερού και επομένως δεν είναι επιθυμητή καθώς η μετατροπή του πολικού πολυμερούς σε υδρόφοβο και κατά συνέπεια η από-παρεμβολή του, βασίζεται στην παρουσία αυτών των μορίων νερού. Επομένως, αυξάνοντας τη θερμοκρασία δεν επιτυγχάνεται η από-παρεμβολή του πολυμερούς, γιατί και στη συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση του χρόνου στην κινητική της διαδικασίας από-παρεμβολής. Το δείγμα θερμάνθηκε στους 65 °C για 5 ημέρες και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 5.25.

## 5.5 Μεταβολή των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-στρωματικών επιφανειών



Σχήμα 5.25. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X του νανοϋβριδίου 80% Na<sup>+</sup>-MMT – 20% PDMAEMA

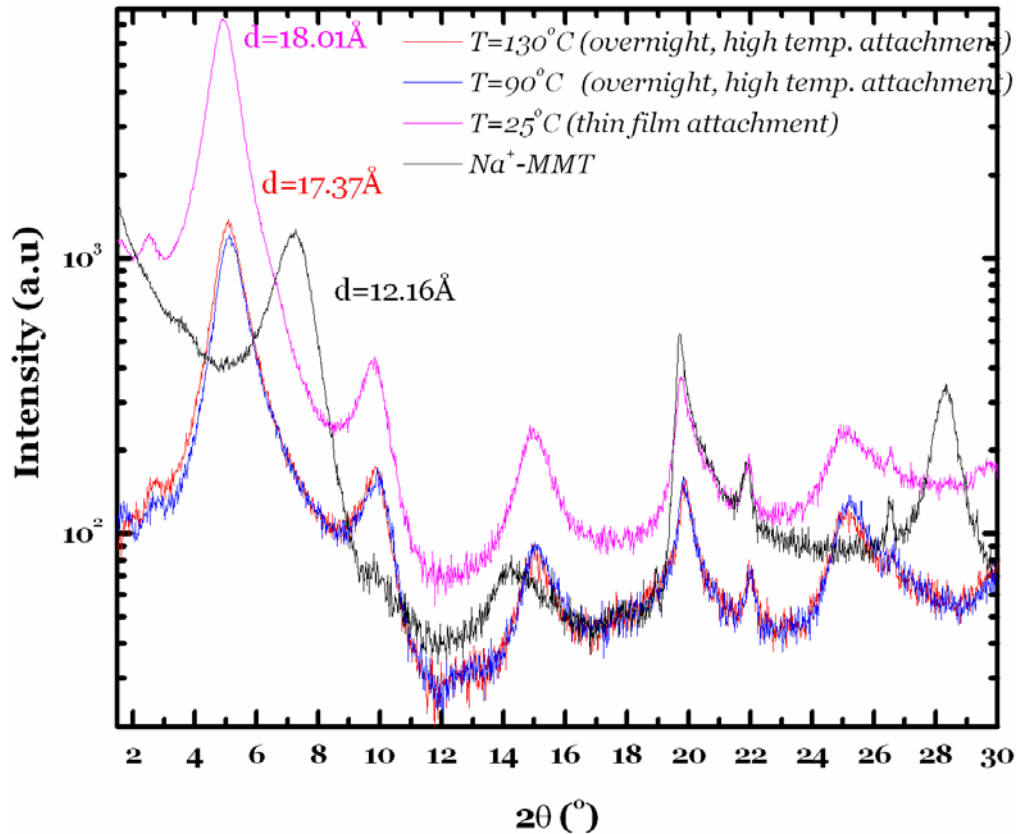
Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του νανοϋβριδίου 80% Na<sup>+</sup>-MMT – 20% PDMAEMA μετά από εκτενή θέρμανση. Η θέση της κύριας κορυφής παραμένει πρακτικά αμετάβλητη σε σχέση με αυτήν του νανοςύνθετου υλικού που μετρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, γεγονός από το οποίο συμπεραίνεται ότι δεν έχει πραγματοποιηθεί από-παρεμβολή του πολυμερούς. Από τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι για όλες τις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν, το PDMAEMA παραμένει στον ενδοστρωματικό χώρο του Na<sup>+</sup>-MMT και οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – ανόργανου υλικού είναι ισχυρές.

Στην προσπάθεια ερμηνείας και κατανόησης των ισχυρών αλληλεπιδράσεων, διερευνήθηκαν πιθανοί παράγοντες δομής που μπορεί να οδηγούν σε τέτοιες αλληλεπιδράσεις. Το PDMAEMA είναι ένα πολυμερές το οποίο διαθέτει ομάδα τριτοταγούς αμίνης (σχήμα 5.1), αντίστοιχα με την ομάδα των επιφανειοδραστικών αλυσίδων που προσδένονται ισχυρά με την πυριτική επιφάνεια μέσω ιοντικών αλληλεπιδράσεων. Το pK<sub>a</sub> του PDMAEMA

είναι 7.5 [77], γεγονός που υποδεικνύει ότι το άτομο του αζώτου πρωτονιώνεται σε  $pH \leq 7.5$ . Το  $pH$  του υδατικού διαλύματος  $Na^+$ - $MMT/PDMAEMA$  μετρήθηκε πριν από την εξάτμιση του διαλύτη και βρέθηκε ίσο με 10.93. Επομένως, στο συγκεκριμένο  $pH$  δεν δικαιολογείται πρωτονίωση της αμίνης και περαιτέρω ύπαρξη ηλεκτροστατικού δεσμού μεταξύ του πολυμερούς και της πυριτικής επιφάνειας. Ωστόσο, είναι πιθανός ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου μεταξύ του αζώτου της αμίνης και του καρβονυλικού οξυγόνου του πολυμερούς με τα πρωτόνια ενδοστρωματικών μορίων νερού ή ακόμη και με συστατικά των πυριτικών επιφανειών. Επίσης, η περίπτωση συμπλοκοποίησης του αζώτου του πολυμερούς με τα μέταλλα που προέρχονται από την ισομορφική αποκατάσταση στο κέντρο των οκταέδρων, πρέπει να αποκλειστεί λόγω της μεγάλης απόστασης που υπάρχει μεταξύ τους ( $\sim 5 \text{ \AA}$ ).

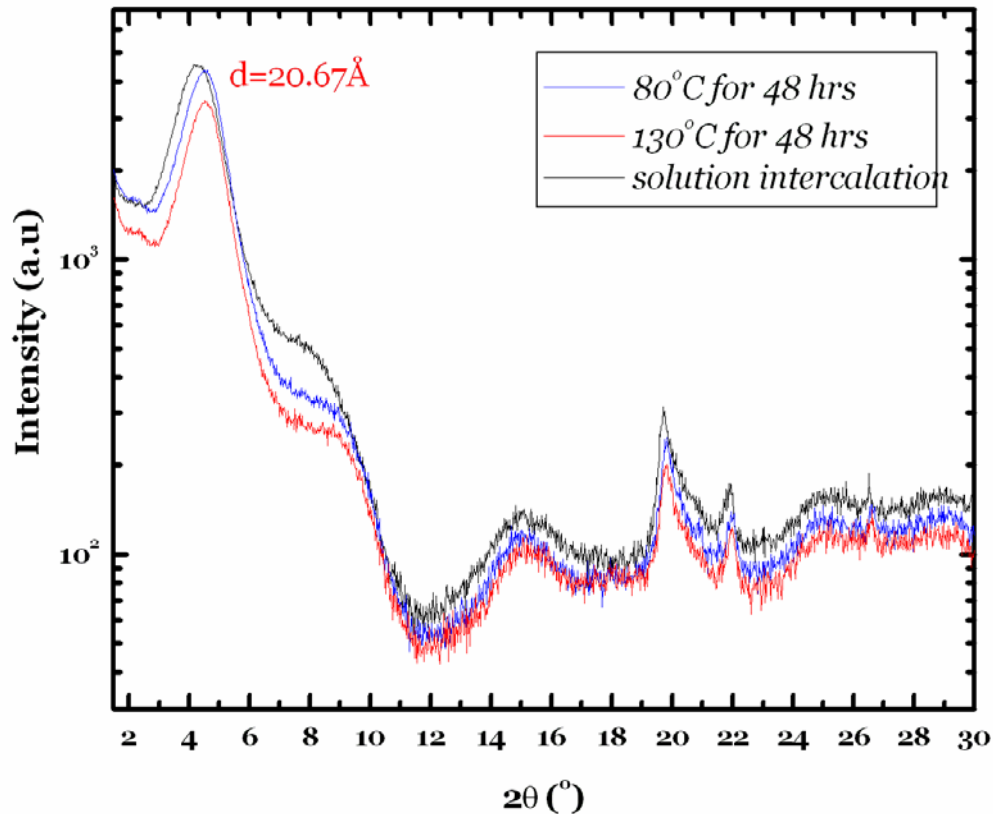
Για να αποφευχθεί η ομάδα της αμίνης εξετάστηκε στη συνέχεια, ένα πολυμερές που παρουσιάζει την ιδιότητα του  $LSCT$  αλλά το οποίο δεν διαθέτει άτομο αζώτου. Το πολυμερές αυτό είναι το  $PHEGMA$ , του οποίου το  $LSCT$  είναι υψηλό, στους  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  περίπου. Το νανοσύνθετο υλικό που συντέθηκε από υδατικό διάλυμα είναι το 80%  $Na^+$ - $MMT$  – 20%  $PHEGMA$ , το οποίο παρουσιάζει δομή παρεμβολής και θερμάνθηκε σε υψηλές θερμοκρασίες και πιο συγκεκριμένα στους  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  και στους  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  για 12 ώρες θέρμανσης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση προσαρτημένου φούρνου. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.26, η θέση της κύριας κορυφής παραμένει αμετακίνητη με τη θερμοκρασία και η μικρή αλλαγή της ενδοστρωματικής απόστασης οφείλεται στην εξάτμιση μορίων νερού που βρίσκονται στα ενδοστρωματικά διάκενα. Επομένως, η ύπαρξη αμίνης σε ένα πολυμερές όπως το  $PDMAEMA$  δεν είναι το μοναδικό αίτιο για το οποίο δεν επιτεύχθηκε η από-παρεμβολή του πολυμερούς. Οπότε, επίσης στο συγκεκριμένο σύστημα δεν συμβαίνει από-παρεμβολή του πολυμερούς και οι αλληλεπιδράσεις του πολυμερούς – ανόργανου υλικού, δεν επηρεάζονται σημαντικά. Όμως και στην προκειμένη περίπτωση είναι πιθανό τα οξυγόνα του πολυμερούς να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα πρωτόνια των μορίων του νερού που βρίσκονται στις γαλαρίες του  $Na^+$ - $MMT$  ή με συστατικά της επιφάνειας του πηλού.

## 5.5 Μεταβολή των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-στρωματικών επιφανειών



Σχήμα 5.26. *In situ* XRD μετρήσεις του νανοσύνθετου υλικού 80%  $\text{Na}^+\text{-MMT}$  – 20% PHEGMA.

