

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



Ε.Π.Ε.Α.Ε.Κ.
Εφαρμοσμένη Μοριακή Φασματοσκοπία

Μεταπτυχιακή Εργασία

Μελέτη της θερμοδυναμικής και της φασικής συμπεριφοράς αιωρημάτων φυλλόμορφων οργανοπυριτικών νανοσωματιδίων

Ανυφαντάκης Εμμανουήλ

Νοέμβριος 2007

Επιβλέποντες Καθηγητές

Φυτάς Γεώργιος (Καθηγητής Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών)

Βλασσόπουλος Δημήτριος (Καθηγητής Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών)

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Φαράντιος Σταύρος (Καθηγητής Τμήματος Χημείας)

Ρίζος Απόστολος (Καθηγητής Τμήματος Χημείας)

Φυτάς Γεώργιος (Καθηγητής Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών)

Abstract

The phase behavior of a new system of layered organosilica nanoparticles suspended in organic solvents is presented in this work. In the first part of this study, the molecular characterization of the colloidal nanoparticles (LOS) suspended in toluene (good solvent) was carried out. The techniques that have been used were light scattering and x-ray small angle scattering. More specifically, the molecular weight of the particles, their hydrodynamic radius and the second Virial coefficient, A_2 (which shows the quality of the solvent), were computed.

In the second part of this work, the dynamics of the nanoparticles dispersed in toluene were studied, at concentrations from the dilute to the non-dilute regime and at temperatures between 15– 45 °C. The experimental techniques that were used were light scattering and rheology. Additionally, in combination with turbidity measurements, the phase diagram of the system was constructed. Gelation was found to occur at intermediate concentrations ($c \geq 28.4$ % wt), and at temperatures higher than the critical point for phase separation.

In the third part, the dynamics and the phase behavior of the nanoparticle suspensions in decane were studied. The phase diagram of the system was determined conducting turbidity measurements. On top of that, using scattering and rheological techniques, it was found that for concentrations $c > 11$ % wt and for temperatures below the critical point, the macroscopic phase separation is interrupted by a mechanism of dynamical arrest. The system finally is dynamically frozen due to the gelation that takes place. The experimental findings show the sensitivity of the stability and the phase behavior of these colloidal suspensions to the dispersion medium. Additionally, these suspensions provide the possibility to manipulate the thermodynamic interactions and the gelation transition in order to design new dispersions with desirable features.

Περιεχόμενα

Περίληψη

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

- 1.1 Κολλοειδείς διασπορές
- 1.2 Καταστάσεις παγιδευμένης δυναμικής
- 1.3 Στόχος της εργασίας
- 1.4 Αναφορές

Κεφάλαιο 2: Πειραματικές Τεχνικές

- 2.1 Τεχνικές Σκέδασης
 - 2.1.1. Σκέδαση Φωτός
 - 2.1.2. Σκέδαση Ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες
- 2.2. Δυναμική Μηχανική Φασματοσκοπία (Ρεολογία)
 - 2.2.1 Βασικές έννοιες
 - 2.2.2. Πειράματα μικρής ημιτονοειδούς διατμητικής παραμόρφωσης
- 2.3. Αναφορές

Κεφάλαιο 3: Πειράματα – Αποτελέσματα

- 3.1 Σύστημα
 - 3.1.1 Σύνθεση κολλοειδών
 - 3.1.2. Χαρακτηρισμός υλικού στην κατάσταση τήγματος
- 3.2 Αιωρήματα σε τολουόλιο
 - 3.2.1. Προετοιμασία διαλυμάτων
 - 3.2.2. Περιοχή αραιών συγκεντρώσεων
 - 3.2.3. Υπολογισμός του μοριακού βάρους
 - 3.2.4. Ημιαραιή Περιοχή Συγκεντρώσεων
 - 3.2.5. Πυκνή Περιοχή Συγκεντρώσεων
 - 3.2.6. Μελέτη της φασικής συμπεριφοράς
 - 3.2.7. Ρεολογία αιωρημάτων σε τολουόλιο
- 3.3 Αιωρήματα σε δεκάνιο
 - 3.3.1. Προετοιμασία διαλυμάτων
 - 3.3.2 Αραιή περιοχή συγκεντρώσεων
 - 3.3.3. Μελέτη της φασικής συμπεριφοράς
 - 3.3.4 Ρεολογία αιωρημάτων σε δεκάνιο
- 3.4 Αναφορές

Κεφάλαιο 4: Συζήτηση-σύνοψη αποτελεσμάτων

- 4.1 Αιωρήματα στο τολουόλιο
- 4.2 Αιωρήματα στο δεκάνιο

Περίληψη

Στην εργασία αυτή, παρουσιάζεται η μελέτη της φασικής συμπεριφοράς αιωρημάτων σε οργανικούς διαλύτες ενός νέου συστήματος φυλλόμορφων οργανοπυριτικών νανοσωματιδίων. Στο πρώτο τμήμα της μελέτης αυτής, έγινε ο μοριακός χαρακτηρισμός των κολλοειδών σωματιδίων (LOS) που είχαν διασπαρεί σε τολουόλιο (καλός διαλύτης), με χρήση τεχνικών σκέδασης φωτός και ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες. Πιο συγκεκριμένα, προσδιορίστηκε το μοριακό βάρος των σωματιδίων, η υδροδυναμική τους ακτίνα, καθώς και ο δεύτερος συντελεστής Virial, A_2 , που μας δείχνει την ποιότητα του διαλύτη.

Ακολουθώντας, στο δεύτερο τμήμα της εργασίας, μελετήθηκε η δυναμική των νανοσωματιδίων σε τολουόλιο, σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων από την αραιή μέχρι και την πυκνή περιοχή, και σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 15 – 45 °C. Οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό ήταν η σκέδαση φωτός και η μηχανική δυναμική φασματοσκοπία (ρεολογία). Επιπλέον, σε συνδυασμό με μετρήσεις οπτικής διαφάνειας, προσδιορίστηκε το διάγραμμα φάσης του συστήματος. Το φαινόμενο της πήκτωσης (gelation) παρατηρήθηκε σε ενδιάμεσες συγκεντρώσεις ($c \geq 28.4$ % wt), και σε θερμοκρασίες υψηλότερες από το κρίσιμο σημείο φασικού διαχωρισμού.

Στο τρίτο μέρος της εργασίας, εξετάστηκε η δυναμική και η φασική συμπεριφορά των νανοσωματιδίων τα οποία είχαν διασπαρεί σε δεκάνιο. Με μετρήσεις οπτικής διαφάνειας προσδιορίστηκε το διάγραμμα φάσης του συστήματος. Επιπρόσθετα, με χρήση τεχνικών σκέδασης και ρεολογίας, βρέθηκε ότι σε συγκεντρώσεις $c \geq 11$ % wt και θερμοκρασίες κάτω από το κρίσιμο σημείο, ο μακροσκοπικός διαχωρισμός φάσεων διακόπεται από ένα μηχανισμό δυναμικής παγίδευσης, με αποτέλεσμα το σύστημα τελικά να παρουσιάζει παγωμένη δυναμική, λόγω της πήκτωσης που λαμβάνει χώρα. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων καταδεικνύουν την ευαισθησία των κολλοειδών διασπορών στο μέσο διασποράς, όσον αφορά τη σταθερότητά τους και τη φασική τους συμπεριφορά. Επιπλέον, ανοίγουν το δρόμο για τον έλεγχο της αλληλεπίδρασης θερμοδυναμικής και πήκτωσης για το σχεδιασμό νέων διασπορών με επιθυμητά χαρακτηριστικά.

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1. Κολλοειδείς διασπορές

Οι κολλοειδείς διασπορές είναι ετερογενή συστήματα μικροσκοπικών σωματιδίων (διασπαρμένη φάση) που βρίσκονται μέσα σε ένα συνεχές μέσο (φάση διασποράς ή διαλύτης). Σωματίδια αρκετά μεγαλύτερα από τα μόρια του διαλύτη μπορούν να θεωρηθούν κολλοειδή εάν έχουν μια διάσταση μέσα στο εύρος μεγεθών 1 nm μέχρι 1 μm ¹. Τόσο τα σωματίδια που έχουν διασπαρεί, όσο και το συνεχές μέσο, μπορεί να βρίσκονται στην αέρια, την υγρή, ή τη στερεή φάση. Το ελάχιστο μέγεθος που προαναφέρθηκε, καθορίζεται από την προϋπόθεση ότι τα μόρια του διαλύτη έχουν μια μέση συνολική αλληλεπίδραση με τα διασπαρμένα σωματίδια, έτσι η κίνηση Brown των σωματιδίων χαρακτηρίζεται από τις μακροσκοπικές ιδιότητες του διαλύτη, όπως το ιξώδες και η θερμοκρασία. Το μέγιστο μέγεθος σχετίζεται με τις μετατοπίσεις λόγω θερμικής κίνησης και το μέγεθος των διασπαρμένων σωματιδίων¹. Εάν αυτές είναι συγκρίσιμες με το μέγεθος των σωματιδίων (στις χρονικές κλίμακες που αυτά κινούνται), τότε τα σωματίδια θεωρούνται κολλοειδή.

Οι κολλοειδείς διασπορές είναι συστήματα εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας λόγω της υψηλής ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας². Εξαιτίας του μεγέθους των σωματιδίων, ο λόγος της επιφάνειας προς τον όγκο που καταλαμβάνουν είναι πολύ μεγάλος, και συνεπώς πολλά μόρια βρίσκονται στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο φάσεων. Έτσι, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι τα επιφανειακά φαινόμενα και αλληλεπιδράσεις παίζουν καθοριστικό ρόλο στη συμπεριφορά των συστημάτων αυτών.

Το εξαιρετικά μεγάλο ενδιαφέρον για τη μελέτη των κολλοειδών πηγάζει από το γεγονός ότι τέτοια συστήματα συναντώνται σε πολλούς τομείς της ζωής μας. Αιωρήματα κολλοειδών συναντάμε συνεχώς στη βιολογία (για παράδειγμα το αίμα) και στη βιομηχανία φαρμάκων και τροφίμων (παραδείγματα αποτελούν το γάλα, το γιαούρτι και η μαγιονέζα). Πολλά βιομηχανικά προϊόντα, όπως χρώματα, επιστρώματα, μελάνια, γυαλιστικά, η ασφαλτος, τα κονιάματα και πολλά άλλα, είναι επίσης παραδείγματα κολλοειδών. Πέρα από τις εφαρμογές που σχετίζονται με την καθημερινότητα, πρότυπες κολλοειδείς διασπορές (σωματίδια με καλά καθορισμένες ιδιότητες και αλληλεπιδράσεις) παρέχουν τη δυνατότητα για θεωρητική και πειραματική μελέτη πολλών θεμελιωδών προβλημάτων της φυσικής που απαντώνται στα ατομικά και μοριακά συστήματα. Το μεγάλο –σε σχέση με τα ατομικά και μοριακά συστήματα– μέγεθος επιτρέπει τη χρήση πολλών, σχετικά απλών και

χρήσιμων πειραματικών τεχνικών, όπως η οπτική μικροσκοπία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η μελέτη των μεταβάσεων φάσης, όπως για παράδειγμα η κρυστάλλωση και η υαλώδης μετάπτωση.

1.2. Καταστάσεις παγιδευμένης δυναμικής

Πιο συγκεκριμένα, τα κολλοειδή εμφανίζονται να είναι ιδανικά συστήματα για τη μελέτη των φαινομένων που σχετίζονται με πολύ αργή δυναμική και την εμφάνιση δυναμικά παγιδευμένων καταστάσεων, και ιδιαίτερα για τη μελέτη της υαλώδους μετάβασης³. Τα συστήματα αυτά εμφανίζουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα μοριακά συστήματα, καθώς πέραν του πολύ μεγαλύτερου μεγέθους τους, υπάρχει πλέον η δυνατότητα καθορισμού των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους, είτε από τη διαδικασία σύνθεσης, είτε με προσθήκη άλλων υλικών στις διασπορές μετά τη σύνθεση (π.χ. προσθήκη πολυμερικών αλυσίδων για να εισαχθούν ελκτικές αλληλεπιδράσεις). Χαρακτηριστικά παραδείγματα συστημάτων με διαφορετικές προκαθορισμένες ιδιότητες είναι τα κολλοειδή που υπακούν στο δυναμικό των σκληρών σφαιρών, ή, αντιθέτως, τα συστήματα μαλακών σφαιρών.

