



Πανεπιστήμιο Κρήτης Τμήμα Χημείας

Γενικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών

Υβριδικά νανοσωματίδια τύπου πυρήνα-κελύφους

με τη μέθοδο πολυμερισμού αιωρήματος

**Nanocomposite Core-Shell Nanospheres via Dispersion
Polymerization**

Μαρία Χρήστου Βεργάκη



Επιβλέπων καθηγητής

Σπύρος Αναστασιάδης

Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας

Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ

Ηράκλειο, Νοέμβριος 2014

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελίδα
Περίληψη	7
Abstract	8
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1.1 Ιδιότητες υβριδικών σωματιδίων	9-10
1.2 Μορφολογία υβριδικών σωματιδίων	11
1.3 Μορφολογία τύπου πυρήνα-κελύφους (core-shell)	12
1.4 Σύνθεση υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους με ανόργανο πυρήνα και οργανικό κέλυφος	12-15
1.5 Εφαρμογές των υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους	15-16
1.6 Εφαρμογές στη βιομηχανία χρωμάτων	16-19
1.7 Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T _g , Glass Transition Temperature)	19-20
1.8 Υβριδικά σωματίδια τύπου πυρήνα-κελύφους και υδατογενείς κολλοειδείς διασπορές.	20-21
1.9 Παρούσα εργασία	21-22
2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	23

2.1	Υλικά	23
2.1.1	Ανόργανα υλικά	23
2.1.2	Χημικά αντιδραστήρια	23
2.2	Πρώτο στάδιο σύνθεσης υβριδικών σωματιδίων	24
2.2.1	Καθαρισμός αρχικών (υδρόφιλων) σωματιδίων SiO ₂	24
2.2.2	Υπολογισμός ποσότητας MAPTMS	24-25
2.2.3	Αντίδραση συμπύκνωσης του MAPTMS στην επιφάνεια της σίλικα	25-26
2.2.4	Καθαρισμός τροποποιημένων (υδρόφοβων) σωματιδίων SiO ₂	26
2.2.5	Υπολογισμός συγκέντρωσης τροποποιημένων (υδρόφοβων) σωματιδίων SiO ₂	27
2.3	Δεύτερο στάδιο σύνθεσης υβριδικών σωματιδίων	27
2.3.1	Υπολογισμός μονομερούς	27
2.3.2	Υπολογισμός εκκινητή	28
2.3.3	Σύνθεση υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους	28-29
2.3.4	Πολυμερισμός ελευθέρων ριζών	29-30
2.3.5	Πολυμερισμός αιωρήματος	31-33
2.3.6	Σταθεροποίηση κolloειδούς διασποράς	33
2.3.7	Είδη γαλακτωματοποιητών (emulsifiers)	33-34
2.3.8	Στερική σταθεροποίηση	35
2.3.9	Ηλεκτροστατική σταθεροποίηση	35-36
2.4	Προετοιμασία δειγμάτων και πειραματικές τεχνικές	36
2.4.1	Χαρακτηρισμός Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA)	36-37
2.4.2	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	37-38

2.4.3	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)	38-39
2.4.4	Φασματοσκοπία Υπερύθρου (Infrared Spectroscopy, FTIR)	39-41
2.4.8	Δυναμικής Σκέδαση Φωτός (DLS)	41-42
2.4.8.1	Διάταξη Δυναμικής Σκέδασης Φωτός	42
2.4.8.2	Προετοιμασία δείγματος για μέτρηση DLS	42
2.4.9	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)	43-46
3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	47
3.0	Χαρακτηρισμός σωματιδίων της σίλικα	47
3.1	Μετρήσεις	47
3.2	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού	47-52
3.3	Τροποποίηση επιφανείας αρχικών σωματιδίων SiO ₂	52-53
3.3.1	Αντιδράσεις συμπύκνωσης	53-54
3.3.2	Χαρακτηρισμός σωματιδίων SiO ₂ μετά την προσθήκη ΜΑΡΤΜΣ	54
3.4.1	Αντίδραση Α5	55-57
3.4.2	Αντίδραση Α6	57-59

3.4.3	Αντίδραση A_{10}	59-60
3.4.4	Αντίδραση $Adry$	61-62
3.4.5	Αντίδραση A_T	62-63
3.4.6	Αντίδραση A_{T1}	63-64
3.5	Σύνθεση υβριδικών νανοσωματιδίων τύπου πυρήνα-κέλυφους	64
3.6	Υβριδικά νανοσωματίδια με πολυμερικό κέλυφος PMMA	64-65
3.6.1	Πολυμερισμοί D_4	65-70
3.6.2	Αντίδραση D_5	70-73
3.6.3	Αντίδραση D_{12}	73-74
3.6.4	Αντιδράσεις D_9 ΚΑΙ D_{11}	74-77
3.6.5	Αντιδράσεις D_{13} ΚΑΙ D_{14}	77-79
3.7	Υβριδικά νανοσωματίδια με πολυμερικό κέλυφος PDEA	79-80
3.7.1	Αντιδράσεις E ΚΑΙ E_1	80-83
3.8	Υβριδικά νανοσωματίδια με πολυμερικό κέλυφος PBuA	83
3.8.1	Αντιδράσεις C , C_1 και C_2	84-85
3.8.2	Αντιδράσεις C_3 , C_4 και C_5	86-87
3.8.3	Αντίδραση C_6	87-88
3.8.4	Αντιδράσεις C_{10} - C_{14}	88-89
3.8.5	Αντίδραση C_8	90-91
3.8.6	Αντιδράσεις C_7 , C_9 , C_{15} και C_{17}	91-99
3.8.7	Αντιδράσεις C_{16} , C_{18} και C_{19}	99-100
3.8.8	Αντίδραση C_{16} χαρακτηρισμός TEM	100-101
3.8.9	Αντιδράσεις C_{21} - C_{30}	101-102
3.8.10	Αντίδραση C_{21}	103-104
3.8.11	Αντίδραση C_{22}	104-106

3.8.12	Αντίδραση C ₂₃	106-108
3.8.13	Αντίδραση C ₂₄	108-110
3.8.14	Αντίδραση C ₂₅	110-112
3.8.15	Αντίδραση C ₂₆	112-114
3.8.16	Αντίδραση C ₂₇	114-115
3.8.17	Αντίδραση C ₂₈	115-117
3.8.18	Αντίδραση C ₂₉	117-119
3.8.19	Αντίδραση C ₃₀	119-121
4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	123-124
	Βιβλιογραφία	125-128

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αφορά τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό υδατογενών υβριδικών διασπορών με τοπολογία πυρήνα-κελύφους για τη δημιουργία, σε εργαστηριακή αλλά και σε ημι-βιομηχανική κλίμακα, μιας νέας γενιάς επιστρωμάτων και υδατικών χρωμάτων που θα ανταποκρίνονται στις ολοένα αυστηρότερες περιβαλλοντικές και οικολογικές απαιτήσεις, ενώ ταυτόχρονα, λόγω του υβριδικού χαρακτήρα τους, αξιολογούνται ως προηγμένα υλικά που φέρουν συνδυαστικές ιδιότητες των ανόμοιων συστατικών τους.

Οι υδατικές πολυμερικές διασπορές, οι οποίες προορίζονται για χρήση σε βερνίκια και χρώματα, οφείλουν να πληρούν μία σειρά ιδιοτήτων όπως σκληρότητα (ή ελαστικότητα), πλαστικότητα, διαφάνεια, αντοχή στις καιρικές συνθήκες, γυαλάδα κ.ά. αλλά και ταυτόχρονα να συμμορφώνονται σε συγκεκριμένες απαιτήσεις περιβαλλοντολογικής φύσεως όπως, να μην είναι τοξικές και να έχουν πολύ χαμηλά ή καθόλου Πτητικά Οργανικά Συστατικά (Volatile Organic Compounds - VOCs).

Η σύνθεση των παραπάνω υδατικών διασπορών που αποτελούνται από πολυμερικά υβριδικά σωματίδια τοπολογίας τύπου πυρήνα-κελύφους, πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο πολυμερισμού αιωρήματος.

Μετά τη σύνθεση, τα υλικά χαρακτηρίστηκαν με διαφορετικές τεχνικές όπως θερμοσταθμική ανάλυση (TGA), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) και διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).

ABSTRACT

The current study reports the synthesis and characterization of hydrophilic colloidal dispersions, which consist of hybrid colloidal nanoparticles of core-shell topology, aiming to introduce them in laboratory scale but also in the industrial production of waterborne painting systems, which are subject to environmental requirements and restrictions. Besides, due to their hybrid character, the developed nanoparticles are considered as advanced materials which combine the properties of the two different components.

The aqueous polymer dispersions, which are intended for use in paints and varnishes, must possess a number of properties, such as hardness (or elasticity), plasticity, transparency, weather resistance, gloss, etc. while simultaneously comply with the environmental requirements and be non-toxic and have very low or no Volatile Organic Compounds (VOCs).

The synthesis of the dispersions, which consist of polymeric hybrid particles with core-shell topology, was held using the suspension polymerization method. After synthesis, the materials synthesized were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), dynamic light scattering (DLS) and differential scanning calorimetry (DSC).

Κεφάλαιο 1^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια έχει επικεντρωθεί ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον στη σύνθεση υβριδικών συστημάτων τα οποία βασίζονται σε σύνθετα υλικά αποτελούμενα από δύο διαφορετικά συστατικά, έτσι ώστε να αξιοποιηθούν οι ιδιότητες των διαφορετικών συστατικών του υβριδικού συστήματος με στόχο τις βελτιωμένες ιδιότητες του τελικού υλικού.

Η σύνθεση πολυμερικών σωματιδίων καθώς και νανοσκοπικών υβριδικών (πολυμερικών – ανόργανων) δομών αποτελεί έρευνα αιχμής. Στόχος είναι ο συνδυασμός των ιδιοτήτων ενός ανόργανου νανοσωματιδίου με εκείνες των πολυμερών, όπως για παράδειγμα η θερμική σταθερότητα, η μηχανική αντοχή, οι οπτικές ιδιότητες των ανόργανων σωματιδίων[1] σε συνδυασμό με την ελαστικότητα, τη χαμηλή πυκνότητα και την ικανότητα των πολυμερών να σχηματίζουν υμένια.

Η μακροσκοπική ανάμιξη των δύο συστατικών είναι επίπονη διαδικασία, πολύ χαμηλής ενεργειακής απόδοσης, και συνήθως δεν είναι ιδιαίτερα επιτυχής. Για το λόγο αυτό γίνονται προσπάθειες σύνθεσης τους σε κλίμακα μοριακού επιπέδου χρησιμοποιώντας τεχνικές ετεροφασικού πολυμερισμού που οδηγούν στην σύνθεση υβριδικών νανοσωματιδίων με μεγάλη διεπιφάνεια.

1.1 Ιδιότητες υβριδικών σωματιδίων

Η σύνθεση τέτοιων υβριδικών συστημάτων[2] αναπτύχθηκε από την ανάγκη να εκμεταλλευτούμε τις ιδιότητες των ανόργανων υλικών όπως, μηχανική αντοχή, θερμική σταθερότητα,[3] οπτικές ιδιότητες,[4] (υψηλός δείκτης διάθλασης, αδιαφάνεια, φωτοκατάλυση), σε συνδυασμό με τις ιδιότητες των πολυμερών όπως, ελαστικότητα, χαμηλή πυκνότητα, διηλεκτρική αντοχή, ικανότητα του πολυμερούς να σχηματίζει υμένια, ευκολία κατεργασίας[5], κ.α. Τέτοια υλικά λόγω των συνδυαστικών και συνεργικών ιδιοτήτων τους[6] βρίσκουν εφαρμογές σε πολλούς τομείς[7] όπως, στη βιομηχανία χρωμάτων, στα επιχρίσματα, στις κόλλες, στην ηλεκτρονική, στην κατάλυση, στη βιοιατρική, στο περιβάλλον, στις ενισχύσεις ελαστικών υλικών, κ.α.

Η μελέτη των οργανικών/ανόργανων υβριδίων έχει προσελκύσει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον[8] καθώς τα σύνθετα υλικά που προκύπτουν συνδυάζουν τις ιδιότητες και

των δύο συστατικών, επιδεικνύοντας τις καλές μηχανικές ιδιότητες του ανόργανου (σκληρότητα, αντίσταση στην φθορά, κλπ.)[9], αλλά και διατηρώντας παράλληλα τα πλεονεκτήματα της πολυμερικής μήτρας[10]. Το αποτέλεσμα είναι η αύξηση του αριθμού των εφαρμογών των υβριδικών υλικών στην σύγχρονη τεχνολογία. Επικαλύψεις με βελτιωμένη ανθεκτικότητα και ελαστικότητα, χαμηλή επιφανειακή ενέργεια, ενισχυμένη σκληρότητα, ενισχυμένη αντίσταση σε χημική και θερμική προσβολή και σε ακτινοβολία, διαθεσιμότητα δραστικών λειτουργικών ομάδων ή καταλυτικά ενεργών υποδοχέων, μπορούν να παρασκευαστούν μέσω διείδυσης ή διασποράς ενός ανόργανου σε ένα οργανικό υλικό.

Όταν ένα υβριδικό νανοσωματίδιο διασπείρεται σε μία υδατική φάση η ισορροπία μεταξύ οργανικής και ανόργανης φάσης είναι αρκετά ευαίσθητη εφόσον εξαρτάται από τις διεπιφανειακές ενέργειες ανόργανου-νερού, πολυμερούς-νερού, ανόργανου-πολυμερούς. Στις περισσότερες περιπτώσεις η επιφάνεια του ανόργανου είναι αρκετά πολική κι έτσι ο εγκλεισμός του ανόργανου μέσα σε ένα υδρόφοβο πολυμερές δεν ευνοείται θερμοδυναμικά. Για το λόγο αυτό δεν είναι εύκολο να προσεγγίσουμε συγκεκριμένες μορφολογίες όπως αυτή του τύπου πυρήνα-κελύφους[11].

Η απαιτούμενη σταθεροποίηση των δύο ασύμβατων φάσεων επιτυγχάνεται μέσω της κατάλληλης τροποποίησης του ανόργανου συστατικού ή/και της προσθήκης κατάλληλων επιφανειοδραστικών ουσιών, δημιουργώντας μία νέα διεπιφάνεια. Τέτοιες συνθέσεις απαντώνται κυρίως σε μορφή κολλοειδών διασπορών με διάφορες μορφολογίες. Επιπλέον, η δυνατότητα ελέγχου του σχήματος, της μορφολογίας και της τοπολογίας των διαφορετικών φάσεων και της πορώδους δομής, από τη μακροσκοπική μέχρι τη νανοσκοπική κλίμακα μεγέθους, προσδίδει επιπρόσθετα πλεονεκτήματα.

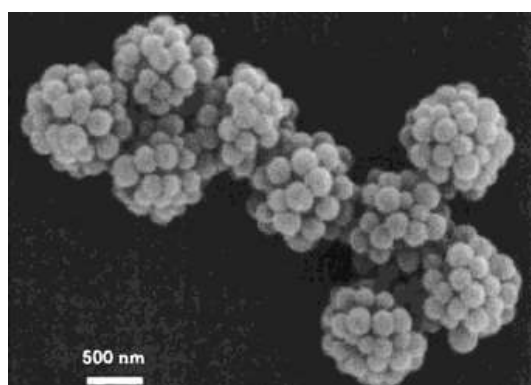
Το μέγεθος και η μορφολογία των υβριδικών νανοσωματιδίων εξαρτώνται από την τεχνική και τις συνθήκες σύνθεσης, καθώς επίσης και από το μέγεθος και την επιφανειακή χημεία των ανόργανων σωματιδίων και κυρίως από το είδος και την πυκνότητα του μέσου τροποποίησης της επιφάνειάς τους.

Υπάρχουν διαφορετικές μέθοδοι σύνθεσης, που περιλαμβάνουν τόσο την ανεξάρτητη σύνθεση του πολυμερούς και τον σχηματισμό υβριδικών υπερδομών, μέσω της εισαγωγής, του εγκλωβισμού και της διασποράς, όσο και της επί τόπου (in-situ) σύνθεσης κατάλληλων ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους ή και πολυμερών. Τα νανοϋβρίδια μπορούν λοιπόν να προσφέρουν εντελώς νέα πολυλειτουργικά υλικά, στα οποία οι οπτικές και άλλες μακροσκοπικές ιδιότητες της συνεχούς φάσης

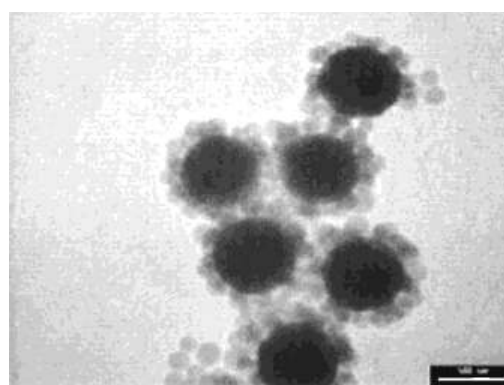
παραμένουν απαράλλαχτες, ενώ η ασυνεχής φάση βελτιώνει τις υπόλοιπες ιδιότητες του υλικού.

1.2 Μορφολογία υβριδικών σωματιδίων

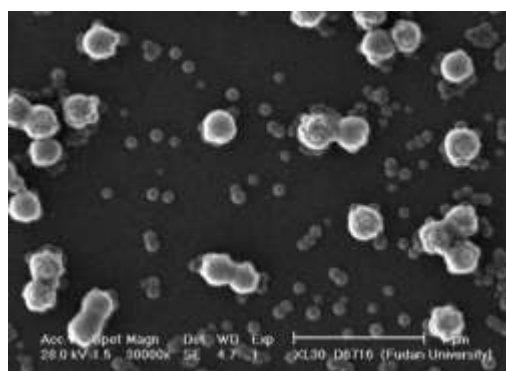
Στην βιβλιογραφία αναφέρονται υβριδικά συστήματα τα οποία αποτελούνται από ένα ανόργανο και ένα οργανικό υλικό (πολυμερές), με διαφορετική μορφολογία[12], όπως μορφολογία βατόμουρου (raspberry) (Σχήμα 1), μορφολογία τύπου πυρήνα-κελύφους (core-shell), μορφολογία σχήματος μαργαρίτας (daisy-shaped) (Σχήμα 1.1), αλτήρα (dumbbell) (Σχήμα 1.2), χιονάνθρωπου (snowman), σταφίδας (currant)[13], σκαντζόχοιρου (hedgehog), δομές που μοιάζουν με πολύποδα (multipod), κ.α. ανάλογα με τα συστατικά και την εφαρμογή για την οποία προορίζονται [14]. Οι περισσότερες διαδεδομένες δομές είναι η μορφολογία υβριδικών νανοσωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (core-shell) που διακρίνεται παραπέρα σε: (α) τοπολογία οργανικού πυρήνα – ανόργανου κελύφους, (β) τοπολογία ανόργανου πυρήνα – οργανικού κελύφους, (γ) τοπολογία “βατόμουρου” (ανόργανα σωματίδια «διακοσμούν» την επιφάνεια ενός οργανικού πυρήνα).



Σχήμα 1: Μορφολογία βατόμουρου (raspberry)



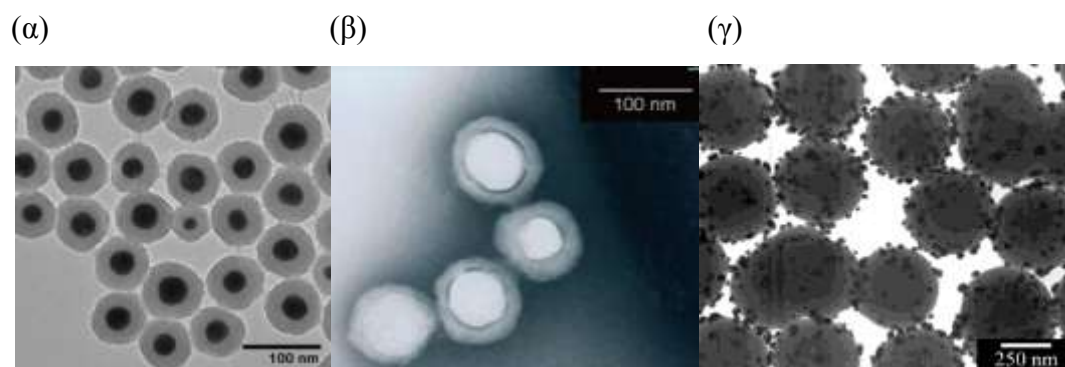
Σχήμα 1.1: Μορφολογία μαργαρίτας (daisy)



Σχήμα 1.2: Μορφολογία αλτήρα (dumbbell)

1.3 Μορφολογία τύπου πυρήνα-κελύφους (core-shell)

Εξαιρετικό ενδιαφέρον στην έρευνα παρουσιάζουν οι διαφορετικές τοπολογίες τύπου πυρήνα-κελύφους[15] οι οποίες μπορούν να συνδυάσουν ένα ανόργανο πυρήνα με ένα οργανικό κέλυφος ή το αντίστροφο ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία θα χρησιμοποιηθούν, σε επιχρίσματα, στην κατάλυση, στη διάγνωση, κ.α.[12].



Σχήμα 1.3: Μορφολογίες τύπου πυρήνα-κελύφους (core-shell) είτε με ανόργανο πυρήνα και οργανικό κέλυφος (α), είτε με οργανικό πυρήνα και ανόργανο κέλυφος (β, γ).

1.4 Σύνθεση υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους με ανόργανο πυρήνα και οργανικό κέλυφος.

Υπάρχουν διαφορετικές μέθοδοι σύνθεσης υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους με ανόργανο πυρήνα και οργανικό κέλυφος[16].

Μία προσέγγιση είναι η απευθείας ανάμειξη των ανόργανων σωματιδίων με έτοιμο πολυμερές[26], όπου υπάρχουν δύο περιπτώσεις σύνδεσης μεταξύ τους:

α) Δυνατότητα σύνδεσης με φυσική προσρόφηση του πολυμερούς πάνω στην ανόργανη επιφάνεια εξαιτίας δυνάμεων όπως τύπου van der Waals οπότε στην περίπτωση αυτή η δημιουργία του υβριδικού νανοσωματιδίου μπορεί να είναι αναστρέψιμη λόγω των ασθενών δυνάμεων που συγκρατούν την υβριδική δομή.

β) Χημική πρόσδεση των πολυμερικών αλυσίδων, μέσω ομοιοπολικών δεσμών (“grafting to”), όπου η επιφάνεια των ανόργανων σωματιδίων τροποποιείται κατάλληλα αλλάζοντας την υδροφοβικότητα ή την υδροφιλικότητα των σωματιδίων, καθώς και την επιφανειακή τους δράση, χρησιμοποιώντας μόρια όπως το 3-(τριμεθοξυ)προπυλ-μεθακρυλικό σιλάνιο (MAPTMS)[9], όπου το ένα άκρο τους περιέχει μια ομάδα τριμεθοξυ-πυριτίου που υδρολύεται και αντιδρά με τα υδροξύλια της επιφάνειας των ανόργανων σωματιδίων, ενώ το άλλο άκρο τους περιέχει

κατάλληλη οργανική λειτουργική ομάδα που είναι ικανή να συνδεθεί ομοιοπολικά στην αλυσίδα του πολυμερούς[17]. Η τεχνική αυτή (“grafting to”), προσφέρει έλεγχο στην πολυδιασπορά και την αρχιτεκτονική των υβριδικών νανοσωματιδίων, στερείται όμως τον έλεγχο της πυκνότητας πρόσδεσης (αριθμός αλυσίδων ανά τετραγωνικό νανόμετρο, nm^2) των πολυμερικών αλυσίδων πάνω στην επιφάνεια των ανόργανων νανοσωματιδίων. Αυτό συμβαίνει λόγω εξαιρετέου όγκου των αγκιστρωμένων πολυμερικών αλυσίδων και των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους.

Μία άλλη προσέγγιση που έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία και αφορά τη χημική πρόσδεση (μέσω ομοιοπολικών δεσμών) των πολυμερικών αλυσίδων, είναι η τεχνική, «ανάπτυξη από» (“grafting from”) για την δημιουργία υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους, στην οποία η επιφάνεια των ανόργανων σωματιδίων τροποποιείται κατάλληλα με παρουσία κάποιου εκκινήτη απ’ όπου και ξεκινάει ο πολυμερισμός επί τόπου (in-situ) και αναπτύσσονται οι πολυμερικές αλυσίδες με τρόπο ελεγχόμενο όσον αφορά τον συγχρονισμό έναρξης, και επομένως ελέγχεται ο βαθμός πρόσδεσης των αλυσίδων ανά μονάδα επιφανείας της ανόργανης επιφανείας αλλά και το μήκος τους[18].

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία[19] η τελευταία προσέγγιση σύνθεσης είναι περισσότερο ευέλικτη γιατί η τροποποιημένη επιφάνεια των ανόργανων σωματιδίων αντιδράει με περισσότερη ευελιξία με ένα μικρό μόριο (μονομερές) από ότι με ένα μακρομόριο (πολυμερές).

Διαδεδομένοι και ευέλικτοι πολυμερισμοί που έχουν χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση υβριδικών νανοσωματιδίων είναι ζωντανοί πολυμερισμοί όπως ο ανιοντικός πολυμερισμός, ο οποίος οδηγεί σε καλά καθορισμένες δομές πολυμερών λόγω του ότι τα μόρια του εκκινήτη διασπώνται ταυτόχρονα όλα μαζί στην έναρξη του πολυμερισμού και οδηγούν σε στενή κατανομή μοριακού βάρους των πολυμερικών αλυσίδων. Βασικό μειονέκτημα του ανιοντικού πολυμερισμού είναι ότι οι αναπτυσσόμενες ομάδες(ιόντα) είναι αρκετά δραστικές με αποτέλεσμα ο πολυμερισμός να είναι πολύ ευαίσθητος σε ακαθαρσίες και επίσης δεν επιτρέπει τον πολυμερισμό μονομερών με δραστικές ομάδες που έχουν όξινα άτομα ή ομάδες.

Άλλες μέθοδοι πολυμερισμού που έχουν επίσης αναφερθεί στη βιβλιογραφία είναι η μέθοδος πολυμερισμού μεταφοράς αλυσίδας (RAFT), ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (ROP), ο κατιοντικός πολυμερισμός, ο ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ATRP) με τον τελευταίο να είναι ο περισσότερο δημοφιλής λόγω της

ευκολίας του σε πειραματικό επίπεδο αλλά και όσον αφορά την ποικιλία μονομερών που μπορούν να πολυμεριστούν.

Σύμφωνα όμως με την βιβλιογραφία, ο πιο διαδεδομένος τρόπος σύνθεσης υβριδικών νανოსύνθετων υλικών με μορφολογία τύπου πυρήνα-κελύφους[10] αποτελούμενα από ένα ανόργανο πυρήνα και ένα πολυμερικό φλοιό είναι μέσω ετεροφασικού πολυμερισμού με τη μέθοδο πολυμερισμού γαλακτώματος[20,21,22] ή αιωρήματος[19] ή μικρογαλακτώματος[12,23,24]. Οι πολυμερισμοί γαλακτώματος[24,25] και αιωρήματος παρουσιάζουν μία ευρωστία, ευελιξία, είναι σχετικά εύκολοι[26], απευθύνονται σε βιομηχανική κλίμακα και μπορούν να συνθέσουν πολυμερικά σωματίδια εύρους σε μέγεθος από μερικά nm μέχρι ένα μικρόμετρο[21].

Ενώ στο πολυμερισμό γαλακτώματος η θέση πυρηνοποίησης των σωματιδίων είναι η υδατική φάση, ο πολυμερισμός μικρογαλακτώματος πραγματοποιείται στο εσωτερικό των σταγόνων, που αποτελούνται από μονομερή, σταθεροποιητή [22] και ένα ισχυρά μη υδατοδιαλυτό μόριο (όπως το δεκαεξάνιο), το οποίο επιβραδύνει τη διάχυση προς την υδατική φάση. Όταν ανόργανα σωματίδια βρίσκονται διασπαρμένα μέσα σε αυτές τις σταγόνες, ο πολυμερισμός καταλήγει σε ικανοποιητικό εγκλεισμό τους στο πολυμερές, ενώ βασικό είναι ότι το μέγεθος των σωματιδίων διατηρείται. Παρόλα αυτά, για μια σταθερή διασπορά μέσα στις σταγόνες του μονομερούς, τα σωματίδια πρέπει να υποστούν πρώτα τροποποίηση της επιφάνειάς τους σε υδρόφοβη, που τυπικά γίνεται μέσω της προσρόφησης ενός αμφίφιλου μονομερούς ή της χρήσης ενός σταθεροποιητή[11]. Τροποποιώντας την υδρόφιλη επιφάνεια των σωματιδίων της σίλικα σε υδρόφοβη με την πρόσδεση του μορίου ΜΑΡΤΜΣ[28], έχει καταγραφεί στην βιβλιογραφία σύνθεση μονοδιάσπαρτων υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους με πολυμερισμό γαλακτώματος πολυστυρενίου[29,30]. Επίσης, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, έχει χρησιμοποιηθεί αζωεκκινητής (ΑΙΒΝ) και σωματίδια σίλικα για την σύνθεση υβριδικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου καλυμμένα με πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) (PMMA)[27,26].

Η επίδραση του pH στην μορφολογία των υβριδικών σωματιδίων σίλικα-πολυμερούς έχει επίσης διερευνηθεί[31,32]. Έχει καταγραφεί απλή μέθοδος σύνθεσης υβριδικών σωματιδίων σίλικα πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA) είτε σε όξινο περιβάλλον (pH 2) ή σε αλκαλικό (pH 9)[32]. Παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση υψηλής συγκέντρωσης σε ανόργανο υλικό επηρεάζεται η σταθερότητα της

κολλοειδούς διασποράς[21] ανάλογα με το αν βρίσκεται σε όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον[33,25].

Επίδραση στην μορφολογία των υβριδικών σωματιδίων έχει και η συγκέντρωση των ανόργανων σωματιδίων που χρησιμοποιούνται, η συγκέντρωση του μονομερούς καθώς επίσης και το είδος του εκκινητή[34].

Το μεγαλύτερο πρόβλημα στους ετεροφασικούς πολυμερισμούς είναι η εξασφάλιση της σταθερότητας της διασποράς (τα ανόργανα σωματίδια τείνουν να συσσωματωθούν) γι' αυτό και βασικός στόχος είναι η ανάπτυξη μικρών (νανοσκοπικών) σταγονιδίων που θα οδηγήσουν σε θερμοδυναμικά σταθερά συστήματα και άρα σε προϊόντα με ελεγχόμενες και βελτιωμένες ιδιότητες. Σε τέτοια περίπτωση, η πιθανότητα συσσωμάτωσης περιορίζεται (ή έστω μετατίθεται σε μεγάλους χρόνους), οπότε μειώνονται τα φαινόμενα γήρανσης και αυξάνεται ο ωφέλιμος χρόνος ζωής της διασποράς.

1.5 Εφαρμογές των υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους

Τα οργανικά-ανόργανα υβρίδια τύπου πυρήνα-κελύφους έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια καθώς προσφέρουν την προοπτική μιας νέας γενιάς προηγμένων λειτουργικών νανοσύνθετων υλικών με ποικίλες και καινοτόμες εφαρμογές[5]. Συγκεκριμένα όπως συζητήθηκε παραπάνω έχει αναφερθεί η παρασκευή, τόσο ανόργανων σωματιδίων επικαλυμμένων με πολυμερές, όσο και πολυμερικών σωματιδίων που φέρουν ανόργανο εξωτερικό περίβλημα, τα οποία μπορούν είτε να χρησιμοποιηθούν ως έχουν, είτε να σχηματίσουν λεπτά υμένια (film-formers)[5]. Μια πληθώρα ανόργανων υλικών (π.χ., διοξείδιο του πυριτίου, διοξείδιο του τιτανίου, μαγνητικά νανοσωματίδια, κ.α.) έχουν χρησιμοποιηθεί για την επικάλυψη τους με πολυμερή, λόγω του μικρού τους μεγέθους, της στενής κατανομής μεγέθους και της διαφορετικής χημικής τους σύστασης και των ιδιοτήτων. Επιπρόσθετα, πολυμερικά σωματίδια τροποποιημένα κατάλληλα ώστε να φέρουν δραστικές ομάδες ικανές να συζευχθούν με το ανόργανο εξωτερικό στρώμα μέσω ομοιοπολικών δεσμών ή δεσμών υδρογόνου έχουν χρησιμοποιηθεί για την επικάλυψη ανόργανων σωματιδίων[5]. Σε κάποιες ευρεσιτεχνίες αναφέρεται ως πιθανή η χρήση υβριδικών διασπορών αποτελούμενες από νανοσωματίδια του τύπου πυρήνα-κελύφους ή και λιγότερο καλά δομημένων οργανικών-ανόργανων υβριδικών σωματιδίων, κυρίως ως επικαλυπτικά υλικά.

Η ενσωμάτωση ανόργανων υλικών (filler) στα επιστρώματα για ενίσχυση των

μηχανικών ιδιοτήτων τους είναι γνωστή στις μέρες μας[3]. Μειονεκτήματα της προσέγγισης αυτής αποτελούν η απώλεια της διαφάνειας, η μειωμένη ευκαμψία, η αύξηση του ιξώδους του επικαλυπτικού και η εμφάνιση ατελειών μετά την επίστρωση τους σε μία επιφάνεια. Τα μειονεκτήματα αυτά μπορούν να περιοριστούν ή και να αποφευχθούν όταν το πρόσθετο έχει διαστάσεις στην κλίμακα του νανομέτρου, οδηγώντας έτσι στην δημιουργία των υβριδικών νανοϋλικών που έχουν προσελκύσει το μέγιστο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον στις μέρες μας. Τα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου, λόγω του χαμηλού κόστους τους και της μεγάλης διαθεσιμότητας τους σε ποικιλία μεγεθών είναι μεταξύ των πλέον χρησιμοποιούμενων ανόργανων πρόσθετων σε επικαλυπτικά υλικά για ενίσχυση της αντοχής τους στην τριβή και τα γδαρσίματα. Επίσης, τα χαρακτηριστικά των ανόργανων σωματιδίων της σίλικα μπορούν να βελτιστοποιηθούν όταν αυτά αποτελέσουν μέρος υβριδίων με πολυμερές[31]. Επιπλέον πλεονεκτήματα τους είναι ότι τα σωματίδια αυτά δεν έχουν σοβαρό αντίκτυπο στη διαφάνεια της επικάλυψης λόγω του γεγονότος ότι ο συντελεστής διάθλασης τους (refractive index), $n=1.46$, είναι σχεδόν ίδιος με αυτόν των οργανικών υλικών (ρητινών) που αποτελούν τα κύρια συστατικά μιας επικάλυψης. Από την άλλη πλευρά, μειονέκτημα είναι ότι συχνά απαιτούνται μεγάλες συγκεντρώσεις των ανόργανων σωματιδίων για να είναι εμφανής η ενίσχυση στην αντοχή στη τριβή και στα γδαρσίματα και αυτή η απαίτηση οδηγεί σε άλλου είδους προβλήματα που σχετίζονται για παράδειγμα με το ιξώδες του επικαλυπτικού υλικού, κ.α.

Τα υβριδικά σωματίδια τύπου πυρήνα-κελύφους χρησιμοποιούνται λοιπόν ευρέως σήμερα στην βιομηχανία χρωμάτων (υδατογενή επιχρίσματα) όπου συνδυάζεται η σκληρότητα του ανόργανου με την πλαστικότητα του πολυμερούς, ενώ έχει προταθεί και η χρήση τους στην κατάλυση, στη μεταφορά φαρμάκων και σε άλλες εφαρμογές της νανοϊατρικής καθώς και στη νανοβιοτεχνολογία και στη βιοανάλυση[7].

1.6 Εφαρμογές στη βιομηχανία χρωμάτων

Η παρούσα εργασία έχει ως στόχο την συμβολή στην παραγωγή υδατογενών υβριδικών διασπορών τοπολογίας πυρήνα-κελύφους για την δημιουργία μιας νέας γενιάς επιστρωμάτων[35] και υδατικών χρωμάτων που θα ανταποκρίνονται στις ολοένα αυστηρότερες περιβαλλοντικές επιταγές αλλά και στις τεχνολογικές και οικονομικές απαιτήσεις της διεθνούς αγοράς[36].

Οι υδατοδιασπειρόμενες ρητίνες τύπου πυρήνα-κελύφους, οι οποίες προορίζονται για χρήση σε βερνίκια και χρώματα, πρέπει να πληρούν μία σειρά ιδιοτήτων όπως σκληρότητα (ή ελαστικότητα), αντοχή στις καιρικές συνθήκες, γυαλάδα κ.ά. αλλά ταυτόχρονα να συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις αναφορικά με περιβαλλοντικά θέματα όπως, να μην είναι τοξικές και να έχουν πολύ χαμηλά ή καθόλου Πτητικά Οργανικά Συστατικά (Volatile Organic Compounds–VOCs). Οι ολοένα και αυστηρότερες νομοθετικές ρυθμίσεις της Ευρωπαϊκής Ένωσης σχετικά με τη μέγιστη επιτρεπόμενη ποσότητα πτητικών οργανικών ουσιών, που συνήθως αποτελούν το κύριο συστατικό των χρωμάτων, οδήγησαν τη βιομηχανία επιστρωμάτων και συγκολλητικών στην αναζήτηση νέων τεχνολογιών για την ανάπτυξη προϊόντων φιλικών προς το περιβάλλον, τα οποία ανταποκρίνονται στις παραπάνω προδιαγραφές[35]. Συγκεκριμένα, η παραγωγή και χρήση χρωμάτων που βασίζονται σε υδατογενείς πολυμερικές διασπορές κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος. Είναι χαρακτηριστικό ότι η επικρατούσα τάση είναι η διεύρυνση του πεδίου εφαρμογών τέτοιων επιστρωμάτων ώστε να καταλάβουν το μεγαλύτερο κομμάτι της παγκόσμιας αγοράς στο άμεσο μέλλον.

Προκειμένου μία υδατική κολλοειδής διασπορά να χρησιμοποιηθεί στα χρώματα, θα πρέπει να έχει τη δυνατότητα σχηματισμού καλού φιλμ που σημαίνει ότι η ελάχιστη θερμοκρασία σχηματισμού υμενίου (mean film forming temperature, MFFT) πρέπει να είναι κάτω από 5°C[37]. Η θερμοκρασία αυτή εξασφαλίζει καλό σχηματισμό φιλμ όλες τις εποχές του χρόνου (σε ηπιότερα κλίματα ακόμη και το χειμώνα). Για να επιτευχθεί η ελάχιστη θερμοκρασία υμενοποίησης (MFFT) αυτού του εύρους χωρίς τη χρήση κάποιου διαλύτη είναι απαραίτητη η χρήση μιας διασποράς η οποία θα βασίζεται σε πολυμερή με χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, $T_g \sim 5-10^\circ\text{C}$. Οι συμβατικές ακρυλικές διασπορές με χαμηλό T_g και MFFT ικανοποιούν τις παραπάνω απαιτήσεις αλλά παρουσιάζουν προβλήματα σκληρότητας ή σχηματισμού πολύ κολλώδους φιλμ. Μία ελκυστική εναλλακτική προοπτική, είναι η σύνθεση πολυφασικών ακρυλικών σωματιδίων. Η μέθοδος αυτή, καθιστά εφικτή την παρουσία δύο ή περισσότερων πολυμερών στο ίδιο πολυμερικό σωματίδιο της διασποράς ενώ διασπορές αυτού του είδους μπορεί να είναι και του τύπου πυρήνα-κελύφους. Η τεχνολογία αυτή επιτρέπει το συνδυασμό συμπληρωματικών ιδιοτήτων στις διαφορετικές πολυμερικές φάσεις. Ενώ, ένα πολυμερές με χαμηλό T_g («μαλακή» φάση) δίνει την καλή ελαστικότητα, τον καλό σχηματισμό φιλμ απουσία διαλύτη και την καλή γυαλάδα, το πολυμερές με υψηλό T_g («σκληρή» φάση) παρέχει την

απαιτούμενη επιφανειακή σκληρότητα. Επιπλέον, ενίσχυση ή αντικατάσταση με ανόργανο υλικό είτε της εσωτερικής φάσης (πυρήνας) είτε της εξωτερικής φάσης (κέλυφος) μπορεί να ενισχύσει περαιτέρω τις ιδιότητες μέσω της δημιουργίας νανοϋβριδίων οργανικού-ανοργάνου.

Έτσι όσον αφορά τη βιομηχανία χρωμάτων τα υβριδικά νανοσωματίδια με ανόργανο πυρήνα και πολυμερικό κέλυφος μπορούν να δώσουν άριστα υμένια[13] συνδυάζοντας την ελαστικότητα, την πλαστικότητα και τη διαφάνεια που προσδίδει το πολυμερές με τις καλές μηχανικές ή/και οπτικές ιδιότητες που προσδίδει το ανόργανο συστατικό.

Η περιεκτικότητα ενός υμενίου σε ανόργανο πρέπει να προσδιοριστεί με ακρίβεια έτσι ώστε να προσδώσει στο υμένιο καλή μηχανική αντοχή δίχως να επηρεάσει αρνητικά την ελαστικότητα που οφείλει να έχει το υμένιο. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία[13] μία περιεκτικότητα της τάξης του 10% κ.β. σε ανόργανα σωματίδια σίλικα δίνουν τις καλύτερες ιδιότητες όσον αφορά την ευκαμψία, την πλαστικότητα και την ελαστικότητα του υμενίου.

Η περιεκτικότητα σε ανόργανη σίλικα ενισχύει επίσης την αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες βελτιώνοντας έτσι τις μονωτικές ιδιότητες του υμενίου και θέτοντας ένα φράγμα στην εκπομπή επικίνδυνων ρύπων (οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται κατά το σχηματισμό του υμενίου) που ακολουθεί συνήθως μετά την αποσύνθεση του σε υψηλές θερμοκρασίες.

Το πολυμερές που πλαισιώνει τα σωματίδια της σίλικα στη μορφολογία τύπου πυρήνα-κελύφους παρεμποδίζει τη συσσωμάτωσή τους. Γενικά λοιπόν όσο αφορά τα επιχρίσματα και τα υμένια χρωμάτων όταν αυτά περιέχουν υβριδικά σωματίδια παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην τριβή και σε εκδορές[38].

Η ικανότητα επάλειψης και ιξωδοελαστική/μηχανική συμπεριφορά είναι ιδιότητες που χαρακτηρίζουν επίσης ένα χρώμα και μελετώνται με διατμητικές ρεολογικές διεργασίες. Τα μετρούμενα μεγέθη είναι το στατικό διατμητικό και δυναμικό ιξώδες, μεγέθη που μπορούν να τροποποιηθούν με προσθήκη ουσιών που αυξάνουν το ιξώδες ώστε να ελέγχεται η ρεολογική συμπεριφορά της επίστρωσης και να επιτυγχάνονται εύκολα τα επιθυμητά ιξώδη σε υψηλούς και χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης.

Επίσης οι ιδιότητες διαβροχής των χρωμάτων μελετώνται μετρώντας την επιφανειακή τάση των χρωμάτων στην κατάσταση αιωρήματος καθώς και την γωνία επαφής των χρωμάτων πάνω σε διαφορετικές επιφάνειες. Η διαφορά των επιφανειακών ενεργειών είναι σημαντική για κάθε υπόστρωμα. Το νερό έχει επιφανειακή ενέργεια ~72

dyn/cm. Τα χρώματα διαλύτου έχουν επιφανειακή ενέργεια ~22-30 dyn/cm. Η επιφανειακή τάση του υδατικού χρώματος πρέπει λοιπόν να μειωθεί με τη χρήση αλκοολών και επιφανειοδραστικών ουσιών.

Τα βασικά κριτήρια κατά την αξιολόγηση ενός χρώματος είναι οι μηχανικές ιδιότητες, τα επιφανειακά χαρακτηριστικά, και ο χρόνος ζωής. Οι συνθέσεις υβριδικών νανοδομών στοχεύουν στην βελτίωση ιδιοτήτων όπως: πρόσφυση, καλυπτικότητα υποστρώματος, αντοχή στην θερμική καταπόνηση, υδατοαντοχή, επιταχυνόμενη γήρανση σε καιρικές συνθήκες, σκληρότητα, γυαλάδα, λευκότητα, κιτρίνισμα και μεταβολές αυτών, φυσική γήρανση εξωτερικού χώρου, κιμωλίαση, αντοχή σε καθαριστικά και λεκέδες, έλεγχος «απλώματος» και «στρωσίματος» του χρώματος, ικανότητα επαναβαφής σε αλκυδικό υπόστρωμα συμβατικής τεχνολογίας, ικανότητα απομάκρυνσης επικαθήμενων σωματιδίων (π.χ. σκόνη) κ.α.

1.7 Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (Glass Transition Temperature, T_g)

Τα πολυμερή κατατάσσονται με βάση τη δομή τους σε κρυσταλλικά ή άμορφα. Για τα άμορφα υπάρχει μία θερμοκρασία που λέγεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass transition temperature, T_g) κάτω από την οποία το υλικό συμπεριφέρεται σαν γυαλί π.χ. είναι σκληρό και δύσκαμπτο (hard and rigid), ενώ πάνω από αυτήν είναι μαλακό κι εύκαμπτο.

Οι μηχανικές ιδιότητες των υμενίων που αποτελούνται από υβριδικά σωματίδια τύπου πυρήνα-κελύφους μπορούν να αξιοποιηθούν σε θερμοκρασίες πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερικού κελύφους. Γι' αυτό, και όσον αφορά την εφαρμογή σε υμένια, το πολυμερές που πλαισιώσει τα σωματίδια στη μορφολογία πυρήνα-κελύφους θα πρέπει να έχει χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ώστε να έχει την δυνατότητα να απλώνεται εύκολα σε κανονικές θερμοκρασίες περιβάλλοντος.

Τα υβριδικά σωματίδια παρουσιάζουν μία ετερογένεια στην θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και αυτό όσον αφορά την εφαρμογή τους σε υμένια λειτουργεί ενισχυτικά καθώς η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης καθορίζει τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού.

