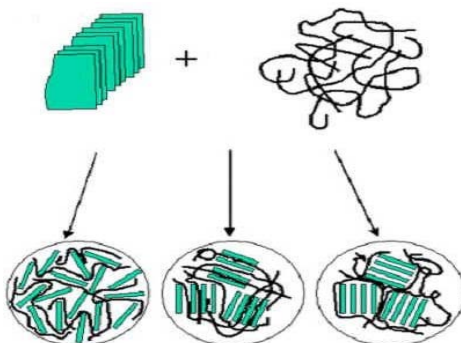


**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**  
**ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ**



**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:**  
**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΩΝ**  
**ΣΕ ΝΑΝΟΪΒΡΙΔΙΑ ΔΙΣΥΣΤΑΔΙΚΩΝ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**  
**ΜΕ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΥΛΙΚΑ**



**ΦΑΝΟΥΡΙΟΣ ΚΩΝ/ΝΟΥ ΚΡΑΣΑΝΑΚΗΣ**  
Επιβλέπων Καθηγητής: Απόστολος Κ. Ρίζος

Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας  
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ

## **ΛΕΞΕΙΣ – ΚΛΕΙΔΙΑ**

Πολυστρωματικοί πυριτιούχοι πηλοί, δισυσταδικά συμπολυμερή, αλληλεπιδράσεις, δομή, νανοσύνθετα υλικά, νανοϋβρίδια, σύσταση, μοριακό βάρος, πολυστυρένιο, πολυαιθυλενοξείδιο, φθορισμός

## **KEY – WORDS**

layered silicate clays, diblock copolymers, interactions, structure, nanocomposite materials, nanohybrids, composition, molecular weight, polystyrene (PS), polyethylene oxide (PEO), fluorescence

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελίδα
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>9</b>
1.1 Δομή Πολυστρωματικών Πυριτιούχων Πηλών	10
1.2 Συσταδικά Συμπολυμερή	13
1.3 Δομή Νανοσύνθετων Υλικών	16
1.4 Μέθοδοι Παρασκευής	20
1.5 Ιδιότητες και Συστήματα Νανοσύνθετων Υλικών	21
1.5.1 Πολυστρωματικοί Πυριτιούχοι Πηλοί – Πολυστυρένιο (PS)	22
1.5.2 Μοντμοριλλονίτης (Na <sup>+</sup> ) – Πολυαιθυλενοξείδιο (PEO)	22
1.5.3 Πυριτιούχοι Πηλοί – Συσταδικά Συμπολυμερή	24
1.5.4 Πυριτιούχοι Πηλοί – PEO- <i>b</i> -PS	25
1.6 Παρούσα Εργασία	26
1.7 Βιβλιογραφία	27
<b>2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	<b>29</b>
2.1 Υλικά	29
2.1.1 Ανόργανα Υλικά	29
2.1.2 Χημικά	30
2.1.3 Παρασκευή Μακροεκκινητή PEOBr	31
2.1.4 Σύνθεση Δισυσταδικών Συμπολυμερών PEO- <i>b</i> -PS	32
2.2 Παρασκευή Νανοσύνθετων Υλικών	33
2.2.1 Παρασκευή Νανοσύνθετων Υλικών Πηλού/Συμπολυμερούς	33
2.2.2 Παρασκευή Νανοσύνθετων Υλικών Πηλού/Ομοπολυμερούς	34
2.3 Πειραματικές Τεχνικές	34
2.4 Βιβλιογραφία	36
<b>3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b>	<b>37</b>
3.1 Σύνθεση και Χαρακτηρισμός των Δισυσταδικών Συμπολυμερών	37
3.1.1 Μέτρηση του Μοριακού Βάρους και της Κατανομής Μοριακών Βαρών	37

3.1.2	Σύσταση των Συμπολυμερών	40
3.1.3	Μελέτη των Θερμικών Ιδιοτήτων	44
3.1.4	Μελέτη της Θερμοδυναμικής Κατάστασης	48
<b>3.2</b>	<b>Νανοςύνθετα Υλικά Na<sup>+</sup>/PEO-<i>b</i>-PS</b>	<b>51</b>
3.2.1	Μελέτη της Δομής	52
3.2.1.1	Νανοςύνθετα Υλικά	52
3.2.1.2	Μείγματα Νανοςύνθετων Υλικών με Ομοπολυμερή PS και PEO	72
3.2.2	Μελέτη των Αλληλεπιδράσεων του Πηλού με το Συμπολυμερές	74
3.2.2.1	Πηλός/Συμπολυμερές PEO- <i>b</i> -PS	75
3.2.2.2	Πηλός/Ομοπολυμερές PEO	76
3.2.2.3	Πηλός/ Ομοπολυμερές PS	79
3.2.3	Μελέτη Φθορισμού της PS συστάδας του Συμπολυμερούς	80
3.2.3.1	Πηλός/ Ομοπολυμερές PS	82
3.2.3.2	Πηλός/ Συμπολυμερές PEO- <i>b</i> -PS	86
<b>3.3</b>	<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>88</b>
<b>4.</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ</b>	<b>89</b>
	<b>Παράρτημα. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ</b>	<b>92</b>
<b>A)</b>	<b>Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)</b>	<b>92</b>
<b>B)</b>	<b>Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR)</b>	<b>95</b>
<b>Γ)</b>	<b>Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)</b>	<b>97</b>
<b>Δ)</b>	<b>Σκέδαση Ακτίνων X σε Μικρές Γωνίες (SAXS)</b>	<b>101</b>
<b>E)</b>	<b>Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)</b>	<b>102</b>
<b>ΣΤ)</b>	<b>Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)</b>	<b>104</b>
<b>Z)</b>	<b>Φθορισμομετρία (Fluorescence)</b>	<b>107</b>
<b>H)</b>	<b>Ριζικός Πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου (ATRP)</b>	<b>109</b>
<b>Θ)</b>	<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>111</b>

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανάμειξη ανόργανων υλικών με πολυμερή οδηγεί στην παρασκευή σύνθετων υλικών τα οποία παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με τα αρχικά συστατικά. Μια σημαντική κατηγορία τέτοιων σύνθετων υλικών αποτελούν τα νανοσύνθετα υλικά στα οποία το ανόργανο πρόσθετο έχει τουλάχιστον μια διάσταση της τάξης του νανομέτρου. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν τα υβρίδια που προκύπτουν από την ανάμειξη πολυμερών με πολυστρωματικούς πυριτιούχους πηλούς. Τα υλικά αυτά εμφανίζουν ανάλογα με τη δομή του σύνθετου υλικού υψηλότερη θερμική αντοχή και καλύτερες μηχανικές ιδιότητες ενώ συγχρόνως διατηρούν πλεονεκτήματα των αρχικών πολυμερών, όπως η διαφάνεια ή η ευκολία στην κατεργασία .

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση και η μελέτη των αλληλεπιδράσεων και των ιδιοτήτων νανοσύνθετων υλικών που αποτελούνται από πολυστρωματικούς πυριτιούχους πηλούς και δυσσταδικά συμπολυμερή πολυαιθυλενοξειδίου-πολυστυρενίου (PEO-*b*-PS). Ο πηλός που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο φυσικός υδρόφιλος μοντμοριλλονίτης νατρίου ( $\text{Na}^+$ ) ενώ τα συμπολυμερή συντέθηκαν στο εργαστήριο με τη χρήση ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού. Από την βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι το ομοπολυμερές του PEO έχει την δυνατότητα παρεμβολής ανάμεσα στα στρώματα του μοντμοριλλονίτη  $\text{Na}^+$  καθώς είναι υδρόφιλο μόριο και επομένως οι αλληλεπιδράσεις του με την επιφάνεια του πηλού είναι ευνοϊκές. Αντίθετα το ομοπολυμερές του PS είναι υδρόφοβο με αποτέλεσμα οι αλληλεπιδράσεις του με τον πηλό να είναι μη ευνοϊκές και επομένως δεν δίνει δομές παρεμβολής αλλά φασικά διαχωρισμένες δομές. Σκοπός της εργασίας αυτής είναι να μελετήσει τι συμβαίνει στην περίπτωση των αμφίφιλων συμπολυμερών PEO-*b*-PS. Ποιες είναι οι συνολικές αλληλεπιδράσεις των συμπολυμερών με τον φυσικό υδρόφιλο μοντμοριλλονίτη και ποια η δομή των νανοσύνθετων υλικών που προκύπτουν. Ειδικότερα εξετάστηκε η επίδραση του μοριακού βάρους και της σύστασης των συμπολυμερών στην τελική δομή των νανοσύνθετων υλικών.

Για τον σκοπό αυτό αρχικά συντέθηκαν επτά συμπολυμερή PEO-*b*-PS με ελεγχόμενο ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) και στην συνέχεια τα πολυμερή χαρακτηρίστηκαν ως προς το μοριακό βάρος, την κατανομή μοριακών βαρών και την σύστασή τους. Μελετήθηκαν επίσης οι θερμικές ιδιότητες των πολυμερών και η θερμοδυναμική τους κατάσταση.

Για την παρασκευή των νανοσύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος παρεμβολής τήγματος πολυμερούς. Στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε περίθλαση ακτίνων X για την μελέτη της δομής τους και για την εύρεση της διαστρωματικής τους απόστασης. Βρέθηκε ότι η δομή που εμφανίζουν τα νανοϋβρίδια είναι δομή παρεμβολής με διαστρωματικές αποστάσεις που μοιάζουν με αυτές που εμφανίζει το ομοπολυμερές PEO όταν αναμειγνύεται με το ίδιο ανόργανο υλικό και φαίνεται ότι ο λόγος που καθορίζει την τελική δομή σε όλες τις περιπτώσεις είναι η σύσταση PEO ως προς Na<sup>+</sup>. Για να ερευνηθεί ο ρόλος που παίζει η συστάδα του PS σε όλη την διαδικασία μελετήθηκαν οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στις συστάδες του συμπολυμερούς και της ανόργανης επιφάνειας με την βοήθεια φασματοσκοπίας υπερύθρου.

Τέλος, μελετήθηκε ο φθορισμός της συστάδας του πολυστυρενίου και η επίδραση που έχει σε αυτόν η θέση του πολυστυρενίου στο σύστημα. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τον σκοπό αυτό είναι η φθορισμομετρία η οποία έδειξε ότι ο εγγενής φθορισμός του πολυστυρενίου χάνεται όταν αυτό βρίσκεται περιορισμένο μεταξύ των στρωμάτων του ανόργανου υλικού. Στην περίπτωση των νανοσύνθετων υλικών Na<sup>+</sup>/PEO-*b*-PS ο φθορισμός του PS είναι μετρήσιμος, γεγονός που αποδεικνύει ότι η συστάδα του PS βρίσκεται έξω από τις γαλαρίες.

# ABSTRACT

Mixing polymers with inorganic materials leads to the synthesis of composites, which have improved properties with respect to the original materials. An important category among them, are the nanohybrids in which the inorganic component has at least one dimension at the nanometer scale. This category includes hybrids that are formed by mixing polymers with layered silicate clays. Such materials exhibit (depending on their structure) high thermal resistance and improved mechanical properties, whereas they retain the advantages of the initial polymers, such as the transparency or the easy processability.

The purpose of the present project is the synthesis and the study of the interactions and the properties of nanocomposite materials which consist of layered silicate clays and poly(ethylene oxide)-*b*-poly(styrene) (PEO-*b*-PS) diblock copolymers. The clay used is a natural hydrophilic sodium montmorillonite ( $\text{Na}^+$ ) whereas the copolymers were synthesized in the lab, in the framework of this work, utilizing controlled radical polymerization. It is well known from the literature that the PEO homopolymer has the ability to intercalate between the layers of the clay, as it is hydrophilic molecule, therefore has favorable interactions with the surface of the clay. On the other hand, the PS homopolymer is hydrophobic molecule and has unfavorable interactions with the clay, leading to phase separated structures. This study is focalized in the case of PEO-*b*-PS amphiphilic copolymers. The total interactions of the copolymers with the natural montmorillonite as well as the structure of the resulted nanocomposite materials are investigated. Especially, the influence of the molecular weight and the concentration of the copolymers to the final structure of the nanocomposite materials is examined in detail.

Seven PEO-*b*-PS copolymers with varying molecular weight and composition were synthesized utilizing controlled Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Their molecular weight and their polydispersity were evaluated with Size Exclusion Chromatography (SEC) whereas their composition was measured with  $^1\text{H}$  Nuclear Magnetic Resonance ( $^1\text{H}$  NMR). The thermal properties and the thermodynamic

condition of the polymers were also studied with Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Small Angle X-ray Scattering (SAXS) respectively.

For the preparation of the nanocomposite materials, the polymer melt intercalation method was used and hybrids with composition that varied from pure polymer to pure clay were synthesized. Following the synthesis, X-ray diffraction (XRD) was utilized to study the structure and to determine the interlayer distance. It was found that all nanohybrids have intercalated structure with interlayer distances that are similar to the ones that correspond to the respective of PEO homopolymer when it is mixed with the same inorganic material. There is, thus, a strong indication that in every case the final structure is determined by just the  $\frac{\text{Na}^+}{\text{PEO}}$  ratio in the copolymer hybrids. In order to investigate the role of the PS block in the system, the interactions between the blocks of the copolymer and the inorganic surface were studied by infrared spectroscopy (FTIR).

Finally, the fluorescence of the PS block as well as the way it is affected by whether the polystyrene is intercalated or not was studied. It was proved that the intrinsic fluorescence of PS is vanished when it is intercalated between the inorganic layers. In the case of the  $\text{Na}^+/\text{PEO-}b\text{-PS}$  nanocomposites the PS fluorescence is measurable, evidencing that the PS block is outside of the inorganic galleries and only the PEO block of the copolymer intercalates.



# Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σύνθετα ή υβριδικά ονομάζονται τα υλικά τα οποία αποτελούνται από ένα οργανικό (πολυμερές) υλικό αναμειγμένο με ένα ανόργανο υλικό. Τα υλικά αυτά απέκτησαν μεγάλο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον λόγω των βελτιωμένων ιδιοτήτων που εμφανίζουν αφού συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα τόσο του πολυμερούς (χαμηλή πυκνότητα, εύκολη κατεργασία κ.α.) όσο και του ανόργανου υλικού (υψηλή μηχανική αντοχή, αντοχή στη θερμοκρασία). Παρά τη βελτίωση κάποιων ιδιοτήτων στα σύνθετα υλικά, συχνά γίνεται κάποιος συμβιβασμός καθώς για παράδειγμα όταν ένα υλικό γίνεται πιο σκληρό, σπάει πιο εύκολα ή η ενίσχυση οδηγεί σε απώλεια της διαφάνειας. Αυτά τα προβλήματα μπορούν να υπερπηδηθούν με μια ειδική κατηγορία σύνθετων υλικών, τα νανοσύνθετα υλικά, στα οποία το ανόργανο υλικό έχει τουλάχιστον μια διάσταση της τάξης του νανομέτρου και βρίσκεται σε υψηλή διασπορά μέσα στην πολυμερική μήτρα. Οι βελτιωμένες ιδιότητες που εμφανίζουν τα υλικά αυτά οφείλονται στην ύπαρξη πολλών διεπιφανειών, η οποία επιτρέπει την ανάπτυξη μεγάλου βαθμού αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πολυμερούς και της ανόργανης επιφάνειας.

Μια σημαντική κατηγορία νανοσύνθετων υλικών είναι τα νανοϋβρίδια πολυμερών/πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών. Τα υλικά αυτά εμφανίζουν ιδιότητες όπως είναι το υψηλό μέτρο ελαστικότητας (Young modulus), η αυξημένη αντοχή σε εφελκυσμό (tensile strength), η υψηλή θερμική αντίσταση (heat resistance) και θερμική σταθερότητα (thermal stability), η αυξημένη θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης (heat distortion temperature), η μειωμένη αναφλεξιμότητα (flammability), η μειωμένη διαπερατότητα (permeability) από αέρια και υγρά, η αυξημένη βιοαποικοδομησιμότητα (biodegradability), η βελτιωμένη αγωγιμότητα των πολυμερικών ηλεκτρολυτών, και ο μειωμένος συντελεστής θερμικής διαστολής.<sup>1,2,3,4</sup>

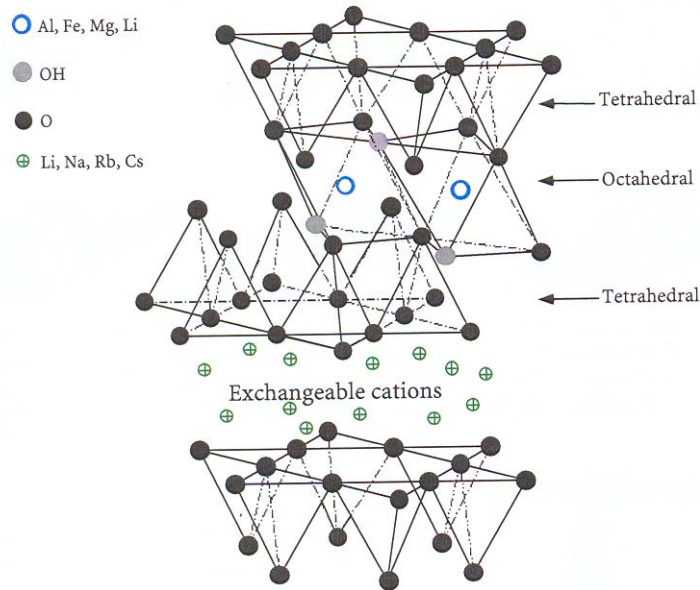
Λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων τους τα νανοσύνθετα αυτά υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως σε πληθώρα εφαρμογών. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται στην αυτοκινητοβιομηχανία και τις βιομηχανίες ηλεκτρονικών

ειδών και κατασκευαστικών υλικών. Χρησιμοποιούνται επίσης στα χρώματα, στα καλλυντικά και στα λιπαντικά κυρίως για τον έλεγχο των ρεολογικών τους ιδιοτήτων<sup>5</sup>. Σημαντική είναι επίσης η χρήση τους στην αεροναυπηγική λόγω της χαμηλής τους πυκνότητας<sup>3</sup>. Στο βιομηχανικό τομέα βρίσκουν εφαρμογές στη συγκόλληση, στη λίπανση και στην κατάλυση<sup>6</sup>. Στην βιομηχανία των κεραμικών χρησιμοποιούνται για την κατασκευή καλουπιών λόγω της μεγάλης ανθεκτικότητάς τους<sup>7</sup>. Τα βιοαποικοδομήσιμα νανοσύνθετα υλικά βρίσκουν εφαρμογές στην ιατρική σε ορθοπεδικές και οδοντικές κατασκευές και στην κατασκευή τεχνητού ιστού για διάφορα μέλη του σώματος<sup>4</sup>.

Εκτός από την πληθώρα εφαρμογών που βρίσκουν, τα υλικά αυτά αποτελούν εξαιρετικά συστήματα για την μελέτη της θερμοδυναμικής και της δυναμικής των πολυμερών σε ισχυρό χωρικό περιορισμό<sup>8,9,10</sup>.

## 1.1 ΔΟΜΗ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥΧΩΝ ΠΗΛΩΝ

Οι πιο συνηθισμένοι φυλλοειδείς πυριτιούχοι πηλοί (layered silicates) που χρησιμοποιούνται στα νανοσύνθετα υλικά πολυμερών είναι οι σμεκτίτες οι οποίοι έχουν παρόμοια δομή με τα ορυκτά ταλκ (talc) και μίκα (mica)<sup>11</sup>. Η κρυσταλλική τους δομή (Σχήμα 1.1) αποτελείται από στρώματα πάχους 1nm, καθένα εκ των οποίων σχηματίζεται από δύο τετραεδρικά φύλλα διοξειδίου του πυριτίου ανάμεσα στα οποία υπάρχει ένα οκταεδρικό φύλλο υδροξειδίου του αλουμινίου ή του μαγνησίου. Οι επιφανειακές διαστάσεις των στρωμάτων κυμαίνονται από 300Å έως μερικά μm ανάλογα με το είδος του ορυκτού. Λόγω αλληλεπιδράσεων Van der Waals, η διεύθετηση των στρωμάτων είναι τέτοια ώστε να δημιουργούνται κενά διαστήματα μεταξύ των στρωμάτων τα οποία ονομάζονται διαστρωματικές αποστάσεις ή γαλαρίες (interlayer distance or gallery). Ισομορφική αντικατάσταση στο εσωτερικό των στρωμάτων (π.χ. το  $Al^{3+}$  αντικαθίσταται από το  $Mg^{2+}$  ή από το  $Fe^{2+}$  και το  $Mg^{2+}$  αντικαθίσταται από το  $Li^{1+}$ ) έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία περίσσειας αρνητικών φορτίων τα οποία ισοσταθμίζονται από ένυδρα κατιόντα αλκαλικών μετάλλων ή αλκαλικών γαιών που βρίσκονται στις γαλαρίες. Τα κατιόντα αυτά είναι συνήθως ένυδρα ιόντα  $Na^+$  ή  $Li^+$  και μόνο ένα μικρό ποσοστό τους εντοπίζεται στην εξωτερική επιφάνεια του κρυστάλλου ενώ η πλειοψηφία τους βρίσκεται ανάμεσα στα στρώματα.<sup>12</sup>



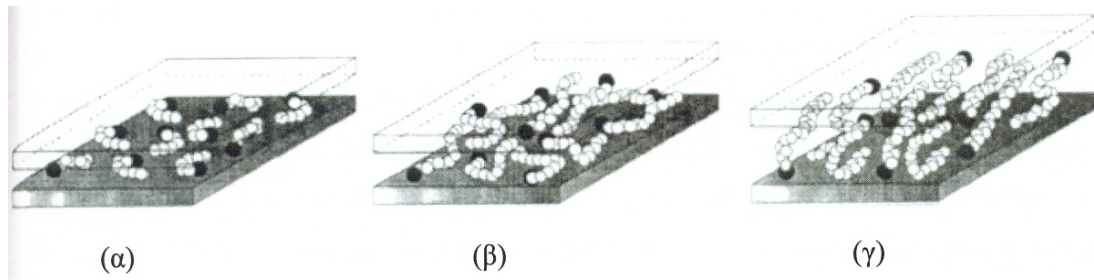
**Σχήμα 1.1:** Κρυσταλλική δομή πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών.

Οι πυριτιούχοι πηλοί χαρακτηρίζονται από ένα μέσο επιφανειακό φορτίο γνωστό ως ικανότητα ιοντοανταλλαγής (Cation Exchange Capacity, CEC) και μετριέται σε milliequivalents/100g πηλού. Αναφέρεται στον αριθμό των κατιόντων που φέρουν 100gr πηλού τα οποία μπορούν να ανταλλάξουν με άλλα κατιοντικά επιφανειοδραστικά μόρια ή αλυσίδες. Οι πιο συνηθισμένοι πηλοί είναι ο μοντμοριλλονίτης (montmorillonite), ο εκτορίτης (hectorite) και ο σαπονίτης (saponite). Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από μεγάλες επιφάνειες αλληλεπίδρασης ( $700 - 800 \text{ m}^2/\text{gr}$  για τον μοντμοριλλονίτη).

Εξαιτίας των σχετικά ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των στρωμάτων του πηλού, είναι δυνατή η παρεμβολή διαφόρων μορίων ακόμη και πολυμερών μεταξύ τους. Η παρουσία των φορτίων στα στρώματα και τις γαλαρίες των πηλών έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζουν πολικό χαρακτήρα ο οποίος ευνοεί την ανάμειξη του πηλού μόνο με υδρόφιλα, πολικά μόρια. Στην περίπτωση που είναι επιθυμητή η ανάμειξη του πηλού με μη πολικά μόρια είναι απαραίτητη η τροποποίηση του υδρόφιλου χαρακτήρα τους και η μετατροπή τους σε οργανόφιλους. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω αντιδράσεων ιοντικής ανταλλαγής των κατιόντων που βρίσκονται στις γαλαρίες ( $\text{Na}^+$  ή  $\text{K}^+$ ) με κατιοντικά επιφανειοδραστικά μόρια (cationic surfactants), όπως οργανικά πρωτοταγή, δευτεροταγή, τριτοταγή και τεταρτοταγή αμμωνιακά ή φωσφορικά κατιόντα. Ποσοτικά η ανταλλαγή αυτή καθορίζεται από την ικανότητα ιοντοανταλλαγής του πηλού (cation exchange

capacity). Η παρουσία των επιφανειοδραστικών μορίων μειώνει την επιφανειακή ενέργεια του πηλού και καθιστά το περιβάλλον μεταξύ των στρωμάτων πιο ευνοϊκό για τα οργανικά πολυμερή. Σε ορισμένες περιπτώσεις οι επιφανειοδραστικές αλυσίδες<sup>13,14,15</sup> φέρουν λειτουργικές ομάδες οι οποίες λειτουργούν είτε ως εκκινητές από τις οποίες μεγαλώνει μία πολυμερική αλυσίδα είτε συμπολυμερίζονται με το προστιθέμενο μονομερές οδηγώντας στην ανάπτυξη προσδεδεμένων στην επιφάνεια αλυσίδων.

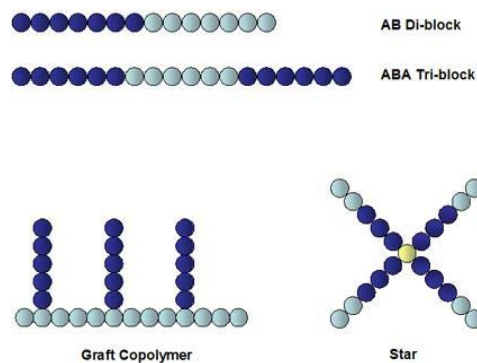
Η εισαγωγή των επιφανειοδραστικών μορίων στις γαλαρίες έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διαστρωματικής απόστασης. Λόγω της παρουσίας του αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια των στρωμάτων, οι φορτισμένες ομάδες των επιφανειοδραστικών μορίων θα βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια των στρωμάτων ενώ οι αλιφατικές ουρές θα απλώνονται μακριά από αυτήν. Η διαστρωματική απόσταση στην οποία ισορροπούν τα στρώματα εξαρτάται από τον αριθμό των επιφανειοδραστικών μορίων που εισάγονται σε αυτά (δηλαδή από την ικανότητα ιοντοανταλλαγής που καθορίζει τον αριθμό των φορτίων στην επιφάνεια του πηλού) και από το μήκος και τη δομή των επιφανειοδραστικών μορίων. Ανάλογα με τη θερμοκρασία, την πυκνότητα και το μήκος τους, οι οργανικές αλυσίδες θεωρήθηκε αρχικά ότι μπορούν να εκτείνονται είτε παράλληλα στην επιφάνεια των στρωμάτων είτε ακτινωτά με πλάγια διευθέτηση, σχηματίζοντας και στις δύο περιπτώσεις μονές ή διπλές στοιβάδες<sup>16,17</sup>. Ωστόσο οι συγκεκριμένες δομές δεν είναι ρεαλιστικές, καθώς με πειράματα φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR spectroscopy) βρέθηκε<sup>18</sup> ότι η δομή των αλιφατικών αλυσίδων ποικίλει και ανάλογα με τις συνθήκες εμφανίζουν συμπεριφορά ρευστού ή στερεού (Σχήμα 1.2). Πιο συγκεκριμένα, όταν ο αριθμός και το μήκος των αλυσίδων είναι μικρός ή όταν η θερμοκρασία αυξάνεται, εμφανίζουν συμπεριφορά ρευστού που οφείλεται στις μικρές ενεργειακές διαφορές των *trans* και *gauche* διαμορφώσεων. Αντίστοιχα οι αλυσίδες μεγαλύτερου μήκους μπορούν να εμφανίσουν θερμικές μεταβάσεις παρόμοιες με αυτές της τήξης ή μεταβάσεις από την υγροκρυσταλλική κατάσταση στην κατάσταση ρευστού κατά την θέρμανση.



**Σχήμα 1.2:** Δομές οργανικά τροποποιημένων πυριτιούχων πηλών όπως προσδιορίστηκαν από πειράματα FTIR (α) μικρού μήκους αλυσίδες, (β) μεσαίου μήκους αλυσίδες και (γ) μεγάλου μήκους αλυσίδες.<sup>18</sup>

## 1.2 ΣΥΣΤΑΔΙΚΑ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ

Συσταδικά συμπολυμερή<sup>19</sup> (block copolymers) ονομάζονται τα πολυμερή που προέρχονται από την χημική ένωση δύο ή περισσότερων διαφορετικών συστάδων, οι οποίες αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες. Ανάλογα με τον αριθμό των συστάδων, τα συσταδικά συμπολυμερή χωρίζονται σε δισυσταδικά (AAABBB), τρισυσταδικά (AAABBBAAA ή AAABBBCCC) κ.λ.π. συμπολυμερή, ενώ κατάλληλη ένωσή τους μπορεί να οδηγήσει σε μη γραμμικές αλυσίδες όπως τα ενοφθαλμισμένα και τα αστεροειδή συσταδικά συμπολυμερή. Η ανάπτυξη αυτών των υλικών ξεκίνησε την δεκαετία του 1950 με την ανακάλυψη του ανιοντικού πολυμερισμού, ο οποίος επέτρεψε την διαδοχική προσθήκη διαφορετικών μονομερών σε ενεργές (living) πολυμερικές αλυσίδες και έδωσε την δυνατότητα σύνθεσης συμπολυμερών με στενή κατανομή μοριακών βαρών ( $I < 1.1$ ). Μερικά παραδείγματα συμπολυμερών φαίνονται στο Σχήμα 1.3.

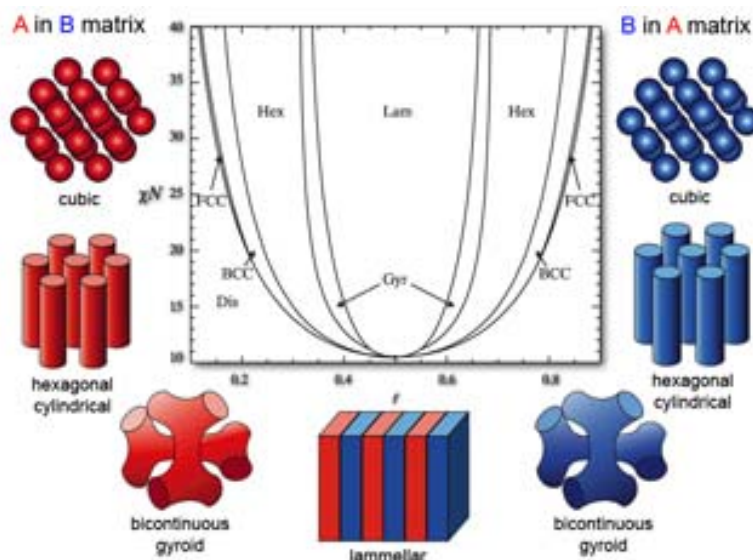


**Σχήμα 1.3:** Σχηματική αναπαράσταση ενός γραμμικού δισυσταδικού (AB Di-block), ενός γραμμικού τρισυσταδικού (ABA Tri-block), ενός ενοφθαλμισμένου (Graft copolymer) και ενός αστεροειδούς (Star) συμπολυμερούς.

Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό των συσταδικών συμπολυμερών είναι η ιδιότητά τους να διαχωρίζονται μικροφασικά μέσω της μετάβασής τους από την κατάσταση αταξίας στην κατάσταση τάξης (order-disorder transition, ODT), λόγω της ασυμβατότητας μεταξύ των διαφορετικών συστάδων που τα αποτελούν. Η κύρια διαφορά αυτών των συστημάτων σε σχέση με τα μείγματα των αντίστοιχων ομοπολυμερών, είναι ότι η σύνδεση μεταξύ των συστάδων τις εμποδίζει να διαχωριστούν μακροφασικά, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό περιοδικών δομών με χαρακτηριστικό μέγεθος της τάξης μεγέθους του μορίου. Το είδος των δομών που σχηματίζονται εξαρτάται από την σύσταση και τη θερμοδυναμική κατάσταση του συμπολυμερούς. Οι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την θερμοδυναμική κατάσταση των συμπολυμερών είναι ο συνολικός βαθμός πολυμερισμού της αλυσίδας  $N$ , ο παράγοντας αλληλεπίδρασης  $\chi$  (Flory-Huggins interaction parameter) μεταξύ των διαφορετικών συστάδων και το κλάσμα όγκου της Α συστάδας,  $f = \frac{N_A}{N}$  ( $f=0$  και  $f=1$  είναι τα καθαρά ομοπολυμερή Β και Α αντίστοιχα). Τα  $N$  και  $f$  καθορίζονται κατά την σύνθεση ενώ το  $\chi$  εξαρτάται από την χημική επιλογή των συστάδων. Η συνηθέστερη έκφραση για το  $\chi$  είναι  $\chi = \frac{\alpha}{T} + \beta$ , όπου  $\alpha > 0$  και  $\beta$  σταθερές οι οποίες προσδιορίζονται πειραματικά ενώ  $T$  είναι η θερμοκρασία.

Ανάλογα με την τιμή που έχει το γινόμενο  $\chi N$ , τα συμπολυμερή μπορεί να βρίσκονται στην περιοχή του ασθενούς διαχωρισμού (weak segregation limit, WSL), του ενδιάμεσου διαχωρισμού (intermediate segregation region, ISR) και του ισχυρού διαχωρισμού (strong segregation limit, SSL)<sup>20</sup>. Η περιοχή του ασθενούς διαχωρισμού καλύπτει την ομογενή περιοχή<sup>21</sup> και σταματάει πριν τη μετάβαση από την κατάσταση αταξίας στην κατάσταση τάξης. Καθώς αυξάνει το  $\chi N$  το σύστημα περνάει στην περιοχή του ενδιάμεσου διαχωρισμού<sup>22,23,24</sup> που χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι οι αλυσίδες αρχίζουν να εκτείνονται χάνοντας τις αδιατάρακτες διαστάσεις τους. Η επιπλέον αύξηση του  $\chi N$  οδηγεί σε πολύ καλά διαχωρισμένες περιοχές που περιλαμβάνουν σχεδόν αποκλειστικά Α ή Β συστάδες και οι οποίες χωρίζονται από καλά καθορισμένες διεπιφάνειες. Στην περιοχή αυτή του ισχυρού διαχωρισμού οι αλυσίδες είναι σημαντικά εκτεταμένες και οι κυριότερες δομές που σχηματίζονται είναι τρεις: οι σφαιρικές, οι κυλινδρικές και οι φυλλώδεις. Οι δύο πρώτες αναφέρονται σε ασύμμετρα συμπολυμερή (οι σφαιρικές εμφανίζονται σε πιο

ασύμμετρα συμπολυμερή απ' ότι οι κυλινδρικές) ενώ οι φυλλώδεις σε συστάσεις γύρω στο  $f=0.5$ . Λίγα χρόνια αργότερα εκτός από τα τρία είδη μικροδομών που αναφέρθηκαν παραπάνω, αναγνωρίστηκε άλλη μία, η οποία αναπτύσσεται σε μια στενή περιοχή συστάσεων ανάμεσα στις συστάσεις για κυλινδρικές και φυλλώδεις δομές, η δισυνεχής γυροειδής (bicontinuous gyroid)<sup>25,26</sup>. Στο Σχήμα 1.4 φαίνεται ένα θεωρητικό διάγραμμα φάσης δισυσταδικού συμπολυμερούς με τις αντίστοιχες δομές που προκύπτουν κατά τον μικροφασικό διαχωρισμό.



**Σχήμα 1.4:** Θεωρητικό διάγραμμα φάσης για δισυσταδικά συμπολυμερή και σχηματική αναπαράσταση των αντίστοιχων δομών που σχηματίζονται στην περιοχή ισχυρού διαχωρισμού.

Τα συσταδικά συμπολυμερή βρίσκουν ένα αρκετά ευρύ φάσμα εφαρμογών, ενδεικτικές των οποίων είναι η χρήση σε πλαστικά υψηλής αντοχής, σε αφρούς, καλλυντικά αλλά και σε πιο εξειδικευμένες εφαρμογές, όπως είναι οι βιοσυμβατοποιητές (biocompatibilizing agents), οι σταθεροποιητές κolloειδών συστημάτων και αιωρημάτων (colloidal stabilization, emulsifying agents) και οι μεμβράνες επιλεκτικής διαπερατότητας. Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση συμπολυμερών ως επιφανειοδραστικών μορίων σε πηλούς<sup>7</sup>. Έτσι λοιπόν, συσταδικά ή ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή στα οποία η μια συστάδα είναι συμβατή με την επιφάνεια του πηλού και η άλλη με κάποιο πολυμερές, μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά την αναμειξιμότητα του πολυμερούς με τον πηλό αυτό.

### 1.3 ΔΟΜΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η ανάμειξη πολυμερών ή μονομερών τα οποία στην συνέχεια πολυμερίζονται, με πολυστρωματικούς πυριτιούχους πηλούς μπορεί να οδηγήσει σε τρεις διαφορετικές δομές νανοσύνθετων υλικών ανάλογα με τις αλληλεπιδράσεις των φύλλων του πηλού με την πολυμερική μήτρα (Σχήμα 1.5)<sup>1,3</sup>. Έτσι λοιπόν, όταν οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι μη ευνοϊκές, τα υλικά εμφανίζουν φασικά διαχωρισμένη δομή (phase-separated). Στην περίπτωση αυτή το πολυμερές είναι διαχωρισμένο από τον πηλό και ορισμένες φορές αυτός ο διαχωρισμός είναι ορατός ακόμη και μακροσκοπικά. Τα σύνθετα αυτά υλικά εμφανίζουν συνήθως ιδιότητες παραπλήσιες με αυτές του πολυμερούς. Όταν οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-πηλού είναι ευνοϊκές, αλυσίδες του πολυμερούς έχουν την δυνατότητα να εισαχθούν ανάμεσα στα στρώματα του πηλού και το νανοσύνθετο υλικό που προκύπτει εμφανίζει δομή παρεμβολής (intercalated). Στην περίπτωση αυτή, έχουμε αύξηση της χαρακτηριστικής διαστρωματικής απόστασης του ανόργανου υλικού καθώς έχουμε τον σχηματισμό λεπτών πολυμερικών υμενίων πάχους 0.8-2nm μεταξύ των στρωμάτων. Στην περίπτωση τέλος που οι αλληλεπιδράσεις είναι πάρα πολύ ευνοϊκές, ο πηλός χάνει την παράλληλη διεύθυνση των στρωμάτων του τα οποία διασπείρονται πλήρως μέσα στην πολυμερική μήτρα. Η δομή αυτή ονομάζεται διεσπαρμένη δομή (exfoliated ή delaminated). Τα υλικά δομής παρεμβολής και κυρίως τα υλικά διεσπαρμένης δομής εμφανίζουν ιδιότητες πολύ βελτιωμένες σε σχέση με αυτές του πολυμερούς.

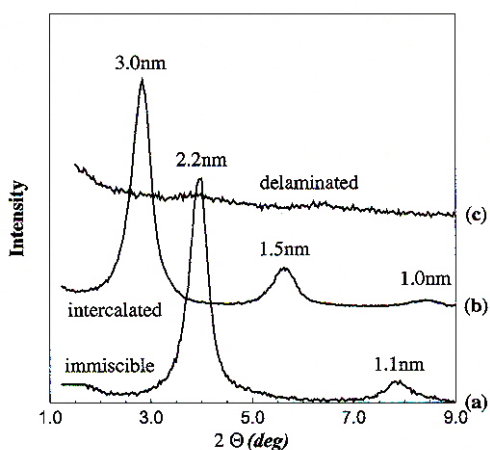


**Σχήμα 1.5:** Αναπαράσταση των τριών διαφορετικών δομών που εμφανίζουν τα νανοσύνθετα υλικά πολυμερών/πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών: (α) φασικά διαχωρισμένη, (β) δομή παρεμβολής και (γ) διεσπαρμένη δομή.

Ο χαρακτηρισμός της δομής των υλικών αυτών γίνεται κυρίως με περίθλαση ακτίνων X (XRD) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)<sup>1</sup>. Στην περίπτωση των φασικά διαχωρισμένων σύνθετων υλικών η κύρια κορυφή περίθλασης βρίσκεται

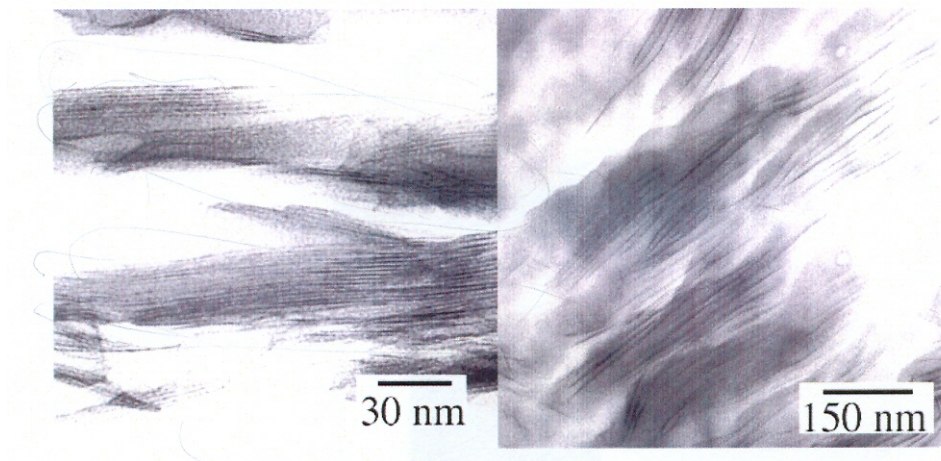


στην ίδια γωνία με αυτή του πηλού οπότε από τον νόμο του Bragg συνεπάγεται ότι η διαστρωματική απόσταση του νανοσύνθετου υλικού είναι ίδια με αυτή του αρχικού πηλού (υδρόφιλου ή οργανόφιλου). Όταν το υλικό εμφανίζει δομή παρεμβολής, οι αλυσίδες του πολυμερούς παρεμβάλλονται μεταξύ των στρωμάτων του πηλού και η διαστρωματική απόσταση είναι μεγαλύτερη από αυτή του αρχικού πηλού. Αυτό εμφανίζεται ως μία μετατόπιση της κύριας κορυφής περίθλασης του πηλού σε μικρότερες γωνίες. Στην περίπτωση των υλικών με διεσπαρμένη δομή, λόγω της απουσίας της παράλληλης διεύθετης των στρωμάτων του πηλού η κύρια κορυφή περίθλασης του υλικού εξαφανίζεται. Στο Σχήμα 1.6 φαίνονται χαρακτηριστικές καμπύλες περίθλασης ακτίνων X που αντιστοιχούν στις τρεις δομές που εμφανίζονται σε συστήματα πολυμερούς/πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών.



**Σχήμα 1.6:** Τυπικές καμπύλες XRD για νανοσύνθετα υλικά πολυμερών/πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών: (α) φασικά διαχωρισμένο υλικό, (β) υλικό με δομή παρεμβολής και (γ) υλικό διεσπαρμένης δομής.

Ορισμένες φορές η απουσία κορυφής στα διαγράμματα περίθλασης μπορεί να μην οφείλεται στη διεσπαρμένη δομή αλλά σε περιορισμούς της τεχνικής (δεν μπορεί να ανιχνευτεί διαστρωματική απόσταση μεγαλύτερη από 80Å) ή σε έλλειψη συμφωνίας στην δομή των στρωμάτων του πηλού. Σε αυτές τις περιπτώσεις είναι αναγκαία η χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) η οποία όμως μόνο ποιοτικές πληροφορίες μπορεί να δώσει για την δομή του υλικού (Σχήμα 1.7). Εντούτοις επιτρέπει το χαρακτηρισμό υλικών που εμφανίζουν ένα μείγμα δομής παρεμβολής και διεσπαρμένης δομής, το οποίο δεν μπορεί να αποδειχθεί με XRD.



