

*Μελέτη και Τροποποίηση  
Δομής και Ιδιοτήτων  
Επιφανειών / Διεπιφανειών  
Πολυμερών*

Χάρης Γ. Ρέτσος

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
ΦΥΣΙΚΟ ΤΜΗΜΑ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Μάρτιος 2001

# Περιεχόμενα

<b>Κεφάλαιο 1. Επιφάνειες και Διεπιφάνειες σε πολυμερικά συστήματα.</b> . . . . .	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Η Θερμοδυναμική της διεπιφάνειας.....	2
1.3 Περιγραφή των περιεχομένων της διατριβής.....	4
1.4 Αναφορές και Σημειώσεις.....	7
<b>Κεφάλαιο 2. Πειραματικές τεχνικές.</b> . . . . .	9
2.1 Μέτρηση επιφανειακής και διεπιφανειακής τάσης με την μέθοδο της κρεμάμενης σταγόνας.....	9
2.1.1 Πειραματική διάταξη.....	9
2.1.2 Διαδικασία μέτρησης και ανάλυσης.....	12
2.2 Σκέδαση ακτίνων X σε μικρές γωνίες.....	20
2.2.1 Πειραματική διάταξη.....	20
2.2.2 Διαδικασία μέτρησης και ανάλυσης.....	23
2.3 Ανάκλαση νετρονίων.....	28
2.3.1 Πειραματική διάταξη.....	28
2.3.2 Διαδικασία Ανάλυσης.....	31
2.4 Μέτρηση της γωνίας επαφής καθήμενης σταγόνας.....	33
2.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X.....	35
2.6 Αναφορές και Σημειώσεις.....	36
<b>Κεφάλαιο 3. Διεπιφανειακή τάση σε μίγματα πολυμερών παρουσία συσταδικών συμπολυμερών.</b> . . . . .	37

3.1	Εισαγωγή.....	37
3.2	Μελέτη της επίδρασης του μοριακού βάρους και της συγκέντρωσης δισυσταδικού συμπολυμερούς στην διεπιφανειακή τάση μιγμάτων συμπολυμερών.....	40
3.2.1	Εισαγωγή.....	40
3.2.2	Πειραματικό μέρος.....	41
3.2.2.1	Υλικά.....	41
3.2.2.2	Προετοιμασία δειγμάτων.....	43
3.2.2.3	Μετρήσεις διεπιφανειακής τάσης.....	44
3.2.2.4	Μετρήσεις σκέδασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες.....	45
3.2.2.5	Αποτελέσματα.....	47
3.2.3	Θεωρητικό μέρος.....	57
3.3	Μελέτη της επίδρασης της σύστασης και της αρχιτεκτονικής του συμπολυμερούς στην διεπιφανειακή τάση μιγμάτων ομοπολυμερών.....	69
3.3.1	Εισαγωγή.....	69
3.3.2	Πειραματικό μέρος.....	70
3.3.2.1	Υλικά.....	70
3.3.2.2	Προετοιμασία δειγμάτων.....	72
3.3.2.3	Μετρήσεις διεπιφανειακής τάσης.....	72
3.3.2.4	Μετρήσεις σκέδασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες.....	73
3.3.2.5	Αποτελέσματα.....	74
3.4	Συμπεράσματα.....	84
3.5	Αναφορές και Σημειώσεις.....	86

**Κεφάλαιο 4. Διαφοροποίηση στο εύρος διεπιφάνειας μεταξύ δισυσταδικών και τρισυσταδικών συμπολυμερών . . . . . 91**

4.1	Εισαγωγή.....	91
4.2	Πειραματικό μέρος.....	95
4.2.1	Υλικά.....	95
4.2.2	Προετοιμασία δειγμάτων.....	95
4.2.3	Μετρήσεις ανάκλασης νετρονίων.....	96
4.2.4	Αποτελέσματα.....	96

4.3	Θεωρητικό μέρος.....	102
4.4	Συμπεράσματα.....	105
4.5	Αναφορές και Σημειώσεις.....	106

**Κεφάλαιο 5. Διαμορφώσεις προσροφημένων αλυσίδων  
δυσσταδικών συμπολυμερών σε στερεό  
υπόστρωμα: Μετάβαση από ‘brush’ σε  
‘mushroom’** . . . . . 109

5.1	Εισαγωγή.....	109
5.2	Πειραματικό μέρος.....	116
5.2.1	Υλικά.....	116
5.2.2	Προετοιμασία δειγμάτων.....	117
5.2.3	Μετρήσεις ανάκλασης νετρονίων.....	118
5.2.4	Αποτελέσματα.....	118
5.3	Θεωρητικό μέρος.....	125
5.3.1	Εισαγωγή.....	125
5.3.2	Αυτοσυνεπής μέθοδος για θεωρία μέσου πεδίου σε δομή πλέγματος.....	125
5.3.3	Παράμετροι της μεθόδου.....	130
5.3.4	Παράμετροι εισόδου των υπολογισμών.....	132
5.3.5	Αποτελέσματα.....	134
5.4	Συμπεράσματα.....	143
5.5	Αναφορές και Σημειώσεις.....	144

**Κεφάλαιο 6. Ανάπτυξη πολυμερικών υλικών με βελτιωμένες  
επιφανειακές ιδιότητες: Το πρόβλημα των  
«έξυπνων» επιφανειών** . . . . . 147

6.1	Εισαγωγή.....	147
6.2	Θεωρητικό μέρος.....	150
6.2.1	Εισαγωγή.....	150
6.2.2	Θερμοδυναμική της διαβροχής.....	150
6.2.3	Επιφανειακή και διεπιφανειακή ενέργεια.....	151
6.2.4	Θερμοδυναμικό έργο συγκόλλησης και συνοχής.....	152
6.2.5	Επιφανειακός διαχωρισμός.....	154
6.2.6	Επιφανειακή τροποποίηση από πολυμερή με ενεργές τελικές ομάδες.....	154

6.3	Πειραματικό μέρος.....	157
6.3.1	Υλικά.....	157
6.3.2	Προετοιμασία δειγμάτων.....	159
6.3.3	Μετρήσεις επιφανειακής τάσης.....	161
6.3.4	Μετρήσεις ανάκλασης νετρονίων.....	162
6.3.5	Μετρήσεις γωνίας επαφής καθήμενης σταγόνας.....	162
6.3.6	Μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες Χ.....	162
6.3.7	Αποτελέσματα.....	163
6.4	Συμπεράσματα.....	180
6.5	Αναφορές και Σημειώσεις.....	181
<b>Κεφάλαιο 7. <i>En κατακλείδι</i>.....</b>		<b>183</b>
7.1	Σύνοψη συμπερασμάτων.....	183
7.2	Επέκταση της μελέτης και νέα ερωτήματα.....	186
7.3	Αναφορές και Σημειώσεις.....	188

## Περίληψη

Σε αυτή την εργασία μελετάται η θερμοδυναμική κατάσταση επιφανειών / διεπιφανειών πολυμερών, καθώς επίσης και η μεταβολή της λόγω της παρουσίας επιφανειοδραστικών συμπολυμαρικών προσθέτων. Ακολούθως μελετήθηκε η τροποποίηση της διεπιφάνειας πολυμερούς – πολυμερούς και η επίδραση της αρχιτεκτονικής συμπολυμερών στο εύρος διεπιφάνειας μεταξύ των διαφορετικών στοιβάδων του στην κατάσταση τάξης. Στην συνέχεια μελετήθηκαν οι διαμορφώσεις πολυμερικών αλυσίδων, αγκιστρωμένων από το ένα τους άκρο σε στερεή επιφάνεια, ενώ τέλος διερευνήθηκε η δυνατότητα ανάπτυξης πολυμερικών μιγμάτων που διαθέτουν «έξυπνες» επιφάνειες, δηλαδή επιφάνειες που αποκρίνονται σε εξωτερικά ερεθίσματα.

Η επίδραση της προσθήκης συμπολυμερών στην μείωση της διεπιφανειακής τάσης συστημάτων από μη αναμίξιμα ομοπολυμερή, ερευνάται σαν συνάρτηση του μοριακού βάρους, της συγκέντρωσης, της σύστασης και της αρχιτεκτονικής του συμπολυμερούς. Το μίγμα αποτελείται από ομοπολυμερή πολυστυρενίου και πολυισοπρενίου υπό την παρουσία δισυσταδικού συμπολυμερούς πολυστυρενίου–πολυισοπρενίου, ενώ η πειραματική μέθοδος είναι αυτή της κρεμάμενης σταγόνας. Η διεπιφανειακή τάση μειώνεται με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων συμπολυμερών και καταλήγει σε μία οριακή τιμή (πλατώ) για υψηλότερες συγκεντρώσεις, κάτι που βρίσκεται σε συμφωνία με παλαιότερες μελέτες. Εν τούτοις η μείωση της διεπιφανειακής τάσης είναι μία μη μονότονη συνάρτηση του μοριακού βάρους του συμπολυμερούς, για σταθερή συγκέντρωση της περιοχής του πλατώ. Η ίδια ακριβώς εικόνα εμφανίζεται και σαν συνάρτηση της σύστασης του πρόσθετου. Καθώς το μήκος των συστάδων του συμπολυμερούς μεγαλώνει η μείωση της διεπιφανειακής τάσης  $|\Delta\gamma|$  περνά από ένα μέγιστο. Αυτό θα πρέπει να σχετίζεται με την αυξανόμενη ροπή για δημιουργία μικυλίων από συμπολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους στο μίγμα, κάτι που επιβεβαιώνεται με πειράματα σκέδασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες. Τα αποτελέσματα συζητώνται και σε σχέση με θεωρητικές προβλέψεις σε μίγματα ομοπολυμερών / ομοπολυμερών / συμπολυμερών.

Στην συνέχεια μελετήθηκε η σχέση ανάμεσα στο διεπιφανειακό εύρος φυλλώδους δομής τρισυσταδικού και δισυσταδικού συμπολυμερούς με πειράματα ανάκλασης νετρονίων εκμεταλλευόμενοι την επιφανειακά επιβαλλόμενη δομή παράλληλα στην ελεύθερη επιφάνεια λεπτών συμπολυμερικών υμενίων. Το διεπιφανειακό πλάτος του τρισυσταδικού PV2P-PS-PV2P εμφανίζεται ~38% λεπτότερο από αυτό του αντίστοιχου δισυσταδικού. Η διαφορά αυτή συζητείται σε σχέση με θεωρητικές προβλέψεις

και με κάθε προσοχή τείνει να αποδοθεί στην μειωμένη συνεισφορά των θερμικών διακυμάνσεων του προφίλ συγκέντρωσης στο διεπιφανειακό πλάτος εξ' αιτίας της παρουσίας διαμορφώσεων γέφυρας από την μεσαία συστάδα του τρισυσταδικού συμπολυμερούς στην φυλλώδη δομή.

Το αμέσως επόμενο κομμάτι αφορά τον διαχωρισμό συσταδικών συμπολυμερών από μίγμα με κατάλληλα ομοπολυμερή, στην διεπιφάνεια πολυμερούς – στερεού υποστρώματος. Τα δείγματα που είναι σε μορφή λεπτών υμενίων μελετήθηκαν πειραματικά με ανάκλαση νετρονίων και θεωρητικά με υπολογισμούς μέσου πεδίου με αυτοσυνεπή μέθοδο σε μοντέλο πλέγματος. Οι διαμορφώσεις των προσροφημένων αλυσίδων συμπολυμερούς εξετάζονται σαν συνάρτηση της αναλογίας του μήκους των συστάδων τους. Ταυτοποιούνται τα προφίλ πυκνότητας στοιχειωδών δομικών μονάδων PS-PV2P και PS-PMMA που προσροφούνται στην διεπιφάνεια PS / υποστρώματος. Τόσο η θεωρία όσο και το πείραμα συγκλίνουν σε μία ευρεία μετάβαση από διαμορφώσεις 'mushroom' σε 'brush' των προσροφημένων στο ομοπολυμερές συστάδων, μεταβάλλοντας την αναλογία των μηκών τους με την άλλη τους συστάδα.

Τέλος μελετήθηκε η ανάπτυξη της κατάλληλης μεθοδολογίας για την επίτευξη πολυμερικών επιφανειών που μπορούν να ανταποκρίνονται σε ερεθίσματα του εξωτερικού τους περιβάλλοντος. Αναλύεται η μεθοδολογία αυτή για επιφάνειες που μπορούν να μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά της διαβροχής τους όταν εκτίθενται σε περιβάλλον υδρατμών. Για το σκοπό αυτό εκμεταλλευτήκαμε τον επιφανειακό διαχωρισμό συσταδικών συμπολυμερών στην διεπιφάνεια αέρα – πολυμερούς, χρησιμοποιώντας την δυνατότητα προσκόλλησης υδρόφιλων ακραίων ομάδων στις επιφανειακά ενεργές συστάδες. Η επιφανειακά ενεργός συστάδα του συμπολυμερούς ('anchor') οδηγεί το συμπολυμερές στην επιφάνεια ενώ η άλλη συστάδα σχηματίζει την ουρά ('dangling tail') που το συνδέει με την μήτρα του ομοπολυμερούς. Η υδρόφιλη ακραία ομάδα αποκρύπτεται από την ελεύθερη επιφάνεια όταν αυτή είναι σε επαφή με τον αέρα. Όταν όμως η επιφάνεια εκτεθεί σε υδρατμούς, η υδρόφιλη ομάδα ανεβαίνει στην επιφάνεια και μειώνει σημαντικά την γωνία επαφής υδατικής σταγόνας επί της επιφανείας του πολυμερικού συστήματος. Δείχνουμε ότι η ενεργοποίηση αυτή είναι αναστρέψιμη με εναλλασσόμενη έκθεση της επιφάνειας σε ξηρό ή υγρό περιβάλλον αντίστοιχα.

## Επιφάνειες και Διεπιφάνειες σε πολυμερικά συστήματα

### 1.1 Εισαγωγή

Σημαντικές ιδιότητες των πολυμερικών συστημάτων, όπως π.χ. η χημική τους σύσταση και δομή, ενδέχεται να διαφοροποιούνται σε μεγάλο βαθμό κοντά σε ελεύθερες επιφάνειες ή διεπιφάνειες. Επίσης σε συστήματα πολλαπλών συστατικών, φαινόμενα όπως ο επιλεκτικός επιφανειακός ή διεπιφανειακός διαχωρισμός κάποιων συστατικών, δίνουν την δυνατότητα δημιουργίας πολυμερικών υλών με νέες ή βελτιωμένες ιδιότητες. Με δεδομένο το ολοένα και αυξανόμενο μερίδιο που καταλαμβάνει η χρήση πολυμερικών υλικών τόσο στις τεχνολογικές εφαρμογές, όσο και στην δημιουργία κατασκευών ευρείας κατανάλωσης, οι απαιτήσεις για την ποιοτική τους αναβάθμιση αυξάνουν με ραγδαίο ρυθμό. Εάν αυτό συνδυαστεί με την προσπάθεια για συγκράτηση του κόστους παραγωγής των υλικών που χρησιμοποιούνται, προκύπτει η πάγια τακτική της σύγχρονης βιομηχανίας να



χρησιμοποιεί ως επί το πλείστον φτηνές και κοινές πρώτες ύλες (π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο κτλ.) στις οποίες αναμιγνύονται οι αναγκαίες ποσότητες προσθέτων που δίνουν στο τελικό προϊόν τις επιθυμητές ιδιότητες. Βεβαίως η εκλογή αυτού του τρόπου παρασκευής νέων υλικών απαιτεί την λύση του προβλήματος ανάμιξης, μίας και τα περισσότερα από τα συστατικά που χρησιμοποιούνται είναι μη αναμίξιμα μεταξύ τους. Η σπουδαιότητα της μελέτης των δημιουργούμενων διεπιφανειών και η παρέμβαση σε αυτές είναι μείζονος σημασίας τόσο για τις τελικές ιδιότητες του συστήματος, όσο και για την σταθερότητά του.

Η εξωτερική συμπεριφορά των υλικών είναι επίσης κάτι εξαιρετικά σημαντικό. Για παράδειγμα, η κατασκευή ειδικών επιστρωμάτων μη διαπερατών από το νερό ή άλλες δραστικές ανόργανες ή οργανικές ουσίες, λιπαντικά επιστρώματα σε μαγνητικούς δίσκους ή επιστρώματα που καθιστούν βιοσυμβατά διάφορα τεχνητά όργανα, αποδεικνύουν την αξία της μελέτης και της αξιοποίησης των επιφανειακών ιδιοτήτων των πολυμερών. Πάντως πέρα από τις τεχνολογικές εφαρμογές, ιδίως στην σημερινή εποχή που η εξωτερική εμφάνιση των προϊόντων παίζει πέραν πάσης αμφιβολίας κυρίαρχο ρόλο στην εμπορικότητά τους, η κατασκευή κατάλληλων επιστρωμάτων που χαρίζουν μία αβλαβή και αψεγάδιαστη εμφάνιση είναι από μόνη της πολύ σημαντική.

Ένας άλλος κλάδος της βιομηχανίας που συνδέεται άμεσα με την σπουδαιότητα της μελέτης επιφανειακών και διεπιφανειακών φαινομένων είναι αυτός της παραγωγής βαφών, οι οποίες στην μεγάλη τους πλειοψηφία αποτελούνται από πολυμερή. Η μελέτη αφορά την ελεύθερη επιφάνεια αλλά και την διεπιφάνεια με στερεά υποστρώματα στα οποία θα γίνει η εναπόθεση. Φαινόμενα όπως η διαβρεκτικότητα, η προσκόλληση και η σταθεροποίηση των κολλοειδών, λαμβάνουν χώρα και από εφαρμογή σε εφαρμογή πρέπει να τροποποιούνται τα υλικά για να υπάρξει το βέλτιστο δυνατό αποτέλεσμα.

Η δημιουργία πολυμερικών υλικών με τα χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν νωρίτερα, εξαρτάται από δύο ιδιότητες κλειδιά, την επιφανειακή - διεπιφανειακή τάση και δομή.

Σε αυτή την εργασία, η μελέτη και ο έλεγχος αυτών των δύο συνδέεται με τέσσερα διαφορετικά προβλήματα μέσα από τα οποία φαίνεται με ποιόν τρόπο μπορεί κανείς μέσω αυτών να επέμβει στα χαρακτηριστικά των υλικών.

## **1.2 Η Θερμοδυναμική της Διεπιφάνειας**

Η διεπιφάνεια είναι μία περιοχή πεπερασμένου πάχους (συνήθως μικρότερο από 0.1  $\mu\text{m}$ ) στην οποία η σύσταση και η ενέργεια μεταβάλλονται με συνεχή τρόπο από την μία φάση στην άλλη. Η πίεση στην διεπιφανειακή περιοχή δεν είναι σταθερή, αλλά παρουσιάζει μία βαθμωτή μεταβολή κάθετα στα όριά της κάτι που δεν υφίσταται στις απομονωμένες φάσεις του συστήματος όπου εκεί η πίεση είναι ομοιογενής και ισότροπη. Έτσι, η ύπαρξη ενός ενεργειακού δικτύου δημιουργεί την διεπιφάνεια μεταφέροντας μόρια από τις απομονωμένες φάσεις στις διεπιφανειακές περιοχές. Το αντιστρεπτό έργο

που απαιτείται για την δημιουργία μίας μονάδας εμβαδού διεπιφάνειας ορίζεται ως διεπιφανειακή τάση και δίνεται από την σχέση:

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n} \quad (1.1)$$

όπου  $G$  η ελεύθερη ενέργεια Gibbs του συνολικού συστήματος,  $A$  το εμβαδόν της διεπιφάνειας,  $T$  η θερμοκρασία,  $P$  η πίεση και  $n$  ο συνολικός αριθμός mole του συστήματος. Εδώ θα ήταν χρήσιμο να σημειωθεί ότι τα ίδια ακριβώς πράγματα ισχύουν και για την επιφανειακή τάση αφού η ελεύθερη επιφάνεια μπορεί να θεωρηθεί ως μία διεπιφάνεια αέρα – πολυμερούς.

Ο φορμαλισμός της θερμοδυναμικής σε διεπιφάνειες περιγράφηκε για πρώτη φορά από τον ίδιο τον Gibbs.<sup>1</sup> Μία άλλη μαθηματική μέθοδος<sup>2</sup> κατά την οποία η επιφάνεια έχοντας μηδενικό όγκο διαιρείται σε απειροστά μέρη, εισήγαγε την περιγραφή όλων των εκτατικών ιδιοτήτων σαν υπερβολικές ποσότητες. Μία ακόμη αλγεβρική μέθοδος που αποφεύγει τον χωρισμό της επιφάνειας έχει προταθεί από τον Goodrich.<sup>3</sup> Ενώ μία ακόμη προσπάθεια<sup>4</sup> έγινε από τους Guggen και Heim οι οποίοι όμως μίλησαν για διεπιφάνεια πεπερασμένου όγκου.

Μελετώντας δύο ομογενείς απομονωμένες φάσεις  $\alpha$  και  $\beta$  που διαχωρίζονται από ένα διεπιφανειακό στρώμα  $\sigma$  πάχους  $t$  όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1, η ισορροπία ενός τέτοιου συστήματος δύο συστατικών 1 και 2, περιγράφεται από τις ακόλουθες εξισώσεις των χημικών δυναμικών:

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \mu_1^\sigma = \mu_1 \quad (1.2)$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \mu_2^\sigma = \mu_2$$

ενώ τα τέλεια διαφορικά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs δίνονται από τις σχέσεις:

$$dG^j = -S^j \cdot dT + V^j \cdot dP + \mu_1 \cdot dn_1^j + \mu_2 \cdot dn_2^j \quad (1.3)$$

$$dG^\sigma = -S^\sigma \cdot dT + V^\sigma \cdot dP + \gamma \cdot dA + \mu_1 \cdot dn_1^\sigma + \mu_2 \cdot dn_2^\sigma$$

όπου  $S$  η εντροπία,  $V$  ο όγκος,  $n$  ο αριθμός των mole και  $j$  οι απομονωμένες φάσεις  $\alpha$  και  $\beta$  του συστήματος. Ολοκληρώνοντας τις εξισώσεις 1.3 προκύπτουν οι εκφράσεις του Euler:

$$G^j = n_1^j \cdot \mu_1 + n_2^j \cdot \mu_2 \quad (1.4)$$

$$G^\sigma = \gamma \cdot A + n_1^\sigma \cdot \mu_1 + n_2^\sigma \cdot \mu_2$$

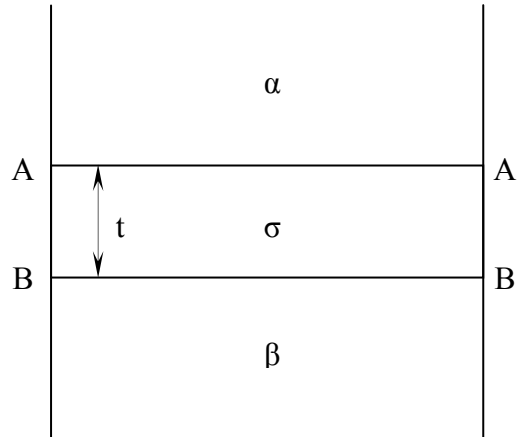
ενώ διαιρώντας την δεύτερη από τις παραπάνω εξισώσεις με το εμβαδόν  $A$  της διεπιφάνειας, προκύπτει η ειδική επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια  $f^\sigma$

$$f^\sigma = \gamma + \Gamma_1 \mu_1 + \Gamma_2 \mu_2$$

όπου  $\Gamma$  η επιφανειακή συγκέντρωση που ισούται με  $\Gamma = n^\sigma/A$ . Από τις εξισώσεις 1.4 προκύπτει η εξίσωση Gibbs – Duhem από την οποία προκύπτουν όλες οι φυσικές ποσότητες που χαρακτηρίζουν το σύστημα που περιγράφουν.

$$S^j \cdot dT - V^j \cdot dP + n_1^j \cdot d\mu_1 + n_2^j \cdot d\mu_2 = 0 \quad (1.5)$$

$$S^\sigma \cdot dT - V^\sigma \cdot dP + A \cdot d\gamma + n_1^\sigma \cdot d\mu_1 + n_2^\sigma \cdot d\mu_2 = 0$$



**Σχήμα 1.1** Σχηματική αναπαράσταση επίπεδης διεπιφάνειας  $\sigma$  με πάχους  $t$ , που ενώνει δύο καθαρές φάσεις  $\alpha$  και  $\beta$ .

Για σταθερή  $T$  και  $P$  προκύπτει η εξίσωση ισόθερμης προσρόφησης Gibbs:

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i \cdot d\mu_i$$

που αποδεικνύει την σχέση επιφανειακού εμπλουτισμού και την μείωσης της επιφανειακής ενέργειας.

### 1.3 Περιγραφή των περιεχομένων της διατριβής

Η μελέτη και η γνώση των διεπιφανειακών ιδιοτήτων σε πολυμερικά συστήματα είναι εξαιρετικής σημασίας, αφού ουσιαστικά συμπληρώνουν ή τροποποιούν τις ενδογενείς ιδιότητες των πολυμερών. Ο όρος διεπιφάνεια συμπεριλαμβάνει τόσο την ελεύθερη επιφάνεια των πολυμερών, όσο και αυτή που δημιουργείται από την ένωση με άλλα πολυμερή ή κάποιο στερεό υπόστρωμα. Στην διατριβή αυτή μελετήθηκαν και θα παρουσιαστούν προβλήματα που σχετίζονται και με τα τρία αυτά είδη διεπιφανειών.

Στο πρώτο κεφάλαιο αναφέρονται κάποιες λεπτομέρειες σχετικά με την θερμοδυναμική των διεπιφανειών και τα φυσικά μεγέθη, όπως η διεπιφανειακή

τάση, που εισάγονται για την περιγραφή τους. Από τον φορμαλισμό της θερμοδυναμικής πολυμερικών συστημάτων, περνάμε στην παρουσίαση των πειραματικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για τα θέματα μελέτης αυτής της εργασίας. Περιγράφονται οι πειραματικές διατάξεις, τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν, οι βασικές αρχές στις οποίες στηρίζονται καθώς επίσης και οι μέθοδοι ανάλυσης των αποτελεσμάτων. Οι τεχνικές αυτές είναι η μέτρηση της διεπιφανειακής τάσης με την μέθοδο της κρεμάμενης σταγόνας, η σκέδαση ακτίνων X σε μικρές γωνίες, η ανάκλαση νετρονίων, η μέτρηση της γωνίας επαφής επικαθήμενης σταγόνας σε στερεό υπόστρωμα και η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X.

Όσον αφορά τις διεπιφάνειες μεταξύ πολυμερών μελετήθηκε και παρουσιάζεται στο τρίτο κεφάλαιο το πρόβλημα της συμβατοποίησης μη αναμίξιμων ομοπολυμερών. Η συντριπτική πλειοψηφία των πολυμερικών μιγμάτων απαρτίζεται από μη αναμίξιμα ομοπολυμερή, έτσι η γνώση των αρχών που διέπουν την ικανότητα ανάμιξης των συστατικών και η παραγωγή ομογενών τελικών προϊόντων είναι μείζονος σημασίας για την βιομηχανία των πολυμερών. Η αύξηση της ικανότητας ανάμιξης γίνεται παρεμβαίνοντας στα διεπιφανειακά χαρακτηριστικά μεταξύ των ομοπολυμερών. Ο τρόπος που ακολουθήθηκε ήταν η προσθήκη όσο το δυνατόν μικρότερων ποσοτήτων από κατάλληλα συμπολυμερή. Προκειμένου να επιτευχθούν τα βέλτιστα αποτελέσματα, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης, του μοριακού βάρους,<sup>5</sup> της σύστασης και της αρχιτεκτονικής τους<sup>6</sup> στην μείωση της διεπιφανειακής τάσης, κάτι που εξασφαλίζει την μετάβαση σε πιο ομογενή μίγματα. Πάνω στο θέμα αυτό παρουσιάζονται κάποιοι θεωρητικοί υπολογισμοί με βάση τις γνωστές προσεγγίσεις, ώστε να ελεγχθεί εάν υπάρχει ποιοτική συμφωνία της θεωρίας με τα πειραματικά μας αποτελέσματα. Το τέταρτο κεφάλαιο ανήκει στην ίδια ενότητα, δηλαδή της μελέτης διεπιφανειακών χαρακτηριστικών μεταξύ πολυμερών. Σε αυτή την περίπτωση εξετάζεται η διαφοροποίηση<sup>7</sup> του πλάτους διεπιφάνειας ανάμεσα σε δισυσταδικά και τρισυσταδικά συμπολυμερή. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων γίνεται με βάση προγενέστερα πειραματικά αποτελέσματα άλλων και θεωρητικών προβλέψεων που υπάρχουν στην βιβλιογραφία.

Στο πέμπτο κεφάλαιο μελετάται ένα πρόβλημα που σχετίζεται τόσο με διεπιφάνειες μεταξύ πολυμερών, όσο και πολυμερών – στερεών επιφανειών.<sup>8</sup> Πιο συγκεκριμένα μελετάται κατ' αρχήν η ικανότητα συμπολυμερών να διαχωρίζονται από ομοπολυμερικές μήτρες στην διεπιφάνειά τους με στερεά υποστρώματα. Στην συνέχεια ερευνώνται οι διαμορφώσεις που ακολουθούν τόσο οι διαχωρισμένες συστάδες του συμπολυμερούς προς το στερεό, όσο και οι προσροφημένες του συστάδες στην ομοπολυμερική μήτρα. Τέλος αναζητείται η ύπαρξη ή μη κάποιας σχέσης ανάμεσα στην πυκνότητα προσροφημένων αλυσίδων και στις διαμορφώσεις που ακολουθούν οι αλυσίδες αυτές. Το ίδιο ερώτημα ερευνάται και θεωρητικά με υπολογισμούς μέσου πεδίου και αυτοσυνεπή μέθοδο σε μοντέλο πλέγματος, ενώ όπως ήταν φυσικό γίνεται και μία σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα.<sup>9</sup>

Στο έκτο κεφάλαιο αυτής της διατριβής ολοκληρώνουμε με ένα πρόβλημα που αφορά την τροποποίηση κάποιων επιφανειακών

χαρακτηριστικών πολυμερικών συστημάτων. Μελετάται το εάν και κατά πόσον είναι δυνατόν χρησιμοποιώντας όσο γίνεται μικρότερες ποσότητες κατάλληλων προσθέτων, να τροποποιηθεί η ικανότητα διαβροχής ενός πολυμερικού υλικού. Τα πρόσθετα είναι και πάλι δισυσταδικά συμπολυμερή, τα οποία διαθέτουν τελικές ενεργές ομάδες. Η ιδιότητα που επελέγη για να τροποποιηθεί ήταν η υδροφιλικότητα του πολυμερικού συστήματος. Θέλαμε να το μετατρέψουμε δηλαδή από υδρόφοβο σε όσο γίνεται πιο υδρόφιλο. Για την βελτιστοποίηση ερευνήθηκε η σύσταση του συμπολυμερούς και το είδος της ενεργής ομάδας. Όμως στον τομέα της σύγχρονης έρευνας και τεχνολογίας υλικών η πρώτη γραμμή αφορά τα λεγόμενα «έξυπνα» υλικά, δηλαδή αυτά που μπορούν να τροποποιούν κάποια ιδιότητά τους ανάλογα με το περιβάλλον που βρίσκονται. Έτσι και η δική μας εργασία<sup>10</sup> στράφηκε προς αυτή την κατεύθυνση, να γίνεται δηλαδή το πολυμερικό μας σύστημα από υδρόφοβο, σε περιβάλλον υδρατμών υδρόφιλο και το αντίθετο. Η ανάπτυξη ενός σεναρίου βάση του οποίου μπορεί να επιτύχει κανείς τέτοιου είδους μεταβάσεις, τελειώνει με κάποιες σκέψεις για την συντόμευση του χρόνου αντίδρασης του συστήματος στο εξωτερικό αίτιο που του επιβάλλεται.

Τελειώνοντας υπάρχει ένα μικρό κεφάλαιο στο οποίο συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την μελέτη των συστημάτων που περιγράφονται σε αυτή την διδακτορική διατριβή.

## **1.4 Αναφορές και Σημειώσεις**

1. J. W. Gibbs, *The collected works of J. W. Gibbs*, vol. 1, Longmans, Green, New York, **1931** και *The scientific papers of J. Willard Gibbs*, vol. 1, Thermodynamics, Dover, New York, **1961**.
2. G. N. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics*, 2<sup>nd</sup> edition, McGraw-Hill, New York, **1961**.
3. F. C. Goodrich, *In surface and colloid science*, vol. 1 E. Matijevic, Wiley Interscience, New York, **1969**, p 1-38.
4. E. A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.* **1940**, 36, 397.
5. H. Retsos, I. Margiolaki, A. Messaritaki, S. H. Anastasiadis, *Macromolecules*, **2001**, (in press).
6. H. Retsos, S. H. Anastasiadis, S. Pispas, N. Hadjichristidis, **2001**, (in preparation).
7. S. H. Anastasiadis, H. Retsos, C. Toprakcioglu, A. Menelle, G. Hadziioannou, *Macromolecules*, **1998**, 31, 6600.
8. H. Retsos, A. Terzis, S. H. Anastasiadis, D. Anastasopoulos, C. Toprakcioglu, D. N Theodorou, G. Smith, A. Menelle, G. Hadziioannou, Y. Gallot, *Macromolecules*, **2001**, (To be submitted).
9. L. B. Fischel, D. N. Theodorou, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91.
10. H. Retsos, S. H. Anastasiadis, S. Pispas, N. Hadjichristidis, S. Neophytides, **2001**, (in preparation).

## Πειραματικές τεχνικές

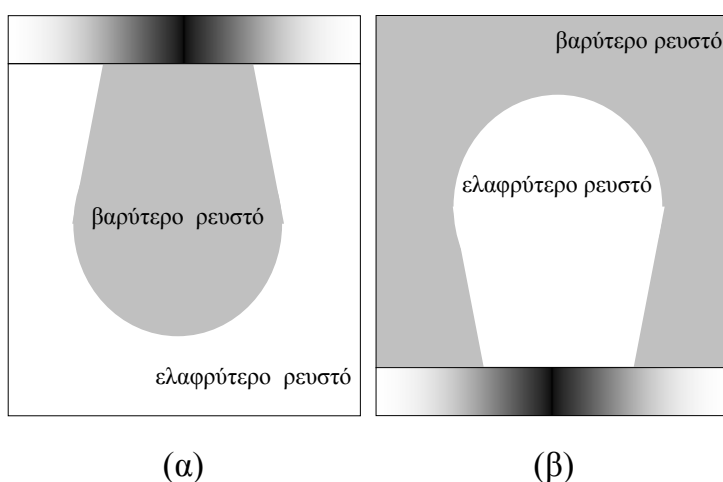
### 2.1 Μέτρηση επιφανειακής και διεπιφανειακής τάσης με την μέθοδο της κρεμάμενης σταγόνας

#### 2.1.1 Πειραματική Διάταξη

Αυτή η πειραματική τεχνική μπορεί να χαρακτηριστεί ως η πλέον αξιόπιστη και εύκολη μέθοδος για τον προσδιορισμό της επιφανειακής ή της διεπιφανειακής τάσης σε διαλύματα ή σε τήγματα πολυμερών. Η χρησιμοποίησή της με απόλυτη επιτυχία<sup>1,2</sup> άλλωστε, εδώ και πάνω από μία δεκαετία αποδεικνύει του λόγου το αληθές.

Η μέθοδος της κρεμάμενης σταγόνας βασίζεται στην αρχή, ότι το σχήμα του περιγράμματος μίας σταγόνας ενός υγρού μέσα στην μήτρα ενός άλλου υγρού (εάν πρόκειται για διεπιφανειακή τάση) ή στον αέρα (εάν πρόκειται για επιφανειακή τάση), καθορίζεται από την ισορροπία δυνάμεων μεταξύ της βαρύτητας ή της άνωσης, με την διεπιφανειακή τάση. Ανάλογα τώρα με το εάν το υλικό της σταγόνας είναι ελαφρύτερο ή βαρύτερο από το υλικό της μήτρας που την περιβάλλει, μπορούν να υπάρξουν δύο πειραματικές διαμορφώσεις

όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1. Πάντως, για να χαρακτηριστεί μία σταγόνα ως κρεμάμενη θα πρέπει το ισοζύγιο δυνάμεων να την οδηγεί μακριά από το επίπεδο στήριξής της, οπότε το σχήμα της θα είναι τελείως ανεξάρτητο από αυτό. Η διαφορά ανάμεσα στις πυκνότητες των συστατικών του συστήματος είναι σημαντική και για ένα ακόμη λόγο, σε αυτή την διαφορά οφείλεται η ικανότητα του οπτικού διαχωρισμού των υλικών του μίγματος που μελετάται, αφού θα έχουν διαφορετικό δείκτη διάθλασης, κάτι που επιτρέπει την παρατήρηση του περιγράμματος της σταγόνας.

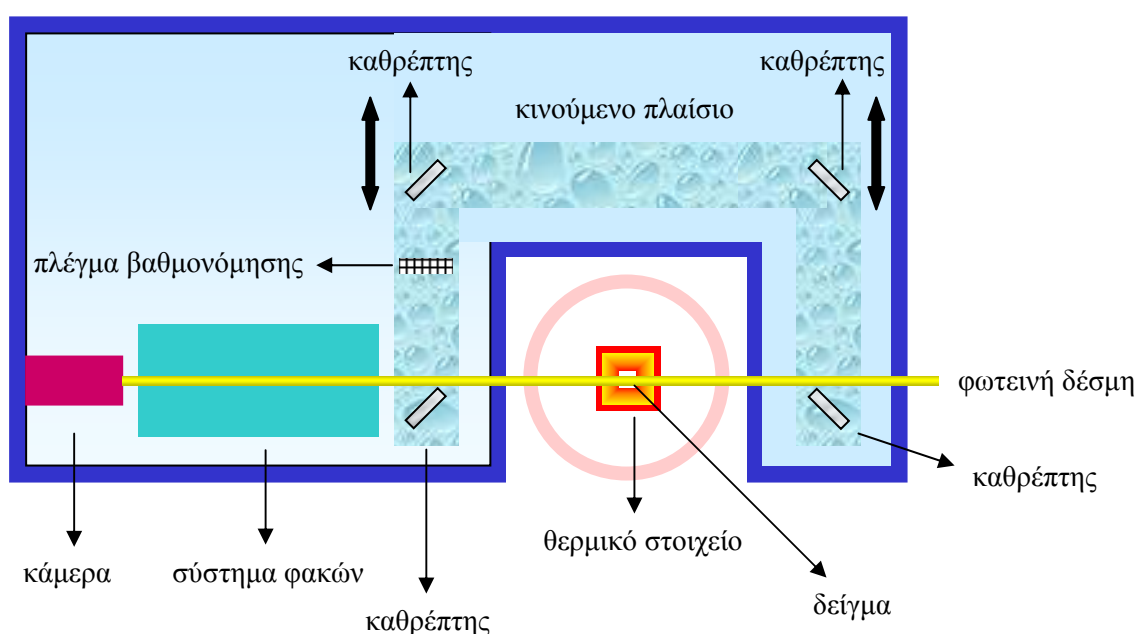


**Σχήμα 2.1** Δύο διαφορετικές διαμορφώσεις κρεμάμενης σταγόνας ανάλογα με το εάν βρίσκεται σε μήτρα με ρευστό μικρότερου (α) ή μεγαλύτερο (β) ειδικού βάρους.

Ας περάσουμε όμως στην παρουσίαση της πειραματικής διάταξης όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2. Η μεταβλητής φωτεινότητας δέσμη λευκού φωτός ακολουθεί μία ευθεία διαδρομή μέσα από το δείγμα και καταλήγει σε μία κάμερα NEC TI-22A η οποία αποτυπώνει την οπτική κατάσταση του δείγματος. Η κάμερα αυτή είναι συνδεδεμένη με μία ηλεκτρονική κάρτα AT&T Targa η οποία χρησιμεύει για το κράτημα μεμονωμένων φωτογραφιών του συστήματος και την ψηφιοποίησή τους. Στην παραπάνω διάταξη υπάρχει σύνδεση της κάμερας με οθόνη τερματικού για την παρακολούθηση των τεκταινομένων μέσα στο κελί, αλλά και για την διαδικασία της εύρεσης και ανάλυσης του περιγράμματος των σταγόνων. Προκειμένου οι φωτογραφίες να έχουν την καλύτερη δυνατή καθαρότητα και ευκρίνεια έτσι ώστε η εύρεση του περιγράμματος της σταγόνας να γίνεται με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια, ανάμεσα στην κάμερα και το δείγμα παρεμβάλλεται ένα σύστημα φακών Questar M1 που επιτρέπει την μεγέθυνση του οπτικού ειδώλου αλλά και την κατάλληλη εστίασή του. Οι φωτογραφίες αποτελούνται από 1024 x1024 pixel με διακριτική ικανότητα κλίμακας 256 επιπέδων γκριζου ανά pixel.



Το υπό μελέτη σύστημα είναι τοποθετημένο σε κλειστό κυλινδρικό θερμαινόμενο κελί στο οποίο υπάρχει δυνατότητα ελεγχόμενης ροής αερίου για την δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας (π.χ.  $N_2$ ) γύρω από το δείγμα, έτσι ώστε να αποφεύγεται η αλλοίωση ή ακόμη και η καταστροφή του. Το θερμικό στοιχείο της συσκευής δίνει την δυνατότητα μελέτης συστημάτων από θερμοκρασία δωματίου μέχρι  $300\text{ }^\circ\text{C}$  με ακρίβεια ενός με δύο βαθμούς. Στην εξωτερική επιφάνεια του κελιού υπάρχουν δύο αντικριστά παράθυρα από γυαλί που κάνουν εφικτή την παρατήρηση του δείγματος στο εσωτερικό του κυλίνδρου, ελαχιστοποιώντας παράλληλα τις διαρροές του αερίου.



**Σχήμα 2.2** Πειραματική διάταξη μέτρησης επιφανειακής / διεπιφανειακής τάσης με την μέθοδο της κρεμάμενης σταγόνας.

Για την περίπτωση της μέτρησης διεπιφανειακής τάσης, το υλικό της μήτρας τοποθετείται σε πυρίμαχες κυψελίδες γυαλιού της εταιρίας Hellma, με κατάλληλη επεξεργασία για την αποφυγή στρεβλώσεων του οπτικού ειδώλου του συστήματος που περιέχουν. Οι σταγόνες δημιουργούνται με σύριγγες υψηλής ακρίβειας εκροής της εταιρίας Drummond με ειδική βαθμονόμηση που επιτρέπει τον υπολογισμό του όγκου του υλικού που εισέρχεται ή εξέρχεται από αυτές.

Στην διαδικασία της ανάλυσης που θα περιγραφεί στην επόμενη παράγραφο, είναι απαραίτητη η ακριβής γνώση του όγκου της σταγόνας. Έτσι,

στις νεότερες και άρα βελτιωμένες πειραματικές συσκευές, η μέτρηση του όγκου αυτού γίνεται οπτικά και όχι με βάση την βαθμονόμηση της σύριγγας. Αυτό σημαίνει ότι κάθε φωτογραφία του συστήματος θα πρέπει να συνοδεύεται και με μία φωτογραφία ίδιας μεγέθυνσης και φωτεινότητας με κάποιο γνωστό μήκος, οπότε συγκρίνοντας τις δύο εικόνες να προκύπτουν οι διαστάσεις της σταγόνας. Για τον σκοπό αυτό, στην πειραματική συσκευή έχει εγκατασταθεί ένα οπτικό γυαλάκι με χαραγμένο τετραγωνικό πλέγμα (grid) γνωστής πλευράς, το οποίο φωτιζόμενο δίνει μία καθαρή εικόνα άσπρου φόντου με μαύρο πλέγμα, το οποίο χρησιμοποιείται ως αναφορά για την ταυτοποίηση που αναφέρθηκε νωρίτερα. Το πλέγμα βαθμονόμησης μαζί με τέσσερις καθρέπτες είναι τοποθετημένο πάνω σε ένα κινούμενο πλαίσιο σχήματος  $\pi$ , το οποίο μόλις πάρει την κατάλληλη εντολή μεταφέρεται έτσι ώστε η φωτεινή δέσμη να κόβεται και να ανακλάται από τον πρώτο καθρέπτη. Σε αυτή την περίπτωση ακολουθεί μία νέα διαδρομή που περνά μέσα από το πλέγμα και ανακλώμενη καταλήγει και πάλι στην κάμερα όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2.

Ο χειρισμός της πειραματικής συσκευής γίνεται από το πάνελ που διαθέτει η ίδια αλλά και τον υπολογιστή με τον οποίο είναι συνδεδεμένη και στον οποίο καταχωρούνται οι φωτογραφίες του συστήματος. Το πρόγραμμα ανάλυσης των περιγραμμάτων των σταγόνων είναι γραμμένο σε γλώσσα μηχανής assembly, ενώ αυτό της εξαγωγής των πειραματικών αποτελεσμάτων σε FORTRAN.

## 2.1.2 Διαδικασία Μέτρησης και Ανάλυσης

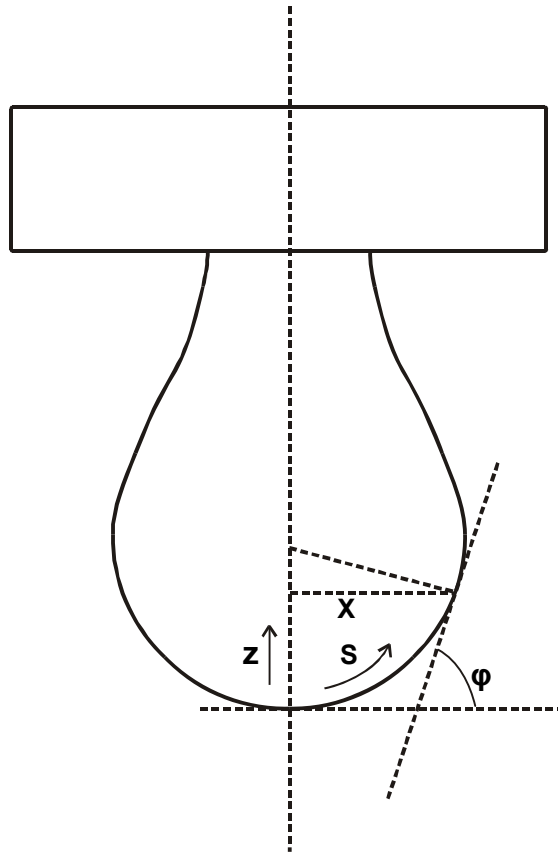
Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο πρώτο κεφάλαιο εγκάρσιως μίας καμπυλωμένης επιφάνειας ή διεπιφάνειας η ενδεχόμενη διαφορά στην πίεση, σχετίζεται με την επιφανειακή ή την διεπιφανειακή τάση αντίστοιχα και τις δύο ακτίνες καμπυλότητας  $R_1$  και  $R_2$ , όπως υποδεικνύουν οι εξισώσεις Young και Laplace, δηλαδή

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.1)$$

με τις δύο ακτίνες καμπυλότητας που φαίνονται στο σχήμα 2.3, να ορίζονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{\frac{d^2 z}{dx^2}}{\left( 1 + \left( \frac{dz}{dx} \right)^2 \right)^{\frac{3}{2}}} \quad \frac{1}{R_2} = \frac{\frac{dz}{dx}}{x \left( 1 + \left( \frac{dz}{dx} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.2)$$

όπου  $x$  και  $z$  είναι οι συντεταγμένες του κάθε σημείου στο περίγραμμα της σταγόνας σε καρτεσιανό σύστημα αναφοράς, ενώ σε πολικό οι συντεταγμένες ορίζονται από τα  $\varphi$  και  $s$ .



**Σχήμα 2.3** Πειραματική γεωμετρία μίας κρεμάμενης σταγόνας ρευστού

Η ακτίνα  $R_1$  βρίσκεται πάνω στο επίπεδο του σχήματος 2.3, ενώ η  $R_2$  στο κάθετο επίπεδο. Από το σχήμα 2.3 και την εξίσωση 2.2 προκύπτει ότι:

$$R_2 = \frac{x}{\sin \phi} \quad (2.3)$$

Η γνωστή εξίσωση της υδροστατικής που συνδέει την μεταβολή της πίεσης με την βαρύτητα δίνει:

$$\Delta P = \Delta P_0 + \Delta \rho \cdot g \cdot z \quad (2.4)$$

όπου  $\Delta P_0$  είναι η διαφορά πίεσης εγκάρσιως της διεπιφάνειας στο σημείο στήριξης (apex) της σταγόνας και  $g$  η σταθερά της επιτάχυνσης της βαρύτητας. Στο σημείο στήριξης της σταγόνας οι δύο ακτίνες καμπυλότητας έχουν την ίδια τιμή, έστω  $R_1 = R_2 = a$ , τότε η εξίσωση 2.1 γράφεται:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{2\gamma}{a} + \Delta \rho \cdot g \cdot z \quad (2.5)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 2.3 και 2.5 προκύπτει η γνωστή εξίσωση των Bashforth και Adams:

$$\frac{1}{(R_1/\alpha)} + \frac{\sin \phi}{(x/\alpha)} = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot \alpha^2}{\gamma} + 2 \quad (2.6)$$

Αλλάζοντας την εξίσωση και φέρνοντάς την σε αδιάστατη μορφή χωρίζεται στο εξής σύστημα εξισώσεων:

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dS} &= \frac{2}{B} + Z - \frac{\sin \phi}{X} \\ \frac{dX}{dS} &= \cos \phi \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\frac{dZ}{dS} = \sin \phi$$

$$X(0) = Z(0) = \phi(0) = 0$$

όπου οι ανηγμένοι αδιάστατοι παράμετροι ορίζονται ως ακολούθως

$$X = x\sqrt{c} \quad Z = z\sqrt{c} \quad S = s\sqrt{c} \quad B = a\sqrt{c} \quad c = \frac{\Delta\rho \cdot g}{\gamma}$$

Όπως φαίνεται, οι εξισώσεις αυτές συνδέουν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά μίας κρεμάμενης σταγόνας με την επιφανειακή ή την διεπιφανειακή της τάση, εάν λοιπόν με κάποιο τρόπο βρεθούν αυτά τα χαρακτηριστικά, είναι προφανές ότι προκύπτει ως αποτέλεσμα πια η τάση του συστήματος.

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, στην πειραματική διάταξη υπάρχει κάμερα με την οποία υπάρχει η δυνατότητα καταγραφής φωτογραφιών του συστήματος, μία τέτοια εμφανίζεται στο σχήμα 2.4. Η διαφορά στην φωτεινότητα των δύο υλικών, δηλαδή της σταγόνας και της μήτρας, οφείλεται στην διαφορά στον δείκτη διάθλασης των δύο υλικών. Αυτή η διαφορά σε συνδυασμό με τον κατάλληλο φωτισμό και μεγέθυνση του συστήματος, επιτρέπει την καταγραφή φωτογραφιών υψηλής καθαρότητας και ευκρίνειας όπως άλλωστε φαίνεται και στο σχήμα 2.4(α).

Ας πάρουμε όμως τα πράγματα από την αρχή, το πρώτο βήμα είναι η εκλογή ενός καλού επιπέδου φωτεινότητας και μίας καλής μεγέθυνσης όπως ειπώθηκε λίγο πριν. Το δεύτερο βήμα είναι η καταγραφή του πλέγματος βαθμονόμησης με ακριβώς τις ίδιες συνθήκες, σχήμα 2.4(β). Τέλος ακολουθεί η φωτογράφιση του συστήματος που εάν αναλυθεί θα δώσει την τιμή της επιφανειακής ή διεπιφανειακής τάσης σε κατάσταση θερμοδυναμικής και υδροδυναμικής ισορροπίας. Για να ταυτοποιηθεί όμως αυτή η κατάσταση ακολουθείται η διαδικασία της κατά τακτά χρονικά διαστήματα φωτογράφισης του συστήματος σε μεγάλο εύρος χρόνου. Έτσι, η εικόνα που παρουσιάζεται είναι η συνεχής μεταβολή της  $\gamma$  με τον χρόνο μέχρι να φτάσει σε ισορροπία το σύστημα, μόλις όμως αυτό επιτευχθεί η διεπιφανειακή τάση

σταθεροποιείται. Αυτό αποτελεί και το πειραματικό αποτέλεσμα της μέτρησης του εκάστοτε συστήματος.



(α)



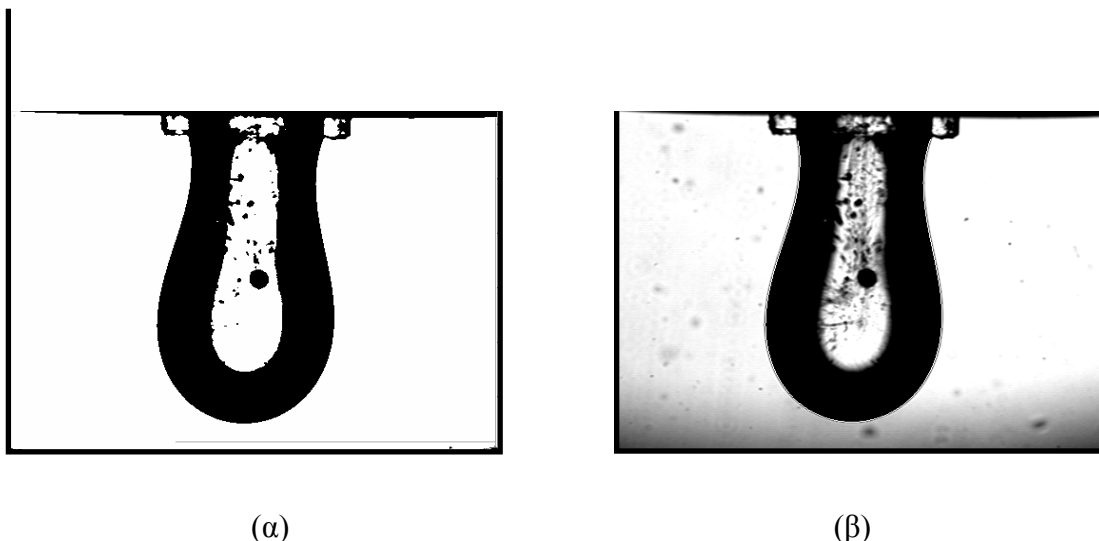
(β)

**Σχήμα 2.4** (α) Φωτογραφία μίας κρεμάμενης σταγόνας ενός ρευστού στην μήτρα ενός άλλου, (β) το πλέγμα βαθμονόμησης με τις ίδιες συνθήκες μεγέθυνσης και φωτεινότητας.

Η διαδικασία της ανάλυσης των φωτογραφιών του συστήματος ξεκινά με την προσπάθεια εύρεσης του περιγράμματος της σταγόνας που απεικονίζεται. Χρησιμοποιώντας ένα ιστόγραμμα φωτεινότητας επιλέγουμε ένα επίπεδο της που ορίζεται σαν κατώφλι, οποιοδήποτε pixel της εικόνας είναι φωτεινότερο από αυτό αποτελεί μέρος της μήτρας, ενώ οποιοδήποτε είναι σκοτεινότερο αποτελεί μέρος της σταγόνας. Στην συνέχεια η εικόνα γίνεται ασπρόμαυρη χωρίς διαβαθμίσεις του γκρι, με λευκό το περιβάλλον και μαύρη την σταγόνα όπως αυτά προκύπτουν με βάση την τιμή του επιλεχθέντος κατωφλίου. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας εμφανίζεται στο σχήμα 2.5(α). Το επόμενο βήμα είναι η εύρεση του περιγράμματος που δεν είναι άλλο από το σύνολο των σημείων που οι πρώτοι τους γείτονες από την μία πλευρά είναι μαύρα σημεία ενώ από την άλλη άσπρα. Με αυτό τον απλό συλλογισμό και διατρέχοντας όλο το τετραγωνικό πλέγμα που ορίζουν τα pixel, προκύπτει το περίγραμμα της σταγόνας, σχήμα 2.5(β).

Πολλές φορές, εξ' αιτίας διαφόρων σκοτεινών στιγμάτων στο υλικό της μήτρας, π.χ. βρωμιές, είναι δυνατόν να θεωρηθούν ως σημεία της σταγόνας σημεία που δεν έχουν καμία σχέση με αυτή. Έτσι, αυτού του είδους τα προβλήματα, που σημειωτέον ήταν πολύ συνηθισμένα, έκαναν επιβεβλημένη την εύρεση μίας πιο έξυπνης μεθόδου που θα μπορεί να διακρίνει τέτοιου είδους προφανή λάθη. Μία τέτοια μέθοδος έχει ενσωματωθεί στο πρόγραμμα

εξαγωγής της τιμής της διεπιφανειακής τάσης από τα πειραματικά σημεία που θα παρουσιαστεί σε λίγο.



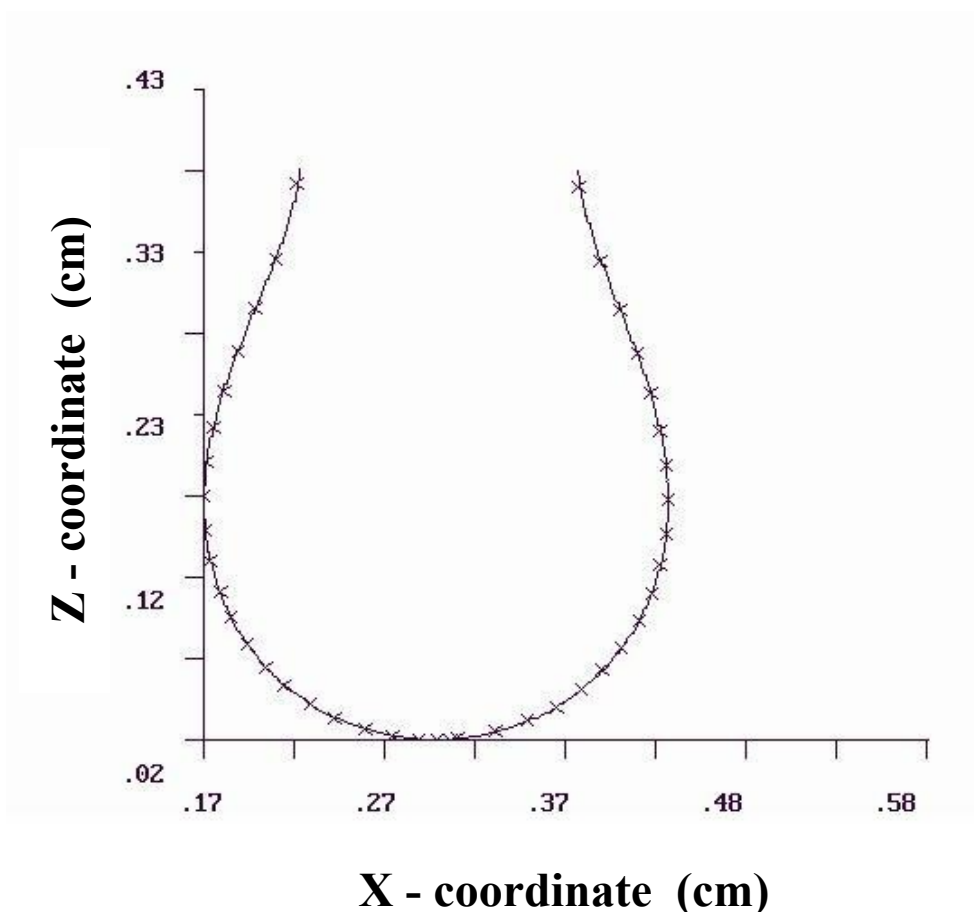
**Σχήμα 2.5** (α) Ψηφιοποιημένη φωτογραφία μίας κρεμάμενης σταγόνας ενός ρευστού στην μήτρα ενός άλλου μετά την διαδικασία της επιλογής βάση του κατωφλίου φωτεινότητας, (β) το πειραματικά προσδιορισμένο περίγραμμα της σταγόνας όπως προέκυψε από την φωτογραφία της (α).

Άπαξ και έχουν επιλεγεί τα πειραματικά σημεία του περιγράμματος μίας σταγόνας, εφαρμόζοντας ένα σύστημα εξισώσεων σαν το 2.7 και ολοκληρώνοντας προκύπτει ένα πρόβλημα βελτιστοποίησης πέντε παραμέτρων. Οι τρεις από αυτές, είναι απαραίτητες για την ευθυγράμμιση του οπτικού συστήματος με το σύστημα συντεταγμένων της αδιάστατης σταγόνας, δηλαδή δύο τυχόν μετατοπίσεις στους άξονες x και z, αλλά και η περιστροφή κατά γωνία  $\theta$ , ώστε το πειραματικό σχήμα με το θεωρητικό να έρθουν μαζί. Οι άλλες δύο, είναι ο παράγοντας μεγέθυνσης της σταγόνας ( $c^{1/2}$ ) και η παράμετρος σχήματος B.

Όπως συμβαίνει συνήθως σε προβλήματα σύγκρισης σχημάτων, επιλέγεται μία σειρά από N σημεία  $\{(x_i, y_i)\}$  του πειραματικού περιγράμματος, τα οποία συγκρίνονται με μία ομόλογη σειρά N σημείων ενός θεωρητικού περιγράμματος. Τα τελευταία αυτά σημεία έχουν υποστεί μία στροφή κατά γωνία  $\theta$ , μία μεταφορά κατά ένα διάνυσμα  $(\alpha, \beta)$  και μία κλιμάκωση κατά ένα παράγοντα  $\tau$ , έτσι ώστε να μπορεί να γίνει σωστά η σύγκριση. Εάν όλα αυτά προσπαθήσουμε να τα γράψουμε με ένα πιο βολικό τρόπο, δηλαδή σε μορφή πινάκων, τότε οι μετασχηματισμένες συντεταγμένες των σημείων του θεωρητικού περιγράμματος υπακούουν την εξίσωση:

$$\begin{pmatrix} u'_i \\ v'_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} + \tau \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_i \\ v_i \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

και συγκρίνονται με την σειρά των πειραματικών σημείων  $\{(x_i, y_i)\}$ , σχήμα 2.6 για κάθε τιμή της παραμέτρου σχήματος B. Η τιμή της παραμέτρου που δίνει τη βέλτιστη προσαρμογή μεταξύ θεωρίας και πειράματος, είναι προφανώς αυτή που συνολικά παράγει την μικρότερη διαφορά ανάμεσα στις δύο σειρές σημείων.



**Σχήμα 2.6** Περίγραμμα πειραματικής κρεμάμενης σταγόνας (συνεχής γραμμή) και επιλεγμένα σημεία (x), για σύγκριση με τις θεωρητικές καμπύλες

Η διεπιφανειακή τάση προκύπτει από την τιμή του παράγοντα μεγέθυνσης  $\tau$  που όπως έχει αναφερθεί πάλι δίνεται από την σχέση:

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{c}} = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho \cdot g}} \quad (2.9)$$

Στην μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων, οι τιμές όλων των παραμέτρων σύγκρισης σχήματος, δηλαδή των  $\tau, \alpha, \beta$  και  $\theta$ , θα πρέπει να διαλεχτούν ταυτοχρόνως με σκοπό την ελαχιστοποίηση του αθροίσματος των τετραγωνικών υπολοίπων:

$$\text{Sum} = \sum_{i=1}^N \left[ (x_i - u'_i)^2 + (y_i - v'_i)^2 \right] \quad (2.10)$$

Λίγο νωρίτερα, αναφερθήκαμε στις νέες μεθόδους που πλέον χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή του θεωρητικού περιγράμματος με τα πειραματικά σημεία και με τις οποίες κάποια από αυτά δύνανται να απορριφθούν εξ' αιτίας της διαφοροποίησης που παρουσιάζουν σε σχέση με την πλειοψηφία των υπολοίπων σημείων. Σε αυτού του είδους τις μεθόδους, κάθε μία από τις παραμέτρους βελτιστοποίησης μπορεί να υπολογιστεί ανεξάρτητα. Στην περίπτωση των παραμέτρων της περιστροφής  $\theta$  και της μεγέθυνσης  $\tau$ , αυτό είναι δόκιμο χρησιμοποιώντας την αρχή της επαναλαμβανόμενης μεσαίας τιμής, έτσι προκύπτουν οι σχέσεις, για την  $\tau$ :

$$\tau^* = \text{med}_i \left\{ \text{med}_{j \neq i} (\tau_{ij}) \right\} \quad (2.11)$$

όπου το  $\tau_{ij}$  είναι:

$$\tau_{ij} = \frac{\sqrt{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2}}{\sqrt{(u_j - u_i)^2 + (v_j - v_i)^2}} \quad (2.12)$$

ενώ για την  $\theta$  έχουμε:

$$\theta^* = \text{med}_i \left\{ \text{med}_{j \neq i} (\theta_{ij}) \right\} \quad (2.13)$$

όπου  $\theta_{ij}$  είναι η απαιτούμενη περιστροφή ενός διανύσματος που συνδέει το σημείο  $i$  στο σημείο  $j$  του θεωρητικού σχήματος, για να έχει την ίδια θέση με το ομόλογό του διάνυσμα του πειραματικού περιγράμματος. Οι παράμετροι μετατόπισης υπολογίζονται ως εξής:

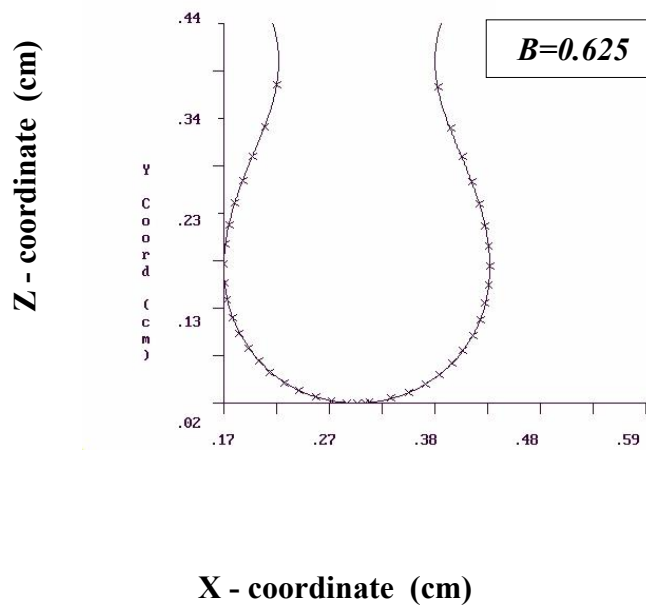
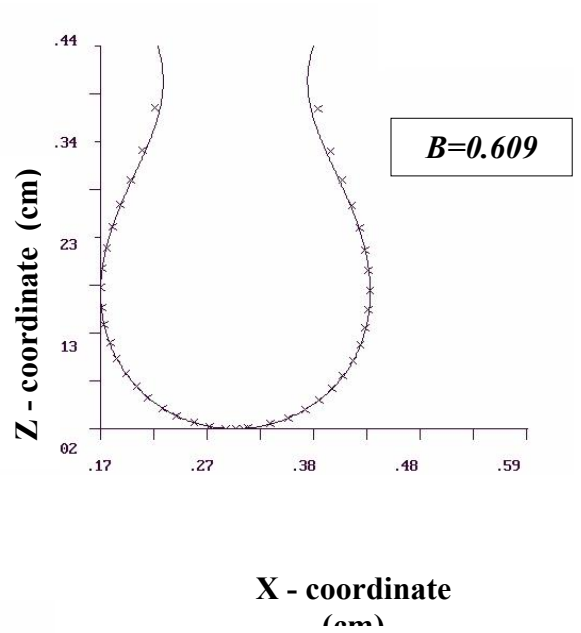
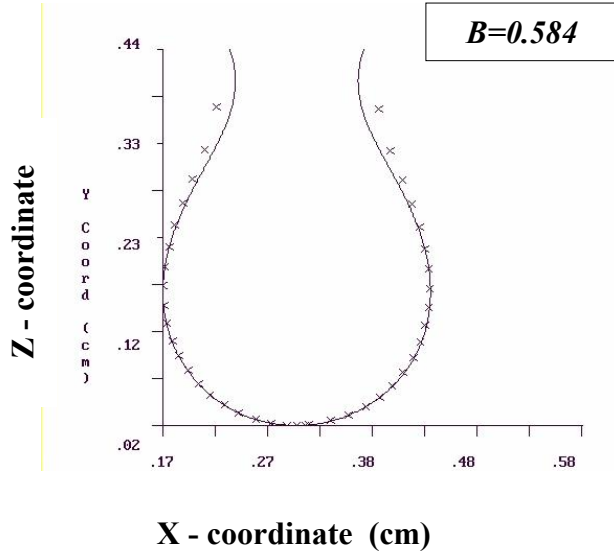
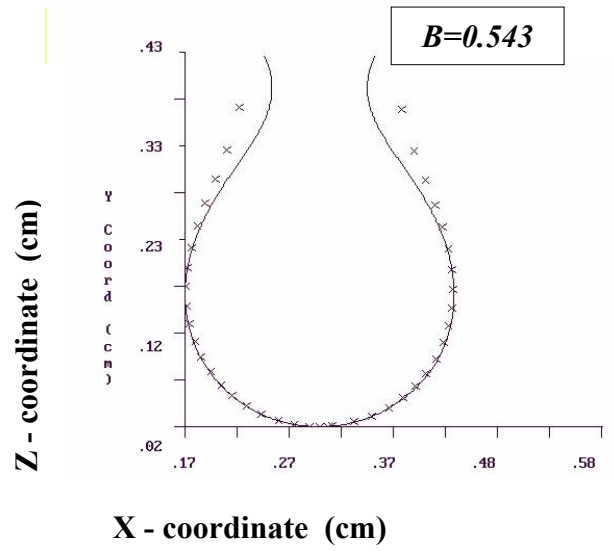
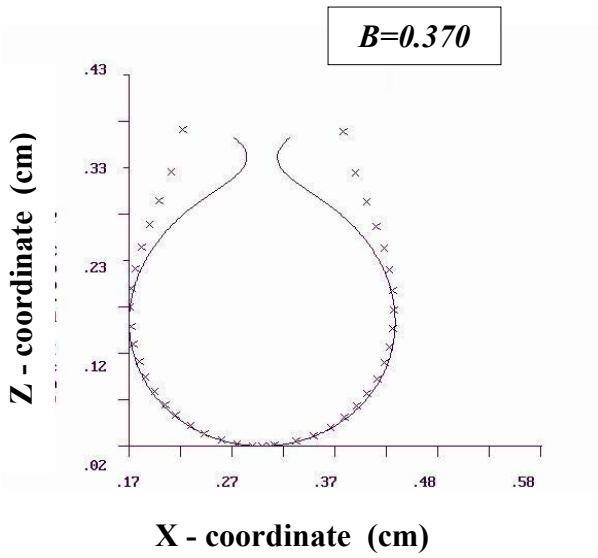
$$\alpha^* = \text{med}_i \left\{ x_i - \tau^* (u_i \cos \theta^* - v_i \sin \theta^*) \right\} \quad (2.14)$$

$$\beta^* = \text{med}_i \left\{ y_i - \tau^* (u_i \sin \theta^* + v_i \cos \theta^*) \right\}$$

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει το σύστημα των εξισώσεων που μόλις αναφέρθηκε έναντι των παραδοσιακών μεθόδων είναι αρκετά. Για παράδειγμα η μη σύγκριση μόνο μεμονωμένων σημείων, αλλά η ύπαρξη της δυνατότητας μίας γενικότερης σύγκρισης των σχημάτων όπως επίσης και ολόκληρων κομματιών τους δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα. Εξάλλου, με την μέθοδο αυτή η κάθε παράμετρος είναι ανεξάρτητη από τις υπόλοιπες και εξαρτάται μόνο από την παράμετρο σχήματος  $B$ , δηλαδή ουσιαστικά η προσαρμογή καταλήγει να είναι υπόθεση μίας και μόνο παραμέτρου.

Η βέλτιστη προσαρμογή και η σχετιζόμενη διεπιφανειακή τάση καθορίζεται λοιπόν από την τιμή του  $B$  που παράγει την ελάχιστη συνολική απόκλιση από το πειραματικό περίγραμμα. Η διαδικασία αυτή και τα αντίστοιχα θεωρητικά περιγράμματα που δίνει η κάθε τιμή της παραμέτρου  $B$  παρουσιάζονται στο σχήμα 2.7. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την εύρεση της τιμής της παραμέτρου σχήματος που δίνει την μικρότερη απόκλιση από τα πειραματικά σημεία είναι η μέθοδος Newton – Raphson.





**Σχήμα 2.7** Διαδικασία προσαρμογής των θεωρητικών περιγραμμάτων με τα πειραματικά σημεία μεταβάλλοντας τη τιμή της παραμέτρου B καταλήγοντας στο βέλτιστο αποτέλεσμα. Το πειραματικό σφάλμα της μεθόδου εξαρτάται από τον βαθμό προσαρμογής των θεωρητικών περιγραμμάτων στα πειραματικά σημεία, το σφάλμα στις τιμές των πυκνοτήτων των υλικών της σταγόνας και της μήτρας, στην αβεβαιότητα προσδιορισμού της θερμοδυναμικής και υδροδυναμικής ισορροπίας αλλά και στις διαφοροποιήσεις που προκύπτουν σε διαφορετικές μετρήσεις για τα ίδια ακριβώς υλικά. Όλα τα παραπάνω προσδιορίζουν τις μπάρες σφάλματος κάθε πειραματικού σημείου.

## 2.2 Σκέδαση αντίνων – X σε μικρές γωνίες

### 2.2.1 Πειραματική Διάταξη

Η σκέδαση ακτίνων X σε μικρές γωνίες, είναι η κατ' εξοχήν χρήσιμη πειραματική τεχνική για την ανάλυση δομικών χαρακτηριστικών σε συστήματα πολυμερών. Όλες οι τεχνικές σκέδασης χαρακτηρίζονται από ένα νόμο στον αντίστροφο χώρο, ο οποίος δίνει μία σχέση ανάμεσα στο μέγεθος των σωματιδίων και στην γωνία σκέδασης. Οι διαστάσεις των πολυμερών (από λίγες δεκάδες έως αρκετές χιλιάδες Angstroms) είναι εξαιρετικά μεγάλες σε σχέση με το μήκος κύματος των ακτίνων X (ένα – δύο Angstroms) κάτι που περιορίζει αισθητά την γωνιακή περιοχή της παρατηρούμενης σκέδασης. Καθώς οι ακτίνες X σκεδάζονται κυρίως από τα ηλεκτρόνια, η κατάσταση μπορεί να συνοψιστεί ως ακολούθως:

Η σκέδαση ακτίνων X σε μικρές γωνίες οφείλεται αποκλειστικά και μόνο σε ανομοιογένειες της πυκνότητας ηλεκτρονίων που ενδεχομένως να υπάρχουν στο δείγμα και έχουν χωρικό μέγεθος της τάξης των κολλοειδών.

Όσον αφορά την διαδικασία της σκέδασης, θα μπορούσε να πει κανείς ότι τα ηλεκτρόνια συντονίζονται με την ακτινοβολία των ακτίνων X που διαπερνά το δείγμα και εκπέμπουν δευτερογενή κύματα τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Αυτά όμως θα αναλυθούν διεξοδικά στην επόμενη παράγραφο της ανάλυσης των αποτελεσμάτων της σκέδασης.

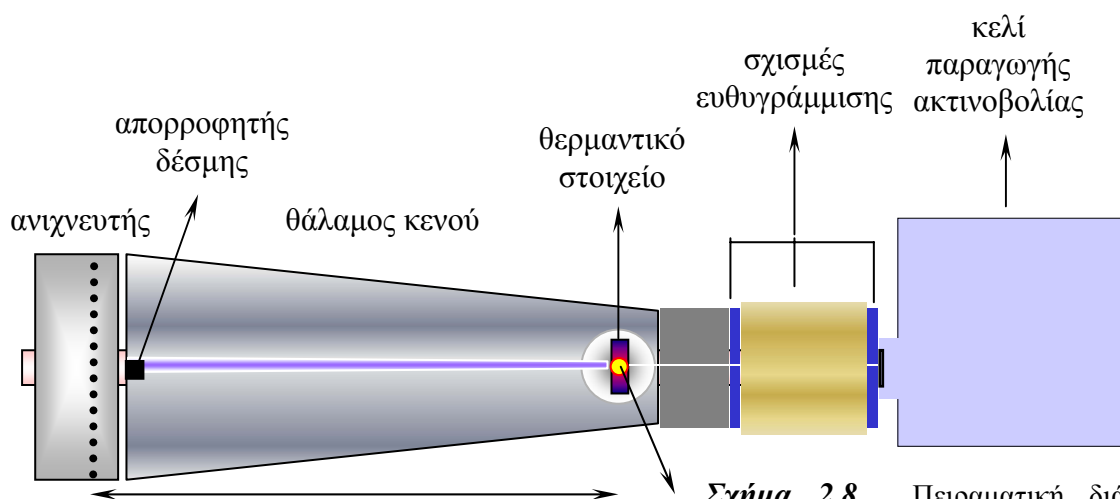
Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε και παρουσιάζεται στο σχήμα 2.8, αποτελείται από μία γεννήτρια ακτίνων X υδρόψυκτης περιστρεφόμενης ανόδου της Rigaku, ισχύος 12kW και μήκους κύματος ακτινοβολίας της  $K\alpha$  του Χαλκού ( $\lambda_{Cu\ K\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$ ). Το υλικό της ανόδου όπως μόλις αναφέρθηκε είναι Χαλκός εξαιρετικά υψηλής καθαρότητας, ενώ το νημάτιο από το οποίο γίνεται η εξαγωγή των ηλεκτρονίων είναι από Βολφράμιο.

Η γεωμετρία της δέσμης είναι σχισμή και η ευθυγράμμιση της στηρίζεται σε ένα ζεύγος σχισμών που απέχουν μεταξύ τους 112 mm και έχουν

πλάτος 0.03 mm. Αμέσως μετά ακολουθεί μία τρίτη σχισμή ειδικού τύπου με μεγάλο πάχος, η οποία κόβει την σκέδαση που δημιουργούν οι άλλες δύο προκειμένου η εισερχόμενη στο δείγμα δέσμη να έχει καθορισμένο πλάτος 0.03 mm, ύψος 27 mm και την μικρότερη δυνατή διαπλάτυνση.

Το δείγμα βρίσκεται σφραγισμένο μέσα σε κυλινδρικό σωληνάκι από γυαλί ύψους 60 mm και διαμέτρου 2.0 mm, με πάχος γυαλιού 0.01 mm ειδικό για πειράματα σκέδασης ακτίνων X.

Στην συσκευή υπάρχει επίσης η δυνατότητα θέρμανσης του δείγματος από θερμοκρασία δωματίου έως περίπου 180 °C, με διακύμανση σε όλο το μήκος λιγότερο του ενός βαθμού. Η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνεται με θερμοζεύγος υψηλής ακρίβειας δύο μετάλλων το οποίο μαζί με το θερμαντικό στοιχείο κατευθύνεται από έναν ψηφιακό controller 20A της Rigaku.



**Σχήμα 2.8** Πειραματική διάταξη σκέδασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες. Γεννήτρια θερμότητας τροφοδοτούμενης από πηγή ενέργειας ανόδου Rigaku ισχύος 12 kW, μήκους κύματος  $K\alpha$  του χαλκού.

Εξ' αιτίας του ισχυρότατου σήματος σκέδασης που παρουσιάζει ο αέρας σε μικρές γωνίες, για την ελαχιστοποίηση του θορύβου στις μετρήσεις είναι απαραίτητη η χρήση θαλάμου κενού αμέσως μετά το δείγμα και μέχρι τον ανιχνευτή. Για λόγους απλότητας στην κατασκευή, αλλά και για την περαιτέρω προστασία του δείγματος, επιλέχθηκε η τοποθέτηση και της θερμαντικής συσκευής μέσα στον θάλαμο, κάτι που άλλωστε εξασφαλίζει ακόμη πιο ομοιόμορφη θέρμανση σε ολόκληρο το δείγμα. Το κενό του θαλάμου δημιουργείται από μηχανική αντλία η οποία λειτουργεί καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης, ενώ τα δύο παράθυρα του θαλάμου φράσσονται με μεμβράνες από Karton, ένα πολυμερικό υλικό εξαιρετικής αντοχής, που δεν επιβαρύνει το υπόβαθρο των μετρήσεων μιας και δεν παρουσιάζει σκέδαση σε μικρές γωνίες.

Ο ανιχνευτής ακτινοβολίας της διάταξης, είναι ένας πολυκάναλος αναλυτής που επιτρέπει την ταυτόχρονη καταγραφή της σκεδαζόμενης έντασης σε 1024 κανάλια τα οποία βρίσκονται πάνω σε ένα ευθύγραμμο μεταλλικό σύρμα στο οποίο εφαρμόζεται μία μεγάλη διαφορά δυναμικού. Στον χώρο που βρίσκεται το νήμα υπάρχει ελεγχόμενη χαμηλή ροή μίγματος αερίων Αργού και Μεθανίου. Αυτού του είδους οι ανιχνευτές, παρουσιάζουν το εξαιρετικό πλεονέκτημα της σημαντικής συντόμευσης του χρόνου μέτρησης, αφού μετρούν συνεχώς όλες τις γωνίες κι έτσι η αναλογία του σήματος προς τον θόρυβο της μέτρησης, δίνει αποτελέσματα με πολύ καλή διακριτική ικανότητα σε δεκάδες φορές λιγότερο χρόνο σε σχέση με αυτόν που θα απαιτούσε ένας σημειακός ανιχνευτής. Ένας ακόμη παράγοντας που χαρακτηρίζει την διακριτική ικανότητα μίας μέτρησης είναι το  $dq$ , δηλαδή το πόσο πυκνά είναι τα διανύσματα σκέδασης που μπορούν να μετρηθούν. Αυτό λοιπόν καθορίζεται από την απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών καναλιών και την απόσταση δείγματος – ανιχνευτή. Η απόσταση μεταξύ δύο καναλιών είναι βεβαίως σταθερή και αποτελεί ένα από τα χαρακτηριστικά του κάθε αναλυτή, στην προκειμένη περίπτωση είναι 0.12 mm, ενώ η απόσταση δείγματος – ανιχνευτή ποικίλει. Πάντως όσο μεγαλύτερη είναι αυτή η απόσταση, τόσο μικραίνει το  $dq$  άρα μεγαλώνει η διακριτική ικανότητα.

Εξ' αιτίας της μεγάλης διαφοράς που υπάρχει ανάμεσα στην ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε μικρές γωνίες και σε αυτή της κυρίως δέσμης που απλά περνά μέσα από το δείγμα, περίπου έξι τάξεις μεγέθους, είναι αδύνατη η ταυτόχρονη μέτρηση και των δύο από τον ίδιο αναλυτή. Άλλωστε η κυρίως δέσμη στο μόνο που χρειάζεται είναι για τον καθορισμό του μηδενικού διανύσματος σκέδασης. Έτσι η επιλογή του ανιχνευτή έγινε για να μετρά με μεγάλη ακρίβεια χαμηλότερες εντάσεις, όπως αυτές της σκέδασης. Αυτό βεβαίως επιβάλλει για την αποφυγή της καταστροφής του, την απορρόφηση της κύριας δέσμης πριν φτάσει σε αυτόν.

Η κατασκευή και η τοποθέτηση του κατάλληλου απορροφητή είναι μείζονος σημασίας για την ποιότητα των μετρήσεων. Κατ' αρχήν, θα πρέπει να αποτελείται από μεταλλικό υλικό για να έχει υψηλό δείκτη απορρόφησης, το σχήμα της κάτοψής του να είναι ορθογώνιο παραλληλόγραμμο, με όσο γίνεται καλύτερα γυαλισμένες πλευρές και οξείες ακμές για να παράγει τον ελάχιστο δυνατό θόρυβο. Επίσης η θέση του θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μην σκεδάζει επιπλέον του δείγματος ή να δημιουργεί ανακλάσεις.