Επιπλέον για να έχουμε μία ισχυρή και ανθεκτική επικάλυψη θα πρέπει ο συντελεστής επιμήκυνσης και ελαστικότητας να έχει υψηλές τιμές. Το βέλτιστο επίχρισμα διαθέτει ταυτόχρονα και τις δύο αυτές ιδιότητες σε υψηλά επίπεδα. Όσο αφορά το συντελεστή επιμήκυνσης αυτός μπορεί να επιτευχθεί προσαρμόζοντας

κατάλληλα την αναλογία οργανικού-ανόργανου στα υβριδικά συστήματα. Για το μέτρο ελαστικότητας, είναι απαραίτητο να μειώσουμε την κινητικότητα των αλυσίδων του πολυμερούς κι αυτό το πετυχαίνουμε είτε με χημικούς δεσμούς, δεσμούς υδρογόνου σε κρυσταλλικές περιοχές είτε με στερεοχημική παρεμπόδιση, επεμβαίνοντας στο T_g στις άμορφες περιοχές.

Στις δομές τύπου πυρήνα-κελύφους με πυρήνα ανόργανα σωματίδια και πολυμερικό κέλυφος το ανόργανο σκληρό στοιχείο λειτουργεί συνήθως ως παρεμποδιστής στην κινητικότητα των αλυσίδων του πολυμερούς με χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης κι έτσι βελτιώνονται ιδιότητες όπως αντοχή του υλικού, αντοχή σε εφελκυσμό, σκληρότητα, αντοχή στην τριβή, σε εκδορές κ.α.

1.8 Υβριδικά σωματίδια τύπου πυρήνα-κελύφους και υδατογενείς κολλοειδείς διασπορές.

Ο τομέας της βιομηχανίας χρωμάτων θέτει σήμερα υψηλές προδιαγραφές όσον αφορά τη βιωσιμότητα, το κόστος, τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, της ασφάλεια και την υγεία κατά την παρασκευή και χρήση των επιτρωμάτων. Υπάρχουν πολλές και συχνά αντιφατικές απαιτήσεις, όπως χαμηλά επίπεδα επικίνδυνων πτητικών ουσιών και παράλληλα καλή σκληρότητα, υδατογενείς κολλοειδείς διασπορές χωρίς τη χρήση διαλυτών αλλά με καλή πρόσφυση στις επιφάνειες, και γενικά συνδυασμοί ιδιοτήτων όπως είναι η μεγάλη ελαστικότητα, η αντοχή στην διάβρωση, η αντοχή στη θερμοκρασία, η αντοχή στον εφελκυσμό, στην τριβή, στην επιμήκυνση, κ.α.

Για το λόγο αυτό, τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχτεί μια σειρά εναλλακτικών τεχνολογιών επίστρωσης. Τέτοια είναι τα υδατογενή επιχρίσματα που χρησιμοποιούν το νερό ως κύριο διαλύτη. Συνήθως, περιέχουν έως και 80% νερό με μικρές ποσότητες άλλων συνδιαλυτών. Η έρευνα σε υδατογενή επιχρίσματα ξεκίνησε τη δεκαετία του 1950. Σήμερα τα υδατογενή επιστρώματα βρίσκουν ευρεία εφαρμογή λόγω ανάπτυξης τεχνολογιών που επιτρέπουν τη βελτίωση των συστημάτων αυτών καθιστώντας τα ανταγωνιστικά έναντι των συμβατικών συστημάτων που χρησιμοποιούν οργανικούς διαλύτες[39]. Το σημαντικό πλεονέκτημα των υδατογενών συστημάτων είναι τα χαμηλά επίπεδα εκπομπής VOC γεγονός που εναρμονίζεται με την περιβαλλοντολογική ευαισθητοποίηση που έχει καθορίσει αυστηρές προδιαγραφές. Για να σημειωθεί περαιτέρω πρόοδος στον τομέα αυτό μπορούμε να πάρουμε ως παράδειγμα τη φύση αλλά και να μάθουμε από τις εξελίξεις των

τελευταίων δεκαετιών όσον αφορά τον τομέα σύνθεσης υβριδικών υλικών σε νερό[31].

1.9 ΠΑΡΟΥΣΑ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός υβριδικών νανοσωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους με την μέθοδο πολυμερισμού αιωρήματος για χρήση σε χρώματα και επιστρώσεις.

Ως πυρήνα χρησιμοποιήσαμε ανόργανα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου και ως πολυμερικό κέλυφος συνθέσαμε:

- ✚ Πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) (PMMA) χρησιμοποιώντας το μονομερές του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA),
- ✚ Πολυ(μεθακρυλικό (2-διαιθυλαμινο)αιθυλεστέρα) (PDEA) χρησιμοποιώντας το μονομερές, μεθακρυλικός (2-διαιθυλαμινο)αιθυλεστέρας (DEA) και
- ✚ Πολυ(μεθακρυλικό βουτυλεστέρα) (PBuA) χρησιμοποιώντας το μονομερές, μεθακρυλικός βουτυλεστέρας (BuA).
- ✚

Η διαδικασία της σύνθεσης έγινε σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο έπρεπε να τροποποιήσουμε την επιφάνεια των αρχικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου από υδρόφιλη λόγω των υδροξυλομάδων που περιέχει (-OH), σε υδρόφοβη[40]. Με τον τρόπο αυτό πετυχαίνουμε το πολυμερές που σχηματίζεται να πλαισιώσει ομοιόμορφα την επιφάνεια των αρχικών σωματιδίων της σίλικα και να δημιουργηθεί έτσι πολυμερικό κέλυφος γύρω από τα ανόργανα σωματίδια και να προκύψει η μορφολογία τύπου πυρήνα κελύφους (core-shell).

Ο τρόπος με τον οποίο πετυχαίνουμε την τροποποίηση της επιφάνειας των σωματιδίων της σίλικα σε υδρόφοβη βασίζεται σε μία αντίδραση συμπύκνωσης των σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με το μόριο μεθακρυλικό(προπυλοτριμεθόξυ)σιλάνιο (MAPTMS). Το MAPTMS μένει στην επιφάνεια των σωματιδίων κάνοντάς την υδρόφοβη και προσφιλή σε υδρόφοβα μόρια όπως είναι τα πολυμερή.

Τα υδρόφοβα πλέον σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου χαρακτηρίστηκαν με:

- ✚ Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) για να υπολογιστεί το ποσοστό του σιλανίου που έχει προσδεθεί στο σωματίδιο και
- ✚ Με φασματοσκοπία υπεράυθρου (IR) για να επιβεβαιώσουμε ότι το MAPTMS έχει δεθεί ομοιοπολικά πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων της σίλικα.

Στο δεύτερο στάδιο της σύνθεσης χρησιμοποιούμε τα τροποποιημένα στην επιφάνεια ανόργανα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου και πραγματοποιούμε πολυμερισμό αιωρήματος[17] δημιουργώντας έτσι υβριδικά σωματίδια τύπου πυρήνα κελύφους, τα οποία αποτελούνται από έναν ανόργανο πυρήνα, το διοξείδιο του πυριτίου και ένα πολυμερικό κέλυφος το οποίο είναι είτε PMMA, είτε PDEA, είτε PBUA ανάλογα με το μονομερές που έχουμε χρησιμοποιήσει.

Τέλος τα υβριδικά σωματίδια που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν:

- ✚ Με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) για να υπολογιστεί η σύσταση των τελικών σωματιδίων σε πολυμερές.
- ✚ Με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) για να μελετηθεί η μορφολογία της επιφάνειας των υβριδικών σωματιδίων.
- ✚ Με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) για να διαπιστωθεί η τοπολογία των υβριδικών σωματιδίων σε αυτήν τύπου πυρήνα κελύφους.
- ✚ Με δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) για να υπολογιστεί η υδροδυναμική διάμετρος των υβριδικών σωματιδίων.
- ✚ Με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) για να μετρηθεί η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) του πολυμερούς που είναι προσδεμένο στα σωματίδια.

Κεφάλαιο 2^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΥΛΙΚΑ

2.1.1 ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΥΛΙΚΑ

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ως ανόργανο υλικό το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) της εταιρίας Fiber Optic Center Inc με κωδικό P010 από την οποία δίνεται για τα συγκεκριμένα σωματίδια της σίλικα, διάμετρος $D = 100 \text{ nm}$ και πυκνότητα $d = 1,89 \text{ gr/cm}^3$.

2.1.2 ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία για την σύνθεση των υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους είναι τα παρακάτω:

✚ Για την τροποποίηση της επιφάνειας των σωματιδίων της σίλικα χρησιμοποιήθηκε:

- ✓ 3-αμινοπροπυλ-τριμεθόξυσιλάνιο (3-aminopropyl-trimethoxysilane, MARTMS)

✚ Διαλύτες:

- ✓ καθαρή αιθανόλη (pure ethanol, EtOH, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)
- ✓ διμεθυλοφορμαμίδιο (N,N-dimethylformamide, DMF, $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CO})\text{H}$)
- ✓ απιονισμένο νερό (Milli-Q water, H_2O)

✚ Μονομερή:

- ✓ μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (methyl-methacrylate, MMA, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)
- ✓ μεθακρυλικός (2-διαιθυλαμινο)αιθυλεστέρας (2-dimethylamino-ethyl-methacrylate, DEA, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_2$)
- ✓ ακρυλικός βουτυλεστέρας (n-butyl-acrylate, BuA, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$)

✚ Σταθεροποιητές ή γαλακτωματοποιητές ή επιφανειοδραστικές ουσίες:

- ✓ δωδέκυλο-θειικό νάτριο (dodecyl sulfate sodium salt, SDS, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$)
- ✓ διοκτυλοσουλφοηλεκτρικό νάτριο (Dioctyl Sulfosuccinate Sodium Salt, AOT, $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{SNa}$)
- ✓ δεκαέξυλο-τριμέθυλο-αμμωνιακό βρωμίδιο (Cetyl-trimethyl-ammonium-bromide, CTAB, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$)

- ✓ Τετραμεθυλοβουτυλο-φαινυλ-πολυαιθυλενογλυκόλη (1,1,3,3 tetramethyl butyl-phenyl-poly(ethylene glycol), TRITONX-100)

✚ Εκκινητές:

- ✓ αζωδισισοβουτυρονιτρίλιο (2,2 azobis-2-methylpropionitrile, AIBN, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{NC}(\text{CN})(\text{CH}_3)_2$)

✚ Ρυθμιστής pH:

- ✓ Όξινο ανθρακικό νάτριο (Sodium Bicarbonate, NaHCO_3)

Τα παραπάνω χημικά αντιδραστήρια προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Sigma-Aldrich.

2.2 ΠΡΩΤΟ ΣΤΑΔΙΟ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

2.2.1 Καθαρισμός αρχικών (υδρόφιλων) σωματιδίων SiO_2

Για τον καθαρισμό των αρχικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης η αιθανόλη (EtOH) η οποία είναι πολικός διαλύτης και διασπείρει εύκολα τα υδρόφιλα σωματίδια της σίλικα. Κάνουμε μία αραιή διασπορά 3gr SiO_2 σε 300 ml αιθανόλης μέσα σε φιάλη 400 ml η οποία τοποθετείτε σε υπέρηχους για περίπου τρεις ώρες. Αν δημιουργηθούν συσσωματώματα αφήνονται επιπλέον χρόνο στους υπέρηχους για να διασπαρούν. Αφού γίνει καλή διασπορά των σωματιδίων τοποθετούνται στη φυγόκεντρο σε ειδικές φιάλες από τεφλόν (TEFLON tubes) που ισοσταθμίζονται στο ζυγό. Τα δείγματα φυγοκεντρούνται για 20 min σε 9500 rpm και θερμοκρασία 10 °C. Με τη φυγοκέντρωση τα σωματίδια καθιζάνουν λόγω βαρύτητας, οπότε αποχύνεται ο διαλύτης κι έτσι απομακρύνονται μαζί με το διαλύτη τυχόν ακαθαρσίες. Η φυγοκέντρωση επαναλαμβάνεται τρεις φορές και κάθε φορά επαναδιασπείρονται τα σωματίδια σε καθαρό διαλύτη.

2.2.2 Υπολογισμός ποσότητας MAPTMS

Για να υπολογίσουμε την ποσότητα MAPTMS που θα χρειαστούμε πρέπει πρώτα να υπολογίσουμε την επιφάνεια των σωματιδίων σίλικα.

Από τον προμηθευτή γνωρίζουμε για τα σίλικα: διάμετρος $D = 100 \text{ nm}$, πυκνότητα $d = 1,89\text{gr}/\text{cm}^3$ και στην επιφάνεια έχουμε περίπου $5(\text{OH})/\text{nm}^2$.

Υπολογίζουμε τον όγκο και την επιφάνεια ενός σωματιδίου (θεωρούμε σφαιρικό σχήμα) από τους τύπους, $V = 4/3\pi R^3$ και $S = 4\pi R^2$ αντίστοιχα, ($D = 2R$). Από τον όγκο του ενός σωματιδίου που υπολογίσαμε και την πυκνότητα βρίσκουμε τη μάζα ενός σωματιδίου. Από την μάζα και την επιφάνεια που έχω υπολογίσει για το ένα σωματίδιο βρίσκω τη επιφάνεια για τη συνολική μάζα των σωματιδίων που χρησιμοποιείται σε κάθε αντίδραση τροποποίησης της επιφάνειά τους από υδρόφιλη σε υδρόφοβη.

Αφού υπολογιστεί η επιφάνεια των σωματιδίων της σίλικα υπολογίζονται πόσες υδροξυλομάδες (-OH) υπάρχουν στη συνολική επιφάνεια λαμβάνοντας υπόψη ότι υπάρχουν $5(\text{OH})/\text{nm}^2$.

Με βάση την αντίδραση συμπύκνωσης του MAPTMS στην επιφάνεια των σωματιδίων (ένα μόριο MAPTMS μπορεί να αντιδράσει με 1, 2 ή 3 -OH της επιφάνειας) απαιτείται αναλογία μορίων MAPTMS προς αριθμό -OH 1:1 έως 1:3 στην αντίδραση. Από τον αριθμό ατόμων MAPTMS με βάση τον αριθμό Avogadro, N_A , και την πυκνότητα του MAPTMS υπολογίζεται ο όγκος του MAPTMS που θα χρησιμοποιηθεί.

Αρχικά με βάση τους θεωρητικούς αυτούς υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την αντίδραση συμπύκνωσης των σωματιδίων SiO_2 με το MAPTMS αναλογία $\text{SiO}_2:\text{MAPTMS}$ σε γραμμομοριακό κλάσμα, 1:50 και σε κλάσμα όγκου, 1:7 αντίστοιχα ώστε να έχουμε μεγάλη περίσσεια MAPTMS στην αντίδραση. Στην πορεία της εργασίας αυξήθηκε ακόμη περισσότερο η ποσότητα MAPTMS σε γραμμομοριακό κλάσμα 1:20 και σε κλάσμα όγκου 1:3, αντίστοιχα.

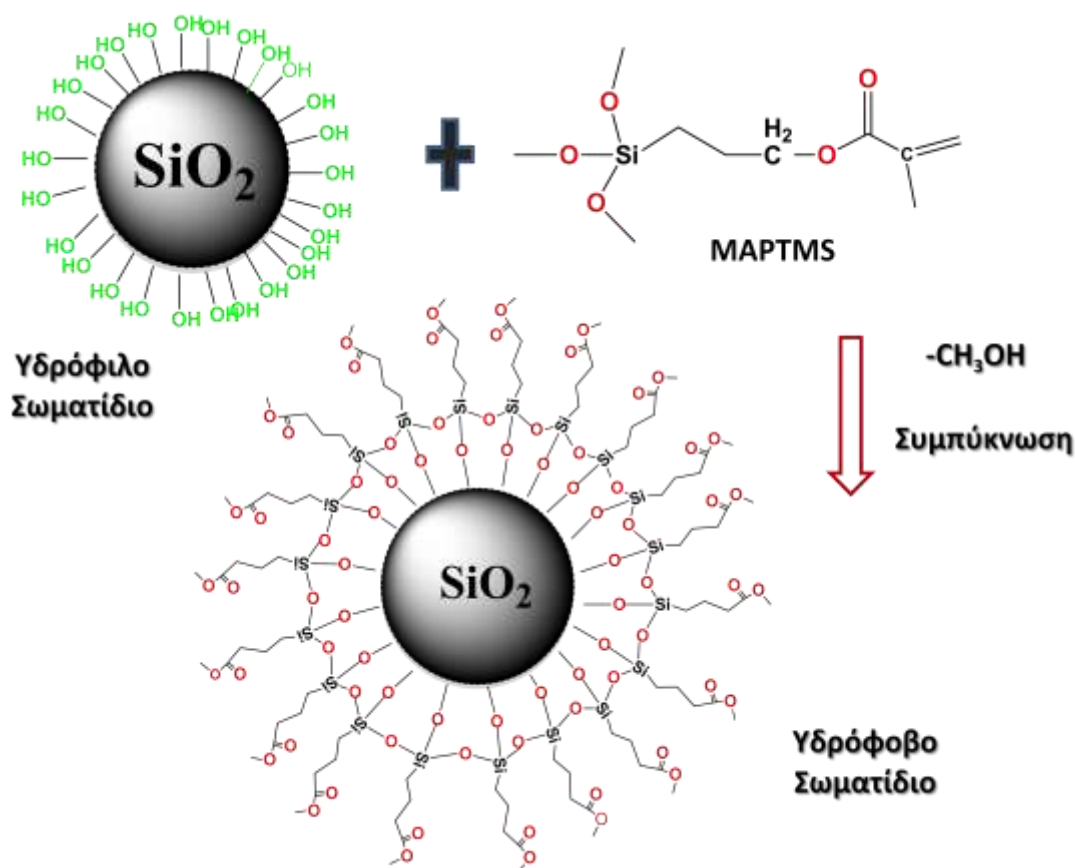
2.2.3 Αντίδραση συμπύκνωσης του MAPTMS στην επιφάνεια της σίλικα

Μετά τη διαδικασία καθαρισμού των αρχικών σωματιδίων της σίλικα με φυγοκέντρηση, τα σωματίδια διασπάρθηκαν σε καθαρή αιθανόλη με την βοήθεια υπερήχων και VORTEX και τοποθετήθηκαν σε φιάλη 250 ml. Η διασπορά τέθηκε υπό ανάδευση και ακολούθησε απαέρωση της φιάλης της αντίδρασης με ξηρό αέριο άζωτο έτσι ώστε να απομακρυνθεί το οξυγόνο και η υγρασία της ατμόσφαιρας.

Στην συνέχεια ογκομετρείται η ποσότητα του MAPTMS που απαιτείται για την αντίδραση της συμπύκνωσης και με την βοήθεια σύριγγας προστίθεται το MAPTMS στην φιάλη της αντίδρασης ενώ συνεχίζεται η απαέρωση[41]. Η φιάλη αφήνεται υπό ανάδευση για δύο μέρες για να αντιδράσει το MAPTMS και να τροποποιηθεί η επιφάνεια των σωματιδίων της σίλικα σε υδρόφοβη.

Αρχικά οι αντιδράσεις συμπύκνωσης έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου ενώ στη συνέχεια έγιναν και αντιδράσεις συμπύκνωσης σε θερμοκρασία, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Στις τελευταίες ανεβάσαμε τη θερμοκρασία στους 80°C για μία ώρα περίπου και έπειτα αφέθηκε η φιάλη της αντίδρασης υπό συνεχή ανάδευση για δύο μέρες.

Στο Σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζετε σχηματικά την αντίδραση συμπύκνωσης των σωματιδίων SiO_2 με το MAPTMS:



Σχήμα 2.1: Αντίδραση συμπύκνωσης σωματιδίων της σίλικα με το MAPTMS

2.2.4 Καθαρισμός τροποποιημένων (υδρόφοβων) σωματιδίων SiO_2

Μετά από δύο μέρες η αντίδραση συμπύκνωσης με το MAPTMS ολοκληρώνεται και η διασπορά καθαρίζεται από τα μόρια MAPTMS που δεν αντέδρασαν. Ο καθαρισμός γίνεται με φυγοκέντρηση, για 20 min σε 9500 rpm και θερμοκρασία $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ακολουθεί απόχυση του διαλύτη (αιθανόλη) και επαναδιασπορά των σωματιδίων σε καθαρό διαλύτη. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται 3 φορές και τα καθαρά και υδρόφοβα σωματίδια σίλικα, διεσπαρμένα σε αιθανόλη, φυλάσσονται στο ψυγείο.

2.2.5 Υπολογισμός συγκέντρωσης τροποποιημένων (υδρόφοβων) σωματιδίων SiO₂

Δείγμα από την διασπορά (σωματίδια-διαλύτη) των υδρόφοβων σωματιδίων της σίλικα ζυγίζεται και τοποθετείται σε φούρνο κενού για 24 h έτσι ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης. Κατόπιν ζυγίζονται τα στεγνά σωματίδια και υπολογίζεται η συγκέντρωση τους στη διασπορά (σωματίδια – αιθανόλη).

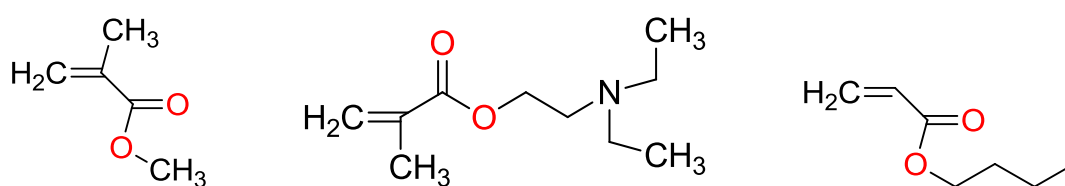
2.3 ΔΕΥΤΕΡΟ ΣΤΑΔΙΟ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

2.3.1 Υπολογισμός μονομερούς

Η ποσότητα του μονομερούς που απαιτείται για τη σύνθεση υπολογίζεται ως εξής: τα σφαιρικά σωματίδια της σίλικα τα οποία έχουν διάμετρο D_1 θα επικαλυφθούν με πολυμερικό κέλυφος και αυτό θα οδηγήσει σε μία αύξηση της διαμέτρου σε D_2 . Η διαφορά $D_2 - D_1$ αντιστοιχεί στο φλοιό του πολυμερούς.

Με βάση λοιπόν τον όγκο μιας σφαίρας SiO₂ από τον τύπο $V = 4/3\pi R^3$ ($D = 2R$) και από την πυκνότητα των σωματιδίων υπολογίζεται ο όγκος που αντιστοιχεί στην μάζα των σωματιδίων που θα χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση πολυμερισμού. Από αυτόν τον όγκο και τον όγκο ενός σωματιδίου υπολογίζεται ο αριθμός σωματιδίων που αντιστοιχεί στην συγκεκριμένη μάζα σωματιδίων. Κατόπιν υπολογίζεται η διαφορά $V_2 - V_1$ ως η διαφορά όγκου των αρχικών σωματιδίων από αυτόν των υβριδικών σωματιδίων που θα συντεθούν. Πολλαπλασιάζοντας τον όγκο αυτό επί τον αριθμό σωματιδίων σίλικα που θ' αντιδράσουν υπολογίζεται ο όγκος του μονομερούς που απαιτείται στην αντίδραση.

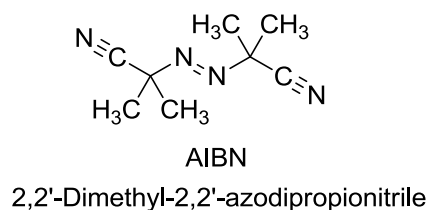
Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται ο συντακτικός τύπος των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους.



Σχήμα 2.2: Μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν στους πολυμερισμούς αιωρήματος.

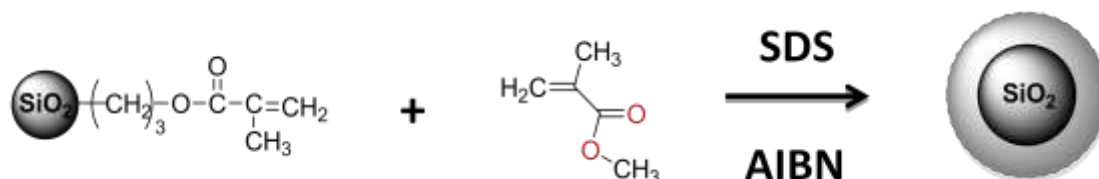
2.3.2 Υπολογισμός εκκινητή

Ο εκκινητής άζω-δισ-ισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN)[27] υπολογίστηκε σε 1 wt% σε σχέση με το μονομερές.

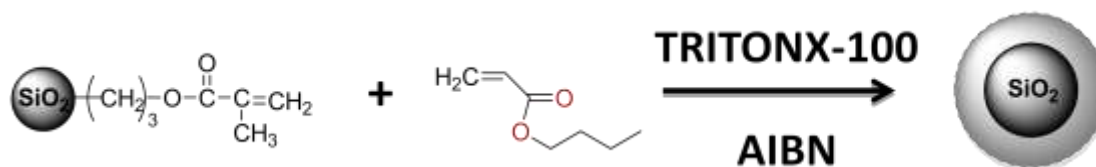


2.3.3 Σύνθεση υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους

Η φιάλη της αντίδρασης (100 ml) που περιέχει 20ml H₂O τοποθετείται σε ελαιόλουτρο στους 80°C υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια προστίθεται το ρυθμιστικό διάλυμα του όξινου ανθρακικού νατρίου (NaHCO₃) και ο σταθεροποιητής SDS για το μονομερές του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) ή του μεθακρυλικού (2-διαιθυλαμινο)αιθυλεστέρα (DEA) ή ο σταθεροποιητής TRITONX-100 για το μονομερές του ακρυλικού βουτυλεστέρα (BuA)[19].



Σχήμα 2.3: Σύνθεση υβριδικών σωματιδίων με μονομερές το μεθακρυλικό μεθυλεστέρα.



Σχήμα 2.4: Σύνθεση υβριδικών σωματιδίων με μονομερές τον ακρυλικό βουτυλεστέρα.

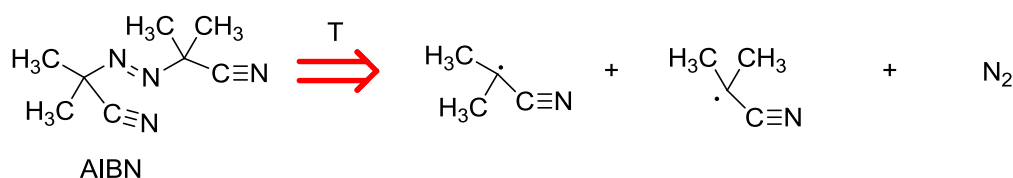
Στην συνέχεια προσθέτουμε τα υδρόφοβα σωματίδια της σίλικα, απαερώνουμε την φιάλη της αντίδρασης για 10 λεπτά με αέριο άζωτο για ν' απομακρυνθεί το οξυγόνο

(που δρα ως παρεμποδιστής του πολυμερισμού) και στην συνέχεια προσθέτουμε το μονομερές με τον εκκινητή το οποίο έχει απαερωθεί προηγουμένως με αέριο άζωτο. Η προσθήκη του μονομερούς με τον εκκινητή γίνεται με κάνουλα (βελόνα διπλής όψης) και σταγόνα-σταγόνα στη φιάλη της αντίδρασης[42]. Στην περίπτωση του μονομερούς του ακρυλικού βουτυλεστέρα (BuA) το μονομερές προστίθεται σε δύο στάδια τα οποία απέχουν μεταξύ τους χρονικά κατά δύο ώρες[26].

2.3.4 Πολυμερισμός ελευθέρων ριζών

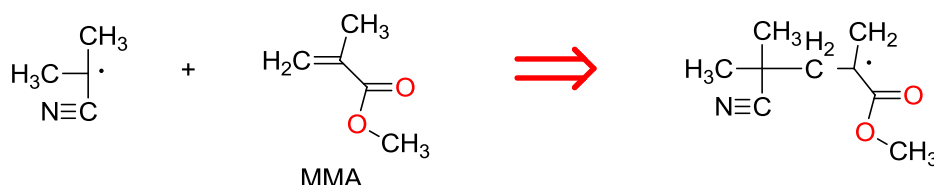
Ο πολυμερισμός αιωρήματος αποτελεί μία ενδιαφέρουσα τεχνική διεξαγωγής αλυσιδωτού πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες και επομένως αποτελείται από τρία βασικά στάδια:

Το πρώτο στάδιο της έναρξης, όπου παρουσία θερμότητας διασπάται το μόριο του εκκινητή άζω-δισ-ισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN)[27] και δίνει ελεύθερες ρίζες σύμφωνα με την αντίδραση:



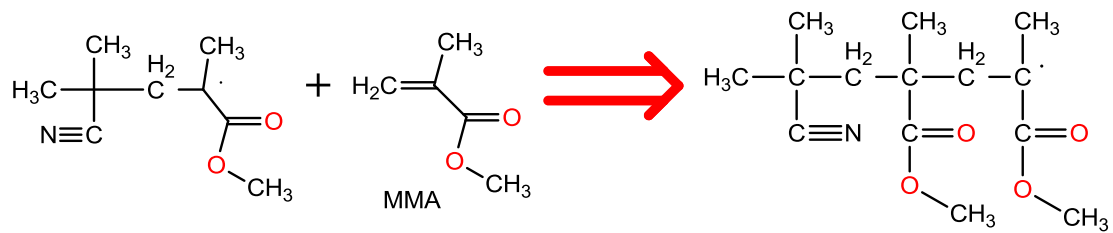
Σχήμα 2.5: Πρώτο υποστάδιο πολυμερισμού ελευθέρων ριζών, διάσπαση εκκινητή σε ρίζες

Στο δεύτερο στάδιο που απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα, οι ελεύθερες ρίζες του εκκινητή αντιδρούν με τα μόρια του μονομερούς και ολοκληρώνεται η έναρξη του πολυμερισμού. Σε αυτό το στάδιο προστίθεται ένα μόριο μονομερούς στην αρχική ρίζα του εκκινητή και σχηματίζονται οι πρώτες ενεργές ρίζες που θα συνεχίσουν τον πολυμερισμό:



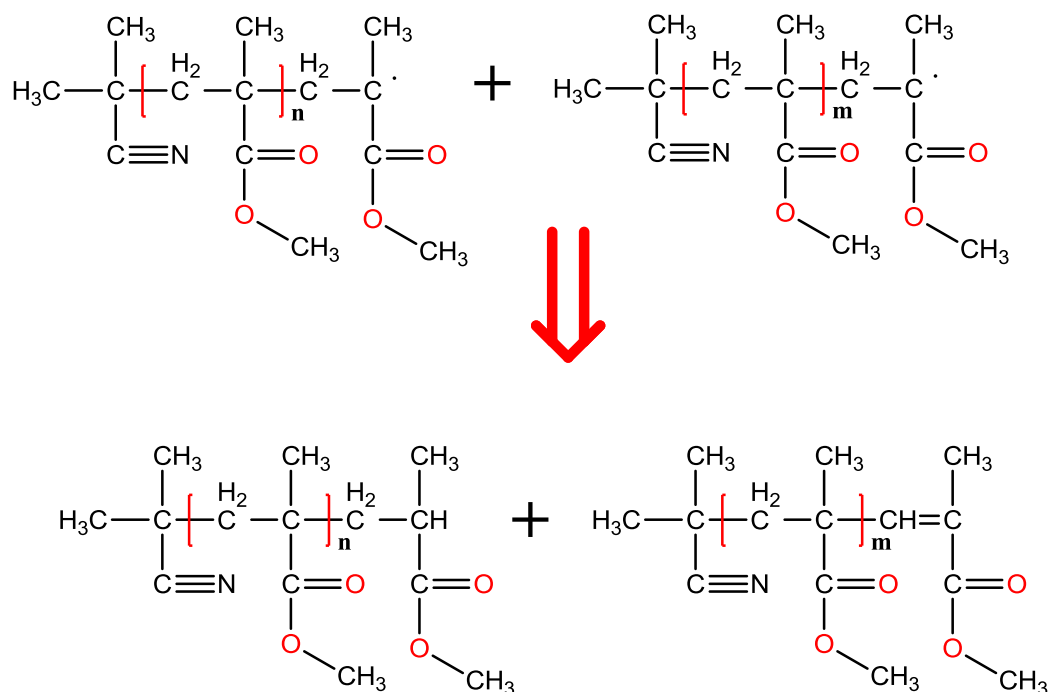
Σχήμα 2.6a: Δεύτερο υποστάδιο πολυμερισμού ελευθέρων ριζών, ολοκλήρωση έναρξης πολυμερισμού

Ακολουθεί το δεύτερο στάδιο της διάδοσης/προόδου του πολυμερισμού όπου έχουμε ανάπτυξη των πολυμερικών μακροριζών με τη διαδοχική προσθήκη μορίων μονομερούς στα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού.



Σχήμα 2.6β: Δεύτερο στάδιο πολυμερισμού ελευθέρων ριζών, διάδοση/πρόοδος του πολυμερισμού

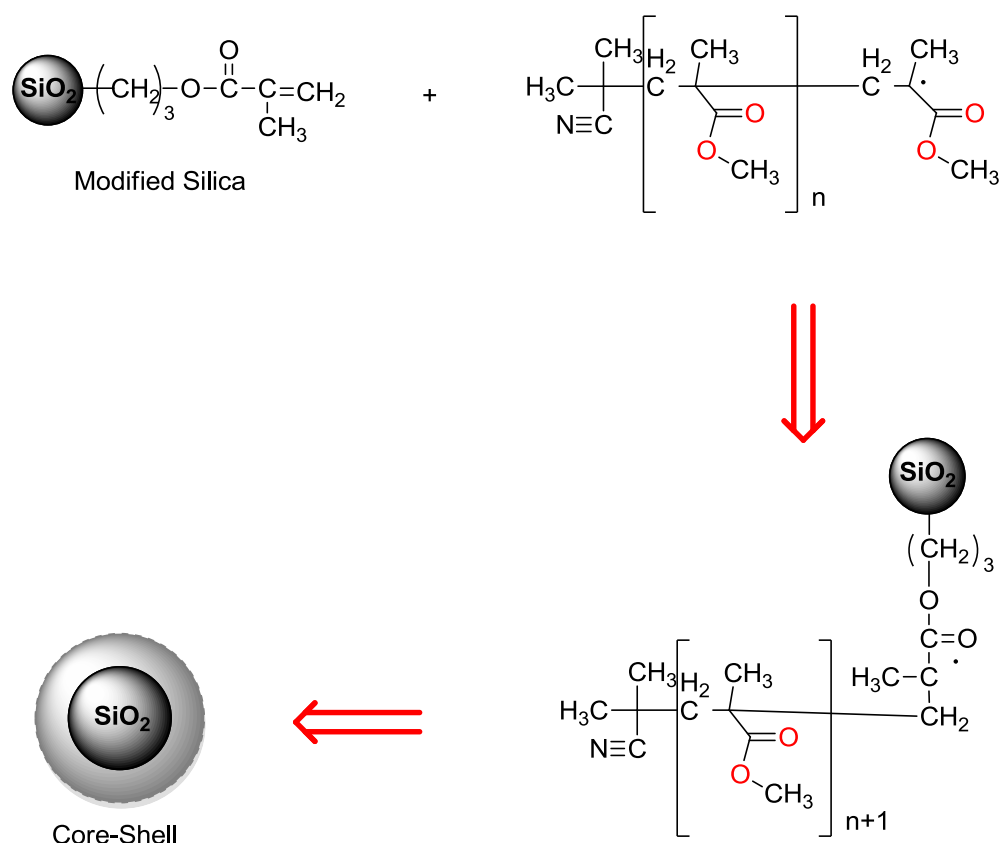
Στο τρίτο στάδιο του πολυμερισμού, στάδιο τερματισμού, οι μακρόριζες αντιδρούν μεταξύ τους και τερματίζονται με συνένωση ή ανακατανομή δίνοντας της πολυμερικές αλυσίδες.



Σχήμα 2.7: Τρίτο στάδιο πολυμερισμού ελευθέρων ριζών, τερματισμός του πολυμερισμού

2.3.5 Πολυμερισμός αιωρήματος

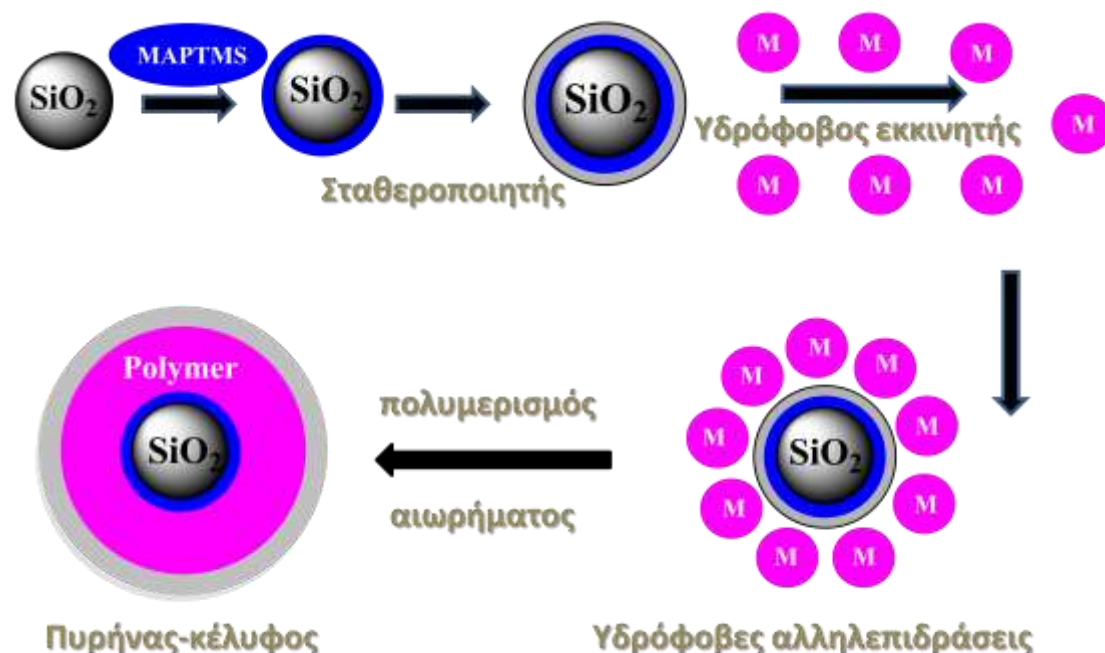
Ο πολυμερισμός αιωρήματος[43,17] αποτελεί μία ετερογενή αντίδραση στην οποία το μονομερές διασπείρεται σε μία συνεχή φάση, στην συγκεκριμένη εργασία ως συνεχή φάση χρησιμοποιήθηκε το νερό, με την βοήθεια ενός γαλακτωματοποιητή (ή σταθεροποιητή)[44] που είναι ένα επιφανειοδραστικό/αμφίφιλο μόριο. Παρουσία του εκκινητή και με θέρμανση γίνεται η έναρξη του πολυμερισμού. Το βασικό χαρακτηριστικό στον πολυμερισμό αιωρήματος, που τον διαχωρίζει από τον πολυμερισμό γαλακτώματος[45], είναι ότι ο εκκινητής είναι διαλυτός στο μονομερές και ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα στην οργανική φάση του μονομερούς, ενώ το πολυμερές που σχηματίζεται είναι αδιάλυτο στην συνεχή φάση[44]. Το τελικό προϊόν που σχηματίζεται και που αναφέρεται ως πολυμερικό γαλάκτωμα (polymer latex) μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υγρή μορφή χωρίς να γίνει διαχωρισμός του πολυμερούς από το μέσο διασποράς.



Σχήμα 2.8: Πρόσδεση του πολυμερούς στην επιφάνεια των σωματιδίων της σίλικα. Στο παραπάνω σχήμα απεικονίζεται η πρόσδεση των μακροριζών που σχηματίζονται στη φάση του μονομερούς στην επιφάνεια των σωματιδίων στη σίλικα μέσω της αντίδρασης τους με την μεθακρυλική ομάδα του MAPTMS που έχει προσθεθεί

προηγούμενος στην επιφάνεια των σωματιδίων της σίλικα[16] (μέθοδος “grafting through”).

Στην συγκεκριμένη εργασία έγινε διασπορά των τροποποιημένων (υδρόφοβων) σωματιδίων της σίλικα στη συνεχή υδάτινη φάση με τη βοήθεια του σταθεροποιητή (SDS – ηλεκτροστατική σταθεροποίηση ή TRITONX-100 – στερική σταθεροποίηση). Στη συνέχεια προστίθεται το μονομερές με τον εκκινητή (που αναμένεται να σχηματίσει μία υδρόφοβη στοιβάδα στην επιφάνεια των υδρόφοβων σωματιδίων) και λαμβάνει χώρα πολυμερισμός αιωρήματος μετά από θέρμανση της αντίδρασης στους 80 °C δημιουργώντας έτσι ένα πολυμερικό κέλυφος γύρω από τον πυρήνα των ανόργανων σωματιδίων της σίλικα. Έτσι δημιουργούνται τα υβριδικά σωματίδια τύπου πυρήνα-κέλυφους με πυρήνα το ανόργανο σωματίδιο του διοξειδίου του πυριτίου και κέλυφος το πολυμερές που σχηματίστηκε από τον πολυμερισμό αιωρήματος. Μετά την αντίδραση πολυμερισμού, τα σωματίδια καθαρίστηκαν από τον γαλακτωματοποιητή και τυχόν μονομερές που δεν αντέδρασε με επαναλαμβανόμενη καταβύθιση τους με φυγοκέντρηση για 30 λεπτά, σε 9500 rpm και σε θερμοκρασία 10°C, ακολουθούμενη από επαναδιασπορά τους σε καθαρό διαλύτη.



Σχήμα 2.9: Μηχανισμός πολυμερισμού αιωρήματος για την σύνθεση υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κέλυφους με μονομερές το μεθακρυλικό μεθυλεστέρα.

Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται παραστατικά ο μηχανισμός του πολυμερισμού αιωρήματος που οδηγεί στην σύνθεση των υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους.

Σημαντικός παράγοντας στην συγκεκριμένη σύνθεση είναι η συγκέντρωση του σταθεροποιητή[46] η οποία δεν θα πρέπει να είναι πολύ υψηλή για να αποφύγουμε την δημιουργία μικκυλίων και κατά συνέπεια το σχηματισμό πολυμερικών κολλοειδών σωματιδίων. Η συγκέντρωση του σταθεροποιητή ρυθμίζεται κατάλληλα ώστε να σταθεροποιεί τα υβριδικά σωματίδια που σχηματίζονται[43].

Για το λόγο αυτό και στη συγκεκριμένη εργασία έγιναν αρχικά πειράματα με ένα εύρος συγκεντρώσεων του σταθεροποιητή ώστε να προσδιοριστεί η κατάλληλη συγκέντρωση που απαιτείται για τη σταθεροποίηση των αρχικών και υβριδικών σωματιδίων και την αποφυγή του σχηματισμού πολυμερικών σωματιδίων (latex).

2.3.6 Σταθεροποίηση κολλοειδούς διασποράς

Κύριο χαρακτηριστικό ενός αιωρήματος είναι η σταθερότητά του στο μέσο διασποράς και η αποφυγή συσσωμάτωσης[47]. Η σταθεροποίηση αυτή εξαρτάται από την παρουσία γαλακτωματοποιητή όπως επίσης και από το ιξώδες, το ειδικό βάρος, την περιεκτικότητα σε νερό καθώς και το χρόνο ωρίμανσης της κολλοειδούς διασποράς[21].

2.3.7 Είδη γαλακτωματοποιητών (emulsifiers)

Δύο είναι τα κύρια είδη γαλακτωματοποιητών:

-Φυσικοί γαλακτωματοποιητές (κυρίως πρωτεΐνες)

-Συνθετικοί γαλακτωματοποιητές

Οι συνθετικοί γαλακτωματοποιητές είναι επιφανειοδραστικές ουσίες (surfactants) που ελαττώνουν τη διεπιφανειακή τάση μεταξύ δύο μη αναμίξιμων φάσεων.

Πρόκειται για αμφίφιλα (μακρο)μόρια που αποτελούνται από υδρόφιλες ιοντικές κεφαλές ή υδρόφιλες πολυμερικές αλυσίδες και υδρόφοβες ουρές (αλυσίδες υδρογονανθράκων ή υδρόφοβων πολυμερών).