**Σχήμα 1.7:** Εικόνες TEM νανοσύνθετων υλικών πολυμερών/πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών με δομή παρεμβολής (αριστερά) και διεσπαρμένη δομή (δεξιά). Οι λευκές περιοχές οφείλονται στο πολυμερές και οι σκοτεινές στον πηλό.

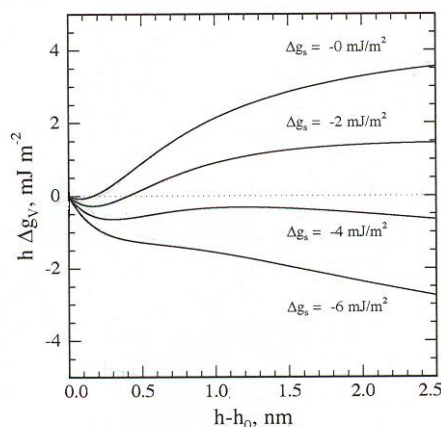
Όπως προαναφέρθηκε, η δομή ισορροπίας των νανοσύνθετων υλικών πολυμερών/πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών καθορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας του πηλού και του πολυμερούς. Στις αλληλεπιδράσεις αυτές σημαντικό ρόλο παίζει η φύση του πολυμερούς (πολικός ή μη πολικός χαρακτήρας) και το επιφανειακό φορτίο των στρωμάτων του πηλού. Στην περίπτωση που ο πηλός είναι οργανικά τροποποιημένος, το μήκος και η δομή των επιφανειοδραστικών αλυσίδων θα καθορίσει σε μεγάλο βαθμό τις αλληλεπιδράσεις και την τελική δομή του υλικού.

Ο φυσικός μοντμοριλλονίτης μπορεί να αλληλεπιδράσει με τρεις διαφορετικούς τρόπους<sup>27</sup> με τα οργανικά μόρια με τα οποία θα αναμειχθεί: (α) ιοντική ανταλλαγή, όπως συμβαίνει με τις κατιοντικές αλυσίδες αλκυλαμμωνιακών αλάτων που οδηγούν στους οργανικά τροποποιημένους πηλούς, (β) αντιδράσεις ιόντος - διπόλου, όπου τα επιφανειακά φορτία αντιδρούν με οργανικά μόρια που εμφανίζουν διπολική ροπή και (γ) αντιδράσεις διπόλου – διπόλου, στις οποίες εντάσσονται και τα μόρια που σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου. Επομένως η διπολική ροπή ενός υλικού θα καθορίσει τις αλληλεπιδράσεις του με τον φυσικό μοντμοριλλονίτη<sup>27</sup>. Όσο μεγαλύτερη είναι η διπολική ροπή τόσο ευνοϊκότερες είναι οι αλληλεπιδράσεις και τόσο καλύτερη είναι η παρεμβολή του υλικού. Αυτό μπορεί να οδηγήσει από φασικό διαχωρισμό όπως γίνεται με το μη πολικό στυρένιο μέχρι και την πλήρη διασπορά των φύλλων του πηλού όπως συμβαίνει με το ισχυρά πολωμένο νερό.

Για την εξήγηση των αλληλεπιδράσεων παρεμβολής ενός πολυμερούς ανάμεσα στα στρώματα οργανικά τροποποιημένου πηλού έχει αναπτυχθεί ένα θεωρητικό μοντέλο μέσου πεδίου (lattice based mean field theory)<sup>28</sup>. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η παρεμβολή του πολυμερούς ανάμεσα στα στρώματα του πηλού καθορίζεται από τον συνδυασμό ενθαλπικών και εντροπικών παραγόντων. Προκειμένου να επιτευχθεί η παρεμβολή του πολυμερούς, η συνολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ( $\Delta G$ ) πρέπει να είναι αρνητική:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

Ο περιορισμός του πολυμερούς ανάμεσα στα στρώματα του ανόργανου υλικού συνεπάγεται την μείωση της συνολικής εντροπίας των πολυμερικών αλυσίδων. Ταυτόχρονα αυξάνεται η εντροπία των επιφανειοδραστικών αλυσίδων λόγω της αυξημένης ελευθερίας κίνησης που αποκτούν από την απομάκρυνση των φύλλων του πηλού. Η αύξηση αυτή της εντροπίας των surfactants είναι μεγαλύτερη όσο αυξάνει το μήκος τους<sup>29</sup>. Έτσι λοιπόν, η εντροπική κύρωση (entropic penalty) του περιορισμού του πολυμερούς μειώνεται από την αύξηση της εντροπίας των surfactants και σε ορισμένες περιπτώσεις η αύξηση αυτή αντισταθμίζει την αντίστοιχη μείωση της εντροπίας του πολυμερούς. Όμως από την Σχέση 1.1 είναι φανερό ότι εκτός από τη μεταβολή της εντροπίας ( $\Delta S$ ), σημαντικό ρόλο στην ανάμειξη των υλικών παίζει και η μεταβολή της ενθαλπίας ( $\Delta H$ ) η οποία καθορίζεται από τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις και η οποία είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που καθορίζει την τελική δομή του νανοσύνθετου υλικού. Αν οι αλληλεπιδράσεις του πολυμερούς με την επιφάνεια του πηλού είναι πολύ ευνοϊκές τότε παρατηρείται διασπορά των στρωμάτων του πηλού στην πολυμερική μήτρα (exfoliation). Τα παραπάνω απεικονίζονται καθαρά στο Σχήμα 1.8 όπου φαίνεται η αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας με την αύξηση της διαστρωματικής απόστασης για διαφορετικές τιμές χημικής συγγένειας πολυμερούς – πηλού.



**Σχήμα 1.8:** Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας συναρτήσει της αλλαγής της διαστρωματικής απόστασης για διαφορετικές χημικές συγγένειες της επιφάνειας με το πολυμερές:  $\Delta g_s = 0, -2, -4$  και  $-6 \text{ mJ/m}^2$ .

Παρατηρούμε ότι για χαμηλή χημική συγγένεια ( $\Delta g_s = 0$ ) η ελεύθερη ενέργεια αυξάνεται συνεχώς με τη διαστρωματική απόσταση (εμφανίζει ελάχιστο σε  $h-h_0 = 0$ ) άρα το υλικό είναι φασικά διαχωρισμένο, ενώ σε ενδιάμεσες χημικές συγγένειες ( $\Delta g_s = -2, -4$ ) παρατηρούμε ένα ελάχιστο στην ελεύθερη ενέργεια σε συγκεκριμένες διαστρωματικές αποστάσεις οι οποίες αντιστοιχούν στις αποστάσεις των δομών παρεμβολής σε ισορροπία που προκύπτουν από την ανάμειξη πηλού-πολυμερούς. Τέλος για υψηλές τιμές χημικής συγγένειας ( $\Delta g_s = -6 \text{ mJ/m}^2$ ) του πολυμερούς με την επιφάνεια του πηλού, η ελεύθερη ενέργεια δεν εμφανίζει ελάχιστο (εμφανίζει ελάχιστο σε  $h-h_0 \rightarrow \infty$ ) για καμία διαστρωματική απόσταση και επομένως το υλικό έχει διεσπαρμένη δομή.

## 1.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ

Η επίτευξη των παραπάνω δομών των σύνθετων υλικών πολυμερών/πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών επιτυγχάνεται με τρεις διαφορετικούς τρόπους παρασκευής<sup>30,3</sup>:

### **Μέθοδος παρεμβολής τήγματος πολυμερούς (polymer melt intercalation method)**

Στην μέθοδο αυτή μείγμα πολυμερούς και πηλού θερμαίνονται υπό κενό (θερμική ανόπτηση) σε θερμοκρασία πάνω από την θερμοκρασία ροής του

πολυμερούς (θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης στην περίπτωση άμορφου πολυμερούς ή την θερμοκρασία τήξης για ημικρυσταλλικό πολυμερές)<sup>31</sup>. Η διαδικασία αυτή μπορεί να γίνει είτε υπό μηχανική ανάμειξη είτε στατικά. Κατά την διάρκεια της θερμικής ανόπτησης οι πολυμερικές αλυσίδες διαχέονται και παρεμβάλλονται ανάμεσα στα στρώματα του ανόργανου υλικού. Στην περίπτωση που η ανάμειξη υποβοηθάται μηχανικά, αυτό που γίνεται είναι η επιτάχυνση της κινητικής της παρεμβολής που από μερικές ώρες (στην στατική περίπτωση) μπορεί να επιτευχθεί σε μερικά λεπτά.

### ***Μέθοδος διαλύματος (solution method)***

Στην μέθοδο αυτή η ανάμειξη του πολυμερούς και του ανόργανου υλικού γίνεται με την βοήθεια κατάλληλου διαλύτη<sup>32</sup>. Το πολυμερές πρέπει να είναι ευδιάλυτο στον διαλύτη αυτό και παράλληλα τα στρώματα του πυριτιούχου πηλού να έχουν την ικανότητα διασποράς σε αυτόν. Τα δύο διαλύματα αναμειγνύονται και στην συνέχεια εξατμίζοντας τον διαλύτη τα ανόργανα στρώματα διευθετούνται με ή χωρίς τις πολυμερικές αλυσίδες ανάμεσά τους, ανάλογα με τις αλληλεπιδράσεις που επικρατούν, διαμορφώνοντας με αυτόν τον τρόπο την τελική δομή του υλικού.

### ***Μέθοδος πολυμερισμού παρουσία πηλού (in situ polymerization)***

Στην μέθοδο αυτή τα στρώματα του πηλού διασπείρονται στο υγρό μονομερές ή σε διάλυμα του μονομερούς και ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα παρουσία των φύλλων του πηλού. Η έναρξη του πολυμερισμού γίνεται με την προσθήκη κατάλληλου εκκινητή ο οποίος ενεργοποιείται με ακτινοβολία ή θέρμανση. Η μέθοδος αυτή επηρεάζει τα μοριακά χαρακτηριστικά του πολυμερούς.<sup>15,27</sup>

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος παρεμβολής τήγματος πολυμερούς στην οποία η θερμική ανόπτηση έγινε στατικά.

## **1.5 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

Ανάλογα με το ανόργανο υλικό και το αντίστοιχο πολυμερές που χρησιμοποιείται, προκύπτει ένας τεράστιος αριθμός νανοσύνθετων υλικών. Στο σημείο αυτό αναφέρονται ενδεικτικές μελέτες που έχουν γίνει σε συστήματα

πηλού/πολυμερούς τα οποία σχετίζονται άμεσα με το σύστημα που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία.

### 1.5.1 Πολυστρωματικοί Πυριτιούχοι Πηλοί - Πολυστυρένιο (PS)

Το συγκεκριμένο σύστημα έχει μελετηθεί σε παλαιότερη εργασία<sup>15</sup> και έχει αποδειχθεί ότι δίνει υλικά με φασικά διαχωρισμένη δομή καθώς οι αλληλεπιδράσεις του υδρόφοβου πολυστυρενίου με τον υδρόφιλο φυσικό μοντμοριλλονίτη είναι μη ευνοϊκές. Αντίθετα όταν αναμειγνύεται με πηλούς οι οποίοι έχουν τροποποιηθεί ώστε να γίνουν οργανόφιλοι δίνει δομή παρεμβολής με διαστρωματικές αποστάσεις που εξαρτώνται μόνο από τα επιφανειοδραστικά μόρια<sup>15</sup> και όχι από την σύσταση του νανοσύνθετου υλικού.

### 1.5.2 Μοντμοριλλονίτης ( $\text{Na}^+$ ) – Πολυαιθυλενοξειδίο (PEO)

Το πολυαιθυλενοξειδίο είναι ένα πολυμερές το οποίο λόγω της πολικότητάς του έχει την δυνατότητα να αλληλεπιδρά ευνοϊκά με τον φυσικό μοντμοριλλονίτη.

Το συγκεκριμένο σύστημα έχει μελετηθεί με την βοήθεια προσομοιώσεων σε υπολογιστή (computer simulations) προκειμένου να αποσαφηνιστεί η διαμόρφωση των πολυμερικών αλυσίδων που βρίσκονται μεταξύ των στρωμάτων του ανόργανου υλικού. Με βάση τις προσομοιώσεις αυτές, οι αλυσίδες του πολυμερούς εισέρχονται στις γαλαρίες δημιουργώντας δύο στρώματα (bilayer) με πάχος περίπου ίσο με το πλάτος μιας αλυσίδας PEO, το καθένα ( $\sim 4\text{\AA}$ )<sup>33</sup>. Τα πολυμερικά αυτά στρώματα φαίνεται να είναι προσανατολισμένα παράλληλα με τις ανόργανες επιφάνειες ενώ δεν εμφανίζουν συγκεκριμένη δομή (disordered/liquid-like). Τα κατιόντα που υπάρχουν μέσα στις γαλαρίες εντοπίζονται κοντά στην ανόργανη επιφάνεια, ενώ στην περίπτωση του ένυδρου πηλού ένα σημαντικό ποσοστό κατιόντων υπάρχει και στο κέντρο των γαλαριών δημιουργώντας δύο διάχυτα στρώματα μέσα στο bilayer του πολυμερούς. Το νερό που υπάρχει μέσα στις γαλαρίες συσσωρεύεται γύρω από τα κατιόντα δημιουργώντας ένδρα κελύφη (hydration shells). Η παρουσία των κατιόντων και των ένυδρων κελυφών τους σε συνδυασμό με τον ισχυρό χωρικό περιορισμό είναι και ο βασικός λόγος που το bilayer του πολυμερούς στερείται δομής καθώς δρουν σαν εμπόδια που δεν αφήνουν τους δεσμούς C-C-O του PEO να προσανατολιστούν κάθετα στην ανόργανη επιφάνεια. Τα κατιόντα είναι κυρίως συναρμοσμένα προς τα οξυγόνα των μορίων νερού που τα περιβάλλουν και σε

μικρότερο βαθμό προς τα οξυγόνα της ανόργανης επιφάνειας αλλά καθόλου προς τα οξυγόνα του πολυμερούς καθώς τα ένυδρα κελύφη δεν επιτρέπουν μια τέτοια συναρμογή. Έτσι λοιπόν, η διαμόρφωση του πολυμερούς είναι παράλληλη στις πυριτιούχες επιφάνειες.

Οι παραπάνω θεωρητικές μελέτες αποδείχθηκαν και πειραματικά μελετώντας την επίδραση που έχει το φορτίο του πηλού στην παρεμβολή του πολυμερούς<sup>34</sup>. Στην μελέτη αυτή παρατηρήθηκε ότι αυξάνοντας σταδιακά το φορτίο του πηλού, που σημαίνει περισσότερα κατιόντα ανάμεσα στα στρώματα, η διαστρωματική απόσταση και το ποσοστό του παρεμβαλλόμενου πολυμερούς στον πηλό αρχικά αυξάνει φτάνοντας ένα μέγιστο και στην συνέχεια μειώνεται. Αντίθετα το ποσοστό του νερού που δημιουργεί τα ένυδρα κελύφη γύρω από τα κατιόντα συνεχώς αυξάνεται. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει και πειραματικά ότι το πολυμερές δεν αλληλεπιδρά με τα κατιόντα γιατί στην αντίθετη περίπτωση, η διαστρωματική απόσταση και το ποσοστό του παρεμβαλλόμενου πολυμερούς θα έπρεπε συνεχώς να αυξάνεται. Ως συνέχεια του παραπάνω μηχανισμού, θεωρήθηκε ότι με την παρεμβολή των πολυμερικών αλυσίδων αποβάλλεται από την γαλαρία το μεγαλύτερο μέρος του νερού ενώ όσο απομένει δημιουργεί τα ένυδρα κελιά γύρω από τα κατιόντα τα οποία αποτελούν και το μοναδικό ισχυρά υδρόφιλο μέρος μέσα στον πηλό<sup>35,36,37</sup>. Από την άλλη πλευρά, το PEO που είναι πιο υδρόφοβο από το νερό συναρμόζεται και αλληλεπιδρά με τις Si-O ομάδες της επιφάνειας. Στην περίπτωση του μεγάλου φορτίου του πηλού, τα κατιόντα που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια (μαζί με το νερό γύρω τους) αποκρύπτουν τις Si-O ομάδες της επιφάνειας και η παρεμβολή του PEO εμποδίζεται μερικώς. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της διαστρωματικής απόστασης.

Ο παραπάνω μηχανισμός είναι ο πιο αποδεκτός για τον τρόπο παρεμβολής του PEO στον πηλό, ωστόσο υπάρχουν και παραλλαγές αυτού οι οποίες διαφοροποιούνται όσον αφορά την θέση των κατιόντων και την δομή των πολυμερικών στρωμάτων. Έτσι λοιπόν, υπάρχει μοντέλο βασισμένο σε πειραματικά αποτελέσματα που θεωρεί ότι το PEO μέσα στην γαλαρία έχει δομή έλικας και τα κατιόντα εντοπίζονται στο κέντρο αυτής της έλικας, προσανατολισμένα προς τα άτομα οξυγόνου του PEO τα οποία δημιουργούν γύρω τους ένα «στέμμα»<sup>38</sup>. Το συγκεκριμένο μοντέλο δεν υποστηρίζεται από πρόσφατες μετρήσεις NMR<sup>39</sup> ενώ και η ελικοειδής δομή του PEO δεν θα ευνοούσε την πλήρη παρεμβολή του στον πηλό. Υπάρχει επίσης μια διαφορετική υπόθεση βασισμένη σε πειράματα IR και NMR που θεωρεί ότι οι πολυμερικές αλυσίδες οργανώνονται σε δύο εκτεταμένα all-trans

στρώματα παράλληλα στην πυριτιούχα επιφάνεια ενώ τα κατιόντα και πάλι εντοπίζονται στο κέντρο της γαλαρίας συναρμοσμένα προς τα οξυγόνα του PEO<sup>40</sup>. Αυτή η υψηλής τάξης δομή δεν θεωρείται πιθανή κυρίως λόγω ενεργειακών περιορισμών.

Τέλος, στα συγκεκριμένα συστήματα έχει μελετηθεί διεξοδικά η κρυστάλλωση του PEO παρουσία του πηλού. Με πειράματα οπτικής μικροσκοπίας<sup>41,42</sup> έχει παρατηρηθεί ότι ενώ οι κρυσταλλίτες του PEO είναι σφαιρικοί με παρόμοιο μέγεθος, με την παρουσία του πηλού μικραίνουν σε μέγεθος και τα σχήματά τους γίνονται ανισότροπα. Στην πραγματικότητα, η παρουσία του πηλού αυξάνει την κινητική κρυστάλλωσης (λόγω πυρηνοποίησης) και ταυτόχρονα μειώνει τον ρυθμό ανάπτυξης των σφαιρουλιτών. Αποτέλεσμα όλων αυτών είναι η παρουσία πολλών και μικρών κρυστάλλων PEO. Όσον αφορά το PEO που βρίσκεται ανάμεσα στα φύλλα του πηλού, έχει αποδειχθεί πειραματικά με μετρήσεις XRD<sup>8</sup> και DSC<sup>43</sup> ότι δεν κρυσταλλώνει, καθώς η κρυστάλλωσή του παρεμποδίζεται από τον ισχυρό χωρικό περιορισμό. Αυτό το γεγονός βρίσκει εφαρμογή κυρίως στις μπαταρίες. Όπως είναι γνωστό, το PEO εμφανίζει πολύ καλή αγωγιμότητα η οποία όμως μειώνεται αρκετές τάξεις μεγέθους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος λόγω της κρυστάλλωσής του. Με την χρήση του νανοσύνθετου υλικού PEO/πηλού για την αποφυγή της κρυστάλλωσής του, η αγωγιμότητα εμφανίζει μια μικρή μόνο εξάρτηση από την θερμοκρασία.

### 1.5.3 Πυριτιούχοι Πηλοί – Συσταδικά Συμπολυμερή

Μέχρι σήμερα λίγα μόνο συστήματα πηλού με συσταδικά συμπολυμερή έχουν μελετηθεί και όλα αναφέρονται σε περιπτώσεις που μόνο η μία συστάδα του πολυμερούς αλληλεπιδρά ευνοϊκά με τις επιφάνειες του πηλού.

Έτσι λοιπόν, μελετήθηκε σύστημα αποτελούμενο από λαπονίτη και συσταδικό συμπολυμερές πολυαιθυλενοξειδίου-*b*-πολυισοπρενίου (PEO-*b*-PI)<sup>44</sup> και η μελέτη έδειξε ότι μόνο το PEO παρεμβάλλεται ανάμεσα στα φύλλα του πηλού παίρνοντας μια επίπεδη zig-zag διαμόρφωση, ενώ το PI μένει απ' έξω δημιουργώντας πολυμερικά μαλλιά γύρω από τα ανόργανα στρώματα (hairy plates).

Ένα άλλο σύστημα που έχει μελετηθεί είναι το δυσυσταδικό συμπολυμερές πολυστυρενίου-*b*-πολυισοπρενίου (PS-*b*-PI) με οργανικά τροποποιημένο φθοροεκτορίτη<sup>45</sup>, στο οποίο μετρήσεις XRD έδειξαν ότι ολόκληρο το συμπολυμερές



παρεμβάλλεται ανάμεσα στα φύλλα του πηλού παρόλο που μόνο το PS είναι συμβατό με τον συγκεκριμένο πηλό. Μάλιστα θεωρήθηκε ότι οι συστάδες του PS βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του πηλού, ενώ οι συστάδες του PI εντοπίζονται στο κέντρο της γαλαρίας. Επίσης παρατηρήθηκε ότι στο συγκεκριμένο σύστημα, καθώς αυξάνει το ποσοστό του PI η παρεμβολή γίνεται πιο γρήγορη αφού μειώνεται το  $T_g$  του συμπολυμερούς.

#### 1.5.4 Πυριτιούχοι Πηλοί – PEO-*b*-PS

Οι λίγες μελέτες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα και αφορούν την παρεμβολή του συμπολυμερούς πολυαιθυλενοξειδίου-*b*-πολυστυρενίου σε υδρόφιλους πηλούς, έχουν καταλήξει σε διαφορετικά και αντικρουόμενα συμπεράσματα.

Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η παρεμβολή PEO-*b*-PS σε μοντμοριλλονίτη<sup>46</sup> και βρέθηκε ότι η τελική δομή του υλικού εξαρτάται από την σύσταση του συμπολυμερούς. Όταν η συμβατή με τον πηλό συστάδα (PEO) είναι μεγαλύτερη το υλικό έχει δομή παρεμβολής ενώ όταν η μη συμβατή συστάδα (PS) είναι μεγαλύτερη το υλικό έχει μερικώς διεσπαρμένη δομή. Μάλιστα βρέθηκε ότι η διασπορά αυτή βελτιώνεται καθώς προστίθεται ομοπολυμερές PS. Τα συμπεράσματα αυτά βασίζονται σε μετρήσεις XRD και DSC.

Σε μελέτη παρόμοιου συμπολυμερούς με εκτορίτη<sup>47</sup>, βρέθηκε ότι μόνο η συστάδα του PEO εισέρχεται ανάμεσα στις γαλαρίες ενώ η συστάδα του PS μένει απ' έξω «φράσσοντας» την είσοδο για άλλες αλυσίδες. Επίσης ένα ποσοστό της συστάδας του PEO μένει έξω από τον πηλό και το ποσοστό αυτό αυξάνει καθώς αυξάνει το μήκος της συστάδας του PS στο συμπολυμερές. Τα συμπεράσματα αυτά προέκυψαν με μετρήσεις NMR στερεάς κατάστασης, όπου ερευνήθηκαν οι τυχόν αλληλεπιδράσεις του PS με την επιφάνεια του πηλού αλλά και η ύπαρξη μη περιορισμένου PEO.

Παρόλα αυτά και στις δύο περιπτώσεις οι αποδείξεις στις οποίες στηρίζονται τα παραπάνω συμπεράσματα δεν είναι ισχυρές. Στην πρώτη περίπτωση η χαμηλή ένταση του φάσματος XRD δεν αποτελεί απόδειξη διεσπαρμένης δομής αλλά ούτε και η χρήση DSC μπορεί να την αποδείξει. Στην δεύτερη περίπτωση η απουσία αλληλεπιδράσεων μεταξύ PS και ανόργανης επιφάνειας μπορεί απλά να σημαίνει ότι το PS βρίσκεται εντοπισμένο στο κέντρο της γαλαρίας μακριά από τον πηλό.

## 1.6 ΠΑΡΟΥΣΑ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση και η μελέτη της δομής και των αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται σε συστήματα δισυσταδικών συμπολυμερών PEO-*b*-PS με μοντμοριλλονίτη  $\text{Na}^+$ . Η μελέτη έγινε σαν συνάρτηση του μοριακού βάρους και της σύστασης του συμπολυμερούς ώστε να μεταβάλλεται συστηματικά το μέγεθος του μέρους του συμπολυμερούς που αλληλεπιδρά ευνοϊκά με το ανόργανο υλικό (το PEO δίνει δομή παρεμβολής σε τέτοια συστήματα ενώ το PS φασικά διαχωρισμένη δομή) σε σχέση με αυτό που διαχωρίζεται.

Η σύνθεση των συμπολυμερών έγινε με ελεγχόμενο πολυμερισμό ελευθέρων ριζών (ATRP) ενώ ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους και της πολυδιασποράς τους έγινε με την χρήση Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) και Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR). Επίσης τα συμπολυμερή χαρακτηρίστηκαν ως προς τις θερμικές τους ιδιότητες με την βοήθεια Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) ενώ μελετήθηκε η θερμοδυναμική τους κατάσταση με Σκέδαση Ακτίνων X σε Μικρές Γωνίες.

Για την παρασκευή των νανοσύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος παρεμβολής τήγματος πολυμερούς. Στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε Περίθλαση Ακτίνων X (XRD) για την μελέτη της δομής τους και για την εύρεση της διαστρωματικής τους απόστασης. Βρέθηκε ότι η δομή που εμφανίζουν τα νανοϋβρίδια είναι δομή παρεμβολής με διαστρωματικές αποστάσεις που μοιάζουν με αυτές που εμφανίζει το ομοπολυμερές PEO όταν αναμειγνύεται με το ίδιο ανόργανο υλικό και φαίνεται ότι ο λόγος που καθορίζει την τελική δομή σε όλες τις περιπτώσεις είναι η σύσταση PEO ως προς  $\text{Na}^+$ . Για να ερευνηθεί ο ρόλος που παίζει η συστάδα του PS σε όλη την διαδικασία μελετήθηκαν οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στις συστάδες του συμπολυμερούς και της ανόργανης επιφάνειας με την βοήθεια Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (IR).

Τέλος, μελετήθηκε ο φθορισμός της συστάδας του πολυστυρενίου και η επίδραση που έχει σε αυτόν η θέση του πολυστυρενίου στο σύστημα. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τον σκοπό αυτό είναι η Φθορισμομετρία (Fluorescence) η οποία έδειξε ότι ο εγγενής φθορισμός του πολυστυρενίου χάνεται όταν αυτό βρίσκεται περιορισμένο μεταξύ των στρωμάτων του ανόργανου υλικού. Στην περίπτωση των

νανοσύνθετων υλικών Na<sup>+</sup>/PEO-*b*-PS ο φθορισμός του PS είναι μετρήσιμος, γεγονός που αποδεικνύει ότι η συστάδα του PS βρίσκεται έξω από τις γαλαρίες.

## 1.7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias: *Advances in Polymer Science* **1999**, 118, 108.
2. Z. Yu, Z. Zhu, S.Q. Wang: *Polymer* **2005**, 46, 3006.
3. M. Alexandre, P. Dubois: *Materials Science and Engineering* **2000**, 28, 1.
4. D. Schmit, D. Shah, E.P. Giannelis: *Solid State & Materials Science* **2002**, 6, 205.
5. X. Fu, S. Qutubuddin: *Polymer* **2001**, 42, 807.
6. E.P. Giannelis: *Appl. Organometal. Chem.* **1998**, 12, 675.
7. H. Fischer: *Materials Science and Engineering C* **2003**, 23, 763.
8. M.M. Elmahdy, K. Chrissopoulou, A. Afratis, G. Floudas, S.H. Anastasiadis: *Macromolecules* **2006**, 39, 5170.
9. K. Chrissopoulou, S.H. Anastasiadis, E.P. Giannelis, B. Frick: *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 144910.
10. S.H. Anastasiadis, K. Karatasos, G. Vlachos, E. Manias, E.P. Giannelis: *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 915.
11. S.D. Burnside, E.P. Giannelis: *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1597.
12. Brindley S.W., *Crystal Structure of Clay Minerals and their X-ray Diffraction*, Brown G eds, London, **1980**.
13. P.B. Messersmith, E.P. Giannelis: *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1719.
14. P.B. Messersmith, E.P. Giannelis: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1995**, 33, 1047.
15. F.K. Krasanakis, K. Chrissopoulou, M. Vamvakaki: *in preparation*.
16. A. Weiss: *Angew Chem.* **1963**, 2, 134.
17. G. Lagaly: *Angew Chem.* **1976**, 15, 575.
18. R.A. Vaia, R.K. Teukolsky, E.P. Giannelis: *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1017.
19. Hamley I.W., *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, **1998**.
20. G.H. Fredrickson, F.S. Bates: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1996**, 26, 503.
21. L. Leibler: *Macromolecules* **1980**, 13, 1602.
22. G. Hadziioanou, A. Scoulios: *Macromolecules* **1982**, 15, 258.

23. J. Melekevitiz, M. Muthukumar: *Macromolecules* **1991**, 24, 4199.
24. K. Almdal, J.H. Rosedale, F.S. Bates, G.D. Wignall, G.H. Fredrickson: *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 1112.
25. M.F. Schulz, F.S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen: *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 73, 86.
26. D.A. Hajduk, P.E. Harper, S.M. Gruner, C.C. Honeker, G. Kim, E.L. Thomas, L.J. Fetters: *Macromolecules* **1994**, 27, 4063.
27. Y.S. Choi, H.T. Ham, I. J. Chung: *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2522.
28. R.A. Vaia, E.P. Giannelis: *Macromolecules* **1995**, 30, 7990.
29. A.C. Balazs, C. Singh, E. Zhulina: *Macromolecules* **1998**, 31, 8370.
30. M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino: *Macrom. Mater. Eng.* **2000**, 279, 1.
31. V. Mehrotra, E.P. Giannelis: *Solid State Commun.* **1991**, 77, 155.
32. Z. Shen, G.P. Simon, Y.B. Cheng: *Polymer* **2002**, 43, 4251.
33. E. Hackett, E. Manias, E.P. Giannelis: *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2161.
34. J. Bujdak, E. Hackett, E.P. Giannelis: *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2168.
35. G. Sposito, R. Prost: *Chem. Rev.* **1982**, 82, 571.
36. F.C. Chang, N.T. Skipper, G. Sposito: *Langmuir* **1997**, 13, 2074.
37. R. Prost, T. Koutit, A. Benchara, E. Huard: *Clays Clay Miner.* **1998**, 46, 117.
38. P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky: *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1395.
39. S. Wong, R.A. Vaia, E.P. Giannelis, D.B. Zax: *Solid State Ionics* **1996**, 86, 547.
40. J. Wu, M.M. Lerner: *Chem. Mater.* **1993**, 5, 835.
41. K.E. Strawhecker, E. Manias: *Chem. Mater.* **2003**, 15, 844.
42. K. Crissopoulou, H. Lapananou, E. Pavlopoulou, S. H. Anastasiadis in preparation
43. R.A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawiec, L.G. Scanlon, E.P. Giannelis: *Adv. Mater.* **1995**, 7, No.2.
44. D. Gournis, G. Floudas: *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1686.
45. H. Chen, D.F. Schmidt, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, Y. Zhang, U. Wiesner, E. P. Giannelis: *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2003**, 41, 3264.
46. H.R. Fischer, L.H. Gielgens, T.P.M. Koster: *Acta Polym.* **1999**, 50, 122.
47. S.S. Hou, T.J. Bonagamba, F.L. Beyer, P.H. Madison, K. Schmidt-Rohr: *Macromolecules* **2003**, 36, 2769.

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

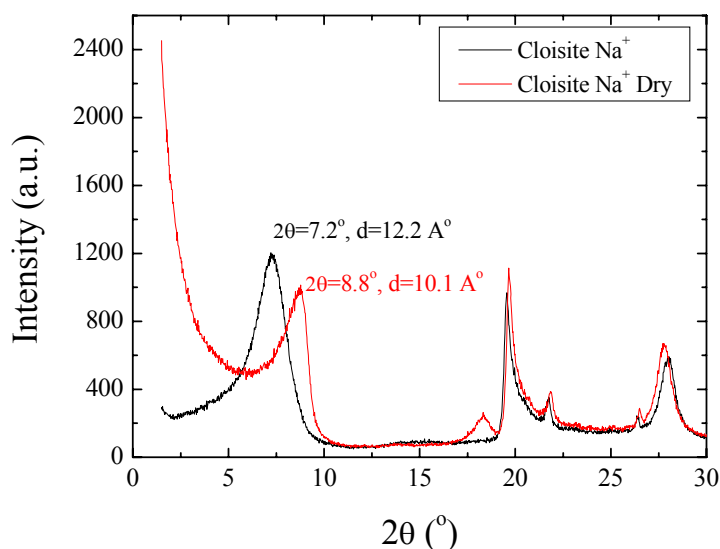
Στην παρούσα εργασία συντέθηκαν συμπολυμερή PEO-*b*-PS και χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών συμπολυμερούς/φυσικού υδρόφιλου μοντμοριλλονίτη. Στην συνέχεια, γίνεται περιγραφή των υλικών και της διαδικασίας που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των συμπολυμερών καθώς και περιγραφή του ανόργανου υλικού και της μεθόδου παρασκευής των νανοσύνθετων υβριδίων. Τέλος, υπάρχει συνοπτική περιγραφή των πειραματικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν και των συνθηκών κάτω από τις οποίες έγιναν οι πειραματικές μετρήσεις.

## 2.1 ΥΛΙΚΑ

### 2.1.1 Ανόργανα Υλικά

Το ανόργανο υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ήταν ο φυσικός μοντμοριλλονίτης Na<sup>+</sup> (Cloisite Na<sup>+</sup>) και προήλθε από την Southern Clay.

Ο φυσικός μοντμοριλλονίτης νατρίου προέρχεται από την εξόρυξη και τον καθαρισμό από τις προσμίξεις ενός αργυλοπυριτικού ορυκτού, του μπετονίτη. Ανήκει στην κατηγορία των πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών και είναι υδρόφιλος λόγω των ένυδρων κατιόντων νατρίου που περιέχει στα διαστρωματικά του κενά. Η διαστρωματική απόσταση του συγκεκριμένου ανόργανου υλικού είναι  $d_{001}=11.0 \pm 1\text{\AA}$  ανάλογα με την ποσότητα της υγρασίας που περιέχεται στις γαλαρίες του λόγω του υδρόφιλου χαρακτήρα τους (Σχήμα 2.1). Στην περίπτωση του «τελείως στεγνού» πηλού η διαστρωματική απόσταση φτάνει τα  $d_{001}\sim 10\text{\AA}$ . Τέλος, η ικανότητα ιοντοανταλλαγής (Cation Exchange Capacity) του υλικού αυτού είναι  $\text{CEC} = 92.6 \text{ meq}/100\text{g}$  πηλού<sup>1</sup>.



**Σχήμα 2.1:** Διάγραμμα περίθλασης του Cloisite Na<sup>+</sup> πριν και μετά από θέρμανση<sup>2</sup>.

Για τις ανάγκες των πειραμάτων IR και φθορισμού μελετήθηκαν νανοσύνθετα υλικά που περιείχαν τον οργανοφιλιωμένο πηλό Cloisite 20A (C20A) που περιλαμβάνει επιφανειοδραστικά μόρια χλωριούχου, διμεθυλο, διαλκυλο (C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>) αμμωνίου (DMDHT - dimethyl, dehydrogenatedtallow, quartenary ammonium).

### 2.1.2 Χημικά

Τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για την σύνθεση των δισυσταδικών συμπολυμερών είναι:

- **Μονομερές:** Στυρένιο (St)
- **Εκκινητής:** Τροποποιημένος μεθλαιθέρας της πολύ(αιθυλενογλυκόλης)
  - $\overline{M}_n=2000\text{gr/mol}$ ,  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.08$  (Sigma Aldrich) (PEO2k)
  - $\overline{M}_w=5000\text{gr/mol}$ ,  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.04$  (Polysciences) (PEO5k)
  - $\overline{M}_w=10000\text{gr/mol}$ ,  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.05$  (Polymer Source) (PEO10k)
- **Καταλύτης:** Βρωμιούχος Χαλκός (CuBr)
- **Ligand:** Διπυριδίνη (Bipyridine)
- **Διαλύτες:** Βενζόλιο (Benzene), Τετραϋδροφουράνιο (THF), Ξυλόλιο (Xylene)

- **Για την Σύνθεση του Εκκινητή Χρησιμοποιήθηκαν:** Τριεθυλαμίνη (TEA), Ισοβουτυλοβρωμίδιο (IBBr)

Για τα πειράματα IR και φθορισμού χρησιμοποιήθηκε ομοπολυμερές πολυστυρενίου (PS) με  $\overline{M}_w=89.200$  gr/mol και  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.4$ . Το ομοπολυμερές αυτό συντέθηκε σε προηγούμενη εργασία<sup>2</sup>.

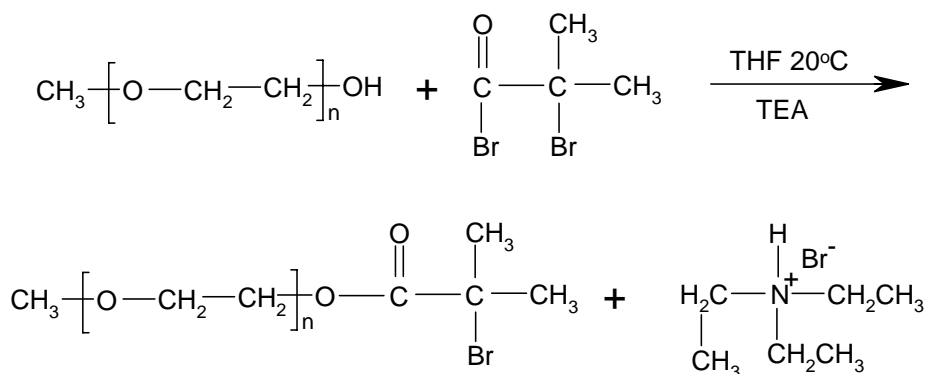
### 2.1.3 Παρασκευή Μακροεκκινητή PEOBr

Το ομοπολυμερές PEO αφού ξηρανθεί, στην συνέχεια μετατρέπεται σε μακροεκκινητή προκειμένου να χρησιμοποιηθεί στη σύνθεση των συμπολυμερών. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η ίδια και για τους τρεις εκκινητές που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία (PEOBr  $M_n=2000$ ,  $M_w=5000$  και  $M_w=10000$ ).

Στην φιάλη που περιέχει το στεγνό ομοπολυμερές PEO υπό ατμόσφαιρα αζώτου, προστίθεται απεσταγμένο Τετραϋδροφουράνιο (THF) (διάλυμα 10%w/v) και ένας μαγνητικός αναδευτήρας (stirrer). Αφού διαλυθεί το PEO με την βοήθεια θέρμανσης (40°C), γίνεται απαέρωση στην φιάλη για 15 λεπτά περίπου και στην συνέχεια προστίθεται σε 50% περίσσεια ως προς τα mol του PEO TEA και IBBr που έχουν μόλις αποσταχθεί. Αφού γίνει και πάλι απαέρωση για 15 λεπτά περίπου στο εσωτερικό της φιάλης, η αντίδραση αφήνεται υπό ανάδευση για 3 μέρες.

Μετά την πάροδο των τριών ημερών, η φιάλη ανοίγεται και το διάλυμα διηθείται πρώτα με διηθητικό χαρτί και στη συνέχεια με φίλτρο 0.45μm προκειμένου να απομακρυνθεί το αλάτι της TEA που έχει σχηματιστεί (το δεύτερο προϊόν της αντίδρασης). Κατόπιν το πολυμερές καταβυθίζεται σε δεκαπλάσια ποσότητα εξανίου που είναι κακός διαλύτης για το PEO και αφού γίνει απόχυση του διαλύτη, ο εκκινητής μπαίνει σε φούρνο κενού και αφήνεται να στεγνώσει.

Παρακάτω φαίνεται η χημική αντίδραση παρασκευής του μακροεκκινητή.



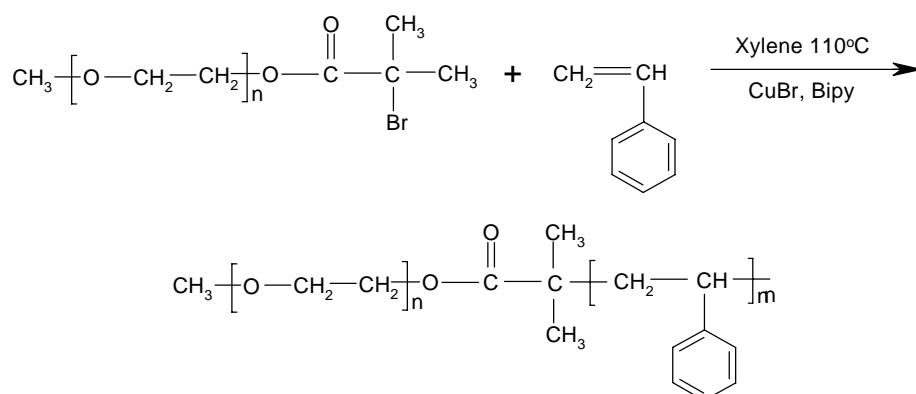
Όπως φαίνεται και παραπάνω, η παρουσία της TEA απαιτείται προκειμένου να δεσμεύσει το HBr που παράγεται κατά την αντίδραση του PEO με το IBBr. Η πιθανή παρουσία υγρασίας αντιδρά με το IBBr και παράγει οξύ (με απομάκρυνση Br). Σε αυτήν την περίπτωση το IBBr δεν αντιδρά με το PEO και έτσι δεν παράγεται μακροεκκινητής.

### 2.1.4 Σύνθεση Δισυσταδικών Συμπολυμερών PEO-*b*-PS

Μετά την παρασκευή τους, οι μακροεκκινητές PEO χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών με ATRP πολυμερισμό στυρενίου.

Σε φιάλη των 250ml, η οποία έχει ξηραθεί σε φούρνο και έχει απομακρυνθεί η υγρασία, προστίθενται η απαιτούμενη ποσότητα μακροεκκινητή PEOBr και ένας μαγνητικός αναδευτήρας (stirrer). Στην συνέχεια μεταφέρεται στην φιάλη ξυλόλιο (Xylene) το οποίο είναι ο διαλύτης της αντίδρασης (διάλυμα 20%w/v ως προς την μάζα του συμπολυμερούς). Το ξυλόλιο ξηραίνεται πρώτα με υδρίδιο του ασβεστίου (CaH<sub>2</sub>). Για την καλύτερη διάλυση του PEOBr στο ξυλόλιο, το διάλυμα θερμάνθηκε στους 40°C υπό ανάδευση. Κατόπιν προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα στυρενίου (St) από το οποίο έχει απομακρυνθεί ο παρεμποδιστής (με στήλη Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και έχει ξηραθεί (με CaH<sub>2</sub>). Η απαιτούμενη ποσότητα στυρενίου υπολογίζεται με βάση τα mol του εκκινητή και την επιθυμητή σύσταση (κατά mol) του συμπολυμερούς [mol St = (mol PEOBr \* αριθμό μονομερών EO)\* επιθυμητός λόγος St/EO]. Τέλος προστίθεται ο βρωμιούχος χαλκός (CuBr) σε διπλάσια ποσότητα mol από αυτήν του εκκινητή και η διπυριδίνη (Bipy) σε τριπλάσια ποσότητα mol από αυτήν του CuBr.