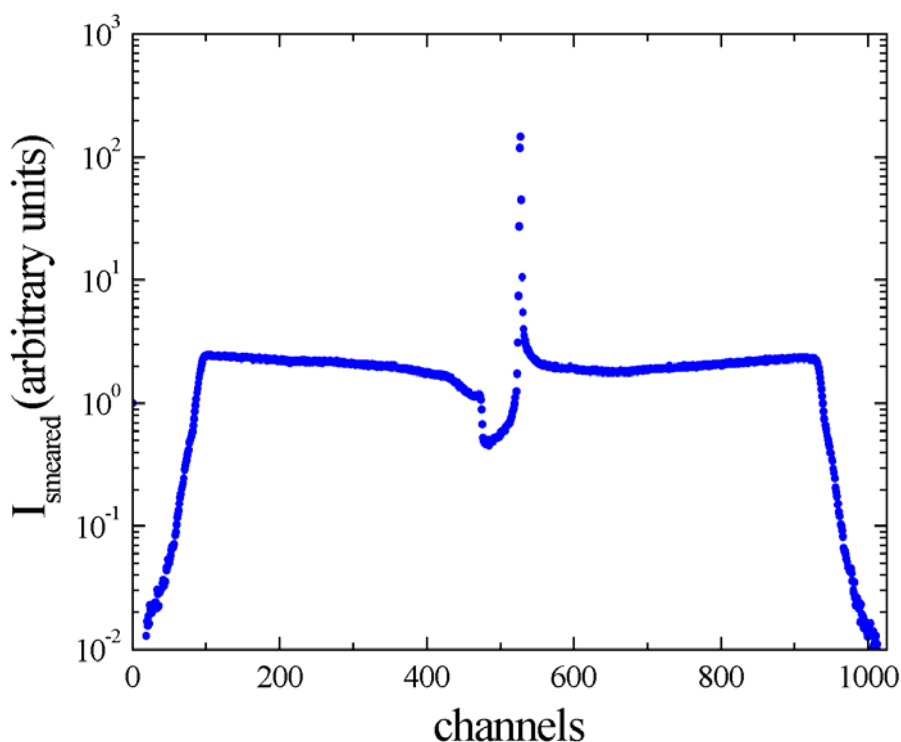
Η εύρεση του μηδενικού διανύσματος σκέδασης, δηλαδή του κέντρου της δέσμης, γίνεται με την κατ' αρχήν απομάκρυνση του απορροφητή δέσμης και την τοποθέτηση ενός μεταλλικού φύλλου απορρόφησης που δεν κόβει τελείως την δέσμη, αλλά την απορροφά κατά ένα μεγάλο ποσοστό. Έτσι η ακτινοβολία που το διαπερνά διατηρεί τα χωρικά της χαρακτηριστικά κάτι που επιτρέπει την εύρεση του καναλιού που δέχεται την μέγιστη ένταση της ακτινοβολούμενης ισχύος.

Συνολικά η πειραματική συσκευή ελέγχεται από ένα HP workstation το οποίο τρέχει τα ειδικά προγράμματα που διασφαλίζουν την καλή λειτουργία του μηχανήματος και την προστασία του χρήστη από την έκθεσή του στην επικίνδυνη ακτινοβολία.

## 2.2.2 Διαδικασία Μέτρησης και Ανάλυσης

Ο σκοπός των πειραμάτων σκέδασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες που έγιναν στα πλαίσια αυτής της διδακτορικής διατριβής, ήταν η απάντηση στο ερώτημα της ύπαρξης ή μη αδιάλυτης φάσης στα δείγματα που μελετήθηκαν. Καθώς το σύστημα αποτελούνταν από ομοπολυμερές A και δυσσταδικό συμπολυμερές A-B, το ερώτημα ήταν εάν οι συστάδες B ήταν ομογενώς καταναμημένες στην μήτρα του A ή δημιούργησαν κάποιου είδους συσσωματώματα σε κάποια δεδομένη θερμοκρασία. Αυτό θα είχε σαν αποτέλεσμα είτε την ύπαρξη πολύ ασθενούς σκέδασης σε μικρές γωνίες, εάν η κατάσταση του δείγματος ήταν η πρώτη, είτε την εμφάνιση τέτοιας σκέδασης εάν η κατάσταση ήταν η δεύτερη. Ο λόγος βεβαίως δεν είναι άλλος από την ύπαρξη ή μη διακυμάνσεων στην ηλεκτρονική πυκνότητα των διαφόρων δειγμάτων. Στην περίπτωση δε, όπου η ύπαρξη διαχωρισμού φάσεων θα ήταν γεγονός, αναδύονται νέα ερωτήματα σχετικά με τον αριθμό, το μέγεθος και τον βαθμό διαχωρισμού των συσσωματωμάτων.

Ένα τυπικό φάσμα σκέδασης από αυτά που μετρήθηκαν στην συγκεκριμένη πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στο διάγραμμα 2.1. Τα σημεία αντιστοιχούν στην μετρούμενη σκέδαση σε κάθε κανάλι του ανιχνευτή, ενώ η ένταση είναι σε αυθαίρετες μονάδες (counts/sec).



**Διάγραμμα 2.1**

Τυπικό φάσμα σκέδασης από την πειραματική διάταξη που αναφέρθηκε νωρίτερα. Η ένταση είναι σε αυθαίρετες μονάδες counts/sec και μετρείται από τα διάφορα κανάλια του ανιχνευτή. Η αυθαιρεσία αυτή στο μέγεθος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας δεν είναι κάτι ενοχλητικό αφού άλλωστε όλα τα αποτελέσματα

θα βγουν από σύγκριση φασμάτων και όχι απόλυτες μετρήσεις. Αυτό όμως που χρειάζεται οπωσδήποτε μετατροπή, είναι ο οριζόντιος άξονας της παραπάνω γραφικής παράστασης μιας και ο αριθμός των καναλιών δεν αντιπροσωπεύει

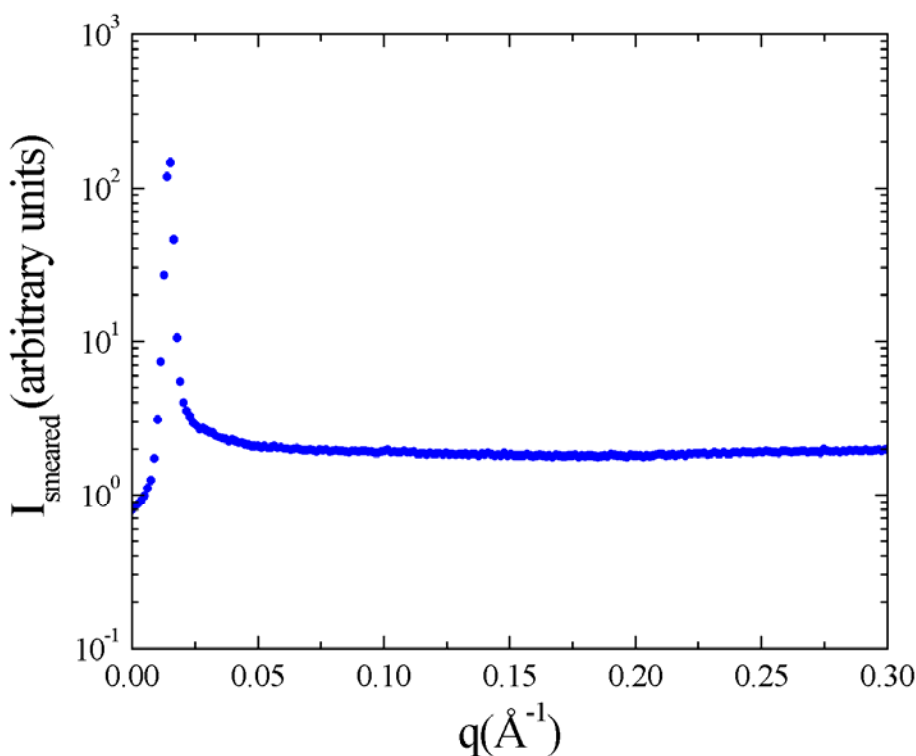
απολύτως τίποτα. Πριν περάσουμε στον κατάλληλο μετασχηματισμό, θα ήταν χρήσιμο να σταθεί κανείς στο φάσμα του διαγράμματος 2.1. Αυτό που βλέπει κανείς, είναι την σκεδαζόμενη ακτινοβολία από ένα δείγμα η οποία αρκετά γρήγορα παίρνει μία σταθερή τιμή που πιθανότατα αντιστοιχεί στο σήμα υποβάθρου της μέτρησης. Στο κέντρο περίπου του φάσματος είναι φανερό η πλήρης απορρόφηση της κύριας δέσμης από τον απορροφητή, ο οποίος όπως τονίστηκε νωρίτερα υπάρχει για να προστατεύει τον ανιχνευτή από αυτήν ακριβώς την ακτινοβολία.

Το κλειδί για τον μετασχηματισμό του αριθμού των καναλιών του ανιχνευτή σε γωνίες και μετά σε διανύσματα σκέδασης, είναι η γνώση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της διάταξης και φυσικά του αριθμού του καναλιού στο οποίο αντιστοιχεί το κέντρο της δέσμης. Ο τρόπος για να βρεθεί αυτό το κανάλι είναι πολύ απλός, δεν έχουμε παρά να απομακρύνουμε αρκετά τον απορροφητή δέσμης από την θέση του, ώστε να αποκαλυφθεί πλήρως η δέσμη. Τότε, μετρώντας το προφίλ της για μερικές δεκάδες δευτερόλεπτα προκύπτει η ακριβής θέση του μεγίστου και σε ποιο κανάλι αντιστοιχεί, αυτό ακριβώς είναι το κανάλι μηδενικής σκέδασης, η γωνία ίση με το μηδέν. Στην μέτρηση του διαγράμματος 2.1 το κανάλι  $c_0$  είναι το 516. Φυσικά η παραπάνω διαδικασία γίνεται χρησιμοποιώντας απορροφητές που αφήνουν να περάσει ένα μικρό ποσοστό της ακτινοβολίας στον ανιχνευτή έτσι ώστε να αποφευχθεί η καταστροφή του.

Το διάνυσμα σκέδασης δίνεται από την ακόλουθη σχέση και συνδέεται με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διάταξης όπως αυτά περιγράφονται από το σχήμα 2.9.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda} \frac{(c - c_0)d}{2\sqrt{[(c - c_0)d]^2 + D^2}} \quad (2.15)$$

όπου  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,  $D$  η απόσταση δείγματος ανιχνευτή και  $d$  η απόσταση δύο συνεχόμενων καναλιών.



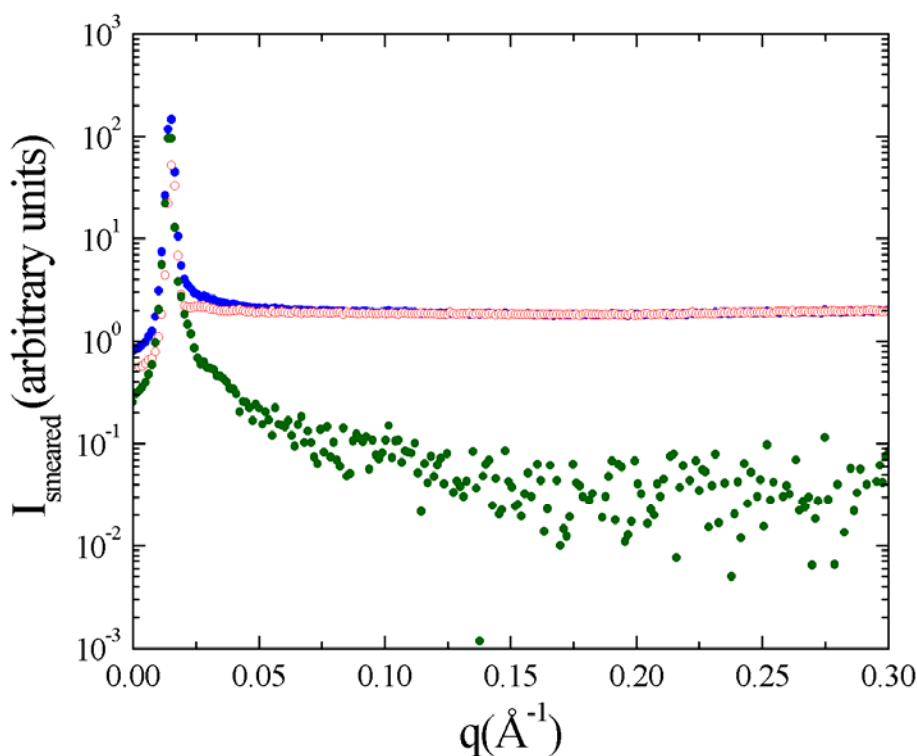
νευτή, σχετίζεται με του  $c$  από το κανάλι αλιών. ορεί πλέον να ρει κρατηθεί μόνο το

Όμως, αυτό που μας ενδιαφέρει είναι μόνο η σκέδαση που δημιουργεί το συμπολυμερές A-B χωρίς αυτή από τις διακυμάνσεις πυκνότητας της μήτρας του ομοπολυμερούς. Έτσι το τελικό φάσμα θα προκύψει από την αφαίρεση από το παραπάνω, της σκέδασης που δημιουργεί η μήτρα, πολλαπλασιασμένη με το ποσοστό που συμμετέχει αυτή στο δείγμα που μελετάται, δηλαδή:

$$I_{\text{copolymer}}(q) = I_{\text{sample}}(q) - \phi_{\text{homopolymer}} \cdot I_{\text{matrix}}(q)$$

Στο διάγραμμα 2.3 εμφανίζονται οι εντάσεις του δεύτερου μέλους της παραπάνω ισότητας, καθώς επίσης και το αποτέλεσμα της παραπάνω αφαίρεσης.

Όλες οι εντάσεις της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας που έχουν εμφανιστεί μέχρι αυτού του σημείου, εμφανίζουν τον δείκτη smeared. Ο δείκτης αυτός συνδέεται με το ότι η πηγή των ακτίνων X που χρησιμοποιείται δεν είναι σημειακή αλλά έχει διαστάσεις σχισμής. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η μετρούμενη από τον ανιχνευτή ένταση της σκέδασης να είναι το αποτέλεσμα της συνέλιξης σκεδάσεων από πολλές σημειακές πηγές και πολλά σημεία σκέδασης. Για την άρση αυτής της πολλαπλότητας στην σκέδαση (smeared) και την αναγωγή της σε απλή (desmeared) έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι με πιο ισχυρή και αξιόπιστη αυτή του Strobl.<sup>3</sup> Στο υπόλοιπο αυτής της παραγράφου όταν θα αναφερόμαστε στην ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας θα εννοούμε της  $I_{\text{desmeared}}$ .



### Διάγραμμα 2.3

Φάσματα  $I$  vs  $q$  από μίγμα συμπολυμερούς-ομοπολυμερούς (●), από ομοπολυμερές (○) και η διαφορά τους (●) που ουσιαστικά δίνει την σκέδαση του συμπολυμερούς.

Εάν μετά την πλήρη αφαίρεση του υποβάθρου από την μέτρηση

εξακολουθεί να υπάρχει σκεδαζόμενη ακτινοβολία σε μικρές γωνίες αυτό όπως τονίστηκε και νωρίτερα σημαίνει την ύπαρξη αδιάλυτης φάσης στο δείγμα,<sup>4</sup> μεγέθους της τάξης των κolloειδών. Η μέθοδος αυτή κάτω από κατάλληλες προϋποθέσεις, μπορεί να δώσει πληροφορίες τόσο για το μέγεθος των συσσωματωμάτων, τον αριθμό τους, όσο και το εύρος της διεπιφάνειας όπως θα αναπτύξουμε στην συνέχεια.

Μιας και η μελέτη έγινε για πολυμερικά μίγματα δύο συστατικών, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ένας πιο ειδικός όρος για τον χαρακτηρισμό των συσσωματωμάτων και αυτός δεν είναι άλλος από τα μικκύλια. Το μέγεθος των μικκυλίων, όπως συνήθως συμβαίνει στα μακρομοριακά συστήματα, χαρακτηρίζεται από την γυροσκοπική ακτίνα  $R_g$ . Μία μέθοδος προσδιορισμού αυτής της ακτίνας είναι με σκέδαση ακτίνων X σε μικρές γωνίες, στο όριο ισχύος της ανισότητας:

$$q \cdot R_g \ll 1$$

Ο νόμος του Guinier σε αυτό το όριο, προβλέπει ότι η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας δίνεται από την σχέση:

$$I(q) = I(0) \cdot e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} \quad (2.16)$$

με την σταθερά αναλογίας  $I(0)$  να υπακούει την εξίσωση:

$$I(0) = N \cdot (\Delta n_{el})^2$$

όπου  $N$  ο αριθμός μικυλίων ανά μονάδα όγκου και  $\Delta n_{el}$  την διαφορά στην ηλεκτρονική πυκνότητα των μικυλίων σε σχέση με αυτή της μήτρας. Με βάση την εξίσωση 2.16 προκύπτει ότι σε μία γραφική παράσταση του τύπου  $\ln(I(q))$  vs  $q^2$  η κλίση της ευθείας που ακολουθούν τα πειραματικά σημεία, ισούται με  $-R_g/3$ .

Ένας εναλλακτικός τρόπος προσδιορισμού της γυροσκοπικής ακτίνας των μικυλίων στην περίπτωση που δεν υπάρχουν επαρκή πειραματικά σημεία στην Guinier περιοχή, είναι η κατασκευή του διαγράμματος Zimm. Αυτή η γραφική παράσταση στηρίζεται στην ακόλουθη σχέση που υπακούει η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας

$$\frac{1}{I(q)} = \frac{1}{3 \cdot I(0)} + \frac{R_g^2}{3 \cdot I(0)} q^2 \quad (2.17)$$

Το διάγραμμα Zimm είναι του τύπου  $1/I(q)$  vs  $q^2$  και συνδέει την κλίση  $\beta$  της γραμμικής περιοχής των πειραματικών σημείων με την γυροσκοπική ακτίνα των μικυλίων με την σχέση:

$$\beta = \frac{R_g}{3 \cdot I(0)}$$

ενώ η τεταγμένη δίνει το  $1/(2I_0)$ .

Ένα άλλο πολύ σημαντικό μέγεθος που προκύπτει από τις μετρήσεις σκέδασης ακτίνων X είναι η σταθερά invariant  $Q$ , από την οποία μπορεί να υπολογιστεί ο συνολικός όγκος σκεδαστών του δείγματος. Ο όγκος αυτός είναι



πολύ σημαντικός, διότι εάν κανείς τον διαιρέσει με τον όγκο του σκεδαστή τον οποίο ήδη δείξαμε πως υπολογίζεται, βρίσκει τον αριθμό των μικυλίων. Ξαναγυρίζοντας στην σταθερά invariant, η οποία ορίζεται από την σχέση:

$$\frac{Q}{V} = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} q^2 \cdot I(q) dq = 2\pi^2 \cdot \phi_1 \phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (2.18)$$

όπου  $\rho_1$  και  $\rho_2$  οι ηλεκτρονικές πυκνότητες των δύο συστατικών του μίγματος,  $\phi_1$  και  $\phi_2$  τα κλάσματα όγκου τους και  $V$  ο συνολικός όγκος των σκεδαστών. Η δυσκολία για τον υπολογισμό του παραπάνω ολοκληρώματος έγκειται στην γνώση της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε διανύσματα σκέδασης κοντά στο μηδέν. Το πρόβλημα αυτό ξεπερνιέται χρησιμοποιώντας κάποιες προσεγγιστικές εκφράσεις που κάτω από συγκεκριμένες προϋποθέσεις προεκτείνουν τα πειραματικά σημεία της σκέδασης και δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα.

Μία ακόμη πληροφορία που βγαίνει από την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε μικρές γωνίες είναι εάν οι σκεδαστές είναι στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού ή όχι. Με άλλα λόγια, εάν η διεπιφάνειά τους με την μήτρα έχει μηδενικό πάχος. Σε αυτό το όριο που ονομάζεται και όριο Porod, η σκεδαζόμενη ένταση επαληθεύει την εξίσωση:

$$I(q) = 2\pi \cdot \frac{S(\Delta\rho)^2}{q^4} \quad (2.19)$$

όπου  $S$  το κλάσμα της επιφάνειας των σκεδαστών προς τον όγκο τους και  $\Delta\rho$  την διαφορά στην ηλεκτρονική πυκνότητα των συστατικών του μίγματος. Στην περίπτωση των σφαιρικών σκεδαστών έχουμε:

$$I(q) \cdot q^4 = \frac{6\pi}{R} (\Delta\rho)^2$$

Επομένως η παραπάνω σχέση σημαίνει ότι για να είμαστε στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού, θα πρέπει το γινόμενο της σκεδαζόμενης έντασης επί το διάνυσμα σκέδασης στην τέταρτη δύναμη να έχει σταθερή τιμή.

## 2.3 Ανάκλαση Νετρονίων

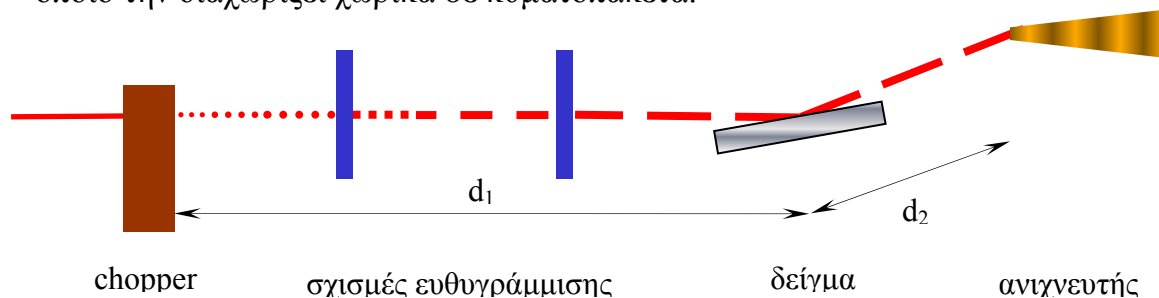
### 2.3.1 Πειραματική Διάταξη

Αυτή η πειραματική τεχνική χρησιμοποιείται στην μελέτη δομικών χαρακτηριστικών παράλληλα στην επιφάνεια σε λεπτά πολυμερικά υμένα, τα τελευταία δέκα χρόνια.<sup>5,6</sup> Η υψηλότετη διακριτική ικανότητα της μεθόδου που εξασφαλίζεται με την χρησιμοποίηση κατάλληλα δευτεριωμένων πολυμερών,

την κατέταξε στις πλέον ισχυρές με αποτελέσματα που άνοιξαν νέους δρόμους στην σχεδίαση πειραμάτων και την σύγκρισή τους με θεωρητικές προβλέψεις.

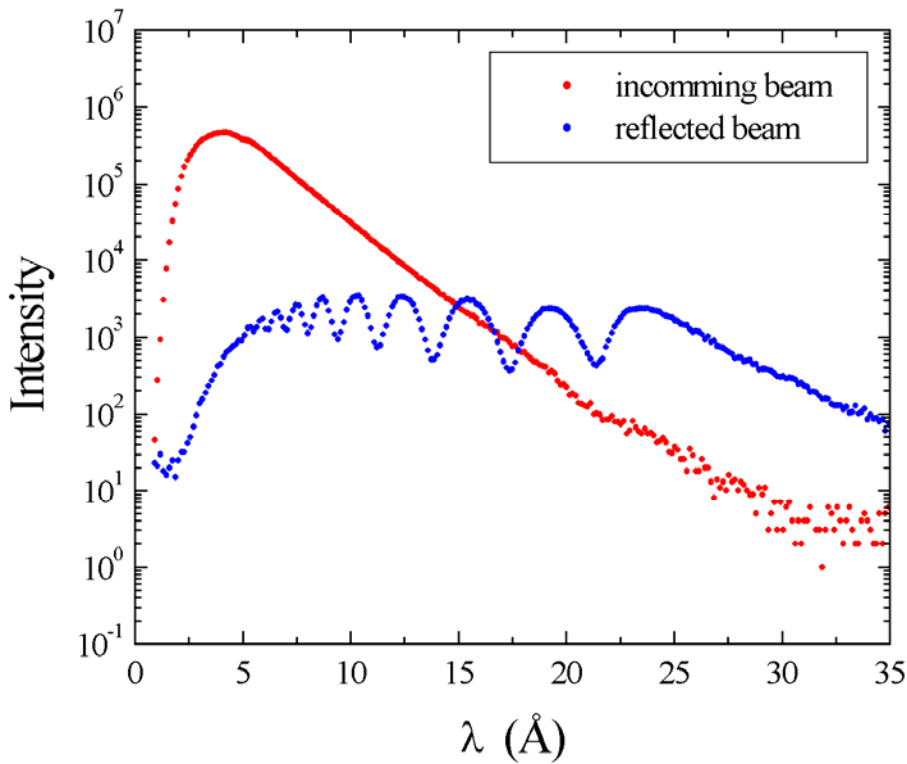
Η δέσμη των νετρονίων μπορεί να είναι είτε μονοενεργειακή, φιλτραρισμένη από μονοχρώματα, είτε πολυενεργειακή και να ακολουθηθεί η μέθοδος των διακριτών «χρόνων πτήσης» των νετρονίων. Οι δικές μας μετρήσεις, έγιναν με την δεύτερη μέθοδο στην διάταξη DESIR<sup>7</sup> που βρίσκεται στον αντιδραστήρα ORPHEE του εργαστηρίου Leon Brillouin στο Saclay του Παρισιού όπως επίσης και στην διάταξη SPEAR στο Los Alamos.

Στο σχήμα 2.10 παρουσιάζεται μία αναπαράσταση της διάταξης, η συνεχής δέσμη από νετρόνια διαφόρων ενεργειών περνά από ένα chopper το οποίο την διαχωρίζει χωρικά σε κυματοπακέτα.



**Σχήμα 2.10** Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης ανάκλασης νετρονίων, η πολυενεργειακή δέσμη προκύπτει είτε κατ' ευθείαν από πυρηνικό αντιδραστήρα είτε από επιταχυντή, στην συνέχεια περνά από chopper για να δημιουργηθούν κυματοπακέτα νετρονίων τα οποία ευθυγραμμίζονται από κατάλληλο σύστημα σχισμών πριν την ανάκλαση τους από το δείγμα.

Το κάθε κυματοπακέτο περιέχει ένα σύνολο νετρονίων που καλύπτουν ένα εύρος ταχυτήτων, τα οποία ξεκινούν από την έξοδο του chopper την ίδια χρονική στιγμή. Η δέσμη των κυματοπακέτων ευθυγραμμίζεται από ένα σύστημα σχισμών που καθορίζουν το πλάτος της, στην συνέχεια προσπίπτει στο δείγμα υπό γωνία  $\theta$ , αλληλεπιδρά με τα επιφανειακά του στρώματα, ανακλώνται και καταλήγουν στον ανιχνευτή.

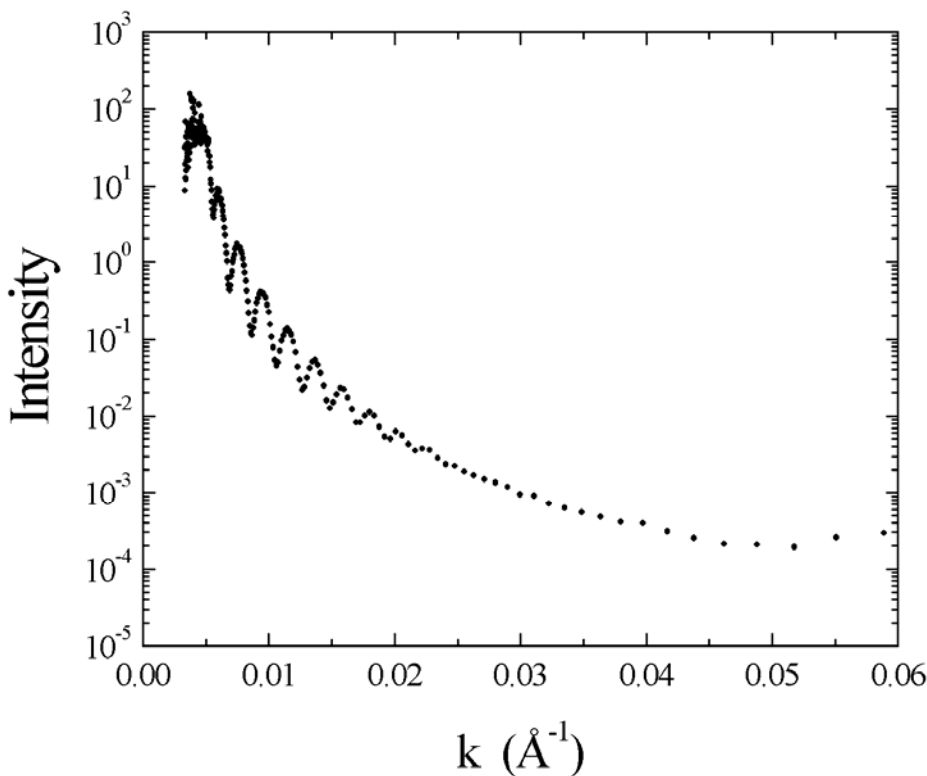


**Διάγραμμα 2.4**

Το φάσμα της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων (●) και το φάσμα της ανακλώμενης (●) σαν συνάρτηση του μήκους κύματος  $\lambda$

Στο διάγραμμα 2.4

παρουσιάζονται τα φάσματα της δέσμης των νετρονίων όπως θα έφταναν στον ανιχνευτή χωρίς την παρεμβολή του δείγματος μαζί με το φάσμα των ίδιων νετρονίων μετά την ανάκλασή τους από αυτό. Στο αμέσως επόμενο διάγραμμα 2.5 εμφανίζεται το φάσμα που προκύπτει από το πηλίκο των δύο προηγούμενων και πλέον περιέχει μόνο πληροφορίες για το δείγμα, έχοντας απαλλαγεί από τις πληροφορίες της δέσμης.



**Διάγραμμα 2.5**

Το φάσμα ανάκλασης νετρονίων όπως προκύπτει από την διαίρεση του φάσματος της δέσμης των ανακλώμενων νετρονίων με το φάσμα της δέσμης των προσπιπτόντων νετρονίων.

Το φάσμα ανάκλασης προκύπτει από

την κανονικοποίηση αυτού που εμφανίζεται στο διάγραμμα 2.5, απαιτώντας το πλατώ της ανακλώμενης έντασης πριν από το κρίσιμο κυματόνυσμα  $k_c$  να έχει ως τιμή την μονάδα. Αυτό στηρίζεται στο δεδομένο της ολικής ανάκλασης της ακτινοβολίας πριν από την κρίσιμη γωνία.

Τα σωματίδια που υπάρχουν και στις δύο διατάξεις που χρησιμοποιήσαμε ανήκουν στην κατηγορία των λεγόμενων θερμικών νετρονίων, δηλαδή είναι αρκετά χαμηλής ενέργειας όπως φαίνεται και από τα κυματόνυσμά τους.

Το πειραματικό σφάλμα των σημείων της μεθόδου προκύπτει από τον συνδυασμό δύο αβεβαιοτήτων, αυτής στην μέτρηση των κυματοανυσμάτων των νετρονίων και της διαπλάτυνσης της δέσμης των σωματιδίων, δηλαδή της αβεβαιότητας στην γωνία ανάκλασης.

### 2.3.2 Διαδικασία Ανάλυσης

Το φάσμα ανάκλασης νετρονίων ενός δείγματος περιέχει πληροφορίες για την δομή του παράλληλα στην επιφάνεια. Εάν τα νετρόνια θεωρηθούν ως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, τότε η αλληλεπίδρασή τους με τα νετρόνια του δείγματος μπορεί να περιγραφεί από τις εξισώσεις του Maxwell.

Κάθε υλικό χαρακτηρίζεται από κάποιο δείκτη διάθλασης ο οποίος εξαρτάται από τα μικροσκοπικά χαρακτηριστικά του και το είδος της ακτινοβολίας που το διαπερνά, έτσι για την περίπτωση των νετρονίων έχουμε:

$$n_N = 1 - \delta_N + i\beta_N \cong 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} N_A \sum_i \frac{\rho_i}{A_i} b_i \quad (2.20)$$

όπου  $\lambda$  το μήκος κύματος,  $N_A$  ο αριθμός Avogadro,  $\rho_i$  η πυκνότητα μάζας των συστατικών,  $A_i$  τα μοριακά τους βάρη και  $b_i$  οι πυκνότητες σκεδαστών τους και  $i^2 = -1$ . Ο συντελεστής  $\beta_N$  είναι ο συντελεστής απορρόφησης που για νετρόνια είναι πάρα πολύ μικρός κάτι που σημαίνει ότι πρακτικά τα νετρόνια δεν αποσβένονται.

Εάν υποθεθεί ότι το δείγμα χωρίζεται σε επιφανειακά στρώματα, τότε οι οριακές συνθήκες του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου στην επιφάνεια που ενώνει αυτά τα στρώματα δίνουν τον νόμο του Snell:

$$n_1 \cdot \cos \theta_1 = n_2 \cdot \cos \theta_2$$

Στην περίπτωση που  $n_1 > n_2$  για να ισχύει η ισότητα θα πρέπει  $\theta_1 > \theta_2$ , αυτό όμως σημαίνει ότι υπάρχει μία ελάχιστη τιμή της γωνίας  $\theta_1$  πάνω από την οποία μπορεί να υπάρξει κατάλληλη τιμή της  $\theta_2$  και αυτή δεν είναι άλλη από αυτή που ικανοποιεί την εξίσωση:

$$n_1 \cdot \cos \theta_c = n_2$$

Ψάχνοντας λοιπόν ποια είναι η ελάχιστη τιμή της πολύ μικρής γωνίας πρόσπτωσης  $\theta_c$  για την οποία η ακτινοβολία εισχωρεί στο υλικό, βάζοντας στην προηγούμενη εξίσωση  $n_1 = 1$  και  $n_2 = 1 - \delta_N$  έχουμε ότι:

$$\cos \theta_c = 1 - \delta_N \Rightarrow 1 - \frac{1}{2} \theta_c^2 \approx 1 - \delta_N \Rightarrow \theta_c \approx \sqrt{2\delta_N}$$

Όπως φαίνεται η κρίσιμη γωνία ολικής ανάκλασης εξαρτάται από το άθροισμα των πυκνοτήτων σκεδαστών όλων των στρωμάτων του δείγματος.

Όσον αφορά την ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας ενός δείγματος που αποτελείται από  $\nu$  τον αριθμό στρώματα με τελευταίο το υπόστρωμα και πρώτο τον αέρα, έχουμε για την ανακλαστικότητα:

$$r_{\nu-1,\nu} = \frac{F_{\nu-1,\nu} + F_{\nu,\nu+1} \cdot e^{2ik_{z,\nu}d_\nu}}{1 + F_{\nu-1,\nu} \cdot F_{\nu,\nu+1} \cdot e^{2ik_{z,\nu}d_\nu}} \quad (2.21)$$

όπου το  $d_\nu$  είναι το πάχος του  $\nu$ -οστού στρώματος, ενώ τα  $F_{ij}$  και  $k_{z,i}$  δίνονται από τις σχέσεις:

$$F_{i,j} = \frac{k_{z,i} - k_{z,j}}{k_{z,i} + k_{z,j}} \quad k_{z,i} = \sqrt{k_{z,0}^2 - 4\pi \left(\frac{b}{V}\right)_i} = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta\right)^2 - 4\pi \left(\frac{b}{V}\right)_i}$$

όπου  $\theta$  η γωνία πρόσπτωσης και  $(b/V)_i$  οι πυκνότητες νετρονίων του κάθε στρώματος. Προχωρώντας την σχέση 2.21 στο εσωτερικό του δείγματος μπορεί σαν αναδρομική σχέση πια, να πάρει την ακόλουθη μορφή:

$$r_{\nu-2,\nu-1} = \frac{F_{\nu-2,\nu-1} + r_{\nu-1,\nu} \cdot e^{2ik_{z,\nu-1}d_{\nu-1}}}{1 + F_{\nu-2,\nu-1} \cdot r_{\nu-1,\nu} \cdot e^{2ik_{z,\nu-1}d_{\nu-1}}} \quad (2.22)$$

Τελικά η ανάκλαση ή καλύτερα η ανάκλαση Fresnel, από όλα τα στρώματα του δείγματος δίνεται από την πολύ απλή σχέση:

$$R_F(k) = r_{0,1} \cdot r_{0,1}^* \quad (2.23)$$

Όταν αναφέρεται η ανάκλαση Fresnel εννοείται ότι οι όλες διεπιφάνειες του δείγματος έχουν μηδενικό πάχος. Φυσικά στην πραγματικότητα η εικόνα είναι τελείως διαφορετική, ακόμη και στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού σε μία φυλλώδη δομή παράλληλα στην ελεύθερη επιφάνεια, υπάρχει πάντα καλά καθορισμένη διεπιφάνεια που το πάχος της σχετίζεται με την συμβατότητα των φάσεων της. Εάν υποθεθεί ότι η μεταβολή της πυκνότητας σκεδαστών μέσα στην διεπιφάνεια ακολουθεί μία γκαουσιανή συνάρτηση, τότε η μεταβολή αυτή δίνεται από την σχέση:

$$G(z) = \frac{d}{dz}(b/V) \cong \sum_{i=1}^{\nu} \frac{(b/V)_i - (b/V)_{i+1}}{\sqrt{2\pi} \langle \sigma_i^2 \rangle} \cdot e^{-\frac{(z-d_i)^2}{2\langle \sigma_i^2 \rangle}} \quad (2.24)$$

ενώ το πλάτος της διεπιφάνειας είναι:

$$\alpha_i = \sqrt{2\pi} \sigma_i$$

όπου  $\sigma_i$  είναι η απόκλιση της γκαουσιανής συνάρτησης. Συνυπολογίζοντας στην ανάκλαση Fresnel την διαφοροποίηση που της επιφέρει η ύπαρξη διεπιφανειών, η πραγματική ανάκλαση που προβλέπεται από τον

ηλεκτρομαγνητισμό και τις εξισώσεις του Maxwell για ένα δείγμα, υπακούει την εξίσωση:

$$\frac{R(k_{z,0})}{R_F(k_{z,0})} = \sum_{i=0}^{\nu} \frac{(b/V)_i - (b/V)_{i+1}}{(b/V)_0} \cdot e^{-2ikd_i} \cdot e^{(-2ikd_i d_{i+1} (\sigma_{i+1}^2))} \quad (2.25)$$

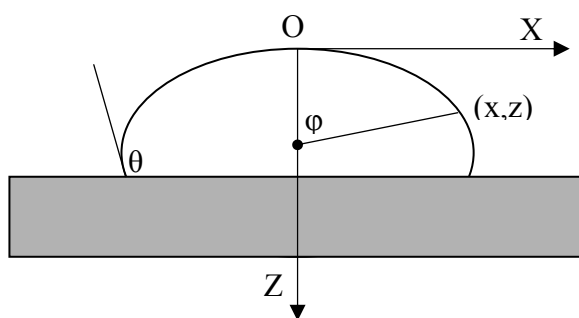
Οι εξισώσεις 2.22, 2.23 και 2.25 περιγράφονται από ένα πρόγραμμα FORTRAN και υποθέτοντας ένα προφίλ συγκέντρωσης κάθετα στην ελεύθερη επιφάνεια του δείγματος, υπολογίζεται θεωρητικά η ανάκλαση νετρονίων. Η ταυτοποίηση του σωστού προφίλ του δείγματος με την κατάλληλη συνάρτηση διεπιφάνειας προκύπτει από την προσαρμογή της θεωρητικής ανάκλασης στην πειραματικά μετρημένη.

## 2.4 Μέτρηση της Γωνίας Επαφής Καθήμενης Σταγόνας

Αυτή η πειραματική τεχνική ουσιαστικά είναι η ίδια με την μέθοδο της κρεμάμενης σταγόνας η οποία εάν αφηθεί να πέσει πάνω σε κάποιο υπόστρωμα, τότε το σχήμα της σταγόνας όπως και όταν αιωρήτο δίνει πληροφορίες για την επιφανειακή τάση  $\gamma_{LV}$  του υλικού.<sup>1,2</sup> Από την άλλη, ο βαθμός διαβροχής του υποστρώματος από το υλικό της σταγόνας, σχετίζεται με την γωνία επαφής  $\theta$  της σταγόνας με το υπόστρωμα όπως φαίνεται στο σχήμα 2.11. Η ισορροπία μεταξύ των δυνάμεων που ασκούνται σε μία καθήμενη σταγόνα περιγράφεται από την εξίσωση του Young:

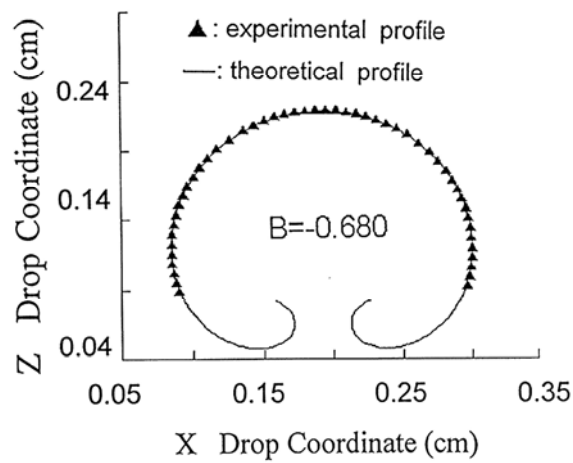
$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (2.26)$$

όπου  $\gamma_{SV}$  η επιφανειακή τάση του υλικού του υποστρώματος και  $\gamma_{SL}$  η διεπιφανειακή τάση μεταξύ υποστρώματος και σταγόνας.

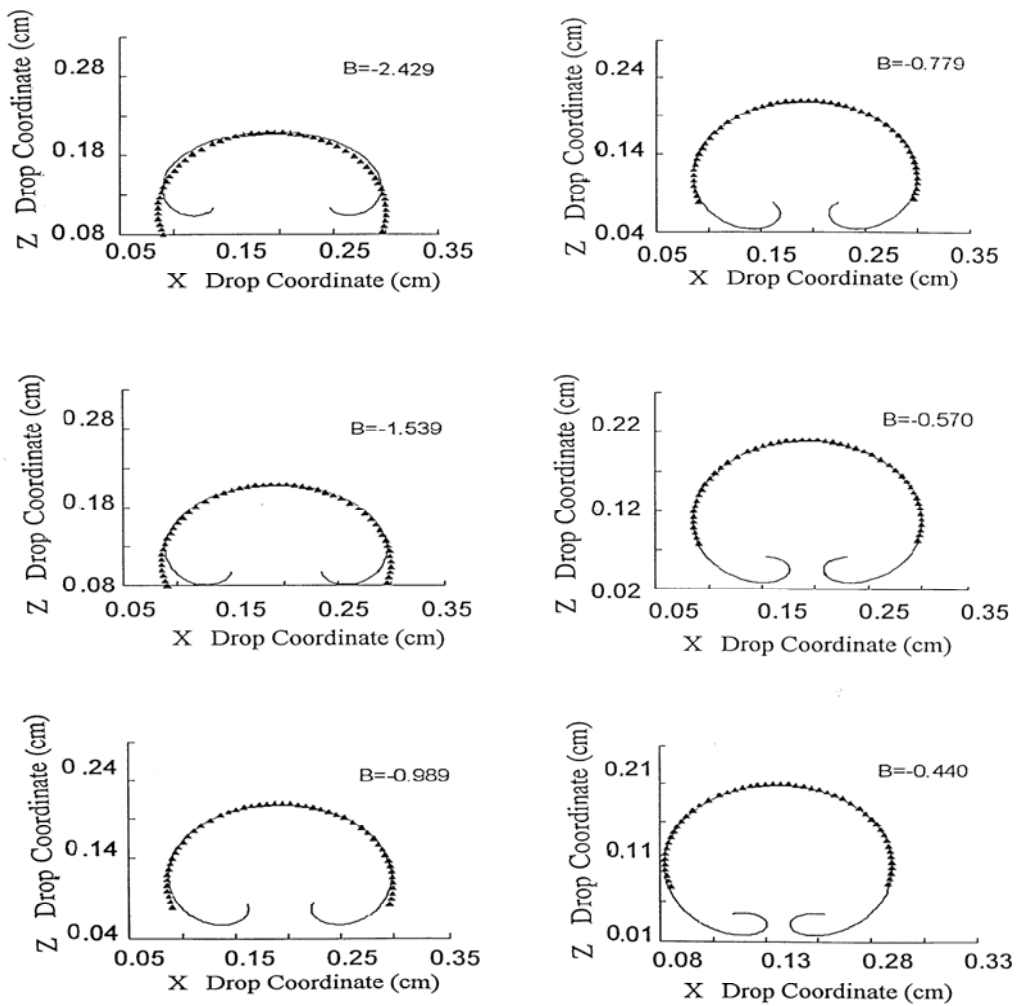


Σχήμα 2.11 Σχηματική αναπαράσταση καθήμενης σταγόνας

Το μεγάλο πλεονέκτημα της συγκεκριμένης πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ότι προσφέρει την δυνατότητα εκτός της μέτρησης της γωνίας επαφής σταγόνας μεταξύ και



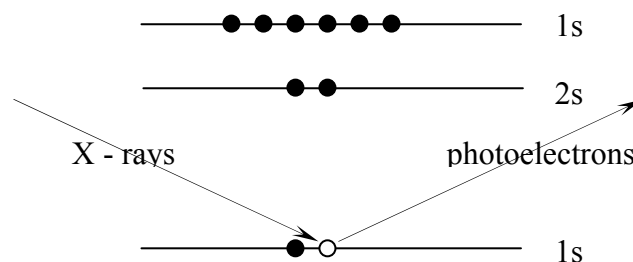
υποστρώματος, την ταυτόχρονη εξαγωγή της επιφανειακής τάσης του υλικού της σταγόνας. Η πειραματική διάταξη είναι αυτή που περιγράφηκε στην παράγραφο 2.1.1 ενώ η ανάλυση του προφίλ των σταγόνων περιγράφεται από την εξίσωση Bashforth-Adams με τον τρόπο που παρουσιάστηκε αναλυτικά στην παράγραφο 2.1.2. Στο σχήμα 2.12 εμφανίζεται το πειραματικό περίγραμμα μίας καθήμενης σταγόνας και τα κατάλληλα επιλεγμένα σημεία για την προσαρμογή με τις θεωρητικές καμπύλες, ενώ από κάτω παρουσιάζεται η προσαρμογή αυτή.



**Σχήμα 2.12** Περίγραμμα πειραματικής καθήμενης σταγόνας (συνεχής γραμμή) και επιλεγμένα σημεία (x), για σύγκριση και προσαρμογή με τις θεωρητικές καμπύλες για διάφορες τιμές της παραμέτρου σχήματος B.

## 2.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS)

Η πειραματική τεχνική της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X στηρίζεται στο γεγονός της δυνατότητας εξαγωγής δεσμικών ηλεκτρονίων από τα άτομα κοντά στην επιφάνεια του υλικού του δείγματος τα οποία στην συνέχεια θα δώσουν την πληροφορία του ατόμου που ανήκαν. Η ανίχνευση και η καταγραφή των κορυφών του εκπεμπόμενου φάσματος αποτελεί μία πλήρη εικόνα που χαρακτηρίζει τα άτομα των συστατικών του δείγματος που μελετάται. Η βασική διαδικασία στην οποία στηρίζεται η πειραματική τεχνική εμφανίζεται στο σχήμα 2.13.





**Σχήμα 2.13** Σχηματική αναπαράσταση της βασικής αρχής στην οποία στηρίζεται η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X.

Το διαστάσεων 10 mm x 10 mm δείγμα στερεώνεται σε ένα θερμικά μονωμένο υποδοχέα ο οποίος με μία ειδική διάταξη μπορεί να εισέρχεται από τον εξωτερικό χώρο της ατμόσφαιρας στον θάλαμο υπέρ-υψηλού κενού της διάταξης. Ο θάλαμος έχει δύο διαμερίσματα, αυτό της προετοιμασίας στο οποίο η πίεση είναι  $3 \times 10^{-9}$  mbar και αυτό της ανάλυσης που φτάνει σε πίεση  $5 \times 10^{-10}$  mbar. Το δεύτερο είναι εφοδιασμένο με ένα ημισφαιρικό αναλυτή SPECS LH-10 και ένα κανόνι δίδυμης ανόδου ακτίνων X. Η ακτινοβολία που δημιουργεί έχει ενέργεια 1253.6 eV και είναι η Kα γραμμή του Mg, ενώ ο αναλυτής έχει ενέργεια εισόδου 97 eV.

Το σήμα που αντιστοιχεί στις δεσμικές ενέργειες των ηλεκτρονίων 2p του θείου<sup>8</sup> και 1s του αζώτου που θα παρακολουθηθούν στα δικά μας πειράματα, έχουν κανονικοποιηθεί ως προς αυτό των ηλεκτρονίων 1s του άνθρακα (284.6 eV) λαμβάνοντας υπ' όψιν τις παραμέτρους ευαισθησίας για XPS κάθε ατόμου, οι οποίοι έχουν καταχωρηθεί και βρίσκονται σε κατάλληλους πίνακες στοιχειακών χαρακτηριστικών.<sup>9,10</sup>

## 2.6 Αναφορές και Σημειώσεις

1. S. H. Anastasiadis, *Ph.D. Dissertation*, Princeton University, Princeton, New York, **1988**.
2. S. H. Anastasiadis, J. K. Chen, J. T. Koberstein, A. F. Siegel, J. E. Sohn, J. A. Emerson, *J. Colloid Interface Sci.*, **1987**, 119, 55.
3. G. R. Strobl, *Acta Crystallogr. Sect A*, **1970**, A26, 367.
4. D. Rigdy, J. R. Roe, *Macromolecules*, **1984**, 17, 1778.
5. S. H. Anastasiadis, T. P. Russel, S. K. Satija. C. F. Majkrzak, *J. Chem. Phys. Rev. Lett.*, **1989**, 62, 1852.
6. S. H. Anastasiadis, T. P. Russel, S. K. Satija. C. F. Majkrzak, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 5677.
7. M. S. Kent, H. T. Lee, B. Farnoux, F. Rondelez, *Macromolecules*, **1992**, 25, 6240.
8. C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V Zeller, J. A. Taylor, R. M. Raymond, L. H. Gale, *Surf. Interface vol. A*, **1981**, 3, 211.
9. D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis vol. 1: Auger and XPS*, **1990**, J. Willey & Sons, U.K.

10. C. D. Wagner, L. E. Davis, D. Briggs, J. F. Moulder, *Handbook of XPS*, **1979**, Perkin – Elmer Corp., USA.

## Διεπιφανειακή τάση σε μίγματα πολυμερών παρουσία συσταδικών συμπολυμερών

### 3.1 Εισαγωγή

Η βελτίωση των πολυμερικών υλικών σε πολλές σημαντικές βιομηχανικές εφαρμογές επιτυγχάνεται με την ανάμιξη δύο ή περισσοτέρων συστατικών με συμπληρωματικές ιδιότητες. Με αυτό τον τρόπο αναπτύσσονται νέες οργανικές ύλες ευρείας χρήσης από ήδη διαθέσιμα συστατικά χαμηλού κόστους. Όταν όμως τα συστατικά αυτά είναι μη αναμίξιμα, τότε θα πρέπει να αντιμετωπιστεί τόσο το πρόβλημα του ελέγχου της μορφολογίας, όσο και αυτό της διεπιφανειακής συγκόλλησης μεταξύ των φάσεων, ούτως ώστε να προκύψει ένα βελτιστοποιημένο προϊόν. Η φασική δομή, (όπως π.χ. το μέγεθος των διασπαρμένων σωματιδίων), αλλά και η ισχύς συγκόλλησης ανάμεσα στις διαφορετικές φάσεις, σχετίζονται με την διεπιφανειακή ενέργεια και το εύρος της διεπιφάνειας μεταξύ των διαχωρισμένων περιοχών.

Κατάλληλα επιλεγμένα συσταδικά ή εμβολιασμένα συμπολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία σαν συμβατοποιητές σε πολυμερικά συστήματα.<sup>1,2</sup> Αυτό γίνεται εξ' αιτίας της διεπιφανειακής τους

ενεργότητας, δηλαδή της τάσης που έχουν να μεταναστεύουν εκλεκτικά στην διεπιφάνεια<sup>2-7</sup> ανάμεσα στα μακροφασικά διαχωρισμένα ομοπολυμερή, με την κάθε συστάδα τους εκτεινόμενη στην αντίστοιχη μικροπεριοχή.<sup>6,7</sup> Ο διαχωρισμός των συστάδων του συμπολυμερούς στην διεπιφάνεια, είναι υπεύθυνος για την σημαντική μείωση της διεπιφανειακής τάσης μεταξύ των μικροφάσεων<sup>8-12</sup> που απαρτίζουν το υλικό. Αυτό είναι άλλωστε που οδηγεί σε καλύτερο και πιο ομογενή διασκορπισμό κατά την διάρκεια της ανάμιξης,<sup>13-15</sup> εξασφαλίζει αξιοσημείωτη σταθερότητα ενάντια στον μακροσκοπικό διαχωρισμό,<sup>14</sup> βελτιώνει την διεπιφανειακή συγκόλληση<sup>16</sup> και τις μηχανικές ιδιότητες<sup>13,17</sup> δια μέσου της αύξησης<sup>18</sup> του πάχους της διεπιφάνειας μεταξύ των φάσεων. Οι στοιχειώδεις δομικές μονάδες των συμβατοποιητών μπορούν να είναι είτε χημικά ταυτόσημες με τις αντίστοιχες φάσεις,<sup>2-19</sup> είτε «ελκτικά διακείμενες» προς αυτές.<sup>20</sup>

Τα συμπολυμερή για να είναι ενεργά, θα πρέπει να είναι κατάλληλα εντοπισμένα στην διεπιφάνεια του μίγματος,<sup>2-7</sup> με τις συστάδες τους εκτεινόμενες στις αντίστοιχες φάσεις των ομοπολυμερών.<sup>6,7</sup> Δεδομένου του κόστους αυτών των συμπολυμερών, έχει μεγάλη σημασία η μεγιστοποίηση της ενεργότητας τους έτσι ώστε να είναι απαραίτητη όσο το δυνατόν μικρότερη ποσότητά τους.

Η άπωση μεταξύ των μη αρεσκόμενων στοιχειωδών δομικών μονάδων τόσο του συμπολυμερούς όσο και των δύο ομοπολυμερών οδηγεί στον εντοπισμό του πρώτου στην διεπιφάνεια των άλλων δύο. Συνεπώς, η τάση του συμπολυμερούς να μεταναστεύσει στην διεπιφάνεια εξαρτάται από το ισοζύγιο των παραμέτρων αλληλεπίδρασης  $\chi$  μεταξύ των ομοπολυμερών και των συστάδων του συμπολυμερούς.<sup>22</sup> Επίσης, η δραστηριότητα του συμπολυμερικού προσθέτου όσον αφορά την συμβατοποίηση, είναι συνάρτηση των μοριακών βαρών του συμπολυμερούς,<sup>23-26</sup> και των ομοπολυμερών. Στην διαδικασία της συμβατοποίησης<sup>21</sup> σημαντικό ρόλο παίζουν οι περιορισμοί στις διαμορφώσεις των αλυσίδων του συμπολυμερούς στην διεπιφάνεια. Οι παράγοντες που επηρεάζουν αυτές τις διαμορφώσεις, είναι η μακρομοριακή αρχιτεκτονική  $I$  και η σύσταση  $f$  του συμπολυμερούς.

Όλα τα παραπάνω βέβαια αφορούν την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, οπότε το σύστημα θα πρέπει να αφεθεί για κατάλληλο χρόνο ούτως ώστε να φτάσει σε αυτήν. Εν τούτοις, συχνά σε μια τυπική προετοιμασία μιγμάτων ομοπολυμερών / συμπολυμερών, όπου υπάρχει ελεγχόμενη διάχυση, ο μοριακός σχεδιασμός των προσθέτων που οδηγεί στην μεγιστοποίηση της ενεργότητας τους σε θερμοδυναμική ισορροπία, μπορεί να χρειάζεται κάποιες τροποποιήσεις. Επί πλέον, η εκ των προτέρων μίξη του προσθέτου με ένα από τα συστατικά του μίγματος ενδέχεται να οδηγήσει σε δημιουργία συμπολυμερικών μικυλίων μέσα στην μήτρα του ομοπολυμερούς.<sup>27</sup> Ποια είναι η επίδραση της ύπαρξης μικυλίων στον διεπιφανειακό διαχωρισμό των συμπολυμερών, είναι κάτι το οποίο δεν έχει εξεταστεί και αναλυθεί στο βαθμό που θα έπρεπε.<sup>3,24,26,28,29</sup>

Στο πρώτο μέρος αυτού του κεφαλαίου, θα παρουσιαστεί η επίδραση του μοριακού βάρους (MW) και της συγκέντρωσης ( $\phi_{\text{add}}$ ) συμμετρικών συμπολυμερικών προσθέτων στην διεπιφανειακή τάση, μεταξύ μη αναμίξιμων

ομοπολυμερών. Ενώ στο δεύτερο, η επίδραση της σύστασης  $f$  και της αρχιτεκτονικής  $l$  των προσθέτων, στην διεπιφανειακή τάση του παραπάνω συστήματος.

Η πειραματική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε είναι η μέτρηση επιφανειακής / διεπιφανειακής τάσης με την μέθοδο της κρεμάμενης σταγόνας.<sup>10,11,30,31</sup> Το σύστημα που μελετήθηκε είναι μίγμα πολυστυρενίου (PS) / πολυισοπρενίου (PI), παρουσία συσταδικών συμπολυμερών πολυστυρενίου – πολυισοπρενίου.

Η μείωση της διεπιφανειακής τάσης του παραπάνω συστήματος μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του συμπολυμερούς, έδωσε την γνωστή συμπεριφορά τασηενεργών προσθέτων, επιβεβαιώνοντας παλαιότερες μελέτες.<sup>8-12</sup> Αντίθετα, οι μετρήσεις της διεπιφανειακής τάσης, σαν συνάρτηση του μοριακού βάρους και της σύστασης του συμπολυμερούς, για σταθερή συγκέντρωση  $\varphi_{add}$ , παρουσίασαν διαφοροποιήσεις από τα έως τώρα γνωστά αποτελέσματα. Δηλαδή βρέθηκαν να ακολουθούν μη μονότονη συμπεριφορά συναρτήσει των παραπάνω παραμέτρων. Μια προσπάθεια κατανόησης αυτής της συμπεριφοράς γίνεται με την θεωρητική μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας με την υπόθεση ότι το συμπολυμερές μπορεί να είναι, είτε εντοπισμένο στην διεπιφάνεια, είτε ομογενώς κατανεμημένο στα ομοπολυμερή, είτε υπό μορφή μικυλίων στην μήτρα των ομοπολυμερών. Η ύπαρξη μικυλίων και η ενδεχόμενη διάλυσή τους με την αύξηση της θερμοκρασίας, ερευνάται περαιτέρω με πειράματα σκέδασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες.

## **3.2 Μελέτη της επίδρασης του μοριακού βάρους και της συγκέντρωσης δισυσταδικού συμπολυμερούς στην διεπιφανειακή τάση μιγμάτων ομοπολυμερών**

### **3.2.1 Εισαγωγή**

Η παρουσία γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών σε ένα μίγμα μη αναμίξιμων ομοπολυμερών έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της διεπιφανειακής τάσης και κατ' επέκταση την αύξηση της αναμιξιμότητάς<sup>1,2</sup> τους. Αυτό βέβαια υπό την προϋπόθεση ότι το συμπολυμερές μπορεί να φτάσει μέχρι την διεπιφάνεια που ορίζουν οι διαφορετικές φάσεις<sup>2,7</sup> του μίγματος. Όσον αφορά τον βαθμό συμβατοποίησης που μπορεί να επιτευχθεί σε ένα τέτοιο σύστημα, ο «χρυσός κανόνας» λέει ότι για συμμετρικά δισυσταδικά συμπολυμερή, όσο υψηλότερου μοριακού βάρους<sup>23-26</sup> μακρομόρια χρησιμοποιηθούν, τόσο μεγαλύτερη μείωση στην διεπιφανειακή τάση θα επιτευχθεί, φυσικά για δεδομένη συγκέντρωση συμπολυμερούς στο μίγμα. Όπως θα αναπτύξουμε κατά την διάρκεια αυτού του κεφαλαίου, πράγματι παρατηρήθηκε για χαμηλού μοριακού βάρους πρόσθετα, ότι η διεπιφανειακή τάση ελαττωνόταν με την αύξηση του MB του συμπολυμερούς. Όμως με την περαιτέρω αύξηση του μοριακού βάρους η συμπεριφορά αυτή αντιστράφηκε και η διεπιφανειακή τάση άρχισε να ανεβαίνει ξανά, βέβαια όσο κι αν αυξήθηκε, πάντοτε παρέμεινε χαμηλότερα από την τιμή που είχε, χωρίς την παρουσία του συμβατοποιητή. Μια προσπάθεια κατανόησης αυτής της συμπεριφοράς γίνεται με την μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας μιγμάτων ομοπολυμερών με μικρές ποσότητες συμπολυμερών. Για χαμηλού μοριακού βάρους συμπολυμερές, στην ισορροπία υπάρχουν αλυσίδες του είτε στην διεπιφάνεια είτε ομογενώς κατανεμημένες στα ομοπολυμερή (περίπτωση I).

Αυξάνοντας το MW του προσθέτου, οδηγούνται περισσότερες αλυσίδες του στην διεπιφάνεια ομοπολυμερούς / ομοπολυμερούς γι' αυτό και έχουμε περαιτέρω μείωση της διεπιφανειακής τάσης. Ωστόσο, όταν οι συνθήκες επιτρέψουν τον σχηματισμό μικυλίων (περίπτωση II), ένας μεγάλος αριθμός από τις αλυσίδες του συμπολυμερούς παγιδεύονται σε αυτά, με αποτέλεσμα παρά την υψηλή τους επιφανειακή δραστηριότητα, η μείωση της διεπιφανειακής τάσης που προκαλούν, είναι μικρότερη λόγω του περιορισμένου αριθμού τους στην διεπιφανειακή περιοχή. Αυτή η εικόνα επιβεβαιώνεται και από πειράματα σκέδασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες, όπου φαίνεται η ύπαρξη μικυλίων στην περίπτωση II και η απουσία τους στην περίπτωση I.

## **3.2.2 Πειραματικό Μέρος**

### **3.2.2.1 Υλικά**

Τα ομοπολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για αυτά τα πειράματα ήταν δύο πάρα πολύ κοινά ομοπολυμερή, το πολυστυρένιο και το πολυισοπρένιο. Το δεύτερο ήδη σε θερμοκρασία δωματίου είναι ρευστό κάτι που είναι πολύ βολικό για τα πειράματα μέτρησης της διεπιφανειακής τάσης με την μέθοδο της κρεμάμενης σταγόνας. Η μέθοδος αυτή όπως αναφέρθηκε στο δεύτερο κεφάλαιο απαιτεί το σύστημα που εξετάζεται να είναι σε ρευστή μορφή. Έτσι, η εκλογή της θερμοκρασίας των πειραμάτων θα επιλεγεί αποκλειστικά με βάση τα μοριακά χαρακτηριστικά του πολυστυρενίου και πιο συγκεκριμένα από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του. Για μοριακά βάρη λίγων χιλιάδων το ομοπολυμερές πολυστυρένιο έχει  $T_g$  λίγο πάνω από τους εκατό βαθμούς Κελσίου. Οπότε η θερμοκρασία που τελικά επελέγη ήταν  $140^\circ\text{C}$ , έτσι ώστε η δυναμική του συστήματος να μην είναι πολύ αργή.

Παρά την ρευστή μορφή του συστήματος, απαραίτητη προϋπόθεση ήταν η καλά διαχωρισμένη κατάσταση του μίγματος, δηλαδή στην επιλεγμένη θερμοκρασία το σύστημα να είναι στην περιοχή ισχυρού διαχωρισμού και μάλιστα η τιμή της διεπιφανειακής τάσης του καθαρού μίγματος να είναι όσο το δυνατόν υψηλότερη, ούτως ώστε να υπάρχει μία ευρεία περιοχή μεταξύ της αρχικής τιμής της διεπιφανειακής τάσης και της ομογενούς κατάστασης στην οποία η διεπιφανειακή τάση μηδενίζεται. Με βάση την θεωρία Flory – Huggins βρέθηκε από την βιβλιογραφία ότι οι παραπάνω προϋποθέσεις καλύπτονται και με το παραπάνω από πολυισοπρένιο και πολυστυρένιο μοριακού βάρους λίγων χιλιάδων.

Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα η προτίμηση στα χαμηλά μοριακά βάρη, συνδέεται με την όσο το δυνατόν γρηγορότερη δυναμική του συστήματος που μελετάται, αλλά και με κάποιες τεχνικές δυσκολίες που παρουσιάζουν τα ομοπολυμερή υψηλού μοριακού βάρους στις μετρήσεις διεπιφανειακής τάσης με την μέθοδο της κρεμάμενης σταγόνας. Από την άλλη μεριά, τα δύο ομοπολυμερή πρέπει να είναι ισχυρά διαχωρισμένα με σχετικά διαφορετικούς δείκτες διάθλασης για να είναι δυνατή η παρατήρηση της σταγόνας μέσα στο τήγμα.

Έτσι χρησιμοποιήθηκε πολυστυρένιο, PS με MB 9860, από την εταιρία Polymer Laboratories Ltd. και πολυισοπρένιο, PI μοριακού βάρους 4000. Το τελευταίο συντέθηκε με ανιονικό πολυμερισμό, σε μεγάλες ποσότητες από τους J.W. Mays και K. Hong. Όλα τα μοριακά χαρακτηριστικά των παραπάνω, καθώς και αυτά των συμπολυμερικών προσθέτων βρίσκονται στον πίνακα 3.1. Όπως φαίνεται σε αυτό τον πίνακα, χρησιμοποιήθηκε μία σειρά από συμμετρικά γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή SI που καλύπτουν ένα εύρος μοριακών βαρών, από συγκρίσιμο με τα ομοπολυμερή, έως και είκοσι φορές μεγαλύτερο. Από την άλλη επιλέχθηκε να είναι γραμμικά δισυσταδικά, που είναι η απλούστερη αρχιτεκτονική, ενώ για σύστασή η τιμή 0.5, δηλαδή συμμετρικά.

**Πίνακας 3.1** Μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν

Όνομα	$M_w$	$M_w/M_n$	$w_{PS}^a$	$N^b$	$f_{PS}^c$	Προ η- γούμενο όνομα	Αναφορά
<i>D-1</i>	12 400	1.05	0.44	140	0.41	SI-140	32
<i>D-2</i>	23 300	1.04	0.50	277	0.47	SI(12-12)	33
<i>D-3</i>	36 000	1.05	0.44	432	0.41	SI(16-20)	34
<i>D-4</i>	57 500	1.05	0.56	679	0.53	JG-4	35
<i>D-5</i>	96 000	1.08	0.62	1127	0.59	JG-1	35
<i>D-6</i>	108 200	1.05	0.52	1290	0.49		36
<i>D-7</i>	140 500	1.08	0.41	1694	0.38	JG-2	35
<i>D-8</i>	159 000	1.05	0.57	1876	0.54	SI-57	37
<i>D-9</i>	172 000	1.03	0.53	2042	0.50	SI-53	37
<i>PS</i>	9 860	1.05	1.00	112	1.00		
<i>PI</i>	4 000	1.06	0.00	81	0.00		

όπου:

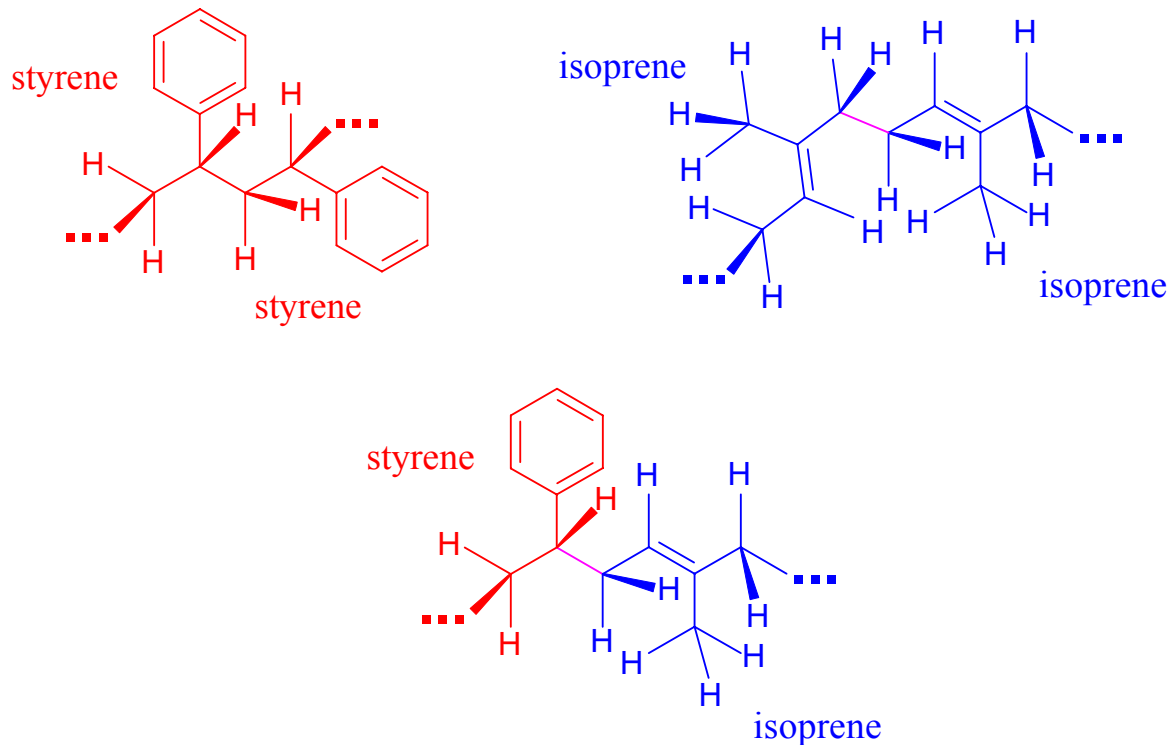
a: κατά βάρος κλάσμα πολυστυρενίου

b: βασισμένο στον μέσο στοιχείδη (segmental) όγκο



c: κλάσμα όγκου του πολυστυρενίου

Η συμβατοποίηση των ισχυρά διαχωρισμένων φάσεων επιδιώκεται με συμπολυμερή που διαθέτουν ταυτόσημες στοιχειώδης μονάδες με αυτές των ομοπολυμερών. Οι χημικοί τύποι των παραπάνω φαίνονται στο σχήμα 3.1



**Σχήμα 3.1** Οι συντακτικοί τύποι των ομοπολυμερών PS και PI καθώς και των συμπολυμερών PS-PI που χρησιμοποιήθηκαν.

Η σύνθεσή τους έγινε σε θερμοκρασία δωματίου μέσα σε γυάλινες συσκευές, στις οποίες τα αντιδραστήρια βρίσκονται υπό κενό. Ως εκκινητής για την αντίδραση του πολυμερισμού χρησιμοποιήθηκε *sec*-BuLi, ενώ για την υψηλής καθαρότητας προϊόντα απαιτούνται ειδικές μέθοδοι καθαρισμού. Η σύνθεση ξεκίνησε από τις συστάδες του πολυστυρενίου και κατόπιν έγινε προσθήκη μονομερών πολυισοπρενίου. Το τελικό στάδιο της διαδικασίας ήταν η κλασματοποίηση του συμπολυμερούς και ο χαρακτηρισμός του.

### 3.2.2.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Όπως σε μία τυπική βιομηχανική διαδικασία έτσι κι εδώ, τα πρόσθετα συμβατοποίησης προστέθηκαν σε ένα από τα ομοπολυμερή και μάλιστα σε αυτό που χρησιμοποιείται σε μικρότερες ποσότητες. Ο λόγος είναι προφανής

και έχει σχέση με την ελαχιστοποίηση του κόστους, επιζητώντας πάντα το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα. Ένα κρίσιμο σημείο της προετοιμασίας, είναι η εξασφάλιση του ομογενούς διασκορπισμού του συμπολυμερούς στην εκάστοτε μήτρα του ομοπολυμερούς. Αυτό γίνεται με διάλυση του συμβατοποιητή σε ένα καλό διαλύτη και για τις δύο του συστάδες. Ο διαλύτης που επιλέχθηκε ήταν το τολουόλιο. Με κατάλληλη ανάδευση του διαλύματος για μερικές ώρες, ομογενοποιείται και εν συνεχεία προστίθεται το ομοπολυμερές. Μία εκ νέου προσπάθεια ομογενοποίησης ήταν απαραίτητη.

Το επόμενο στάδιο είναι η προοδευτική απομάκρυνση του διαλύτη και η δημιουργία του καθαρού μίγματος. Η διαδικασία αυτή έγινε με τοποθέτηση του δείγματος που αρχικά ήταν σε μορφή διαλύματος, σε φούρνο με προοδευτική μείωση της πίεσης μέχρι να φτάσει σε συνθήκες κενού. Τότε ξεκίνησε η σταδιακή θέρμανσή του μέχρι η θερμοκρασία να φτάσει τους 150 °C. Σε αυτές τις συνθήκες κατέληξε σε τήγμα. Πριν από κάθε βήμα το δείγμα ζυγιζόταν για να παρακολουθείται η πορεία της απομάκρυνσης του διαλύτη ώστε να φτάσει στην πλήρη απουσία του. Εδώ θα πρέπει να αναφερθεί ότι το σημείο ζέσεως του τολουολίου είναι 110 °C υπό ατμοσφαιρική πίεση, ενώ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του συγκεκριμένου μοριακού βάρους PS είναι γύρω στους 90 °C.

### 3.2.2.3 Μετρήσεις Διεπιφανειακής Τάσης (ITM)

Η μέτρηση της διεπιφανειακής τάσης ανάμεσα στις δύο διαφορετικές φάσεις, με ή χωρίς την παρουσία συμβατοποιητή, έγινε με την μέθοδο της κρεμάμενης σταγόνας. Μία τεχνική που βασίζεται στην ανάλυση του περιγράμματος<sup>10,30</sup> σταγόνων με αξονική συμμετρία ενός ρευστού μέσα σε ένα άλλο. Λεπτομερής αναφορά στην τεχνική και τον τρόπο ανάλυσης, έγινε στην παράγραφο 2.1.

Για λόγους που έχουν να κάνουν με τις πυκνότητες των υλικών που μελετήθηκαν, σταγόνες έγιναν με πολυστυρένιο ενώ μήτρα ήταν το πολυισοπρένιο. Τα δισυσταδικά συμπολυμερή, όπως είναι και η πάγια πρακτική στην βιομηχανία, τοποθετήθηκαν στην φάση που βρίσκεται σε μικρότερη αναλογία, δηλαδή το πολυστυρένιο. Βέβαια, στην περίπτωση των συμμετρικών γραμμικών συμπολυμερών, η επίδραση στην διεπιφανειακή τάση σε θερμοδυναμική ισορροπία, αναμένεται να είναι ανεξάρτητη από το που αρχικά τοποθετήθηκε ο συμβατοποιητής,<sup>11,12</sup> δηλαδή στο πολυστυρένιο, στο πολυισοπρένιο ή και στα δύο. Για να ελεγχθεί αυτό το προσδοκώμενο αποτέλεσμα, σε ένα από τα συστήματα που μετρήθηκαν, το πρόσθετο τοποθετήθηκε στο ένα ομοπολυμερές, έπειτα στο άλλο και τέλος από μισό στο καθένα.

Λόγω του υψηλού ιξώδους και της θερμοκρασίας υάλωσης του πολυστυρενίου η μελέτη έγινε σε θερμοκρασία 140 °C ούτως ώστε να υπάρχει επαρκής ευκινησία των αλυσίδων. Προκειμένου να αποφευχθεί η καταστροφή των δειγμάτων οι μετρήσεις έγιναν σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου.

Φωτογραφίες του συστήματος ελήφθησαν<sup>39</sup> κάθε 10 λεπτά για μακρύ χρονικό διάστημα ώστε να ταυτοποιηθεί η κατάσταση υδροδυναμικής και θερμοδυναμικής ισορροπίας από την οποία θα προκύψει η τιμή της διεπιφανειακής τάσης.<sup>30</sup>

Το γινόμενο της παραμέτρου που προκύπτει από την ανάλυση του περιγράμματος των σταγόνων επί τη διαφορά πυκνότητας των δύο φάσεων, προσδιορίζει την πειραματική τιμή της διεπιφανειακής τάσης. Οι πυκνότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τα δύο ομοπολυμερή, βρέθηκαν από την βιβλιογραφία. Για το πολυστυρένιο<sup>40</sup>:

$$\frac{1}{\rho_{PS}} = 0.9199 + 5.098 \cdot 10^{-4}(T - 273) + 2.354 \cdot 10^{-7}(T - 273)^2 + \frac{32.46 + 0.1017(T - 273)}{M_{w,PS}} \quad (3.1)$$

όπου  $\rho_{PS}$  η πυκνότητα του PS σε  $\text{gr}/\text{cm}^3$ ,  $T$  η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin και  $M_{w,PS}$  το κατά βάρος μέσο μοριακό βάρος του πολυστυρενίου. Με παρόμοιο τρόπο για το πολυισοπρένιο<sup>41</sup> έχουμε:

$$\frac{1}{\rho_{PI}} = 1.0771 + 7.22 \cdot 10^{-4}(T - 273) + 2.346 \cdot 10^{-7}(T - 273)^2 \quad (3.2)$$

Καθώς η παρουσία του συμπολυμερούς πάντα ήταν σε μικρή ποσότητα (μικρότερη ή ίση του 4%), μπορεί να θεωρηθεί ότι δεν αλλάζει σημαντικά την διαφορά πυκνότητας κατά μήκος του περιγράμματος. Σημειωτέον, ότι η ακρίβεια στην τιμή της διεπιφανειακής τάσης, είναι ευθέως ανάλογη με την ακρίβεια της διαφοράς πυκνότητας  $\Delta\rho$  μεταξύ των ομοπολυμερών. Η τιμή που υπολογίσθηκε για το  $\Delta\rho$  με βάση τις παραπάνω σχέσεις ήταν  $0.1539 \text{ gr}/\text{cm}^3$ .

### 3.2.2.4 Μετρήσεις Σκέδασης Ακτίνων-X σε Μικρές Γωνίες (SAXS)

Μία μέθοδος με την οποία μπορούμε να ελέγξουμε τον διάλυση των συμπολυμερών στην μήτρα του ομοπολυμερούς, είναι η σκέδαση ακτίνων-X. Λόγω του μεγάλου μεγέθους των δομών των μακρομορίων, η ενδεχόμενη σκεδαζόμενη ακτινοβολία θα παρουσιαστεί σε μικρά διανύσματα σκέδασης, δηλαδή σε μικρές γωνίες.

Οι μετρήσεις έγιναν σε μίγματα συμπολυμερών με πολυισοπρένιο, με σκοπό να διαπιστωθεί σε τι κατάσταση βρίσκεται το SI στην μήτρα του ομοπολυμερούς. Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, η επίδραση στην διεπιφανειακή τάση, συμμετρικών γραμμικών δυσσταδικών συμπολυμερών, είναι ανεξάρτητη από το σε ποια φάση αρχικά προστέθηκε ο συμβατοποιητής. Μολονότι στην περίπτωση των μετρήσεων διεπιφανειακής τάσης, επιλέχθηκε το συμπολυμερές να τοποθετηθεί στην φάση του PS, στα πειράματα σκέδασης ακτίνων-X τοποθετήθηκε στο PI. Γνωρίζοντας ότι η υαλώδης μορφή ενός

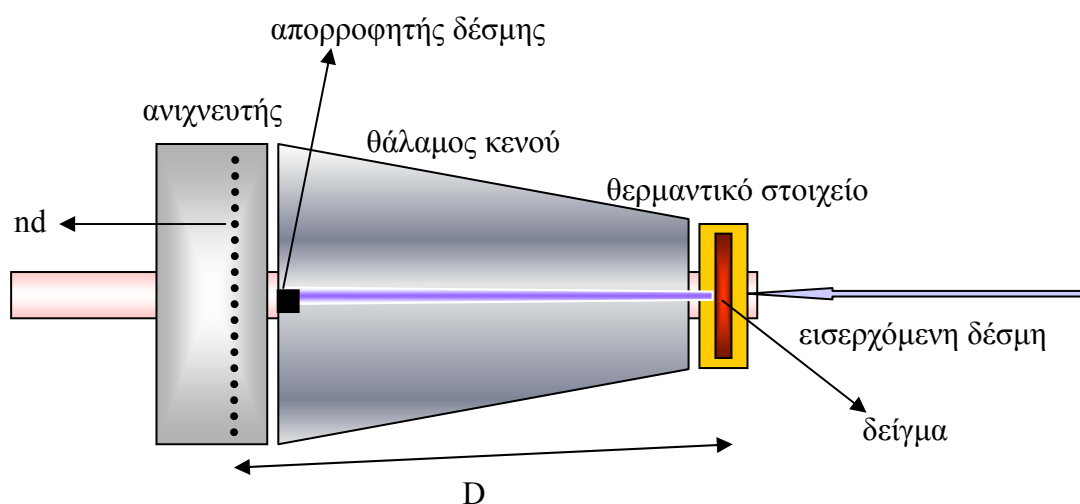
υλικού όπως είναι το πολυστυρένιο, δίνει σκέδαση σε μικρές γωνίες, αποφεύχθηκε η χρησιμοποίησή του σαν μήτρα, για να υπάρχει όσο το δυνατόν χαμηλότερο σήμα υποβάθρου στις μετρήσεις μας ακόμη και σε μικρές θερμοκρασίες.

Η διάταξη μέτρησης, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2 και περιγράφηκε στην παράγραφο (2.4), καθορίζει το ελάχιστο διάνυσμα σκέδασης  $q_{\min}$  που μπορεί να μετρηθεί και το οποίο δίνεται από την σχέση:

$$q_{\min} = \frac{4\pi}{\lambda} \frac{n_{\min} d}{2\sqrt{(n_{\min} d)^2 + D^2}} \quad (3.3)$$

όπου το πρώτο κανάλι, δηλαδή το ελάχιστο που δεν έχει παρεμβολές από τον απορροφητή δέσμης, ήταν το  $n_{\min}=11$ , ενώ η απόσταση δείγματος ανιχνευτή ήταν  $D=280$  mm. Έτσι το ελάχιστο διάνυσμα σκέδασης που είχαμε ήταν το  $q = 0.012 \text{ \AA}^{-1}$

Η διόρθωση υποβάθρου στις μετρήσεις, έγινε με αφαίρεση από την ολική σκεδαζόμενη ένταση, αυτής που προέρχεται από τις διακυμάνσεις στην πυκνότητα του καθαρού πολυισοπρενίου, συνυπολογίζοντας το ποσοστό με το οποίο συμμετέχει στο κάθε δείγμα. Ο γενικότερος τρόπος ανάλυσης που ακολουθήθηκε ήταν αυτός που περιγράφεται από τον Roe και τους συνεργάτες του,<sup>43</sup> για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών σε μικύλια συμπολυμερών. Εν τούτοις, το μέγεθος των μικυλίων που παρατηρήθηκαν, ήταν πολύ μεγάλο για τα διανύσματα σκέδασης που μπορούσαν να μετρηθούν στην συγκεκριμένη πειραματική διάταξη. Έτσι περιοριστήκαμε σε συμπεράσματα για την ύπαρξη ή μη μικυλίων, χωρίς να μπορούν να δοθούν ποσοτικές πληροφορίες για το μέγεθός τους.