Διακρίνουμε τις εξής κατηγορίες γαλακτωματοποιητών:

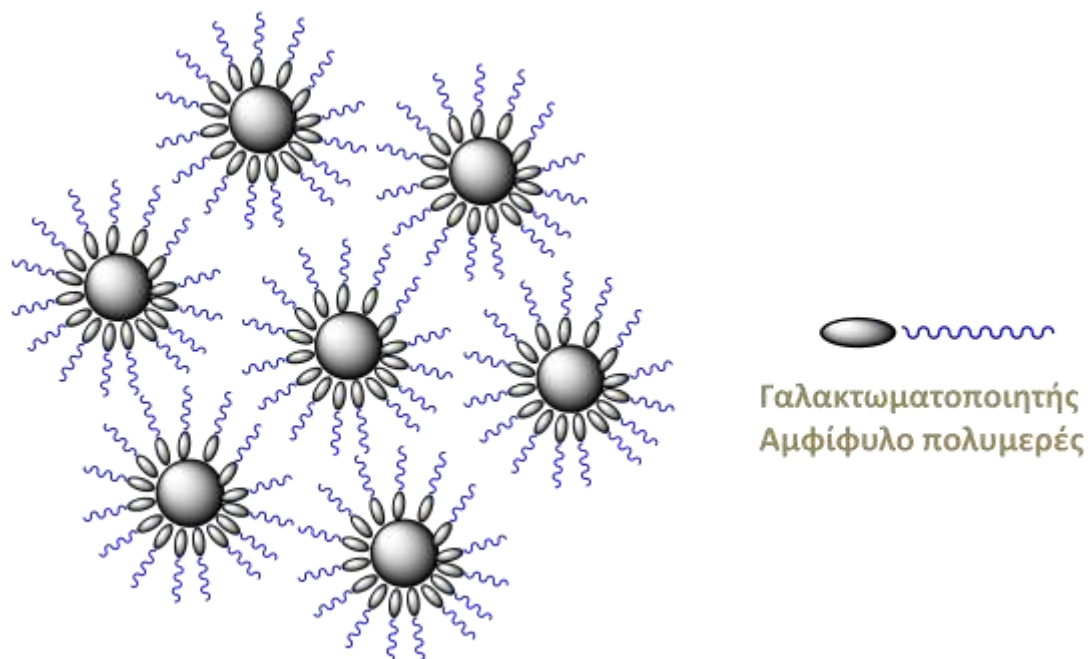
✚ **Ανιοντικά επιφανειοδραστικά**, η επιφανειακή τους δράση οφείλεται στα αρνητικά φορτισμένα ιόντα (αλκαλικοί σάπωνες, απορρυπαντικά, π.χ. SDS, AOT)

✚ **Κατιοντικά επιφανειοδραστικά**, η δράση τους οφείλεται στα θετικά φορτισμένα ιόντα (άλατα τεταρτογενούς αμμωνίου, π.χ. CTAB)

- ✚ **Μη ιονικά επιφανειοδραστικά**, το υδρόφιλο τμήμα αποτελείται από μικρές πολικές ομάδες (υδροξυλομάδες, εστέρες γλυκερόλης, αιθυλενοξειδικές, (παράγωγα πολυαιθυλενογλυκόλης) ή άλλα υδρόφιλα πολυμερή π.χ. TRITONX-100)
- ✚ **Αμφολυτικά επιφανειοδραστικά**, περιέχουν τουλάχιστον μία κατιοντική και μία ανιοντική ομάδα κι έτσι μπορούν να λειτουργήσουν ως κατιοντικά ή ως ανιοντικά ανάλογα με το pH του περιβάλλοντος (αλκυλοιμιδαζολίνια, αλκυλοπεπτίδια, κ.α.).

Μετά την προσρόφηση στη διεπιφάνεια, ο γαλακτωματοποιητής[48] σταθεροποιεί το σύστημα εμποδίζοντας τη συσσωμάτωση των σωματιδίων[47]. Ο τρόπος με τον οποίο επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος του γαλακτωματοποιητή[31]. Τρία είναι τα γνωστά είδη σταθεροποίησης, η ηλεκτροστατική (βασίζεται σε απωστικές δυνάμεις μεταξύ των ομόσημων φορτίων στην επιφάνεια των σωματιδίων), η στερική (βασίζεται σε στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις και άλλες απωστικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων) και η ηλεκτροστερική (συνδυάζεται η ηλεκτροστατική με τη στερική σταθεροποίηση).

2.3.8 Στερική σταθεροποίηση

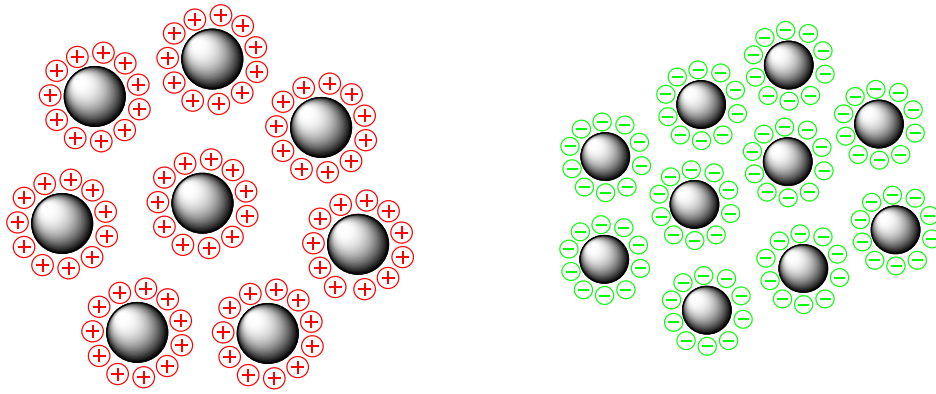


Σχήμα 2.10: Στερική σταθεροποίηση κolloειδούς συστήματος.

Στην στερική σταθεροποίηση ο γαλακτωματοποιητής είναι μη ιοντικός, συνήθως χρησιμοποιούμε πολυμερή τα οποία φέρουν ένα υδρόφιλο και ένα υδρόφοβο τμήμα στην ίδια αλυσίδα. Το υδρόφοβο τμήμα προσροφάται στην επιφάνεια των υδρόφωβων σωματιδίων, ενώ το υδρόφιλο εκτείνεται γύρω από την επιφάνειά των σωματιδίων εμποδίζοντας στερεοχημικά τη συσσωμάτωσή τους.

2.3.9 Ηλεκτροστατική σταθεροποίηση

Στην ηλεκτροστατική σταθεροποίηση ο γαλακτωματοποιητής φέρει φορτίο και έτσι τα ομόσημα φορτισμένα σωματίδια απωθούνται εμποδίζοντας τη συσσωμάτωση και έτσι εξασφαλίζεται η σταθερότητα της κolloειδούς διασποράς. Το φορτίο του γαλακτωματοποιητή μπορεί να είναι είτε αρνητικό (ανιοντικός) ή θετικό (κατιοντικός).



Σχήμα 2.11: Ηλεκτροστατική σταθεροποίηση κolloειδούς συστήματος.

Στην παρούσα εργασία τα υβριδικά σωματίδια με PMMA και PDEA σταθεροποιήθηκαν ηλεκτροστατικά με το γαλακτωματοποιητή δωδέκυλοθειικό νάτριο SDS[49], ενώ τα υβριδικά σωματίδια με PBuA σταθεροποιήθηκαν με στερική σταθεροποίηση χρησιμοποιώντας ως γαλακτωματοποιητή το TRITONX-100.

2.4 Προετοιμασία δειγμάτων και πειραματικές τεχνικές

2.4.1 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση είναι τεχνική χαρακτηρισμού υλικών αλλά και ποσοτικής ανάλυσης. Βασίζεται στην απώλεια μάζας μίας ουσίας η οποία μετράται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας καθώς η ουσία υποβάλλεται σε προγραμματισμένη μεταβολή της θερμοκρασίας, συνήθως με σταθερό ρυθμό. Η ατμόσφαιρα παίζει σημαντικό ρόλο στα πειράματα θερμοσταθμικής ανάλυσης και μπορεί να είναι οξειδωτική, αδρανής ή αντιδραστική (reactive). Το μέγεθος του δείγματος είναι μικρό για να αποφευχθούν σφάλματα λόγω θερμικών συνιστωσών. Οι μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης εκτελούνται με τη βοήθεια μικροζυγού ακριβείας, σε κλίβανο όπου η θερμοκρασία μπορεί να προγραμματιστεί και να ελεγχθεί απόλυτα. Η θερμοκρασία του δείγματος μετράται και καταγράφεται με ακρίβεια. Οι τεχνικές TGA δίνουν πληροφορίες για την αρχική και την τελική θερμοκρασία αντίδρασης καθώς και ποσοτική ανάλυση της διαφοράς βάρους. Η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μελέτη αντιδράσεων όπως αφυδρογόνωση, οξείδωση, εξάτμιση καθώς για τον υπολογισμό των θερμοκρασιών Curie τοποθετώντας τον κλίβανο σε μαγνητικό πεδίο. Το διάγραμμα της μάζας ή του ποσοστού της μάζας ως συνάρτηση

του χρόνου ή/και της θερμοκρασίας ονομάζεται θερμογράφημα ή καμπύλη θερμικής διάσπασης.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μία διάταξη θερμοσταθμικής ανάλυσης της εταιρείας Perkin Elmer, Μοντέλο Diamond TG/DTA, και η ανάλυση των δειγμάτων έγινε υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου.

Στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν δείγματα 10mg που είχαν προηγουμένως ξηρανθεί για 24 ώρες σε φούρνο κενού ώστε να εξατμιστεί πλήρως ο διαλύτης. Το δείγμα θερμαίνεται υπό διαρκή ροή αερίου αζώτου με σταθερό ρυθμό θέρμανσης 10°C /min μέχρι τους 800 °C. Τα αποτελέσματα της μέτρησης συλλέγονται κι επεξεργάζονται από ειδικό αναλυτή που χρησιμοποιεί το λογισμικό Diamond Pyris.

2.4.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί μία λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (0 – 50 keV) η οποία αφού περάσει από μία ακολουθία δύο ή τριών φακών εστίασης οι οποίοι είναι συνδυασμένοι με κατάλληλα διαφράγματα καταλήγει να έχει διάμετρο 2-10 nm η ελάχιστη τιμή της οποίας περιορίζεται από το ελάχιστο αποδεκτό ρεύμα της δέσμης ανίχνευσης το οποίο δεν μπορεί να είναι χαμηλότερο από μερικά pA(10-12A) για λόγους εξασφάλισης ικανοποιητικού λόγου Σήματος/Θορύβου. Η προσπίπτουσα δέσμη κατευθύνεται με την βοήθεια ενός πηνίου οδήγησης έτσι ώστε να σαρώνει με περιοδικό τρόπο την προς μελέτη επιφάνεια του δείγματος. Η προσπίπτουσα δέσμη προκαλεί εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electrons) με ενέργειες 2 - 5 eV και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (back scattered electrons) με ενέργειες που κυμαίνονται από την ενέργεια των ηλεκτρονίων της δέσμης μέχρι περίπου 50 eV. Εκπέμπονται επίσης ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί ελαστική σκέδαση ή χαμηλή απώλεια ενέργειας καθώς και φωτόνια φθορισμού ακτίνων X και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών.

Τα προηγούμενα σήματα αλλά κυρίως τα σήματα δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων ενισχύονται και στη συνέχεια διαμορφώνουν την ένταση μιας εξωτερικής ανεξάρτητης καθοδικής δέσμης η οποία προσπίπτει σε φθορίζουσα οθόνη ακολουθώντας την ίδια σάρωση η οποία οδηγεί τη δέσμη του μικροσκοπίου. Το αποτέλεσμα είναι η μεγεθυμένη απεικόνιση στη φθορίζουσα οθόνη της επιφάνειας του δείγματος που σαρώνει η δέσμη του μικροσκοπίου.

Ανάλογα με την επιλογή του σήματος που θα χρησιμοποιηθεί για την αναπαραγωγή της εικόνας, αναδεικνύονται διαφορετικά χαρακτηριστικά του δείγματος δεδομένου

ότι τόσο η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων όσο και ο συντελεστής οπισθοσκέδασης εξαρτώνται από τις τοπικές τιμές της γωνίας πρόσπτωσης (τοπογραφικά χαρακτηριστικά), τον μέσο ατομικό αριθμό (πληροφορίες για τη σύσταση) και τον κρυσταλλικό προσανατολισμό (κρυσταλλική δομή).

Τα αγωγή δείγματα είναι ευκολότερο να εξετασθούν, επειδή η ανεμπόδιστη ροή ηλεκτρονίων προς τη γείωση ελαχιστοποιεί τα προβλήματα που προκύπτουν από τη συσσώρευση ηλεκτρικού φορτίου. Επιπλέον τα δείγματα που είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού είναι συνήθως καλοί αγωγοί και της θερμότητας, γεγονός που μειώνει την πιθανότητα θερμικής αποσύνθεσης. Δυστυχώς, τα πολυμερή όπως και τα βιολογικά και κάποια ορυκτά δείγματα δεν είναι καλοί αγωγοί. Για τον λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές για τη λήψη απεικονίσεων SEM μη αγωγίων δειγμάτων. Στις συνηθέστερες τεχνικές περιλαμβάνεται η επικάλυψη του δείγματος με λεπτό μεταλλικό φιλμ (συνήθως χρυσού ή άνθρακα), διαδικασία sputtering. Ανεξάρτητα από τον τρόπο παραγωγής αγωγίμης επικάλυψης, το ζητούμενο είναι η μέγιστη δυνατή ομοιόμορφη επικάλυψη σε βαθμό που δε θα παρενοχλεί την παρατήρηση των λεπτομερειών.

Στη συγκεκριμένη εργασία δείγμα από την κάθε αντίδραση αραιώνεται με διαλύτη (αιθανόλη για τα σωματίδια της σίλικα και νερό για τα υβριδικά σωματίδια) σε μία συγκέντρωση 0,05 wt% . Τοποθετούμε μία σταγόνα του αραιωμένου δείγματος πάνω σε γυαλί και το αφήνουμε για 24 h να στεγνώσει καλά. Κατόπιν κάνουμε επικάλυψη του δείγματος με sputtering εναποθέτοντας υμένιο 10 nm χρυσού. Οι μετρήσεις έγιναν χρησιμοποιώντας ένα JSM-7000F ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκπομπής πεδίου (field emission) με τάση στα 15-20 kV.

2.4.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ένα λεπτό δείγμα ακτινοβολείται από μία δέσμη ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας ρεύματος. Το δυναμικό επιτάχυνσης σε ένα τυπικό μικροσκόπιο είναι 80-120 kV. Μικροσκοπία υψηλότερης διακριτικής ικανότητας λειτουργούν με δυναμικά 200-500 kV, ενώ τα μικροσκόπια υψηλής τάσης φτάνουν μέχρι τα 3 MV. Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από μία κάθοδο είτε με θερμιονική εκπομπή, ή με εκπομπή τύπου Schottky, ή με εκπομπή πεδίου. Στη συνέχεια με τη βοήθεια συγκεντρωτικών μαγνητικών φακών ελέγχεται η περιοχή που

φωτίζεται καθώς και η εστίαση της δέσμης. Οι μαγνητικοί φακοί είναι ηλεκτρομαγνητικά πηνία τοποθετημένα έτσι ώστε η δέσμη των ηλεκτρονίων να περνά κατά μήκος του άξονά τους. Στην περιοχή των μαγνητικών φακών το κενό είναι της τάξης των 10^{-7} έως 10^{-4} mbar έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι συγκρούσεις με τα μόρια του αέρα. Μετά το δείγμα τα ηλεκτρόνια οδηγούνται με την βοήθεια συγκεντρωτικών φακών μαγνητικού τύπου σε μία φθορίζουσα οθόνη. Επειδή τα ηλεκτρόνια υφίστανται ισχυρή ελαστική και μη ελαστική σκέδαση από τα άτομα του δείγματος, το δείγμα πρέπει να είναι αρκούντως λεπτό (π.χ. 5 – 10 nm για ηλεκτρόνια στα 100 kV).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι από τα πιο ισχυρά και αποτελεσματικά όργανα για την μελέτη της μικροδομής των υλικών το οποίο επιτρέπει τη μεγεθυμένη απεικόνιση ενός αντικειμένου (δείγματος) με διακριτική ικανότητα της τάξης του nm μέσω της αλληλεπίδρασης του με μια δέσμη ηλεκτρονίων (η διακριτική ικανότητα του γυμνού οφθαλμού είναι ~ 200 μm).

Στην παρούσα εργασία δείγμα από την κάθε αντίδραση αραιώνεται με διαλύτη (αιθανόλη για τα σωματίδια της σίλικα και νερό για τα υβριδικά σωματίδια) σε συγκέντρωση 0,05 wt% . Στη συνέχεια τοποθετούμε μία σταγόνα αραιωμένου δείγματος σε ειδικό πλέγμα (grid) από χαλκό που φέρει επικάλυψη άνθρακα και αφήνουμε το δείγμα να στεγνώσει τουλάχιστον για 24 h. Οι μετρήσεις έγιναν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης της JEOL, JEM-2100 με τάση στα 80 kV.

2.4.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (Infrared Spectroscopy, FTIR)

Η ανάπτυξη της φασματοσκοπίας υπερύθρου[50] τοποθετείται στις αρχές του 1903, όταν ο W. Coblentz άρχισε να μετρά τα φάσματα απορρόφησης καθαρών ουσιών. Από το 1930 αποτελεί βασική μέθοδο ταυτοποίησης οργανικών κυρίως αλλά και ανόργανων ενώσεων.

Η υπέρυθη περιοχή του φάσματος εκτείνεται μεταξύ της ορατής περιοχής και της περιοχής των μικροκυμάτων. Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπερύθρου προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διάφορων ενεργειακών σταθμών δονήσεως και περιστροφής του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση. Ενεργές στο υπέρυθρο ενώσεις είναι μόνον αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μία διαρκή διπολική ροπή, όπως στα μόρια που αποτελούνται από δύο ετεροάτομα, π.χ στα μόρια CO, HCl, NO ή στα

μόρια/ενώσεις με ομοιοπολικό δεσμό (π.χ. -C-C, -C-C-) όπου αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της δονητικής και περιστροφικής διαδικασίας.

Γενικά, το φάσμα υπερύθρου αποτελεί μια θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση και για τη διαλεύκανση της δομής μιας ένωσης. Παράλληλα, επειδή το ποσό της απορροφούμενης ενέργειας είναι συνάρτηση του αριθμού των υπαρχόντων μορίων, προκύπτουν από το IR φάσμα πληροφορίες και ως προς τη συγκέντρωση ενός συστατικού σε ένα δείγμα, συγκρίνοντας το βάθος μιας χαρακτηριστικής ταινιάς απορρόφησης προς το βάθος της ίδιας ταινιάς ενός φάσματος που περιέχει γνωστή συγκέντρωση του προς ανάλυση συστατικού.

Τα φασματόμετρα FTIR εμφανίστηκαν για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1970. Είναι φασματόμετρα απλής δέσμης που χρησιμοποιούν ένα συμβολόμετρο (interferometer) τύπου Michelson, που τοποθετείται μεταξύ της πηγής και του δείγματος. Η ακτινοβολία από την πηγή προσπίπτει σε έναν διαχωριστή δέσμης που αποτελείται από ένα υμένιο γερμανίου σε υπόστρωμα βρωμιούχου καλίου (KBr) διαπερατό στο κυρίως IR. Λόγω της ημιδιαπερατότητάς του δημιουργούνται δύο δέσμες από τις οποίες η μία προσκρούει σε ένα σταθερό κάτοπτρο και η άλλη ανακλάται σε ένα κινητό κάτοπτρο, του οποίου μεταβάλλεται η απόσταση κατά ολίγα mm από το διαχωριστή δέσμης. Οι δύο αυτές δέσμες ενώνονται κατόπιν, διασχίζουν το δείγμα και προσκρούουν ως σύνολο στον ανιχνευτή.

Αυτό είναι ένα πολυπλεκτικό φαινόμενο (multiplexing) που εμφανίζεται για την παρακολούθηση περισσοτέρων του ενός οπτικών σημάτων. Το σπουδαιότερο εξάρτημα του συμβολόμετρου Michelson είναι το κινητό κάτοπτρο που ταλαντώνεται με το χρόνο, έτσι ώστε μια φορά η εξερχόμενη δέσμη να είναι ίδια με την εισερχόμενη (σε φάση) και μια εκτός φάσης. Το σήμα που εξέρχεται καταγράφεται ως συμβολόγραμμα $I=f(\delta)$ όπου:

I = ένταση σήματος εξόδου του ανιχνευτή

δ = διαφορά φάσης μεταξύ των δύο δεσμίδων.

Το συμβολόγραμμα έχει την εξής μοναδική ιδιότητα ότι κάθε σημείο του (που είναι συνάρτηση της θέσης του κινούμενου κατόπτρου) δίνει πληροφορίες ταυτόχρονα για όλες τις επιμέρους IR συχνότητες. Το σήμα αυτό μπορεί να μετρηθεί ταχύτατα σε ελάχιστα δευτερόλεπτα. Με τη βοήθεια ενός λέιζερ HeNe μετριέται επακριβώς η θέση του κινούμενου κατόπτρου.

Για την αποκωδικοποίηση των συμβολογραμμάτων και μετατροπή τους σε συμβατικά φάσματα IR (διαπερατότητα % T ή ένταση της εξερχόμενης από τον ανιχνευτή

ακτινοβολίας I έναντι του κυματάρθρου q) χρησιμοποιείται ο μαθηματικός μετασχηματισμός Fourier.

Μια παραλλαγή του φασματόμετρου FTIR αφορά στην προσθήκη εξαρτήματος μελέτης των δειγμάτων με την τεχνική της αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance, ATR), σύμφωνα με την οποία η δέσμη της ακτινοβολίας, μέσω κρυστάλλων ZnSe, προσπίπτει στο δείγμα. Η υπέρυθη ακτινοβολία διαπερνά το δείγμα με γωνία 45° και μετά από πολλαπλές διαδοχικές ολικές ανακλάσεις διατρέχει το δείγμα. Αποτέλεσμα των πολλαπλών ανακλάσεων είναι η αύξηση του λόγου του σήματος προς τον θόρυβο και επομένως η αύξηση της έντασης των ταινιών του φάσματος ακόμα και για πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Για την επίτευξη καλής επαφής του δείγματος χρησιμοποιείται κατάλληλος εξοπλισμός που πιέζει το δείγμα πάνω στον κρύσταλλο. Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι απαιτείται απειροελάχιστη ποσότητα δείγματος και μηδενική επεξεργασία αυτού.

Στην παρούσα εργασία τα δείγματα μετρήθηκαν με FTIR σε στερεά μορφή. Για τις μετρήσεις ATR-FTIR χρησιμοποιήθηκε το οπτικό φασματόμετρο Nicolet 6700. Το εύρος της μέτρησης ήταν από 400 cm^{-1} έως 4000 cm^{-1} με βήμα 2 cm^{-1} και ο αριθμός των σαρώσεων για το κάθε φάσμα ήταν 128. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των φασμάτων ήταν το Omnic version 7.3.

2.4.8 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

Η δυναμική σκέδαση φωτός[51] βασίζεται στη σκέδαση της ακτινοβολίας από ένα διάλυμα ή οποία συνδέεται ποσοτικά με την κίνηση των μορίων στο διάλυμα[52]. Στηρίζεται στο γεγονός ότι σε ένα διάλυμα πολυμερούς τα μόριά του βρίσκονται σε διαρκή τυχαία κίνηση, λόγω της θερμικής ενέργειας που μεταβιβάζεται σε αυτά μέσω των συγκρούσεων με τα μόρια του διαλύτη (κίνηση Brown). Με άλλα λόγια, η σκέδαση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας από ένα διάλυμα πολυμερούς, οφείλεται κυρίως σε διακυμάνσεις της συγκέντρωσης, οι οποίες συνδέονται με την κίνηση Brown[53]. Συνεπώς η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου. Οι μεταβολές αυτές μπορούν να περιγραφούν με μια συνάρτηση αυτοσυσχέτισης, η οποία στην απλή περίπτωση ενός συνόλου σφαιρικών, μονοδιάσπαρτων σωματιδίων που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους έχει την μορφή

$$G^{(2)}(t) = \langle I(0)I(t) \rangle = A + B \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Όπου A και B είναι πειραματικές σταθερές και τ ο χρόνος χαλάρωσης.

Η ταχύτητα που φθίνει η συνάρτηση (Γ , decay rate) σχετίζεται με τον χρόνο χαλάρωσης, τ , σύμφωνα με τη σχέση:

$$\Gamma = \frac{1}{\tau}$$

Και με τον συντελεστή διάχυσης, D , σύμφωνα με την σχέση:

$$\Gamma = Dq^2$$

Η κλίση της ευθείας στο διάγραμμα του ρυθμού πτώσης της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης συναρτήσει του τετραγώνου του διανύσματος σκέδασης, q^2 , μας δίνει τον μεταφορικό συντελεστή διάχυσης D . Το q είναι το διάνυσμα σκέδασης και δίνεται από τη σχέση:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

όπου n είναι ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη, λ το μήκος κύματος της μονοχρωματικής ακτινοβολίας, θ η γωνία που σχηματίζει η προσπίπτουσα δέσμη με τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία.

Ο μεταφορικός συντελεστής διάχυσης D περιγράφει την δυσκολία κίνησης ενός σώματος μέσα σε ένα διάλυμα και είναι αντιστρόφως ανάλογος του μεγέθους σώματος αυτού. Με χρήση της εξίσωσης Stokes-Einstein είναι δυνατό να υπολογιστεί η υδροδυναμική ακτίνα του σκεδαστή (πολυμερές) σε αραιά διαλύματα ως εξής:

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta R}$$

όπου D ο συντελεστής διάχυσης των σωματιδίων, K_B η σταθερά Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία, η το ιξώδες του διαλύτη και R η υδροδυναμική ακτίνα των σωματιδίων.

2.4.8.1 Διάταξη Δυναμικής Σκέδασης Φωτός

Η διάταξη της δυναμικής σκέδασης φωτός[51] που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από τη μονάδα εκπομπής μονοχρωματικής ακτινοβολίας μήκους κύματος στα 532 nm (πράσινο), το Adlas DPY 315 II Nd:YAG laser. Επίσης ένας άχρωμος φακός, εστιακής απόστασης 200 mm χρησιμοποιείται για να εστιάσει την ακτινοβολία στο δείγμα. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλέγεται από έναν οπτικό καταγραφέα. Δύο φίλτρα χρησιμοποιούνται πριν το φωτοπολλαπλασιαστή (Thorn EMI) για να

ρυθμίσουν την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Η συσχέτιση των φωτονίων γίνεται από έναν συσχετιστή φωτονίων (photon correlator) τον ALV-5000/E. Το δείγμα τοποθετείται σε ειδική υποδοχή που βρίσκεται πάνω στο γωνιόμετρο το οποίο βοηθάει τον καταγραφέα φωτοπολλαπλασιαστή να κινείται με ακρίβεια σε εύρος σκεδαζόμενης γωνίας από 11°-150°. Το δείγμα τοποθετείται σε ειδικές γυάλινες κυψέλες, καθαρές από κάθε ίχνος σκόνης, οι οποίες τοποθετούνται σε λουτρό τολουολίου του οποίου η θερμοκρασία ρυθμίζεται από ένα θερμοστάτη. Ο λόγος που χρησιμοποιείται τολουόλιο είναι γιατί έχει παρόμοιο δείκτη διάθλασης (refractive index) με αυτόν του γυαλιού (1,333).

2.4.8.2 Προετοιμασία δειγμάτων για τις μετρήσεις DLS

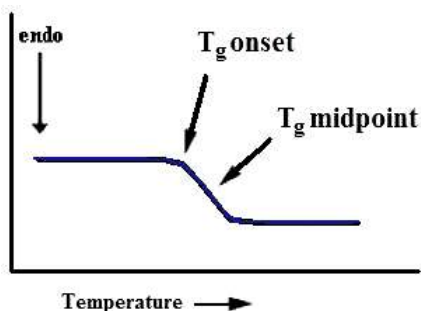
Το δείγμα αραιώνεται σε συγκέντρωση 0,05 wt% με φιλτραρισμένο διαλύτη για την αποφυγή τυχόν σκόνης κατευθείαν μέσα στην κυψελίδα μέτρησης.

2.4.9 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης είναι μία τεχνική θερμικής ανάλυσης που χρησιμοποιείται ευρέως για τον χαρακτηρισμό των υλικών. Με την τεχνική αυτή ανιχνεύονται οι θερμικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα σε ένα πολυμερές ως συνέπεια χημικών ή φυσικών μεταβολών καθώς το δείγμα θερμαίνεται ή ψύχεται. Η τεχνική βασίζεται στη μέτρηση της θερμότητας που απαιτείται ή εκλύεται για να διατηρηθεί η θερμοκρασία του δείγματος και της ουσίας αναφοράς ίδια ενώ και τα δύο θερμαίνονται ή ψύχονται προγραμματισμένα κάτω από μία συγκεκριμένη ατμόσφαιρα η οποία μπορεί να είναι αδρανής (άζωτο), ή οξειδωτική (αέρας, οξυγόνο). Ως ουσία αναφοράς χρησιμοποιείται συνήθως ένα κενό καψίδιο σφραγισμένο με το κάλυμμά του. Η προσφορά θερμότητας προς το δείγμα (ενδόθερμη μεταβολή) ή η απόδοση θερμότητας από το δείγμα (εξώθερμη μεταβολή) είναι ανάλογη του ρυθμού θέρμανσης ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), του βάρους του δείγματος και της ειδικής θερμότητάς του, $C_p = \frac{\partial q}{\partial T}$, που έχει μονάδες στο διεθνές σύστημα $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Από το διάγραμμα της ροής θερμότητας σε συνάρτηση της θερμοκρασίας (θερμογράμμα) ή του χρόνου (για σταθερή θερμοκρασία) μπορούμε να πάρουμε πολλές πληροφορίες για τις θερμικές ιδιότητες του προς εξέταση δείγματος.

Μια πληροφορία που μπορούμε να πάρουμε από τη συγκεκριμένη τεχνική είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (Glass Transition Temperature, T_g). Ένα πολυμερές μπορεί να είναι άμορφο, κρυσταλλικό ή συνδυασμός των δύο. Στην πράξη πολλά πολυμερή έχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές και χαρακτηρίζονται ως ημικρυσταλλικά.. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης σχετίζεται με την κίνηση στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς. Η υαλώδης μετάβαση λαμβάνει χώρα σε μία θερμοκρασιακή κλίμακα μεγάλου εύρους. Κάτω από το T_g η κατάσταση των πολυμερών χαρακτηρίζεται ως υαλώδης και το πολυμερές συμπεριφέρεται ως ύαλος, οι πολυμερικές αλυσίδες συμπεριφέρονται σα να είναι παγωμένες έτσι ώστε να μην μπορούν να κινηθούν. Σε αυτή την κατάσταση το υλικό είναι σκληρό κι εύθραυστο. Πάνω από το T_g τα πολυμερή είναι μαλακά και ιξωδοελαστικά και συμπεριφέρονται ως ρευστά. Σε μία μέτρηση με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης εμφανίζεται ως αύξηση στη θερμοχωρητικότητα όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί, λόγω της έναρξης επιπρόσθετων μηχανικών κινήσεων, η οποία οδηγεί σε ενδόθερμη απόκριση και μετατόπιση της γραμμής αναφοράς.

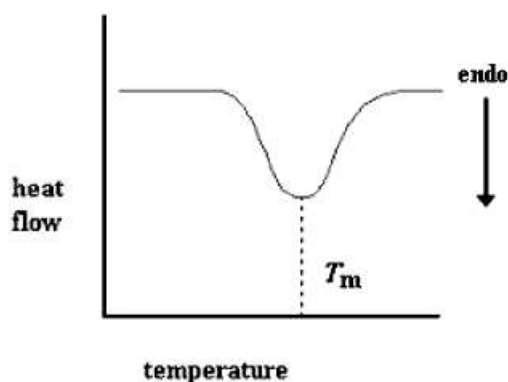


Σχήμα 2.12: Θερμόγραμμα DSC

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, θεωρείται μια από τις σπουδαιότερες παραμέτρους που χαρακτηρίζουν ένα πολυμερές, τόσο από θερμοδυναμική όσο και από μηχανική άποψη.

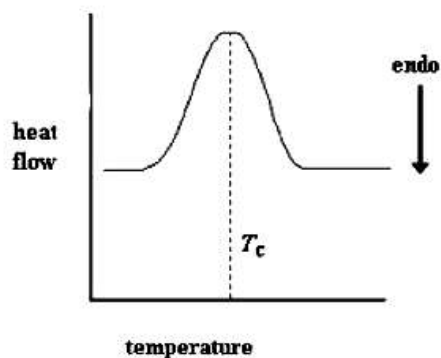
Μία άλλη χαρακτηριστική θερμοκρασία ενός κρυσταλλικού ή ημικρυσταλλικού υλικού είναι η θερμοκρασία τήξης T_m . Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία οι κρύσταλλοι του πολυμερούς αρχίζουν να λιώνουν. Οι αλυσίδες του φεύγουν από τις καθορισμένες τους θέσεις και αρχίζουν να κινούνται ελεύθερα στο χώρο. Για να γίνει αυτό όμως απαιτείται απορρόφηση ενέργειας (ενδόθερμη μεταβολή).

Η τήξη είναι μετάβαση 1^{ης} τάξης και αυτό σημαίνει ότι η θερμοκρασία του υλικού δεν ανεβαίνει αν δεν λιώσουν όλοι οι κρύσταλλοι. Επομένως το υλικό απορροφάει ενέργεια η οποία προσφέρεται όλη για την τήξη των κρυστάλλων. Αυτό σημαίνει διαφορά στο ρυθμό ροής θερμότητας σε σχέση με το δείγμα αναφοράς και επομένως εμφανίζεται σαν ένα ελάχιστο σε ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η μορφή της καμπύλης φαίνεται παρακάτω:



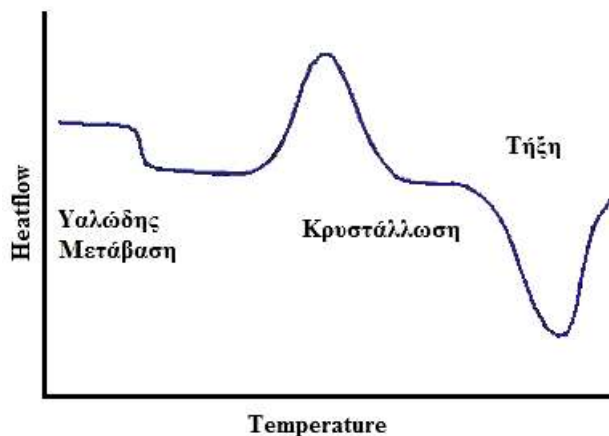
Σχήμα 2.13: Καμπύλη τήξης και T_m

Αντίστοιχα κατά τη διαδικασία της ψύξης και κάτω από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία (T_c), οι αλυσίδες του πολυμερούς διατάσσονται στο χώρο, δημιουργώντας κρυστάλλους και εκλύοντας θερμότητα (εξώθερμη μεταβολή). Η μορφή της καμπύλης κρυστάλλωσης σε ένα διάγραμμα DSC φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2.14: Καμπύλη κρυστάλλωσης και T_c

Βάζοντας όλα τα παραπάνω στοιχεία μαζί, παίρνουμε μια πρότυπη καμπύλη DSC για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί:



Σχήμα 2.15: Πρότυπη Καμπύλη DSC

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω όταν το υλικό υπόκειται σε μια θερμική μετάβαση, η διαφορά στο ρυθμό ροής ενέργειας σε σχέση με το δείγμα αναφοράς μας δίνει την ενέργεια, ΔH , της μετάβασης. Επομένως το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη μιας μετάβασης μας δίνει το ΔH της μετάβασης αυτής.

Στην παρούσα εργασία η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς των υβριδικών σωματιδίων που συνθέσαμε μετρήθηκε με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με την χρήση του θερμιδόμετρου της εταιρείας Polymer Laboratories (PL-DSC). Οι μετρήσεις έγιναν υπό αδρανή ατμόσφαιρα αερίου αζώτου και η ψύξη με παροχή υγρού αζώτου. Ο ρυθμός θέρμανσης και ψύξης ήταν $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και το εύρος θερμοκρασιών από $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ και κάθε μέτρηση έγινε σε δύο κύκλους. Πριν τη μέτρηση το δείγμα ($10\text{ mg} - 20\text{ mg}$) τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού για 24 ώρες ώστε να εξατμιστεί πλήρως ο διαλύτης.

Για κάθε μέτρηση πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι σάρωσης και τα διαγράμματα DSC που παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο αντιστοιχούν πάντα στο δεύτερο κύκλο. Η πρώτη σάρωση είχε ως σκοπό την εξάλειψη της θερμικής ιστορίας των δειγμάτων, καθώς και την απομάκρυνση τυχόν υγρασίας που είχε απομείνει στο υλικό.

Κεφάλαιο 3^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΤΗΣ ΣΙΛΙΚΑ

3.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

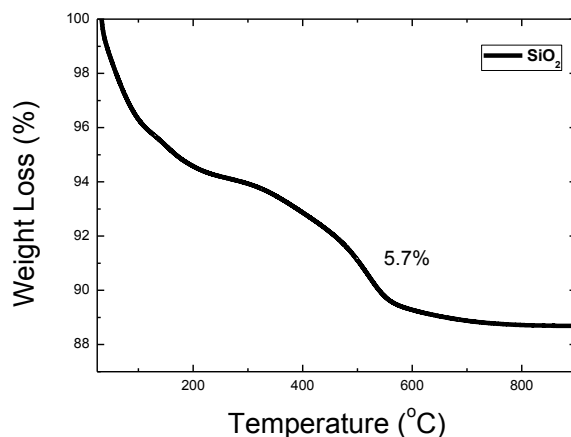
Τα αρχικά σωματίδια της síλικα που χρησιμοποιήθηκαν στις αντιδράσεις πολυμερισμού έχουν θεωρητικά και σύμφωνα με τον προμηθευτή διάμετρο $D = 100\text{nm}$ και πυκνότητα $d = 1.8 \text{ gr/cm}^3 = 1.8 \cdot 10^{21} \text{ gr/nm}^3$.

Στα αρχικά σωματίδια της síλικα (SiO_2) που χρησιμοποιήθηκαν έγιναν:

- 1) Μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) για να διαπιστωθεί τυχόν ύπαρξη οργανικών ουσιών, να καταγραφεί το ποσοστό αυτών το οποίο θα αποτελέσει και σημείο αναφοράς για σύγκριση με τα επόμενα δείγματα.
- 2) Μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερέθρου (FTIR) με χρήση του ATR-FTIR οπτικού φασματόμετρου για να διαπιστωθεί η ύπαρξη ή μη οργανικών υπολειμμάτων στην επιφάνεια των σωματιδίων της síλικα.
- 3) Μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), για να μελετηθεί η επιφάνεια των αρχικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου.
- 4) Μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM), για να υπολογιστεί το μέγεθος και να μελετηθεί το σχήμα των αρχικών σωματιδίων της síλικα.
- 5) Μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS), για να υπολογιστεί το αρχικό μέγεθος των σωματιδίων της síλικα, να συγκριθεί με το θεωρητικό που είναι 100 nm.

3.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

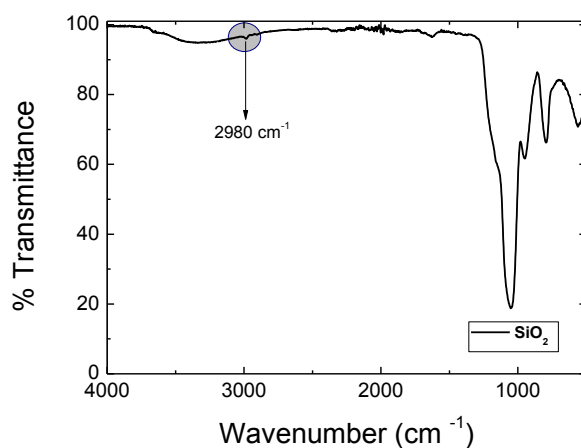
Στο Σχήμα 1 φαίνεται η καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης των αρχικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου.



Σχήμα 1: Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) των αρχικών σωματιδίων SiO₂

Παρατηρείται ότι μετά την διαδικασία θερμοσταθμικής ανάλυσης η απώλεια οργανικής μάζας για τα αρχικά σωματίδια SiO₂ είναι της τάξης του 5,7 wt % μεταξύ 200 και 800 οC. Η απώλεια μάζας μέχρι τους 200 οC αποδίδεται στην παρουσία υγρασίας στην επιφάνεια των σωματιδίων.

Το Σχήμα 2 δείχνει το φάσμα υπέρυθρου των αρχικών σωματιδίων της σίλικα στο οποίο παρατηρήθηκε μία κορυφή στη περιοχή 2980 cm⁻¹. Λόγω του ότι στη συγκεκριμένη περιοχή εμφανίζονται οι δονήσεις των δεσμών C-H, επιβεβαιώνεται η παρουσία οργανικών ουσιών στην επιφάνεια των αρχικών σωματιδίων.

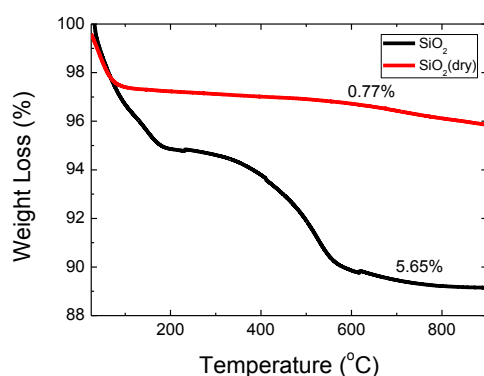


Σχήμα 2: Φάσμα υπέρυθρου (FTIR) των αρχικών σωματιδίων SiO₂

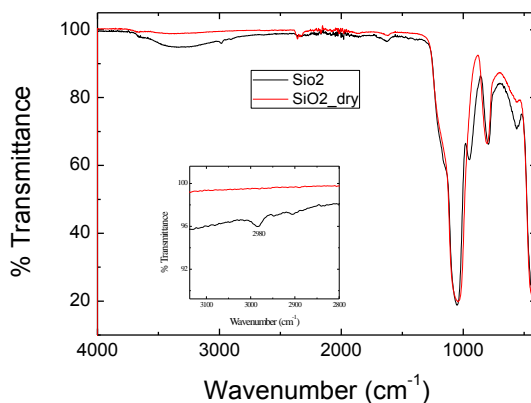
Για το λόγο αυτό προχωρήσαμε σε καθαρισμό της επιφάνειας των αρχικών σωματιδίων SiO₂ τοποθετώντας τα σε φούρνο και ανεβάζοντας θερμοκρασία T =

600 °C με ρυθμό 10 °C/min. Στην θερμοκρασία των 600 °C αποσυντίθεται οτιδήποτε οργανικό κι έτσι είμαστε βέβαιοι ότι η επιφάνεια των σωματιδίων στερείται οργανικών προσμίξεων οι οποίες μπορεί να εμποδίσουν την τροποποίηση της επιφάνειας των αρχικών σωματιδίων από υδρόφιλη σε υδρόφοβη.

Ακολουθούν συγκριτικά διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης και φάσματα υπερύθρου των αρχικών σωματιδίων της σίλικα και των σωματιδίων που υποβλήθηκαν σε καθαρισμό με την διαδικασία θέρμανσης. Παρατηρήθηκε ότι τα σωματίδια της σίλικα στα οποία έγινε επεξεργασία με θέρμανση κατόπιν θερμοσταθμικής ανάλυσης παρουσίασαν απώλεια οργανικής μάζας της τάξης του 0.77 wt% ενώ στο φάσμα FTIR δεν παρατηρήθηκε απορρόφηση στην περιοχή που απορροφά η χαρακτηριστική ομάδα C-H γεγονός που επιβεβαιώνει ότι κατόπιν υποβολής των σωματιδίων σε θερμοκρασία οποιαδήποτε τυχόν οργανική πρόσμιξη έχει αποσυντεθεί.

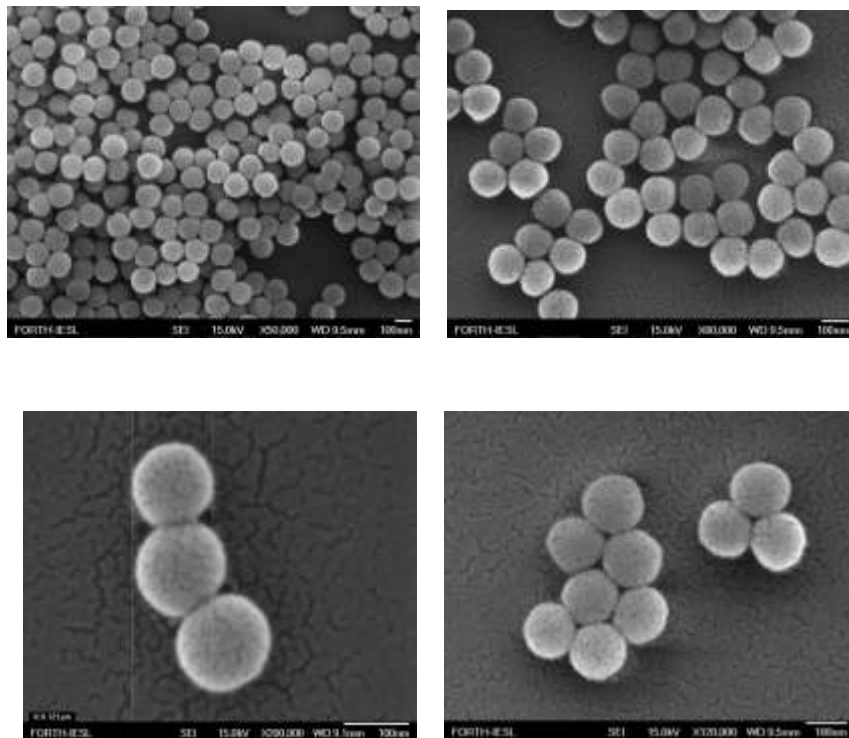


Σχήμα 3: Καμπύλες θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) των αρχικών σωματιδίων SiO₂ (μαύρη γραμμή) και των σωματιδίων SiO₂ μετά από θέρμανση.

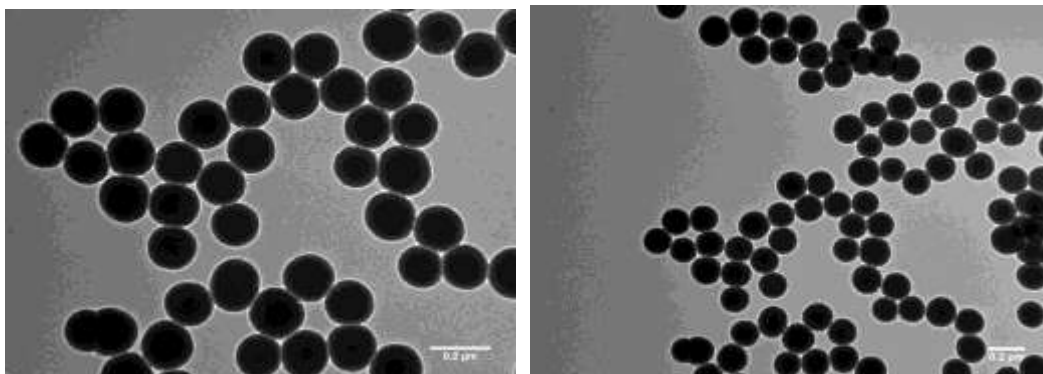


Σχήμα 4: Φάσμα FTIR των αρχικών σωματιδίων SiO₂ (μαύρη γραμμή) και των σωματιδίων SiO₂ μετά από θέρμανση (κόκκινη γραμμή).