Μετά την προσθήκη όλων των αντιδραστηρίων γίνεται απαέρωση με βοήθεια υγρού αζώτου (freeze-thaw). Αφού τελειώσει η απαέρωση, η αντίδραση μπαίνει σε ελαιόλουτρο στους 110°C υπό ατμόσφαιρα αζώτου και αφήνεται υπό ανάδευση για 5 μέρες. Παρακάτω φαίνεται η χημική αντίδραση πολυμερισμού του στυρενίου.





Μετά την πάροδο των 5 ημερών, η φιάλη ψύχεται και ανοίγεται στον αέρα για να τερματιστεί η αντίδραση. Κατόπιν το διάλυμα της αντίδρασης διηθείται με φίλτρο 0.2μm και διέρχεται από στήλη ουδέτερης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για να απομακρυνθεί ο χαλκός. Στην συνέχεια διηθείται ξανά με φίλτρο 0.2μm και το συμπολυμερές καταβυθίζεται σε δεκαπλάσια ποσότητα εξανίου που είναι κακός διαλύτης και για το PEO αλλά και για το PS. Τέλος, αφού γίνει απόχυση του διαλύτη, το συμπολυμερές μπαίνει σε φούρνο κενού και αφήνεται να στεγνώσει. Στον Πίνακα 2.1 αναφέρονται οι ονομασίες των συμπολυμερών που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία.

**Πίνακας 2.1:** Ονομασίες συμπολυμερών που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία.

Ονομασία Συμπολυμερούς
PEOPS2k49
PEOPS2k33
PEOPS5k85
PEOPS5k57
PEOPS5k46
PEOPS5k34
PEOPS10k75

Στα ονόματα τα 2k, 5k, και 10k αναφέρονται στα μοριακά βάρη των PEO συστάδων (PEOM<sub>n</sub>=2000gr/mol, PEOM<sub>w</sub>=5000gr/mol και PEOM<sub>w</sub>=10000gr/mol αντίστοιχα) και ο αριθμός στο τέλος της ονομασίας αναφέρεται στα κατά mol ποσοστά του PEO στα συμπολυμερή όπως αυτά προσδιορίστηκαν από μετρήσεις NMR.

## 2.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### 2.2.1 Παρασκευή Νανοσύνθετων Υλικών Πηλού/Συμπολυμερούς

Μετά την σύνθεσή τους τα συμπολυμερή χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών σε διαφορετικές αναλογίες πηλού-συμπολυμερούς. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η παρεμβολή τήγματος πολυμερούς (polymer melt intercalation). Κατά την μέθοδο αυτή μεταφέρονται οι απαιτούμενες ποσότητες πηλού και συμπολυμερούς σε γουδί και αναμειγνύονται καλά για περίπου 10 λεπτά. Στην συνέχεια το μείγμα τοποθετείται σε φούρνο κενού στους 140°C για 4 μέρες. Να

σημειωθεί ότι η θερμοκρασία αυτή είναι υψηλότερη από την θερμοκρασία ροής του πολυμερούς. Μετά το πέρας των τεσσάρων ημερών και αφού πέσει η θερμοκρασία τα δείγματα βγαίνουν από τον φούρνο.

### **2.2.2 Παρασκευή Νανოსύνθετων Υλικών Πηλού/Ομοπολυμερούς**

Για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκαν επίσης και τα αντίστοιχα νανოსύνθετα υλικά που περιέχουν ομοπολυμερές PEO. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε και σε αυτή την περίπτωση ήταν η παρεμβολή τήγματος πολυμερούς (polymer melt intercalation). Κατά την μέθοδο αυτή μεταφέρονται οι απαιτούμενες ποσότητες πηλού και ομοπολυμερούς σε γουδί και αναμειγνύονται καλά για περίπου 10 λεπτά. Στην συνέχεια το μείγμα τοποθετείται σε φούρνο υπό κενό σε θερμοκρασία πάνω από την θερμοκρασία τήξης του PEO, δηλαδή στους 110°C για 2 μέρες. Μετά το πέρας των δύο ημερών και αφού πέσει η θερμοκρασία τα δείγματα βγαίνουν από τον φούρνο.

## **2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ**

Μετά την σύνθεσή τους τα συμπολυμερή χαρακτηρίστηκαν ως προς τα μοριακά τους χαρακτηριστικά, τις θερμικές τους ιδιότητες και την θερμοδυναμική τους κατάσταση. Τα νανοςύνθετα υλικά μελετήθηκαν αναφορικά με την δομή που εμφανίζουν και τις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στον πηλό και το συμπολυμερές. Οι πειραματικές τεχνικές και οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν εμφανίζονται στην συνέχεια.

### **SEC**

Το μοριακό βάρος και η κατανομή μοριακών βαρών των συμπολυμερών προσδιορίστηκε με τη χρήση του χρωματογράφου της εταιρείας Thermo Finnigan ο οποίος περιλαμβάνει δύο στήλες Mixed-D και Mixed-E της Polymer Labs και ένα ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (RI) ERC-RI 101. Το λογισμικό το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση είναι το Atlas Workstation Full Install και Cirrus GPC Reanalysis Software. Ο διαλύτης έκλυσης ήταν το τετραϋδροφουράνιο (THF) με ταχύτητα ροής 1ml/min. Τα πρότυπα δείγματα γραμμικών πολυστερενίων που χρησιμοποιήθηκαν είχαν μοριακά βάρη 299.400, 143.400, 38.100, 9.920, 2.360,

1.310. Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία 40 °C και τα διαλύματα των συμπολυμερών ήταν συγκέντρωσης 2%w/v.

### **NMR**

Η σύσταση των συμπολυμερών προσδιορίστηκε με  $^1\text{H}$  NMR με χρήση του φασματόμετρου Bruker AMX-500 στα 500MHz και με την χρήση του λογισμικού XWINNMR. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ ) το οποίο περιείχε τετραμεθυλοσιλάνιο (TMS) ως εσωτερικό πρότυπο. Τα διαλύματα των συμπολυμερών είχαν συγκέντρωση 2%w/v και οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία 40°C.

### **DSC**

Οι θερμικές ιδιότητες των πολυμερών μελετήθηκαν με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με χρήση του θερμιδόμετρου της εταιρείας Polymer Laboratories (PL-DSC). Όλες οι μετρήσεις έγιναν υπό αδρανή ατμόσφαιρα αερίου αζώτου και η ψύξη έγινε με παροχή υγρού αζώτου. Ο ρυθμός θέρμανσης και ψύξης ήταν 10°C/min στην περιοχή θερμοκρασιών από -100°C έως 150°C και κάθε μέτρηση έγινε σε δύο κύκλους. Τα δείγματα ζυγίζαν από 10-15 mgr.

### **SAXS**

Ο χαρακτηρισμός των συμπολυμερών με την τεχνική σκέδασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες έγινε στο Dutch/Belgian Beamline (DUBBLE) του European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) στην Grenoble της Γαλλίας. Η ενέργεια της δέσμης Ακτίνων X ήταν 8 keV και το μήκος κύματος 1.55Å. Η απόσταση δείγματος-ανιχνευτή (2D detector) καθορίστηκε στα 5 μέτρα δίνοντας ένα εύρος κυματανύσματος ( $q$ ) από 0.06 έως 1.2nm<sup>-1</sup>. Στις μετρήσεις που έγιναν σε σταθερή θερμοκρασία (25°C), ο χρόνος μέτρησης ήταν 5 λεπτά. Στις μετρήσεις σε υψηλές θερμοκρασίες το δείγμα θερμάνθηκε με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και ελήφθησαν 2D εικόνες του δείγματος με ρυθμό 1frame/15sec ή 1frame/30sec.

### **XRD**

Η δομή των νανοσύνθετων υλικών προσδιορίστηκε με περίθλαση Ακτίνων X με χρήση του περιθλασίμετρου RIGAKU RINT2000 που αποτελείται από μια γεννήτρια ακτίνων X περιστρεφόμενης ανόδου 12KW, και ένα γωνιόμετρο με ακτίνα

185mm ενώ η γεωμετρία εστίασης είναι Bragg-Brentano. Χρησιμοποιήθηκε η ακτινοβολία της γραμμής  $K_{\alpha}$  του χαλκού με μήκος κύματος  $\lambda=1.54\text{\AA}$ . Οι σχισμές απόκλισης (DS) και σκέδασης (SS) ήταν ανοίγματος  $0.5^{\circ}$  ενώ η σχισμή υποδοχής (RS) ήταν πλάτους 0.5mm. Οι συνθήκες λειτουργίας της πηγής των ακτίνων X κατά την διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων ήταν τάση  $V = 40 \text{ kV}$  και ένταση  $I = 178 \text{ mA}$ . Η γωνιακή σάρωση για κάθε δείγμα ήταν  $2\theta = 1.5^{\circ}$  έως  $30^{\circ}$  με βήμα  $0.02^{\circ}$  και η διάρκεια της μέτρησης σε κάθε βήμα ήταν 3 δευτερόλεπτα.

### **FTIR**

Τα νανοσύνθετα υλικά χαρακτηρίστηκαν και με φασματοσκοπία υπεριώδους με χρήση του ATR-FTIR οπτικού φασματόμετρου Nicolet 6700. Το εύρος της μέτρησης ήταν από  $400 \text{ cm}^{-1}$  έως  $4000 \text{ cm}^{-1}$  με βήμα  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Ο αριθμός των σαρώσεων για το κάθε φάσμα ήταν 200.

### **Fluorescence**

Τα νανοσύνθετα υλικά που περιείχαν τα συμπολυμερή PEO-*b*-PS χαρακτηρίστηκαν επίσης με φθορισμομετρία με χρήση του φθορομέτρου Fluoromax P της Jobin Yvon. Το μήκος κύματος διέγερσης για τα φάσματα εκπομπής ήταν  $\lambda_{\text{exc}}=260\text{nm}$  και το εύρος του φάσματος από 270nm έως 500nm με βήμα 0.5nm και χρόνο ολοκλήρωσης 0.2sec. Η σχισμή του μονοχρωμάτορα διέγερσης είχε πλάτος 1nm και η σχισμή του μονοχρωμάτορα εκπομπής είχε πλάτος 5nm.

## **2.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Southern Clay Products, *Product Bulletin*, Cloisite<sup>®</sup> Na<sup>+</sup>.
2. Κρασανάκης Φ.Κ., *Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Ιδιότητες Νανοσύνθετων Υλικών Πολυστυρενίου/Πολυστρωματικών Πυριτιούχων Πηλών, Διπλωματική Εργασία, Ηράκλειο 2006.*

## **Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>**

# **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

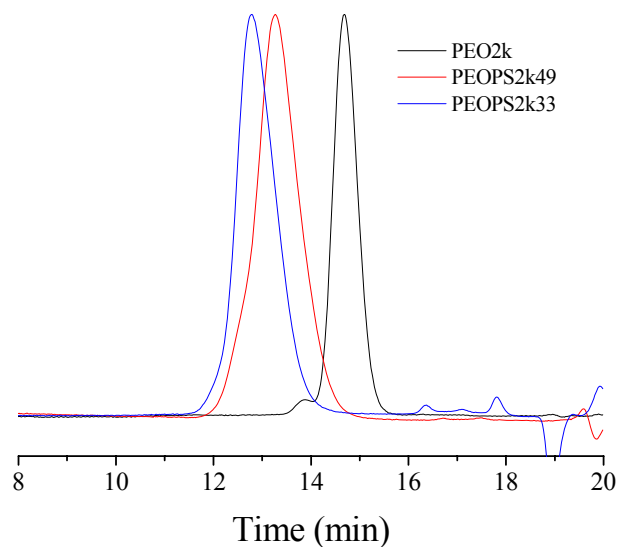
Στα πλαίσια της εργασίας αυτής συντέθηκαν επτά δισυσταδικά συμπολυμερή PEO-*b*-PS με ATRP στυρενίου χρησιμοποιώντας ως μακροεκκινητή το PEO. Τα πολυμερή αυτά διέφεραν ως προς το μήκος της συστάδας του PEO και τη σύσταση του συμπολυμερούς. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν νανοςύνθετα υλικά των συμπολυμερών που συντέθηκαν με φυσικό υδρόφιλο μονιμοριλλονίτη νατρίου και μελετήθηκε η δομή και οι αλληλεπιδράσεις τους.

### **3.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΙΣΥΣΤΑΔΙΚΩΝ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

Στην παρούσα εργασία συντέθηκαν επτά δισυσταδικά συμπολυμερή πολυαιθυλενοξειδίου-*b*-πολυστυρενίου διαφορετικών συστάσεων και μοριακών βαρών. Πιο συγκεκριμένα συντέθηκαν 2 συμπολυμερή βασισμένα στο PEO2k εκ των οποίων το ένα συμμετρικό και το άλλο με την συστάδα του PS μεγαλύτερη από αυτήν του PEO. Επίσης συντέθηκαν 4 συμπολυμερή βασισμένα στο PEO5k εκ των οποίων τα δύο σχεδόν συμμετρικά, το ένα με την συστάδα του PS μεγαλύτερη από αυτήν του PEO και το άλλο με την συστάδα του PS μικρότερη από αυτήν του PEO. Τέλος συντέθηκε ένα ασύμμετρο συμπολυμερές βασισμένο στο PEO10k και του οποίου η συστάδα PS είναι μεγαλύτερη από αυτή του PEO.

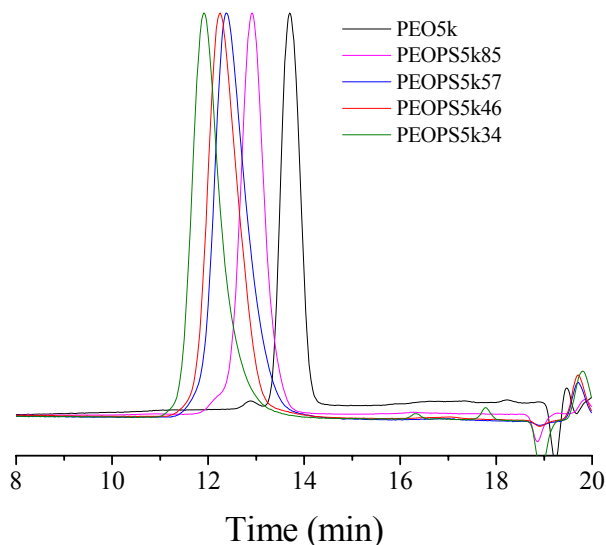
#### **3.1.1 Μέτρηση του Μοριακού Βάρους και της Κατανομής Μοριακών Βαρών**

Η μέτρηση του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών των συμπολυμερών έγινε με την χρήση της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών.



**Σχήμα 3.1:** Χρωματογραφήματα του ομοπολυμερούς PEO2k και των δύο συμπολυμερών PEO-b-PS που συντέθηκαν με βάση αυτό το ομοπολυμερές.

Στο Σχήμα 3.1 φαίνονται τα χρωματογραφήματα των δύο συμπολυμερών που παρασκευάστηκαν με βάση το PEO2k σε σύγκριση με το χρωματογράφημα του αντίστοιχου ομοπολυμερούς ενώ στο Σχήμα 3.2 είναι τα χρωματογραφήματα των τεσσάρων συμπολυμερών που παρασκευάστηκαν με βάση το PEO5k σε σύγκριση με το αντίστοιχο ομοπολυμερές. Όπως είναι προφανές από τα χρωματογραφήματα και των δυο σχημάτων, η μετακίνηση της κορυφής των συμπολυμερών σε μικρότερους χρόνους έκλυσης (μεγαλύτερα μοριακά βάρη) σε σύγκριση με αυτή του ομοπολυμερούς PEO αποτελεί ένδειξη της επιτυχημένης σύνθεσης. Επίσης παρατηρούμε μετακίνηση της κορυφής του συμπολυμερούς σε μικρότερους χρόνους έκλυσης καθώς αυξάνει το ποσοστό του PS στο συμπολυμερές γεγονός που επιβεβαιώνει την αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς καθώς μεγαλώνει η συστάδα του PS. Με βάση τα χρωματογραφήματα αυτά παρατηρούμε ομοιόμορφη κατανομή του μοριακού βάρους των συμπολυμερών και απουσία πρόσμιξης ομοπολυμερούς πολυαιθυλενοξειδίου. Τα μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών όπως υπολογίστηκαν από τα χρωματογραφήματα αυτά δίνονται στον Πίνακα 3.1.



**Σχήμα 3.2:** Χρωματογραφήματα του ομοπολυμερούς PEO5k και των τεσσάρων συμπολυμερών PEO-b-PS που συντέθηκαν με βάση αυτό το ομοπολυμερές.

Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν και για το συμπολυμερές που συντέθηκε με την χρήση PEO10k καθώς και σε αυτή την περίπτωση η μετακίνηση της κορυφής του συμπολυμερούς σε μικρότερους χρόνους έκλουσης (μεγαλύτερα μοριακά βάρη) σε σύγκριση με αυτή του ομοπολυμερούς PEO αποτελεί και πάλι ένδειξη της επιτυχημένης σύνθεσης.

Στον Πίνακα 3.1 φαίνονται συγκεντρωτικά τα μοριακά βάρη ( $M_w$  και  $M_n$ ) καθώς και οι κατανομές μοριακών βαρών όλων των συμπολυμερών που συντέθηκαν καθώς επίσης και των αντίστοιχων ομοπολυμερών, όπως αυτά προέκυψαν από τις μετρήσεις SEC.

**Πίνακας 3.1:** Μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών PEO-b-PS και των αντίστοιχων ομοπολυμερών, όπως αυτά βρέθηκαν από τις μετρήσεις SEC.

Όνομα Δείγματος	$\overline{M}_w$ (gr/mol)	$\overline{M}_n$ (gr/mol)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
PEO2k	3,000	2,900	1.06
PEOPS2k49	10,500	13,500	1.22
PEOPS2k33	19,500	15,500	1.25
PEO5k	8,600	8,200	1.04
PEOPS5k85	16,900	15,000	1.13

PEOPS5k57	26,600	23,600	1.13
PEOPS5k46	31,000	28,200	1.10
PEOPS5k34	42,800	38,000	1.12
PEO10k	21,500	18,500	1.16
PEOPS10k75	33,500	29,000	1.15

Παρατηρούμε ότι τα μοριακά βάρη και οι πολυδιασπορές των ομοπολυμερών είναι αρκετά διαφορετικές από τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές. Η διαφορά αυτή αποδίδεται στην χρήση προτύπων δειγμάτων πολυστυρενίου για τη βαθμονόμηση του χρωματογράφου που αναμένεται να έχει σημαντικό διαφορετικό υδροδυναμικό όγκο από το PEO. Επίσης βλέπουμε ότι τα συμπολυμερή τα οποία περιέχουν το PEO2k έχουν μεγαλύτερη πολυδιασπορά σε σχέση με τα υπόλοιπα. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο γεγονός ότι για σταθερή ποσότητα εκκινητή, στην συγκεκριμένη περίπτωση ο αριθμός των αλυσίδων είναι μεγαλύτερος κατά τον πολυμερισμό με αποτέλεσμα να αυξάνει η πιθανότητα τερματισμού. Όσον αφορά τις τιμές των μοριακών βαρών που προέκυψαν, βλέπουμε ότι το συμμετρικό συμπολυμερές PEOPS5k46 έχει περίπου τριπλάσιο  $M_w$  από το επίσης συμμετρικό PEOPS2k49. Το PEOPS5k34 έχει διπλάσιο  $M_w$  από το PEOPS2k33 (και τα δύο περιέχουν ίδιο ποσοστό PS). Ενώ δύο συμπολυμερή πλούσια σε PEO όπως το PEOPS5k85 και το PEOPS10k75 έχουν αρκετά διαφορετικό μοριακό βάρος καθώς το  $M_w$  του δεύτερου είναι διπλάσιο από αυτό του πρώτου.

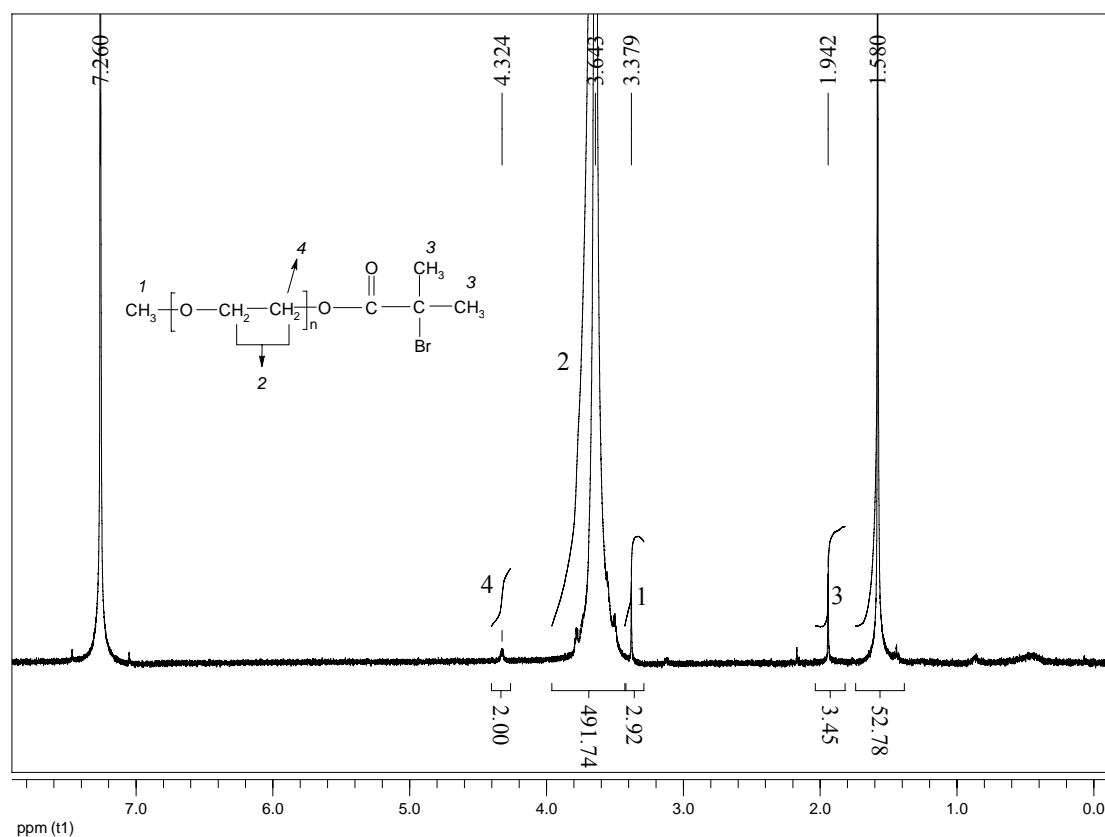
### 3.1.2 Σύσταση των Συμπολυμερών

Αφού επιβεβαιώθηκε η επιτυχημένη σύνθεση των συμπολυμερών, στην συνέχεια προσδιορίστηκε η σύστασή τους με την χρήση πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις NMR των συμπολυμερών έγιναν στους 40°C.

Πριν την μελέτη και την ταυτοποίηση των κορυφών του φάσματος  $^1\text{H}$  NMR των συμπολυμερών, είναι αναγκαίο να ταυτοποιηθούν οι κορυφές του φάσματος του μακροεκκινητή. Στο Σχήμα 3.3 φαίνεται το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μακροεκκινητή PEO5k. Η κορυφή σε  $\delta$  1.94 ppm οφείλεται στα 6 πρωτόνια που βρίσκονται στην θέση 3 του χημικού τύπου του εκκινητή, ενώ η κορυφή σε  $\delta$  3.38 ppm οφείλεται στα 3 πρωτόνια που βρίσκονται στο μεθύλιο της θέσης 1 και η κορυφή σε  $\delta$  3.64 ppm στα



4 πρωτόνια της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας του πολύ(αιθυλενοξειδίου) (θέση 2). Τέλος η κορυφή σε  $\delta$  4.32 ppm οφείλεται στα 2 πρωτόνια της τελευταίας δομικής μονάδας αιθυλενοξειδίου που βρίσκονται πριν τον εστέρα (θέση 4). Η επιπλέον κορυφή σε  $\delta$  1.58 ppm αποδίδεται στην παρουσία υγρασίας λόγω του υδροφοβικού χαρακτήρα του PEO και γι' αυτό τον λόγο ο εκκινητής ξηραίνεται στην γραμμή κενού για 2 μέρες πριν χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση πολυμερισμού.

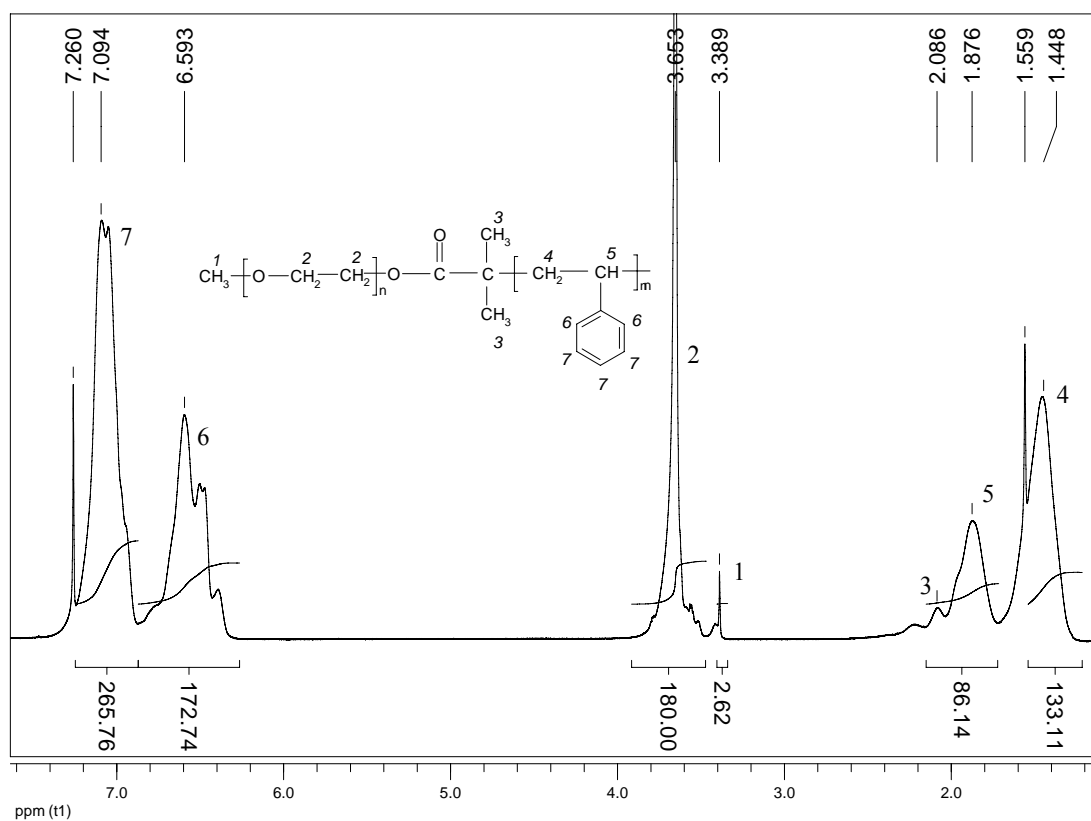


**Σχήμα 3.3:**  $^1\text{H}$  NMR φάσμα του μακροεκκινητή PEO5k σε  $\text{CDCl}_3$ .

Από τον λόγο των ολοκληρωμάτων των κορυφών 2 προς 1 υπολογίστηκε το μοριακό βάρος του μακροεκκινητή και βρέθηκε ίσο με 5593gr/mol που είναι σε καλή συμφωνία με το θεωρητικό μοριακό βάρος του εκκινητή που είναι 5149gr/mol.

Στη συνέχεια μελετήθηκαν με  $^1\text{H}$  NMR όλα τα συμπολυμερή που συντέθηκαν. Στο Σχήμα 3.4 φαίνεται το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR για το συμπολυμερές PEOPS2k33. Στο φάσμα αυτό είναι εύκολη η ταυτοποίηση των κορυφών που προέρχονται από τον μακροεκκινητή PEO2k. Έτσι λοιπόν η κορυφή σε  $\delta$  3.39 ppm οφείλεται στα 3 πρωτόνια του μεθυλίου της θέσης 1, η κορυφή στα  $\delta$  3.65 ppm οφείλεται στα 4 πρωτόνια της θέσης 2 της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας του αιθυλενοξειδίου. Στην περίπτωση του PEO2k τα συνολικά πρωτόνια που

αντιστοιχούν σε αυτή την κορυφή είναι 180 αφού το n είναι 45 όπως βρέθηκε από  $^1\text{H}$  NMR. Τέλος τα πρωτόνια της θέσης 3 του μακροεκκινητή δεν διακρίνονται καθαρά καθώς επικαλύπτονται γύρω στα 2 ppm με τα πρωτόνια του στυρενίου. Από την άλλη, η κορυφή στα  $\delta$  1.45 ppm οφείλεται στα 2 πρωτόνια της θέσης 4 του στυρενίου ενώ η κορυφή στα  $\delta$  1.88 ppm οφείλεται στο υδρογόνο της θέσης 5. Οι κορυφές σε  $\delta$  6.59 ppm και 7.09 ppm αντιστοιχούν στα αρωματικά πρωτόνια του πολυστυρενίου. Πιο συγκεκριμένα, η πρώτη αντιστοιχεί στα 2 πρωτόνια που βρίσκονται σε ορθο θέση (6) και η δεύτερη στα 3 πρωτόνια που βρίσκονται σε μετα και παρα θέση (7).



**Σχήμα 3.4:**  $^1\text{H}$  NMR φάσμα του συμπολυμερούς PEOPS2k33 σε  $\text{CDCl}_3$ .

Αφού ταυτοποιήθηκαν οι κορυφές του συμπολυμερούς, στην συνέχεια βρέθηκε η κατά mol σύστασή του. Αυτό έγινε μέσω του λόγου των ολοκληρωμάτων της κορυφής στα 3.65 ppm που αποδίδεται στο PEO προς την κορυφή στα 6.59 ppm του πολυστυρενίου. Η πρώτη αντιστοιχεί σε 4 πρωτόνια ενώ η δεύτερη αντιστοιχεί σε 2 πρωτόνια. Ο λόγος των ολοκληρωμάτων των κορυφών συνδέεται με τον λόγο των μονομερών, μέσω του τύπου:

$$\frac{\frac{180}{4}}{\frac{173}{2}} = \frac{45}{x} \quad (3.1)$$

Από το λόγο αυτό προκύπτει ότι η σύσταση του συμπολυμερούς είναι 33%-67% PEO-PS και επειδή το PEO έχει 45 δομικές μονάδες το συμπολυμερές θα περιέχει 89 δομικές μονάδες στυρενίου. Με αντίστοιχο τρόπο βρέθηκαν οι κατά mol συστάσεις των υπολοίπων συμπολυμερών. Μέσω αυτών και χρησιμοποιώντας το μοριακό βάρος των δομικών μονάδων υπολογίστηκε επίσης η κατά βάρος σύσταση των συμπολυμερών. Τέλος με βάση τις δομικές μονάδες του PEO υπολογίστηκαν και οι δομικές μονάδες του PS σε κάθε αλυσίδα συμπολυμερούς και από αυτές τα μοριακά βάρη κάθε συστάδας και το συνολικό μοριακό βάρος του συμπολυμερούς όπως υπολογίστηκε από NMR. Στον Πίνακα 3.2 φαίνονται τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά για όλα τα συμπολυμερή που συντέθηκαν.

**Πίνακας 3.2:** Σύσταση, μοριακό βάρος και αριθμός δομικών μονάδων των συμπολυμερών, όπως προέκυψαν από μετρήσεις NMR.

Συμπολυμερές	Σύσταση PEO-PS % mol	Σύσταση PEO-PS % κ. β.	Αριθμός Δομικών Μονάδων PEO-PS
PEOPS2k49	49-51	29-71	45-47
PEOPS2k33	33-67	17-83	45-89
PEOPS5k85	85-15	70-30	113-20
PEOPS5k57	57-43	36-64	113-85
PEOPS5k46	46-54	26-74	113-133
PEOPS5k34	36-64	18-82	113-256
PEOPS10k75	75-25	54-46	226-78

Συγκρίνοντας τους Πίνακες 3.1 και 3.2, βλέπουμε ότι οι τιμές των μοριακών βαρών από τις μετρήσεις SEC και τις μετρήσεις NMR είναι αρκετά διαφορετικές και αυτό αποδίδεται στην χρήση προτύπων δειγμάτων πολυστυρενίου κατά την ανάλυση με SEC. Αυτό επιβεβαιώνεται από την μείωση της διαφοράς των τιμών SEC και NMR καθώς αυξάνει το ποσοστό του PS στο συμπολυμερές και επομένως προσεγγίζει το συμπολυμερές τη δομή των προτύπων του PS. Στο εξής όποτε γίνεται λόγος για μοριακό βάρος συμπολυμερούς, θα αναφερόμαστε στην αντίστοιχη τιμή που προέκυψε από NMR.

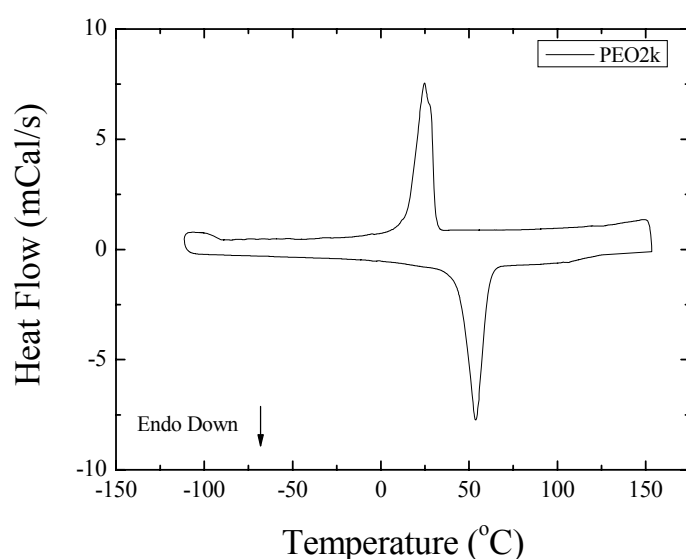
### 3.1.3 Μελέτη των Θερμικών Ιδιοτήτων

Στην συνέχεια μελετήθηκαν οι θερμικές ιδιότητες των ομοπολυμερών και των συμπολυμερών με την χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Ερευνήθηκε το κατά πόσο οι θερμικές μεταβάσεις που εμφανίζονται στα ομοπολυμερή, όπως η τήξη, η κρυστάλλωση και η υαλώδης μετάβαση εμφανίζονται επίσης και στα συμπολυμερή και το αν μεταβάλλονται τα χαρακτηριστικά τους δηλαδή οι θερμοκρασίες που εμφανίζονται ή/και τα ποσοστά κρυστάλλωσης (στην περίπτωση που το συμπολυμερές μπορεί να κρυσταλλωθεί) από την παρουσία των συστάδων πολυστυρενίου.

Αρχικά μελετήθηκαν τα συμπολυμερή του PEO με μοριακό βάρος 2000gr/mol. Το ομοπολυμερές PEO εμφάνισε μια κορυφή τήξης ( $T_m$ ) στους 54°C και μια κορυφή κρυστάλλωσης ( $T_c$ ) στους 25°C (Σχήμα 3.5). Υπολογίστηκε επίσης το ποσοστό κρυσταλλικότητάς του μέσω της ενθαλπίας τήξης:

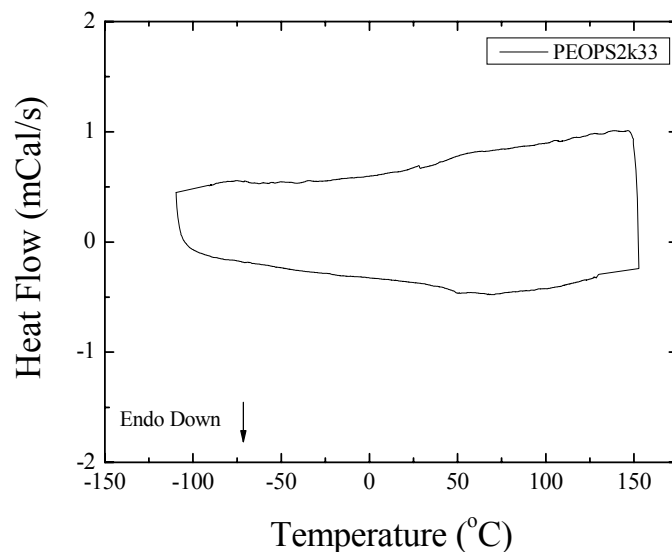
$$\Delta H_{melt} = \frac{E}{R * m} \quad (3.2)$$

όπου E είναι το εμβαδόν της κορυφής τήξης, R είναι ο ρυθμός θέρμανσης και ψύξης με τον οποίο γίνεται η μέτρηση και m είναι η μάζα της συστάδας του PEO. Μέσω της εξίσωσης 3.2 και γνωρίζοντας ότι το 100% κρυσταλλικό PEO έχει  $\Delta H_{melt}=196.4 \text{ J/gr}^1$ , βρήκαμε ότι το ποσοστό κρυσταλλικότητας του PEO2k είναι 71%.



Σχήμα 3.5: Θερμόγραμμα DSC του ομοπολυμερούς PEO2k.

Στο Σχήμα 3.6 φαίνεται το θερμόγραμμα του συμπολυμερούς PEOPS2k33.



**Σχήμα 3.6:** Θερμόγραμμα DSC του συμπολυμερούς PEOPS2k33.

Όπως είναι εμφανές από το διάγραμμα, το υλικό αυτό δεν εμφανίζει κορυφές τήξης ή κρυστάλλωσης του PEO ενώ παρατηρούμε μια μετάβαση που προσομοιάζει την υαλώδη μετάβαση ( $T_g$ ) σε θερμοκρασία περίπου  $40^\circ\text{C}$ . Η τιμή αυτή συγκρίνεται με τη θεωρητικά υπολογισμένη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (σε Kelvin) μέσω της εξίσωσης Fox:<sup>1</sup>

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{g,A}} + \frac{w_B}{T_{g,B}} \quad (3.3)$$

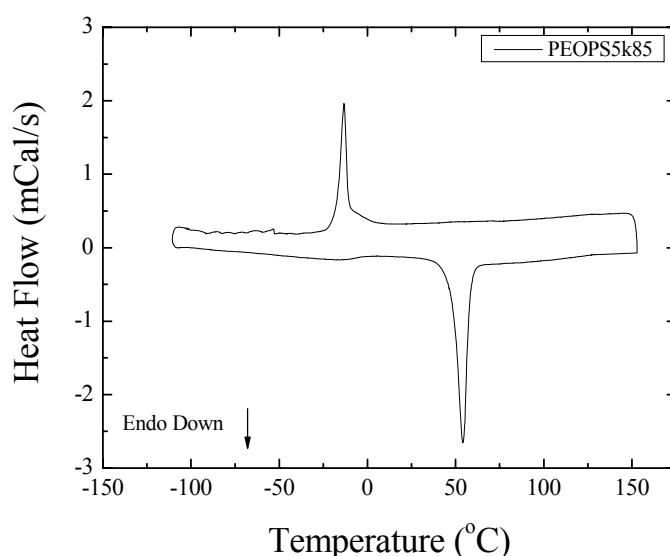
όπου  $w_A$  είναι το κλάσμα βάρους και  $T_{g,A}$  η υαλώδης μετάβαση της συστάδας A ενώ  $w_B$  είναι το κλάσμα βάρους και  $T_{g,B}$  η υαλώδης μετάβαση της συστάδας B. Το κλάσμα βάρους είναι γνωστό από τον Πίνακα 3.2 ενώ η υαλώδης μετάβαση του PEO είναι  $-50^\circ\text{C}$  και του PS υπολογίστηκε από τον τύπο  $[T_g(\text{M}) = T_g(\text{P}) - \frac{1 \times 10^5}{\text{M.B.}}]$ .<sup>2</sup>

Από την εξίσωση 3.3 λοιπόν βρέθηκε ότι η θεωρητική τιμή της υαλώδους μετάβαση του συμπολυμερούς είναι  $54^\circ\text{C}$ . Αντίστοιχα ήταν τα αποτελέσματα για το πολυμερές PEOPS2k49, όπου και πάλι δεν εμφανίστηκαν κορυφές τήξης και κρυστάλλωσης αλλά μόνο υαλώδης μετάβαση σε θερμοκρασία περίπου  $20^\circ\text{C}$ . Η θεωρητική τιμή της υαλώδους μετάβασης του συμπολυμερούς υπολογίστηκε από την εξίσωση Fox στους  $30^\circ\text{C}$ .

Βλέπουμε λοιπόν ότι και στις δύο περιπτώσεις τα συμπολυμερή εμφανίζουν μόνο υαλώδη μετάβαση και η συστάδα του PEO δεν κρυσταλλώνει. Αυτό αποδίδεται εν μέρει στη σύσταση των συμπολυμερών τα οποία είναι πλούσια σε PS αλλά και στο μικρό μοριακό βάρος του PEO.

Στην συνέχεια μελετήθηκαν τα συμπολυμερή τα οποία περιέχουν PEO5k. Στην περίπτωση αυτή το αντίστοιχο ομοπολυμερές έδειξε μια κορυφή τήξης στους 65°C και μια κορυφή κρυστάλλωσης στους 39°C ενώ το ποσοστό κρυσταλλικότητάς του βρέθηκε 73%. Αντίθετα με το ομοπολυμερές, τα συμπολυμερή PEOPS5k57, PEOPS5k46 και PEOPS5k34 δεν εμφάνισαν κορυφές τήξης ή κρυστάλλωσης, αλλά μόνο υαλώδη μετάβαση σε θερμοκρασίες 23°C, 47°C και 75°C, αντίστοιχα. Οι θεωρητικές τιμές που υπολογίστηκαν από την εξίσωση 3.3 για τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης των παραπάνω συμπολυμερών είναι 21°C, 37°C και 60°C, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με αυτά που βρέθηκαν παραπάνω για τα συμπολυμερή του PEO2k.

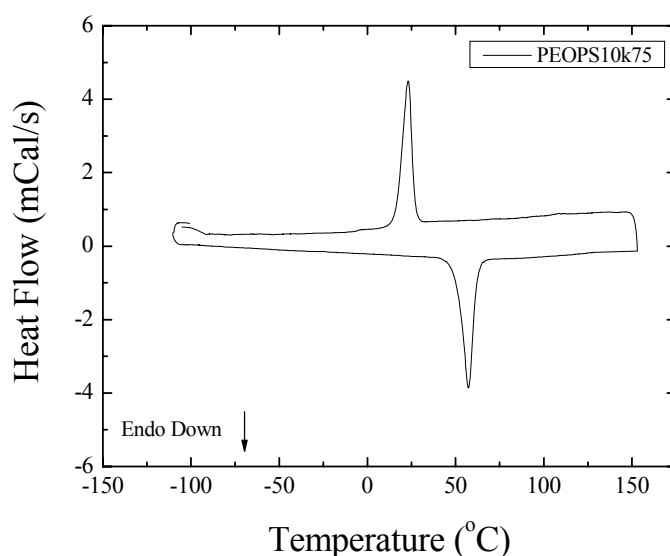
Αντίθετα με τα παραπάνω, το PEOPS5k85, του οποίου το θερμογράμμα φαίνεται στο Σχήμα 3.7, εμφανίζει μια κορυφή κρυστάλλωσης στους -13°C και μια κορυφή τήξης στους 55°C ενώ δεν εμφανίζει υαλώδη μετάβαση. Επίσης μέσω της εξίσωσης 3.2 υπολογίστηκε ότι το ποσοστό κρυσταλλικότητας του PEO στο συμπολυμερές είναι ίσο με 46% ( $\Delta H_{\text{melt}}=90.2 \text{ J/gr}$ ).