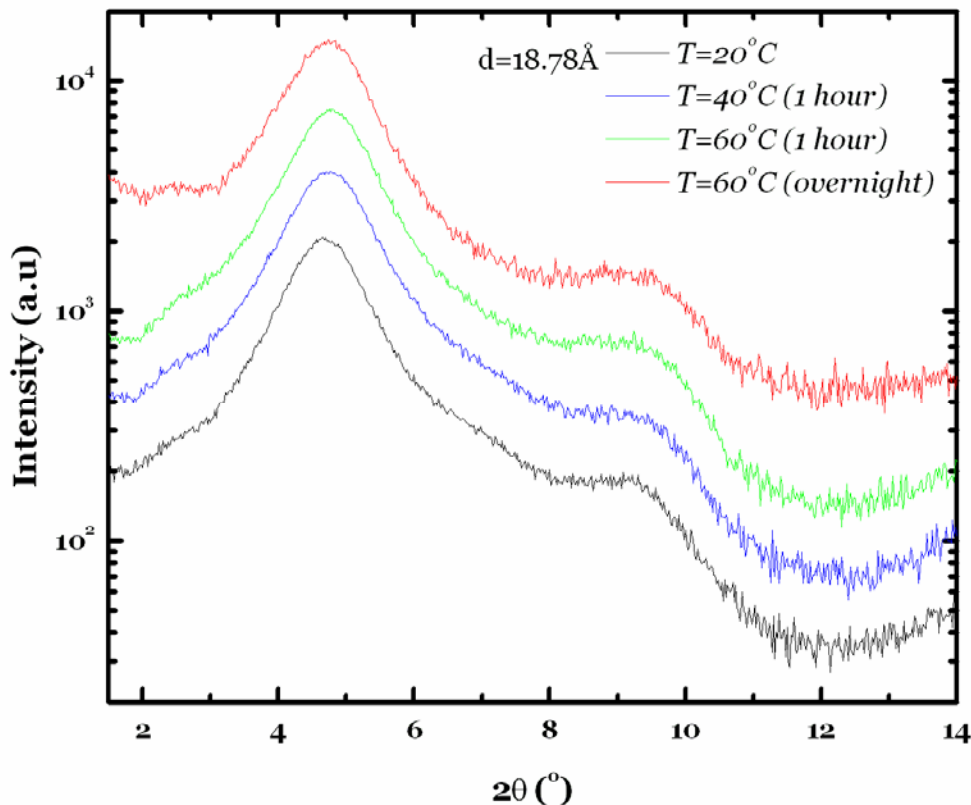
Στη συνέχεια, εξετάστηκε το πολυμερές *PNIPAAm*, το οποίο παρουσιάζει τη χαμηλότερη *LSCT* σε σύγκριση με τα υπόλοιπα πολυμερή, περίπου στους  $32^\circ\text{C}$ . Το δείγμα 80%  $\text{Na}^+\text{-MMT}$  – 20% *PNIPAAm* θερμάνθηκε για 48 ώρες στους  $80^\circ\text{C}$  και στους  $130^\circ\text{C}$ . Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.27, ούτε και σε αυτή την περίπτωση πραγματοποιήθηκε από-παρεμβολή του πολυμερούς από τον ενδοστρωματικό χώρο. Οι μικρές μετατοπίσεις της θέσης της κύριας κορυφής οφείλονται σε μόρια νερού που εξατμίστηκαν από τις γαλαρίες του  $\text{Na}^+\text{-MMT}$  στις υψηλές θερμοκρασίες, παρά σε από-παρεμβολή του πολυμερούς. Η θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε είναι πολύ υψηλότερη από το *LSCT* του *PNIPAAm* και η χρονική διάρκεια της θέρμανσης είναι αρκετά μεγάλη. Εντούτοις, δεν εμφανίζεται από-παρεμβολή ακόμη και σε αυτές τις συνθήκες, υποδηλώνοντας την ισχυρή αλληλεπίδραση πολυμερούς – επιφάνειας.



Σχήμα 5.27. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X του νανοϋβριδίου 80% Na<sup>+</sup>-MMT – 20% PNIPAAm.

Τέλος, εξετάστηκε η περίπτωση του συμπολυμερούς *PHEGMA*<sub>30</sub>-*PDEAEMA*<sub>30</sub>. Πρόκειται για ένα δισυσταδικό πολυμερές που αποτελείται από μια υδρόφοβη συστάδα *PHEGMA* η οποία παρουσιάζει την ιδιότητα του *LCST* και μια υδρόφοβη συστάδα *PDEAEMA*. Το πολυμερές αυτό επιλέχθηκε με σκοπό να εκμεταλλευτούμε την υδρόφοβη συστάδα του *PDEAEMA* η οποία ενισχύει τον άπολο χαρακτήρα του συμπολυμερούς και επομένως μπορεί να ενισχύσει την ασυμβατότητα ανάμεσα στο άπολο μόριο του συμπολυμερούς με το πολικό περιβάλλον στις γαλαρίες του πολυστρωματικού υλικού. Λόγω της αλληλεπίδρασης υδρόφοβων – υδρόφιλων αλληλεπιδράσεων το *LCST* του συμπολυμερούς μειώνεται σε σχέση με αυτό του *PHEGMA* και συνεπώς η θέρμανση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ηπιότερες συνθήκες, με σκοπό να μην εξατμιστούν τα ενδοστρωματικά μόρια του νερού. Το δείγμα θερμάνθηκε στους 40 °C για 1 ώρα, στους 60 °C για 1 ώρα και για 12 ώρες περίπου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση προσαρτημένου φούρνου.

## 5.5 Μεταβολή των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-στρωματικών επιφανειών



Σχήμα 5.28. *In situ* XRD μετρήσεις του νανοϋβριδίου 80%  $\text{Na}^+$ -MMT – 20% (PHEGMA<sub>30</sub> –b- PDEAEMA<sub>30</sub>). Οι εντάσεις στον Y-άξονα είναι μετατοπισμένες για λόγους ευκρίνειας.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.28, ούτε σε αυτή την περίπτωση συμβαίνει από-παρεμβολή του συμπολυμερούς, γεγονός που υποδηλώνει ότι υπερισχύουν οι πολικές αλληλεπιδράσεις στο συγκεκριμένο σύστημα και ο άπολος χαρακτήρας του συμπολυμερούς δεν επαρκεί για να το καταστήσει ασύμβατο με την πολική επιφάνεια.

Ένα επιχείρημα για τη μη από-παρεμβολή των πολυμερών που παρουσιάζουν την ιδιότητα του *LSCT*, είναι το γεγονός ότι πιθανώς το υδρόφιλο περιβάλλον στο εσωτερικό των γαλαριών δεν επαρκεί ώστε να προκαλέσει την αλλαγή της πολικότητας των παρεμβαλλομένων πολυμερών και κατά συνέπεια την ασυμβατότητα μεταξύ ενυδατωμένης επιφάνειας – υδρόφοβου πολυμερούς. Κατά τη διάρκεια της παρεμβολής μέσω διαλύματος, οι πολυμερικές αλυσίδες εκτοπίζουν μόρια διαλύτη από τον ενδοστρωματικό χώρο και το ερώτημα που τίθεται είναι, εάν η ποσότητα του νερού που απομένει ανάμεσα στα στρώματα του ανόργανου υλικού επαρκεί για την αλλαγή της συμπεριφοράς των πολυμερών. Επίσης, οι αλληλεπιδράσεις

πολυμερούς-ανόργανης πολυστρωματικής δομής έχουν σημαντική επίδραση στη μη από-παρεμβολή του πολυμερούς. Τα πολυμερή δεν παρεμβάλλονται ανάμεσα στις πυριτικές επιφάνειες μόνο λόγω της παρουσίας μορίων νερού αλλά περισσότερο λόγω των ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων με τις ίδιες τις επιφάνειες.

## 5.6 Πειραματικά αποτελέσματα οιωνεί-ελαστικής σκέδασης νετρονίων

Στη παρούσα εργασία η δυναμική πολυμερούς υπό περιορισμό μελετάται με ασύμφωνη οιωνεί-ελαστική σκέδαση και διηλεκτρική φασματοσκοπία. Το σύστημα για το οποίο μελετήθηκε η δυναμική αφορά το  $Na^+$ -*MMT*/*PEO*. Το συγκεκριμένο πολυμερές επιλέχθηκε διότι είναι το απλούστερο υδρόφιλο μόριο και δεν διαθέτει ογκώδεις πλευρικές αλυσίδες οι οποίες μπορεί να έχουν διαφορετική δυναμική από αυτή της κύριας αλυσίδας [78]. Το υδρόφιλο ανόργανο υλικό προτιμήθηκε από κάποιο οργανικά τροποποιημένο πολυστρωματικό υλικό λόγω της απουσίας των επιφανειοδραστικών αλυσίδων, οι οποίες επίσης παρουσιάζουν δυναμική. Επίσης, το πολυστρωματικό ανόργανο υλικό θερμάνθηκε στους 130 °C με σκοπό την εξάτμιση όσο το δυνατόν περισσότερων μορίων ενδοστρωματικού νερού.

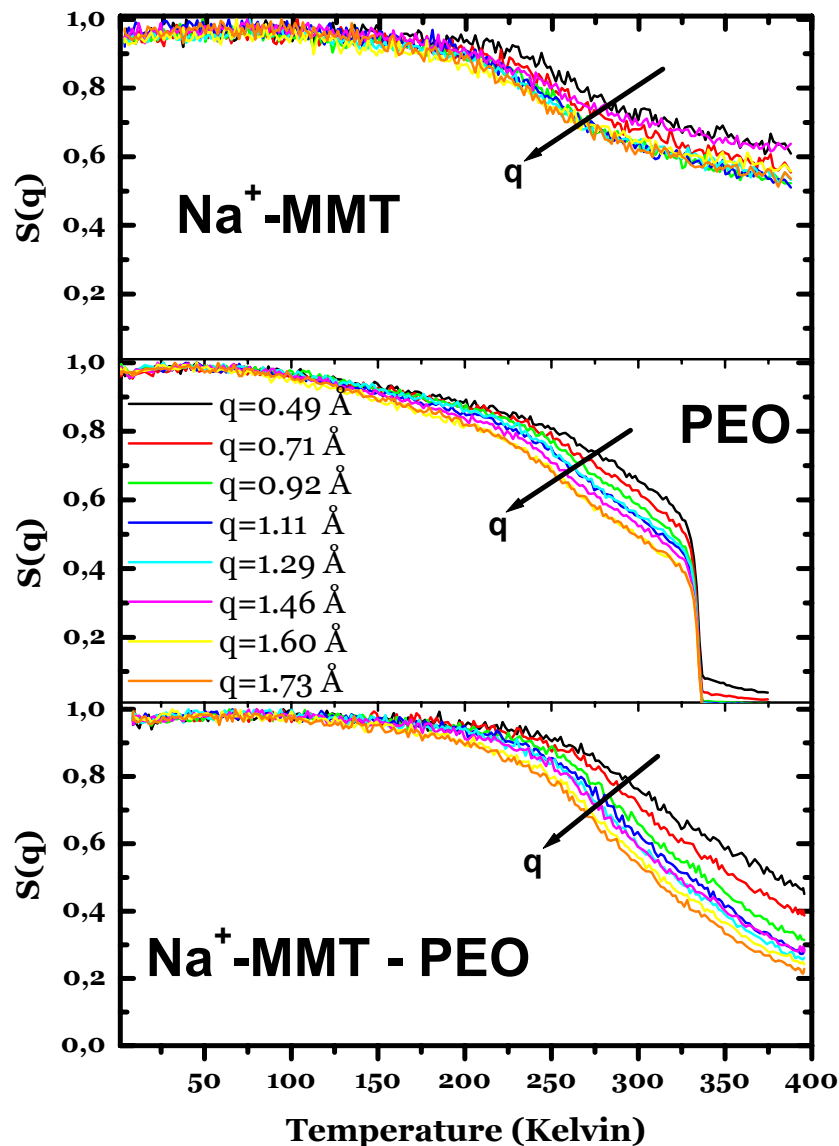
Η σύσταση του δείγματος ανόργανου υλικού – πολυμερούς είναι (70/30)%. Η σύσταση αυτή επιλέχθηκε διότι όλες οι αλυσίδες του πολυαιθυλενοξειδίου έχουν παρεμβληθεί ανάμεσα στα στρώματα του  $Na^+$ -*MMT* σχηματίζοντας δομή διπλοστοιβάδας με ενδοστρωματική απόσταση της τάξης των 18.1 Å. Η δομή αυτή έχει αποδειχθεί τόσο με μετρήσεις *XRD* όσο και με *DSC*, όπου στη συγκεκριμένη σύσταση δεν υπάρχει καμία θερμική μετάβαση και άρα δεν υπάρχει πολυμερές έξω από τις γαλαρίες (σχήματα 5.10, 5.11).

### 5.6.1 Ελαστικές μετρήσεις

Κατά τη διάρκεια των ελαστικών μετρήσεων, ανιχνεύονται μόνο τα ελαστικά σκεδαζόμενα νετρόνια, δηλαδή τα νετρόνια που σκεδάζονται από το δείγμα χωρίς να αλλάζει η ενέργειά τους και καταγράφεται η έντασή τους σε

## 5.6 Πειραματικά αποτελέσματα οιωνοί-ελαστικής σκέδασης νετρονίων

συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Αρχικά, επειδή το δείγμα είναι παγωμένο ( $T=2K$ ) η ελαστική ένταση αναμένεται μεγάλη. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η ελαστική ένταση μειώνεται λόγω της εμφάνισης διαφόρων ειδών κίνησης (περιστροφική, δονητική, μεταφορική). Η μείωση της έντασης δίνει πληροφορίες για τις κινήσεις σε κάθε δείγμα χωρίς ωστόσο να διευκρινίζεται η προέλευσή της. Τόσο το πολυμερές, το ανόργανο και το νανοσύνθετο υλικό μετρήθηκαν ελαστικά και τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 5.29.