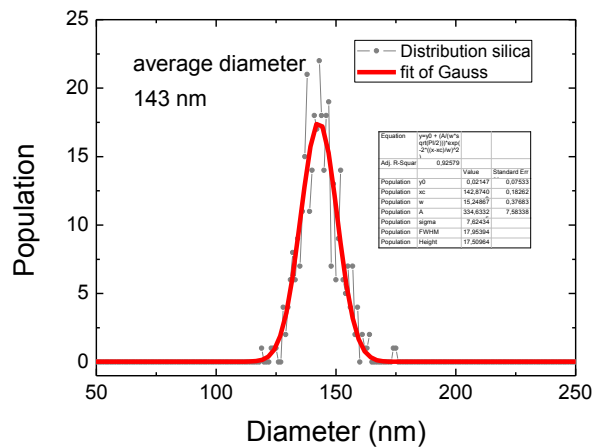
Από τις εικόνες SEM των αρχικών σωματιδίων της σίλικα που ακολουθούν υπολογίσαμε την διάμετρο των σωματιδίων στα 120-140 nm περίπου.



Σχήμα 5: Εικόνες από ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης των αρχικών σωματιδίων SiO₂



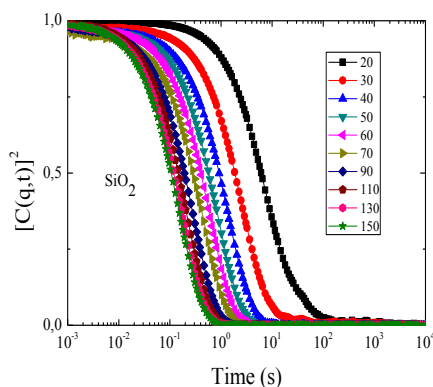
Σχήμα 6: Εικόνες από ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης των αρχικών σωματιδίων SiO₂



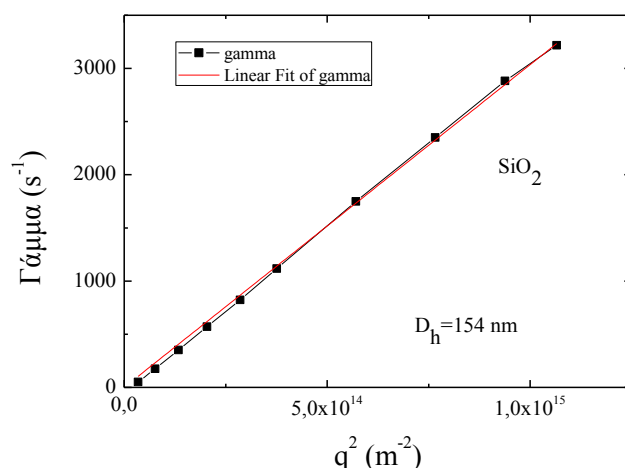
Σχήμα 7: Διάγραμμα κατανομής των αρχικών σωματιδίων SiO₂ συναρτήσει της διαμέτρου τους.

Από τις εικόνες TEM που παραπάνω φαίνονται για τα αρχικά σωματίδια της σίλικα πραγματοποιήσαμε στατιστική ανάλυση παίρνοντας μέτρηση από ένα δείγμα 500 σωματιδίων από την οποία προκύπτει ότι η μέση διάμετρος των αρχικών σωματιδίων είναι $D = 143 \text{ nm}$, τιμή που έρχεται σε καλή συμφωνία με τον υπολογισμό της διαμέτρου από τις εικόνες SEM.

Ακολουθεί χαρακτηρισμός με δυναμική σκέδαση φωτός από την ανάλυση της οποίας υπολογίστηκε η υδροδυναμική διάμετρος των αρχικών σωματιδίων της σίλικα που βρέθηκε να είναι $D_h = 154 \text{ nm}$. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τον υπολογισμό της διαμέτρου των αρχικών σωματιδίων βάσει των εικόνων SEM και TEM. Η απόκλιση που παρατηρείται είναι λογική επειδή η δυναμική σκέδαση φωτός μας οδηγεί στον υπολογισμό της υδροδυναμικής ακτίνας η οποία είναι μεγαλύτερη από την πραγματική.

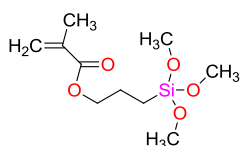


Σχήμα 8: Διάγραμμα συνάρτησης αυτοσυσχέτισης συναρτήσει του χρόνου χαλάρωσης των αρχικών σωματιδίων SiO₂ σε διμέθυλοφορμαμίδιο (DMF)



Σχήμα 9: Διάγραμμα του χρόνου χαλάρωσης σαν συνάρτηση του q^2 για τα αρχικά σωματίδια SiO_2 σε διμέθυλοφορμαμίδιο (DMF)

3.3 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΑΡΧΙΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ SiO_2

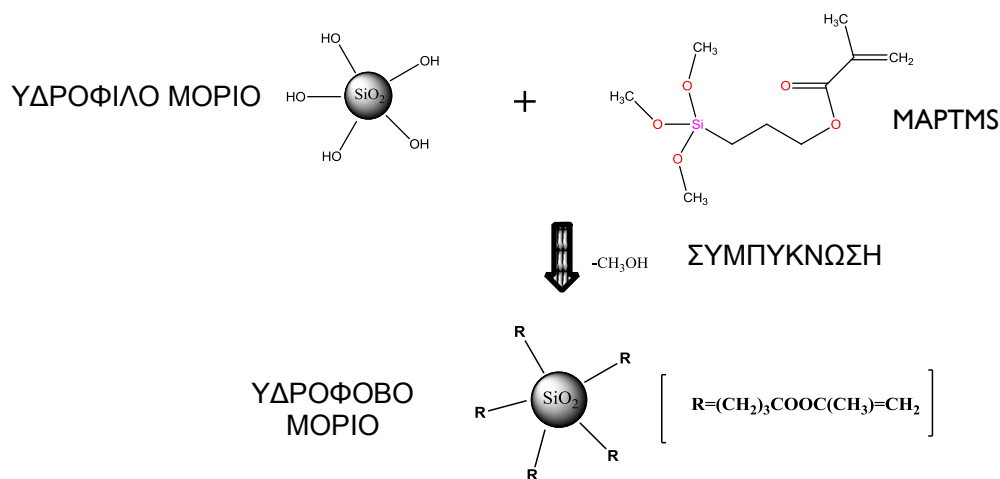


3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate
 Chemical Formula: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$
 Molecular Weight: 248,35

Η επιφάνεια των αρχικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου λόγω της ύπαρξης υδροξυλομάδων είναι υδρόφιλη.

Στόχος μας είναι γύρω από τα σωματίδια SiO_2 να ενσωματωθεί πολυμερικό κέλυφος. Λόγω του ότι το πολυμερές είναι υδρόφοβο μόριο, προτιμά να αλληλεπιδρά με υδρόφοβα μόρια. Επομένως για να είναι προσφιλής η επιφάνεια των σωματιδίων της σίλικα στο πολυμερικό κέλυφος θα πρέπει από υδρόφιλη να την μετατρέψουμε σε υδρόφοβη. Για το λόγο αυτό τροποποιήσαμε την επιφάνεια των σωματιδίων SiO_2 προσδίδοντάς της υδρόφοβο χαρακτήρα και κάνοντας την προσφιλή σε υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις με μόρια πολυμερούς. Το μόριο που επιλέξαμε για την μετατροπή της επιφάνειας των αρχικών σωματιδίων της σίλικα σε υδρόφοβη είναι το 3-μεθακρυλοξυ-προπυλο-τριμεθόξυ-σιλάνιο (MPTMS).

Ακολουθεί σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης τροποποίησης των αρχικών σωματιδίων της σίλικα με το μόριο MPTMS.



Σχήμα 10: Απεικόνιση της αντίδρασης SiO_2 με MAPTMS

3.3.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ

Αρχικά έγινε διασπορά των σωματιδίων της σίλικα σε αιθανόλη με τη χρήση υπερήχων και μετά προσθέτουμε το μόριο MAPTMS. Αφήνουμε τα σωματίδια υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 2 μέρες. Μετά την αντίδραση ακολουθεί καθαρισμός των σωματιδίων από το μόριο MAPTMS που δεν αντέδρασε με καθαρό διαλύτη (αιθανόλη, EtOH).

Επειδή στην πορεία των αντιδράσεων διαπιστώσαμε ότι η ποσότητα του MAPTMS επηρεάζει το ποσοστό του πολυμερικού κελύφους που θα πλαισιώσει τα ανόργανα σωματίδια της σίλικα, τροποποιήσαμε σωματίδια χρησιμοποιώντας το MAPTMS σε διάφορες συγκεντρώσεις.

Επίσης επειδή υπήρχε η υποψία ύπαρξης οργανικών προσμίξεων στην επιφάνεια των αρχικών σωματιδίων της σίλικα, βάσει των μετρήσεων FTIR, πραγματοποιήσαμε αντίδραση τροποποίησης της επιφάνειας σωματιδίων της σίλικα τα οποία είχαν υποστεί διαδικασία θέρμανσης για να διαπιστώσουμε κατά πόσο η θερμοκρασία και κατά συνέπεια ο καθαρισμός της επιφάνειας των αρχικών σωματιδίων της σίλικα, επηρεάζει το ποσοστό πρόσδεσης του μορίου MAPTMS στην επιφάνεια των αρχικών σωματιδίων.

Τέλος πραγματοποιήσαμε μια σειρά αντιδράσεων τροποποίησης της επιφάνειας των αρχικών σωματιδίων της σίλικα σε υδρόφοβη χρησιμοποιώντας θέρμανση. Κατά την αντίδραση ανεβάσαμε θερμοκρασία $T = 80^\circ\text{C}$ και αφήσαμε την αντίδραση για μία ώρα σε αυτή τη θερμοκρασία. Κατόπιν αφήσαμε την αντίδραση σε θερμοκρασία

δωματίου για 2 μέρες. Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας βοηθάει την αντίδραση.

Ακολουθεί πίνακας με τις συντομεύσεις που αφορούν τις αντιδράσεις συμπύκνωσης που πραγματοποιήσαμε για την μετατροπή της επιφάνειας των αρχικών σωματιδίων της σίλικα σε υδρόφοβη, το γραμμομοριακό κλάσμα και το κλάσμα όγκου των σωματιδίων σίλικα σε σχέση με το MAPTMS που χρησιμοποιήθηκε, συνθήκες θερμοκρασίας της αντίδρασης καθαρότητα της επιφάνειας των αρχικών σωματιδίων της σίλικα.

Πίνακας 1 : Αντιδράσεις τροποποίησης των SiO₂ με MAPTMS.

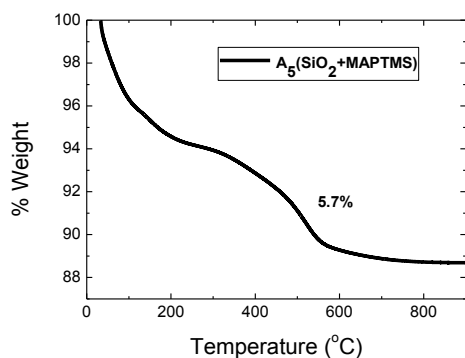
Συντομογραφία αντίδρασης	Γραμμομοριακό Κλάσμα SiO ₂ :MAPTMS	Κλάσμα όγκου SiO ₂ :MAPTMS	Επιφάνεια SiO ₂	Θερμοκρασία αντίδρασης
A ₅	1:50	1:7	pure SiO ₂	T=20°C
A ₆	1:20	1:3	pure SiO ₂	T=20°C
A ₁₀	1:7	1:1	pure SiO ₂	T=20°C
A _{dry}	1:18	1:2	καθαρισμένη επιφάνεια SiO ₂	T=20°C
A _T	1:7	1:1	pure SiO ₂	T=80°C
A _{T1}	1:20	1:3	pure SiO ₂	T=80°C

3.3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ SiO₂ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΘΗΚΗ MAPTMS

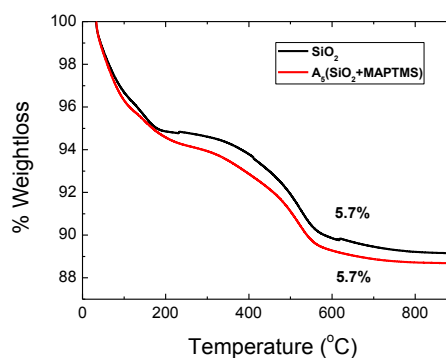
Μετά τις αντιδράσεις συμπύκνωσης των σωματιδίων της σίλικα με το μόριο MAPTMS ακολουθεί χαρακτηρισμός των τροποποιημένων σωματιδίων με μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA), φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) και δυναμική σκέδαση φωτός (DLS).

3.4.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ A₅

Στην αντίδραση A₅ η αναλογία SiO₂:MAPTMS είναι 1:7 αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκαν σωματίδια SiO₂ στα οποία δεν έγινε καθαρισμός της επιφανείας τους με την διαδικασία θέρμανσης και η αντίδραση συμπύκνωσης έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



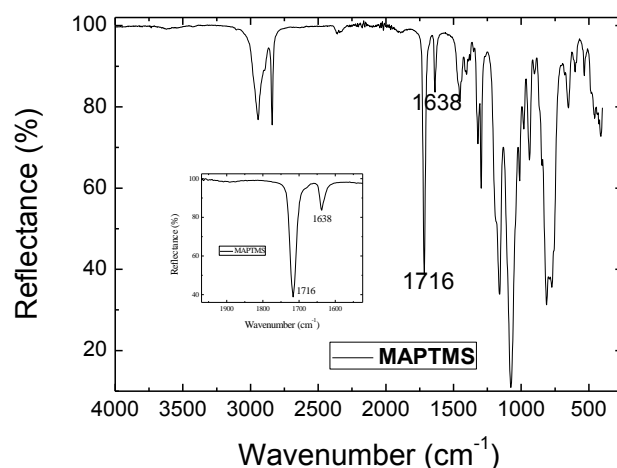
Σχήμα 11α: Καμπύλη TGA σωματιδίων SiO₂+MAPTMS (A₅)



Σχήμα 11b: Καμπύλη TGA σωματιδίων SiO₂ (μαύρη γραμμή) και SiO₂+MAPTMS (A₅, κόκκινη γραμμή)

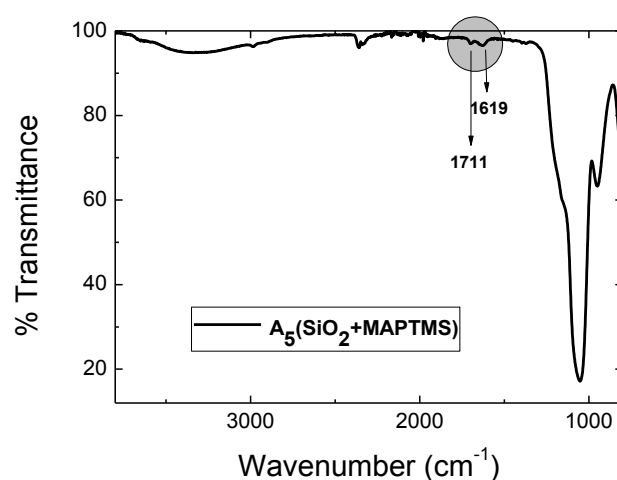
Από τις μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης, όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα δεν παρατηρείται διαφορά στην απώλεια μάζας μεταξύ των αρχικών σωματιδίων της σίλικα και αυτών που έχουν αντιδράσει με το MAPTMS και αυτό είναι αναμενόμενο λόγω του ότι η ποσότητα του οργανικού που προσδένεται στην επιφάνεια των αρχικών σωματιδίων της σίλικα είναι πολύ μικρή επομένως μέσα στα όρια σφάλματος της μέτρησης TGA.

Ακολουθεί χαρακτηρισμός φασματοσκοπίας υπεράυθρου FTIR σε δείγμα του μορίου MAPTMS και σε δείγμα των τροποποιημένων επιφανειακά σωματιδίων της σίλικα με MAPTMS(A₅) Στο ακόλουθο διάγραμμα παρατηρούνται δύο χαρακτηριστικές κορυφές του μορίου στα 1638 cm⁻¹ και 1716 cm⁻¹. Πρόκειται για περιοχές της καρβονυλικής ομάδας (C=O) του εστέρα.



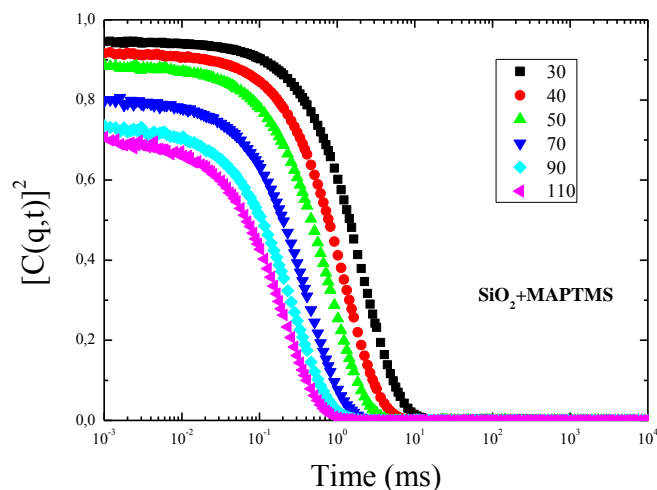
Σχήμα 12: Φάσμα FTIR του μορίου MAPTMS

Στο διάγραμμα που ακολουθεί των τροποποιημένων σωματιδίων έχουν επισημανθεί δύο κορυφές στα 1619 cm^{-1} και 1711 cm^{-1} , οι οποίες αποτελούν μία καλή ένδειξη ότι μετά την αντίδραση συμπύκνωσης A_5 το μόριο MAPTMS έχει προσδεθεί στην επιφάνεια των σωματιδίων της σίλικα.

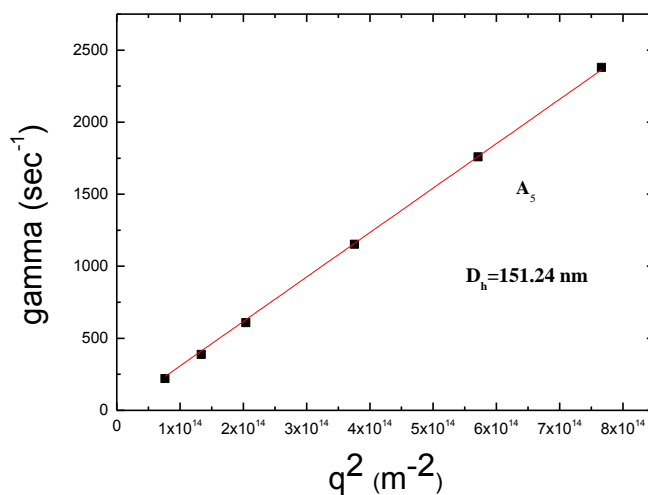


Σχήμα 13: Φάσμα FTIR των σωματιδίων SiO_2 με MAPTMS (A_5 αντίδραση).

Ακολουθεί χαρακτηρισμός με δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) σε δείγμα από την αντίδραση A_5 σε DMF από τον οποίο υπολογίστηκε η υδροδυναμική διάμετρος των τροποποιημένων με MAPTMS σωματιδίων της σίλικα. Παρακάτω φαίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα από την δυναμική σκέδαση φωτός.



Σχήμα 14: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης συναρτήσει του χρόνου χαλάρωσης των σωματιδίων SiO₂+MAPTMS (A₅) σε DMF.

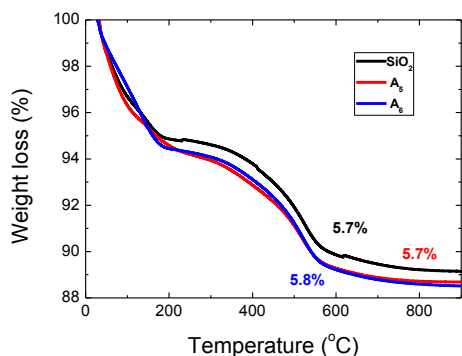


Σχήμα 15: Διάγραμμα του χρόνου χαλάρωσης σαν συνάρτηση του q^2 για τα σωματίδια SiO₂+MAPTMS (A₅) σε DMF

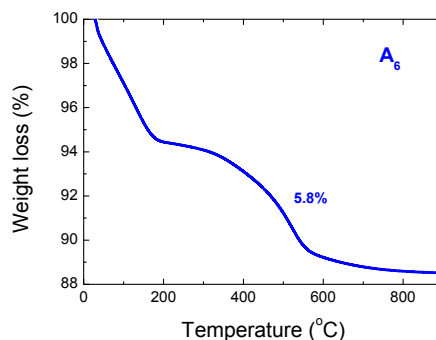
Από τον χαρακτηρισμό DLS η υδροδυναμική διάμετρος των σωματιδίων υπολογίστηκε στα 151 nm.

3.4.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ A6

Στην αντίδραση A₆ η αναλογία SiO₂:MAPTMS είναι 1:3 αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκαν σωματίδια SiO₂ στα οποία δεν έγινε καθαρισμός της επιφανείας τους με την διαδικασία θέρμανσης και η αντίδραση συμπύκνωσης έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

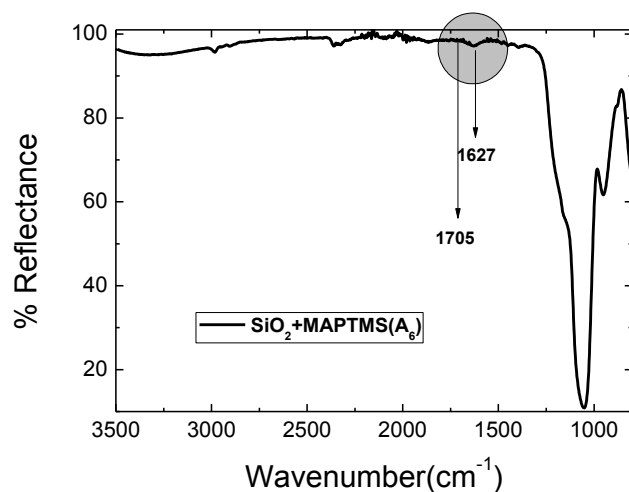


Σχήμα 16α: Καμπύλη TGA SiO₂ (μαύρη γραμμή), SiO₂+MAPTMS (A₅ κόκκινη γραμμή), SiO₂+MAPTMS (A₆ μπλε γραμμή)



Σχήμα 16β: Καμπύλη TGA σωματιδίων SiO₂+MAPTMS (A₆)

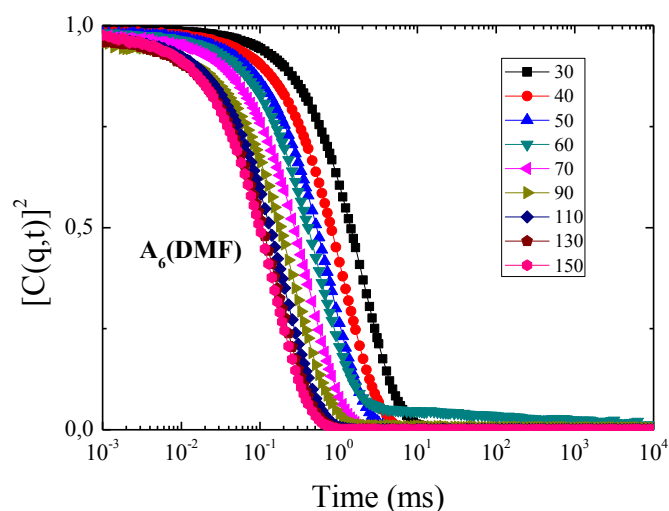
Από τις μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης, όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά στην απώλεια μάζας μεταξύ των αρχικών σωματιδίων της σίλικα και αυτών που έχουν αντιδράσει με το MAPTMS.



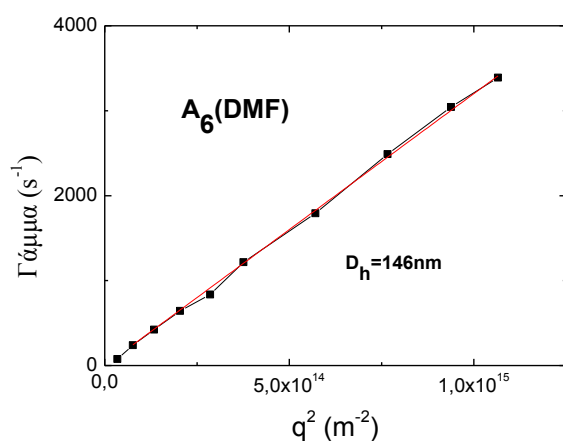
Σχήμα 17: Φάσμα FTIR των σωματιδίων SiO₂ με MAPTMS (A₆ αντίδραση).

Στο παραπάνω διάγραμμα έχουν επισημανθεί δύο κορυφές στα 1627 cm⁻¹ και 1706 cm⁻¹ οι οποίες αποτελούν μία καλή ένδειξη ότι μετά την αντίδραση A₆ το μόριο MAPTMS έχει προσδεθεί στην επιφάνεια των σωματιδίων της σίλικα.

Από τον χαρακτηρισμό με δυναμική σκέδαση φωτός υπολογίστηκε μία υδροδυναμική διάμετρος για τα σωματίδια της αντίδρασης A₆, D_h = 146 nm.



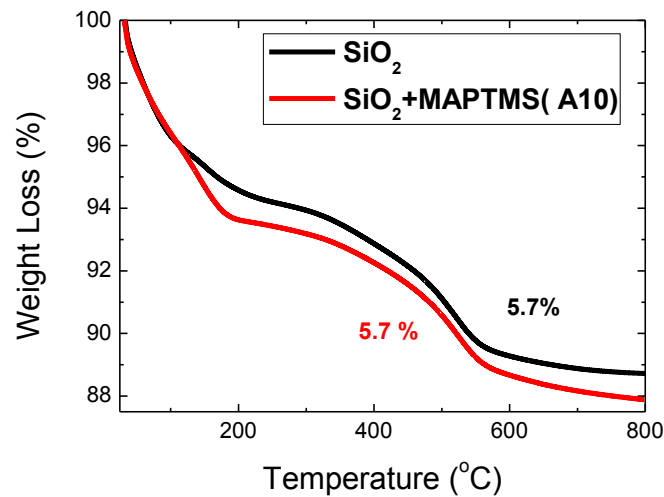
Σχήμα 18: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης συναρτήσει του χρόνου χαλάρωσης των σωματιδίων SiO₂+MAPTMS (A₆) σε DMF.



Σχήμα 19: Διάγραμμα του χρόνου χαλάρωσης σαν συνάρτηση του q^2 για τα σωματίδια SiO₂+MAPTMS (A₆) σε DMF.

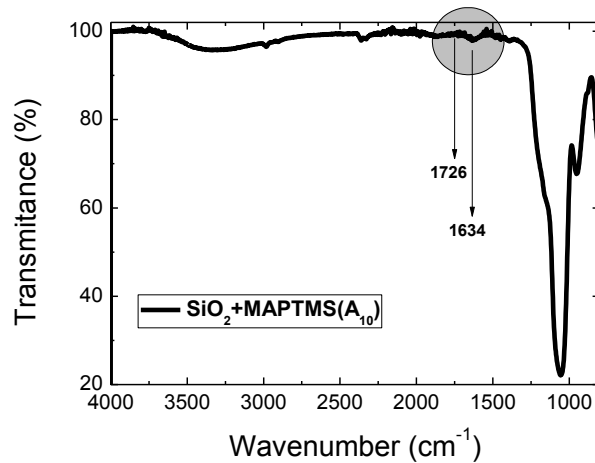
3.4.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ A₁₀

Στην αντίδραση A₁₀ η αναλογία SiO₂:MAPTMS είναι 1:1 αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκαν σωματίδια SiO₂ στα οποία δεν έγινε καθαρισμός της επιφανείας τους με την διαδικασία θέρμανσης και η αντίδραση συμπύκνωσης έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα 20: Καμπύλη TGA SiO₂ (μαύρη γραμμή), SiO₂+MAPTMS (A₁₀ κόκκινη γραμμή).

Από τις μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης, όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά στην απώλεια μάζας μεταξύ των αρχικών σωματιδίων της σίλικα και αυτών που έχουν αντιδράσει με το MAPTMS.

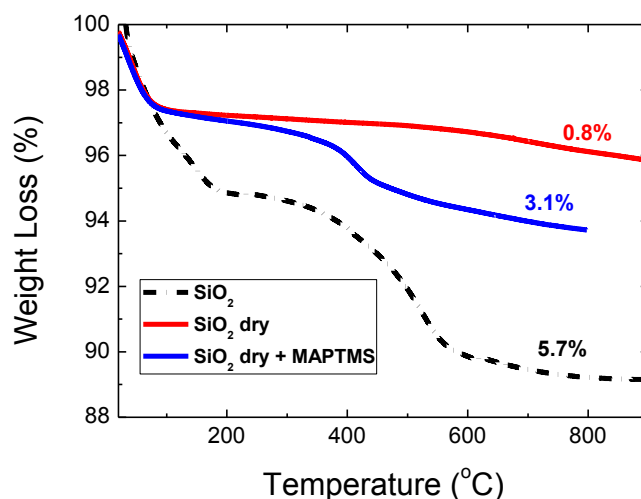


Σχήμα 21: Φάσμα FTIR των σωματιδίων SiO₂ με MAPTMS (A₁₀ αντίδραση).

Στο παραπάνω διάγραμμα έχουν επισημανθεί δύο κορυφές στα 1634 cm⁻¹ και 1726 cm⁻¹, οι οποίες αποτελούν μία καλή ένδειξη ότι μετά την αντίδραση A₁₀ το μόριο MAPTMS έχει προσδεθεί γύρω από την επιφάνεια των σωματιδίων της σίλικα.

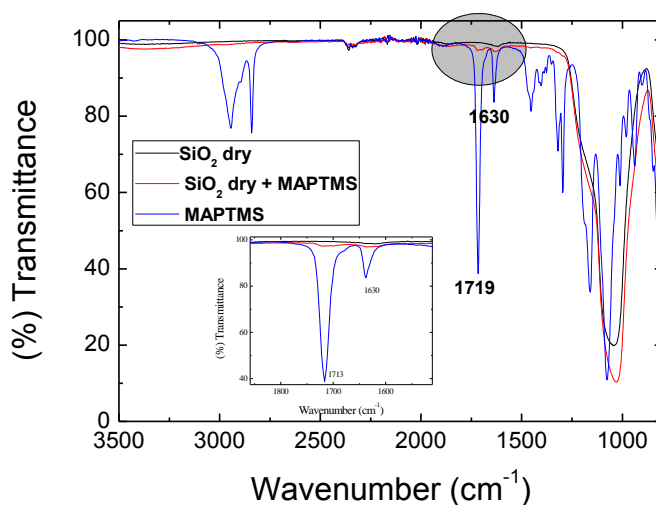
3.4.4 ANTIΔΡΑΣΗ Adry

Στην αντίδραση Adry η αναλογία SiO_2 :MAPTMS είναι 1:2 αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκαν σωματίδια SiO_2 στα οποία έγινε καθαρισμός της επιφανείας τους με την διαδικασία θέρμανσης και η αντίδραση συμπύκνωσης έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα 22: Καμπύλη TGA SiO_2 (μαύρη γραμμή), SiO_2 +MAPTMS (A₁₀ κόκκινη γραμμή).

Από τις μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης, όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά στην απώλεια μάζας μεταξύ των αρχικών σωματιδίων της σίλικα και αυτών που έχουν αντιδράσει με το MAPTMS.

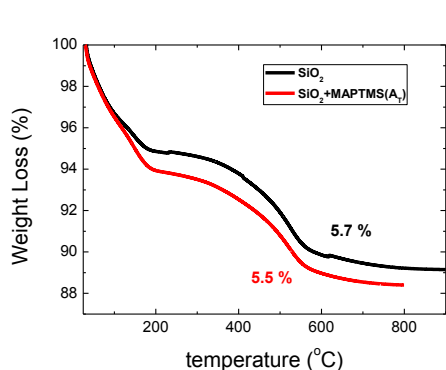


Σχήμα 23: Φάσμα FTIR των σωματιδίων SiO_2 dry (μαύρη καμπύλη), SiO_2 dry με MAPTMS (Adry κόκκινη καμπύλη), MAPTMS (μπλε καμπύλη).

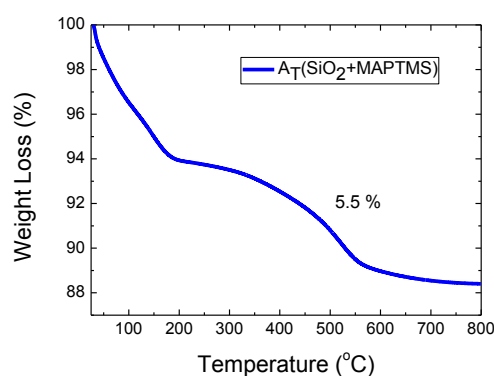
Στο παραπάνω διάγραμμα έχουν επισημανθεί δύο κορυφές στα 1630 cm^{-1} και 1719 cm^{-1} , οι οποίες αποτελούν μία καλή ένδειξη ότι μετά την αντίδραση συμπύκνωσης A_{dry} το μόριο MAPTMS έχει προσδεθεί στην επιφάνεια των σωματιδίων της σίλικα.

3.4.5 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ A_T

Στην αντίδραση A_T η αναλογία SiO_2 :MAPTMS είναι 1:1 αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκαν σωματίδια SiO_2 στα οποία δεν έγινε καθαρισμός της επιφανείας τους με την διαδικασία θέρμανσης και η αντίδραση συμπύκνωσης έγινε σε θερμοκρασία $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$.

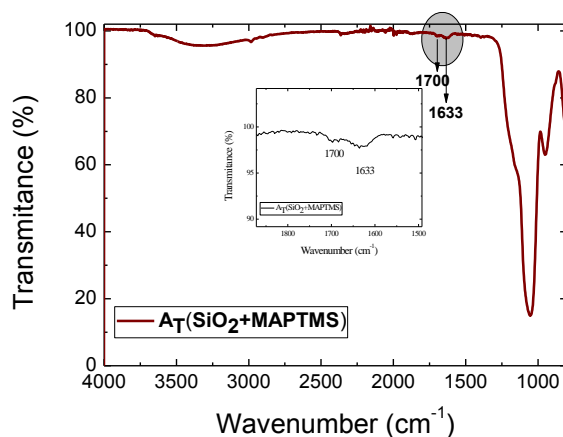


Σχήμα 24α: Καμπύλη TGA SiO_2 +MAPTMS (A_T μπλε γραμμή)



Σχήμα 24β: Καμπύλη TGA SiO_2 (μαύρη γραμμή), SiO_2 +MAPTMS (A_{T1} κόκκινη γραμμή)

Από τις μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης, όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά στην απώλεια μάζας μεταξύ των αρχικών σωματιδίων της σίλικα και αυτών που έχουν αντιδράσει με το MAPTMS.

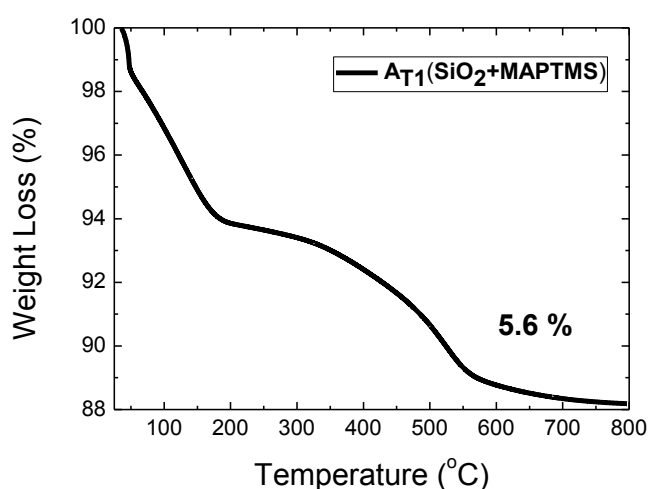


Σχήμα 25: Φάσμα FTIR των σωματιδίων SiO_2 με MAPTMS (A_T αντίδραση).

Στο παραπάνω διάγραμμα έχουν επισημανθεί δύο κορυφές στα 1633 cm^{-1} και 1700 cm^{-1} , οι οποίες αποτελούν μία καλή ένδειξη ότι μετά την αντίδραση συμπύκνωσης A_T το μόριο MAPTMS έχει προσδεθεί στην επιφάνεια των σωματιδίων της σίλικα.

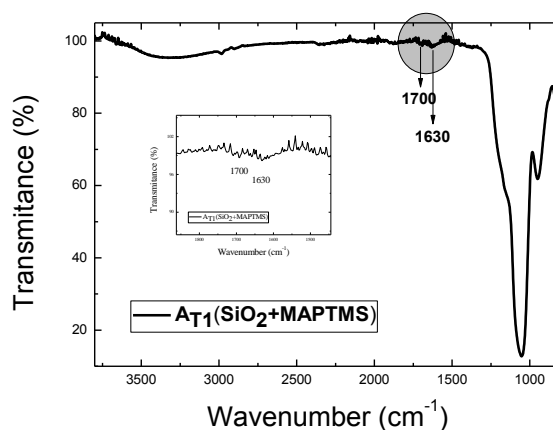
3.4.6 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ A_{T1}

Στην αντίδραση A_{T1} η αναλογία SiO_2 :MAPTMS είναι 1:3 αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκαν σωματίδια SiO_2 στα οποία δεν έγινε καθαρισμός της επιφανείας τους με την διαδικασία θέρμανσης και η αντίδραση συμπύκνωσης έγινε σε θερμοκρασία $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$.



Σχήμα 26: Καμπύλη TGA $\text{SiO}_2 + \text{MAPTMS}$

Από τις μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης, όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά στην απώλεια μάζας μεταξύ των αρχικών σωματιδίων της σίλικα και αυτών που έχουν αντιδράσει με το MAPTMS.



Σχήμα 27: Φάσμα FTIR των σωματιδίων SiO_2 με MAPTMS (A_{T1} αντίδραση).

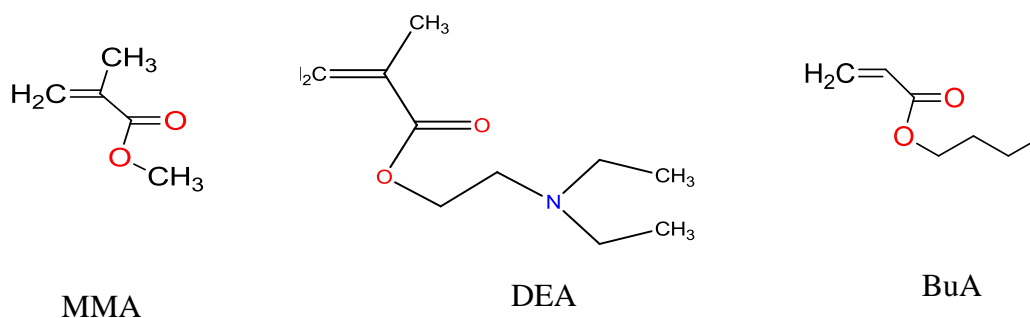
Στο παραπάνω διάγραμμα έχουν επισημανθεί δύο κορυφές στα 1630 cm^{-1} και 1700 cm^{-1} , οι οποίες αποτελούν μία καλή ένδειξη ότι μετά την αντίδραση A_{T1} το μόριο MARTMS έχει προσδεθεί στην επιφάνεια των σωματιδίων της σίλικα.

3.5 ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΤΥΠΟΥ ΠΥΡΗΝΑ ΚΕΛΥΦΟΥΣ

Στη συνέχεια προχωρήσαμε στη σύνθεση υβριδικών νανοσωματιδίων τύπου πυρήνα κελύφους (core-shell) με τη μέθοδο πολυμερισμού αιωρήματος. Ως πυρήνα χρησιμοποιούμε τα ανόργανα σωματίδια SiO_2 που μετά την αντίδραση με το MARTMS έχουν αποκτήσει υδρόφοβη επιφάνεια. Για το πολυμερικό κέλυφος πραγματοποιήσαμε μια σειρά αντιδράσεων με διαφορετικά μονομερή.

Συνθέσαμε core-shells με πολυμερικό κέλυφος από:

- Πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) (PMMA) χρησιμοποιώντας το μονομερές του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA),
- Πολυ(μεθακρυλικό (2-διαιθυλαμινο)αιθυλεστέρα) (PDEA) χρησιμοποιώντας το μονομερές, μεθακρυλικό (2-διαιθυλαμινο)αιθυλεστέρα (DEA) και
- Πολυ(ακρυλικό βουτυλεστέρα) (PBuA) χρησιμοποιώντας το μονομερές, ακρυλικό βουτυλεστέρα (BuA).



Σχήμα 28: Μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν στις αντιδράσεις πολυμερισμού.

3.6 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΜΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟ ΚΕΛΥΦΟΣ PMMA

Για την σύνθεση υβριδικών νανοσωματιδίων τύπου πυρήνα κελύφους με πυρήνα το ανόργανο SiO_2 και πολυμερικό κέλυφος PMMA πραγματοποιήσαμε μια σειρά αντιδράσεων με την μέθοδο πολυμερισμού αιωρήματος χρησιμοποιώντας ως επιφανειοδραστική ουσία το SDS σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ως προς το μονομερές μια και όπως διαπιστώθηκε η συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού

παίζει καθοριστικό ρόλο στην σταθεροποίηση του κolloειδούς συστήματος και την δημιουργία των core-shells. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν τροποποιημένα σωματίδια SiO₂ από διάφορες αντιδράσεις από αυτές που περιγράφονται παραπάνω. Και τέλος χρησιμοποιήσαμε μονομερές σε διάφορες συγκεντρώσεις σε σχέση με το ανόργανο υλικό, SiO₂, με στόχο να βελτιστοποιήσουμε τις παραμέτρους της συγκεκριμένης σύνθεσης. Ακολουθεί σχετικός πίνακας με τις αντιδράσεις που έγιναν.

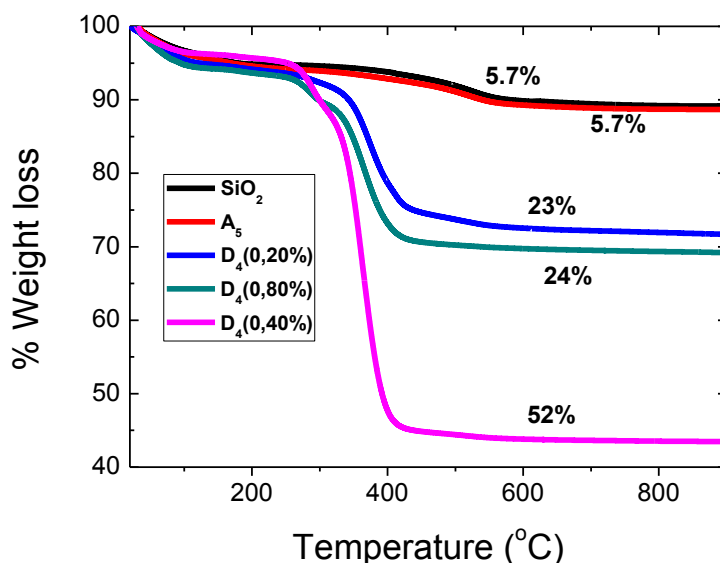
Πίνακας 2: Αντιδράσεις πολυμερισμού με μεθακρυλικό μεθυλεστέρα

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ MMA				
Συντομογραφία αντίδρασης	Αντίδραση Συμπύκνωσης SiO₂+MAPTMS	Κλάσμα όγκου SiO₂:MMA	% SDS	% οργανική μάζα (TGA)
D4	A5	1:7	0,20	23
		1:7	0,40	52
		1:7	0,80	24
D5	A6	1:7	0,40	68
D9	Adry	1:7	0,40	33
D11		1:14	0,20	27
D13	AT	1:7	0,25	31
D14		1:13	0,40	24

3.6.1 ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΙ D₄

Οι αντιδράσεις πολυμερισμού D₄ έγιναν χρησιμοποιώντας τα σωματίδια SiO₂ των οποίων την επιφάνεια τροποποιήσαμε με την αντίδραση A₅ (το κλάσμα όγκου SiO₂:MAPTMS είναι 1:7). Πραγματοποιήσαμε 3 αντιδράσεις πολυμερισμού αλλάζοντας την συγκέντρωση του σταθεροποιητή (SDS) σε σχέση με το μονομερές και συγκεκριμένα χρησιμοποιήσαμε SDS σε συγκέντρωση 0,20% , 0,40% και 0,80% επί του μονομερούς.