**Σχήμα 3.7:** Θερμογράμμα DSC του συμπολυμερούς PEOPS5k85.

Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει την επίδραση της συστάδας του PS στην κρυστάλλωση του PEO. Έτσι στο συμπολυμερές PEOPS5k85 που είναι πλούσιο σε PEO, η συστάδα του PEO κρυσταλλώνει όμως το ποσοστό κρυσταλλικότητάς της είναι μειωμένο κατά 30% σε σχέση με το αντίστοιχο ομοπολυμερές, λόγω της παρουσίας του PS. Η επίδραση αυτή γίνεται πιο σημαντική στην περίπτωση των υπολοίπων συμπολυμερών τα οποία είναι πλούσια σε PS και δεν εμφανίζουν κορυφές κρυστάλλωσης.

Τέλος μελετήθηκε με DSC το συμπολυμερές του PEO10k. Το αντίστοιχο ομοπολυμερές εμφάνισε μια κορυφή τήξης στους 61°C και μια κορυφή κρυστάλλωσης στους 32°C ενώ το ποσοστό κρυσταλλικότητάς του βρέθηκε 67%. Στο Σχήμα 3.8 φαίνεται το θερμόγραμμα του PEOPS10k75.



**Σχήμα 3.8:** Θερμόγραμμα DSC του συμπολυμερούς PEOPS10k75.

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, το συμπολυμερές αυτό εμφανίζει μια κορυφή τήξης στους 57°C και μια κορυφή κρυστάλλωσης στους 23°C ενώ δεν εμφανίζει υαλώδη μετάβαση. Επίσης το ποσοστό κρυσταλλικότητας του PEO υπολογίστηκε σε 60% ( $\Delta H_{\text{melt}}=118 \text{ J/gr}$ ).

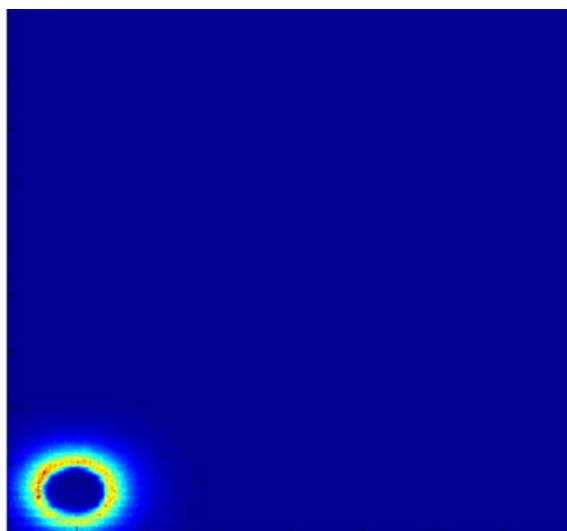
Συνοψίζοντας, η παρουσία της συστάδας του PS παίζει σημαντικό ρόλο στην φάση στην οποία βρίσκονται και στα χαρακτηριστικά των θερμικών μεταβάσεων που εμφανίζονται στα πολυμερή. Έτσι τα συμπολυμερή που είναι πλούσια σε PEO εμφανίζουν κρυστάλλωση ενώ τα συμπολυμερή που είναι πλούσια σε PS είναι

εντελώς άμορφα. Τέλος από την σύγκριση των θερμικών ιδιοτήτων του PEOPS5k85 και του PEOPS10k75 φαίνεται ότι με την αύξηση του μοριακού βάρους της PEO συστάδας αυξάνεται τόσο το ποσοστό κρυσταλλικότητας όσο και οι θερμοκρασίες στις οποίες παρατηρούνται η τήξη και η κρυστάλλωση.

### 3.1.4 Μελέτη της Θερμοδυναμικής Κατάστασης

Καθώς τα συμπολυμερή στην συγκεκριμένη εργασία συντέθηκαν με σκοπό την παρασκευή νανოსύνθετων υλικών (από ανάμειξη από τήγμα σε θερμοκρασία 140°C), η γνώση της θερμοδυναμικής τους κατάστασης (το αν βρίσκονται σε κατάσταση τάξης ή στην ομογενή κατάσταση) σε αυτή την θερμοκρασία ήταν πολύ σημαντική. Έτσι η μελέτη και ο χαρακτηρισμός των συμπολυμερών ολοκληρώθηκε με την μικροφασική τους μελέτη με σκέδαση ακτίνων X σε μικρές γωνίες, προκειμένου να διαπιστωθεί εάν κάποια από αυτά βρίσκονται στην περιοχή μικροφασικού διαχωρισμού (ordered state).

Στις 2D εικόνες των συμπολυμερών PEOPS2k49, PEOPS2k33, PEOPS2k85, PEOPS5k57, PEOPS5k46 και PEOPS5k34 εμφανίστηκε μόνο ένα αχνό δακτυλίδι που οφείλεται στο beam stop της διάταξης (παρεμποδιστής της διερχόμενης δέσμης, η οποία λόγω της υψηλής της έντασης μπορεί να καταστρέψει τον ανιχνευτή). Μια τυπική εικόνα φαίνεται στο Σχήμα 3.9 για το PEOPS5k57.



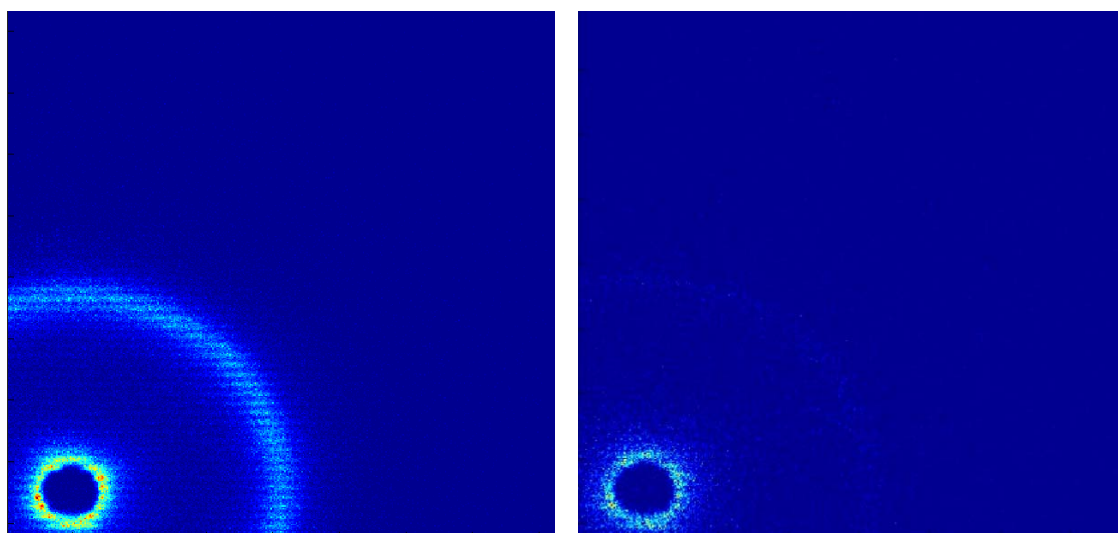
**Σχήμα 3.9:** 2D διάγραμμα SAXS για το συμπολυμερές PEOPS5k57 στους 25°C.

Τα αντίστοιχα διαγράμματα σκέδασης δεν εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις που αναφέρονται σε περιοδική δομή, αλλά μόνο μια φαρδιά κορυφή



χαμηλής έντασης η οποία οφείλεται στο γεγονός ότι η πιθανότητα να βρεθεί ένα μονομερές A στην περιοχή που βρίσκεται ένα άλλο μονομερές είναι μειωμένη (correlation hole)<sup>3</sup> και στο ότι σε συμπολυμερή η ένταση  $I(q) \rightarrow 0$  για  $q \rightarrow 0$ . Η θέση της κορυφής αυτής εξαρτάται κάθε φορά από την σύσταση και το μέγεθος της αλυσίδας του συμπολυμερούς ενώ το σχήμα της εξαρτάται ισχυρά από τις αλληλεπιδράσεις και άρα την θερμοδυναμική κατάσταση του συστήματος. Από τις 2D εικόνες της σκέδασης Ακτίνων Χ των παραπάνω συμπολυμερών απουσίαζαν τα χαρακτηριστικά ευκρινή και στενά δακτυλίδια τα οποία εμφανίζονται στην περίπτωση ύπαρξης μικροδομής. Με βάση λοιπόν τις παραπάνω ενδείξεις, τα συγκεκριμένα συμπολυμερή βρίσκονται στην ομογενή κατάσταση (disordered state) και δεν εμφανίζουν μικροφασικό διαχωρισμό.

Το μόνο συμπολυμερές που έδειχνε διαφορετική συμπεριφορά ήταν το PEOPS10k75, του οποίου η 2D εικόνα σε θερμοκρασία 25°C φαίνεται στο Σχήμα 3.10(α). Στην συγκεκριμένη εικόνα διακρίνεται ένας σχετικά στενός και ευκρινής δακτύλιος γύρω από τον αχνό δακτύλιο (beam stop) που εμφανίζεται σε όλα τα συμπολυμερή.



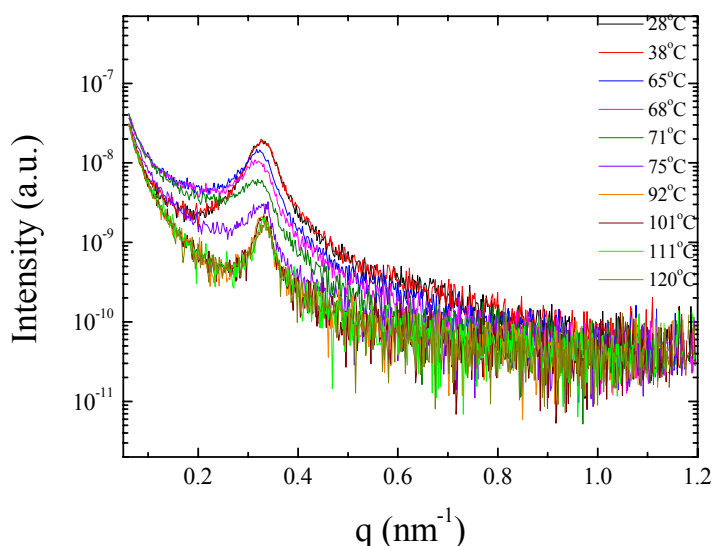
(α)

(β)

**Σχήμα 3.10:** 2D διάγραμμα SAXS για το συμπολυμερές PEOPS10k75 (α) στους 25°C, (β) στους 120°C.

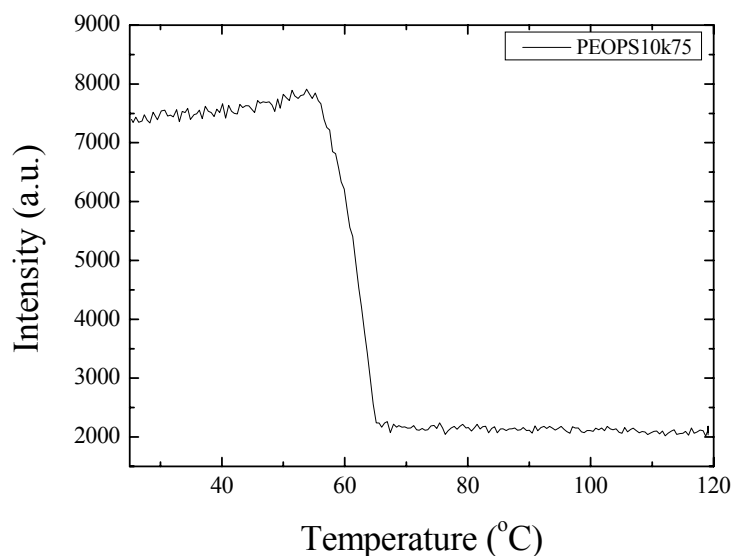
Προκειμένου να διερευνηθεί η εμφάνιση του στενού δακτυλίου το συμπολυμερές θερμάνθηκε μέχρι τους 120°C και λήφθηκαν αντίστοιχες εικόνες σε όλο το εύρος των

θερμοκρασιών από 25-120°C. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.10(β) που έχει μετρηθεί στους 120°C, ο στενός δακτύλιος έχει εξαφανιστεί. Αντίστοιχα ήταν και τα αποτελέσματα που φαίνονται στο διάγραμμα σκέδασης του υλικού σε διάφορες θερμοκρασίες (Σχήμα 3.11).



**Σχήμα 3.11:** 1D διάγραμμα SAXS του συμπολυμερούς PEOPS10k75 σε θερμοκρασίες από 25°C έως 120°C.

Στο παραπάνω σχήμα είναι εμφανής η παρουσία μιας φαρδιάς κορυφής στις χαμηλές θερμοκρασίες η οποία στενεύει καθώς το υλικό θερμαίνεται. Το στένεμα αυτό που συνοδεύεται και από μια μετατόπιση της κορυφής σε μεγαλύτερα q λαμβάνει χώρα μεταξύ 38°C και 75°C που είναι και η περιοχή θερμοκρασιών στην οποία τήκεται το PEO του συμπολυμερούς όπως βρέθηκε παραπάνω με DSC. Το διάγραμμα της έντασης συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχήμα 3.12), εμφανίζει μια σημαντική και πολύ απότομη πτώση της έντασης (ένδειξη καταστροφής κάποιας δομής) σε θερμοκρασίες από 55°C έως 66°C που είναι σε πλήρη συμφωνία με την θερμοκρασία τήξης που έχει βρεθεί για το συγκεκριμένο δείγμα με DSC. Η ευρεία κορυφή που παραμένει σε υψηλές T αποδίδεται και πάλι στους λόγους που αναφέρθηκαν και παραπάνω για τα υπόλοιπα συμπολυμερή. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι είναι γνωστό από την βιβλιογραφία πως η μελέτη συμπολυμερών με παρόμοιο μοριακό βάρος αλλά με λιγότερο συμμετρική σύσταση (πλούσια σε PEO) έδειξε ότι βρίσκονται στην ομογενή κατάσταση σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών.<sup>4</sup>



**Σχήμα 3.12:** Διάγραμμα SAXS της έντασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το συμπολυμερές PEOPS10k75.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι όλα τα συμπολυμερή που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία βρίσκονται στην ομογενή κατάσταση (disordered state) και κανένα δεν εμφανίζει δομή τάξης σε όλο το εύρος θερμοκρασιών στο οποίο μελετήθηκαν (από 25°C έως 140°C). Επομένως δεν αναμένουμε καμία επίδραση από την θερμοδυναμική τους κατάσταση στην δομή των νανοσύνθετων υλικών που παρασκευάστηκαν ούτε κατά την διάρκεια της σύνθεσης (140°C), ούτε καθώς μελετάται η δομή και οι ιδιότητες στους 25°C (μετάβαση από disordered σε ordered state).

### 3.2 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ Na<sup>+</sup>/PEO-*b*-PS

Σειρές νανοσύνθετων υλικών πηλού/συμπολυμερούς παρασκευάστηκαν σε μια ευρεία κλίμακα συστάσεων χρησιμοποιώντας τα δυσσταδικά συμπολυμερή που συντέθηκαν στην διάρκεια αυτής της εργασίας. Για την καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων παρασκευάστηκαν επίσης σύνθετα υλικά Na<sup>+</sup>/PEO σε αντίστοιχες συστάσεις.

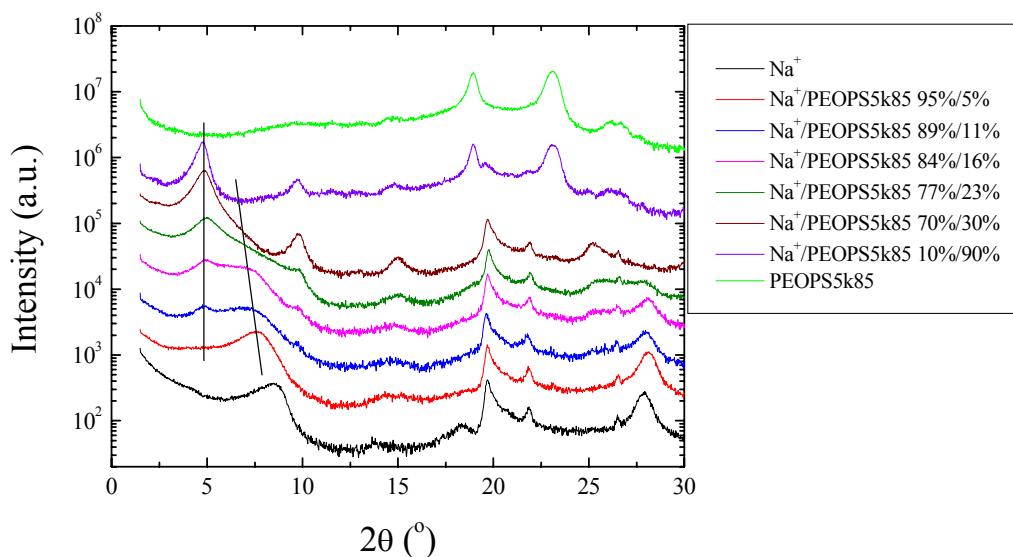
### **3.2.1 Μελέτη της Δομής**

Η μελέτη των νανοσύνθετων υλικών ξεκίνησε με το χαρακτηρισμό της δομής τους. Η μελέτη αυτή έγινε με την χρήση της τεχνικής της περίθλασης ακτίνων X, η οποία δίνει πληροφορίες για την διαστρωματική απόσταση των νανοσύνθετων υλικών και κατ' επέκταση προσδιορίζει αν το υλικό έχει φασικά διαχωρισμένη δομή, δομή παρεμβολής ή ακόμη και διεσπαρμένη δομή.

#### **3.2.1.1 Νανοσύνθετα Υλικά**

Η μελέτη των νανοσύνθετων υλικών ξεκίνησε με αυτά που περιέχουν συμπολυμερή που παρασκευάστηκαν έχοντας σαν συστάδα το PEO5k. Στα συγκεκριμένα συμπολυμερή ανήκουν ένα συμπολυμερές πλούσιο σε PEO, 2 περίπου συμμετρικά και ένα πλούσιο σε PS. Μελετώντας λοιπόν τα νανοσύνθετα υλικά από αυτήν την σειρά συμπολυμερών, όπου η PEO συστάδα παραμένει σταθερή και αυξάνεται σταδιακά η συστάδα του PS, μπορούμε να διερευνήσουμε την επίδραση που έχει η σύσταση του συμπολυμερούς στην παρεμβολή του ανάμεσα στα ανόργανα στρώματα.

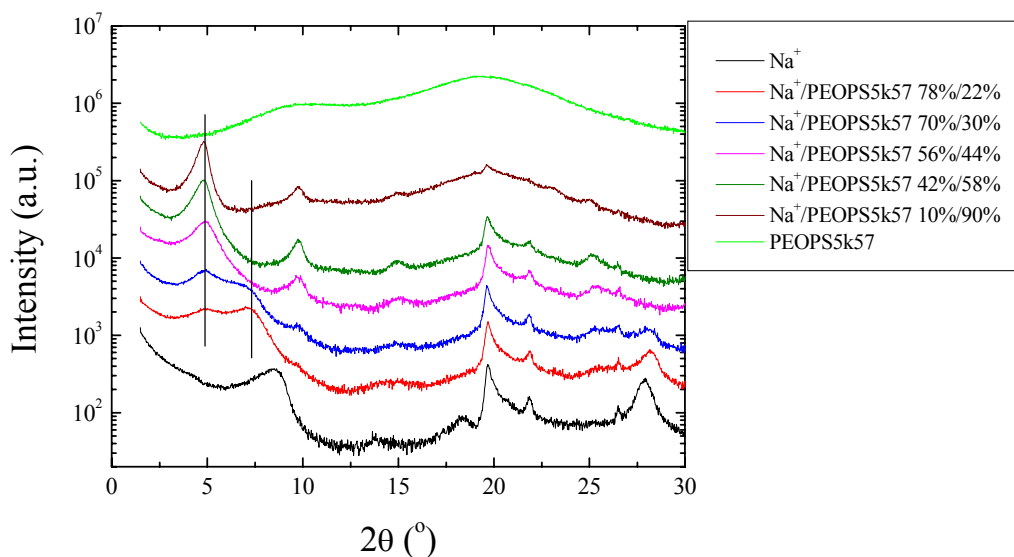
Η μελέτη ξεκίνησε με τα υλικά τα οποία περιέχουν το PEOPS5k85. Στο Σχήμα 3.13 φαίνονται τα διαγράμματα περίθλασης των υλικών αυτών σε σύγκριση με αυτό του συμπολυμερούς και αυτό του καθαρού πηλού. Να σημειωθεί ότι ο πηλός έχει υποστεί παρόμοια διεργασία με αυτήν των νανοσύνθετων υλικών, δηλαδή έμεινε σε φούρνο κενού σε θερμοκρασία 140°C για 4 μέρες ώστε να απομακρυνθεί η οποιαδήποτε ποσότητα νερού που μπορεί να βρίσκεται στις γαλαρίες και να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματά του με αυτά των νανοσύνθετων υλικών.



**Σχήμα 3.13:** Καμπύλες περίθλασης Ακτίνων Χ των ναοσύνθετων υλικών πηλού/συμπολυμερούς με το PEOPS5k85 σε σύγκριση με το συμπολυμερές και τον καθαρό πηλό.

Όπως φαίνεται λοιπόν από το διάγραμμα τα υλικά εμφανίζουν δομή παρεμβολής. Σε ποσοστό 5% πολυμερούς εμφανίζεται μια αρκετά φαρδιά κορυφή σε  $2\theta=7.3^\circ$  και  $d_{001}=12.1\text{\AA}$ , ενώ σε 11% πολυμερούς εμφανίζεται και μια δεύτερη κορυφή σε  $2\theta=4.8^\circ$  και  $d_{001}=18.4\text{\AA}$ . Αυξάνοντας σταδιακά το ποσοστό του πολυμερούς αυξάνει η κορυφή στα  $18.4\text{\AA}$  ενώ η κορυφή στα  $12.1\text{\AA}$  μειώνεται και ταυτόχρονα μετατοπίζεται προς χαμηλότερες γωνίες. Σε 30% πολυμερές η κύρια κορυφή του φάσματος είναι αυτή στα  $18.4\text{\AA}$  ενώ η καμπύλη φαίνεται απλά να έχει μια «ουρά» στο τέλος της κύριας κορυφής. Τέλος, σε 90% πολυμερές η μόνη κορυφή που υπάρχει είναι αυτή στα  $18.4\text{\AA}$  ενώ έχουν αρχίσει να φαίνονται και δύο κορυφές σε γωνίες  $2\theta=19^\circ$  και  $2\theta=23^\circ$  οι οποίες υπάρχουν και στην μέτρηση του καθαρού συμπολυμερούς και οφείλονται στην κρυσταλλική δομή του PEO.

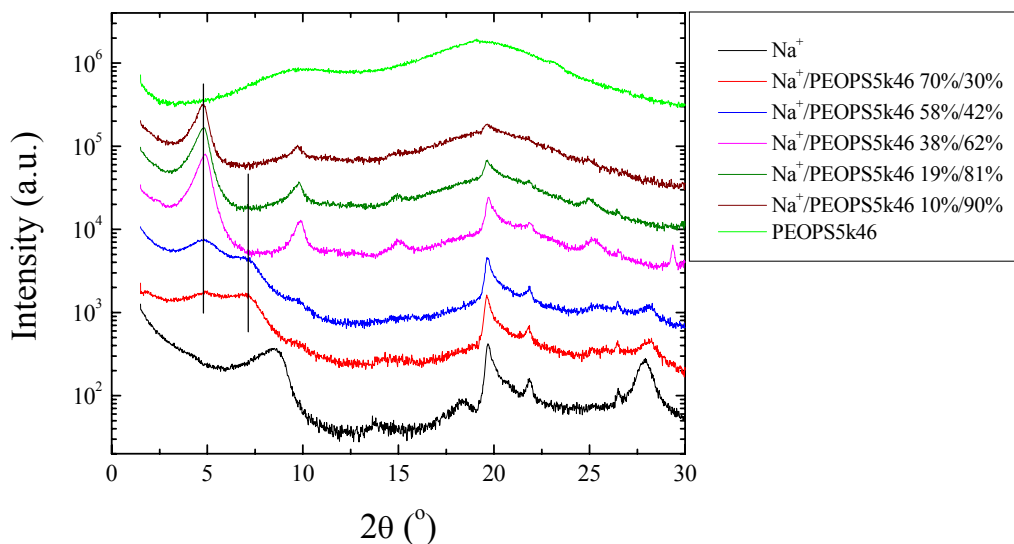
Η μελέτη συνεχίστηκε με τα υλικά του συμπολυμερούς PEOPS5k57 των οποίων το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ φαίνεται στο Σχήμα 3.14 σε σύγκριση με αυτό του συμπολυμερούς και αυτό του καθαρού πηλού.



**Σχήμα 3.14:** Καμπύλες περίθλασης Ακτίνων Χ των νανοσύνθετων υλικών πηλού/συμπολυμερούς με το PEOPSS5k57 σε σύγκριση με το συμπολυμερές και τον καθαρό πηλό.

Βλέπουμε λοιπόν ότι και αυτά τα υλικά εμφανίζουν δομή παρεμβολής. Επίσης σε σύσταση 22% πολυμερούς εμφανίζονται δύο κορυφές, μια σε  $2\theta=4.9^\circ$  ( $d_{001}=18.0\text{\AA}$ ) και μια φαρδιά σε  $2\theta=7.3^\circ$  ( $d_{001}=12.1\text{\AA}$ ). Η φαρδιά κορυφή στα  $12.1\text{\AA}$  περιλαμβάνει τόσο τα άδεια στρώματα πηλού όσο και στρώματα με μεγαλύτερες διαστρωματικές αποστάσεις. Καθώς αυξάνει σταδιακά το ποσοστό του πολυμερούς βλέπουμε ότι η ένταση της κορυφής στα  $18.0\text{\AA}$  μεγαλώνει, με αποτέλεσμα σε 44% πολυμερές να γίνεται κύρια κορυφή του φάσματος. Παρόμοια φάσματα παρατηρούνται σε 58% και 90% πολυμερές. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι στην συγκεκριμένη περίπτωση ούτε το συμπολυμερές αλλά ούτε και τα νανοσύνθετα υλικά εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στην κρυστάλλωση του PEO αλλά έχουν μόνο τις φαρδιές κορυφές της σκέδασης άμορφων πολυμερών.

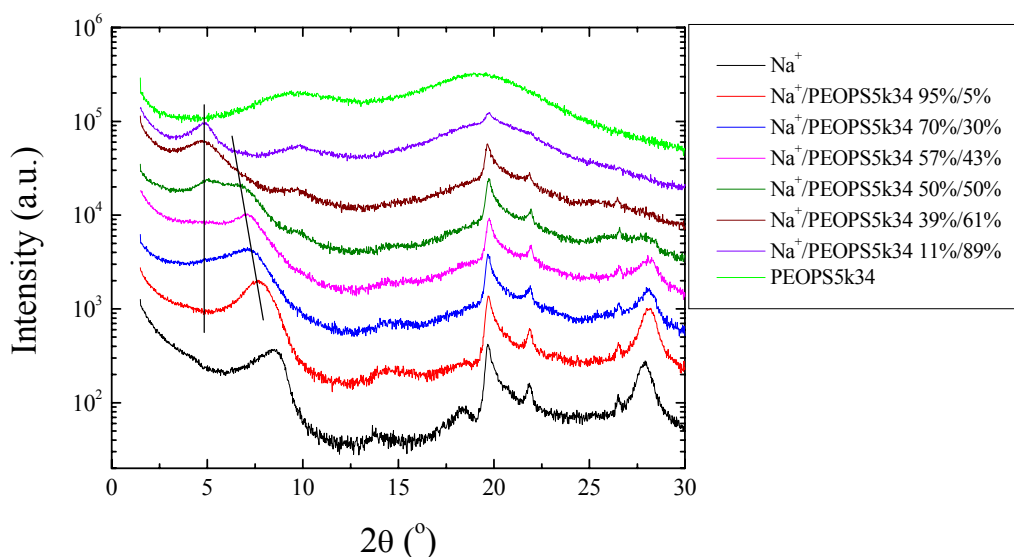
Τα επόμενα νανοσύνθετα υλικά που μελετήθηκαν ήταν αυτά που περιείχαν το συμπολυμερές PEOPSS5k46. Στο Σχήμα 3.15, φαίνεται το διάγραμμα περίθλασης των υλικών αυτών και πάλι σε σύγκριση με αυτό του συμπολυμερούς και αυτό του καθαρού πηλού.



**Σχήμα 3.15:** Καμπύλες περίθλασης Ακτίνων Χ των νανοσύνθετων υλικών πηλού/συμπολυμερούς με το PEOPSS5k46 σε σύγκριση με το συμπολυμερές και τον καθαρό πηλό.

Για μια ακόμη φορά διαπιστώθηκε ότι η δομή των υλικών είναι δομή παρεμβολής. Στο διάγραμμα διακρίνεται μια ασθενής κορυφή σε  $2\theta=4.8^\circ$  και  $d_{001}=18.4\text{\AA}$  για ποσοστό πολυμερούς 30%. Στο ίδιο φάσμα εμφανίζεται και μια φαρδιά κορυφή σε  $2\theta=7.1^\circ$  και  $d_{001}=12.4\text{\AA}$  παρόμοια με αυτήν που εμφανίζεται στα νανοσύνθετα υλικά των προηγούμενων συμπολυμερών. Παρόμοιο φάσμα παρατηρείται και στην περίπτωση που έχουμε 42% συμπολυμερές. Πηγαίνοντας σε 62% συμπολυμερές η μοναδική κορυφή που εμφανίζεται στο φάσμα είναι αυτή στα  $18.4\text{\AA}$  ενώ εμφανίζονται επίσης και οι χαρακτηριστικές φαρδιές κορυφές της σκέδασης άμορφου πολυμερούς. Παρόμοια είναι τα φάσματα των υλικών με 81% και 90% πολυμερές.

Η μελέτη των νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν το PEOPSS5k46 ολοκληρώθηκε με τα υλικά του PEOPSS5k34. Τα διαγράμματα περίθλασης των νανοσύνθετων υλικών που παρασκευάστηκαν με την χρήση του συγκεκριμένου συμπολυμερούς φαίνονται στο Σχήμα 3.16. Στο σχήμα αναπαριστώνται επίσης τα διαγράμματα περίθλασης του καθαρού συμπολυμερούς και του καθαρού πηλού.



**Σχήμα 3.16:** Καμπύλες περίθλασης Ακτίνων Χ των νανοσύνθετων υλικών πηλού/συμπολυμερούς με το PEOPSS5k34 σε σύγκριση με το συμπολυμερές και τον καθαρό πηλό.

Για άλλη μια φορά βλέπουμε ότι τα υλικά εμφανίζουν δομές παρεμβολής. Επίσης, μέχρι και 43% συμπολυμερές στα φάσματα εμφανίζεται μια φαρδιά κορυφή σε  $2\theta=7.3^\circ$  και  $d_{001}=12.1\text{\AA}$  ενώ σε 50% ποσοστό πολυμερούς εμφανίζεται και μια κορυφή σε  $2\theta=4.9^\circ$  και  $d_{001}=18.0\text{\AA}$ . Σε 61% πολυμερές κυριαρχεί η κορυφή στα  $18.0\text{\AA}$  ενώ η κορυφή στα  $12.1\text{\AA}$  φαίνεται να μειώνεται και ταυτόχρονα να μετατοπίζεται προς χαμηλότερες γωνίες καθώς αυξάνει σταδιακά το ποσοστό του πολυμερούς. Στο ίδιο ποσοστό πολυμερούς είναι εμφανείς οι φαρδιές κορυφές της σκέδασης άμορφου πολυμερούς. Φτάνοντας σε 89% πολυμερές υπάρχει μόνο η κορυφή στα  $18.0\text{\AA}$  ενώ η κορυφή στα  $12.1\text{\AA}$  έχει πλέον εξαφανιστεί.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα περίθλασης των νανοσύνθετων υλικών των συμπολυμερών PEO-*b*-PS που παρασκευάστηκαν με την χρήση του PEO5k βλέπουμε ότι εμφανίζουν όλα παρόμοια συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα, ξεκινώντας από χαμηλές συγκεντρώσεις πολυμερούς υπάρχει μια φαρδιά πάντα κορυφή περίπου στα  $12\text{\AA}$  έως  $14\text{\AA}$  που αποδίδεται σε άδεια και μερικώς γεμάτα στρώματα του πηλού ενώ καθώς αυξάνει το ποσοστό του πολυμερούς εμφανίζεται μια κορυφή στα  $18\text{\AA}$  περίπου. Περαιτέρω αύξηση του ποσοστού του πολυμερούς, έχει σαν αποτέλεσμα η φαρδιά κορυφή να μειώνεται και να μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες διαστρωματικές αποστάσεις (μικρότερες γωνίες περίθλασης) ενώ ενισχύεται η κορυφή στα  $18\text{\AA}$ . Ο



τρόπος αυτός παρεμβολής δεν συμβαδίζει με τα όσα είναι γνωστά για τον τρόπο παρεμβολής πολυμερών ανάμεσα στις γαλαρίες των πηλών. Όπως έχει διαπιστωθεί, ο τρόπος με τον οποίο δημιουργείται η δομή παρεμβολής στα υλικά αυτά είναι με άμεσο γέμισμα όλο και περισσότερων γαλαριών. Δηλαδή σταδιακά οι γαλαρίες γεμίζουν μία προς μία, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο αριθμός και άρα και η κορυφή των άδειων και να αυξάνεται ο αριθμός και η ένταση της κορυφή που αντιστοιχεί σε γεμάτα στρώματα<sup>5</sup>. Μια περίπτωση που η παρεμβολή περιλαμβάνει και ένα ενδιάμεσο στάδιο είναι αυτή του ομοπολυμερούς PEO σε υδρόφιλο μονιμοριλλονίτη. Σε αυτήν την περίπτωση οι αλυσίδες δεν γεμίζουν πλήρως την κάθε γαλαρία αλλά αρχικά εισέρχεται ένα στρώμα πολυμερούς (monolayer) και κατόπιν εισέρχεται και ένα δεύτερο (bilayer)<sup>6</sup>. δηλαδή η περίπτωση των συμπολυμερών PEO-b-PS προσομοιάζει αυτήν του καθαρού PEO. Κάτι άλλο το οποίο παρατηρείται είναι η δυσκολία της παρεμβολής του πολυμερούς από την συστάδα του PS. Αυτό γίνεται εμφανές συγκρίνοντας καμπύλες περίθλασης υλικών που περιέχουν ίδια ποσοστά πολυμερούς και συμπολυμερή με διαφορετικές συστάσεις. Έτσι λοιπόν, για 30% πολυμερές το PEOPS5k85 έχει μια κύρια κορυφή στα 18.0Å ενώ το PEOPS5k34 έχει μια κύρια κορυφή στα 12.1Å χωρίς να υπάρχει η κορυφή στα 18.0Å. Για να εμφανιστεί η κορυφή αυτή πρέπει να πάμε σε ποσοστά πολυμερούς 61% στην περίπτωση του PEOPS5k34.

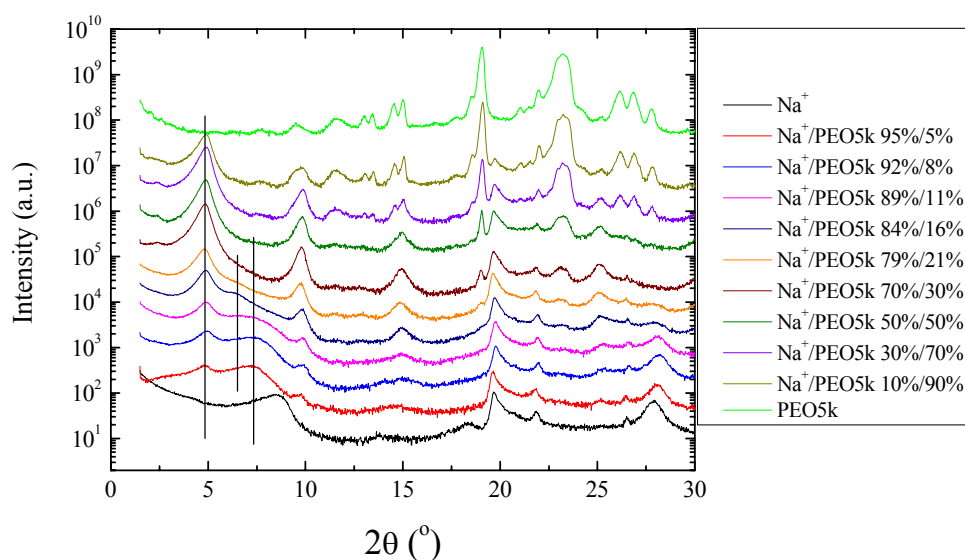
Προκειμένου λοιπόν να διαπιστωθεί αν ο τρόπος παρεμβολής που παρατηρείται για το PEO-*b*-PS μοιάζει με αυτόν του ομοπολυμερούς PEO, κρίθηκε αναγκαία η παρασκευή νανოსύνθετων υλικών πηλού/ομοπολυμερούς PEO5k και η μελέτη της δομής τους. Στον Πίνακα 3.3 αναφέρονται τα υλικά που παρασκευάστηκαν με την σύστασή τους και τον αντίστοιχο λόγο Na<sup>+</sup>/PEO ο οποίος ορίζεται ως *A*.

**Πίνακας 3.3:** Συστάσεις των νανοςύνθετων υλικών πηλού/PEO5k και οι αντίστοιχοι λόγοι *A*.

Σύστημα	Σύσταση (%)	Λόγος <i>A</i>
Na <sup>+</sup> /PEO5k	95% - 5%	19
Na <sup>+</sup> /PEO5k	92% - 8%	11.5
Na <sup>+</sup> /PEO5k	89% - 11%	8.1
Na <sup>+</sup> /PEO5k	84% - 16%	5.3

Na <sup>+</sup> /PEO5k	79% - 21%	3.8
Na <sup>+</sup> /PEO5k	70% - 30%	2.3
Na <sup>+</sup> /PEO5k	50% - 50%	1.0
Na <sup>+</sup> /PEO5k	30% - 70%	0.4
Na <sup>+</sup> /PEO5k	10% - 90%	0.1

Στο Σχήμα 3.17 αναπαριστώνται τα διαγράμματα περίθλασης των παραπάνω νανοσύνθετων υλικών, μαζί με το αντίστοιχο για τον σκέτο πηλό αλλά και του ομοπολυμερούς PEO5k.



**Σχήμα 3.17:** Καμπύλες περίθλασης Ακτίνων Χ των νανοσύνθετων υλικών πηλού/PEO με PEO5k.

Όπως ήταν αναμενόμενο, τα υλικά εμφανίζουν δομή παρεμβολής. Επίσης, βλέπουμε ότι σε ποσοστό μόλις 5% PEO ( $A=19$ ) εμφανίζεται η κορυφή των bilayers σε  $2\theta=4.8^\circ$  ( $d_{001}=18.4\text{\AA}$ ) ενώ υπάρχει και μια φαρδιά κορυφή σε  $2\theta=7.3^\circ$  ( $d_{001}=12.1\text{\AA}$ ) η οποία αναφέρεται στις άδειες γαλαρίες. Παράλληλα είναι εμφανής η παρουσία monolayers αλλά η κορυφή στην οποία αντιστοιχούν δεν είναι απόλυτα ευκρινής. Παρόμοια πράγματα συμβαίνουν και σε 8% ( $A=11.5$ ) και 11% ( $A=8.1$ ) PEO. Σε ποσοστό 16% PEO ( $A=5.3$ ) τα πράγματα αλλάζουν, καθώς η κορυφή των άδειων υποχωρεί αρκετά με αποτέλεσμα να ξεχωρίσει η κορυφή των monolayers σε  $2\theta=6.5^\circ$  ( $d_{001}=13.6\text{\AA}$ ). Όσον αφορά την κορυφή των bilayers φαίνεται να αυξάνει σταδιακά. Σε ποσοστό

30% PEO ( $A=2.3$ ) οι κορυφές των monolayers και των άδειων έχουν εξαφανιστεί και η μόνη κορυφή του φάσματος είναι αυτή των bilayers, αποδεικνύοντας ότι στο συγκεκριμένο ποσοστό PEO5k έχουν ήδη γεμίσει πλήρως τα φύλλα του πηλού. Μάλιστα στο ίδιο ποσοστό έχουν ήδη αρχίσει να φαίνονται οι κορυφές κρυστάλλωσης του PEO που μένει έξω από τα στρώματα του πηλού.

Συγκρίνοντας την συμπεριφορά που εμφανίζεται στα νανοσύνθετα υλικά του ομοπολυμερούς με την αντίστοιχη των συμπολυμερών, είναι προφανές ότι μοιάζουν σε μεγάλο βαθμό. Η φαρδιά κορυφή στα 12Å που εμφανίζεται στα συμπολυμερή και αποδόθηκε σε άδεια και μερικώς γεμάτα στρώματα αντιστοιχεί στην κορυφή των άδειων γαλαριών στα 12.1Å αλλά και στην κορυφή των monolayers στα 13.5Å που εμφανίζεται στα νανοσύνθετα του PEO5k. Θα πρέπει σε αυτό το σημείο να τονιστεί ξανά ότι η διαστρωματική απόσταση του συγκεκριμένου ανόργανου υλικού είναι  $d_{001}=11.0 \pm 1\text{Å}$  ανάλογα με την ποσότητα της υγρασίας που περιέχεται στις γαλαρίες του λόγω του υδρόφιλου χαρακτήρα τους. Επίσης η κορυφή στα 18Å η οποία εμφανίζεται στα συμπολυμερή και η οποία αυξάνει καθώς αυξάνει το ποσοστό του πολυμερούς, συμπίπτει με την κορυφή των bilayers του ομοπολυμερούς.

Φαίνεται επομένως ότι η παρεμβολή του PEO-*b*-PS ανάμεσα στα ανόργανα στρώματα γίνεται με τον ίδιο τρόπο που γίνεται η παρεμβολή του PEO5k και μάλιστα δίνει πολύ παρόμοιες διαστρωματικές αποστάσεις. Προκειμένου να δούμε αν στην παρεμβολή του PEO-*b*-PS παίζει ρόλο μόνο το ποσοστό του PEO5k που περιέχει το κάθε νανοσύνθετο ή ολόκληρο το συμπολυμερές, βρέθηκε το ποσοστό PEO που περιέχει το κάθε υλικό. Στον Πίνακα 3.4 αναγράφονται όλα τα νανοσύνθετα υλικά που περιέχουν συμπολυμερή με PEO5k με τις συστάσεις τους, τον λόγο  $\text{Na}^+/\text{PEO}$  ο οποίος και πάλι ορίζεται ως  $A$  και το ποσοστό που θα είχε το PEO σε ένα αντίστοιχο  $\text{Na}^+/\text{PEO}$  σύστημα.