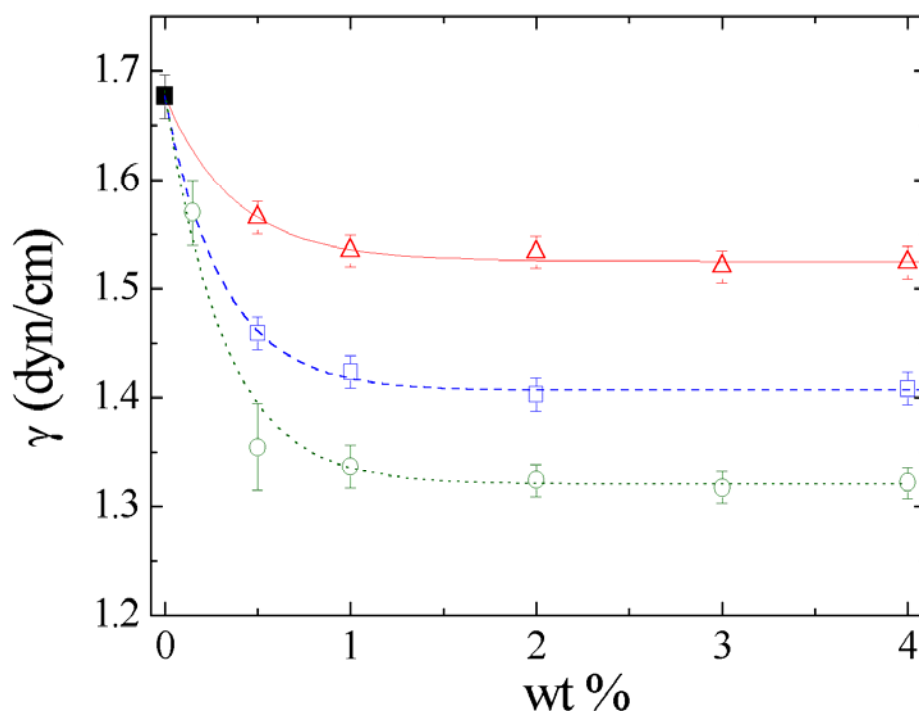


**Σχήμα 3.2** Πειραματική διάταξη σκέδασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες, η οποία χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των παραπάνω μετρήσεων.

### 3.2.2.5 Αποτελέσματα

Αρχικά, μελετήθηκε η εξάρτηση της διεπιφανειακής τάσης σε ένα σύστημα PS/PI/SI από την συγκέντρωση του συμπολυμερούς, σε θερμοκρασία 140°C. Στο διάγραμμα 3.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, για τρία συμπολυμερή με διαφορετικό μοριακό βάρος. Η συγκέντρωση του συμπολυμερούς εκφράζεται σαν το επί τοις εκατό βάρος του, προς αυτό της μήτρας του ομοπολυμερούς. Στις συγκεκριμένες μετρήσεις, για λόγους που εξηγήθηκαν παραπάνω, σαν σταγόνα χρησιμοποιήθηκε το πολυστυρένιο. Με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων συμπολυμερούς στο μίγμα, παρουσιάζεται ραγδαία μείωση στην διεπιφανειακή τάση, κάτι που θυμίζει τον αναμενόμενο άλλωστε τασηενεργό χαρακτήρα των συμπολυμερών. Η διεπιφανειακή τάση πέφτει, καθώς όλο και περισσότερες αλυσίδες συμπολυμερούς εντοπίζονται στην διεπιφάνεια, μέχρι του σημείου κορεσμού της.

Όταν αυτό επιτευχθεί, η διεπιφανειακή τάση αποκτά σταθερή τιμή  $\gamma_{\text{sat}}$ . Τα αποτελέσματα αυτά, είναι σε συμφωνία με παλαιότερες μελέτες που έχουν γίνει, σε παρόμοια συστήματα.<sup>8-12</sup>



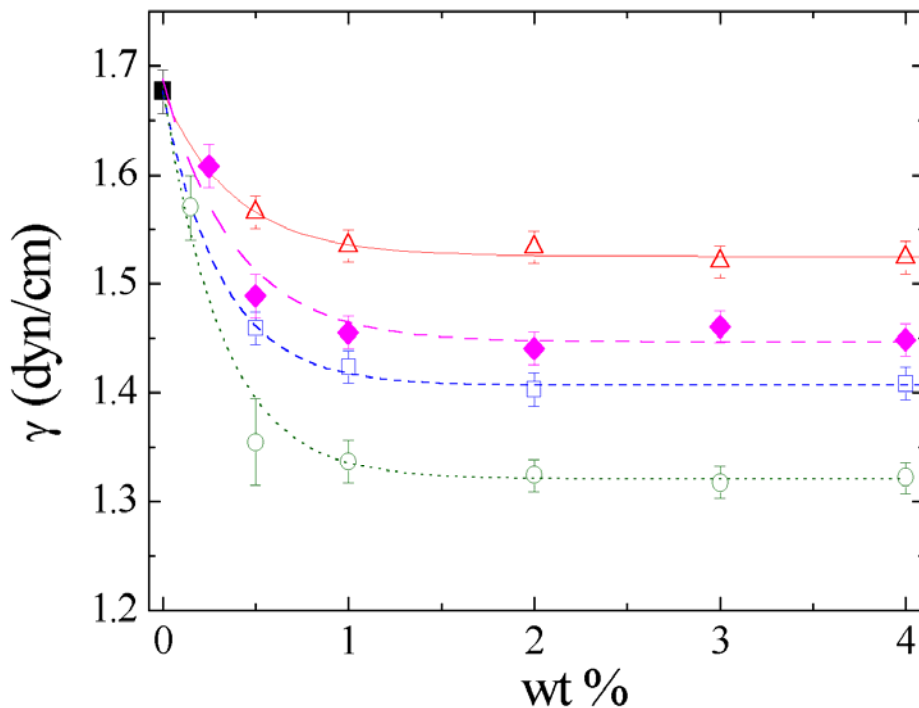
**Διάγραμμα 3.2** Διεπιφανειακή τάση σε συστήματα PS/PI/SI σε θερμοκρασία 140 °C, σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του συμπολυμερούς στην φάση του πολυστυρενίου. Αποτελέσματα για τρία SI (( $\Delta$ ):D-2, ( $\square$ ):D-4 και ( $\circ$ ):D-5) με διαφορετικό βαθμό πολυμερισμού N. Το μηδενικό σημείο συγκέντρωσης συμπολυμερών ( $\blacksquare$ ) αντιστοιχεί προφανώς στην απουσία του γι' αυτό και αποτελεί κοινή αφετηρία και για τα τρία συστήματα. Οι τέσσερις γραμμές προέκυψαν με προσαρμογή της εξίσωσης 3.4 στα πειραματικά αποτελέσματα του καθενός συστήματος.

Κάτι ακόμη που αξίζει να προσέξει κανείς στο διάγραμμα 3.2, είναι ότι οι τιμές κορεσμού της διεπιφανειακής τάσης  $\gamma_{sat}$  μειώνονται με την αύξηση του MB του συμπολυμερούς. Η εξάρτηση της  $\gamma$  από την συγκέντρωση, μπορεί να αναλυθεί χρησιμοποιώντας την εμπειρική εξίσωση 3.4 που έχει προταθεί από τους Tang και Huang<sup>15</sup> ενώ έχει χρησιμοποιηθεί και από τους Jorzik και Wolf,<sup>12</sup>

$$\gamma = (\gamma_0 - \gamma_{sat}) e^{-\frac{w_{add}}{w_{char}}} + \gamma_{sat} \quad (3.4)$$

όπου  $\gamma_0$  η διεπιφανειακή τάση υπό την απουσία συμβατοποιητή,  $w_{add}$  το κλάσμα βάρους του και  $w_{char}$  η συγκέντρωση για την οποία επιτυγχάνεται η τιμή  $1/e$  της τελικής μείωσης της διεπιφανειακής τάσης ( $\gamma_0 - \gamma_{sat}$ ).

Μελετώντας την συμπεριφορά, ενός μεγαλύτερου σε βαθμό πολυμερισμού συμπολυμερούς και συγκρίνοντάς το με τα προηγούμενα, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.3, προκύπτει κάτι μη αναμενόμενο. Παρ' ότι η συμπεριφορά του D-8 είναι παρόμοια με αυτή των υπολοίπων συμπολυμερών, η οριακή τιμή της διεπιφανειακής τάσης, είναι υψηλότερη από αυτή του D-5 παρά το γεγονός ότι είναι μεγαλύτερου μοριακού βάρους.



### Διάγραμμα 3.3

Η διεπιφανειακή τάση σε συστήματα PS/PI/SI SI σε θερμοκρασία 140 °C, σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του συμπολυμερούς στην φάση του πολυστυρενίου. Αποτελέσματα του διαγράμματος 3.1 για τρία SI (( $\Delta$ ):D-2, ( $\square$ ):D-4 και ( $\circ$ ):D-5), μαζί με ένα τέταρτο ( $\blacklozenge$ ):D-8 ακόμα μεγαλύτερου MB. Το μηδενικό σημείο συγκέντρωσης συμπολυμερών

( $\blacksquare$ ) αντιστοιχεί προφανώς στην απουσία του γι' αυτό και αποτελεί κοινή αφετηρία και για τα τρία συστήματα. Οι τέσσερις γραμμές προέκυψαν με προσαρμογή της εξίσωσης 3.4 στα πειραματικά αποτελέσματα του καθενός συστήματος.

Πριν σχολιασθεί περαιτέρω όμως αυτό το αποτέλεσμα, ας γυρίσουμε στην προσαρμογή των μετρήσεων του διαγράμματος 3.3 με την εξίσωση 3.4. Οι τιμές που προέκυψαν από αυτή την προσαρμογή για τα  $w_{char}$  και  $\gamma_{sat}$  βρίσκονται στον πίνακα 3.2, μαζί με τα πειραματικά σφάλματα των μετρήσεων  $\gamma_{sat}$  και τα

σφάλματα της προσαρμογής των τιμών του  $w_{char}$ . Όσον αφορά την εξάρτηση της τιμής της συγκέντρωσης  $w_{char}$  από το MB του συμπολυμερούς, που δείχνει το πόσο ραγδαία είναι η πτώση της διεπιφανειακής τάσης που δημιουργεί ο κάθε συμβατοποιητής στο μίγμα των ομοπολυμερών, θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι εκφράζει κατά κάποιο τρόπο την επιφανειοδραστικότητα των συμπολυμερών. Λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων για τις οποίες εμφανίζονται αυτές, δεν υπάρχουν αρκετές μετρήσεις για να εξαχθεί με ακρίβεια η πλήρης συμπεριφορά τους.

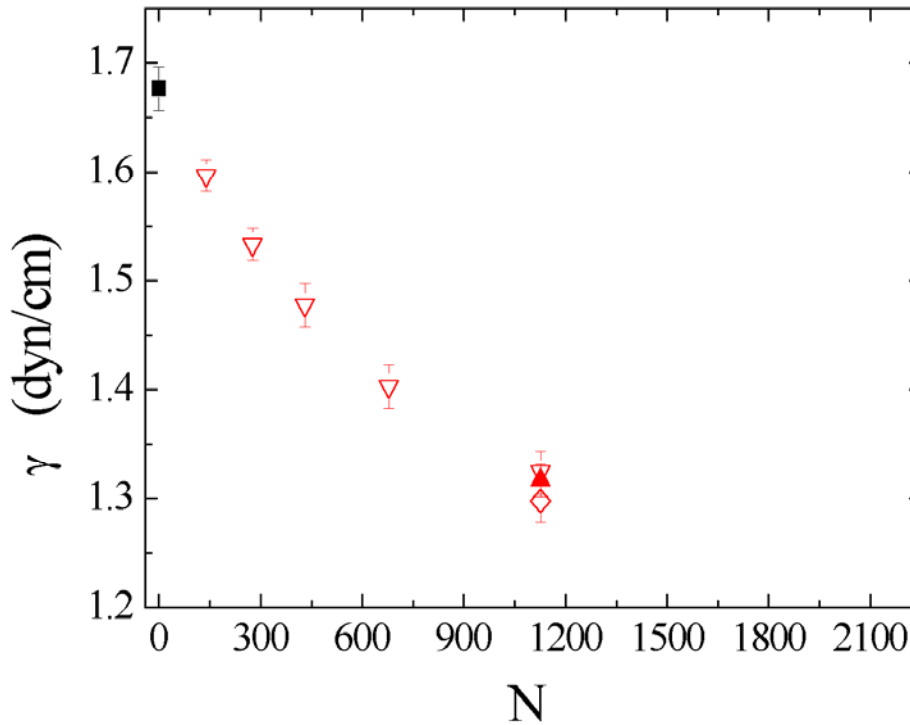
Με έναυσμα το αποτέλεσμα του διαγράμματος 3.3, ξεκίνησε μια προσπάθεια λεπτομερούς μελέτης της εξάρτησης της διεπιφανειακής τάσης από το MB του συμπολυμερούς που χρησιμοποιήθηκε σαν συμβατοποιητής. Έτσι επιλέχθηκε μία σειρά από συμμετρικά γραμμικά δισυσταδικά SI (πίνακας 3.1), όπου το καθένα αναμίχθηκε σε ποσοστό 2 wt% με ομοπολυμερές πολυστυρενίου. Η συγκέντρωση αυτή επιλέχθηκε διότι ενδιαφέρει η μελέτη της διεπιφανειακής τάσης σε κατάσταση κορεσμένης διεπιφάνειας και όπως φαίνεται από τις μετρήσεις στο διάγραμμα 3.3 σε συγκέντρωση 2%, όλα τα συστήματα έχουν πιάσει πλατώ.

**Πίνακας 3.2** Αποτελέσματα μετρήσεων διεπιφανειακής τάσης και προσαρμογής της εξίσωσης 3.4 με αυτά

<i>όνομα συμπολυμερούς</i>	<i><math>\gamma_{sat}</math> (dyn/cm)</i>	<i><math>w_{char}</math> %</i>
<b>D-2</b>	1.52 ± 0.015	0.39 ± 0.05
<b>D-4</b>	1.41 ± 0.020	0.31 ± 0.07
<b>D-5</b>	1.31 ± 0.020	0.30 ± 0.05
<b>D-8</b>	1.45 ± 0.025	0.39 ± 0.07

Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει στο διάγραμμα 3.4, σε θερμοκρασία 140 °C η διεπιφανειακή τάση  $\gamma_{sat}$ , για βαθμό πολυμερισμού έως N~1100, μειώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους ακολουθώντας μία σχεδόν γραμμική συμπεριφορά. Επιπλέον, για ένα από τα συμπολυμερή και πιο συγκεκριμένα το D-5, εξετάστηκε η περίπτωση της διάλυσης του συμβατοποιητή (2 wt%), στο πολυισοπρένιο, όπως επίσης και αυτή της προσθήκης 1 wt% στο PS και 1 wt% στο PI. Η πολύ καλή συμφωνία των τριών τιμών, αποδεικνύει ότι η επίδραση στην διεπιφανειακή τάση μιγμάτων ομοπολυμερών, από την παρουσία συμμετρικών γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών, είναι ανεξάρτητη, του που αρχικά τοποθετήθηκε ο συμβατοποιητής. Έτσι προκύπτει ότι η

διεπιφανειακή τάση ενός τέτοιου συστήματος εξαρτάται μόνο από την συγκέντρωση και το μοριακό βάρος του συμπολυμερούς.



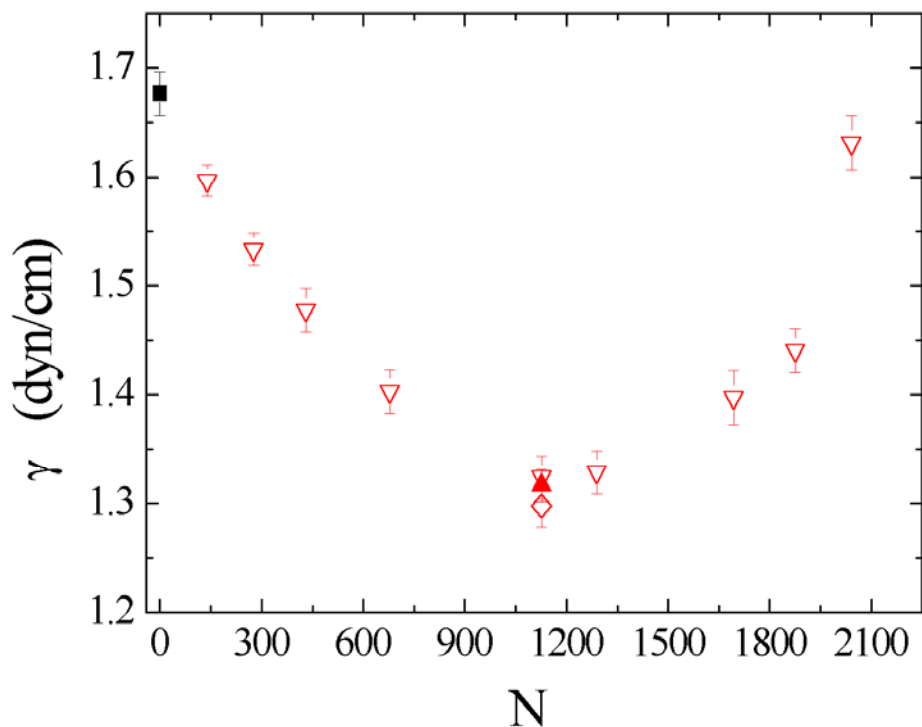
μίγματος (PS)/(PI) χωρίς την παρουσία συμπολυμερούς.

#### Διάγραμμα 3.4

Η διεπιφανειακή τάση σε συστήματα PS/PI/SI, σαν συνάρτηση του βαθμού πολυμερισμού του διαλυμένου συμπολυμερούς. Τα διαφορετικά σύμβολα αντιστοιχούν σε μίγματα όπου το συμπολυμερές έχει τοποθετηθεί σε διαφορετική φάση, (▽): (PS+SI)/(PI), (▲): (PI+SI)/(PS) και (◇): (PS+SI)/(PI+SI). Το σύμβολο (■) αντιστοιχεί στην διεπιφανειακή τάση του

Καθώς υπήρχε το αποτέλεσμα της μέτρησης του D-8, συνεχίστηκαν τα πειράματα με σκοπό να καλυφθεί μία ευρύτερη περιοχή μοριακών βαρών συμπολυμερών που θα ξεκινάει από MB παραπλήσιο με αυτό των ομοπολυμερών και θα εκτείνεται έως και σε είκοσι φορές μεγαλύτερο. Με την ολοκλήρωση της εικόνας, όπως αυτή φαίνεται στο διάγραμμα 3.5, είναι ξεκάθαρο ότι μετά από κάποια τιμή του N, η μείωση της  $\gamma$  ανατρέπεται και η διεπιφανειακή τάση αρχίζει να αυξάνει και πάλι. Βεβαίως, οι τιμές της είναι πάντοτε χαμηλότερες από αυτή, χωρίς την παρουσία συμπολυμερούς. Η αλλαγή στην συμπεριφορά της διεπιφανειακής τάσης με την αύξηση του MB του συμβατοποιητή, μπορεί να κατανοηθεί μόνο με την πιθανότητα σχηματισμού μικυλίων από το συμπολυμερές. Για μικρές τιμές του N οι αλυσίδες του είναι, είτε εντοπισμένες στην διεπιφάνεια των δύο ομοπολυμερών, είτε ομογενώς καταναμημένες σε αυτά. Αυξάνοντας το MB τους αυξάνει και η δραστηκότητα των αλυσίδων στην διεπιφάνεια, επομένως μειώνουν όλο και πιο πολύ την διεπιφανειακή τάση.





**Διάγραμμα 3.5**

Η διεπιφανειακή τάση σε συστήματα PS/PI/SI, σαν συνάρτηση του βαθμού πολυμερισμού του διαλυμένου συμπολυμερούς. Τα διαφορετικά σύμβολα αντιστοιχούν σε μίγματα όπου το συμπολυμερές έχει τοποθετηθεί σε διαφορετική φάση, (▽): (PS+SI)/(PI), (▲): (PI+SI)/(PS) και (◇): (PS+SI)/(PI+SI). Το σύμβολο (■) αντιστοιχεί στην διεπιφανειακή τάση του

μίγματος (PS)/(PI) χωρίς την παρουσία συμπολυμερούς.

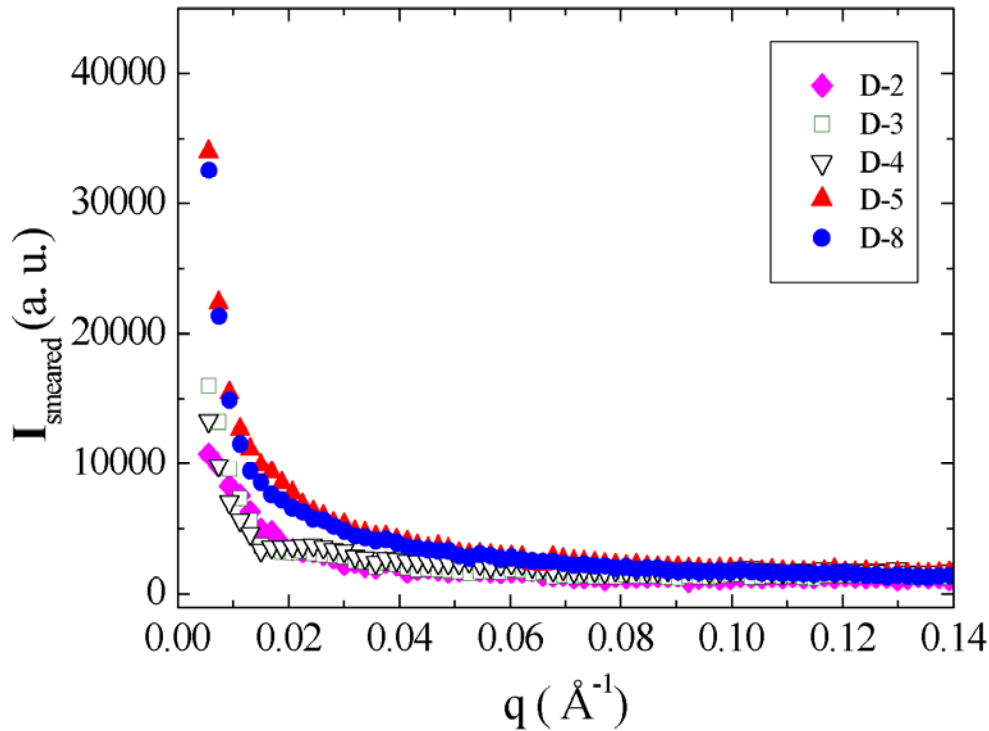
Θεωρητικές προσπάθειες<sup>23-26</sup> να περιγράψουν την θερμοδυναμική ισορροπία σε τέτοιου είδους συστήματα, υποθέτουν ακριβώς την κατάσταση που μόλις αναφέρθηκε χωρίς να εξετάζουν την περίπτωση σχηματισμού μικυλίων, κι έτσι προβλέπουν μονότονη μείωση της διεπιφανειακής με την αύξηση του MB του συμπολυμερούς.

Όπως θα παρουσιαστεί αναλυτικά στην επόμενη παράγραφο, ακόμη κι εάν γίνουν οι υπολογισμοί για την θερμοδυναμική ισορροπία σε ένα μίγμα ομοπολυμερούς, με μικρές ποσότητες συμπολυμερούς, λαμβάνοντας υπ' όψιν το ενδεχόμενο παρουσίας μικυλίων, τότε για μικρές τιμές του N η ισορροπία είναι αυτή που γνωρίζουμε, αφού τα μικύλια έχουν υψηλότερη ενέργεια και συνεπώς για μικρού μοριακού βάρους συμπολυμερή SI, δεν είναι σταθερά. Αντίθετα, για υψηλότερες τιμές του N, οι αλυσίδες του συμπολυμερούς στην διεπιφάνεια είναι σε ισορροπία με αυτές που βρίσκονται στα μικύλια και τις λίγες που είναι ομογενώς καταναμημένες στα ομοπολυμερή. Όπως είναι φανερό οι αλυσίδες που μπορούν πια να πάνε στην διεπιφάνεια είναι πολύ λιγότερες από τον συνολικό αριθμό τους, κι έτσι η αποτελεσματικότητά τους ως συμβατοποιητές παρουσιάζεται αρκετά περιορισμένη. Με σκοπό να επιβεβαιωθεί ότι η ύπαρξη ή η απουσία μικυλίων, είναι ο λόγος της μη μονότονης συμπεριφοράς της διεπιφανειακής τάσης, έγινε μία σειρά

μετρήσεων σκέδασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες σε μίγματα ομοπολυμερούς (PI) / συμπολυμερούς (SI), για συγκέντρωση 2 wt%, σαν συνάρτηση του μοριακού βάρους του SI και της θερμοκρασίας. Ο λόγος για τον οποίο αυτή την φορά επιλέχθηκε για μήτρα το πολυισοπρένιο, εξηγήθηκε λεπτομερώς σε προηγούμενη παράγραφο.

### Διάγραμμα 3.6

Ένταση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ακτίνων-X για δέσμη σε μορφή σχισμής, από μίγματα 2 wt% SI/PI, για την σειρά των SI που



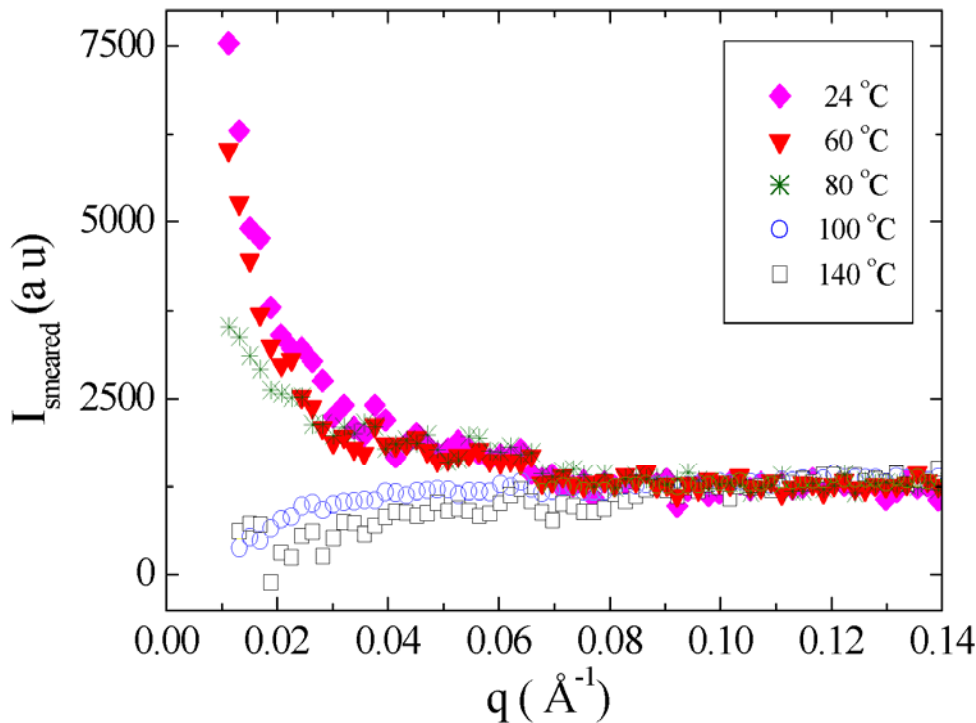
χρησιμοποιήθηκαν στις μετρήσεις επιφανειακής τάσης ((♦):D-2, (□):D-3, (▽):D-4, (▲):D-5 και (⊙):D-8) σε θερμοκρασία δωματίου (T=24°C). Οι εντάσεις που παρουσιάζονται προκύπτουν μετά την αφαίρεση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από την μήτρα του πολυισοπρενίου, δηλαδή  $I(2\%SI+98\%PI) - 0.98 I(PI)$ .

Επιλέχθηκαν πέντε συμπολυμερή τα οποία καλύπτουν όλο το εύρος της περιοχής μοριακών βαρών που μελετήθηκε. Στο διάγραμμα 3.6 παρουσιάζεται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας με γεωμετρία σχισμής (smeared intensity) σαν συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης q, για αυτά τα πέντε μίγματα σε θερμοκρασία δωματίου (T=24 °C). Σημειώνεται ότι η σκέδαση από το πολυισοπρένιο σε ίδιες ακριβώς συνθήκες, έχει ήδη αφαιρεθεί από αυτή του μίγματος, έτσι ώστε να διορθωθεί η μέτρηση από τις διακυμάνσεις πυκνότητας λόγω θέρμανσης, που ενδεχομένως να υπάρχουν στο δείγμα. Επομένως η σκέδαση που προκύπτει, συνδέεται αποκλειστικά πλέον με διακυμάνσεις συγκέντρωσης, δηλαδή υπάρχει αδιάλυτη φάση στην μήτρα, κάτι που ήταν αναμενόμενο σε μια τέτοια χαμηλή θερμοκρασία. Βέβαια θα πρέπει να

επισημανθεί ότι η θερμοκρασία που ενδιαφέρει, είναι οι 140 °C, δηλαδή η θερμοκρασία που έγιναν οι μετρήσεις διεπιφανειακής τάσης.

### Διάγραμμα 3.7

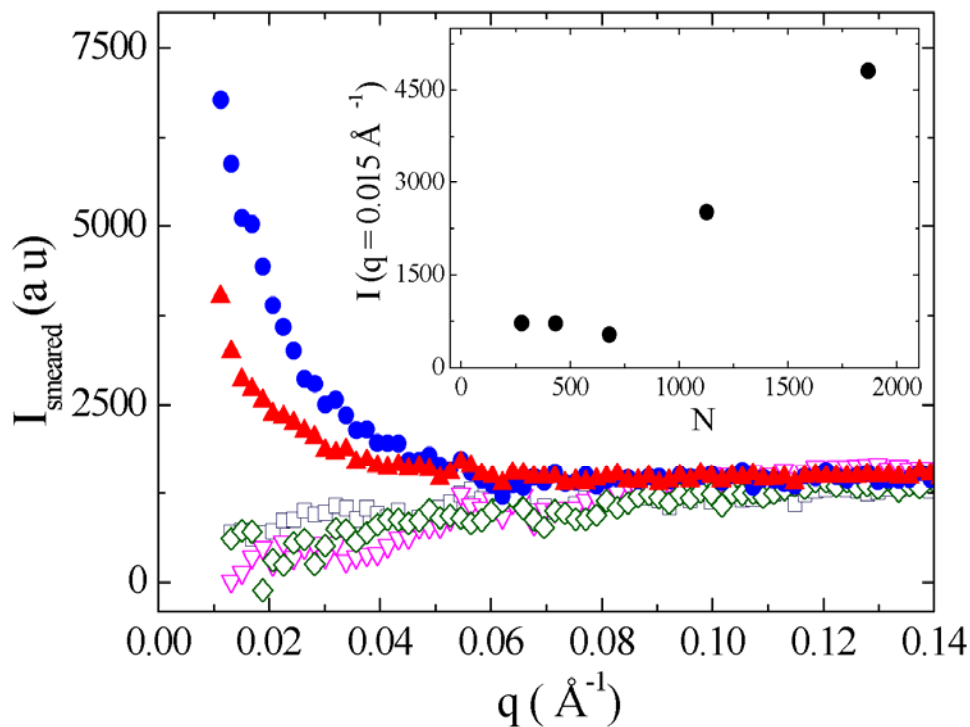
Ένταση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ακτίνων-X σε μικρές γωνίες για δέσμη σε μορφή σχισμής, από το συμπολυμερές μίγματος 2 wt% D-2 / PI, σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες ((♦):24°C, (▼):60°C, (⊠):80°C, (○):100°C και (□):140 °C). Οι εντάσεις που παρουσιάζονται προκύπτουν μετά την αφαίρεση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από την μήτρα του



πολυισοπρενίου, δηλαδή  $I(2\%SI+98\%PI) - 0.98 I(PI)$ .

Κάτι που θα ήταν χρήσιμο για μία πληρέστερη εικόνα της κατάστασης, είναι να μελετηθεί το πώς αλλάζει η σκέδαση με την θερμοκρασία στο μίγμα, δηλαδή εάν μπορεί να παρατηρηθεί το πέρασμα από τον διαχωρισμό στην ομογενή κατάσταση Στο διάγραμμα 3.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για το μίγμα 2wt% D-2 / PI, σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες. Είναι φανερό ότι η κατάσταση του μίγματος από θερμοκρασία σε θερμοκρασία αλλάζει. Φαίνεται μία σταδιακή πτώση της σκεδαζόμενης έντασης από το μίγμα, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία του, ενώ για θερμοκρασίες πάνω από 100 °C, υπάρχει πλήρης διάλυση των μικυλίων με αποτέλεσμα τον σχεδόν μηδενισμό της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε μικρά q. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάστηκε σε όλα τα δείγματα, βέβαια με την θερμοκρασία διάλυσης να ποικίλει από συμπολυμερές σε συμπολυμερές. Με τέτοιου είδους πειράματα μπορεί κανείς να μελετήσει την κρίσιμη συγκέντρωση σχηματισμού μικυλίων (CMC) ενός μίγματος και πώς αυτή εξαρτάται από τα MB, την σύσταση, την αρχιτεκτονική των συστατικών του και την θερμοκρασία. Σε αυτή την εργασία όμως το αντικείμενο δεν είναι αυτό, απλά εδώ μας ενδιαφέρει να

επιχειρηματολογήσουμε για το ποια είναι τα αίτια της συμπεριφοράς της  $\gamma$ , στα συστήματα που μελετήθηκαν. Έτσι θα συνεχίσουμε την παρουσίαση με τα αποτελέσματα των μετρήσεων σκέδασης για τα δείγματα που προαναφέρθηκαν, σε θερμοκρασία 140 °C, στο διάγραμμα 3.8 που ακολουθεί.



**Διάγραμμα 3.8** Ένταση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σχισμής ακτίνων-X για δέσμη σε μορφή σχισμής, από το μίγμα 2 wt% D-2 / PI, για διάφορα SI (( $\diamond$ ):D-2, ( $\square$ ):D-3, ( $\nabla$ ):D-4, ( $\blacktriangle$ ):D-5 και ( $\odot$ ):D-8) σε θερμοκρασία 140°C. Οι εντάσεις που παρουσιάζονται προκύπτουν μετά την αφαίρεση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από την μήτρα του πολυισοπρενίου, δηλαδή  $I(2\%SI+98\%PI) - 0.98 I(PI)$ . Στο ένθετο, παρουσιάζεται η σκέδαση καθενός από τα δείγματα, για ένα συγκεκριμένο διάνυσμα σκέδασης ( $q = 0.015 \text{ \AA}^{-1}$ ). Με τέτοιου είδους διαγράμματα στην βιβλιογραφία καθορίζονται πειραματικά οι συνθήκες σχηματισμού μικυλίων σε μίγματα πολυμερών.

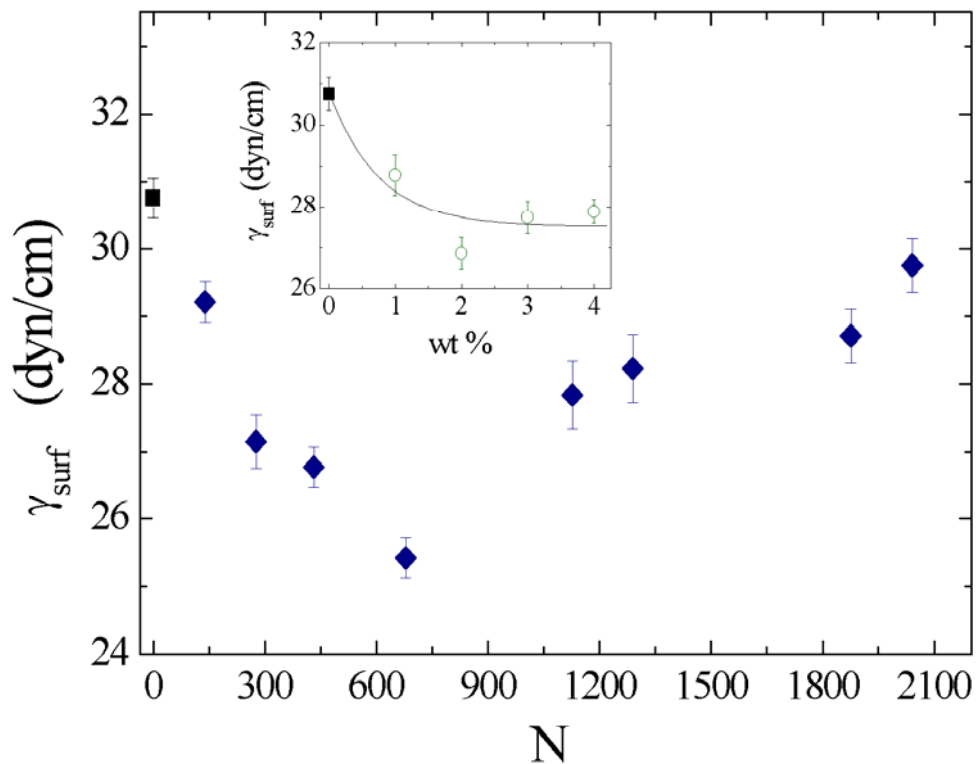
Η διαφοροποίηση μεταξύ των μιγμάτων είναι εμφανής, σκέδαση υπάρχει μόνο από τα δύο μεγαλύτερα συμπολυμερή που σημαίνει ότι μόνο σε αυτά, τα μικύλια εξακολουθούν να είναι αδιάλυτα. Ας δούμε τώρα πως τα αποτελέσματα της σκέδασης συνδυάζονται με την συμπεριφορά της διεπιφανειακής τάσης. Πράγματι, τα τρία μικρότερα SI, που φαίνεται τα μικύλιά τους να διαλύθηκαν, ανήκουν στην περιοχή της σχεδόν γραμμικής μείωσης της  $\gamma$ , ενώ το D-8 στο οποίο παρέμειναν αδιάλυτα, η προκαλούμενη μείωση της διεπιφανειακής τάσης είναι μικρότερη σε σχέση με κάποια μικρότερου μοριακού βάρους συμπολυμερή.

Υπάρχει όμως ένα ακόμη αποτέλεσμα που χρήζει ιδιαίτερης προσοχής, αυτό του D-5, όπου παρότι εμφανίζεται να διατηρεί τα μικύλιά του, παρόλ' αυτά είναι το συμπολυμερές με την μέγιστη ικανότητα συμβατοποίησης απ' όλα όσα μελετήθηκαν. Βεβαίως θα πρέπει να επισημανθεί ότι η διεπιφανειακή

τάση μετρήθηκε σε μίγματα (ομοπολυμερούς A) / (συμπολυμερούς AB) / (ομοπολυμερούς B), δηλαδή σύστημα τριών συστατικών. Έτσι, η σωστή σύγκριση θα ήταν με την σκέδαση από αντίστοιχα μίγματα, τότε όμως στην ένταση που θα μετριοταν θα κυριαρχούσε αυτή που θα έδινε ο μακροφασικός διαχωρισμός των ομοπολυμερών, με αποτέλεσμα να μην ήταν δυνατή η παρατήρηση της ενδεχόμενης ύπαρξης μικυλίων. Για να αποφύγει κανείς αυτό το πρόβλημα, θα μπορούσε να κάνει πειράματα σκέδαση νετρονίων σε μικρές γωνίες, όπου αν χρησιμοποιούσε συμπολυμερή με δευτεριωμένη την μία συστάδα τους, λόγω της μεγάλης αντίθεσης που έχει το δευτέριο από το υδρογόνο, το ισχυρό σήμα σκέδασης θα προερχόταν από τον διαχωρισμό των συμπολυμερών και όχι από τον μακροφασικό διαχωρισμό των ομοπολυμερών.

Ας ξαναγυρίσουμε όμως στην ασυμφωνία που ανέκυψε, προφανώς το κλειδί βρίσκεται στην απουσία των όρων της διεπιφάνειας από την θερμοδυναμική ισορροπία του συστήματος που μελετήθηκε με σκέδαση ακτίνων-X. Προχωρώντας κανείς λίγο παραπάνω σε αυτή την κατεύθυνση, θα μπορούσε να μελετήσει την διεπιφανειακή τάση σε ένα παραπλήσιο σύστημα, με διαφορετικό όρο επιφανειακής ενέργειας, που θα ήταν κοντινότερο στο μίγμα που έγινε σκέδαση. Αυτό, δεν είναι άλλο από τις μετρήσεις επιφανειακής τάσης σε μίγμα ομοπολυμερούς / συμπολυμερούς. Παρουσιάζονται λοιπόν στο διάγραμμα 3.9 ακριβώς τις ίδιες μετρήσεις με πριν, μόνο που τώρα αντί για ομοπολυμερές πολυισοπρενίου έχουμε αέρα.

Η χαμηλότερη επιφανειακή ενέργεια του πολυισοπρενίου σε σχέση με αυτή του πολυστυρενίου, οδηγεί το SI στην ελεύθερη επιφάνεια<sup>44,45</sup> και δημιουργεί επιφανειακό εμπλουτισμό της σε πολυισοπρένιο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της επιφανειακής τάσης του μίγματος σε σχέση με αυτή του καθαρού PS,  $\gamma_{\text{surf},0}$ . Καθώς η συγκέντρωση του SI αυξάνει η επιφανειακή τάση καταλήγει σε μία τιμή ισορροπίας,  $\gamma_{\text{surf},\text{sat}}$ . Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.9 και η επιφανειακή τάση είναι μη μονότονη συνάρτηση του MB του συμπολυμερούς. Αυτή η συμπεριφορά σχετίζεται άμεσα με τα αποτελέσματα σκέδασης (SAXS) που συζητήθηκαν παραπάνω. Θα πρέπει να τονιστεί ιδιαίτερα, ότι ενώ στο μίγμα PS/SI/PI ελάχιστη  $\gamma$  πετυχαίνεται με το D-5, στο μίγμα PS/SI/αέρας ελάχιστη επιφανειακή τάση δίνει το D-4. Η διαφορά αυτή πιθανότατα συνδέεται με την διαφορετική συνεισφορά στην ελεύθερη ενέργεια μιας αλυσίδας SI που βρίσκεται στην διεπιφάνεια PS/PI, από αυτή που βρίσκεται σε μία PS/αέρας.



**Διάγραμμα 3.9** Η επιφανειακή τάση σε μίγματα PS/SI, σαν συνάρτηση του βαθμού πολυμερισμού του συμπολυμερούς σε θερμοκρασία 140 °C, για συγκεκριμένη συγκέντρωση 2%wt του SI. Στο ένθετο παρουσιάζεται η επιφανειακή τάση του μίγματος PS/D-5 σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του D-5 στην ίδια θερμοκρασία με πριν.

Λεπτομέρειες για την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας και πώς αυτή περιγράφεται από τις γνωστές θεωρητικές προσεγγίσεις, θα παρουσιαστούν στην επόμενη παράγραφο.

### 3.2.3 Θεωρητικό Μέρος

Θεωρίες βασισμένες στην στατιστική θερμοδυναμική περιγράφουν την επίδραση συμπολυμερών στην διεπιφάνεια πολυμερούς / πολυμερούς,<sup>21-26,46</sup> προβλέποντας τον συμβατοποιητικό τους χαρακτήρα.

Σε μία σειρά από δημοσιεύσεις, ο Noolandi<sup>23</sup> και οι συνεργάτες του εκμεταλλεύθηκαν την θεωρία<sup>47</sup> που είχαν κάνει για ανομοιογενή συστήματα και ξεκινώντας με μία συνάρτηση επιμερισμού όπως αυτή είχε προταθεί από τον Edwards,<sup>48</sup> προσπάθησαν να υπολογίσουν τα προφίλ πυκνότητας πολυμερών στην διεπιφανειακή περιοχή ενός συστήματος δύο ασύμβατων ομοπολυμερών Α και Β, υπό την παρουσία δισυσταδικών συμπολυμερών Α-Β και διαλύτη.

Η έκφραση της ελεύθερης ενέργειας ελαχιστοποιήθηκε, κρατώντας σταθερό τον όγκο κατά την διάρκεια της ανάμιξης και τον αριθμό των αλυσίδων κάθε συστατικού, ώστε να υπολογισθεί η συνάρτηση κατανομής. Οι εξισώσεις που προέκυψαν λύθηκαν αριθμητικά για να βρεθούν τα προφίλ πυκνότητας των στοιχειωδών δομικών μονάδων των πολυμερών και από αυτά να υπολογισθεί η διεπιφανειακή τάση. Η υπόθεση ότι οι αλυσίδες του συμπολυμερούς που δεν είναι εντοπισμένες στην διεπιφάνεια, είναι ομογενώς κατανομημένες στην μήτρα του ομοπολυμερούς, σημαίνει ότι τα αποτελέσματα που προκύπτουν αφορούν μικρές συγκεντρώσεις συμπολυμερούς, πριν την κρίσιμη συγκέντρωση σχηματισμού μικυλίων (CMC). Επιπλέον, η συγκεκριμένη θεωρία είναι ανεπαρκής να περιγράψει με ακρίβεια το πέρασμα από τον ομογενή διασκορπισμό στον σχηματισμό συσσωματωμάτων (μικύλια), κι έτσι μόνο κατά προσέγγιση μπορεί να εκτιμηθεί το CMC.

Η μείωση της διεπιφανειακής τάσης με την αύξηση του MB του συμπολυμερούς, υπολογίστηκε για ένα εύρος μοριακών βαρών συμπολυμερούς και ομοπολυμερούς, όπως επίσης και για διάφορες συγκεντρώσεις διαλύτη στο σύστημα. Τα προφίλ πυκνότητας στην διεπιφάνεια που υπολογίστηκαν, έδειξαν μεγαλύτερο αποκλεισμό του ομοπολυμερούς από τη διεπιφανειακή περιοχή καθώς το MB του συμπολυμερούς αυξάνει. Το αποτέλεσμα αυτό προκύπτει τόσο για την περίπτωση των άπειρου μοριακού βάρους ομοπολυμερών όσο και σε αυτή των πεπερασμένων. Αξιοποιώντας τις αριθμητικές λύσεις των εξισώσεων οι Noolandi και Hong κατάφεραν να υπολογίσουν την συνεισφορά διαφόρων όρων στην διεπιφανειακή ενεργότητα, δηλαδή στην έκφραση της  $\Delta\gamma$ . Έτσι για ένα διάλυμα συμμετρικού δισυσταδικού συμπολυμερούς και ενός απείρου MB ομοπολυμερούς σε ουδέτερο διαλύτη με μηδενικές αλληλεπιδράσεις, βρήκαν ότι η μείωση της διεπιφανειακής τάσης που προκύπτει από την αύξηση της συγκέντρωσης και του MB του συμπολυμερούς, προέρχεται από την ενεργειακά κατευθυνόμενη μετανάστευση των συστάδων του στις αντίστοιχες φάσεις των ομοπολυμερών. Ο κύριος όρος που αντιστρατεύεται στην ελεύθερη ενέργεια αυτή την κίνηση, είναι η εντροπία λόγω εντοπισμού στην διεπιφάνεια. Αγνοώντας τους όρους στην εντροπία που έχουν να κάνουν με τις διαμορφώσεις των αλυσίδων η έκφραση που προκύπτει είναι:

$$\frac{\Delta\gamma \cdot b^2}{k_B T} = \frac{(\gamma_0 - \gamma) \cdot b^2}{k_B T} \cong \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left\{ \frac{\phi(x)}{N} \ln \frac{\phi(x)}{\phi_+} - \frac{\phi(x) - \phi_+}{N} - \frac{1}{2} \chi \phi_p (\phi(x) - \phi_+) \right\} \quad (3.5)$$

όπου  $\phi(x)$  το κλάσμα όγκου του συμπολυμερούς,  $\phi_+ = \phi(-\infty) = \phi(+\infty)$  η τιμή του στην φάση του ομοπολυμερούς (και που ουσιαστικά συμπίπτει με την  $\phi_{\text{add}}$ ) και  $\phi_p$  το συνολικό κλάσμα όγκου όλων των πολυμερών μαζί (το υπόλοιπο είναι διαλύτης). Παρατηρώντας ότι σε αυτούς τους υπολογισμούς στο προφίλ του συμπολυμερούς το εύρος  $d$ , στο μέσο του ύψος του, είναι σχεδόν σταθερό και ανεξάρτητο του MB του, τότε το παραπάνω ολοκλήρωμα προσεγγιστικά δίνει:

$$\frac{\Delta\gamma \cdot b^2}{k_B T} \cong -\frac{d}{b} \phi_+ \left( \frac{1}{2} \chi \phi_p + \frac{1}{N} - \frac{1}{N} e^{\frac{N\chi\phi_p}{2}} \right) \quad (3.6)$$

ενώ το κλάσμα όγκου του συμπολυμερούς στην διεπιφάνεια είναι  $\phi(0) \equiv \phi_+ \cdot \exp(N\chi\phi_p/2)$ . Για  $N\chi\phi_p \ll 1$  η εξίσωση 3.6 γίνεται

$$\frac{\Delta\gamma \cdot b^2}{k_B T} \cong -\frac{d}{b} N \phi_+ \chi^2 \phi_p^2 \quad (3.7)$$

Αυτό που προκύπτει λοιπόν από αυτή την θεωρία είναι ότι η διεπιφανειακή τάση σε ένα τέτοιο σύστημα για μικρά μοριακά βάρη συμπολυμερούς πέφτει γραμμικά με το  $N$  και το  $\phi_{\text{add}}$ , ενώ στην περιοχή των μεγάλων  $N$ , πέφτει εκθετικά. Πάντως οι Noolandi και Hong<sup>23</sup> σημειώνουν ότι η διεπιφανειακή τάση περιορίζεται από την δημιουργία κυκλίων κι έτσι τα αποτελέσματα της παραπάνω θεωρίας τους είναι αξιόπιστα μόνο για  $N\chi\phi_p \leq 2$ .<sup>23</sup> Για την μελέτη τηγμάτων ομοπολυμερών / συμπολυμερούς ο Noolandi<sup>11,49</sup> πρότεινε την χρήση των παραπάνω υπολογισμών βάζοντας το ολικό κλάσμα όγκου των πολυμερών  $\phi_p$  να τείνει στην μονάδα.

Βασιζόμενοι στην παραπάνω θεωρία οι Shull και Kramer<sup>25</sup> την ανέπτυξαν περαιτέρω για να την εφαρμόσουν σε μίγματα χωρίς την παρουσία διαλύτη. Από την ελεύθερη ενέργεια πέρασαν σε εκφράσεις που περιέχουν το χημικό δυναμικό  $\mu_c$  του συμπολυμερούς στην φάση του ομοπολυμερούς. Βρέθηκε λοιπόν ότι για μία δεδομένη τιμή του  $\mu_c$ , η ικανότητα ενός συμπολυμερούς να μειώσει την διεπιφανειακή τάση είναι μέγιστη για μικρότερα συμπολυμερή και μικρότερες τιμές της παραμέτρου  $\chi$ . Επιπλέον για συγκεκριμένη τιμή του  $\phi_+$  μακρύτερα συμπολυμερή (αλλά και μεγαλύτερες τιμές του  $\chi$ ), έχουν μεγαλύτερη επιφανειακή ενεργότητα εξ' αιτίας της εκθετικής αύξησης του  $\mu_c$ . Από την άλλη η αύξηση του χημικού δυναμικού  $\mu_c$  οδηγεί περισσότερες αλυσίδες συμπολυμερούς στην διεπιφάνεια, αυξάνοντας την πυκνότητά τους εκεί. Ο προσδιορισμός της τιμής του  $\mu_c$  σχετίζεται με τον σχηματισμό κυκλίων που απουσιάζει και από αυτή την θεωρία, έτσι θα πρέπει κανείς να το εξετάσει ξεχωριστά. Ο Shull<sup>3</sup> και οι συνεργάτες του συνέκριναν τις θεωρητικές προβλέψεις με πειραματικά αποτελέσματα, όσον αφορά το συνολικό ποσοστό συμπολυμερούς που διαχωρίζεται σε μία διεπιφάνεια πολυμερούς / πολυμερούς. Για συγκεντρώσεις πριν την CMC, η συμφωνία ήταν πολύ καλή χρησιμοποιώντας για παράμετρο προσαρμογής μόνο το  $\chi$ . Όμως για να προσαρμόσει κανείς τα αποτελέσματα από δύο συμπολυμερή με



διαφορετικά μοριακά βάρη, τότε χρειάζεται δύο διαφορετικές τιμές και για την παράμετρο  $\chi$ . Για την κάθε τιμή της  $\chi$ , που προκύπτει, μπορούμε να υπολογίσουμε την μείωση της  $\gamma$  που προκαλείται με την αύξηση της συγκέντρωσης για την περιοχή πάντα κάτω από το CMC. Ακόμη όμως κι αν ξεπεράσουμε την κρίσιμη αυτή συγκέντρωση και τα μικύλια πληθύνουν, δεδομένου ότι το χημικό τους δυναμικό δεν αλλάζει ιδιαίτερα, η διεπιφανειακή τάση δεν θα μειωθεί περισσότερο. Σε αυτή την περίπτωση για τα MB των συμπολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν, παρατηρήθηκε μία απότομη αύξηση στο συνολικό ποσοστό συμπολυμερούς που προσροφήθηκε στην διεπιφάνεια και το οποίο αποδόθηκε στον εκλεκτικό διαχωρισμό των μικυλίων κοντά στην διεπιφάνεια ή την ελεύθερη επιφάνεια ανάλογα με την περίπτωση.<sup>3,28,45</sup> Πάντως και σε αυτή την θεωρία η ενδεχόμενη παρουσία μικυλίων δεν λαμβάνεται άμεσα υπ' όψιν.

Ο Semenov<sup>29</sup> παρουσίασε μία αναλυτική θεωρία μέσου πεδίου για να περιγράψει την δυναμική και την ισορροπία συσταδικών συμπολυμερών με μεγάλο μοριακό βάρος που βρίσκονται σε ομοπολυμερικό στρώμα ή στην διεπιφάνεια μεταξύ δύο ομοπολυμερών ή στην ελεύθερη επιφάνεια. Οι προβλέψεις για το συνολικό ποσοστό συμπολυμερούς που έχει προσροφηθεί στην διεπιφάνεια, συμπίπτουν με εκείνες των Shull και Kramer<sup>25</sup> αλλά και με τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσίασε ο Shull<sup>3</sup> και οι συνεργάτες του. Το καινούριο σε αυτή τη θεωρία, είναι ότι μελετήθηκε και η περιοχή συγκεντρώσεων πέρα από το CMC και βρέθηκε ότι τα συμπολυμερικά μικύλια έλκονται ισχυρά μεταξύ τους και τείνουν να δημιουργήσουν μία διαχωρισμένη φάση μικκυλίων η οποία μάλιστα ευνοείται πολύ, κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια και κάπως λιγότερο στην διεπιφάνεια. Επιπλέον, ο σχηματισμός μικυλίων βρέθηκε να είναι μία διαδικασία με υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης, κι έτσι το φαινομενικό CMC να παρουσιάζεται υπερεκτιμημένο σε σχέση με αυτό της ισορροπίας. Σε αυτή του την εργασία ο Semenov έμεινε στην μελέτη της ισορροπίας χωρίς να δώσει αποτελέσματα για την διεπιφανειακή τάση.

Παρακάτω θα παρουσιάσουμε μία ημιποσοτική μελέτη της διεπιφανειακής ενεργότητας των συμπολυμερών σε μία διεπιφάνεια μεταξύ ομοπολυμερών, τροποποιώντας μία ανάλυση που προτάθηκε από τον Leibler.<sup>24</sup> Θα μελετηθεί μία επίπεδη διεπιφάνεια εμβαδού  $A$  ανάμεσα σε δύο διαχωρισμένα άμορφα ομοπολυμερή A και B. Το πάχος της διεπιφανειακής περιοχής και η διεπιφανειακή τάση δίνονται από τις σχέσεις

$$a_l = \frac{b}{\sqrt{6\chi}} \quad \gamma_0 = \frac{k_B T}{b^2} \sqrt{\frac{\chi}{6}} \quad (3.9)$$

οι οποίες είναι ανεξάρτητες από τον αριθμό των στοιχειωδών δομικών μονάδων των δύο ομοπολυμερών<sup>51</sup>  $p_A$  και  $p_B$  αλλά εξαρτώνται από την παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory-Huggins  $\chi$  και το στατιστικό μήκος  $b$ . Η περίπτωση που εξετάζουμε είναι αυτή του ισχυρού διαχωρισμού  $\chi p_i \ll 1$ , υποθέτοντας ότι ο στοιχειώδης όγκος και για τα δύο ομοπολυμερή A,B είναι  $v=b^3$ .

Έστω ότι στην διεπιφάνεια A/B έχουν προσροφηθεί  $Q$  αλυσίδες συμπολυμερούς A-B, με βαθμό πολυμερισμού  $N=N_A+N_B$  και σύσταση  $f=N_B/N$ , ενώ είμαστε στο όριο του  $\chi N_i \gg 1$ . Τα σημεία σύνδεσης των συμπολυμερών είναι εντοπισμένα σε ένα λεπτό διεπιφανειακό στρώμα πάχους  $\delta$ , ανεξάρτητο των  $N_i$  και  $p_i$ , μέσα στο οποίο υπάρχει κάποια ανάμιξη μονομερών A και B. Το πάχος  $\delta$  δίνεται από την σχέση:<sup>29</sup>

$$\delta = \frac{\pi b}{2\sqrt{6\chi}}$$

σημειώνεται εδώ ότι το  $\delta$  ισούται με την ημιεμπειρική παράμετρο  $d$  της θεωρίας του Noolandi.<sup>23</sup> Οι συστάδες A και B των συμπολυμερών, εκτείνονται προς τις αντίστοιχες φάσεις των ομοπολυμερών, ενώ οι διαμορφώσεις τους είναι αντίστοιχες με εκείνες προσδεδεδεμένων από το ένα άκρο αλυσίδων, σχηματίζοντας στοιβάδες πάχους  $L_A$  και  $L_B$  αντίστοιχα. Με δεδομένο ότι και οι δύο πλευρές της διεπιφάνειας είναι όμοιες και  $\delta \ll L_i$ , η ελεύθερη ενέργεια του διεπιφανειακού υμενίου μπορεί να προσεγγιστεί από την σχέση:<sup>24</sup>

$$F_{inter. film} = \gamma_0 A + Q(g_A + g_B) \quad (3.10)$$

όπου  $\gamma_0$  η διεπιφανειακή τάση μεταξύ των ομοπολυμερών χωρίς την παρουσία συμπολυμερούς,  $A$  το εμβαδόν της διεπιφάνειας και  $g_A, g_B$  οι ελεύθερες ενέργειες ανά αλυσίδα συμπολυμερούς A και B για την αντίστοιχη διαμόρφωση. Τέλος θα ορίσουμε την επιφανειακή πυκνότητα συμπολυμερούς, δηλαδή τον αριθμό των συμπολυμερικών αλυσίδων  $Q$ , ανά μονάδα διεπιφάνειας, που δίνεται από την σχέση  $\sigma = Q/A$

Ο Leibler αναφέρθηκε σε μήκη αλυσίδων συμπολυμερούς μικρότερα από αυτά του ομοπολυμερούς, η παρούσα μελέτη όμως αφορά μια ευρύτερη περιοχή. Έτσι στην περίπτωση της ανάμιξης αλυσίδων συμπολυμερούς και ομοπολυμερούς με βαθμό πολυμερισμού  $N$  και  $P$  αντίστοιχα, ανάλογα με τον βαθμό διείδυσης του ενός μέσα στο άλλο, μπορεί οι αλυσίδες του συμπολυμερούς να είναι περισσότερο ή λιγότερο επιμηκυμένες. Η περίπτωση των εκτεταμένων αλυσίδων ονομάζεται «wet brush regime», ενώ αυτή των μη εκτεταμένων «wet mushroom regime».

Αγνοώντας την διακύμανση στην σύσταση σε διαμορφώσεις τύπου «brush»<sup>52</sup> (προσέγγιση Flory), οι κυριότεροι όροι<sup>24,4,53</sup> στην ελεύθερη ενέργεια  $g$  είναι:

$$\frac{g_i}{k_B T} = \ln(N_i b^2 \sigma) + L_i \frac{1}{\sigma b^3} \frac{1}{P_i} (1 - \eta_i) \cdot \ln(1 - \eta_i) + \frac{3}{2} \frac{L_i^2}{N_i b^2} \quad (3.11)$$

Οι δύο πρώτοι όροι της 3.11 αναπαριστούν την εντροπία ανάμιξης μεταξύ αλυσίδων ομοπολυμερούς-συμπολυμερούς, και τείνουν να αυξήσουν τον όγκο που καταλαμβάνουν οι αλυσίδες του συστήματος. Πιο συγκεκριμένα ο πρώτος όρος σχετίζεται με την ελευθερία μετατόπισης του συμπολυμερούς στο δισδιάστατο υμένιο. Ο δεύτερος όρος είναι η εντροπία μεταφοράς του ομοπολυμερούς βάση του αποκλειόμενου όγκου<sup>53</sup> που καταλαμβάνουν οι αλυσίδες του, ενώ ο τρίτος όρος είναι η ελαστική εντροπία που συγκρατεί ουσιαστικά τη διόγκωση των αλυσίδων που προκαλούν οι άλλοι δύο όροι. Για

πολύ μικρές τιμές ( $\eta_i \ll 1$ ) του μέσου κλάσματος όγκου μονομερών  $\eta_i$  μιας συστάδας  $i$  σε πολυμερικό στρώμα που δίνεται από την σχέση:

$$\eta_i = \frac{N_i b^3 \sigma}{L_i}$$

η εξίσωση 3.11 σε αυτό το όριο μπορεί να ξαναγραφεί<sup>24</sup> ως εξής:

$$\frac{g_i}{k_B T} = \ln(N_i b^2 \sigma) + \frac{1}{2} \frac{N_i \eta_i}{P_i} + \frac{3}{2} \frac{L_i^2}{N_i b^2} \quad (3.12)$$

Για την περίπτωση των εκτεταμένων αλυσίδων, με ελαχιστοποίηση της εξίσωση 3.12 υπό σταθερό  $L_i$  μπορούν να υπολογισθούν τα  $L_i$  και  $\eta_i$

$$L_i = \frac{1}{\sqrt[3]{6}} N_i b \sqrt[3]{\sigma b^2} \frac{1}{\sqrt[3]{P_i}} \quad \eta_i = \sqrt[3]{6} (\sigma b^2)^{\frac{2}{3}} \sqrt[3]{P_i}$$

και αντικαθιστώντας τα στην εξίσωση 3.12 προκύπτει η έκφραση της ελεύθερης ενέργειας για την λεγόμενη «wet brush regime» :

$$\frac{g_i}{k_B T} = \ln(N_i b^2 \sigma) + \frac{3^{\frac{4}{3}}}{2^{\frac{5}{3}}} (\sigma b^2)^{\frac{2}{3}} \frac{N_i}{\sqrt[3]{P_i^2}} \quad (3.13)$$

δηλαδή όταν,

$$\frac{P_i}{\sqrt{N_i^3}} < b^2 \sigma < \frac{1}{\sqrt{P_i}}$$

ή όσον αφορά το μήκος στο οποίο εκτείνονται οι αλυσίδες του συμπολυμερούς, για

$$\sqrt{N_i} b < L_i < N_i b \quad \text{και} \quad \eta_i \ll 1$$

Από την άλλη πλευρά έχουμε την περίπτωση των μη εκτεταμένων συμπολυμερικών αλυσίδων και πιο συγκεκριμένα την «wet mushroom regime», όπου έχουμε:

$$L_i \approx \sqrt{N_i} b$$

οπότε ο τελευταίος όρος της εξίσωσης 3.12 γίνεται αμελητέος κι έτσι η ελεύθερη ενέργεια γράφεται:

$$\frac{g_i}{k_B T} = \ln(N_i b^2 \sigma) + \frac{1}{2} \frac{\sqrt{N_i^3} b^2 \sigma}{P_i} \quad (3.14)$$

που ισχύει για:<sup>53</sup>

$$b^2 \sigma < \frac{P_i}{\sqrt{N_i^3}} \quad \eta_i = b^2 \sigma \sqrt{N_i}$$

Η διεπιφανειακή τάση υπό την παρουσία συμπολυμερούς στην διεπιφάνεια μεταξύ ομοπολυμερών μπορεί να υπολογισθεί από την σχέση:

$$\gamma = \frac{\partial F_{inter. film}}{\partial A} \Big|_0 = \gamma_0 - \sigma^2 \left( \frac{\partial g_A}{\partial \sigma} + \frac{\partial g_B}{\partial \sigma} \right) \quad (3.15)$$

όπως είναι φανερό η 3.15 προέκυψε με την χρήση<sup>54</sup> της εξίσωσης 3.10. Όσον αφορά την μείωση της διεπιφανειακής τάσης  $\Delta\gamma$  για τις διαφορετικές περιοχές που μελετάμε, εύκολα προκύπτει από τις παραπάνω εξισώσεις

$$\frac{\Delta\gamma}{k_B T} = \frac{\gamma_0 - \gamma}{k_B T} = \begin{cases} \sigma \left[ 2 + \frac{\sqrt[3]{3}}{\sqrt[3]{4}} \sqrt[3]{(\sigma b^2)^2} \left( \frac{N_A}{\sqrt[3]{P_A^2}} + \frac{N_B}{\sqrt[3]{P_B^2}} \right) \right] & (wet brush) \\ \sigma \left[ 2 + \frac{1}{2} \sigma b^2 \left( \frac{\sqrt{N_A^3}}{P_A} + \frac{\sqrt{N_B^3}}{P_B} \right) \right] & (wet mushroom) \end{cases} \quad (3.16)$$

όπου η εξάρτηση από την επιφανειακή πυκνότητα  $\sigma$  είναι εμφανής και για τις δύο περιοχές.

Στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, ο αριθμός των αλυσίδων συμπολυμερούς στην διεπιφάνεια, καθορίζεται από το ισοζύγιο μεταξύ των ενθαλπικών όρων που θέλουν να ελαχιστοποιήσουν κατά το δυνατόν τις επαφές μονομερών A με B και των εντροπικών όρων που αντιτίθενται στον εντοπισμό των σημείων σύνδεσης των συμπολυμερών στην διεπιφάνεια. Κοιτώντας την ισορροπία από άλλη σκοπιά, αυτό που καθορίζει την κατάσταση σε αυτή, είναι η εξίσωση του χημικού δυναμικού του συμπολυμερούς που βρίσκεται στην διεπιφάνεια, με αυτό του συμπολυμερούς που βρίσκεται στις καθαρές φάσεις των ομοπολυμερών, είτε σε μορφή ελεύθερων αλυσίδων, είτε σε μορφή μικυλίων.

Το χημικό δυναμικό μιας αλυσίδας συμπολυμερούς εντοπισμένης στην διεπιφάνεια δίνεται από την εξίσωση:

$$\gamma = \frac{\partial F_{inter. film}}{\partial Q} \Big|_A = g_A + g_B + \sigma \left( \frac{\partial g_A}{\partial \sigma} + \frac{\partial g_B}{\partial \sigma} \right) \quad (3.17)$$

Αντικαθιστώντας κατά περίπτωση την ελεύθερη ενέργεια για τις δύο περιοχές που μελετάμε, έχουμε όσον αφορά το χημικό δυναμικό της κάθε μίας:

$$\frac{\mu_{int}}{k_B T} = 2 + \ln(b^2 \sigma N_A) + \ln(b^2 \sigma N_B) + \begin{cases} 2.271 \sqrt[3]{(\sigma b^2)^2} \left( \frac{N_A}{\sqrt[3]{P_A^2}} + \frac{N_B}{\sqrt[3]{P_B^2}} \right) & (wet brush) \\ \sigma b^2 \left( \frac{\sqrt{N_A^3}}{P_A} + \frac{\sqrt{N_B^3}}{P_B} \right) & (wet mushroom) \end{cases} \quad (3.18)$$

Η ελεύθερη ενέργεια ομογενούς μίγματος συμπολυμερούς A-B με ομοπολυμερές<sup>29</sup> A είναι:

$$\frac{F_{bulk}}{k_B T} = \frac{\phi}{N} \ln\left(\frac{\phi}{e}\right) + \frac{1-\phi}{P_A} \ln\left(\frac{1-\phi}{e}\right) + \chi\phi f(1-f\phi) \quad (3.19)$$

Παραγωγίζοντας την 3.19 με βάση την:

$$\mu_{bulk} = N \left[ (1-\phi) \frac{\partial F_{bulk}}{\partial \phi} + F_{bulk} \right] \quad (3.20)$$

προκύπτει το χημικό δυναμικό για τις ομογενώς καταναμημένες ελεύθερες αλυσίδες συμπολυμερούς A-B στο ομοπολυμερές A,

$$\frac{\mu_{bulk}}{k_B T} = \ln \phi - \phi - (1-\phi) \frac{N}{P_A} + \chi f N (1 - 2f\phi + f\phi^2) \quad (3.21)$$

όπου  $\phi = \phi_+$  είναι το κλάσμα όγκου στην φάση του ομοπολυμερούς. Η ισορροπία μεταξύ των αλυσίδων που βρίσκονται ομογενώς διασκορπισμένες στις φάσεις των ομοπολυμερών και αυτών που βρίσκονται στην διεπιφάνεια, απαιτεί την εξίσωση των χημικών δυναμικών τους

$$\mu_{int}(\sigma, N) = \mu_{bulk}(\phi_+, N) \quad (3.22)$$

από την οποία μπορούμε να υπολογίσουμε την επιφανειακή πυκνότητα  $\sigma$ , υποθέτοντας ότι  $\phi = \phi_+ = \phi_{add}$ .

Για μεγάλο μοριακού βάρους συμπολυμερή, οι αλυσίδες του στην φάση του ομοπολυμερούς μπορούν να βρεθούν, εκτός από ομογενώς διασπαρμένες και σε κατάσταση συσσωματωμάτων, δηλαδή να δημιουργήσουν μικύλια. Οπότε, το επόμενο βήμα είναι να προσδιορίσουμε την έκφραση του χημικού δυναμικού των μικυλίων, το οποίο θα πρέπει να συμμετέχει στις εκφράσεις της θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Ο Semenov<sup>29</sup> έχει περιγράψει την περίπτωση μεγάλου μοριακού βάρους ομοπολυμερικών αλυσίδων ( $P > N$ ) που δεν μπορούν να διεισδύσουν σε συμπολυμερικά μικύλια. Η περιγραφή αυτή έγινε, χρησιμοποιώντας παλιότερη εργασία<sup>55</sup> του για μικύλια σε τήγματα συμπολυμερών. Καθώς στην προκειμένη περίπτωση μιλάμε για σχεδόν συμμετρικά συμπολυμερή, η μορφολογία των μικυλίων που δημιουργούνται είναι φυλλώδης,<sup>29,56</sup> δηλαδή δομές που έχουν ξεφύγει από την σφαιρική συμμετρία και είναι κάπως πεπλατυσμένες. Η ελεύθερη ενέργεια των μικυλίων είναι:<sup>29,55</sup>

$$\frac{F_{lam. mic}}{k_B T} = Q_{mic} \left[ 0.206 \frac{x^2}{f} + \frac{\sqrt{\chi f N}}{x} + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{x}{f}\right) + \frac{1}{2} \ln(\chi f N) - \ln\left(\frac{\pi e}{2}\right) \right] \quad (3.23)$$

όπου  $Q_{mic}$  είναι ο αριθμός των αλυσίδων συμπολυμερούς που βρίσκονται σε κάθε μικύλιο και  $x$  το ανηγμένο πάχος του. Στην περίπτωση της φυλλώδους μορφής, το  $Q_{mic}$  είναι ανεξάρτητο του  $x$  το οποίο δίνεται από την σχέση:

$$x = \frac{d_{mic} \sqrt{f}}{2R_{g,c}} \quad R_{g,c} = \frac{b\sqrt{N}}{\sqrt{6}}$$

Το χημικό δυναμικό των μικυλίων προκύπτει από την παραγωγή της ελεύθερης ενέργειας, ως προς τον αριθμό  $Q_{mic}$  των αλυσίδων του συμπολυμερούς που αποτελούν το κάθε μικύλιο, για την ελάχιστη τιμή που μπορεί να πάρει το  $x$ . Η τιμή αυτή προκύπτει από την ελαχιστοποίηση του πηλίκου της  $F_{lam. mic}$  προς το  $Q_{mic}$ , ως προς  $x$ . Έχουμε λοιπόν για το χημικό δυναμικό:

$$\mu_{mic} = \left. \frac{\partial F_{lam. mic}}{\partial Q_{mic}} \right|_{x=x_{min}} = \left. \frac{F_{lam. mic}}{Q_{mic}} \right|_{x=x_{min}} \quad (3.24)$$

Έτσι πια, αφού στην θερμοδυναμική ισορροπία το συμπολυμερές συμμετέχει με τρεις μορφές, θα πρέπει να υπακούει την εξίσωση:

$$\mu_{int}(\sigma, N) = \mu_{mic}(N) = \mu_{bulk}(\phi_+, N) \quad (3.25)$$

από την οποία προκύπτει τόσο η διεπιφανειακή του πυκνότητα, όσο και το κλάσμα όγκου  $\varphi = \varphi_+$  του στην φάση του ομοπολυμερούς. Εδώ θα ήταν χρήσιμο να σημειωθεί, ότι ο Semenov<sup>29</sup> μολονότι προβλέπει ως μορφολογία σταθερότητας σε θερμοδυναμική ισορροπία, την φυλλώδη μορφή για συμμετρικά συμπολυμερή, παρ' όλα αυτά υποστηρίζει ότι ενδέχεται να υπάρχουν και σφαιρικά μικύλια εξ' αιτίας της υψηλής ενέργειας ενεργοποίησης για τον σχηματισμό των πρώτων. Στους υπολογισμούς που θα ακολουθήσουν σκόπιμο είναι να μην ασχοληθούμε με αυτή την περίπτωση και να θεωρήσουμε ότι όλα τα μικύλια έχουν φυλλώδη μορφή.

Ο υπολογισμός της μείωσης της διεπιφανειακής τάσης που προκαλεί η παρουσία του συμπολυμερούς στο μίγμα, θα υπολογισθεί μέσω της εξίσωσης 3.25 σαν συνάρτηση της  $\sigma$  και του  $\varphi = \varphi_+ = \varphi_{add}$ . Εάν:

$$\mu_{bulk}(\phi_{add}) < \mu_{mic}$$

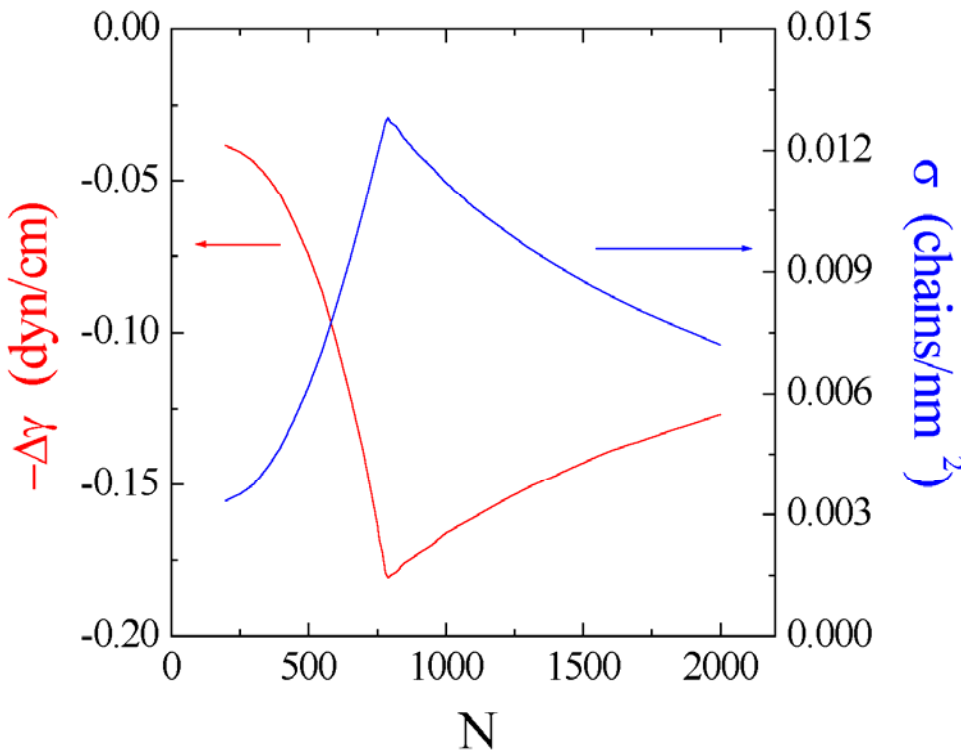
τότε η δημιουργία μικυλίων δεν είναι δυνατή, οπότε στην ισορροπία το συμπολυμερές υπάρχει μόνο στην διεπιφάνεια και σαν ελεύθερες διασπαρμένες αλυσίδες στην φάση των ομοπολυμερών. Η  $\sigma$  υπολογίζεται από την 3.22 στην οποία αντικαθίστανται οι 3.18 και 3.21 και τελικά από την 3.16 προκύπτει η  $\Delta\gamma$  για κάθε τιμή του  $N$ . Εάν όμως

$$\mu_{bulk}(\phi_{add}) > \mu_{mic}$$

τότε στην ισορροπία συμμετέχουν και οι τρεις καταστάσεις του συμπολυμερούς όπως περιγράψαμε παραπάνω, με τα  $\sigma$  και  $\varphi$  να υπολογίζονται από την 3.25 μαζί με τις 3.18, 3.21 και 3.24, με την εξίσωση 3.16 να δίνει την μείωση της διεπιφανειακής τάσης.

Παρότι οι υποθέσεις που έγιναν στην πορεία αυτών των υπολογισμών δεν επιτρέπουν την ακριβή λύση και σύγκριση, εντούτοις η συμπεριφορά της  $\Delta\gamma$  καθώς το μοριακό βάρος του συμπολυμερούς αυξάνεται για συγκεκριμένο  $\varphi_{add}$ , ομοιάζει με τα πειραματικά μας αποτελέσματα. Στο διάγραμμα 3.10 φαίνεται η εκτιμώμενη διεπιφανειακή πυκνότητα συμπολυμερούς  $\sigma$ , μαζί με την μείωση της διεπιφανειακής τάσης  $\Delta\gamma$ , σαν συνάρτηση του βαθμού πολυμερισμού του συμπολυμερούς για  $\varphi_{add}=0.02$ . Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς είναι:

$$P_A = P_{PS} = 112, \quad P_B = P_{PI} = 81, \quad \chi = 0.04$$



### Διάγραμμα 3.10

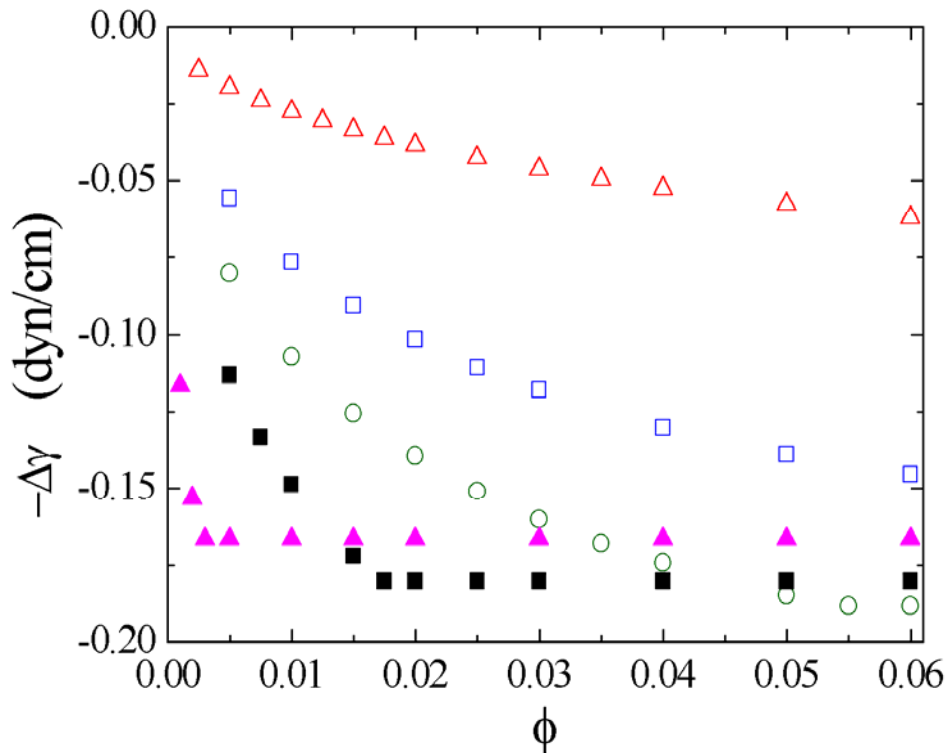
Η θεωρητικά υπολογισμένη, μείωση της διεπιφανειακής τάσης  $\Delta\gamma$  (----) και επιφανειακή πυκνότητα των αλυσίδων του συμπολυμερούς  $\sigma$  (----) στην διεπιφάνεια μίγματος PS/SI/PI, όπως προκύπτουν από το μοντέλο που περιγράφεται για  $\phi_{add}=0.02$ .

Για την «wet mushroom regime» οι

τιμές των  $p$  και  $N$  που χρησιμοποιήθηκαν δίνουν  $\sigma$  που πράγματι ανήκει στην περιοχή που έπρεπε, δηλαδή  $\sigma b^2 < P_i N_i^{-3/2}$ . Βρέθηκε λοιπόν, ότι το μέγεθος της μείωσης της διεπιφανειακής τάσης αυξάνει με την αύξηση το MB του συμπολυμερούς μέχρι του σημείου που τα μικύλια συνεχίζουν να μην αποτελούν μέρος της ισορροπίας. Για ακόμη μεγαλύτερα συμπολυμερή, όπου πλέον έχουμε και την παρουσία μικυλίων, η  $\Delta\gamma$  αρχίζει να μειώνεται. Παρότι όμως οι τιμές της διεπιφανειακής τάσης είναι αρκετά κοντά στις πειραματικές τιμές, υπάρχουν κάποιες ασυμφωνίες. Καταρχήν η καμπυλότητά της  $\Delta\gamma$  είναι αρκετά διαφορετική, ενώ το MB για το οποίο παρουσιάζει ελάχιστο είναι ελαφρά μικρότερο από το πειραματικό. Έχουμε δηλαδή μία διαφοροποίηση στο σημείο της αλλαγής συμπεριφοράς αλλά και διαφορετική μορφή σε αυτό. Όλα αυτά πάντως σχετίζονται τόσο με τις εκφράσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την ελεύθερη ενέργεια των μικυλίων (αποκλειστικά φυλλώδη μορφή), όσο και από την τιμή της παραμέτρου αλληλεπίδρασης  $\chi$ . Θα μπορούσαμε λοιπόν να είχαμε πολύ καλύτερη συμφωνία εάν για παράδειγμα η τιμή του  $\chi$  τροποποιούνταν ελαφρά, με προσαρμογή των θεωρητικών με τα πειραματικά αποτελέσματα. Ο σκοπός όμως αυτών των υπολογισμών ήταν να διαπιστωθεί αν η παρουσία μικυλίων επαληθεύεται από την θερμοδυναμική και εάν αυτή η παρουσία επιδρά στην συμπεριφορά της διεπιφανειακής τάσης.

Στο διάγραμμα 3.11 εμφανίζεται η υπολογισμένη μείωση της διεπιφανειακής τάσης  $\Delta\gamma$  σαν συνάρτηση του κλάσματος όγκου του συμπολυμερούς, για διάφορες τιμές του μοριακού βάρους του. Οι υπόλοιπες

παράμετροι, είναι ακριβώς ίδιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς των οποίων τα αποτελέσματα, παρουσιάστηκαν στο διάγραμμα 3.10.