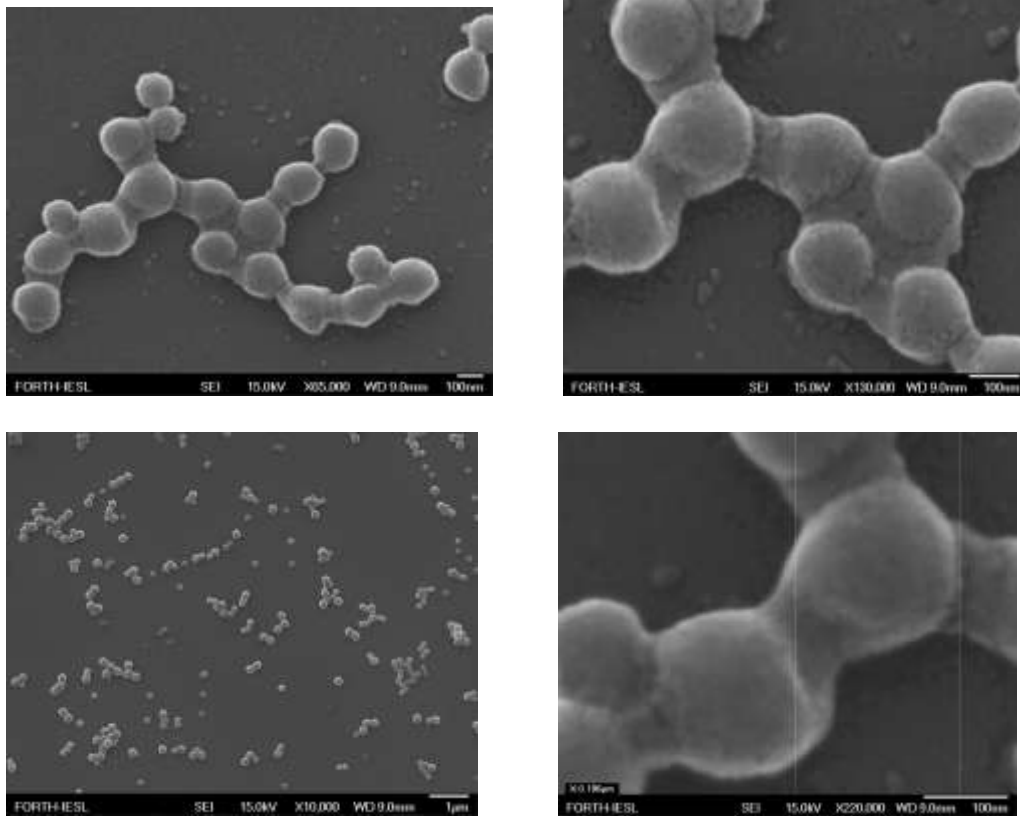
Από τις μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) υπολογίστηκε το ποσοστό της πολυμερικής μάζας των υβριδικών σωματιδίων.



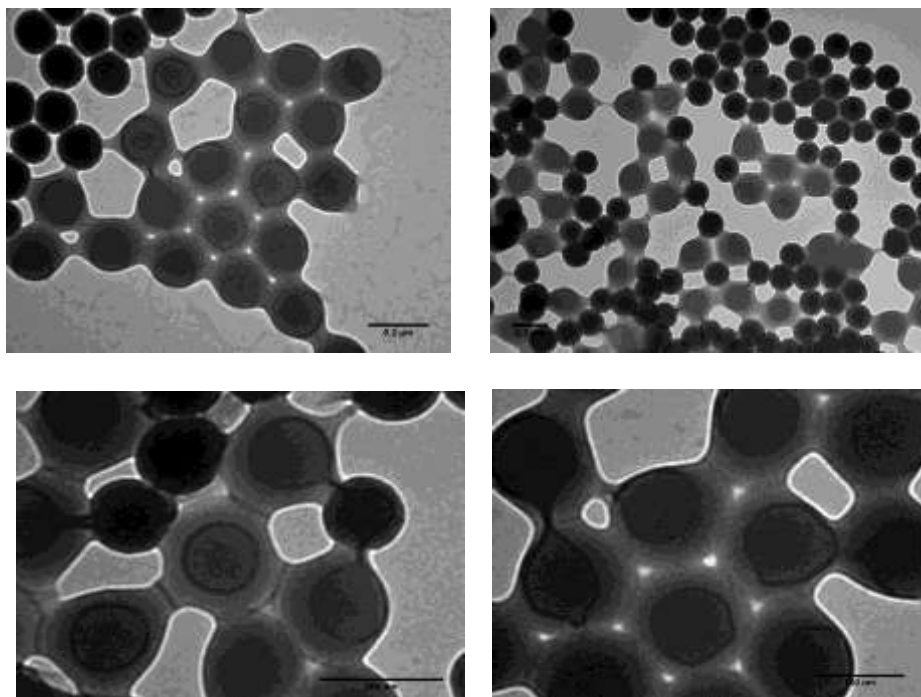
Σχήμα 29: Καμπύλες θερμοσταθμικής ανάλυσης αρχικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου, σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με MAPTMS και υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους.

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρήθηκε ότι και στις τρεις αντιδράσεις πολυμερισμού που έγιναν είχαμε απώλεια οργανικής μάζας η οποία αποδίδεται στον σχηματισμό του πολυμερικού κελύφους PMMA. Επίσης παρατηρήθηκε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής μάζας (52%), το παίρνουμε όταν ο γαλακτωματοποιητής είναι σε συγκέντρωση 0,40 % του μονομερούς.

Ακολούθησε χαρακτηρισμός σε δείγμα από την αντίδραση D₄ με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), για να διερευνηθεί η μορφολογία της επιφάνειας των υβριδικών νανοσωματιδίων, ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) για να επιβεβαιωθεί η μορφολογία των υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα κελύφους και να υπολογιστεί με στατιστική ανάλυση το μέγεθος των σωματιδίων και τέλος δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) για να βρεθεί το μέγεθος των σωματιδίων και να υπάρξει μία σύγκριση σε σχέση με το μέγεθος που υπολογίστηκε από τις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης.

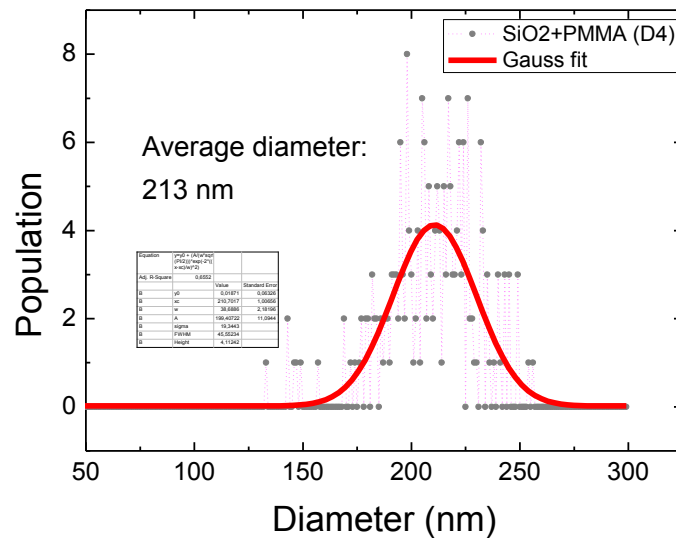


Σχήμα 30: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (D4) με σύσταση πολυμερούς 52 wt %.

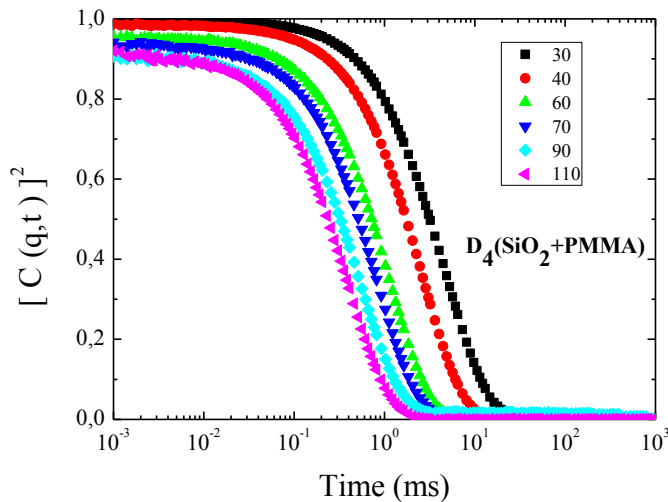


Σχήμα 31: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (D4) με σύσταση πολυμερούς 52 wt %.

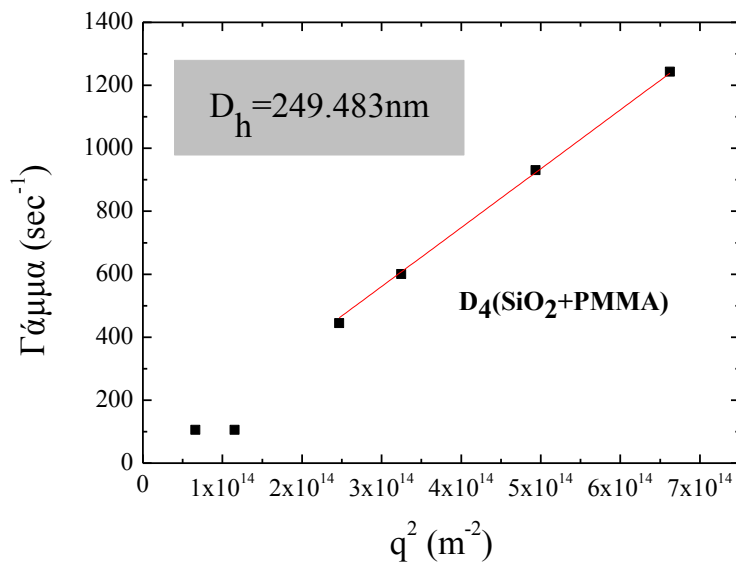
Από τις εικόνες TEM πραγματοποιήσαμε στατιστική ανάλυση με σκοπό να υπολογιστεί το μέγεθος των σωματιδίων. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η κατανομή του πληθυσμού των υβριδικών σωματιδίων με σύσταση σε πολυμερές 52 wt % σε συνάρτηση της διαμέτρου τους σύμφωνα με την οποία υπολογίστηκε μία μέση διάμετρος της τάξης των 213 nm. Παρατηρείται επομένως μία αύξηση της διαμέτρου σε σχέση με τα αρχικά σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου της τάξης των 113 nm η οποία αποδίδεται στο πολυμερικό κέλυφος του πολύ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα).



Σχήμα 32: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους των υβριδικών σωματιδίων με σύσταση σε πολυμερές 52 wt %.



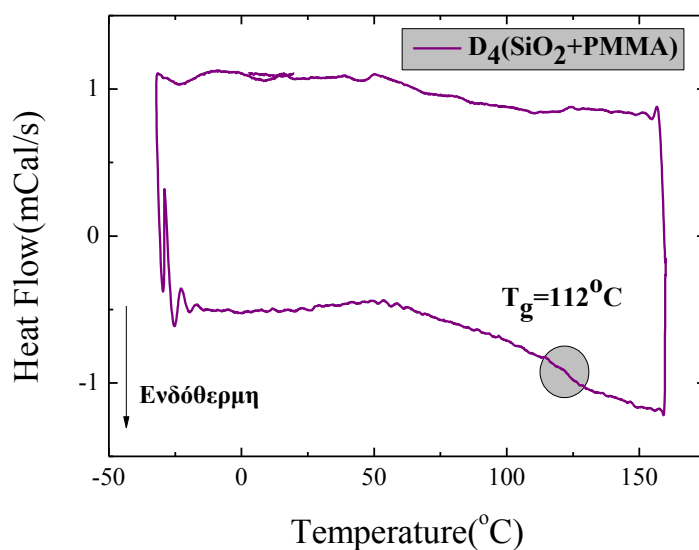
Σχήμα 33: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης σε συνάρτηση του χρόνου χαλάρωσης των υβριδικών σωματιδίων (D₄).



Σχήμα 34: Διάγραμμα του χρόνου χαλάρωσης σαν συνάρτηση του q^2 για τα υβριδικά σωματίδια με σύσταση σε πολυμερές 52 wt %.

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται η εξάρτηση του χρόνου χαλάρωσης από το q^2 για τα υβριδικά σωματίδια με σύσταση σε πολυμερές 52 wt% από την οποία υπολογίστηκε η υδροδυναμική διάμετρος των σωματιδίων στα 249,5 nm.

Επομένως επιβεβαιώθηκε μία αύξηση της διαμέτρου σε σχέση με τα αρχικά σωματίδια της τάξης των 150 nm. Επίσης παρατηρείται μία απόκλιση σε σύγκριση με την μέση διάμετρο που υπολογίστηκε από την στατιστική ανάλυση από την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης η οποία απόκλιση θεωρείται λογική λόγω του ότι η δυναμική σκέδαση φωτός μας οδηγεί σε υπολογισμό της υδροδυναμικής διαμέτρου η οποία είναι μεγαλύτερη από την πραγματική διάμετρο.



Σχήμα 35: Θερμόγραμμα DSC υβριδικών σωματιδίων με σύσταση σε πολυμερές 52 wt%

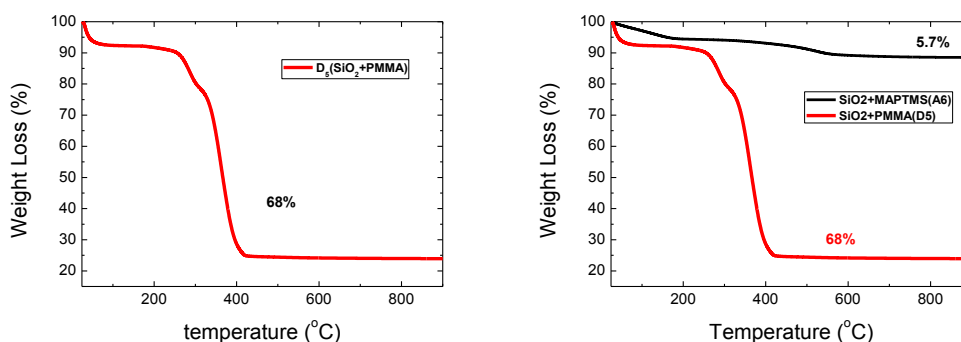
Όπως φαίνεται από το διάγραμμα από την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης τα υβριδικά σωματίδια τύπου πυρήνα-κελύφους με σύσταση σε πολυμερές, πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) (PMMA), 52 wt % εμφανίζουν υαλώδη μετάβαση (T_g) σε θερμοκρασία περίπου 112°C . Η θεωρητική τιμή για την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για το πολυμεθακρυλικό μεθυλεστέρα (PMMA) είναι 115°C . Παρατηρούμε επομένως ότι η δημιουργία υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα κελύφους, με πολυμερικό κέλυφος επηρεάζει ελάχιστα την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) του αντίστοιχου πολυμερούς.

3.6.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ D₅

Στη συνέχεια πραγματοποιήσαμε πολυμερισμό αιωρήματος με μονομερές μεθακρυλικό μεθυλεστέρα στο ίδιο κλάσμα όγκου σε σχέση με το διοξείδιο του πυριτίου, με αυτό που χρησιμοποιήσαμε στις αντιδράσεις D₄, με γαλακτωματοποιητή σε συγκέντρωση 0,40% σε σχέση με το μονομερές λόγω του ότι οι προηγούμενες αντιδράσεις D₄ έδειξαν ότι σε αυτή την συγκέντρωση γαλακτωματοποιητή παίρνουμε μεγαλύτερη ποσότητα πολυμερούς. Η μόνη διαφορά ήταν ότι χρησιμοποιήθηκαν

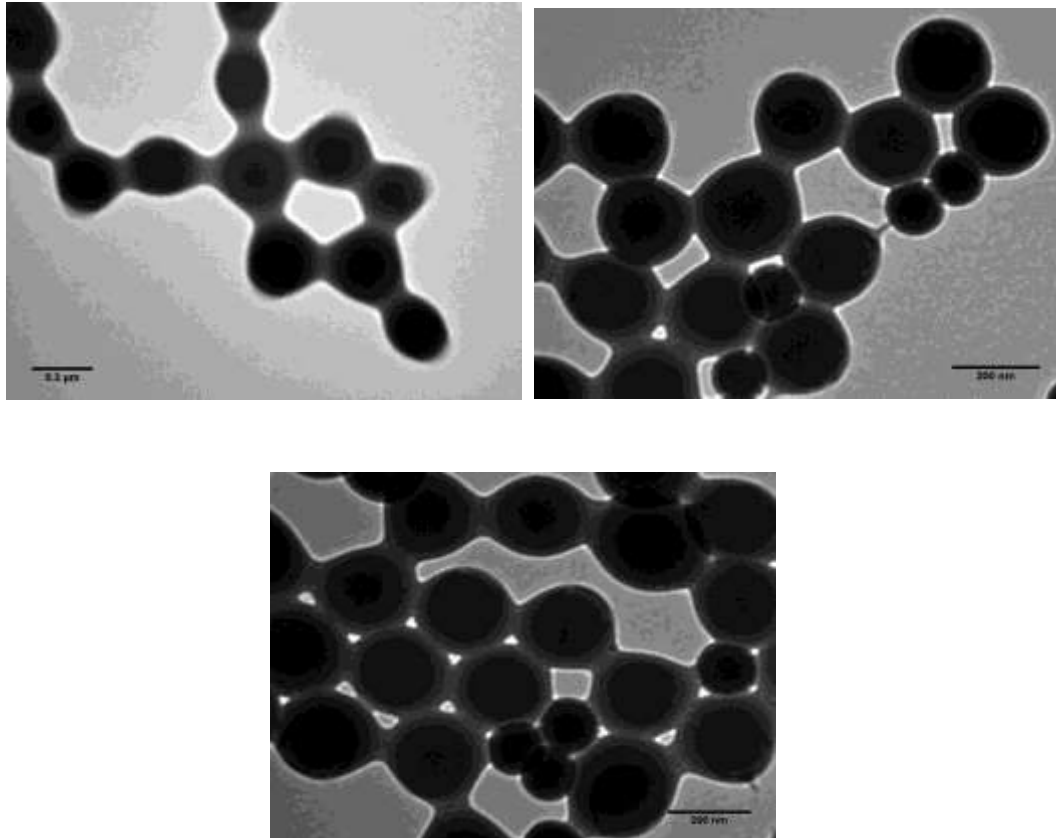
σωματίδια SiO_2 που αντέδρασαν με MAPTMS από την αντίδραση A₆ στην οποία η συγκέντρωση MAPTMS είναι μεγαλύτερη (κλάσμα όγκου SiO_2 :MAPTMS 1:3).

Τα υβριδικά σωματίδια από την αντίδραση D₅ χαρακτηρίστηκαν με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) για να υπολογιστεί η απώλεια οργανικής μάζας που αποδίδεται σε σύσταση των σωματιδίων σε πολυμερές και με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) για να διαπιστωθεί η μορφολογία των σωματιδίων σε αυτήν τύπου πυρήνα-κελύφους.



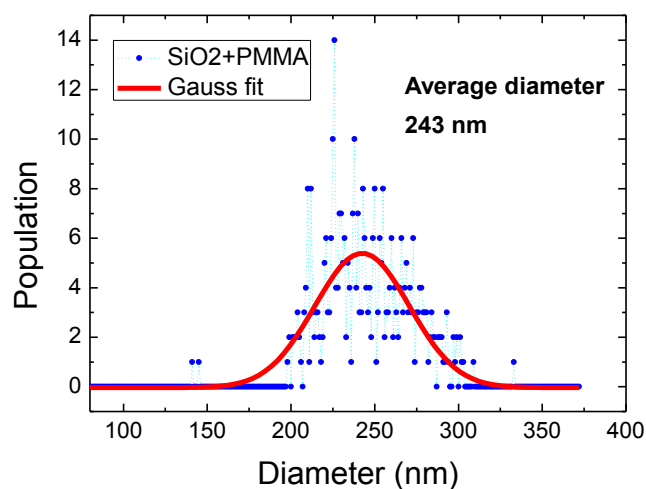
Σχήμα 36: Αριστερά: καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης υβριδικών σωματιδίων με σύσταση πολυμερούς 68 wt%; δεξιά: σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου με MAPTMS (μαύρη καμπύλη) και υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (κόκκινη καμπύλη).

Από την αύξηση του ποσοστού οργανικής μάζας που παρατηρείται από την μέτρηση θερμοσταθμικής ανάλυσης στα υβριδικά σωματίδια της αντίδρασης D₅ σε σύγκριση με τα υβριδικά σωματίδια της D₄ συμπεραίνουμε ότι στην αντίδραση συμπύκνωσης των αρχικών σωματιδίων SiO_2 παίζει σημαντικό ρόλο το MAPTMS να μπαίνει σε μεγαλύτερη συγκέντρωση από αυτήν που δίδουν οι θεωρητικοί υπολογισμοί.



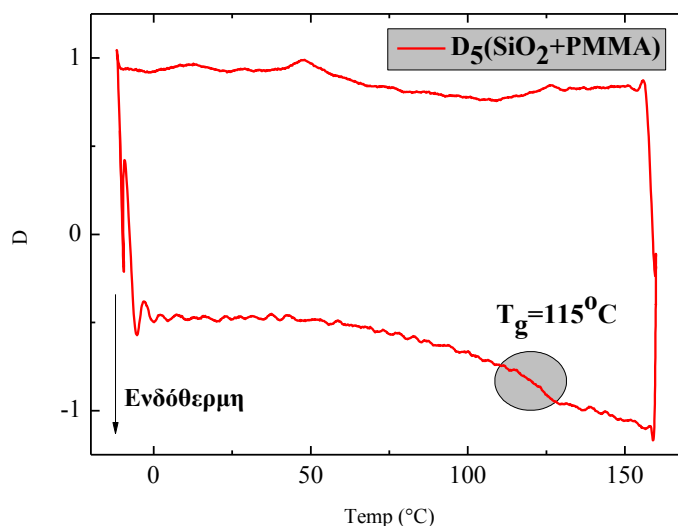
Σχήμα 37: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (D5) με σύσταση πολυμερούς 68 wt%.

Παραπάνω φαίνονται οι εικόνες TEM στις οποίες διακρίνουμε το πολυμερικό κέλυφος ως στεφάνι ανοιχτόχρωμου χρώματος το οποίο πλαισιώνει τα σωματίδια SiO₂ τα οποία αποτυπώνονται σε πιο σκουρόχρωμες σφαίρες.



Σχήμα 38: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους των υβριδικών σωματιδίων με σύσταση πολυμερούς 68 wt%.

Στο παραπάνω σχήμα κατόπιν στατιστικής ανάλυσης από τις εικόνες TEM παρουσιάζεται η κατανομή των υβριδικών σωματιδίων με σύσταση πολυμερούς 68 wt% σε συνάρτηση της διαμέτρου τους από την οποία υπολογίστηκε μία μέση διάμετρος της τάξης των 243 nm, επομένως και εδώ έχουμε μία αύξηση διαμέτρου σε σχέση με τα αρχικά σωματίδια σίλικα η οποία αποδίδεται στο πολυμερικό κέλυφος του PMMA.



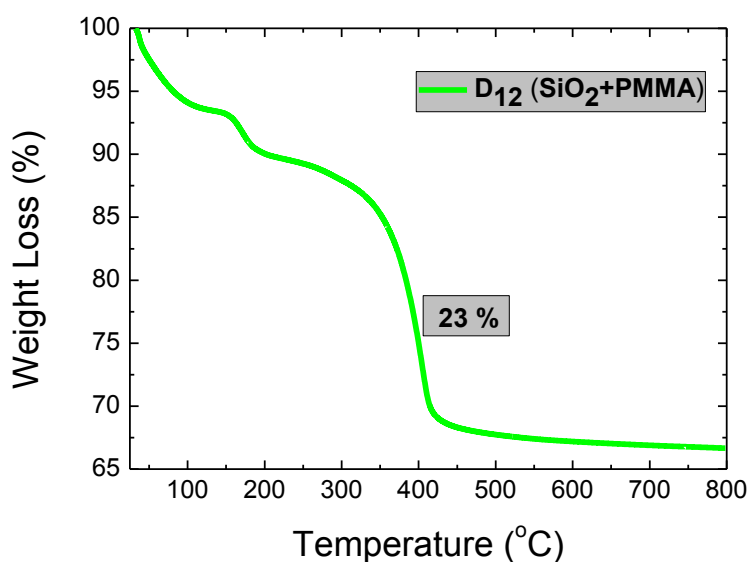
Σχήμα 39: Θερμόγραμμα DSC υβριδικών σωματιδίων με σύσταση πολυμερούς 68 wt%

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα από την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης τα υβριδικά σωματίδια τύπου πυρήνα κελύφους πολυμερικής σύστασης σε πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) (PMMA), 68 wt % εμφανίζουν υαλώδη μετάβαση (T_g) σε θερμοκρασία περίπου 115°C. Η θεωρητική τιμή για την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για το πολυμεθακρυλικό μεθυλεστέρα (PMMA) είναι 115°C. Παρατηρούμε επομένως ότι η δημιουργία υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα κελύφους, με πολυμερικό κέλυφος δεν επηρεάζει την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) του αντίστοιχου πολυμερούς.

3.6.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ D₁₂

Στη συνέχεια πραγματοποιήσαμε πολυμερισμό αιωρήματος με μονομερές μεθακρυλικό μεθυλεστέρα στο ίδιο κλάσμα όγκου σε σχέση με το διοξείδιο του πυριτίου, με αυτό που χρησιμοποιήσαμε στις αντιδράσεις D₄ και D₅ με

γαλακτωματοποιητή σε συγκέντρωση 0,40% σε σχέση με το μονομερές λόγω του ότι οι προηγούμενες αντιδράσεις D₄ και D₅ έδειξαν ότι σε αυτή την συγκέντρωση γαλακτωματοποιητή παίρνουμε μεγαλύτερη ποσότητα πολυμερούς. Η μόνη διαφορά ήταν ότι χρησιμοποιήθηκαν σωματίδια SiO₂ που συμπυκνώθηκαν με MAPTMS από την αντίδραση A₁₀ (το κλάσμα όγκου SiO₂:MAPTMS είναι 1:1).



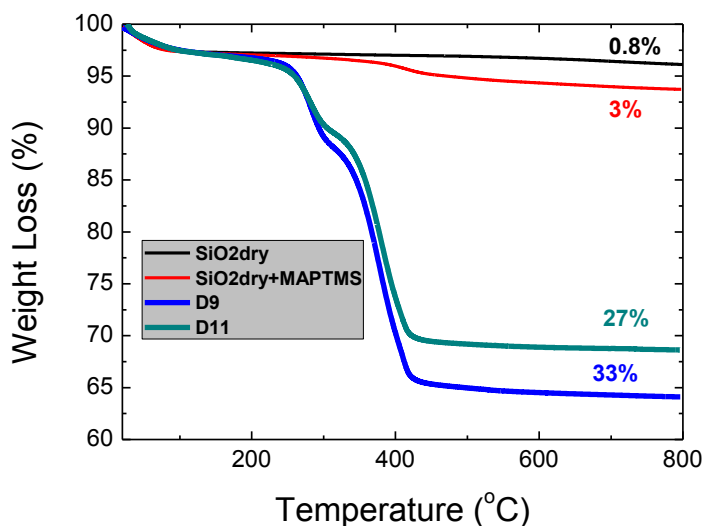
Σχήμα 40: Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης υβριδικών σωματιδίων με σύσταση σε πολυμερές 23 wt%, αντίδραση D₁₂.

Από το ποσοστό απώλειας σε οργανική μάζα όπως μετρήθηκε από την θερμοσταθμική ανάλυση σε δείγμα της αντίδρασης D₁₂, βρέθηκε ότι το πολυμερές είναι 23 wt% και εφόσον η παράμετρος που αλλάξαμε στην συγκεκριμένη αντίδραση ήταν ότι χρησιμοποιήθηκαν σωματίδια σίλικα που συμπυκνώθηκαν με το MAPTMS να βρίσκεται στη μεγαλύτερη δυνατή συγκέντρωση συμπεραίνουμε ότι η ιδανική ποσότητα MAPTMS που θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση συμπύκνωσης με τα αρχικά σωματίδια σίλικα είναι όταν το κλάσμα όγκου SiO₂:MAPTMS 1:3.

3.6.4 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ D₉ ΚΑΙ D₁₁

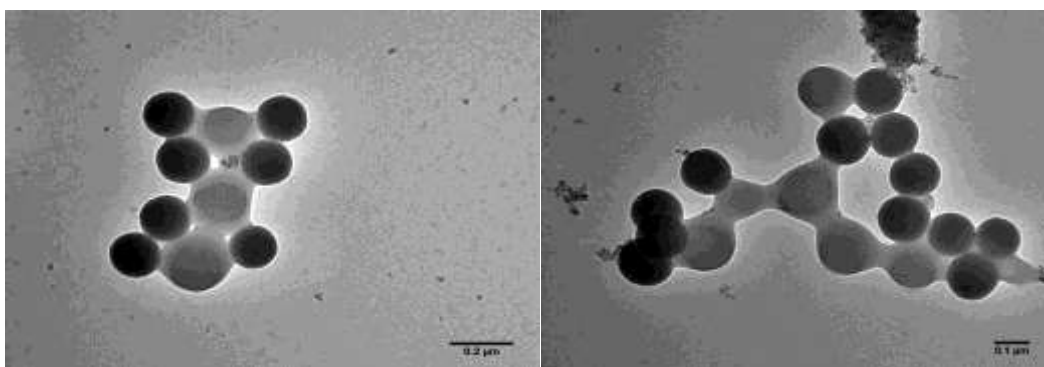
Οι αντιδράσεις D₉ και D₁₁ είναι πολυμερισμοί αιωρήματος με μονομερές μεθακρυλικό μεθυλεστέρα σε διαφορετικό κλάσμα όγκου σε σχέση με το διοξείδιο του πυριτίου μεταξύ τους. Στην D₉ το κλάσμα όγκου SiO₂:MMA είναι 1:7 ενώ στην D₁₁ το κλάσμα όγκου SiO₂:MMA είναι 1:14. Ο γαλακτωματοποιητής χρησιμοποιήθηκε επίσης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, 0,40% σε σχέση με το

μονομερές για την D₉ και σε συγκέντρωση 0,20% σε σχέση με το μονομερές για την D₁₁. Επίσης χρησιμοποιήσαμε σωματίδια SiO₂ που συμπυκνώθηκαν με MAPTMS από την αντίδραση A_{dry} (είναι εκείνα που υποβάλλαμε σε διαδικασία θέρμανσης με σκοπό να καθαρίσουμε τυχόν υπολείμματα οργανικών ουσιών στην επιφάνεια των σωματιδίων της σίλικα).

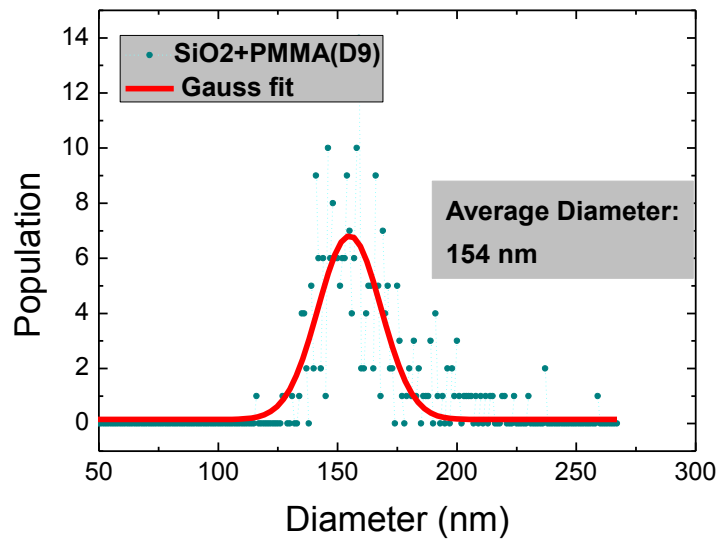


Σχήμα 41: Καμπύλες θερμοσταθμικής ανάλυσης αρχικών σωματιδίων SiO₂ που θερμάνθηκαν (μαύρη γραμμή), εν συνεχεία συμπυκνώθηκαν με MAPTMS (κόκκινη γραμμή), των υβριδικών σωματιδίων με σύσταση πολυμερούς 33 wt%, αντίδραση D₉ μπλε γραμμή και υβριδικών σωματιδίων με σύσταση πολυμερούς 27 wt%, αντίδραση D₁₁ πράσινη γραμμή.

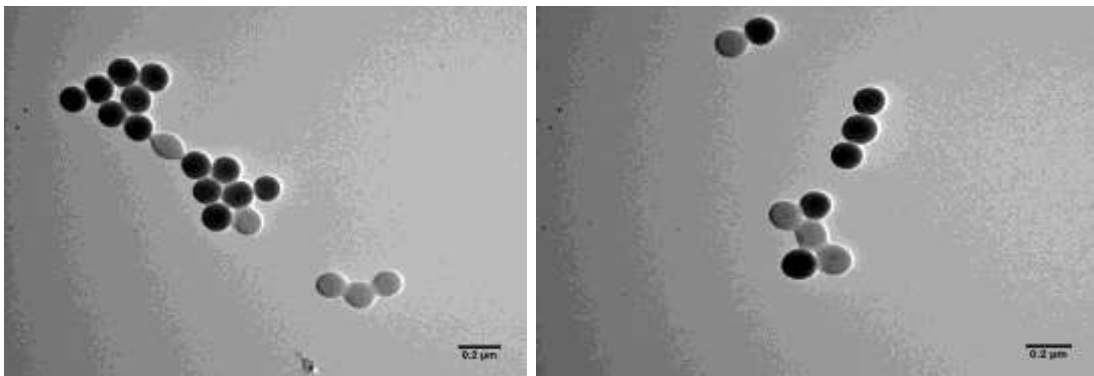
Το ποσοστό απώλειας σε οργανική μάζα όπως μετρήθηκε από την θερμοσταθμική ανάλυση σε δείγμα των αντιδράσεων D₉ και D₁₁ είναι 33 wt% και 27 wt% αντίστοιχα και αποδίδεται στη σύσταση των υβριδικών σωματιδίων σε πολυμερές.



Σχήμα 42: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (D₉) με σύσταση σε πολυμερές 33 wt%.

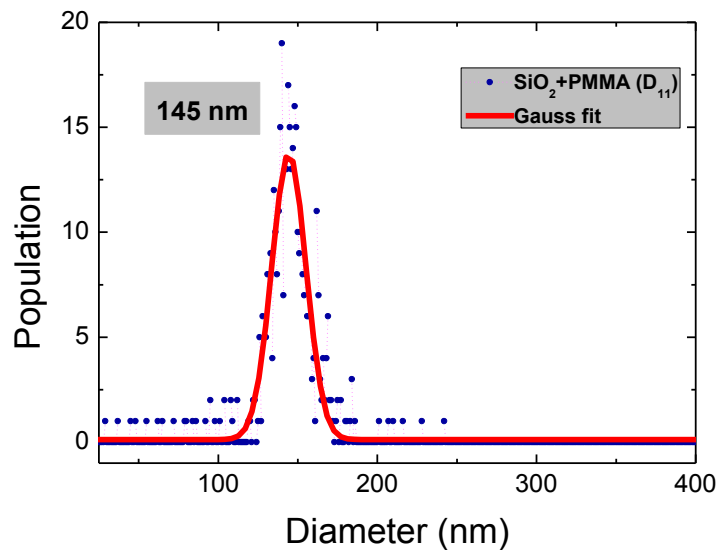


Σχήμα 43: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους των υβριδικών σωματιδίων με σύσταση σε πολυμερές 33 wt%.



Σχήμα 44: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (D11) με σύσταση σε πολυμερές 27 wt%.

Από τα σχήματα 21α και 21c φαίνονται οι εικόνες TEM στις οποίες διακρίνουμε το πολυμερικό κέλυφος ως στεφάνι ανοιχτόχρωμου χρώματος το οποίο πλαισιώνει τα σωματίδια SiO_2 τα οποία αποτυπώνονται σε πιο σκουρόχρωμες σφαίρες, οπότε έχουμε μία καλή ένδειξη όσον αφορά την μορφολογία των υβριδικών σωματιδίων σε αυτήν τύπου πυρήνα κελύφους.

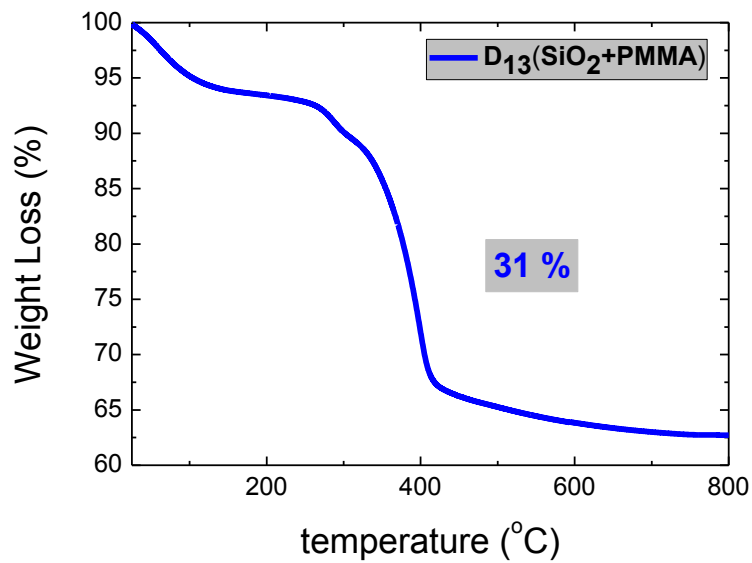


Σχήμα 45: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους των υβριδικών σωματιδίων με σύσταση σε πολυμερές 27 wt%.

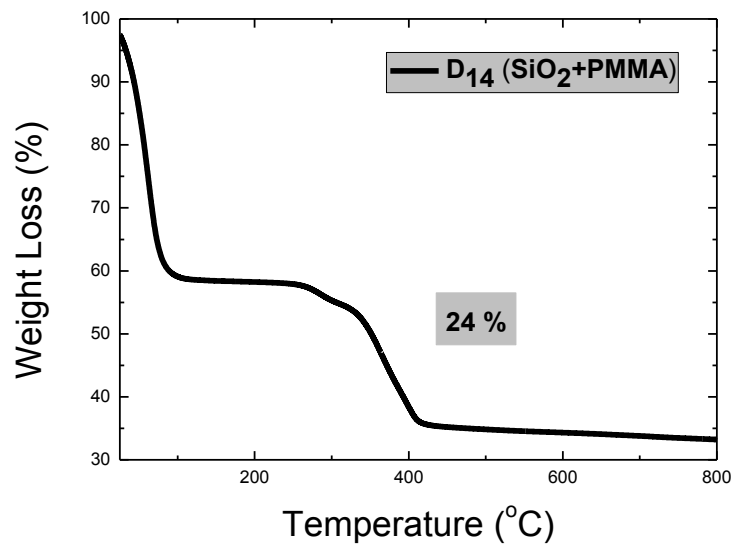
Από την στατιστική ανάλυση που κάναμε στις εικόνες TEM υπολογίσαμε μια μέση διάμετρο 154 nm για τα σωματίδια της αντίδρασης D₉ και 145 nm για τα σωματίδια της αντίδρασης D₁₁, μια αύξηση της τάξης των 50 nm περίπου σε σχέση με τα αρχικά σωματίδια γεγονός που συμφωνεί με το μικρό ποσοστό πολυμερούς που μετρήθηκε με τον χαρακτηρισμό TGA.

3.6.5 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ D₁₃ ΚΑΙ D₁₄

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν οι αντιδράσεις D₁₃ και D₁₄ με μονομερές μεθακρυλικό μεθυλεστέρα σε διαφορετικό κλάσμα όγκου σε σχέση με το διοξείδιο του πυριτίου. Στην D₁₃ το κλάσμα όγκου SiO₂:MMA είναι 1:7 ενώ στην D₁₄ το κλάσμα όγκου SiO₂:MMA είναι 1:13. Ο γαλακτωματοποιητής χρησιμοποιήθηκε επίσης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, 0,25 % σε σχέση με το μονομερές για την D₁₃ και σε συγκέντρωση 0,40 % σε σχέση με το μονομερές για την D₁₄. Επίσης χρησιμοποιήσαμε σωματίδια SiO₂ που συμπυκνώθηκαν με MAPTMS από την αντίδραση A_τ (αντίδραση με το MAPTMS σε θερμοκρασία, T_a = 80 °C).



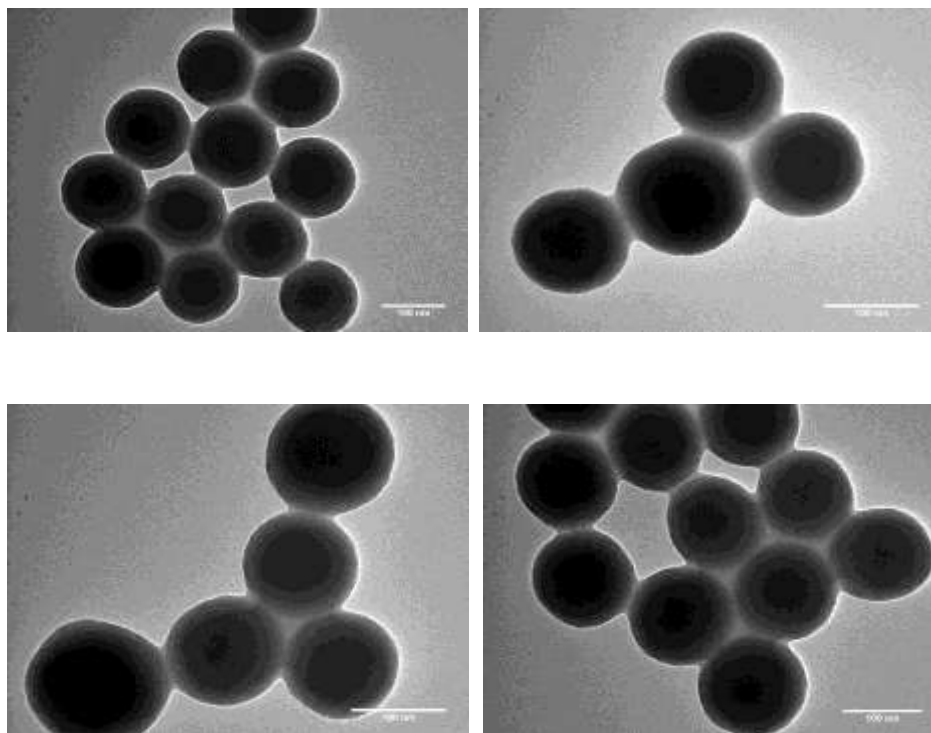
Σχήμα 46: Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης υβριδικών σωματιδίων με σύσταση σε πολυμερές 31 wt%, αντίδραση D₁₃.



Σχήμα 47: Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης υβριδικών σωματιδίων με σύσταση σε πολυμερές 24 wt%, αντίδραση D₁₄.

Οι μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης έδωσαν ποσοστά πολυμερούς 31 wt% και 24 wt% αντίστοιχα, για τις αντιδράσεις D₁₃ και D₁₄ τα οποία αποδίδονται στο πολυμερικό κέλυφος PMMA.

Παρακάτω στις εικόνες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης σε δείγμα της αντίδρασης D₁₄ φαίνεται καθαρά η μορφολογία των υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα κελύφους.



Σχήμα 48: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους(D₁₄) με σύσταση σε πολυμερές 24 wt%.

3.7 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΜΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟ ΚΕΛΥΦΟΣ PDEA

Για την σύνθεση των υβριδικών νανοσωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους με πυρήνα το ανόργανο SiO₂ και πολυμερικό κέλυφος PDEA πραγματοποιήσαμε δύο αντιδράσεις με την μέθοδο πολυμερισμού αιωρήματος χρησιμοποιώντας ως επιφανειοδραστική ουσία το SDS σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις ως προς το μονομερές. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν τροποποιημένα σωματίδια SiO₂ από την αντίδραση συμπύκνωσης A₁₀ και A_{dry}. Η συγκέντρωση του μονομερούς κρατήθηκε σταθερή και στους δύο πολυμερισμούς και είναι αυτή που έδωσε καλά αποτελέσματα στις αντιδράσεις πολυμερισμού του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα.

Ακολουθεί σχετικός πίνακας με τις αντιδράσεις που έγιναν, το είδος των τροποποιημένων σωματιδίων σίλικα που χρησιμοποιήθηκαν, το κλάσμα όγκου του ανόργανου διοξειδίου του πυριτίου σε σχέση με το μονομερές που χρησιμοποιήθηκε,

το ποσοστό γαλακτωματοποιητή που χρησιμοποιήθηκε σε σχέση με την ποσότητα μονομερούς και το ποσοστό του πολυμερικού κελύφους PDEA όπως αυτό προέκυψε από τον χαρακτηρισμό θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA).

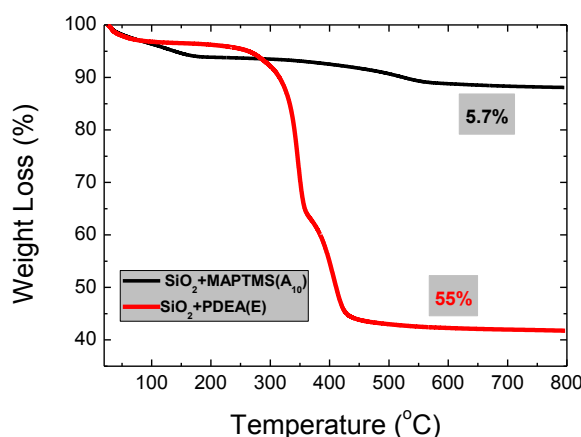
Πίνακας 3: Αντιδράσεις πολυμερισμού με μεθακρυλικό (2-διαιθυλαμινο)αιθυλεστέρα.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ DEA				
Συντομογραφία αντίδρασης	Αντίδραση Συμπύκνωσης SiO ₂ +PDEA	Κλάσμα όγκου SiO ₂ :DEA	% SDS	% οργανική μάζα (TGA)
E	A10	1: 7	0,40	55
E1	Adry	1: 7	0,25	34

3.7.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ Ε ΚΑΙ Ε₁

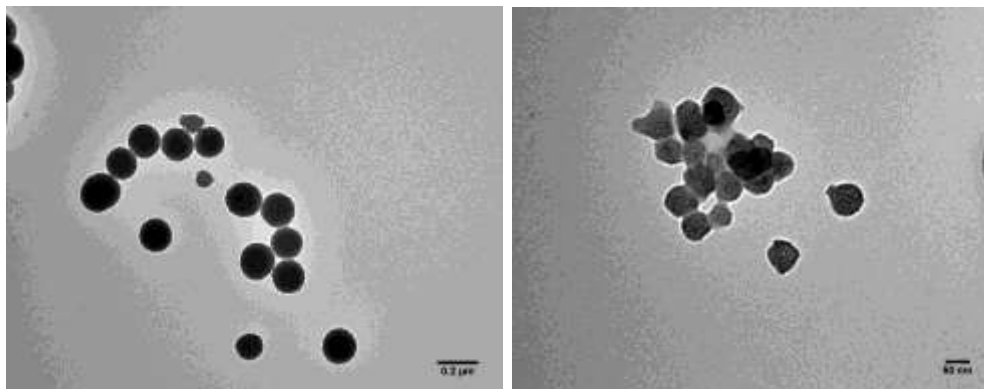
Στον πολυμερισμό Ε χρησιμοποιήσαμε σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου από την αντίδραση A10 στην οποία το κλάσμα όγκου του ανόργανου διοξειδίου του πυριτίου ως προς το μονομερές ήταν 1:7 ενώ η ποσότητα του γαλακτωματοποιητή ήταν 0,40 % του μονομερούς.