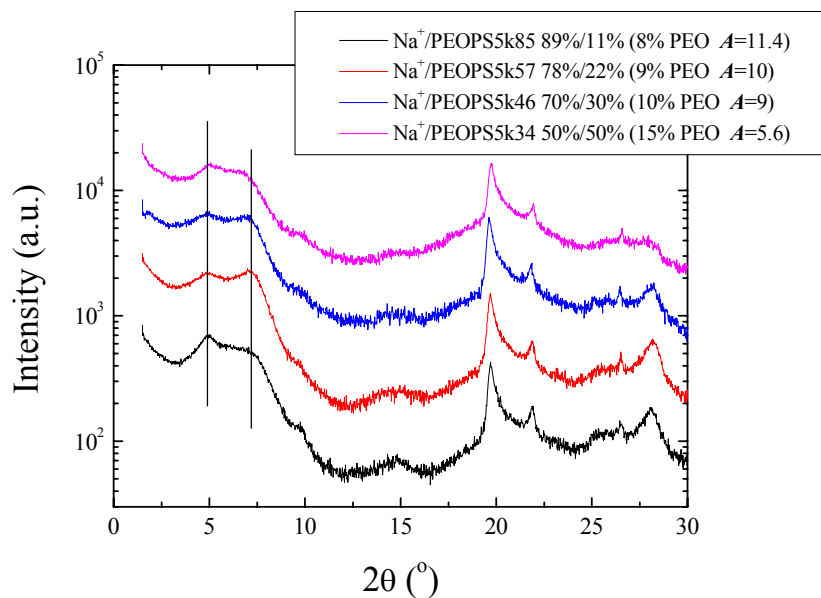
**Πίνακας 3.4:** *Συστάσεις των νανοσύνθετων υλικών πηλού/συμπολυμερούς όλων των συμπολυμερών που περιέχουν το PEO5k, οι λόγοι  $A$  και το ποσοστό του PEO σε ένα  $\text{Na}^+/\text{PEO}$  σύστημα.*

Σύστημα	Σύσταση	Λόγος $A$	Ποσοστό PEO σε $\text{Na}^+/\text{PEO}$ σύστημα
$\text{Na}^+/\text{PEOPS5k85}$	95% - 5%	27.1	4%
$\text{Na}^+/\text{PEOPS5k85}$	89% - 11%	11.4	8%

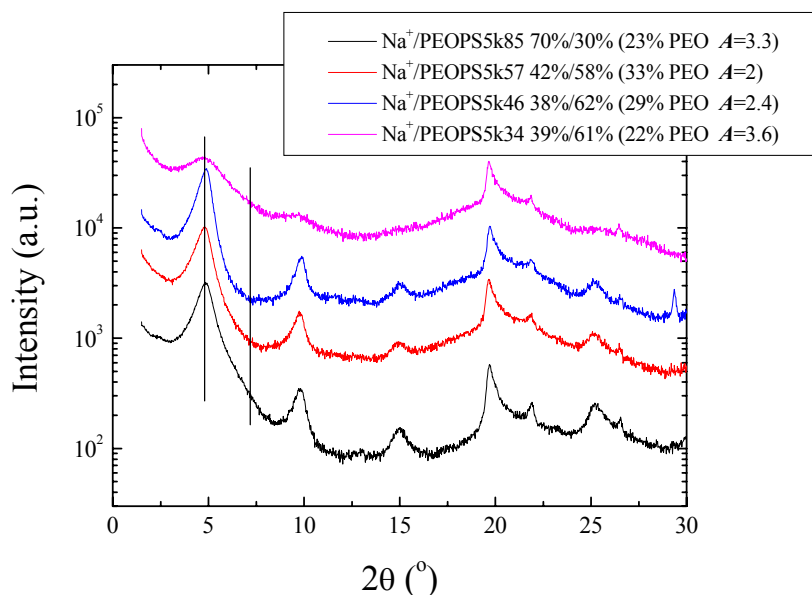
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k85	84% - 16%	7.6	12%
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k85	77% - 23%	4.8	17%
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k85	70% - 30%	3.3	23%
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k85	10% - 90%	0.2	83%
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k57	78% - 22%	10	9%
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k57	70% - 30%	6.4	14%
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k57	56% - 44%	3.5	22%
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k57	42% - 58%	2.0	33%
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k57	10% - 90%	0.3	77%
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k46	70% - 30%	9.0	10%
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k46	58% - 42%	5.3	16%
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k46	38% - 62%	2.4	29%
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k46	19% - 81%	0.9	53%
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k46	10% - 90%	0.4	71%
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k34	95% - 5%	95	1%
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k34	70% - 30%	12.7	7%
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k34	57% - 43%	7.3	12%
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k34	50% - 50%	5.6	15%
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k34	39% - 61%	3.6	22%
Na <sup>+</sup> /PEOPS5k34	11% - 89%	0.7	59%

Μελετώντας τον παραπάνω πίνακα σε συνδυασμό με τα αντίστοιχα φάσματα περίθλασης φαίνεται ότι στα νανοσύνθετα υλικά που περιέχουν συμπολυμερή σε χαμηλά ποσοστά PEO εμφανίζεται μόνο η κορυφή στα 12Å [σε 4% PEO ( $A=27.1$ ) για το PEOPS5k85 ενώ το ποσοστό PEO στο οποίο εμφανίζεται η κορυφή στα 18Å εξαρτάται από την σύσταση του συμπολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα, στο PEOPS5k85 η κορυφή στα 18Å εμφανίζεται σε 8% PEO ( $A=11.4$ ), στα PEOPS5k57 και PEOPS5k46 περίπου σε 10% ( $A=10$  και  $A=9$  αντίστοιχα) ενώ στην περίπτωση του PEOPS5k34 σε 15% PEO ( $A=5.6$ ) (Σχήμα 3.18). Επίσης, αυτό που προκαλεί εντύπωση είναι τα ποσοστά PEO στα οποία τα φάσματα των συμπολυμερών εμφανίζουν μόνο την κορυφή στα 18Å και καμία άλλη. Στο PEOPS5k85 κάτι τέτοιο γίνεται λίγο πάνω από 23% PEO ( $A=3.3$ ) αφού σε αυτό το ποσοστό η κορυφή στα

12Å δεν έχει εξαφανιστεί πλήρως. Στο PEOPSS5k57 γύρω στο 33% PEO ( $A=2$ ) ενώ στο PEOPSS5k46 γύρω στο 29% ( $A=2.4$ ). Όσον αφορά το PEOPSS5k34 κάτι τέτοιο φαίνεται να συμβαίνει πάνω από 22% PEO ( $A=3.6$ ) (Σχήμα 3.19). Φαίνεται λοιπόν ότι τα ποσοστά αυτά δεν εξαρτώνται από την σύσταση των συμπολυμερών.



**Σχήμα 3.18:** Οι καμπύλες περίθλασης Ακτίνων Χ των νανοσύνθετων υλικών των συμπολυμερών του PEO5k στα οποία παρατηρείται για πρώτη φορά η κορυφή στα 18Å.



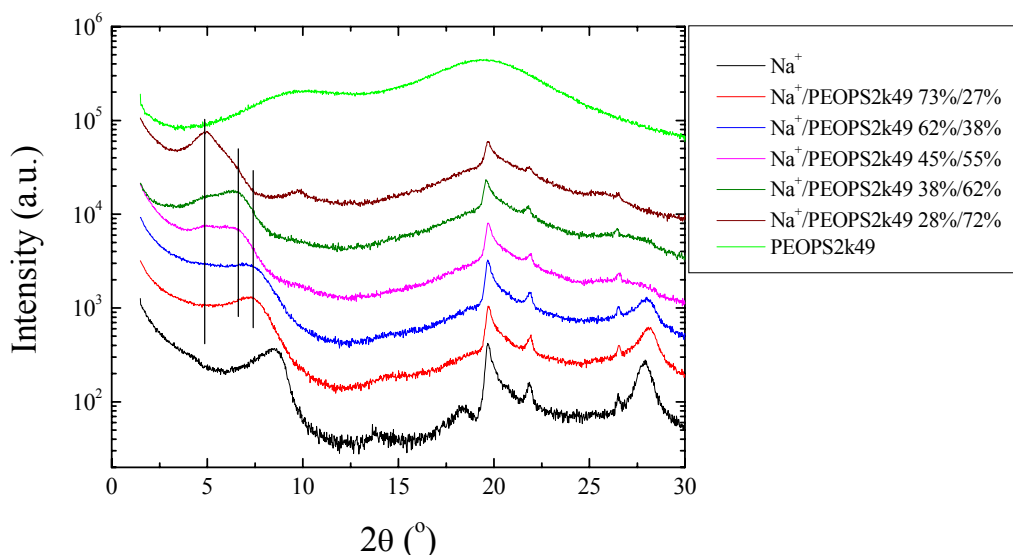
**Σχήμα 3.19:** Οι καμπύλες περίθλασης Ακτίνων Χ των νανοσύνθετων υλικών των συμπολυμερών του PEO5k στα οποία τα φύλλα του πηλού είτε έχουν γεμίσει πλήρως είτε είναι σχεδόν γεμάτα.

Συγκρίνοντας τώρα τα αποτελέσματα για τα φάσματα περίθλασης των νανοσύνθετων υλικών των συμπολυμερών με αυτά για το PEO5k μπορούμε να πούμε ότι όλα τα υλικά εμφανίζουν δομές παρεμβολής. Επίσης φαίνεται ότι τα νανοσύνθετα όλων των συμπολυμερών χρειάζονται ένα ποσοστό γύρω στο 30% PEO (μεγαλύτερο του 22% και μικρότερο του 33% →  $A$  από 3.6 έως 2) για να γεμίσουν πλήρως τα φύλλα του πηλού. Κάτι αντίστοιχο είδαμε και για το ομοπολυμερές PEO. Ακόμη, ο τρόπος παρεμβολής φαίνεται να είναι ίδιος και στις δύο περιπτώσεις. Ταυτόχρονα όμως σε αυτόν τον μηχανισμό βλέπουμε αρκετές διαφορές στα ποσοστά. Πιο συγκεκριμένα, το ομοπολυμερές PEO εμφανίζει καθαρή κορυφή bilayer μόλις σε ποσοστό 5% PEO ( $A=19$ ), ενώ στα συμπολυμερή η εμφάνισή της γίνεται σε μεγαλύτερα ποσοστά τα οποία αυξάνουν καθώς αυξάνει η σύσταση σε PS. Αυτό σημαίνει ότι, ενώ στο PEOPS5k85 εμφανίζεται σε 8% PEO ( $A=11.4$ ), στο PEOPS5k34 εμφανίζεται σε 15% PEO ( $A=5.6$ ). Φαίνεται λοιπόν ότι παρόλο που τα συμπολυμερή χρησιμοποιούν τον ίδιο τρόπο με το ομοπολυμερές PEO για να γεμίσουν τα φύλλα του πηλού, στην περίπτωση τους η μετάβαση από το ένα στάδιο στο άλλο (από άδεια σε μερικώς γεμάτα και γεμάτα φύλλα) γίνεται πιο δύσκολα (σε μεγαλύτερα ποσοστά PEO). Μάλιστα όσο αυξάνει η σύσταση σε PS τόσο πιο δύσκολα προχωράνε τα διάφορα στάδια αυτού του μηχανισμού.

Με βάση λοιπόν όλα τα παραπάνω, φαίνεται ότι μόνο ο λόγος του  $\text{Na}^+/\text{PEO}$  ( $A$ ) παίζει ρόλο στην παρεμβολή του PEO-*b*-PS. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το ότι η παρεμβολή του συμπολυμερούς γίνεται με τον ίδιο τρόπο που γίνεται αυτή του ομοπολυμερούς, αποτελούν ισχυρές ενδείξεις ότι ανάμεσα στα φύλλα του πηλού παρεμβάλλεται μόνο η συστάδα του PEO. Παρόλα αυτά, τα παραπάνω από μόνα τους δεν μπορούν να αποτελέσουν απόδειξη για κάτι τέτοιο, με αποτέλεσμα να χρειαστεί περαιτέρω μελέτη με διαφορετικές τεχνικές.

Η μελέτη συνεχίστηκε με τα νανοσύνθετα υλικά που περιέχουν συμπολυμερή με συστάδα PEO διαφορετικού μοριακού βάρους, προκειμένου να μελετηθεί η επίδρασή του στον τρόπο παρεμβολής των συμπολυμερών ανάμεσα στα ανόργανα στρώματα. Αρχικά μελετήθηκαν τα πολυμερή που περιέχουν το PEO2k και συγκεκριμένα το PEOPS2k49 και το PEOPS2k33.

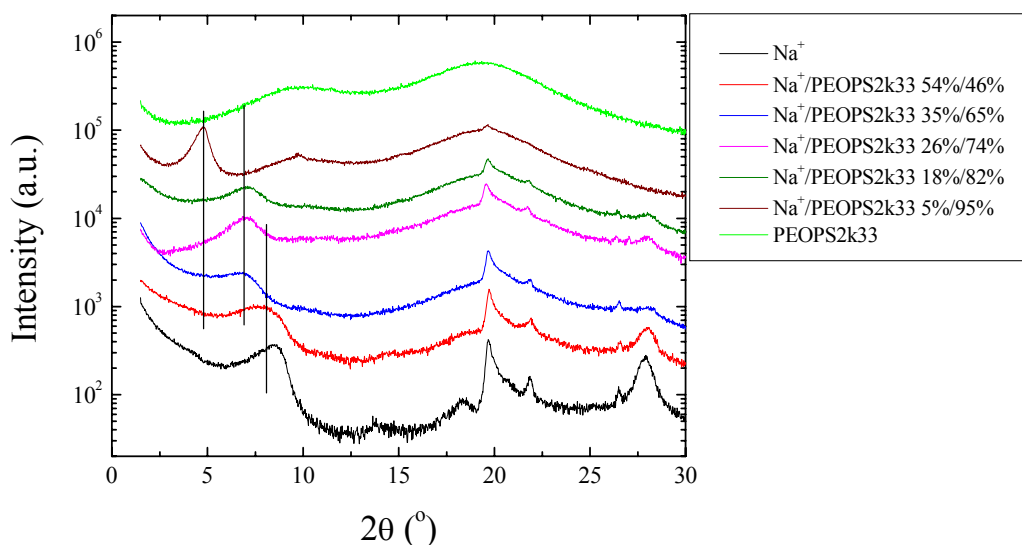
Στο Σχήμα 3.20 φαίνονται τα διαγράμματα περίθλασης των νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν το συμπολυμερές PEOPS2k49. Στο διάγραμμα αναπαριστώνται και οι αντίστοιχες καμπύλες περίθλασης του καθαρού συμπολυμερούς και του καθαρού πηλού.



**Σχήμα 3.20:** Καμπύλες περίθλασης Ακτίνων Χ των νανοσύνθετων υλικών πηλού/συμπολυμερούς με το PEOPS2k49 σε σύγκριση με το συμπολυμερές και τον καθαρό πηλό.

Κατ' αρχήν βλέπουμε και πάλι ότι τα υλικά αυτά εμφανίζουν δομές παρεμβολής. Επίσης φαίνεται ότι μέχρι και 38% πολυμερές εμφανίζεται μια φαρδιά κορυφή σε  $2\theta=7.3^\circ$  και  $d_{001}=12.1\text{\AA}$  ενώ υπάρχει μια πολύ μεγάλη ουρά σε πιο μικρές γωνίες. Αυξάνοντας το ποσοστό του συμπολυμερούς σε 55% και στην συνέχεια 62% γίνεται πιο εμφανής μια κορυφή σε  $2\theta=4.8^\circ$  και  $d_{001}=18.4\text{\AA}$ , ενώ η φαρδιά κορυφή έχει μετατοπιστεί σε  $2\theta=6.5^\circ$  και  $d_{001}=13.6\text{\AA}$ . Τέλος στην περίπτωση που το ποσοστό του πολυμερούς ανέρχεται σε 72% η κορυφή στα  $18.4\text{\AA}$  έχει αυξηθεί αρκετά και έχει γίνει η κύρια κορυφή του φάσματος ενώ η κορυφή στα  $13.6\text{\AA}$  συνεχίζει να υπάρχει και μάλιστα να αντιπροσωπεύει ένα σημαντικό ποσοστό στρωμάτων.

Ανάλογες μελέτες έγιναν και για τα υλικά που παρασκευάστηκαν με την χρήση του συμπολυμερούς PEOPS2k33. Στο Σχήμα 3.21 φαίνονται τα διαγράμματα περίθλασης των συγκεκριμένων νανοσύνθετων δειγμάτων.



**Σχήμα 3.21:** Καμπύλες περίθλασης Ακτίνων Χ των ναοσύνθετων υλικών πηλού/συμπολυμερούς με το PEOPS2k33 σε σύγκριση με το συμπολυμερές και τον καθαρό πηλό.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, βλέπουμε ότι και πάλι τα υλικά εμφανίζουν δομές παρεμβολής. Επίσης, σε 46% πολυμερές εμφανίζεται μια πολύ φαρδιά κορυφή σε  $2\theta=7.8^\circ$  και  $d_{001}=11.3\text{\AA}$ . Καθώς το ποσοστό του πολυμερούς αυξάνεται σε 65% η φαρδιά κορυφή μετατοπίζεται σε  $2\theta=6.8^\circ$  και  $d_{001}=13.0\text{\AA}$ . Μάλιστα μέχρι και 82% πολυμερές στο φάσμα εμφανίζεται μόνο η συγκεκριμένη κορυφή. Αυξάνοντας όμως το πολυμερές σε 95% η κορυφή στα  $13.0\text{\AA}$  έχει εξαφανιστεί και στο φάσμα εμφανίζεται μια κύρια κορυφή σε  $2\theta=4.8^\circ$  και  $d_{001}=18.4\text{\AA}$ . Στο φάσμα περίθλασης του υλικού αυτού φαίνονται επίσης και οι ευρείες κορυφές του συμπολυμερούς που βρίσκεται έξω από τα φύλλα του πηλού.

Και στην περίπτωση των συμπολυμερών που περιέχουν το PEO2k βλέπουμε ότι οι κορυφές περίθλασης μοιάζουν με τις αντίστοιχες για τα συμπολυμερή του PEO5k. Αρχικά εμφανίζεται μια κορυφή στα 11 έως  $14\text{\AA}$  ενώ καθώς αυξάνεται το ποσοστό του πολυμερούς εμφανίζεται μια κορυφή στα  $18\text{\AA}$ . Η μόνη διαφορά με τα συμπολυμερή του PEO5k έχει να κάνει με την κορυφή στα  $13.5\text{\AA}$ . Στην περίπτωση των συμπολυμερών του PEO2k η κορυφή στα  $13.5\text{\AA}$  είναι εντελώς ξεκάθαρη η παρουσία της ενώ στα συμπολυμερή του PEO5k η συγκεκριμένη κορυφή θεωρείται ότι υπερκαλύπτεται από την φαρδιά κορυφή στα  $12\text{\AA}$ .

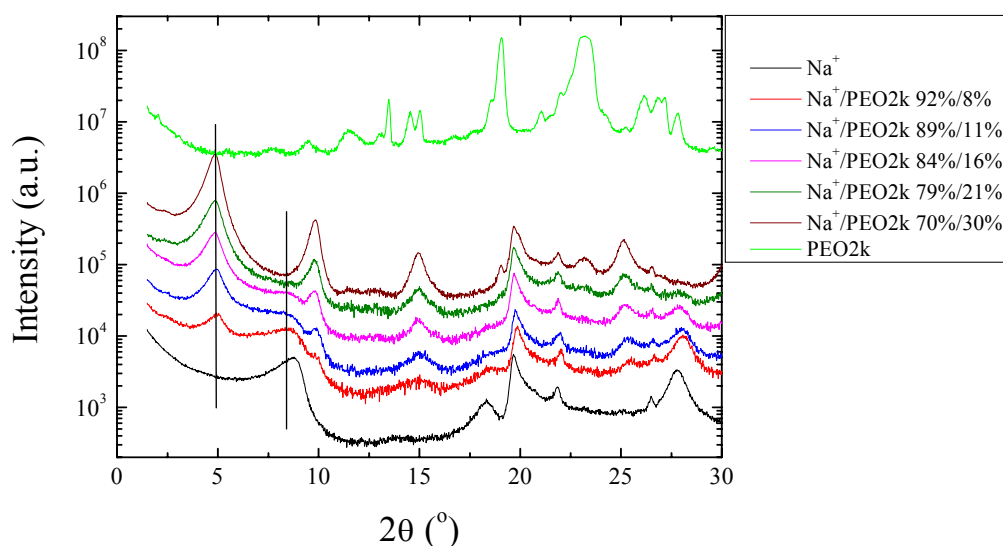


Προκειμένου λοιπόν να υπάρχει μια πλήρης εικόνα για την παρεμβολή των συμπολυμερών PEO-b-PS που περιέχουν PEO2k ανάμεσα στα στρώματα του πηλού, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν νανοσύνθετα υλικά του πηλού με το αντίστοιχο ομοπολυμερές PEO2k. Στον Πίνακα 3.5 αναφέρονται τα νανοσύνθετα αυτά με την σύστασή τους και τον λόγο  $\text{Na}^+/\text{PEO}$  ( $A$ ).

**Πίνακας 3.5:** Συστάσεις των νανοσύνθετων υλικών πηλού/PEO2k και οι αντίστοιχοι λόγοι  $A$ .

Σύστημα	Σύσταση (%)	Λόγος $A$
$\text{Na}^+/\text{PEO2k}$	92% - 8%	11.5
$\text{Na}^+/\text{PEO2k}$	89% - 11%	8.1
$\text{Na}^+/\text{PEO2k}$	84% - 16%	5.3
$\text{Na}^+/\text{PEO2k}$	79% - 21%	3.8
$\text{Na}^+/\text{PEO2k}$	70% - 30%	2.3

Στο Σχήμα 3.22 φαίνονται τα διαγράμματα περίθλασης των παραπάνω υλικών. Επίσης στο διάγραμμα υπάρχει και το αντίστοιχο περιθλασίγραμμα για τον καθαρό πηλό αλλά και για το καθαρό PEO.



**Σχήμα 3.22:** Καμπύλες περίθλασης Ακτίνων Χ των νανοσύνθετων υλικών πηλού/PEO με PEO2k.

Όπως φαίνεται λοιπόν και παραπάνω, τα υλικά αυτά εμφανίζουν δομή παρεμβολής πράγμα το οποίο ήταν αναμενόμενο. Βλέπουμε επίσης ότι από 8% ( $A=11.5$ ) έως και 16% ( $A=5.3$ ) PEO τα νανοσύνθετα εμφανίζουν μια κύρια κορυφή σε  $2\theta=4.9^\circ$  ( $d_{001}=18.0\text{\AA}$ ) και μια σε  $2\theta=8.4^\circ$  ( $d_{001}=10.5\text{\AA}$ ). Η πρώτη κορυφή αναφέρεται σε γαλαρίες οι οποίες έχουν 2 στρώματα πολυμερούς ανάμεσα στα ανόργανα φύλλα (bilayer) ενώ η δεύτερη, που είναι και αρκετά φαρδιά, σε άδειες γαλαρίες. Από 21% PEO ( $A=3.8$ ) και πάνω εμφανίζεται μόνο η κορυφή των bilayer, πράγμα που σημαίνει ότι στην περίπτωση του PEO2k όλες οι γαλαρίες είναι γεμάτες σε αυτό το ποσοστό ομοπολυμερούς. Ενώ από 30% PEO και πάνω αρχίζουν να φαίνονται και οι κορυφές κρυστάλλωσης του PEO που βρίσκεται έξω από τα φύλλα.

Φαίνεται και πάλι ότι ο τρόπος παρεμβολής των συμπολυμερών μοιάζει με αυτόν του ομοπολυμερούς καθώς οι κορυφές περίθλασης συμπίπτουν όσον αφορά την κορυφή στα  $18\text{\AA}$  αλλά και την φαρδιά κορυφή στα  $11\text{\AA}$ . Η διαφορά εντοπίζεται μόνο στην κορυφή στα  $13.5\text{\AA}$  η οποία δεν υπάρχει στα υλικά του ομοπολυμερούς.

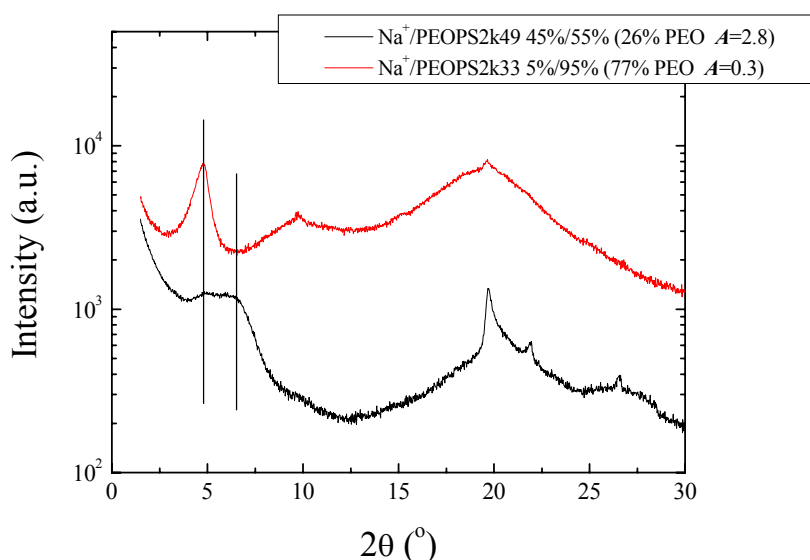
Προκειμένου να δούμε αν στην παρεμβολή του PEO-*b*-PS παίζει ρόλο μόνο το ποσοστό του PEO2k που περιέχει το κάθε νανοσύνθετο ή ολόκληρο το συμπολυμερές, βρέθηκε το ποσοστό PEO σε σχέση με το  $\text{Na}^+$  που περιέχει το κάθε υλικό. Στον Πίνακα 3.6 αναγράφονται όλα τα νανοσύνθετα υλικά που περιέχουν συμπολυμερή με PEO2k με τις συστάσεις τους, τον λόγο  $\text{Na}^+/\text{PEO}$  και το ποσοστό που θα είχε το PEO σε ένα αντίστοιχο  $\text{Na}^+/\text{PEO}$  σύστημα.

**Πίνακας 3.6:** *Συστάσεις των νανοσύνθετων υλικών πηλού/συμπολυμερούς όλων των συμπολυμερών που περιέχουν το PEO2k, οι λόγοι A και το ποσοστό του PEO σε ένα  $\text{Na}^+/\text{PEO}$  σύστημα.*

Σύστημα	Σύσταση	Λόγος $A$	Ποσοστό PEO σε $\text{Na}^+/\text{PEO}$ σύστημα
$\text{Na}^+/\text{PEOPS2k49}$	73% - 27%	9.4	10%
$\text{Na}^+/\text{PEOPS2k49}$	62% - 38%	5.6	15%
$\text{Na}^+/\text{PEOPS2k49}$	45% - 55%	2.8	26%
$\text{Na}^+/\text{PEOPS2k49}$	38% - 62%	2.1	32%
$\text{Na}^+/\text{PEOPS2k49}$	28% - 72%	1.3	44%
$\text{Na}^+/\text{PEOPS2k33}$	54% - 46%	6.9	13%
$\text{Na}^+/\text{PEOPSk233}$	35% - 65%	3.2	24%

Na <sup>+</sup> /PEOPSk233	26% - 74%	2.1	32%
Na <sup>+</sup> /PEOPSk233	18% - 82%	1.3	44%
Na <sup>+</sup> /PEOPS2k33	5% - 95%	0.3	77%

Μελετώντας τον παραπάνω πίνακα σε συνδυασμό με τα αντίστοιχα φάσματα περίθλασης φαίνεται ότι στα νανοςύνθετα των συμπολυμερών το ποσοστό στο οποίο εμφανίζεται η κορυφή στα 18Å εξαρτάται από την σύσταση του δείγματος. Έτσι λοιπόν, στο PEOPS2k49 η κορυφή αυτή εμφανίζεται σε 26% PEO ( $A=2.8$ ) ενώ για το PEOPS2k33 εμφανίζεται μόνο στην περίπτωση που το ποσοστό του PEO είναι 77% ( $A=0.3$ ) (Σχήμα 3.23).



**Σχήμα 3.23:** Οι καμπύλες περίθλασης Ακτίνων Χ των νανοςύνθετων υλικών των συμπολυμερών του PEO2k στα οποία παρατηρείται για πρώτη φορά η κορυφή στα 18Å.

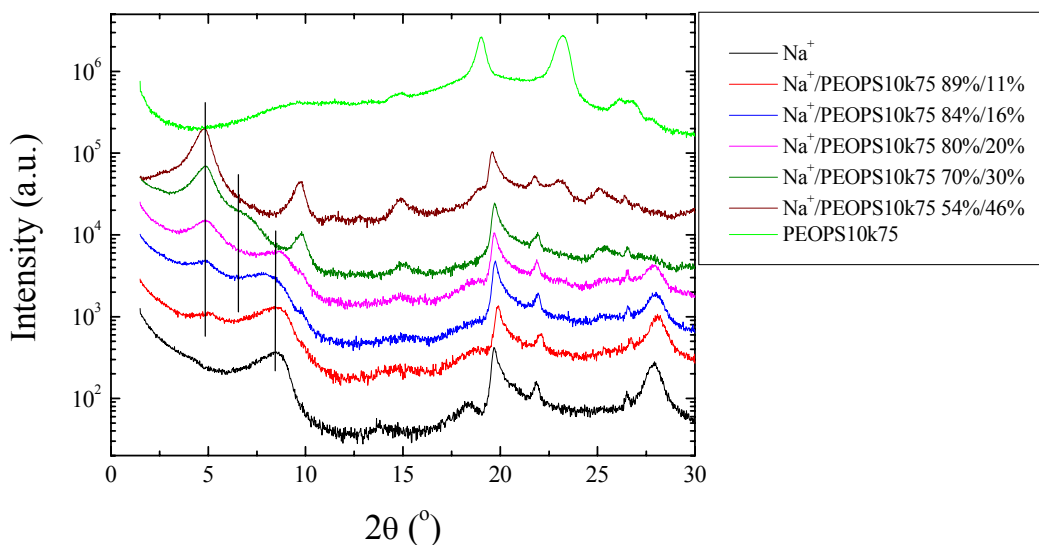
Σε χαμηλότερα ποσοστά παρατηρείται μόνο η κορυφή στα 13.5Å. Επίσης το ποσοστό PEO στο οποίο το φάσμα του PEOPS2k49 εμφανίζει μόνο την κορυφή στα 18Å και όλες οι άλλες κορυφές έχουν εξαφανιστεί είναι πάνω από 44% ( $A=1.3$ ) ενώ στην περίπτωση του PEOPS2k33 κάτι τέτοιο παρατηρείται μεταξύ 44% ( $A=1.3$ ) και 77% ( $A=0.3$ ) PEO.

Συγκρίνοντας τώρα τα παραπάνω ποσοστά με αυτά που χρειάζονται τα υλικά του PEO2k, μπορούμε να πούμε ότι παρόλο που τα νανοςύνθετα πηλού/ομοπολυμερούς και πηλού/συμπολυμερούς εμφανίζουν δομές παρεμβολής και

ομοιότητες στον μηχανισμό παρεμβολής, ωστόσο έχουν και πολλές διαφορές μεταξύ τους. Από την μια είδαμε ότι τα νανοσύνθετα του ομοπολυμερούς PEO εμφάνισαν μόνο άδειες γαλαρίες και bilayers ενώ τα αντίστοιχα συμπολυμερή εμφάνισαν και γαλαρίες με διαστρωματική απόσταση  $d_{001}=13.5\text{\AA}$ . Επίσης είδαμε ότι το ομοπολυμερές PEO εμφάνισε bilayers σε ποσοστό μόλις 8% ( $A=11.5$ ) ενώ σε ποσοστό 21% ( $A=3.8$ ) οι γαλαρίες είχαν γεμίσει πλήρως με πολυμερές. Μάλιστα σε ποσοστό 30% ( $A=2.3$ ) ήδη αρχίζουν να φαίνονται οι κορυφές κρυστάλλωσης του PEO που είναι έξω από τις γαλαρίες. Από την άλλη πλευρά το συμπολυμερές PEOPS2k49 εμφάνισε κορυφές γεμάτων στρωμάτων σε ποσοστό 26% PEO ( $A=2.8$ ) ενώ μέχρι και 44% PEO ( $A=1.3$ ) οι γαλαρίες δεν φαίνονται να είναι όλες γεμάτες. Τα πράγματα ήταν ακόμη πιο διαφορετικά στο συμπολυμερές PEOPS2k33, το οποίο έχει ακόμη μεγαλύτερη συστάδα PS, καθώς μέχρι και 44% PEO ( $A=1.3$ ) δεν είχε εμφανίσει κορυφές γεμάτων στρωμάτων ενώ μόνο σε ποσοστό 77% PEO ( $A=0.3$ ) το μεγαλύτερο ποσοστό γαλαριών έχουν γεμίσει. Παρόμοιες είναι οι παρατηρήσεις και στην περίπτωση που τα υλικά αυτά συγκριθούν με τα υλικά συμπολυμερών του PEO5k παρόμοιας σύστασης. Πιο συγκεκριμένα, συγκρίνοντας τα PEOPS5k57 και PEOPS5k46 με το PEOPS2k49 βλέπουμε ότι τα συμπολυμερή με το PEO5k εμφάνισαν την κορυφή στα  $18\text{\AA}$  μόλις σε 10% PEO ( $A=10$  και  $A=9$ ) ενώ στο διάστημα 29%-33% ( $A=2.4-2$ ) οι γαλαρίες έχουν γεμίσει. Κάτι παρόμοιο συμβαίνει και στην σύγκριση μεταξύ του PEOPS5k34 και του PEOPS2k33. Το πρώτο εμφανίζει γεμάτες γαλαρίες σε 15% PEO ( $A=5.6$ ) και λίγο πάνω από 22% ( $A=3.6$ ) γεμίζει, σε αντίθεση με τα ποσοστά του δεύτερου που είδαμε ότι είναι αρκετά μεγαλύτερα.

Με βάση λοιπόν όλα τα παραπάνω, φαίνεται ότι μόνο το ποσοστό του PEO παίζει ρόλο στην παρεμβολή του PEO-*b*-PS, ενισχύοντας το συμπέρασμα ότι ανάμεσα στα φύλλα του πηλού παρεμβάλλεται μόνο η συστάδα του PEO. Μάλιστα το μοριακό βάρος της PEO συστάδας παίζει σημαντικό ρόλο στα ποσοστά PEO που χρειάζονται για να γεμίσουν οι γαλαρίες του πηλού καθώς επηρεάζει το ποσοστό των ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων με το ανόργανο υλικό.

Η μελέτη της δομής των νανοσύνθετων υλικών ολοκληρώθηκε με αυτά που περιέχουν το συμπολυμερές PEOPS10k75. Στο Σχήμα 3.24 φαίνονται τα διαγράμματα περίθλασης των υλικών αυτών.



**Σχήμα 3.24:** Καμπύλες περίθλασης Ακτίνων Χ των νανοσύνθετων υλικών πηλού/συμπολυμερούς με το PEOPS10k75 σε σύγκριση με το συμπολυμερές και τον καθαρό πηλό.

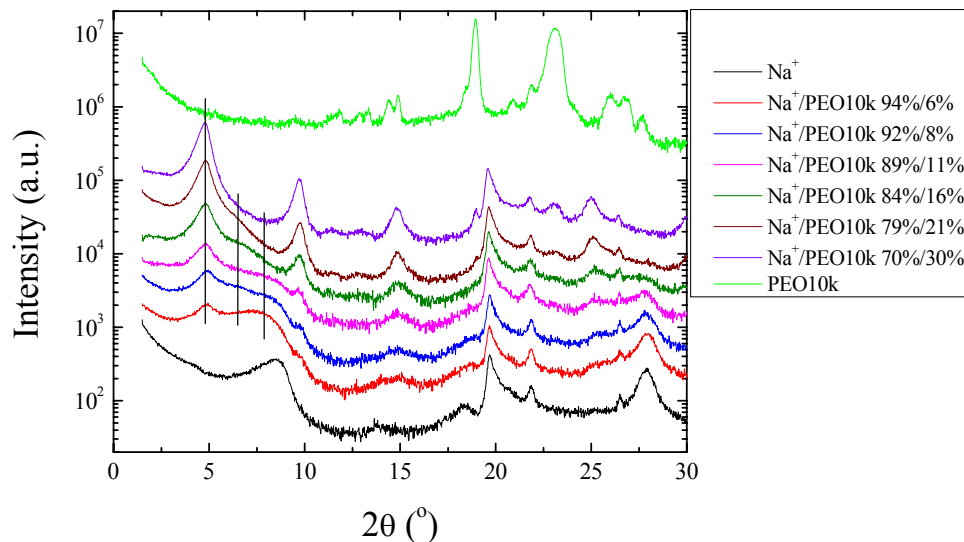
Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα παραπάνω, σε 11% πολυμερές εμφανίζεται στο φάσμα η κορυφή σε  $2\theta=4.8^\circ$  και  $d_{001}=18.4\text{\AA}$  ενώ υπάρχει και η φαρδιά κορυφή σε  $2\theta=8.4^\circ$  και  $d_{001}=10.5\text{\AA}$ . Σε 16% και 20% πολυμερές το μόνο διαφορετικό που παρατηρείται είναι η αύξηση της έντασης της κορυφής στα  $18.4\text{\AA}$ . Πηγαίνοντας όμως σε 30% πολυμερές γίνεται πλέον εμφανής η ύπαρξη μιας κορυφής σε  $2\theta=6.6^\circ$  και  $d_{001}=13.4\text{\AA}$ . Τέλος, σε ποσοστό 46% πολυμερές υπάρχει μόνο η κορυφή στα  $18.4\text{\AA}$ , ενώ έχουν αρχίσει να φαίνονται και δύο κύριες κορυφές σε γωνίες  $2\theta=19^\circ$  και  $2\theta=23^\circ$  οι οποίες υπάρχουν και στην μέτρηση του καθαρού συμπολυμερούς και οφείλονται στην κρυσταλλική δομή του PEO.

Και στην περίπτωση του PEO10k παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν νανοσύνθετα υλικά πηλού/ομοπολυμερούς, τα οποία αναφέρονται στον Πίνακα 3.7.

**Πίνακας 3.7:** Συστάσεις των νανοσύνθετων υλικών πηλού/PEO10k και οι αντίστοιχοι λόγοι Na<sup>+</sup>/PEO (A).

Σύστημα	Σύσταση (%)	Λόγος A
Na <sup>+</sup> /PEO10k	94% - 6%	15.7
Na <sup>+</sup> /PEO10k	92% - 8%	11.5

Na <sup>+</sup> /PEO10k	89% - 11%	8.1
Na <sup>+</sup> /PEO10k	84% - 16%	5.3
Na <sup>+</sup> /PEO10k	79% - 21%	3.8
Na <sup>+</sup> /PEO10k	70% - 30%	2.3



**Σχήμα 3.25:** Καμπύλες περίθλασης νανοσύνθετων υλικών πηλού/PEO με PEO10k.

Στο Σχήμα 3.25 αναπαριστώνται τα διαγράμματα περίθλασης των υλικών του Πίνακα 3.7. Και σε αυτήν την περίπτωση υλικών, έχουμε δομές παρεμβολής. Πιο συγκεκριμένα, σε ποσοστό του PEO 6% ( $A=15.7$ ) εμφανίζεται η κορυφή των bilayers σε  $2\theta=4.8^\circ$  και  $d_{001}=18.4\text{\AA}$  ενώ υπάρχει και μια κορυφή σε  $2\theta=7.8^\circ$  και  $d_{001}=11.3\text{\AA}$ , η οποία αναφέρεται στις άδειες γαλαρίες. Η φαρδιά αυτή κορυφή υπερκαλύπτει και την κορυφή των monolayers. Σε ποσοστά 8% ( $A=11.5$ ) και 11% ( $A=8.1$ ) PEO αυξάνει η κορυφή των bilayers και των monolayers ενώ ελαττώνεται η κορυφή των άδειων γαλαριών. Το φαινόμενο αυτό εντείνεται καθώς πάμε σε 16% ( $A=5.3$ ) και 21% ( $A=3.8$ ) PEO, με την διαφορά ότι πλέον τα άδεια στρώματα έχουν σχεδόν εξαφανιστεί, με αποτέλεσμα η κορυφή των monolayers να είναι ευκρινής ( $2\theta=6.5^\circ$  και  $d_{001}=13.6\text{\AA}$ ). Σε 30% PEO ( $A=2.3$ ) υπάρχει μόνο η κορυφή των bilayers, πράγμα που σημαίνει ότι στην περίπτωση του PEO10k όλες οι γαλαρίες είναι ήδη πλήρως γεμάτες στο ποσοστό αυτό. Μάλιστα για το ίδιο ποσοστό έχουν ήδη αρχίσει να

φαίνονται και οι κορυφές κρυστάλλωσης του PEO που βρίσκεται έξω από τα φύλλα του πηλού.

Για τα υλικά του Σχήματος 3.25 βρέθηκαν τα ποσοστά PEO τα οποία περιέχουν. Στον Πίνακα 3.8 αναγράφονται όλα με τις συστάσεις τους, τον λόγο  $\text{Na}^+/\text{PEO}$  ( $A$ ) και το ποσοστό που θα είχε το PEO σε ένα αντίστοιχο  $\text{Na}^+/\text{PEO}$  σύστημα

**Πίνακας 3.8:** Συστάσεις των νανοσύνθετων υλικών πηλού/συμπολυμερούς με το PEOPS10k75, οι λόγοι  $A$  και το ποσοστό του PEO σε ένα  $\text{Na}^+/\text{PEO}$  σύστημα.

Σύστημα	Σύσταση	Λόγος $A$	Ποσοστό PEO σε $\text{Na}^+/\text{PEO}$ σύστημα
$\text{Na}^+/\text{PEOPS10k75}$	89% 11%	14.8	6%
$\text{Na}^+/\text{PEOPS10k75}$	84% - 16%	10.5	9%
$\text{Na}^+/\text{PEOPS1000075}$	80% - 20%	7.3	12%
$\text{Na}^+/\text{PEOPS10k75}$	70% - 30%	4.4	19%
$\text{Na}^+/\text{PEOPS10k75}$	54% - 46%	2.6	28%

Φαίνεται λοιπόν ότι η κορυφή στα 18.4Å εμφανίζεται από μόλις 6% PEO ( $A=14.8$ ) ενώ μέχρι και 19% PEO ( $A=4.4$ ) η κορυφή αυτή συνεχώς μεγαλώνει αλλά συνυπάρχει με την κορυφή στα 13.4Å και την κορυφή στα 10.5Å. Κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει σε 28% PEO ( $A=2.6$ ) καθώς στο συγκεκριμένο φάσμα υπάρχει μόνο η κύρια κορυφή στα 18.4Å ενώ οι άλλες δύο έχουν εξαφανιστεί.