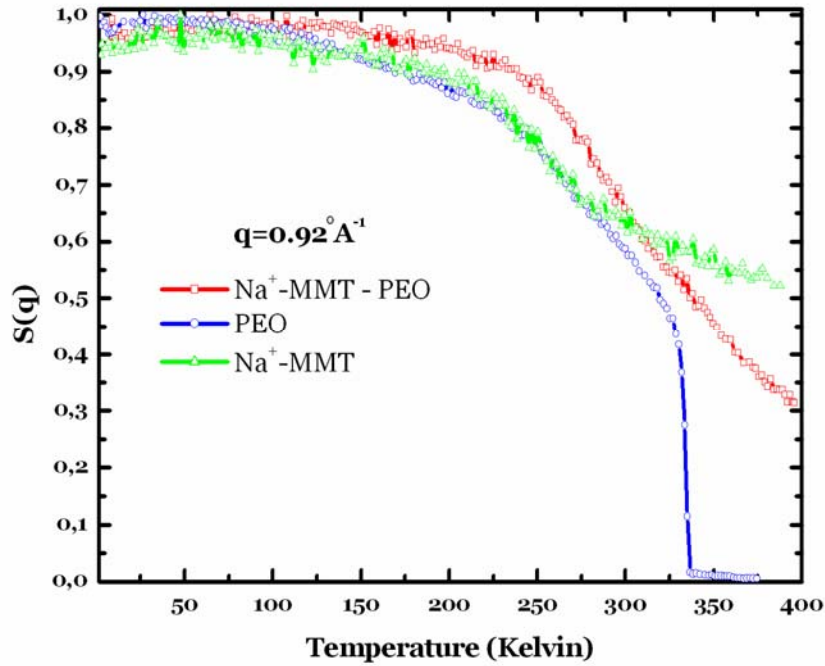


Σχήμα 5.29. Μετρήσεις της έντασης ελαστικά σκεδαζόμενων νετρονίων, του στεγνού  $Na^+$ -MMT, του PEO ( $M_w=100000 \text{ g/mol}$ ) και του νανοϋβριδίου 70%  $Na^+$ -MMT – 30% PEO.



Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.29, η ελαστική ένταση του πυριτικού υλικού μειώνεται σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 250K ως 380K. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην κίνηση των ενδοστρωματικών μορίων νερού που έχουν απομείνει από τη θέρμανση του δείγματος και αποτελούν την στοιβάδα ενυδάτωσης των κατιόντων νατρίου. Όσον αφορά το πολυμερές παρατηρείται μια σημαντική μείωση της ελαστικής έντασης που αρχίζει στους 220K περίπου, θερμοκρασία που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του *PEO*. Στη θερμοκρασία αυτή πιθανώς έχει αρχίσει να εμφανίζεται η τοπική δυναμική της πολυμερικής αλυσίδας και με αύξηση της θερμοκρασίας η κίνηση ορισμένων τμημάτων (*segments*) του *PEO* συνεισφέρει στην πτώση της έντασης. Το *PEO* είναι ημικρυσταλλικό πολυμερές και η κίνηση αυτή οφείλεται στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς. Στους 334K εμφανίζεται μια πολύ απότομη πτώση της ελαστικά σκεδαζόμενης έντασης, η οποία αντιστοιχεί ακριβώς στη θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς. Στο σημείο αυτό, η ένταση γίνεται σχεδόν μηδενική και όλα τα νετρόνια σκεδάζονται ανελαστικά από το δείγμα λόγω της κίνησης του πολυμερούς. Στο περιορισμένο σύστημα, υπάρχει μια μεγάλη πτώση της ελαστικής έντασης σε σύγκριση με την αντίστοιχη του πυριτικού υλικού, λόγω της έναρξης της κίνησης του πολυμερούς. Ωστόσο, δεν παρατηρείται πτώση έντασης που να οφείλεται στη τήξη του πολυμερούς μέσα στις γαλαρίες του ανόργανου υλικού, ενισχύοντας την άποψη ότι αυτό βρίσκεται σε άμορφη κατάσταση. Τα παραπάνω αποτελέσματα συνοψίζονται στο σχήμα 5.30, όπου μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους, οι εντάσεις του κάθε δείγματος.

## 5.6 Πειραματικά αποτελέσματα οιωνεί-ελαστικής σκέδασης νετρονίων



Σχήμα 5.30. Ελαστική ένταση σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και για τα τρία δείγματα σε  $q=0.92 \text{ \AA}^{-1}$ .

### 5.6.2 Μέση τετραγωνική μετατόπιση

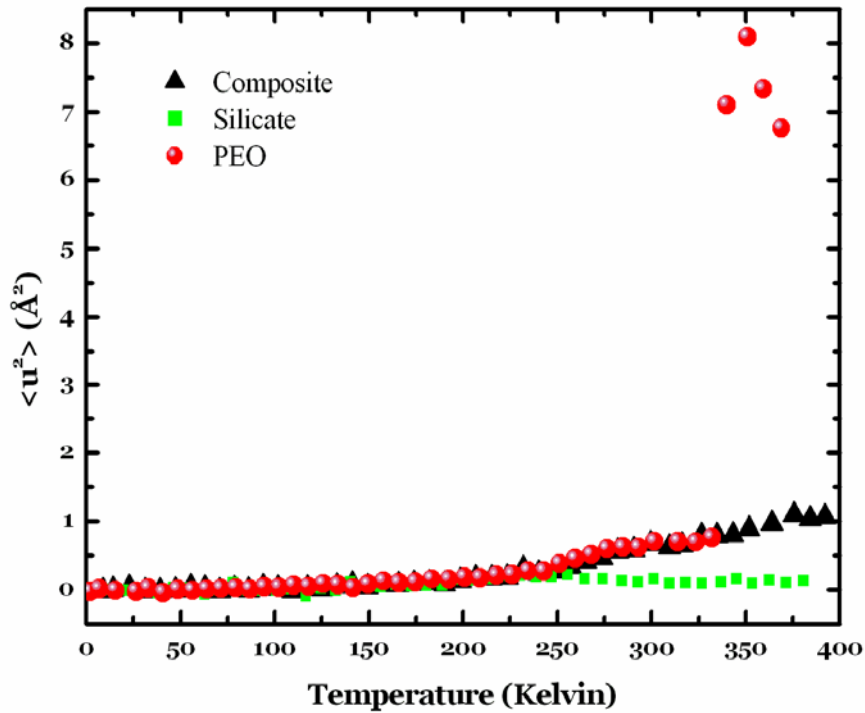
Η μέση τιμή της μετατόπισης εξάγεται από την ένταση των ελαστικά σκεδαζόμενων νετρονίων. Η ένταση  $I_0$  των ελαστικά σκεδαζόμενων νετρονίων λαμβάνεται από τη σχέση 5.1, για  $q=0$ .

$$I = I_0 \exp(-a \cdot q^2) \quad (5.1)$$

όπου  $a$  είναι η μέση τετραγωνική μετατόπιση. Η μέση τιμή της μετατόπισης εξάγεται από την κλίση της γραφικής παράστασης του  $\ln(I/I_0)$  σε συνάρτηση με το  $q^2$ , με την προσαρμογή ευθείων γραμμών, για κάθε θερμοκρασία. Η μέση τιμή του τετραγώνου της μετατόπισης συνδέεται με το  $a$ , με τη σχέση:

$$\alpha = \frac{I}{6} \langle u^2 \rangle \quad (5.2)$$

Όμως, σε μεγάλες θερμοκρασίες όταν λαμβάνουν χώρα και άλλου είδους κινήσεις, η προσαρμογή των ευθείων γραμμών στις τιμές της έντασης δεν είναι πλέον έγκυρες [78].



Σχήμα 5.31. Μέση τετραγωνική μετατόπιση σε σχέση με τη θερμοκρασία.

Από το σχήμα 5.31, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το νανοσύνθετο υλικό και το πολυμερές έχουν παρόμοιες τιμές μέσης μετατόπισης μέχρι τη θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς. Σε υψηλότερη θερμοκρασία, το πολυμερές παρουσιάζει πολύ μεγάλες τιμές τετραγωνικής μετατόπισης. Αντίθετα, οι τιμές της μέσης μετατόπισης για το πυριτικό υλικό έχουν μηδενικές σχεδόν τιμές για όλο το εύρος των θερμοκρασιών, γεγονός που οφείλεται στο ότι το σύστημα δεν παρουσιάζει δυναμική.

## 5.6 Πειραματικά αποτελέσματα οιωνεί-ελαστικής σκέδασης νετρονίων

### 5.6.3 Ανελαστικές μετρήσεις

Από τα διαγράμματα των ελαστικών μετρήσεων αποφασίστηκαν οι θερμοκρασίες στις οποίες θα πραγματοποιηθούν οι ανελαστικές μετρήσεις.

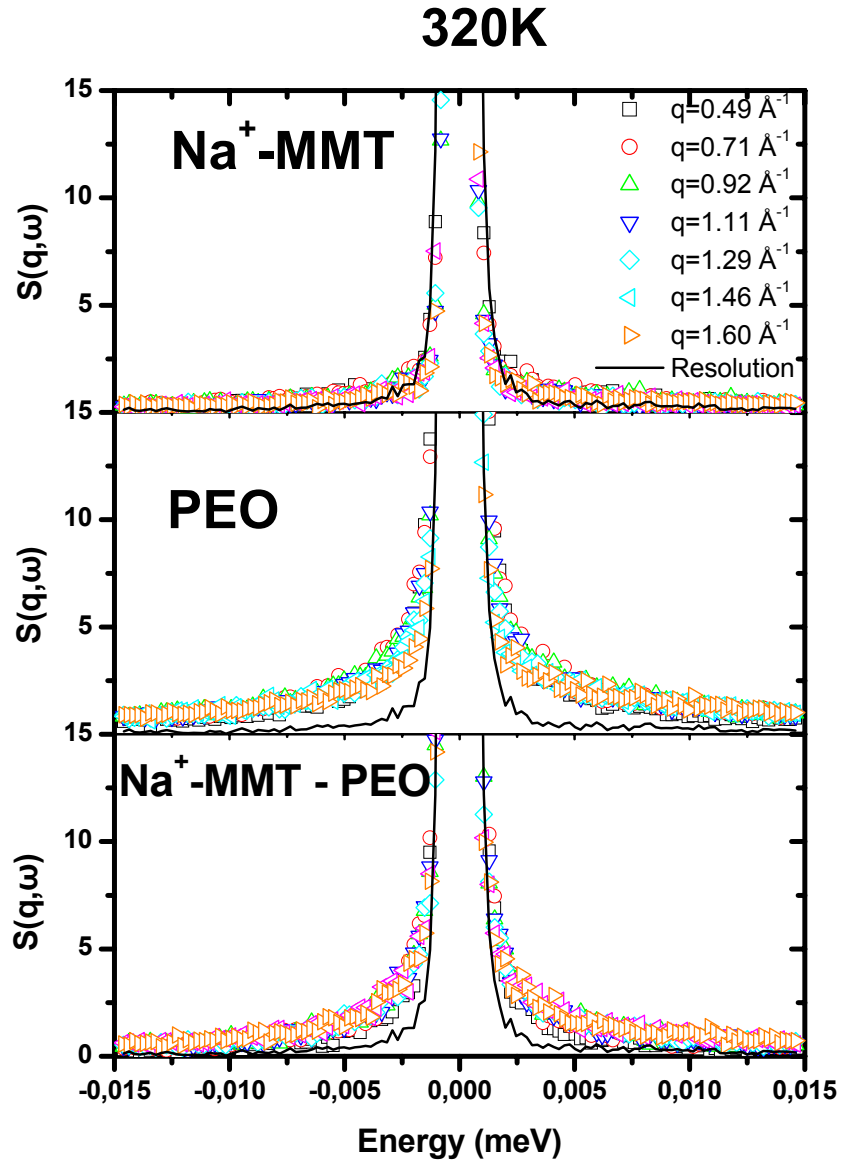
	Na <sup>+</sup> -MMT/PEO	Na <sup>+</sup> -MMT	PEO
Temperature	300K	320K	300K
	320K	345K	320K
	345K	-	345K
	380K	-	-

Πίνακας 5.2. Θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν ανελαστικές μετρήσεις για τα τρία δείγματα.