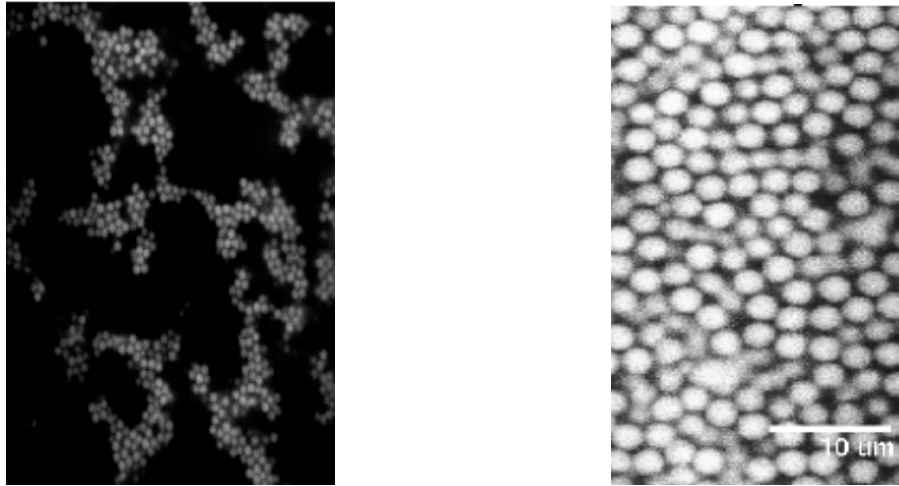
Το μέγεθος, το σχήμα, αλλά και το δυναμικό που καθορίζει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων σε ένα αιώρημα κολλοειδών είναι οι ιδιότητες-κλειδιά που ελέγχουν την πλούσια φασική συμπεριφορά, τις θερμορεολογικές ιδιότητες αλλά και την εμφάνιση καταστάσεων εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας σε αυτά τα συστήματα⁴. Φράσεις όπως 'πάγωμα της δυναμικής', 'δυναμική παγίδευση', 'τήκωση', 'μετάβαση προς τη μη-εργοδική κατάσταση', χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τη στερεοποίηση των κολλοειδών συστημάτων που οδηγεί στο σχηματισμό άμορφων χαλαρών υλικών εκτός ισορροπίας⁵. Αυτές οι καταστάσεις της ύλης, οι οποίες μέχρι σήμερα δεν είναι επαρκώς κατανοητές παρά τη μεγάλη προσπάθεια που γίνεται, εμφανίζονται επίσης σε μια πληθώρα συστημάτων, όπως για παράδειγμα στα βιοπολυμερή, σε συστήματα αλληλοσυνδεόμενων (associating) μακρομορίων, σε πηλούς, σε γαλακτώματα, σε νανοσύνθετα υλικά πολυμερών-πηλών, σε αφρούς, σε διαλύματα επιφανειοδραστικών μορίων κ.ά.. Τα υλικά αυτά, εμφανίζουν μεγάλο τεχνολογικό αλλά και επιστημονικό ενδιαφέρον⁶. Αφενός κατέχουν σημαντική θέση στη βιομηχανία τροφίμων και φαρμάκων καθώς και εξόρυξης πετρελαίου, αφετέρου σε κάποιες άλλες περιπτώσεις είναι μη επιθυμητές καταστάσεις της ύλης, οι οποίες επιφέρουν πρακτικούς περιορισμούς σε διάφορες εφαρμογές. Για παράδειγμα, στη διαδικασία κρυστάλλωσης πρωτεϊνών ή στην ανάπτυξη φωτονικών κρυστάλλων, θα ήταν πολύ χρήσιμη η κατανόηση του μηχανισμού παγίδευσης της δυναμικής, ώστε η εμφάνιση αυτών των καταστάσεων να αποφευχθεί.

Τα κολλοειδή σωματίδια που παρουσιάζουν τη συμπεριφορά σκληρών σφαιρών, είναι το πρότυπο σύστημα που έχει κατά κύριο λόγο μελετηθεί πειραματικά και θεωρητικά. Τα σωματίδια είναι ελεύθερα να κινούνται χωρίς να αισθάνονται το ένα το άλλο, όμως όταν έρθουν σε επαφή (όταν δηλαδή η απόστασή τους είναι ίση με $2R$, όπου R η ακτίνα

του καθενός), αισθάνονται μια απωστική αλληλεπίδραση άπειρης ισχύος. Πραγματικά σωματίδια που αλληλεπιδρούν με αυτό το δυναμικό και έχουν χρησιμοποιηθεί σε πειράματα, είναι για παράδειγμα στερικά σταθεροποιημένες σφαίρες από PMMA διεσπαρμένες σε οργανικό διαλύτη^{7,8}.

Στις σκληρές σφαίρες, η δραματική επιβράδυνση της δυναμικής όταν πλησιάζουμε το κρίσιμο κλάσμα όγκου (το οποίο πειραματικά βρίσκεται ότι είναι $\phi_c = 0.58$), οφείλεται στο φαινόμενο του κλωβού (cage effect). Η κίνηση του κάθε σωματιδίου παρεμποδίζεται διαρκώς και με αυξανόμενο ρυθμό από τα γειτονικά κολλοειδή, καθώς τα σωματίδια πακετάρονται όλο και πιο σφικτά. Η υαλώδης μετάβαση οφείλεται στις (απωστικές) αλληλεπιδράσεις εξαιρετικού όγκου μεταξύ των σφαιρών. Η παγιδευμένη κατάσταση που προκύπτει, ονομάζεται γι' αυτό το λόγο *απωστική ύαλος (repulsive glass)*⁹. Σχετικά πρόσφατες πειραματικές αλλά και θεωρητικές εργασίες¹⁰ έδειξαν ότι η προσθήκη ελκτικών αλληλεπιδράσεων χαμηλής ισχύος και βραχείας εμβέλειας μπορούν να οδηγήσουν στην τήξη της απωστικής ύαλου. Έχοντας στο μυαλό μας την έννοια του κλωβού, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η συσσωμάτωση των κολλοειδών λόγω των έλξεων αυξάνει τον ελεύθερο όγκο του συστήματος, με αποτέλεσμα να έχουμε διάνοιξη των κελιών και επακόλουθη αύξηση της ελευθερίας κίνησης των σωματιδίων. Αν όμως η ισχύς των έλξεων αυξηθεί περαιτέρω, μια νέα παγιδευμένη κατάσταση εμφανίζεται, λόγω του ότι οι δεσμοί που σχηματίζονται μεταξύ των κολλοειδών είναι πια μακράς χρονικής εμβέλειας και έχουν τη δυνατότητα να περιορίσουν την κίνηση των σωματιδίων. Έτσι, καταλήγουμε σε μια άλλη κατάσταση παγωμένης δυναμικής, η οποία ονομάζεται *ελκτική ύαλος (attractive glass)*.

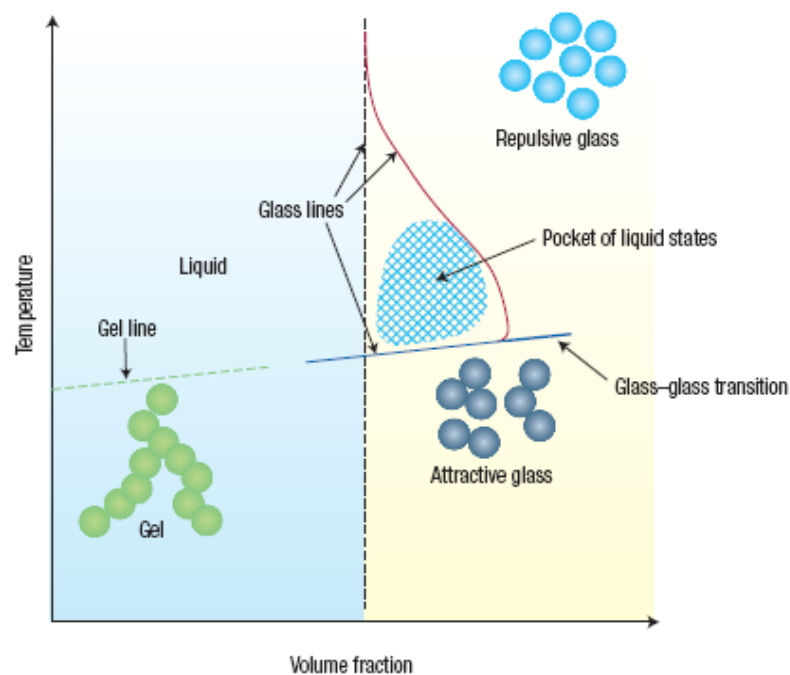
Ένα άλλο στοιχείο που προκύπτει από τις μελέτες που γίνονται σε συστήματα κολλοειδών με ελκτικά δυναμικά βραχείας εμβέλειας, είναι η πιθανότητα να εφαρμοστούν οι έννοιες που σχετίζονται με την υαλώδη μετάβαση στη διαδικασία της *πήκτωσης (gelation)*, η οποία επίσης εμφανίζεται σε μια πληθώρα συστημάτων χαλαρών υλικών. Αιωρήματα κολλοειδών, στα οποία υπάρχουν έλξεις ανάμεσα στα σωματίδια, επιδεικνύουν επίσης μια μετάβαση από την υγρή στη στερεή φάση, σε κλάσματα όγκου όμως μικρότερα από ότι στην περίπτωση της υαλώδους μετάπτωσης, $\phi_c < 0.58$. Οι κρίσιμες τιμές του ϕ για την περίπτωση εμφάνισης των πήκτωματων, εξαρτώνται από την ισχύ του ελκτικού δυναμικού του εκάστοτε συστήματος¹¹. Όταν η ισχύς των αλληλεπιδράσεων είναι αρκετά μεγάλη, η συσσωμάτωση των συμπλεγμάτων (clusters) που έχουν πρωτίστως σχηματιστεί οδηγεί στη δημιουργία ενός (fractal-self similar) δικτύου, διαδικασία που έχει ως αποτέλεσμα τη στερεοποίηση του συστήματος και συνήθως συμβαίνει σε κλάσματα όγκου $\phi \ll 0.58$. Στην εικόνα 1.1 φαίνονται φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ενός πήκτωματος (αριστερό μέρος) και μιας ύαλου (δεξί μέρος):



Εικόνα 1.1: Αριστερό τμήμα: Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας ενός πηκτώματος (*gel*).

Δεξιό τμήμα: Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας μιας υάλου (*glass*).

Η υαλώδης μετάβαση και η μετάβαση πήκτωσης έχουν σημαντικές ομοιότητες ως προς τις μακροσκοπικές τους ιδιότητες, όπως η συμπεριφορά στερεού και η μη εργοδικότητα, αλλά και αρκετές διαφορές, όπως για παράδειγμα ο σχηματισμός μεγάλων συσσωματωμάτων (που παρατηρείται στην πήκτωση)^{12, 13}. Ήδη, από τη συσχέτιση των δύο παραπάνω διαδικασιών, έχει προταθεί ότι η γραμμή πήκτωσης είναι η επέκταση της γραμμής υαλώδους μετάβασης για τα χαμηλά κλάσματα όγκου. Οι προαναφερθείσες διαδικασίες στερεοποίησης παρουσιάζονται σχηματικά στο διάγραμμα φάσης της εικόνας 1.2¹⁴:



Εικόνα 1.2: Γενικό διάγραμμα φάσης για τις μεταβάσεις στερεοποίησης κολλοειδών συστημάτων. Φαίνονται οι καταστάσεις ελκτικής και απωστικής υάλου, καθώς και η κατάσταση πηκτώματος.

Παρατηρούμε ότι σε χαμηλά κλάσματα όγκου, σε θερμοκρασίες κάτω από τη γραμμή πήκτωσης (πράσινη διακεκομμένη γραμμή), η δυναμική των κολλοειδών παγιδεύεται και η τελική κατάσταση του συστήματος είναι μια άμορφη δικτυωμένη δομή (πήκτωμα). Σε υψηλότερα κλάσματα όγκου, και στην περίπτωση που δεν υπάρχουν έλξεις βραχείας εμβέλειας, βλέπουμε την απωστική ύαλο (γαλάζιες σφαίρες). Εάν οι παραπάνω έλξεις είναι παρούσες στο σύστημα, η μετάβαση ύαλος-υγρό-ύαλος οδηγεί στη μη-μονοτονική γραμμή υαλώδους μετάβασης (κόκκινη γραμμή) και την παρεμβολή μιας υγρής κατάστασης (ανάμεσα στη μπλε και κόκκινη γραμμή). Επίσης φαίνεται η συσχέτιση της γραμμής πήκτωσης με τη γραμμή υαλώδους μετάβασης που αναφέρθηκε παραπάνω.