Συγκρίνοντας και πάλι τα αποτελέσματα ανάμεσα στα νανοσύνθετα του ομοπολυμερούς PEO10k και τα αντίστοιχα του συμπολυμερούς PEOPS10k75, βλέπουμε ότι και πάλι υπάρχουν αρκετές ομοιότητες. Καταρχήν όλα τα δείγματα εμφανίζουν δομές παρεμβολής. Ακόμη ο μηχανισμός παρεμβολής φαίνεται αρκετά παρόμοιος, με την εμφάνιση κορυφών στα 18.4Å και στα 13.4Å στο συμπολυμερές που αντιστοιχούν στα monolayers και τα bilayers του ομοπολυμερούς. Επίσης, σε ποσοστό 6% PEO ( $A=14.8$ ) έχουν ήδη εμφανιστεί γεμάτες γαλαρίες στο PEOPS10k75, όπως γίνεται και στο καθαρό ομοπολυμερές για τα bilayers ενώ φαίνεται το συμπολυμερές να γεμίζει τον πηλό σε παρόμοια ποσοστά ( $\sim 28\% \rightarrow A=2.6$ ) με αυτά του ομοπολυμερούς ( $\sim 30\% \rightarrow A=2.3$ ). Θα πρέπει τέλος να σημειωθεί ότι παρόμοια αποτελέσματα έδωσε και το PEOPS5k85 το οποίο έχει παρόμοια

σύσταση με το PEOPS10k75 καθώς και αυτό εμφάνισε κορυφή στα 18.4Å μόλις σε 8% PEO ( $A=11.4$ ) ενώ φάνηκε να γεμίζει πλήρως τις γαλαρίες του πηλού σε ένα ποσοστό λίγο πάνω από 23% PEO ( $A=3.3$ ).

Οπότε στην περίπτωση του PEOPS10k75, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι εκείνο το οποίο παρεμβάλλεται ανάμεσα στα φύλλα του πηλού είναι η συστάδα του PEO ενώ το PS μένει έξω από αυτά. Έχοντας πλέον αρκετές ενδείξεις για το γεγονός αυτό, το επόμενο στάδιο έχει να κάνει με την απόδειξή του.

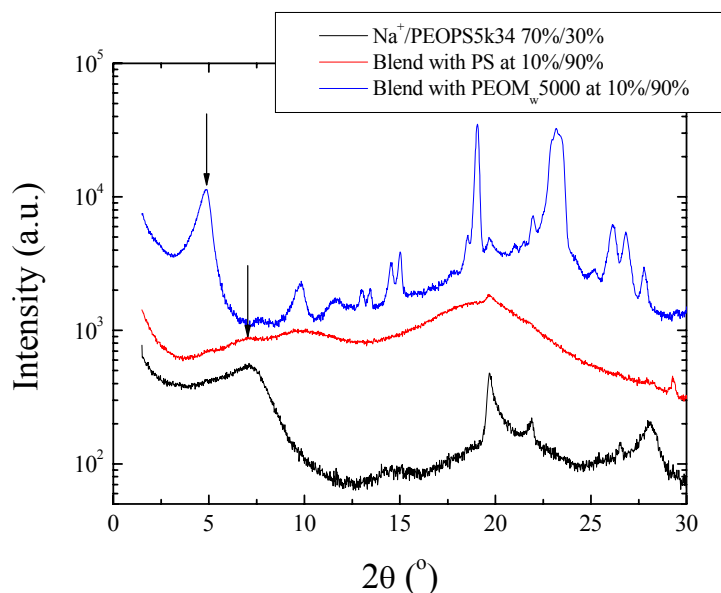
### **3.2.1.2 Μείγματα Νανოსύνθετων Υλικών με Ομοπολυμερή PS και PEO**

Σε αυτό το κομμάτι της εργασίας προσπαθήσαμε με έναν έμμεσο τρόπο να επιβεβαιώσουμε τα όσα είδαμε από τις αναλύσεις των φασμάτων του XRD. Πιο συγκεκριμένα, πήραμε ένα νανοσύνθετο υλικό το οποίο από το φάσμα περιθλασής του διαπιστώθηκε ότι οι γαλαρίες του δεν είναι πλήρως γεμάτες και το αναμείξαμε με ομοπολυμερές PS αλλά και με ομοπολυμερές PEO. Το νανοσύνθετο αυτό ήταν το  $\text{Na}^+/\text{PEOPS5k34}$  70%/30% ( $A=12.7 \rightarrow 7\%$  PEO σε ένα σύστημα  $\text{Na}^+/\text{PEO}$ ) το οποίο όπως είδαμε δεν εμφανίζει γεμάτες γαλαρίες αλλά μόνο άδειες και μερικώς γεμάτες.

Η ανάμειξή του με ομοπολυμερές PS αλλά και με ομοπολυμερές PEO σε μια σύσταση νανοσύνθετου/ομοπολυμερούς 10%/90% έγινε με την σκέψη ότι αν κάποιος από τα δύο ομοπολυμερή έχει την δυνατότητα να παρεμβληθεί ανάμεσα στα φύλλα του πηλού, αυτό θα άλλαζε τις διαστρωματικές αποστάσεις καθώς τα φύλλα θα γέμιζαν. Πιο συγκεκριμένα, αν στο νανοσύνθετο υλικό ανάμεσα στα φύλλα του πηλού είχε παρεμβληθεί το συμπολυμερές τότε η ανάμειξή του με το PS πιθανόν να σήμαινε την είσοδο και του ομοπολυμερούς ανάμεσα στα στρώματα του πηλού αφού θα υπήρχε ευνοϊκό περιβάλλον (έχει ήδη μπει το PS του συμπολυμερούς). Κάτι τέτοιο θα σήμαινε ότι ή θα γέμιζε πλήρως το υλικό ή θα αποκτούσε διεσπαρμένη δομή. Κάτι τέτοιο έχει ήδη αναφερθεί στην βιβλιογραφία, όπου νανοσύνθετα υλικά που περιέχουν PEO-*b*-PS όταν αναμειχθούν με ομοπολυμερές PS σε σύσταση 10%/90% εμφανίζουν διεσπαρμένη δομή<sup>7</sup>. Αν όμως μόνο η συστάδα του PEO εισέρχεται μέσα στα φύλλα του πηλού, η δομή του  $\text{Na}^+/\text{PEOPS5k34}$  70%/30% θα μείνει αμετάβλητη κατά την ανάμειξή του με το ομοπολυμερές PS ενώ αν αναμειχθεί με το ομοπολυμερές PEO όλα τα φύλλα θα γεμίσουν και θα πάρουμε μια καθαρή κορυφή των γεμάτων στρωμάτων.



Στο Σχήμα 3.26 εμφανίζονται τα διαγράμματα περίθλασης αυτών των μειγμάτων. Φαίνεται λοιπόν ότι η ανάμειξη του νανοσύνθετου υλικού με το πολυστυρένιο δεν είχε καμία επίδραση στο φάσμα του. Στην καμπύλη περίθλασης σημειώνεται με βέλος η θέση της κορυφής που υπήρχε στο αρχικό σύνθετο υλικό και η οποία εξακολουθεί να είναι εμφανής παρά την μεγάλη αύξηση στην σκεδαζόμενη ένταση που οφείλεται στο άμορφο PS. Αντιθέτως, η ανάμειξή του με το ομοπολυμερές πολυαιθυλενοξειδίου είχε σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας καθαρής και ευκρινούς κορυφής σε  $2\theta=4.9^\circ$  και  $d_{001}=18.0\text{\AA}$  η οποία και συμπίπτει με την κορυφή των γεμάτων γαλαριών για αυτό το υλικό. Το αποτέλεσμα αυτό ενισχύει ακόμη περισσότερο την άποψη ότι μόνο η συστάδα του PEO παρεμβάλλεται ανάμεσα στα στρώματα του πηλού αφού αποτελεί ακόμη μια ένδειξη. Αντίστοιχα μείγματα έγιναν και στην περίπτωση του  $\text{Na}^+/\text{PEOPS5k85}$  77%/23% ( $A=4.8 \rightarrow$  17% PEO σε ένα σύστημα  $\text{Na}^+/\text{PEO}$ ) το οποίο έχει πιο μικρή σύσταση PS και του οποίου το φάσμα έχει και κορυφές γεμάτων γαλαριών. Η παρουσία του ομοπολυμερούς PS και σε αυτό το δείγμα δεν είχε καμία επίδραση στην δομή του υλικού.



**Σχήμα 3.26:** Λογαριθμικά διαγράμματα XRD των μειγμάτων του νανοσύνθετου υλικού  $\text{Na}^+/\text{PEOPS5k34}$  70%/30% με ομοπολυμερή PS και PEO.

Σύμφωνα λοιπόν με την μελέτη της δομής των νανοσύνθετων υλικών του πηλού με ομοπολυμερές PEO αλλά και με συμπολυμερές PEO-*b*-PS είδαμε ότι όλα τα υλικά εμφανίζουν δομή παρεμβολής. Μάλιστα η κορυφή των πλήρως γεμάτων γαλαριών εντοπίζεται σε  $2\theta=4.8^\circ$  και  $d_{001}=18.4\text{\AA}$  για όλα τα δείγματα. Η δεύτερη παρατήρηση έχει να κάνει με τον μηχανισμό παρεμβολής και με τον τρόπο που γειμίζουν τα φύλλα του πηλού. Παρατηρήθηκε η ύπαρξη άδειων, γεμάτων και «μισογεμάτων» γαλαριών των οποίων μάλιστα οι κορυφές περίθλασης και οι διαστρωματικές αποστάσεις συμπίπτουν με αυτές των bilayers και των monolayers του ομοπολυμερούς. Φαίνεται λοιπόν το ομοπολυμερές PEO και το συμπολυμερές PEO-*b*-PS να εμφανίζουν τον ίδιο μηχανισμό παρεμβολής ανάμεσα στα στρώματα του πηλού. Επίσης, σε κάθε περίπτωση φάνηκε η διαδικασία παρεμβολής να καθορίζεται από τον λόγο  $\text{Na}^+/\text{PEO}$ .

Με βάση λοιπόν τις παραπάνω παρατηρήσεις, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ανάμεσα στα φύλλα του πηλού, παρεμβάλλονται μόνο οι PEO συστάδες των συμπολυμερικών αλυσίδων, ενώ οι PS συστάδες μένουν απ' έξω.

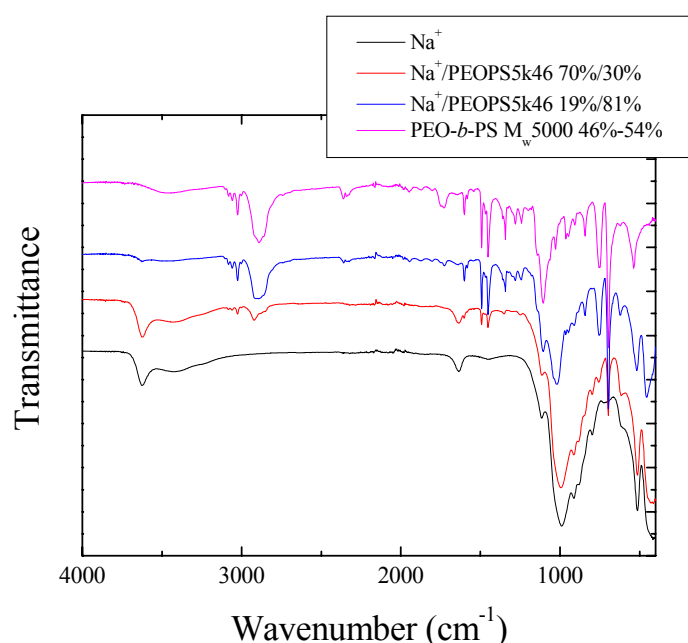
Τέλος, από τα διαγράμματα XRD των νανοσύνθετων υλικών των συμπολυμερών που περιέχουν το PEO5k φάνηκε ότι η αύξηση της σύστασης ενός συμπολυμερούς σε PS έχει σαν αποτέλεσμα η μετάβαση από το ένα στάδιο του μηχανισμού παρεμβολής στο άλλο να επιτυγχάνεται πιο δύσκολα για το νανοσύνθετο υλικό (σε πιο μεγάλα ποσοστά PEO) αλλά στο τέλος ο πηλός να γειμίζει πάντα στο ίδιο ποσοστό PEO για όλες τις συστάσεις συμπολυμερούς.

### **3.2.2 Μελέτη των Αλληλεπιδράσεων του Πηλού με το Συμπολυμερές**

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, η μέχρι τώρα μελέτη των νανοσύνθετων υλικών πηλού/συμπολυμερούς κατέληξε στο συμπέρασμα ότι μόνο η συστάδα του PEO παρεμβάλλεται ανάμεσα στα στρώματα του πηλού ενώ αυτή του PS όχι. Θεωρήθηκε λοιπόν αναγκαία η χρήση μιας τεχνικής η οποία θα προσδιορίσει το που ακριβώς βρίσκεται το πολυστυρένιο προκειμένου να είναι δυνατή η απόδειξη του παραπάνω συμπεράσματος. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας FTIR η οποία θεωρήθηκε ότι μπορεί να δώσει πληροφορίες για τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στον πηλό και την συστάδα του PEO καθώς επίσης ανάμεσα στον πηλό και την συστάδα του PS.

### 3.2.2.1 Πηλός/Συμπολυμερές PEO-*b*-PS

Στο Σχήμα 3.27 εμφανίζονται δύο νανοσύνθετα υλικά του Na<sup>+</sup> με το PEOP5k46 συμπολυμερές σε δύο διαφορετικές συστάσεις (30% και 81% πολυμερούς). Στο πρώτο νανοσύνθετο περιέχεται 22% περίπου PS ενώ στο δεύτερο περίπου 60% PS. Με βάση αυτά τα ποσοστά, αν και το PS παρεμβάλλεται ανάμεσα στα στρώματα του πηλού, στην πρώτη περίπτωση όλο το πολυστυρένιο είναι μέσα στον πηλό ενώ στην δεύτερη το περισσότερο είναι απ' έξω. Στο διάγραμμα δίνεται για σύγκριση και το φάσμα του PEOP5k46 ενώ επίσης για λόγους σύγκρισης εμφανίζεται και το φάσμα του καθαρού πηλού.



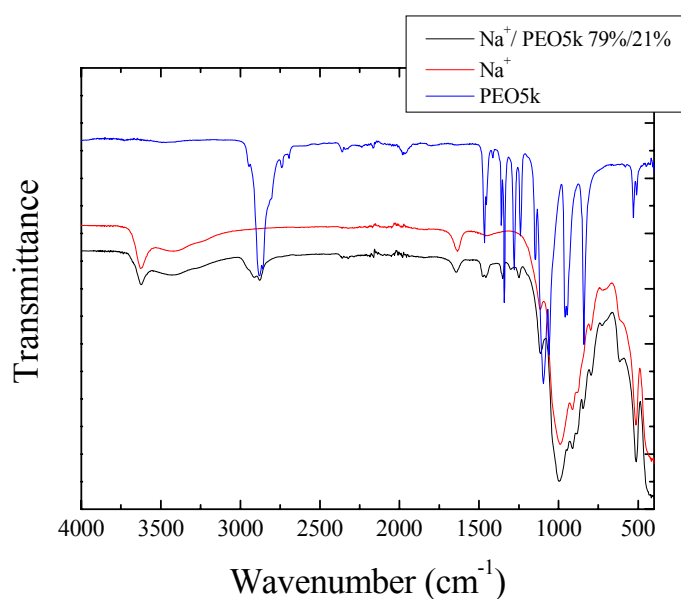
**Σχήμα 3.27:** IR φάσματα νανοσύνθετων υλικών πηλού/συμπολυμερούς (PEOP5k46) σε διάφορες συστάσεις και σύγκριση με το αντίστοιχο συμπολυμερές και τον καθαρό πηλό.

Όπως φαίνεται από το σχήμα, η μελέτη των φασμάτων των νανοσύνθετων υλικών σε σύγκριση με τα υλικά από τα οποία προήλθαν έδειξε ότι οι κορυφές τους παραμένουν αναλλοίωτες καθώς δεν παρατηρήθηκε μετατόπιση ή απουσία σε καμία από αυτές.

Φαίνεται επομένως ότι τα φάσματα IR των νανοσύνθετων υλικών των συμπολυμερών δεν μπορούν να δώσουν μια σαφή απάντηση για το αν η PS συστάδα είναι έξω από τις γαλαρίες ή αν είναι μέσα και απλά δεν επηρεάζεται από την επιφάνεια.

### 3.2.2.2 Πηλός/Ομοπολυμερές PEO

Στο Σχήμα 3.28 λοιπόν φαίνεται το φάσμα υπερύθρου για τον καθαρό μοντμοριλλονίτη ( $\text{Na}^+$ ) και το ομοπολυμερές PEO5k σε σύγκριση με ένα νανοσύνθετο υλικό  $\text{Na}^+$ /PEO5k σύστασης 79%/21% στην οποία όλο το PEO έχει παρεμβληθεί ανάμεσα στα στρώματα του πηλού, όπως παρατηρήθηκε και στις μετρήσεις XRD.



**Σχήμα 3.28:** IR φάσμα του  $\text{Na}^+$ /PEO5k 79%/21% και σύγκριση με τον καθαρό πηλό και το αντίστοιχο ομοπολυμερές PEO.

Αντιστοίχως, στον Πίνακα 3.9 ταυτοποιούνται οι κορυφές που εμφανίζονται στα παραπάνω φάσματα ως προς τον δεσμό που αναφέρονται και το είδος της δόνησης που εμφανίζεται.

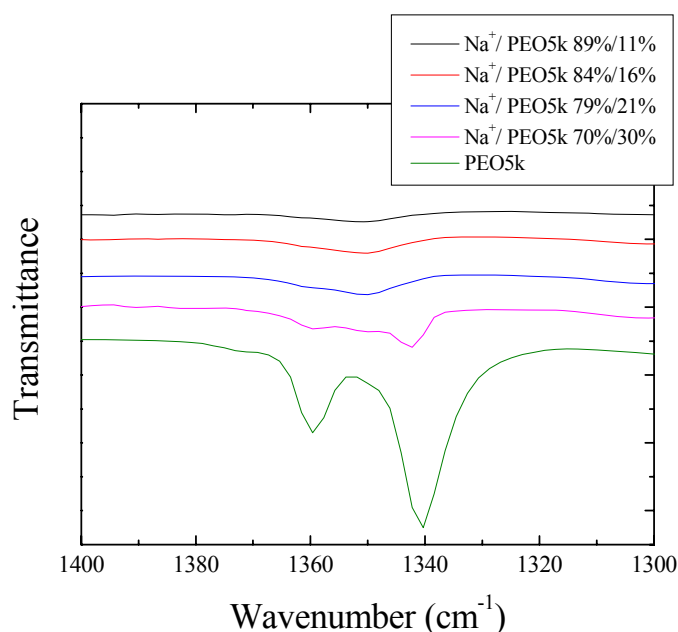
**Πίνακας 3.9:** Ταυτοποίηση των κορυφών<sup>8</sup> που εμφανίζονται στο φάσμα IR του ομοπολυμερούς PEO, του πηλού και του νανοσύνθετου  $\text{Na}^+$ /PEO5k 79%/21% ως προς τον δεσμό και το είδος δόνησης που αναφέρονται.

Συχνότητα (cm <sup>-1</sup> )	Είδος Δόνησης	Δεσμός που Αναφέρεται
3624	έκτασης	O-H (πηλός/νανοσύνθετο)
3425	έκτασης	O-H (πηλός/νανοσύνθετο)
2945	έκτασης (ασύμμετρη)	CH <sub>2</sub> (PEO/ νανοσύνθετο)

2915	έκτασης (ασύμμετρη)	CH <sub>2</sub> (PEO/ νανοσύνθετο)
2878	έκτασης (συμμετρική)	CH <sub>2</sub> (PEO/ νανοσύνθετο)
2740	έκτασης (συμμετρική)	CH <sub>2</sub> (PEO)
2695	έκτασης (συμμετρική)	CH <sub>2</sub> (PEO)
1642	έκτασης (συμμετρική)	C-O (πηλός/PEO)
1476	κάμψης	CH <sub>2</sub> (PEO/ νανοσύνθετο)
1466	κάμψης	CH <sub>2</sub> (PEO)
1454	κάμψης	CH <sub>2</sub> (PEO/ νανοσύνθετο)
1360	κάμψης (wagging)	CH <sub>2</sub> (PEO)
1350	κάμψης	CH <sub>2</sub> (νανοσύνθετο)
1340	κάμψης (wagging)	CH <sub>2</sub> (PEO)
1280	κάμψης (twisting)	CH <sub>2</sub> (PEO)
1240	κάμψης (twisting)	CH <sub>2</sub> (PEO)
1145	έκτασης (ασύμμετρες)	C-O-C (PEO/ νανοσύνθετο)
1115	έκτασης	Si-O (πηλός/νανοσύνθετο)
1100	έκτασης (ασύμμετρες)	C-O-C (PEO)
1000	έκτασης	Si-O (πηλός/νανοσύνθετο)
958	κάμψης (rocking)	CH <sub>2</sub> (PEO)
946	κάμψης (rocking)	CH <sub>2</sub> (PEO/νανοσύνθετο)
912	έκτασης	Al-O-H (πηλός/νανοσύνθετο)
878	έκτασης	Al-O-H (πηλός/νανοσύνθετο)
841	κάμψης (rocking)	CH <sub>2</sub> (PEO)
845	έκτασης	Al(Mg)-O- (πηλός/νανοσύνθετο)
795	έκτασης	Al(Mg)-O- (πηλός/νανοσύνθετο)
513	έκτασης	Al(Mg)-O-Si (πηλός/νανοσύνθετο)

Μελετώντας τα παραπάνω φάσματα κορυφή προς κορυφή διαπιστώθηκε ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ πηλού και ομοπολυμερούς PEO κατά την παρεμβολή του δεύτερου ανάμεσα στα φύλλα του πρώτου δεν επηρεάζουν την συντριπτική πλειοψηφία των κορυφών του PEO καθώς ούτε εξαφάνιση κορυφών διαπιστώθηκε αλλά ούτε και μετατόπιση. Σε όσες περιπτώσεις κορυφές του PEO εξαφανίστηκαν, οφειλόταν σε επικάλυψή τους από κάποιες φαρδιές κορυφές του πηλού.

Οι μόνες διαφορές που παρατηρήθηκαν στις κορυφές του νανοςύνθετου σε σχέση με τις αντίστοιχες του ομοπολυμερούς PEO εντοπίζονται στο διάστημα από (1300-1400)  $\text{cm}^{-1}$ . Στο ομοπολυμερές PEO η κορυφή στα 1340  $\text{cm}^{-1}$  σχετίζεται με τις gauche διαμορφώσεις της αλυσίδας οι οποίες συνδέονται με την δομή έλικας. Ενώ η κορυφή στα 1360  $\text{cm}^{-1}$  σχετίζεται με τις trans διαμορφώσεις της αλυσίδας οι οποίες συνδέονται με την zig-zag δομή<sup>9</sup>. Μέσα στον πηλό η πολυμερική αλυσίδα, όπως αναφέρθηκε ήδη και στο κεφάλαιο 1, δεν εμφανίζει κρυσταλλική δομή (disordered layer) με αποτέλεσμα οι συγκεκριμένες δονήσεις να εμφανίζονται μετατοπισμένες. Στο Σχήμα 3.29 αναπαριστώνται τα IR φάσματα τεσσάρων νανοςύνθετων πηλού/ομοπολυμερούς PEO5k σε διάφορες συστάσεις, σε σύγκριση με αυτό του PEO. Είναι εμφανές ότι για συστάσεις μέχρι 21% PEO όπου όλο το πολυμερές βρίσκεται ανάμεσα στις γαλαρίες οι κορυφές για δομή έλικας και zig-zag δομή έχουν συμπυκνωθεί σε μια κορυφή στα 1350  $\text{cm}^{-1}$  η οποία αντιστοιχεί στο άμορφο PEO, ενώ σε 30% PEO οι κορυφές αυτές είναι ορατές. Υπενθυμίζεται ότι το PEO5k γεμίζει πλήρως τα φύλλα του πηλού σε ένα ποσοστό ανάμεσα σε 21% και 30% PEO.



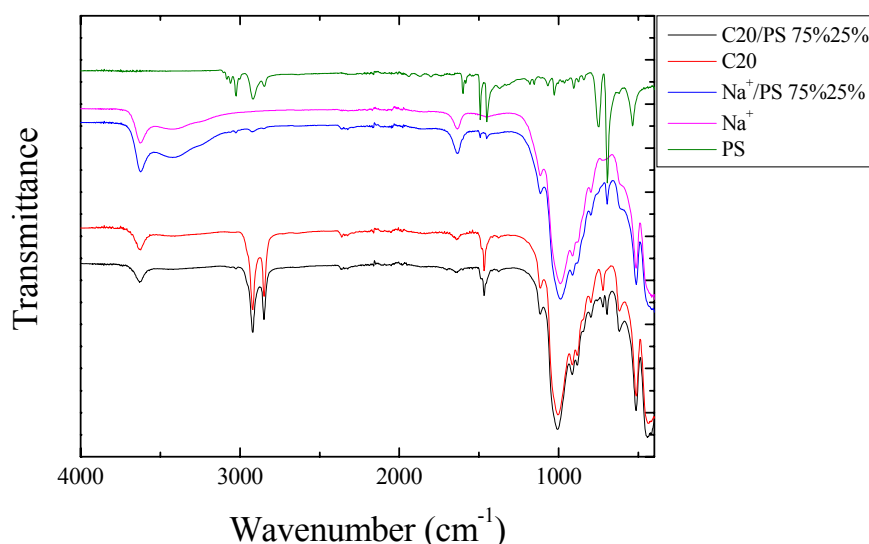
**Σχήμα 3.29:** IR φάσματα νανοςύνθετων υλικών  $\text{Na}^+$ /PEO5k σε διάφορες συστάσεις και σύγκριση με το ομοπολυμερές PEO.

Φαίνεται λοιπόν ότι οι μόνες διαφορές ανάμεσα στο ομοπολυμερές PEO και στα νανοςύνθετά του με τον πηλό, όσον αφορά τις κορυφές στα φάσματα IR, έχουν

να κάνουν με τις διαμορφώσεις του πολυμερούς μέσα στις γαλαρίες. Μάλιστα διαφορές παρατηρούνται μόνο στην περίπτωση όπου όλο το PEO έχει παρεμβληθεί ανάμεσα στα ανόργανα στρώματα.

### **3.2.2.3 Πηλός/Ομοπολυμερές PS**

Αντίστοιχα με το ομοπολυμερές PEO, κρίθηκε αναγκαία και η μελέτη νανοςύνθετων υλικών πηλού με ομοπολυμερές PS. Μάλιστα σε αυτή την περίπτωση μελετήθηκε ένα νανοςύνθετο  $\text{Na}^+/\text{PS}$  το οποίο έχει φασικά διαχωρισμένη δομή και ένα υλικό που περιείχε έναν οργανικά τροποποιημένο πηλό, τον C20A, προκειμένου να είναι εφικτή η παρεμβολή PS ανάμεσα στα στρώματά του. Όπως είναι φυσικό το υλικό αυτό εμφανίζει δομή παρεμβολής. Με αυτόν τον τρόπο μελετήθηκαν οι αλληλεπιδράσεις πηλού/PS και στην περίπτωση που το πολυμερές είναι μέσα στον πηλό αλλά και στην περίπτωση που είναι απ' έξω. Άλλωστε αυτό το οποίο θέλουμε να διερευνήσουμε μέσω του IR είναι το κατά πόσο μπορεί να μας δώσει κάποια πληροφορία για το που ακριβώς βρίσκεται το πολυστυρένιο στην περίπτωση του συμπολυμερούς. Στο Σχήμα 3.30, φαίνονται τα IR φάσματα του  $\text{Na}^+/\text{PS}$  75%/25% το οποίο είναι φασικά διαχωρισμένο και το C20/PS 75%/25% το οποίο εμφανίζει δομή παρεμβολής. Το C20/PS 75%/25% μελετάται στην συγκεκριμένη σύσταση προκειμένου το σύνολο του PS να έχει παρεμβληθεί ανάμεσα ανόργανα φύλλα.



**Σχήμα 3.30:** IR φάσματα νανοςύνθετων υλικών PS με  $\text{Na}^+$  και C20 σε σύσταση 75%/25% και σύγκριση με το ομοπολυμερές PS.

Στο διάγραμμα υπάρχει επίσης το IR φάσμα του ομοπολυμερούς PS αλλά και αυτά των δύο πηλών που χρησιμοποιήθηκαν ( $\text{Na}^+$  και C20 αντίστοιχα). Οι πρόσθετες κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα του C20 σε σχέση με το φάσμα του  $\text{Na}^+$ , οφείλονται στην παρουσία των surfactant ανάμεσα στις γαλαρίες του. Πιο συγκεκριμένα, οι κορυφές στα  $1450\text{cm}^{-1}$  και η διπλή κορυφή στα  $2920\text{cm}^{-1}$  και  $2850\text{cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις έκτασης<sup>10</sup> των δεσμών C-H των επιφανειοδραστικών αλυσίδων και του PS, ενώ οι πολλαπλές κορυφές που εμφανίζονται στο διάστημα  $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  ( $3083\text{ cm}^{-1}$ ,  $3061\text{ cm}^{-1}$ ,  $3028\text{ cm}^{-1}$ ,  $2923\text{ cm}^{-1}$  και  $2851\text{ cm}^{-1}$ )<sup>12</sup> οφείλονται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών =C-H του βενζολικού δακτυλίου<sup>13</sup>. Επίσης οι κορυφές στα  $1600\text{cm}^{-1}$ , στα  $1490\text{cm}^{-1}$  και στα  $1450\text{cm}^{-1}$  αναφέρονται στις δονήσεις κάμψης των δεσμών C-C του βενζολικού δακτυλίου,<sup>10,11</sup> ενώ οι κορυφές στα  $750\text{cm}^{-1}$  και στα  $690\text{cm}^{-1}$  αναφέρονται στις δονήσεις κάμψης (scissoring) των δεσμών C-H<sup>11</sup>. Τέλος, οι κορυφές στα  $620\text{ cm}^{-1}$  και στα  $515\text{ cm}^{-1}$  αναφέρονται και πάλι στον βενζολικό δακτύλιο<sup>11</sup>. Συγκρίνοντας όμως τις κορυφές των νανοσύνθετων υλικών με τις κορυφές των υλικών από τα οποία προήλθαν, προέκυψε ότι οι κορυφές του πολυστυρενίου παραμένουν αμετάβλητες είτε αυτό βρίσκεται μέσα στον πηλό είτε απ' έξω. Αυτό σημαίνει ότι το PS δεν επηρεάζεται από την ανόργανη επιφάνεια ακόμη και όταν βρίσκεται μέσα στις γαλαρίες.

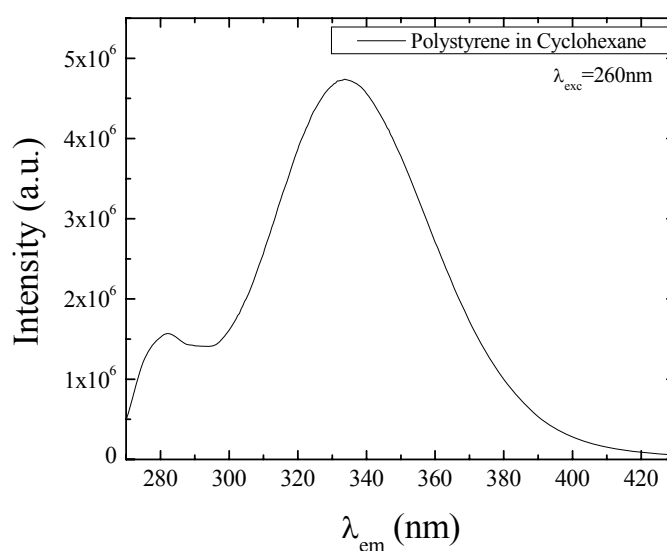
### 3.2.3 Μελέτη Φθορισμού της PS Συστάδας του Συμπολυμερούς

Όπως έγινε αντιληπτό στην προηγούμενη ενότητα, η τεχνική της φασματοσκοπίας IR δεν ήταν δυνατό να δώσει πληροφορίες για την θέση του PS στο σύστημα. Στην προσπάθεια λοιπόν εντοπισμού του πολυστυρενίου η έρευνα συνεχίστηκε με μελέτες φθορισμού. Αυτό που συνήθως γίνεται σε αυτού του είδους τις μελέτες, είναι η πρόσδεση στο υλικό ενός μορίου που φθορίζει ισχυρά (συνήθως Πυρένιο) και στην συνέχεια η μελέτη του φθορισμού του. Είναι όμως ήδη γνωστό από την βιβλιογραφία<sup>13,14</sup> ότι στα συστήματα που περιέχουν πολυστυρένιο δεν χρειάζεται η πρόσδεση τέτοιων μορίων αφού ο φθορισμός του ίδιου του PS είναι αρκετά ισχυρός για να μας δώσει την ζητούμενη πληροφορία.

Ο φθορισμός του πολυστυρενίου οφείλεται στον αρωματική φύση του δακτυλίου του. Όπως είναι γνωστό, σε έναν αρωματικό δακτύλιο τα ηλεκτρόνια των



C-C δεσμών είναι απεντοπισμένα και ελεύθερα να κινούνται σε ένα επίπεδο πάνω και κάτω από το δακτύλιο. Αυτός ο απεντοπισμός δημιουργεί τις κατάλληλες προϋποθέσεις για την διέγερση αυτών των ηλεκτρονίων και την άμεση αποδιέγερσή τους, δηλαδή τον φθορισμό τους. Κατά την διέγερση του δακτυλίου, οι δεσμοί αρχίζουν να περιστρέφονται έτσι ώστε δύο γειτονικοί δακτύλιοι να παραλληλιστούν και να δημιουργήσουν ένα διμερές (excimer) προκειμένου τα διεγερμένα μόρια να σταθεροποιηθούν<sup>15</sup>. Στην συνέχεια όμως οι δύο δακτύλιοι αποδιεγείρονται μαζί και φθορίζουν ως διμερές. Μεταξύ των δακτυλίων που τα δημιουργούν πρέπει να παρεμβάλλεται άλλο ένα άτομο άνθρακα<sup>16</sup>. Με βάση τον τρόπο σχηματισμού του, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι διμερές σε head-to-head και συνδιοτακτικό πολυστυρένιο δεν σχηματίζεται. Στο Σχήμα 3.31 φαίνεται το φάσμα φθορισμού ενός διαλύματος πολυστυρενίου (Μοριακό Βάρος 100.000 gr/mol) σε κυκλοεξάνιο.



**Σχήμα 3.31:** Φάσμα φθορισμού διαλύματος πολυστυρενίου σε κυκλοεξάνιο.

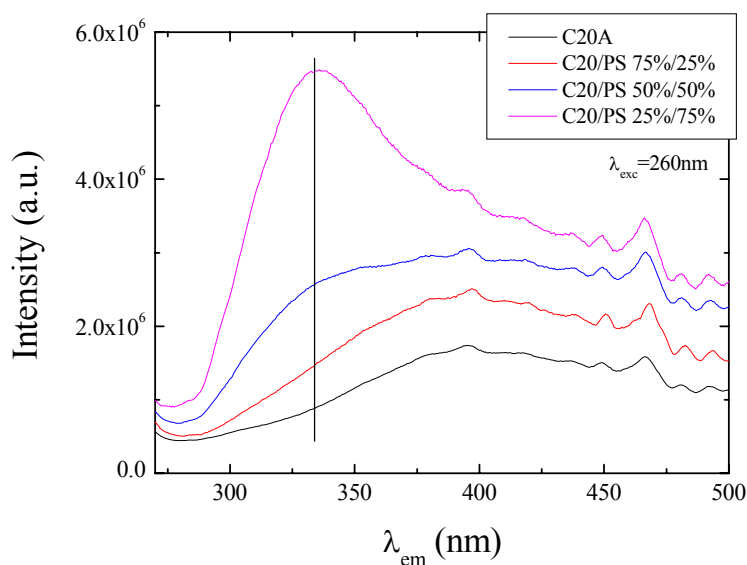
Όπως φαίνεται και παραπάνω, το φάσμα εκπομπής του πολυστυρενίου εμφανίζει δύο κορυφές<sup>13</sup>. Η πρώτη εμφανίζεται στα 280-285 nm και οφείλεται στον φθορισμό ενός μόνο διεγερμένου δακτυλίου (monomer fluorescence). Η δεύτερη εμφανίζεται στα 330 nm και οφείλεται στον φθορισμό ενός διμερούς (excimer fluorescence).

Με βάση τα παραπάνω, μελετήθηκε ο φθορισμός της συστάδας του πολυστυρενίου και η επίδραση που μπορεί να έχει σε αυτόν αφενός η παρουσία του

πηλού και αφετέρου η πιθανή παρεμβολή του PS ανάμεσα στα ανόργανα στρώματα προκειμένου να πάρουμε πληροφορίες για την θέση του PS στο σύστημα.

### 3.2.3.1 Πηλός/Ομοπολυμερές PS

Πριν τα νανοσύνθετα υλικά που περιέχουν συμπολυμερές, θεωρήθηκε χρήσιμο να μελετηθούν συστήματα πηλού με ομοπολυμερές PS. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν δείγματα  $\text{Na}^+/\text{PS}$  και δείγματα C20/PS σε διάφορες συστάσεις. Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα νανοσύνθετα υλικά του PS με τον φυσικό μοντμοριλλονίτη ( $\text{Na}^+$ ) εμφανίζουν φασικά διαχωρισμένη δομή ενώ τα υβρίδια του PS με τον οργανικά τροποποιημένο πηλό C20A εμφανίζουν δομή παρεμβολής. Με αυτόν τον τρόπο αναμένεται να είναι εφικτή η μελέτη της επίδρασης του πηλού στον φθορισμό του PS στην περίπτωση που αυτό βρίσκεται έξω από τα ανόργανα φύλλα αλλά και στην περίπτωση που βρίσκεται ανάμεσα σε αυτά.



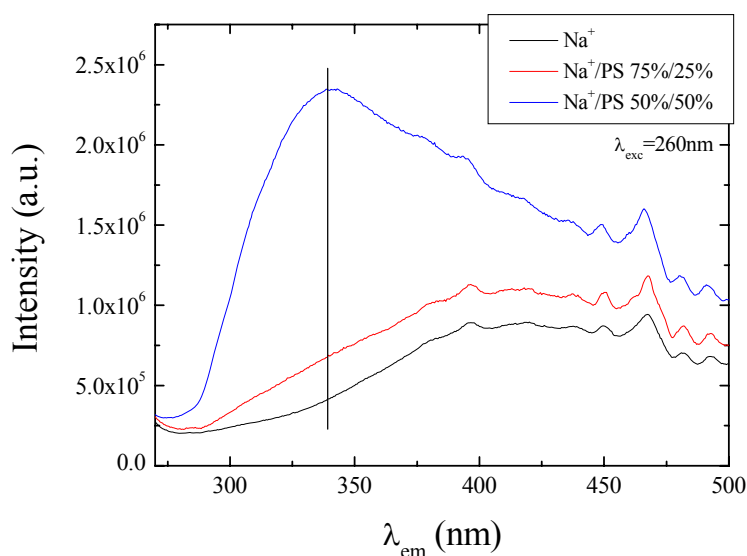
**Σχήμα 3.32:** Φάσματα φθορισμού νανοσύνθετων υλικών C20/PS σε διάφορες συστάσεις και σύγκριση με τον καθαρό πηλό.

Στο Σχήμα 3.32 φαίνονται τα φάσματα φθορισμού των νανοσύνθετων υλικών του PS με τον οργανικά τροποποιημένο πηλό C20A σε διάφορες συστάσεις και το αντίστοιχο φάσμα του καθαρού πηλού. Όπως είπαμε, τα υλικά αυτά εμφανίζουν δομή παρεμβολής, ενώ από προηγούμενες μελέτες είναι γνωστό ότι τα φύλλα του C20A

γερμίζονται πλήρως σε μια σύσταση περίπου 25%-30% PS. Αυτό σημαίνει ότι στο C20/PS 75%/25% το σύνολο του πολυμερούς βρίσκεται μέσα στις γαλαρίες ενώ στα C20/PS 50%/50% και C20/PS 25%/75% τα ανόργανα φύλλα έχουν γεμίσει πλήρως και έχει περισσέψει και πολυμερές έξω από αυτά. Βλέπουμε λοιπόν ότι το φάσμα του C20/PS 75%/25% είναι σχεδόν ίδιο με αυτό του καθαρού πηλού καθώς και από τα δύο λείπει η κορυφή φθορισμού του excimer στα 330nm ενώ δεν υπάρχει καμία άλλη κορυφή αφού από το φάσμα διέγερσης του C20A προέκυψε ότι ο πηλός αυτός δεν φθορίζει. Αντίθετα το C20/PS 50%/50% και το C20/PS 25%/75% εμφανίζουν κανονικά την κορυφή των excimer και μάλιστα στο δεύτερο είναι πολύ πιο έντονη απ' ό,τι στο πρώτο. Οι διαφορές μεταξύ των υλικών αυτών είναι στο ποσοστό PS που εντοπίζεται έξω από τα ανόργανα φύλλα για το καθένα. Στο C20/PS 75%/25% δεν υπάρχει PS που να έχει περισσέψει έξω από τις γαλαρίες ενώ στο C20/PS 50%/50% το PS αυτό είναι γύρω στο 25% και στο C20/PS 25%/75% γύρω στο 50%. Με βάση λοιπόν τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι το πολυστυρένιο που παρεμβάλλεται ανάμεσα στα στρώματα του πηλού δεν φθορίζει ενώ όπου υπάρχει φθορισμός, προέρχεται από το μη παρεμβαλλόμενο PS.

Πιθανότατα το γεγονός αυτό οφείλεται είτε στον χωρικό περιορισμό είτε στις αλληλεπιδράσεις του PS με τα surfactant, διαδικασίες οι οποίες είναι ικανές να εμποδίσουν τον παραλληλισμό δύο αρωματικών δακτυλίων και τον σχηματισμό του excimer. Να σημειωθεί επίσης ότι η απουσία της κορυφής των μονομερών (monomer fluorescence) οφείλεται πιθανότατα στο γεγονός ότι τα δείγματα είναι τήγματα και όχι διαλύματα με αποτέλεσμα να υπάρχει ενίσχυση της κορυφής των excimer από τον σχηματισμό διμερών μεταξύ δακτυλίων διαφορετικών αλυσίδων.<sup>13</sup>

Αντιστοίχως, στο Σχήμα 3.33 εμφανίζονται τα διαγράμματα φθορισμού των νανοσύνθετων υλικών του PS με τον Na<sup>+</sup> σε διάφορες συστάσεις και το αντίστοιχο φάσμα του καθαρού πηλού. Όπως προαναφέρθηκε, τα υλικά αυτά εμφανίζουν φασικά διαχωρισμένη δομή, δηλαδή όλο το PS βρίσκεται έξω από τα φύλλα του πηλού.

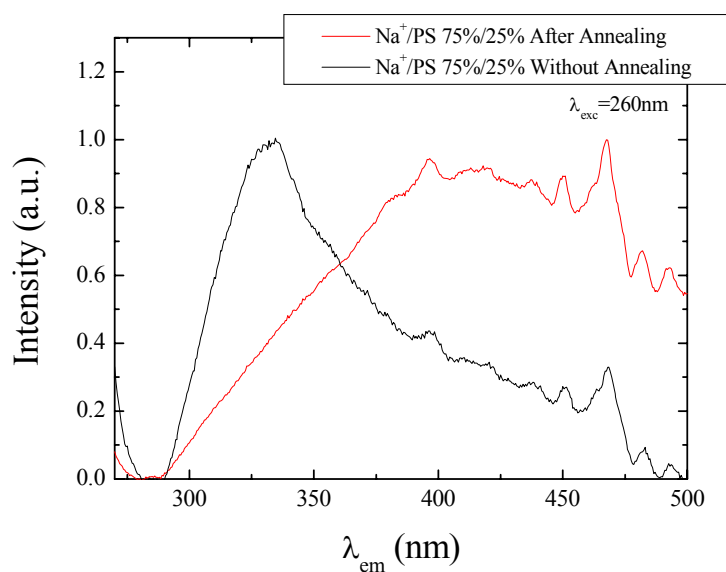


**Σχήμα 3.33:** Φάσματα φθορισμού νανοσύνθετων υλικών  $Na^+/PS$  σε διάφορες συστάσεις και σύγκριση με τον καθαρό πηλό.

Από το παραπάνω σχήμα είναι και πάλι εμφανής η κορυφή φθορισμού των excimer στην περίπτωση του  $Na^+/PS$  50%/50% ενώ όσον αφορά το  $Na^+/PS$  75%/25% βλέπουμε ότι το φάσμα του είναι όμοιο με αυτό του καθαρού πηλού με την μόνη διαφορά ότι εμφανίζει έναν ανεπαίσθητο ώμο στην περιοχή που παρατηρείται ο φθορισμός των excimer. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι και στην περίπτωση του  $Na^+$  το φάσμα διέγερσής του έδειξε ότι δεν φθορίζει. Στην περίπτωση του  $Na^+/PS$  50%/50% βλέπουμε ότι το φάσμα του έχει πανομοιότυπη μορφή με αυτή του C20/PS 25%/75%. Αυτά τα δύο υλικά έχουν το ίδιο περίπου ποσοστό πολυμερούς έξω από τα φύλλα του πηλού.