Πρώτα, εξετάστηκε η εξάρτηση από το  $q$  των δειγμάτων. Όπως έχει προαναφερθεί το  $q$  είναι αντιστρόφως ανάλογο με την απόσταση. Η μεγάλης κλίμακας δομή του δείγματος για την διερεύνηση του απαιτεί πολύ μικρές τιμές του  $q$  και αντίστροφα μικρής κλίμακας δομή παρατηρείται μέσω μεγάλων τιμών  $q$ .

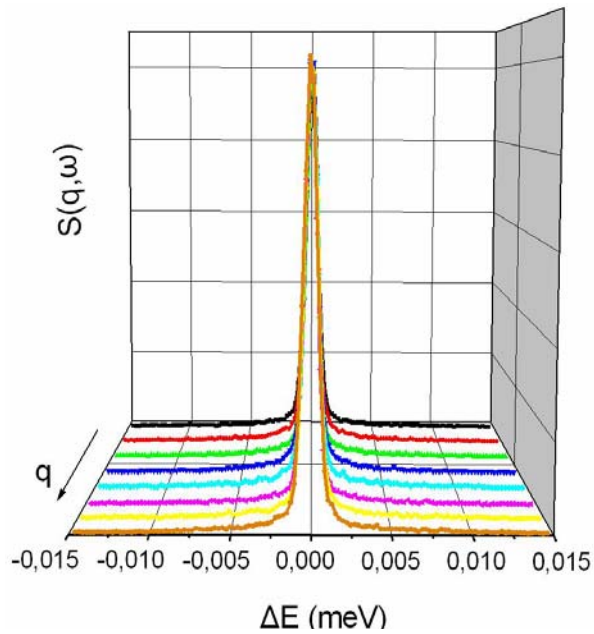
Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.32, για το ανόργανο υλικό δεν υπάρχει εξάρτηση από το  $q$ , όταν το δείγμα θερμαίνεται στους 320K. Επίσης γίνεται αντιληπτό ότι στη συγκεκριμένη θερμοκρασία δεν υπάρχει καθόλου οποιασδήποτε μορφής κίνησης αφού το φάσμα της διακριτικής ικανότητας του οργάνου μετρημένο στους 2K, συμπίπτει με το φάσμα του Na<sup>+</sup>-MMT για όλα τα  $q$ . Όσον αφορά τα φάσματα του PEO, φαίνεται να υπάρχει ασθενής εξάρτηση από το  $q$ , όπου σε μικρές τιμές  $q$  η κίνηση είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με τις μεγάλες τιμές  $q$ , όπως φαίνεται από το εύρος των πτερύγων. Επίσης τα φάσματα του νανοσύνθετου υλικού παρουσιάζουν ασθενέστερη εξάρτηση από το  $q$  σε σχέση με τα αντίστοιχα του PEO αλλά στις μικρές τιμές  $q$  εμφανίζεται μικρότερη κίνηση.

Η ασθενής εξάρτηση από το  $q$ , του νανοϋβριδίου διαπιστώνεται και από τα φάσματα του υλικού στη μεγαλύτερη θερμοκρασία των 345K (σχήμα 5.33).



Σχήμα 5.32. Ασύμφωνος παράγοντας δομής σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ενέργειας των σκεδαζόμενων νετρονίων, για διάφορες τιμές του  $q$ .

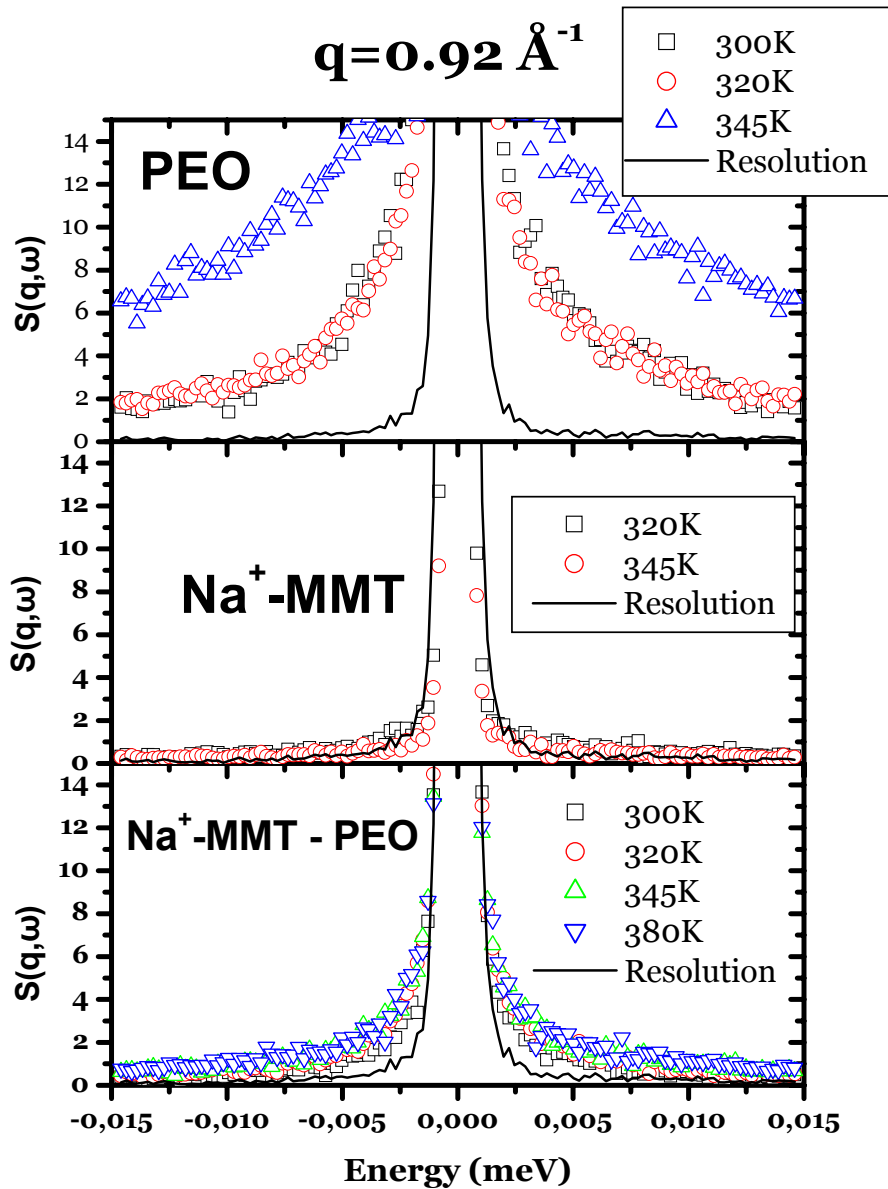
## 5.6 Πειραματικά αποτελέσματα οιωνεί-ελαστικής σκέδασης νετρονίων



Σχήμα 5.33. Τρισδιάστατη γραφική παράσταση του παράγοντα δομής σαν συνάρτηση της ανταλλαγής ενέργειας των σκεδαζόμενων νετρονίων με το δείγμα και του  $q$ , για το νανοσύνθετο υλικό  $Na^+$ - $MMT$  –  $PEO$  στους  $345K$ .

### 5.6.4 Θερμοκρασιακή εξάρτηση των δειγμάτων

Στη συνέχεια εξετάστηκε η θερμοκρασιακή εξάρτηση του δυναμικού παράγοντα δομής των δειγμάτων. Από το σχήμα 5.34, εξάγεται το συμπέρασμα ότι υπάρχει ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση για το πολυμερές. Όσο μεγαλώνει η θερμοκρασία τόσο διαπλατύνονται οι πτέρυγες και στη θερμοκρασία άνω του σημείου τήξης παρατηρείται σχεδόν μόνο ανελαστική συνεισφορά στο φάσμα του υλικού, λόγω της μεγάλης κίνησης των τμημάτων του. Αντίθετα, για το  $Na^+$ - $MMT$ , όπως αναμενόταν δεν υπάρχει θερμοκρασιακή εξάρτηση του δυναμικού παράγοντα δομής καθώς δεν υπάρχει κίνηση στο υλικό αυτό. Όσον αφορά το νανοσύνθετο υλικό, παρατηρείται ασθενής θερμοκρασιακή εξάρτηση της δυναμικής του υλικού.

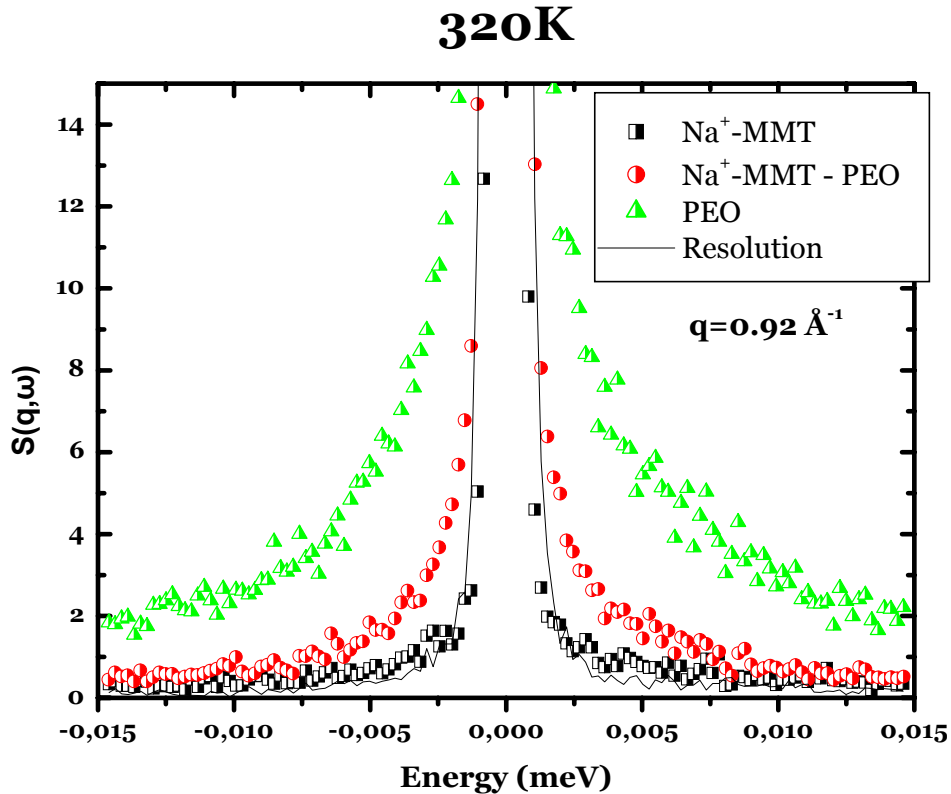


Σχήμα 5.34. Θερμοκρασιακή εξάρτηση του δυναμικού παράγοντα δομής σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ενέργειας και για τα τρία δείγματα.

Επίσης, μπορεί να συγκριθεί ο δυναμικός παράγοντας δομής σε μια θερμοκρασία και για τα τρία δείγματα. Όπως γίνεται φανερό από το σχήμα 5.35, το *PEO* στους 320K εμφανίζει γρηγορότερη κίνηση σε σχέση με το νανοϋβρίδιο και την πυριτική επιφάνεια. Η πυριτική επιφάνεια δεν εμφανίζει καθόλου δυναμική ενώ το νανοςύνθετο υλικό εμφανίζει δυναμική που οφείλεται στην κίνηση του περιορισμένου πολυμερούς και η οποία εμφανίζεται αργότερη από την αντίστοιχη του ελεύθερου πολυμερούς. Η συμπεριφορά αυτή ενισχύεται με αύξηση της θερμοκρασίας στους 345K, όπου

## 5.6 Πειραματικά αποτελέσματα οιωνοί-ελαστικής σκέδασης νετρονίων

η δυναμική του πολυμερούς γίνεται πολύ γρηγορότερη από τους χρόνους που μπορεί να μετρήσει η συγκεκριμένη τεχνική.



Σχήμα 5.35. Γραφική παράσταση του δυναμικού παράγοντα δομής σε συνάρτηση με την μεταβολή της ενέργειας και για τα τρία δείγματα σε θερμοκρασία 320K και σε  $q=0.92 \text{ \AA}^{-1}$ .