Όλα τα παραπάνω στοιχεία πιθανότατα υποδεικνύουν ότι μπορεί να προκύψει μια κοινή κατανόηση του φαινομένου της δυναμικής παγίδευσης που λαμβάνει χώρα τόσο στις κολλοειδείς διασπορές, όσο και στα συστήματα χαλαρών υλικών γενικότερα.

1.3. Στόχος της εργασίας

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το σύστημα που έχει χρησιμοποιηθεί σαν πρότυπο και έχει κατά κύριο λόγο μελετηθεί στο πεδίο των κολλοειδών, είναι οι σκληρές σφαίρες. Συστήματα ανισότροπων σωματιδίων, έχουν εξετασθεί σε πολύ μικρότερο βαθμό, παρά τη μεγάλη σημασία τους, καθώς είναι γνωστό ότι το σχήμα των κολλοειδών οδηγεί σε ποσοτικές και -κάποιες φορές- ποιοτικές διαφοροποιήσεις της φασικής συμπεριφοράς¹⁵⁻¹⁷.

Σε αιωρήματα πηλών, τα οποία είναι τυπικά συστήματα ανισότροπων σωματιδίων, όπως για παράδειγμα οι Λαπονίτες που αποτελούνται από φορτισμένα δισκοειδή σωματίδια, η παγίδευση της δυναμικής συμβαίνει σε κλάσματα όγκου $\phi < 0.5$, λόγω του μεγάλου εξαιρετικού όγκου, χωρίς να παρεμβάλλεται ο διαχωρισμός φάσης¹⁷⁻¹⁹. Γενικά, σε τέτοιου είδους συστήματα, η διαδικασία πήκτωσης εμφανίζεται πολύ πιο συχνά από ότι η υαλώδης μετάβαση. Αντιθέτως, σε συστήματα νανοσύνθετων υλικών πολυμερών-πηλών, η εγγύτητα στο κρίσιμο σημείο διαχωρισμού φάσεων, μπορεί να επηρεάσει τη στερεοποίηση του συστήματος²⁰.

Η πρόοδος στη μελέτη της φασικής συμπεριφοράς κολλοειδών με ανισότροπο σχήμα παραμένει σε σχετικά αργούς ρυθμούς. Καθοριστικός παράγοντας γι' αυτό είναι αφενός το ότι τα σωματίδια που μελετώνται συνήθως προέρχονται από τη βιομηχανία και δεν έχουν καλά καθορισμένες ιδιότητες. Αφετέρου, τα πειραματικά αποτελέσματα που κατά καιρούς αναφέρονται είναι αντιφατικά και πολλές φορές χωρίς επαρκή επαναληψιμότητα. Συνεπώς, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι είναι εξαιρετικά επιθυμητή η μελέτη πρότυπων ανισότροπων σωματιδίων με καλά καθορισμένες ιδιότητες.

Στόχος της παρούσας εργασίας, ήταν σε πρώτη φάση ο λεπτομερής μοριακός χαρακτηρισμός ενός νέου συστήματος ανισότροπων κολλοειδών²¹, που αποτελείται από ουδέτερα οργανοπυριτικά νανοσωματίδια, τα οποία διασπείρονται σε οργανικούς διαλύτες. Εν συνεχεία, σκοπός μας ήταν η χρήση των αιωρημάτων των σωματιδίων για τη μελέτη της δυναμικής τους αλλά και της φασικής τους συμπεριφοράς. Η μελέτη αυτή έγινε σε διασπορές σε δύο διαφορετικούς διαλύτες, με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση του μέσου διασποράς στη θερμοδυναμική και την κινητική παγίδευση που συμβαίνει σε τέτοια συστήματα. Ο ένας ήταν το τολουόλιο, το οποίο παρουσιάζει ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις με τα σωματίδια, και ο δεύτερος ήταν το δεκάνιο, το οποίο ανάλογα με τη θερμοκρασία παρουσιάζει ευνοϊκές ή μη ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις με τα διασπαρμένα κολλοειδή.

1.4. Αναφορές

1. Dhont, J. K. G., *An introduction to dynamics of colloids*. Elsevier: Amsterdam, 1996.
2. Shaw, D., *Introduction to colloid and surface chemistry*. Elsevier 1992.
3. Sciortino, F.; Tartaglia, P. *Advances in Physics* **2005**, 54, 471.
4. Likos, C. N. *Soft Matter* **2006**, 2 478.
5. Dawson, K. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7 218.
6. Cates, M.; Evans, M., *Soft and Fragile Matter*. Bristol: Institute of Physics Publishing: 2000.
7. Pusey P N, van Megen W. *Nature* **1986** 320 340.
8. Pusey P N, van Megen W. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 59, 2083.
9. Cipelletti, L.; Ramos, L. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, 17 R253–R285.
10. Chen S H, C. W. R., Mallamace F *Science* **2003** 300 619.
11. P. N. Segrè, V. P., A. B. Schofield, D. A. Weitz; . *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 6042-6045.
12. J. Bergenholtz, M. F. *Phys. Rev. E* **1999**, 59, 5706
13. Ren, S. Z.; Sorensen, C. M. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 1727.

14. Sciortino, F. *Nature Mater.* **2002**, 1, 145-146.
15. Basavaraj MG, F. G., Fransaer J, Vermant J. *Langmuir* **2006**, 22, 6605-6612.
16. Frenkel, D.; Lekkerkerker, H. N. W.; Stroobants, A. *Nature* **1988**, 332.
17. Lekkerkerker, H. N. W.; Poon, W. C. K.; Pusey, P. N.; Stroobants, A.; Warren, P. B. *Europhys. Lett.* **1992**, 20.
18. D.Bumm; S.Tanase; B.Abou; H.Tanaka; J.Meunier. *Phys.Rev.Lett.* **2002**, 89, 015701.
19. X.Zhang; Z.Wang; M.Muthukumar; C.C.Han. *Macromol.Rapid Commun.* 26, 1285.
20. S.Kumar; J.F.Douglas. *Phys.Rev.Lett.* **2001**, 87, 188301.
21. Bourlinos, A. B.; Chowdhury, S. R.; Jiang, D. D.; An, Y. U.; Zhang, Q.; Archer, L. A.; Giannelis, E. P. *Small* **2005**, 1, 80-82.

Κεφάλαιο 2: Πειραματικές Τεχνικές

2.1 Τεχνικές σκέδασης

Οι τεχνικές σκέδασης αποτελούν ένα από τα πλέον σημαντικά εργαλεία για τη μελέτη της δομής και της δυναμικής της ύλης. Στο πεδίο των χαλαρών υλικών, συνήθως χρησιμοποιούνται η σκέδαση νετρονίων, ακτίνων-Χ και φωτός. Σε όλα τα παραπάνω πειράματα σκέδασης, μονοχρωματική ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα δείγμα, παραδειγματος χάριν ένα αιώρημα κολλοειδών ή ένα πολυμερικό διάλυμα. Μέρος της ακτινοβολίας περνάει από το διάλυμα χωρίς να υποστεί κάποια αλλαγή, ενώ ένα μικρό μόνο μέρος της σκεδαζεται προς όλος τις κατευθύνσεις. Ένας ανιχνευτής τοποθετημένος σε γωνία θ μετράει τη σκεδαζόμενη ένταση $I(\theta, t)$. Κύριο κριτήριο για την επιλογή της πιο κατάλληλης τεχνικής σκέδασης για το εκάστοτε υπό μελέτη σύστημα είναι οι κλίμακες μηκών των δομών που υπάρχουν σε αυτό. Ανάλογα με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που θα χρησιμοποιηθεί στα πειράματα σκέδασης, καθορίζεται και το εύρος μηκών στο οποίο έχει πρόσβαση η κάθε τεχνική. Η σκέδαση προέρχεται από διακυμάνσεις στις ιδιότητες του μέσου που σκεδαίζει. Στην περίπτωση των ακτίνων-Χ, ανιχνεύονται διακυμάνσεις στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα του δείγματος, στη σκέδαση νετρονίων η ακτινοβολία αλληλεπιδρά με τους πυρήνες των στοιχείων, ενώ στην περίπτωση του φωτός, η σκέδαση προέρχεται από διακυμάνσεις του δείκτη διάθλασης στο μέσο.

Γενικά, υπάρχουν δύο είδη πειραμάτων σκέδασης που μπορούν να γίνουν, και το κάθε είδος δίνει διαφορετικές πληροφορίες. Πρώτον, στα πειράματα στατικής σκέδασης, μετράται η γωνιακή εξάρτηση της μέσης σκεδαζόμενης έντασης. Οι πληροφορίες που μπορούν να εξαχθούν σχετίζονται με τη δομή του δείγματος. Έτσι, σε αραιά διαλύματα/αιωρήματα, παίρνουμε πληροφορίες για το μέγεθος και το σχήμα των σκεδαστών, καθώς και το μοριακό τους βάρος, ενώ σε πυκνά συστήματα μελετώνται οι χωρικές συσχετίσεις των σωματιδίων. Δεύτερον, η ανάλυση της χρονικής εξάρτησης των διακυμάνσεων της σκεδαζόμενης έντασης, δίνει δυναμικές πληροφορίες, όπως για παράδειγμα πώς τα σωματίδια κινούνται υπό την επίδραση της θερμικής κίνησης.

2.1.1 Σκέδαση φωτός

Θεωρητικό υπόβαθρο

Η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη, όπως έχει προαναφερθεί, μπορεί να δώσει πλήθος πληροφοριών για τη δομή, τις ιδιότητες και τη δυναμική των υλικών. Η σκέδαση Rayleigh (ημι-ελαστική σκέδαση) ασχολείται μόνο με τα χαρακτηριστικά του σκεδαζόμενου από τους μεταφορικούς και περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας των μορίων. Όλα τα πειράματα σκέδασης φωτός που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας ήταν σκέδασης Rayleigh.

Όταν μια δέσμη φωτός προσπίπτει πάνω σε ένα υλικό, το ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας επάγει μια διπολική ροπή στα μόρια από τα οποία αποτελείται. Τα μόρια στη συνέχεια δρουν σα δευτερογενείς πηγές φωτός και ακτινοβολούν φως προς όλες τις κατευθύνσεις. Αυτό είναι το φαινόμενο της σκέδασης. Οι αλλαγές στη συχνότητα, τη γωνιακή κατανομή, την πόλωση αλλά και την ένταση του σκεδαζόμενου φωτός καθορίζονται από το σχήμα, το μέγεθος και τις αλληλεπιδράσεις των μορίων στο σκεδάζον μέσο. Εν συνεχεία, από τα χαρακτηριστικά του φωτός που σκεδάζεται, σε συνδυασμό με τον ηλεκτρομαγνητισμό και τη στατιστική μηχανική, καθίσταται δυνατό να εξαχθούν πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά και την κίνηση των μορίων.

Η βασική θεωρία της σκέδασης Rayleigh, αναπτύχθηκε από τους Rayleigh, Smoluchowski, Mie, Debye και Einstein¹. Οι Einstein και Smoluchowski εργάστηκαν πάνω στη θεωρία σκέδασης από τα υγρά, τα οποία θεώρησαν σαν ένα συνεχές μέσο στο οποίο οι θερμικές διακυμάνσεις δημιουργούν τοπικές ανομοιογένειες και συνεπώς διακυμάνσεις στην πυκνότητα και τη διηλεκτρική σταθερά. Η σκεδαζόμενη ένταση είναι ανάλογη του μέσου τετραγώνου των διακυμάνσεων αυτών. Στην υποθετική περίπτωση όπου δεν υφίστανται διακυμάνσεις στο υλικό, η σκεδαζόμενη ένταση σε όλες τις γωνίες εκτός της $\theta = 0^\circ$, είναι ίση με το μηδέν. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της αλληλοακύρωσης των σκεδαζόμενων κυματοπακέτων από τις διαφορετικές περιοχές του υλικού που έχουν το ίδιο πλάτος αλλά αντίθετη φάση. Πέρα από την παραπάνω προσέγγιση, η οποία γίνεται σε φαινομενολογικό επίπεδο, υπάρχει και η μοριακή θεωρία της σκέδασης φωτός, κατά την οποία η σκέδαση οφείλεται σε διακυμάνσεις του τανυστή πολωσιμότητας των μορίων.