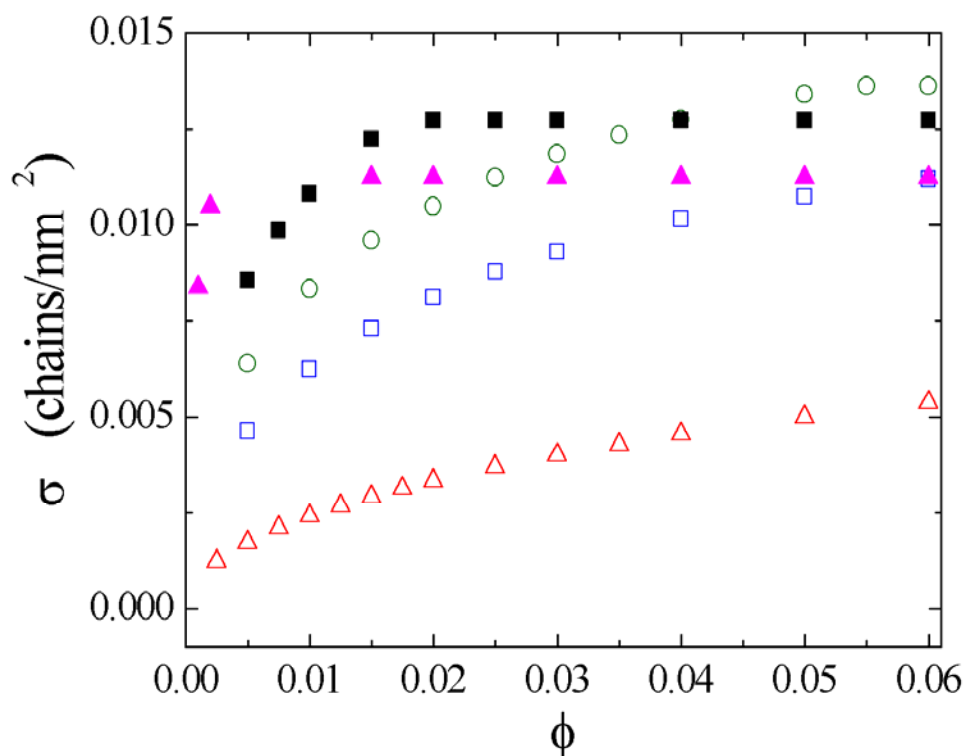
### Διάγραμμα 3.11

Η θεωρητικά υπολογισμένη, μείωση της διεπιφανειακής τάσης  $-\Delta\gamma$  για συστήματα που περιέχουν συμπολυμερή με διαφορετικό μοριακό βάρος (( $\Delta$ ):D-2, ( $\square$ ):D-3, ( $\circ$ ):D-4, ( $\blacksquare$ ):D-5 και ( $\blacktriangle$ ):D-8) σαν συνάρτηση του κλάσματος όγκου με το οποίο συμμετέχουν σε αυτά

Η επιφανειακή πυκνότητα

προσροφημένων αλυσίδων, που συνδέεται με την υπολογισμένη διεπιφανειακή τάση του διαγράμματος 3.11, παρουσιάζεται στο διάγραμμα 3.12. Για χαμηλές τιμές του μοριακού βάρους του πρόσθετου, η διεπιφανειακή τάση ελαττώνεται ομαλά με την αύξηση της συγκέντρωσης του συμπολυμερούς, στην περιοχή των μικρών συγκεντρώσεων. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, η διεπιφανειακή τάση εξακολουθεί να μειώνεται, με εξαιρετικά όμως μικρή κλίση, ακόμη και για μικρότερες συγκεντρώσεις από την CMC. Στο πλαίσιο των πειραματικών αποτελεσμάτων, με δεδομένο το σφάλμα, αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως πλατώ, δηλαδή ότι απέκτησε οριακή τιμή.





**Διάγραμμα 3.12**

Η θεωρητικά υπολογισμένη επιφανειακή πυκνότητα προσροφημένων αλυσίδων  $\sigma$  για συστήματα που περιέχουν συμπολυμερή με διαφορετικό μοριακό βάρος (( $\Delta$ ):D-2, ( $\square$ ):D-3, ( $\circ$ ):D-4, ( $\blacksquare$ ):D-5 και ( $\blacktriangle$ ):D-8) σαν συνάρτηση του κλάσματος όγκου με το οποίο συμμετέχουν σε αυτά.

Για μεγάλα μοριακά βάρη του συμπολυμερούς, η μείωση της διεπιφανειακής τάσης είναι πολύ απότομη ακόμη και για μικρές συγκεντρώσεις του. Ακολουθώς, αποκτά σταθερή τιμή και ανεξάρτητη από την συγκέντρωση του συμπολυμερούς όταν έχουν πια δημιουργηθεί μικύλια. Αυτό άλλωστε υποδηλώνει και η συμπεριφορά της πυκνότητας προσροφημένων αλυσίδων στην διεπιφάνεια, όπως εμφανίζεται στο διάγραμμα 3.12. Όταν τα μικύλια είναι παρόντα, η πυκνότητα  $\sigma$  είναι σταθερή καθώς πλέον καθορίζεται από την εξίσωση 3.25 που είναι ανεξάρτητη από την ολική συγκέντρωση του συμπολυμερούς.

Παραδοσιακά, η εξάρτηση της διεπιφανειακής τάσης από την συγκέντρωση σε συστήματα διαλύτη / πρόσθετου, χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της κρίσιμης συγκέντρωσης σχηματισμού μικυλίων (CMC), τόσο για συστήματα με μικρά μόρια,<sup>57</sup> όσο και σε διαλύματα τασηνεργών μακρομορίων.<sup>58-61</sup> Σε αυτά τα πειράματα,<sup>59-61</sup> η επιφανειακή τάση μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης ως ένα σημείο και μετά αποκτά μία σχεδόν σταθερή τιμή. Σε ένα διάγραμμα της επιφανειακής τάσης με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ( $\gamma_{surf}$  vs  $\ln c$ ), παρουσιάζεται για κάποια συγκέντρωση αλλαγή στην κλίση της  $\gamma_{surf}$ , αυτό το σημείο δηλώνει το CMC. Στην παρούσα μελέτη όμως, ακόμη και για τιμές στην περιοχή του πλατώ, δηλαδή μετά την αλλαγή κλίσης της επιφανειακής ή διεπιφανειακής τάσης, δεν υπάρχουν μικύλια για χαμηλά μοριακά βάρη του συμπολυμερούς. Φαίνεται λοιπόν, ότι η αλλαγή κλίσης σε μία καμπύλη ( $\gamma_{surf}$  vs  $\ln c$ ), δεν δείχνει απαραίτητα μικυλοποίηση, αλλά διεπιφανειακό κορεσμό. Αυτό έχει υποστηριχθεί και στο παρελθόν με παλαιότερες μελέτες<sup>62</sup> σε διαλύματα βενζολίου / poly (styrene – b – hexylmethylsiloxane – b – styrene). Μολονότι η επιφανειακή τάση

παρουσιάζει αυτή την αλλαγή κλίσης, δεν υπάρχουν μικύλια στο διάλυμα, αφού το βενζόλιο είναι καλός διαλύτης και για τις δύο συστάδες του συμπολυμερούς. Μία τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως για την μελέτη της ύπαρξης μικυλίων, είναι η σκέδαση φωτός, όπου η εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης από την συγκέντρωση, αλλάζει κλίση όταν υπάρχουν μικύλια.<sup>63</sup>

Θεωρητικές μελέτες<sup>64</sup> σε συστήματα όπου υπάρχει επιφανειακός εμπλουτισμός και δημιουργία μικυλίων έδειξαν, ότι μπορεί να υπάρξει είτε το ένα, είτε το άλλο, είτε και τα δύο μαζί, ανάλογα με την ασυμβατότητα των επιφανειακά δραστικών συστάδων με τον διαλύτη και τις αλληλεπιδράσεις με την επιφάνεια. Αυτός ο ανταγωνισμός μεταξύ των δύο παραμέτρων είναι υπό μελέτη σε διαλύματα συμπολυμερών.

### **3.3 Μελέτη της επίδρασης της σύστασης και της αρχιτεκτονικής του συμπολυμερούς στην διεπιφανειακή τάση μιγμάτων ομοπολυμερών**

### 3.3.1 Εισαγωγή

Στο πρώτο μέρος αυτού του κεφαλαίου μελετήθηκε το πως η παρουσία συμμετρικών γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών, επιδρά στην συμβατοποίηση μη αναμίξιμων ομοπολυμερών. Αυτό που βρέθηκε, ήταν ότι πέρα από το πόσο επιφανειοδραστικός είναι ο συμβατοποιητής, παίζει ρόλο και το αν και κατά πόσο μπορεί να φτάσει μέχρι την διεπιφάνεια. Με σκοπό την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη μείωση στην διεπιφανειακή τάση, θα διερευνηθεί η δυνατότητα ύπαρξης καλύτερων αποτελεσμάτων με χρήση συμπολυμερών με πιο περίπλοκη αρχιτεκτονική. Από τα προηγούμενα αποτελέσματα, βρέθηκε ότι το συμπολυμερές που μείωσε περισσότερο την διεπιφανειακή τάση, είχε μοριακό βάρος 96 000. Έτσι η μελέτη των υπολοίπων παραμέτρων θα γίνει σε συμπολυμερή με αυτό το μοριακό βάρος.

Η αρχιτεκτονική που χρησιμοποιήθηκε, είναι αυτή των εμβολιασμένων συμπολυμερών  $A_2B$  σε μίγμα ομοπολυμερών  $A, B$ . Εξ αιτίας της ασύμμετρης αρχιτεκτονικής των συμπολυμερών, η παράμετρος της σύστασης είναι εξέχουσας σημασίας για τα αποτελέσματα της συμβατοποίησης. Δεδομένου ότι θα πρέπει να αποφευχθεί η δημιουργία συμπολυμερικών μικυλίων, απαιτείται λεπτομερής έρευνα προκειμένου να βρεθεί ποια σύσταση θα δώσει τα καλύτερα αποτελέσματα. Επίσης, η φάση στην οποία θα τοποθετηθεί το συμπολυμερές δεν μπορεί να είναι ανεξάρτητη από τα αποτελέσματα. Καθώς ξεφύγαμε από τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή, πλέον το που θα τοποθετηθεί το πρόσθετο με την δεδομένη αρχιτεκτονική και σύσταση, στην φάση του  $A$  ή του  $B$  ομοπολυμερούς, συνδέεται άμεσα με την πιθανότητα δημιουργίας μικυλίων σε αυτή. Η σειρά των συμπολυμερών  $A_2B$  που χρησιμοποιήθηκε είναι σύστασης από 0.1 σε  $A$ , έως 0.9.

Στην περιοχή των μικρών συστάδων  $A$  του συμπολυμερούς, όταν αυτό τοποθετήθηκε στην φάση του  $B$ , όπου δεν έχουμε την δημιουργία μικυλίων, η μείωση της διεπιφανειακής τάσης είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των συστάδων του  $A$ . Για ακόμα μεγαλύτερες συστάδες, όπου περνάμε στην περιοχή που στην θερμοδυναμική ισορροπία συμμετέχουν και συμπολυμερή σε μορφή μικυλίων, η διεπιφανειακή τάση ξαναμεγαλώνει παραμένοντας όμως πάντα μικρότερη από αυτή που είχε το μίγμα πριν την παρουσία των προσθέτων. Από την άλλη, όταν το  $A_2B$  προστέθηκε στην φάση του  $A$ , τα αποτελέσματα ακολούθησαν παρόμοια συμπεριφορά με πριν, έχοντας όμως μία κατοπτρική αναστροφή. Όμως, ούτε η σύσταση που παρουσίασε ελάχιστο σε κάθε περίπτωση, ήταν η ίδια λόγω της ασυμμετρίας του συμπολυμερούς, αλλά ούτε και η ίδια η τιμή της διεπιφανειακής τάσης, αφού αυτό εξαρτάται και από την δραστηριότητα κάθε σύστασης του συμπολυμερούς. Με σκοπό να ξεχωριστεί αν είναι δυνατόν, η παρουσία μικυλίων από την δραστηριότητα των συμβατοποιητών έγιναν πειράματα σκέδασης ακτίνων- $X$  σε μικρές γωνίες, ώστε να βρεθεί πότε τα μικύλια είναι παρόντα και πότε απουσιάζουν από την φάση του  $A$ . Βεβαίως όπως και στο πρώτο μέρος, το μειονέκτημα είναι πως η ύπαρξη αυτή ερευνάται σε συστήματα που απουσιάζει η διεπιφάνεια ομοπολυμερών  $A$  και  $B$ .

Τελευταία αφήσαμε την σύγκριση της ικανότητα συμβατοποίησης, ανάμεσα στις διαφορετικές αρχιτεκτονικές. Συγκρίναμε τις τιμές που δίνουν δισυσταδικά, τρισυσταδικά και εμβολιασμένα συμπολυμερή, με σκοπό αν είναι δυνατόν να επιλέξουμε την πιο αποτελεσματική αρχιτεκτονική.

### 3.3.2 Πειραματικό Μέρος

#### 3.3.2.1 Υλικά

Τα ομοπολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα ίδια με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στο προηγούμενο μέρος

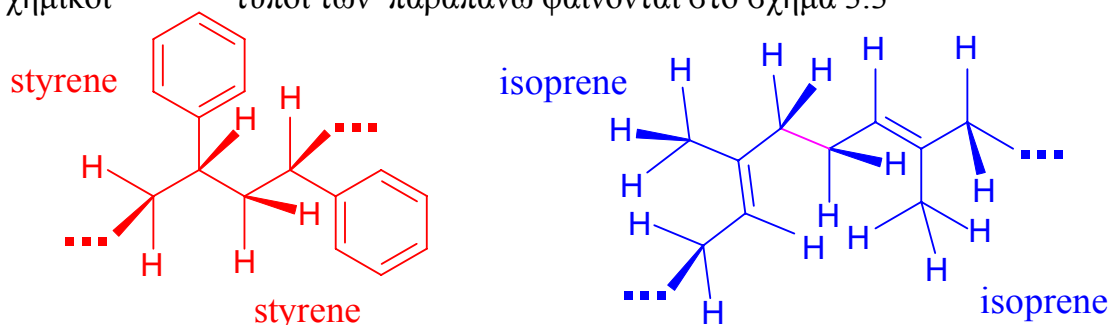
**Πίνακας 3.3** Μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν

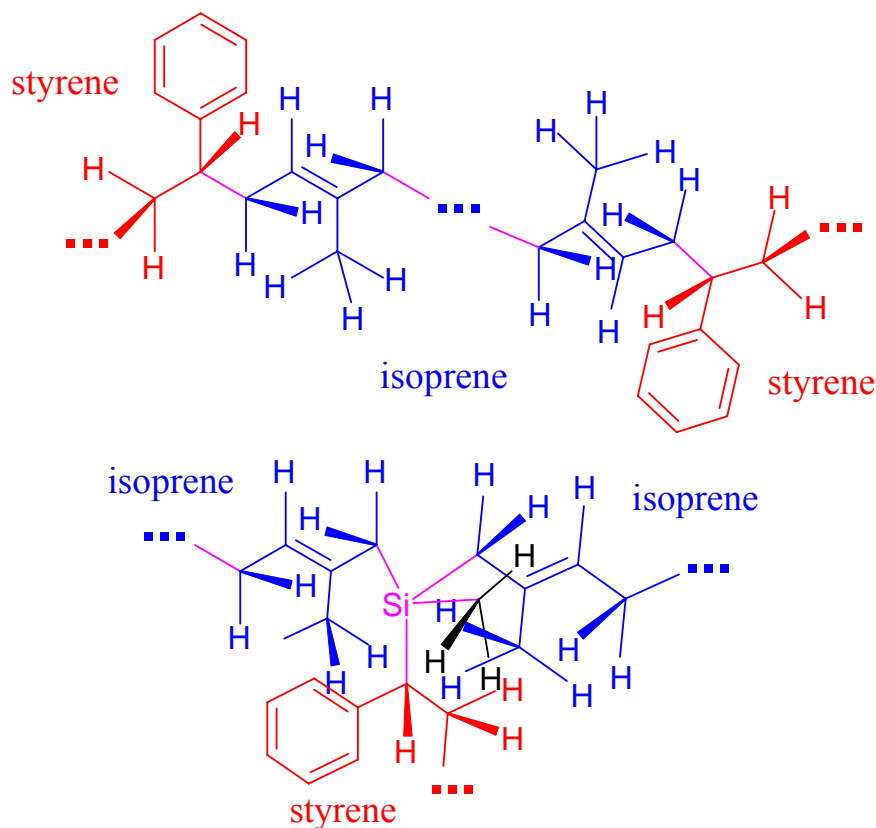
Όνομα	$M_w$	$w_{PS}^a$	$N^b$	$f_{PS}^c$	$\tau$	g
<i>I<sub>2</sub>S#7</i>	106 000	0.91	1191	0.90	0.50	0.986
<i>I<sub>2</sub>S#6</i>	90 800	0.84	1031	0.82	0.50	0.960
<i>I<sub>2</sub>S#5</i>	87 400	0.67	1017	0.64	0.50	0.875
<i>I<sub>2</sub>S#4</i>	92 000	0.49	1098	0.46	0.50	0.799
<i>I<sub>2</sub>S#3</i>	89 800	0.35	1093	0.32	0.50	0.778
<i>I<sub>2</sub>S#1</i>	91 300	0.10	1149	0.09	0.50	0.888
<i>S<sub>2</sub>I-1</i>		0.50		0.50	0.50	
<i>SIS</i>	48 000	0.50		0.50		
<i>PS</i>	9 860	1.00	112	1.00		
<i>PI</i>	4 000	0.00	81	0.00		

όπου:

- a: κατά βάρος κλάσμα πολυστυρενίου
- b: βασισμένο στον μέσο segmental όγκο
- c: κλάσμα όγκου του πολυστυρενίου

Όλα τα μοριακά χαρακτηριστικά των παραπάνω, καθώς και αυτά των συμπολυμερικών προσθέτων βρίσκονται στον πίνακα 3.3. Η συμβατοποίηση των ισχυρά διαχωρισμένων φάσεων επιδιώκεται με συμπολυμερή που διαθέτουν ταυτόσημες στοιχειώδης μονάδες με αυτές των ομοπολυμερών. Οι χημικοί τύποι των παραπάνω φαίνονται στο σχήμα 3.3





**Σχήμα 3.3** Οι συντακτικοί τύποι των ομοπολυμερών PS και PI καθώς και των συμπολυμερών PS-PI-PS και (PI)<sub>2</sub>-PS που χρησιμοποιήθηκαν.

### 3.3.2.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Όπως ήδη έχει αναφερθεί ένα κρίσιμο σημείο της προετοιμασίας, είναι η εξασφάλιση του ομογενούς διασκορπισμού του συμπολυμερούς στην εκάστοτε μήτρα του ομοπολυμερούς. Αυτό γίνεται με διάλυση του συμβατοποιητή σε ένα καλό διαλύτη και για τις δύο του συστάδες. Ο διαλύτης που επιλέχθηκε ήταν το τολουόλιο. Με κατάλληλη ανάδευση του διαλύματος για μερικές ώρες, ομογενοποιείται και εν συνεχεία προστίθεται το ομοπολυμερές. Μία εκ νέου προσπάθεια ομογενοποίησης ήταν απαραίτητη. Το επόμενο στάδιο είναι η προοδευτική απομάκρυνση του διαλύτη και η δημιουργία του καθαρού μίγματος.

Η διαδικασία αυτή έγινε με τοποθέτηση του δείγματος που αρχικά ήταν σε μορφή διαλύματος, σε φούρνο. Προοδευτικά μειώθηκε η πίεση μέχρι να φτάσει σε συνθήκες κενού. Τότε ξεκίνησε η θέρμανση αυξάνοντας την θερμοκρασία που τελικά έφτασε τους 160 °C και την δημιουργία του τήγματος.

Πριν από κάθε βήμα το δείγμα ζυγιζόταν για να παρακολουθείται η πορεία της απομάκρυνσης του διαλύτη μέχρι την πλήρη απουσία του. Εδώ θα πρέπει να αναφερθεί ότι το σημείο ζέσεως του τολουολίου είναι 110 °C υπό ατμοσφαιρική πίεση, ενώ η θερμοκρασία υάλωσης του πολυστυρενίου γύρω στους 90 °C.

### 3.3.2.3 Μετρήσεις Διεπιφανειακής Τάσης

Η μέτρηση της διεπιφανειακής τάσης ανάμεσα στις δύο διαφορετικές φάσεις, με ή χωρίς την παρουσία συμβατοποιητή, έγινε με την μέθοδο της κρεμάμενης σταγόνας. Μία τεχνική που βασίζεται στην ανάλυση του προφίλ<sup>10,30</sup> σταγόνων με αξονική συμμετρία ενός ρευστού μέσα σε ένα άλλο. Λεπτομερής αναφορά στην τεχνική και τον τρόπο ανάλυσης, έγινε στην παράγραφο 2.1.

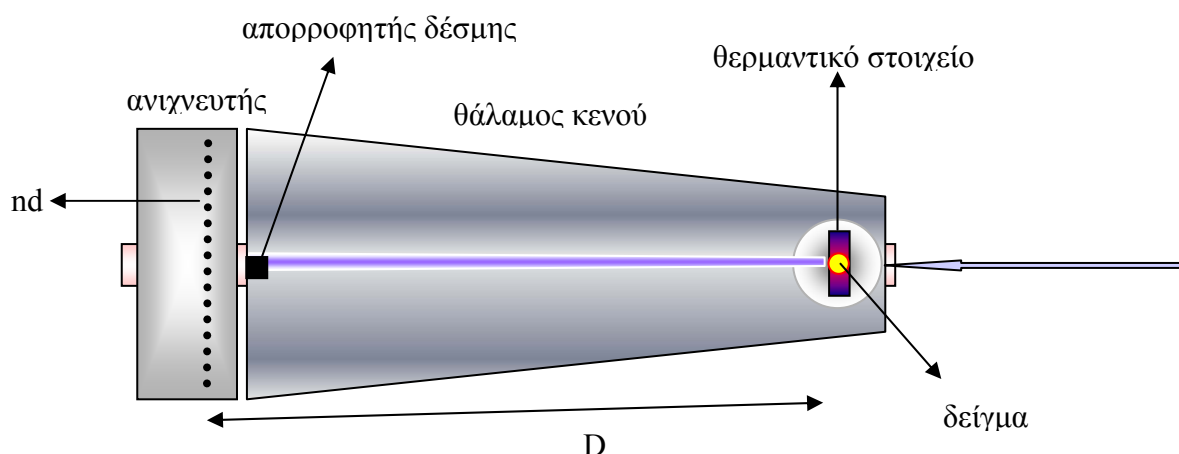
Για λόγους που έχουν να κάνουν με τις πυκνότητες των υλικών που μελετάμε, σταγόνες έγιναν με πολυστυρένιο ενώ μήτρα ήταν το πολυισοπρένιο. Ένα πρόβλημα που αντιμετωπίστηκε σε αυτή την φάση των μετρήσεων, ήταν η θόλωση των δειγμάτων όταν αυτά περιείχαν συμπολυμερή με μεγάλες συστάδες A ενώ είχαν διαλυθεί σε ομοπολυμερές B και το αντίστροφο. Βεβαίως όταν αυτό συμβαίνει στο υλικό με το οποίο κάνουμε σταγόνες δεν είναι καθόλου ενοχλητικό, αφού η άλλη μήτρα παραμένει διαυγέστατη. Τι γίνεται όμως στην περίπτωση όπου η θόλωση κάνει οπτικά αδιαφανή την εξωτερική φάση; Προφανώς η μέτρηση είναι αδύνατη, αυτός άλλωστε είναι και ο λόγος που κάποιες μετρήσεις λείπουν από τα διαγράμματα που θα ακολουθήσουν. Όλα τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά των μετρήσεων είναι όμοια με αυτά που περιγράφονται στην παράγραφο 3.2.2.3.

### 3.3.2.4 Μετρήσεις Σκέδασης Ακτίνων-X σε Μικρές Γωνίες (SAXS)

Μετά την εμπειρία των μετρήσεων της παραγράφου 3.2.2.4, δηλαδή των μετρήσεων SAXS στο μίγμα με τα γραμμικά συμπολυμερή και των δυσκολιών που αντιμετωπίστηκαν εκεί, έγινε μία προσπάθεια αναβάθμισης της πειραματικής συσκευής. Αφ' ενός αυξήθηκε η απόσταση δείγματος ανιχνευτή και αφετέρου ο απορροφητής δέσμης αντικαταστάθηκε από κάποιον άλλο που δημιουργεί λιγότερο θόρυβο. Έτσι και το σήμα σκέδασης είναι πιο καθαρό και το δq που υπάρχει πλέον είναι μικρότερο. Τέλος το δείγμα τοποθετήθηκε μέσα στον θάλαμο κενού ούτως ώστε η θερμοκρασιακή του διακύμανση να είναι μικρότερη και να μην χρειάζεται η παρουσία αζώτου για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας.

Οι αλλαγές αυτές είχαν σαν απώτερο σκοπό την προσπάθεια να γίνουν καλύτερες μετρήσεις και να ταυτοποιηθούν εκτός από ποιοτικά και ποσοτικά

τα μικύλια που ενδεχομένως να παρατηρηθούν, μιας και με την προηγούμενη πειραματική διάταξη δεν είχε καταστεί δυνατόν.



**Σχήμα 3.4** Η πειραματική διάταξη σκέδασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες, όπως αυτή τροποποιήθηκε για τις νέες μετρήσεις αυτής της παραγράφου.

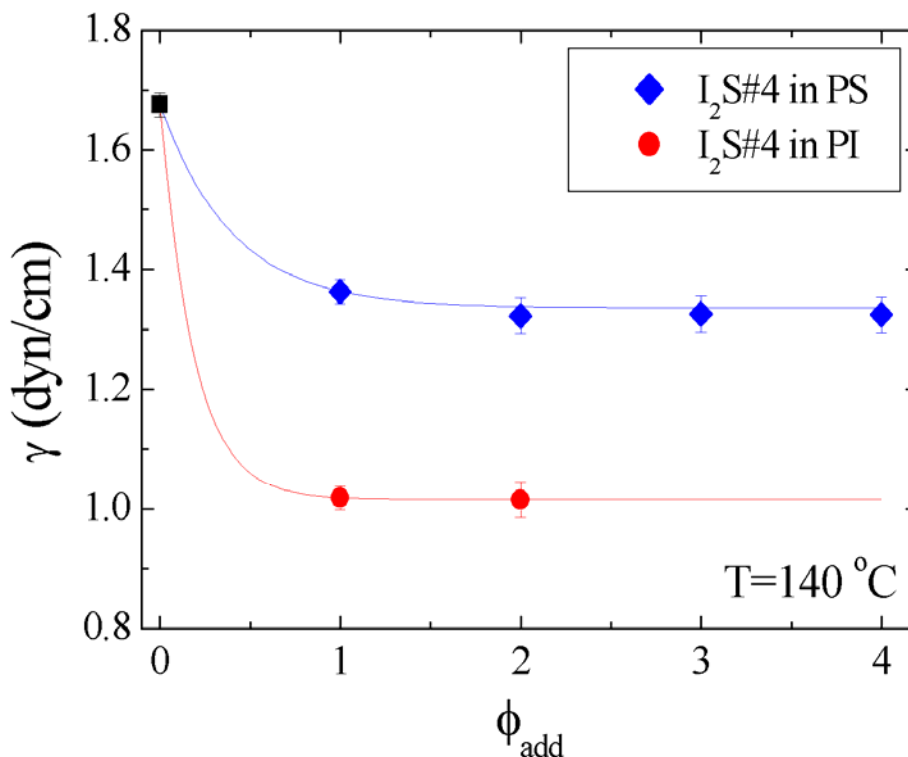
Για όλα τα μίγματα που μετρήθηκαν, το ομοπολυμερές και εδώ ήταν το πολυισοπρένιο για του ίδιους λόγους με πριν, ενώ οι θερμοκρασίες μελέτης για κάθε μίγμα ήταν θερμοκρασία δωματίου ( $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) και  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3.2.5 Αποτελέσματα

Η πρώτη ερώτηση που πρέπει να απαντηθεί, είναι εάν η συγκέντρωση 2% του συμπολυμερούς εξακολουθεί να είναι τιμή για την οποία η διεπιφανειακή τάση έχει ήδη πιάσει την οριακή της τιμή. Αυτό βέβαια ερευνήθηκε τόσο στην περίπτωση που μήτρα είναι το πολυστυρένιο, όσο και σε αυτή που μήτρα είναι το πολυισοπρένιο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 3.13.

Πράγματι όπως και πριν, η συγκέντρωση 2% του συμπολυμερούς είναι αρκετή ώστε να δώσει, την πλήρη συμβατοποίηση που μπορεί να επιτευχθεί με αυτό. Τα πειραματικά αποτελέσματα δεν καλύπτουν πλήρως ολόκληρη την περιοχή συγκεντρώσεων όπως στην προηγούμενη σειρά μετρήσεων. Με την γνώση όμως αυτών των αποτελεσμάτων γίνεται ακόμη πιο σαφές ότι για συγκέντρωση 2% wt οι τιμές της διεπιφανειακής τάσης που προκύπτουν είναι  $\gamma_{sat}$ . Κάτι ακόμη πιο σημαντικό όμως που προκύπτει από το διάγραμμα 3.13,

είναι ότι η τιμή της διεπιφανειακής τάσης στο μίγμα (PS+I<sub>2</sub>S)/(PI), είναι διαφορετική από αυτή του (PI+I<sub>2</sub>S)/(PS). Με δεδομένο ότι η ενεργότητα του συμπολυμερούς στην διεπιφάνεια είναι σταθερή, η διαφοροποίηση δεν μπορεί παρά να συνδέεται με την ανικανότητά του να φτάσει μέχρι την διεπιφάνεια, αφού παγιδεύεται σε μικύλια.



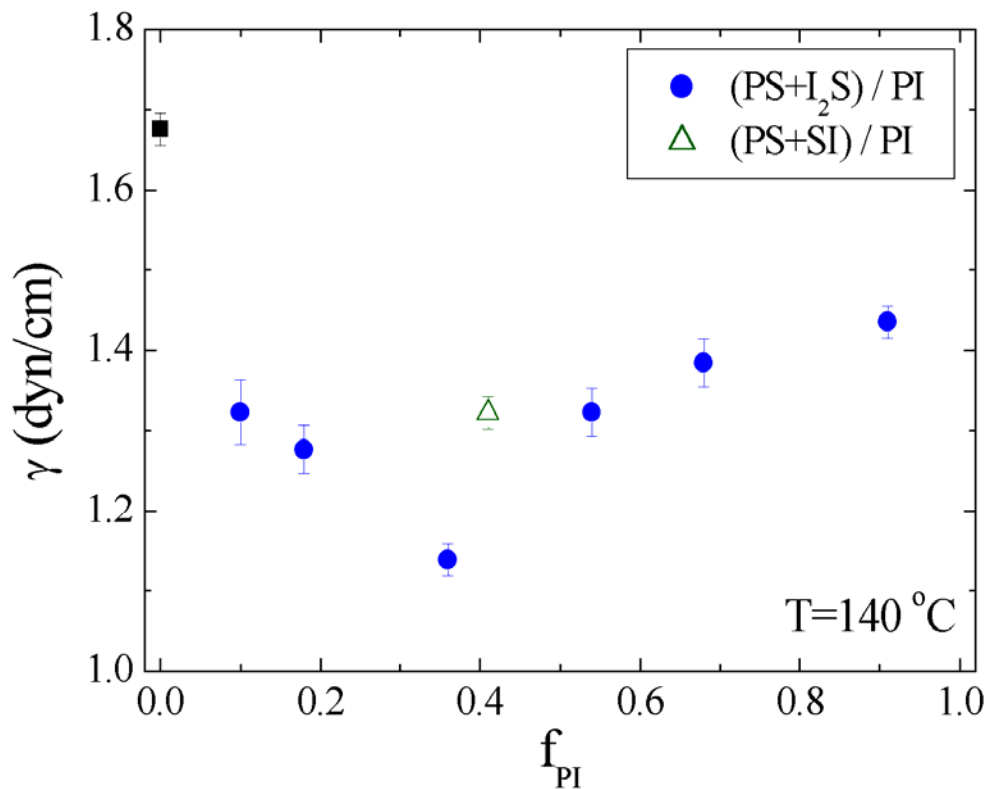
**Διάγραμμα 3.13** Η διεπιφανειακή τάση σε συστήματα (PS+I<sub>2</sub>S)/(PI) (◆) και (PI+I<sub>2</sub>S)/(PS) (●), σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του συμπολυμερούς  $\phi_{add}$ , σε θερμοκρασία 140 °C. Οι γραμμές προέκυψαν με προσαρμογή της εξίσωσης 3.4 στα σημεία. Το σύμβολο (■) αντιστοιχεί στην διεπιφανειακή τάση του συστήματος χωρίς την παρουσία συμπολυμερούς.

Για ακόμη μία φορά η εικόνα που παρουσιάστηκε στα γραμμικά συμπολυμερή, επιβεβαιώνεται. Έτσι είναι περισσότερο αναγκαία από ποτέ, η μελέτη της διεπιφανειακής τάσης σαν συνάρτηση της φάσης στην οποία αρχικά τοποθετήθηκε ο συμβατοποιητής

Κατ' αρχήν τα I<sub>2</sub>S προστέθηκαν στο πολυστυρένιο, με μία πρώτη οπτική παρατήρηση τα μίγματα (PS+I<sub>2</sub>S#6) και (PS+I<sub>2</sub>S#7) παρουσίασαν μία μείωση στην διαφάνειά τους, χαρακτηριστικό ενδεχομένως κάποιας ύπαρξης συσσωματωμάτων σε αυτά. Στο διάγραμμα 3.14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των παραπάνω μετρήσεων. Στο ίδιο διάγραμμα, φαίνεται και η τιμή της διεπιφανειακής τάσης που έδωσε το γραμμικό SI, με παρόμοιο μοριακό βάρος και σύσταση  $f_{PI} = 0.41$ .

Για μικρές τιμές της σύστασης  $f_{PI}$  του συμπολυμερούς, δηλαδή για μικρές συστάδες του PI, η διεπιφανειακή τάση μειώνεται καθώς αυξάνεται το μήκος των συστάδων PI, δηλαδή έχουμε αύξηση της δραστηριότητας του προσθέτου.





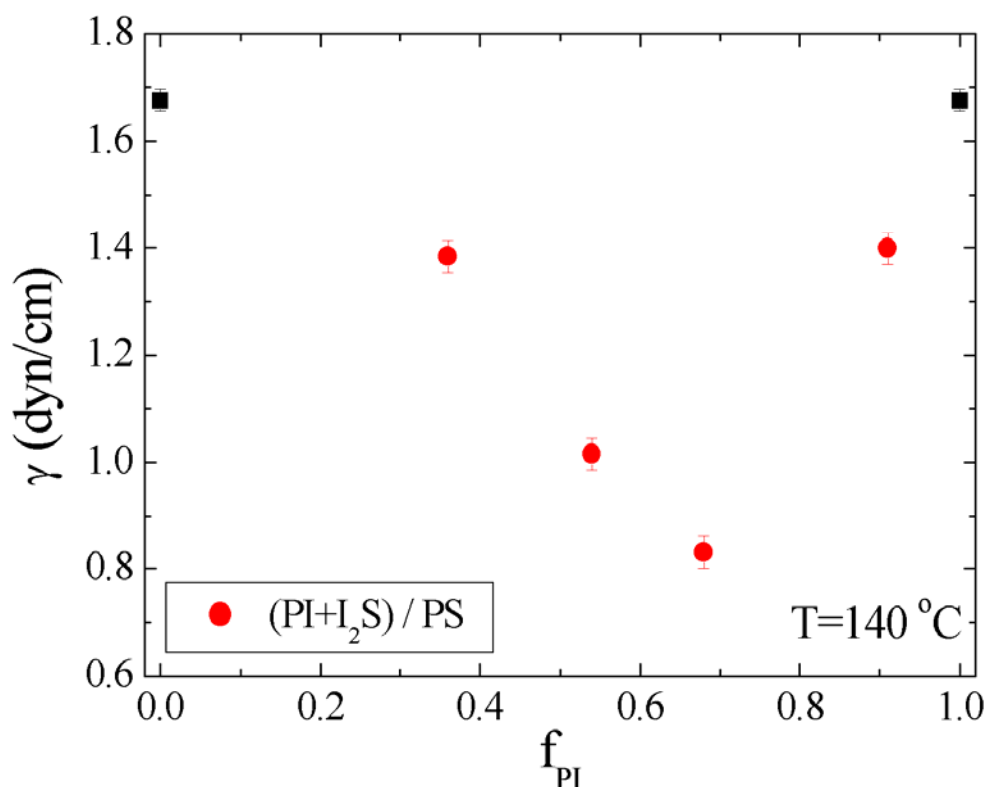
**Διάγραμμα 3.14**

Η διεπιφανειακή τάση σε μίγματα (PS+I<sub>2</sub>S)/(PI) (●), σαν συνάρτηση της σύστασης του συμπολυμερούς. Τα αποτελέσματα αυτά συγκρίνονται με αυτό του γραμμικού συμπολυμερούς (△):D-5. Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία 140 °C. Το σύμβολο (■) αντιστοιχεί στην διεπιφανειακή τάση του συστήματος χωρίς την παρουσία συμπολυμερούς.

Η διεπιφανειακή τάση σαν συνάρτηση της  $f_P$  περνά από ένα ελάχιστο και για μεγάλες τιμές της σύστασης αρχίζει να ανεβαίνει ξανά, παραμένοντας πάντοτε χαμηλότερα από το  $\gamma_0$ . Η συμπεριφορά αυτή δεν μπορεί παρά να σχετίζεται με την δημιουργία μικυλίων, καθώς οι συστάδες PI γίνονται ολοένα και μεγαλύτερες στην φάση του PS.

Πέρα όμως από την συμπεριφορά της διεπιφανειακής τάσης υπάρχει και η τιμή της. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.14, η μέγιστη συμβατοποίηση πετυχαίνεται για  $f_{PI} = 0.36$  και η τιμή της  $\gamma$  είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή του γραμμικού SI, παρότι έχουν παραπλήσιο μοριακό βάρος και σύσταση. Δηλαδή το εμβολιασμένο συμπολυμερές φαίνεται να έχει πολύ μεγαλύτερη διεπιφανειακή ενεργότητα από το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές.

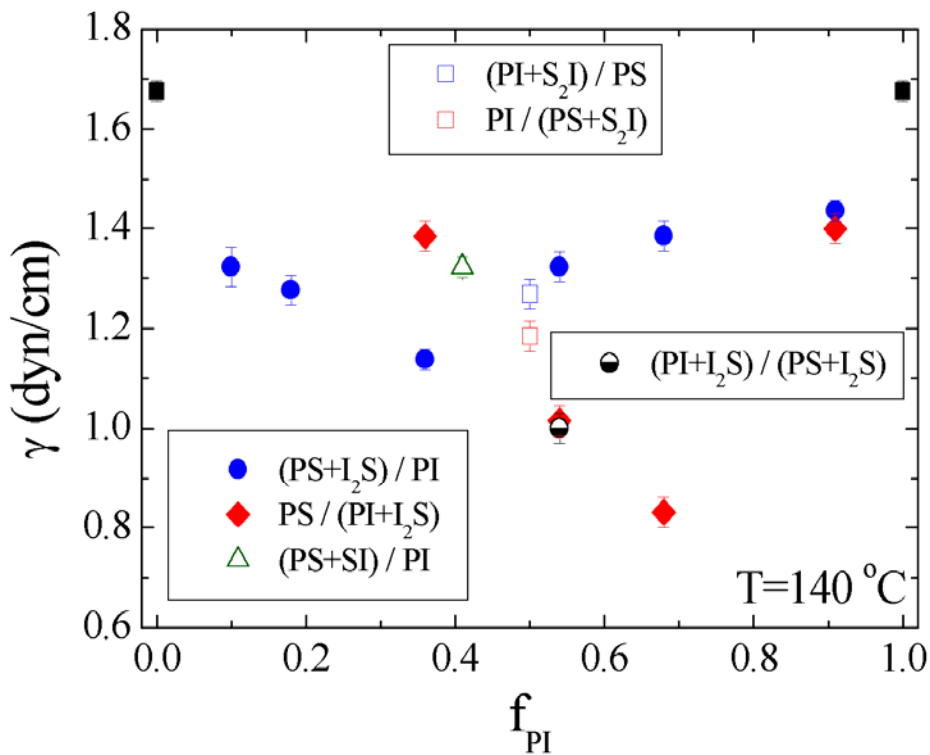
Ακολουθούν τα αποτελέσματα της διεπιφανειακής τάσης για τα ίδια συμπολυμερή, τα οποία αυτή τη φορά αρχικά αναμίχθηκαν με την φάση του πολυισοπρενίου. Οι μετρήσεις αυτές φαίνονται στο διάγραμμα 3.15.



**Διάγραμμα 3.15** Η διεπιφανειακή τάση σε μίγματα (PI+I<sub>2</sub>S)/(PS) (●), σαν συνάρτηση της σύστασης του συμπολυμερούς, σε θερμοκρασία 140 °C. Το σύμβολο (■) αντιστοιχεί στην διεπιφανειακή τάση του συστήματος χωρίς την παρουσία συμπολυμερούς.

Η συμπεριφορά της  $\gamma$  είναι όμοια με πριν. Μικραίνει με την αύξηση του μήκους της συστάδας του PS, φτάνει σε ένα ελάχιστο και αρχίζει να ξανανεβαίνει και πάλι. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.15, λείπουν οι μετρήσεις για τα δύο συμπολυμερή με την μικρότερη σύσταση  $f_{PI}$ , δηλαδή τα I<sub>2</sub>S#6 και I<sub>2</sub>S#7. Ο λόγος γι' αυτό είναι η οπτική αδιαφάνεια της μήτρας που δεν επιτρέπει την λήψη φωτογραφιών.

Η εικόνα της διεπιφανειακής τάσης σε σχέση με πριν άλλαξε σχεδόν κατοπτρικά και λέμε σχεδόν, διότι και η σύσταση του ελαχίστου είναι διαφορετική, αλλά και η τιμή του. Μία τελευταία περίπτωση που θα άξιζε τον κόπο να ελεγχθεί, είναι η χρησιμοποίηση ενός S<sub>2</sub>I συμπολυμερούς σαν συμβατοποιητή και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με αυτά του αντίστοιχου I<sub>2</sub>S. Διαλέχτηκε η συμμετρική σύσταση για την μελέτη αυτή και αναμίχθηκε τόσο με το PS, όσο και με το PI. Τα αποτελέσματα αυτών μαζί με όλα τα προηγούμενα, παρουσιάζονται στο διάγραμμα 3.16 το οποίο είναι ιδανικό για την εξαγωγή όλων των συγκριτικών συμπερασμάτων.



**Διάγραμμα 3.16**

Η διεπιφανειακή τάση σε μίγματα (PS+I<sub>2</sub>S)/(PI) (●), (PI+I<sub>2</sub>S)/(PS) (◆), (PI+I<sub>2</sub>S)/(PS+I<sub>2</sub>S) (●), (PS+S<sub>1</sub>I)/(PI) (△), (PS+S<sub>2</sub>I)/(PI) (□) και (PI+S<sub>2</sub>I)/(PS) (□) σαν συνάρτηση της σύστασης του συμπολυμερούς, σε θερμοκρασία 140 °C. Το σύμβολο (■) αντιστοιχεί στην διεπιφανειακή τάση του συστήματος χωρίς την παρουσία συμπολυμερούς.

Το πιο σημαντικό αποτέλεσμα αυτού του διαγράμματος, είναι η ελάχιστη τιμή της διεπιφανειακής τάσης που επιτεύχθηκε με ένα από τα συμπολυμερή αυτής της σειράς. Η μείωση που επέφερε έφτασε το 50% της  $\gamma_0$ , κάτι που μπορεί να θεωρηθεί εξαιρετική επιτυχία. Το συμπολυμερές που πέτυχε αυτό το αποτέλεσμα, είναι ένα εμβολιασμένο συμπολυμερές με τρεις συστάδες ίδιου μήκους, οι δύο είναι από πολυισοπρένιο και η άλλη από πολυστυρένιο. Βεβαίως για να πάρουμε αυτό το αποτέλεσμα, το πρόσθετο πρέπει να τοποθετηθεί στην φάση του πολυισοπρενίου, ούτως ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία μικυλίων. Το πόσο μεγάλη αλλαγή στην ικανότητα συμβατοποίησης ενός συμπολυμερούς επιφέρει η παγίδευση του σε μικύλια, φαίνεται ανάγλυφα στις τιμές της  $\gamma$  που δίνει το I<sub>2</sub>S#3 αν τοποθετηθεί στην μία ή την άλλη φάση. Βεβαίως, την ύπαρξη μικυλίων θα πρέπει να την επιβεβαιώσουμε και πειραματικά με μετρήσεις σκέδασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες.

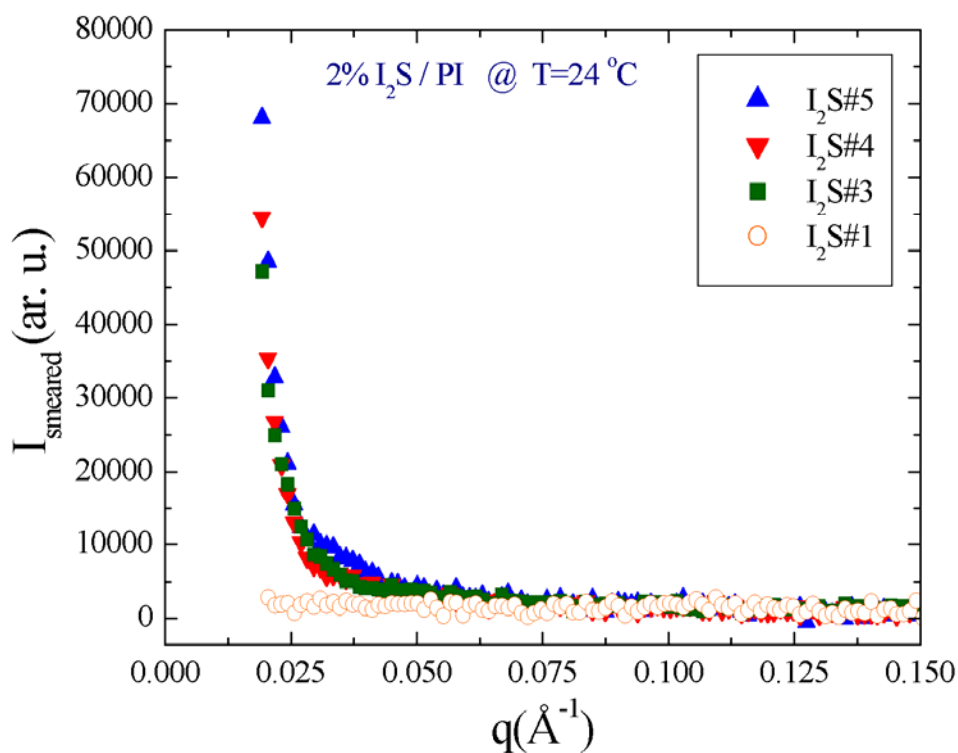
Εκτός όμως από τα I<sub>2</sub>S, μελετήθηκε και η αντίστροφη αρχιτεκτονική δηλαδή αυτή του S<sub>2</sub>I. Ο προφανής σκοπός είναι να ελεγχθεί η συμμετρία, δηλαδή κανονικά θα έπρεπε τα μίγματα (PS+I<sub>2</sub>S)/(PI)-(PI+S<sub>2</sub>I)/(PS) και (PI+I<sub>2</sub>S)/(PS)-(PS+S<sub>2</sub>I)/(PI) ανά ζεύγη να έχουν παρόμοια συμπεριφορά. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.16 η συμφωνία είναι εξαιρετική.

Πάντως θα πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα αποτελέσματα μετρήσεων διεπιφανειακής τάσης που παρουσιάστηκαν, προέκυψαν αφού τα αντίστοιχα συστήματα που μελετήθηκαν αφέθηκαν για αρκετό χρόνο ούτως ώστε να ισορροπήσουν και η μετρούμενη ποσότητα να καταλήξει σε μία οριακή τιμή. Βεβαίως αυτό δεν σημαίνει απαραίτητα και επίτευξη ολικής θερμοδυναμικής ισορροπίας για τα συστήματα με την έννοια ότι συμπολυμερή που προστίθενται στην μία φάση και μεταναστεύουν στην διεπιφάνεια, φαίνεται ότι δεν περνάνε πλήρως και στην άλλη φάση. Εάν συνέβαινε αυτό, τότε ο αριθμός των μικυλίων θα μειώνονταν αφού οι αλυσίδες που τα αποτελούν θα είχαν την δυνατότητα να περάσουν στην άλλη φάση του συστήματος κι έτσι να μειωθεί η συνολική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα η μείωση της διεπιφανειακής τάσης που επιφέρει ένα συμπολυμερές να είναι ανεξάρτητο της φάσης στην οποία αρχικά προστέθηκε. Όμως στην πραγματικότητα η εικόνα είναι διαφορετική, η αποτελεσματικότητα των συμπολυμερών ως συμβατοποιητές εξαρτάται ισχυρά από το που αρχικά τοποθετήθηκε.

Τέλος, για ένα από τα συμπολυμερή και πιο συγκεκριμένα για το συμμετρικό I<sub>2</sub>S#4, εκτός από την προσθήκη 2% wt στο ένα ή στο άλλο ομοπολυμερές, ερευνήθηκε και η περίπτωση της διάλυσης 1% wt στο καθένα. Το αποτέλεσμα ήταν η τιμή της διεπιφανειακής τάσης που προέκυψε, να ταυτίζεται με την χαμηλότερη τιμή που είχε δώσει το συμπολυμερές ανάλογα με το που είχε τοποθετηθεί. Αυτό το αποτέλεσμα θα μπορούσαμε ενδεχομένως να το γενικεύσουμε, με βάση και παλαιότερα πειραματικά μας αποτελέσματα. Κάθε φορά που για συμβατοποιητής χρησιμοποιήθηκε μίγμα συμπολυμερών, τότε το αποτέλεσμα που προέκυπτε ήταν το μίγμα να δίνει διεπιφανειακή τάση ίση με την χαμηλότερη από αυτές που έδινε το καθένα μόνο του.

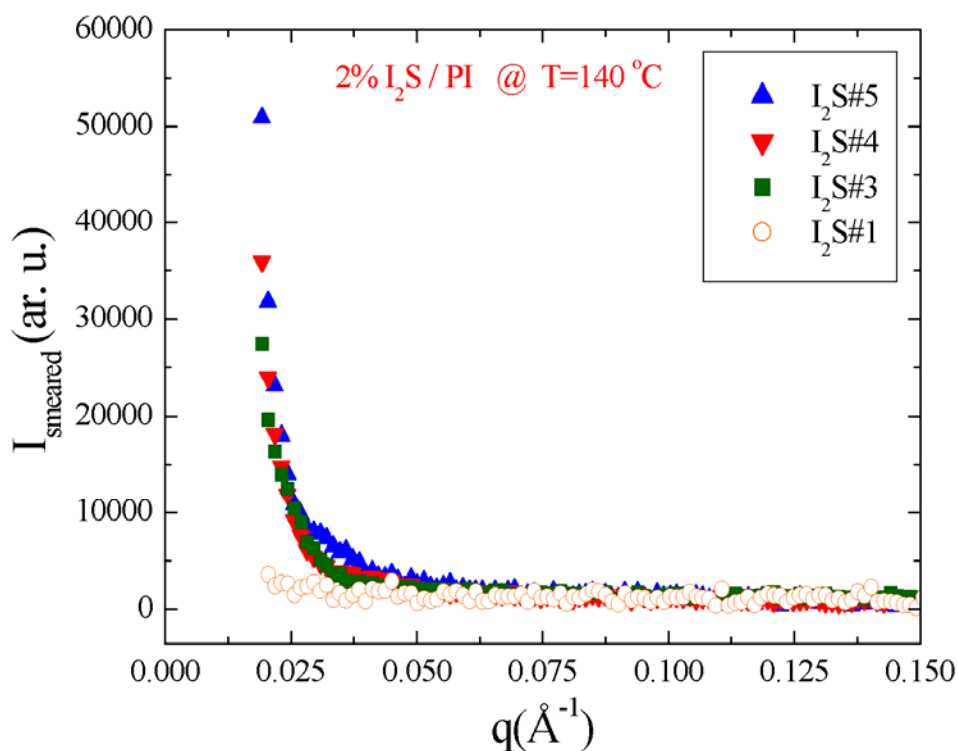
Παρακάτω εμφανίζονται τα αποτελέσματα σκέδασης για τα τέσσερα συμπολυμερή, με τις μικρότερες συστάδες πολυστυρενίου, αφού και με βάση τις παλαιότερες μετρήσεις κάπου ανάμεσα σε αυτά αναμένεται η όποια διαφοροποίηση.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.17, σε θερμοκρασία δωματίου (24 °C) το συμπολυμερές I<sub>2</sub>S#1 είναι ομογενώς διασκορπισμένο στην μήτρα του πολυισοπρενίου. Θυμίζουμε ότι το γραμμικό SI που είχε συστάδα PS παρομοίου μήκους με αυτό του I<sub>2</sub>S#1, σε θερμοκρασία δωματίου ήταν σε μορφή μικυλίων, προφανώς αυτή η διαφοροποίηση οφείλεται στις μεγάλες συστάδες PI που έχει το εμβολιασμένο συμπολυμερές.



**Διάγραμμα 3.17** Ένταση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ακτίνων-X από μίγματα 2 wt% SI/PI, για διάφορα SI ((◇):D-2, (□):D-3, (▽):D-4, (▲):D-5 και (⊙):D-8) σε θερμοκρασία δωματίου. Από τις εντάσεις έχει ήδη αφαιρεθεί το υπόβαθρο.

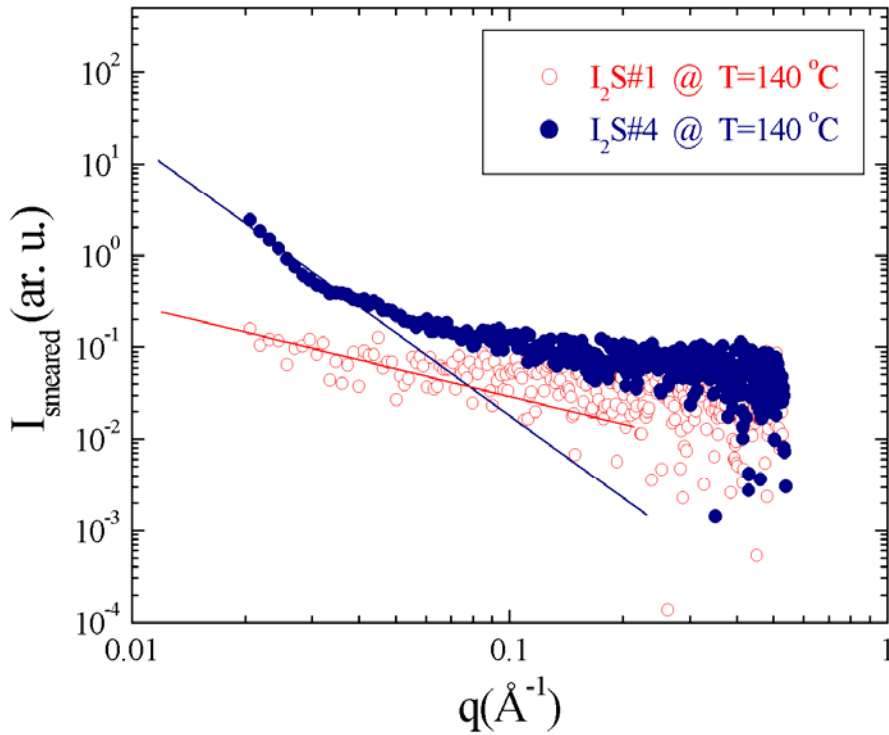
Καθώς η σύσταση σε πολυισοπρένιο των συμβατοποιητών μειώνεται, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία σε μικρές γωνίες γίνεται ολοένα και ισχυρότερη, απόδειξη των μικυλίων που δημιουργούνται. Η κρίσιμη θερμοκρασία όμως είναι αυτή των μετρήσεων διεπιφανειακής τάσης, όπου εκεί γεννάται το ερώτημα της πλήρους διάλυσης ή μη των συμπολυμερών. Οι μετρήσεις σκέδασης σε θερμοκρασία 140 °C παρουσιάζονται στο διάγραμμα 3.18.



**Διάγραμμα 3.18** Ένταση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ακτίνων-X από μίγματα 2 wt% SI/PI, για διάφορα SI ((◊):D-2, (◻):D-3, (◊):D-4, (▲):D-5 και (⊙):D-8) σε θερμοκρασία 140°C. Από τις εντάσεις έχει ήδη αφαιρεθεί το υπόβαθρο.

Η εικόνα στους 140 °C σε σχέση με την θερμοκρασία δωματίου λίγο πολύ παρέμεινε ίδια. Βεβαίως η σκεδαζόμενη ένταση είναι ασθενέστερη σε αυτή την θερμοκρασία, όμως το κρίσιμο είναι ότι δεν μηδενίστηκε η σκέδαση από το I<sub>2</sub>S#3 που αποτελεί το ελάχιστο στις μετρήσεις διεπιφανειακής τάσης, όταν το πρόσθετο έχει τοποθετηθεί στο πολυισοπρένιο. Βέβαια ούτε και στην περίπτωση των γραμμικών συμπολυμερών, είχε παρατηρηθεί μηδενισμός στην σκέδαση, από το πρόσθετο που έδινε την μεγαλύτερη μείωση της  $\gamma$ . Πιθανόν οι όροι της διεπιφάνειας στην έκφραση της θερμοδυναμικής ισορροπίας που λείπουν από αυτό το σύστημα και υπάρχουν σε εκείνο των μετρήσεων της διεπιφανειακής τάσης, να προκαλούν τη διαφορά.

Ας εξετάσουμε όμως τα αποτελέσματα από μια άλλη σκοπιά. Το ζητούμενο είναι, εάν εκατέρωθεν του ελαχίστου (I<sub>2</sub>S#3), υπάρχει μία περιοχή όπου σχηματίζονται μικύλια (I<sub>2</sub>S#4) και μία που δεν σχηματίζονται (I<sub>2</sub>S#1). Στο διάγραμμα 3.19 εμφανίζονται οι μετρήσεις για τα δύο παραπάνω συμπολυμερή σε θερμοκρασία 140 °C.



**Διάγραμμα 3.19**

Ένταση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ακτίνων-X από μίγματα 2 wt% I<sub>2</sub>S/PI, για δύο I<sub>2</sub>S: ((○): I<sub>2</sub>S#1 και (●): I<sub>2</sub>S#4) σε θερμοκρασία 140 °C. Από τις εντάσεις που εμφανίζονται έχει ήδη αφαιρεθεί το υπόβαθρο. Οι δύο συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν σε ευθείες με κλίσεις -3 (---) και -1 (---), που είναι οι προβλεπόμενες εξαρτήσεις της σκεδαζόμενης έντασης από το διάνυσμα σκέδασης στην

περίπτωση του ισχυρού και του ασθενούς διαχωρισμού.

Μίγμα δύο συστατικών το οποίο βρίσκεται στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού και κατά κάποιον τρόπο μπορεί να συνδεθεί με το όριο του μηδενικού πάχους της διεπιφάνειας, δίνει σκέδαση ακτίνων - X σε μικρές γωνίες, με ένταση που ακολουθεί την σχέση:

$$I^{des}(S, q) = 2\pi \frac{S \cdot (\Delta\rho)^2}{q^4} \quad (3.26)$$

όπου  $S$  το εμβαδόν σκέδασης διαιρεμένο με τον όγκο του σκεδαστή και  $\Delta\rho$  η διαφορά στην πυκνότητα ηλεκτρονίων μεταξύ του πυρήνα και της κορώνας των μικυλίων. Για την απλή περίπτωση των σφαιρικών μικυλίων το  $S$  είναι:

$$S = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{3}{R}$$

οπότε η σκεδαζόμενη ένταση από ένα τέτοιο δείγμα, που μπορεί να συνδιαστεί με το λεγόμενο όριο Porod, είναι:

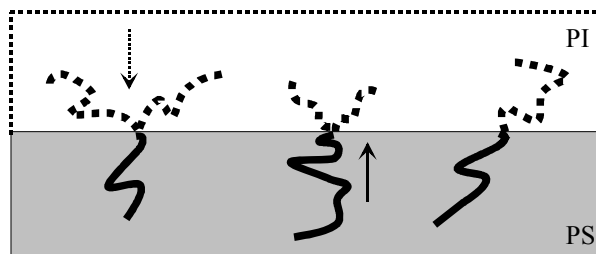
$$I^{des}(q) = \frac{6\pi \cdot (\Delta\rho)^2}{R \cdot q^4} \quad (3.27)$$

Η ένταση λοιπόν, εξαρτάται από το διάνυσμα σκέδασης στην  $-4$  δύναμη, αυτό σημαίνει ότι σε ένα διάγραμμα [ $\ln(I)$  vs  $\ln(q)$ ] η ένταση με το  $q$  είναι ευθεία με κλίση  $-4$ . Το ίδιο όριο στην περίπτωση της δέσμης σε μορφή σχισμής (slit colimation), δίνει κλίση  $-3$ .

Το ακριβώς αντίθετο όριο, δηλαδή η πλήρης διάλυση των μικυλίων και η ομογενοποίηση του μίγματος, στην περίπτωση της δέσμης σε μορφή σχισμής (smeared), δίνει σκέδαση που εξαρτάται από το  $q$  στην  $-1$  δύναμη ενώ για σημειακή δέσμη θα έδινε  $-2$ . Οι δύο αυτές κλίσεις για smeared δεδομένα, εμφανίζονται στο διάγραμμα 3.19 μαζί με τις εντάσεις που δίνουν τα  $I_2S\#1$  και  $I_2S\#4$ . Είναι εμφανής κατ' αρχήν η διαφορά κλίσης που υπάρχει ανάμεσα στα δύο δείγματα. Αλλά πλέον τούτου, θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς, ότι υπάρχει σχετικά καλή συμφωνία μεταξύ της κλίσης των μετρήσεων και των δύο ευθειών που οι κλίσεις τους αντιπροσωπεύουν τα δύο παραπάνω όρια. Είναι φανερό, ότι στην αριστερή πλευρά από το ελάχιστο δηλαδή για μικρές τιμές του  $f_{PI}$  υπάρχουν μικύλια, ενώ στην δεξιά πλευρά για μεγάλες τιμές του  $f_{PI}$  δεν υπάρχουν.

Υπό το πρίσμα της σύνδεσης της διεπιφανειακής τάσης με την ύπαρξη μικυλίων στην θερμοδυναμική ισορροπία μίγματος ομοπολυμερών με συμπολυμερές, θα είχε ενδιαφέρον να σχολιαστεί η αποτελεσματικότητα κάθε μίας αρχιτεκτονικής στην μείωση της  $\gamma$ . Συγκρίνοντας τα εμβολιασμένα με τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή, προκύπτει ότι για παρόμοιου μοριακού βάρους και σύστασης συμπολυμερή μεγαλύτερη πτώση της διεπιφανειακής τάσης εξασφαλίζει το εμβολιασμένο, αρκεί να προστεθεί στην κατάλληλη φάση. Η μέγιστη δε συμβατοποίηση, προκαλείται από εμβολιασμένα συμπολυμερή όπου οι τρεις συστάδες που το αποτελούν, έχουν το ίδιο μήκος, φυσικά εάν αναμιχθούν με το καταλληλότερο από τα δύο ομοπολυμερή. Οι μετρήσεις που δείχνουν του λόγου το αληθές, παρουσιάζονται στον πίνακα 3.4, ενώ οπτική αναπαράσταση της διεπιφάνειας φαίνεται στο σχήμα 3.5.

Όσον αφορά την σύγκριση δισυσταδικών με τρισυσταδικά συμπολυμερή, υπάρχει μία σαφής υπεροχή των τρισυσταδικών ιδίως αν τοποθετηθούν στην σωστή φάση. Στο σχήμα 3.6 και στον πίνακα 3.5 όπως και πριν, εμφανίζονται οι μετρήσεις που επιτρέπουν την δήλωση που μόλις έγινε.



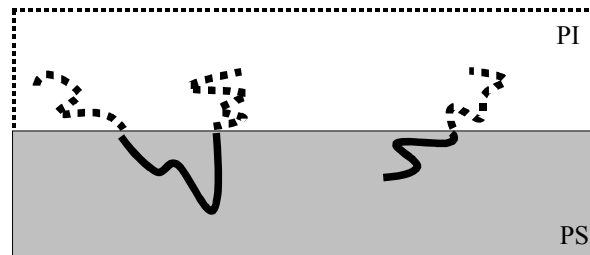
**Σχήμα 3.5** Σχηματική αναπαράσταση του επιφανειακού διαχωρισμού εμβολιασμένων και γραμμικών συμπολυμερών στην διεπιφάνεια ομοπολυμερών

**Πίνακας 3.4**

$MW_{\text{additive}}$	$f_{PI}^{\text{additive}}$	$\gamma(\text{dyn/cm})$
------------------------	----------------------------	-------------------------



<i>PS / PI</i>	-	-	1.68
<i>(PS+SI) / PI</i>	96 000	0.41	1.32
<i>(PS+I<sub>2</sub>S) / PI</i>	87 400	0.36	1.14
<i>PS / (PI+I<sub>2</sub>S)</i>	89 800	0.68	0.78



**Σχήμα 3.6** Σχηματική αναπαράσταση του επιφανειακού διαχωρισμού δισυσταδικών και τρισυσταδικών γραμμικών συμπολυμερών στην διεπιφάνεια ομοπολυμερών

**Πίνακας 3.5**

	$MW_{additive}$	$f_{PI}^{additive}$	$\gamma(\text{dyn/cm})$
<i>PS / PI</i>	-	-	1.68
<i>(PS+SI) / PI</i>	23 300	0.59	1.53
<i>(PS+SIS) / PI</i>	46 600	0.59	1.48
<i>PS / (PI+SIS)</i>	46 600	0.59	1.00

Η σύγκριση έγινε μεταξύ ενός δισυσταδικού και ενός τρισυσταδικού συμπολυμερούς, τα οποία είναι γραμμικά και συμμετρικά ενώ το δεύτερο έχει το διπλάσιο μοριακό βάρος από το πρώτο.

### 3.4 Συμπεράσματα

Το πρόβλημα της συμβατοποίησης μη αναμίξιμων πολυμερών είναι μία από τις σημαντικότερες δυσκολίες, που έχει να αντιμετωπίσει κανείς στην βιομηχανία πλαστικών. Συνήθως, τα καινούρια πολυμερικά υλικά που δημιουργούνται, προκύπτουν από την ανάμιξη ήδη γνωστών πολυμερών ευρείας παραγωγής, με κάποιες τροποποιήσεις. Έτσι εάν για το νέο υλικό με τις βελτιωμένες ιδιότητες, χρειάζεται η ανάμιξη μη συμβατών συστατικών, τότε είναι προφανής η σημασία της μελέτης για την υπερπήδηση αυτού του προβλήματος.

Σε αυτό το κεφάλαιο, μελετήθηκε η μείωση της διεπιφανειακής τάσης που προκαλείται σε μίγμα μη αναμίξιμων ομοπολυμερών, από την παρουσία συμπολυμερούς που χρησιμοποιείται σαν συμβατοποιητής. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η εξάρτηση της πτώσης της διεπιφανειακής τάσης, από τα χαρακτηριστικά ενός συμπολυμερούς, δηλαδή την συγκέντρωσή του, το μοριακό του βάρος, την σύσταση και την μακρομοριακή αρχιτεκτονική του.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι ο λεγόμενος «χρυσός κανόνας» της συμβατοποίησης που έλεγε ότι όσο μεγαλύτερα μακρομόρια χρησιμοποιήσει κανείς, τόσο καλύτερα αποτελέσματα θα έχει, αποδεικνύεται ότι είναι η μισή αλήθεια. Η σωστή δήλωση θα ήταν:

*«όσο μεγαλύτερα μακρομόρια χρησιμοποιήσει κανείς, τόσο μεγαλύτερη πτώση στην διεπιφανειακή τάση θα προκαλέσει, αρκεί να μην περάσει στην περιοχή όπου τα συμπολυμερή σχηματίζουν μικύλια».*

Πέραν λοιπόν της δραστικότητας των συμπολυμερών στην διεπιφάνεια, μείζονος σημασίας είναι η αποφυγή της δημιουργίας μικυλίων. Αυτό για τα γραμμικά συμμετρικά συμπολυμερή σημαίνει ότι υπάρχει περιορισμός όσον αφορά το μέγεθος τους. Για διαφορετικές συστάσεις ή πιο περίπλοκη αρχιτεκτονική πέραν του μεγέθους παίζει ρόλο με ποιο συστατικό αρχικά αναμίχθηκε το συμπολυμερές. Κι αυτό διότι λόγω ασυμμετρίας, μπορεί στο ένα ομοπολυμερές να είναι ομογενώς διασκορπισμένο και άρα πολύ ευκολότερα να φτάσει στην διεπιφάνεια, ενώ στο άλλο να σχηματίζει μικύλια κι έτσι λιγότερες αλυσίδες να είναι διαθέσιμες για την διεπιφάνεια. Η περίπτωση της μετανάστευσης ολοκλήρου του μικυλίου στην διεπιφάνεια είναι μεν εφικτή, αλλά μάλλον ο πολύ μεγάλος χρόνος που χρειάζεται, την κάνει ήσσονος σημασίας στο τελικό αποτέλεσμα.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων διεπιφανειακής τάσης σε μίγματα μη αναμίξιμων ομοπολυμερών παρουσία γραμμικών συμμετρικών δισυσταδικών συμπολυμερών, ακολουθούν μία μη μονότονη συμπεριφορά καθώς αυξάνεται ο βαθμού πολυμερισμού  $N$  του συμπολυμερούς. Όμοια συμπεριφορά παρουσιάζεται και σαν συνάρτηση της σύστασής του, ενώ εάν τοποθετηθεί στην μία ή την άλλη φάση η συμβατοποίηση που πετυχαίνεται είναι αρκετά διαφορετική. Με την χρήση πιο περίπλοκων συμπολυμερών όπως είναι τα

τρισταδιακά ή τα εμβολιασμένα, μπορεί κανείς να επιτύχει ακόμη καλύτερα αποτελέσματα, λόγω της αυξημένης διεπιφανειακής δραστηριότητας αυτών των μακρομορίων. Τέλος όσον αφορά την τιμή της παραμέτρου του συμπολυμερούς, για την οποία η διεπιφανειακή τάση παρουσιάζει ελάχιστο, εξαρτάται και από το πόσο ισχυρός είναι ο όρος που επιβάλλει τον διεπιφανειακό διαχωρισμό του συμπολυμερούς. Έτσι ενδέχεται να είναι διαφορετική η τιμή της παραμέτρου που δίνει ελάχιστο στην διεπιφανειακή τάση ομοπολυμερούς / ομοπολυμερούς και διαφορετική σε αυτή ομοπολυμερούς / αέρα.

Η σύνδεση της συμπεριφοράς της διεπιφανειακής τάσης με την ύπαρξη μικυλίων στο μίγμα, επαληθεύεται από την θεωρητική μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας στην περίπτωση των γραμμικών συμμετρικών συμπολυμερών. Σε διαφορετικές συστάσεις ή άλλες αρχιτεκτονικές αν και η σύνδεση είναι φανερή, δεν έγινε προσπάθεια περιγραφής της ισορροπίας, αφού το πρόβλημα λόγω των παραμέτρων, γίνεται τόσο περίπλοκο που ξεφεύγει από τον σκοπό αυτής της μελέτης. Η ύπαρξη μικυλίων επαληθεύτηκε και πειραματικά, με μετρήσεις σκέδασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες.

Τέλος, ο παραδοσιακός τρόπος προσδιορισμού του CMC σε μίγματα ομοπολυμερών / συμπολυμερούς, ενδέχεται να μην είναι τόσο ακριβής, αφού εμφανίζεται ο κορεσμός της διεπιφάνειας, να έχει τα ίδια συμπτώματα με την δημιουργία μικυλίων, στην διεπιφανειακή τάση. Έτσι για να βρεθεί το ακριβές σημείο της κρίσιμης συγκέντρωσης ύπαρξης μικυλίων, θα πρέπει με πολύ πιο προσεκτικό τρόπο να διαχωριστούν οι δύο διαδικασίες.

### **3.5 Αναφορές και Σημειώσεις**

1. *Polymer Blends*; Paul, D. R.; Newman, S., Eds.; Academic Press: New York, **1978**. Olabisi, O.; Robeson, L. M.; Shaw, M. T. *Polymer-Polymer Miscibility*; Academic Press: New York, 1979. *Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practice*; Solc, K., Ed.; MMI Symposium Series 2, Harwood: New York, 1982. *Polymer Blends and Mixtures*; Walsh, D. J.; Higgins, J. S.; Maconnachie, A., Eds.; NATO Advanced Science Institute Series, Mortinus Nijhoff: Dordrecht, The Netherlands, 1985. Gaylord, N. G. (U. S. Plywood - Champion Papers, Inc.), U.S. Patent 3,485,777, Dec. 23, 1969).
2. Fayt, R.; Jérôme, R.; Teyssié, Ph. *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **1986**, *24*, 25. Fayt, R.; Jérôme, R.; Teyssié, Ph. In *Polyblends - '86*; Utracki, L. A., Ed.; NRCC/IMRI Polymers Symposium Series; IMRA: Montreal, Canada, 1986.
3. Shull, K. R.; Kramer, E. J.; Hadziioannou, G.; Tang, W. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4780. Dai, K. H.; Kramer, E. J.; Shull, K. R. *Macromolecules* **1992**, *25*, 220.
4. Green, P. F.; Russell, T. P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2931.
5. Dai, K. H.; Washiyama, J.; Kramer, E. J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4544.
6. Russell, T. P.; Anastasiadis, S. H.; Menelle, A.; Felcher, G.; Satija, S. K. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1575.
7. Russell, T. P.; Mayes, A. M.; Deline, V. R.; Chung, T. C. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5783. Dai, K. H.; Norton, L. J.; Kramer, E. J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1949.
8. Patterson, H. T.; Hu, K. H.; Grindstaff, T. H. *J. Polym. Sci., Part C* **1971**, *34*, 31.
9. Gailard, P.; Ossenbach-Sauter, M.; Riess, G. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1980**, *1*, 771. Gailard, P.; Ossenbach-Sauter, M.; Riess, G. In *Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practice*; Solc, K., Ed.; MMI Symposium Series 2, Harwood: New York, 1982, p. 289.
10. Anastasiadis, S. H. *Ph.D. Dissertation*, Princeton University, 1988.
11. Anastasiadis, S. H.; Gancarz, I.; Koberstein, J. T. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1449.
12. Wagner, M.; Wolf, B. A. *Polymer* **1993**, *34*, 1461. Jorzik, U.; Wolf, B. A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4713.
13. Heikens, D.; Barentsen, W. M. *Polymer* **1977**, *18*, 70.
14. Fayt, R.; Jérôme, R.; Teyssié, Ph. *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **1981**, *19*, 79.
15. Tang, T.; Huang, B. *Polymer* **1994**, *35*, 281.
16. Brown, H. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2859. Creton, C.; Kramer, E. J.; Hadziioannou, G. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1846. Washiyama, J.; Kramer, E. J.; Hui, C.-Y. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2928. Brown, H.; Char, K.; Deline, V. R.; Green, P. F. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4155. Char, K.; Brown, H.; Deline, V. R. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4164.

17. Paul, D. R.; Locke, C. E.; Vinson, C. E. *Polym. Eng. Sci.* **1973**, *13*, 202.
18. Russell, T. P.; Menelle, A.; Hamilton, W. A.; Smith, G. S.; Satija, S. K.; Majkrzak, C. F. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5721.
19. Ramos, A. R.; Cohen, R. E. *Polym. Eng. Sci.* **1977**, *17*, 639. Marie, P.; Selb, J.; Rameau, A.; Duplessix, R.; Gallot, Y. In *Polymer Blends and Mixtures*; Walsh, D. J.; Higgins, J. S.; Maconnachie, A., Eds.; NATO Advanced Science Institute Series, Mortinus Nijhoff: Dordrecht, The Netherlands, 1985, p. 449.
20. Ouhadi, T.; Fayt, R.; Jérôme, R.; Teyssié, Ph. *Polym. Commun.* **1986**, *27*, 212. Ouhadi, T.; Fayt, R.; Jérôme, R.; Teyssié, Ph. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1986**, *24*, 973.
21. Lyatskaya, J.; Gersappe, D.; Gross, N. A.; Balazs, A. C. *J. Chem. Phys.* **1996**, *100*, 1449. Dadmun, M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3868.
22. Vilgis, T. A.; Noolandi, J. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1988**, *16*, 225; *Macromolecules* **1990**, *23*, 2941.
23. Noolandi, J.; Hong, K. M. *Macromolecules* **1982**, *15*, 482; **1984**, *17*, 1531. Noolandi, J. *Polym. Eng. Sci.* **1984**, *24*, 70. Noolandi, J. *Polym. Prepr.* **1987**, *28*, 46. Noolandi, J. *Die Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 517.
24. Leibler, L. *Makromol. Chem., Macrom. Symp.* **1988**, *16*, 1; *Physica A* **1991**, *172*, 258.
25. Shull, K. R.; Kramer, E. J. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4769.
26. Israels, R.; Jasnow, D.; Balazs, A. C.; Guo, L.; Krausch, G.; Sokolov, J.; Rafailovich, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 8149.
27. Whitmore, M. D.; Noolandi, J. *Macromolecules* **1985**, *18*, 657.
28. Shull, K. R.; Winey, K. I.; Thomas, E. L.; Kramer, E. J. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2748.
29. Semenov, A. N. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4967.
30. Anastasiadis, S. H.; Chen, J.-K.; Koberstein, J. T.; Siegel, A. F.; Sohn, J. E.; Emerson, J. A. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *119*, 55.
31. Anastasiadis, S. H.; Gancarz, I.; Koberstein, J. T. *Macromolecules* **1988**, *21*, 2980.
32. Karatasos, K.; Anastasiadis, S. H.; Semenov, A. N.; Fytas, G.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1994**, *27*, 3543.
33. Watanabe, H. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5006. Karatasos, K.; Anastasiadis, S. H.; Pakula, T.; Watanabe, H. *Macromolecules* **1999**, submitted.
34. Adachi, K., private communication
35. Anastasiadis, S. H.; Chrissopoulou, K.; Fytas, G.; Fleischer, G.; Pispas, S.; Pitsikalis, M.; Mays, J. W.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2445.
36. Mays, J. W.; Hong, K., private communication.
37. Anastasiadis, S. H.; Chrissopoulou, K.; Fytas, G.; Appel, M.; Fleischer, G.; Adachi, K.; Gallot, Y. *Acta Polymer.* **1996**, *47*, 250.

38. Bashforth, S.; Adams, J. C. *An Attempt to Test the Theory of Capillary Action*; Cambridge University Press and Deighton, Bell & Co.: London, 1882.
39. The instrument described in reference 30 has been commercialized by Materials Interface Associates.
40. Richardson, M. J.; Savill, N. G. *Polymer* **1977**, *18*, 3.
41. Han, C. D.; Kim, J.; Kim, J. K. *Macromolecules* **1989**, *22*, 383.
42. Strobl, G. R. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1970**, *A26*, 367.
43. Rigby, D.; Roe, R.-J. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1778; *Macromolecules* **1986**, *19*, 721. Roe, R.-J. *Macromolecules* **1986**, *19*, 728. Nojima, S.; Roe, R.-J.; Rigby, D.; Han, C. C. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4305.
44. Budkowski, A.; Steiner, U.; Klein, J.; Fetters, L. J. *Europhys. Lett.* **1992**, *20*, 499. Budkowski, A.; Klein, J.; Steiner, U.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2470. Budkowski, A.; Klein, J.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8571. Budkowski, A.; Klein, J.; Fetters, L. J.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8579.
45. Kunz, K.; Anastasiadis, S. H.; Stamm, M.; Schurrat, T.; Rauch, F. *Eur. Phys. J. B* **1999**, *7*, 411.
46. Leibler, L. *Macromolecules* **1982**, *15*, 1283.
47. Noolandi, J.; Hong, K. M. *Ferroelectrics* **1980**, *30*, 117. Hong, K. M.; Noolandi, J. *Macromolecules* **1981**, *14*, 72.
48. Edwards, S. F. *Proc. Phys. Soc., London* **1965**, *85*, 613.
49. Noolandi, J., private communication, 1987.
50. Shull, K. R. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2346.
51. Helfand, E.; Tagami, Y. *J. Chem. Phys.* **1971**, *56*, 3592; **1972**, *57*, 1812.
52. Shull and Kramer<sup>25</sup> included the contribution due to composition gradients in the adsorbed layer by including in the right-hand-side of eq. 8 a term<sup>31</sup>  $b^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dx (\partial \phi_c(x) / \partial x)^2 [36 \phi_c(x)(1 - \phi_c(x))]^{-1}$ .
53. de Gennes, P. G. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1069.
54. It is noted that Noolandi<sup>23e</sup> objects the use of eqs. 7 and 11 since he claims that the main contribution to the interfacial tension reduction is of enthalpic and not entropic origin (as eq. 11 suggests), i.e. that it is due to the favor energetics of the orientation of the copolymer blocks into their respective homopolymers and that entropic effects are second order. He suggests that eq. 11 should be corrected by adding the contributions of the orientational entropy of the blocks and their entropy of localization; the later was introduced by Shull and Kramer<sup>25</sup> by replacing  $\gamma_0$  by  $\gamma'_0 = \gamma_0 + \sigma k_B T \ln[(L_A + L_B) / d']$ . In the present analysis the Leibler<sup>24</sup> expression is utilized.
55. Semenov, A. N. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1985**, *88*, 1242 [*Sov. Phys. JETP* **1985**, *61*, 733].
56. Munch, M. R.; Gast, A. P. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1360.
57. Adamson, A. W.; Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*; 6th Edition; John Wiley & Sons: New York, 1997.

58. Piirma, I. *Polymeric Surfactants*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1992.
59. Nakamura, K.; Endo, R.; Takada, M. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1976**, *14*, 1287.
60. Gia, H. B.; Jérôme, R.; Teyssié, Ph. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1980**, *18*, 2391.
61. Riess, G.; Rogez, D. *Polym. Prepr.* **1982**, *23*, 19. Wilson, D. J.; Hurtrez, G.; Riess, G. In *Polymer Blends and Mixtures*; Walsh, D. J.; Higgins, J. S.; Maconnachie, A., Eds.; NATO Advanced Science Institute Series, Mortinus Nijhoff: Dordrecht, The Netherlands, 1985, p. 195.
62. Owen, M. J.; Kendrick, T. C. *Macromolecules* **1970**, *3*, 458.
63. Tuzar, Z.; Kratochvil, P. *Makromol. Chem.* **1972**, *160*, 301; *Adv. Colloid Interf. Sci.* **1976**, *6*, 201.
64. Munch, M. R.; Gast, A. P. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1366.

## Διαφοροποίηση στο εύρος διεπιφάνειας μεταξύ δισυσταδικών και τρिसυσταδικών συμπολυμερών

### 4.1 Εισαγωγή

Ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των συσταδικών συμπολυμερών, είναι η ιδιότητά τους να διαχωρίζονται μικροφασικά μέσω της μετάβασης από την κατάσταση αταξίας στην κατάσταση τάξης (order-disorder transition, ODT), λόγω της ασυμβατότητας που υπάρχει ανάμεσα στις συστάδες τους. Η διαφοροποίηση που υπάρχει σε αυτά τα συστήματα σε σχέση με τα μίγματα ομοπολυμερών είναι η σύνδεση μεταξύ των συστάδων, στην οποία άλλωστε οφείλεται η αποφυγή του μακροφασικού διαχωρισμού τους. Έτσι, έχουμε τον σχηματισμό περιοδικών δομών με χαρακτηριστικό μέγεθος ανάλογο του μεγέθους των μορίων. Το είδος των δομών που σχηματίζονται καθώς και η ευστάθειά τους, εξαρτάται από την σύσταση και την θερμοδυναμική κατάσταση των συμπολυμερών.