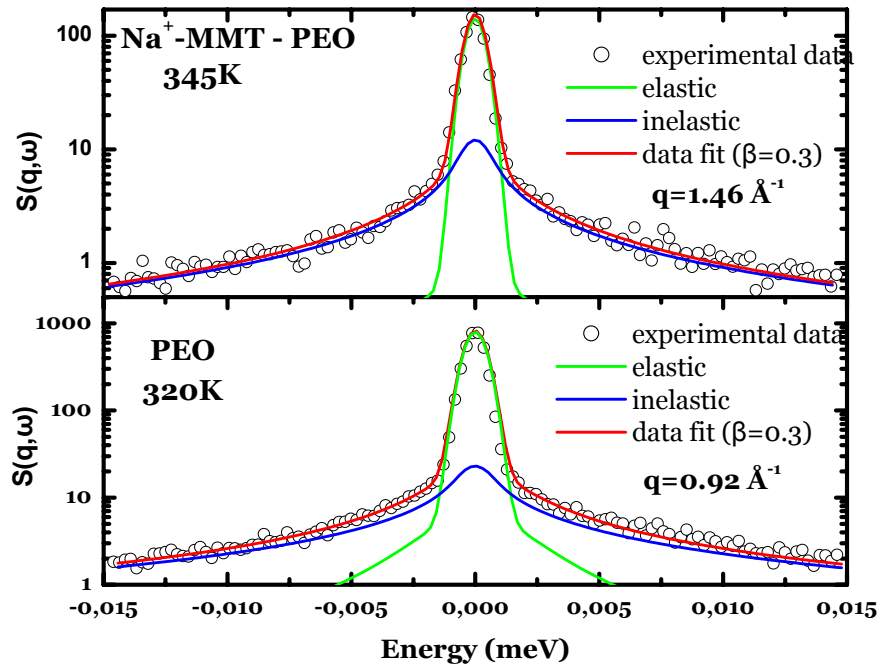
### 5.6.5 Ανάλυση πειραματικών δεδομένων

Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων περιλαμβάνει την προσαρμογή των φασμάτων που ελήφθησαν σε θερμοκρασίες κοντά στο απόλυτο μηδέν και ορίζουν τη διακριτική ικανότητα του οργάνου, με μια συνάρτηση  $R(q, \omega)$ , η οποία αποτελεί συνδυασμό των συναρτήσεων *Gaussian* και *Lorentzian* (περίπου 5% *Lorentzian* και 95% *Gaussian*). Ο μετασχηματισμός Fourier του συνδυασμού αυτών των συναρτήσεων στο πεδίο του χρόνου πολλαπλασιάστηκε (συνέλιξη) με μια συνάρτηση *Kolhrausch-Williams-Watts* (*KWW*)  $\exp[-((t/\tau)^\beta)]$ , όπου  $\beta$  είναι μια ανεξάρτητη παράμετρος η οποία χρησιμοποιείται για την εξαγωγή καλύτερων προσαρμογών στα πειραματικά δεδομένα [79]. Η συνολική εξίσωση που χρησιμοποιείται για την προσαρμογή και την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων είναι η εξής:



$$S_{exp}(q, \omega) = A_1(q) \left( A_2(q)R(q, \omega) + [1 - A_2(q)] \frac{1}{\pi} \mathbf{FT} \left\{ \exp\left(- (t/\tau_{KWW})^\beta\right) R(q, t) \right\} \right) \quad (5.3)$$

Ουσιαστικά, η παραπάνω εξίσωση είναι μια υπέρθεση μιας συνιστώσας που αφορά την ελαστική σκέδαση και μιας συνιστώσας που αφορά την ανελαστική σκέδαση. Ο πρώτος όρος της παρένθεσης είναι ουσιαστικά η προσαρμογή του φάσματος διακριτικής ικανότητας και ο δεύτερος όρος προσαρμόζει τις πτέρυγες των πειραματικών δεδομένων με μια *KWW* συνάρτηση. Η ολική συνάρτηση πολλαπλασιάζεται με έναν παράγοντα  $A_1$ . Η καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων λαμβάνεται για  $\beta=0.3$ , 0.4 και 0.5. Ένα παράδειγμα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων φαίνεται στο σχήμα 5.36, όπου οι ανοιχτοί κύκλοι συμβολίζουν τα πειραματικά δεδομένα. Η κόκκινη γραμμή αναπαριστά την ολική προσαρμογή των δεδομένων στην εξίσωση 5.3. Η ελαστική συνεισφορά στην ολική προσαρμογή φαίνεται από την πράσινη γραμμή, ενώ η ανελαστική συνεισφορά φαίνεται από την μπλε γραμμή.



Σχήμα 5.36. Φάσματα οιωνεί-ελαστικής σκέδασης νετρονίων του νανοσύνθετου υλικού και του πολυμερούς. Η προσαρμογή τους έγινε μέσω της εξίσωσης 5.3

Η εξίσωση 5.3 προσαρμόζει πολύ καλά τα πειραματικά δεδομένα. Μόνο στην μέτρηση του *PEO* στους 345K, η προσαρμογή δεν ήταν επιτυχής διότι τα

## 5.6 Πειραματικά αποτελέσματα οιωνεί-ελαστικής σκέδασης νετρονίων

πειραματικά δεδομένα στην θερμοκρασία αυτή, είναι μόνο ένα φαρδύ υπόβαθρο, πράγμα που σημαίνει ότι δεν υπάρχει ελαστική σκέδαση αλλά και ότι όλες οι άλλες κινήσεις είναι πολύ γρήγορες.

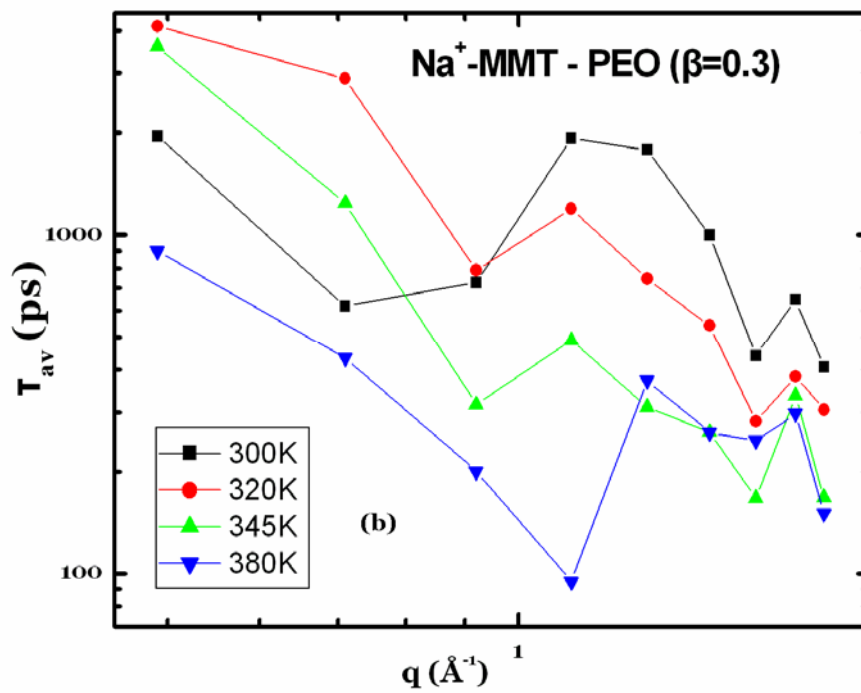
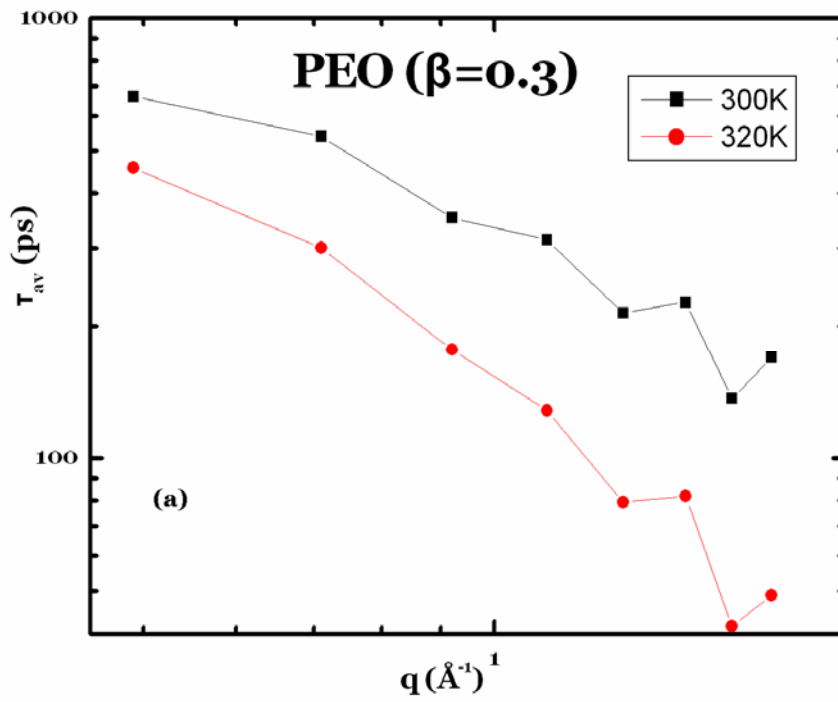
### 5.6.6 Μέσος χρόνος αποκατάστασης

Ο χρόνος αποκατάστασης ( $\tau_{KWW}$ ) των τμημάτων της αλυσίδας εξάγεται από την εξίσωση 5.3 για διάφορα  $\beta$ , για όλες σχεδόν τις τιμές του  $q$ . Ο μέσος χρόνος αποκατάστασης προέρχεται από την εξίσωση

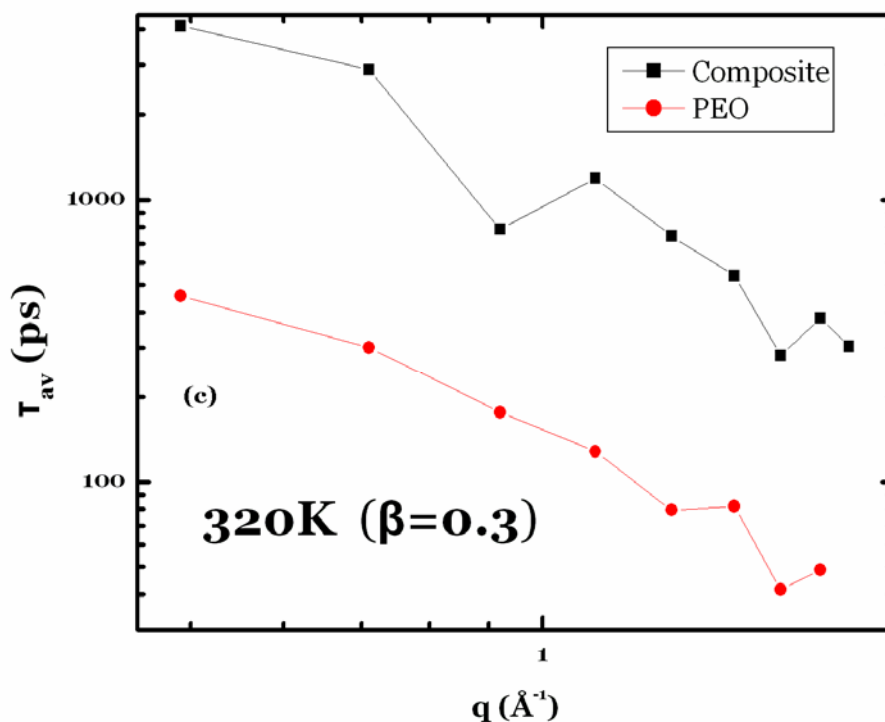
$$\tau_{av} = \frac{\tau_{KWW}}{\beta} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (5.4)$$

όπου για  $\beta=0.3, 0.4, 0.5$ , η συνάρτηση  $\Gamma$  ισούται με 2.77, 1.33 και 1 αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται από τα γραφήματα του σχήματος 5.37, το *PEO* στη μεγαλύτερη θερμοκρασία έχει γρηγορότερους χρόνους αποκατάστασης σε σχέση με την μικρότερη θερμοκρασία. Η δυναμική του πολυμερούς στους 320K είναι κατά μέσο όρο 2.5 φορές γρηγορότερη σε σχέση με την αντίστοιχη στους 300K. Η συνολική εικόνα των χρόνων αποκατάστασης του πολυμερούς δείχνουν τόσο θερμοκρασιακή αλλά και εξάρτηση από το  $q$ . Η ποσοτική εξάρτηση από το  $q$  εξάγεται με την προσαρμογή ευθείας γραμμής στο γράφημα των χρόνων αποκατάστασης σε συνάρτηση με το  $q$ . Η κλίση της ευθείας για τους χρόνους αποκατάστασης του *PEO* μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η εικόνα που παρατηρείται για τους χρόνους αποκατάστασης του νανοςύνθετου υλικού είναι πολύπλοκη. Όπως προαναφέρθηκε, από τα φάσματα του υλικού αυτού δεν προκύπτει ισχυρή θερμοκρασιακή ή εξάρτηση από το  $q$ , γεγονός το οποίο αντανακλάται στους χρόνους αποκατάστασης, δίνοντας μια πολύπλοκη εικόνα. Από τη σύγκριση των χρόνων αποκατάστασης του νανοςύνθετου υλικού και του πολυμερούς προκύπτει ότι το *PEO* είναι κατά μέσο όρο 7.5 φορές γρηγορότερο από το περιορισμένο πολυμερές για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία και τιμή του  $\beta$ . Οι τιμές των χρόνων αποκατάστασης του πυριτικού υλικού δεν περιλαμβάνονται στα γραφήματα διότι κατά πάσα πιθανότητα οφείλονται στη δυναμική των ενδοστρωματικών μορίων νερού αλλά όχι σε ολόκληρο το υλικό, το οποίο δεν εμφανίζει καθόλου δυναμική όπως παρατηρείται από τα φάσματα οιωνεί-ελαστικής σκέδασης νετρονίων.