Στην εικόνα 2.1 φαίνεται το κύριο μέρος μιας τυπικής διάταξης σκέδασης φωτός². Μια επιμελώς καθαρισμένη κυλινδρική κυψελίδα που περιέχει το διαφανές δείγμα, τοποθετείται σε ένα λουτρό με τολουόλιο, που χρησιμοποιείται για την εξισορρόπηση του δείκτη διάθλασης του γυαλιού. Η θερμοκρασία του λουτρού και κατά συνέπεια και του δείγματος, ελέγχεται με ακρίβεια μέσω ενός θερμοστάτη. Μια ευθυγραμμισμένη δέσμη φωτός από την πηγή LASER, αφού περάσει αρχικά από έναν πολωτή για να καθοριστεί η πόλωση του φωτός, εστιάζεται μέσω ενός φακού στο δείγμα. Το σκεδαζόμενο φως, περνά από

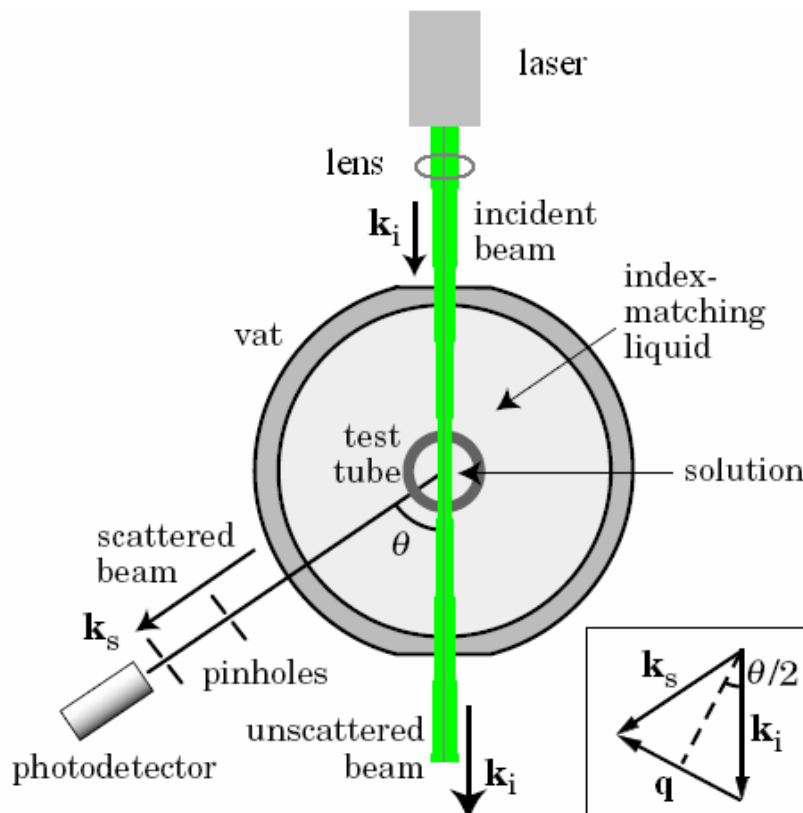
έναν αναλυτή για να επιλεγεί η επιθυμητή πόλωση και προσπίπτει στον ανιχνευτή (που συνήθως είναι ένας φωτοπολλαπλασιαστής), η διεύθυνση του οποίου καθορίζει τη γωνία σκέδασης θ . Η τομή της εισερχόμενης δέσμης με τη σκεδαζόμενη καθορίζει τον όγκο σκέδασης V . Στο ένθετο της εικόνας 2.1 απεικονίζεται το κυμάτιο σκέδασης \mathbf{q} , το οποίο ορίζεται ως η διαφορά του εισερχόμενου \mathbf{k}_i από το σκεδαζόμενο κυματόνισμα \mathbf{k}_f :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \quad (2.1)$$

Το μέτρο του κυματανύσματος σκέδασης είναι

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.2)$$

όπου n_0 ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη και λ το μήκος κύματος του φωτός.



Εικόνα 2.1: Σχηματική απεικόνιση μιας τυπικής διάταξης φωτός. Στην ένθετη εικόνα απεικονίζεται το κυματόνισμα σκέδασης \mathbf{q} ως η διαφορά μεταξύ του σκεδαζόμενου και εισερχόμενου κυματανύσματος \mathbf{k}_f και \mathbf{k}_i αντίστοιχα.

Το εισερχόμενο φως επάγει ταλαντώμενα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία κάθετα στον οπτικό άξονα της δέσμης (άξονας z). Στη συνήθη

περίπτωση για κάθετα πολωμένη δέσμη, το ηλεκτρικό πεδίο ταλαντώνεται κατά μήκος του άξονα x , ενώ το μαγνητικό πεδίο κατά μήκος του άξονα y αντίστοιχα³. Το ηλεκτρικό πεδίο στη θέση z σε χρόνο t είναι ημιτονοειδές:

$$E(z,t) = E_i \cos \left[2\pi \left(vt - \frac{z}{\lambda} \right) \right] \quad (2.3)$$

όπου v η συχνότητα του πεδίου. Εάν θεωρήσουμε ένα μόριο, στην αρχή των αξόνων, οι ταλαντώσεις του ηλεκτρικού πεδίου πάνω του θα είναι

$$E(0,t) = E_i \cos \left(2\pi \frac{c}{\lambda} t \right) \quad (2.4)$$

όπου c η ταχύτητα του φωτός. Το πεδίο αναγκάζει τα ηλεκτρόνια του μορίου να ταλαντωθούν, με αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας επαγόμενης διπολικής ροπής \mathbf{p} :

$$p = \alpha E = \alpha E_i \cos \left(2\pi \frac{c}{\lambda} t \right) \quad (2.5)$$

όπου α η πολωσιμότητα του μορίου. Όπως είναι γνωστό από την ηλεκτρομαγνητική θεωρία, ένα ταλαντώμενο δίπολο ακτινοβολεί προς όλες τις κατευθύνσεις. Το σκεδαζόμενο ηλεκτρικό πεδίο που φτάνει στον ανιχνευτή που έχει τοποθετηθεί σε απόσταση r από την αρχή, είναι

$$E_s = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2 r} \alpha E_i \cos \left(2\pi \frac{c}{\lambda} \left(t - \frac{r}{c} \right) \right) \quad (2.6)$$

Η ποσότητα όμως που μετράται πειραματικά, είναι η ένταση του σκεδαζόμενου κύματος, I_s ,

$$I_s = \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} \alpha^2 I_i \quad (2.7)$$

όπου I_i η ένταση του εισερχόμενου φωτός.

Στατική σκέδαση

Τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούν να γενικευθούν για την περίπτωση σκέδασης από αραιά διαλύματα πολυμερών και αιωρήματα κολλοειδών, όπου τα μόρια θεωρούνται σαν σημειακοί σκεδαστές και δεν υπάρχουν μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις. Η ένταση του φωτός που σκεδάζεται από όλα τα μόρια ανά μοναδιαίο όγκο είναι το άθροισμα των εντάσεων από τον κάθε σκεδαστή ξεχωριστά,

$$\bar{I} = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda^4 r^2} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{cM}{N_{Av}} I_i \quad (2.8)$$

όπου c η κατά βάρος συγκέντρωση, N_{Av} ο αριθμός του Avogadro και M το μοριακό βάρος των σκεδαστών. Ο λόγος της σκεδαζόμενης έντασης ανά μοναδιαίο όγκο, \bar{I} , προς την προσπίπτουσα ένταση I_i , είναι ο λόγος Rayleigh:

$$R_\Theta = \frac{\bar{I}r^2}{I_i} = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{cM}{N_{Av}} = KcM \quad (2.9)$$

όπου K μια οπτική σταθερά, ίση με

$$K = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda^4 N_{Av}} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (2.10)$$

Από το λόγο Rayleigh, μπορεί επίσης να υπολογιστεί ο δεύτερος συντελεστής Virial, A_2 , μέσω της σχέσης

$$\frac{Kc}{R_\Theta} = \frac{1}{M} + 2A_2c + \dots \quad (2.11)$$

Η εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης από το μέγεθος και το σχήμα του σκεδαστή συνήθως περιγράφεται από τον παράγοντα μορφής (form factor) $P(q)$, που ορίζεται ως ο λόγος της έντασης σε γωνία σκέδασης θ προς την ένταση για $\theta=0$:

$$P(q) = \frac{I_s}{I_s(0)} \quad (2.12)$$

Σε μικρές γωνίες σκέδασης ($qR_g < 1$), ο παράγοντας μορφής είναι ίσος με:

$$P(q) = \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (2.13)$$

Από την παραπάνω εξίσωση μπορεί να υπολογιστεί η γυροσκοπική ακτίνα των σκεδαστών.

Ο λόγος Rayleigh, όπως και ο παράγοντας μορφής, είναι ουσιαστικά κανονικοποιημένες εντάσεις, και έχουν συνεπώς την ίδια εξάρτηση από τη γωνία σκέδασης και συνδέονται με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{Kc}{R_{\odot}} = \frac{1}{MP(q)} \quad (2.14)$$

Δυναμική σκέδαση

Εκτός από τον υπολογισμό στατικών ιδιοτήτων, η σκέδαση φωτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς και για τη μελέτη δυναμικών ιδιοτήτων της χαλαρής ύλης. Η στιγμιαία σκεδαζόμενη ένταση $I(q,t)$ εξαρτάται από τις θέσεις και τις διαμορφώσεις των σκεδαστών στο χώρο τη χρονική στιγμή t . Καθώς τα μόρια κινούνται στο διάλυμα/αιώρημα, αλλάζουν οι θέσεις τους και συνεπώς η σκεδαζόμενη ένταση $I(q,t)$ παρουσιάζει διακυμάνσεις στο χρόνο. Η στατική σκεδαζόμενη ένταση, στην οποία αναφερθήκαμε παραπάνω, είναι ο μέσος όρος για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα t , όλων των $I(q,t)$:

$$I(q) = \langle I(q,0) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t I(q,t') dt' \quad (2.15)$$

Οι διακυμάνσεις της $I(q,t)$ γύρω από τη μέση τιμή της $I(q)$ περιέχουν πληροφορίες σχετικές με τη δυναμική των σκεδαστών στο μήκος $1/q$. Τις πληροφορίες αυτές μπορούμε να τις πάρουμε μέσω της χρονικής συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της έντασης,

$$\langle I(q,0)I(q,t) \rangle = \lim_{t' \rightarrow \infty} \frac{1}{t'} \int_0^{t'} I(q,t'') I(q,t''+t) dt'' \quad (2.16)$$

Σε χρόνο $t = 0$, η συνάρτηση αυτή είναι ίση με τη μέση τετραγωνική τιμή της έντασης, $\langle [I(q,0)]^2 \rangle$, ενώ για χρόνους πολύ μεγαλύτερους από το χρόνο συσχέτισης τ , είναι το τετράγωνο της μέσης έντασης, επειδή οι εντάσεις $I(q,0)$ και $I(q,t)$ είναι ανεξάρτητες για $t \gg \tau$. Συνεπώς, η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης πάντα εξασθενεί από την τιμή $\langle [I(q,0)]^2 \rangle$ στην $\langle I(q,0) \rangle^2$. Στην απλή περίπτωση μιας απλής εκθετικής καλάρωσης, η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης εξασθενεί σαν μία απλή εκθετική συνάρτηση, με χρόνο συσχέτισης τ :

$$\langle I(q,0)I(q,t) \rangle = \langle I(q,0) \rangle^2 + \left[\langle [I(q,0)]^2 \rangle - \langle I(q,0) \rangle^2 \right] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.17)$$

που μπορεί να γραφεί απλούστερα ως

$$\langle I(q,0)I(q,t) \rangle = \left[A \exp(-q^2 Dt) \right]^2 + B \quad (2.18)$$

όπου A είναι το πλάτος της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης και B η βασική γραμμή. Ο χρόνος συσχέτισης αναφέρεται στο χρόνο που χρειάζεται ο

σκεδαστής για να κινηθεί σε απόσταση $2\pi/q$ στο διάλυμα, και στη περίπτωση που η κίνηση είναι διάχυση, ο χρόνος τ είναι ίσος με

$$\tau = \frac{1}{Dq^2} \quad (2.19)$$

όπου D είναι ο συντελεστής αυτοδιάχυσης των μορίων. Ο ρυθμός χαλάρωσης Γ ορίζεται ως

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \quad (2.20)$$

Από τη σχέση Stokes-Einstein-Sutherland, που περιγράφει τη διάχυση,

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R_h} \quad (2.21)$$

όπου k_B η σταθερά του Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία και η_0 το ιξώδες του διαλύτη, μπορούμε να υπολογίσουμε την υδροδυναμική ακτίνα R_h του σωματιδίου.