Η θερμοδυναμική κατάσταση των συσταδικών συμπολυμερών καθορίζεται από τον συνολικό βαθμό πολυμερισμού  $N$ , τον παράγοντα



αλληλεπίδρασης  $\chi$  μεταξύ των διαφορετικών συστάδων (Flory-Huggins interaction parameter), καθώς και την σύσταση  $f$  των συμπολυμερών. Ανάλογα με τις τιμές που παίρνουν οι παραπάνω παράμετροι, τα τήγματα των συμπολυμερών, βρίσκονται είτε στο όριο του ασθενούς διαχωρισμού (weak segregation limit, WSL), είτε στην ενδιάμεση περιοχή (intermediate segregation region, ISR), είτε στο όριο ισχυρού διαχωρισμού (strong segregation limit, SSL). Η περιοχή ασθενούς διαχωρισμού καλύπτει την ομογενή περιοχή και σύμφωνα με την θεωρία μέσου πεδίου<sup>1</sup> εκτείνεται ελαφρά και στην περιοχή τάξης. Σταματάει πριν την μετάβαση από την κατάσταση αταξίας στην κατάσταση τάξης αν ληφθούν υπ' όψιν οι διακυμάνσεις στην σύσταση οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα την μετακίνηση του ODT προς μεγαλύτερα  $\chi N$ .<sup>2</sup> Καθώς αυξάνει το  $\chi N$ , το σύστημα περνάει στην περιοχή ενδιάμεσου διαχωρισμού<sup>3,4</sup> που χαρακτηρίζεται από το ότι οι αλυσίδες αρχίζουν να εκτείνονται χάνοντας την αδιατάρακτη γκαουσιανή μορφή τους. Περαιτέρω αύξηση του  $\chi N$  οδηγεί σε πολύ καλά διαχωρισμένες περιοχές που περιλαμβάνουν σχεδόν καθαρές φάσεις οι οποίες χωρίζονται από καλά καθορισμένες διεπιφάνειες.

Οι φυσικές αρχές οι οποίες ορίζουν το είδος και την περίοδο των μικροδομών που σχηματίζονται στην περιοχή του ισχυρού διαχωρισμού, είναι γνωστές από τα μέσα της δεκαετίας του 1970.<sup>3-6</sup> Αναπτύχθηκαν αυτοσυνεπείς θεωρίες μέσου πεδίου οι οποίες επιτρέπουν τον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος. Οι κύριες συνεισφορές προέρχονται από την ενθαλπία επαφής στις διεπιφάνειες των διαφορετικών φάσεων, την απώλεια εντροπίας που οφείλεται στις εκτεταμένες διαμορφώσεις των αλυσίδων και την εντροπία εντοπισμού των σημείων ένωσης των συστάδων στις διεπιφάνειες.

Πειραματικά, η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM), τεχνικές σκέδασης όπως οι σκέδαση σε μικρές γωνίες ακτίνων X και νετρονίων,<sup>7-9</sup> αλλά και η ανάκλαση νετρονίων, έχουν χρησιμοποιηθεί για την διερεύνηση της μορφολογίας των συσταδικών συμπολυμερών στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού. Οι κυριότερες δομές που αναγνωρίστηκαν ήταν τρεις: οι σφαιρικές, οι κυλινδρικές και οι φυλλώδεις. Οι δύο πρώτες σχηματίζονται για ασύμμετρα συμπολυμερή, ενώ οι φυλλώδεις δομές συναντώνται για συστάσεις που βρίσκονται κοντά στο  $f = 0.5$ . Σε μελέτες<sup>10-18</sup> που έγιναν χρησιμοποιώντας τις παραπάνω τεχνικές αποδείχθηκε η ύπαρξη αυτών των δομών και ταυτοποιήθηκαν τα χαρακτηριστικά τους. Τα τελευταία χρόνια, εκτός από τα τρία είδη μικροδομών που αναφέρθηκαν παραπάνω, αναγνωρίστηκαν ακόμη τρία<sup>19-24</sup> που αναπτύσσονται σε στενές περιοχές συστάσεων ανάμεσα σε αυτές για κυλινδρικές και φυλλώδεις δομές. Αυτές είναι οι δισυνεχείς γυροειδείς (bicontinuous gyroid), οι εξαγωνικά διάτρητες (perforated layers) και οι εξαγωνικά διαμορφωμένες δομές (modulated lamellae) που είναι μετασταθείς δομές.

Στο σχήμα 4.1 εμφανίζονται σχηματικά και οι έξι πειραματικά παρατηρημένες δομές που αναφέρθηκαν μέχρι παραπάνω. Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα πειραμάτων ανάκλασης νετρονίων σε τήγματα δισυσταδικού και τρισυσταδικού συμπολυμερούς. Τα συμπολυμερή είναι σχεδόν συμμετρικά, έτσι οι δομές που δημιουργούν είναι

φυλλώδεις, παράλληλες στην ελεύθερη επιφάνεια. Σε αυτές τις μορφολογίες, η ανάκλαση νετρονίων<sup>8,9</sup> εξασφαλίζει πειραματικά αποτελέσματα από τα οποία ο προσδιορισμός του εύρους της διεπιφάνειας<sup>9</sup> μεταξύ των μικροπεριοχών, προκύπτει με ακρίβεια μικρότερη των 10 Å.

**Σχήμα 4.1** Σχηματική αναπαράσταση των δομών που σχηματίζονται από ένα τήγμα δισυσταδικού συμπολυμερούς στην περιοχή ισχυρού διαχωρισμού.

Το ενεργό πλάτος διεπιφάνειας σε συμμετρικά δισυσταδικά συμπολυμερή πολυστυρενίου- πολύ (μεθυλικού μεθυλεστέρα) PS-PMMA, έχει βρεθεί<sup>9</sup> ότι είναι  $50 \pm 5$  Å. Το εύρος αυτό είναι ανεξάρτητο από το μοριακό βάρος των μακρομορίων για μία περιοχή μοριακών βαρών από 30 000 έως 300 000. Επιπλέον, το πλάτος αυτό μεταξύ των μικροφάσεων, βρέθηκε να είναι ταυτόσημο με εκείνο της διεπιφάνειας μη αναμίξιμων ομοπολυμερών PS και PMMA, αν και κανείς θα περίμενε ότι το εντροπικό κόστος εξ' αιτίας του εντοπισμού των σημείων σύνδεσης των συστάδων του συμπολυμερούς κοντά

στην διεπιφάνεια θα επηρέαζε το εύρος της διεπιφάνειας. Θεωρητικές μελέτες σχετικές με αυτό το θέμα,<sup>25-27</sup> δικαιολογούν αυτή την συμπεριφορά προσμετρώντας τόσο την επίδραση του πεπερασμένου μοριακού βάρους των αλυσίδων του συμπολυμερούς, όσο και την συνεισφορά των θερμικών διακυμάνσεων στο προφίλ σύστασης του συστήματος (ύπαρξη τριχοειδών κυμάτων, capillary waves, στην διεπιφάνεια<sup>26</sup>) στο πειραματικά μετρημένο πλάτος διεπιφάνειας. Ο Semenov υποστήριξε<sup>27</sup> ότι η ενυπάρχουσα διεπιφάνεια στα συμπολυμερή, διαφέρει από αυτή του μίγματος των αντίστοιχων ομοπολυμερών, όμως, η αυξημένη συνεισφορά των διορθώσεων στις διεπιφανειακές διακυμάνσεις ενός διστρωματικού συστήματος ομοπολυμερών, οδήγησε στην εξομοίωση των δύο μετρούμενων διεπιφανειακών πλατών. Η θεωρία αυτή<sup>27</sup> παρουσιάζει πολύ καλή συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα σε συστήματα PS-PMMA.

Για τρισυσταδικά συμπολυμερή A-B-A, ο αριθμός των συνδέσεων ανά αλυσίδα συμπολυμερούς, που βρίσκονται εντοπισμένες στην διεπιφάνεια ανάμεσα στις μικροφάσεις, διπλασιάζεται. Αυτό ενδέχεται να οδηγήσει σε μία διαπλάτυνση της διεπιφάνειας, εξ' αιτίας των διαμορφώσεων γέφυρας των μεσαίων συστάδων του συμπολυμερούς, μεταξύ διαφορετικών διεπιφανειών του συστήματος. Οι διαμορφώσεις αυτές, ίσως τροποποιήσουν τις διακυμάνσεις στο διεπιφανειακό πλάτος. Έτσι, η σύγκριση ανάμεσα στο εύρος διεπιφάνειας ενός δισυσταδικού και ενός τρισυσταδικού συμπολυμερούς, θα απαντούσε μία σειρά από ερωτήματα που συνδέονται με τις λεπτές διαφορές στα μοριακά χαρακτηριστικά των δύο συστημάτων.

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων ανάκλασης νετρονίων σε λεπτά φιλμ από δισυσταδικά και τρισυσταδικά συμπολυμερή πολυστυρενίου – πολυ(βυνιλικής πιριδίνης), PS – PV2P, πάνω σε υποστρώματα πυριτίου. Για λόγους που συνδέονται με την αύξηση της διακριτικής ικανότητας της μεθόδου, έχει γίνει επιλεκτική δευτερίωση των συστάδων του πολυστυρενίου στα δύο συμπολυμερή. Ο τέλειος προσανατολισμός παράλληλα στην ελεύθερη επιφάνεια της φυλλώδους δομής στα δύο συστήματα, επιτρέπει τον προσδιορισμό του διεπιφανειακού εύρους με πολύ μεγάλη ακρίβεια:

$$\alpha_1^{diblock} = 45 \pm 3 \text{ \AA}$$

$$\alpha_1^{triblock} = 28 \pm 3 \text{ \AA}$$

Τα αποτελέσματα αυτά σχολιάζονται με βάση τις θεωρητικές<sup>25-27</sup> και πειραματικές<sup>28-31</sup> μελέτες που υπάρχουν σε συστήματα PS – PV2P. Οι διαφορετικές συνεισφορές στις διορθώσεις των διεπιφανειακών διακυμάνσεων λόγω της ύπαρξης διαμορφώσεων γέφυρας στα τρισυσταδικά συμπολυμερή, πιθανότατα ευθύνονται για τον υπερσκελισμό του εντροπικού κόστους εξ' αιτίας του εντοπισμού διπλάσιων σημείων σύνδεσης ανά αλυσίδα στην διεπιφάνεια.

## 4.2 Πειραματικό Μέρος

### 4.2.1 Υλικά

Τα δύο γραμμικά συμπολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη που παρουσιάζεται σε αυτό το κεφάλαιο, ήταν ένα δισυσταδικό PS – PV2P και ένα τρισυσταδικό PV2P–PS–PV2P συμπολυμερές. Η σύνθεσή τους έγινε με ανιονικό πολυμερισμό, υπό αδρανή ατμόσφαιρα σε τετραϋδροφουράνιο σε θερμοκρασία  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Για την σύνθεση των συστάδων πολυστυρενίου χρησιμοποιήθηκαν δευτεριωμένα μονομερή στυρολίου με αποτέλεσμα να προκύψουν εκλεκτικά δευτεριωμένα συμπολυμερή.

Τα δύο μακρομόρια έχουν παραπλήσιο μοριακό βάρος και είναι συμμετρικής σύστασης. Τα πλήρη μοριακά χαρακτηριστικά τους παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1

*Πίνακας 4.1*

Όνομα	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$	wt% PS	$N^a$	$f_{PS}^b$
<i>PS-PV2P 60-60</i>	100 000	108 000	1.08	50	996	0.465
<i>PV2P-PS-PV2P 30-60-30</i>	95 400	103 000	1.08	50	950	0.465

όπου:

- a: κατά βάρος μέσος βαθμός πολυμερισμού  
b: κλάσμα όγκου πολυστυρενίου

### 4.2.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Τα δείγματα ήταν σε μορφή λεπτών υμενίων και δημιουργήθηκαν πάνω σε δισκία κατάλληλα γυαλισμένου κρυσταλλικού πυριτίου. Η μέθοδος που εφαρμόστηκε ήταν αυτή της επίστρωσης σε περιστρεφόμενο υπόστρωμα (spin coating). Λεπτομέρειες αυτής της μεθόδου θα αναφερθούν στην αντίστοιχη παράγραφο (6.3.2) του έκτου κεφαλαίου. Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτού του τρόπου παρασκευής υμενίων, είναι ότι μπορεί να δώσει πολύ λεπτά πολυμερικά φιλμ (από  $\sim 100$  έως  $\sim 1000\text{\AA}$ ), με εξαιρετικά ομαλή ελεύθερη επιφάνεια. Αυτό το χαρακτηριστικό των δειγμάτων, είναι απαραίτητη προϋπόθεση για μετρήσεις ανάκλασης νετρονίων με υψηλή διακριτική ικανότητα.

Μετά την επίστρωση των φιλμ, ακολούθησε η διαδικασία της ανόπτησής τους. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο θερμοκρασίας  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$

υπό κενό, για περίπου 24 ώρες ούτως ώστε να επέλθει σε αυτά θερμοδυναμική ισορροπία. Στην συνέχεια ψύχθηκαν απότομα σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε η κατάσταση τους να παραμείνει ακριβώς ίδια με εκείνη που ήταν στους 170 °C. Με αυτό τον τρόπο, αν και οι μετρήσεις ανάκλασης νετρονίων γίνονται σε θερμοκρασία δωματίου, παρόλαυτα είναι δυνατόν να μελετηθούν καταστάσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας και υψηλότερης θερμοκρασίας.

### 4.2.3 Μετρήσεις ανάκλασης νετρονίων

Οι μετρήσεις ανάκλασης νετρονίων στα δείγματα αυτά, έγινε σε διάταξη που περιλαμβάνει πολυχρωματική δέσμη, με την μέθοδο ανάλυσης του χρόνου πτήσης των σωματιδίων της δέσμης. Η διάταξη ονομάζεται DESIR και βρίσκεται στον αντιδραστήρα ORPHEE του εργαστηρίου Leon Brillouin στο Saclay του Παρισιού. Λεπτομέρειες για την πειραματική διάταξη και τις αρχές που διέπουν την μέθοδο υπάρχουν στην παράγραφο ( . ) του δευτέρου κεφαλαίου.

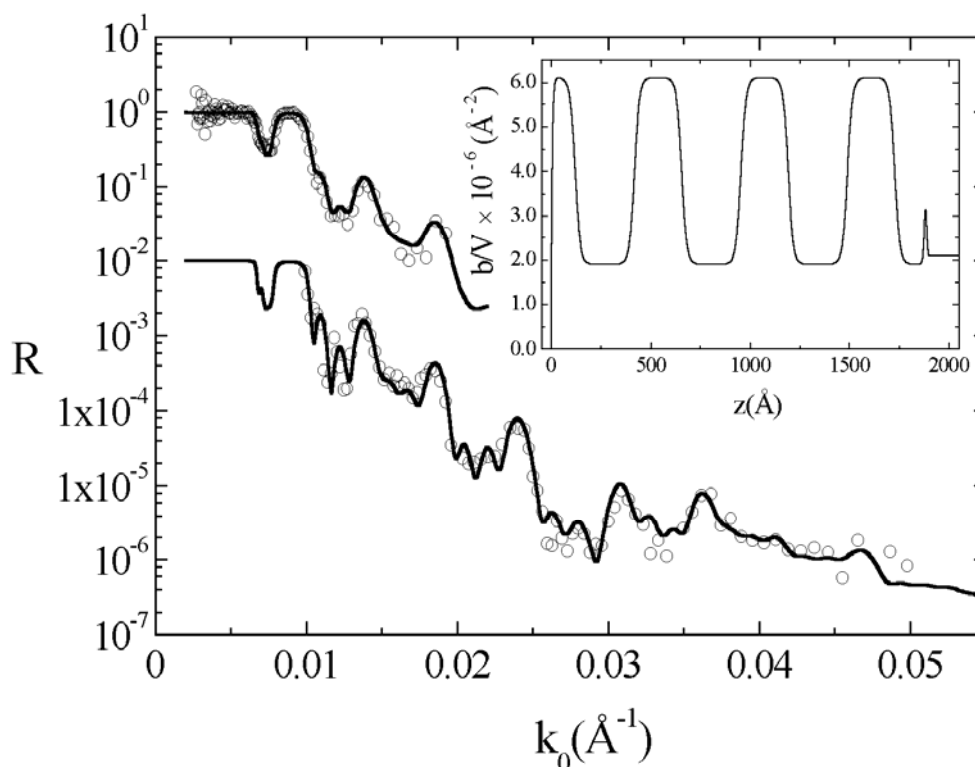
Αυτή η πειραματική τεχνική, παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλή διακριτική ικανότητα που επιτρέπει τον προσδιορισμό του πλάτους των διεπιφανειών της φυλλώδους δομής των δειγμάτων με ακρίβεια μικρότερη των 10 Å. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτή η ακρίβεια στην ανάλυση των αποτελεσμάτων, κάθε δείγμα μετρήθηκε για παραπάνω από μία γωνία πρόσπτωσης. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την καταγραφή εντάσεων ανάκλασης εύρους σχεδόν πέντε τάξεων μεγέθους, που εκτείνονται σε μία αρκετά μεγάλη περιοχή κυματανυσμάτων.

### 4.2.4 Αποτελέσματα

Στο διάγραμμα 4.1 παρουσιάζεται η ανάκλαση R του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS – PV2P, σαν συνάρτηση της κάθετης στο επίπεδο του φιλμ συνιστώσας της ορμής των εισερχόμενων νετρονίων,  $k_0=(2\pi/\lambda)\sin\theta$ . Οι δύο ομάδες σημείων αντιστοιχούν σε μετρήσεις με διαφορετική γωνία πρόσπτωσης. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η καταγραφή φάσματος μεγαλύτερου εύρους, με εντάσεις ανάκλασης Bragg που εκτείνονται σε πέντε τάξεις μεγέθους.

Η πρώτη μέτρηση έγινε για γωνία  $\theta = 0.5^\circ$ , με περιοχή σάρωσης γύρω από το κρίσιμο κυματόνισμα ανάκλασης  $k_c$ . Η μέτρηση αυτή επιτρέπει την κανονικοποίηση του φάσματος, αφού για τιμές του  $k_0 \leq k_c$ , έχουμε το φαινόμενο της ολικής ανάκλασης, οπότε το πλατώ που παρουσιάζεται, τοποθετείται στην τιμή ανάκλασης  $R=1$ . Η δεύτερη μέτρηση, με γωνία πρόσπτωσης  $\theta = 2^\circ$ , ενώνεται κατάλληλα με την πρώτη ώστε να δώσει το πλήρες φάσμα ανάκλασης του συμπολυμερικού υμενίου. Τα δύο προφίλ ανάκλασης χωρίστηκαν, πολλαπλασιάζοντας το πρώτο με 1 και το δεύτερο με  $10^{-2}$  για

λόγους ευκρίνειας των αποτελεσμάτων. Στο ένθετο του διαγράμματος, εμφανίζεται το προφίλ πυκνότητας σκεδαστών (νετρονίων) του δείγματος κάθετα στην ελεύθερη επιφάνειά του, όπως αυτό προέκυψε από τα δύο φάσματα ανάκλασής του.



**Διάγραμμα 4.1** Πειραματικό προφίλ ανάκλασης νετρονίων ( $\circ$ ) σαν συνάρτηση του  $k_0$  σε λεπτό φιλμ από PS – PV2P 60-60 συμπολυμερές (με δευτεριωμένο πολυστυρένιο), κατόπιν ανόπτησης στους  $170^\circ\text{C}$  για 24 ώρες. Τα δύο σετ μετρήσεων αντιστοιχούν σε διαφορετικές γωνίες πρόσπτωσης  $0.5^\circ$  και  $2.0^\circ$  και έχουν πολλαπλασιαστεί με 1 και  $10^{-2}$  αντίστοιχα για λόγους ευκρίνειας. Οι συνεχείς γραμμές αναπαριστούν την υπολογισμένη καμπύλη ανάκλασης που προκύπτει από το προφίλ πυκνότητας σκεδαστών του ένθετου, με μηδέν την ελεύθερη επιφάνεια του φιλμ.

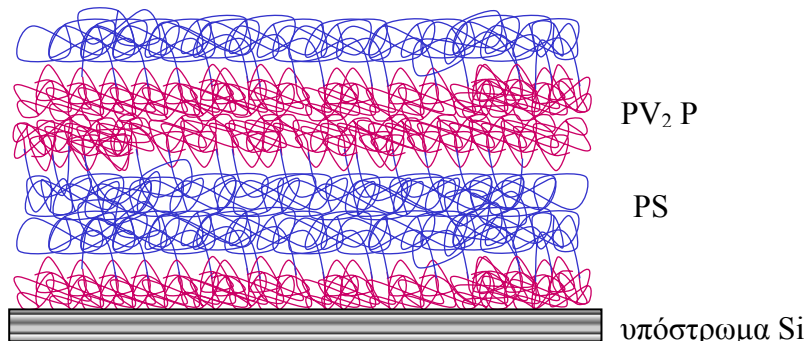
Παρατηρήθηκαν έξι κορυφές ανάκλασης Bragg εξ' αιτίας του προσανατολισμού της φυλλώδους δομής παράλληλα στην ελεύθερη επιφάνεια του φιλμ, δηλαδή μία πολυστρωματική δομή με εναλλασσόμενες περιοχές PS και PV2P. Η εικόνα αυτή, δηλαδή η κυριαρχία περιοχών παραλλήλων στην επιφάνεια, έχει δειχθεί και με πειράματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης<sup>33</sup> σε λεπτά υμένα δυσσταδικών συμπολυμερών. Η παραπάνω συμπεριφορά συμφωνεί με παρόμοιες πειραματικές μελέτες σε λεπτά φιλμ από συμμετρικά συμπολυμερή PS – PMMA,<sup>8,9</sup> PS – PV2P<sup>29-31,34</sup> ή πολυολεφίνες,<sup>35</sup> καθώς επίσης και με θεωρητικές και υπολογιστικές προβλέψεις.<sup>26,36</sup>

Οι συνεχείς γραμμές του διαγράμματος 4.1 είναι οι υπολογισμένες καμπύλες ανάκλασης που δίνουν το προφίλ πυκνότητας νετρονίων που παρουσιάζεται στο ένθετο, συνυπολογίζοντας την κατάλληλη συνάρτηση διακριτικής ικανότητας. Η συνάρτηση αυτή εξαρτάται από το σφάλμα του οργάνου που δίνεται από την σχέση 4.1:

$$\frac{\delta k_0}{k_0} \approx \frac{\delta \theta}{\theta} + \frac{\delta \lambda}{\lambda} \quad (4.1)$$

όπου  $\delta \theta$  το σφάλμα στην μέτρηση της γωνίας και  $\delta \lambda$  το σφάλμα στα μήκη κύματος.

Το συνολικό πάχος του δείγματος του δισυσταδικού συμπολυμερούς είναι περίπου 1900Å, ενώ η πολυστρωματική δομή του αποτελείται από 3.5 περιόδους. Το πολυστυρένιο εξ' αιτίας της μικρότερης επιφανειακής του ενέργειας σε σχέση με το PV2P, δημιουργεί το πρώτο στρώμα στην διεπιφάνεια αέρα – πολυμερούς, ενώ το δείγμα με μία εναλλαγή στρωμάτων PS και PV2P καταλήγει σε ένα στρώμα PV2P στην διεπιφάνεια πολυμερούς - πυριτίου. Τα δύο αυτά ακραία στρώματα έχουν το μισό πάχος από τα αντίστοιχα εσωτερικά τους διότι όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.2, αποτελούνται από μία μόνο σειρά συστάδων συμπολυμερούς.



**Σχήμα 4.2** Σχηματική αναπαράσταση της φυλλώδους δομής που σχηματίζεται σε ένα τήγμα δισυσταδικού συμπολυμερούς στην περιοχή ισχυρού διαχωρισμού.

Πάνω στην επιφάνεια του πυριτίου, παρατηρήθηκε ένα πολύ λεπτό στρώμα οξειδίου του ( $\text{SiO}_2$ ), κάτι που είναι αρκετά συνηθισμένο και δεν αποτελεί πρόβλημα στην μελέτη του δείγματος. Επιπλέον, στην ελεύθερη επιφάνεια του φιλμ όπως έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες<sup>37</sup> σε παρόμοια δισυσταδικά συμπολυμερή, είναι δυνατόν να υπάρξουν νησίδες ή τρύπες στο επιφανειακό στρώμα κάτι που συνδέεται με το περίσσειμα ή το έλλειμμα υλικού για την δημιουργία ημι-ακέραιου στρώματος. Έτσι το φαινόμενο αυτό προσδίδει μία

επιπλέον αβεβαιότητα στον προσδιορισμό του ακριβούς πάχους των δειγμάτων. Οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν το παραπάνω φιλμ και προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος ανάκλασης με βάση την βέλτιστη προσαρμογή θεωρίας και πειράματος, εμφανίζονται στον πίνακα 4.2. Οι τιμές που προέκυψαν για την περίοδο  $L^{dib} = L_{PS} + L_{PV2P} \approx 536 \text{ \AA}$  που συμφωνεί και με προηγούμενες εργασίες<sup>38</sup> σε συμπολυμερή PS – PV2P.

**Πίνακας 4.2**

Όνομα	$L_{PS}^a, \text{ \AA}$	$(b/V)_{PS}^b$ $10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$L_{PV2P}^a, \text{ \AA}$	$(b/V)_{PV2P}^b$ $10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$L, \text{ \AA}$	$\sigma_{air}^c, \text{ \AA}$	$\sigma_{sub}^d, \text{ \AA}$	$\alpha_I^{exp}, \text{ \AA}$
<b>S-V<sub>2</sub>P</b>	$238 \pm 2$	6.1	$298 \pm 2$	1.9	536	6	6	$45 \pm 3$

όπου:

<sup>a</sup>  $L_J$  το πάχος της μικροπεριοχής J

<sup>b</sup>  $(b/V)_J$  πυκνότητα νετρονίων της μικροπεριοχής J

<sup>c</sup> μέση τετραγωνική ρίζα της τραχύτητας της ελεύθερης επιφάνειας

<sup>d</sup> μέση τετραγωνική ρίζα της τραχύτητας της διεπιφάνειας πολυμερούς – υποστρώματος

Συνυπολογίζοντας την ακρίβεια των δεδομένων και της ανάλυσης αλλά και υποθέτοντας ότι το προφίλ διεπιφάνειας ακολουθεί την μορφή υπερβολικής εφαπτομένης, βρέθηκε ότι το πλάτος της διεπιφάνειας μεταξύ του PS και PV2P είναι  $\alpha_I \approx 45 \pm 3 \text{ \AA}$ . Το διεπιφανειακό πάχος ορίζεται σαν:

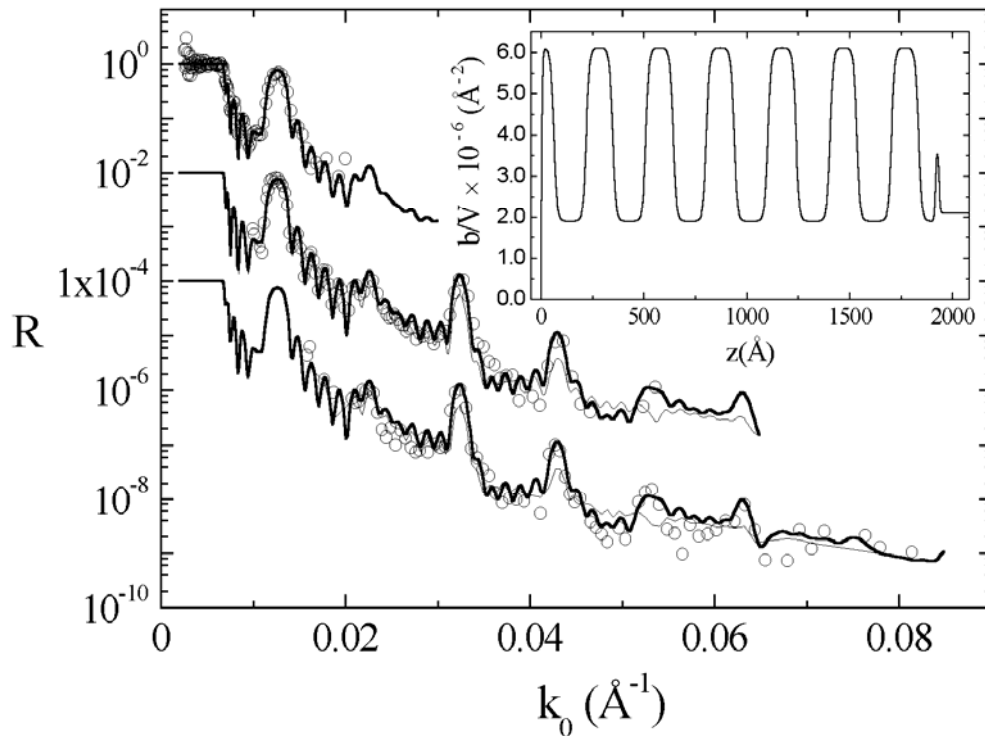
$$\alpha_I = \frac{\phi^\beta - \phi^\alpha}{\left. \frac{\partial \phi(z)}{\partial z} \right|_{\phi = \frac{\phi^\alpha + \phi^\beta}{2}}} \quad (4.2)$$

όπου  $\phi_\alpha$  και  $\phi_\beta$  δηλώνουν τις συστάσεις των δύο μικροφάσεων του συστήματος μακριά από την διεπιφάνεια. Οι τιμές αυτές είναι συνεπείς<sup>39</sup> με εκείνες που δημοσίευσε ο Torikai,<sup>30,31</sup> αλλά κατά 16% πιο διαπλατυσμένες από τις εκτιμήσεις του Jeu.<sup>29</sup> Το γεγονός που προκύπτει από την ανάλυση των αποτελεσμάτων όσον αφορά την ύπαρξη καθαρών φάσεων μέσα στο δείγμα, είναι ότι πράγματι το δισυσταδικό συμπολυμερές είναι στο όριο ισχυρού διαχωρισμού εξού και οι καλά διαχωρισμένες περιοχές.

Στο διάγραμμα 4.2, παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα ανάκλασης των μετρήσεων για το τρισυσταδικό συμπολυμερές PV2P-PS-PV2P 30-60-30. Τα τρία σετ δεδομένων, αντιστοιχούν σε τρεις γωνίες πρόσπτωσης  $\theta$ ,  $0.5^\circ$ ,  $2.0^\circ$  και  $3.5^\circ$ . Όπως και στο δισυσταδικό η πρώτη γωνία χρησιμεύει για την κανονικοποίηση των φασμάτων, ενώ οι άλλες δύο για την μεγιστοποίηση του εύρους τους. Το ολικό πάχος αυτό του δείγματος ήταν 2000



Å, ενώ οι έξι τάξης ανακλάσεων Bragg οφείλονται στην καλά σχηματισμένη φυλλώδη δομή παράλληλα στην ελεύθερη επιφάνεια. Αποτελέσματα μετρήσεων με οπτικό μικροσκόπιο<sup>40</sup> σε λεπτά φιλμ τρισυσταδικών συμπολυμερών τα οποία έχουν υποστεί ανόπτηση, έδειξαν ένα κβαντισμό στο πάχος των υμενίων εξ' αιτίας της ευθυγράμμισης των μικροπεριοχών με την επιφάνεια και την παρουσία νησίδων ή τρυπών ανάλογα με το εάν το ολικό πάχος διαφέρει από  $(p+1/2)L$ , όπου  $p$  ακέραιος αριθμός. Η ίδια συμπεριφορά<sup>37</sup> παρατηρήθηκε και στο αντίστοιχο δισυσταδικό συμπολυμερές.



**Διάγραμμα 4.2** Πειραματικό προφίλ ανάκλασης νετρονίων (ο) σαν συνάρτηση του  $k_0$  σε λεπτό φιλμ από PS – PV2P 60-60 συμπολυμερές (με δευτεριωμένο πολυστυρένιο), κατόπιν ανόπτησης στους 170°C για 24 ώρες. Τα τρία σετ μετρήσεων αντιστοιχούν σε διαφορετικές γωνίες πρόσπτωσης 0.5°, 2.0° και 3.5° και έχουν πολλαπλασιαστεί με 1, 10<sup>-2</sup> και 10<sup>-4</sup> αντίστοιχα για λόγους ευκρίνειας. Οι συνεχείς γραμμές αναπαριστούν την υπολογισμένη καμπύλη ανάκλασης που προκύπτει από το προφίλ πυκνότητας σκεδαστών του ένθετου, με μηδέν την ελεύθερη επιφάνεια του φιλμ. Η λεπτή γραμμή είναι η καμπύλη ανάκλασης για το ίδιο προφίλ αλλά με πάχος διεπιφάνειας ίσο με αυτό του δισυσταδικού συμπολυμερούς

Οι συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στις θεωρητικά υπολογισμένες καμπύλες ανάκλασης συνυπολογίζοντας την συνάρτηση διακριτικής ικανότητας για τις τρεις διαφορετικές γωνίες, που δίνει το προφίλ πυκνότητας νετρονίων του ένθετου στο διάγραμμα 4.2. Όπως πριν έτσι και εδώ, οι συστάδες πολυστυρενίου θα δημιουργήσουν το πρώτο επιφανειακό στρώμα στην

ελεύθερη επιφάνεια και κατόπιν θα ακολουθήσει εναλλαγή στρωμάτων PV2P και PS καταλήγοντας σε PV2P στην διεπιφάνεια με το υπόστρωμα πυριτίου στο οποίο και πάλι παρατηρήθηκε λεπτό στρώμα οξειδίου SiO<sub>2</sub> (18 Å). Ο αριθμός των περιόδων είναι 6.5 με σχεδόν καθαρές φάσεις των δύο συστατικών.

Στον πίνακα 4.3 παρουσιάζονται όλα τα αποτελέσματα της ανάλυσης των μετρήσεων ανάκλασης του τρισυσταδικού συμπολυμερούς, όπως αυτά προέκυψαν από την βέλτιστη προσαρμογή της θεωρίας με αυτά.

*Πίνακας 4.3*

Όνομα	$L_{PS}^a$ , Å	$(b/V)_{PS}^b$ $10^{-6} \text{ Å}^{-2}$	$L_{PV2P}^a$ , Å	$(b/V)_{PV2P}^b$ $10^{-6} \text{ Å}^{-2}$	$L$ , Å	$\sigma_{air}^c$ , Å	$\sigma_{sub}^d$ , Å	$\alpha_{I exp}$ , Å
S-V <sub>2</sub> P- S	131 ± 5	6.1	164 ± 4	1.9	295	4	4	28 ± 3

όπου:

<sup>a</sup>  $L_J$  το πάχος της μικροπεριοχής J

<sup>b</sup>  $(b/V)_J$  πυκνότητα νετρονίων της μικροπεριοχής J

<sup>c</sup> μέση τετραγωνική ρίζα της τραχύτητας της ελεύθερης επιφάνειας

<sup>d</sup> μέση τετραγωνική ρίζα της τραχύτητας της διεπιφάνειας πολυμερούς – υποστρώματος

Η εξαγόμενη τιμή του πλάτους διεπιφάνειας στο τρισυσταδικό συμπολυμερές μεταξύ των στρωμάτων PS και PV2P είναι  $\alpha_I \approx 28 \pm 3$  Å. Συγκρίνοντας την τιμή αυτή με την αντίστοιχη του δισυσταδικού συμπολυμερούς, προκύπτει ότι η διεπιφάνεια του τρισυσταδικού είναι κατά 38% στενότερη. Στο διάγραμμα 4.2 η λεπτή συνεχής γραμμή, αναπαριστά την καμπύλη ανάκλασης με τα ίδια στοιχεία με πριν, αλλά με εύρος διεπιφάνειας ίσο με αυτό του δισυσταδικού συμπολυμερούς (45 Å). Η πολύ κακή συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα ιδίως στην περιοχή των μεγάλων  $k_0$ , απορρίπτει οποιαδήποτε σκέψη για ομοιότητα των διεπιφανειών στα δυο συστήματα. Βεβαίως, ίσως η σωστή σύγκριση θα ήταν με ένα δισυσταδικό συμπολυμερές που θα είχε το μισό μοριακό βάρος από το PS – PV2P 60-60, όμως ακόμα και σε αυτή την περίπτωση δεδομένου ότι το πλάτος διεπιφάνειας είναι ανεξάρτητο του μοριακού βάρους, το αποτέλεσμα αναμένεται να είναι το ίδιο.

### 4.3 Θεωρητικό Μέρος

Η κατάσταση τάξης δισυσταδικών συμπολυμερών έχει τραβήξει το ενδιαφέρον των θεωρητικών εδώ και σχεδόν τρεις δεκαετίες προτείνοντας θεωρίες που απαντούν στα ερωτήματα της δομής αυτών των συστημάτων σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Ποσότητες όπως η περίοδος των μικροδομών  $L$  ή το εύρος διεπιφάνειας  $\alpha_1$ , είναι αποτελέσματα που η καλή τους συμφωνία με πειραματικά δεδομένα, κρίνει την αξιοπιστία των παραπάνω μελετών. Για την περίπτωση των συμμετρικών συμπολυμερών όπου παρουσιάζεται φυλλώδης δομή παράλληλα στην ελεύθερη επιφάνεια, οι γνωστές θεωρίες αν και προβλέπουν με αρκετά μεγάλη ακρίβεια την περίοδο  $L$ , εντούτοις αποτυγχάνουν να κάνουν το ίδιο με το εύρος διεπιφάνειας  $\alpha_1$ .

Στην περίπτωση του μίγματος δύο ομοπολυμερών απείρου μοριακού βάρους στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού, οι θεωρίες μέσου πεδίου δίνουν<sup>41</sup> τις εξής εκφράσεις για την διεπιφανειακή τάση  $\gamma_\infty$  και το διεπιφανειακό πάχος  $\alpha_{1\infty}$ :

$$\gamma_\infty = \frac{k_B T b_K}{\nu} \sqrt{\frac{\chi}{6}} \quad \alpha_{1\infty} = \frac{2b_K}{\sqrt{6\chi}} \quad (4.3)$$

$b_K$  είναι το μέσο στατιστικό μήκος Kuhn,  $\nu$  ο μέσος όγκος του μονομερούς,  $\chi$  η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins και  $k_B T$  η θερμική ενέργεια. Η προσεγγιστική θεωρία στενής διεπιφάνειας<sup>42</sup> υποστηρίζει ότι η διεπιφάνεια μεταξύ των καθαρών φάσεων ενός δισυσταδικού συμπολυμερούς είναι ταυτόσημη με αυτή του μίγματος των αντίστοιχων ομοπολυμερών απείρου μοριακού βάρους. Ο Shull και οι συνεργάτες του επιβεβαίωσαν<sup>26</sup> αυτή την συμπεριφορά στο όριο του άπειρου βαθμού ασυμβατότητας ( $\chi N$ ).

Η επίδραση του πεπερασμένου μοριακού βάρους στις διεπιφανειακές ιδιότητες ομοπολυμερών μελετήθηκε αργότερα<sup>43</sup> και οδήγησε στην μείωση της διεπιφανειακής τάσης και την αύξηση του διεπιφανειακού πλάτους εν συγκρίσει με τις εκφράσεις 4.3 για την περίπτωση αλυσίδων με άπειρο μοριακό βάρος. Ακόμη και με αυτή την διόρθωση που ουσιαστικά παίρνει υπ' όψιν της την ύπαρξη άκρων στις αλυσίδες, δεν έγινε εφικτή η καλή συμφωνία με τις πειραματικές τιμές<sup>9</sup> του διεπιφανειακού εύρους. Ο Semenov<sup>27</sup> με αναλυτικούς υπολογισμούς εισήγαγε διορθώσεις στο διεπιφανειακό πλάτος δισυσταδικών συμπολυμερών πεπερασμένου μοριακού βάρους στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού:

$$\alpha_{1N} = \alpha_{1\infty} \left( 1 + \frac{2L}{\chi N} \right) \approx \alpha_{1\infty} \left( 1 + \frac{1.34}{\sqrt[3]{\chi N}} \right) \quad (4.4)$$

Η διόρθωση αυτή είναι πολύ ισχυρότερη στην περίπτωση των δισυσταδικών συμπολυμερών σε σχέση με το μίγμα ομοπολυμερών<sup>43</sup> εξ' αιτίας της σύνδεσης των διαφορετικών συστάδων.

Η επόμενη διόρθωση που παρουσιάστηκε από τον ίδιο ερευνητή, μελετά την επίδραση των θερμικών διακυμάνσεων στο προφίλ συγκέντρωσης, δηλαδή από το γεγονός ότι η διεπιφάνεια που ορίζεται από το  $\phi=0.5$ , δεν ορίζεται από

ένα επίπεδο  $z=0$  (όπως στην περίπτωση των θεωριών μέσου πεδίου), αλλά ορίζει μία μη ομαλή επιφάνεια  $z = \zeta(x,y,t)$ , με  $x,y$  τις άλλες δύο καρτεσιανές συντεταγμένες και  $t$  τον χρόνο. Οι στατιστικές ιδιότητες αυτής της επιφάνειας καθορίζονται από τις επιπρόσθετες συνεισφορές στην ελεύθερη ενέργεια λόγω της αύξησης της διεπιφανειακής περιοχής. Έτσι το διεπιφανειακό εύρος τροποποιείται σε σχέση με τις 4.3 και 4.4:

$$\alpha_{1_{\text{eff}}} = \sqrt{\alpha_{1_N}^2 + \frac{3\nu\alpha_{1_\infty}}{b_K^2} \ln \frac{L}{\alpha_{1_\infty}}} \quad (4.5)$$

Στον πίνακα 4.4 συγκρίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα του πάχους διεπιφάνειας με τις θεωρητικές εκτιμήσεις των εξισώσεων 4.3 – 4.5 για το δισυσταδικό και το τρισυσταδικό συμπολυμερές, για την τιμή της παραμέτρου αλληλεπίδρασης  $\chi$  που δίνεται από την σχέση:

$$\chi = -0.033 + \frac{63}{T} \quad (4.6)$$

(βασιζόμενοι στον βαθμό πολυμερισμού  $N$ ),<sup>44</sup> και χρησιμοποιώντας τις εξής τιμές για το  $b_K=6.8 \text{ \AA}$  και τον  $\nu=95.3 \text{ cm}^3/\text{mol} = 158 \text{ \AA}^3/\text{mer}$ . Οι βαθμοί ασυμβατότητας  $\chi N_{\text{eff}}$  είναι 108 και 52 για το δισυσταδικό και το τρισυσταδικό συμπολυμερές αντίστοιχα.

**Πίνακας 4.4**

Όνομα	N	$N_{\text{eff}}^a$	L, $\text{\AA}$	$\chi N_{\text{eff}}$	$\alpha_{1\infty}^b$ , $\text{\AA}$	$A_{1N}^c$ , $\text{\AA}$	$\alpha_{1\text{eff}}^d$ , $\text{\AA}$	$\alpha_{1\text{exp}}$ , $\text{\AA}$
S-V <sub>2</sub> P	996	996	536	108.6	17.6	22.6	33.6	45 ± 3
S-V <sub>2</sub> P- S	950	475	295	51.8	17.6	24.1	33.0	28 ± 3

όπου:

<sup>a</sup> για το τρισυσταδικό συμπολυμερές  $N_{\text{eff}} = N/2$

<sup>b</sup> υπολογισμένο από την εξίσωση 6.3

<sup>c</sup> υπολογισμένο από την εξίσωση 6.4

<sup>d</sup> υπολογισμένο από την εξίσωση 6.5 χρησιμοποιώντας τις πειραματικές τιμές του L

Εξ' αιτίας της ανυπαρξίας λεπτομερούς θεωρίας για τρισυσταδικά συμπολυμερή όσον αφορά την δομή περιοχών και τις διεπιφάνειές τους, αυτά αντιμετωπίζονται σαν δισυσταδικά. Πιο συγκεκριμένα, η περίοδος ενός τρισυσταδικού συμπολυμερούς  $A_n B_{2n} A_n$  συμφωνεί πολύ καλά με αυτή ενός δισυσταδικού  $A_n B_n$ ,<sup>45</sup> ενώ η μετάβαση από την κατάσταση αταξίας στην κατάσταση τάξης για το  $A_n B_{2n} A_n$  λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερες τιμές του  $\chi$

σε σχέση με αυτές του  $A_nB_n$ , με άλλα λόγια τα δύο σημεία σύνδεσης ανά αλυσίδα κάνουν το σύστημα περισσότερο αναμίξιμο.<sup>46</sup> Μολονότι κανείς θα περίμενε ότι το αυξημένο εντροπικό κόστος από τον εντοπισμό διπλάσιων σημείων σύνδεσης στην διεπιφανειακή περιοχή των τρισυσταδικών συμπολυμερών, θα μπορούσε να επηρεάσει την διεπιφανειακή συμπεριφορά, η σύγκριση στον πίνακα 4.4 δεν το επιβεβαιώνει.

Η επίδραση της διαφοράς του μοριακού βάρους μεταξύ του δισυσταδικού και τρισυσταδικού συμπολυμερούς, δεν επηρεάζει ουσιαστικά το υπολογισμένο εύρος των διεπιφανειών του πίνακα 4.4, τουλάχιστον για την περιοχή MB που αναφέρονται, κι έτσι δεν μπορεί να εξηγηθεί από αυτό η διαφορά ανάμεσα στις τιμές των πειραμάτων και των θεωρητικών υπολογισμών στα δύο συστήματα.<sup>47</sup> Όμοια, τα αποτελέσματα των αριθμητικών υπολογισμών του διαγράμματος 1 και 2 της εργασίας των Melekevitiz και Muthukumar,<sup>24</sup> θα μπορούσε να προβλεφθεί μη επαρκής διαφορά για τις παραμέτρους  $s_0$  που χαρακτηρίζουν την διεπιφάνεια στην περίπτωση των συγκεκριμένων μοριακών βαρών. Το ίδιο πράγμα αληθεύει<sup>47</sup> εάν κανείς χρησιμοποιήσει το διάγραμμα 4 της εργασίας του Shull<sup>25a</sup> και των συνεργατών του με την εξίσωση 22.<sup>25b</sup> Επιπλέον, παρότι οι υπολογισμένες τιμές φαίνεται να είναι πλησιέστερα στις μετρούμενες τιμές του τρισυσταδικού σε σχέση με το δισυσταδικό συμπολυμερές, αυτό μάλλον είναι τυχαίο.<sup>47</sup> Το γεγονός ότι οι υπολογισμοί δεν προβλέπουν καμία διαφοροποίηση ανάμεσα στα δύο συστήματα σημαίνει ότι η πειραματικά παρατηρούμενη διαφορά ίσως είναι αποτέλεσμα των διαφορετικών συνεισφορών του όρου των διεπιφανειακών διακυμάνσεων στα διεπιφανειακά πλάτη. Η παρουσία των διαμορφώσεων γέφυρας της μεσαίας συστάδας των αλυσίδων στα τρισυσταδικά συμπολυμερή θα μπορούσε να επιδρά στην ελαστική ενέργεια,<sup>48</sup> η οποία επηρεάζει την διαφοροποίηση των διεπιφανειακών θερμικών διακυμάνσεων. Πιστεύουμε ότι οι γέφυρες δύνανται να μειώσουν την διακύμανση του  $s^2$  το οποίο οδηγεί σε μικρότερη συνεισφορά στα μετρούμενα διεπιφανειακά πάχη. Σε μία πλήρη θεωρία για την δομή τρισυσταδικών συμπολυμερών, θα έπρεπε κανείς με κάθε λεπτομέρεια να πάρει υπ' όψιν του τον εντοπισμό δύο σημείων σύνδεσης ανά αλυσίδα σε σχέση με την ύπαρξη ενός στην περίπτωση των δισυσταδικών συμπολυμερών, κάτι που θα επιδρούσε τόσο στο εγγενές διεπιφανειακό πλάτος για εντροπικούς λόγους, όσο και στις διεπιφανειακές διακυμάνσεις για λόγους τεντώματος των αλυσίδων.

## 4.4 Συμπεράσματα

Στην μελέτη της σχέσης ανάμεσα στο διεπιφανειακό πλάτος των μικροπεριοχών ενός δισυσταδικού με ένα τρισυσταδικό συμπολυμερές, ο προσανατολισμός της φυλλώδους δομής παράλληλα στην ελεύθερη επιφάνεια, επιτρέπει την εύρεση των πλατών αυτών με ακρίβεια μικρότερη των 5 Å. Η διαφορά στα δύο πλάτη αγγίζει το 38% (στενότερη στο τρισυσταδικό). Η διαφορά αυτή θεωρητικά δεν μπορεί να προβλεφθεί από την διαφορά στο μοριακό βάρος των δύο συμπολυμερών, αλλά πιθανολογείται ότι σχετίζεται με την επίδραση των διαμορφώσεων γέφυρας στην μορφολογία των τρισυσταδικών συμπολυμερών. Η παρουσία αυτών των διαμορφώσεων, θα μπορούσε να επηρεάσει την ελαστική ενέργεια<sup>48</sup> η οποία τροποποιεί τις θερμικές διακυμάνσεις του συστήματος. Σε μία πλήρη θεωρία για τρισυσταδικά συμπολυμερή, θα πρέπει επίσης να συμπεριληφθεί η επίδραση του διπλασιασμού των σημείων σύνδεσης των συμπολυμερών στην περιοχή των διεπιφανειών, κάτι που θα επηρέαζε τόσο το εγγενές διεπιφανειακό πλάτος για εντροπικούς λόγους, όσο και τις διεπιφανειακές διακυμάνσεις εξ' αιτίας του τεντώματος των αλυσίδων.

## 4.5 Αναφορές και Σημειώσεις

1. Leibler, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602.
2. Fredrickson, G.H. ; Helfand, E. ; *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 697.
3. Meier, D. J. ; *J. Polym. Sci.* **1969**, C26, 81.
4. Leary, D. F. ; Williams, M. C. ; *J. Polym. Sci.* **1970**, B8, 335.
5. Helfand, E. H. ; *Macromolecules* **1975**, *8*, 552.
6. Helfand, E. H. ; Wasserman, Z. R. ; *Macromolecules* **1976**, *9*, 879.
7. Hadziioannou, G. ; Picot, C. ; Skoulios, A. ; Ionescu, M. ; Mathis, A. ; Duplessix, R. ; Gallot, Y. ; Lingelser, J. P. ; *Macromolecules* **1982**, *15*, 263.
8. Anastasiadis, S. H. ; Russell, T. P. ; Satija, S. K. ; Majkrzak, C. F. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 1852.
9. Anastasiadis, S. H. ; Russell, T. P. ; Satija, S. K. ; Majkrzak, C. F. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5677.
10. Hashimoto, T. ; Nagatoshi, K. ; Todo, A. ; Hasegawa, H. ; Kawai, H. ; *Macromolecules* **1974**, *7*, 364.
11. Hashimoto, T. ; Todo, A. ; Itoi, H. ; Kawai, H. ; *Macromolecules* **1977**, *10*, 377.
12. Todo, A. ; Uno, H. ; Miyoshi, K. ; Hashimoto, T. ; Kawai, H. ; *Polym. Eng. Sci.* **1977**, *17*, 527.
13. Hashimoto, T. ; Shibayama, M. ; Kawai, H. ; *Macromolecules* **1980**, *13*, 1237.
14. Hashimoto, T. ; Fujimura, M. ; Kawai, H. ; *Macromolecules* **1980**, *13*, 1660.
15. Fujimura, M. ; Hashimoto, H. ; Kurahashi, K. ; Hashimoto, T. ; Kawai, H. ; *Macromolecules* **1981**, *14*, 1196.
16. Bates, F. S. ; Berney, C. V. ; Cohen, R. E. ; *Macromolecules* **1983**, *16*, 1101.
17. Anastasiadis, S. H. ; Russell, T. P. ; Satija, S. K. ; Majkrzak, C. F. ; *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5677.
18. Hamley, I. W. ; Koppi, K. A. ; Rosedale, J. H. ; Bates, F. S. ; Almdal, K. ; Mortensen, K. ; *Macromolecules* **1993**, *26*, 5959.
19. Hamley, I. W. ; Gehlsen, M. D. ; Khandpur, A. K. ; Koppi, K. A. ; Rosedale, J. H. ; Schulz M. F. ; Bates, F. S. ; Almdal, K. ; Mortensen, K. ; *J. Phys. II (France)* **1994**, *4*, 2161.
20. Disko, M. M. ; Liang, K. S. ; Behal, S. K. ; Roe, R. J. ; Jeon, K. J. ; *Macromolecules* **1993**, *26*, 2783.
21. Schulz M. F. ; Bates, F. S. ; Almdal, K. ; Mortensen, K. ; *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 86.
22. Forster, S. ; Khandpur, A. K. ; Zhao, J. ; Bates, F. S. ; Hamley, I. W. ; Ryan, A. J. ; Bras, W. ; *Macromolecules* **1994**, *27*, 6922.
23. Hajduk, D. A. ; Harper, P. E. ; Gruner, S. M. ; Honeker, C. C. ; Kim, G. ; Tomas, E. L. ; Fetters, L. J. ; *Macromolecules* **1994**, *27*, 4063.

24. Melekevitiz, J.; Muthukumar, M. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4199.
25. (a)Shull, K. R. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2122. (b)Shull, K. R.; Mayes, A. M.; Russell, T. P. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3929.
26. Semenov, A. N. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6617.
27. de Jeu, W. H.; Lambooy, P.; Hamley, I. W.; Vaknin, D.; Pedersen, J. S.; Kjaer, K.; Seyger, R.; van Hutten, P.; Hadziioannou, G. *J. Phys. II (Paris)* **1993**, *3*, 139.
28. de Jeu, W. H.; Lambooy, P.; Vaknin, D. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4973.
29. Torikai, N.; Noda, I.; Matsushita, Y.; Karim, A.; Satija, S. K.; Han, C. C.; Ebisawa, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1996**, *65*, 128.
30. Torikai, N.; Noda, I.; Karim, A.; Satija, S. K.; Han, C. C.; Matsushita, Y.; Kawakatsu, T. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2907.
31. Kent, M. S.; Lee, H.-T.; Farnoux, B.; Rondelez, F. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6240.
32. Esselink, E.; Hadziioannou, G., unpublished data.
33. Li, Z.; Qu, S.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J.; Tolan, M.; Turner, M. S.; Wang, J.; Schwarz, S. A.; Lorenz, H.; Kotthaus, J. P. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8410.
34. Sikka, M.; Singh, N.; Karim, A.; Bates, F. S.; Satija, S. K.; Majkrzak, C. F. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 307.
35. Tang, H.; Freed, K. F. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4496. Binder, K. *Acta Polym.* **1995**, *46*, 2041.
36. Coulon, G.; Ausserre, D.; Russell, T. P. *J. Phys. (Paris)* **1990**, *51*, 777. Grim, P. C. M.; Nyrkova, I. A.; Semenov, A. N.; ten Brinke, G.; Hadziioannou, G. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7501.
37. Matsushita, Y.; Mori, K.; Sagushi, R.; Nakao, Y.; Noda, I.; Nagasawa, M. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4313.
38. An error-function profile was used<sup>8,9</sup> with full-width at half-maximum (FWHM) 45Å; this equals 2.355σ (the standard deviation), and the interfacial width<sup>2</sup> is  $a_I = \sqrt{2\pi}\sigma = 48 \text{ \AA}$ . A conversion error was introduced<sup>9</sup> and they reported  $a_I = 24 \text{ \AA}$ , probably due to a miscalculation of the half-width at half-maximum (=1.17741σ) as the FWHM. Personal communication to the authors clarified this point.
39. Anastasiadis, S. H.; Hadziioannou, G., unpublished data.
40. Helfand, E.; Tagami, Y. *J. Chem. Phys.* **1971**, *56*, 3592; **1972**, *57*, 1812.
41. Helfand, E.; Wasserman, Z. R. *Macromolecules* **1976**, *9*, 879.
42. Anastasiadis, S. H.; Gancarz, I.; Koberstein, J. T. *Macromolecules* **1988**, *21*, 2980. Helfand, E.; Bhattacharjee, S. M.; Fredrickson, G. J. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7200. Broseta, D.; Fredrickson, G. H.; Helfand, E.; Leibler, L. *Macromolecules* **1990**, *23*, 132. Tang, H.; Freed, K. F. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6307. Ermoshkin, A. V.; Semenov, A. N. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6294.
43. Dai, K. H.; Kramer, E. J. *Polymer* **1994**, *35*, 157.



44. Hadziioannou, G.; Skoulios, A. *Macromolecules* **1982**, *15*, 258; **1982**, *15*, 267. Matsushita, Y.; Nomura, M.; Watanabe, J.; Mogi, Y.; Noda, I.; Imai, M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6007. Matsen, M. W.; Schick, M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 187. Jones, R. L.; Kane, L.; Spontak, R. J. *Chem. Eng. Sci.* **1996**, *51*, 1365.
45. Koberstein, J. T.; Russell, T. P.; Walsh, D. J.; Pottick, L. *Macromolecules* **1990**, *23*, 877. Gehlsen, M. D.; Almdal, K.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1992**, *25*, 939. Mayes, A. M.; Olvera de la Cruz, M. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7228.
46. If different<sup>9,16</sup>  $\chi$  values are used ( $\chi=0.0724$  at  $170^\circ\text{C}$ ), as in ref. 9, the predictions for  $a_{I_{eff}}$  in Table 3 are  $37.9 \text{ \AA}$  for the diblock and  $37.6 \text{ \AA}$  for the triblock. If  $\chi$  is adjusted to  $\chi=0.0472$ , the predictions agree perfectly with the measurements for the diblock ( $a_{I_{eff}} \approx 45.0 \text{ \AA}$ ), similarly to PS-PMMA,<sup>2,5</sup> and give  $a_{I_{eff}} = 45.4 \text{ \AA}$  for the triblock.
47. If the lateral coherence length of NR is used as the long wavelength cutoff,  $\lambda_{max}$ , the values are  $45 \text{ \AA}$  and  $46 \text{ \AA}$  for  $a_{I_{eff}}$  for the diblock and the triblock, respectively, whereas if the period  $L$  is used<sup>5</sup> as  $\lambda_{max}$ , the predictions are  $37 \text{ \AA}$  for both.
48. Zhulina, E. B.; Halperin, A. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5730.

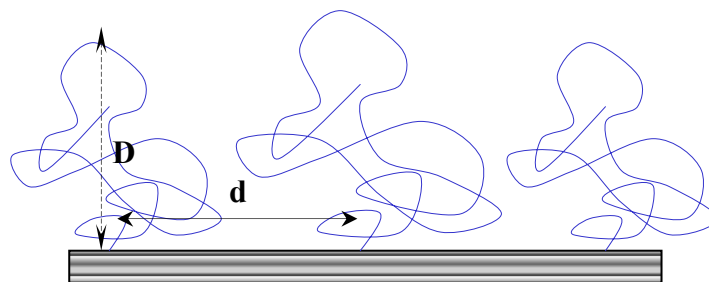
# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

## **Διαμορφώσεις προσροφημένων αλυσίδων δυσυσταδικών συμπολυμερών σε στερεό υπόστρωμα: Μετάβαση από ‘brush’ σε ‘mushroom’**

### **5.1 Εισαγωγή**

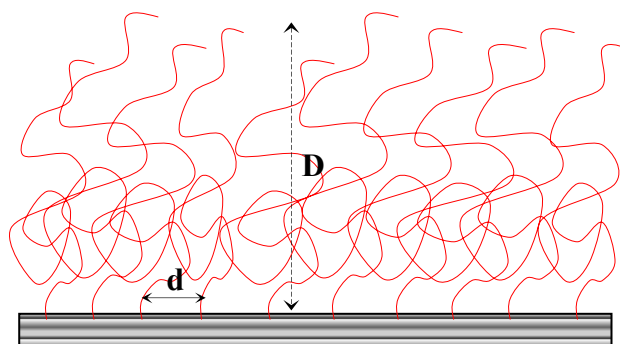
Σε προηγούμενο κεφάλαιο αναπτύχθηκε η περίπτωση του διεπιφανειακού διαχωρισμού συσταδικών συμπολυμερών σε μίγματα με ομοπολυμερή, όπου σαν αποτέλεσμα είχε την τροποποίηση του διεπιφανειακού εύρους ανάμεσα στις διαφορετικές φάσεις ή με άλλα λόγια την αύξηση της περιοχής συνύπαρξης αλυσίδων συμπολυμερούς και ομοπολυμερών. Σε αυτό το κεφάλαιο θα προχωρήσουμε ένα βήμα παραπέρα, θα μελετηθούν οι διαμορφώσεις των αλυσίδων συμπολυμερούς στην διεπιφανειακή περιοχή με ομοπολυμερή, σαν αποτέλεσμα του διαχωρισμού τους από ομοπολυμερικές μήτρες λόγω της προσρόφησής τους σε στερεά υποστρώματα.

Η μελέτη ξεκίνησε εδώ και μερικές δεκαετίες, αρχικά σε διαλύματα συστημάτων στα οποία τα πολυμερή παρουσίαζαν ικανότητα προσρόφησης σε κατάλληλα στερεά υποστρώματα. Έτσι βρέθηκε ότι αυτός ο διαχωρισμός τροποποιεί τις δυνάμεις ανάμεσα σε δύο στερεές επιφάνειες. Το φαινόμενο αυτό χρησιμοποιήθηκε μετέπειτα ευρέως για την σταθεροποίηση συστημάτων που περιείχαν διασπαρμένα κολλοειδή<sup>1</sup> αλλά και σε σημαντικές τεχνολογικές εφαρμογές όπως στην δημιουργία επιφανειών με αυξημένη ικανότητα προσκόλλησης και λίπανσης. Στην συνέχεια ακολούθησε η μελέτη διαλυμάτων πολυμερικών αλυσίδων που δεν παρουσιάζουν ελκτική προδιάθεση προς την στερεή επιφάνεια, οι οποίες όμως είναι αγκιστρωμένες από την μία τους άκρη στην επιφάνεια. Αυτό μπορεί να συμβεί είτε με χημική πρόσδεση, είτε με προσθήκη μιας μικρής συστάδας στην πολυμερική αλυσίδα που θα παρουσιάζει ακριβώς αυτή την ικανότητα. Η μελέτη τέτοιων συστημάτων οδήγησε στην κατανόηση καταστάσεων προσρόφησης πολυμερών, που δεν κυριαρχούνται από τις αλληλεπιδράσεις τύπου γέφυρας των ομοπολυμερών και είναι αυτές που κυρίως ορίζουν την προσκόλληση για χαμηλές τιμές της επιφανειακής επικάλυψης.<sup>2,3</sup> Επιπλέον, με δεδομένη την αύξηση του μήκους των αγκιστρωμένων αλυσίδων που επιτυγχάνεται λόγω του τεντώματός τους σε σχέση με την γκαουσιανή τους διαμόρφωση, είναι δυνατή η δημιουργία πυκνότερου προσροφημένου στρώματος πολυμερικών αλυσίδων με μεταβλητή εκτατικότητα κάθετα στην επιφάνεια<sup>4-6</sup> χωρίς την μεταβολή του μοριακού βάρους των μακρομορίων. Τα επόμενα χρόνια και με την εμφάνιση νέων πειραματικών τεχνικών όπως ανάκλαση νετρονίων και ανάλυση πυρηνικών αντιδράσεων (NRA), κατέστη δυνατή η μελέτη των διαμορφώσεων των προσροφημένων αλυσίδων, όχι μόνο σε διαλύματα όπως γίνονταν μέχρι τότε, αλλά και σε πολυμερικά τήγματα. Όσον αφορά το πεδίο των διαλυμάτων, στις μετρήσεις άμεσης δύναμης<sup>5-7</sup> που παρουσίαζαν αρκετά καλή ποιοτική συμφωνία με θεωρητικά μοντέλα όπως αυτό του Alexander,<sup>8</sup> προστέθηκαν εργασίες που εξέταζαν την σύνδεση της πυκνότητας αγκιστρωμένων άκρων αλυσίδων μακρομορίων, με τις διαμορφώσεις που ακολουθούν αυτές οι αλυσίδες μέσα στο διάλυμα μακριά από το στερεό υπόστρωμα.<sup>9</sup> Βεβαίως θα πρέπει να τονιστεί, ότι μία επιπλέον παράμετρος που επηρεάζει την συμπεριφορά του διαλύματος, αλλά και τις διαμορφώσεις των τυχόν προσροφημένων αλυσίδων στο στερεό υπόστρωμα είναι η ποιότητα του διαλύτη.



**Σχήμα 5.1** Αναπαράσταση πολυμερικών αλυσίδων με διαμορφώσεις ‘mushroom’,  $D < d$

Ορίστηκαν λοιπόν δύο μεγάλες περιοχές με διαφορετικού τύπου διαμορφώσεις, η πρώτη για χαμηλές τιμές της πυκνότητας σημείων πρόσδεσης πολυμερικών αλυσίδων, όπου αυτές λόγω της μεγάλης μεταξύ τους απόστασης δεν αλληλεπιδρούν και ονομάστηκαν διαμορφώσεις ‘mushroom’, θέλοντας να τονιστεί ο αυθύπαρκτος χαρακτήρας της κάθε προσροφημένης αλυσίδας. Σχηματική μορφή αυτού του τύπου διαμορφώσεων παρουσιάζεται στο σχήμα 5.1. Από την άλλη μεριά, όταν τα σημεία σύνδεσης πυκνώσουν αρκετά φτάνοντας σε αποστάσεις το πολύ μίας ακτίνας Flory, τότε οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις γίνονται αρκετά σημαντικές με αποτέλεσμα το έντονο τέντωμα των προσροφημένων αλυσίδων. Αυτή η περιοχή διαμορφώσεων ονομάζεται ‘brush’ και περιλαμβάνει διαμορφώσεις αλυσίδων που μόνο με το άκρο τους ακουμπούν την επιφάνεια ή την διεπιφάνεια ενώ η υπόλοιπη αλυσίδα εκτείνεται μακριά από αυτή, σχήμα 5.2.

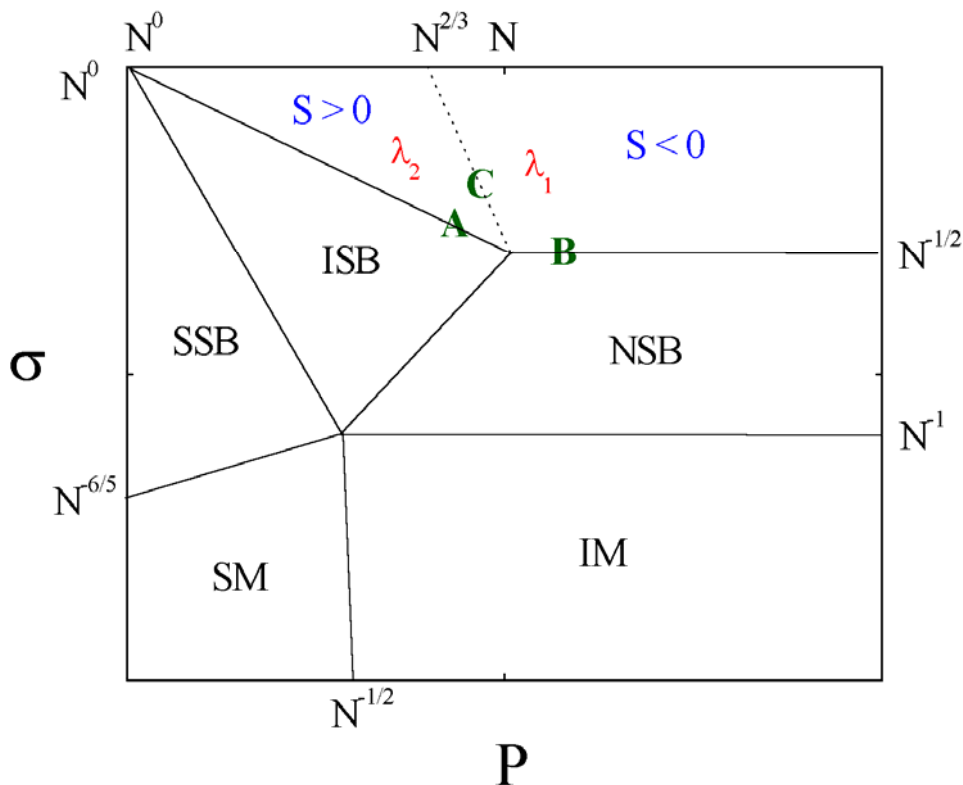


**Σχήμα 5.2** Αναπαράσταση πολυμερικών αλυσίδων με διαμορφώσεις ‘brush’,  $D > d$

Ακριβώς σε αυτό το όριο, υπάρχουν αρκετά πειραματικά αποτελέσματα σε πολυμερικά τήγματα ομοπολυμερών-συμπολυμερών.<sup>10-13</sup> Η κλασσική μέθοδος που χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια είναι η ανάλυση πυρηνικών αντιδράσεων (NRA) που με κατάλληλες δευτεριώσεις δίνει πολύ καλά αποτελέσματα. Παρόλ’ αυτά εάν κοιτάξει κανείς προσεκτικά την βιβλιογραφία θα παρατηρήσει ότι για την περίπτωση των πολυμερικών τηγμάτων υπάρχει μία ανισορροπία όσον αφορά το πλήθος των πειραματικών αποτελεσμάτων για την περιοχή ‘mushroom’ σε σχέση με την ‘brush’. Η συντριπτική τους πλειοψηφία αφορά την δεύτερη, ενώ τα αποτελέσματα στην πρώτη είναι μάλλον αποσπασματικά. Ένας λόγος στον οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί αυτό το έλλειμμα, είναι η όχι και τόσο καλή απόδοση της πειραματικής μεθόδου NRA σε συστήματα με διαμορφώσεις ‘mushroom’, αφού οι αρκετά αραιά προσροφημένες πολυμερικές αλυσίδες αυτού του τύπου διαμορφώσεων είναι κάπως δύσκολο να ταυτοποιηθούν. Ίσως λοιπόν θα ήταν καλύτερο να καταφύγει κανείς στην ανάκλαση νετρονίων ως πειραματική μέθοδο και σε κατάλληλα συστήματα, να μελετηθεί η σχέση της πυκνότητας σημείων

πρόσδεσης πολυμερικών αλυσίδων με το πέρασμα από την περιοχή διαμορφώσεων ‘brush’ στην περιοχή ‘mushroom’. Η παραπάνω συμπεριφορά που έως τώρα είχε παρατηρηθεί μόνο σε διαλύματα, επιβεβαιώθηκε ότι λαμβάνει χώρα και σε μίγματα ομοπολυμερών – συμπολυμερών με την πυκνότητα πρόσδεσης των συμπολυμερικών αλυσίδων να επηρεάζει τις διαμορφώσεις τους μέσα στην ομοπολυμερική μήτρα.

Με εξαιρετικό ενδιαφέρον αντιμετωπίστηκε όμως το παραπάνω πρόβλημα και σε θεωρητικό επίπεδο. Με την εφαρμογή της στατιστικής θεωρίας μέσου πεδίου,<sup>14-22,24</sup> αλλά και πιο πρόσφατα με προσομοιώσεις Monte Carlo<sup>16,23</sup> σε τέτοιου είδους συστήματα, όχι μόνο παρουσιάστηκαν πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα, αλλά οι δύο περιοχές διαμορφώσεων χωρίστηκαν περαιτέρω για να αποδώσουν πιο ανάγλυφα την εικόνα που παρουσιάζουν οι προσροφημένες αλυσίδες. Στο διάγραμμα 5.1 παρουσιάζονται<sup>24</sup> αυτές οι περιοχές.



**Διάγραμμα 5.1** Οι διαφορετικές περιοχές διαμορφώσεων αλυσίδων που δημιουργούνται ανάλογα με την τιμή της επιφανειακής πυκνότητας προσρόφησης  $\sigma$  και τον βαθμό πολυμερισμού  $P$  της ομοπολυμερικής μήτρας. Στις περιοχές της ολικής διείσδυσης φαίνονται οι περιοχές διογκωμένων και ιδανικών ‘mushroom’ ( $SM, IM$ ), εκτεταμένων διογκωμένων και εκτεταμένων ιδανικών ‘brush’ ( $SSB, ISB$ ) και τέλος οι μη εκτεταμένων brush ( $NSB$ ). Τα ‘brush’ παρουσιάζουν μερική διείσδυση στις άλλες δύο περιοχές για μήκη διείσδυσης  $\lambda_1$  και  $\lambda_2$ .

Η δομή των πολυμερικών ‘brush’ και οι διαμορφώσεις τους, είναι αποτέλεσμα της ισορροπίας μεταξύ δύο διαφορετικών φαινομένων, της επίδρασης της οσμωτικής πίεσης η οποία ερμηνεύεται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αγκιστρωμένων αλυσίδων και οδηγεί στην διόγκωση των μακρομοριακών ‘brush’, ενώ από την άλλη, η ελαστικότητα των αλυσίδων τείνει να εξαφανίσει αυτή την εκτατική συμπεριφορά. Σε συνθήκες καλού διαλύτη, αυξάνοντας σταδιακά την επιφανειακή πυκνότητα αγκιστρωμένων αλυσίδων, προκαλείται η επιμήκυνσή τους και η προσροφημένη στοιβάδα των ‘brush’ γίνεται ολοένα και πυκνότερη.<sup>8,14,25</sup> Τελικά όταν η πυκνότητα πάρει την μέγιστη τιμή της, το κλάσμα όγκου των ‘brush’ θα γίνει της τάξης της μονάδας και τα μόρια του διαλύτη θα αποκλειστούν πλήρως από το προσροφημένο στρώμα. Η εικόνα αυτή ορίζει την περιοχή των ‘dry brush’ και επιτυγχάνεται στο όριο της μέγιστης πυκνότητας αγκίστρωσης αλυσίδων. Βεβαίως τα όρια που περιλαμβάνονται σε αυτή την περιοχή, της δίνουν μία μεγαλύτερη έκταση ιδίως στην περίπτωση ταυτόσημων χημικά διαλυτών υψηλού μοριακού βάρους, δηλαδή τηγμάτων που αποτελούνται από συμβατά πολυμερή.<sup>14,21</sup> Ακριβέστερα, για την περίπτωση όπου οι αγκιστρωμένες αλυσίδες είναι μεγαλύτερες από αυτές της μήτρας,<sup>14</sup> έχουμε πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη όταν η επιφανειακή πυκνότητα αυξηθεί αρκετά ώστε να υπακούει στην ανισότητα 5.1:

$$\sigma > \frac{1}{\sqrt{P}} \quad (P < N) \quad (5.1)$$

όπου N και P ο βαθμός πολυμερισμού των αγκιστρωμένων αλυσίδων και της μήτρας αντίστοιχα. Το όριο αυτής της περίπτωσης καθορίζεται από την γραμμή A του διαγράμματος 5.1. Για μεγάλου μοριακού βάρους ελεύθερες αλυσίδες<sup>21</sup> (μεγαλύτερες από τις αγκιστρωμένες) η ολική εκδίωξη της μήτρας καθορίζεται από την συνθήκη:

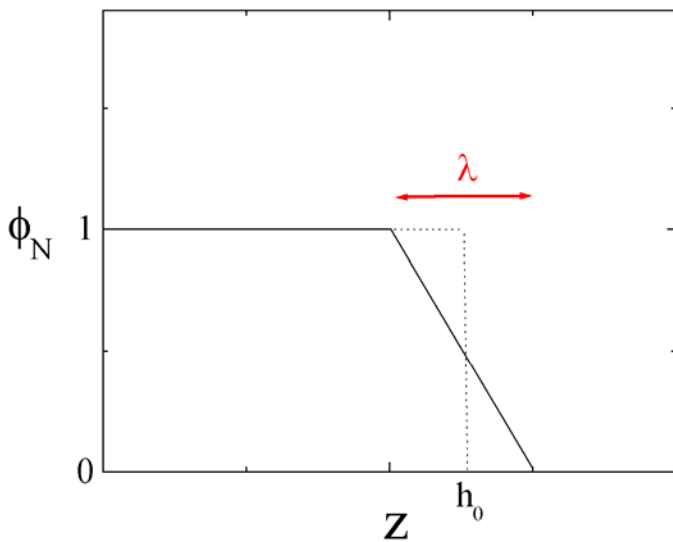
$$\sigma > \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (P > N) \quad (5.2)$$

με όριο αυτής της περιοχής την γραμμή B. Στο εσωτερικό αυτής της περιοχής οι διαμορφώσεις των ‘brush’ ουσιαστικά θα πρέπει να είναι ανεξάρτητες από το μοριακό βάρος P των αλυσίδων του τήγματος της πολυμερικής μήτρας. Πιο συγκεκριμένα, λόγω της ασυμπίεστότητας των αγκιστρωμένων αλυσίδων συνεπάγεται ότι το πάχος  $h_0$  του στρώματος στην ‘dry brush’ περίπτωση θα είναι:

$$h_0 = a \cdot N \cdot \sigma \quad (5.3)$$

Η διεπιφάνεια μεταξύ της μήτρας και των προσροφημένων αλυσίδων δεν είναι ιδιαίτερα στενή, οι αλυσίδες της πρώτης διεισδύουν σε μήκος  $\lambda$  μέσα στις δεύτερες. Το μήκος αυτό καθορίζεται από την ισορροπία ανάμεσα σε δύο διαδικασίες. Σχηματικά η παραπάνω εικόνα παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.2. Η διαδικασία διείσδυσης των ‘brush’ στην μήτρα ευνοείται εντροπικά, αλλά επιπλέον επιβάλλει και ένα τέντωμα στις αλυσίδες της περιοχής των άκρων του

αγκιστρωμένου στρώματος προκαλώντας ένα ενεργειακό κόστος στην ελαστική ενέργεια του συστήματος.



**Διάγραμμα 5.2** Το προφίλ συγκέντρωσης στρώματος που αποτελείται από πολυμερικά 'brush' σε τήγμα πολυμερικής μήτρας δεν ακολουθεί την μορφή συναρτήσεως βήματος (διακεκομμένη γραμμή). Τουναντίον η διεπιφάνεια παρουσιάζει ένα εύρος, για ευκολία εδώ παρουσιάζεται μια γραμμική μεταβολή του κλάσματος όγκου με κλίση  $1/\lambda$ .

Το μήκος διείδυσης  $\lambda$  υπολογίστηκε πριν μερικά χρόνια από τους Leibler, Adjari, Mourran,

Coulon και Chatenay<sup>26,27</sup> για την περίπτωση του τήγματος με μακριές αλυσίδες ( $P > P^*$ ), δηλαδή την περιοχή που περικλείεται από τις γραμμές B και C του διαγράμματος 5.1. Σε αυτή την περιοχή, η μήτρα διαβρέχει τα 'brush' μόνο μερικώς (εξού και οι αρνητικές τιμές της παραμέτρου διασκορπισμού S). Το βάθος διείδυσης δίδεται από την εξίσωση:

$$\lambda = \lambda_1 \equiv \frac{\alpha \sqrt[3]{N}}{\sqrt[3]{\sigma}} \quad \left( P > P^* = \frac{\sqrt[3]{N^2}}{\sqrt[3]{\sigma^2}} \right) \quad (5.4)$$

Η έκφραση 5.4 διασχίζει την περίπτωση πλήρους διείδυσης ( $\lambda \sim h_0 = \alpha N \sigma$ ) όταν η επιφανειακή πυκνότητα  $\sigma$  πάρει την τιμή  $\sigma = N^{-1/2}$  (γραμμή B του διαγράμματος), όπως άλλωστε αναμενόταν, από υπολογισμούς στην βάση της στατιστικής θεωρίας μέσου πεδίου (σχέση 5.2).

Στην περίπτωση των πιο κοντών αλυσίδων ( $P < P^*$ ), ο Leibler προέβλεψε την πλήρη διαβροχή ( $S > 0$ ). Σε εκείνη την εργασία δεν υπάρχει πρόβλεψη για το  $\lambda$ , κάτι που έγινε αργότερα,<sup>24</sup> συγκεκριμένα υπολογίστηκε ότι είναι:

$$\lambda = \lambda_2 \equiv \frac{\alpha N}{\sigma P} \quad \left( P < P^* = \frac{\sqrt[3]{N^2}}{\sqrt[3]{\sigma^2}} \right) \quad (5.5)$$

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της πειραματικής μελέτης τηγμάτων ομοπολυμερών A με συμπολυμερή A-B, σε μορφή λεπτών υμενίων πάνω σε στερεά υποστρώματα. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε μία σειρά από δισυσταδικά συμπολυμερή διαφορετικής σύστασης των οποίων η μία συστάδα παρουσιάζει την τάση για διαχωρισμό από την ομοπολυμερική μήτρα προς την πλευρά του υποστρώματος, ενώ η άλλη παραμένει προσροφημένη στην μήτρα. Μεταβάλλοντας το μήκος της συστάδας του συμπολυμερούς που διαχωρίζεται, ουσιαστικά ελέγχεται η πυκνότητα προσροφημένων αλυσίδων στην ομοπολυμερική μήτρα. Το ερώτημα που κυρίως διερευνήθηκε ήταν εάν και

κατά πόσον η μεταβολή αυτή επηρεάζει τις διαμορφώσεις των προσροφημένων αλυσίδων στην ομοπολυμερική μήτρα.

Μία προσπάθεια θεωρητικής μελέτης ακριβώς των ιδίων συστημάτων που μελετήθηκαν και πειραματικά έγινε από τους Τερζή και Θεοδώρου με την μέθοδο αυτοσυνεπών υπολογισμών μέσου πεδίου, με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Επιβεβαιώθηκε ότι υπάρχει σχέση ανάμεσα στην πυκνότητα διαχωρισμένων αλυσίδων και στις διαμορφώσεις που ακολουθούνται από το προσροφημένο στρώμα στην ομοπολυμερική μήτρα..

## **5.2 Πειραματικό Μέρος**

### **5.2.1 Υλικά**

Το πρόβλημα της εξάρτησης των διαμορφώσεων πολυμερικών αλυσίδων από την επιφανειακή πυκνότητα προσρόφησης εξετάζεται σε τήγματα συμπολυμερών με ομοπολυμερή. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν συστήματα που περιέχουν ομοπολυμερές πολυστυρενίου και δισυσταδικά



συμπολυμερή πολυστυρενίου – πολυβινυλικής πυριδίνης. Τα μοριακά χαρακτηριστικά αυτών των αλυσίδων παρουσιάζονται με κάθε λεπτομέρεια στον πίνακα 5.1.

**Πίνακας 5.1** Μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα που παρουσιάζονται σε αυτό το κεφάλαιο.

<i>Code</i>	$M_w$	$M_w / M_n$	$w_{PS}$	$N_{total}$	$f_{PS}$
<i>SV2P-3.4</i>	78 400	1.05	0.957	782	0.960
<i>SV2P-18</i>	93 000	1.05	0.806	915	0.820
<i>SV2P-32</i>	107 000	1.05	0.701	1043	0.719
<i>SV2P-45</i>	120 000	1.05	0.625	1163	0.645
<i>SV2P-68</i>	143 000	1.05	0.524	1373	0.546
<i>SV2P-95</i>	170 000	1.05	0.441	1621	0.463
<i>SV2P-102</i>	177 000	1.05	0.424	1685	0.445
<i>SM-33</i>	175 000	1.05	0.326	1690	0.35
<i>SM-51</i>	171 000	1.05	0.512	1680	0.53
<i>SM-67</i>	172 000	1.05	0.669	1714	0.69
<i>PSH</i>	186 000	1.04	1.000	1815	1.000
<i>PSD</i>	204 000	1.04	1.000	1822	1.000

Η συστάδα της πυριδίνης παρουσιάζει την ιδιότητα να διαχωρίζεται επιλεκτικά από την ομοπολυμερική μήτρα του πολυστυρενίου και να προσκολλάται σε στερεά υποστρώματα. Ο εμπλουτισμός της ελεύθερης επιφάνειας με πυριδίνη δεν είναι εφικτός λόγω της υψηλότερης επιφανειακής της ενέργειας σε σχέση με το PS. Έτσι για δείγματα σε μορφή λεπτών φιλμ η εικόνα που αναμένεται να παρουσιαστεί είναι ο διαχωρισμός του συμπολυμερούς στην διεπιφάνεια με το υπόστρωμα, όπου η πυριδίνη θα προσανατολιστεί πάνω στο πυρίτιο και η συστάδα του πολυστυρενίου θα εισχωρήσει στην πολυμερική μήτρα. Αλλάζοντας το μήκος της συστάδας της πυριδίνης είναι δυνατόν να ελεγχθεί η επιφανειακή πυκνότητα των προσροφημένων συστάδων του PS, κι έτσι με πειράματα ανάκλασης νετρονίων να ταυτοποιηθεί το είδος των διαμορφώσεων που ακολουθούν και η εξάρτησή τους από την παραπάνω επιφανειακή πυκνότητα. Το μήκος των συστάδων πολυστυρενίου παραμένει αμετάβλητο έτσι ώστε η ενδεχόμενη αλλαγή στις διαμορφώσεις τους να είναι αποτέλεσμα μόνο της υπό εξέτασης παραμέτρου  $\sigma$ .