## 5.7 Πειραματικά αποτελέσματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας



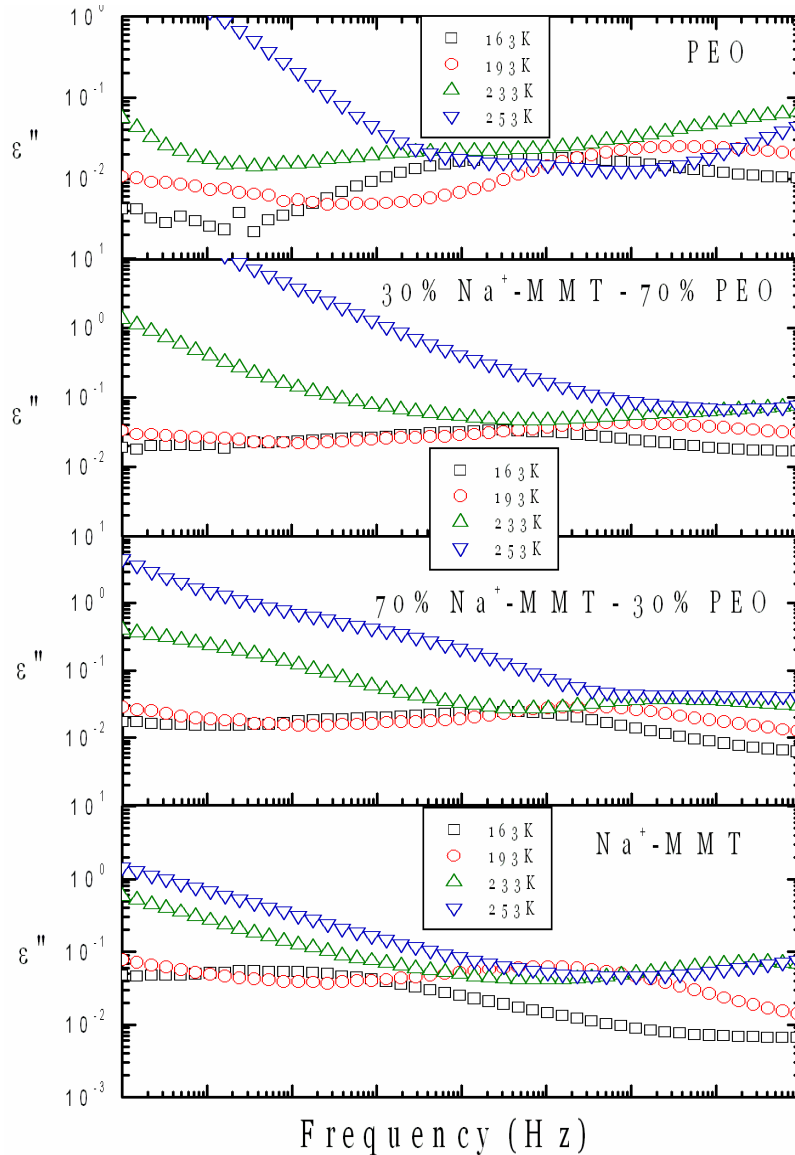
Σχήμα 5.37. Χρόνοι αποκατάστασης για το πολυμερές (a) και το νανοσύνθετο υλικό (b) σε συνάρτηση με το κυματοδιάνυσμα  $q$ . Ακολουθεί η σύγκριση των χρόνων αποκατάστασης μεταξύ των δύο συστατικών μεταξύ τους (c).

## 5.7 Πειραματικά αποτελέσματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

Με διηλεκτρική φασματοσκοπία μελετήθηκαν κυρίως δύο δείγματα νανοσύνθετου υλικού, το 70%  $Na^+$ - $MMT$  – 30%  $PEO$  και το 30%  $Na^+$ - $MMT$  – 70%  $PEO$ . Τα δείγματα έχουν παρασκευαστεί μέσω τήξης και όσον αφορά το πρώτο, όλη η ποσότητα του πολυμερούς έχει παρεμβληθεί ανάμεσα στα στρώματα του ανόργανου υλικού, ενώ στο δεύτερο το πολυμερές έχει γεμίσει τα διαστρωματικά κενά και υπάρχει παρουσία πολυμερούς και έξω από τις γαλαρίες.

Από το σχήμα 5.38, για το  $PEO$ , στους 163K εμφανίζεται η ύπαρξη μιας  $\beta$ -διαδικασίας, η οποία μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες με αύξηση της θερμοκρασίας. Στους 233K παρατηρείται διαδικασία η οποία οφείλεται πιθανώς σε δυναμική τμημάτων (*segmental*) του πολυμερούς και γίνεται γρηγορότερη στους 253K. Όσον αφορά τα νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Στις δύο χαμηλές θερμοκρασίες, υπάρχει μικρή θερμοκρασιακή εξάρτηση της  $\beta$ -διαδικασίας, ενώ στις δύο υψηλότερες

θερμοκρασίες πιθανώς υπάρχουν πολλαπλές διαδικασίες αποκατάστασης. Από τα διαγράμματα του πυριτικού υλικού συμπεραίνεται ότι δεν υπάρχει κάποια διαδικασία που να οφείλεται σε τοπικής κλίμακα δυναμική στη συχνότητα και τη θερμοκρασία που συναντάται για το *PEO*.

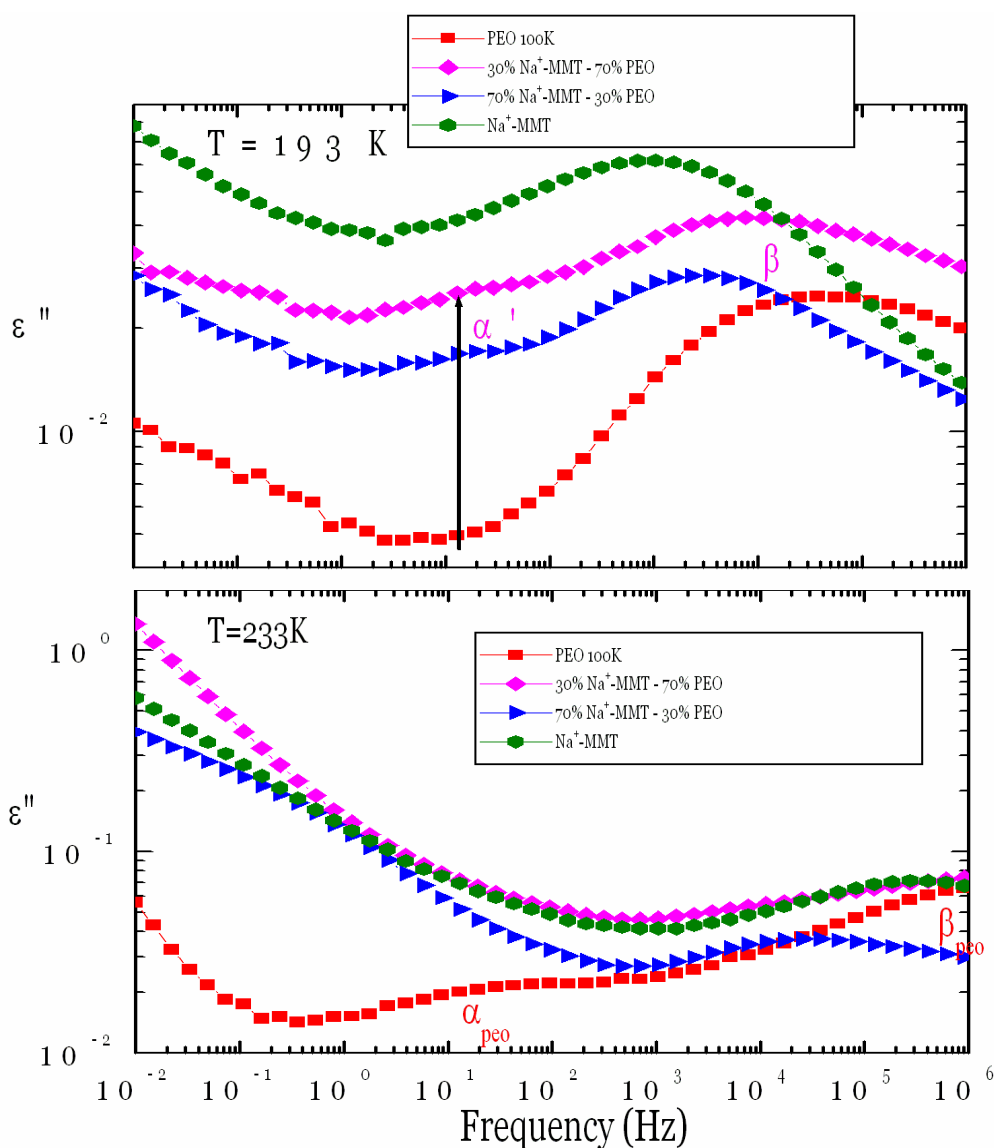


Σχήμα 5.38. Γραφική παράσταση του  $\epsilon''$  σαν συνάρτηση της συχνότητας για ένα εύρος θερμοκρασιών και για διαφορετικά δείγματα.

Στο σχήμα 5.39, παρουσιάζονται για δύο θερμοκρασίες η σύγκριση των διαγραμμάτων του φανταστικού μέρους της μιγαδικής διηλεκτρικής διαπερατότητας σε συνάρτηση με τη συχνότητα, για όλα τα υλικά, σε δύο θερμοκρασίες, χαμηλότερα και υψηλότερα από το  $T_g$  του *PEO*. Στους 193K,

## 5.7 Πειραματικά αποτελέσματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

διακρίνεται για το *PEO* μια  $\beta$ -διαδικασία αποκατάστασης, η οποία εμφανίζεται και στα δύο νανοσύνθετα υλικά αλλά με περισσότερη έμφαση στο 30%  $\text{Na}^+\text{-MMT}$  - 70% *PEO*, λόγω της ποσότητας του πολυμερούς που βρίσκεται έξω από τις γαλαρίες του ανόργανου υλικού. Επίσης, στα διαγράμματα των νανοσύνθετων υλικών εμφανίζεται μια πιο αργή  $\alpha'$ -διαδικασία αποκατάστασης σε συχνότητα που δεν παρουσιάζεται κάποια διαδικασία για το πολυμερές. Στους 233K, θερμοκρασία υψηλότερη από  $T_g$  του πολυμερούς, εμφανίζεται για το *PEO*, η  $\alpha$ -διαδικασία αποκατάστασης, η οποία φαίνεται να υπάρχει στο υβρίδιο που περιέχει 70% *PEO* αλλά όχι σε αυτό με 30% πολυμερές.