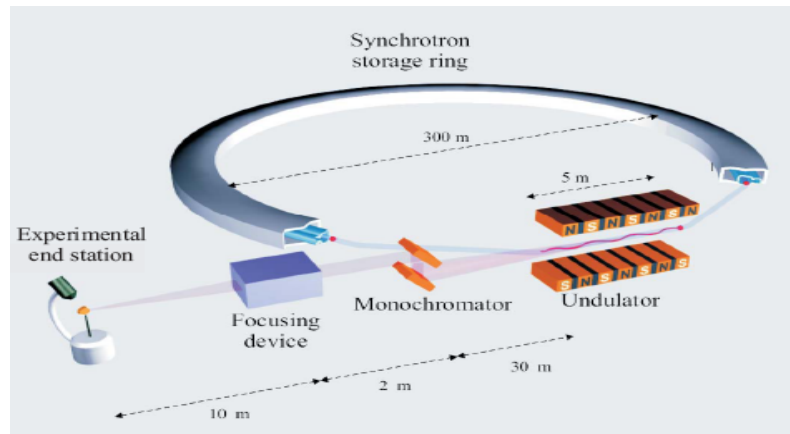
2.1.2 Σκέδαση ακτίνων-X σε μικρές γωνίες

Παραγωγή ακτίνων-X

Οι ακτίνες-X είναι η ακτινοβολία που καλύπτει την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος με μήκη κύματος λ μεταξύ 10^{-2} και 10^2 Å περίπου⁴. Όμως, οι ακτίνες-X που χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την εξέταση της δομής των υλικών έχουν μήκος κύματος στο εύρος 0.5 έως 2 Å. Τα πειράματα σκέδασης ακτίνων-X για τη μελέτη της χαλαρής ύλης⁵ πραγματοποιούνται κυρίως με την $K\alpha$ χαρακτηριστική ακτινοβολία που προέρχεται από την πρόσκρουση ηλεκτρονίων σε ένα στόχο χαλκού, κατά μέσο όρο με $\lambda = 1.54$ Å. Με τη χρήση ενός μονοχρωμάτωρα, από ένα ευρύ φάσμα ακτίνων-X, επιλέγονται αυτές με πολύ παρόμοια μήκη κύματος. Το λ της ακτινοβολίας, είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις περισσότερες ενδομοριακές αποστάσεις στη συμπυκνωμένη ύλη, και αυτός ακριβώς είναι ο λόγος που οι ακτίνες-X παίζουν πολύ σπουδαίο ρόλο στη διερεύνηση της διευσθέτησης των ατόμων στα διάφορα υλικά.

Συνήθως, οι ακτίνες-X παράγονται στο εργαστήριο και χρησιμοποιούνται ακολούθως για τα πειράματα σκέδασης. Ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από ένα θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου, επιταχύνονται και προσκρούουν σε ένα μεταλλικό στόχο. Όλα τα παραπάνω βρίσκονται σε ένα σωλήνα υπό κενό. Δέσμες ακτίνων-X ακόμα υψηλότερης έντασης, είναι δυνατό να παραχθούν σε μια εγκατάσταση μεγαλύτερης κλίμακας, το σύγχροτρο. Σε ένα σύγχροτρο, μια ηλεκτρονιακή δέσμη επιταχύνεται έως ότου οι ταχύτητες να πλησιάζουν

την ταχύτητα του φωτός, και κινείται σε μία κυκλική κλειστή τροχιά σε ένα δακτύλιο, υπό υψηλό κενό. Η κλειστή τροχιά επιτυγχάνεται με καμπτόμενους μαγνήτες που τοποθετούνται κατά μήκος της περιφέρειας του δακτυλίου. Ένα φορτισμένο σωματίδιο το οποίο επιταχύνεται (λόγω της καμπύλης τροχιάς, η κίνηση είναι επιταχυνόμενη), ακτινοβολεί. Η ακτινοβολία που παράγεται, καλύπτει ένα μεγάλο εύρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και έχει εξαιρετικά μεγάλη ένταση, καθιστώντας δυνατή την επίτευξη πολύ γρήγορων μετρήσεων σε συστήματα που εξελίσσονται δυναμικά. Στο παρακάτω σχήμα (εικόνα 2.2) απεικονίζεται μια εγκατάσταση σύγχροτου:

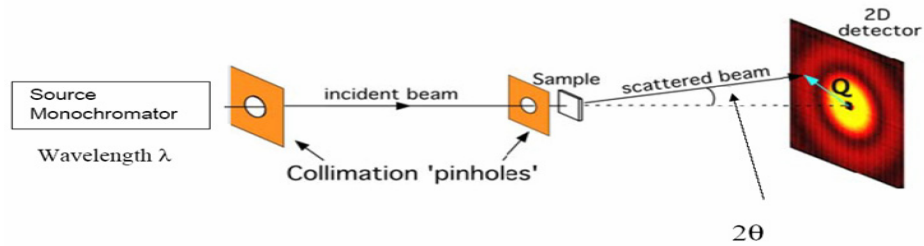


Εικόνα 2.2: Σχηματική απεικόνιση μιας εγκατάστασης σύγχροτου.

Σκέδαση σε μικρές γωνίες

Στην κλασική περιγραφή της σκέδασης ακτίνων-Χ, το εισερχόμενο κύμα στο υπό μελέτη υλικό αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια του, τα οποία ταλαντώνονται και σκεδάζουν μέρος της ακτινοβολίας προς όλες τις κατευθύνσεις⁶. Η παραπάνω εικόνα είναι πραγματική για τα δέσμια ηλεκτρόνια του υλικού, όσο η ενέργεια των προσπίπτοντων φωτονίων είναι τέτοια ώστε να μην έχουμε απορρόφηση από την ύλη. Η περιγραφή του φαινομένου της σκέδασης είναι ουσιαστικά η ίδια όπως και στην περίπτωση της σκέδασης φωτός που περιγράφηκε παραπάνω. Οι εξισώσεις που περιγράφουν το φαινόμενο είναι επίσης παρόμοιες, με τις διαφορές να εστιάζονται στο ότι στην περίπτωση των ακτίνων-Χ η σκέδαση προέρχεται από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των ατόμων του υλικού, σε αντίθεση με τη σκέδαση φωτός, που 'βλέπει' διαφορές στο δείκτη διάθλασης (ή διαφορές στην πολωσιμότητα των μορίων).

Οι πληροφορίες σχετικά με τη δομή εμπεριέχονται στην ένταση των σκεδαζόμενων ακτίνων σε γωνίες σκέδασης 2θ μικρότερες συνήθως από 10° . Μια τυπική διάταξη σκέδασης ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες, φαίνεται στην εικόνα 2.3. Η δέσμη, περνάει αρχικά από ένα μονοχρωμάτωρα και αφού ευθυγραμμιστεί προσπίπτει στο δείγμα. Η σκεδαζόμενη ένταση στην επιθυμητή γωνία σκέδασης καταγράφεται από έναν 2D ανιχνευτή.

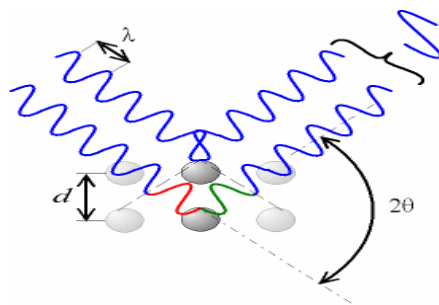


Εικόνα 2.3: Μια τυπική διάταξη σκέδασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες.

Στην περίπτωση που έχουμε σκέδαση των ακτίνων-X από ένα σύστημα σωματιδίων στην αραιή περιοχή συγκεντρώσεων (απουσία αλληλεπιδράσεων), οι θέσεις των σωματιδίων είναι ασυσχέτιστες, συνεπώς τα σκεδαζόμενα κύματα από διαφορετικά σωματίδια δεν είναι σε συμφωνία. Τότε, η σκεδαζόμενη ένταση είναι απλώς το άθροισμα των εντάσεων που σκεδαάζει το κάθε σωματίδιο. Χρησιμοποιώντας το νόμο του Guinier μπορούμε να υπολογίσουμε τη γυροσκοπική ακτίνα των σωματιδίων (όπως και στην περίπτωση της στατικής σκέδασης φωτός). Στην περίπτωση που δεν είμαστε στην αραιή περιοχή συγκεντρώσεων, η συμβολή των σκεδαζόμενων κυμάτων γίνεται πολύ σημαντική κατά την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων. Εάν υπάρχει κάποια χωρική συσχέτιση των σκεδαστών, δηλαδή κάποιου είδους δομή στο σύστημα (όπως για παράδειγμα κρυσταλλική δομή), οι γωνίες στις οποίες έχουμε περίθλαση των ακτίνων-X, δίνονται από το νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.22)$$

όπου n είναι η τάξη περίθλασης και d η απόσταση μεταξύ των (χωρικά συσχετιζόμενων) σκεδαστών.



Εικόνα 2.4: Ενισχυτική συμβολή σκεδαζόμενων κυμάτων από διαφορετικά άτομα διατεταγμένα σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα

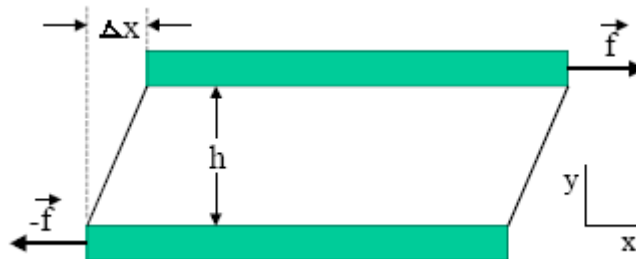
2.2 Ρεολογία-Δυναμική Μηχανική Φασματοσκοπία

2.2.1 Βασικές έννοιες

Η Ρεολογία είναι η επιστήμη που μελετά την παραμόρφωση και τη ροή της ύλης⁷. Ειδικότερα, εξετάζει τη σχέση μεταξύ της παραμόρφωσης που επιβάλλεται σε ένα υλικό και της μηχανικής απόκρισης που αυτό επιδεικνύει. Με πιο απλά λόγια, με τη διεξαγωγή ενός ρεολογικού πειράματος, μπορούμε να καταλάβουμε πόσο σκληρό ή μαλακό είναι ένα υλικό, ή αλλιώς, εάν παρουσιάζει συμπεριφορά στερεού ή υγρού.

Η ρεολογία έχει βοηθήσει σε μεγάλο βαθμό στην κατανόηση βασικών ιδιοτήτων και εννοιών στο επιστημονικό πεδίο της χαλαρής ύλης, και επίσης αποτελεί έναν τομέα συνεχώς αυξανόμενου τεχνολογικού ενδιαφέροντος. Σε πολλές βιομηχανίες, όπως στα ελαστικά, στα πλαστικά, τα τρόφιμα και τα χρώματα, η καταλληλότητα των υλικών για τις προοριζόμενες εφαρμογές κρίνεται σε μεγάλο βαθμό από τις μηχανικές τους ιδιότητες.

Οι δύο πιο απλές ρεολογικές συμπεριφορές απαντώνται αφενός στα ελαστικά στερεά και αφετέρου στα ιξώδη Νευτωνικά υγρά. Ας θεωρήσουμε την περίπτωση της απλής γεωμετρίας διάτμησης, που βλέπουμε στο σχήμα 2.5:



Εικόνα 2.5: Σχηματική απεικόνιση των δύο επίπεδων παράλληλων πλακών που χρησιμοποιούνται σε ένα πείραμα απλής διάτμησης.