Και στις δύο αντιδράσεις ακολούθησε χαρακτηρισμός με θερμοσταθμική ανάλυση για να υπολογιστεί το ποσοστό οργανικής μάζας και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης για να διερευνηθεί η μορφολογία των υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους.



Σχήμα 49: Καμπύλες θερμοσταθμικής ανάλυσης σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με MAPTMS (A₁₀, μαύρη καμπύλη) και υβριδικών σωματιδίων από την αντίδραση Ε (κόκκινη καμπύλη).

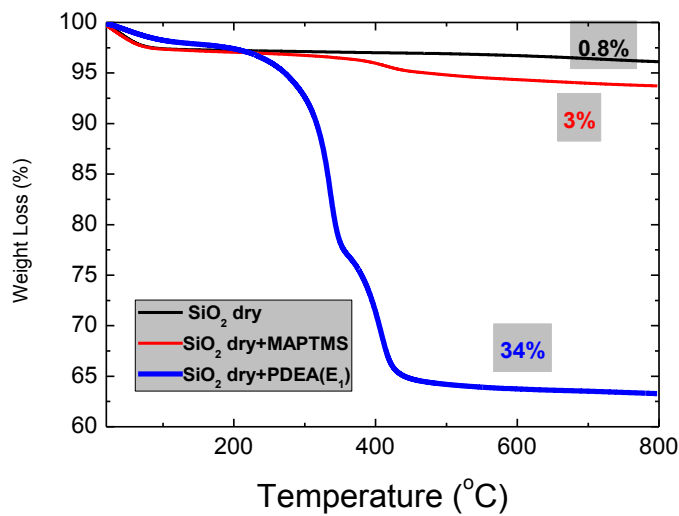
Από τον χαρακτηρισμό με θερμοσταθμική ανάλυση το ποσοστό απώλειας σε οργανική μάζα είναι 55 wt% το οποίο αποδίδεται σε σύσταση των σωματιδίων σε πολυμερές PDEA.



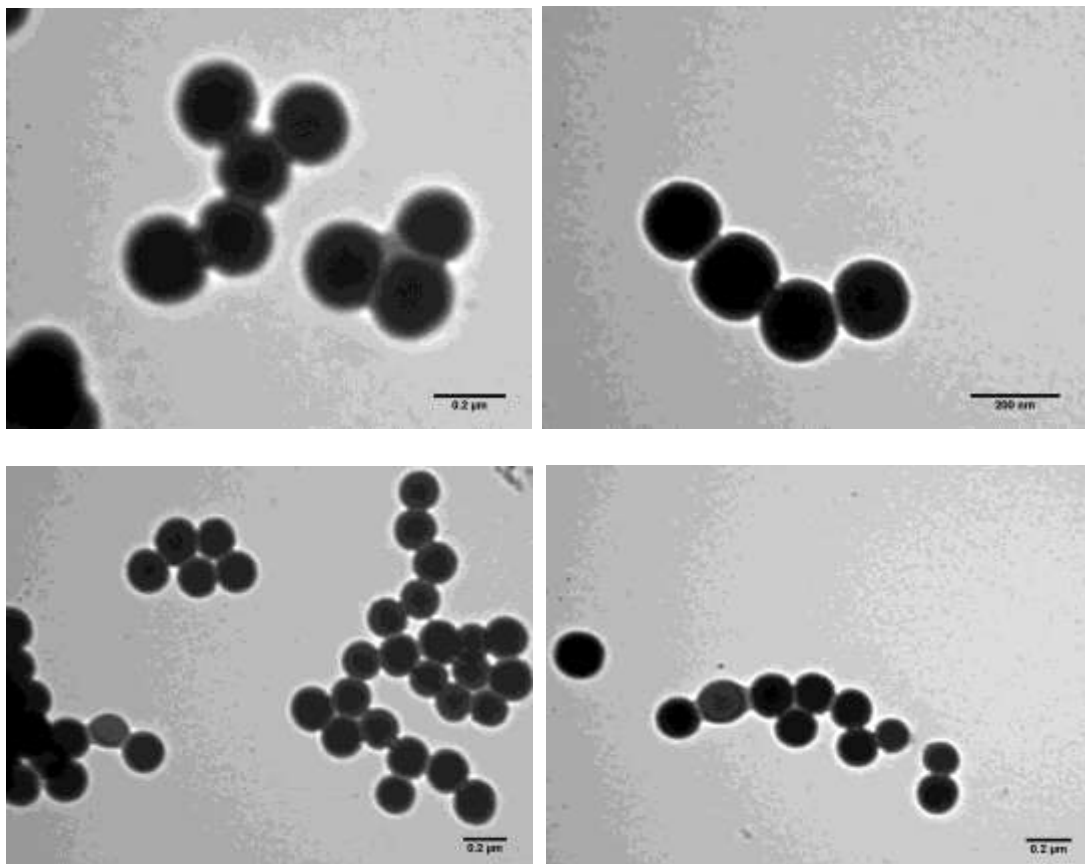
Σχήμα 50: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (E) με σύσταση σε πολυμερές 55 wt%.

Στην αντίδραση E παρατηρήθηκε ότι ναι μεν από τον χαρακτηρισμό TGA το ποσοστό πολυμερούς, 55 wt%, ήταν ικανοποιητικό, αλλά παρατηρώντας τις εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο βλέπουμε να υπάρχει πολύ πολυμερές σε μορφή latex μέσα στο αιώρημα και τα σωματίδια SiO_2 δεν έχουν όλα πλαισιωθεί με πολυμερικό κέλυφος. Αυτό προκύπτει γιατί δεν έχουμε πετύχει σταθεροποίηση του πολυμερούς γύρω από τα σωματίδια, που σημαίνει ότι δεν έχουμε την μορφολογία τύπου πυρήνα-κελύφους. Το γεγονός ότι υπάρχουν αρκετά ελεύθερα latex στο σύστημα σημαίνει ότι η συγκέντρωση γαλακτωματοποιητή που χρησιμοποιήσαμε ευνόησε την δημιουργία μικκυλίων περισσότερο από το να περιβάλλει τις σφαίρες των σωματιδίων της σίλικα έτσι ώστε αυτές να σταθεροποιηθούν ηλεκτροστατικά μεταξύ τους.

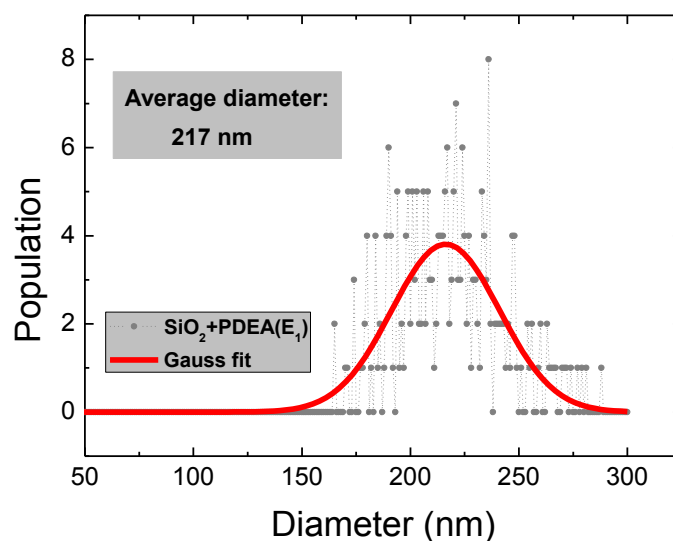
Για το λόγο αυτό στην επόμενη αντίδραση που κάναμε, E_1 μειώσαμε την συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή από 0,40 % του μονομερούς σε ποσοστό 0,25 % του μονομερούς και παρατηρήσαμε ότι αυτή η μείωση ευνόησε με βάση τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης που παρουσιάζονται παρακάτω τη μορφολογία τύπου πυρήνα-κελύφους.



Σχήμα 51: Καμπύλες θερμοσταθμικής ανάλυσης σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου που θερμάνθηκαν (dry, μαύρη καμπύλη), σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου dry με MAPTMS (κόκκινη καμπύλη) και υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους σύστασης 34 wt% σε πολυμερές, E₁ (μπλε καμπύλη).



Σχήμα 52: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (E₁) με σύσταση σε πολυμερές 34 wt%.



Σχήμα 53: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους των υβριδικών σωματιδίων σε σύσταση σε πολυμερές 34 wt% (E_1).

Η θερμοσταθμική ανάλυση έδωσε απώλεια οργανικής μάζας 34 wt% το οποίο ποσοστό αποδίδεται στην σύσταση των υβριδικών σωματιδίων σε πολυμερές PDEA.

Οι εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης επιβεβαιώνουν την τοπολογία των υβριδικών σωματιδίων σε αυτήν πυρήνα-κελύφους, ενώ η στατιστική ανάλυση που κάναμε έδωσε μία μέση διάμετρο για τα υβριδικά σωματίδια 217 nm γεγονός που ενισχύει την παρουσία πολυμερικού φλοιού γύρω από τα αρχικά σωματίδια των οποίων η διάμετρος είναι γύρω στα 100 nm.

3.8 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΜΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟ ΚΕΛΥΦΟΣ PBuA

Για την σύνθεση υβριδικών νανοσωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους με πυρήνα το ανόργανο SiO_2 και πολυμερικό κέλυφος πολυ(ακρυλικό βουτυλεστέρα) (PBuA) πραγματοποιήσαμε μια σειρά αντιδράσεων με την μέθοδο πολυμερισμού αιωρήματος, οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

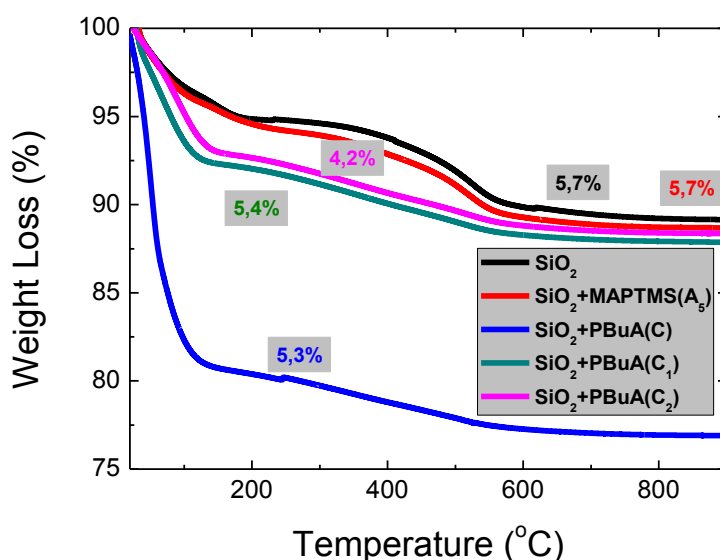
3.8.1 ANΤΙΔΡΑΣΕΙΣ C, C₁ και C₂

Ξεκινήσαμε τους πολυμερισμούς χρησιμοποιώντας ίδιες συνθήκες και ίδιες συγκεντρώσεις αντιδρώντων με αυτές που είχαμε χρησιμοποιήσει για τα προηγούμενα μονομερή. Χρησιμοποιήσαμε τα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου τα οποία αντέδρασαν με το MAPTMS σύμφωνα με την αντίδραση A₆. Να σημειώσουμε ότι ο πολυ(ακρυλικός βουτυλεστέρας) (BuA), παρουσιάζει τη χαμηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) σε σχέση με τα δύο άλλα πολυμερή που συνθέσαμε στους πολυμερισμούς αιωρήματος για την δημιουργία των υβριδικών σωματιδίων, γεγονός που το καθιστά ιδιαίτερα μαλακό, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά κυρίως όσον αφορά την σταθεροποίηση της κolloειδούς διασποράς των υβριδικών σωματιδίων. Χρησιμοποιήσαμε διάφορους γαλακτωματοποιητές μέχρι να καταλήξουμε σε εκείνον που σταθεροποίησε τελικά το σύστημα κolloειδούς διασποράς των υβριδικών σωματιδίων. Συγκεκριμένα ξεκινήσαμε με τρεις αντιδράσεις (C, C₁, C₂), στις οποίες χρησιμοποιήσαμε ως σταθεροποιητή το SDS σε διαφορετικές συγκεντρώσεις στην καθεμία, 0,25 %, 0,43 % και 0,22 % αντίστοιχα επί του μονομερούς. Αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι μετά το τέλος της αντίδρασης πολυμερισμού αιωρήματος, στην φιάλη της αντίδρασης έχει δημιουργηθεί ίζημα που μοιάζει με μαλακό συσσωμάτωμα σε μορφή γέλης, το οποίο και απεικονίζεται στις εικόνες του σχήματος 24, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο γαλακτωματοποιητής SDS δεν σταθεροποίησε το συγκεκριμένο σύστημα.



Σχήμα 54: Εικόνες από το ίζημα που δημιουργήθηκε σε φιάλη της αντίδρασης μετά το τέλος των πολυμερισμών C, C₁ και C₂.

Το γεγονός ότι δεν είχαμε σταθεροποίηση του συγκεκριμένου συστήματος έρχονται να επιβεβαιώσουν οι μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης που κάναμε σε δείγμα από τις αντιδράσεις C, C1 και C2 οι οποίες δεν έδειξαν σημαντική απώλεια οργανικής μάζας γεγονός που επιβεβαιώνει ότι δεν είχαμε δημιουργία πολυμερικού κελύφους γύρω από τα ανόργανα σωματίδια της σίλικα.



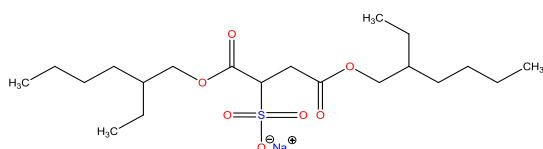
Σχήμα 55: Καμπύλες θερμοσταθμικής ανάλυσης σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (μαύρη καμπύλη), σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με MAPTMS (A₆, κόκκινη καμπύλη), δείγματος από την αντίδραση C (μπλε καμπύλη), από την αντίδραση C1 (Πράσινη καμπύλη) και από την αντίδραση C2 (ροζ καμπύλη).

Πίνακας 4: Αντιδράσεις πολυμερισμού με ακρυλικό βουτυλεστέρα και σταθεροποιητή SDS.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ BuA					
Συντομογραφία αντίδρασης	Αντίδραση Συμπύκνωσης SiO ₂ +PBuA	Κλάσμα όγκου SiO ₂ :BuA	ΕΙΔΟΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΗ	% ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΗΣ	% οργανική μάζα (TGA)
C	A6	1:07	SDS	0,25	5
C1				0,43	5
C2				0,22	4

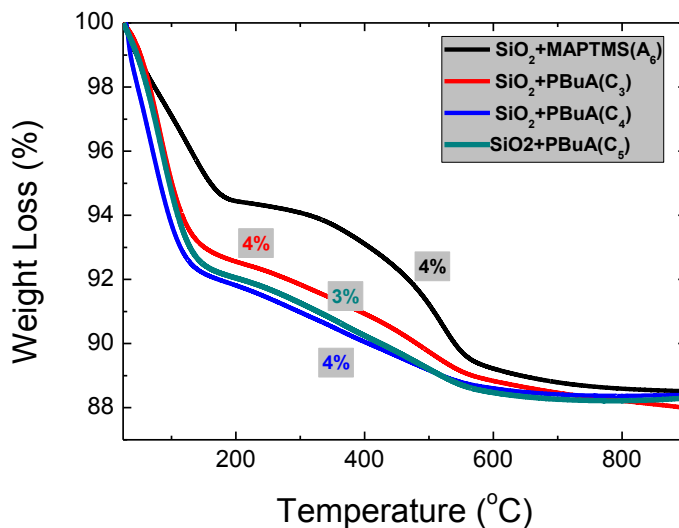
3.8.2 ΑΝΤΙΑΔΡΑΣΕΙΣ C₃, C₄ και C₅

Συνεχίζοντας τις προσπάθειες να σταθεροποιήσουμε το κolloειδές σύστημα με μονομερές τον ακρυλικό βουτυλεστέρα, και χρησιμοποιώντας τα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου από την αντίδραση συμπύκνωσης A₆, δοκιμάσαμε ένα νέο επιφανειοδραστικό μόριο που οδηγεί σε ηλεκτροστατική σταθεροποίηση της κolloειδούς διασποράς, το AOT[43].



AOT (Dioctyl Sulfosuccinate Sodium Salt), C₂₀H₃₇O₇SNa

Επιχειρήσαμε τρεις πολυμερισμούς αιωρήματος χρησιμοποιώντας το AOT σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα για την αντίδραση C₃, χρησιμοποιήσαμε σταθεροποιητή 1,35 wt% του μονομερούς, για την αντίδραση C₄, χρησιμοποιήσαμε σταθεροποιητή 0,77 wt% του μονομερούς, για την αντίδραση C₅, χρησιμοποιήσαμε σταθεροποιητή 5 wt% του μονομερούς.



Σχήμα 56: Καμπύλες θερμοσταθμικής ανάλυσης, σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με MAPTMS (A₆, μαύρη καμπύλη), δείγματος από την αντίδραση C₃ (κόκκινη καμπύλη), από την αντίδραση C₄ (πράσινη καμπύλη) και από την αντίδραση C₅ (μπλε καμπύλη).

Οι μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης σε δείγματα από τις αντιδράσεις C₃, C₄, και C₅ δεν έδειξαν σημαντική απώλεια οργανικής μάζας γεγονός που επιβεβαιώνει ότι

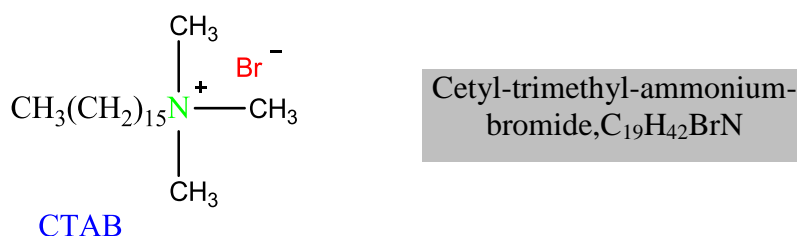
δεν πετύχαμε σταθεροποίηση της κolloειδούς διασποράς κι επομένως δεν είχαμε τη δημιουργία πολυμερικού κελύφους γύρω από τα ανόργανα σωματίδια της σίλικα.

Πίνακας 5: Αντιδράσεις πολυμερισμού με ακρυλικό βουτυλεστέρα και σταθεροποιητή AOT.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ BuA					
Συντομογραφία αντίδρασης	Αντίδραση Συμπύκνωσης SiO ₂ +PBuA	Κλάσμα όγκου SiO ₂ :BuA	ΕΙΔΟΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΗ	% ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΗΣ	% οργανική μάζα (TGA)
C3	A6	1:07	AOT	1,35	4
C4				0,77	3
C5				5,00	4

3.8.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ C₆

Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ο σταθεροποιητής τριμέθυλο-δεκαεξυλο-αμμώνιο (CTAB) στην αντίδραση C₆ που είναι ένα κατιοντικό επιφανειοδραστικό, το οποίο οδηγεί σε ηλεκτροστατική σταθεροποίηση το κolloειδές σύστημα.



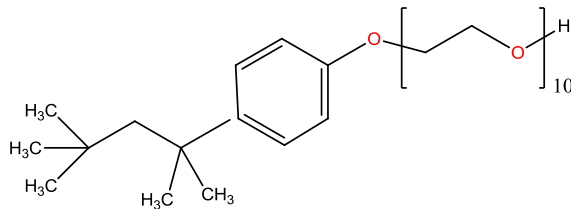
Ο συγκεκριμένος σταθεροποιητής δεν δούλεψε καθόλου διότι με το πέρας της αντίδρασης παρατηρήσαμε διαχωρισμό φάσης με το υλικό να έχει κολλήσει στα τοιχώματα της φιάλης και στην φιάλη να υπάρχει καθαρός διαλύτης (νερό).

Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται το αποτέλεσμα του πολυμερισμού στη φιάλη της αντίδρασης.



3.8.4 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ C₁₀-C₁₄

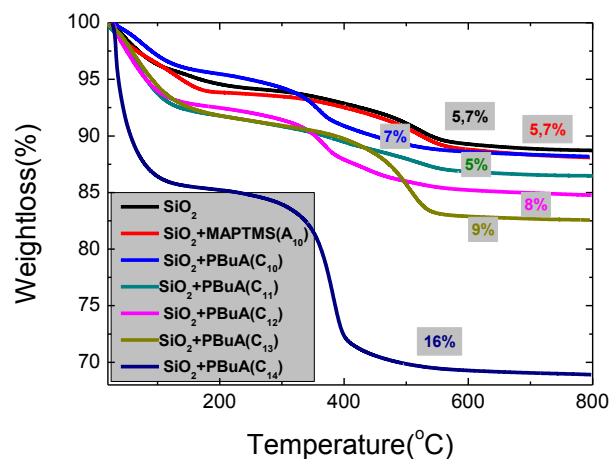
Στη συνέχεια δοκιμάσαμε ένα διαφορετικό γαλακτωματοποιητή το οποίο είναι ένα πολυμερές και οδηγεί σε στερική σταθεροποίηση του κolloειδούς συστήματος. Πρόκειται για το τετραμέθυλο-βουτυλο-φαινυλο-πολυαιθυλενογλυκόλη (TRITON X-100)[54], το οποίο έδειξε ότι λειτουργεί όσον αφορά την σταθεροποίηση των σωματιδίων μέσα στο αιώρημα[27]. Επίσης σε αυτήν τη σειρά των αντιδράσεων με μονομερές τον ακρυλικό βουτυλεστέρα χρησιμοποιήσαμε σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου που συμπυκνώθηκαν με το MAPTMS με την αντίδραση A₁₀.



TRITONX-100 1,1,3,3
tetramethylbutyl)-phenyl-
poly(ethylene glycol)

Η διαφοροποίηση μεταξύ των αντιδράσεων C₁₀-C₁₄ έγκειται στην διαφορετική συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή που χρησιμοποιήσαμε.

Έτσι η C₁₁ έγινε με γαλακτωματοποιητή 1,84 wt% σε σχέση με το μονομερές, η C₁₂ με γαλακτωματοποιητή 0,90 wt%, η C₁₃ με γαλακτωματοποιητή 0,40 wt%, η C₁₄ με γαλακτωματοποιητή 0,30 wt% και η C₁₀ με γαλακτωματοποιητή 0,20 wt%.



Σχήμα 57: Καμπύλες θερμοσταθμικής ανάλυσης, σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με MAPTMS (A₆, μαύρη καμπύλη), δείγματος από την αντίδραση C₃ (κόκκινη καμπύλη), από την αντίδραση C₄ (πράσινη καμπύλη) και από την αντίδραση C₅ (μπλε καμπύλη).

Από τον χαρακτηρισμό θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) δεν πήραμε σημαντικά ποσοστά απώλειας σε οργανική μάζα. Επειδή όμως συγκριτικά με τα ποσοστά από τις μετρήσεις TGA των προηγούμενων αντιδράσεων είχαμε καλύτερα αποτελέσματα συμπεράναμε ότι το TRITON X-100 λειτουργεί ως σταθεροποιητής για το συγκεκριμένο κολλοειδές σύστημα.

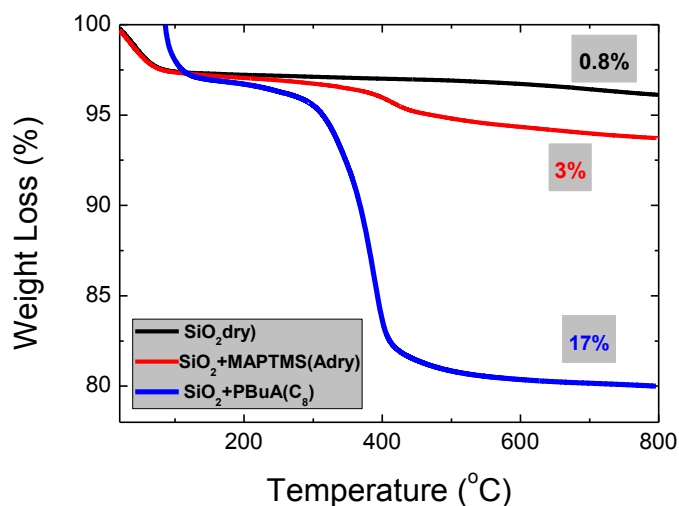
Πίνακας 6: Αντιδράσεις πολυμερισμού με ακρυλικό βουτυλεστέρα και σταθεροποιητή TRITON X-100.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ BuA					
Συντομογραφία αντίδρασης	Αντίδραση Συμπύκνωσης SiO ₂ +PBuA	Κλάσμα όγκου SiO ₂ :BuA	ΕΙΔΟΣ ΣΤΑΘΕΡΟ ΠΟΙΗΤΗ	% ΣΤΑΘΕΡΟ ΠΟΙΗΤΗΣ	% οργανική μάζα (TGA)
C10	A10	1: 7	TRITON X-100	0,20	7
C11				1,84	5
C12				0,90	8
C13				0,40	9
C14				0,30	16

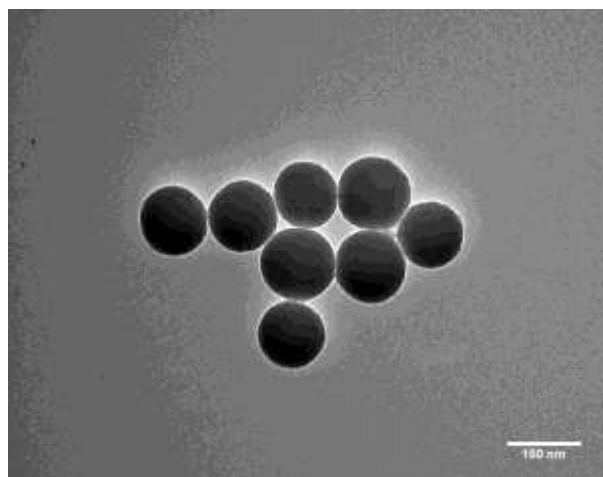
3.8.5 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ C₈

Στην αντίδραση C₈ χρησιμοποιήσαμε τα A_{dry} σωματίδια, τα οποία είναι εκείνα που θερμάναμε πριν την διαδικασία συμπύκνωσης με το MAPTMS με σκοπό να καθαριστεί η επιφάνειά τους από τυχόν υπολείμματα οργανικών ουσιών κι έτσι να διευκολυνθεί η αντίδραση. Επίσης χρησιμοποιήσαμε δύο είδη σταθεροποιητών, το SDS σε ποσοστό 0,30 wt% και το TRITON X-100 σε ποσοστό 0,40 % επί του μονομερούς.

Ακολούθησε χαρακτηρισμός με θερμοστατική ανάλυση και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης.



Σχήμα 58: Καμπύλες θερμοσταθμικής ανάλυσης σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου μετά από θέρμανση (μαύρη καμπύλη), σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με MAPTMS (A_{dry}, κόκκινη καμπύλη), υβριδικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου πολυμερικής σύστασης 17 wt %.



Σχήμα 59: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (C_8) με σύσταση σε πολυμερές 17 wt%.

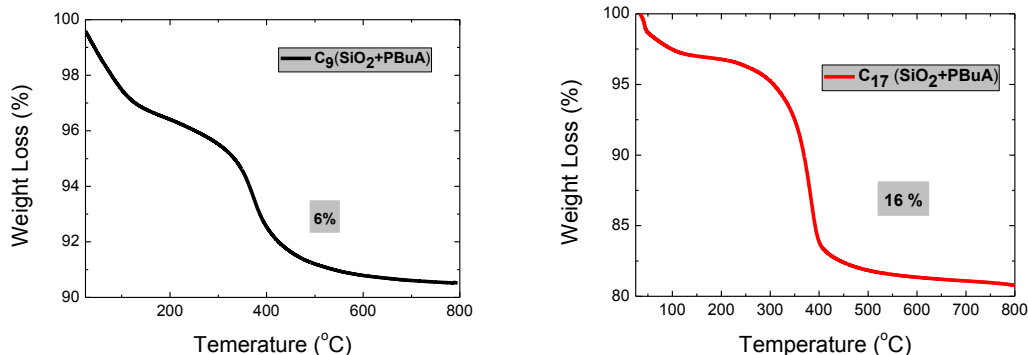
Στις εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δεν φαίνεται να έχει σχηματιστεί πολυμερικός φλοιός γύρω από τα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου, ή είναι πάρα πολύ λεπτός, γεγονός που συμφωνεί με το μικρό ποσοστό σε απώλεια οργανικής μάζας που πήραμε από την μέτρηση θερμοσταθμικής ανάλυσης για το ίδιο δείγμα.

3.8.6 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ C_7 , C_9 , C_{15} και C_{17}

Προχωρήσαμε τις αντιδράσεις πολυμερισμού αιωρήματος για την δημιουργία υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα κελύφους χρησιμοποιώντας ως σταθεροποιητή μόνο το TRITON X-100, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Χρησιμοποιήσαμε τα A_{dry} σωματίδια τα οποία είναι εκείνα που θερμάναμε πριν την διαδικασία συμπίκνωσης με το MAPTMS με σκοπό να καθαριστεί η επιφάνειά τους από τυχόν υπολείμματα οργανικών ουσιών κι έτσι να διευκολυνθεί η αντίδραση συμπίκνωσης.

Έτσι η C_7 έγινε με γαλακτωματοποιητή 0,40 wt % σε σχέση με το μονομερές, η C_9 με γαλακτωματοποιητή 0,30 wt %, η C_{15} με γαλακτωματοποιητή 0,20 wt % και η C_{17} με γαλακτωματοποιητή 0,18 wt %.

Οι πολυμερισμοί C_9 και C_{17} παρουσίασαν μικρά ποσοστά σε απώλεια οργανικής μάζας όπως έδειξε η θερμοσταθμική ανάλυση, 6 wt % και 16 wt % αντίστοιχα, οπότε δεν προχωρήσαμε σε περαιτέρω χαρακτηρισμό.



Σχήμα 60: Καμπύλες θερμοσταθμικής ανάλυσης σε δείγματα από την αντίδραση C₉ (μαύρη καμπύλη) και την αντίδραση C₁₇ (κόκκινη καμπύλη).

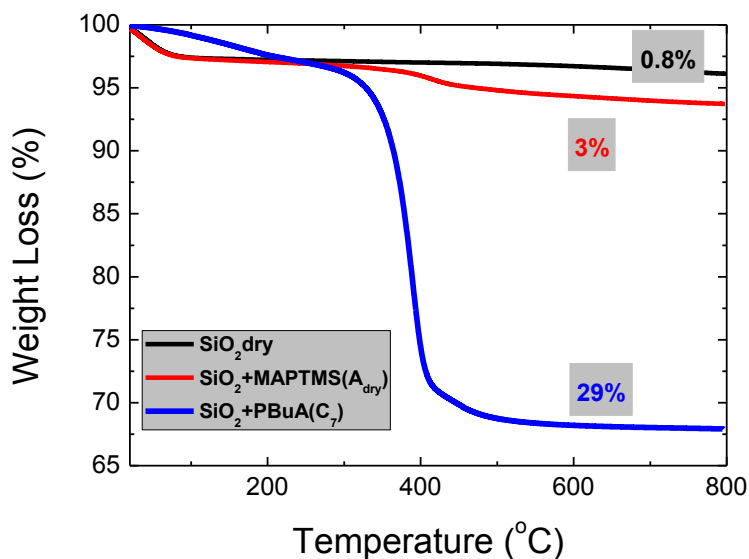
Αντίθετα οι πολυμερισμοί C₇ και C₁₅ παρουσίασαν ικανοποιητικά ποσοστά σε απώλεια οργανικής μάζας όπως έδειξε η θερμοσταθμική ανάλυση, 29 wt% και 49 wt% αντίστοιχα, τα οποία αποδίδονται στο πολυμερές PBuA γύρω από τα ανόργανα σωματίδια.

Πίνακας 7: Αντιδράσεις πολυμερισμού με ακρυλικό βουτυλεστέρα και σταθεροποιητή TRITON X-100.

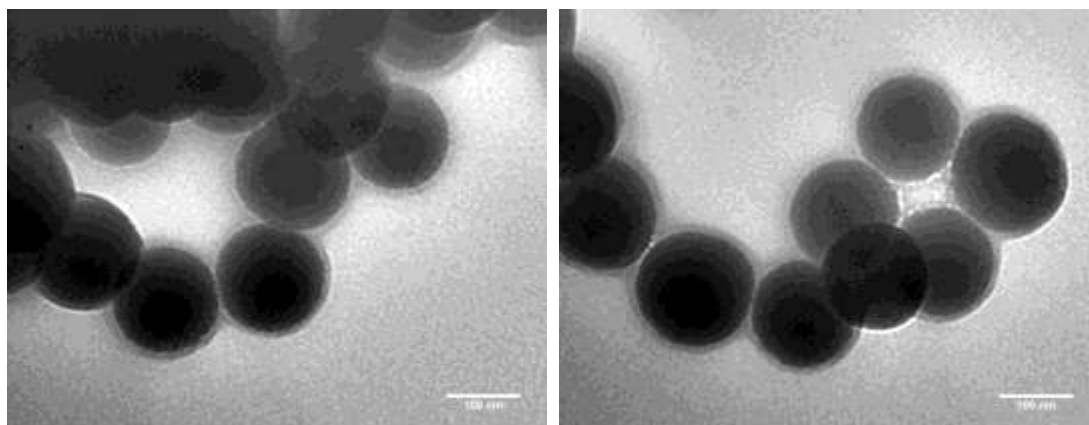
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ BuA					
Συντομογραφία αντίδρασης	Αντίδραση Συμπύκνωσης SiO ₂ +PBuA	Κλάσμα όγκου SiO ₂ :BuA	ΕΙΔΟΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΗ	% ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΗΣ	% οργανική μάζα (TGA)
C7	A _{dry}	1:7	TRITON X-100	0,40	29
C9				0,30	6
C15				0,20	49
C17				0,18	16

Για τον πολυμερισμό C₇ μετά τον χαρακτηρισμό με θερμοσταθμική ανάλυση προχωρήσαμε σε χαρακτηρισμό ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) για να επιβεβαιωθεί η τοπολογία των υβριδικών σωματιδίων σε αυτήν τύπου πυρήνα

κελύφους. Επίσης πραγματοποιήσαμε στατιστική ανάλυση και υπολογίσαμε τη μέση διάμετρο για τα υβριδικά σωματίδια της αντίδρασης C₇.

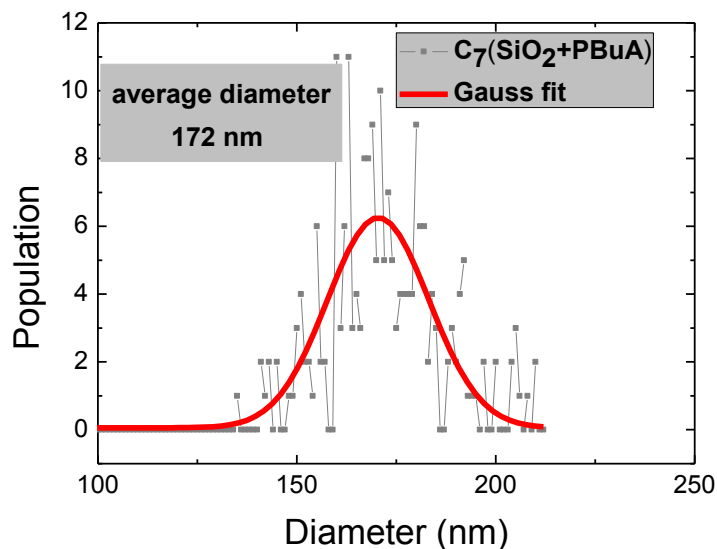


Σχήμα 61: Καμπύλες θερμοσταθμικής ανάλυσης σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου μετά από θέρμανση (μαύρη καμπύλη), σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με MAPTMS (A_{dry}, κόκκινη καμπύλη), υβριδικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με σύσταση σε πολυμερές 29 wt%.



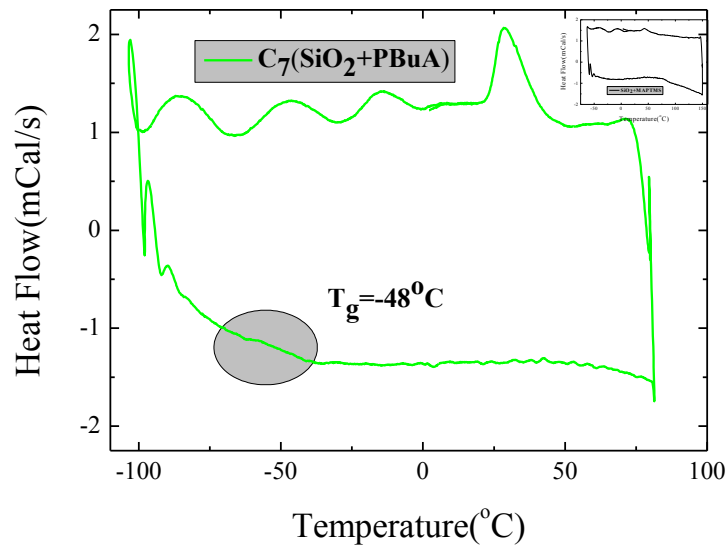
Σχήμα 62: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (C₇) με σύσταση σε πολυμερές 29 wt%.

Στις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης διακρίνουμε ένα ανοιχτόχρωμο πολυμερικό φλοιό να πλαισιώνει τα σωματίδια της σίλικα επιβεβαιώνοντας έτσι την μορφολογία πυρήνα-κελύφους.



Σχήμα 63: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους των υβριδικών σωματιδίων με σύσταση σε πολυμερές 29 wt % (C_7).

Η στατιστική ανάλυση που κάναμε έδωσε μία μέση διάμετρο για τα υβριδικά σωματίδια της αντίδρασης C_7 περίπου στα 172 nm γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τη σύσταση των υβριδικών σωματιδίων από τη θερμοσταθμική ανάλυση (ποσοστό σε πολυμερές 29 wt %).



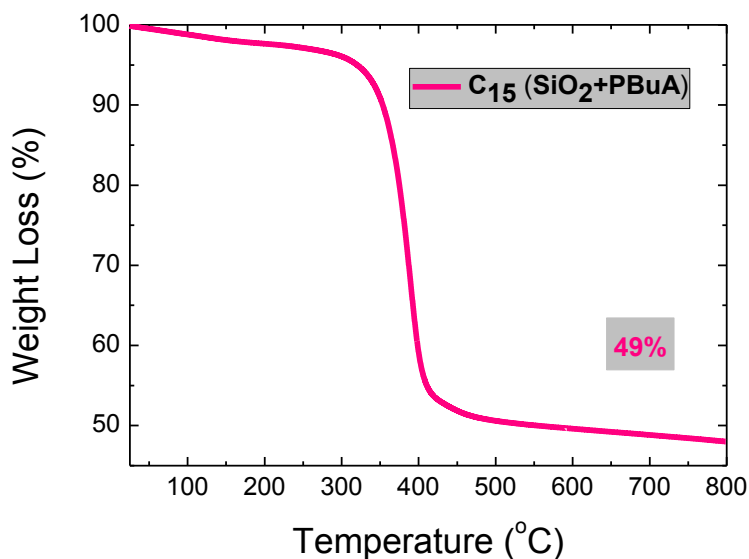
Σχήμα 64: Θερμόγραμμα DSC υβριδικών σωματιδίων σύστασης σε πολυμερές 29 wt%

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης τα υβριδικά σωματίδια τύπου πυρήνα-κελύφους σύστασης σε πολυμερές, πολυ(ακρυλικό βουτυλεστέρα) (PBuA), 29 wt% εμφανίζουν υαλώδη μετάβαση (T_g) σε θερμοκρασία περίπου -48°C . Η θεωρητική τιμή για την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για το πολυ(ακρυλικό βουτυλεστέρα) (PBuA) είναι -54°C .

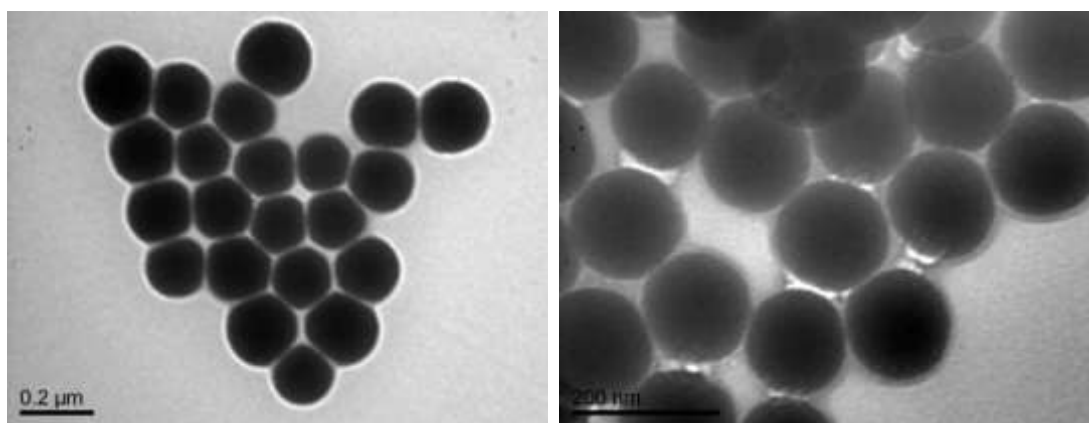
Παρατηρούμε επομένως ότι η δημιουργία υβριδικών σωματιδίων τύπου-πυρήνα κελύφους, με πολυμερικό κέλυφος ανεβάζει λίγο την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς γεγονός που αποδώσαμε στην ακινητοποίηση των αλυσίδων στην επιφάνεια των σωματιδίων.

Για τον πολυμερισμό C_{15} μετά τον χαρακτηρισμό με θερμοσταθμική ανάλυση προχωρήσαμε σε χαρακτηρισμό με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) για να επιβεβαιωθεί η τοπολογία των υβριδικών σωματιδίων σε αυτήν τύπου πυρήνα-κελύφους. Πραγματοποιήσαμε στατιστική ανάλυση και υπολογίσαμε τη μέση διάμετρο για τα υβριδικά σωματίδια της αντίδρασης C_{15} . Επίσης χαρακτηρίσαμε δείγμα της αντίδρασης με δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) για να υπολογίσουμε την υδροδυναμική διάμετρο των υβριδικών σωματιδίων της αντίδρασης C_{15} .

Ο χαρακτηρισμός με θερμοσταθμική ανάλυση έδωσε ένα πολύ ικανοποιητικό ποσοστό σε απώλεια οργανικής μάζας το οποίο αποδώσαμε σε σύσταση των υβριδικών σωματιδίων σε πολυμερές PBuA.

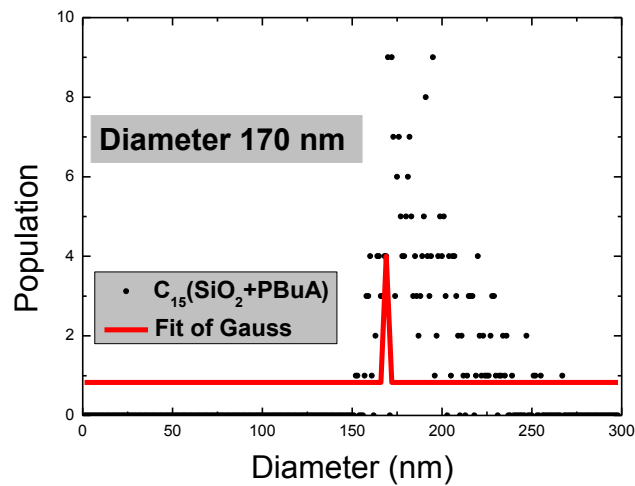


Σχήμα 65: Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης υβριδικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με σύσταση σε πολυμερές 49 wt%.



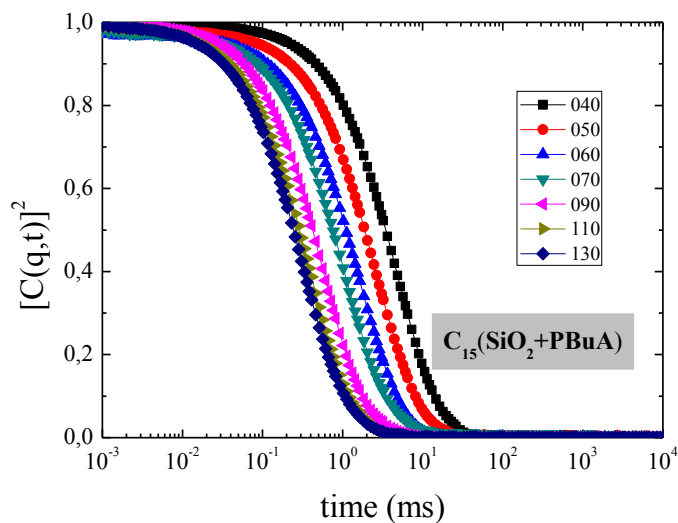
Σχήμα 66: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (C_{15}) με σύσταση σε πολυμερούς 49 wt%.

Στις παραπάνω εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης διακρίνουμε ανοιχτόχρωμο πολυμερικό φλοιό να πλαισιώνει τα σωματίδια του διοξειδίου του πυριτίου επιβεβαιώνοντας έτσι την μορφολογία πυρήνα-κελύφους.