Το μόνο υλικό του οποίου το φάσμα δεν συμβαδίζει απόλυτα με το παραπάνω συμπέρασμα είναι αυτό του  $Na^+/PS$  75%/25%. Στο υλικό αυτό το σύνολο του PS βρίσκεται έξω από τα φύλλα του πηλού, παρόλα αυτά η κορυφή του φθορισμού των excimer δεν είναι ορατή. Αρχικά θεωρήθηκε ότι το γεγονός αυτό οφείλεται στην σύσταση του υλικού καθώς περιέχει τρεις φορές περισσότερο πηλό απ' ότι PS οπότε είναι πιθανό η ποσότητα του PS να είναι μικρή για να μπορεί να φανεί ο φθορισμός της. Από την άλλη όμως μπορεί να οφείλεται στο πως διαμορφώνεται το πολυμερές έξω από τα φύλλα του πηλού. Από την στιγμή που η παρασκευή του υλικού απαιτεί την θερμική του ανόπτηση, οι πολυμερικές αλυσίδες έχουν πλέον την απαιτούμενη

ενέργεια για να κινηθούν. Μπορεί λόγω αλληλεπιδράσεων με την εξωτερική επιφάνεια του πηλού οι αρωματικοί δακτύλιοι να μην μπορούν να προσανατολιστούν για να δημιουργήσουν τα excimer. Αυτό σε συνδυασμό με το χαμηλό ποσοστό PS πιθανόν σημαίνει ότι στο  $\text{Na}^+/\text{PS}$  75%/25% όλες οι πολυμερικές αλυσίδες αλληλεπιδρούν με τις εξωτερικές επιφάνειες του πηλού και διαμορφώνονται με τέτοιο τρόπο ώστε οι δακτύλιοι να μην μπορούν να «δουν» ο ένας τον άλλον. Προκειμένου λοιπόν να μπορέσουμε να διερευνήσουμε τον λόγο της απώλειας της κορυφής φθορισμού των excimer στην περίπτωση του  $\text{Na}^+/\text{PS}$  75%/25% παρασκευάστηκε ένα μείγμα  $\text{Na}^+$  και PS στην ίδια σύσταση χωρίς να του γίνει θερμική ανόπτηση. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγουμε μια διαμόρφωση του υλικού όπως περιγράφηκε παραπάνω και μπορούμε έτσι να δούμε αν η σύσταση και μόνο μπορεί να έχει κάποια επίδραση στον φθορισμό του πολυστυρενίου. Στο Σχήμα 3.34 λοιπόν φαίνονται σε σύγκριση τα φάσματα φθορισμού του  $\text{Na}^+/\text{PS}$  75%/25% και του μείγματος  $\text{Na}^+$  και PS στην ίδια σύσταση. Τα φάσματα έχουν κανονικοποιηθεί με βάση την μέγιστη κορυφή του καθενός.



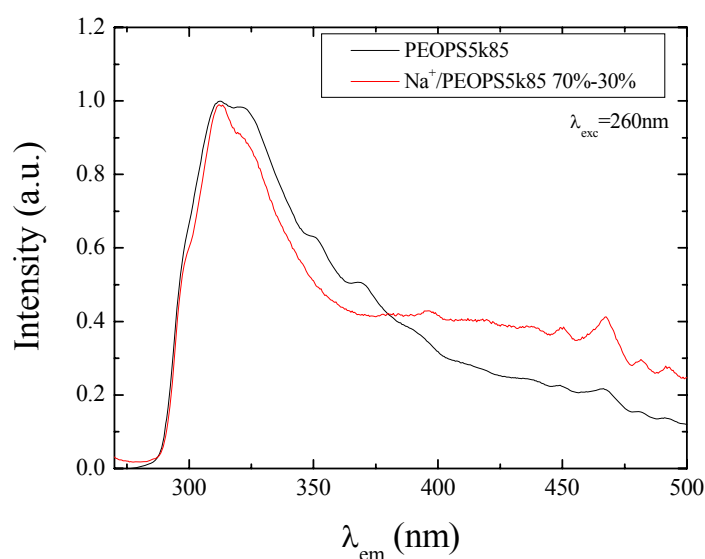
**Σχήμα 3.34:** Σύγκριση των φασμάτων φθορισμού του νανοσύνθετου  $\text{Na}^+/\text{PS}$  75%/25% με ένα μείγμα  $\text{Na}^+/\text{PS}$  στην ίδια σύσταση.

Από το παραπάνω σχήμα είναι προφανής η ύπαρξη κορυφής που αντιστοιχεί σε διμερές στο δείγμα που παρασκευάστηκε με απλή ανάμειξη χωρίς θερμική ανόπτηση και άρα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η απουσία φθορισμού στο  $\text{Na}^+/\text{PS}$  75%/25%

δεν οφείλεται στη χαμηλή σύσταση σε PS. Αυτό σημαίνει ότι σε ένα τέτοιο σύστημα από την στιγμή που υπάρχουν πολυμερικές αλυσίδες έξω από τον πηλό, η κορυφή φθορισμού τους είναι εμφανής ανεξάρτητα από το ποσοστό τους. Οπότε η μορφή του φάσματος του  $\text{Na}^+/\text{PS}$  75%/25% είναι πιθανότατα θέμα διαμόρφωσης του PS γύρω από τις εξωτερικές επιφάνειες του πηλού.

### **3.2.3.2 Πηλός/Συμπολυμερές PEO-*b*-PS**

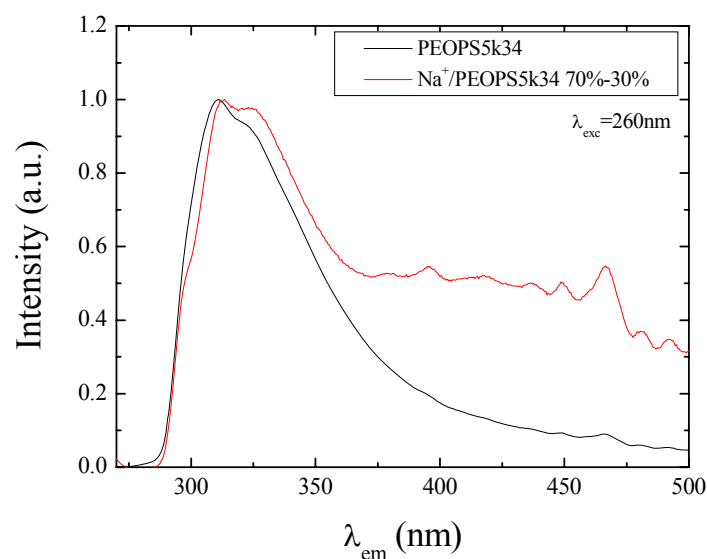
Γνωρίζοντας πλέον ότι το Πολυστυρένιο φθορίζει μόνο στην περίπτωση που βρίσκεται έξω από τα φύλλα του πηλού ενώ όταν βρίσκεται μέσα στις γαλαρίες ή επάνω στις επιφάνειες του πηλού δεν φθορίζει, μελετήθηκαν νανοσύνθετα υλικά πηλού/συμπολυμερούς προκειμένου να εντοπιστεί η θέση της PS συστάδας στα συστήματα αυτά. Στο Σχήμα 3.35 φαίνονται τα φάσματα φθορισμού του συμπολυμερούς PEOPS5k85 και του  $\text{Na}^+/\text{PEOPS5k85}$  70%/30% νανοσύνθετου το οποίο περιέχει περίπου 9% PS. Τα φάσματα έχουν κανονικοποιηθεί με βάση την μέγιστη κορυφή του καθενός.



**Σχήμα 3.35:** Φάσμα φθορισμού του  $\text{Na}^+/\text{PEOPS5k85}$  70%/30% και του αντίστοιχου συμπολυμερούς.

Επίσης στο Σχήμα 3.36 φαίνονται τα φάσματα φθορισμού του συμπολυμερούς PEOPS5k34 και του  $\text{Na}^+/\text{PEOPS5k34}$  70%/30% νανοσύνθετου το οποίο περιέχει

περίπου 25% PS. Και πάλι τα φάσματα έχουν κανονικοποιηθεί με βάση την μέγιστη κορυφή του καθενός.



**Σχήμα 3.36:** Φάσμα φθορισμού του  $\text{Na}^+/\text{PEOPS5k34}$  70%/30% και του αντίστοιχου συμπολυμερούς.

Η παρουσία των κορυφών φθορισμού του πολυστυρενίου στα νανοσύνθετα υλικά είναι η απόδειξη της μη παρεμβολής της συστάδας του PS. Μάλιστα, από την στιγμή που κάτι τέτοιο συμβαίνει για το PEOPS5k85 που έχει την μικρότερη συστάδα PS αλλά και για το PEOPS5k34 που έχει την μεγαλύτερη, θεωρείται ότι το ίδιο συμβαίνει και στα νανοσύνθετα όλων των άλλων συμπολυμερών.

Κάτι που πρέπει να σημειωθεί είναι το γεγονός ότι η κορυφή του φθορισμού των excimer εμφανίζεται μετατοπισμένη τόσο στα συμπολυμερή όσο και στα νανοσύνθετα υλικά τους. Πιο συγκεκριμένα η κορυφή φαίνεται να είναι διπλή με μέγιστο σημείο στα 312 και 320 nm αντίστοιχα. Ωστόσο πολλαπλές κορυφές και μετατόπιση στην κορυφή φθορισμού έχει παρατηρηθεί ξανά στον παρελθόν αλλά σε τυχαία συμπολυμερή PS-PMMA<sup>14</sup>. Κάτι άλλο που πρέπει να σημειωθεί είναι η εμφάνιση μιας κορυφής στα 295nm τόσο στα δύο συμπολυμερή όσο και στα νανοσύνθετά τους, η οποία πιθανότατα οφείλεται σε φθορισμό των μονομερών (monomer fluorescence). Τέλος, βλέπουμε ότι παρόλο που τα συγκεκριμένα νανοσύνθετα έχουν υποστεί θερμική ανόπτηση και περιέχουν σχετικά μικρά ποσοστά PS (9% και 25% αντίστοιχα) η κορυφή φθορισμού των excimer είναι αρκετά ισχυρή

σε αντίθεση με τα όσα παρατηρήθηκαν για το Na<sup>+</sup>/PS 75%/25%. Αυτό δείχνει ότι ο τρόπος με τον οποίο διαμορφώνεται το PS έξω από τα φύλλα του πηλού είναι αρκετά διαφορετικός στις δύο περιπτώσεις.

Με την βοήθεια λοιπόν των μετρήσεων φθορισμού και την μελέτη της κορυφής του excimer fluorescence αποδεικνύεται ότι μόνο η συστάδα του PEO παρεμβάλλεται ανάμεσα στα στρώματα του πηλού ενώ η συστάδα του PS μένει έξω από αυτά.

### 3.3 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. <http://www.polymerchemistryhypertext.com/FoxEquation.htm>
2. J. Brandrup, E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, Wiley, **1989**.
3. Gilles de Gennes P., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca-London, **1979**.
4. L. Zhu, Y. Chen, A. Zhang, B.H. Calhoun, M. Chun, B.S. Hsiao, F. Yeh, T. Hashimoto: *Physical Review B* **1999**, 60, 10022.
5. R.A. Vaia, K.D. Jandt, E.J. Kramer, E.P. Giannelis: *Macromolecules* **1995**, 28, 8080.
6. E. Hackett, E. Manias, E.P. Giannelis: *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2161.
7. H.R. Fischer, L.H. Gielgens, T.P. M. Koster: *Acta Polym.* **1999**, 50, 122.
8. Z. Shen, G.P. Simon, Y.B. Cheng: *Polymer* **2002**, 43, 4251.
9. H. Zhang, Y. Zhao, J. Wang, H. Zheng: *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 5382.
10. A. Akelah, A. Moet: *J. Mater. Science* **1996**, 31, 3589.
11. G. Chen, S. Liu, S. Chen, Z. Qi: *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1189.
12. J. Huang, X. Huang, S. Zhang: *Macromolecules* **1995**, 28, 4421.
13. C.L.H. Wong, J. Kim, C.B. Roth, J.M. Torkelson: *Macromolecules* **2007**, 40, 5631.
14. M.K. Mundra, C.J. Ellison, R.E. Behling, J.M. Torkelson: *Polymer* **2006**, 47, 7747.
15. M.T. Vala, J. Haebig, S.A. Rice: *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 886.
16. F. Hirayama: *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3163.



## **Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>**

# **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Στην συγκεκριμένη εργασία παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν νανοσύνθετα υλικά που αποτελούνται από δυσσταδικά συμπολυμερή PEO-*b*-PS και πολυστρωματικούς πυριτιούχους πηλούς Na<sup>+</sup>. Τα συμπολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν είχαν διαφορετικά μοριακά βάρη και συστάσεις ενώ η σύνθεσή τους έγινε με ελεγχόμενο ριζικό πολυμερισμό (ATRP). Τα νανοσύνθετα υλικά παρασκευάστηκαν σε διάφορες συστάσεις πολυμερούς/ανοργάνου με σκοπό την μελέτη της δομής, των αλληλεπιδράσεων και των ιδιοτήτων των υλικών αυτών, μελέτη από την οποία μπορούν να εξαχθούν μια σειρά από συμπεράσματα.

Όλα τα νανοϋβρίδια εμφανίζουν δομή παρεμβολής και μάλιστα από τις γωνίες περίθλασης και τις διαστρωματικές αποστάσεις στις οποίες αντιστοιχούν οι κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα προκύπτει ο τρόπος που γεμίζουν οι γαλαρίες του ανόργανου υλικού. Πιο συγκεκριμένα, εκτός από την κορυφή των άδειων και των γεμάτων γαλαριών, υπάρχει και μια κορυφή που αντιστοιχεί σε μερικώς γεμάτες γαλαρίες. Η κορυφή αυτή είτε είναι ξεκάθαρη (νανοσύνθετα συμπολυμερών που περιέχουν συστάδα PEO2k) είτε συνυπάρχει με την κορυφή των άδειων στρωμάτων δημιουργώντας μια αρκετά φαρδιά κορυφή (νανοσύνθετα συμπολυμερών που περιέχουν συστάδα PEO5k).

Η σύγκριση των νανοσύνθετων υλικών των συμπολυμερών με τα νανοσύνθετα υλικά των αντίστοιχων ομοπολυμερών PEO, έδειξε ότι και στις δύο περιπτώσεις εμφανίζονται οι ίδιες κορυφές. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο τρόπος παρεμβολής του συμπολυμερούς ανάμεσα στα στρώματα του πηλού είναι ο ίδιος με τον τρόπο παρεμβολής του ομοπολυμερούς PEO.

Παρατηρήθηκε επίσης ότι η σύσταση όπου θα εμφανιστεί η κορυφή των γεμάτων στρωμάτων αλλά και η σύσταση στην οποία γεμίζουν πλήρως όλα τα στρώματα του πηλού στα συστήματα πηλού-συμπολυμερούς, εξαρτάται μόνο από τον λόγο Na<sup>+</sup>/PEO του συστήματος.

Ο συνδυασμός των δύο παραπάνω παρατηρήσεων οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στην περίπτωση των νανοσύνθετων υλικών του πηλού με το συμπολυμερές PEO-*b*-PS ανάμεσα στα φύλλα του πηλού παρεμβάλλεται μόνο η συστάδα του PEO ενώ η συστάδα του PS μένει έξω από αυτά.

Ο λόγος Na<sup>+</sup>/PEO στον οποίο γεμίζουν πλήρως τα φύλλα του πηλού στην περίπτωση των περισσοτέρων νανοσύνθετων με τα συμπολυμερή είναι παρόμοιος με τον αντίστοιχο λόγο στα νανοσύνθετα των ομοπολυμερών. Εξαίρεση αποτελούν τα νανοσύνθετα υλικά που περιέχουν την συστάδα PEO<sub>2</sub>k και στα οποία παρατηρήθηκε ότι ο λόγος είναι μικρότερος από αυτόν στα νανοσύνθετα του ομοπολυμερούς. Μάλιστα όσο πιο μικρού μοριακού βάρους είναι η PEO συστάδα τόσο πιο μικρός είναι ο συγκεκριμένος λόγος. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα φύλλα του πηλού και το PEO, οι οποίες είναι πιο ισχυρές στην περίπτωση της μεγαλύτερης συστάδας PEO. Δηλαδή η δυσκολία παρεμβολής λόγω της ύπαρξης του PS γύρω από τα στρώματα μπορεί να μειωθεί εν μέρει με την αύξηση του μοριακού βάρους της PEO συστάδας.

Όσον αφορά την σύσταση των συμπολυμερών, παρατηρήθηκε ότι παίζει ρόλο μόνο στο λόγο Na<sup>+</sup>/PEO στον οποίο εμφανίζονται τα διάφορα στάδια παρεμβολής. Για παράδειγμα, καθώς μεγαλώνει η συστάδα του PS αυξάνει ο λόγος Na<sup>+</sup>/PEO στον οποίο εμφανίζονται για πρώτη φορά οι γεμάτες γαλαρίες. Έτσι λοιπόν, στο PEOPS5k85 που είναι πλούσιο σε PEO, οι γεμάτες γαλαρίες εμφανίζονται σε 8% PEO (*A*=11.4) ενώ στο PEOPS5k34 που είναι πλούσιο σε PS εμφανίζονται σε 15% PEO (*A*=5.6). Παρόλα αυτά, ο λόγος στον οποίο γεμίζουν πλήρως όλα τα στρώματα του πηλού είναι πάντα ο ίδιος και εξαρτάται από το μοριακό βάρος του PEO, όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

Οι μετρήσεις IR των νανοσύνθετων υλικών του πηλού με τα συμπολυμερή έδειξε ότι οι κορυφές των δονήσεων των δεσμών παραμένουν αμετάβλητες σε σχέση με τα αρχικά τους υλικά, κάτι το οποίο φάνηκε και στην περίπτωση των νανοσύνθετων υλικών του πηλού με τα ομοπολυμερή PEO και PS. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η εξαγωγή ενός ασφαλούς συμπεράσματος για το εάν το πολυστυρένιο βρίσκεται ανάμεσα στα φύλλα του πηλού ή έξω από αυτά.

Ωστόσο φάνηκε να υπάρχει επίδραση στις δονήσεις των δεσμών που αναφέρονται στις δομές που μπορεί να πάρει το PEO μέσα στις γαλαρίες καθώς παρατηρήθηκε τροποποίηση των αντίστοιχων κορυφών. Λόγω του χωρικού περιορισμού, οι αλυσίδες του PEO δεν έχουν την δυνατότητα να δημιουργήσουν

δομές έλικας ή all trans δομές μέσα στις γαλαρίες με αποτέλεσμα στο IR να εμφανίζονται οι δονήσεις που αντιστοιχούν σε άμορφο PEO.

Οι μελέτες φθορισμού έδειξαν ότι ο εγγενής φθορισμός του πολυστυρενίου που οφείλεται στη δημιουργία διμερών από τους αρωματικούς δακτυλίους, χάνεται στην περίπτωση που το PS παρεμβάλλεται ανάμεσα στα στρώματα του πηλού. Αυτό αποδόθηκε στο χωρικό περιορισμό ο οποίος εμποδίζει τον παραλληλισμό των δακτυλίων και τη δημιουργία των διμερών.

Η παρουσία της κορυφής φθορισμού του πολυστυρενίου στις μετρήσεις φθορισμομετρίας των νανοσύνθετων υλικών του πηλού με τα συμπολυμερή αποτελεί απόδειξη ότι η συστάδα του PS δεν παρεμβάλλεται ανάμεσα στα ανόργανα στρώματα και μένει έξω από αυτά.

Ως άμεση μελλοντική εργασία προτείνεται η μελέτη νανοσύνθετων υλικών πηλού με συμπολυμερή PEO-*b*-PS τα οποία να περιέχουν μια συστάδα PEO με αρκετά μεγάλο μοριακό βάρος σε σχέση με αυτό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Με αυτόν τον τρόπο θα είναι δυνατό να ελεγχθεί περαιτέρω η επίδραση που έχει το μοριακό βάρος της συστάδας του PEO στο λόγο  $Na^+/PEO$  στον οποίο όλα τα φύλλα του πηλού γεμίζουν πλήρως. Επίσης, η παρούσα εργασία θα μπορούσε να επεκταθεί και στην χρήση συμπολυμερών τα οποία να εμφανίζουν μικροφασικό διαχωρισμό (ordered state) τόσο στην θερμοκρασία όπου γίνεται η παρεμβολή όσο και στην θερμοκρασία δωματίου. Με αυτόν τον τρόπο θα μπορούσε να ερευνηθεί η επίδραση του μικροφασικού διαχωρισμού στην παρεμβολή του συμπολυμερούς. Μια ανάλογη περίπτωση που επίσης θα παρουσίαζε ενδιαφέρον θα ήταν να χρησιμοποιηθούν συμπολυμερή που στην θερμοκρασία παρεμβολής βρίσκονται στην ομογενή κατάσταση (disordered state) και σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται στην κατάσταση τάξης (ordered state).

# Παράρτημα

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

### Α) ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ (SEC)

Ένα από τα κυριότερα χαρακτηριστικά των πολυμερικών δειγμάτων είναι ότι αποτελούνται από μεγάλα μόρια που παρουσιάζουν ένα εύρος τιμών μοριακού βάρους.<sup>1,2,3</sup> Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την αντίδραση του πολυμερισμού το μήκος των μακρομορίων καθορίζεται από τυχαία συμβάντα, όπως η διαθεσιμότητα μορίων μονομερούς ή ο χρόνος ζωής των ενεργών κέντρων του πολυμερισμού. Τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα την αδυναμία απόδοσης ενός συγκεκριμένου μοριακού βάρους στα πολυμερή. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο γίνεται αναφορά στο μέσο μοριακό βάρος και στην κατανομή των μοριακών βαρών ενός πολυμερούς. Το μεγάλο μοριακό βάρος και η ύπαρξη εύρους τιμών του, διαφοροποιεί τις ιδιότητες των πολυμερών από αυτές των μικρών μορίων ενώ η πολυδιασπορά επηρεάζει τις ιδιότητες του υλικού. Άρα η κατανόηση των φυσικών, ρεολογικών και μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών, απαιτεί τον μοριακό χαρακτηρισμό τους και τον ακριβή προσδιορισμό των μέσων μοριακών βαρών και της πολυδιασποράς τους.

Για δείγμα πολυμερούς το οποίο αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό,  $i$ , κλασμάτων βάρους  $w_i$ , που το καθένα έχει μοριακό βάρος  $M_i$  και αποτελείται από  $N_i$  μόρια, μπορούν να οριστούν διάφορα μέσα μοριακά βάρη. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα είναι:

- Το μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος  $\overline{M}_n$ , προκύπτει διαιρώντας τη συνολική μάζα του πολυμερικού δείγματος με τον αριθμό των μορίων που περιέχει.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (1)$$

Το  $\overline{M}_n$  είναι το απλούστερο μέσο μοριακό βάρος και για τον προσδιορισμό του μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι αθροιστικές ιδιότητες των διαλυμάτων των πολυμερών, όπως η οσμωτική πίεση, η ταπείνωση του σημείου πήξεως, η ανύψωση

του σημείου ζέσεως, οι οποίες εξαρτώνται από τον αριθμό των μορίων του συστήματος ανεξαρτήτως μεγέθους.

- Το **μέσο κατά βάρος μοριακό βάρος**  $\overline{M}_w$ , υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2)$$

Για τον προσδιορισμό του  $\overline{M}_w$  μπορούν να χρησιμοποιηθούν ιδιότητες των διαλυμάτων πολυμερών που εξαρτώνται από τον αριθμό και το μέγεθος των μορίων. Η τεχνική που χρησιμοποιείται κυρίως είναι η στατική σκέδαση του φωτός. Η τιμή του  $\overline{M}_w$  είναι πάντα μεγαλύτερη από αυτή του  $\overline{M}_n$  και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα βαρύτερα μόρια έχουν μεγαλύτερη συνεισφορά στο  $\overline{M}_w$  από τα ελαφρύτερα. Ως συντελεστής κατανομής μοριακών βαρών ή πολυδιασπορά I, του δείγματος ορίζεται ο λόγος:

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (3)$$

Η πολυδιασπορά I παίρνει πάντα τιμές μεγαλύτερες της μονάδας, εκτός από την περίπτωση μονοδιάσπαρτων πολυμερών που ισούται με 1 (βιολογικά πολυμερή).

### ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

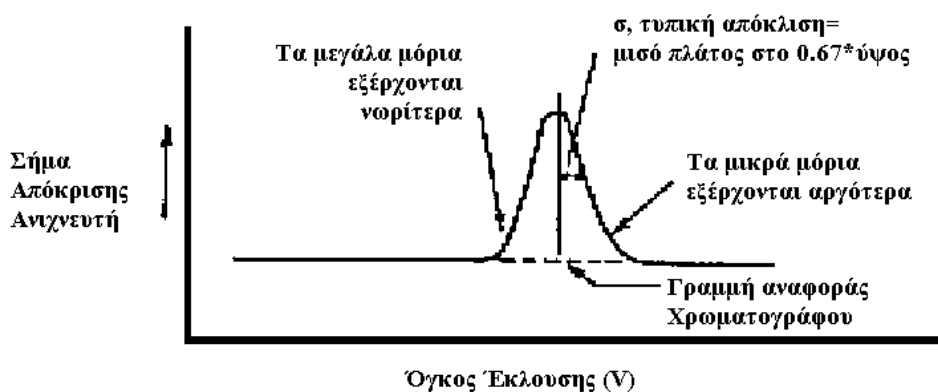
Στην τεχνική της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography) ένα διάλυμα πολυμερούς εισάγεται σε μια στήλη, η οποία φέρει πορώδες πληρωτικό υλικό με μέγεθος πόρων παραπλήσιο με εκείνο των μορίων του πολυμερούς. Κατά την διάρκεια της ροής του δείγματος μέσα στη στήλη λαμβάνει χώρα διαχωρισμός των μορίων του πολυμερούς βάσει του υδροδυναμικού τους μεγέθους. Συγκεκριμένα, όλα τα μόρια του πολυμερούς παρεμποδίζονται όταν εισέρχονται στο εσωτερικό των πόρων κατά τη διέλευσή τους από το πληρωτικό υλικό, με αποτέλεσμα την παραμονή τους στη στήλη για διαφορετικό χρονικό διάστημα που εξαρτάται από τα μεγέθός τους.

Αρχικά λοιπόν, γίνεται έγχυση μιας μικρής ποσότητας διαλύματος πολυμερούς στη ροή του καθαρού διαλύτη που διέρχεται από τη στήλη (κινούμενη φάση) και τα μόρια του πολυμερούς διαχέονται ανάλογα με το μέγεθός τους στους πόρους του πληρωτικού υλικού (στατική φάση). Η μέση ταχύτητα κίνησης των

μορίων στη στήλη καθορίζεται από την κατανομή τους ανάμεσα στη στατική και την κινούμενη φάση. Τα μικρότερα μόρια διεισδύουν σε μεγαλύτερο αριθμό πόρων σε σύγκριση με τα μεγάλα με αποτέλεσμα να κινούνται με μικρότερη ταχύτητα στη στήλη και να εκλούνται από αυτή σε μεγαλύτερους χρόνους. Η έξοδος των μορίων από τη στήλη καθώς και ο χρόνος έκλουσης ανιχνεύεται με τη χρήση κατάλληλων οργάνων-ανιχνευτών. Η συγκεκριμένη τεχνική έχει διακριτική ικανότητα μορίων με μεγέθη από  $10^3$  έως  $10^7$  Å.

Οι μέθοδοι προσδιορισμού του μοριακού βάρους των πολυμερών χωρίζονται σε απόλυτες και σχετικές μεθόδους. Σχετικές είναι οι μέθοδοι οι οποίες προσδιορίζουν το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς κατόπιν σύγκρισης με πρότυπα πολυμερή γνωστού μοριακού βάρους, ενώ απόλυτες είναι εκείνες οι οποίες προσδιορίζουν ακριβώς το μοριακό βάρος χωρίς την χρήση προτύπων. Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών είναι μια σχετική μέθοδος προσδιορισμού του μοριακού βάρους και για αυτόν το λόγο είναι απαραίτητη η βαθμονόμηση με πρότυπες ενώσεις γνωστού μοριακού βάρους.

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται ένα τυπικό χρωματογράφημα πολυμερούς το οποίο δείχνει το σήμα του ανιχνευτή ως προς τον εκλούμενο όγκο. Από αυτό το χρωματογράφημα και με την βοήθεια της βαθμονόμησης του χρωματογράφου, ο όγκος έκλουσης μπορεί να συσχετιστεί με τα μέσα μοριακά βάρη και την κατανομή μοριακού βάρους του δείγματος.



**Σχήμα 1:** Τυπικό Χρωματογράφημα SEC.

## B) ΠΥΡΗΝΙΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ (NMR)

Ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance) είναι ένα φαινόμενο που συμβαίνει όταν πυρήνες ορισμένων ατόμων τοποθετούνται εντός ενός ομογενούς, στατικού μαγνητικού πεδίου και διεγείρονται από ένα δεύτερο ταλαντούμενο μαγνητικό πεδίο.<sup>4,5</sup> Με αυτόν τον τρόπο λαμβάνονται πληροφορίες για το χημικό περιβάλλον των ατόμων και έτσι διευκολύνεται ο προσδιορισμός της χημικής δομής των μορίων. Η εμφάνιση ή η απουσία του φαινομένου εξαρτάται από το εάν οι πυρήνες έχουν μαγνητικές ιδιότητες, όπως αυτές αντανακλώνται στην ιδιότητα του σπιν.

Όπως σε όλες τις φασματοσκοπικές τεχνικές, έτσι και στη φασματοσκοπία NMR μελετάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Το NMR μια διάστασης χρησιμοποιείται κυρίως για την μελέτη της δομής απλών χημικών ενώσεων ενώ το πολυδιάστατο NMR για τον προσδιορισμό της δομής πολύπλοκων ενώσεων (πρωτεΐνες). Τεχνικές NMR χρησιμοποιούνται επίσης για την μελέτη της δυναμικής μορίων σε διαλύματα ενώ μελέτη της δομής και της δυναμικής μπορεί να γίνει και στην στερεά κατάσταση.

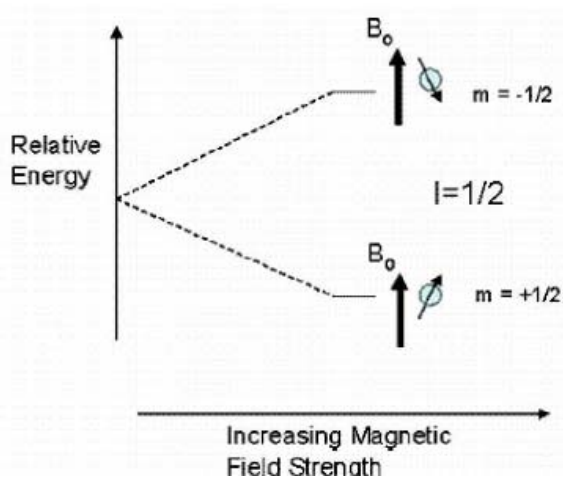
Μια θεμελιώδης ιδιότητα του πυρήνα είναι το πυρηνικό σπιν ( $I$ ), η εκδήλωση του οποίου ( $I \neq 0$ ) συνεπάγεται εγγενή πυρηνική μαγνητική ροπή ( $\mu$ ) της οποίας η τιμή είναι:

$$\mu = \frac{\gamma I h}{2\pi} \quad (4)$$

όπου η σταθερά  $\gamma$  είναι ο γυρομαγνητικός λόγος και έχει συγκεκριμένη τιμή για κάθε πυρήνα και  $h$  είναι η σταθερά του Planck. Το άνυσμα της μαγνητικής ροπής εξαρτάται από τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό του σπιν ( $m$ ) και παρουσία ενός εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου έντασης  $B_0$  μπορεί να ευθυγραμμιστεί με αυτό με  $2I+1$  τρόπους. Για ένα πυρήνα με  $I=1/2$  υπάρχουν δύο πιθανές διευθετήσεις. Η μαγνητική ροπή να είναι παράλληλη στο  $B_0$  ( $m=+1/2$ ) ή η μαγνητική ροπή να είναι αντιπαράλληλη στο  $B_0$  ( $m=-1/2$ ). Από αυτές η πρώτη είναι ενεργειακά προτιμότερη καθώς έχει την χαμηλότερη ενέργεια. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο επιπέδων δίνεται από τον τύπο:

$$\Delta E = \frac{\gamma h}{2\pi} B_0 \quad (5)$$

Αυτό σημαίνει ότι όσο μεγαλύτερο είναι το εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο τόσο μεγαλύτερη είναι και η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στις δύο στάθμες. Στο Σχήμα 2 αναπαριστώνται οι ενεργειακές στάθμες ενός τέτοιου πυρήνα σαν συνάρτηση του  $B_0$ .



**Σχήμα 2:** Στάθμες ενέργειας για πυρήνα με  $I=1/2$  μέσα σε μαγνητικό πεδίο  $B_0$ .

Το spin του πυρήνα δεν ευθυγραμμίζεται τέλεια κατά μήκος του μαγνητικού πεδίου  $B_0$ , αλλά περιστρέφεται γύρω από αυτό σε συγκεκριμένη γωνία και γωνιακή συχνότητα ( $\omega$ ) η οποία δίνεται από την σχέση:

$$\omega = \gamma B_0 \quad (6)$$

Όταν ένα σύστημα πυρήνων ακτινοβολείται με συχνότητα  $\nu$  όπου η ενέργεια συμπίπτει με την διαφορά ενέργειας μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων, τότε πραγματοποιείται μετάβαση όχι μόνο από το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο στο ψηλότερο, αλλά και αντίστροφα. Μάλιστα στην περίπτωση που το πλήθος των πυρήνων που διεγείρεται με απορρόφηση είναι ίσο με το πλήθος που αποδιεγείρεται με εκπομπή ακτινοβολίας, δεν παρατηρείται συντονισμός. Η επάνοδος των πυρήνων στην βασική κατάσταση χωρίς την εκπομπή ακτινοβολίας γίνεται με δύο πορείες αποδιέγερσης: α) την αποδιέγερση spin-πλέγμα όπου η ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης μεταφέρεται ως θερμική στο σύστημα των γειτονικών μαγνητικών πυρήνων, που αποτελούν το λεγόμενο πλέγμα, με ταυτόχρονη επάνοδο του πυρήνα στην βασική του κατάσταση. Η αποτελεσματικότητα αυτής της πορείας εκφράζεται με το χρόνο αποδιέγερσης  $T_1$ . β) την αποδιέγερση spin-spin όπου ο πυρήνας αποδιεγείρεται με μεταφορά της ενέργειάς του σε έναν άλλον πυρήνα που βρίσκεται στην βασική κατάσταση. Η πορεία αυτή εκφράζεται ποσοτικά με τον χρόνο  $T_2$ .



Αυτές οι πορείες αποδιέγερσης συμβάλουν στην διατήρηση του σήματος συντονισμού.

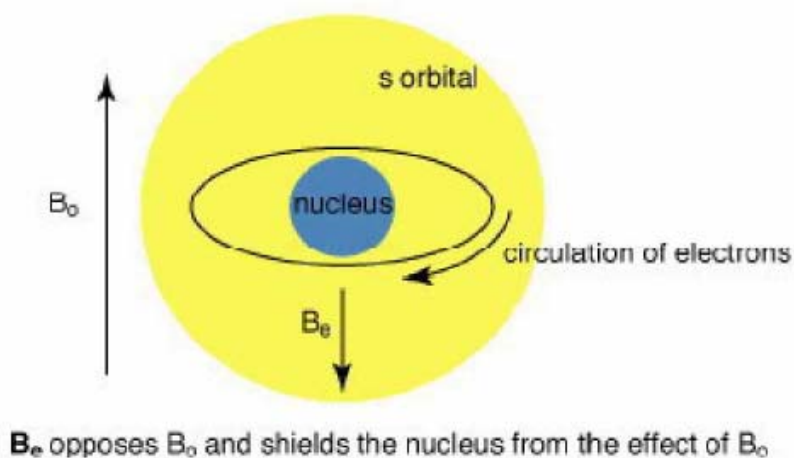
### ΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗ

Τα αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια που περιβάλλουν τον πυρήνα, δημιουργούν μαγνητικό πεδίο αντίθετο με το εξωτερικό πεδίο  $B_o$  (Σχήμα 3). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της μαγνητικής ροπής του εφαρμοζόμενου πεδίου. Με αυτόν τον τρόπο ο πυρήνας υφίσταται την λεγόμενη ηλεκτρονιακή προστασία η οποία αυξάνει καθώς αυξάνει η ηλεκτρονιακή πυκνότητα γύρω του. Η ένταση που πραγματικά εφαρμόζεται στον πυρήνα είναι:

$$\mathbf{B}_{\pi} = \mathbf{B}_o (1 - \sigma) \quad (7)$$

Όπου  $\sigma$  είναι η διαμαγνητική σταθερά του ατόμου ή παράγοντας χημικής μετατόπισης και έχει τιμές της τάξης των  $10^{-5}$ .

Η χημική μετατόπιση εκτός από την διαμαγνητική σταθερά επηρεάζεται ακόμη από τον διαλύτη αλλά και από την μαγνητική ανισοτροπία των δεσμών.



*Σχήμα 3: Δημιουργία μαγνητικού πεδίου  $B_e$ , λόγω της παρουσίας ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα, κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού πεδίου  $B_o$ .*

### Γ) ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)

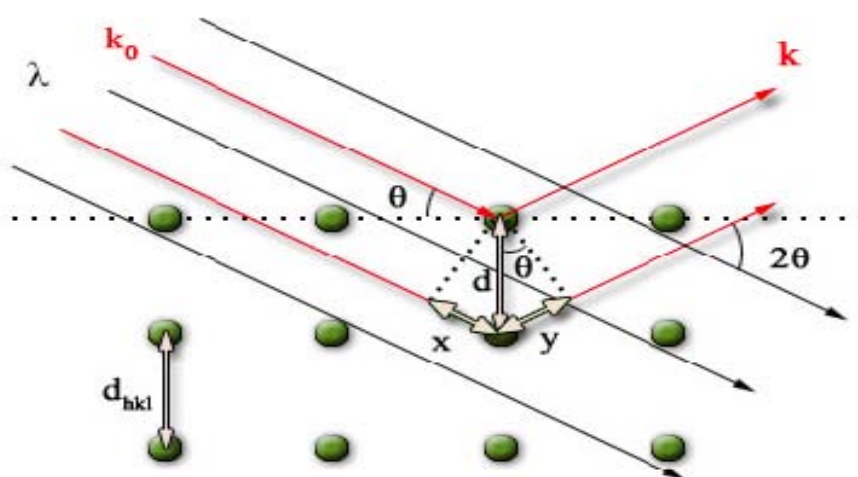
Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (X Ray Diffraction) χρησιμοποιείται ευρέως για την μελέτη της κρυσταλλικής δομής των υλικών<sup>6,7</sup>. Το φαινόμενο της περίθλασης παρατηρείται όταν το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι μικρότερο ή

ίσο με το μέγεθος του σκεδαστή και στην περίπτωση κρυστάλλου του μεγέθους των πλεγματικών σταθερών. Όταν ένα επίπεδο κύμα ακτίνων X προσπίπτει σε ένα άτομο, η διατομή σκέδασης του πρωτονίου είναι πολύ μικρότερη από αυτή του ηλεκτρονίου. Οπότε η σκέδαση ακτίνων X από κρυστάλλους είναι ουσιαστικά αποτέλεσμα αλληλεπίδρασης των φωτονίων που προσπίπτουν με την κατανομή των ηλεκτρονίων των ατόμων. Η χρήση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας έχει θεμελιώδεις εφαρμογές στη δομική ανάλυση των υλικών.

### ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X ΑΠΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟ

Για να περιθλαστεί ένα προσπίπτον κύμα μιας ακτινοβολίας σε μια συγκεκριμένη κατεύθυνση, όλα τα κύματα που σκεδάζονται από κάθε μοναδιαία κυψελίδα ή κρυσταλλικά σημεία πρέπει να είναι σε φάση σε αυτή την κατεύθυνση. Ένας από τους τρόπους που μπορεί να εκφραστεί η παραπάνω συνθήκη περίθλασης στο ευθύ πλέγμα είναι η συνθήκη Bragg.

Έστω μια ομάδα κρυσταλλογραφικών (ή πλεγματικών) επιπέδων (hkl) που ισαπέχουν απόσταση  $d_{hkl}$ . Το προσπίπτον επίπεδο κύμα με κυματόνισμα  $k_0$  σχηματίζει γωνία  $\theta$  σε σχέση με τα επίπεδα. Η προσπίπτουσα γωνία  $\theta$  ονομάζεται γωνία Bragg. Κάθε σημείο ενός πλεγματικού επιπέδου (hkl) δημιουργεί σκεδαζόμενα κύματα τα οποία είναι σε φάση στην κατεύθυνση  $k$ . Μεταξύ δύο πλεγματικών σημείων που βρίσκονται πάνω στην κοινή κάθετη των επιπέδων όπως φαίνεται στο Σχήμα 4, η διαφορά δρόμου,  $\delta$ , είναι  $\delta = x + y = 2 d_{hkl} \sin\theta$ .



**Σχήμα 4:** Συνθήκη Bragg. Επιλεκτική ανάκλαση από μια ομάδα κρυσταλλογραφικών επιπέδων (hkl).

Στην περίπτωση της ενισχυτικής συμβολής, τα σκεδαζόμενα κύματα είναι σε φάση και η  $d$  είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος  $\lambda$ :

$$2d_{\theta} \sin\theta = n\lambda \quad (8)$$

όπου  $n$  είναι ακέραιος και ονομάζεται τάξη περίθλασης (ή ανάκλασης).