Για την αύξηση της διακριτικής ικανότητας της πειραματικής μεθόδου που επιλέχθηκε, προτιμήθηκε η επιλεκτική δευτερίωση της συστάδας του PS των δισυσταδικών συμπολυμερών. Η σύνθεσή τους έγινε από τους R. Gill και G. Hadziioannou με ανιονικό πολυμερισμό, υπό αδρανή ατμόσφαιρα σε τετραϋροφουράνιο, σε θερμοκρασία  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Για την σύνθεση των συστάδων πολυστυρενίου χρησιμοποιήθηκαν δευτεριωμένα μονομερή στυρολίου. Το ομοπολυμερές που χρησιμοποιήθηκε σαν μήτρα είναι προϊόν της εταιρίας Polymer Standard Ltd. Οι συντακτικοί τύποι των μακρομορίων που αναφέρθηκαν παρουσιάζονται στο σχήμα 5.3 που ακολουθεί.



**Σχήμα 5.3** Συντακτικοί τύποι του δευτεριωμένου ομοπολυμερούς πολυστυρενίου και των δισυσταδικών συμπολυμερών πολυστυρενίου – πολυβινυλικής πυριδίνης.

## 5.2.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Τα δείγματα ήταν σε μορφή λεπτών υμενίων και δημιουργήθηκαν πάνω σε δισκία κατάλληλα γυαλισμένου κρυσταλλικού πυριτίου. Η μέθοδος που εφαρμόστηκε ήταν αυτή της επίστρωσης σε περιστρεφόμενο υπόστρωμα (spin coating). Λεπτομέρειες αυτής της μεθόδου αναφέρονται στην αντίστοιχη παράγραφο (6.3.2) του έκτου κεφαλαίου. Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτού του τρόπου παρασκευής υμενίων, είναι ότι μπορεί να δώσει πολύ λεπτά πολυμερικά φιλμ (από  $\sim 100$  έως  $\sim 1000\text{ \AA}$ ), με εξαιρετικά ομαλή ελεύθερη επιφάνεια. Αυτό το χαρακτηριστικό των δειγμάτων, είναι απαραίτητη προϋπόθεση για μετρήσεις ανάκλασης νετρονίων με υψηλή διακριτική ικανότητα.

Μετά την επίστρωση των φιλμ, ακολούθησε η διαδικασία της ανόπτησής τους. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο θερμοκρασίας  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  υπό κενό, για περίπου 24 ώρες ούτως ώστε να επέλθει σε αυτά θερμοδυναμική ισορροπία. Στην συνέχεια ψύχθηκαν απότομα σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε η κατάστασή τους να παραμείνει ακριβώς ίδια με εκείνη που ήταν στους  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Με αυτό τον τρόπο, αν και οι μετρήσεις ανάκλασης νετρονίων γίνονται σε θερμοκρασία δωματίου, παρόλαυτα είναι δυνατόν να μελετηθούν καταστάσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας και υψηλότερης θερμοκρασίας.

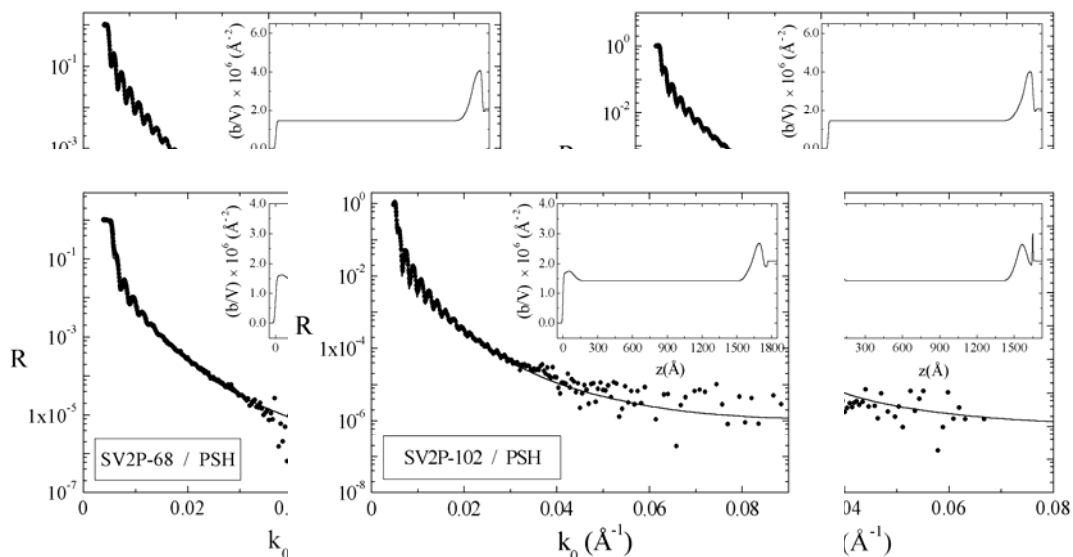
### 5.2.3 Μετρήσεις ανάκλασης νετρονίων

Οι μετρήσεις ανάκλασης νετρονίων στα δείγματα του συστήματος, PSH / PSD-PV2P έγιναν στην διάταξη SPEAR στο Los Alamos των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής, ενώ αυτές του συστήματος PSD / PSH-PMMA έγιναν στην πειραματική διάταξη DESIR που βρίσκεται στον αντιδραστήρα ORPHEE του εργαστηρίου Leon Brillouin στο Saclay του Παρισιού. Λεπτομέρειες και για τις δύο πειραματικές διατάξεις αλλά και τις αρχές που διέπουν την μέθοδο, υπάρχουν στην παράγραφο 2.3 του δευτέρου κεφαλαίου.

Αυτή η πειραματική τεχνική, παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλή διακριτική ικανότητα που επιτρέπει τον προσδιορισμό του πλάτους των διεπιφανειών της φυλλώδους δομής των δειγμάτων με ακρίβεια μικρότερη των 10 Å. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτή η ακρίβεια στην ανάλυση των αποτελεσμάτων, κάθε δείγμα μετρήθηκε για παραπάνω από μία γωνία πρόσπτωσης. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την καταγραφή εντάσεων ανάκλασης εύρους πάνω από πέντε τάξεων μεγέθους, που εκτείνονται σε μία αρκετά μεγάλη περιοχή κυματανυσμάτων. Οι γωνίες πρόσπτωσης όλων των μετρήσεων ήταν 1.8°, μία γωνία που επιτρέπει την πολύ καλή παρατήρηση της κρίσιμης γωνίας ανάκλασης των δειγμάτων, αλλά και την μέτρηση μίας αρκετά μεγάλης περιοχής κυματανυσμάτων.

### 5.2.4 Αποτελέσματα

Θα ξεκινήσουμε την παρουσίαση αποτελεσμάτων με αυτά του συστήματος PSH / PSD-PV2P. Στο διάγραμμα 5.3 εμφανίζονται όλα τα φάσματα ανάκλασης νετρονίων για τα τήγματα με τα διαφορετικά συμπολυμερή, ξεκινώντας από αυτό που περιέχει το συμπολυμερές με την μικρότερη συστάδα PV2P και καταλήγοντας σε αυτό με την μεγαλύτερη. Τα σημεία στα επιμέρους διαγράμματα είναι οι μετρήσεις, ενώ οι συνεχείς γραμμές είναι οι θεωρητικά υπολογισμένες ανακλάσεις από δείγματα που έχουν την δομή του προφίλ συγκέντρωσης που παρουσιάζεται στο κάθε ένθετο. Με την προσαρμογή της πειραματικής με την θεωρητική ανάκλαση πραγματοποιείται η ταυτοποίηση της δομής κάθετα στην ελεύθερη επιφάνεια, των υπό μελέτη δεινυμάτων.



**Διάγραμμα 5.3** Πειραματικό προφίλ ανάκλασης νετρονίων (○) σαν συνάρτηση του  $k_0$  σε λεπτά φιλμ διαφόρων τμημάτων που περιέχουν συμπολυμερή με διαφορετική συστάδα PV2P, κατόπιν ανόπτησης στους 170°C για 24 ώρες. Οι συνεχείς γραμμές αναπαριστούν την υπολογισμένη καμπύλη ανάκλασης που προκύπτει από το προφίλ πυκνότητας μήκους σκέδασης νετρονίων του ένθετου, με μηδέν την ελεύθερη επιφάνεια του φιλμ.

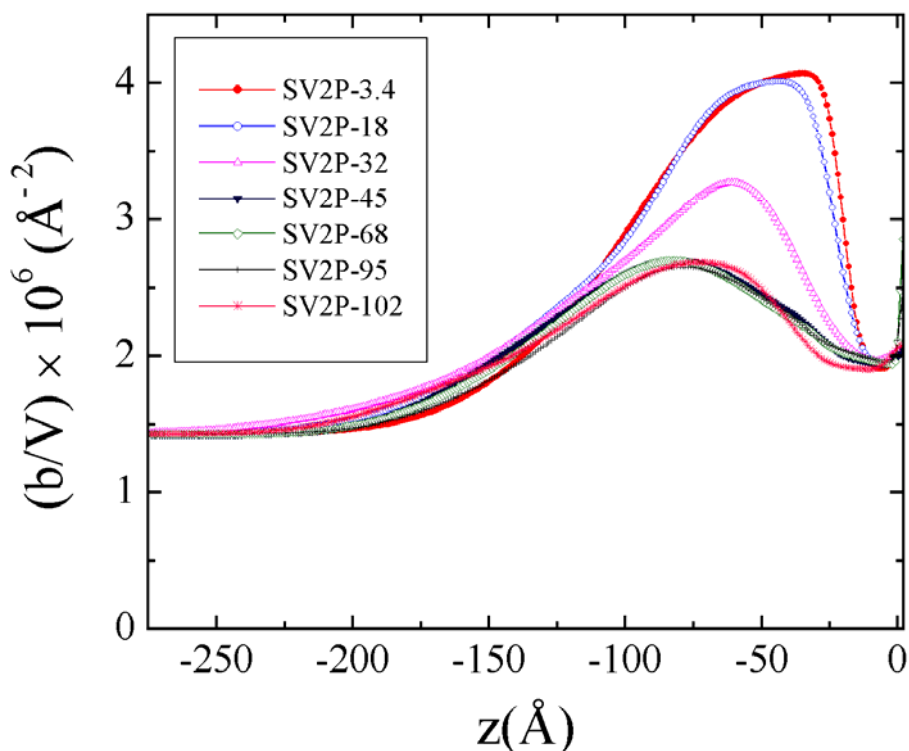
Αυτό που προέκυψε από τις αναλύσεις ήταν ότι σε όλα τα δείγματα υπήρξε διαχωρισμός του συμπολυμερούς στην στερεά επιφάνεια, με την συστάδα του PV2P να την αγγίζει και την συστάδα του PSD να προσανατολίζεται προς την μήτρα του ομοπολυμερούς. Επίσης, για μεγάλες συστάδες PV2P το συμπολυμερές σχηματίζει μικύλια τα οποία παρατηρήθηκαν κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια του λεπτού υμενίου, κάτι που έρχεται σε συμφωνία και με θεωρητικές μελέτες<sup>29</sup> σε αντίστοιχα συστήματα.

## Πίνακας 5.2

Scattering length densities

Πολυμερές	$b/V$ ( $10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ )
<i>PSH</i>	1.43
<i>PSD</i>	6.1
<i>PV2P</i>	1.9
<i>Si</i>	2.1

Τα παραπάνω συμπεράσματα βγαίνουν αβίαστα εάν παρατηρήσει κανείς τα προφίλ πυκνότητας σκεδαστών στα ένθετα του διαγράμματος 5.3 καθώς επίσης και τις πυκνότητες κάθε συστατικού, όπως φαίνονται στον πίνακα 5.2.



**Διάγραμμα 5.4**

Τα προφίλ πυκνότητας μήκους σκέδασης νετρονίων για όλη την σειρά των δειγμάτων, που δείχνει την μορφή του στρώματος που δημιουργείται πάνω στο στερεό υπόστρωμα από τις προσροφημένες αλυσίδες συμπολυμερών.

Όλα αυτά φαίνονται καλύτερα και με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στο διάγραμμα 5.4, δηλαδή ένα καθαρό

στρώμα PV2P αμέσως μετά το υπόστρωμα πυριτίου και αμέσως μετά μία περιοχή ανάμιξης αλυσίδων πολυστυρενίου PSD και PSH που τελικά καταλήγει σε καθαρό PSH.

Όσον αφορά την σύγκριση ανάμεσα στα διαφορετικά δείγματα του διαγράμματος 5.4, είναι έκδηλο ότι υπάρχουν διαφοροποιήσεις. Καθώς η συστάδα του PV2P στο συμπολυμερές μεγαλώνει, παρατηρείται μία μεγαλύτερη αναμιξιμότητα της άλλης του συστάδας (PSD) με την ομοπολυμερική μήτρα (PSH), κάτι που εκφράζεται με την μείωση του μεγίστου της επιφανειακής πυκνότητας σκεδαστών, αφού σε αυτήν την περιοχή υπάρχουν μόνο αλυσίδες πολυστυρενίου δευτεριωμένου ή μη. Αυτή η διαφοροποίηση ταιριάζει απόλυτα με την εικόνα που θα έδινε η μετάβαση των διαμορφώσεων των προσροφημένων στην μήτρα συστάδων PSD από 'brush' (SV2P-3.4 και SV2P-18) σε 'mushroom' (SV2P-45 - SV2P-102), αφού κάτι τέτοιο θα αύξανε το ποσοστό των αλυσίδων του ομοπολυμερούς που διεισδύουν στο προσροφημένο στην στερεά επιφάνεια στρώμα του συμπολυμερούς. Ένα ακόμη επιχείρημα που συνηγορεί στην παρατηρούμενη αυτή μετάβαση, είναι η συναρτησιακή μορφή της διεπιφάνειας μεταξύ του συμπολυμερούς και της μήτρας. Στην περίπτωση των αλυσίδων που ακολουθούν διαμορφώσεις τύπου 'brush' έχει βρεθεί ότι η διεπιφάνεια ακολουθεί ένα παραβολικό προφίλ<sup>28</sup> με μία ουρά που σβήνει στην μήτρα του ομοπολυμερούς. Αντίθετα στην περιοχή των διαμορφώσεων τύπου 'mushroom' το συνολικό προφίλ της συστάδας του συμπολυμερούς που προσροφάται στην μήτρα, βρέθηκε πειραματικά ότι ακολουθεί μία συνάρτηση Schultz<sup>28</sup>

$$\phi(x) = Ax^n e^{-ax^b}$$

η οποία πάντως προσομοιώνεται θαυμάσια από δύο γκαουσιανές με διαφορετικό πλάτος που έχουν ενωθεί στο μέγιστό τους. Η συμφωνία των παραπάνω αποτελεσμάτων με αυτές τις συμπεριφορές είναι κάτι παραπάνω από φανερή.

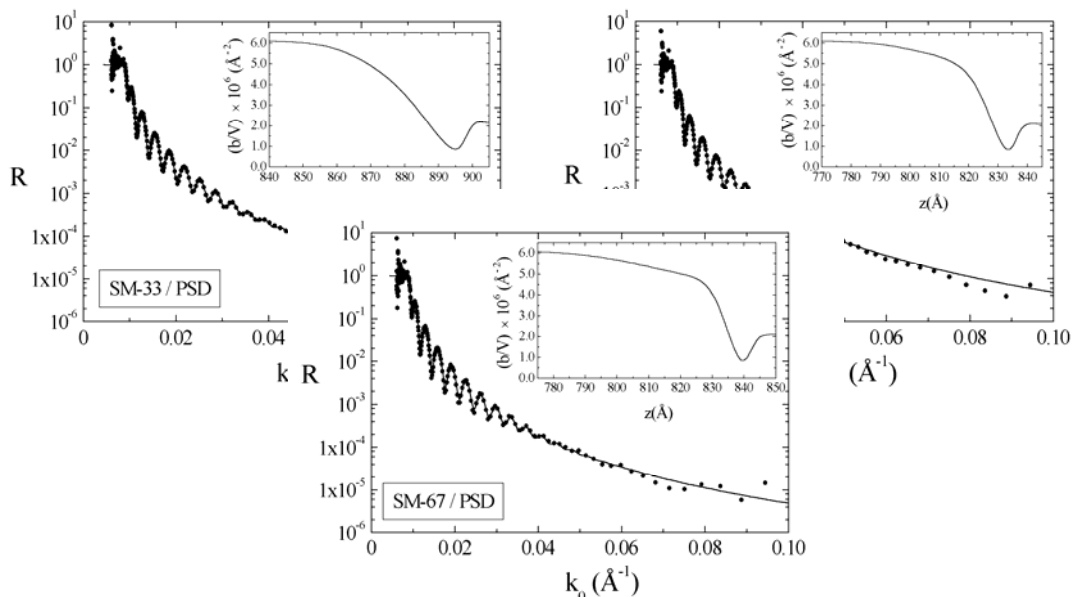
Στο ενδιάμεσο των δύο παραπάνω περιοχών φαίνεται να ανήκει το δείγμα με το συμπολυμερές SV2P-32. Από το διάγραμμα 5.4 προκύπτει ότι στο προσροφημένο στρώμα αυτού, η μήτρα παρουσιάζει μεγαλύτερο βαθμό διεισδυτικότητας σε σχέση με την 'brush' περιοχή.

Για την ακόμη πιο λεπτομερή κάλυψη της περιοχής συστάσεων του συμπολυμερούς στο μίγμα, μελετήθηκαν τρία ακόμη δείγματα που ανήκουν στο σύστημα PSH-PMMA / PSD. Το συμπολυμερές PS-PMMA ως γνωστόν παρουσιάζει τις ίδιες ιδιότητες με το PS-PV2P σε συστήματα σαν κι αυτά που μελετώνται σε αυτό το κεφάλαιο. Με βάση τις συστάσεις των συμπολυμερών, το ένα αναμένεται να είναι στην ενδιάμεση περιοχή διαμορφώσεων, ενώ τα άλλα δύο στην 'mushroom' περιοχή. Στο διάγραμμα 5.5 παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις ανάκλασης νετρονίων και οι αναλύσεις τους, αντίστοιχα με το διάγραμμα 5.3 του άλλου συστήματος. Σημειωτέον ότι στο σύστημα αυτό οι δευτεριώσεις είναι διαφορετικές, δηλαδή χρησιμοποιήθηκε δευτεριωμένο ομοπολυμερές πολυστυρενίου ενώ και οι δύο συστάδες του συμπολυμερούς είναι πρωτονιομένες. Για αυτό τον λόγο άλλωστε τα προφίλ στα ένθετα του διαγράμματος 5.5 είναι αρκετά διαφορετικά από τα αντίστοιχα του 5.3.

### Πίνακας 5.3

Scattering length densities

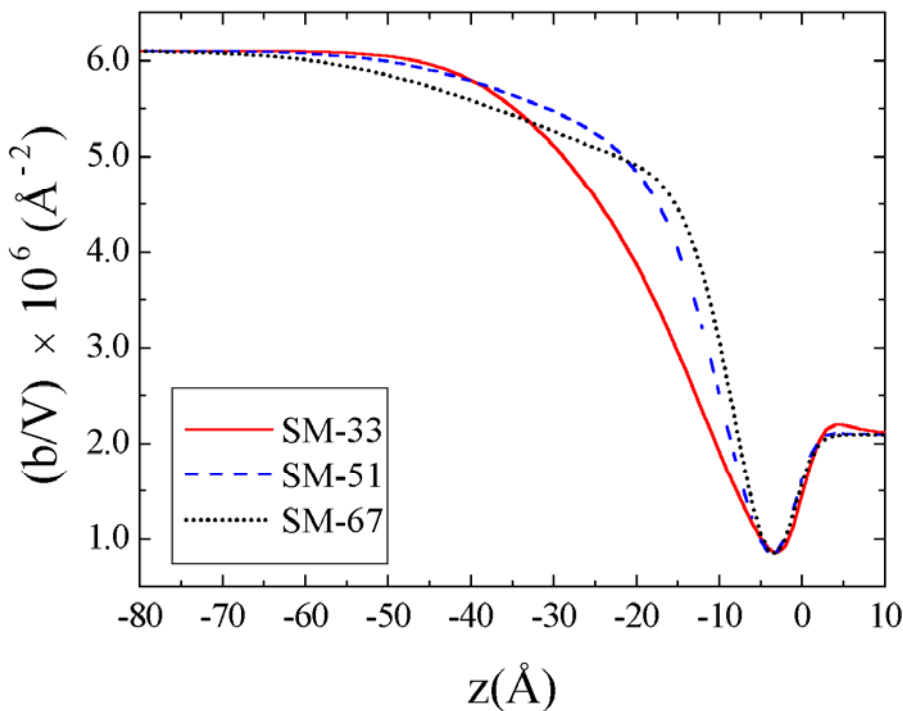
Πολυμερές	$b/V$ ( $10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ )
<i>PSH</i>	1.43
<i>PSD</i>	6.1
<i>PMMA</i>	1.0



**Διάγραμμα 5.5** Πειραματικό προφίλ ανάκλασης νετρονίων (○) σαν συνάρτηση του  $k_0$  σε λεπτά φιλμ διαφόρων τηγμάτων που περιέχουν συμπολυμερή με διαφορετική σύσταση, κατόπιν ανόπτησης στους 170°C για 48 ώρες. Οι συνεχείς γραμμές αναπαριστούν την υπολογισμένη καμπύλη ανάκλασης που προκύπτει από το προφίλ πυκνότητας μήκους σκέδασης νετρονίων του ένθετου, με μηδέν την ελεύθερη επιφάνεια του φιλμ.

Από τις αναλύσεις προκύπτει και πάλι με μεγάλη σαφήνεια ο διαχωρισμός των συμπολυμερών στο στερεό υπόστρωμα με το PMMA αυτή την φορά να αντικαθιστά το PV2P. Με βάση το ενδιαφέρον για τις τυχόν διαφορές στα προφίλ πυκνότητας μήκους σκέδασης νετρονίων, παρατίθεται το διάγραμμα 5.6 που περιέχει και τα τρία προφίλ μαζί για να είναι ευκολότερη η εξαγωγή συμπερασμάτων από την μεταξύ τους σύγκριση.

Η αλήθεια είναι ότι λόγω της ανάποδης δευτερίωσης σε σχέση με το σύστημα PSD-PV2P / PSH, είναι κάπως δύσκολη η άμεση σύγκρισή τους, για το λόγο αυτό θα παρουσιαστεί πρώτα το κομμάτι των θεωρητικών υπολογισμών. Αξίζει πάντως κανείς να επισημάνει ότι υπάρχουν σαφέστατες διαφοροποιήσεις ανάμεσα στα δύο πρώτα και στο τρίτο προφίλ, όπως επίσης ότι παρουσιάζουν διαφορετικές κλίσεις κάτι που οδηγεί στην διασταύρωσή τους σε κάποιο σημείο. Τέλος θα πρέπει να επισημανθεί η διαφορά στην εκτατικότητα μεταξύ των προσροφημένων στρωμάτων που δημιουργούν τα διαφορετικά συμπολυμερή.



### Διάγραμμα 5.6

Τα προφίλ πυκνότητας μήκους σκέδασης νετρονίων που υπήρχαν στα ένθετα του διαγράμματος 5.5 για όλη την σειρά των δειγμάτων με PMMA, που δείχνει την μορφή του στρώματος που δημιουργείται πάνω στο στερεό υπόστρωμα από τις προσροφημένες αλυσίδες συμπολυμερών.

Ο λόγος για τον οποίο μελετήθηκε ένας τόσο μεγάλος αριθμός συστημάτων που περιείχαν συμπολυμερή με διαφορετικές συστάσεις, ήταν να απαντηθεί σε πολυμερικά τήγματα το ερώτημα της σύνδεσης της πυκνότητας προσδεδεμένων αλυσίδων με το είδος των διαμορφώσεών τους μέσα σε χημικά ταυτόσημες ομοπολυμερικές μήτρες. Με τα μέχρι τώρα αποτελέσματα είναι σαφής αυτή η σύνδεση, μετά την παρουσίαση και των θεωρητικών υπολογισμών θα γίνει μία προσπάθεια κατηγοριοποίησης των διαμορφώσεων που ακολουθούν οι συστάδες του PS των συμπολυμερών με βάση την επιφανειακή πυκνότητά τους στην διεπιφάνεια PS / PV2P ή PS / PMMA. Πάντως έως τώρα από τα πειραματικά μας αποτελέσματα προκύπτει ότι καθώς μεγαλώνει η συστάδα του συμπολυμερούς που διαχωρίζεται από την μήτρα, το μήκος διείσδυσης της άλλης του συστάδας μέσα στο ομοπολυμερές μικραίνει, ενώ σε ότι αφορά το προφίλ συγκέντρωσης αυτής της συστάδας, η τιμή του μεγίστου της μειώνεται και παράλληλα απομακρύνεται από το στερεό υπόστρωμα.



## 5.3 Θεωρητικό Μέρος

### 5.3.1 Εισαγωγή

Η αποστολή των θεωριών προσρόφησης πολυμερών σε επιφάνειες ή διεπιφάνειες είναι η περιγραφή του προφίλ συγκέντρωσης και των διαμορφώσεων των αλυσίδων σε αυτές τις περιοχές. Τα πολυμερικά συστήματα συνήθως χαρακτηρίζονται από μία ποικιλία μηκών (μονομερών, γυροσκοπική ακτίνα κτλ.) όπως επίσης από αρκετούς βαθμούς ελευθερίας κατεύθυνσης και διαμόρφωσης των αλυσίδων.

Ακόμη και σήμερα, λόγω των περιορισμών σε υπολογιστική ισχύ, υπάρχει αδυναμία χρήσης υπολογισμών σε ατομικό επίπεδο για πολυμερή όπως γίνεται σε άλλα συστήματα μικρού μεγέθους.<sup>28</sup> Από την άλλη βέβαια, εξ αιτίας του μεγάλου αριθμού των δυνατών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα μακρομόρια, οι μικροσκοπικές λεπτομέρειες μπορούν να παραλειφθούν με την χρήση κάποιου είδους μέσης τιμής, άλλωστε η ευκαμψία και ο χαρακτήρας των πολυμερικών αλυσίδων είναι αυτά που κυρίως καθορίζουν τις ιδιότητες ενός τέτοιου συστήματος. Επίσης λόγω του μεγάλου αριθμού μακρομορίων με τα οποία αλληλεπιδρά το καθένα, η κρίσιμη περιοχή στην οποία οι διακυμάνσεις της συγκέντρωσης παίζουν σημαντικό ρόλο, γίνεται πολύ μικρή.

Με όλα τα παραπάνω γίνεται περισσότερο από εύλογη η περιγραφή πολυμερικών συστημάτων με προσεγγίσεις μέσου πεδίου.

Οι θεωρίες μέσου πεδίου χρησιμοποιούνται ευρέως για να περιγράψουν ανομοιογενή πολυμερικά συστήματα, των οποίων οι παράμετροι είτε υπολογίστηκαν από μοριακές θεωρίες, είτε εξήχθησαν από σύγκριση με πειραματικά αποτελέσματα. Η πιο ισχυρή θεωρία μέσου πεδίου είναι αυτή που χρησιμοποιεί το μοντέλο της αυτοσυνεπούς μεθόδου σε δομή πλέγματος.<sup>30-34</sup> Το βασικότερο πλεονέκτημα αυτής της δομής, είναι ότι με τον χωρισμό του συστήματος σε πλεγματικές θέσεις, οι διαμορφώσεις των αλυσίδων του συνεχούς μέσου μειώνονται σε πεπερασμένο αριθμό, με αποτέλεσμα και τον ευκολότερο υπολογισμό των μέσων αλληλεπιδράσεων του συστήματος.

Η παρούσα δουλειά βασίστηκε στο μοντέλο των Scheutjens και Fleer για πολυσυστατικά συστήματα με την προσθήκη του παράγοντα ακαμψίας στις διαμορφώσεις των αλυσίδων.

### **5.3.2 Αυτοσυνεπής μέθοδος για θεωρία μέσου πεδίου σε δομή πλέγματος**

Η συνήθης πρακτική στην περιγραφή των διαμορφώσεων σε πολυμερικές αλυσίδες είναι ο τυχαίος περίπατος σε συνεχή μέσα ή η δομή πλέγματος. Παρότι τα μοντέλα συνεχούς μέσου είναι πιο γενικά, πιο συχνά προτιμάται η χρήση μοντέλων πλέγματος αφού σε αυτή την βάση η περιγραφή των διαμορφώσεων είναι απλούστερη.

Για απομονωμένες ιδανικές πολυμερικές αλυσίδες είναι εφικτή η πλήρης εύρεση και απαρίθμηση των διαμορφώσεων τους. Το πρόβλημα είναι γνωστό ως διαδικασία Markov πρώτης τάξης και σε αυτές, το κάθε βήμα εξαρτάται μόνο από την θέση της προηγούμενης στοιχειώδους μονάδας. Όταν στο σύστημα υπάρχει και επιφάνεια, τότε βήματα προς αυτήν ή κινήσεις μέσα στο επιφανειακό στρώμα τροποποιούνται από έναν παράγοντα βάρους, ενώ κάθε άλλο βήμα ακολουθεί τυχαία κατανομή (παράγοντα βάρους ίσο με την μονάδα). Για την περίπτωση των πολλών ανεξάρτητων ιδανικών αλυσίδων, δεν έχει παρά να επεκτείνει κανείς την μεθοδολογία της απλής αλυσίδας, κάτι που είναι σχετικά απλό μόνο για αυτή την περίπτωση.

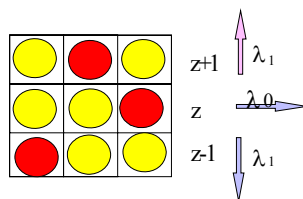
Η περιγραφή της θερμοδυναμικής ενός πολυμερικού συστήματος απαιτεί τον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειάς του, η οποία με την σειρά της προϋποθέτει την γνώση της συνάρτησης επιμερισμού του. Η διαδικασία αυτή ακόμη και με την χρήση της δομής πλέγματος είναι μάλλον περίπλοκη και πολλές φορές πρακτικά αδύνατη. Αυτό συνήθως παρακάμπτεται με την χρήση μόνο του πρώτου όρου της συνάρτησης επιμερισμού, αγνοώντας όλους τους υπόλοιπους που έτσι κι αλλιώς παράγουν διακυμάνσεις σε αυτόν. Στην βάση της προσέγγισης του μέσου πεδίου, κάθε αλυσίδα αισθάνεται το μέσο πεδίο που προκαλείται από τις αλληλεπιδράσεις όλων των αλυσίδων που την περιβάλλουν αγνοώντας φυσικά τις τυχόν διακυμάνσεις του συστήματος. Η αυτοσυνεπής μέθοδος είναι εφαρμόσιμη όταν η αρχική τοπική συγκέντρωση

παράγει ένα τοπικό μέσο πεδίο το οποίο χρησιμοποιείται για να υπολογισθεί μία νέα κατανομή διαμορφώσεων και από αυτή μία νέα τιμή της τοπικής συγκέντρωσης. Η επιτυχής λειτουργία της μεθόδου εξαρτάται από την σύγκλιση της αλληλουχίας των υποθετικών τοπικών συγκεντρώσεων.

Η πιο ισχυρή αυτοσυνεπής μέθοδος για θεωρία μέσου πεδίου σε μοντέλο πλέγματος (SCF) είναι αυτή που αναπτύχθηκε από του Scheutjens και Fleer<sup>30-32</sup> για την περιγραφή το προφίλ συγκέντρωσης και τις διαμορφώσεις της διεπιφανειακής περιοχής πολυμερικών συστημάτων. Στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει πλειάδα περιπτώσεων όπως πολυμερικά τήγματα και διαλύματα κοντά σε στερεά υποστρώματα, χημικά συνδεδεμένες μακρομοριακές αλυσίδες σε υποστρώματα, δακτυλίους, εμβολιασμένες αλυσίδες, συμπολυμερή, πολυσυστατικά πολυμερικά συστήματα, καμπυλωμένες διεπιφάνειες κ.α. Σε αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκε η βελτιωμένη SCF που περιέχει την διόρθωση του παράγοντα ακαμψίας στις διαμορφώσεις των αλυσίδων. Το υπό εξέταση σύστημα ήταν μίγμα ομοπολυμερούς – συμπολυμερούς και το ερώτημα ήταν εάν μπορεί κανείς να εξηγήσει και να επεκτείνει τα πειραματικά αποτελέσματα. Το σύστημα εξετάστηκε ως προς την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας σε μορφή τήγματος.

Οι υπολογισμοί έγιναν για τρισδιάστατο πλέγμα (x,y,z) κυβικής συμμετρίας όπου το υπόστρωμα πυριτίου ήταν παράλληλο στο επίπεδο (x,y). Η αρίθμηση των στρωμάτων του πλέγματος ξεκίνησε από το υπόστρωμα,  $z=0$  και τελείωσε στο  $z=M$ , σε αυτό οι αλληλεπιδράσεις από το υπόστρωμα είχαν πια μηδενιστεί. Σε τέτοιου είδους μελέτες, είναι υπολογιστικά βολικό να υποθέσει κανείς δύο υποστρώματα, ένα στο  $z=0$  και ένα στο  $z=M$  ενώ το ανεπηρέαστο από τις επιφάνειες στρώμα θα είναι το  $z=M/2$ .

Το πάχος του κάθε στρώματος ήταν ίσο με το μήκος της στοιχειώδους μονάδας Flory  $l_F$ , ενώ περιείχε  $L$  πλεγματικές θέσεις. Η κάθε μία από αυτές είχε  $Z$  γείτονες εκ των οποίων ένα κλάσμα τους  $\lambda_0$  κείτονταν στο ίδιο πλεγματικό επίπεδο και ένα  $\lambda_1$  στο αμέσως προηγούμενο και επόμενο (σχήμα 5.4), για παράδειγμα σε κυβικό πλέγμα έχουμε  $Z=6$ ,  $\lambda_0=1/2$  και  $\lambda_1=1/4$ . Η κάθε μακρομοριακή αλυσίδα αποτελείται από  $r^i$  συνδεδεμένες στοιχειώδεις μονάδες οι οποίες διατρέχονται από τον δείκτη  $s=1, \dots, r^i$  με τον εκθέτη  $i$  να δηλώνει το είδος του μορίου. Οι αλυσίδες έχουν μια μοριακή αλληλουχία που τις χαρακτηρίζει (πχ ...AABB...), έτσι η δομική μονάδα  $s$  χαρακτηρίζεται από την  $t_i(s)$  (=A,B,...), ενώ  $r_A^i$  είναι ο συνολικός αριθμός  $A$  μονάδων κάθε αλυσίδας.



**Σχήμα 5.4** Σχηματική αναπαράσταση των πλεγματικών επιπέδων και των κλασμάτων γειτόνων  $\lambda_0$  και  $\lambda_1$ .

Στην περίπτωση του ολοκληρωτικά κατειλημμένου χώρου, κάθε πλεγματική θέση καταλαμβάνεται από μία στοιχειώδη μονάδα η οποία έχει όγκο  $l_F^3$  ανεξάρτητα από το ποια είναι αυτή. Ο συνολικός αριθμός αλυσίδων τύπου  $i$  στο πλέγμα είναι:

$$n_i = \sum_{z=1}^M \frac{L\phi_i(z)}{r^i} = \frac{L\Theta_i}{r^i}$$

όπου  $\Theta_i$  είναι ο αριθμός των στρωμάτων που καταλαμβάνονται από το συστατικό  $i$ . Το επόμενο βήμα ήταν ο ορισμός δεσμών  $b$  ανάμεσα σε δύο συνεχόμενες στοιχειώδεις δομικές μονάδες. Σε ένα κυβικό πλέγμα η προβολή στον  $z$  άξονα ενός δεσμού ανηγμένου σε πλεγματική σταθερά μπορεί να πάρει τρεις τιμές,  $+1$  όταν οι δύο δομικές μονάδες βρίσκονται στα πλεγματικά επίπεδα  $z$  και  $z+1$ ,  $-1$  όταν βρίσκονται στα  $z$  και  $z-1$  και  $0$  όταν βρίσκονται στο ίδιο  $z$ , δηλαδή

$$b(s) \equiv b_s = z_s - z_{s-1}$$

Οι πιθανές διαμορφώσεις  $c$  των αλυσίδων στο μοντέλο πλέγματος, ορίζονται από τον αριθμό του πλεγματικού επιπέδου στο οποίο βρίσκεται κάθε δομική μονάδα  $s$ ,

$$c = \left\{ (s=1, z=z_1), (s=2, z=z_2), \dots, (s=r_j^i, z=z_{r_j^i}^i) \right\}$$

ενώ ο αριθμός αλυσίδων  $i$  με διαμόρφωση  $c$  δηλώνεται με την μεταβλητή  $n_i^c$ . Έτσι, δημιουργείται μία κατανομή διαμορφώσεων με κατάλληλα στατιστικά βάρη που εξαρτώνται από την ενέργεια και την εντροπία κάθε διαμόρφωσης. Με την βοήθεια της στατιστικής φυσικής, προκύπτει ότι η συνάρτηση επιμερισμού της μεγαλοκανονικής συλλογής που περιγράφει ένα τέτοιο σύστημα, είναι άθροισμα όρων κάθε ένας από τους οποίους σχετίζεται με μία διαμόρφωση αλυσίδας του πλέγματος. Όσο για τις αλυσίδες της πολυμερικής μήτρας, αυτές περιγράφονται από το μοντέλο μέσου πεδίου των Bragg και Williams στο οποίο αναφέρονται και οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις των αλυσίδων με την χρήση ενεργειών σύστριψης.

Η κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας του συστήματος προκύπτει από την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειάς του. Για λόγους απλότητας που πολλές φορές κάνει το πρόβλημα επιλύσιμο, χρησιμοποιήθηκε αυτό που είναι γνωστό ως προσέγγιση του μέγιστου όρου στις συναρτήσεις επιμερισμού, κάτι που είχε σαν αποτέλεσμα την εξάλειψη πληροφοριών του συστήματος που σχετίζονται με τις διακυμάνσεις της πυκνότητάς του στο  $(x,y)$  επίπεδο. Με σκοπό την εξαγωγή έκφρασης για τον αριθμό των μακρομορίων  $n_i^c$  αλυσίδων τύπου  $i$  με μέγεθος  $r^i$  σε διαμόρφωση  $c$ , ελαχιστοποιείται ο λογάριθμος της συνάρτησης επιμερισμού ως προς το  $n_i^c$  υπό την προϋπόθεση της ολικής κατάληψης του πλέγματος. Η περιγραφή του συστήματος στην προσέγγιση του

μέσου πεδίου με την αυτοσυνεπή μέθοδο μπορεί να γίνει με την χρήση στοιχειωδών δυναμικών  $u_A(z)$  που εξαρτώνται αποκλειστικά από την χημική συμπεριφορά των στοιχειωδών δομικών μονάδων ή ισοδύναμα με την χρήση παραγόντων βάρους

$$G_A(z) = e^{-\frac{u_A(z)}{kT}}$$

Αυτό το στατιστικό βάρος  $G_A(z)$  είναι ανάλογο της πιθανότητας εύρεσης δομικής μονάδας A σε πλεγματοειδές επίπεδο  $z$  του διεπιφανειακού χώρου σε σχέση με την εύρεση του πολύ μακριά από αυτόν ( $z=M/2$ ) και όπου η τιμή του στατιστικού βάρους παίρνει ως τιμή την μονάδα. Με την χρήση του παράγοντα δυσκαμψίας των αλυσίδων και εισάγοντας διαφορετικές ενέργειες σύστριψης για κάθε γωνία στρέψης κάθε τριάδας στοιχειωδών δομικών μονάδων. Για κυβικό πλέγμα, υπάρχουν μόνο τρεις δυνατές καταστάσεις, αυτή με γωνία  $0^\circ$  (κατάσταση V), αυτή με  $90^\circ$  (κατάσταση L) και τέλος αυτή με  $180^\circ$  (κατάσταση D). Οι ενέργειες σύστριψης μπορούν να καθοριστούν από τους χαρακτηριστικούς λόγους αυτών. Σε κάθε ενέργεια  $\varepsilon$  μπορεί να συσχετιστεί και ο αντίστοιχος παράγοντας Boltzmann

$$\tau = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

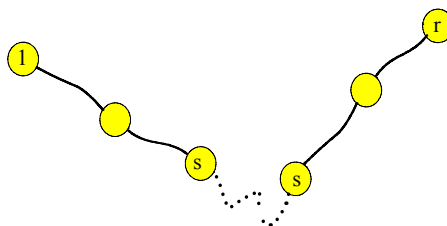
Στον φορμαλισμό που ακολουθήθηκε για την συγκεκριμένη εργασία, χρησιμοποιήθηκε μία δεύτερης τάξης διαδικασία Markov που απαιτεί τον καθορισμό δύο δομικών μονάδων ( $s-1$  και  $s$ ), εισάγοντας ένα πιο ακριβές στατιστικό βάρος τέλους το

$$G_i^{b_s}(z, s|1)$$

της αλυσίδας τύπου  $i$  που περιγράφει την κατάσταση όπου η δομική μονάδα  $s$  είναι στο πλεγματοειδές επίπεδο  $z$ , η  $s-1$  είναι στο  $z-b_s$  ενώ όλες οι υπόλοιπες έχουν αθροιστεί πάνω σε όλες τις δυνατές θέσεις. Τα στατιστικά βάρη ακολουθούν την αναδρομική σχέση:

$$G_i^{b_s}(z, s|1) \equiv G_i(z, s) \lambda_{b_s} \sum_{b_s} \tau_{b_s-b_s}^{i,s} G_i^{b_{s-1}}(z-b_s, s-1|1) \quad (5.6)$$

Η συνεισφορά στην ενέργεια σύστριψης κάθε δυνατού συνδυασμού ζευγών διαδοχικών δεσμών  $(b_{s-1}, b_s)$ , έχει μπροστά ένα παράγοντα βάρους  $\tau$  ο οποίος εξαρτάται από τον τύπο της αλυσίδας και τις θέσεις των στοιχειωδών δομικών μονάδων  $s-1, s$  και  $s+1$  όπως φαίνεται στην σχέση 5.6.



**Σχήμα 5.5** Σχηματική αναπαράσταση δομικών μονάδων αλυσίδας και ο τρόπος με τον οποίον αριθμούνται στις αναδρομικές σχέσεις του μοντέλου.

Η αναδρομική αυτή σχέση περιγράφει την ορθή διάδοση από την δομική μονάδα 1 έως το  $s$  και όπως είναι φυσικό υπάρχει και μία παρόμοια που περιγράφει την ανάδρομη διαδικασία από την μονάδα  $r$  έως την  $s$

$$G_i^{b_s}(z, s|r_i) \equiv G_i(z, s) \lambda_{|b_{s+1}|} \sum_{b_{s+2}} \tau_{b_{s+1}b_{s+2}}^{i,s} G_i^{b_{s+2}}(z + b_{s+1}, s+1|r) \quad (5.7)$$

Οι αρχικές τιμές των σχέσεων 5.6 και 5.7 εύκολα υποθέτονται ότι είναι οι εξής:

$$G_i^{b_i}(z, 1|1) = \frac{G_i(z, 1)}{3} \quad G_i^{b_{r+1}}(z, s|r) = G_i(z, r)$$

Για να μπορεί να εφαρμοστεί μία αναδρομική σχέση σαν την 5.6 στο σύστημα θα πρέπει να οριστεί ο δεσμός  $b_I = z_{s=I} - z_{s=0}$ . Έτσι εισήχθη η οιονεί στοιχειώδης δομική μονάδα  $s=0$ , με την παραδοχή ότι και οι τρεις διαμορφώσεις (V, L και I) στις οποίες τυχόν συμμετέχει αυτή η μονάδα έχουν την ίδια ενέργεια σύστριψης, ενώ οι αντίστοιχοι παράγοντες Boltzmann είναι ίδιοι και ίση με  $1/3$ . Ομοίως, για την σχέση 5.7 ορίζεται η δομική μονάδα  $b_{r+1}$ .

Το κλάσμα όγκου για μία ορισμένου τύπου αλυσίδα προκύπτει χρησιμοποιώντας τον νόμο σύστασης

$$\phi_i(z) = \frac{C_i}{G_i(z, s)} \sum_{s=1}^r \sum_{b_s} \sum_{b_{s+1}} G_i^{b_s}(z, s|1) \tau_{b_s b_{s+1}}^{i,s} G_i^{b_{s+1}}(z, s|r) \quad (5.8)$$

Ο νόμος αυτός εκφράζει το πώς το κλάσμα όγκου εξαρτάται από τα στατιστικά βάρη και κατ' επέκταση από τα στοιχειώδη δυναμικά. Εάν το συνολικό ποσοστό  $\Theta_i$  των μορίων  $i$  είναι δεδομένο η σταθερά κανονικοποίησης δίνεται από την σχέση:

$$C_i = \frac{\Theta_i}{r_i G_i(r_i|1)} \quad G_i(r_i|1) \equiv \sum_z \sum_{b_i} G_i^{b_i}(z, r_i|1) \quad (5.9)$$

Το προφίλ των στοιχειωδών δυναμικών υπολογίστηκε αυτοσυνεπώς χρησιμοποιώντας μία αριθμητική μέθοδο που πρώτος εφάρμοσε ο Evers και οι συνεργάτες του και τροποποιήθηκε από τους Δ. Θεοδώρου και L. Fishel με σκοπό να συμπεριλάβει τον παράγοντα δυσκαμψίας στις διαμορφώσεις των αλυσίδων. Σε αυτή την αριθμητική μέθοδο, λύνονται μία ομάδα συζευγμένων μη γραμμικών εξισώσεων με την μέθοδο Powell. Κατά την διάρκεια της λύσης των εξισώσεων λαμβάνεται υπ' όψιν το γεγονός ότι το δυναμικό της στοιχειώδους δομικής μονάδας έχει ένα κομμάτι που σχετίζεται με τον

αποκλειστέο όγκο το οποίο είναι ανεξάρτητο από τον μοριακό του τύπο. Τέλος υποτέθηκε ολική κατάληψη καθενός πλεγματού επιπέδου δηλαδή:

$$\sum_A \phi_A(z) = 1$$

### 5.3.3 Παράμετροι της μεθόδου

Μεταξύ των πολλών επιλογών που έχει κανείς για την εκλογή της πλεγματού απόστασης του μοντέλου, οι πιο συνηθισμένες είναι η στοιχειώδης δομική μονάδα του Flory και του Kuhn. Εξισώνοντας την μέση τιμή του τετραγώνου της απόστασης μεταξύ των άκρων μίας αλυσίδας Kuhn αναπαριστάμενη από  $n_K$  στοιχειώδεις δομικές μονάδες Kuhn όπου το μήκος του καθενός είναι  $l_K$ , με την μέση τιμή του τετραγώνου της απόστασης άκρου – άκρου μίας πραγματικής αλυσίδας με  $n_b$  δεσμούς μήκους  $l_b$  ο καθένας και χαρακτηριστική αναλογία  $C_\infty$ , προκύπτει η σχέση:

$$\langle R^2 \rangle = C_\infty n_b l_b^2 = n_K l_K^2 \quad (5.10)$$

Εξισώνοντας το μέγιστο εκτεταμένο μήκος μίας αλυσίδας Kuhn με το αντίστοιχο μίας πραγματικής αλυσίδας και ορίζοντας την γωνία  $\theta_b$  μεταξύ διαδοχικών δεσμών, έχουμε:

$$n_K l_K^2 = n_b l_b^2 \sin^2 \frac{\theta_b}{2} \quad (5.11)$$

Από τις 5.10 και 5.11 βρέθηκε η εξής έκφραση για το μήκος της στοιχειώδους δομικής μονάδας Kuhn:

$$l_K = l_b \frac{C_\infty}{\sin^2 \theta_b / 2} \quad (5.12)$$

Σε αυτή την μελέτη χρησιμοποιήθηκε η μονάδα Flory μήκους  $l_F$ . Εξισώνοντας τον όγκο που καταλαμβάνει μία αλυσίδα Flory που περιέχει  $r$  μονάδες, με αυτόν μίας πραγματικής αλυσίδας εξάγεται η σχέση:

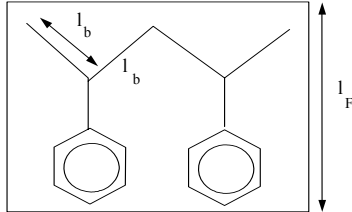
$$r l_F^3 = \frac{n_m M_m}{N_A \rho} \quad (5.13)$$

όπου  $n_m$  είναι ο βαθμός πολυμερισμού,  $M_m$  το μοριακό βάρος του μονομερούς,  $\rho$  η πυκνότητα του πολυμερούς και  $N_A$  ο αριθμός του Avogadro. Από την εξίσωση του μήκους μίας πλήρως εκτεταμένης αλυσίδας Flory με την μέγιστη εκτατικότητα μίας πραγματικής αλυσίδας έχουμε:

$$r l_F = n_b l_b \sin^2 \frac{\theta_b}{2} \quad (5.14)$$

και συνδυάζοντας την με την προηγούμενη σχέση προκύπτει μία έκφραση για το μήκος Flory

$$l_F = \sqrt{\frac{n_m M_m}{N_A \rho n_b l_b \sin \theta_b / 2}} \quad (5.15)$$



**Σχήμα 5.6** Σχηματική αναπαράσταση του μήκους της μονάδας Flory και του μήκους των δεσμών στην στοιχειώδη δομική μονάδα μίας αλυσίδας πολυστυρενίου.

Οι ενέργειες σύστριψης των αλυσίδων καθορίζονται από τις χαρακτηριστικές αναλογίες με  
 εναρμόνιση της μέσης  $\langle R^2 \rangle = C_\infty n_b l_b^2 = C_\infty^F (r-1) l_F^2$  (5.16)  
 τιμής του τετραγώνου της απόστασης των  
 άκρων ανάμεσα σε μία πραγματική αλυσίδα και σε μία συσχετισμένη αλυσίδα  
 Flory

όπου  $C_\infty^F$  είναι η χαρακτηριστική αναλογία συσχετισμένης αλυσίδας Flory. Υποθέτοντας ότι  $\tau_V=0$  δηλαδή ότι η διαμόρφωση αυτή είναι μη επιτρεπτή, η χαρακτηριστική αναλογία των αλυσίδων Flory σχετίζεται με τα στατιστικά βάρη σύστριψης με τον εξής τρόπο

$$C_\infty^F = 1 + \frac{\tau_I}{2\tau_L} = 1 + \frac{1}{2} e^{\frac{\varepsilon_L - \varepsilon_I}{kT}} \quad (5.17)$$

Καθώς η χαρακτηριστική αυτή αναλογία εξαρτάται μόνο από την ενεργειακή διαφορά  $\varepsilon_L - \varepsilon_I$ , σε κάποια απ' αυτές ( $\varepsilon_I$ ), μπορεί αυθαίρετα να δοθεί η τιμή μηδέν. Από τις εξισώσεις 5.16 και 5.17 βρέθηκε η ενέργεια  $\varepsilon_L$  αφού προηγουμένως είχε καθοριστεί το  $C_\infty$ . Η ενέργεια σύστριψης ομοπολυμερικών αλυσίδων για μια συστροφή μεταξύ τριών στοιχειωδών δομικών μονάδων Flory, υπολογίζεται από τις παραπάνω χαρακτηριστικές αναλογίες. Σε ότι αφορά τις ενέργειες των σημείων σύνδεσης αλυσίδων συμπολυμερών, προσεγγίζονται από τον αριθμητικό μέσο όρο των αντίστοιχων ενεργειών των δομικών μονάδων που εμπλέκονται στις συνδέσεις.



### 5.3.4 Παράμετροι εισόδου των υπολογισμών

Για να γίνουν οι υπολογισμοί της μεθόδου που περιγράφηκε έως τώρα, χρειάζονται κάποια δεδομένα τα οποία προκύπτουν είτε από πειραματικά αποτελέσματα, είτε από κατάλληλους πίνακες με γνωστά αποτελέσματα.

Εκτός από την παράμετρο αλληλεπίδρασης μεταξύ των πολυμερών αλλά και του καθενός με την στερεή επιφάνεια, απαραίτητες είναι οι ενέργειες σύσφιξης, οι στοιχειώδεις μονάδες Flory και το πλήθος τους, τα μήκη των δεσμών οι γωνίες τους και ο αριθμός τους ανά μονομερές, τα μοριακά βάρη, οι χαρακτηριστικές αναλογίες και φυσικά η θερμοκρασία στην οποία έγινε η μελέτη του συστήματος.

Η εκτίμηση της παραμέτρου αλληλεπίδρασης  $\chi$  μεταξύ διαφορετικών μονομερών των ομοπολυμερικών αλυσίδων, έγινε με προσαρμογή σε πειραματικά αποτελέσματα διεπιφανειακού πλάτους σε διεπιφάνειες ομοπολυμερών. Μία επίσης πολύ σημαντική παράμετρος του συστήματος που μελετήθηκε, ήταν το συνολικό πάχος του φιλμ πριν των ανόπτηση ( $l_F\Theta_i$ ). Η τιμή που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή που προέκυψε από τα πειραματικά αποτελέσματα και για τα δύο συστήματα που έχουν ήδη αναφερθεί. Υποθέτοντας ότι οι πυκνότητες μήκους σκέδασης νετρονίων των τριών συστατικών του υπό εξέταση συστήματος (ομοπολυμερές και οι δύο συστάδες του συμπολυμερούς) ήταν γνωστές ενώ το πειραματικά προσδιορισμένο προφίλ είναι συνάρτηση της απόστασης από την στερεά επιφάνεια και επαληθεύει την εξίσωση:

$$(b/V)_{PSH} \cdot \phi_{PSH}(z) + (b/V)_{PSD} \cdot \phi_{PSD}(z) + (b/V)_{PV_2P} \cdot \phi_{PV_2P}(z) = b/V(z) \quad (5.18)$$

και καθώς κάθε πλεγματικό επίπεδο είναι πλήρως κατειλημμένο τα κλάσματα όγκου των συστατικών υποχρεούνται να επαληθεύουν την εξίσωση:

$$\phi_{PSH}(z) + \phi_{PSD}(z) + \phi_{PV_2P}(z) = 1 \quad (5.19)$$

Συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω σχέσεις και ολοκληρώνοντας πάνω στο πάχος του δείγματος προκύπτει

$$\left( (b/V)_{PSD} - (b/V)_{PSH} \right) M_{PSD} + \left( (b/V)_{PV_2P} - (b/V)_{PSH} \right) M_{PV_2P} = \int (b/V(z) - (b/V)_{PSH}) dz \quad (5.20)$$

όπου τα  
ισοδύναμα πάχη  
των μονομερών  $M$  είναι:

$$M_{PSD} = \int \phi_{PSD}(z) dz \quad M_{PV_2P} = \int \phi_{PV_2P}(z) dz$$

Επιπλέον, τα μονομερή PSD και PV2P ανήκουν σε συστάδες του ιδίων αλυσίδων συμπολυμερούς, οπότε η αναλογία πάχους πρέπει να ισούται με την αναλογία δομικών μονάδων Flory, δηλαδή

$$\frac{M_{PSD}}{M_{PV_2P}} = \frac{r_{PSD}}{r_{PV_2P}}$$

Με την γνώση όλων αυτών που περιγράφηκαν προκύπτουν και τα δεδομένα εισόδου  $\Theta_i$

$$\Theta_{homopolymer} = M_{PSH} \quad \Theta_{copolymer} = M_{PSD} + M_{PV_2P}$$

Σε αυτό το κεφάλαιο όπως στα πειράματα έτσι και στην θεωρία θα παρουσιαστούν αποτελέσματα για δύο διαφορετικά μίγματα ομοπολυμερούς με συμπολυμερή, το πρώτο είναι το PSH / PSD-PV2P ενώ το δεύτερο το PSD / PSH-PMMA. Τα δεδομένα που αφορούν το δεύτερο σύστημα προκύπτουν με πανομοιότυπο τρόπο με αυτόν που παρουσιάστηκε νωρίτερα για το πρώτο τήγμα. Όλες αυτές οι τιμές και για τα δύο συστήματα αναφέρονται αναλυτικά στους πίνακες 5.4 και 5.5, οι υπολογισμοί έγιναν για θερμοκρασία 170 °C

## Πίνακας 5.4

Παράμετροι της μεθόδου για θερμοκρασία συστήματος 170 °C

Ποσότητα $\alpha$	Μονάδες	PS	PV2P
$M_m$	g mol <sup>-1</sup>	104	103
$l_b$ (C-C)	Å	1.54	1.54
$\Theta_b$ (C-C-C)	μοίρες	112°	112°
$n_{bpm}$		2	2
$\rho$	g cm <sup>-3</sup>	0.9903	0.9173
$l_F$	Å	8.264	8.627
$\bar{l}_F$	Å	8.445 <sup>1</sup>	8.445 <sup>1</sup>
$n_{mpF}$		3.455 <sup>1</sup>	3.170 <sup>1</sup>
$C_\infty$		10.6	13.0 <sup>c</sup>
$l_K$	Å	19.7	24.1
$\varepsilon_L/k_B T$		1.055 <sup>1</sup>	1.341 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> τιμές που χρησιμοποιούνται για συστήματα PS / PV2P

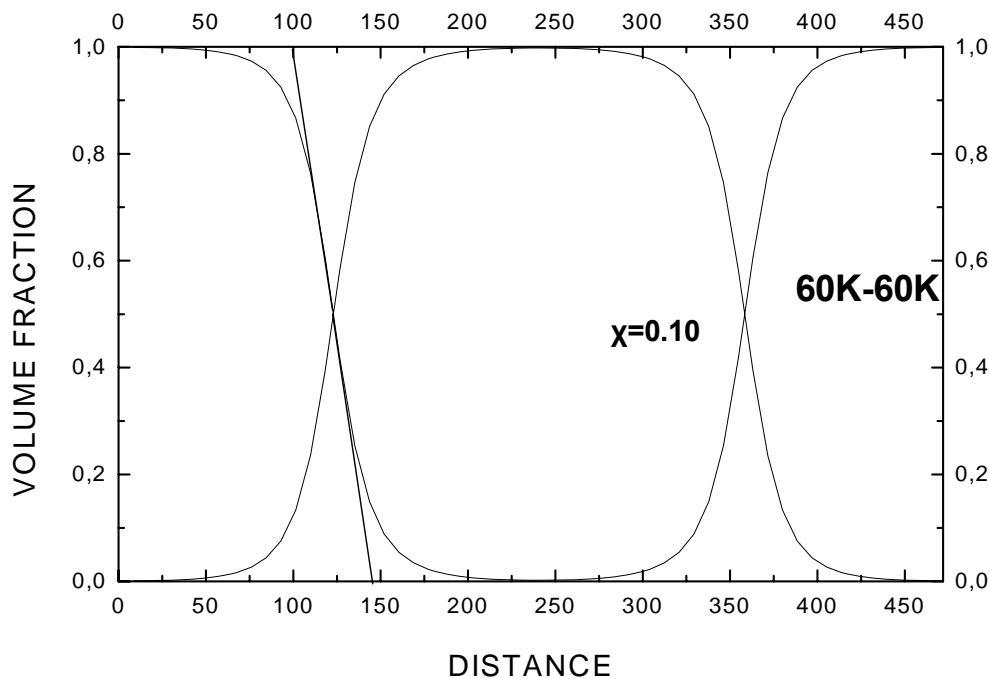
## Πίνακας 5.5

Παράμετροι της μεθόδου για θερμοκρασία συστήματος 170 °C

Polymer	$M_i$ (g mol <sup>-1</sup> )	$n_{mi}$	$r_i$	$\langle R_{gi}^2 \rangle^{1/2}$ (Å)	$\langle R_i^2 \rangle^{1/2}$ (Å)
PS	186000	1788	518	300	122
PS-d	75000	670	194	183	75
PV2P	3400	32	10	42	17
PV2P	18000	171	54	102	42
PV2P	32000	305	96	136	56
PV2P	45000	429	135	162	66
PV2P	68000	648	204	199	81
PV2P	96000	914	288	237	97
PV2P	102000	971	306	244	100
PS-d	204000	1821	629	302	123

### 5.3.5 Αποτελέσματα

Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων θα ξεκινήσει με τον τρόπο προσδιορισμού της παραμέτρου αλληλεπίδρασης  $\chi$  του συστήματος PS / PS-PV2P. Χρησιμοποιήθηκε το σύστημα του καθαρού συμπολυμερούς PS-PV2P 60-60 και έγινε προσαρμογή στα πειραματικά αποτελέσματα του πλάτους διεπιφάνειας του τετάρτου κεφαλαίου, αλλάζοντας το  $\chi$ . Στο διάγραμμα 5.7 εμφανίζεται το υπολογισμένο με SCMF προφίλ διεπιφάνειας για το καθαρό συμπολυμερούς για  $\chi=0.10$  που δίνει την καλύτερη προσαρμογή με τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στο τέταρτο κεφάλαιο.



**Διάγραμμα 5.7** Το κλάσμα όγκου των δύο συστάδων δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-PV2P σε φυλλώδη δομή, ο υπολογισμός έγινε με SCF μέθοδο και για  $\chi=0.10$ , το εύρος της διεπιφάνειας ταυτίζεται με το πειραματικό αποτέλεσμα του προηγούμενου κεφαλαίου.

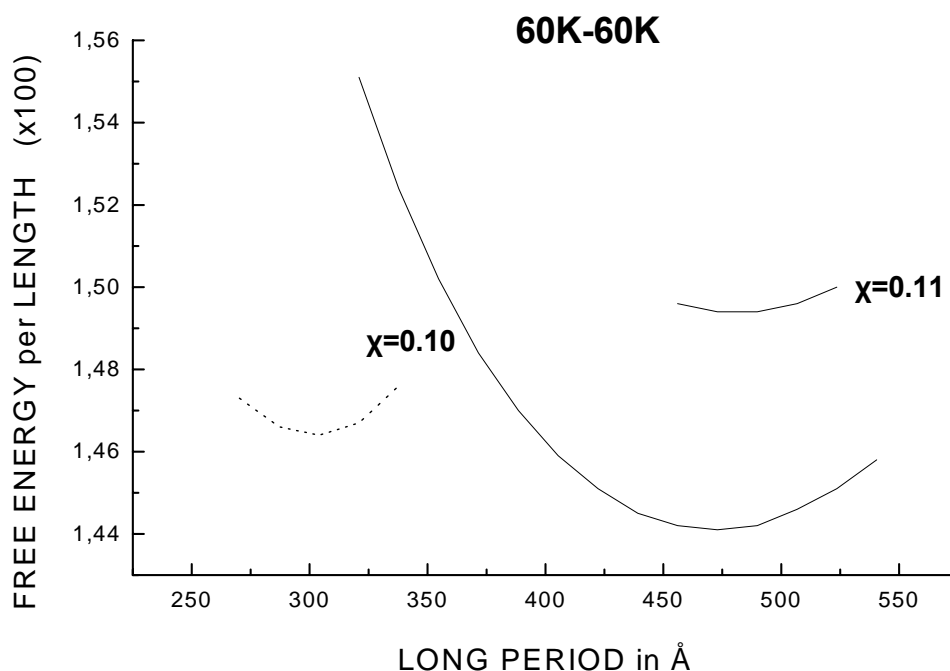
Σε αυτού του είδους τις θεωρίες είναι βολικό ο υπολογισμός της ελεύθερης ενέργειας να γίνεται ως προς μία κατάσταση αναφοράς που συνήθως δηλώνεται με  $*$ , σαν τέτοια θεωρείται η κατάσταση όπου τα μόρια κάθε συστατικού είναι σε ανεξάρτητες ομογενείς καθαρές φάσεις. Έτσι η ελεύθερη ενέργεια γράφεται:

$$\frac{F - F^*}{LkT} = \sum_i \Theta_i \left( \frac{\ln r_i C}{r_i} - \sum_{A,B} \frac{\phi_{Ai}^* \chi_{AB} \phi_{Bi}^*}{2} \right) - \sum_{z,A} \frac{\phi_A(z) u_{A'}(z)}{kT} + \sum_{z,A,B} \frac{\phi_A(z) \chi_{AB} \langle \phi_B(z) \rangle}{2}$$

όπου

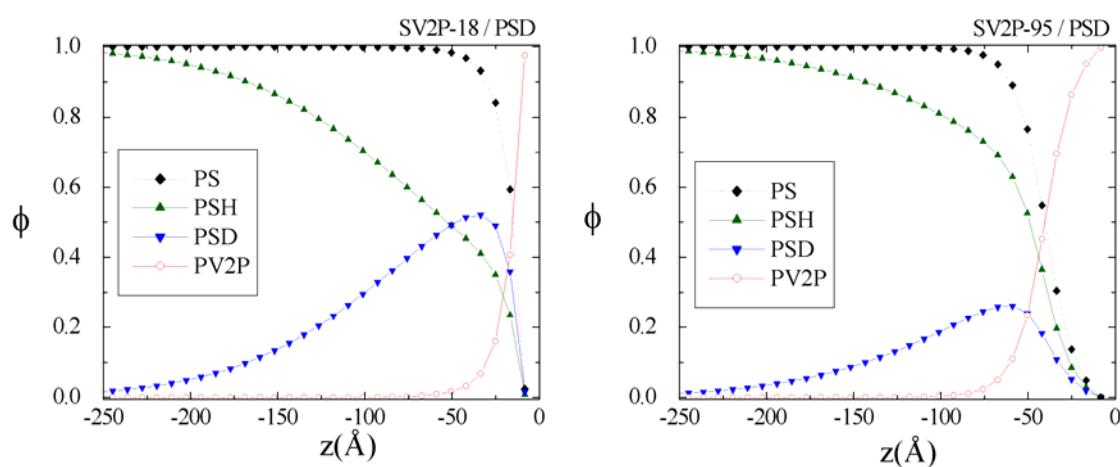
$$\phi_{Ai}^* = \frac{r_{Ai}}{r_i}$$

Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών που εμφανίζονται στο διάγραμμα 5.8 είναι ξεκάθαρο ότι η σωστή περίοδος (κεφάλαιο 4) επιτυγχάνεται για  $\chi_{PS/PV2P} = 0.10$ . Η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στο ίδιο  $\chi$  αλλά χωρίς να συμπεριληφθεί στους υπολογισμούς ο παράγοντας δυσκαμψίας των αλυσίδων.



**Διάγραμμα 5.8** Θεωρητικοί υπολογισμοί με την μέθοδο SCF της ελεύθερης ενέργειας το εύρος διεπιφάνειας μίγματος PS και PV2P προκύπτει από την ελαχιστοποίησή της. Το σωστό εύρος επιτυγχάνεται για  $\chi=0.10$ , η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στο υπολογιζόμενο εύρος με το ίδιο  $\chi$  χωρίς όμως τον συνυπολογισμό του παράγοντα δυσκαμψίας των αλυσίδων.

Φαίνεται λοιπόν πόσο καθοριστικός είναι αυτός ο παράγοντας για την εξαγωγή σωστών αποτελεσμάτων τόσο της περιόδου όσο και του διεπιφανειακού πλάτους σε μία φυλλώδη δομή σαν την παραπάνω. Χρησιμοποιώντας την συγκεκριμένη τιμή της παραμέτρου αλληλεπίδρασης στους υπολογισμούς μέσου πεδίου, βρέθηκαν τα κλάσματα όγκου του κάθε συστατικού σε όλα τα διαφορετικά δείγματα που μετρήθηκαν πειραματικά. Στο διάγραμμα 5.9 εμφανίζονται τα αποτελέσματα για δύο από αυτά, τα SV2P-18 / PSD και SV2P-95 / PSD, δηλαδή ένα που οι προσροφημένες αλυσίδες PSD ακολουθούν ‘brush’ διαμορφώσεις και ένα που ακολουθούν ‘mushroom’ με βάση τις αναλύσεις των πειραματικών μετρήσεων. Αν παρατηρήσει κανείς τα κλάσματα όγκου των συστάδων PSD στα δύο δείγματα, είναι φανερή η διαφοροποίηση που υπάρχει μεταξύ τους. Η θέση του μεγίστου στο δεύτερο σε σχέση με το πρώτο δείγμα απομακρύνθηκε από το υπόστρωμα, αλλά και η ίδια η τιμή του ελαττώθηκε κάτι που σημαίνει ότι αυξήθηκε η διεισδυτικότητα των αλυσίδων της μήτρας στο προσροφημένο στρώμα των συστάδων του συμπολυμερούς. Και τα δύο αυτά γεγονότα είναι χαρακτηριστικά μίας μετάβασης από ‘brush’ διαμορφώσεις σε ‘mushroom’.

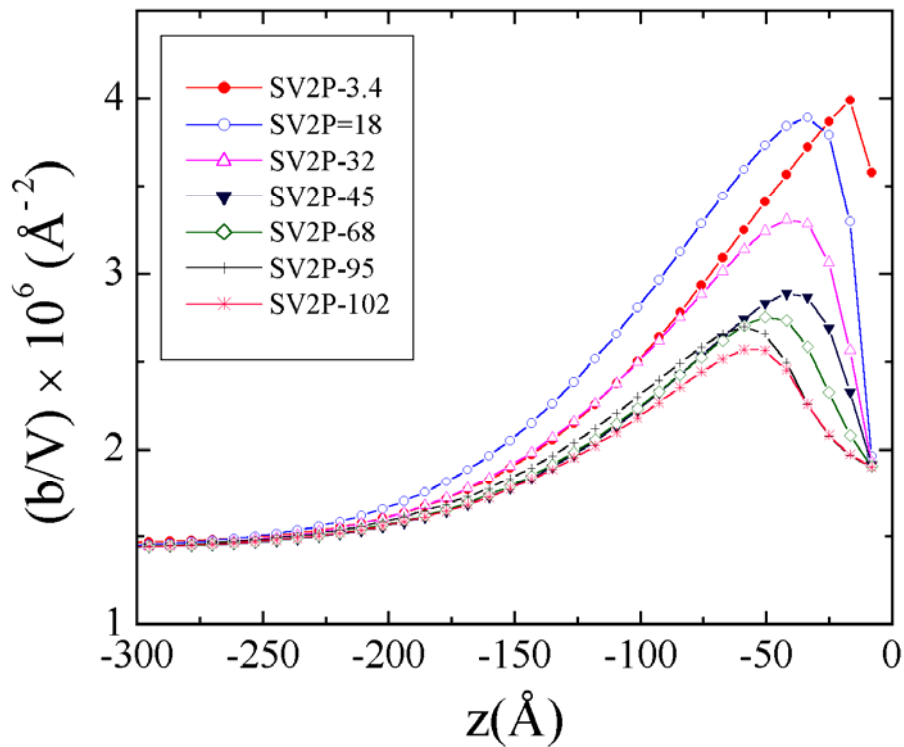


**Διάγραμμα 5.9** Κλάσματα όγκου των συστατικών σε δύο δείγματα. Οι πολυστυρενικές συστάδες του SV2P-18 ακολουθεί διαμορφώσεις ‘brush’ ενώ του SV2P-95 ‘mushroom’.

Βέβαια το επιχείρημα της φαινόμενης απομάκρυνσης του μεγίστου από την στερεή επιφάνεια έχει μία σκιά. Δεν είναι ξεκάθαρο εάν οφείλεται σε αλλαγή διαμορφώσεων των αλυσίδων ή στην αύξηση του πάχους του PV2P καθώς μεγαλώνει το μοριακό του βάρος.

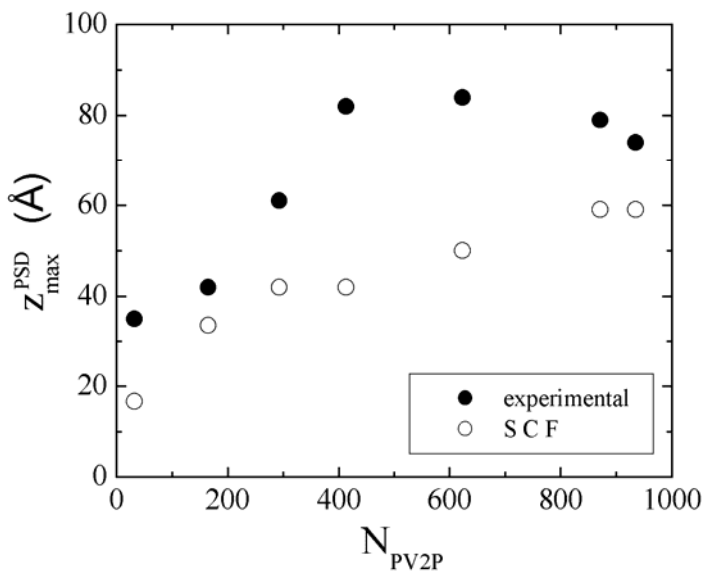
Ας μην ξεχνάμε όμως ότι τα αποτελέσματα αυτών των θεωρητικών υπολογισμών μπορούν να συγκριθούν άμεσα με τα πειραματικά αποτελέσματα που ήδη παρουσιάστηκαν. Έτσι η μελέτη που έγινε για τα παραπάνω δύο συστήματα, επεκτάθηκε και κάλυψε όλη την σειρά των δειγμάτων που περιείχε τα συμπολυμερή SV2P με διαφορετικές συστάσεις. Φυσικά τα αποτελέσματα των υπολογισμών έδωσαν τα κλάσματα όγκου ανά συστατικό δειγμάτων, δηλαδή ταυτοποιήθηκε με κάθε λεπτομέρεια η δομή του υμενίου. Όμως εξ' αιτίας του ότι οι αναλύσεις των πειραματικών φασμάτων δίνουν το προφίλ του δείγματος σε πυκνότητα μηκών σκέδασης νετρονίων, τα κλάσματα όγκου συνδυάστηκαν με τον τρόπο που περιγράφηκε στην παράγραφο 5.3.4 για να δώσουν τα θεωρητικά υπολογισμένα προφίλ πυκνότητας σκεδαστών των διαφόρων δειγμάτων για να μπορεί να γίνει η σύγκριση με το πείραμα.

Στο διάγραμμα 5.10 παρουσιάζονται τα θεωρητικά υπολογισμένα προφίλ πυκνότητας μήκους σκέδασης νετρονίων κάθετα στην ελεύθερη επιφάνεια μίας σειράς δειγμάτων SV2P / PSD. Η ποιοτική συμφωνία αυτών των προφίλ με τα αντίστοιχα πειραματικά του διαγράμματος 5.4 είναι αρκετά καλή. Αν και δεν μπορεί να υποστηρίξει κανείς ότι υπάρχει ταύτιση του πειραματικού με το θεωρητικό προφίλ σε κάθε δείγμα, παρόλ' αυτά οι αλληλουχίες γραμμών στα δύο διαγράμματα εμφανίζουν ταυτόσημα χαρακτηριστικά. Αυτό πιθανότατα σημαίνει ότι τόσο η θεωρία όσο και το πείραμα προβλέπουν παραπλήσια μεταβολή του προφίλ από την επιφανειακή πυκνότητα αλυσίδων.



**Διάγραμμα 5.10** Τα υπολογισμένα με αυτοσυνεπή μέθοδο μέσου πεδίου σε πλέγμα προφίλ πυκνότητας μήκους σκέδασης νετρονίων για όλη την σειρά των δειγμάτων, που δείχνουν την μορφή του στρώματος που δημιουργείται πάνω στο στερεό υπόστρωμα από τις προσροφημένες αλυσίδες συμπολυμερών.

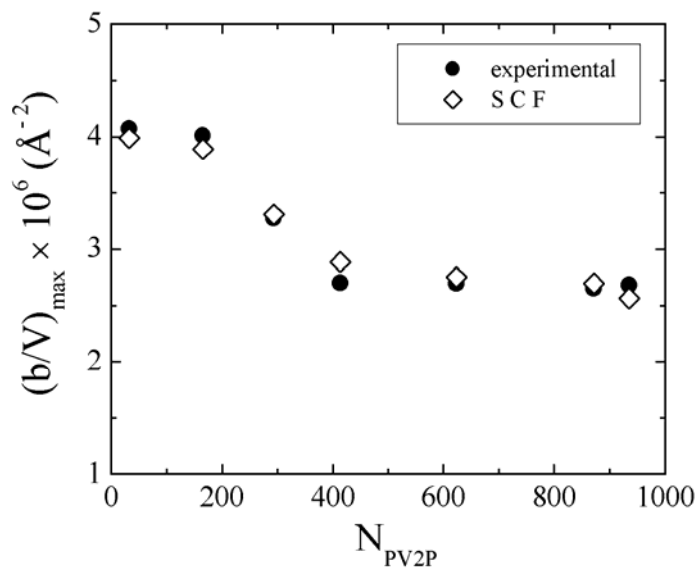
Για να γίνει ένας πιο ποσοτικός έλεγχος της απομάκρυνσης του μεγίστου από την επιφάνεια του υποστρώματος και παράλληλα να γίνει η σύγκριση των προβλέψεων της θεωρίας με τις αναλύσεις των πειραματικών αποτελεσμάτων, παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.11 η θέση του μεγίστου της πυκνότητας μήκους σκέδασης νετρονίων σαν συνάρτηση του βαθμού πολυμερισμού της συστάδας PV2P για όλα τα προφίλ που περιέχονται στα διαγράμματα 5.4 και 5.10. Βεβαίως όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα σε μία τέτοια γραφική παράσταση, η μετατόπιση περιέχει και την αύξηση του πάχους του στρώματος του PV2P. Παρόλ' αυτά η εικόνα που προκύπτει είναι μία ξεκάθαρη απομάκρυνση του μεγίστου από το υπόστρωμα το οποία μειούμενο ακολουθείται από ένα πλατώ. Εάν η απομάκρυνση οφειλόταν μόνο στην αύξηση του πάχους του PV2P, τότε θα έπρεπε να ήταν συνεχής. Όσο για την σύγκριση θεωρίας και πειράματος, οι τιμές φαίνεται να ακολουθούν την ίδια ακριβώς συμπεριφορά. Η απόσταση που υπάρχει μεταξύ των αντίστοιχων ζευγών οφείλεται στο διαφορετικό πάχος που προέβλεψε η θεωρία από το πείραμα.



**Διάγραμμα 5.11** Οι αποστάσεις από το υπόστρωμα των μεγίστων των προφίλ πυκνότητας μήκους σκέδασης νετρονίων, όπως προέκυψαν από τις αναλύσεις των πειραματικών μετρήσεων και τους θεωρητικούς υπολογισμούς.

Ένα ακόμη επιχείρημα για την ύπαρξη αλλαγής στις διαμορφώσεις των προσροφημένων αλυσίδων στην μήτρα, προκύπτει από το διάγραμμα 5.12 στο οποίο εμφανίζεται η τιμή του μεγίστου του  $(b/V)$  σαν συνάρτηση του  $N_{PV2P}$  με βάση το πείραμα και τους θεωρητικούς

υπολογισμούς. Η πτώση του μεγίστου σημαίνει την εισχώρηση περισσότερων αλυσίδων της μήτρας στο προσροφημένο στρώμα κάτι που οδηγεί αναπόφευκτα και σε άλλη περιοχή διαμορφώσεων όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή του κεφαλαίου.



**Διάγραμμα 5.12** Η τιμή του μεγίστου του  $(b/V)$  σαν συνάρτηση του βαθμού πολυμερισμού του PV2P, όπως προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς και τα πειράματα.

Πάντως, παραδοσιακά ο τρόπος με τον οποίο δείχνει κανείς την μετάβαση από διαμορφώσεις ‘brush’ σε ‘mushroom’, είναι μέσω της επιφανειακής πυκνότητας προσροφημένων αλυσίδων  $\sigma$  και της ύπαρξης μιας πτωτικής τάσης σε αυτή. Η πυκνότητα  $\sigma$  δίνεται από την σχέση:

$$\sigma = \frac{z^* \cdot f_{PS,cop}}{N_{PS,cop} \cdot v_{PS,cop}} \quad (5.21)$$



όπου  $f_{PS,cop}$  η σύσταση του συμπολυμερούς ως προς την προσροφημένη στην μήτρα συστάδα (PS),  $N_{PS,cop}$  ο βαθμός πολυμερισμού της συστάδας αυτής,  $v_{PS,cop}$  ο μέσος όγκος που καταλαμβάνει η στοιχειώδης μονάδα της και  $z^*$  το προσροφημένο ποσό το οποίο δίνεται από την σχέση:

$$z^* = \int_{interface} [\phi_{cop}(z) - \phi_{cop,bulk}(z)] \quad (5.22)$$

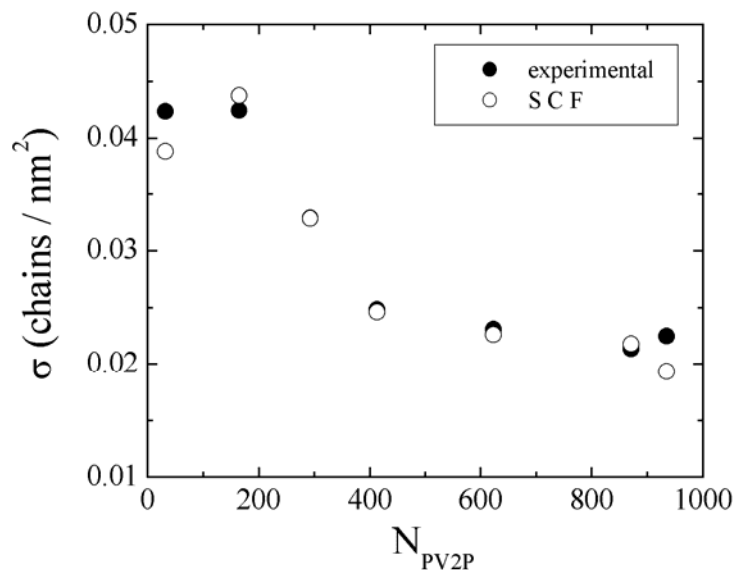
Από τα προφίλ πυκνότητας μήκους σκέδασης νετρονίων μπορεί με ολοκλήρωση να υπολογισθεί η ποσότητα:

$$z' = \int_{interface} [(b/V) - (b/V)_{bulk}] dz \quad (2.23)$$

Κάνοντας πράξεις στις σχέσεις 5.22 και 5.23 προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$z' = \left[ \left( (b/V)_{PS,cop} - (b/V)_{PS,hom} \right) f_{PS,cop} + \left( (b/V)_{anchor,cop} - (b/V)_{PS,hom} \right) (1 - f_{PS,cop}) \right] z^* \quad (5.24)$$

Υπολογίζοντας το  $z^*$  και βάζοντάς το στην 5.21 προκύπτει η συμπεριφορά της επιφανειακής πυκνότητας  $\sigma$  σαν συνάρτηση του  $N_{PV2P}$

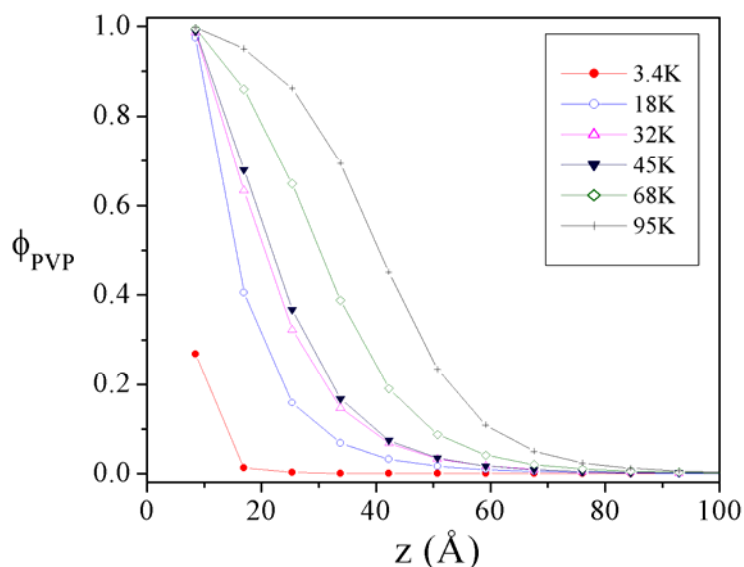


**Διάγραμμα 5.13** Προσροφημένη επιφανειακή πυκνότητα  $\sigma$  του συμπολυμερούς στην ομοπολυμερική μήτρα σαν συνάρτηση του βαθμού πολυμερισμού της συστάδας PV2P όπως προέκυψαν από τις αναλύσεις των πειραμάτων ανάκλασης νετρονίων (●) και τους θεωρητικούς υπολογισμούς (○) με την SCF μέθοδο.