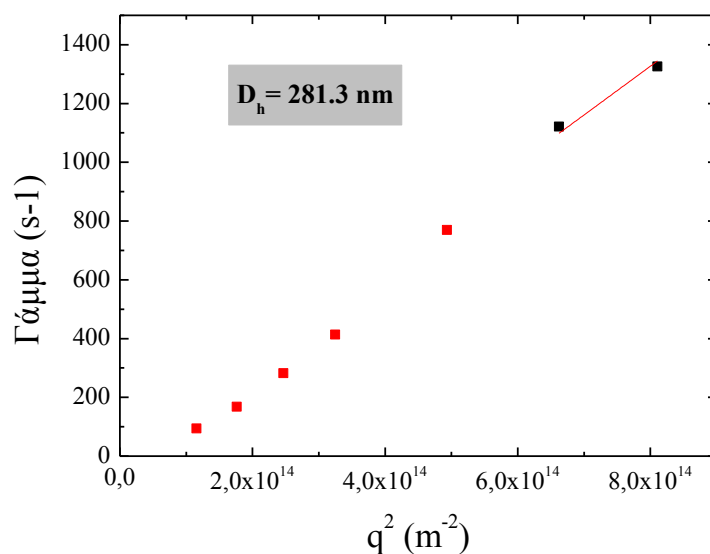


Σχήμα 67: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους των υβριδικών σωματιδίων πολυμερικής σύστασης 49 wt% (C₁₅).

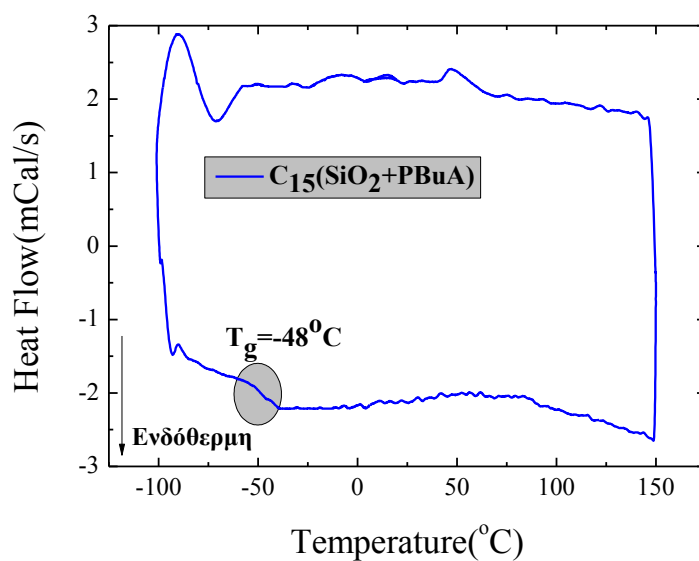
Η στατιστική ανάλυση που κάναμε έδωσε μία μέση διάμετρο για τα υβριδικά σωματίδια της αντίδρασης C₁₅ περίπου στα 170 nm. Αντίθετα από τη μέτρηση DLS υπολογίσαμε μία υδροδυναμική διάμετρο τάξης 280 nm. Βέβαια η υδροδυναμική διάμετρος είναι μεγαλύτερη από την πραγματική αλλά να σημειώσουμε ότι εδώ η απόκλιση είναι αρκετά μεγάλη γεγονός που πιθανών να οφείλεται στην παρουσία συσσωματωμάτων των σωματιδίων στο διάλυμα.



Σχήμα 68: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης συναρτήσει του χρόνου χαλάρωσης των υβριδικών σωματιδίων (C₁₅).



Σχήμα 69: Διάγραμμα του χρόνου χαλάρωσης σε συνάρτηση του q^2 για τα υβριδικά σωματίδια με σύσταση σε πολυμερές 49 wt%.



Σχήμα 70: Θερμόγραμμα DSC υβριδικών σωματιδίων με σύσταση σε πολυμερές 49 wt%

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης τα υβριδικά σωματίδια τύπου πυρήνα-κελύφους με σύσταση σε πολυμερές πολυ(ακρυλικό βουτυλεστέρα) (PBuA), 49 wt% εμφανίζουν υαλώδη μετάβαση (T_g)

σε θερμοκρασία περίπου -48°C . Η θεωρητική τιμή για την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για το πολυ(μεθακρυλικό βουτυλεστέρα) (PBuA) είναι -54°C .

Όπως συζητήσαμε και παραπάνω η δημιουργία υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα κελύφους, με πολυμερικό κέλυφος φαίνεται να ανεβάζει την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς γεγονός που αποδώσαμε στην ακινητοποίηση των αλυσίδων στην επιφάνεια των σωματιδίων.

Στη συνέχεια και για όλες τις αντιδράσεις που ακολούθησαν δουλέψαμε με τα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου που τροποποιήσαμε την επιφάνειά τους με το ΜΑΡΤΜΣ σύμφωνα με την αντίδραση Α_Τ. Είναι η αντίδραση στην οποία ανεβάσαμε θερμοκρασία σε $T = 80^{\circ}\text{C}$ με σκοπό να βοηθηθεί η αντίδραση.

3.8.7 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ C₁₆, C₁₈ και C₁₉

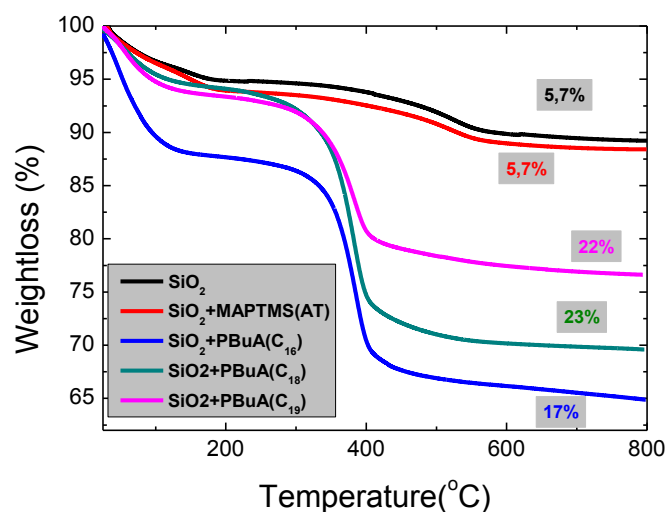
Πίνακας 8: Αντιδράσεις πολυμερισμού με ακρυλικό βουτυλεστέρα και σταθεροποιητή TRITON X-100.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ BuA					
Συντομογραφία αντίδρασης	Αντίδραση Συμπύκνωσης SiO ₂ +PBuA	Κλάσμα όγκου SiO ₂ :BuA	ΕΙΔΟΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΗ	% ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΗΣ	% οργανική μάζα (TGA)
C16	AT	1:07	TRITON X-100	0,18	22
C18				0,20	23
C19				0,30	17

Έτσι στους πολυμερισμούς C₁₆, C₁₈ και C₁₉ χρησιμοποιήσαμε τα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου Α_Τ και ως σταθεροποιητή το TRITON X-100 σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα η C₁₆ έγινε με γαλακτωματοποιητή 0,18 wt% σε σχέση με το μονομερές, η C₁₈ με γαλακτωματοποιητή 0,20 wt% και η C₁₉ με γαλακτωματοποιητή 0,30 wt%.

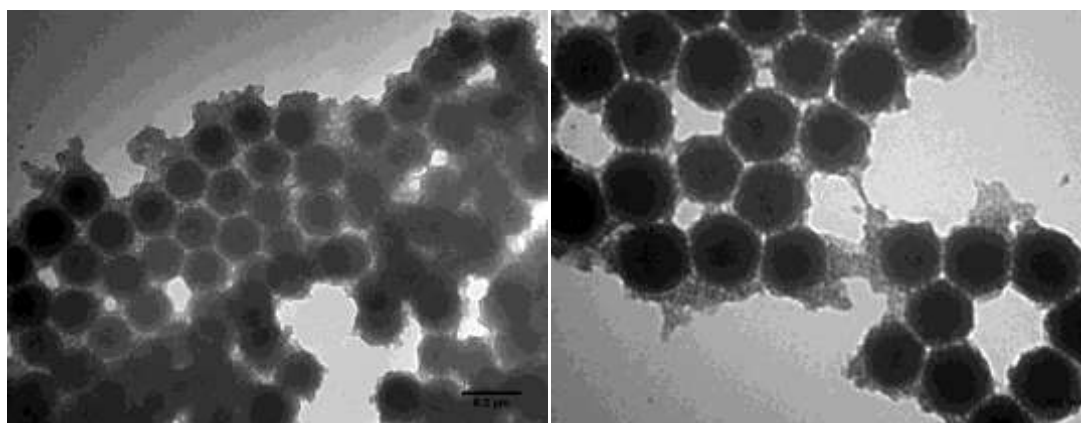
Οι πολυμερισμοί C₁₆, C₁₈ και C₁₉ παρουσίασαν ικανοποιητικά ποσοστά σε απώλεια οργανικής μάζας όπως έδειξε η θερμοσταθμική ανάλυση. Τα ποσοστά αυτά ήταν 22

wt%, 23 wt% και 17 wt% αντίστοιχα, τα οποία αποδίδονται σε σύσταση των υβριδικών σωματιδίων σε πολυμερές PBuA.



Σχήμα 71: Καμπύλες θερμοσταθμικής ανάλυσης σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (μαύρη καμπύλη), σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με MAPTMS (A_T, κόκκινη καμπύλη), υβριδικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με σύσταση σε πολυμερές 22 wt% (ροζ καμπύλη), 23 wt% (πράσινη καμπύλη) και 17 wt% (μπλε καμπύλη).

3.8.8 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ C₁₆ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ TEM

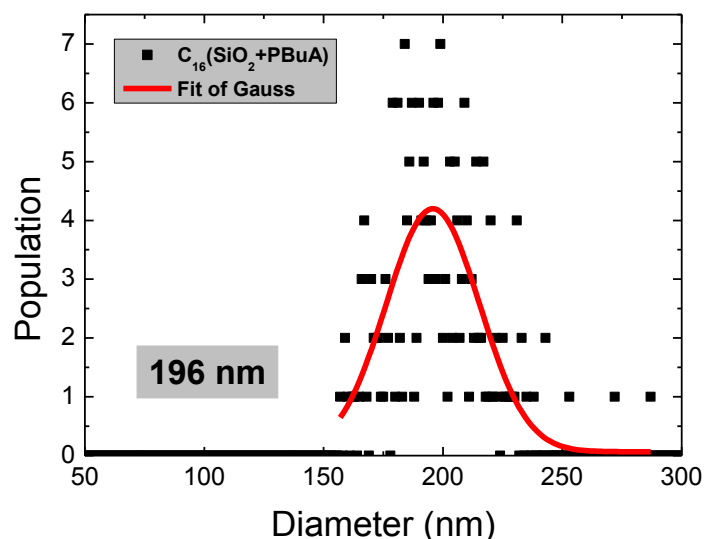


Σχήμα 72: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (C₁₆) με σύσταση πολυμερούς 22 wt %.

Οι εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο για τα σωματίδια από την αντίδραση C₁₆ όπως παρουσιάζονται παραπάνω παρουσιάζουν τα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου

να είναι πλαισιωμένα από ένα πιο ανοιχτόχρωμο κέλυφος το οποίο αποδίδεται στο πολυμερικό κέλυφος PBuA και επιβεβαιώνει την μορφολογία τύπου πυρήνα-κελύφους.

Η στατιστική ανάλυση που κάναμε έδωσε μία μέση διάμετρο για τα υβριδικά σωματίδια της αντίδρασης C₁₆ στα 196 nm.



Σχήμα 73: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους των υβριδικών σωματιδίων με σύσταση σε πολυμερές 22 wt% (C₁₆).

3.8.9 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ C₂₁ - C₃₀

Στη συνέχεια πραγματοποιήσαμε μία σειρά αντιδράσεων πολυμερισμού αιωρήματος με τα σωματίδια των οποίων η αντίδραση με το MAPTMS έγινε παρουσία θερμοκρασίας (σωματίδια A_T). Ως σταθεροποιητής χρησιμοποιήθηκε το TRITON X-100 σε διάφορες συγκεντρώσεις ως προς το μονομερές. Επίσης αυξήσαμε την συγκέντρωση του μονομερούς οπότε επιχειρήσαμε διαφορετικές συγκεντρώσεις μονομερούς μεταφρασμένες σε κλάσμα όγκου σε σχέση με το ανόργανο διοξείδιο του πυριτίου. Τέλος κατά την διαδικασία του πολυμερισμού, το μονομερές με τον εκκινητή προστέθηκαν στην φιάλη της αντίδρασης σε δύο στάδια. Ένα μέρος του μονομερούς προστέθηκε στην αρχή της αντίδρασης πολυμερισμού και το υπόλοιπο μέρος προστέθηκε στην φιάλη της αντίδρασης μετά από τρεις ώρες.

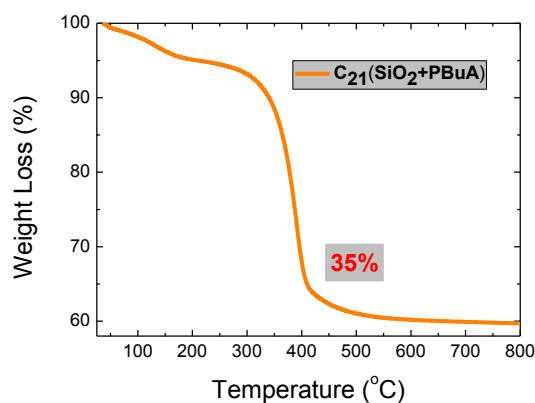
Όλες οι αντιδράσεις χαρακτηρίστηκαν με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA), για να υπολογιστεί το ποσοστό απώλειας σε οργανική μάζα το οποίο αποδίδεται σε σύσταση των υβριδικών σωματιδίων σε πολυμερές PBuA και με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) για να επιβεβαιωθεί η μορφολογία των υβριδικών σωματιδίων σε αυτήν τύπου πυρήνα-κελύφους και έγινε στατιστική ανάλυση να υπολογιστεί η μέση διάμετρος για τα υβριδικά σωματίδια.

Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται συγκεντρωτικά οι αντιδράσεις C₂₁ έως C₃₀, το είδος των αρχικών σωματιδίων που χρησιμοποιήσαμε, το κλάσμα όγκου σωματιδίων σίλικα σε σχέση με το μονομερές, το είδος του σταθεροποιητή που χρησιμοποιήσαμε, το κατά βάρος ποσοστό του σε σχέση με το μονομερές και το ποσοστό απώλειας σε οργανική μάζα όπως αυτό βρέθηκε από τη θερμοσταθμική ανάλυση.

Πίνακας 9: Αντιδράσεις πολυμερισμού με ακρυλικό βουτυλεστέρα και σταθεροποιητή TRITON X-100.

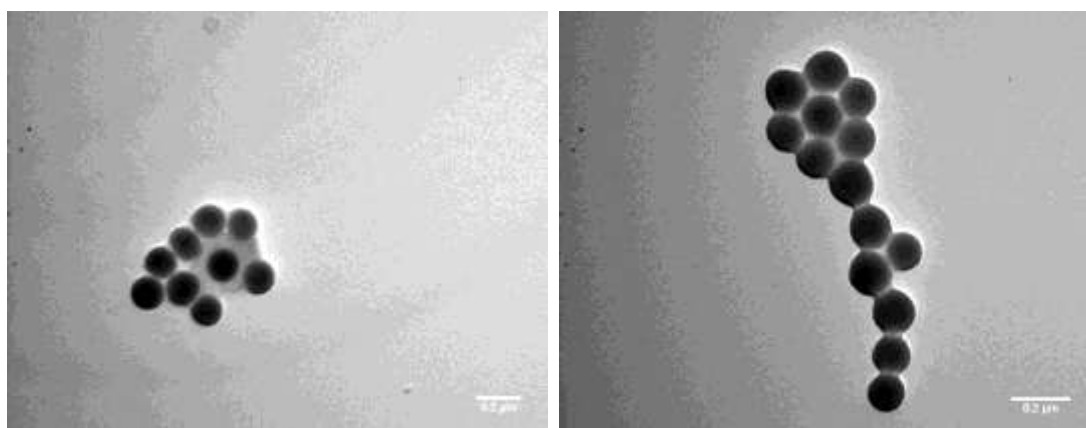
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ BuA					
Συντομογραφία αντίδρασης	Αντίδραση Συμπύκνωσης SiO ₂ +PBuA	Κλάσμα όγκου SiO ₂ :BuA	ΕΙΔΟΣ ΣΤΑΘΕΡΟ ΠΟΙΗΤΗ	% ΣΤΑΘΕΡΟ ΠΟΙΗΤΗΣ	% οργανική μάζα (TGA)
C21	AT	1:10	TRITON X-100	0,50	35
C22		1:13		0,40	72
C23		1:13		0,40	46
C24		1:10		0,30	35
C25		1:13		0,30	32
C26		1:10		0,40	28
C27		1:10		0,40	33
C28		1:13		0,40	54
C29		1:14		0,40	90
C30		1:13		0,40	80

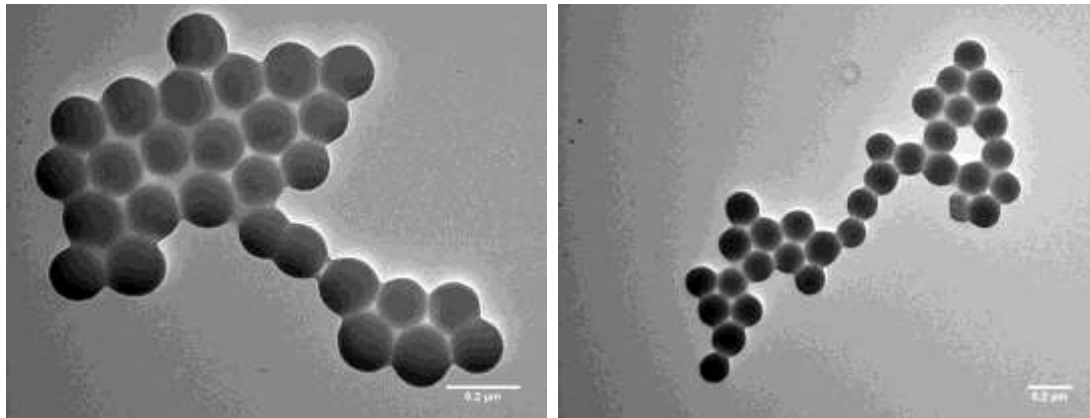
3.8.10 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ C₂₁



Σχήμα 74: Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης υβριδικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με σύσταση σε πολυμερές 35 wt% (C₂₁).

Για την αντίδραση C₂₁ ο χαρακτηρισμός θερμοσταθμικής ανάλυσης που παρουσιάζεται παραπάνω έδωσε ένα πολύ ικανοποιητικό ποσοστό (35 wt%) σε απώλεια οργανικής μάζας το οποίο αποδώσαμε σε σύσταση των υβριδικών σωματιδίων σε πολυμερές PBuA.



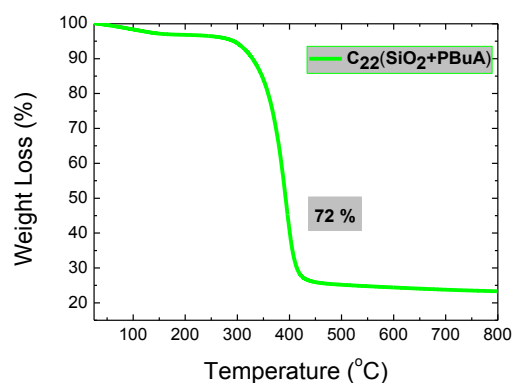


Σχήμα 75: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (C_{21}) με σύσταση σε πολυμερές 35 wt%.

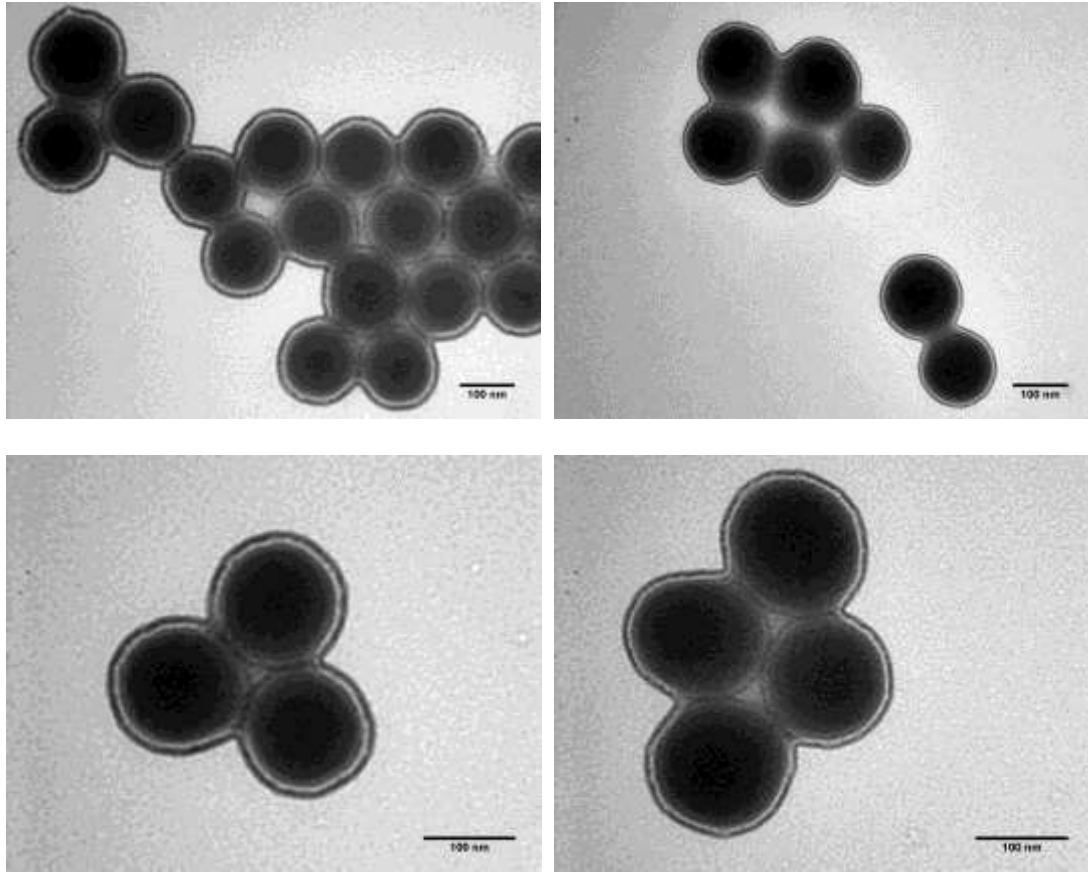
Επίσης στις παραπάνω εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης διακρίνουμε ένα ανοιχτόχρωμο πολυμερικό φλοιό να πλαισιώνει τα σωματίδια του διοξειδίου του πυριτίου επιβεβαιώνοντας έτσι την μορφολογία πυρήνα-κελύφους των υβριδικών σωματιδίων.

3.8.11 ANTIΔΡΑΣΗ C_{22}

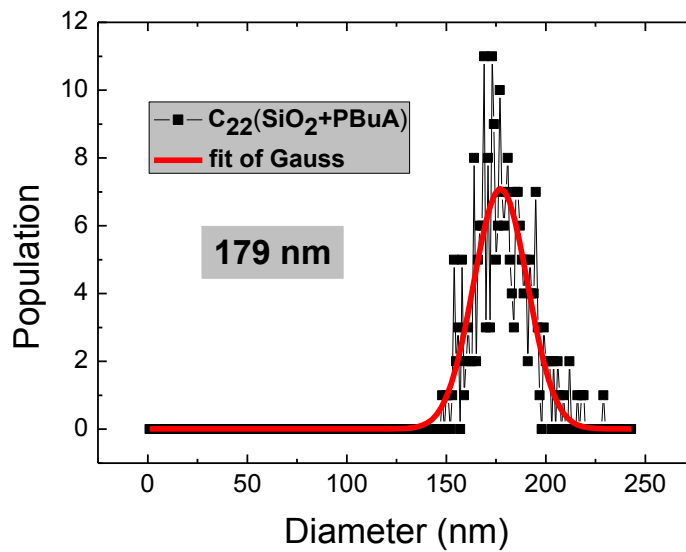
Για την αντίδραση C_{22} ο χαρακτηρισμός θερμοσταθμικής ανάλυσης έδωσε ένα πολύ ικανοποιητικό ποσοστό σε απώλεια οργανικής μάζας (72 wt%) το οποίο αποδώσαμε σε σύσταση των υβριδικών σωματιδίων σε πολυμερές PBuA.



Σχήμα 76: Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης υβριδικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με σύσταση σε πολυμερές 72 wt% (C_{22}).



Σχήμα 77: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (C_{22}) με σύσταση σε πολυμερές 72 wt%. Στις παραπάνω εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης διακρίνουμε και πάλι ένα ανοιχτόχρωμο πολυμερικό φλοιό να πλαισιώνει τα σωματίδια του διοξειδίου του πυριτίου επιβεβαιώνοντας έτσι την μορφολογία πυρήνα-κελύφους των υβριδικών σωματιδίων.

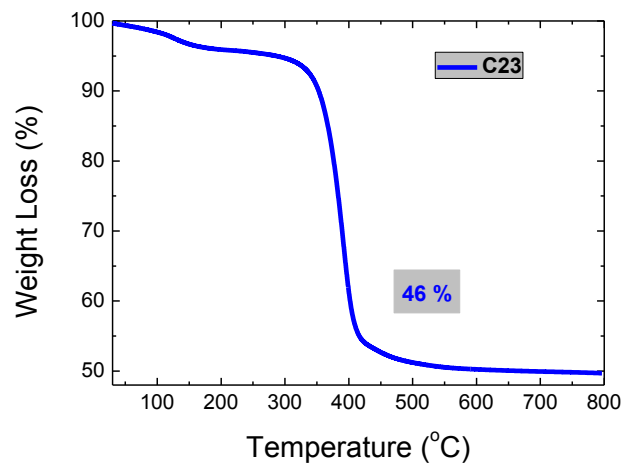


Σχήμα 78: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους των υβριδικών σωματιδίων με σύσταση σε πολυμερές 72 wt% (C_{22}).

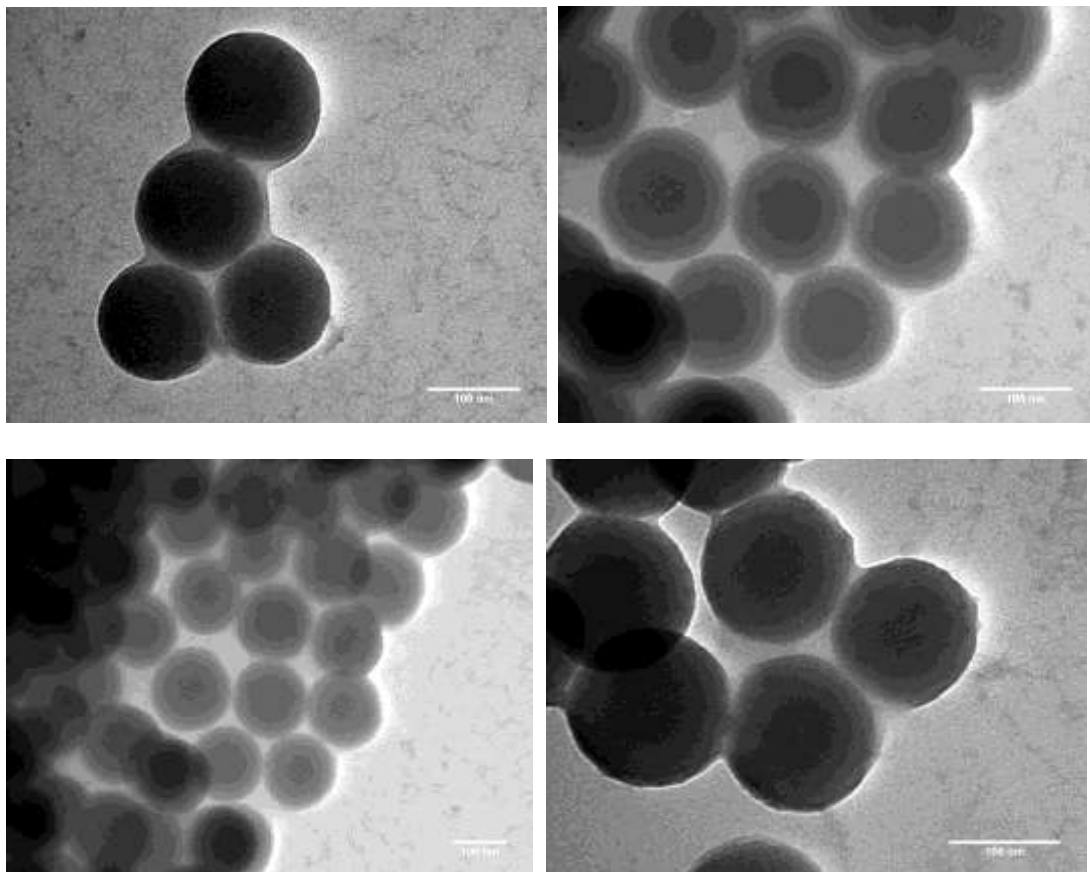
Η στατιστική ανάλυση που κάναμε έδωσε μία μέση διάμετρο για τα υβριδικά σωματίδια της αντίδρασης C_{22} στα 180 nm γεγονός που συμφωνεί με τη θερμοσταθμική ανάλυση για το σχηματισμό υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους.

3.8.12 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ C_{23}

Παρόμοια για την αντίδραση C_{23} ο χαρακτηρισμός θερμοσταθμικής ανάλυσης (σχήμα παρακάτω) έδωσε ένα πολύ ικανοποιητικό ποσοστό σε απώλεια οργανικής μάζας (46 wt%) το οποίο αποδώσαμε σε σύσταση των υβριδικών σωματιδίων σε πολυμερές PBuA.

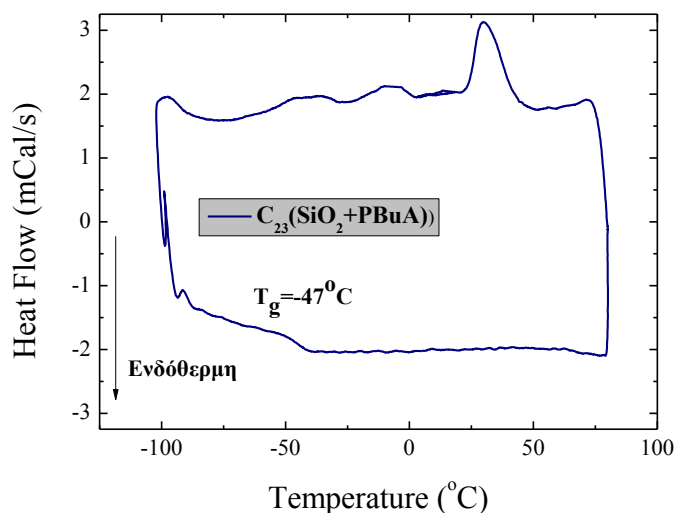


Σχήμα 79: Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης υβριδικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με σύσταση σε πολυμερές 46 wt% (C₂₃).



Σχήμα 80: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (C₂₃) με σύσταση σε πολυμερές 46 wt%.

Στις παραπάνω εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης διακρίνουμε πάλι ένα ανοιχτόχρωμο πολυμερικό φλοιό να πλαισιώνει τα σωματίδια του διοξειδίου του πυριτίου επιβεβαιώνοντας την μορφολογία πυρήνα-κελύφους και για αυτά τα σωματίδια.

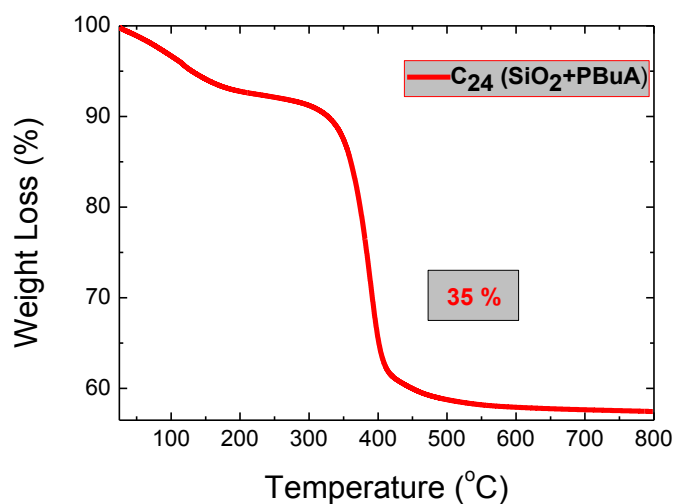


Σχήμα 81: Θερμόγραμμα DSC υβριδικών σωματιδίων με σύσταση σε πολυμερές 46 wt%

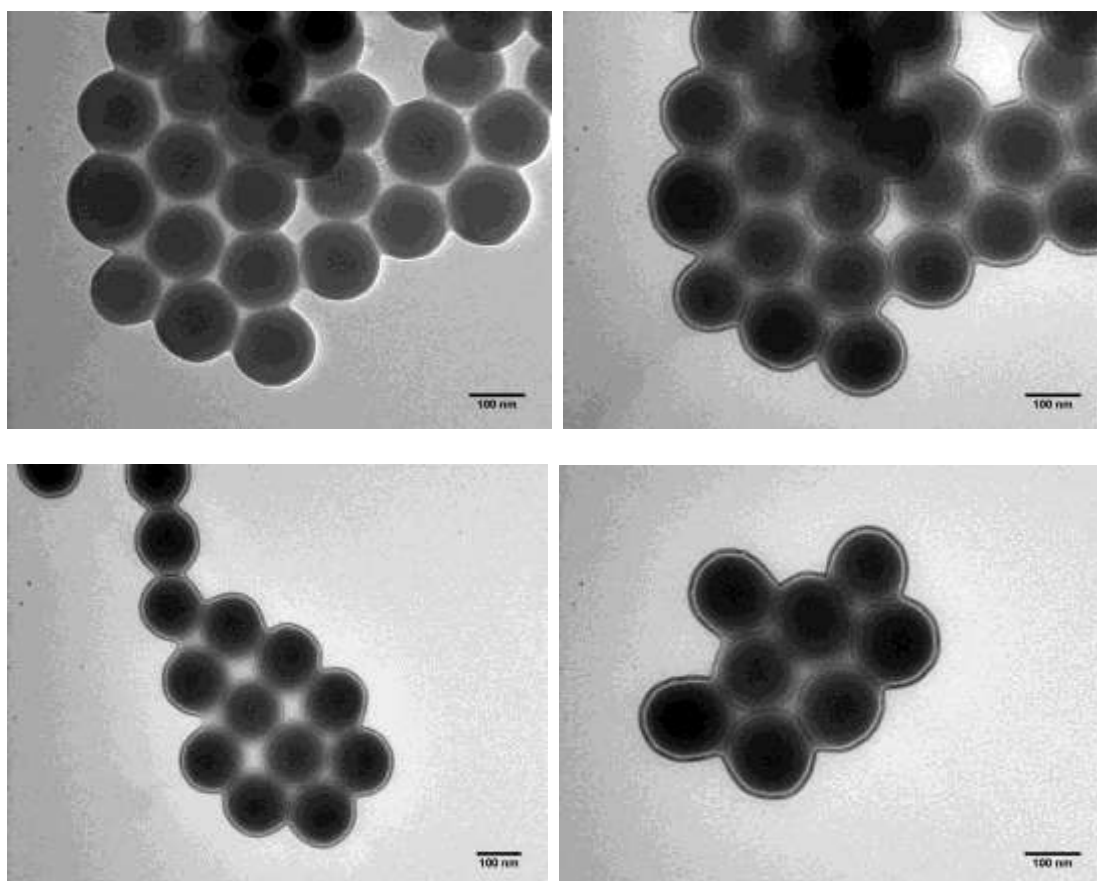
Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης τα υβριδικά σωματίδια τύπου πυρήνα-κελύφους με σύσταση σε πολυμερές πολυ(ακρυλικό βουτυλεστέρα) (PBuA) 46 wt % εμφανίζουν υαλώδη μετάβαση (T_g) σε θερμοκρασία περίπου -47°C . Η θεωρητική τιμή για την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για το πολυμεθακρυλικό βουτυλεστέρα (PBuA) είναι -54°C γεγονός που συμφωνεί με τα παραπάνω αποτελέσματα και δείχνει και πάλι μία αύξηση του T_g του πολυμερούς στα υβριδικά σωματίδια λόγω της ακινητοποίησης του στην ανόργανη επιφάνεια.

3.8.13 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ C_{24}

Παρόμοια στην αντίδραση C_{24} ο χαρακτηρισμός με θερμοσταθμική ανάλυση (σχήμα παρακάτω) έδωσε ένα πολύ ικανοποιητικό ποσοστό σε απώλεια οργανικής μάζας (35 wt%) το οποίο αποδώσαμε σε σύσταση των υβριδικών σωματιδίων σε πολυμερές PBuA.

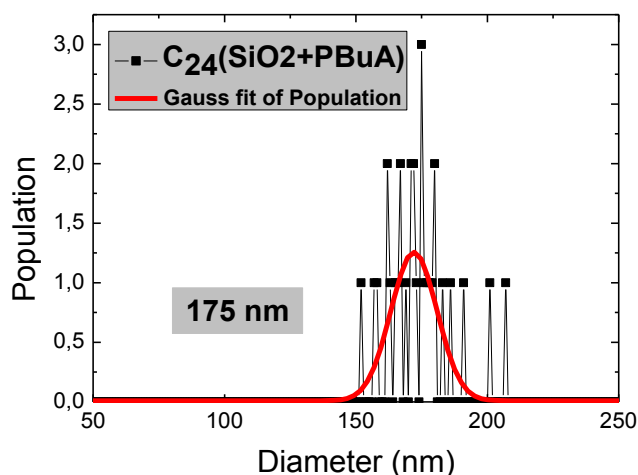


Σχήμα 82: Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης υβριδικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με σύσταση σε πολυμερές 35 wt% (C_{24}).



Σχήμα 83: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (C_{24}) με σύσταση σε πολυμερές 35 wt%.

Επίσης στις παραπάνω εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης διακρίνουμε ένα ανοιχτόχρωμο πολυμερικό φλοιό να πλαισιώνει τα σωματίδια του διοξειδίου του πυριτίου επιβεβαιώνοντας έτσι την μορφολογία πυρήνα-κελύφους των υβριδικών συστημάτων.

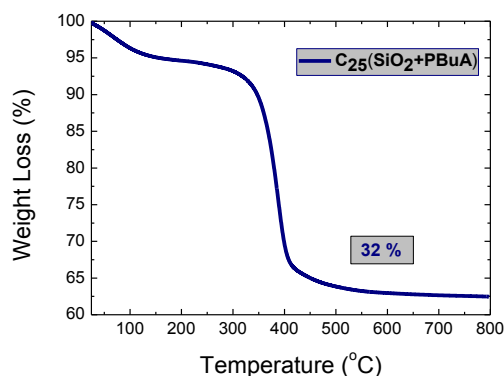


Σχήμα 84: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους των υβριδικών σωματιδίων πολυμερικής σύστασης 35 wt% (C₂₄).

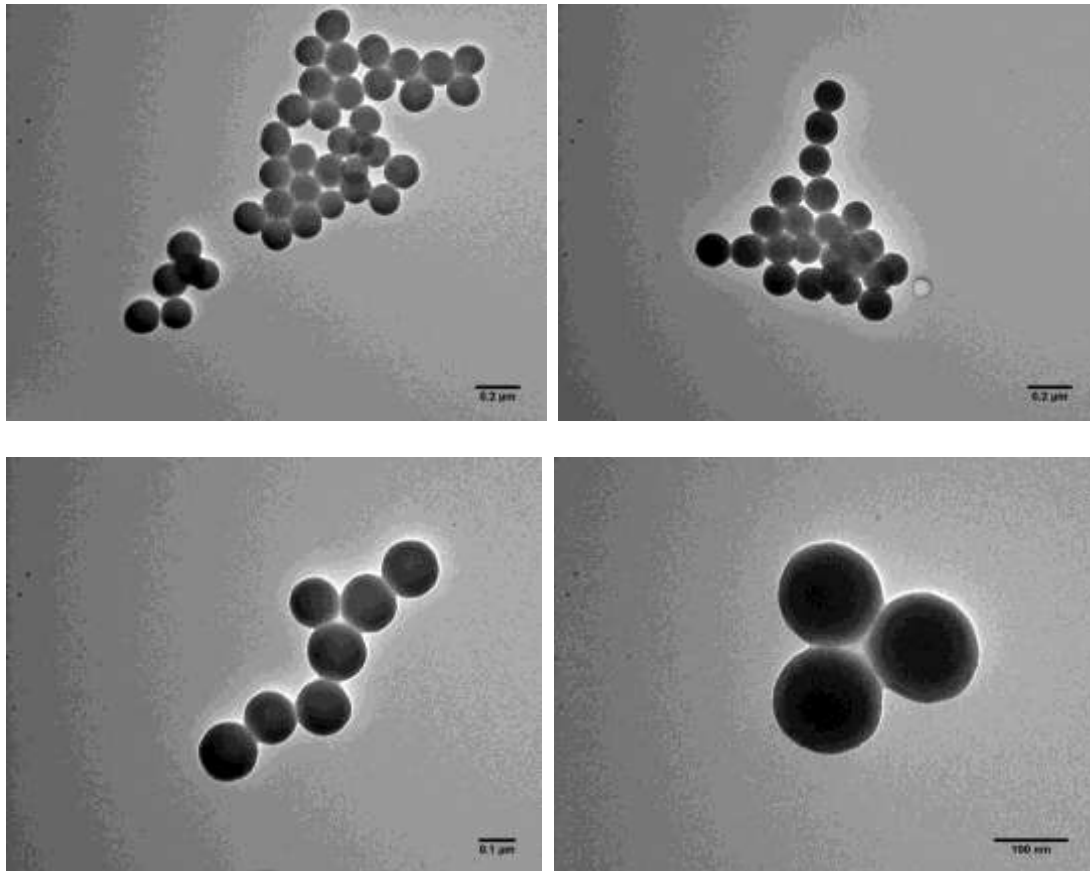
Η στατιστική ανάλυση που κάναμε έδωσε μία μέση διάμετρο για τα υβριδικά σωματίδια της αντίδρασης C₂₄ στα 175 nm.

3.8.14 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ C₂₅

Παρόμοια, ο χαρακτηρισμός θερμοσταθμικής ανάλυσης των σωματιδίων της αντίδρασης C₂₅ έδωσε ένα πολύ ικανοποιητικό ποσοστό σε απώλεια οργανικής μάζας (32 wt%) το οποίο αποδώσαμε σε σύσταση των υβριδικών σωματιδίων σε πολυμερές PBuA.

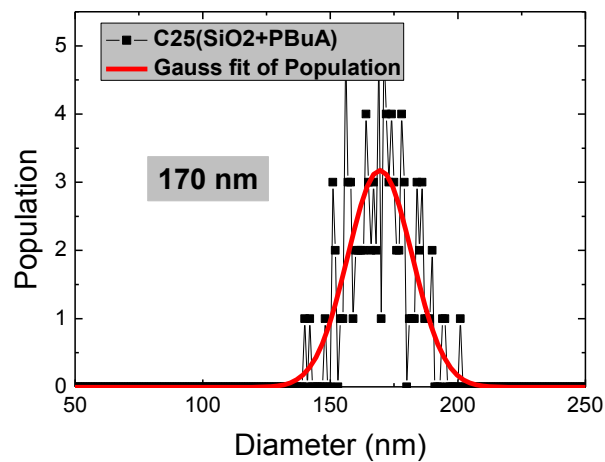


Σχήμα 85: Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης υβριδικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με σύσταση σε πολυμερές 32 wt% (C₂₅).



Σχήμα 86: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (C_{25}) με σύσταση σε πολυμερές 32 wt%.

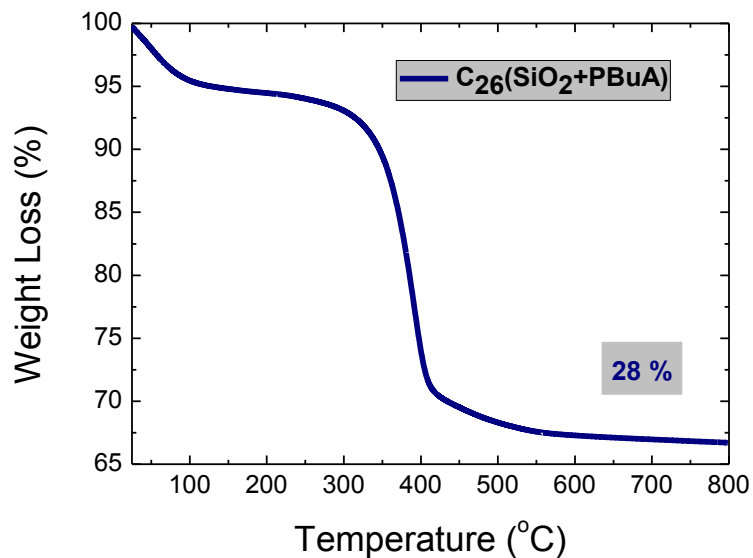
Στις παραπάνω εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης διακρίνουμε ένα ανοιχτόχρωμο πολυμερικό φλοιό να πλαισιώνει τα σωματίδια του διοξειδίου του πυριτίου επιβεβαιώνοντας έτσι την μορφολογία πυρήνα-κελύφους για τα σωματίδια της αντίδρασης C_{25} . Τέλος η στατιστική ανάλυση που κάναμε και φαίνεται στο σχήμα παρακάτω έδωσε μία μέση διάμετρο για τα υβριδικά σωματίδια της αντίδρασης C_{25} στα 170 nm.