Η παραπάνω σχέση ονομάζεται συνθήκη Bragg. Σύμφωνα με αυτή η περίθλαση μπορεί να θεωρηθεί σαν μια ανάκλαση του προσπίπτοντος κύματος από μια ομάδα πλεγματικών επιπέδων και συμβαίνει μόνο για συγκεκριμένες κατευθύνσεις που δίνονται από τη σχέση  $\mathbf{R} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ , όπου  $\mathbf{R}$  το διάνυσμα σκέδασης, και ονομάζεται ανάκλαση Bragg. Εφόσον ισχύει ότι  $0 \leq \sin\theta \leq 1$ , για να συμβεί μια πρώτης τάξης ανάκλαση πρέπει:

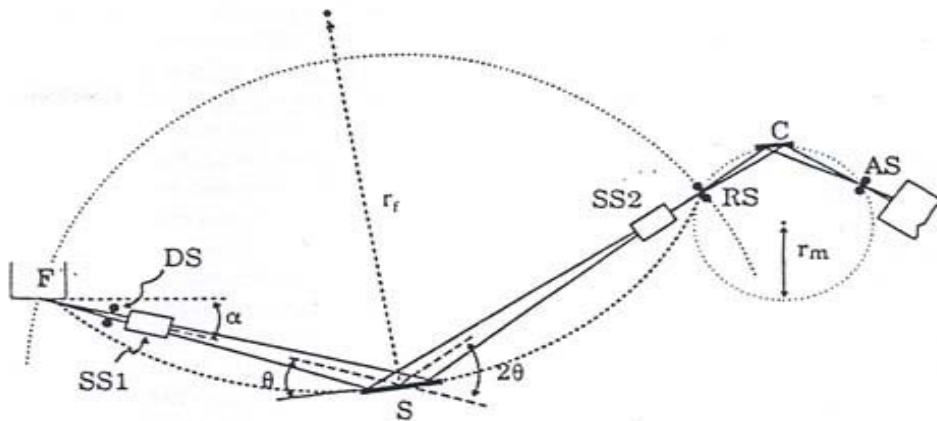
$$d_{hkl} \geq \frac{\lambda}{2} \quad (9)$$

σύμφωνα με τον νόμο του Bragg. Στην περίπτωση των ακτίνων X όπου το μήκος κύματος είναι της τάξεως του Angstrom η συνθήκη ανάλυσης ικανοποιείται.

### ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟΥ ΚΟΝΕΩΣ

Για τον χαρακτηρισμό πολυκρυσταλλικών υλικών χρησιμοποιείται η μέθοδος περίθλασης κόνεως. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τρία βασικά μέρη: την λυχνία ακτίνων X, το γωνιόμετρο και το σύστημα μέτρησης και ανίχνευσης.

Η διάταξη Bragg-Brentano είναι η πιο συνηθισμένη γεωμετρία εστίασης για περιθλασίμετρο κόνεως (Σχήμα 5). Μια αποκλίνουσα δέσμη ακτινοβολίας προερχόμενη από την εστία (F) της λυχνίας ακτίνων X διέρχεται πρώτα από μια σχισμή απόκλισης (Divergence Slit, DS), στη συνέχεια από μια συσκευή παραλληλοποίησης δέσμης (Soller Slit, SS1) και προσπίπτει στο δείγμα (S) σχηματίζοντας γωνία  $\theta$  με την επιφάνειά του. Οι περιθλόμενες ακτίνες που σχηματίζουν γωνία  $2\theta$  με την κατεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης (και γωνία  $\theta$  με την επιφάνεια του δείγματος) διέρχονται διαδοχικά από μια δεύτερη συσκευή παραλληλοποίησης δέσμης (SS2), από μια σχισμή υποδοχής (Receiving Slit, RS) και καταλήγουν στον ανιχνευτή. Μια σχισμή ανίχνευσης (Setector Slit, RS<sub>m</sub>) μπορεί να τοποθετηθεί ανάμεσα στη σχισμή υποδοχής και στον ανιχνευτή. Οι αποστάσεις λυχνίας-δείγματος και η απόσταση δείγματος-ανιχνευτή είναι σταθερές και ίσες με την ακτίνα του γωνιομέτρου.

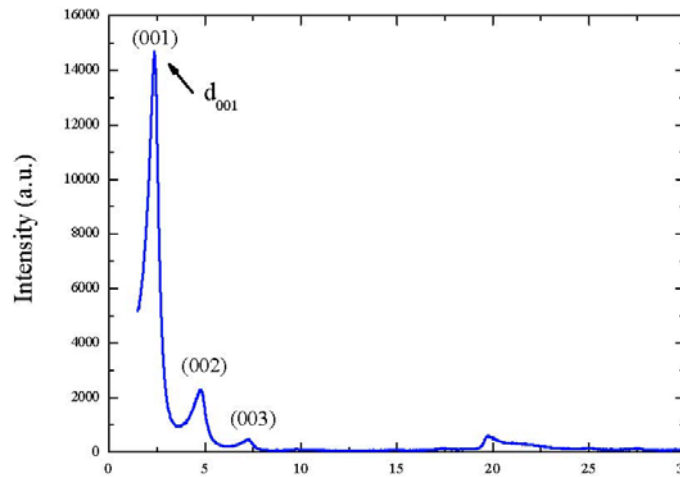


**Σχήμα 5:** Γεωμετρία εστίασης Bragg-Brentano.

Το δείγμα περιστρέφεται γύρω από τον άξονα του περιθλασίμετρου με σταθερή και ρυθμιζόμενη γωνιακή ταχύτητα  $\omega$  και ο ανιχνευτής περιστρέφεται γύρω από τον ίδιο άξονα με διπλάσια γωνιακή ταχύτητα  $2\omega$ , με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται συνεχής γωνιακή σάρωση. Η ένταση της δέσμης καταγράφεται από ένα μετρητή σπινθήρων και προβάλλεται στην οθόνη ενός υπολογιστή.

Ανάμεσα στη σχισμή υποδοχής και τον ανιχνευτή τοποθετείται ένας μονοχρωμάτορας της περιθλώμενης δέσμης, από κρύσταλλο γραφίτη, ο οποίος αποκόπτει το συνεχές φάσμα και δίνει ακτινοβολία με ένα μήκος κύματος. Συνήθως η γραμμή που αφήνεται να διαπερνά τον μονοχρωμάτορα είναι η  $K_{\alpha 1}$ .

Το φάσμα περίθλασης  $I(2\theta)$  αποτελείται από κορυφές που αντιστοιχούν στις  $hkl$  περιθλάσεις. Οι θέσεις αυτών των κορυφών παρέχουν τις γωνίες περίθλασης Bragg και συνεπώς τις αποστάσεις των κρυσταλλογραφικών επιπέδων  $d_{hkl}$ . Στο Σχήμα 6 δίνεται το φάσμα περίθλασης ακτίνων X ενός ανόργανου υλικού φυλλοειδούς/πολυστρωματικής δομής (οργανόφιλος μοντμοριλλονίτης). Το περιθλασιόγραμμα αποτελείται από κορυφές που αντιστοιχούν στις βασικές περιθλάσεις  $00l$ ,  $1^{ns}$ ,  $2^{ns}$ , και  $3^{ns}$  τάξης.



**Σχήμα 6:** Υλικό φυλλοειδούς δομής (οργανόφιλος μοντμοριλλονίτης).

Το φάσμα περίθλασης των υλικών αυτών εμφανίζει μόνο τις βασικές περιθλάσεις 00 $l$ . Η μετατόπιση της θέσης της κορυφής σε μικρότερες ή μεγαλύτερες γωνίες υποδηλώνει και την αύξηση ή την μείωση της διαστρωματικής απόστασης αντίστοιχα ενώ η εξαφάνιση της κορυφής υποδεικνύει την καταστροφή της φυλλοειδούς δομής του υλικού.

## Δ) ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X ΣΕ ΜΙΚΡΕΣ ΓΩΝΙΕΣ (SAXS)

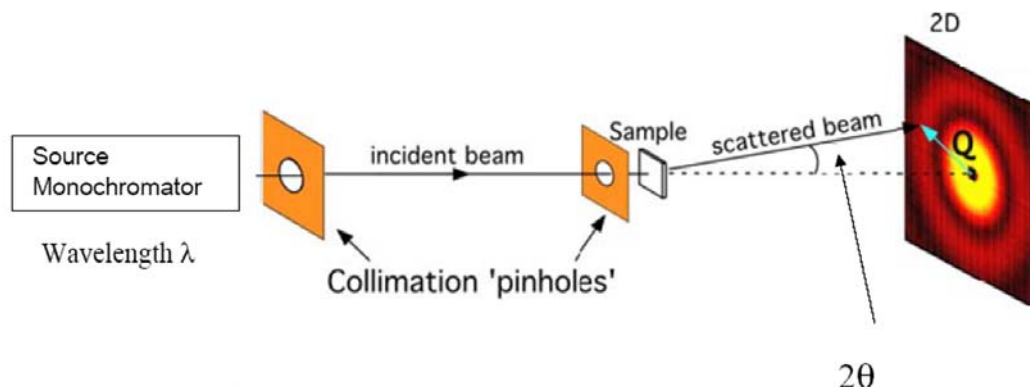
Η σκέδαση Ακτίνων X σε μικρές γωνίες (Small Angle X ray Scattering) είναι μια χρήσιμη τεχνική για την ανάλυση δομικών χαρακτηριστικών σε συστήματα πολυμερών.<sup>8</sup> Εξετάζει τη σκέδαση σε γωνίες μικρότερες των 10° και έτσι δίνει πληροφορίες για μεγέθη 1-100 nm, κάνοντας έτσι εφικτή τη μικροφασική ανάλυση ενός πολυμερικού δείγματος.

Μια τυπική διάταξη πειραμάτων σκέδασης ακτίνων X φαίνεται στο Σχήμα 7 όπου η εισερχόμενη δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας με μήκος κύματος  $\lambda$  και ένταση  $I_0$ , προσπίπτει στο δείγμα και στην συνέχεια σκεδάζεται. Αν θεωρήσουμε ότι το κυματόνισμα της προσπίπτουσας δέσμης είναι  $\mathbf{k}_i$  και το κυματόνισμα της σκεδαζόμενης δέσμης είναι  $\mathbf{k}_f$ , το διάνυσμα σκέδασης είναι:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \quad (10)$$

Με την χρήση ενός 2D ανιχνευτή που βρίσκεται σε συγκεκριμένη απόσταση από το δείγμα είναι εφικτή η καταγραφή της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε

διάφορες περιοχές κυματανυσμάτων  $q$  που εξαρτώνται από την απόσταση δείγματος – ανιχνευτή.



**Σχήμα 7:** Τυπική διάταξη σκέδασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες.

Το διάνυσμα σκέδασης συνδέεται με την γωνία σκέδασης σύμφωνα με τον τύπο:

$$\mathbf{q} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (11)$$

και έτσι ο νόμος του Bragg μετασχηματίζεται σε:

$$\mathbf{q}^* = \frac{2\pi}{\mathbf{d}} \quad (12)$$

Τέλος, σε αρκετές περιπτώσεις η προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων X δημιουργείται μέσω σύγχροτρου. Σε ένα σύγχροτρο μια ηλεκτρονιακή δέσμη επιταχύνεται, έως ότου οι ταχύτητες να πλησιάσουν την ταχύτητα του φωτός, σε μια κυκλική κλειστή τροχιά (δακτύλιος) υπό υψηλό κενό. Η κλειστή τροχιά επιτυγχάνεται με καμπτόμενους μαγνήτες που τοποθετούνται κατά μήκος της περιφέρειας του δακτυλίου. Τα ηλεκτρόνια μέσα σε αυτόν τον δακτύλιο επιταχύνονται λόγω της καμπύλης τροχιάς και ακτινοβολούν καλύπτοντας ένα μεγάλο εύρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

## **E) ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)**

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) είναι μια τεχνική θερμικής ανάλυσης που χρησιμοποιείται ευρέως για το χαρακτηρισμό των υλικών.<sup>1,9</sup> Με την τεχνική αυτή ανιχνεύονται οι θερμικές

μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στο υλικό ως συνέπεια χημικών ή φυσικών μεταβολών του καθώς το δείγμα θερμαίνεται ή ψύχεται. Η τεχνική βασίζεται στη μέτρηση της θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται για να διατηρηθεί η θερμοκρασία του δείγματος ίδια με αυτήν ενός δείγματος αναφοράς, ενώ αμφότερα θερμαίνονται ή ψύχονται με συγκεκριμένο ρυθμό κάτω από μια συγκεκριμένη ατμόσφαιρα (αδρανής: άζωτο, οξειδωτική: αέρας ή οξυγόνο). Ως δείγμα αναφοράς συνήθως χρησιμοποιείται ένα άδειο καψίδιο σφραγισμένο με το κάλυμμά του. Η προσφορά θερμότητας προς το δείγμα (ενδόθερμη μεταβολή) ή η απόδοση θερμότητας από το δείγμα (εξώθερμη μεταβολή) εξαρτάται από την ταχύτητα θέρμανσης ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), το βάρος του δείγματος και την ειδική θερμότητά του.

### **ΜΕΤΑΒΑΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΓΡΑΜΜΑΤΑ**

Τα πολυμερή μπορεί να είναι είτε άμορφα είτε κρυσταλλικά. Εν γένει τα πολυμερή που κρυσταλλώνονται εμφανίζουν μια ημικρυσταλλική δομή όπου άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές συνυπάρχουν. Τα άμορφα πολυμερή εμφανίζουν υαλώδη μετάβαση η οποία λαμβάνει χώρα σε μια θερμοκρασιακή κλίμακα μεγάλου εύρους. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) σχετίζεται με την κίνηση των αλυσίδων στις άμορφες περιοχές. Κάτω από την  $T_g$  τα μόρια του πολυμερούς είναι περιπλεγμένα μεταξύ τους και είναι πολύ δύσκολο να εκδηλωθεί αλλαγή θέσης των τμημάτων του ενώ πάνω από τη  $T_g$  το υλικό είναι σε ρευστή μορφή και τα μόριά του κινούνται με ευκολία. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζουν μεταβάσεις πρώτης τάξης, την τήξη και την κρυστάλλωση. Η τήξη ( $T_m$ ) είναι η μεταβολή κατά την οποία το πολυμερές χάνει την δομή που είχε και είναι ενδόθερμη μεταβολή. Η κρυστάλλωση ( $T_c$ ) είναι το ακριβώς αντίθετο φαινόμενο, όπου το πολυμερές από ρευστό γίνεται στερεό. Η κρυστάλλωση είναι εξώθερμη μεταβολή.

Οι καμπύλες που λαμβάνονται από ένα πείραμα DSC είναι διαγράμματα του διαφορικού ρυθμού θέρμανσης συναρτήσει της θερμοκρασίας όπως φαίνεται στο Σχήμα 8. Η περιοχή κάτω από την κορυφή είναι ευθέως ανάλογη της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά την μετάβαση και το ύψος της καμπύλης είναι ευθέως ανάλογο του ρυθμού της αντίδρασης.

Σε μια μέτρηση DSC η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης εμφανίζεται ως αύξηση στη θερμοχωρητικότητα, λόγω της έναρξης των επιπρόσθετων μοριακών κινήσεων, η οποία οδηγεί σε ενδόθερμη απόκριση και μετατόπιση της γραμμής αναφοράς. Η κορυφή της τήξης δίνει την  $T_m$  ενώ το πλάτος της κορυφής είναι

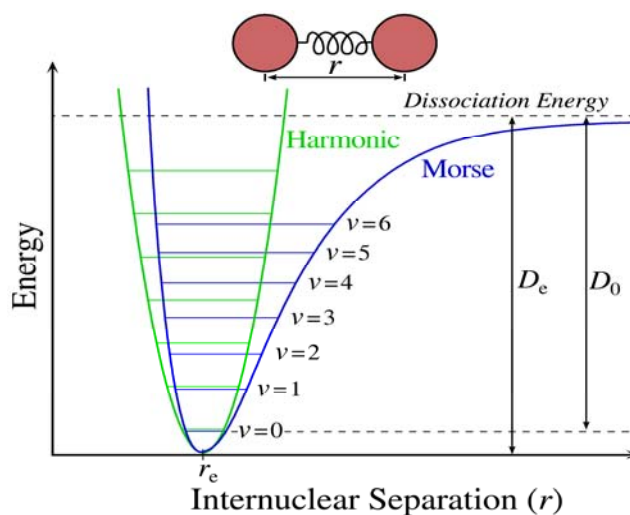




## ΔΟΝΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΜΟΡΙΩΝ

Η δόνηση ενός διατομικού μορίου μπορεί να περιγραφεί σαν την ταλάντωση δύο μαζών που είναι συνδεδεμένες με ένα ελατήριο (μοντέλο αρμονικού ταλαντωτή). Η δυναμική ενέργεια του συστήματος αυτού εξαρτάται από το τετράγωνο της μετατόπισης από τη θέση ισορροπίας. Όμως, τα ενεργειακά επίπεδα θεωρείται ότι είναι κβαντισμένα και ισαπέχουν. Στα πραγματικά συστήματα, οι ενεργειακές διαφορές είναι ίσες μόνο για τα χαμηλά επίπεδα όπου το δυναμικό είναι μια ικανοποιητική προσέγγιση του δυναμικού αρμονικού ταλαντωτή.

Μία καλύτερη περιγραφή των δονητικών καταστάσεων ενός μορίου από το μοντέλο του απλού αρμονικού ταλαντωτή είναι το δυναμικό Morse, το οποίο συμπεριλαμβάνει το σπάσιμο του δεσμού και τη μη αρμονική συμπεριφορά των πραγματικών δεσμών. Στο δυναμικό Morse τα δονητικά επίπεδα δεν ισαπέχουν, αλλά η διαφορά μεταξύ δύο γειτονικών επιπέδων μειώνεται καθώς πηγαίνουμε σε υψηλότερα επίπεδα. Στο Σχήμα 9 φαίνεται η σύγκριση των δονητικών επιπέδων για τα δύο δυναμικά.



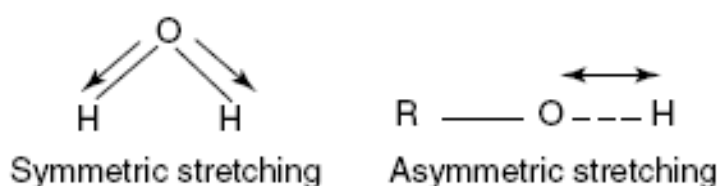
**Σχήμα 9:** Σύγκριση δυναμικών αρμονικού ταλαντωτή-Morse

Για να είναι ένα μόριο ενεργό στο υπέρυθρο, πρέπει να υφίσταται αλλαγή στη διπολική του ροπή καθώς δονείται. Αυτός είναι ο βασικός κανόνας επιλογής για τη φασματοσκοπία IR. Όσο μεγαλύτερη είναι η αλλαγή στην διπολική ροπή του μορίου τόσο μεγαλύτερη είναι και η ένταση απορρόφησης στο IR.

Ένα μόριο που αποτελείται από  $N$  άτομα έχει συνολικά  $3N$  βαθμούς ελευθερίας αναφορικά με τις καρτεσιανές συντεταγμένες του κάθε ατόμου στο μόριο. Ένα μη γραμμικό μόριο έχει τρεις περιστροφικούς και τρεις μεταφορικούς βαθμούς

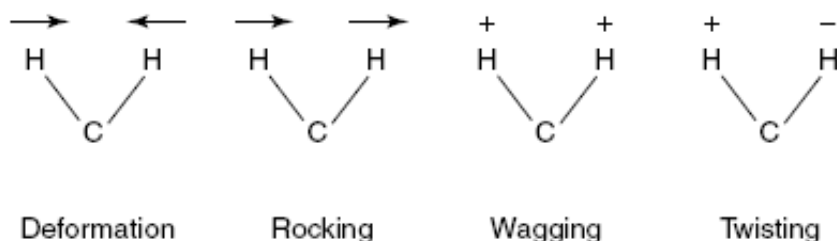
ελευθερίας και οι υπόλοιποι είναι δονητικοί (3N-6). Ένα γραμμικό μόριο, έχει δυο περιστροφικούς και τρεις μεταφορικούς βαθμούς ελευθερίας και 3N-5 δονητικούς, καθώς η περιστροφή γύρω από τον άξονα του μορίου δεν μπορεί να παρατηρηθεί.

Οι δονήσεις των μορίων μπορούν να περιλαμβάνουν είτε αλλαγή στο μήκος του δεσμού (δονήσεις έκτασης) είτε αλλαγή στη γωνία του δεσμού (δονήσεις κάμψης). Οι δονήσεις έκτασης μπορούν να είναι σε φάση ή εκτός φάσης (συμμετρικές και μη συμμετρικές), ανάλογα με το αν τα άτομα που βρίσκονται στα άκρα του μορίου είναι ίδια ή όχι. Οι δονήσεις αυτές φαίνονται σχηματικά παρακάτω:



**Σχήμα 10:** Συμμετρικές και μη συμμετρικές δονήσεις έκτασης

Υπάρχουν τέσσερα διαφορετικά είδη δονήσεων κάμψης. Θεωρούμε ότι το μόριο που απεικονίζεται παρακάτω κόβεται από ένα επίπεδο το οποίο περνάει από τα υδρογόνα και τον άνθρακα (το επίπεδο της σελίδας). Τα υδρογόνα έχουν τη δυνατότητα να κινούνται προς την ίδια ή προς αντίθετη κατεύθυνση πάνω στο επίπεδο, κι έτσι προκύπτουν οι δονήσεις rocking και scissoring (ή deformation) αντίστοιχα. Όταν η κίνηση γίνεται εκτός επιπέδου, έχουμε τις δονήσεις wagging και twisting.



**Σχήμα 11:** Τα τέσσερα είδη δονήσεων κάμψης

## **ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ FTIR**

Η φασματοσκοπία FTIR βασίζεται στη συμβολή δύο δεσμών ακτινοβολίας για να δώσουν ένα συμβολόγραμμα, το οποίο είναι αποτέλεσμα της διαφοράς οπτικών δρόμων που διανύουν οι δύο δέσμες. Τα χωρικά φάσματα μπορούν να

μετατραπούν σε χρονικά, και το αντίστροφο, μέσο του μετασχηματισμού Fourier. Σ' ένα κοινό φασματόμετρο FTIR, η ακτινοβολία που έρχεται από την πηγή διέρχεται μέσα από ένα διαχωριστή δέσμης και ανακλάται από δύο κάτοπτρα (ένα σταθερό και ένα κινητό), στην συνέχεια οι δύο δέσμες επανέρχονται στον διαχωριστή όπου ενώνονται και συμβάλουν. Στη συνέχεια η συμβαλλόμενη δέσμη διέρχεται από το δείγμα και τελικά φτάνει στον ανιχνευτή. Το διάγραμμα συμβολής είναι μια συνημιτονοειδής συνάρτηση καθώς υπάρχει ενισχυτική και καταστρεπτική συμβολή. Στο σήμα του ανιχνευτή αφού ενισχυθεί και μετατραπεί σε ψηφιακή μορφή, γίνεται ο μετασχηματισμός Fourier.

Η ATR-FTIR τεχνική είναι μια παραλλαγή της φασματοσκοπίας FTIR στην οποία κατά την είσοδο της διερχόμενης δέσμης από ένα μέσο μεγάλου δείκτη διάθλασης σε ένα μέσο μικρότερου δείκτη διάθλασης (δείγμα) γίνεται αλληπάλληλη ανάκλασή της (evanescent wave). Επειδή η δέσμη διεισδύει σε πολύ μικρό πάχος του υλικού είναι εφικτή η μελέτη δειγμάτων που έχουν υψηλή απορρόφηση.

## **Z) ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ (FLUORESCENCE)**

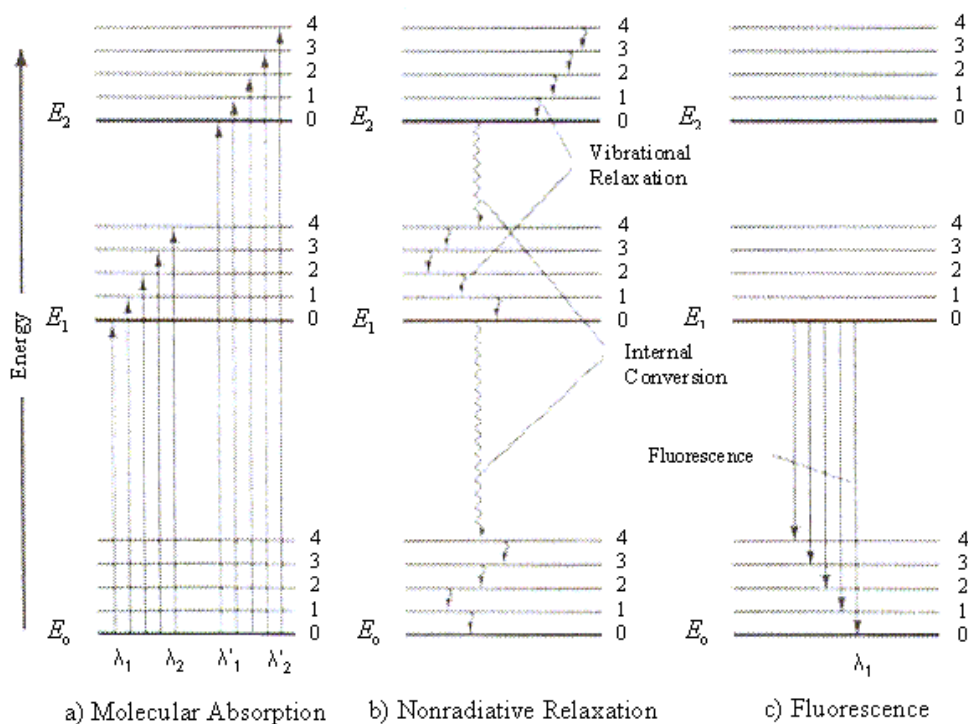
Όπως είναι γνωστό η ενέργεια που προσλαμβάνεται κατά την φωτοδιέγερση ενός μορίου με απορρόφηση ενός φωτονίου δε διατηρείται στο διεγερμένο μόριο αλλά αποβάλλεται με διάφορους τρόπους, συνήθως με αποβολή θερμότητας αλλά και με επανεκπομπή ακτινοβολίας (φωταύγεια).<sup>11</sup> Στην περίπτωση κατά την οποία η εκπομπή γίνεται σε χρόνο  $10^{-9}$ - $10^{-6}$  sec, χαρακτηρίζεται ως φθορισμός ενώ όταν μεσολαβεί καθυστέρηση  $10^{-4}$ - $10^1$  sec πριν από την εκπομπή χαρακτηρίζεται ως φωσφορισμός.

### **ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ**

Η απορρόφηση υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας από ένα μόριο συνεπάγεται μετάπτωση ηλεκτρονίων (ηλεκτρονιακή διέγερση) από μη δεσμικά (n) ή δεσμικά (π) τροχιακά σε αντιδεσμικά (π\*) τροχιακά, οπότε το μόριο μεταβαίνει από την θεμελιώδη απλή κατάσταση  $E_0$  σε διεγερμένες καταστάσεις  $E_1, E_2, \dots$  που συνίστανται από αριθμό δονητικών σταθμών.

Κατά την αποδιέγερση του μορίου όλες οι δονητικές στάθμες των διεγερμένων απλών καταστάσεων καταλήγουν στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της

ηλεκτρονιακής καταστάσεώς τους, μέσω μιας διεργασίας που λέγεται δονητική ή θερμική επαναφορά (vibrational ή thermal relaxation). Κατά την διεργασία αυτή επιτυγχάνεται η σταδιακή αλλά ταυτόχρονα ταχύτατη απώλεια ενέργειας υπό την μορφή θερμότητας. Από την άλλη, λόγω της μερικής επικάλυψης των ανώτερων διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων, πραγματοποιείται η διεργασία της εσωτερικής μετατροπής (internal conversion). Δηλαδή η μετάπτωση από την χαμηλότερη δονητική στάθμη μιας διεγερμένης καταστάσεως στην υψηλότερη δονητική στάθμη της αμέσως χαμηλότερης διεγερμένης καταστάσεως (με έκλυση θερμότητας). Αποτέλεσμα των δύο αυτών διεργασιών είναι η κατάληξη όλων των απλών διεγερμένων καταστάσεων στην χαμηλότερη δονητική στάθμη της  $E_1$ . Η περαιτέρω αποδιέγερση από την  $E_1$  στην  $E_0$  γίνεται με την εκπομπή φωτισμού. Στο Σχήμα 12 αναπαριστάται ο μηχανισμός διέγερσης και αποδιέγερσης του μορίου.



**Σχήμα 12:** Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών στο οποίο φαίνονται η μοριακή απορρόφηση (a), οι διεργασίες δονητικής επαναφοράς και εσωτερικής μετατροπής (b) και το φαινόμενο του φωτισμού (c).

Το φαινόμενο του φωτισμού παρατηρείται σε μόρια με περιορισμένο βαθμό δονητικής ελευθερίας όπως είναι τα αρωματικά και τα μόρια με πολλαπλούς συζυγικούς δεσμούς.

Εκτός από το φαινόμενο του φθορισμού αποδιέγερση από την  $E_1$  στην  $E_0$  γίνεται ακόμη με εσωτερική μετατροπή όπου εκλύεται μόνο θερμότητα. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται στα αλιφατικά μόρια τα οποία και δεν φθορίζουν. Άλλος τρόπος είναι μέσω απόσβεσης (quenching) όπου τα μόρια συγκρούονται με μόρια άλλων ουσιών (εξασθένηση φθορισμού), ενώ τέλος η αποδιέγερση γίνεται και μέσω διασυστηματικής διασταύρωσης η οποία ακολουθείται από εκπομπή φωσφορισμού.

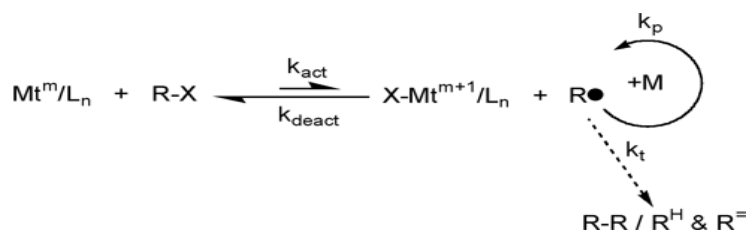
### **ΦΑΣΜΑΤΑ ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΚΑΙ ΕΚΠΟΜΠΗΣ**

Κατά την φθορισμομετρία λαμβάνονται δύο ειδών φάσματα, τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής. Η απεικόνιση της έντασης της ακτινοβολίας φθορισμού (για σταθερό μήκος κύματος ακτινοβολίας φθορισμού) συναρτήσει του μήκους κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης αποτελεί το φάσμα διέγερσης (excitation spectrum). Ενώ η γραφική παράσταση της ακτινοβολίας φθορισμού (για σταθερό μήκος κύματος ακτινοβολίας διέγερσης) συναρτήσει του μήκους κύματος της ακτινοβολίας φθορισμού είναι το φάσμα εκπομπής (emission spectrum).

### **H) ΡΙΖΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΑΤΟΜΟΥ (ATRP)**

Η σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών γίνεται κυρίως με την χρήση «ζωντανών» πολυμερισμών οι οποίοι έχουν μεγάλη απόδοση αλλά ταυτόχρονα εμφανίζουν μεγάλη ευαισθησία στην παρουσία προσμείξεων και υγρασίας. Τέτοια είδη πολυμερισμού είναι ο ανιοντικός πολυμερισμός, ο κατιοντικός πολυμερισμός αλλά και ο πολυμερισμός μεταφοράς ομάδας (GTP).

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί τεχνικές ελεγχόμενων ριζικών πολυμερισμών για την σύνθεση συμπολυμερών. Μια τέτοια τεχνική είναι και ο ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ATRP)<sup>12</sup>. Ο ATRP είναι ένας ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός στον οποίο συμμετέχει ένας μακροεκκινητής που περιέχει στην άκρη του ένα αλογόνο (Cl ή Br), ένας καταλύτης που περιέχει ένα μέταλλο μετάπτωσης και ο οποίος έχει δημιουργήσει σύμπλοκο με το κατάλληλο ligand και το μονομερές. Στο Σχήμα 13 φαίνεται μια αναπαράσταση του μηχανισμού ATRP.



**Σχήμα 13:** Γενικός Μηχανισμός ATRP. Όπου  $\text{Mt}^m$  είναι το μέταλλο μετάπτωσης,  $\text{L}_n$  είναι το ligand,  $\text{R}$  η πολυμερική αλυσίδα και  $\text{X}$  είναι  $\text{Cl}$  ή  $\text{Br}$ .

Ο μηχανισμός του ATRP βασίζεται στην αντιστρεπτή μεταφορά του αλογόνου ανάμεσα στις ανενεργές αλυσίδες ( $\text{RX}$ ) και το σύμπλοκο του καταλύτη με το ligand ( $\text{Mt}^m/\text{L}_n$ ), η οποία είναι το κλειδί για τον έλεγχο του πολυμερισμού και της ομοιογένειας στην ανάπτυξη των πολυμερικών αλυσίδων. Αυτή η μεταφορά έχει σαν αποτέλεσμα οι αλυσίδες να ενεργοποιούνται ως ρίζες ( $\text{R}\cdot$ ) ενώ το σύμπλοκο του καταλύτη μεταβαίνει σε μια μεγαλύτερη οξειδωτική κατάσταση ( $\text{Mt}^{m+1}/\text{L}_n$ ). Αντιστοίχως η αντιστρεπτή διαδικασία έχει σαν αποτέλεσμα οι αλυσίδες να απενεργοποιούνται και το σύμπλοκο να επιστρέφει στην αρχική του οξειδωτική κατάσταση. Η διαδικασία αυτή συμβαίνει με ένα σταθερό ρυθμό ενεργοποίησης ( $k_{\text{act}}$ ) και απενεργοποίησης ( $k_{\text{deact}}$ ). Κατά την διάρκεια της ενεργοποίησής τους, στις πολυμερικές ρίζες προστίθενται μονομερή με τρόπο παρόμοιο όπως και στον απλό ριζικό πολυμερισμό με σταθερό ρυθμό διάδοσης,  $k_p$ . Παρόλα αυτά στον ATRP συμβαίνουν και αντιδράσεις τερματισμού κυρίως μέσω συνένωσης ή μέσω ανακατανομής.

Ο τρόπος με τον οποίο ο ATRP ελαχιστοποιεί τις αντιδράσεις τερματισμού είναι μέσω της αντικατάστασης των μη αντιστρεπτών τερματισμών του κοινού ριζικού πολυμερισμού με την γρήγορη, αντιστρεπτή απενεργοποίηση των αναπτυσσόμενων ριζών. Οι απενεργοποιημένες αλυσίδες στην συνέχεια μπορούν να ενεργοποιηθούν ξανά και να συνεχίσουν να αναπτύσσονται. Το πλεονέκτημα αυτού του μηχανισμού είναι ότι μόνο μια μικρή συγκέντρωση αυτών των ριζών μπορούν σε μια δεδομένη στιγμή να είναι ενεργοποιημένες. Με αυτόν τον τρόπο είναι εφικτός ο έλεγχος της ανάπτυξης των πολυμερικών αλυσίδων. Ωστόσο, είναι απαραίτητο να ισχύουν δύο βασικές συνθήκες προκειμένου να επιτευχθεί ισορροπία στην αντίδραση και να είναι εφικτός ο έλεγχός της. Πρώτον, η ισορροπία ανάμεσα στις ενεργές και τις ανενεργές αλυσίδες πρέπει να είναι μετατοπισμένη προς την πλευρά των ανενεργών ριζών (Σχήμα 13) προκειμένου να διασφαλιστεί ότι η συγκέντρωση των μακροριζών

θα είναι μικρή και ο ρυθμός του μη αντιστρεπτού τερματισμού αμελητέος σε σχέση με τον ρυθμό πολυμερισμού. Δεύτερον, ο ρυθμός με τον οποίο οι πολυμερικές αλυσίδες ενεργοποιούνται και απενεργοποιούνται πρέπει να είναι πιο γρήγορος από τον ρυθμό με τον οποίο αναπτύσσονται προκειμένου να διασφαλιστεί ότι η πιθανότητα ανάπτυξης είναι η ίδια για όλες τις αλυσίδες.

Όπως γίνεται αντιληπτό από τα παραπάνω το σύμπλοκο του μετάλλου μετάπτωσης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον πολυμερισμό ATRP. Στην παρούσα εργασία ως μέταλλο μετάπτωσης χρησιμοποιείται ο χαλκός (I) (CuBr) ο οποίος μπορεί και οξειδώνεται σε χαλκό (II) (CuBr<sub>2</sub>). Κατά την έναρξη λοιπόν της αντίδρασης, υπάρχει μόνο CuBr και ο μακροεκκινητής. Επειδή σε αυτό το στάδιο η αντίδραση δεν ελέγχεται κάποιες ρίζες αντιδρούν μεταξύ τους και τερματίζονται, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό CuBr<sub>2</sub>. Όταν η συγκέντρωση του CuBr<sub>2</sub> φτάσει ένα συγκεκριμένο επίπεδο  $\{[R\cdot][CuBr_2]=K_{eq}[RX][CuBr]=4 \cdot 10^{-10} M^2 \rightarrow [R\cdot]=10^{-7} M$  και  $[CuBr_2]=10^{-3} M\}$  επιτυγχάνεται ο έλεγχος της αντίδρασης. Από αυτό το σημείο και μετά οι [CuBr<sub>2</sub>] και [CuBr] παραμένουν σταθερές καθώς όσες αλυσίδες ενεργοποιούνται άλλες τόσες απενεργοποιούνται ενώ  $[CuBr_2] < [CuBr]$  καθώς ένα πολύ μικρό ποσοστό πολυμερικών αλυσίδων είναι κάθε στιγμή ενεργοποιημένες. Από την άλλη, το συνολικό ποσοστό αλυσίδων που τερματίστηκαν στα αρχικά στάδια είναι μόνο το 5% των συνολικών. Ο τερματισμός αλυσίδων μπορεί να ελαχιστοποιηθεί αλλά δεν μπορεί να αποφευχθεί στον ATRP, γι' αυτό ο συγκεκριμένος πολυμερισμός θεωρείται ελεγχόμενος και όχι ζωντανός.

Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι σημαντικό ρόλο στον μηχανισμό του ATRP παίζει και το ligand το οποίο συμπλοκοποιεί τον καταλύτη και ενεργοποιεί την οξειδωαναγωγική του ικανότητα, η αντιστρεπτότητα της οποίας είναι σημαντική για την μεταφορά του αλογόνου. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το ligand διπυριδίνη (Bipy) δύο μόρια της οποίας συμπλοκοποιούν ένα ιόν χαλκού.

## H) ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Sandler S.R., Karo W., Bonesteel J., Pearce E.M., *Polymer Synthesis and Characterization, A Laboratory Manual*, Academic Press, **1998**.

2. Styring M.G., Hamielec A.E, *Determination of Molecular Weight Distribution by Gel Permeation Chromatography in Determination of Molecular Weight*, Ed. Cooper A.R., Wiley-Interscience, **1989**.
3. Παναγιώτου Κ., *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος 2000, Θεσσαλονίκη, **1996**.
4. Mocomber R.S., *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*, Wiley, **1998**.
5. Abraham R.J., Fisher J., Lofus P., *Introduction to NMR Spectroscopy*, Wiley, New York, **1997**.
6. Roe R.J., *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University Press, **2000**.
7. Elberhart J.P., *Structural and Chemical Analysis of Materials*, Wiley, London, **1991**.
8. Strobl G., *The Physics of Polymers*, Springer, Berlin, **1995**.
9. Καραγιαννίδης Γ.Π., Σιδερίδου Ε.Δ., *Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Πολυμερών*, Εργαστηριακός Οδηγός, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, **1999**.
10. Stuart B., *Infrared Spectroscopy-Fundamentals and Applications*, Wiley, **2004**.
11. Rendell D., *Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy*, Wiley, London, **1987**.
12. K. Matyjaszewski, J. Xia: *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921.



Ηράκλειο Δεκέμβριος 2008

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Φτάνοντας στο τέλος της εργασίας αυτής θα ήθελα να ευχαριστήσω τους πολλούς και διαφορετικούς ανθρώπους οι οποίοι βοήθησαν, ο καθένας με τον τρόπο του, για την ολοκλήρωσή της.

Ευχαριστώ το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης το οποίο με δέχτηκε στο μεταπτυχιακό του πρόγραμμα και μου έδωσε την ευκαιρία να πραγματοποιήσω ένα από τα όνειρά μου. Επίσης ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή μου κύριο Α. Κ. Ρίζο ο οποίος όσες φορές και αν τον χρειάστηκα ήταν πρόθυμος να με βοηθήσει.

Ευχαριστώ την Επίκουρο καθηγήτρια Μαρία Βαμβακάκη και την Δρ. Κυριακή Χρυσοπούλου για την στήριξη, την βοήθεια και την συνεργασία τους όλα αυτά τα χρόνια (μαζί με την διπλωματική περίπου 4). Για όλες τις συζητήσεις, τις διαφωνίες, τους καβγάδες μερικές φορές αλλά και τις συμβουλές και το ενδιαφέρον τους.

Ευχαριστώ την Δρ. Μαρία Καλύβα για την βοήθεια στην σύνθεση και τις μετρήσεις NMR, την Δήμητρα Αχιλλέως για την βοήθεια στην σύνθεση και τις μετρήσεις IR, την Anca Mateescu για την βοήθεια στην σύνθεση αλλά και όλα τα παιδιά της ομάδας σύνθεσης πολυμερών για το πολύ ζεστό και ευχάριστο κλίμα που επικρατούσε πάντα στο εργαστήριό μας. Επίσης ευχαριστώ τα παιδιά του εργαστηρίου αναλυτικής χημείας του καθηγητή Νίκου Χανιωτάκη για την πολύτιμη βοήθειά τους σε στιγμές έκτακτης ανάγκης που έζησα στο εργαστήριο!

Ευχαριστώ όλα τα παιδιά της ομάδας πολυμερών του ΙΤΕ για τις όμορφες στιγμές που ζήσαμε τα 4 αυτά χρόνια, θεωρώ ότι γνώρισα πολύ αξιόλογους ανθρώπους και τους θεωρώ όλους φίλους μου. Ήταν τιμή μου που συνεργάστηκα μαζί τους όλα αυτά τα χρόνια. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον τεχνικό Λάμπρο Παπουτσάκη τόσο για την βοήθεια στις μετρήσεις XRD αλλά κυρίως γιατί πάντα ήταν πρόθυμος να με διευκολύνει στις άπειρες χάρες που του έχω ζητήσει.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Ελένη Παυλοπούλου για τις μετρήσεις SAXS και την βοήθεια στις μετρήσεις Φθορισμού αλλά κυρίως για την ψυχολογική στήριξη σε στιγμές μεγάλης απογοήτευσης και στενοχώριας. Νομίζω ότι δεν θεωρείται άδικα η «μαμά» του polymer group.

Θα ήθελα τέλος να ευχαριστήσω τους φίλους μου Γιάννη, Μάνο, Δημήτρη, Νίκο, Μίλτο, Μιχάλη, Δέσποινα και Λένα γιατί απλά υπάρχουν. Την Κουτουλάκη Αδαμαντία γιατί δεν ξέρω και γω πως κατάφερε να με υποστεί ειδικά τους τελευταίους μήνες. Το όνομά της αντανακλά πλήρως τον χαρακτήρα της. Την οικογένειά μου, τον πατέρα μου Κώστα, την μητέρα μου Καλλιόπη, την αδερφή μου Μαρία και τον γαμπρό μου (αδερφό μου) Γιάννη γιατί με στήριξαν μέχρι τέλους και μου έδειξαν πόσο σημαντικό ρόλο παίζει η οικογένεια σε κάθε μου βήμα. Πάνω απ' όλα ευχαριστώ τον Θεό γιατί με όπλισε με υπομονή, προτέρημα σημαντικό για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Το κείμενο αυτό είναι αφιερωμένο στην ξαδερφούλα μου Ρένα, μια πραγματική αγωνίστρια της ζωής και της υπόσχομαι ότι όλοι εμείς που την αγαπάμε θα είμαστε εκεί όταν ξυπνήσει από το κακό όνειρο που ζει τώρα για να την αγκαλιάσουμε και να της πούμε ότι στην μάχη με τον θάνατο βγήκε αυτή νικήτρια.