Πράγματι λοιπόν και η συμπεριφορά της  $\sigma$  όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.13 συνηγορεί στην ύπαρξη αλλαγής στις διαμορφώσεις των προσροφημένων στην μήτρα συστάδων του συμπολυμερούς. Οι τιμές της επιφανειακής πυκνότητας που φαίνονται στο παραπάνω διάγραμμα, με βάση τις γνωστές<sup>24,35</sup> από την βιβλιογραφία περιοχές διαμορφώσεων, φαίνεται τελικά να βρίσκονται κοντά στα δύο όρια της ενδιάμεσης περιοχής μεταξύ 'brush' και 'mushroom' που ονομάζεται μη εκτεταμένα 'brush' (βλέπε διάγραμμα 5.1). Τα δύο πρώτα

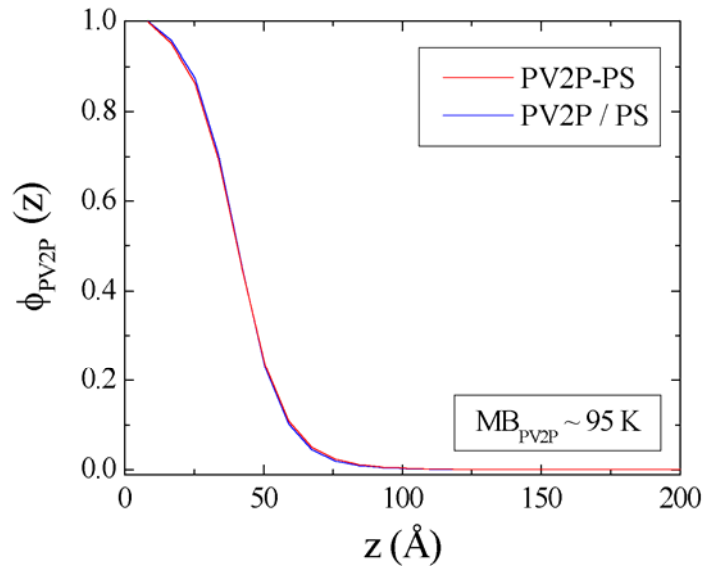
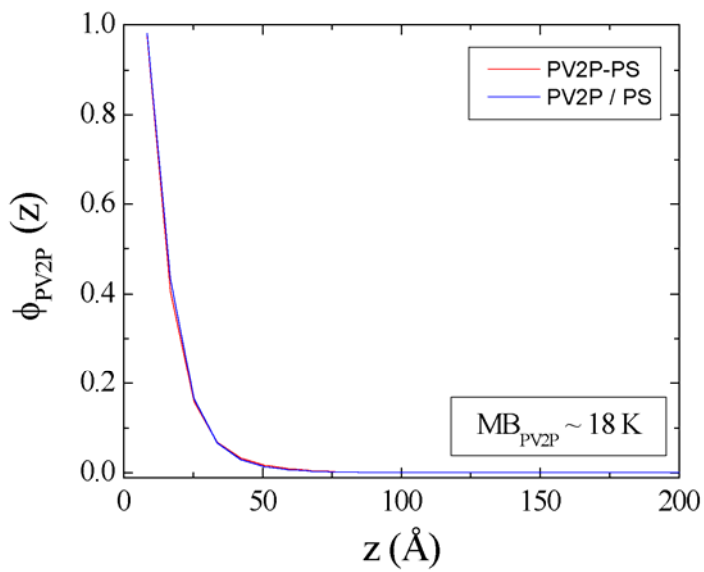
σημεία είναι στα όρια με την 'brush' περιοχή (κοντά στην γραμμή B του διαγράμματος 5.1), ενώ τα τελευταία τέσσερα κοντά στα όρια με την περιοχή των ιδανικών 'mushroom'.

Ένα άλλο ερώτημα που χρίζει απάντησης, σχετίζεται με την μορφή του προσκολλημένου στρώματος PV2P πάνω στο στερεό υπόστρωμα. Έχει βρεθεί πειραματικά ότι σε ανάλογα συστήματα διαλυμάτων<sup>6,9</sup> η μορφή του στρώματος αυτού είναι 'pancake', δηλαδή οι αλυσίδες συνωστίζονται με πολύ πυκνό τρόπο αποκλείοντας σχεδόν πλήρως την διείσδυση όλων των άλλων συστατικών σε αυτό. Η εικόνα που παρουσιάζει το κλάσμα όγκου της συστάδας PV2P για τα διάφορα συμπολυμερή που εξετάστηκαν με βάση το SCF μοντέλο, δεν συνηγορεί καθόλου στην ταύτιση της παρούσας κατάστασης με αυτή των διαλυμάτων. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.14 υπάρχει συνεχής αύξηση του πάχους του προσροφημένου στρώματος καθώς αυξάνεται ο βαθμός πολυμερισμού  $N_{PV2P}$  της αλυσίδας. Επίσης προκύπτει η ύπαρξη μίας σαφούς και ευρείας διεπιφάνειας που κάθε άλλο παρά την εικόνα του αποκλεισμού των άλλων συστατικών του τήγματος από το προσκολλημένο στρώμα δίνει.



**Διάγραμμα 5.14** Το κλάσμα όγκου της συστάδας PV2P όλης της σειράς συμπολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν, όπως προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς.

Στο διάγραμμα 5.15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών για τα κλάσματα όγκου του PV2P σε συστήματα PS-PV2P / PS και PS / PV2P για μοριακό βάρος του PS 75 K και δύο διαφορετικά μοριακά βάρη PV2P το 18 K και το 95 K.

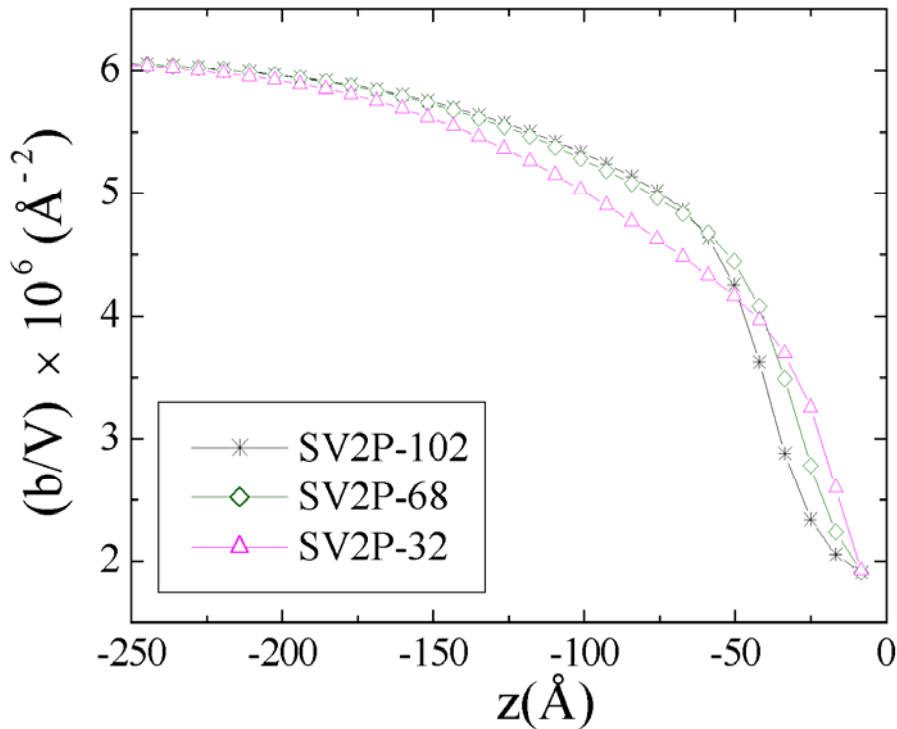


**Διάγραμμα 5.15** Τα κλάσματα όγκου ομοπολυμερούς PV2P και της συστάδας PV2P συμπολυμερούς PS-PV2P σε μίγμα με PS, για δύο διαφορετικά μοριακά βάρη του PV2Pμοριακού, όπως προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς.

Η πλήρης ταύτιση των δύο προφίλ επιβεβαιώνει ότι το προσκολλημένο στρώμα PV2P στο υπόστρωμα ακολουθεί τις διαμορφώσεις των φυσικά προσροφημένων αλυσίδων ομοπολυμερούς σε στερεή επιφάνεια.

Όσον αφορά τέλος τα δείγματα του συστήματος PSH-PMMA / PSD, για να μπορέσει να γίνει κάποια σύγκριση θεωρίας και πειράματος στο διάγραμμα 5.16 παρουσιάζονται τα προφίλ πυκνότητας μήκους σκέδασης νετρονίων για τρία από τα δείγματα του διαγράμματος 5.10. Αυτή την φορά όμως έχει

επιλεγεί η δευτερίωση της μήτρας και όχι της συστάδας του πολυστυρενίου του συμπολυμερούς. Τα τρία προφίλ ανήκουν, το SV2P-32 στην 'brush' περιοχή, το SV2P-102 στην 'mushroom' περιοχή ενώ το τρίτο στην ενδιάμεση. Εάν κανείς συγκρίνει αυτά τα τρία προφίλ με αντίστοιχα πειραματικά του διαγράμματος 5.6 βλέπει τις ομοιότητες που υπάρχουν.



**Διάγραμμα 5.16**

Προφίλ πυκνότητας μηκών σκέυσης νετρονίων για τρία δείγματα του διαγράμματος 5.10 με την δευτερίωση PSH-PV2P / PSD, όπως προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς.

## 5.4 Συμπεράσματα

Το πρόβλημα που εξετάστηκε σε αυτό το κεφάλαιο ήταν εάν σε τήγματα ομοπολυμερών (A) με συμπολυμερή (A-B), όπου η συστάδα B έχει την ιδιότητα να διαχωρίζεται στην διεπιφάνεια πολυμερούς – στερεού υποστρώματος, οι διαμορφώσεις των συστάδων A μέσα στην πολυμερική μήτρα καθορίζονται από την επιφανειακή πυκνότητα προσκόλλησης των συστάδων B. Τα πειράματα ανάκλασης νετρονίων έδειξαν ότι μεταβάλλοντας το μήκος της συστάδας B ξεκινώντας από μικρά N (βαθμός πολυμερισμού) και καταλήγοντας σε μεγάλα, οι σταθερού μήκους συστάδες A που προσροφόνται στην πολυμερική μήτρα αλλάζουν διαμορφώσεις περνώντας με συνεχή τρόπο από την 'brush' περιοχή στην 'mushroom'. Ποιοτικά το ίδιο αποτέλεσμα προέκυψε και με θεωρητικούς υπολογισμούς που στηρίχθηκαν στην αυτοσυνεπή μέθοδο μέσου πεδίου σε μοντέλο πλέγματος (SCF). Όσον αφορά

τις προσκολλημένες στο υπόστρωμα συστάδες του συμπολυμερούς, οι διαμορφώσεις που ακολουθούν ομοιάζουν περισσότερο με εκείνες φυσικά προσροφημένων αλυσίδων, παρά με 'pancake' όπως πιστεύεται ότι υπάρχουν σε αντίστοιχα πολυμερικά συστήματα με την παρουσία εκλεκτικά κακού διαλύτη.

## 5.5 Αναφορές και Σημειώσεις

1. Napper, D. H. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press, London **1983**.
2. Klein J, Luckham P. F., *Nature* **1984**, 308, 836.
3. Luckham P. F., Klein J, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, 86, 1363.
4. Klein J, In *Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems*, Nagasawa, M., Ed., Elsevier, Amsterdam **1986**, p. 333.
5. Taunton H. J., Toprakcioglu C, Fetters L. J., Klein J, *Macromolecules* **1988**, 21, 3333.
6. Taunton H. J., Toprakcioglu C, Fetters L. J., Klein J, *Macromolecules* **1990**, 23, 571.

7. Hadziioannou G, Patel S, Granick S, Tirell M, J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 2869.
8. Alexander S, J. Phys. Paris **1977**, 38, 983.
9. J. B. Field, C Toprakcioglu, R. C. Ball, H. B. Stanley, L. Dai, W. Barford, J Penfold, G. Smith, W. Hamilton, *Macromolecules* **1992**, 25, 434
10. A. Budkowski, U. Steiner, J. Klein, L. J. Fetters, *Europhysics Lett*, **1992**, 20, 499
11. A. Budkowski, J. Klein, U. Steiner, L. J. Fetters, *Macromolecules* **1993**, 26, 2470
12. A. Budkowski, J. Klein, L. J. Fetters, *Macromolecules* **1995**, 28, 8571
13. A. Budkowski, J. Klein, L. J. Fetters, T. Hashimoto, *Macromolecules* **1995**, 28, 8579
14. P. G. de Gennes, , *Macromolecules* **1980**, 13, 1069
15. P. G. de Gennes, , *Macromolecules* **1981**, 14, 1637
16. T. Cosgrove, T. Heath, B. van Lent, F. Leermakers, J. Scheutjens, *Macromolecules* **1987**, 20, 1692
17. O. A. Evers, J. M. H. Scheutjens, G. J. Fleer, *Macromolecules* **1990**, 23, 5221
18. O. A. Evers, J. M. H. Scheutjens, G. J. Fleer, *J. Chem Soc. Faraday Trans* **1990**, 86, 1333
19. M. Aubouy, E. Raphael, *J. Phys. II France* **1993**, 3, 443
20. R. Israels, D. Gersappe, M. Fasolka, V. Roberts, A. Balazs, *Macromolecules* **1994**, 27, 6679
21. M. Aubouy, G. H. Fredrickson, P. Pincus, E. Raphael, *Macromolecules* **1995**, 28, 2979
22. P. G. Ferreira, L. Leibler, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 9363
23. I. Bitsanis, G. Brinke, *Macromolecules* **199**, 2, 2
24. C. Gay, *Macromolecules* **1997**, 30, 5939
25. S. T. Milner, T. A. Witten, M. E. Cates, *Macromolecules* **1988**, 21, 2610
26. L. Leibler, A. Ajdari, A. Mourran, G. Coulon, D. Chatenay, *Ordering in Macromolecular Systems, Proceedings of the OUMS Conference, Osaka, Japan* **1993**, Springer Verlag, Berlin **1994**, p301
27. A. N. Semenov, *Macromolecules* **1992**, 25, 4967
28. J. B. Field, C. Toprakcioglu, L. Dai, G. Hadziioannou, G. Smith, W. Hamilton, *J. Phys. II France*, **1992**, 2, 2221
29. Essenlik Semenov micelles
30. J.M.H.M. Scheutjens, G.J. Fleer, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 1619
31. J.M.H.M. Scheutjens, G.J. Fleer, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 178
32. J.M.H.M. Scheutjens, G.J. Fleer, *Macromolecules.* **1985**, 18, 1882
33. G.J. Fleer, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, *Polymers at Interfaces*; Chapman and Hall: Cambridge, **1993**
34. D.N. Theodorou, *Macromolecules* **1988**, 21, 1400.
35. R. Baranwski, M. D. Whitmore, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 6, 103.



## **Ανάπτυξη πολυμερικών υλικών με βελτιωμένες επιφανειακές ιδιότητες: Το πρόβλημα των «έξυπνων» επιφανειών**

### **6.1 Εισαγωγή**

Η προσπάθεια βελτίωσης των πολυμερικών υλικών στη βιομηχανική παραγωγή, σχετίζεται τόσο με τις μαζικές, όσο και με τις επιφανειακές τους ιδιότητες. Στο προηγούμενο κεφάλαιο, ασχοληθήκαμε με την βελτίωση των μηχανικών και διεπιφανειακών ιδιοτήτων μιγμάτων ομοπολυμερών, ενώ σε αυτό θα αναδείξουμε το πρόβλημα της τροποποίησης των υλικών για να αποκτήσουν κατάλληλες επιφανειακές ιδιότητες.

Το πόσο σπουδαίες είναι οι επιφανειακές ιδιότητες των υλικών, είναι κάτι αρκετά προφανές. Κατ' αρχήν η εμφάνιση των προϊόντων στην σύγχρονη κοινωνία είναι αποφασιστικής σημασίας για την εμπορικότητά τους. Επιπλέον, υπάρχουν εφαρμογές στις οποίες απαιτούνται συγκεκριμένα επιφανειακά χαρακτηριστικά, όπως μη διαπερατότητα από το νερό ή άλλες οργανικές ή



ανόργανες ουσίες, εξασφάλιση βιοσυμβατότητας σε τεχνητά όργανα για μεταμοσχεύσεις κ.α. Ένας πολύ μεγάλος κλάδος της βιομηχανίας ασχολείται με την δημιουργία επιστρωμάτων και βαφών για να προσδώσουν στα υλικά τις κατάλληλες εξωτερικές ιδιότητες. Σε αυτή την διαδικασία, πρέπει αφ' ενός να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της καλής και σταθερής συγκόλλησης του επιστρώματος με το υπόστρωμα και αφ' ετέρου, η επίτευξη ευρείας ικανότητας επικάλυψης – διαβροχής, ούτως ώστε να χρειάζεται μόνο ένα λεπτό στρώμα υλικού.

Ένα βήμα παραπέρα στην τεχνολογία των υλικών, είναι η δημιουργία συστημάτων τα οποία έχουν μεταβλητές επιφανειακές ιδιότητες, δηλαδή ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν, να συμπεριφέρονται διαφορετικά. Εάν μάλιστα η μεταβολή τους αυτή, μπορούσε να είναι απολύτως ελεγχόμενη, τότε οι εφαρμογές τέτοιων υλικών θα ήταν επαναστατικές. Το πέρασμα σε υλικά τα οποία εμφανίζονται να έχουν «έξυπνες αντιδράσεις», αλλάζει τελείως την φιλοσοφία με την οποία αντιμετωπίζεται η ανάπτυξη νέων εφαρμογών μιας και τέτοιου είδους λειτουργίες μπορεί να συναντήσει κανείς μόνο σε υλικά που υπάρχουν σε έμβιους οργανισμούς.

Στον δρόμο που περιγράφηκε παραπάνω, υπάρχουν πολλά και υψηλά εμπόδια σε μία διαδικασία έρευνας και ανάπτυξης υλικών που παρουσιάζουν τέτοια συμπεριφορά. Κατ' αρχήν θα ήταν πολύ σημαντικό, εάν οι τροποποιήσεις γίνονταν με εμπλουτισμό σε ήδη γνωστά πολυμερή ευρείας παραγωγής, ώστε η επιβάρυνση του κόστους να αφορά μόνο επιπλέον πρόσθετα και όχι εξ' αρχής σχεδιασμό νέων υλικών. Το επόμενο βήμα θα ήταν το πόσο ισχυρή θα είναι η ενδυνάμωση ή η υποβάθμιση της τιμής της ιδιότητας που θα μεταβάλλεται, δηλαδή σε τι εύρος τιμών θα εναλλάσσεται το σύστημα. Επιπλέον, εξαιρετικής σημασίας είναι και ο έλεγχος του χρόνου απόκρισης του συστήματος στα εξωτερικά ερεθίσματα, αφού ανάλογα με την εφαρμογή θα προτιμάται αργή ή γρήγορη αντίδραση. Όπως αρχίζει σιγά-σιγά να γίνεται κατανοητό, η μελέτη ενός τέτοιου συστήματος με σκοπό την βελτιστοποίησή του, παρουσιάζεται ως πρόκληση στον τομέα της ανάπτυξης τεχνολογικά προηγμένων υλικών.

Στην προσπάθεια της δημιουργίας ενός τέτοιου συστήματος, σαν μήτρα χρησιμοποιήθηκε ομοπολυμερές πολυστυρενίου, ένα υλικό ευρύτατα διαδεδομένο σε πολλές εφαρμογές. Δεδομένου ότι το ενδιαφέρον εστιάζεται στην επιφάνεια, οι όποιες επιθυμητές ιδιότητες, μπορούν να εξασφαλιστούν από κάποιο πρόσθετο που θα έχει την ικανότητα να μεταναστεύσει στην επιφάνεια του μίγματος. Ένα συστατικό με αυτή την ικανότητα, είναι το πολυισοπρένιο, αφού έχει μικρότερη επιφανειακή ενέργεια από αυτή του πολυστυρενίου. Από την άλλη όμως, θα πρέπει να εξασφαλιστεί η καλή σύνδεση του επιφανειακού στρώματος με το υπόστρωμα, οπότε η προφανής λύση είναι η χρησιμοποίηση ενός δυσυσταδικού συμπολυμερούς PS-PI σαν πρόσθετο τροποποίησης στην μήτρα. Το επόμενο βήμα είναι η επιλογή της ιδιότητας που θέλουμε να έχει το σύστημα και η πρόσδεση στην συστάδα πολυισοπρένιου του συμπολυμερούς μίας ενεργής τελικής ομάδας, που υπό κατάλληλες προϋποθέσεις θα μπορεί εμφανίσει αυτή την ιδιότητα. Βεβαίως η περιγραφή φαίνεται απλή, οι παράμετροι όμως που πρέπει να μελετηθούν για

την βελτιστοποίηση ενός τέτοιου συστήματος είναι αρκετοί. Πρώτα-πρώτα, ποια είναι η καταλληλότερη ενεργή ομάδα, αλλά και ποια η συγκέντρωση, το μοριακό βάρος και η σύσταση του συμπολυμερούς που δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα. Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τόσο οι απαντήσεις στα παραπάνω ερωτήματα, όσο και μία προσπάθεια γενικότερης κατανόησης των προβλημάτων που συναντά κανείς στην πορεία ανάπτυξης τέτοιων συστημάτων, όπως αυτό της «εκπαίδευσης» των υλικών για να επιτευχθεί η ταχύτερη αντίδρασή τους στα εξωτερικά ερεθίσματα, ή η μακροβιότητά τους.

Η ιδιότητα που επιλέχθηκε να μελετηθεί, είναι η επιφανειακή υδροφιλικότητα του πολυμερικού συστήματος, η οποία μετριέται πειραματικά με την μέθοδο της επικαθήμενης σταγόνας (sessile drop). Ο επιφανειακός εμπλουτισμός του συμπολυμερούς, όπως και η γενικότερη κατάσταση στην οποία βρίσκεται μέσα στην μήτρα του ομοπολυμερούς, ταυτοποιείται με ανάκλαση νετρονίων, ενώ η δυναμική των ενεργών τελικών ομάδων μέσα στο επιφανειακό στρώμα εξετάζεται με πειράματα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X.

## 6.2 Θεωρητικό Μέρος

### 6.2.1 Εισαγωγή

Στην προσπάθεια ανάπτυξης ενός πολυσυστατικού μίγματος το οποίο θα έχει τις ιδιότητες που περιγράφηκαν νωρίτερα, θα πρέπει να αντιμετωπίσουμε τόσο το πρόβλημα του επιφανειακού διαχωρισμού, όσο και αυτό της διεπιφανειακής συγκόλλησης των υλικών. Αμέσως μετά, έρχεται η βελτιστοποίηση της διαβροχής του υγρού που θα επικαθίσει πάνω στην τροποποιημένη επιφάνεια. Όπως είναι φανερό οι επιφανειακές ενέργειες των συστατικών, η μεταξύ τους συγκόλληση και ο βαθμός διαβροχής είναι τα χαρακτηριστικά εκείνα που σε μοριακό επίπεδο θα δώσουν τις μακροσκοπικές ιδιότητες του συστήματος.

Με τον όρο συγκόλληση, αναφερόμαστε στην δύναμη που απαιτείται για τον διαχωρισμό δύο υλικών που έχουν βρεθεί σε επαφή με την μορφή κάποιας διεπιφάνειας. Στην συνέχεια θα αναφερθούν συνοπτικά οι αρχές που διέπουν την συγκόλληση μεταξύ πολυμερικών ή άλλων υλικών, οι οποίες έχουν ευρέως μελετηθεί<sup>1,2</sup> κατά το παρελθόν.

### 6.2.2 Θερμοδυναμική της διαβροχής

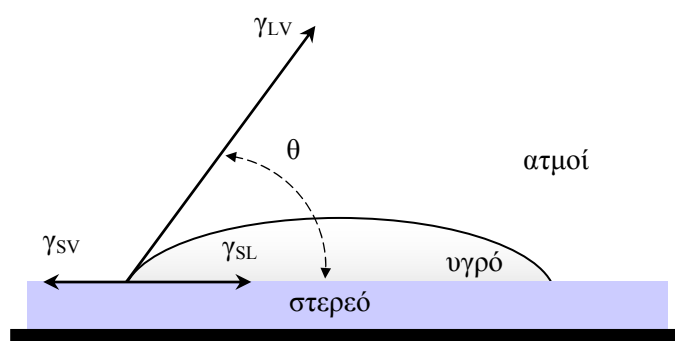
Μία συνθήκη που πρέπει να ικανοποιείται για την επίτευξη μιας ενδιάμεσης φάσης μεταξύ των δύο υλικών, είναι η πολύ καλή επαφή τους σε όλη την διεπιφάνεια. Καθώς οι δύο επιφάνειες ενώνονται για να δημιουργήσουν μια σχετικά αναμεμιγμένη φάση που θα οδηγήσει στην συγκόλληση των συστατικών, θα πρέπει να μην υπάρχει σε αυτή την περιοχή παγίδευση αέρα ή οποιασδήποτε άλλης ουσίας που θα δράσει σαν πρόσμιξη και θα αναστείλει την μοριακή συγκόλληση. Με άλλα λόγια, το ένα υλικό θα πρέπει να διαβρέξει το άλλο και να διασκορπιστεί πάνω στην επιφάνειά του. Εάν το ένα υλικό είναι στερεό (όπως π.χ. ένα υπόστρωμα), ενώ το άλλο είναι υγρό, τότε η διαδικασία διαβροχής περιγράφεται κλασσικά από την εξίσωση του Young,<sup>3</sup> σχέση 6.1, η οποία συνδέει τις επιφανειακές ενέργειες των συστατικών που συμμετέχουν στην ισορροπία με την γωνία επαφής  $\theta$  του υγρού πάνω στο στερεό υπόστρωμα.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (6.1)$$

Οι ασκούμενες δυνάμεις στην ισορροπία αυτή, εμφανίζονται γραφικά στο σχήμα 6.1. Ο όρος  $\gamma_{SV}$  είναι η επιφανειακή τάση του στερεού υποστρώματος σε ισορροπία με τους ατμούς του,  $\gamma_{LV}$  είναι η επιφανειακή τάση του υγρού με τους ατμούς του και  $\gamma_{SL}$  είναι διεπιφανειακή τάση του στερεού υποστρώματος με το υγρό. Τέλεια αυθόρμητη διαβροχή υπάρχει όταν:

$$\gamma_{SV} \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (6.2)$$

ενώ η ισότητα ισχύει για μηδενική γωνία επαφής ( $\theta=0$ ). Συνεπώς, η διαβροχή ευνοείται για υψηλή επιφανειακή τάση του υποστρώματος και χαμηλή επιφανειακή τάση του υγρού και διεπιφανειακή τάση στερεού – υγρού. Οι επιφανειακές και διεπιφανειακές ενέργειες που εμφανίζονται στις παραπάνω εξισώσεις, εξαρτώνται από την φύση και το μέγεθος των συνεκτικών μοριακών αλληλεπιδράσεων των καθαρών φάσεων, όπως επίσης και από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ανάμεσά τους.



**Σχήμα 6.1** Δυνάμεις που εφαρμόζονται στην ισορροπία μεταξύ υποστρώματος, υγρού και αέρα.

Εάν η διαβροχή δεν είναι δυνατή, τότε η επίτευξη ισχυρής συγκόλλησης μεταξύ των υλικών είναι ουτοπία. Έτσι θα πρέπει να γίνει προσπάθεια τροποποίησης της επιφανειακής ενέργειας της πολυμερικής μήτρας (στερεού), με σκοπό την ικανοποιητική εξάπλωση του υγρού πάνω στο υπόστρωμα.

### 6.2.3 Επιφανειακή και Διεπιφανειακή ενέργεια

Η συνεισφορά της ελεύθερης ενέργειας στην ύπαρξη διεπιφάνειας σε ένα μίγμα υλικών, περιγράφεται μέσω της διεπιφανειακής τάσης. Όταν η διεπιφάνεια που μελετάται είναι αυτή που σχηματίζεται από ένα στερεό ή υγρό σε ισορροπία με τους ατμούς του, τότε μιλάμε για επιφανειακή τάση, ενώ ο όρος διεπιφανειακή τάση, χρησιμοποιείται για να περιγράψει την ενεργειακή ισορροπία μεταξύ μη αναμίξιμων υλικών.

Για την μέτρηση της επιφανειακής τάσης σε πολυμερικά ρευστά, υπάρχουν διάφορες μέθοδοι που βασίζονται στην ανάλυση του σχήματος σταγόνων με αξονική συμμετρία,<sup>1,4,5</sup> όπως άλλωστε παρουσιάστηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Στην περίπτωση της επιφανειακής τάσης ενός στερεού πολυμερούς ή ενός ανόργανου υποστρώματος, είναι δύσκολη η απ' ευθείας

μέτρηση κι έτσι προτιμάται η εκτίμησή της με έμμεσους τρόπους που βασίζονται στην χρήση της σχέσης 6.2. Για παράδειγμα οι Fox και Zisman, παρουσίασαν για στερεά πολυμερή<sup>6,7,8</sup> και άλλα υποστρώματα,<sup>9</sup> ότι υπάρχει μία εμπειρική γραμμική σχέση μεταξύ της επιφανειακής τάσης  $\gamma_{SV}$  και του συνημίτονου της γωνίας επαφής, για μία ομόλογη σειρά υγρών στο ίδιο πάντα υπόστρωμα. Όταν προεκταθεί αυτή η γραμμή για μηδενική γωνία επαφής, προκύπτει η τιμή  $\gamma_C$ , που αναφέρεται σαν κρίσιμη επιφανειακή τάση. Το νόημα αυτής της παραμέτρου, είναι ότι για τιμές της επιφανειακής τάσης μικρότερες της  $\gamma_C$ , έχουμε αυθόρμητη διαβροχή. Αν και σε αρκετές μελέτες ταυτίζουν το  $\gamma_C$  με την  $\gamma_{SV}$  ο Zisman, επιστρά την προσοχή, ότι η  $\gamma_C$  είναι απλά μία εμπειρική παράμετρος στην οποία αντικατοπτρίζεται η συνολική συμπεριφορά της  $\gamma_{SV}$ .

Παρόμοιες δυσκολίες συναντά κανείς και στην προσπάθεια προσδιορισμού της  $\gamma_{SL}$  μεταξύ στερεού και υγρού. Εμπειρικές προσεγγίσεις συνήθως επιστρατεύονται για να συνδέσουν την διεπιφανειακή τάση, με τις επιφανειακές τάσεις των δύο ξεχωριστών υλικών. Εφαρμόζοντας μία τυπική γεωμετρική υπόθεση, παρόμοια με αυτή που εφαρμόζεται σε μοντέλα διαμοριακών αλληλεπιδράσεων στην κοινή θεωρία διάλυσης,<sup>10</sup> οι Good και Girifalco βρήκαν μία γενικευμένη έκφραση για την διεπιφανειακή ενέργεια  $\gamma_{AB}$ , ανάμεσα σε δύο διαχωρισμένες φάσεις A και B<sup>11,12</sup> σαν συνάρτηση των αντίστοιχων επιφανειακών τάσεων  $\gamma_A$  και  $\gamma_B$ , σχέση 6.3.

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\Phi\sqrt{\gamma_A \cdot \gamma_B} \quad (6.3)$$

όπου  $\Phi$  μία παράμετρος που εκφράζει τον βαθμό απόκλισης από την τυπική γεωμετρική υπόθεση, έχει σαν μέγιστη τιμή την μονάδα και συχνότατα υποθέτεται ότι παίρνει αυτή την τιμή.

#### 6.2.4 Θερμοδυναμικό έργο συγκόλλησης και συνοχής

Θερμοδυναμικό έργο συγκόλλησης, είναι το έργο που απαιτείται για να διαχωριστεί αντιστρεπτά μία διεπιφάνεια από τις δύο καθαρές φάσεις A και B, έως ότου βρεθούν σε άπειρη μεταξύ τους απόσταση. Σε αυτή τη διαδικασία, υποτίθεται ότι υπάρχουν δύο καλά σχηματισμένες επιφάνειες και ότι οι ενέργειες ανά μονάδα διεπιφάνειας, ισοδυναμούν με τις επιφανειακές τους τάσεις. Από την άλλη, ο διαχωρισμός απαλείφει την ενέργεια διαμοριακών αλληλεπιδράσεων ανά μονάδα διεπιφάνειας, που όπως είναι γνωστό ισούται με την διεπιφανειακή τάση. Η διαφορά των δύο παραπάνω έργων, ορίζεται σαν το θερμοδυναμικό έργο συγκόλλησης  $W_{adh}$ , όπως προτάθηκε από τον Dupre<sup>13</sup> και δίνεται από την σχέση:

$$W_{adh} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (6.4)$$

Στην περίπτωση που οι δύο φάσεις ταυτίζονται (π.χ. είναι και οι δύο A), τότε προκύπτει το έργο συνοχής  $W_{coh}$ , που με βάση την 6.4 γίνεται:

$$W_{coh} = 2\gamma_A \quad (6.5)$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις 6.3 και 6.4, προκύπτει η έκφραση του έργου συγκόλλησης

$$W_{adh} = 2\sqrt{\gamma_A \cdot \gamma_B} \quad (6.6)$$

Η απλή αυτή έκφραση, λέει ότι το έργο συγκόλλησης δύο υλικών, θα βρίσκεται πάντοτε κάπου ανάμεσα στα έργα συνοχής τους.

Όταν στο σύστημα που μελετάται, λαμβάνουν χώρα ισχυρές πολικές δυνάμεις, η κοινή πρακτική είναι να διαχωρίζονται οι συνεισφορές στην ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια και στο έργο συγκόλλησης από τις διάφορες αλληλεπιδράσεις,<sup>14</sup> έτσι είναι:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (6.7)$$

και

$$W_{adh} = W_{adh}^d + W_{adh}^p = 2\sqrt{\gamma_A^d \gamma_B^d} + 2\sqrt{\gamma_A^p \gamma_B^p} \quad (6.8)$$

Οι εκθέτες d και p δηλώνουν την συνεισφορά από αλληλεπιδράσεις διασποράς και πολικές αντίστοιχα. Περαιτέρω τροποποιήσεις σε αυτή την έκφραση έχουν προταθεί για καταστάσεις όπου υπάρχουν ειδικές αλληλεπιδράσεις εξαιρετικής ισχύος. Ο Fowkes<sup>15</sup> και οι συνεργάτες του, έδωσαν έμφαση σε όξινες ή βασικές αλληλεπιδράσεις, σαν μία σημαντική επιπλέον συνεισφορά στην ολική ενέργεια συγκόλλησης, προσθέτοντας ένα τρίτο όρο<sup>15</sup> στην εξίσωση 6.8 που είναι ο ακόλουθος:

$$W^{ab} = -f \cdot n^{ab} \cdot \Delta H^{ab} \quad (6.9)$$

όπου  $n^{ab}$  είναι η διεπιφανειακή πυκνότητα των όξινων ή βασικών αλληλεπιδράσεων της μοριακής ενθαλπίας  $\Delta H^{ab}$ , ενώ f είναι ένας παράγοντας μετατροπής της τάξης της μονάδας. Πιο πρόσφατες μελέτες πάνω στην ασυμμετρία των όξινων και βασικών αλληλεπιδράσεων, έδωσαν μία επιπλέον σχέση:<sup>16</sup>

$$W^{ab} = 2(\gamma_A^+ \gamma_B^-) + 2(\gamma_B^+ \gamma_A^-) \quad (6.10)$$

Το (-) στην παραπάνω έκφραση αναφέρεται στην συνεισφορά της επιφανειακής ενέργειας με την κατά Lewis περιγραφή των βάσεων στην επιφάνεια, ενώ το (+) των οξέων. Είναι φανερό, ότι στην κατά Lewis περιγραφή των οξέων και των βάσεων, αυτά είναι σημαντικά μόνο όταν υπάρχουν συμπληρωματικά τμήματα που αλληλεπιδρούν κατά μήκος της διεπιφάνειας.

Στην περίπτωση των πολυμερών, εξ' αιτίας τόσο της φύσης των μακρομοριακών αλυσίδων, όσο και της ύπαρξης εναγκαλισμών μεταξύ τους, η ολική δύναμη συγκόλλησης είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερη από το θερμοδυναμικό έργο που προέρχεται από άλλες συνεισφορές, όπως π.χ. η ιξωδοελαστικότητα. Το νέο βήμα αυτής της παραγράφου είναι η κατανόηση του τρόπου με τον οποίο μπορεί να περιγραφεί ένα πολυμερικό σύστημα στο οποίο εκτός των μοριακών δυνάμεων, υπάρχουν και άλλου είδους αλληλεπιδράσεις που προέρχονται από πρόσθετες πολικές ή άλλες ομάδες. Η

ιδέα είναι απλή και στηρίζεται στην αρχή των ανεξάρτητων και διαφορετικών αλληλεπιδράσεων.

### 6.2.5 Επιφανειακός διαχωρισμός

Ο επιφανειακός διαχωρισμός, είναι μία διαδικασία που κάποιες φορές οδηγεί και κάποιες δεν οδηγεί στην δημιουργία ξεχωριστής φάσης στην επιφάνεια. Εάν υπάρχει επιφανειακή φάση, τότε η κατάσταση επανέρχεται στο επίπεδο της διαβροχής ενός υλικού από ένα άλλο.

Όταν ένα συστατικό  $i$  ενός μίγματος, προσροφάται επιλεκτικά στην επιφάνεια, δημιουργεί μία μεταβολή της επιφανειακής ενέργειας που ισούται με  $\gamma_i dA_i$ , όπου  $dA_i$  η επιφάνεια που καταλαμβάνεται από το συστατικό  $i$  και  $\gamma_i$  η επιφανειακή του τάση. Από την άλλη μεριά, η μετανάστευση αλυσίδων από τις καθαρές φάσεις στην επιφάνεια, απαιτεί μία αύξηση της ενέργειας των φάσεων κατά  $n_i d\mu_i$ , όπου  $n_i$  είναι το κλάσμα των mole του συστατικού  $i$  στην καθαρή φάση και  $d\mu_i$  η αλλαγή στο χημικό δυναμικό της. Η περιγραφή του συστήματος γίνεται όπως έχει ήδη αναφερθεί στο πρώτο κεφάλαιο, από την εξίσωση Gibbs – Duhem, τροποποιημένη για την περίπτωση της επιφάνειας:

$$\sum_{i=1}^p n_i \cdot d\mu_i = \sum_{i=1}^p \gamma_i \cdot dA_i \quad (6.11)$$

Με μία απλή αλλαγή στην μορφή της εξίσωσης προκύπτει η κλασσική ισόθερμη απορρόφηση Gibbs:

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i \cdot d\mu_i \quad (6.12)$$

όπου  $\Gamma_i$  είναι η επιφανειακή έκταση που καταλαμβάνει κάθε συστατικό στην επιφάνεια ( $\Gamma_i = n_i / A$ ). Από τις δύο αυτές εκφράσεις, είναι φανερή η σύνδεση της επιφανειακής ενέργειας κάθε συστατικού, με την ολική επιφανειακή τάση ενός συστήματος.

### 6.2.6 Επιφανειακή τροποποίηση από πολυμερή με ενεργές τελικές ομάδες

Η προσθήκη ενός συστατικού στην πολυμερική μήτρα, το οποίο έχει χαμηλότερη επιφανειακή ενέργεια από αυτήν, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, οδηγεί στην μεταβολή της επιφανειακής τάσης του συστήματος. Εάν σε αυτό το συστατικό, έχει προσδεθεί και μία τελική ομάδα, τότε ενδέχεται, να επιφέρει κάποια επιπλέον αλλαγή. Η συνολική αλλαγή στην επιφανειακή τάση του συστήματος από το πρόσθετο που περιέχει δύο

συστατικά, δηλαδή την κύρια αλυσίδα και την τελική ομάδα, μπορεί να γραφεί σαν άθροισμα δύο όρων, οι οποίοι περιέχουν τις επιφανειακές τάσεις των δύο καθαρών συστατικών  $\gamma_b$  και  $\gamma_e$ , με το αντίστοιχο στατιστικό βάρος του καθενός, δηλαδή το κλάσμα επιφάνειας  $\phi_b$  και  $\phi_e$ , που καταλαμβάνει καθένα από αυτά. Δίνεται λοιπόν η σχέση:

$$\gamma = \gamma_b \phi_b + \gamma_e \phi_e \quad (6.13)$$

ο δείκτης  $b$  αναφέρεται στην κύρια αλυσίδα, ενώ ο  $e$  στην τελική ομάδα. Στην περίπτωση της ενεργής ομάδας με υψηλότερη επιφανειακή ενέργεια από την υπόλοιπη αλυσίδα, τότε αυτή δεν μπορεί να φτάσει συνολικά στην ελεύθερη επιφάνεια. Έτσι, η ευαισθησία των επιφανειακών ιδιοτήτων στις τελικές ομάδες, συνδέεται από την μία, με την εντροπική δύναμη που θέλει τον διαχωρισμό των τελικών ομάδων στη επιφάνεια και από την άλλη, με την ενθαλπία που αντιστρατεύεται αυτό τον διαχωρισμό, λόγω διαφοράς στην επιφανειακή ενέργεια.

Μία πρόσφατη εργασία που περιέχει υπολογισμούς μέσου πεδίου σε θεωρία πλέγματος, δίνει ποσοτικά αποτελέσματα για επιφανειακές ιδιότητες που προέρχονται από πολυμερή με ενεργές τελικές ομάδες.<sup>17</sup> Από αυτούς τους υπολογισμούς προκύπτει ότι ο επιφανειακός διαχωρισμός, κατ' εξοχήν ελέγχεται από την διαφορά στις επιφανειακές ενέργειες ανάμεσα στην κύρια αλυσίδα και την τελική ομάδα, ενώ η εντροπική συνεισφορά είναι ουσιαστικά ασήμαντη. Επιπλέον, φαινόμενα διαχωρισμού σχεδόν παραλείπονται, εάν η παραπάνω ενεργειακή διαφορά δεν είναι εξαιρετικά μεγάλη. Οι υπολογισμοί προβλέπουν ότι η επιφανειακή σύσταση, στην περίπτωση των ομοπολυμερών με τελικές ομάδες, θα εξαρτάται μόνο από το ανοιγμένο μήκος  $r$  και την επιφανειακή παράμετρο αλληλεπίδρασης  $\chi_s$  που δίνονται από τις σχέσεις:

$$r = \left( \frac{M_n - 2m_e}{m_b} \right) \left( \frac{v_b}{v_e} \right) + 2 \quad \chi = \frac{(\gamma_e - \gamma_b)\alpha}{k_B T} \quad (6.14)$$

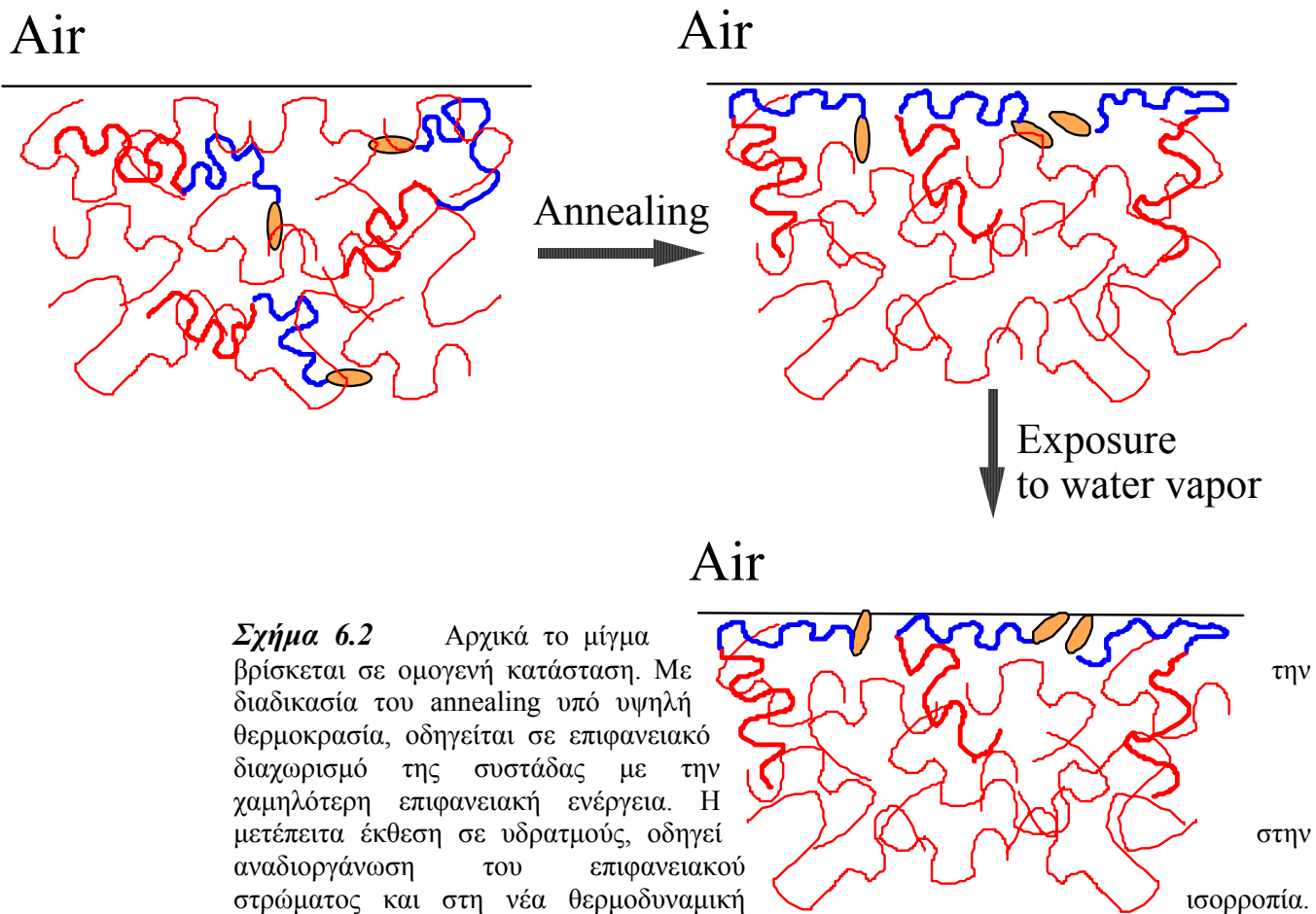
όπου  $M_n$  το μοριακό βάρος του ομοπολυμερούς,  $m_b$ ,  $m_e$  και  $v_b$ ,  $v_e$  οι μάζες και οι όγκοι των μονομερών και της τελικής ομάδας και  $\alpha$  η επιφάνεια της πλεγματικής κυψελίδας. Έτσι, προκύπτει τόσο το επιφανειακό κλάσμα όσο και το προφίλ βάθους των τελικών ομάδων.

Η χρήση συσταδικών συμπολυμερών σαν οχήματα μεταφοράς ενεργών ομάδων κοντά στην επιφάνεια, είναι μία ιδέα που βρίσκεται στην πρώτη γραμμή έρευνας στον τομέα των υλικών με τροποποιημένες επιφανειακές ιδιότητες. Εάν η συστάδα του συμπολυμερούς που έχει την τελική ενεργή ομάδα, είναι χαμηλότερης επιφανειακής ενέργειας από την μήτρα, τότε θα ανέβει στην επιφάνεια συμπαρασύροντας και την ενεργή ομάδα. Η άλλη του συστάδα, θα είναι χημικά ταυτόσημοι με το ομοπολυμερές της μήτρας ούτως ώστε να προσδεθεί σε αυτή και να συγκολληθεί το επιφανειακό στρώμα με το ομοπολυμερικό υπόστρωμα. Οι ενεργές τελικές ομάδες του συμπολυμερούς στην επιφάνεια, είναι αναμενόμενο να παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά στην συγκέντρωση βάθους, με αυτή των ομοπολυμερών που αναφέρθηκε νωρίτερα. Επίσης, η συγκέντρωση τελικών ομάδων με υψηλή επιφανειακή



ενέργεια, αναμένεται να είναι υψηλότερη ένα πλεγματοειδές επίπεδο κάτω από την ελεύθερη επιφάνεια. Έτσι εάν υπό κάποιες συνθήκες, μπορεί να υπάρξει αναδιοργάνωση των αλυσίδων του επιφανειακού στρώματος, τότε ενδέχεται οι τελικές ομάδες να βγουν στην επιφάνεια.

Από την θεωρία μέσου πεδίου σε μοντέλο πλέγματος<sup>17</sup> προκύπτει ότι η δομή ισορροπίας πολυμερών με τελικές ενεργές ομάδες, εξαρτάται από την επιφανειακή παράμετρο αλληλεπίδρασης  $\chi_s$ . Εάν το περιβάλλον στην επιφάνεια αλλάξει, τότε και η παράμετρος  $\chi_s$  θα αλλάξει, οπότε η θερμοδυναμική θα οδηγήσει σε αναδιοργάνωση του επιφανειακού στρώματος ώστε να καταλήξει στην νέα ισορροπία. Όταν για παράδειγμα η ατμόσφαιρα από ξηρή που ήταν γεμίσει υγρασία, η επιφάνεια ξαφνικά βρίσκεται εκτός ισορροπίας οπότε μία διαδικασία αναδιοργάνωσης ξεκινά αυτόματα.



**Σχήμα 6.2** Αρχικά το μίγμα βρίσκεται σε ομογενή κατάσταση. Με διαδικασία του annealing υπό υψηλή θερμοκρασία, οδηγείται σε επιφανειακό διαχωρισμό της συστάδας με την χαμηλότερη επιφανειακή ενέργεια. Η μετέπειτα έκθεση σε υδρατμούς, οδηγεί αναδιοργάνωση του επιφανειακού στρώματος και στη νέα θερμοδυναμική

### 6.3 Πειραματικό Μέρος

#### 6.3.1 Υλικά

Η προσπάθεια ανάπτυξης πολυμερικών υλικών με τροποποιημένες επιφανειακές ιδιότητες, έγινε με την προσθήκη συμπολυμερών σε μήτρα ομοπολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα, σαν μήτρα χρησιμοποιήθηκε πρωτονιομένο ή δευτεριωμένο ομοπολυμερές πολυστυρενίου με μοριακό βάρος 204000, για την κατασκευή των λεπτών φιλμ, ενώ στις μετρήσεις επιφανειακής τάσης το πολυστυρένιο είχε μοριακό βάρος 9860. Οι λόγοι επιλογής των ομοπολυμερών κατά περίπτωση, θα εξηγηθούν στις παραγράφους που περιγράφονται κάθε μία από τις πειραματικές τεχνικές. Η σύνθεση των ομοπολυμερών έχει γίνει από την εταιρία Polymer Laboratories Ltd.

Στις παραπάνω μήτρες προστέθηκαν κατάλληλες ποσότητες γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών PS-PI χαμηλού μοριακού βάρους (~20 000). Στο άκρο της συστάδας του πολυισοπρενίου, έχει συνδεθεί δραστική ομάδα η οποία προορίζεται να τροποποιήσει τις επιφανειακές ιδιότητες του μίγματος. Η μελέτη έγινε για δύο διαφορετικές ενεργές οργανικές ομάδες, μία αμίνη και ένα sulfozwitterion. Οι συντακτικοί τύποι των συμπολυμερών και του ομοπολυμερούς παρουσιάζονται στο σχήμα 6.3, ενώ τα πλήρη μοριακά χαρακτηριστικά των υλικών καταγράφονται στον πίνακα 6.1. Το sulfozwitterion είναι ένα μόριο αρκετά δραστικό λόγω της διπολικής μορφής του, ενώ η αμίνη είναι λιγότερο ενεργή αφού διαθέτει απλά ένα πολικό δεσμό.

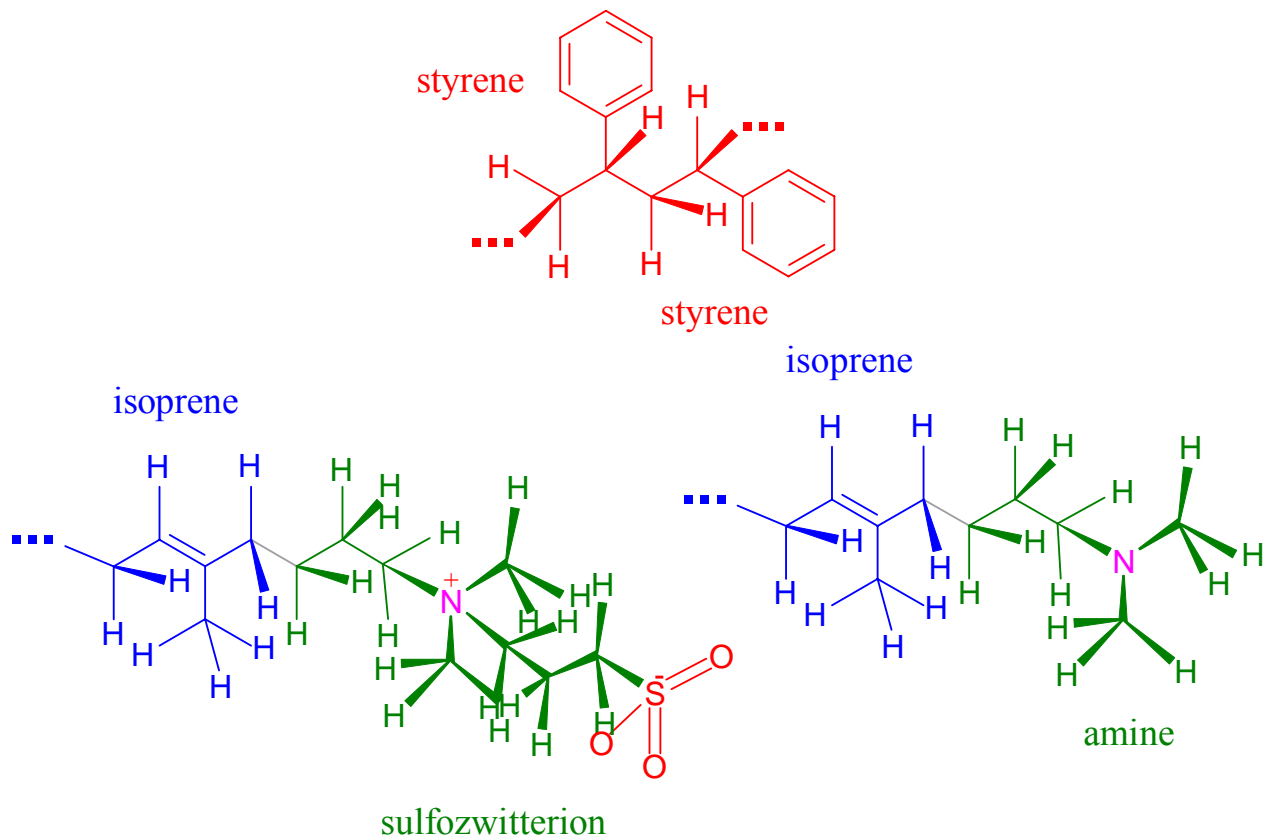
**Πίνακας 6.1** Μοριακά χαρακτηριστικά συμπολυμερών και ομοπολυμερών

<i>Όνομα</i>	$M_w$	$M_w/M_n$	% wt PS
<i>D-2</i>	23 300	1.04	50
<i>XIS-3</i>	24 400	1.07	28
<i>XIS-10</i>	23 500	1.06	51
<i>XIS-11</i>	25 600	1.06	69
<i>XIS-12</i>	20 500	1.07	75
<i>PSH</i>	204 000	1.02	100
<i>PSD</i>	204 000	1.04	100
<i>PS</i>	9 860	1.05	100

όπου X η δραστική ομάδα (αμίνη και sulfozwitterion) που έχει προσδεθεί στο άκρο της συστάδας του ισοπρενίου, ενώ σημειώνεται ότι στο D-2 δεν υπάρχει τέτοια ομάδα.

Το ομοπολυμερές επιλέχθηκε να έχει υψηλό μοριακό βάρος αφ' ενός για να είναι δυνατός ο σχηματισμός λεπτού φιλμ με όσο το δυνατόν καλύτερες ιδιότητες και αφετέρου για να αποφευχθεί το ενδεχόμενο του dewetting σε αυτό. Λεπτομέρειες για την παραπάνω εκλογή και τους κινδύνους που ελλοχεύουν, θα αναφερθούν στην παράγραφο της προετοιμασίας των δειγμάτων.

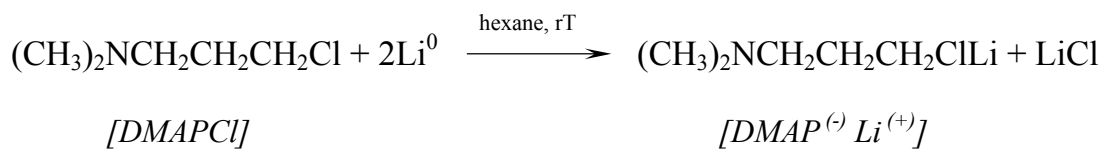
Η σύνθεση των συμπολυμερών έγινε από το εργαστήριο βιομηχανικής χημείας του πανεπιστημίου Αθηνών από τους Σ. Πίσπα και Ν. Χατζηχηρηστίδη.



**Σχήμα 6.3** Συντακτικοί τύποι των ομοπολυμερών και συμπολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες της μελέτης σε αυτό το κεφάλαιο.

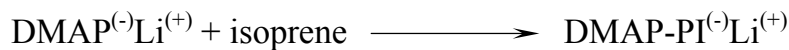
Ο τρόπος που ακολουθήθηκε για την σύνθεση των συμπολυμερών με τις τελικές ενεργές ομάδες ήταν αυτός του ανιονικού πολυμερισμού σε πέντε βήματα, τα οποία παρουσιάζονται συνοπτικά με την μορφή των παρακάτω χημικών αντιδράσεων για την περίπτωση του zwitterion:

**πρώτο στάδιο**



**δεύτερο στάδιο**

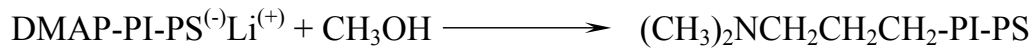
benzene



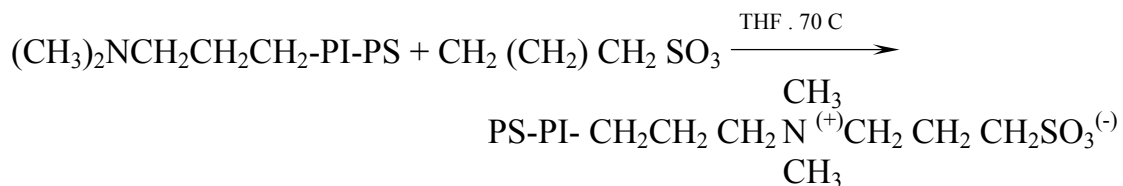
**τρίτο στάδιο**



**τέταρτο στάδιο**



**πέμπτο στάδιο**



### 6.3.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στις διάφορες πειραματικές τεχνικές αυτού του κεφαλαίου, ήταν όλα σε μορφή λεπτών φιλμ, εκτός της περίπτωσης των μετρήσεων επιφανειακής τάσης. Στις μετρήσεις αυτές, τα μίγματα ομοπολυμερούς – συμπολυμερούς φτιάχτηκαν με τον τρόπο που περιγράφηκε στο τρίτο κεφάλαιο για παρόμοιες μετρήσεις σε ανάλογα συστήματα.

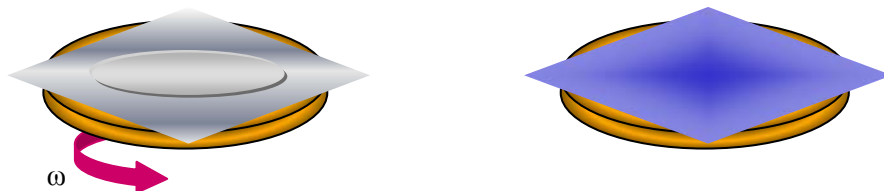
Το πρόβλημα της κατασκευή λεπτών πολυμερικών υμενίων με καλά επιφανειακά χαρακτηριστικά (μικρή τραχύτητα), έχει αντιμετωπισθεί εδώ και αρκετά χρόνια από την επιστημονική κοινότητα με εξαιρετικά αποτελέσματα. Η διαδικασία ξεκινά με την διάλυση των πολυμερικών συστατικών του μίγματος που θα αποτελέσει το φιλμ, σε ένα καλό διαλύτη. Για να εξασφαλιστεί η ομοιογένεια του διαλύματος, αφήνεται να αναδευτεί για περίπου δεκαπέντε ώρες. Η εναπόθεση του πολυμερούς θα γίνει σε ένα υπόστρωμα που διαθέτει πάρα πολύ λεία επιφάνεια και παρουσιάζει καλή διαβροχή και συγκόλληση με τα πολυμερικά υλικά. Μία πολύ συνηθισμένη επιλογή είναι τα δισκία κρυσταλλικού πυριτίου, τα οποία έχουν γυαλισθεί με ειδικές μεθόδους ώστε η τραχύτητα της επιφάνειάς τους να είναι της τάξης των μερικών Angstrom. Έτσι η ανάπτυξη ενός υμενίου πάνω σε μία τέτοια επιφάνεια θα δώσει, αφ' ενός μία αρκετά επίπεδη διεπιφάνεια πολυμερούς – υποστρώματος και αφετέρου μία πολύ καλή ελεύθερη επιφάνεια, κάτι που συμβάλλει αποφασιστικά στην καλή διακριτική ικανότητα των μετρήσεων που θα ακολουθήσουν. Η απομάκρυνση βρωμιάς ή άλλων ουσιών από τα δισκία πυριτίου είναι το επόμενο βήμα. Ο καθαρισμός τους γίνεται με εμβάπτισή τους σε υδατικό διάλυμα αμμωνίας και υπεροξειδίου του υδρογόνου υπό θερμοκρασία περίπου 80 °C για 10 - 15 λεπτά. Η δραστηριότητα του διαλύματος μαζί με την ροή φυσαλίδων λόγω θέρμανσης, δημιουργεί ένα άριστο σύστημα

καθαρισμού. Ακολούθως, τα δισκία ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και στεγνώνονται με ροή αερίου υπό πίεση. Η προεργασία έχει ολοκληρωθεί, το επόμενο βήμα είναι η δημιουργία του υμενίου. Αυτή μπορεί να γίνει με δύο τρόπους.

Ο πρώτος (casting), είναι η επικάλυψη του υποστρώματος με διάλυμα και η αργή εξάτμιση του διαλύτη, μέχρι του σημείου πλήρους απουσίας του. Δυστυχώς τα φιλμ που φτιάχνονται με αυτό τον τρόπο, παρουσιάζουν σημαντικές ανωμαλίες στην ελεύθερη επιφάνειά τους, λόγω της ανεξέλεκτης εξάτμισης του διαλύτη.

Ο δεύτερος τρόπος (spin coating) αν και έχει κάποιους περιορισμούς, δίνει εξαιρετικά αποτελέσματα. Η ιδέα στην οποία στηρίζεται είναι πολύ απλή, εάν πάνω σε ένα υπόστρωμα έχει τοποθετηθεί ένα ομογενές διάλυμα πολυμερούς, τότε ανάμεσα στα μακρομόρια και στο υπόστρωμα εξασκούνται κάποιες δυνάμεις συνοχής, όπως είδαμε νωρίτερα. Οι αντίστοιχες δυνάμεις μεταξύ των μορίων του διαλύτη και του υποστρώματος είναι πολύ μικρότερες λόγω του μικρού μεγέθους των μορίων αυτών, σε σχέση με τα μακρομόρια. Εάν το υπόστρωμα αρχίσει ξαφνικά να περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα  $\omega$ , τότε λόγω φυγόκεντρων δυνάμεων, τόσο τα μόρια του διαλύτη, όσο και τα μακρομόρια που βρίσκονται σε ικανή απόσταση από το πυρίτιο, θα εγκαταλείψουν το υπόστρωμα αφήνοντας μόνο ένα λεπτό στρώμα πολυμερούς πάνω σε αυτό. Σχηματική αναπαράσταση αυτής της διαδικασίας φαίνεται στο σχήμα 6.4.

Το πάχος  $d$  του λεπτού στρώματος που παραμένει πάνω στο δισκίο πυριτίου, καθορίζεται αυστηρότατα από των ισορροπία μεταξύ της φυγόκεντρου δύναμης λόγω περιστροφικής ταχύτητας  $\omega$  που ασκείται στα μόρια του διαλύματος και της δύναμης συγκόλλησης του υλικού με το υπόστρωμα. Αυτό βεβαίως συνεχίζεται για όσο χρονικό διάστημα το μίγμα πάνω στο περιστρεφόμενο δισκίο, είναι σε ρευστή μορφή. Καθώς τα μόρια του διαλύτη παρουσιάζουν τις ασθενέστερες δυνάμεις συγκόλλησης με το δισκίο, είναι τα πρώτα που το εγκαταλείπουν. Τότε όμως αρχίζει μία βαθμιαία πυκνωση του διαλύματος, με αποτέλεσμα κάποια χρονική στιγμή  $t_0$  να φτάσει σε μία συγκέντρωση  $c_0$ , όπου πλέον το υλικό θα έχει περάσει στην περιοχή υάλωσης.



**Σχήμα 6.4** Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της επίστρωσης υπό περιστροφή. Στην αριστερή εικόνα φαίνεται το υπόστρωμα με το διάλυμα πριν την περιστροφή, ενώ στην δεξιά το ήδη εναποτιθέμενο φιλμ μετά την περιστροφή. Το μπλε χρώμα του υμενίου είναι χαρακτηριστικό του πάχους του.

Είναι φανερό, ότι από την χρονική στιγμή  $t_0$  και μετά, παύουν τα μακρομόρια να εγκαταλείπουν το υπόστρωμα, αφού το υλικό έχει στερεοποιηθεί. Έτσι το τελικό πάχος του φιλμ, εκτός από την ταχύτητα περιστροφής  $\omega$ , θα εξαρτάται και από τον χρόνο  $t_0$ , ο οποίος καθορίζεται από την διαφορά  $(c-c_0)$ . Με βάση

αυτές τις αρχές, έχουν προκύψει κάποιες ημι-εμπειρικές σχέσεις που συνδέουν το πάχος  $d$  του δείγματος με την συγκέντρωση του διαλύματος. Μία από αυτές, είναι η  $d=393c+34c^2$ , όπου το πάχος μετρείται σε Angstrom, ενώ το  $c$  είναι τα γραμμάρια πολυμερούς σε 100 ml διαλύτη. Η σχέση αυτή ισχύει για ταχύτητα περιστροφής  $\omega$ , 2 000 στροφών ανά λεπτό. Ένας τρόπος απ' ευθείας εκτίμησης του πάχους του φιλμ, όπως έχει καταγραφεί και στην βιβλιογραφία, είναι το χρώμα του. Η μέση ελεύθερη διαδρομή του φωτός και η ολική διαδρομή που διανύει αυτό μέχρι να εξέλθει από το υμένιο (δύο φορές το πάχος του), είναι άμεσα συνδεδεμένα με το χρώμα που αποκτά το υλικό. Έτσι αν ανατρέξει κανείς στις κατάλληλες δημοσιεύσεις, υπάρχουν πίνακες που αντιστοιχίζουν το χρώμα με το πάχος σε ένα λεπτό φιλμ.

Ο περιορισμός που παρουσιάζει η μέθοδος της επίστρωσης σε περιστρεφόμενο υπόστρωμα, είναι ότι τα πολυμερή θα πρέπει να έχουν μοριακό βάρος πάνω από 100 000. Σε μικρότερα μακρομόρια, οι δυνάμεις συγκόλλησης δεν είναι αρκετά ισχυρές για να τα κρατήσουν πάνω στο υπόστρωμα, αυτό βεβαίως συνδέεται και με το γεγονός ότι η γωνιακή ταχύτητα  $\omega$  δεν μπορεί να είναι μικρή, αφού κάτι τέτοιο θα αυξάνει δραματικά την τραχύτητα της ελεύθερης επιφάνειας.

Το τελευταίο στάδιο της προετοιμασίας των δειγμάτων, είναι η ανόπτηση των συστατικών τους. Η διαδικασία αυτή γίνεται με τοποθέτηση των φιλμ σε φούρνο με κενό για περίπου 40 ώρες σε θερμοκρασία 140 °C. Το υψηλό κενό είναι απαραίτητο για την αποφυγή της καταστροφής των υλικών, ενώ η θερμοκρασία, υψηλότερη από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης επιτρέπει στις πολυμερικές αλυσίδες να κινηθούν, ώστε να φτάσουν σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

### **6.3.3 Μετρήσεις επιφανειακής τάσης**

Οι μετρήσεις επιφανειακής τάσης, έγιναν με την μέθοδο της κρεμάμενης σταγόνας. Η τεχνική, στηρίζεται στην ανάλυση του περιγράμματος σταγόνων ρευστών με αξονική συμμετρία σε θερμοδυναμική και υδροδυναμική ισορροπία. Σκοπός των μετρήσεων, ήταν να διαπιστωθεί εάν σε μίγμα ομοπολυμερούς PS με συμπολυμερές PS-PI-X, υπάρχει επιφανειακός εμπλουτισμός του συμπολυμερούς.

Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με την περίπτωση όπου το συμπολυμερές είναι συμμετρικό και απουσιάζει η ενεργή τελική ομάδα (X) από το άκρο της αλυσίδας. Οι μετρήσεις έγιναν σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου υπό θερμοκρασία 140 °C. Όλες οι λεπτομέρειες που αφορούν την μέθοδο και τον τρόπο ανάλυσης, έχουν ήδη περιγραφεί στην παράγραφο 2.1 του δευτέρου κεφαλαίου.

### **6.3.4 Μετρήσεις ανάκλασης νετρονίων**

Πέρα από τον επιφανειακό διαχωρισμό που ενδέχεται να παρουσιάσει το συμπολυμερές στο λεπτό φιλμ, είναι σημαντικό να γνωρίζει κανείς την εν

γένει κατάσταση στην οποία βρίσκεται, σε ολόκληρο το δείγμα. Η απάντηση σε αυτό το ερώτημα δόθηκε με πειράματα ανάκλασης νετρονίων

Η συνήθης τροποποίηση που εφαρμόζεται σε αυτή την μέθοδο για τα πολυμερή, είναι η επιλεκτική δευτερίωση κάποιων συστατικών του φιλμ, με σκοπό την αύξηση στην διαφορά πυκνότητας μήκους σκέδασης για τα νετρόνια μεταξύ τους. Η αλλαγή στην χημική συμπεριφορά του συστατικού, λόγω της αντικατάστασης κάποιων υδρογόνων από δευτέρια είναι αμελητέα. Έτσι, γίνεται δυνατή μία δραματική αύξηση στην διακριτική ικανότητα της μεθόδου, χωρίς καμία επίδραση στο σύστημα που μελετάται. Η δευτερίωση που επιλέχθηκε στην προκειμένη περίπτωση, ήταν αυτή του ομοπολυμερούς.

Οι μετρήσεις έγιναν στο Laboratoire Leon Brillouin στο Saclay της Γαλλίας, με την συνεργασία του Dr. Alain Menelle.

### **6.3.5 Μετρήσεις γωνίας επαφής καθήμενης σταγόνας**

Η δημιουργία σταγόνας ενός υγρού πάνω σε ένα στερεό υπόστρωμα, δίνει την ευκαιρία να μετρήσει κανείς με την κατάλληλη πειραματική συσκευή, τόσο την επιφανειακή τάση του υγρού, όσο και την γωνία επαφής του με το στερεό. Όπως έχει ήδη εξηγηθεί, η γωνία αυτή συνδέεται με την ύπαρξη ή μη, ελκτικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δύο υλικών.

Στα πλαίσια αυτής της μελέτης, έγιναν μετρήσεις της γωνίας επαφής σταγόνων απιονισμένου νερού, πάνω σε πολυμερικές επιφάνειες για να ελεγχθεί ο υδρόφιλος χαρακτήρας τους. Επιπλέον, τα δείγματα εκτέθηκαν σε περιβάλλον υδρατμών, με σκοπό να απαντηθεί το ερώτημα της αναδιοργάνωσης ή μη, του επιφανειακού τους στρώματος όταν αλλάζει το εξωτερικό περιβάλλον. Εάν υπάρξει αυτή η αναδιοργάνωση, τότε πιθανότητα λόγω του πολικού περιβάλλοντος, ενεργές τελικές ομάδες θα βγουν στην ελεύθερη επιφάνεια και θα την κάνουν πιο υδρόφιλη. Η αλλαγή αυτή θα μεταφραστεί σε μείωση της γωνίας επαφής μίας υδατινής σταγόνας πάνω στην πολυμερική επιφάνεια.

### **6.3.6 Μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X**

Με τις μετρήσεις της γωνίας επαφής μίας υδατικής σταγόνας πάνω σε ένα πολυμερικό υπόστρωμα, έγινε μία σαφής αναφορά στο ενδεχόμενο αναδιοργάνωσης του επιφανειακού στρώματος στο δείγμα. Όμως αυτό δεν παύει να αποτελεί ένα σενάριο, για να δει κανείς πραγματικά τι συμβαίνει στο επιφανειακό στρώμα με την έκθεσή του σε περιβάλλον υδρατμών, θα μπορούσε να καταφύγει σε μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X. Με δεδομένη την παρουσία αζώτου και θείου στις τελικές ενεργές

ομάδες, θα μπορούσε να παρακολουθήσει την πυκνότητά τους σαν συνάρτηση του βάθους. Από τα ενδεικτικά αποτελέσματα προκύπτουν απαντήσεις για το εάν αυτή η σκέψη είναι σωστή ή όχι.

### 6.3.7 Αποτελέσματα

Η προσπάθεια ανάπτυξης πολυμερικών υλικών με τροποποιημένες επιφανειακές ιδιότητες χρησιμοποιώντας συμπολυμερή (PS-PI) σαν πρόσθετα σε ομοπολυμερικές μήτρες (PS), έχει σαν πρώτη βασική προϋπόθεση την ικανότητα επιφανειακού διαχωρισμού του συμπολυμερούς. Με δεδομένη την ύπαρξη τελικών πολικών ομάδων στο πολυισοπρένιο, θα έπρεπε να μελετηθεί εάν και κατά πόσο τροποποιείται ο επιφανειακός διαχωρισμός του. Με την μέθοδο της κρεμάμενης σταγόνας προέκυψαν οι τιμές που παρουσιάζονται στον πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2

<i>Μήτρα</i>	<i>Πρόσθετο</i>	<i>M<sub>w</sub></i>	<i>%wt PS</i>	<i>γ<sub>sat</sub> (dyn/cm)</i>
<i>PS</i>	<i>D-2</i>	23 300	50	27.15
<i>PS</i>	<i>NSI-11</i>	25 600	69	27.05
<i>PS</i>	<i>ZSI-11</i>	25 600	69	27.24
<i>PS</i>	-	-	-	30.75

Από τις τιμές κορεσμού της επιφανειακής τάσης των τριών συμπολυμερών του παραπάνω πίνακα, προκύπτει ότι η παρουσία τόσο της αμίνης όσο και του sulfozwitterion σαν τελικές ομάδες, δεν επηρεάζουν ουσιαστικά τον επιφανειακό διαχωρισμό του συμπολυμερούς. Βεβαίως, η σύγκριση γίνεται ανάμεσα σε ένα συμμετρικό SI χωρίς πολική τελική ομάδα και σε δύο ασύμμετρα (μικρότερης συστάδας πολυισοπρενίου) με πολική ομάδα. Οι επιφανειακές τάσεις κορεσμού όμως δείχνουν ότι ο βαθμός εμπλουτισμού της ελεύθερης επιφάνειας σε ισοπρένιο είναι ο ίδιος. Αυτό το αποτέλεσμα ανοίγει ένα εξαιρετικά σημαντικό δρόμο στην προσπάθεια βελτιστοποίησης ενός τέτοιου συστήματος. Δεδομένου ότι η τροποποίηση των επιφανειακών χαρακτηριστικών θα προκύψει από τον πληθυσμό των ενεργών ομάδων, εάν είναι δυνατή η επικάλυψη της επιφάνειας με περισσότερες και μικρότερες παρά μεγαλύτερες και λιγότερες συστάδες πολυισοπρενίου, αυτό θα σήμαινε μία σημαντική αύξηση στον αριθμό των ομάδων που θα κάνουν τη διαφορά.

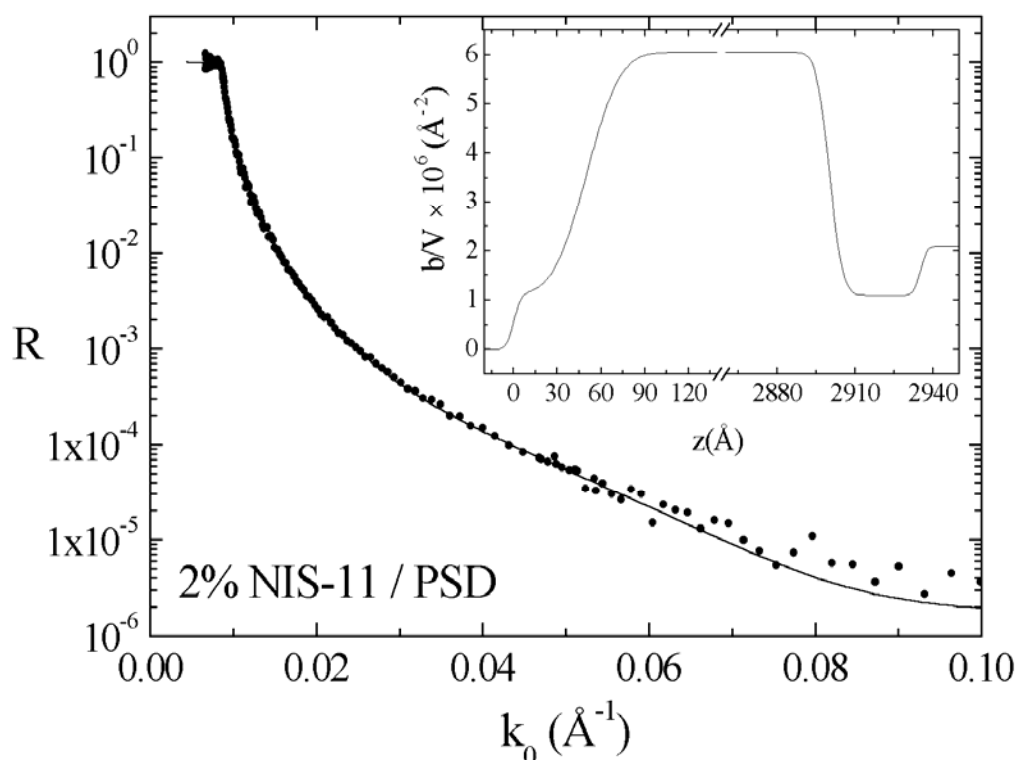
Κλειδί στην βελτιστοποίηση του συστήματος είναι τα μοριακά χαρακτηριστικά του συμπολυμερούς και η συγκέντρωσή του, έτσι μελετήθηκε η επίδραση αυτών των παραμέτρων στην ικανότητα μετατροπής της επιφάνειάς του μίγματος από υδρόφοβη σε υδρόφιλη. Πριν περάσουμε σε μετρήσεις που αφορούν αυτό το γεγονός, θα επιμείνουμε λίγο ακόμα στην δομή των δειγμάτων σε θερμοδυναμική ισορροπία όταν το περιβάλλον είναι ακόμη μη πολικό (υπό κενό), δηλαδή πριν το ενδεχόμενο αναδιοργάνωσης του



επιφανειακού στρώματος. Αυτό είναι αναγκαίο, διότι τα δείγματα που μελετήθηκαν είναι σε μορφή λεπτού υμενίου οπότε υπάρχει μία επιπλέον διαδικασία σε αυτά, που δεν είναι άλλη από την επίδραση της διεπιφάνειας υποστρώματος – πολυμερούς στο σύστημα.

Σε μελέτες παρόμοιων συστημάτων, μίγμα πολυστυρενίου με δισυσταδικά συμπολυμερή SI, έχει παρατηρηθεί επιφανειακός διαχωρισμός του συμπολυμερούς τόσο στην διεπιφάνεια αέρα – πολυμερούς, όσο και στην πολυμερούς υποστρώματος. Επιπτώσεις αυτού του γεγονότος, μπορεί να φανούν για παράδειγμα στην τιμή της συγκέντρωσης του SI, που από εκεί και πέρα η τιμή της επιφανειακής τάσης του συστήματος προσδίδει κορεσμό στην ελεύθερη επιφάνεια του δείγματος.

Μετρήσεις ανάκλασης νετρονίων, έγιναν σε λεπτά πολυμερικά φιλμ μίγματος δευτεριωμένου πολυστυρενίου με δισυσταδικά συμπολυμερή. Τα δείγματα περιείχαν, διαφορετικές συγκεντρώσεις συμπολυμερούς για διάφορες συστάσεις του. Σκοπός αυτών των πειραμάτων, ήταν η εύρεση της δομής του υλικού στην χρονική στιγμή  $t=0$  της διαδικασίας αναδιοργάνωσης του συστήματος, εξ' αιτίας της έκθεσής του σε περιβάλλον υδρατμών.



**Διάγραμμα 6.1** Στο δείγμα με 2%wt NIS-11 και 98% PSD, η προσπάθεια προσαρμογής της θεωρίας (-) στα πειραματικά αποτελέσματα (●) ανάκλασης νετρονίων, για την ταυτοποίηση του προφίλ συγκέντρωσης του φιλμ.