Το υπό μελέτη υλικό τοποθετείται ανάμεσα στις δύο παράλληλες επίπεδες πλάκες που απέχουν απόσταση h , και υποθέτουμε ότι η συνοχή μεταξύ υλικού-πλακών είναι αρκετά ισχυρή, ώστε να μην υπάρχει ολίσθηση του υλικού πάνω στις πλάκες. Η κάτω πλάκα παραμένει σταθερή, ενώ στην επάνω πλάκα ασκούμε μια δύναμη f . Η διαμητική τάση, σ , ορίζεται ως ο λόγος της εφαρμοζόμενης δύναμης f προς την επιφάνεια του υλικού που υπόκειται τη διάτμηση, A :

$$\sigma = \frac{f}{A} \quad (2.23)$$

Η διαμητική παραμόρφωση, γ , ορίζεται ως

$$\gamma = \frac{\Delta x}{h} \quad (2.24)$$

όπου Δx είναι η μετατόπιση της επάνω πλάκας.

Εάν το υλικό ανάμεσα στις δύο πλάκες είναι ένα ιδανικό ελαστικό στερεό, θα υπακούει το νόμο του Hooke, που λέει ότι η τάση είναι ανάλογη της παραμόρφωσης,

$$\sigma = G\gamma \quad (2.25)$$

όπου η σταθερά αναλογίας G είναι το διατμητικό μέτρο. Ο νόμος του Hooke ισχύει γενικά για όλα τα στερεά υλικά, σε επαρκώς χαμηλές παραμορφώσεις. Η ελαστικότητα αναφέρεται στην ικανότητα των υλικών αυτών να αποθηκεύουν την ενέργεια που τους δίδεται. Αντίθετα, εάν το υλικό ανάμεσα στις πλάκες είναι ένα απλό υγρό, η τάση είναι μηδενική για οποιαδήποτε σταθερή παραμόρφωση γ που επιβάλλεται στο υλικό. Σε αυτήν την περίπτωση, το υγρό υπακούει το νόμο του Newton, που υπαγορεύει ότι η τάση θα είναι ανάλογη του ρυθμού παραμόρφωσης, $\dot{\gamma}$:

$$\sigma = \eta\dot{\gamma} \quad (2.26)$$

με τη σταθερά αναλογίας να είναι το ιξώδες η , που είναι η ιδιότητα του υλικού να αντιστέκεται στη ροή και σχετίζεται με την απώλεια της ενέργειας που προσφέρεται στα υλικά.

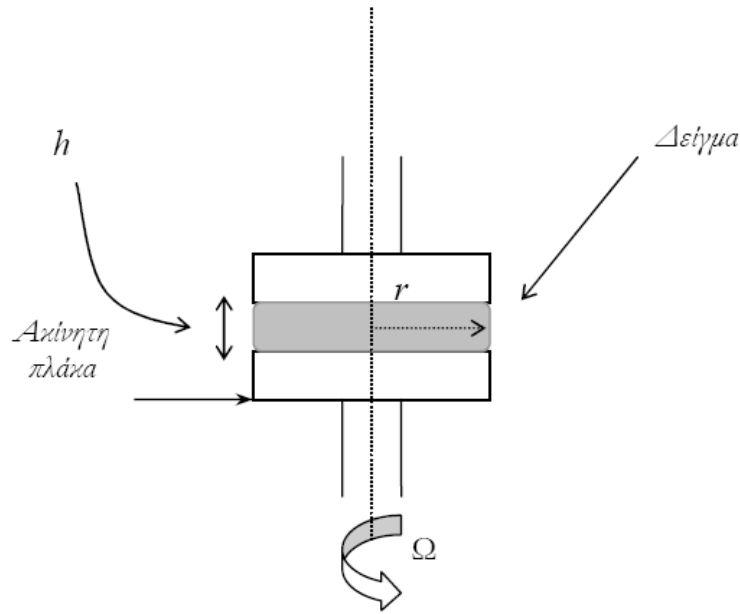
Υπάρχει όμως και μια μεγάλη κατηγορία υλικών, που επιδεικνύουν ενδιάμεση συμπεριφορά σε σχέση με τις δύο εντελώς ξεχωριστές περιπτώσεις που παρουσιάστηκαν πιο πάνω. Τα υλικά αυτά είναι τα πολύπλοκα (complex) ρευστά, που εμφανίζουν την έννοια της ιξωδοελαστικότητας, δηλαδή στις μηχανικές τους ιδιότητες έχουμε τόσο την ελαστική όσο και την ιξώδη συνεισφορά. Οι ρεολογικές ιδιότητες των συστημάτων αυτών εξαρτώνται από τη χρονική κλίμακα στην οποία γίνονται τα πειράματα. Τα κολλοειδή, τα πολυμερή και γενικότερα όλα τα χαλαρά υλικά ανήκουν στην προαναφερθείσα κατηγορία συστημάτων.

2.2.2 Πειράματα μικρής ημιτονοειδούς διατμητικής παραμόρφωσης

Ένα ευρέως διαδεδομένο ρεολογικό πείραμα που χρησιμοποιείται για τη μελέτη των δομικών ανακατατάξεων που πραγματοποιούνται μέσα σε ένα ιξωδοελαστικό ρευστό, είναι η επιβολή μιας περιοδικά μεταβαλλόμενης διατμητικής παραμόρφωσης με μικρό πλάτος⁸,

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2.27)$$

όπου γ_0 το πλάτος και ω η συχνότητα της ταλάντωσης. Μια γεωμετρία που χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη διεξαγωγή πειραμάτων αυτού του είδους είναι οι παράλληλες πλάκες, που φαίνονται στην εικόνα 2.6:



Εικόνα 2.6: Η γεωμετρία παράλληλων περιστρεφόμενων πλακών.

Η παραμόρφωση που επιθυμούμε, επιτυγχάνεται με την περιστροφή της κάτω πλάκας γύρω από τον άξονά της με γωνιακή ταχύτητα

$$\Omega(t) = \Omega_0 \sin(\omega t) \quad (2.28)$$

όπου Ω_0 το πλάτος της γωνιακής ταχύτητας, ενώ η επάνω πλάκα παραμένει ακίνητη.

Στην περίπτωση που το πλάτος γ_0 έχει αρκετά μικρή τιμή, η δομή του μελετώμενου ρευστού δε διαταράσσεται από την κατάσταση ισορροπίας, κι έτσι η μετρούμενη τάση καθορίζεται από τις αυθόρμητες ανακατατάξεις ή διαδικασίες χαλάρωσης του ρευστού σε ισορροπία. Η διατμητική τάση $\sigma(t)$, είναι ανάλογη του πλάτους της παραμόρφωσης γ_0 και μεταβάλλεται ημιτονοειδώς με το χρόνο. Όμως, το σήμα της τάσης δε συμπίπτει κατ' ανάγκη με το σήμα της παραμόρφωσης και μπορεί να αναπαρασταθεί από την εξίσωση

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.29)$$

όπου σ_0 το πλάτος της ταλάντωσης και δ η φασική γωνία, η οποία μπορεί να εξαρτάται από τη συχνότητα. Για τα ελαστικά στερεά, $\delta = 0$, ενώ για τα ιξώδη ρευστά, $\delta = \pi/2$. Καθώς η τάση είναι μια ημιτονοειδής συνάρτηση με συχνότητα ίδια με αυτή της παραμόρφωσης, μπορεί να γραφεί ως το άθροισμα δύο ορθογώνιων συναρτήσεων που ταλαντώνονται με συχνότητα ω , εκ των οποίων η μία είναι συμφασική με την παραμόρφωση, ενώ η άλλη είναι εκτός φάσης κατά $\pi/2$

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (2.30)$$

όπου G' το μέτρο αποθήκευσης και G'' το μέτρο απωλειών. Το G' εκφράζει την αποθήκευση της προσφερόμενης ενέργειας στο δείγμα, ενώ το G'' αναπαριστά την απώλεια της μηχανικής ενέργειας με τη μορφή θερμότητας. Στην περίπτωση των χαλαρών, ιξωδοελαστικών υλικών, το G' αντιπροσωπεύει τον ελαστικό 'χαρακτήρα' του υλικού, ενώ το G'' δείχνει την ιξώδη συμπεριφορά του. Όταν ο λόγος G''/G' είναι μεγάλος ($\gg 1$), το δείγμα τείνει προς την υγρή συμπεριφορά, ενώ στην περίπτωση που είναι μικρός ($\ll 1$), το δείγμα συμπεριφέρεται ως ελαστικό στερεό. Στην πρώτη περίπτωση, τα μέτρα G' και G'' επιδεικνύουν την εξής εξάρτηση από τη συχνότητα:

$$G' \sim \omega^2, G'' \sim \omega \quad (2.31)$$

ενώ στην περίπτωση της συμπεριφοράς υγρού, το G' είναι σχεδόν ανεξάρτητο από τη συχνότητα. Η περιοχή παραμορφώσεων μικρού πλάτους, στην οποία η διατμητική τάση περιγράφεται από την εξίσωση 2.31, καλείται περιοχή γραμμικής ιξωδοελαστικότητας.

Το είδος του ρεολογικού πειράματος που περιγράφηκε παραπάνω, έχει μεγάλη χρησιμότητα, εξαιτίας του φασματοσκοπικού του χαρακτήρα. Ο χρόνος που απαιτείται για τη λήψη ενός πειραματικού σημείου είναι ίσος με την περίοδο της ταλαντωτικής παραμόρφωσης, $1/\omega$. Το γεγονός αυτό μας επιτρέπει να μετρήσουμε διαδικασίες χαλάρωσης στο σύστημά μας με σταθερές χρόνου της τάξης $1/\omega$ ανεξάρτητα από άλλες αργότερες ή γρηγορότερες χαλαρωτικές διαδικασίες που πιθανόν να συμβαίνουν στο υπό μελέτη υλικό.

2.3 Αναφορές

1. Berne, B.; Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*. Willey: 1976.
2. Teraoka, I., *Polymer Solutions: An introduction to Physical Properties*. Willey: 2002.
3. Rubinstein, M.; Colby, R. H., *Polymer Physics*. Oxford University Press: 2003.
4. Roe, R. J., *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. Oxford University Press: 2000.
5. Linder, P.; Zemb, T., *Neutrons, X-Rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. Elsevier: 2002.
6. Diaz, A. D. X-Ray Scattering Studies of Ordering Phenomena in Colloids Confined in Microcavity Arrays. Phd Thesis, Eidgen Ossischen Technischen Hochschule Zurich, 2006.

7. Larson, R. G., *The structure and Dynamics of Complex Fluids*. Oxford University Press: 1999.
8. Στειακάκης, Ε. Αλληλεπιδράσεις, Δομή και Ρεολογία Πολυμερικών Κολλοειδών και Μειγμάτων. Διδακτορική Διατριβή Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2006

Κεφάλαιο 3 : Πειράματα-Αποτελέσματα

3.1 Σύστημα

3.1.1 Σύνθεση κολλοειδών

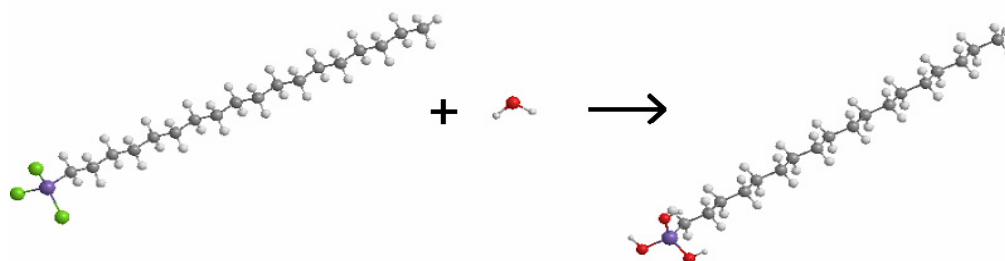
Υπάρχουν αρκετές αναφορές στη βιβλιογραφία που περιγράφουν τη δημιουργία σύνθετων υβριδικών ενώσεων, οι οποίες όμως δεν παρουσιάζουν ιδιότητες που παρατηρούμε και στα κοινά πολυμερή (σε αντίθεση με το δείγμα μας, όπως θα δούμε παρακάτω). Παραδειγματος χάριν, μία δημοσιευμένη εργασία αναφέρεται στον πολυμερισμό του οκταδεκυλο-τριχλωρο-σιλανίου (μόριο από το οποίο προέρχεται και το δείγμα που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία), που δίνει τελικό προϊόν μια φυλλώδη ένωση, η οποία όμως δεν είναι διαλυτή σε οργανικούς διαλύτες ούτε τήκεται σε χαμηλή θερμοκρασία¹. Μια πιο πρόσφατη δημοσίευση αναφέρεται στη δημιουργία ενός φυλλώδους νανοϋβριδίου το οποίο συντίθεται είτε με αντίδραση πολυσυμπύκνωσης τριαλκοξυ-αλκυλο-σιλανίου κάτω από όξινες συνθήκες², είτε με συν-συμπύκνωση τετραλκοξυ-αλκυλο-σιλανίων και ενός τριαλκοξυ-αλκυλο-σιλανίου³ κάτω από βασικές συνθήκες, σε υδατικό πάντα περιβάλλον, που μπορεί να τηχθεί σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Όμως σ' αυτές τις περιπτώσεις, λόγω του υδατικού περιβάλλοντος, τα στρώματα του ανόργανου υλικού αποτελούνται σε υψηλό βαθμό από ένα δίκτυο σιλοξανίων χωρίς σταυροδεσμούς, παρουσία αρκετών ομάδων σιλανόλης οι οποίες δεν έχουν υποστεί συμπύκνωση, με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε σε μη-αναστρέψιμη συμπεριφορά του υλικού κατά την τήξη.