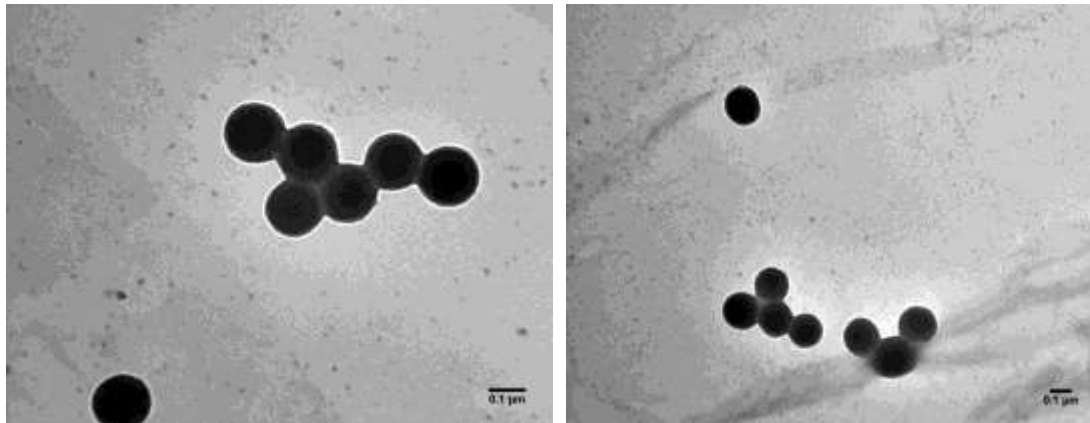
Σχήμα 87: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους των υβριδικών σωματιδίων με σύσταση σε πολυμερές 32 wt% (C₂₅).

3.8.15 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ C₂₆

Όμοια για την αντίδραση C₂₆ ο χαρακτηρισμός θερμοσταθμικής ανάλυσης έδωσε ένα πολύ ικανοποιητικό ποσοστό σε απώλεια οργανικής μάζας (28 wt%) το οποίο αποδώσαμε σε σύσταση των υβριδικών σωματιδίων σε πολυμερές PBuA.

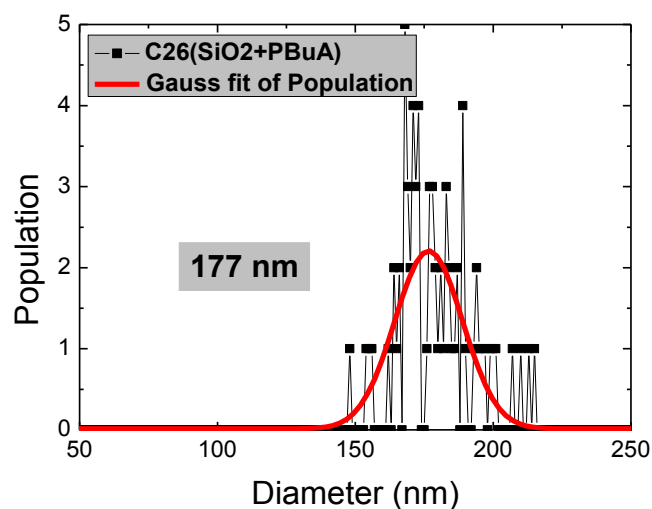


Σχήμα 88: Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης υβριδικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου σύστασης σε πολυμερές 28 wt% (C₂₆).



Σχήμα 89: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (C_{26}) με σύσταση σε πολυμερές 28 wt%.

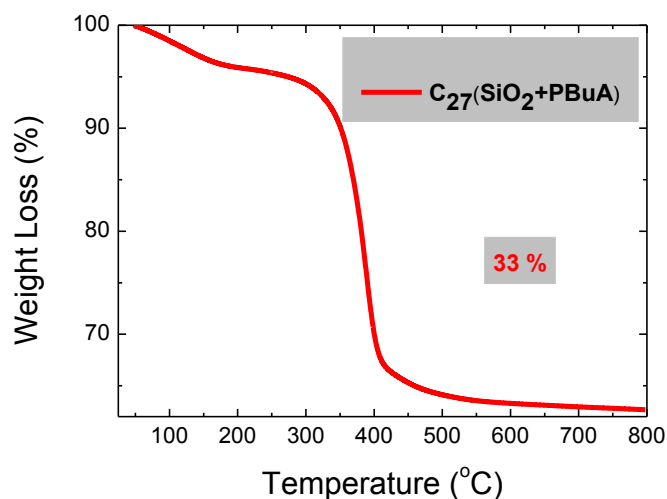
Στις παραπάνω εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης διακρίνουμε ένα ανοιχτόχρωμο πολυμερικό φλοιό να πλαισιώνει τα σωματίδια του διοξειδίου του πυριτίου επιβεβαιώνοντας έτσι την μορφολογία πυρήνα-κελύφους ενώ η στατιστική ανάλυση που κάναμε έδωσε μία μέση διάμετρο για τα υβριδικά σωματίδια της αντίδρασης C_{26} στα 180 nm.



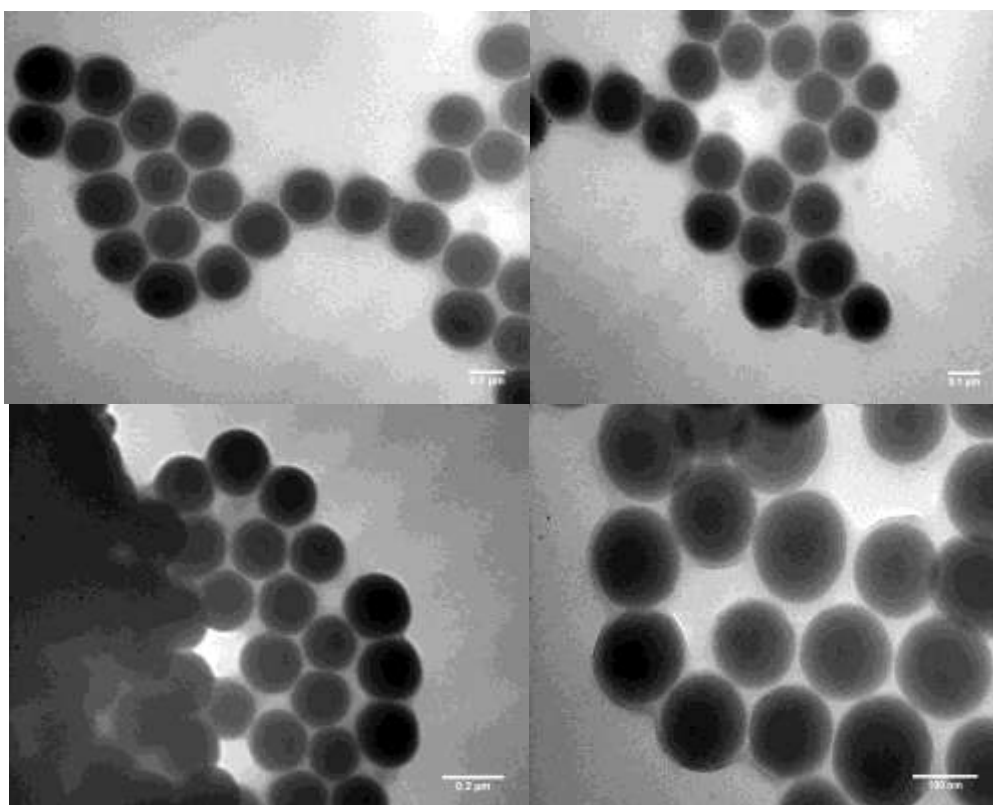
Σχήμα 90: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους των υβριδικών σωματιδίων με σύσταση σε πολυμερές 28 wt% (C_{26}).

3.8.16 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ C₂₇

Για την αντίδραση C₂₇ ο χαρακτηρισμός θερμοσταθμικής ανάλυσης έδωσε ένα πολύ ικανοποιητικό ποσοστό σε απώλεια οργανικής μάζας (33 wt%) το οποίο αποδώσαμε σε σύσταση των υβριδικών σωματιδίων σε πολυμερές PBuA.

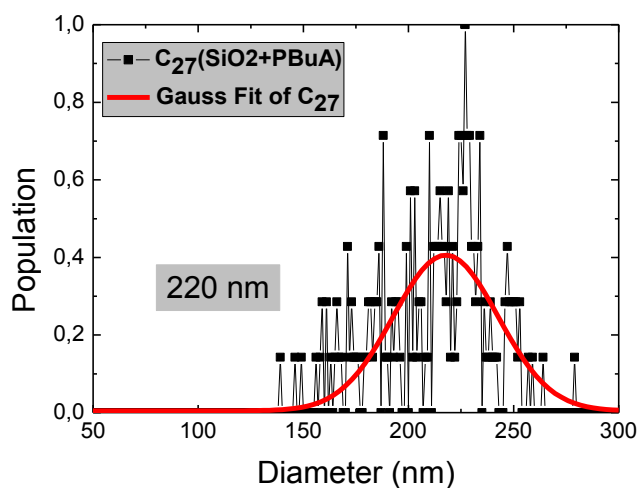


Σχήμα 91: Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης υβριδικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με σύσταση σε πολυμερές 33 wt% (C₂₇).



Σχήμα 92: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (C₂₇) με σύσταση σε πολυμερές 33 wt%.

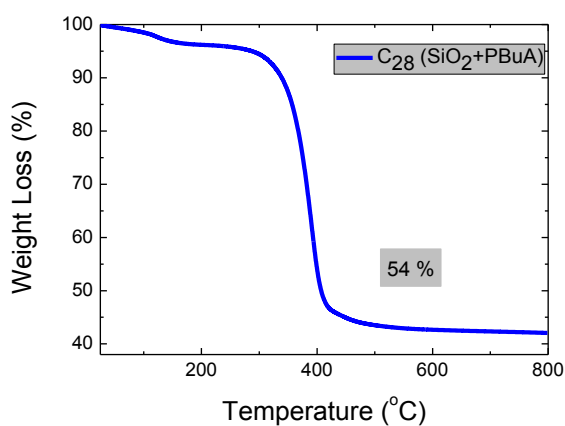
Στις παραπάνω εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης διακρίνουμε ένα ανοιχτόχρωμο πολυμερικό φλοιό να πλαισιώνει τα σωματίδια του διοξειδίου του πυριτίου επιβεβαιώνοντας έτσι την μορφολογία πυρήνα-κελύφους και για αυτά τα σωματίδια.



Σχήμα 93: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους των υβριδικών σωματιδίων με σύσταση σε πολυμερές 33 wt% (C₂₇).

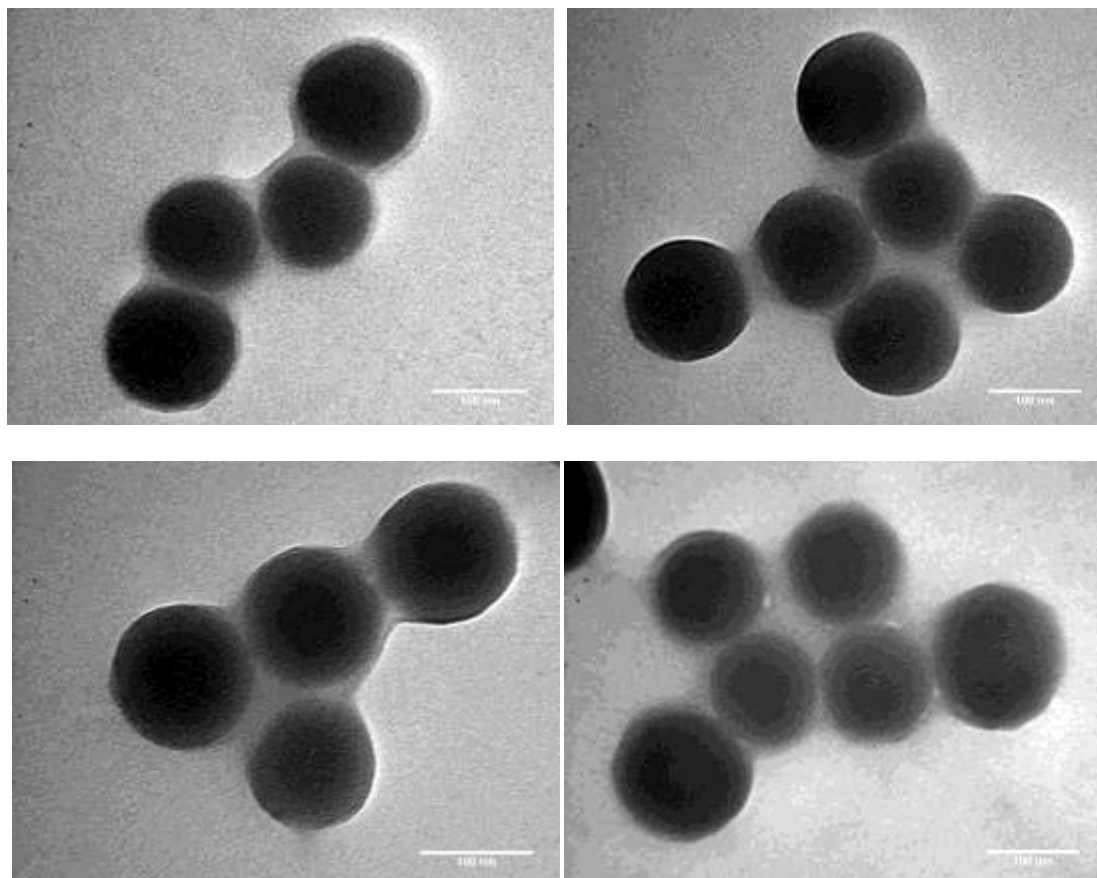
Εδώ η στατιστική ανάλυση που κάναμε έδωσε μία μέση διάμετρο για τα υβριδικά σωματίδια της αντίδρασης C₂₇ στα 220 nm.

3.8.17 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ C₂₈



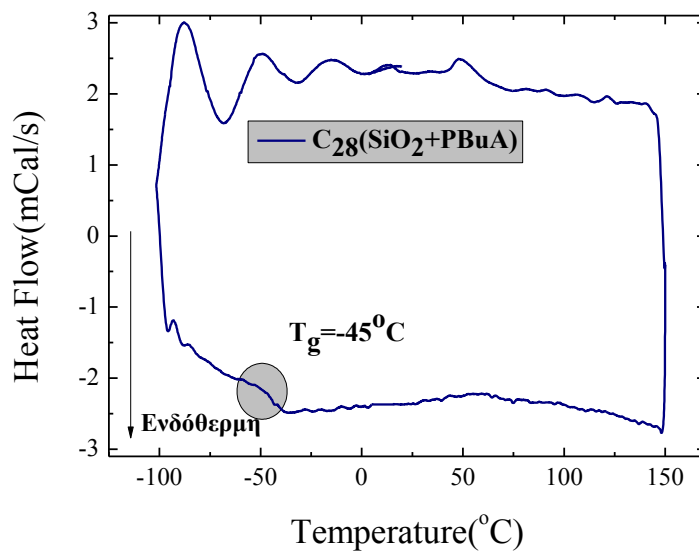
Σχήμα 94: Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης υβριδικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με σύσταση σε πολυμερές 54 wt% (C₂₈).

Για την αντίδραση C_{28} ο χαρακτηρισμός θερμοσταθμικής ανάλυσης έδωσε ένα πολύ ικανοποιητικό ποσοστό σε απώλεια οργανικής μάζας (54 wt%) το οποίο αποδώσαμε σε σύσταση των υβριδικών σωματιδίων σε πολυμερές PBuA.



Σχήμα 95: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (C_{28}) με σύσταση σε πολυμερές 54 wt%.

Στις παραπάνω εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης διακρίνουμε ένα ανοιχτόχρωμο πολυμερικό φλοιό που πλαισιώνει τα σωματίδια του διοξειδίου του πυριτίου επιβεβαιώνοντας έτσι την μορφολογία πυρήνα-κελύφους για τα σωματίδια της C_{28} .

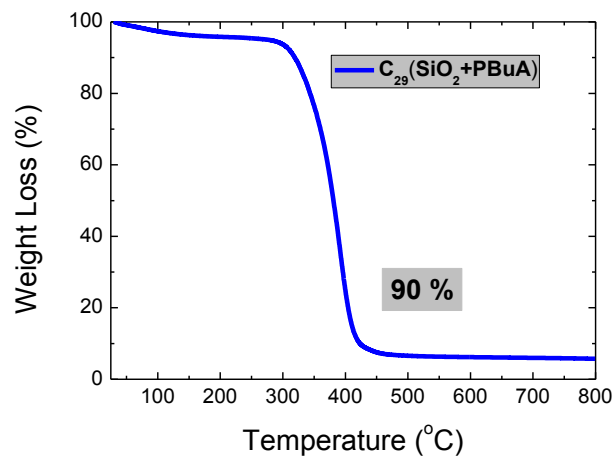


Σχήμα 96: Θερμόγραμμα DSC υβριδικών σωματιδίων πολυμερικής σύστασης 54 wt%

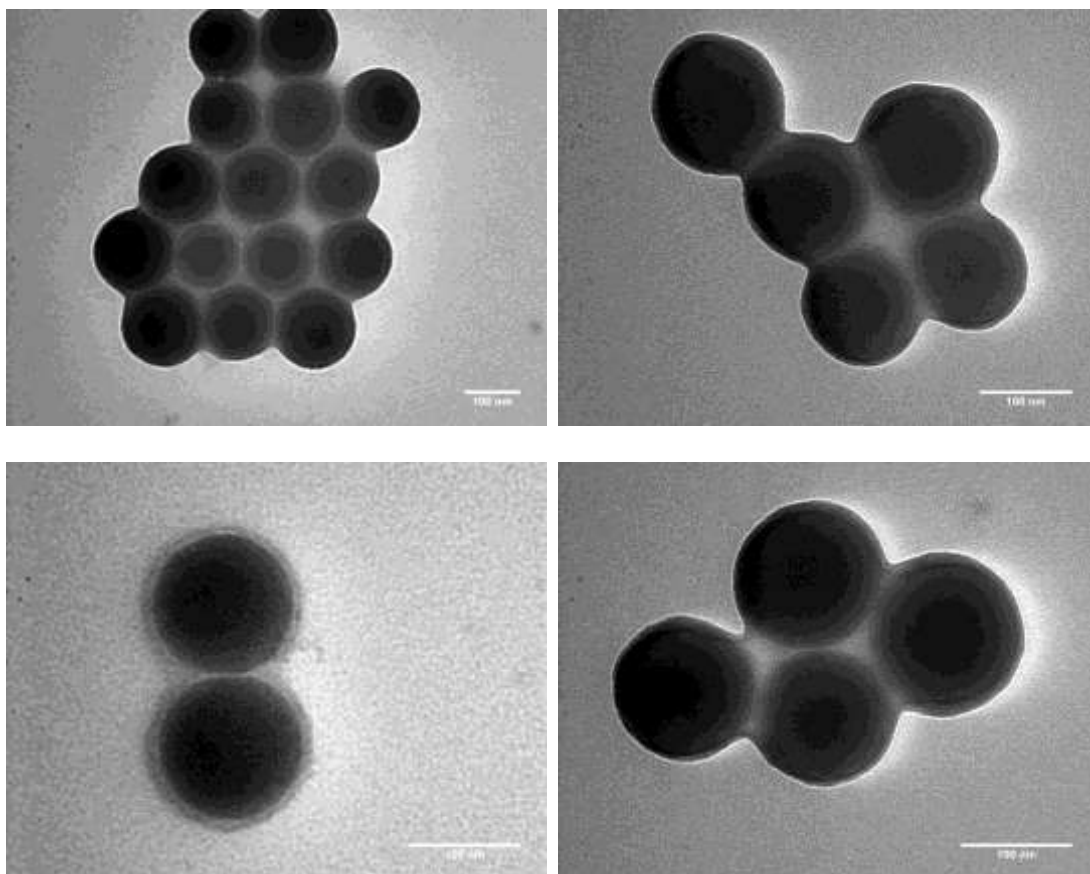
Επίσης όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης τα υβριδικά σωματίδια τύπου πυρήνα κελύφους με σύσταση σε πολυμερές πολυ(μεθακρυλικό βουτυλεστέρα) (PBuA) 54 wt% εμφανίζουν υαλώδη μετάβαση (T_g) σε θερμοκρασία περίπου -45°C ενώ η θεωρητική τιμή για την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για το πολυμεθακρυλικό βουτυλεστέρα (PBuA) είναι -54°C . Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τα παραπάνω αποτελέσματα για τις άλλες αντιδράσεις και οφείλεται στην ακινητοποίηση του πολυμερούς στην επιφάνεια των σωματιδίων όπως συζητήθηκε παραπάνω.

3.8.18 ANTIΔΡΑΣΗ C₂₉

Ακολούθησε χαρακτηρισμός με θερμοσταθμική ανάλυση για την αντίδραση C₂₉ ο οποίος έδωσε ένα πολύ μεγάλο ποσοστό σε απώλεια οργανικής μάζας (90 wt%) το οποίο αποδώσαμε σε σύσταση των υβριδικών σωματιδίων σε πολυμερές PBuA και το οποίο ήταν το μεγαλύτερο που πήραμε από όλα τα δείγματα που συντέθηκαν στα πλαίσια του έργου.



Σχήμα 97: Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης υβριδικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με σύσταση σε πολυμερές 90 wt% (C_{29}).

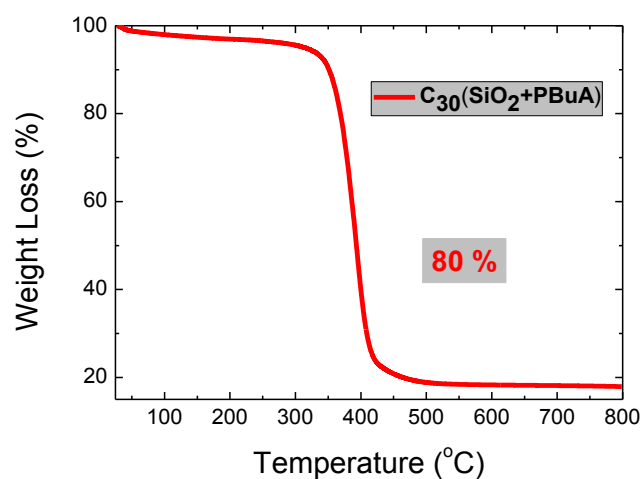


Σχήμα 98: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (C_{29}) με σύσταση σε πολυμερές 90 wt%.

Στις παραπάνω εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης διακρίνουμε ένα ανοιχτόχρωμο πολυμερικό φλοιό να πλαισιώνει τα σωματίδια του διοξειδίου του πυριτίου επιβεβαιώνοντας έτσι την μορφολογία πυρήνα-κελύφους για την αντίδραση C₂₉. Παρόλα αυτά από την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης δεν μπορέσαμε να επιβεβαιώσουμε την μεγάλη σύσταση των υβριδικών σωματιδίων σε πολυμερές.

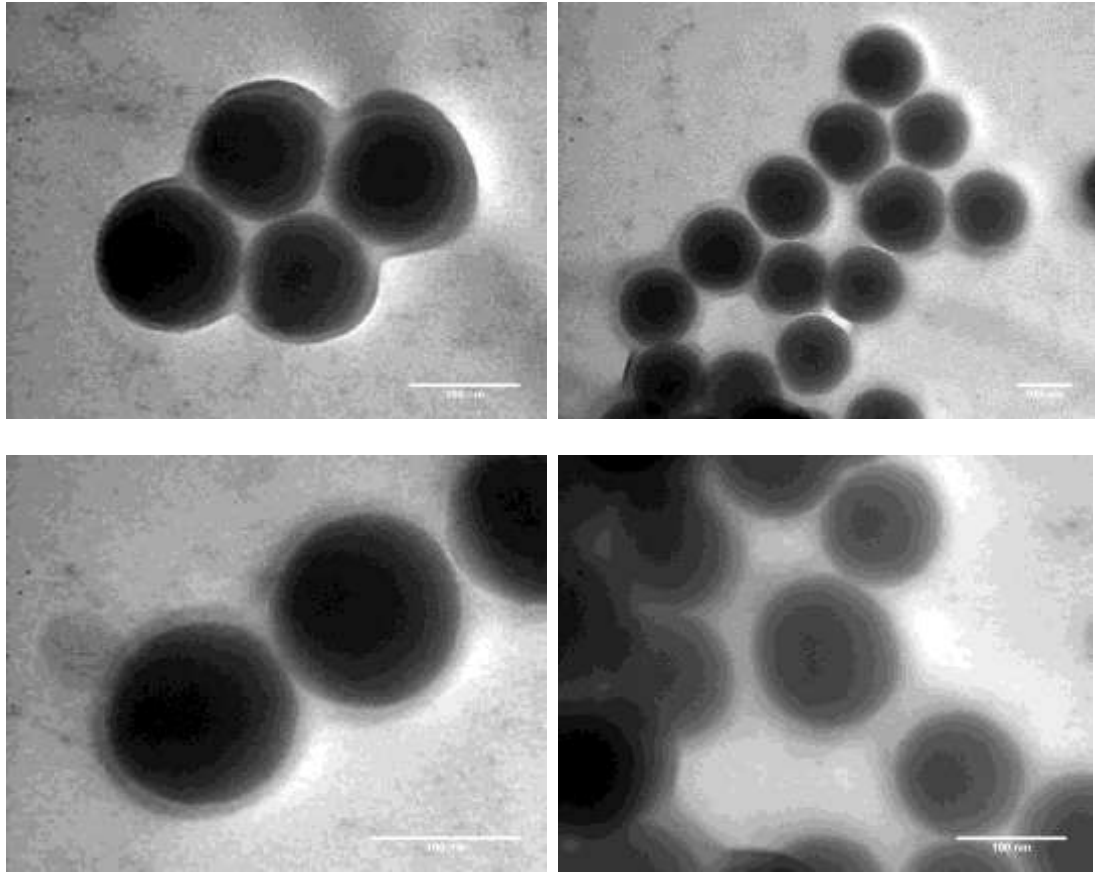
3.8.19 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ C₃₀

Τέλος ο χαρακτηρισμός με θερμοσταθμική ανάλυση της αντίδρασης C₃₀ έδωσε και πάλι ένα πολύ μεγάλο ποσοστό σε απώλεια οργανικής μάζας (80%) το οποίο αποδώσαμε σε σύσταση των υβριδικών σωματιδίων σε πολυμερές PBUA.



Σχήμα 99: Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης υβριδικών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με σύσταση σε πολυμερές 80 wt% (C₃₀).

Στις παρακάτω εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης για τα σωματίδια της αντίδρασης C₃₀ διακρίνουμε ένα ανοιχτόχρωμο πολυμερικό φλοιό να πλαισιώνει τα σωματίδια του διοξειδίου του πυριτίου επιβεβαιώνοντας έτσι την μορφολογία πυρήνα-κελύφους και για αυτά τα σωματίδια.



Σχήμα 100: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) υβριδικών σωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους (C_{30}) με σύσταση σε πολυμερές 80 wt%.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνολικά όλες οι αντιδράσεις πολυμερισμού του ακρυλικού βουτυλεστέρα που έγιναν στην παρούσα εργασία καθώς και οι συστάσεις των υβριδικών σωματιδίων που προέκυψαν σε κάθε περίπτωση. Όπως βλέπουμε στον Πίνακα μεταβάλλαμε το είδος των σωματιδίων σίλικα που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και το είδος και ποσοστό του σταθεροποιητή που χρησιμοποιήσαμε. Επίσης μεταβάλλαμε το ποσοστό μονομερούς που βάλαμε στην αντίδραση σε σχέση με τα σωματίδια σίλικα. Τα γενικά συμπεράσματα που προκύπτουν αναλύοντας τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα είναι τα εξής:

Σε όλες τις περιπτώσεις όπως προέκυψε από τις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης πήραμε σωματίδια τύπου πυρήνα-κελύφους ενώ το ποσοστό πολυμερούς των υβριδικών σωματιδίων μεταβάλλονταν από 3-4 wt% ως και 80-90 wt%.

Πίνακας 10: Συγκεντρωτικός πίνακας αντιδράσεων πολυμερισμού με ακρυλικό βουτυλεστέρα.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ BuA								
Συντομογραφία αντίδρασης	Αντίδραση Συμπύκνωσης SiO ₂ +PBuA	Κλάσμα όγκου SiO ₂ :BuA	ΕΙΔΟΣ ΣΤΑΘΕΡΟ ΠΟΙΗΤΗ	% ΣΤΑΘΕΡΟ ΠΟΙΗΤΗ	% οργανική μάζα (TGA)			
C	A6	1:7	SDS	0,25	5			
C1				0,43	5			
C2				0,22	4			
C3			AOT	1,35	4			
C4				0,77	3			
C5				5,00	4			
C6	Adry		1:7	CTAB	0,38	-		
C8				TRITON X-100+SDS	0,40	17		
C7				A10	TRITON X-100	0,40	29	
C9						0,30	6	
C15						0,20	49	
C10						0,20	7	
C11				AT		1:10	1,84	5
C12							0,90	8
C13							0,40	9
C14							0,30	16
C16	0,18		22					
C17	0,18		16					
C18	1:13		0,30	23				
C19			0,30	17				
C21			1:10	0,50	35			
C22			1:07	0,30	10			
C23			1:13	0,40	72			
C23R			1:13	0,40	46			
C24			1:10	0,30	35			
C25			1:13	0,30	32			
C26			1:10	0,40	28			
C26R			1:10	0,40	33			
C27	1:13		0,50					
C28	1:13		0,40	54				
C29	1:14	0,40	90					
C30	1:13	0,40	80					
C31	1:13	0,40	64					

Τα μεγαλύτερα ποσοστά σε πολυμερές προέκυψαν για τις αντιδράσεις στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν τροποποιημένα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου τα οποία αντέδρασαν με το MAPTMS είτε μετά από καθαρισμό τους από οργανικές ακαθαρσίες με θέρμανση σε φούρνο σε υψηλές θερμοκρασίες, A_{dry} , ή εκείνα στα οποία η αντίδραση συμπύκνωσης με το MAPTMS έγινε σε θερμοκρασία 80 °C, A_T γεγονός που αναμέναμε να αυξήσει την απόδοση της. Μία ακόμη παράμετρος που φάνηκε να επηρεάζει το ποσοστό του πολυμερικού φλοιού είναι η ποσότητα του MAPTMS που χρησιμοποιήθηκε στην αντίδραση συμπύκνωσης. Έτσι η βέλτιστη αναλογία MAPTMS προς σωματίδια είναι το γραμμομοριακό κλάσμα 1:20 ή το κλάσμα όγκου 1:3.

Σημαντική παράμετρος είναι επίσης το είδος και η συγκέντρωση του σταθεροποιητή. Για τη σταθεροποίηση των σωματιδίων πυρήνα-κελύφους με SiO_2 -ακρυλικό βουτυλεστέρα ο στερικός σταθεροποιητής TRITONX-100 φάνηκε να σταθεροποιεί καλύτερα τη διασπορά. Όσο αφορά τη συγκέντρωση του, από το εύρος των συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν προέκυψε ότι η βέλτιστη συγκέντρωση έτσι ώστε να μην δημιουργηθούν πολυμερικά σωματίδια (latex) είναι 0,40 wt% του επιφανειοδραστικού σε σχέση με το μονομερές. Για τη συγκέντρωση αυτή του επιφανειοδραστικού λήφθηκαν και τα σωματίδια πυρήνα-κελύφους με τη μεγαλύτερη σύσταση των υβριδικών νανοσωματιδίων σε πολυμερές (Αντιδράσεις C29 και C30).

Τέλος, μία παράμετρος που έπαιξε σημαντικό ρόλο στην σύνθεση των νανοσωματιδίων πυρήνα-κελύφους με υψηλά ποσοστά πολυμερούς και η οποία δεν είναι προφανής συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του παραπάνω Πίνακα, είναι η αργή προσθήκη του μονομερούς. Η προσθήκη του μονομερούς στις αντιδράσεις πολυμερισμού έγινε σταγόνα-σταγόνα μοιράζοντας την ποσότητα του μονομερούς σε δύο στάδια που απείχαν μεταξύ τους χρονικά κατά 2 ώρες. Ο αργός αυτός ρυθμός προσθήκης του μονομερούς φάνηκε να επηρεάζει την κινητική της αντίδρασης πολυμερισμού και έδωσε τον απαραίτητο χρόνο στο πολυμερές να πλαισιώσει τα σωματίδια της σίλικα και να δημιουργηθούν τα σωματίδια πυρήνα-κελύφους.

Κεφάλαιο 4^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Στη συγκεκριμένη εργασία συνθέσαμε υβριδικά νανοσωματίδια τοπολογίας πυρήνα-κέλυφους που αποτελούνται από ένα ανόργανο πυρήνα και ένα πολυμερικό κέλυφος.

Ως πυρήνα χρησιμοποιήσαμε ανόργανα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου και ως πολυμερικό κέλυφος συνθέσαμε πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) (PMMA) πολυ(μεθακρυλικό (2-δαιθυλαμινο)αιθυλεστέρα) (PDEA) και πολυ(ακρυλικό βουτυλεστέρα) (PBuA).

Η σύνθεση έγινε με την μέθοδο πολυμερισμού αιωρήματος, που δίνει μία υδατικής κολλοειδή διασπορά των υβριδικών σωματιδίων. Η συγκεκριμένη μέθοδος επιλέχθηκε ως η πλέον εύκολη δεδομένου ότι η συγκεκριμένη σύνθεση απευθύνεται σε βιομηχανική κλίμακα.

Σκοπός της σύνθεσης ήταν να χρησιμοποιηθούν οι συγκεκριμένες κολλοειδείς διασπορές στην παραγωγή υδατογενών χρωμάτων, βερνικιών, επιχρισμάτων, επικαλύψεων επιφανειών. Η ιδέα του υβριδικού χαρακτήρα των σωματιδίων είναι να εκμεταλλευτούμε ένα συνδυασμό ιδιοτήτων διαφορετικών υλικών (ανόργανου – οργανικού), προκειμένου να δημιουργήσουμε βελτιωμένα υλικά που θα ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις των αυστηρών προδιαγραφών στον χώρο παραγωγής χρωμάτων.

Η τοπολογία της σύνθεσης, ανόργανος πυρήνας-οργανικό κέλυφος, που ήταν και ο βασικός στόχος της σύνθεσης, προσεγγίστηκε μ' επιτυχία, γεγονός που επιβεβαιώθηκε από το χαρακτηρισμό με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και διέλευσης.

Παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό του πολυμερικού φλοιού που πλαισιώνει τα ανόργανα σωματίδια της σίλικα είναι συνάρτηση του είδους του σταθεροποιητή που θα

επιλέξουμε καθώς επίσης και της συγκέντρωσής του σε σχέση με την συγκέντρωση του μονομερούς που θα χρησιμοποιήσουμε.

Η σταδιακή προσθήκη του μονομερούς έδειξε ότι επηρεάζει το ποσοστό της οργανικής μάζας που αποτελεί το πολυμερικό κέλυφος στην συγκεκριμένη σύνθεση.

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω είναι εφικτή η σύνθεση σωματιδίων πυρήνα-κελύφους με διαφορετικό είδος και ποσοστό πολυμερούς στο φλοιό. Η χρήση αυτών των σωματιδίων στην παρασκευή δοκιμαστικών δειγμάτων χρωμάτων θα οδηγήσει και στον προσδιορισμό των βέλτιστων συστημάτων για τη συγκεκριμένη εφαρμογή.

Ως μελλοντικός στόχος προτείνεται να χρησιμοποιηθούν ως ανόργανος πυρήνας νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2)[56], εξαιτίας των σημαντικών ιδιοτήτων τους, δεδομένου ότι η συγκεκριμένη σύνθεση απευθύνει την εφαρμογή της στην παραγωγή χρωμάτων, βερνικιών κι επικαλύψεων επιφανειών[54].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Caruso, F., *Nanoengineering of Particle Surfaces*. Advanced Materials, 2001. **13**(1): p. 11-22.
2. Grubbs, R.B., *Hybrid metal-polymer composites from functional block copolymers*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2005. **43**(19): p. 4323-4336.
3. Wang, Y., et al., *Synthesis and characterization of nanosilica/polyacrylate composite latex*. Polymer Composites, 2006. **27**(3): p. 282-288.
4. Ribeiro, T., C. Baleizão, and J.P.S. Farinha, *Synthesis and Characterization of Perylenediimide Labeled Core-Shell Hybrid Silica-Polymer Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(42): p. 18082-18090.
5. Zou, H., S. Wu, and J. Shen, *Preparation of Silica-Coated Poly(styrene-co-4-vinylpyridine) Particles and Hollow Particles*. Langmuir, 2008. **24**(18): p. 10453-10461.
6. Qu, A., et al., *Synthesis of composite particles through emulsion polymerization based on silica/fluoroacrylate-siloxane using anionic reactive and nonionic surfactants*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **317**(1): p. 62-69.
7. Armini, S., et al., *Nanoscale Indentation of Polymer and Composite Polymer-Silica Core-Shell Submicrometer Particles by Atomic Force Microscopy*. Langmuir, 2007. **23**(4): p. 2007-2014.
8. Wu, C.-S., *Synthesis of polyethylene-octene elastomer/SiO₂-TiO₂ nanocomposites via in situ polymerization: Properties and characterization of the hybrid*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2005. **43**(8): p. 1690-1701.
9. Monteil, V., et al., *Silica/Polyethylene Nanocomposite Particles from Catalytic Emulsion Polymerization*. Macromolecules, 2006. **39**(6): p. 2056-2062.
10. Zhang, K., et al., *Silica-PMMA core-shell and hollow nanospheres*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006. **277**(1-3): p. 145-150.
11. Daigle, J.-C. and J.P. Claverie, *A Simple Method for Forming Hybrid Core-Shell Nanoparticles Suspended in Water*. Journal of Nanomaterials, 2008. **2008**: p. 8.
12. Zhang, S.-W., et al., *Synthesis of SiO₂/Polystyrene Nanocomposite Particles via Miniemulsion Polymerization*. Langmuir, 2005. **21**(6): p. 2124-2128.
13. Percy, M.J., et al., *Synthesis and Characterization of Vinyl Polymer-Silica Colloidal Nanocomposites*. Langmuir, 2000. **16**(17): p. 6913-6920.
14. Zhou, J., et al., *Synthesis of SiO₂/poly(styrene-co-butyl acrylate) nanocomposite microspheres via miniemulsion polymerization*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2006. **44**(10): p. 3202-3209.
15. Karg, M. and T. Hellweg, *Smart inorganic/organic hybrid microgels: Synthesis and characterisation*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(46): p. 8714-8727.
16. Ribeiro, T., C. Baleizão, and J.P.S. Farinha, *Synthesis and Characterization of Perylenediimide Labeled Core-Shell Hybrid Silica-Polymer Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(42): p. 18082-18090.

17. Haldorai, Y., T. Zong, and J.-J. Shim, *Core-shell ZrO₂/PMMA composites via dispersion polymerization in supercritical fluid: Synthesis, characterization and mechanism*. Journal of Applied Polymer Science. **123**(2): p. 1176-1183.
18. Zirbs, R., et al., "Grafting From" -Living Cationic Polymerization of Poly(isobutylene) from Silica-Nanoparticle Surfaces. Macromolecular Symposia, 2007. **254**(1): p. 93-96.
19. Sondi, I., et al., *Encapsulation of Nanosized Silica by in Situ Polymerization of tert-Butyl Acrylate Monomer*. Langmuir, 2000. **16**(23): p. 9031-9034.
20. Han, Z., et al., *Synthesis of SiO₂/PS composite particles via emulsion polymerization*. Journal of Applied Polymer Science. **122**(1): p. 43-49.
21. Eric, S.D., E.D. Sudol, and S.E.-A. Mohamed, *Polymer Colloids*. ACS Symposium Series. 2001: American Chemical Society. 436.
22. Wei, Z., et al., *Preparation and properties of core-shell nanosilica/poly(methyl methacrylate-butyl acrylate-2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) latex*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **120**(2): p. 1152-1161.
23. Schreiber, E., et al., *Preparation of Narrowly Size Distributed Metal-Containing Polymer Latexes by Miniemulsion and Other Emulsion Techniques: Applications for Nanolithography*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(8): p. 1750-1760.
24. Tadros, T.F., *Fundamental principles of emulsion rheology and their applications*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1994. **91**(0): p. 39-55.
25. Tsubokawa, N. and H. Ishida, *Graft polymerization of methyl methacrylate from silica initiated by peroxide groups introduced onto the surface*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1992. **30**(10): p. 2241-2246.
26. Mizutani, T., et al., *Preparation of spherical nanocomposites consisting of silica core and polyacrylate shell by emulsion polymerization*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **99**(3): p. 659-669.
27. Luna-Xavier, J.-L., A. Guyot, and E. Bourgeat-Lami, *Synthesis and Characterization of Silica/Poly (Methyl Methacrylate) Nanocomposite Latex Particles through Emulsion Polymerization Using a Cationic Azo Initiator*. Journal of Colloid and Interface Science, 2002. **250**(1): p. 82-92.
28. Gu, S., T. Kondo, and M. Konno, *Preparation of silica-polystyrene core-shell particles up to micron sizes*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **272**(2): p. 314-320.
29. A. R. M, A., et al., *Emulsification and Emulsion Polymerization of Styrene Using Mixtures of Cationic Surfactant and Long Chain Fatty Alcohols or Alkanes as Emulsifiers*, in *Emulsion Polymerization*. 1976, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. p. 1-23.
30. Bailly, B., et al., *Silica-Polystyrene Nanocomposite Particles Synthesized by Nitroxide-Mediated Polymerization and Their Encapsulation through Miniemulsion Polymerization*. Journal of Nanomaterials, 2006. **2006**.
31. Cao, Z., et al., *Synthesis of raspberry-like organic-inorganic hybrid nanocapsules via pickering miniemulsion polymerization: Colloidal stability and morphology*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. **49**(11): p. 2382-2394.
32. Xu, P., et al., *Preparation and morphology of SiO₂/PMMA nanohybrids by microemulsion polymerization*. Colloid and Polymer Science, 2006. **284**(7): p. 755-762.

33. Karg, M., et al., *A Versatile Approach for the Preparation of Thermosensitive PNIPAM Core-Shell Microgels with Nanoparticle Cores*. *ChemPhysChem*, 2006. **7**(11): p. 2298-2301.
34. Bourgeat-Lami, E. and J. Lang, *Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media: 2. Effect of Silica Size and Concentration on the Morphology of Silica-Polystyrene Composite Particles*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999. **210**(2): p. 281-289.
35. Mizutani, T., et al., *Application of silica-containing nano-composite emulsion to wall paint: A new environmentally safe paint of high performance*. *Progress in Organic Coatings*, 2006. **55**(3): p. 276-283.
36. Asua, J.M., *Emulsion polymerization: From fundamental mechanisms to process developments*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004. **42**(5): p. 1025-1041.
37. Stoiljkovic, A., et al., *Poly(styrene-co-n-butyl acrylate) Nanofibers with Excellent Stability against Water by Electrospinning from Aqueous Colloidal Dispersions*. *Macromolecules*, 2009. **42**(16): p. 6147-6151.
38. Pester, C.W., et al., *Responsive Macroscopic Materials From Self-Assembled Cross-Linked SiO₂-PNIPAAm Core/Shell Structures*. *Advanced Functional Materials*, 2012. **22**(8): p. 1724-1731.
39. Wu, X.Q., F.J. Schork, and J.W. Gooch, *Hybrid miniemulsion polymerization of acrylic/alkyd systems and characterization of the resulting polymers*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1999. **37**(22): p. 4159-4168.
40. Cho, J.-D., H.-T. Ju, and J.-W. Hong, *Photocuring kinetics of UV-initiated free-radical photopolymerizations with and without silica nanoparticles*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005. **43**(3): p. 658-670.
41. Liu, X., et al., *Preparation of Silica/Poly(tert-butylmethacrylate) Core/Shell Nanocomposite Latex Particles*. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2006. **43**(11): p. 1757-1764.
42. Costoyas, Á., J. Ramos, and J. Forcada, *Encapsulation of silica nanoparticles by miniemulsion polymerization*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009. **47**(3): p. 935-948.
43. Wang, D., et al., *Dispersion polymerization of n-butyl acrylate*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002. **84**(14): p. 2692-2709.
44. A. R. M, A., et al., *Emulsification and Emulsion Polymerization of Styrene Using Mixtures of Cationic Surfactant and Long Chain Fatty Alcohols or Alkanes as Emulsifiers*, in *Emulsion Polymerization*. 1976, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. p. 1-23.
45. Israelachvili, J., *The science and applications of emulsions — an overview*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1994. **91**(0): p. 1-8.
46. Cheng, X., et al., *Preparation of SiO₂/PMMA composite particles via conventional emulsion polymerization*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006. **44**(12): p. 3807-3816.
47. Giermanska-Kahn, J., et al., *Particle-Stabilized Emulsions Comprised of Solid Droplets*. *Langmuir*, 2005. **21**(10): p. 4316-4323.
48. Tiarks, F., K. Landfester, and M. Antonietti, *Silica Nanoparticles as Surfactants and Fillers for Latexes Made by Miniemulsion Polymerization*. *Langmuir*, 2001. **17**(19): p. 5775-5780.

49. Landfester, K., et al., *Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions*. *Macromolecules*, 1999. **32**(16): p. 5222-5228.
50. Dong, J., Y. Ozaki, and K. Nakashima, *Infrared, Raman, and Near-Infrared Spectroscopic Evidence for the Coexistence of Various Hydrogen-Bond Forms in Poly(acrylic acid)*. *Macromolecules*, 1997. **30**(4): p. 1111-1117.
51. Burchard, W., *Static and dynamic light scattering from branched polymers and biopolymers*, in *Light Scattering from Polymers*. 1983, Springer Berlin Heidelberg. p. 1-124.
52. Chu, B., *Laser Light Scattering*. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1970. **21**(1): p. 145-174.
53. Chu, B., *Dynamic Light Scattering*, in *Soft Matter Characterization*, R. Borsali and R. Pecora, Editors. 2008, Springer Netherlands. p. 335-372.
54. Yu, D.-G., et al., *Preparation of titanium dioxide/poly(methyl methacrylate-co-n-butyl acrylate-co-methacrylic acid) hybrid composite particles via emulsion polymerization*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005. **97**(1): p. 72-79.
55. Christodoulakis, K.E. and M. Vamvakaki, *Amphoteric Core-Shell Microgels: Contraphilic Two-Compartment Colloidal Particles*. *Langmuir*, 2009. **26**(2): p. 639-647.
56. Chen, X. and S.S. Mao, *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*. *Chemical Reviews*, 2007. **107**(7): p. 2891-2959.