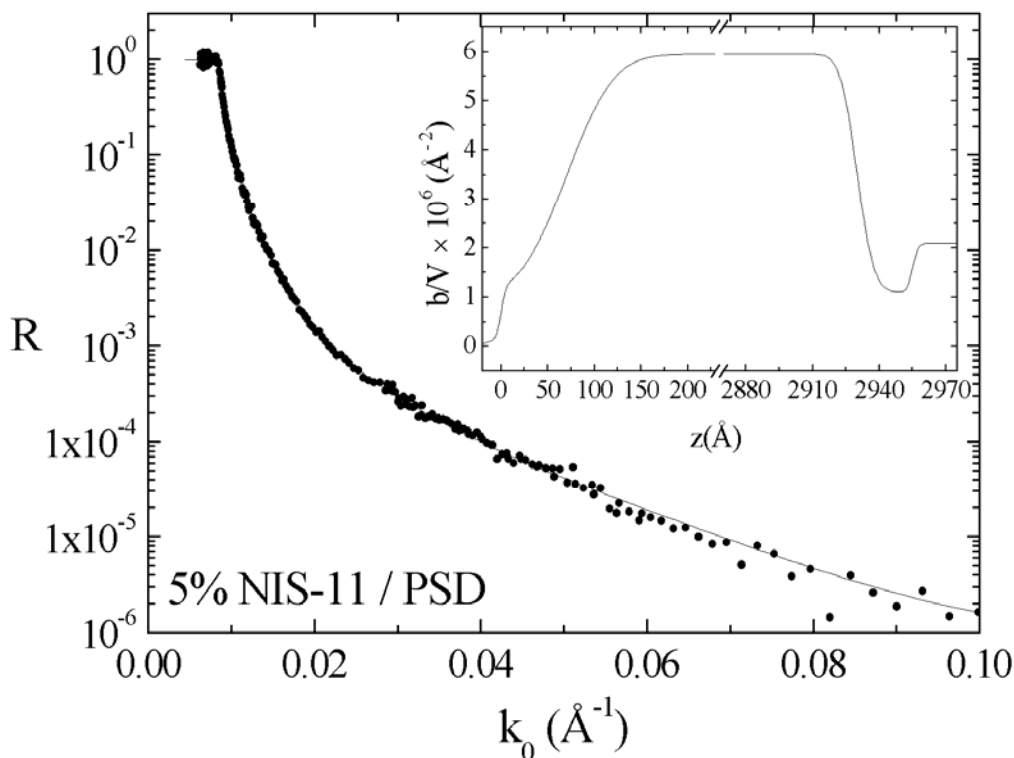
Στο διάγραμμα 6.1 παρουσιάζεται η μέτρηση του δείγματος που περιέχει 2%wt συμπολυμερές NIS-11 και η προσαρμογή της θεωρίας με το σήμα ανάκλασης. Στο ένθετο εμφανίζεται το προφίλ συγκέντρωσης του δείγματος σαν συνάρτηση του βάθους από την ελεύθερη επιφάνειά του. Το προφίλ αυτό είναι

σε μονάδες πυκνότητας μήκους σκέδασης για νετρόνια επί  $10^{-6}$ . Στον πίνακα 6.3 εμφανίζονται οι πυκνότητες μηκών σκέδασης για νετρόνια των μονομερών των τριών συστατικών που υπάρχουν στα δείγματα, δηλαδή του δευτεριωμένου και του πρωτονιωμένου πολυστυρενίου και του πολυισοπρενίου.

**Πίνακας 6.3**

<i>Μονομέρες του</i>	<i>Πυκνότητα μήκους σκέδασης για νετρόνια (b/V)</i>
<i>PSH</i>	$6.1 \cdot 10^{-6}$
<i>PSD</i>	$1.4 \cdot 10^{-6}$
<i>PI</i>	$1.0 \cdot 10^{-6}$

Φαίνεται λοιπόν ξεκάθαρα η παρουσία συμπολυμερούς κυρίως στην κάτω επιφάνεια του πολυμερικού υμενίου με το υπόστρωμα, αλλά και κάποιος εμπλουτισμός στην ελεύθερη επιφάνεια.



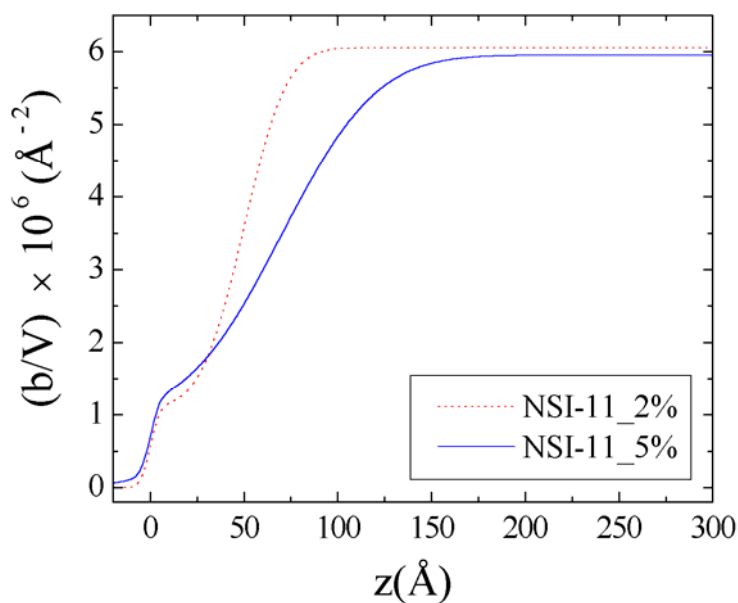
**Διάγραμμα 6.2**

Στο δείγμα με 5%wt NIS-11 και 95% PSD, προσπάθεια προσαρμογής της θεωρίας (-) στα πειραματικά αποτελέσματα (●) ανάκλασης νετρονίων, για την ταυτοποίηση του προφίλ συγκέντρωσης του φιλμ

Η επόμενη μέτρηση στο διάγραμμα 6.2, είναι πάλι σε μίγμα (PS+NIS-11), μόνο που αυτή την φορά το συμπολυμερές

είχε συγκέντρωση 5%wt. Το ερώτημα που τίθεται, είναι εάν με την προηγούμενη συγκέντρωση υπήρξε κορεσμός στην ελεύθερη επιφάνεια, ή χωράνε επιπλέον αλυσίδες πολυισοπρενίου σε αυτή. Τα προφίλ πυκνότητας στα δύο ένθετα, ξεκινούν από το μηδέν στον αέρα και μετά την ανύψωσή τους καταλήγουν σε μία σταθερή τιμή που αντιστοιχεί στην πυκνότητα του εσωτερικού της μήτρας του πολυμερούς. Το βάθος μέχρι να φτάσει σε αυτό το πλατώ καθορίζεται από τον επιφανειακό διαχωρισμό του SI και τον βαθμό

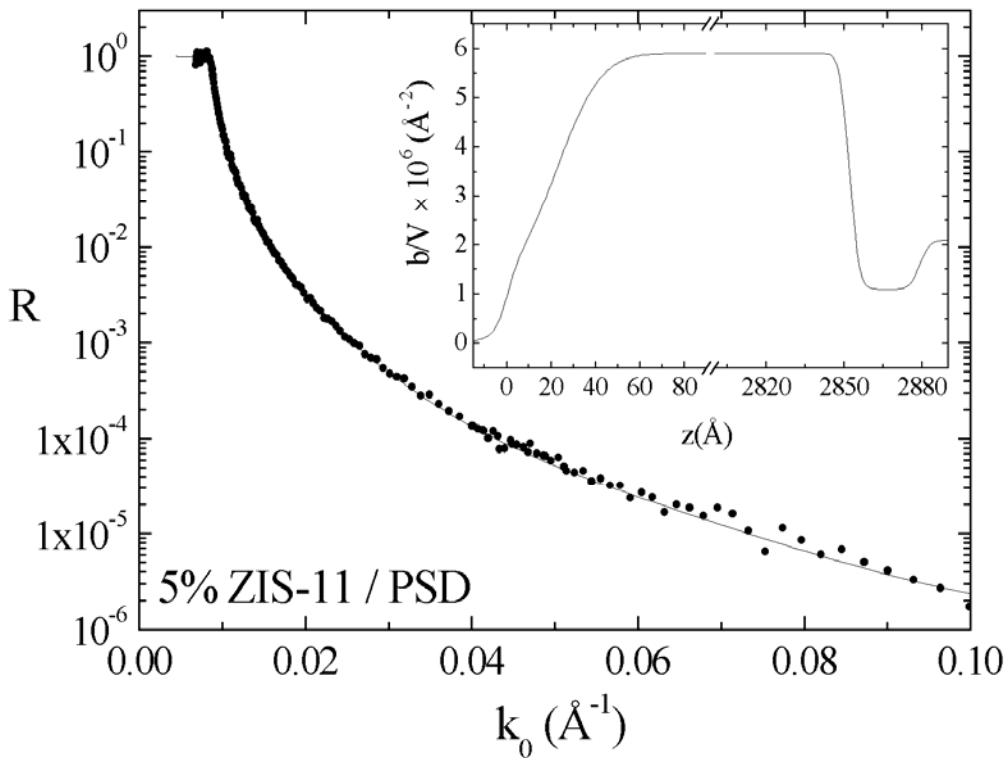
ανάμιξής του με το PS. Δεδομένου ότι ο βαθμός ανάμιξης είναι ο ίδιος και στα δύο δείγματα, συγκρίνοντας τα δύο εμβαδά στα ένθετα των διαγραμμάτων 6.1 και 6.2 από μηδέν μέχρι την έναρξη του πλατώ, θα εκτιμηθεί ο επιφανειακός εμπλουτισμός στο κάθε δείγμα. Από τους υπολογισμούς, αλλά και το διάγραμμα 6.3 προκύπτει ότι πράγματι στο υμένιο που περιείχε 5% συμπολυμερές, υπήρχε μεγαλύτερη ποσότητα SI στην επιφάνεια ή πάρα πολύ κοντά σε αυτή. Όσο για την ελαφρά μικρότερη τιμή του πλατώ στο δείγμα με το περισσότερο συμπολυμερές, θα μπορούσε να είναι ένδειξη της ύπαρξης μικυλίων στην μήτρα του ομοπολυμερούς.



νετρονίων κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια που παρουσιάστηκαν στα ένθετα των διαγραμμάτων 6.1 και 6.2.

**Διάγραμμα 6.3** Τα προφίλ πυκνότητας μήκους σκέδασης

Τα ίδια ερωτήματα θα πρέπει να απαντηθούν και για την περίπτωση του ZIS-11 και να βρεθεί η συγκέντρωση κορεσμού της επιφάνειας. Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων ίσως διαφανούν και οι επιδράσεις που έχει κάθε ενεργή ομάδα στην δομή του φιλμ.

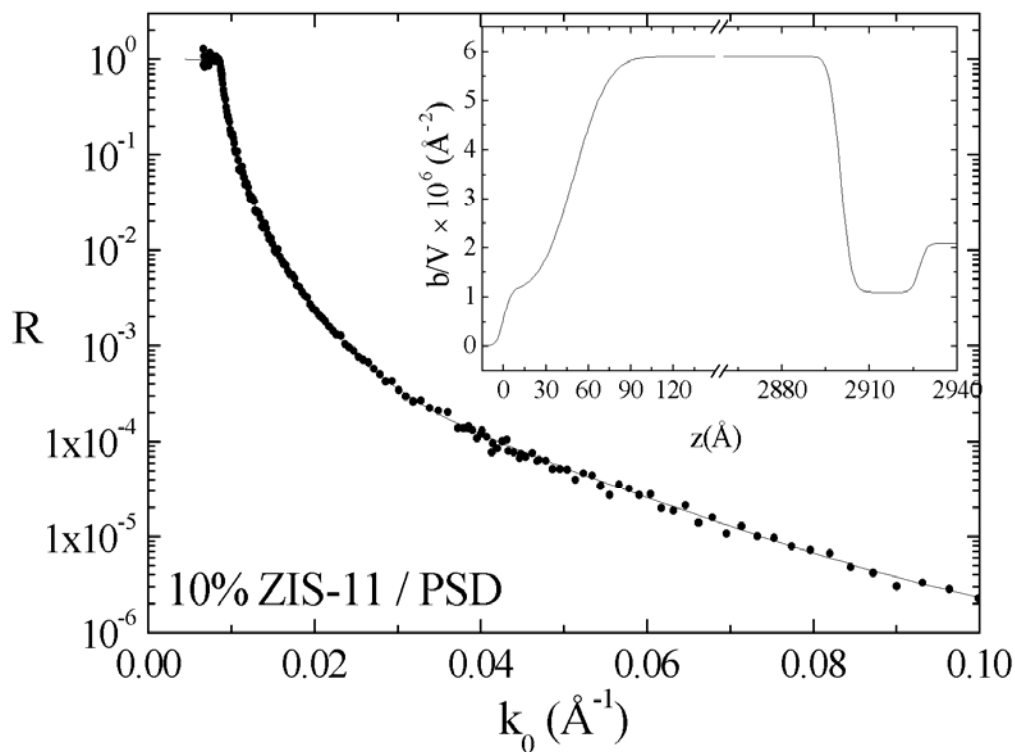


#### Διάγραμμα 6.4

Στο δείγμα με 5%wt ZIS-11 και 95% PSD, προσπάθεια προσαρμογής της θεωρίας (-) στα πειραματικά αποτελέσματα (●) ανάκλασης νετρονίων, για την ταυτοποίηση του προφίλ συγκέντρωσης του φιλμ

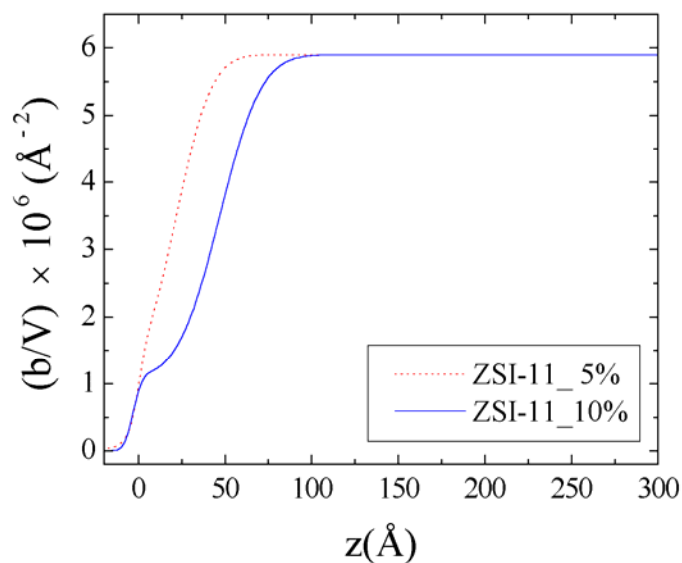
Από τα αποτελέσματα του φάσματος ανάκλασης νετρονίων

ταυτοποιήθηκε το προφίλ πυκνότητας που εμφανίζεται στο ένθετο στο διάγραμμα 6.4 και όπως συνέβη και στο δείγμα με την αμίνη απεδείχθη η παρουσία συμπολυμερούς SI στην ελεύθερη επιφάνεια του φιλμ. Μολονότι η συγκέντρωσή του είναι 5%wt, ο επιφανειακός εμπλουτισμός που δίνει είναι λίγο μικρότερος από αυτόν του μίγματος 2% NIS-11 / PSD. Αυτό οδηγεί κατ' ευθείαν στην αναγκαιότητα της μελέτης μίγματος με μεγαλύτερη συγκέντρωση συμπολυμερούς ZIS-11, για να μεγιστοποιηθεί εάν είναι δυνατό ο ισχνός επιφανειακός εμπλουτισμός που δίνει η συγκέντρωση του παραπάνω διαγράμματος. Άλλωστε η ενδυνάμωση αυτού του επιφανειακού διαχωρισμού και ο κορεσμός της επιφάνειας είναι πιθανότατα ο παράγοντας που θα οδηγήσει στην μέγιστη δυνατή συγκέντρωση ενεργών ομάδων κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια. Στην επόμενη γραφική παράσταση (διάγραμμα 6.5) παρατίθεται η μέτρηση ανάκλασης νετρονίων και τα αποτελέσματα της προσαρμογής στο δείγμα που αποτελείται από 10% ZIS-11 / PSD. Η αύξηση του επιφανειακού εμπλουτισμού σε SI σε σχέση με την συγκέντρωση του 5%, είναι εμφανής και ποσοτικοποιείται με τον υπολογισμό του ανάλογου εμβαδού.



**Διάγραμμα 6.5** Στο δείγμα με 10%wt ZIS-11 και 90% PSD, προσπάθεια προσαρμογής της θεωρίας (-) στα πειραματικά αποτελέσματα (●) ανάκλασης νετρονίων, για την ταυτοποίηση του προφίλ συγκέντρωσης του φιλμ

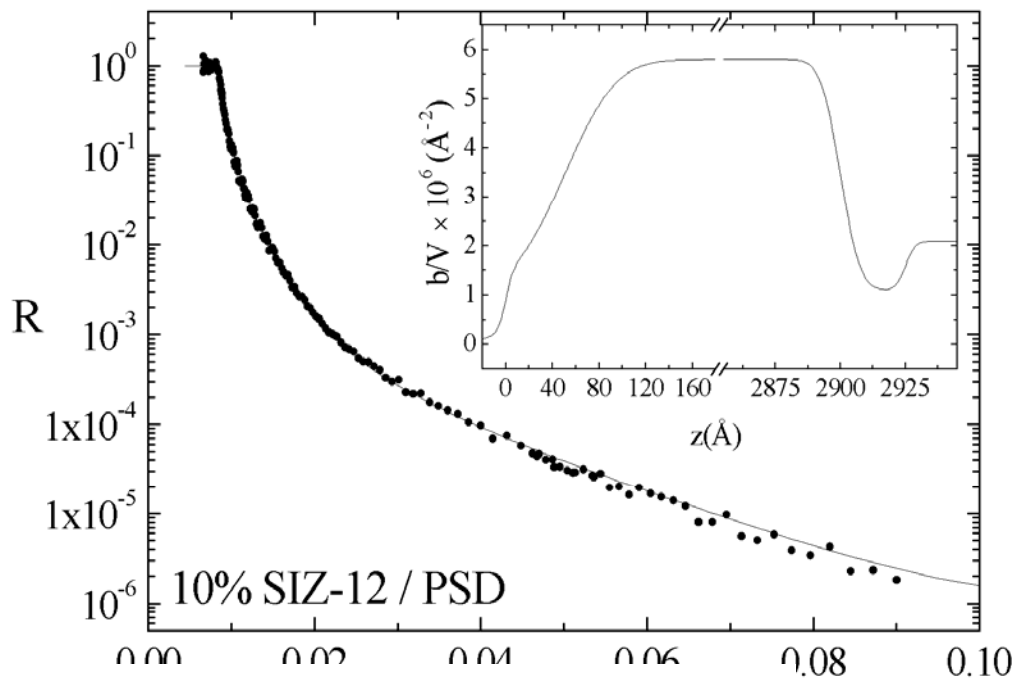
Αυτό βεβαίως φαίνεται ξεκάθαρα και από την υπέρθεση των δύο προφίλ πυκνότητας μήκους σκέδασης νετρονίων κοντά στην επιφάνεια, που υπήρχαν στα ένθετα των δύο τελευταίων διαγραμμάτων.



**Διάγραμμα 6.6** Τα προφίλ πυκνότητας μήκους σκέδασης νετρονίων κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια που παρουσιάστηκαν στα ένθετα των διαγραμμάτων 6.4 και 6.5.

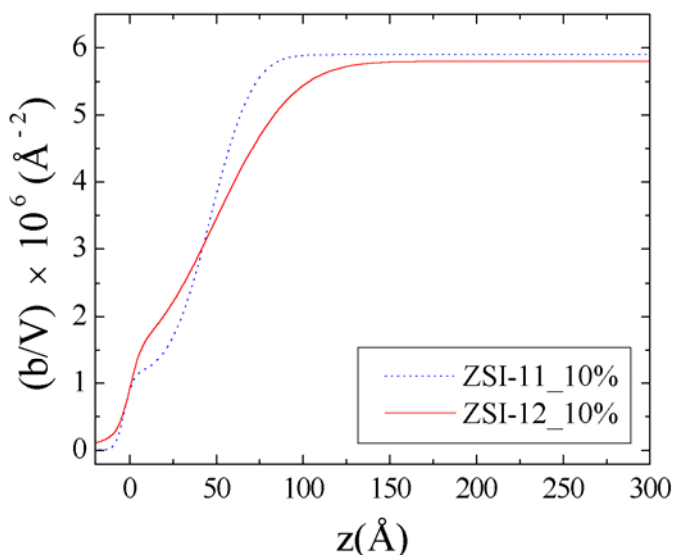
Αξίζει πάντως να επισημανθεί το μεγάλο ποσοστό συμπολυμερούς το οποίο χρειάζεται για να γεμίσει η ελεύθερη επιφάνεια των μιγμάτων, όταν υπάρχουν τελικές ενεργές ομάδες zwitterion στα συμπολυμερή. Είναι γνωστό αρκετά χρόνια, ότι τέτοια συμπολυμερή αλλά και ομοπολυμερή, εμφανίζουν μία αυξημένη προδιάθεση προσκόλλησης στην επιφάνεια του υποστρώματος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να γεμίζει πρώτα σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό η διεπιφάνεια πολυμερούς – υποστρώματος και μετά να παρατηρείται ο όποιος εμπλουτισμός της επιφάνειας. Μάλιστα, τόσο εντονότερη είναι αυτή η διαδικασία όσο πολικότερη είναι η τελική ομάδα, αυτό άλλωστε διαφοροποίησε την συγκέντρωση κορεσμού στα δείγματα που μετρήθηκαν με ανάκλαση νετρονίων.

Το συμπολυμερές ZIS-12 έχει την μικρότερη συστάδα πολυισοπρενίου από όλα τα υπόλοιπα. Όπως είχε τονιστεί παραπάνω, αποτελεί προϊόν μελέτης η μεγιστοποίηση της πυκνότητας ενεργών ομάδων όσο γίνεται πιο κοντά στην επιφάνεια. Το ερώτημα λοιπόν είναι εάν αυτή η σύσταση είναι ικανή να δώσει τον απαραίτητο επιφανειακό διαχωρισμό. Στο διάγραμμα 6.7 παρουσιάζεται το φάσμα ανάκλασης νετρονίων από μίγμα 10%wt ZIS-12 / PSD.



**Διάγραμμα 6.7**

Στο δείγμα με 10%wt ZIS-12 και 90% PSD, προσπάθεια προσαρμογής της θεωρίας (-) στα πειραματικά αποτελέσματα (●) ανάκλασης νετρονίων, για την ταυτοποίηση του προφίλ συγκέντρωσης του φιλμ



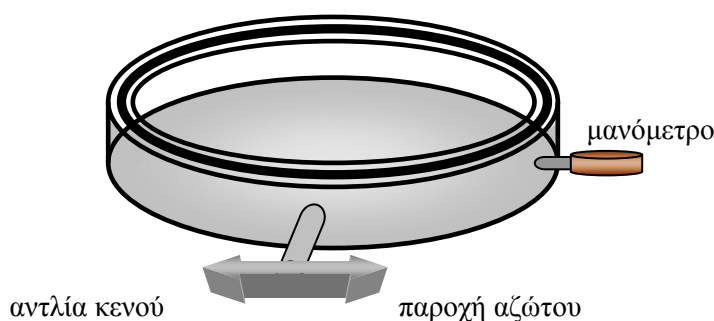
Ο εμπλουτισμός σε συμπολυμερές της επιφάνειας επιβεβαιώθηκε, το ποσοστό

όμως, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 6.8 δεν είναι ξεκάθαρο εάν είναι εξίσου μεγάλο με αυτό που έδωσε το ZIS-11 για την ίδια συγκέντρωση συμπολυμερούς.

**Διάγραμμα 6.8** Τα προφίλ πυκνότητας μήκους σκέδασης νετρονίων κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια που παρουσιάστηκαν στα ένθετα των διαγραμμάτων 6.5 και 6.7.

Έτσι αναμένονται οι μετρήσεις που θα αναδείξουν τον υδρόφιλο ή υδρόφοβο χαρακτήρα της επιφάνειας, μήπως από εκεί προκύψει μία ουσιαστικότερη απάντηση.

Το επόμενο στάδιο είναι η μελέτη των αποτελεσμάτων της αναδιοργάνωσης του επιφανειακού στρώματος εξ' αιτίας της αλλαγής του εξωτερικού περιβάλλοντος, από κενό σε πολικό. Για την επίτευξη της μελέτης αυτής, δημιουργήθηκε η κατασκευή του σχήματος 6.5 στην οποία έγινε η έκθεση των λεπτών φιλμ σε περιβάλλον υδρατμών. Σκοπός ήταν η κατασκευή ενός κλειστού κελιού, στο οποίο θα μπορούσε να μεταβάλλεται η θερμοκρασία και η πίεση στο εσωτερικό του.

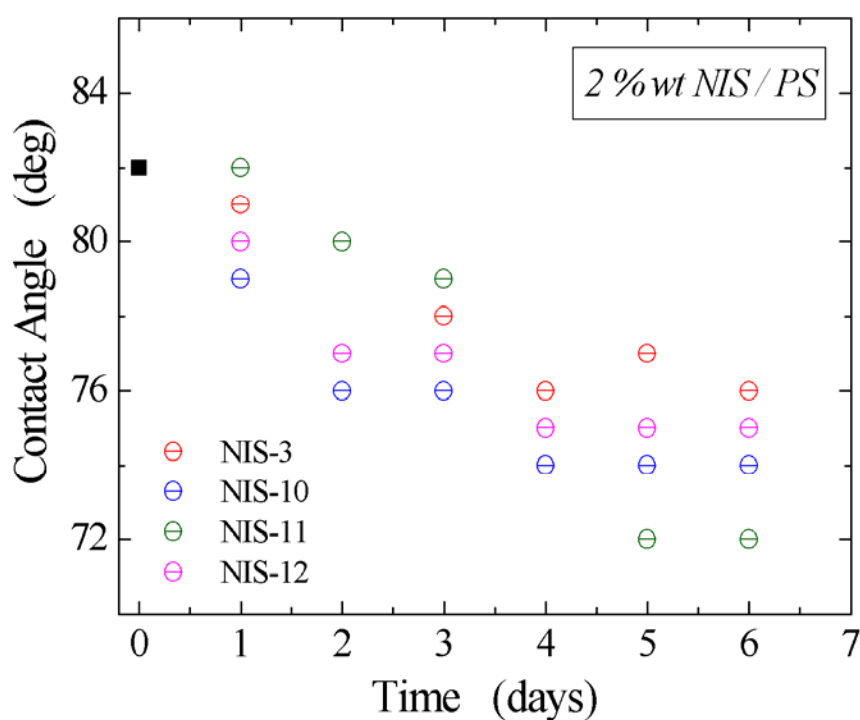


**Σχήμα 6.5** Σχηματική απεικόνιση της κατασκευής για τον έλεγχο πίεσης και θερμοκρασίας του περιβάλλοντος των δειγμάτων.

Μέσα στο κελί τοποθετείται φιαλίδιο με νερό, ενώ ολόκληρη η κατασκευή μπαίνει σε φούρνο και στην συνέχεια αντλείται ο αέρας από το εσωτερικό της. Έτσι, γνωρίζοντας την πίεση και την θερμοκρασία στο εσωτερικό, μπορεί να εκτιμηθεί η παρουσία υδρατμών. Στην διάρκεια παραμονής των δειγμάτων μέσα στο κελί η θερμοκρασία είναι γύρω στους 45 °C, έτσι σε συνδυασμό με

το αρχικό κενό, υπάρχει πλούσιος εμπλουτισμός του περιβάλλοντος σε υδατικούς. Η θερμοκρασία των δειγμάτων δεν παίζει κανένα ιδιαίτερο ρόλο στο φαινόμενο που μελετάται, μιας και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της μήτρας πολυστερενίου είναι 105 °C, δηλαδή πολύ μακριά από αυτή των φιλμ. Για την εξαγωγή των δειγμάτων, σπάει το κενό διοχετεύοντας αέριο άζωτο μέχρι να εξομοιωθεί η εσωτερική πίεση με την ατμοσφαιρική, οπότε πλέον είναι δυνατό να ανοίξει το καπάκι.

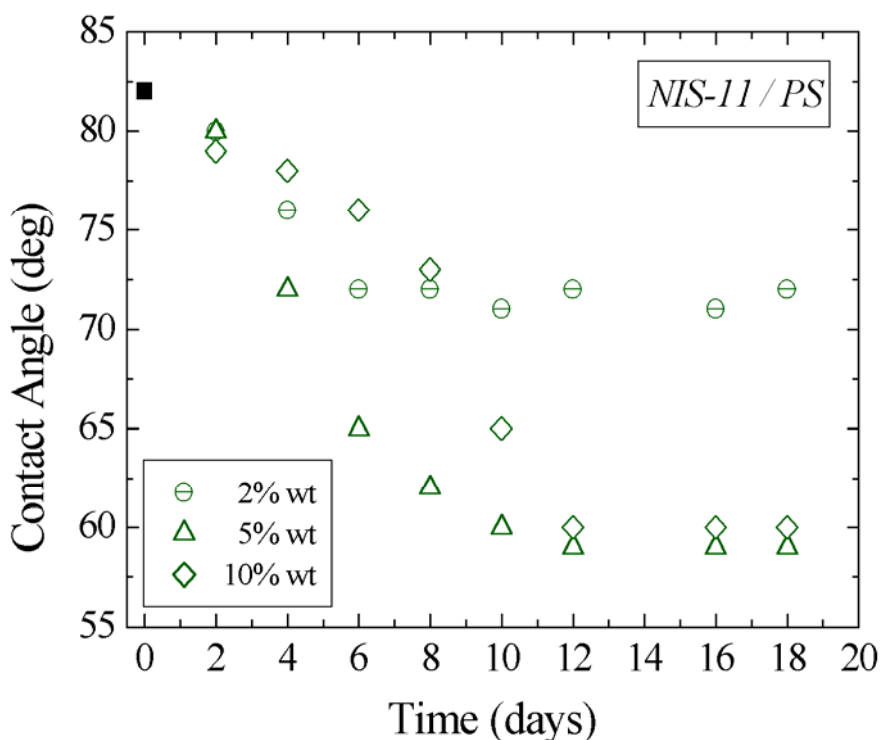
Η αλλαγή του υδρόφοβου χαρακτήρα της επιφάνειας θα μελετηθεί σαν συνάρτηση του χρόνου έκθεσης στο τροποποιημένο περιβάλλον. Η πρώτη σειρά δειγμάτων, έγινε για να αποκτηθεί μία πρώτη ιδέα για το πως η παράμετρος της συγκέντρωσης και της σύστασης του συμπολυμερούς επιδρούν στην ικανότητα αναδιοργάνωσης της επιφάνειας. Επιλέχθηκε σαν τελική ομάδα η αμίνη και σαν συγκέντρωση συμπολυμερούς το 2%wt. Στο διάγραμμα 6.9 παρουσιάζονται οι γωνίες επαφής υδατικής σταγόνας σε πολυμερικά υποστρώματα που περιέχουν ομοπολυμερές πολυστερενίου και SI με τέσσερις διαφορετικές συστάσεις.



**Διάγραμμα 6.9** Γωνίες επαφής σαν συνάρτηση των ημερών έκθεσης σε περιβάλλον υδατικών των δειγμάτων. Τα τέσσερα δείγματα περιέχουν συμπολυμερή διαφορετικών συστάσεων σε συγκέντρωση 2%wt και ως ενεργή ομάδα είχαν αμίνη. Το μηδενικό σημείο όλων είναι κοινό, αφού μέσα στα όρια του σφάλματος όλα παρουσίασαν παραπλήσια γωνία. Τα πρώτα αυτά αποτελέσματα επαληθεύουν την ιδέα της αναδιοργάνωσης των συστάδων του πολυισοπρενίου. Οι αλλαγές στις διαμορφώσεις των αλυσίδων, μεταφράστηκαν στην τροποποίηση του υδρόφοβου χαρακτήρα της επιφάνειας και την εξέλιξή της με την πάροδο του χρόνου σε περισσότερο υδρόφιλη (ή λιγότερο υδρόφοβη).



Ξεκινώντας τον σχολιασμό των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι η γωνία επαφής, υδατικής σταγόνας σε υπόστρωμα από καθαρό PS είναι  $89^\circ$ , ενώ η αντίστοιχη γωνία σε PI είναι  $79^\circ$ . Η μέτρηση αυτή έγινε επί υμενίου συμμετρικού συμπολυμερούς SI στο οποίο παρουσιάζεται επιφανειακός διαχωρισμός της συστάδας του ισοπρενίου, όπως άλλωστε δείξαμε σε παραπλήσιο σύστημα στο τέταρτο κεφάλαιο. Ένας επιπλέον τρόπος να ποσοτικοποιηθεί η αναλογία PS / PI στην επιφάνεια θα ήταν η μέτρηση της γωνίας επαφής του νερού με το κάθε δείγμα. Δυστυχώς οι διακυμάνσεις των αποτελεσμάτων ήταν τέτοιες, που προτιμήθηκε να παραμείνουμε στα συμπεράσματα που βγήκαν από τις μετρήσεις ανάκλασης, από το να προστεθούν μερικά ακόμη συμπεράσματα. Θα πρέπει βεβαίως να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα αυτά δεν ανατρέπουν αυτά που έχουν γραφεί μέχρι τώρα. Επιλέχθηκε λοιπόν για χρόνο  $t=0$ , όλα τα δείγματα να ξεκινούν από την ίδια τιμή, μιας και αυτό που ουσιαστικά ενδιαφέρει είναι η αλλαγή αυτής της γωνίας και η τελική τιμή της. Η τιμή των  $82^\circ$  που εμφανίζεται ήταν η τιμή που έδωσαν τα περισσότερα δείγματα ενώ οι αποκλίσεις αφορούσαν  $\pm 1.5^\circ$ , όπου εμπίπτουν στο πειραματικό σφάλμα κάτι που αποσαφηνίζει πλήρως την παραπάνω επιλογή..



#### Διάγραμμα 6.10

Γωνίες επαφής σαν συνάρτηση των ημερών έκθεσης σε περιβάλλον υδρατμών των δειγμάτων για τρεις τιμές της συγκέντρωσης του συμπολυμερούς NIS-11.

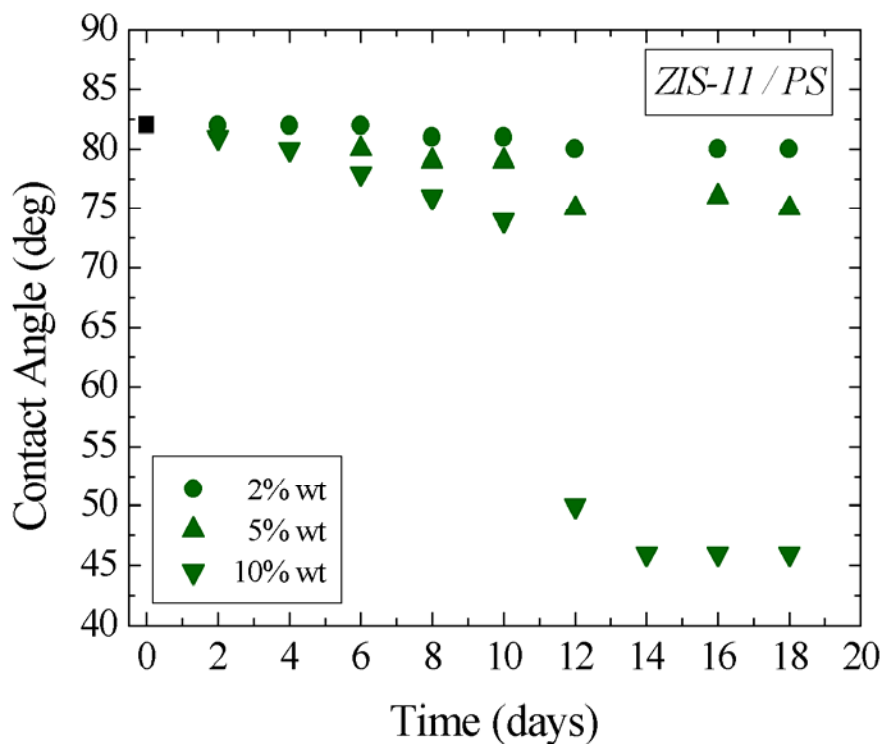
Οι μετρήσεις ανάκλασης έδειξαν πέραν κάθε υποψίας, ότι η συγκέντρωση 2% του συμπολυμερές, είναι πολύ μικρή για να δώσει κορεσμό της επιφάνειας από ισοπρένιο.

Παρόλαυτά, το SI-11 έδωσε μία σπουδαία αλλαγή στην γωνία επαφής κάτι που προοιωνίζε εντυπωσιακά αποτελέσματα.

Η πρώτη παράμετρος που ερευνήθηκε για την βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων, ήταν η συγκέντρωση του συμπολυμερούς. Λόγω των παραπάνω αποτελεσμάτων επιλέχθηκε αυτή να γίνει στο SI-11

Όπως αναμενόταν, αυξάνοντας την συγκέντρωση του συμπολυμερούς πάνω από 2% πήραμε πολύ καλύτερα αποτελέσματα. Οι τελικές τιμές των άλλων

δύο συγκεντρώσεων ταυτίζονται, κάτι που σημαίνει ότι επήλθε κορεσμός της επιφάνειας ήδη από το 5% wt. Η γωνία επαφής σταγόνας νερού με τα δύο αυτά μίγματα έχει τελική τιμή  $59^\circ$ , δηλαδή μία μείωση σχεδόν 30% από την αρχική γωνία. Όμως, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 6.10, υπάρχει μία διαφορά στον χρόνο αντίδρασης στο εξωτερικό αίτιο ανάμεσα στα δύο δείγματα, κάτι που ίσως να συνδέεται με την δυναμική της αναδιοργάνωσης του στρώματος πολυισοπρενίου στο καθένα από αυτά. Με αυτή την μέθοδο, δεν είναι δυνατόν να επιχειρηματολογήσουμε για αυτή την διαφορά, έτσι ελπίζουμε ότι ίσως οι μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X θα δείξουν τον λόγο της διαφορετικής δυναμικής. Επειδή η τελική ομάδα παίζει καθοριστικό ρόλο στην επίδραση της συγκέντρωσης που δίνει κορεσμό της ελεύθερης επιφάνειας, εξετάστηκαν οι ίδιες ακριβώς παράμετροι με πριν και για την άλλη δραστική ομάδα, το zwitterion.

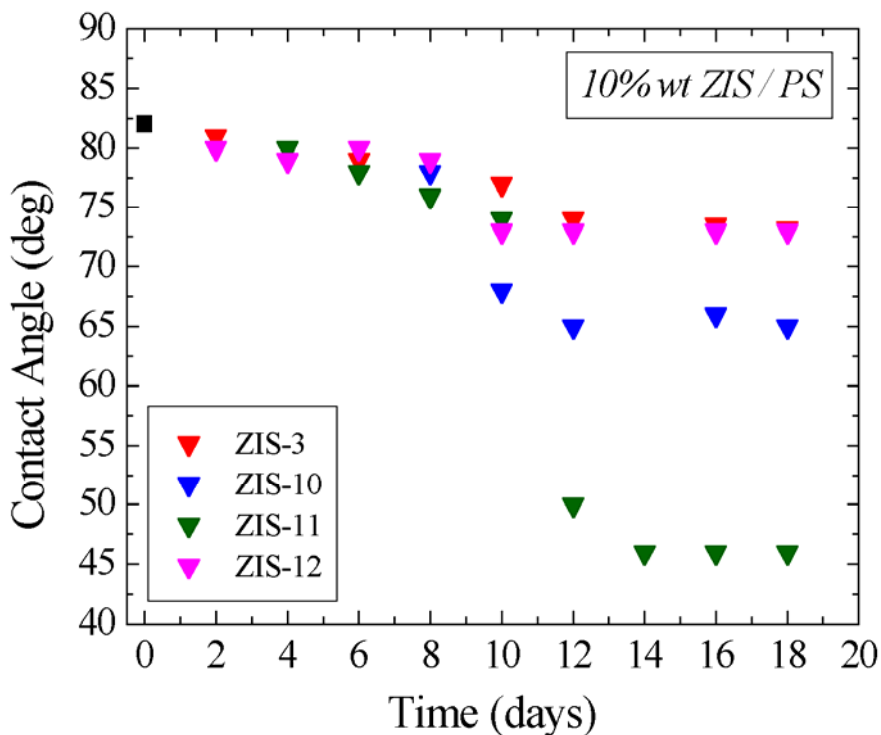


**Διάγραμμα 6.11** Γωνίες επαφής σαν συνάρτηση των ημερών έκθεσης σε περιβάλλον υδρατμών των δειγμάτων για τρεις τιμές της συγκέντρωσης του συμπολυμερούς ZIS-11.

Όπως είχε διαφανεί και από τις μετρήσεις επιφανειακής τάσης, επιβεβαιώθηκε ότι με αυτή την τελική ομάδα, η μικρότερη γωνία επαφής μπορεί να επιτευχθεί από υψηλότερη συγκέντρωση συμπολυμερούς σε σχέση με την αμίνη που εξετάστηκε νωρίτερα. Όσο πιο δραστική είναι η τελική ομάδα της συστάδας του πολυισοπρενίου, τόσο μεγαλύτερη είναι η προτίμησή του για το υπόστρωμα σε σχέση με την ελεύθερη επιφάνεια, αυτό σημαίνει ότι ενδεχομένως πρώτα γέμισε αρκετά η κάτω διεπιφάνεια του υμενίου και μετά η πάνω. Ας σημειωθεί εδώ, ότι η απουσία της τελικής ομάδας στο ισοπρένιο, ακυρώνει αυτή την προτίμηση και δημιουργεί ένα πολύ παρόμοιο διαχωρισμό

και στις δύο διεπιφάνειες. Πριν περάσουμε στην μελέτη της επόμενης παραμέτρου που είναι η σύσταση του συμπολυμερούς, αξίζει να σημειωθεί η πτώση της γωνίας επαφής στο δείγμα με το zwitterion, κατά 45% περίπου από την αρχική τιμή της.

Στο επόμενο διάγραμμα (6.12), για συγκέντρωση 10 %wt του ZIS, παρουσιάζεται η πτώση της γωνίας επαφής, υδατικής σταγόνας με πολυμερικό υπόστρωμα από μίγμα ZIS / PS. Τα τέσσερα δείγματα, έχουν συμπολυμερές με διαφορετική σύσταση ξεκινώντας από μικρή συστάδα PS και καταλήγοντας σε μικρή συστάδα PI.

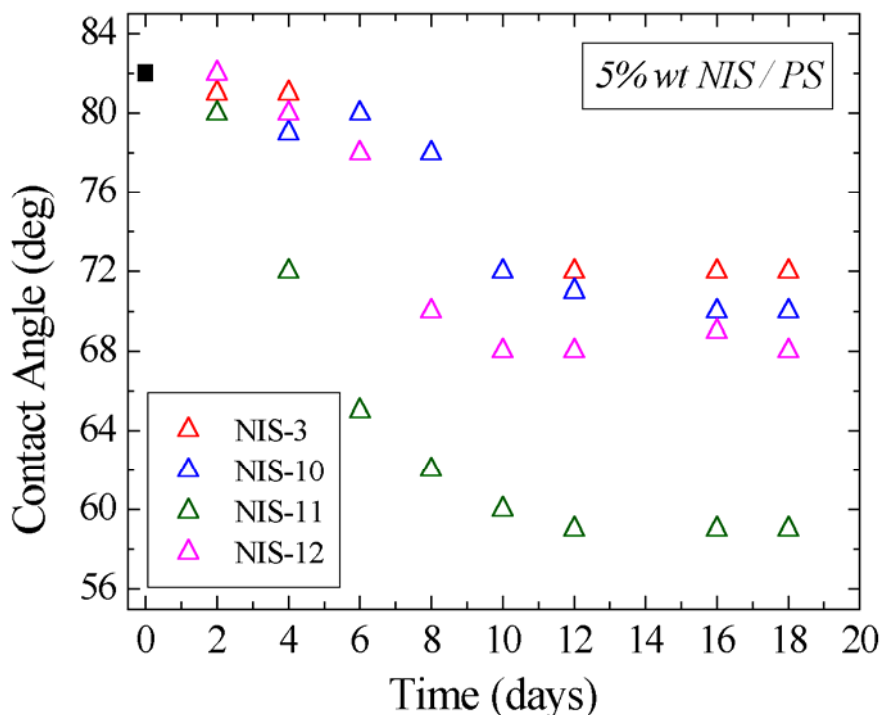


#### Διάγραμμα 6.12

Γωνίες επαφής σαν συνάρτηση των ημερών έκθεσης σε περιβάλλον υδρατμών των δειγμάτων για τέσσερα δείγματα που περιέχουν συμπολυμερή με διαφορετικές συστάσεις. Η συγκέντρωση όλων είναι η ίδια 10 %wt, ενώ η ενεργές ομάδες zwitterion.

Είναι φανερό, ότι η

αποτελεσματικότερη σύσταση είναι αυτή του συμπολυμερούς SI-11, δηλαδή πράγματι η ιδέα να γεμίσει η επιφάνεια με μικρότερες και άρα περισσότερες αλυσίδες PI, οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης ενεργών ομάδων. Πάντως σε αυτή την κατεύθυνση, υπάρχει ένα όριο στο πόσο μικρές συστάδες πολυισοπρενίου πρέπει να έχει το συμπολυμερές. Απόδειξη αυτού του ισχυρισμού, είναι η συμπεριφορά του δείγματος που περιείχε το συμπολυμερές SI-12, όπου παρουσίασε χειρότερη ικανότητα διαβροχής από νερό σε σχέση με το SI-11. Αυτό βεβαίως, θα πρέπει να ελεγχθεί και με τα συμπολυμερή που έχουν για τελική ομάδα στο πολυισοπρένιο, αμίνη, διότι αν εκεί φανεί διαφορετική συμπεριφορά τότε ίσως κάτι άλλο συμβαίνει.



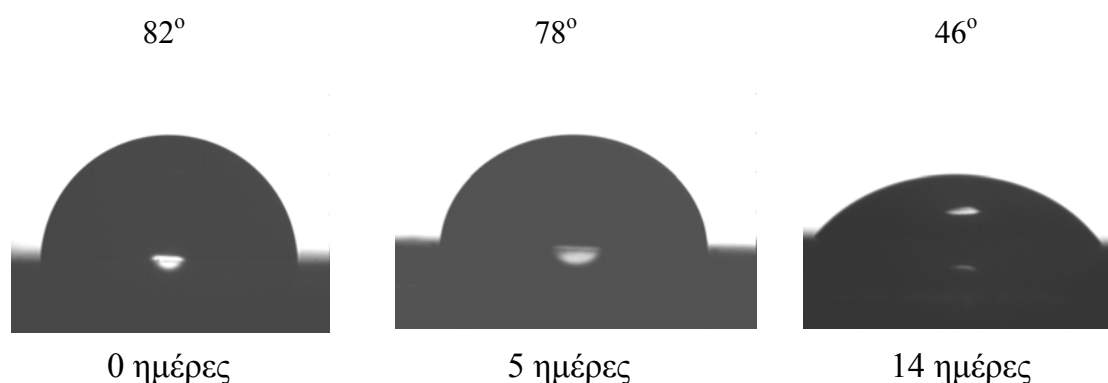
**Διάγραμμα 6.13** Γωνίες επαφής σαν συνάρτηση των ημερών έκθεσης σε περιβάλλον υδρατμών των δειγμάτων για τέσσερα δείγματα που περιέχουν συμπολυμερή με διαφορετικές συστάσεις. Η συγκέντρωση όλων είναι η ίδια 5 %wt, ενώ η ενεργές ομάδες αμίνη.

Όπως στο διάγραμμα 6.9 με την συγκέντρωση 2% των συμπολυμερών, έτσι και τώρα, φαίνεται ότι η σύσταση του SI-11, είναι η αποτελεσματικότερη. Αλλά και κάτι ακόμη, αυτή η σύσταση δείχνει ότι μπορεί να αντέξει και ισχυρές τελικές ομάδες τις οποίες μπορεί να οδηγήσει πολύ καλά μέχρι την επιφάνεια και να δώσει εντυπωσιακά αποτελέσματα. Όσον αφορά την σύσταση του SI-12, όταν δεν έχει ισχυρή τελική ομάδα (NIS-12), παρουσιάζεται καλύτερη από τη συμμετρική (NIS-10), όμως στην αντίθετη περίπτωση δεν μπορεί να κατευθύνει το δίπολο sulfobetaine γι' αυτό και το συμμετρικό ZIS-10, είναι καλύτερο από το ZIS-12.

Επομένως, οι μετρήσεις από όλες τις τεχνικές που παρουσιάστηκαν μέχρι στιγμής, συγκλίνουν στο συμπέρασμα ότι η βέλτιστη σύσταση του συμπολυμερούς, σε κάποιο βαθμό εξαρτάται και από την δραστηριότητα της τελικής ομάδας, όταν στο σύστημα υπάρχει διεπιφάνεια πολυμερούς – ανόργανου υποστρώματος. Παρόλαυτά ως επιλογή, φαίνεται να είναι καλύτερη η χρησιμοποίηση δραστικότερων ομάδων, ακόμη κι αν αυτό σημαίνει την χρησιμοποίηση συμπολυμερών που διαθέτουν μεγαλύτερη συστάδα του συστατικού που θα δώσει τον απαραίτητο επιφανειακό εμπλουτισμό.

Με την παρούσα μελέτη, αναπτύχθηκαν πολυμερικά υλικά τα οποία με την αλλαγή του εξωτερικού περιβάλλοντος, τροποποίησαν κάποια επιφανειακή τους ιδιότητα που είχε επιλεγεί. Πιο συγκεκριμένα, εκθέτοντας τα δείγματα σε περιβάλλον υδρατμών, έγινε κατορθωτό σε κάποια από αυτά, η επιφάνειά τους να μετατραπεί από υδρόφοβη σε υδρόφιλη. Η μέγιστη δε διαφοροποίηση που προέκυψε ήταν αρκετά εντυπωσιακή, όμως το χρονικό διάστημα που ήταν απαραίτητο για αυτή την μεταβολή, είναι αρκετά μακρύ, περίπου 14 ημέρες. Βεβαίως, εάν δεν είχε επιλεγεί η έκθεση σε ήπιο περιβάλλον υδρατμών χαμηλής θερμοκρασίας, όπως περιγράφηκε νωρίτερα, αλλά γινόταν εμβαπτισμός των δειγμάτων σε απεσταγμένο νερό ή τοποθέτησή τους σε ροή υδρατμών από νερό που βράζει, τότε ίσως να είχαμε βραχύτερα αποτελέσματα. Σημειώνεται ότι και οι δύο αυτοί τρόποι είναι απόλυτα αποδεκτοί και χρησιμοποιούνται στην διεθνή πρακτική. Η δική μας επιλογή συνδέεται με την προστασία των δειγμάτων και την προσπάθεια καλύτερης προσομοίωσης των φυσικών συνθηκών.

Ένα υλικό σαν αυτό που αναφέρθηκε νωρίτερα, το οποίο άλλαξε μία επιφανειακή του ιδιότητα όταν δεχόταν ένα συγκεκριμένο εξωτερικό ερέθισμα, θεωρείται ότι διαθέτει «έξυπνες» επιφάνειες. Το ερώτημα όμως είναι, ποιος είναι ο «βαθμός ευφυΐας» τους. Σαν τέτοιος, μπορεί να παρουσιαστεί ο χρόνος που κάνει η επιφάνεια να αντιδράσει πλήρως στο εξωτερικό ερέθισμα. Από τα μίγματα που μελετήθηκαν, αυτό που έδωσε την καλύτερη ικανότητα διαβροχής σε νερό, απαίτησε χρόνο περίπου 14 ημερών. Όσον αφορά γενικότερα τους χρόνους αντίδρασης, η αμίνη φαίνεται να είναι πιο γρήγορη, το sulfozwitterion όμως είναι πιο αποτελεσματικό.

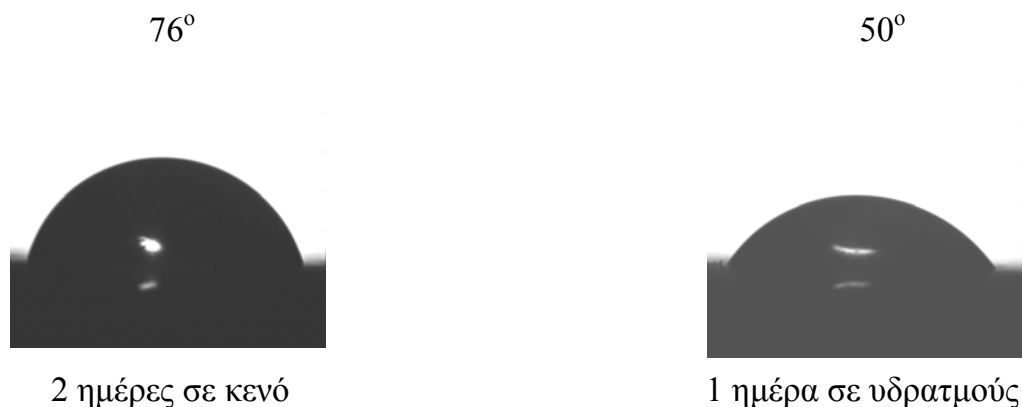


**Σχήμα 6.6** Φωτογραφίες καθήμενων υδατικών σταγόνων σε δείγματα που αποτελούνται από 10% wt ZIS / PS, με χρόνο έκθεσης σε υδρατμο0,5 και 14 ημέρες.

Στο σχήμα 6.6, εμφανίζονται οι φωτογραφίες των σταγόνων νερού, πάνω στο πολυμερικό φιλμ που αποτελείται από μίγμα 10% wt ZIS / PS, πριν την τοποθέτησή του σε περιβάλλον υδρατμών, 5 ημέρες μετά και 14 ημέρες μετά, η αλλαγή είναι εμφανής με γυμνό μάτι.

Κάτι ακόμη που θα έπρεπε να χαρακτηρίζει μία έξυπνη επιφάνεια, είναι η ικανότητα επαναφοράς στην προηγούμενη κατάσταση, όταν παύσει το εξωτερικό ερέθισμα. Ο έλεγχος αυτής της συμπεριφοράς, έγινε με την τοποθέτηση των δειγμάτων στο κελί, στις ίδιες συνθήκες με πριν, χωρίς την

παρουσία νερού αυτή την φορά. Οι μετρήσεις αυτές καθώς και τα αποτελέσματά τους, εμφανίζονται στο σχήμα 6.7



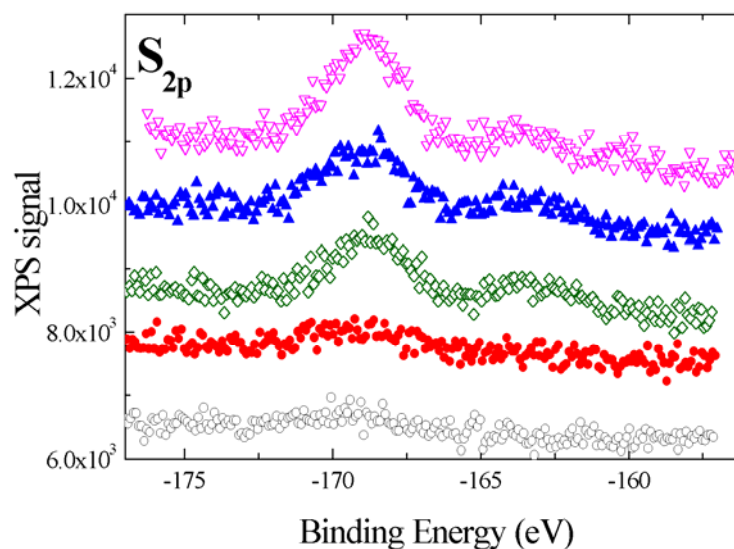
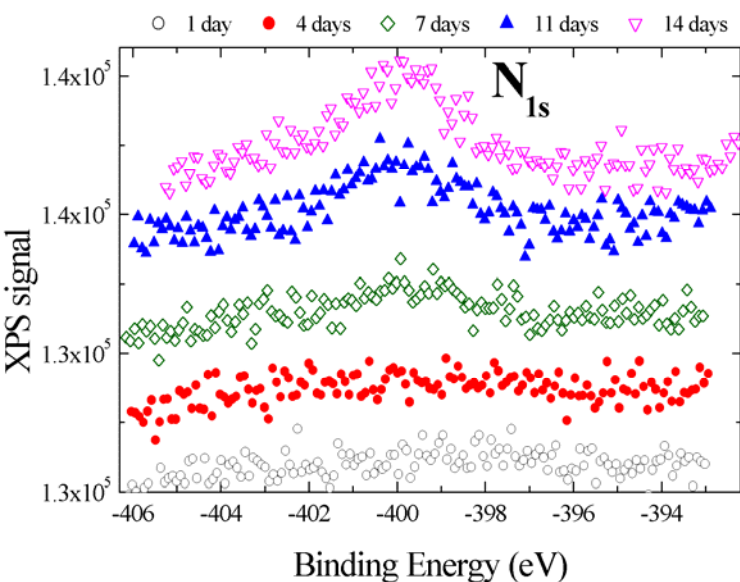
**Σχήμα 6.7** Φωτογραφίες καθήμενων υδατικών σταγόνων σε δείγματα που αποτελούνται από 10% wt ZIS / PS. Για να ελεγχθεί η αντιστρεπτότητα του φαινομένου το δείγμα εισήλθε σε κενό για δύο ημέρες και μετά εκ νέου σε περιβάλλον υδρατμών για μία ημέρα και έδωσαν αυτές τις σταγόνες.

Μετά από δύο ημέρες υπό κενό, απέκτησε και πάλι μία αρκετά υδρόφοβη επιφάνεια (γωνία επαφής  $\theta=76^\circ$ ). Αυτό σημαίνει ότι πράγματι αντιδρά εκ νέου και μάλιστα πάρα πολύ γρηγορότερα από πριν, στο νέο εξωτερικό αίτιο. Η ίδια αντίδραση, αντίστροφα αυτή την φορά, παρατηρήθηκε όταν το φιλμ ξαναμπήκε σε περιβάλλον υδρατμών μεταβάλλοντας και πάλι την επιφάνειά του σε υδρόφιλη ( $\theta=50^\circ$ ), μέσα σε 24 ώρες αυτή την φορά. Αυτή η αλλαγή συνεχίστηκε κι άλλες φορές, όταν άλλαζε το περιβάλλον του δείγματος.

Έχοντας πια ολοκληρωμένη την εικόνα, αποδεικνύεται ότι το μίγμα αυτό, έχει πραγματικά έξυπνες επιφάνειες. Αντιδρά κάθε φορά που αλλάζει το περιβάλλον και μάλιστα πάρα πολύ γρήγορα, αν εξαιρεθεί η πρώτη φορά. Εάν θεωρήσει κανείς τον πρώτο αυτό κύκλο ως διαδικασία εκπαίδευσης της επιφάνειας, τότε η επιφάνεια μετά την εκπαίδευσή της αποκτά υψηλό επίπεδο εφυσίας. Άρα ίσως ο χαρακτηριστικός χρόνος που νωρίτερα γράφηκε ότι είναι 14 ημέρες, θα πρέπει να αναθεωρηθεί.

Τελειώνοντας την παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων θα αναφερθούμε στις μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X, που αποδεικνύουν την ορθότητα του σεναρίου της αναδιοργάνωσης του επιφανειακού στρώματος του ισοπρενίου στα φιλμ. Ενδεικτικά, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα που αφορούν το σύστημα 10% wt ZIS / PS το οποίο άλλωστε παρουσιάζει και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Η τελική ενεργή ομάδα του συμπολυμερούς που περιέχεται σε αυτό το σύστημα, περιέχει θείο και άζωτο, δύο στοιχεία τα οποία είναι δυνατόν να ανιχνευτούν με την μέθοδο XPS. Βεβαίως θα πρέπει να τονιστεί ιδιαίτερος το μικρό ποσοστό ύπαρξης αυτών των στοιχείων αφού αποτελούν συστατικό μόνο της

τελευταίας δομικής μονάδας κάθε αλυσίδας, έτσι η αναλογία τους με τον άνθρακα για παράδειγμα είναι εξαιρετικά μικρή. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα σήματα της διάταξης του XPS που αφορούν τις κορυφές που αντιστοιχούν<sup>18</sup> στα 1s ηλεκτρόνια του αζώτου και τα 2p του θείου για 1,4,7,11,14 και 25 ημέρες έκθεσης σε υδρατμούς.



**Διάγραμμα 6.14** Φάσματα XPS από σύστημα 10% wt ZIS / PS. Στο (α) παρουσιάζεται η κορυφή που αντιστοιχεί στα ηλεκτρόνια 1s του αζώτου, ενώ στο (β) αυτή των 2p του θείου για 1(○), 4(●), 7(◇), 11(▲) και 14(▽) ημέρες έκθεσης σε υδρατμούς.

Η ταυτοποίηση των κορυφών έγινε από αναλυτικούς πίνακες δεδομένων. Όπως ήταν φυσικό τις πρώτες μέρες έκθεσης του δείγματος σε υδρατμούς όπου οι ενεργές ομάδες ήταν ομογενώς καταναμημένες σε όλο το επιφανειακό στρώμα δεν μπορούσαν να ανιχνευτούν, εξ' αιτίας της μικρής τους συγκέντρωσης. Με την έκθεση σε υδρατμούς και την αναδιοργάνωση των αλυσίδων, καθώς οι τελικές ομάδες άρχισαν να πηγαίνουν προς την ελεύθερη επιφάνεια του δείγματος η συγκέντρωσή τους κοντά σε αυτή, πράγμα που ισχυροποιεί το μετρούμενο σήμα, αυξήθηκε αισθητά κι έτσι άρχισαν να εμφανίζονται οι

χαρακτηριστικές κορυφές. Η όλο και μεγαλύτερη πύκνωση των ενεργών ομάδων κοντά στην επιφάνεια έδωσε και την ολοένα αυξανόμενη ένταση των παρατηρούμενων κορυφών του φάσματος. Οι δύο κορυφές είναι ήδη κανονικοποιημένες ως προς τον άνθρακα με βάση την σχέση 2.27 της παραγράφου 2.4.2. Η ύπαρξη δίδυμης κορυφής στο θείο, άξαφνα μετά από αρκετές ημέρες σε περιβάλλον υδρατμών δεν συνδέεται με τις τελικές ομάδες των αλυσίδων, αλλά πιθανολογείται στην προσρόφηση του στοιχείου από την ατμόσφαιρα.

## **6.4 Συμπεράσματα**

Η ανάπτυξη υλικών νέας τεχνολογίας με βελτιωμένες επιφανειακές ιδιότητες είναι ένα πολύ μοντέρνο πρόβλημα στον τομέα της έρευνας των υλικών. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα της



προσπάθειας βελτιστοποίησης ενός υλικό που κάποια επιφανειακή ιδιότητά του τροποποιείται ανάλογα με την ύπαρξη ή μη συγκεκριμένων εξωτερικών συνθηκών.

Υποκύπτοντας στην αξίωση της χρήσης όσο το δυνατόν φθηνότερων υλικών, επιλέχθηκε ο δρόμος της τροποποίησης του υλικού με κατάλληλα πρόσθετα. Τα πρόσθετα αυτά ήταν συμπολυμερή με τελικές ενεργές ομάδες οι οποίες σχετίζονται με την ιδιότητα που θέλουμε να προσδώσουμε στο υλικό. Το πρώτο πρόβλημα που έχει να αντιμετωπίσει κανείς είναι η μετανάστευση των ομάδων κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια. Έτσι πρέπει να προσδέσει τις ενεργές ομάδες σε μία συστάδα που έχει μικρότερη επιφανειακή ενέργεια από την άλλη συστάδα που θα είναι ταυτόσημη με το υλικό της μήτρας. Το δεύτερο πρόβλημα είναι η μεγιστοποίηση του αριθμού των ενεργών ομάδων κοντά στην επιφάνεια κάτι που συνδέεται με την συγκέντρωση και την σύσταση του συμπολυμερούς. Όσον αφορά την συγκέντρωση, βρέθηκε ότι η τιμή που δίνει κορεσμό της επιφάνειας συνδέεται τόσο με τα μοριακά χαρακτηριστικά του συμπολυμερούς όσο και με την πολικότητα των τελικών ομάδων. Η μελέτη για την καταλληλότερη σύσταση έδωσε ότι υπάρχει ένα κρίσιμο μέγεθος της συστάδας που διαχωρίζεται στην επιφάνεια, το οποία δίνει τον βέλτιστο εμπλουτισμό. Στην προσπάθεια για την μέγιστη δυνατή αλλαγή στην τιμή της ιδιότητας που τροποποιείται, μαζί με όλους τους παραπάνω παράγοντες σημαντικό ρόλο παίζει, όπως ήταν αναμενόμενο η βαθμός ενεργότητας της τελικής ομάδας.

Σε ότι αφορά τέλος την συντόμευση του χρόνου αντίδρασης του συστήματος στο εξωτερικό ερέθισμα, αυτή μπορεί να γίνει με την «εκπαίδευσή» του, δηλαδή να περαστεί από μία κυκλική διαδικασία εναλλαγής του εξωτερικού αιτίου, έτσι ώστε οι διαμορφώσεις των αλυσίδων του επιφανειακού στρώματος να ξεφύγουν από την ομογενή κατάσταση διασκορπισμού των ενεργών ομάδων.

## 6.5 Αναφορές και Σημειώσεις

1. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, **1982**, Marcel Dekker, New York.
2. A. J. Kinloch, *Adhesion and Adhesives*, **1987**, Chapman and Hall.
3. T. Young, *Trans. Roy. Soc.*, **1805**, 95, 65.

4. J. T Koberstein, *In Polymer Interphase and Properties, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, **1987**, v8, 2<sup>nd</sup> ed. J. Wiley & Sons, New York.
5. S. H. Anastasiadis, J. K. Chen, J. T Koberstein, A. F. Siegel, J. E. Sohn, J. A. Emerson, *J. Colloid Interface Sci.*, **1987**, 199, 55.
6. H. W. Fox, W. A. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.*, **1950**, 5, 514.
7. H. W. Fox, W. A. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.*, **1952**, 5, 109.
8. H. W. Fox, W. A. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.*, **1952**, 7, 428.
9. W. A. Zisman, *In Advances in Chemistry Series*, **1964**, 43, p 1, ed. R. F. Gould (ACS).
10. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *Solubility of Non-electrolytes*, **1950**, Reihold.
11. R. J. Good, L. A. Girifalco, *J. Phys. Chem.*, **1957**, 61, 904.
12. R. J. Good, L. A. Girifalco, *J. Phys. Chem.*, **1960**, 64, 561.
13. A. Dupre, *Theorie Mecanique de la Chaleur*, **1869**, Paris.
14. S. Wu, *J. Polym. Sci.*, **1971**, C34, 19.
15. F. M. Fowkes, M. A. Mostafa, *IEC Prod. Res. Dev.* **1978**, 17, 3.
16. C. J. Van Oss, R. J. Good, M. K. Chaudury, *Langmuir*, **1988**, 4, 884.
17. C. Jalbert, J. T. Koberstein, A. Hariharan, S. K. Kumar, *Macromolecules*, **1997**, 30, 15, 4481.
18. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, *Handbook of XPS*, **1979**, Perkin-Elmer Corp., USA.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

## Εν κατακλείδι

### *7.1 Σύνοψη συμπερασμάτων*

Το πρόβλημα της συμβατοποίησης μη αναμίξιμων πολυμερών είναι μία από τις σημαντικότερες δυσκολίες, που έχει να αντιμετωπίσει κανείς στην βιομηχανία πλαστικών. Συνήθως, τα καινούρια πολυμερικά υλικά που δημιουργούνται, προκύπτουν από την ανάμιξη ήδη γνωστών πολυμερών ευρείας παραγωγής, με κάποιες τροποποιήσεις. Έτσι εάν για το νέο υλικό με τις βελτιωμένες ιδιότητες, χρειάζεται η ανάμιξη μη συμβατών συστατικών, τότε είναι προφανής η σημασία της μελέτης για την υπερπήδηση αυτού του προβλήματος.

Μελετήθηκε λοιπόν η μείωση της διεπιφανειακής τάσης που προκαλείται σε μίγμα μη αναμίξιμων ομοπολυμερών, από την παρουσία συμπολυμερούς που χρησιμοποιείται σαν συμβατοποιητής. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η εξάρτηση της πτώσης της διεπιφανειακής τάσης, από τα

χαρακτηριστικά ενός συμπολυμερούς, δηλαδή την συγκέντρωσή του, το μοριακό του βάρος, την σύσταση και την μακρομοριακή αρχιτεκτονική του.<sup>1,2</sup>

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι ο λεγόμενος «χρυσός κανόνας» της συμβατοποίησης που έλεγε ότι όσο μεγαλύτερα μακρομόρια χρησιμοποιήσει κανείς, τόσο καλύτερα αποτελέσματα θα έχει, αποδεικνύεται ότι είναι η μισή αλήθεια. Η σωστή δήλωση θα ήταν:

*«όσο μεγαλύτερα μακρομόρια χρησιμοποιήσει κανείς, τόσο μεγαλύτερη πτώση στην διεπιφανειακή τάση θα προκαλέσει, αρκεί να μην περάσει στην περιοχή όπου τα συμπολυμερή σχηματίζουν μικύλια».*

Πέραν λοιπόν της δραστικότητας των συμπολυμερών στην διεπιφάνεια, μείζονος σημασίας είναι η αποφυγή της δημιουργίας μικυλίων. Αυτό για τα γραμμικά συμμετρικά συμπολυμερή σημαίνει ότι υπάρχει περιορισμός όσον αφορά το μέγεθος τους. Για διαφορετικές συστάσεις ή πιο περίπλοκη αρχιτεκτονική πέραν του μεγέθους παίζει ρόλο με ποιο συστατικό αρχικά αναμίχθηκε το συμπολυμερές. Κι αυτό διότι λόγω ασυμμετρίας, μπορεί στο ένα ομοπολυμερές να είναι ομογενώς διασκορπισμένο και άρα πολύ ευκολότερα να φτάσει στην διεπιφάνεια, ενώ στο άλλο να σχηματίζει μικύλια κι έτσι λιγότερες αλυσίδες να είναι διαθέσιμες για την διεπιφάνεια. Η περίπτωση της μετανάστευσης ολοκλήρου του μικυλίου στην διεπιφάνεια είναι μεν εφικτή, αλλά μάλλον ο πολύ μεγάλος χρόνος που χρειάζεται, την κάνει ήσσοнос σημασίας στο τελικό αποτέλεσμα.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων διεπιφανειακής τάσης σε μίγματα μη αναμίξιμων ομοπολυμερών παρουσία γραμμικών συμμετρικών δισυσταδικών συμπολυμερών, ακολουθούν μία μη μονότονη συμπεριφορά καθώς αυξάνεται ο βαθμός πολυμερισμού  $N$  του συμπολυμερούς. Όμοια συμπεριφορά παρουσιάζεται και σαν συνάρτηση της σύστασής του, ενώ εάν τοποθετηθεί στην μία ή την άλλη φάση η συμβατοποίηση που πετυχαίνεται είναι αρκετά διαφορετική. Με την χρήση πιο περίπλοκων συμπολυμερών όπως είναι τα τρισυσταδικά ή τα εμβολιασμένα, μπορεί κανείς να επιτύχει ακόμη καλύτερα αποτελέσματα, λόγω της αυξημένης διεπιφανειακής δραστικότητας αυτών των μακρομορίων. Τέλος όσον αφορά την τιμή της παραμέτρου του συμπολυμερούς, για την οποία η διεπιφανειακή τάση παρουσιάζει ελάχιστο, εξαρτάται και από το πόσο ισχυρός είναι ο όρος που επιβάλλει τον διεπιφανειακό διαχωρισμό του συμπολυμερούς. Έτσι ενδέχεται να είναι διαφορετική η τιμή της παραμέτρου που δίνει ελάχιστο στην διεπιφανειακή τάση ομοπολυμερούς / ομοπολυμερούς και διαφορετική σε αυτή ομοπολυμερούς / αέρα.

Η σύνδεση της συμπεριφοράς της διεπιφανειακής τάσης με την ύπαρξη μικυλίων στο μίγμα, επαληθεύεται από την θεωρητική μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας στην περίπτωση των γραμμικών συμμετρικών συμπολυμερών. Σε διαφορετικές συστάσεις ή άλλες αρχιτεκτονικές αν και η σύνδεση είναι φανερή, δεν έγινε προσπάθεια περιγραφής της ισορροπίας, αφού το πρόβλημα λόγω των παραμέτρων, γίνεται τόσο περίπλοκο που ξεφεύγει από

τον σκοπό αυτής της μελέτης. Η ύπαρξη μικυλίων επαληθεύτηκε και πειραματικά, με μετρήσεις σκέδασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες.

Τέλος, ο παραδοσιακός τρόπος προσδιορισμού του CMC σε μίγματα ομοπολυμερών / συμπολυμερούς, ενδέχεται να μην είναι τόσο ακριβής, αφού εμφανίζεται ο κορεσμός της διεπιφάνειας, να έχει τα ίδια συμπτώματα με την δημιουργία μικυλίων, στην διεπιφανειακή τάση. Έτσι για να βρεθεί το ακριβές σημείο της κρίσιμης συγκέντρωσης ύπαρξης μικυλίων, θα πρέπει με πολύ πιο προσεκτικό τρόπο να διαχωριστούν οι δύο διαδικασίες.

Στην μελέτη της σχέσης ανάμεσα στο διεπιφανειακό πλάτος των μικροπεριοχών ενός δισυσταδικού με ένα τρισυσταδικό συμπολυμερές,<sup>3</sup> ο προσανατολισμός της φυλλώδους δομής παράλληλα στην ελεύθερη επιφάνεια, επιτρέπει την εύρεση των πλατών αυτών με ακρίβεια μικρότερη των 5 Å. Η διαφορά στα δύο πλάτη αγγίζει το 38% (στενότερη στο τρισυσταδικό). Η διαφορά αυτή θεωρητικά δεν μπορεί να προβλεφθεί από την διαφορά στο μοριακό βάρος των δύο συμπολυμερών, αλλά πιθανολογείται ότι σχετίζεται με την επίδραση των διαμορφώσεων γέφυρας στην μορφολογία των τρισυσταδικών συμπολυμερών. Η παρουσία αυτών των διαμορφώσεων, θα μπορούσε να επηρεάσει την ελαστική ενέργεια<sup>48</sup> η οποία τροποποιεί τις θερμικές διακυμάνσεις του συστήματος. Σε μία πλήρη θεωρία για τρισυσταδικά συμπολυμερή, θα πρέπει επίσης να συμπεριληφθεί η επίδραση του διπλασιασμού των σημείων σύνδεσης των συμπολυμερών στην περιοχή των διεπιφανειών, κάτι που θα επηρέαζε τόσο το εγγενές διεπιφανειακό πλάτος για εντροπικούς λόγους, όσο και τις διεπιφανειακές διακυμάνσεις εξ' αιτίας του τεντώματος των αλυσίδων.

Στην συνέχεια το επόμενο πρόβλημα που εξετάστηκε<sup>4</sup> ήταν εάν σε τήγματα ομοπολυμερών (A) με συμπολυμερή (A-B), όπου η συστάδα B έχει την ιδιότητα να διαχωρίζεται στην διεπιφάνεια πολυμερούς – στερεού υποστρώματος, οι διαμορφώσεις των συστάδων A μέσα στην πολυμερική μήτρα καθορίζονται από την επιφανειακή πυκνότητα προσκόλλησης των συστάδων B. Τα πειράματα ανάκλασης νετρονίων έδειξαν ότι μεταβάλλοντας το μήκος της συστάδας B ξεκινώντας από μικρά N (βαθμός πολυμερισμού) και καταλήγοντας σε μεγάλα, οι σταθερού μήκους συστάδες A που προσροφούνται στην πολυμερική μήτρα αλλάζουν διαμορφώσεις περνώντας με συνεχή τρόπο από την 'brush' περιοχή στην 'mushroom'. Ποιοτικά το ίδιο αποτέλεσμα προέκυψε και με θεωρητικούς υπολογισμούς που στηρίχθηκαν στην αυτοσυνεπή μέθοδο μέσου πεδίου σε μοντέλο πλέγματος (SCF). Όσον αφορά τις προσκολλημένες στο υπόστρωμα συστάδες του συμπολυμερούς, οι διαμορφώσεις που ακολουθούν ομοιάζουν περισσότερο με εκείνες φυσικά προσροφημένων αλυσίδων, παρά με 'pancake' όπως πιστεύεται ότι υπάρχουν σε αντίστοιχα πολυμερικά συστήματα με την παρουσία εκλεκτικά κακού διαλύτη.

Η ανάπτυξη υλικών νέας τεχνολογίας με βελτιωμένες επιφανειακές ιδιότητες είναι ένα πολύ μοντέρνο πρόβλημα στον τομέα της έρευνας των υλικών. Παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα<sup>5</sup> της προσπάθειας βελτιστοποίησης ενός υλικό που κάποια επιφανειακή ιδιότητά του τροποποιείται ανάλογα με την ύπαρξη ή μη συγκεκριμένων εξωτερικών συνθηκών.

Υποκύπτοντας στην αξίωση της χρήσης όσο το δυνατόν φθηνότερων υλικών, επιλέχθηκε ο δρόμος της τροποποίησης του υλικού με κατάλληλα πρόσθετα. Τα πρόσθετα αυτά ήταν κάποια συμπολυμερή με τελικές ενεργές ομάδες οι οποίες σχετίζονται με την ιδιότητα που θέλουμε να προσδώσουμε στο υλικό. Το πρώτο πρόβλημα που έχει να αντιμετωπίσει κανείς είναι η μετανάστευση των ομάδων κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια. Έτσι πρέπει να προσδέσει τις ενεργές ομάδες σε μία συστάδα που έχει μικρότερη επιφανειακή ενέργεια από την άλλη συστάδα που θα είναι ταυτόσημη με το υλικό της μήτρας. Το δεύτερο πρόβλημα είναι η μεγιστοποίηση του αριθμού των ενεργών ομάδων κοντά στην επιφάνεια κάτι που συνδέεται με την συγκέντρωση και την σύσταση του συμπολυμερούς. Όσον αφορά την συγκέντρωση, βρέθηκε ότι η τιμή που δίνει κορεσμό της επιφάνειας συνδέεται τόσο με τα μοριακά χαρακτηριστικά του συμπολυμερούς όσο και με την πολικότητα των τελικών ομάδων. Η μελέτη για την καταλληλότερη σύσταση έδωσε ότι υπάρχει ένα κρίσιμο μέγεθος της συστάδας που διαχωρίζεται στην επιφάνεια, το οποία δίνει τον βέλτιστο εμπλουτισμό. Στην προσπάθεια για την μέγιστη δυνατή αλλαγή στην τιμή της ιδιότητας που τροποποιείται, μαζί με όλους τους παραπάνω παράγοντες σημαντικό ρόλο παίζει, όπως ήταν αναμενόμενο η βαθμός ενεργότητας της τελικής ομάδας.

Σε ότι αφορά τέλος την συντόμευση του χρόνου αντίδρασης του συστήματος στο εξωτερικό ερέθισμα, αυτή μπορεί να γίνει με την «εκπαίδευση» του, δηλαδή να περαστεί από μία κυκλική διαδικασία εναλλαγής του εξωτερικού αιτίου, έτσι ώστε οι διαμορφώσεις των αλυσίδων του επιφανειακού στρώματος να ξεφύγουν από την ομογενή κατάσταση διασκορπισμού των ενεργών ομάδων.

## **7.2 *Επέκταση της μελέτης και Νέα ερωτήματα***

Κάθε μελέτη στα πλαίσια μίας διδακτορικής διατριβής είναι αδύνατον να καλύψει με κάθε λεπτομέρεια όλες τις παραμέτρους των προβλημάτων που έλυσε ή να μην αφήσει κάποια νέα ερωτήματα αναπάντητα. Άλλωστε ίσως η αξία μιας ερευνητικής μελέτης κρίνεται και από τα νέα ερωτήματα που θέτει ή τους νέους δρόμους που ανοίγει. Όσον αφορά την μελέτη της δυνατότητας τροποποίησης επιφανειών και διεπιφανειών συνεχίζεται λόγω της μεγάλης σημασίας της, έτσι κι αλλιώς ήταν αδύνατο να καλυφθούν όλες οι περιπτώσεις στην παρούσα εργασία. Βεβαίως με βάση την μελέτη που έγινε και την προγενέστερη γνώση πάνω σε αυτό το θέμα, με κατάλληλους συνδυασμούς σκέψεων είναι φανερή η κατεύθυνση που οδηγούνται κάποιες περιπτώσεις.

Για την τροποποίηση διεπιφανειών μεταξύ ομοπολυμερών με συμπολυμερή δείξαμε ότι η παρουσία μικυλίων σκιάζει την μελέτη της επίδρασης του μοριακού βάρους ή της αρχιτεκτονικής. Έτσι θα μπορούσε κανείς είτε σε πιο σύνθετες αρχιτεκτονικές, είτε ακόμη καλύτερα να χρησιμοποιήσει ως πρόσθετα ενεργά *in situ* μακρομόρια  $Ax$  και  $yB$ , τα οποία αντιδρούν ακριβώς πάνω στην διεπιφάνεια και δίνουν συμπολυμερή  $AB$ .

Για την εύρεση του πλάτους διεπιφάνειας ανάμεσα στις διαφορετικές στοιβάδες που δημιουργούνται σε καταστάσεις τάξης συσταδικών συμπολυμερών αυτό που θα ήταν απαραίτητο είναι η ύπαρξη θεωριών που θα λαμβάνουν υπ' όψιν τις λεπτομέρειες κάθε διαφορετικής αρχιτεκτονικής των πολυμερών. Σε ότι αφορά τα πειραματικά αποτελέσματα, θα ήταν ενδιαφέρουσα η ύπαρξη μετρήσεων σε άλλες αρχιτεκτονικές.

Στην μελέτη προβλημάτων της διεπιφάνειας πολυμερούς – στερεής επιφάνειας σαν κι αυτό του πέμπτου κεφαλαίου, θα ήταν καλό εάν εξεταζόταν και πειραματικά με μεγαλύτερη λεπτομέρεια το είδος των διαμορφώσεων που ακολουθούν οι συστάδες των προσροφημένων στο στερεό συμπολυμερούς. Αυτό μπορεί να γίνει με πειράματα ανάκλασης νετρονίων στο σύστημα PSD-PV2P / PSD. Επίσης η μελέτη των διαμορφώσεων των προσροφημένων αλυσίδων θα μπορούσε να μελετηθεί αλλάζοντας ανεξάρτητα μεταξύ τους την επιφανειακή πυκνότητα  $\sigma$  και τον βαθμό πολυμερισμού  $N$ . Τέλος, σημαντική είναι η πειραματική διερεύνηση συστημάτων με  $\chi_{\text{tail-matrix}}$  τέτοιο ώστε οι διαμορφώσεις να διαφοροποιούνται επειδή οι συστάδες του 'tail' θέλουν την ομοπολυμερική μήτρα (wet-dry brush regime).

Όσον αφορά το μέλλον της μελέτης των «έξυπνων» επιφανειών θα ήταν εξαιρετικά ευτυχές εάν μπορούσαμε να μειώσουμε ακόμη περισσότερο την γωνία επαφής φτάνοντας όσο το δυνατόν πλησιέστερα στις  $20^\circ$ , χρησιμοποιώντας άλλη αρχιτεκτονική στο συμπολυμερές ή άλλο είδος συμπολυμερούς που να έχει μόνο ελαφρά μικρότερη επιφανειακή τάση από την μήτρα, είτε ακόμη και χρησιμοποιώντας άλλη ενεργή τελική ομάδα. Βεβαίως ίσως σημαντικό θα ήταν να δοκιμάσει κανείς την χρήση πολυμερικής μήτρας που δεν είναι υαλώδους μορφής αλλά ελαστικής, κάτι που πιθανότατα θα βελτιώνει την κινητική του συμπολυμερούς.

### 7.3 Αναφορές και Σημειώσεις

1. H. Retsos, I. Margiolaki, A. Messaritaki, S. H. Anastasiadis, *Macromolecules*, **2000**, (submitted).
2. H. Retsos, S. H. Anastasiadis, S. Pispas, N. Hadjichristidis, **2001**, (in preparation).
3. S. H. Anastasiadis, H. Retsos, C. Toprakcioglu, A. Menelle, G. Hadziioannou, *Macromolecules*, **1998**, 31, 6600.
4. H. Retsos, A. Terzis, S. H. Anastasiadis, D. Anastasopoulos, C. Toprakcioglu, D. N Theodorou, G. Smith, A. Menelle, G. Hadziioannou, Y. Gallot, **2001**, (in preparation).
5. H. Retsos, S. H. Anastasiadis, S. Pispas, N. Hadjichristidis, S. Neophytides, **2001**, (in preparation).