Το υλικό που μελετήθηκε σε αυτή την εργασία, επιδεικνύει παρόμοια συμπεριφορά με αυτήν αρκετών κοινών πολυμερών, καθώς είναι διαλυτό σε συνηθισμένους οργανικούς διαλύτες, όπως για παράδειγμα τολουόλιο και τετραϋδροφουράνιο και επίσης παρουσιάζει μια μετάβαση από τη στερεή στην υγρή φάση γύρω στους 60 °C.

Τα νανοςύνθετα κολλοειδή σωματίδια, προέρχονται από μια νέα διαδικασία σύνθεσης που περιλαμβάνει τον ελεγχόμενο υδρολυτικό πολυμερισμό και οργάνωση του οκταδεκυλο-τριχλωρο-σιλανίου, που είναι διαλυμένο σε τολουόλιο. Συνοπτικά, η διαδικασία έχει ως εξής: Κάποια ποσότητα οκταδεκυλοτριχλωροσιλανίου διαλύεται αρχικά σε τολουόλιο και στη συνέχεια στην ίδια φιάλη προστίθεται νερό, με την αναλογία H₂O/OTS να είναι 2:1. Στη συνέχεια το μίγμα ανακινείται για 24 ώρες, ώστε να ληφθεί ένα διαφανές αιώρημα. Μετά την επίτευξη της αντίδρασης προστίθεται ποσότητα μεθανόλης στο αιώρημα και το ίζημα ξεπλένεται με άφθονη ποσότητα ακετόνης, προτού ακολουθήσει ξήρανση

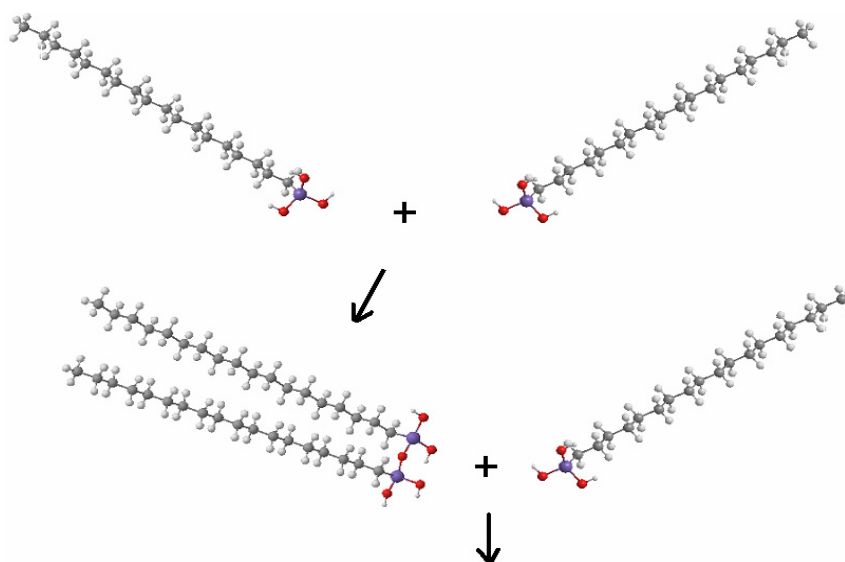
στους 70 °C. Έπειτα από αυτά, το ακατέργαστο προϊόν διαλύεται σε τολουόλιο σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, ενώ μετέπειτα ακολουθεί υπερφυγοκέντριση για να διαχωριστούν τυχόν αδιάλυτα προϊόντα. Αφού απομακρύνεται το υπερκείμενο υγρό, προστίθεται και πάλι μεθανόλη και το ίζημα απομονώνεται και πάλι με τη διαδικασία της υπερφυγοκέντρισης και ξηραίνεται στους 70 °C. Το προκύπτον στερεό υλικό μετετράπη σε σκόνη, ξεπλύθηκε με ακετόνη και επαναξηράνθηκε. Η απόδοση της προαναφερθείσας αντίδρασης είναι 65% και το υλικό βασίζεται στο μοριακό τύπο $O_{1.5}SiC_{18}H_{37}$. Το προϊόν είναι χημικά σταθερό και διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες, ενώ η διαδικασία σύνθεσης είναι εύκολα υλοποιήσιμη και οδηγεί σε μεγάλες αποδόσεις. Επίσης τήκεται αντιστρεπτά σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (60 °C) και μετασχηματίζεται σε ένα άχρωμο, διαυγές και χαμηλού ιξώδους τήγμα⁴.

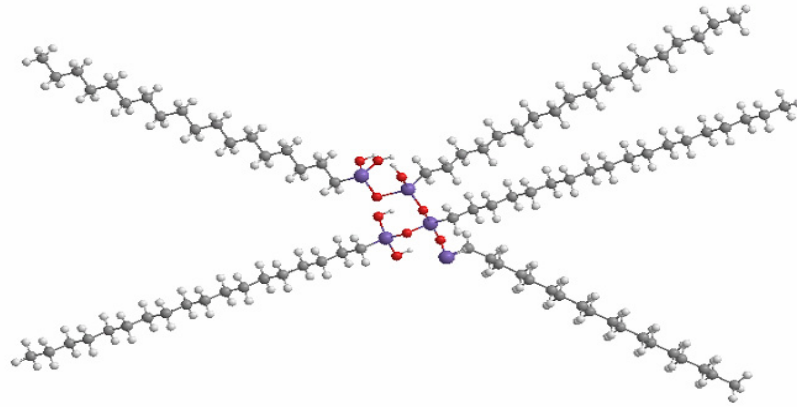
Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, αρχικά λαμβάνει χώρα η υδρόλυση του οκταδεκυλοτριχλωροσιλανίου:



Εικόνα 3.1: Η υδρόλυση του οκταδεκυλοτριχλωροσιλανίου, OTS.

Στη συνέχεια, μέσω της αντίδρασης των πλευρικών υδροξυλίων γίνεται συμπύκνωση των υδρολυμένων μορίων:



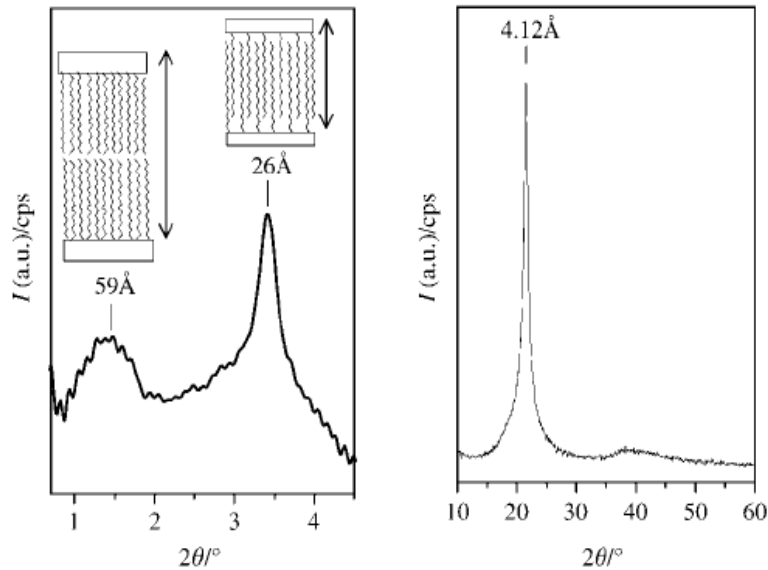


Εικόνα 3.2: Η αντίδραση συμπύκνωσης που οδηγεί στο σχηματισμό των νανοσωματιδίων (στην εικόνα φαίνεται ένα μέρος μόνο του κολλοειδούς).

Η δομή του τελικού προϊόντος αναμένεται να είναι φυλλώδης, καθώς είναι γνωστό ότι οι αλειφατικές αλυσίδες έχουν μεγάλη τάση να διατάσσονται η μία δίπλα στην άλλη δημιουργώντας φυλλώδεις περιοχές, οι οποίες στη συνέχεια οργανώνονται προς την τελική φυλλόμορφη δομή. Επιπροσθέτως, το μήκος του δεσμού Si-O-Si είναι συμβατό με το εύρος των πλευρικών ομάδων (που στην περίπτωση μας είναι οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες), πράγμα που ευνοεί το σχηματισμό φύλλων. Σε περίπτωση που τα δύο αυτά μεγέθη δεν είναι συμβατά, ευνοούνται άλλες γεωμετρίες, όπως για παράδειγμα δημιουργία σφαιρικών σωματιδίων εξαιτίας της στερικής παρεμπόδισης μεταξύ των πλευρικών ομάδων.

3.1.2 Χαρακτηρισμός του υλικού στην κατάσταση τήγματος

Πρώτο βήμα στη μελέτη του νέου οργανοπυριτικού υλικού ήταν ο χαρακτηρισμός του στη στερεά κατάσταση. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το υλικό στη στερεή μορφή του είναι μια λευκή κρυσταλλική σκόνη. Ο χαρακτηρισμός της δομής έγινε με τη χρήση των τεχνικών σκέδασης ακτίνων-X σε μικρές (SAXS) και μεγάλες γωνίες (WAXS), καθώς και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και διέλευσης (TEM). Στην εικόνα 3.3 φαίνονται τα φάσματα σκέδασης ακτίνων-X⁴:

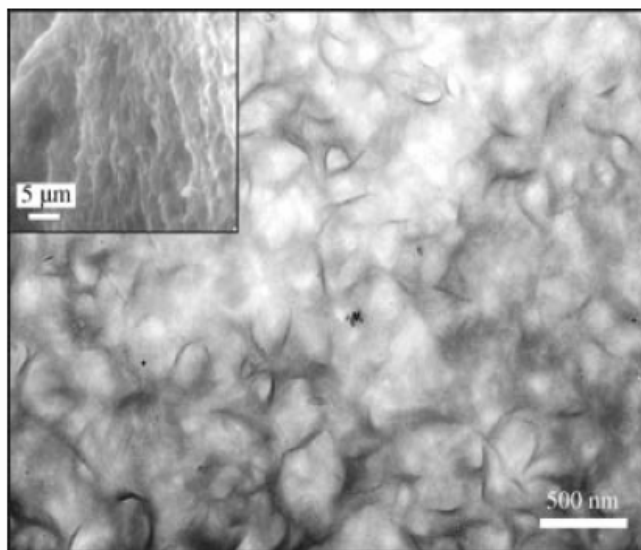


Εικόνα 3.3: Φάσματα σκέδασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες (αριστερό διάγραμμα) και μεγάλες γωνίες (δεξιό διάγραμμα). Στα ένθετα σχήματα του αριστερού μέρους φαίνεται η διστρωματική και η μονοστρωματική δομή των φύλλων⁴.