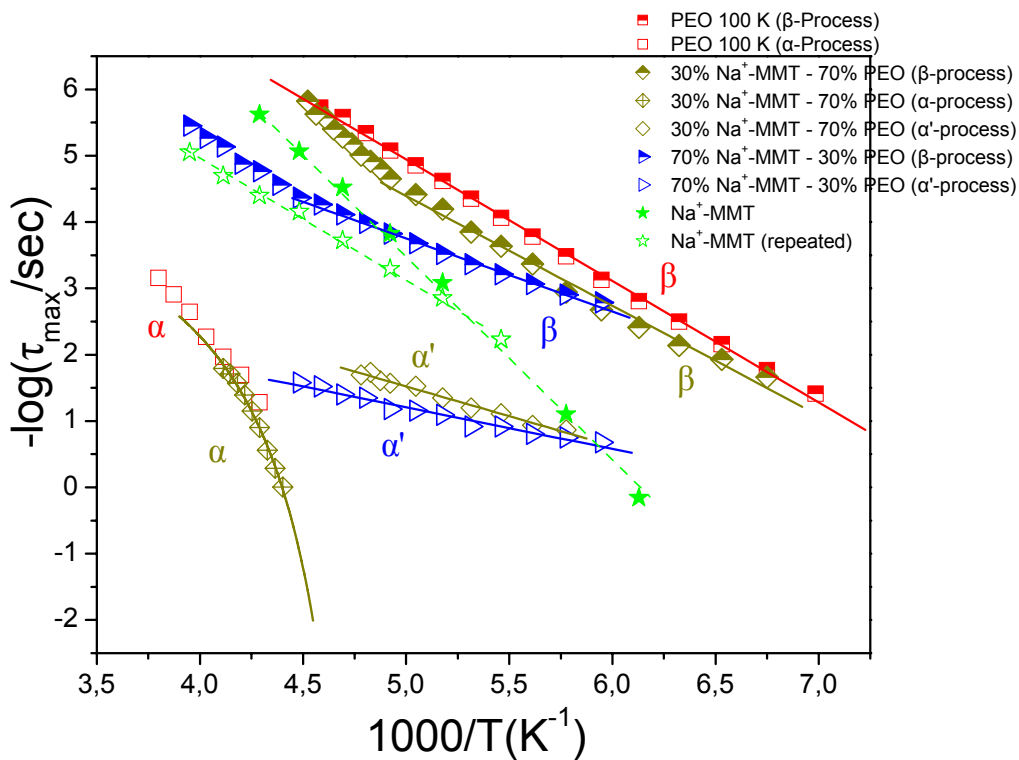
Σχήμα 5.39. Γραφική παράσταση του  $\epsilon''$  σαν συνάρτηση της συχνότητας για δύο συγκεκριμένες θερμοκρασίες, για όλα τα δείγματα.

### 5.7.1 Ανάλυση πειραματικών δεδομένων

Από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων προκύπτει η γραφική παράσταση της εξάρτησης των χρόνων αποκατάστασης από την θερμοκρασία για τις διαφορετικές κινήσεις. Ο χρόνος  $\tau_{max}$  αντιστοιχεί στο μέγιστο της καμπύλης του  $\varepsilon''$  και διαφέρει από τον χρόνο  $\tau_{HN}$  που λαμβάνεται από το μέγιστο της συνάρτησης *Havriliac-Negami*. Ο χρόνος  $\tau_{max}$  ορίζεται από τη σχέση

$$\tau_{max} = \tau_{HN} \left[ \frac{\sin(\pi\alpha / 2(\gamma + 1))}{\sin(\pi\alpha\gamma / 2(\gamma + 1))} \right]^{-1/\alpha}$$

όπου  $\alpha$  και  $\gamma$  είναι χαρακτηριστικές παράμετροι που περιγράφουν τη συμμετρική και την ασύμμετρη διαπλάτυνση του φάσματος, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.40. Εξάρτηση των χρόνων αποκατάστασης από τη θερμοκρασία για διαφορετικές κινήσεις. Σχετικά με το  $\text{Na}^+$ -MMT, πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις για διαφορετικά ποσοστά υγρασίας.

## 5.7 Πειραματικά αποτελέσματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.40, το *PEO* παρουσιάζει πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $1000/T_g \approx 4.8$ ) τοπικής κλίμακας δυναμική της πολυμερικής αλυσίδας με ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση ( $\alpha$ -διαδικασία), ενώ κάτω από το  $T_g$  εμφανίζει την  $\beta$ -διαδικασία αποκατάστασης. Το νανοσύνθετο υλικό 70%  $Na^+$ -*MMT* – 30% *PEO* εμφανίζει επίσης, δύο ειδών κινήσεις. Η κίνηση των τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας ( $\alpha'$ -διαδικασία) υπό τον περιορισμό των επιφανειών του ανόργανου υλικού, παρουσιάζει γρήγορη δυναμική κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του *PEO*, με ασθενή θερμοκρασιακή εξάρτηση. Επίσης, κάτω από το  $T_g$  του πολυμερούς, εμφανίζεται η τοπικής κλίμακα κίνηση. Όσον αφορά το νανοϋβρίδιο 30%  $Na^+$ -*MMT* – 70% *PEO*, παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με το αντίστροφης αναλογίας υλικό, με την διαφορά της ύπαρξης μιας επιπλέον κίνησης ( $\alpha$ -διαδικασία) που συμπίπτει με την αντίστοιχη του πολυμερούς που βρίσκεται έξω από τις γαλαρίες της πολυστρωματικής ανόργανης δομής. Οι χρόνοι αποκατάστασης του πυριτικού υλικού με διαφορετικά ποσοστά υγρασίας, αποκαλύπτουν την περιοχή αποκατάστασης του ενδοστρωματικού νερού, η οποία βρίσκεται ανάμεσα στα σημεία των αντίστοιχων χρόνων. Οι γραμμές που φαίνονται στο σχήμα 5.40 είναι προσαρμογή με την εξίσωση *Vogel-Fulcher-Tamman (VFT)*,  $-\log\tau = -\log\tau_0 - B/(T - T_0)$ , όπου  $\tau_0$  ο μικροσκοπικός χρόνος και  $T_0$  η θερμοκρασία *Vogel*, για την  $\alpha$  διαδικασία αποκατάστασης και με την εξίσωση *Arrhenius*  $\tau = \tau_0 \exp(-E_a/K_B T)$ , όπου  $E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης, για τις  $\alpha'$  και  $\beta$  διαδικασίες αποκατάστασης.

Η ύπαρξη γρήγορης δυναμικής σε μικρότερες θερμοκρασίες από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, έχει παρατηρηθεί και σε άλλα συστήματα, όπως για το *PMPS* που βρίσκεται περιορισμένο ανάμεσα σε επιφάνειες οργανικά τροποποιημένου πηλού [80]. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μικρή τιμή του χαρακτηριστικού μήκους  $\xi$ , η οποία δεν μπορεί να αυξηθεί όταν ένα πολυμερές βρίσκεται εξαιρετικά περιορισμένο, όπως συμβαίνει στο σύστημα  $Na^+$ -*MMT/PEO*. Όταν ένα πολυμερές δεν βρίσκεται υπό περιορισμό, με αύξηση της θερμοκρασίας αρκεί ένας μικρός αριθμός συνεργατικών περιοχών για να ‘μεταδοθεί’ η κίνηση, δηλαδή μικρή τιμή του χαρακτηριστικού μήκους  $\xi$ . Καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, η τιμή του  $\xi$  μεγαλώνει και γίνεται άπειρη κοντά στο  $T_g$  του πολυμερούς. Όμως, στο



συγκεκριμένο σύστημα, το πολυμερές είναι περιορισμένο σε μια απόσταση 0.8 nm περίπου, με αποτέλεσμα με τη μείωση της θερμοκρασίας το  $\xi$  να μην μπορεί να υπερβεί την τιμή της ενδοστρωματικής απόστασης  $d$ , γεγονός το οποίο οδηγεί στην ύπαρξη γρήγορης δυναμικής σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από το  $T_g$  του *PEO*.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### Συμπεράσματα και μελλοντική εργασία

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η δομή και η δυναμική νανοσύνθετων υλικών πολυμερούς – ανόργανου υλικού, με στόχο την κατανόηση των αλληλεπιδράσεων των δύο συστατικών και τη δυνατότητα σχεδιασμού του επιθυμητού υλικού. Ειδικότερα, όσον αφορά τη δομή των νανοϋβριδίων πραγματοποιήθηκε η σύγκριση μεταξύ δύο διαφορετικών μεθόδων παρασκευής, από διάλυμα και τήγμα. Τα αποτελέσματα από τη σύγκριση αυτή, είναι διαφορετικά για κάθε σύστημα. Όπως δείχθηκε, τα υδρόφιλα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν, σχηματίζουν νανοσύνθετα υλικά με δομή παρεμβολής με τα ανόργανα υλικά, από διάλυμα στις ίδιες συστάσεις. Ωστόσο, μέσω τήξης δεν επιτυγχάνεται η παρεμβολή όλων των πολυμερών όπως συμβαίνει μέσω διαλύματος. Τα νανοϋβρίδια  $Na^+$ -*MMT*/*PNIPAAm* συντίθενται από τήγμα αλλά δεν συμβαίνει το ίδιο για τα υπόλοιπα πολυμερή, για την ίδια μέθοδο παρασκευής. Επομένως, το κάθε σύστημα λόγω των διαφορετικών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ πολυμερούς και ανόργανου πολυστρωματικού υλικού, παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά. Παρότι, η υδροφιλικότητα είναι ένα κοινό χαρακτηριστικό των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν, σε νανοσκοπικό επίπεδο, οι αλληλεπιδράσεις τους αποδεικνύεται ότι βασίζονται στα μοριακά χαρακτηριστικά του κάθε πολυμερούς.

Οι αλληλεπιδράσεις του κάθε συστήματος έχουν καθοριστικό ρόλο στη δομή των νανοσύνθετων υλικών καθώς μεταβάλλεται η σύστασή τους. Όπως δείχθηκε, η τελική δομή των νανοϋβριδίων που παρασκευάζονται, είτε από διάλυμα είτε από τήγμα, με ανάμειξη *PEO* και ανόργανου πολυστρωματικού υλικού, αποτελείται από διπλοστοιβάδες, αποτέλεσμα το οποίο συμφωνεί τόσο με άλλες πειραματικές εργασίες όσο και με υπολογιστικές προσομοιώσεις. Ωστόσο, σε χαμηλές συγκεντρώσεις πολυμερούς παρατηρείται η συνύπαρξη μονοστοιβάδων και διπλοστοιβάδων και για τις δύο μεθόδους παρεμβολής, αλλά σε διαφορετικά ποσοστά *PEO*. Στα δύο άλλα συστήματα που μελετήθηκε η επίδραση της σύστασης στη δομή των

νανοϋβριδίων, η συμπεριφορά τους είναι τελείως διαφορετική. Η αύξηση της ενδοστρωματικής απόστασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του πολυμερούς. Σε μεγάλη ποσότητα πολυμερούς, λαμβάνεται και για τα δύο συστήματα διεσπαρμένη δομή. Επομένως, στα νανοϋβρίδια αυτά, οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – στρωματικής πυριτικής επιφάνειας είναι πολύ ευνοϊκές. Το γεγονός αυτό, ενδέχεται να οφείλεται και στην παρουσία πολικών πλευρικών ομάδων στις πολυμερικές αλυσίδες, που προσφέρουν περισσότερα κέντρα αλληλεπίδρασης με τις πυριτικές επιφάνειες.

Επίσης, μελετήθηκε η δυνατότητα από-παρεμβολής του πολυμερούς από τις γαλαρίες του ανόργανου υλικού, βασιζόμενοι στην ιδιότητα της κατώτερης κρίσιμης θερμοκρασίας συνδιάλυσης του πολυμερούς και στην παρουσία ενδοστρωματικών μορίων νερού. Όπως φάνηκε, ευνοούνται οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – ανόργανου υλικού σε σχέση με την αλλαγή της διαλυτότητας του πολυμερούς και τη δημιουργία μιας κατάστασης υψηλής ασυμβατότητας μεταξύ των δύο συστατικών. Αυτό σημαίνει ότι δεν είναι αρχικά η παρουσία του νερού στις γαλαρίες του ανόργανου υλικού που οδηγεί στην παρεμβολή του πολυμερούς αλλά πιθανότερα οι αλληλεπιδράσεις του με την πυριτική επιφάνεια.

Όσον αφορά τη μελέτη της δυναμικής του *PEO*, με ασύμφωνη οιωδεί-ελαστική σκέδαση νετρονίων, το οποίο βρίσκεται περιορισμένο ανάμεσα στις επιφάνειες του μοντμοριλλονίτη νατρίου, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το περιορισμένο σύστημα και το πολυμερές παρουσιάζουν παρόμοια δυναμική για θερμοκρασίες μικρότερες του σημείου τήξης του *PEO*. Η άποψη αυτή ενισχύεται τόσο από τις ελαστικές μετρήσεις σε θερμοκρασίες μικρότερες από την τήξη του πολυμερούς, όσο και από τις τιμές της μέσης μετατόπισης. Επίσης, η δυναμική των δύο αυτών συστημάτων δεν έχει μεγάλη εξάρτηση από το κυματοδιάνυσμα της σκέδασης. Ωστόσο, όταν η θερμοκρασία είναι υψηλότερη από το σημείο τήξης του *PEO*, η δυναμική του περιορισμένου συστήματος είναι σαφώς πιο αργή σε σύγκριση με την αντίστοιχη του πολυμερούς, όπως προκύπτει από την ανάλυση των φασμάτων.

Από τα αποτελέσματα της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, εντοπίζεται η ύπαρξη πολύ γρηγορότερης δυναμικής του περιορισμένου πολυμερούς σε σχέση με το ελεύθερο πολυμερές, σε θερμοκρασία χαμηλότερη από εκείνη της υαλώδους μετάπτωσης, γεγονός το οποίο έχει παρατηρηθεί και σε παρόμοια

νανοσύνθετα υλικά. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη ενός συνεργατικού μήκους μεταξύ των τμημάτων του πολυμερούς το οποίο δεν μπορεί να αυξηθεί λόγω του περιορισμού που εισάγεται από τις ανόργανες επιφάνειες, με αποτέλεσμα ακόμη και χαμηλότερα από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης να παρατηρείται γρήγορη δυναμική.

Η εργασία αυτή, βοήθησε στην κατανόηση ζητημάτων όπως της δομής και της δυναμικής νανοϋβριδίων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βάση για περαιτέρω διερεύνηση των συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν. Με βάση την εμπειρία που αποκομίστηκε από την παρούσα εργασία δίνεται η δυνατότητα σχεδιασμού και σύνθεσης νέων νανοσύνθετων υλικών προς την υλοποίηση αποκρίσιμων συστημάτων με την εφαρμογή κάποιου εξωτερικού παράγοντα π.χ φως, με τον οποίο θα αλλάζουν οι αλληλεπιδράσεις του πολυμερούς με τις στρωματικές πυριτικές επιφάνειες. Η δυναμική των περιορισμένων πολυμερών μπορεί να εξεταστεί για ένα εύρος συστάσεων του πολυαιθυλενοξειδίου, με διηλεκτρική φασματοσκοπία. Με τον τρόπο αυτό, θα υπάρξει μια πλήρης αντιστοιχία των αποτελεσμάτων για την δομή των νανοϋβριδίων *PEO* για ένα εύρος συγκεντρώσεων πολυμερούς, με τη δυναμική της κάθε σύστασης. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της δυναμικής παρεμβαλλόμενων αλυσίδων *PEO* που σχηματίζουν είτε μονοστοιβάδες, είτε διπλοστοιβάδες, είτε ταυτόχρονα και τις δύο διαμορφώσεις.



## Βιβλιογραφία

- [1] D. Schmidt, D. Shah and E. P. Giannelis. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **6**, 205, **2002**
- [2] T. J. Pinnavaia. *Science*, **220**, 365, **1983**
- [3] S. Ray and M. Okamoto. *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539, **2003**
- [4] A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Karauchi and O. Kamigaito. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*, **31**, 983, **1993**
- [5] E. P. Giannelis. *Appl. Organometal. Chem*, **12**, 675, **1998**
- [6] A. Blumstein. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*, **3**, 2665, **1965**
- [7] S. J. Ahmadi, Y. D Huang and W. Li. *J. Mater. Sci*, **39**, 1919, **2004**
- [8] <http://www.geo.auth.gr/106/8/silicates.htm>
- [9] J. E. Huheey, *Ανόργανη Χημεία: Αρχές δομής και δραστηριότητας*, Εκδόσεις ΙΩΝ.
- [10] <http://mineral.galleries.com/minerals/silicate/montmori/montmori.htm>
- [11] S. D. Burnside and E. P. Giannelis. *Chem. Mater*, **7**, 1595, **1995**
- [12] E. P. Giannelis, R. Krishnamoorti and E. Manias. *Adv Polym Sci*, **138**, 107, **1999**
- [13] R. G Horn, *J. Am. Ceram. Soc*, **73**, 1117, **1990**
- [14] E. van Oort, B. Smit, W. Heidug, J. Urai and S. Karaborni. *Science*, **271**, 1102, **1996**
- [15] S. W. Brindley. *Crystal structure of clay minerals and their X-ray diffraction*, Brown G editions, **1980**
- [16] P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky. *Chem. Mater*, **4**, 1395, **1992**
- [17] D. J. Greenland. *J. Colloid Sci*, **8**, 1728, **1962**
- [18] P. B. Messersmith and E. P. Giannelis. *Chem. Mater*, **6**, 1719, **1994**
- [19] A. Weiss. *Angew. Chem*, **2**, 134, **1963**
- [20] R. A. Vaia, R. K. Teukolsky and E. P. Giannelis. *Chem. Mater*, **6**, 1017, **1994**

- [21] E. Hackett, E. Manias and E. P. Giannelis. *J. Chem. Phys.*, **108**, 7410, **1998**
- [22] E. P. Giannelis. *Advanced Materials*, **8**, 29, **1996**
- [23] R. K. Krishamoorti, R. A. Vaia and E. P. Giannelis. *Chem. Mater*, **8**, 29, **1996**
- [24] H. Jinnai, M. V. Smalley, T. Hasimoto and S. Koizumi. *Langmuir*, **12**, 1199, **1996**
- [25] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, **1953**
- [26] R. A. Vaia, and E. P. Giannelis. *Macromolecules*, **30**, 7990, **1997**
- [27] J. H. Scheutjens and G. J. Fleer. *J. Phys. Chem*, **83**, 1619, **1979**
- [28] B. K. G. Theng. *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*, Elsevier, **1979**
- [29] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer and E. P. Giannelis. *Macromolecules*, **28**, 8080, **1995**
- [30] S. Wong, R. A. Vaia, E. P. Giannelis and D. B. Zax. *Solid State Ionics*, **86**, 547, **1996**
- [31] R. A. Vaia, B. B. Sauer, O. K. Tse and E. P. Giannelis. *J. Polym. Sci. Part B*, **35**, 59, **1997**
- [32] L. Wang, M. Rocci-Lane, P. Brazis, R. Kannewurf, Y. Kim, W. Lee, J. Choy and M. G. Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc*, **122**, 6629, **2000**
- [33] R. A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawiec, L. G. Scanlon and E. P. Giannelis. *Advanced Materials*, **7**, 154, **1995**
- [34] D. K. Yang and D. B. Zax. *J. Chem. Phys*, **100**, 5325, **1999**
- [35] E. Hackett, E. Manias and E. P. Giannelis. *Chem. Mater*, **12**, 2161, **2000**
- [36] V. Kuppa, S. Menakanit, R. Krishnamoorti and E. Manias. *J Polym Sci: Part B*, **41**, 3285, **2003**
- [37] V. Kuppa and E. Manias. *Chem. Mater*, **14**, 2171, **2002**
- [38] V. Kuppa and E. Manias. *J. Chem. Phys*, **118**, 3421, **2003**

- [39] E. Manias, V. Kупpa, D. K. Yang and D. B. Zax. *Colloids surf. Part A*, **187**,509, **2001**
- [40] I. Bitsanis and P. Pan. *J. Chem. Phys*, **99**, 5520, **1993**
- [41] J. R. Errington and P. G. Debenedetti. *Nature*, **409**, 318, **2001**
- [42] A. Schönhals, H. Goering, C. Schick. *J. Non-Cryst. Solids*, **305**, 140, **2002**
- [43] A. Schönhals, H. Goering, C. Schick, B. Frick, R. Zorn. *Eur. Phys. J*, **12**, 173, **2003**
- [44] A. Schönhals, H. Goering, C. Schick, B. Frick, R. Zorn. *Colloid Polym. Sci*, **282**, 882, **2004**
- [45] R. Ryong-Joon. *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University Press, **2000**
- [46] J. S. Higgins and H. C. Benoît. *Polymers and Neutron Scattering*, Oxford Science Publications, **1994**
- [47] Σ. Κόκκου. *Τεχνικές Χαρακτηρισμού με Περίθλαση Ακτίνων Χ*, Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Φυσικής υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2003**
- [48] Ε. Ιωάννου. *Διπλωματική Εργασία*, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2003**
- [49] *The ILL 's Yellow Book*
- [50] B. Frick and M. Gonzales. *Physica B*, **301**, 8, **2001**
- [51] Καρατάσος Κ. *Διδακτορική διατριβή*, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, **1997**
- [52] Α. Γίτσας. *Διπλωματική εργασία*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Φυσικής, **2003**
- [53] (a) <http://www.nanoclay.com/data/Na.htm>  
(b) <http://www.nanoclay.com/data/20A.htm>
- [54] M. Vamvakaki, L. Papoutsakis, V. Katsamanis, T. Afchoudia, P. Fragouli, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, S. P. Armes, S. Sidorov, D. Zhirov, V. Zhirov, M. Kostylev, L. M. Bronstein and S. H. Anastasiadis. *Faraday Disc*, **128**, 129, **2005**
- [55] J. Bujdak, E. Hackett and E. P. Giannelis. *Chem. Mater*, **12**, 2168, **2000**



- [56] K. Haraguchi, T. Takehisa and S. Fan. *Macromolecules*, **35**, 10162, **2002**
- [57] A. Arce, F. Fornasiero, O. Rodriguez, , J. C Radke and M. J. Prausnitz. *Phys. Chem. Chem. Phys*, **6**, 103, **2004**
- [58] D. Gournis and G. Floudas. *Chem. Mater*, **16**, 1682, **2004**
- [59] J. Wu and M. M. Lerner. *Chem. Mater*, **5**, 835, **1993**
- [60] V. Kuppa, T. D. M Foley and E. Manias. *Eur. Phys. J*, **12**, 159, **2003**
- [61] E. Ruiz – Hitzky and P. Aranda. *Advanced Materials*, **2**, 545, **1990**
- [62] P. Aranda, J.C. Galvan, B. Casal and E. Ruiz – Hitzky. *Electrochim. Acta*, **37**, 1573, **1992**
- [63] J. C. Hutchison, R. Bisseseur and D. F. Shriver. *Chem. Mater*, **8**, 1597, **1996**
- [64] R. G. Horn and J. N. Israelachvili. *Chem. Phys*, **75**, 1400, **1981**
- [65] H. K. Cristenson. *J. Chem. Phys*, **78**, 6909, **1983**
- [66] D. Y. C. Chan and R. G. Horn. *J. Chem. Phys*, **83**, 5311, **1985**
- [67] S. J. Kott and J. N. Israelachvili. *J. Chem. Phys*, **88**, 7187, **1988**
- [68] J. P. Monfort and G. Hadziioanou. *J. Chem. Phys*, **88**, 7187, **1988**
- [69] M. L. Gee, D. M. McGuiggan, J. N. Israelachvili and A. M Homola. *J. Chem. Phys*, **93**, 1895, **1990**
- [70] M. W. Ribarsky and U. Landman. *J. Chem. Phys*, **97**, 1937, **1992**
- [71] T. K. Xia, J. Onyang, M. W. Ribarsky and U. Landman. *Phys. Rev. Lett*, **69**, 1967, **1992**
- [72] S. Gupta, D. C. Koopman, G.B. Westermann – Clark and I. A. Bitsanis. *J. Chem. Phys*, **100**, 8444, **1994**
- [73] P. Padilla and S. Toxvaerd. *J. Chem. Phys*, **101**, 1490, **1994**
- [74] E. Manias, G. Hatzioannou and G. ten Brinke. *Langmuir*, **12**, 4587, **1996**
- [75] R. V. Vohra, F. D. Schmidt, K. C. Ober and E. P. Giannelis. *J. Polym. Sci. Part B*, **41**, 3151, **2003**
- [76] Κ. Παναγιώτου. *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πηγασος, Θεσσαλονίκη, **1996**

- [77] E. Rompay, Y. Engelborghs, N. Sanders, C. S. De Smedt and J. Demeester. *Pharmaceutica Research*, **18**, 928, **2001**
- [78] B. Frick, A. Simionesco, G. Dosseh, C. Le Quellec, A. J Moreno, J. Colmenero, A. Schönhals, R. Zorn, K. Chrissopoulou, S. H. Anastasiadis, K. and Dalnoki – Veress. *in press*
- [79] M. Doxastakis, *PhD Thesis*, Department of Chemical Engineering, University of Patras
- [80] S. H. Anastasiadis, K. Karatasos, G. Vlachos, E. Manias and E. P. Giannelis. *Phys. Rev. Lett*, **84**, 915, **2000**