Το διάγραμμα WAXS δείχνει μία στενή κορυφή σε γωνία σκέδασης $2\theta = 21.6^\circ$, η οποία αντιστοιχεί σε απόσταση $d = 4.1 \text{ \AA}$ (νόμος του Bragg, εξίσωση 2.31). Η τιμή αυτή, συμφωνεί σε μεγάλο βαθμό με την παρατηρούμενη απόσταση μεταξύ πυκνά διατεταγμένων αλειφατικών αλυσίδων^{1, 3}. Στο διάγραμμα SAXS, παρατηρούνται δύο κορυφές: μία ευρεία κορυφή σε γωνία σκέδασης $2\theta = 1.5^\circ$, που αντιστοιχεί σε απόσταση $d = 59 \text{ \AA}$, καθώς και μία αρκετά πιο στενή, σε $2\theta = 3.4^\circ$, που δίνει μια απόσταση $d = 26 \text{ \AA}$. Η διαφορά στις εντάσεις αλλά και το εύρος των δύο κορυφών στο φάσμα, είναι ενδεικτική της ύπαρξης δύο διαφορετικών φάσεων. Η πρώτη φάση (αριστερή ένθετη εικόνα) αντιστοιχεί σε ανόργανα φύλλα τα οποία διαχωρίζονται από διπλές στοιβάδες αλειφατικών αλυσίδων, διατεταγμένες κεφαλή προς κεφαλή (head to head), όπως έχει προταθεί από τον Parikh και τους συνεργάτες του¹. Η δεύτερη φάση (δεξιά ένθετη εικόνα) αντιστοιχεί στη δομή με απλές στοιβάδες υδρογονανθρακικών αλυσίδων μεταξύ των ανόργανων φύλλων, οι οποίες διαπερνώνται μεταξύ τους⁵. Στην περίπτωση της πρώτης δομής, που αποτελείται από ζευγάρια τετηγμένων τετράεδρων Si, η αναμενόμενη απόσταση d είναι $2 \times 26 = 52 \text{ \AA}$, όπου 26 \AA είναι το μήκος μιας πλήρως εκτεταμένης δομικής μονάδας $C_{18}H_{37}SiO_x$ ^{1, 3}. Η ελαφρά μεγαλύτερη απόσταση που μετράται πειραματικά, πιθανόν να οφείλεται στην (turbostatic) συσσωμάτωση των ανεξάρτητων οργανοπυριτικών επιπέδων, άποψη που ενισχύεται και από το σχετικά μεγάλο εύρος της κορυφής⁶. Στην περίπτωση της δεύτερης δομής, η απόσταση που μετράται ($d=26 \text{ \AA}$), συμφωνεί πολύ καλά στο μήκος που αντιστοιχεί σε πλήρως εκτεταμένη δομική μονάδα⁴.

Στην εικόνα 3.4 φαίνεται η φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης, και στο ένθετο παρουσιάζεται η φωτογραφία

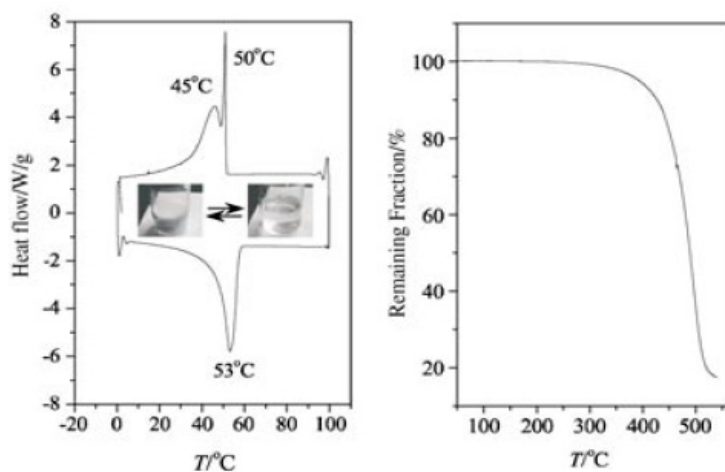
ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης:



Εικόνα 3.4: Φωτογραφία της δομής του υλικού από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM). Στην ένθετη εικόνα παρατίθεται η φωτογραφία της επιφάνειας του υλικού από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)⁴.

Η φωτογραφία από SEM, αποκαλύπτει μια επιφάνεια με ραβδωτό σχήμα, ενδεικτικό της φυλλώδους δομής των υβριδίων. Επιπρόσθετα, η φωτογραφία από TEM είναι μια τυπική εικόνα στρωματικής δομής με συσσωματωμένα φύλλα, τα οποία είναι αρκετά εύκαμπτα, ώστε να μπορούν να λυγίζουν στα άκρα τους.

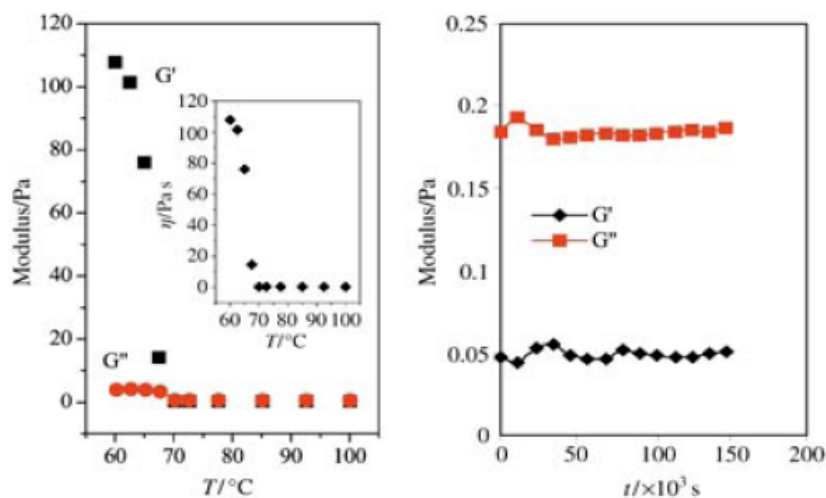
Το υλικό, υπό μορφή σκόνης, τήκεται σε $T = 53\text{ }^{\circ}\text{C}$ και μετατρέπεται σε ένα εντελώς διάφανο υγρό. Κατά τη διαδικασία της ψύξης, το υλικό στερεοποιείται, παίρνοντας το σχήμα του φιαλιδίου στο οποίο βρίσκεται. Η διαδικασία τήξης-στερεοποίησης είναι πλήρως αντιστρεπτή. Τα θερμογράμματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC, δεξί τμήμα) και θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA, αριστερό τμήμα), παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα (εικόνα 3.5):



Εικόνα 3.5: Αριστερό τμήμα: Καμπύλη διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Δεξιά τμήμα: Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA)⁴.

Το θερμόγραμμα DSC παρουσιάζει μια απότομη πρώτης τάξης ενδόθερμη μετάβαση σε $T = 53 \text{ }^\circ\text{C}$, που είναι το σημείο τήξης τόσο της μονοστρωματικής όσο και της διστρωματικής φάσης του υλικού. Αντιθέτως, κατά τη διαδικασία ψύξης, οι δύο δομές του υλικού διαχωρίζονται, καθώς η κάθε μία φαίνεται να έχει τη δική της κορυφή κρυστάλλωσης. Παρατηρείται μία σχετικά ευρεία κορυφή σε $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, και μία στενή σε $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$. Η ευρύτερη κορυφή αντιστοιχεί στη λιγότερη οργανωμένη διστρωματική δομή, ενώ η στενή κορυφή αντιστοιχεί στην αλληλοδιαπερνόμενη δομή, η οποία είναι πιο συμμετρικά διατεταγμένη στο χώρο. Οι καμπύλες DSC παραμένουν αναλλοίωτες μετά από πολλαπλούς κύκλους μέτρησης. Η καμπύλη TGA, δείχνει ότι στο υλικό δεν έχει μείνει καθόλου ποσότητα διαλύτη. Η απώλεια βάρους που παρατηρείται σε $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ σχετίζεται με την αποικοδόμηση του οργανικού τμήματος του υλικού (αλειφατικές αλυσίδες). Το ποσοστό του οργανικού τμήματος υπολογίζεται στο 20% κατά βάρος, ενώ του ανόργανου μέρους στο 80% κατά βάρος αντίστοιχα. Αυτά τα ποσοστά συμφωνούν πολύ καλά με τον προτεινόμενο μοριακό τύπο του υλικού, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiO}_{1.5}$.

Οι ρεολογικές μετρήσεις που διεξήχθησαν στο υλικό στην κατάσταση τήγματος, φαίνονται στην εικόνα 3.6⁷. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από το διάγραμμα των μέτρων G'' και G' συναρτήσει της θερμοκρασίας T (αριστερό διάγραμμα), το υλικό επιδεικνύει συμπεριφορά στερεού, με το G' να είναι μεγαλύτερο του G'' , για θερμοκρασίες κάτω από περίπου $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Στη θερμοκρασία αυτή, το υλικό αλλάζει συμπεριφορά, και το G'' γίνεται μεγαλύτερο από το G' , επιδεικνύοντας συμπεριφορά υγρού. Επίσης, το ιξώδες του συστήματος σε αυτό το σημείο μειώνεται δραματικά (ένθετο διάγραμμα). Από το διάγραμμα των μέτρων G'' και G' συναρτήσει του χρόνου (δεξιά τμήμα εικόνας 3.6), βλέπουμε ότι η συμπεριφορά υγρού του συστήματος (σε $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$) δεν αλλάζει με το πέρασμα του χρόνου.



Εικόνα 3.6: Αριστερό τμήμα: Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των μέτρων G' , G'' και του ιξώδους του τήγματος (ένθετο διάγραμμα). Δεξιά τμήμα: Η χρονική εξάρτηση των μέτρων G' , G'' σε $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2 Αιωρήματα σε τολουόλιο

3.2.1 Προετοιμασία διαλυμάτων

Η διαδικασία παρασκευής των διαλυμάτων σε τολουόλιο έχει ως εξής: Αρχικά, σε προζυγισμένα καθαρά φιαλίδια τοποθετείται η επιθυμητή ποσότητα σκόνης του υλικού και στη συνέχεια προστίθεται η επιθυμητή ποσότητα διαλύτη. Το φιαλίδιο ανακινείται για τουλάχιστον 24 ώρες, έτσι ώστε να ομογενοποιηθεί πλήρως.

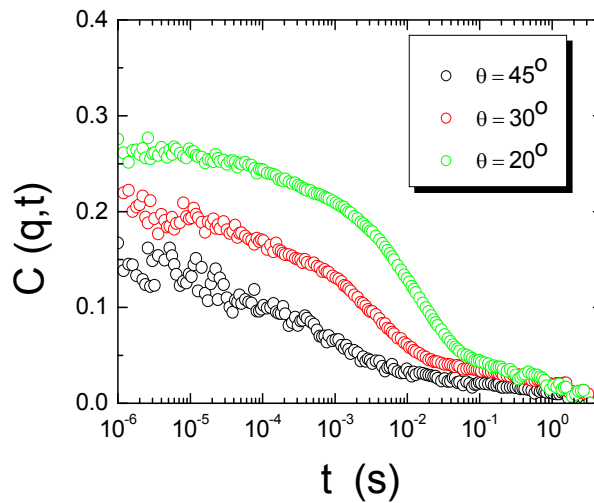
Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων σκέδασης φωτός, λαμβάνει χώρα η διήθηση του εκάστοτε διαλύματος σε επιμελώς προκαθαρισμένες -με ατμούς ακετόνης- κυψελίδες. Στα δικά μας πειράματα, χρησιμοποιήσαμε υδρόφοβα φίλτρα από PTFE με μέγεθος πόρων 0.2 και 5 μm . Η διαδικασία διήθησης έχει στόχο την αποφυγή παρουσίας σκόνης στα διαλύματά μας, η οποία αλλοιώνει τα πειραματικά δεδομένα.

Η αλλαγή της συγκέντρωσης των διαλυμάτων, επιτυγχάνεται με σταδιακή εξάτμιση διαλύτη τοποθετώντας το δείγμα σε θάλαμο κενού, στην περίπτωση που θέλουμε αύξηση της, ή με αραιώση των διαλυμάτων διηθώντας διαλύτη στις κυψελίδες, στην περίπτωση που θέλουμε χαμηλότερη τιμή συγκέντρωσης.

3.2.2. Περιοχή αραιών συγκεντρώσεων

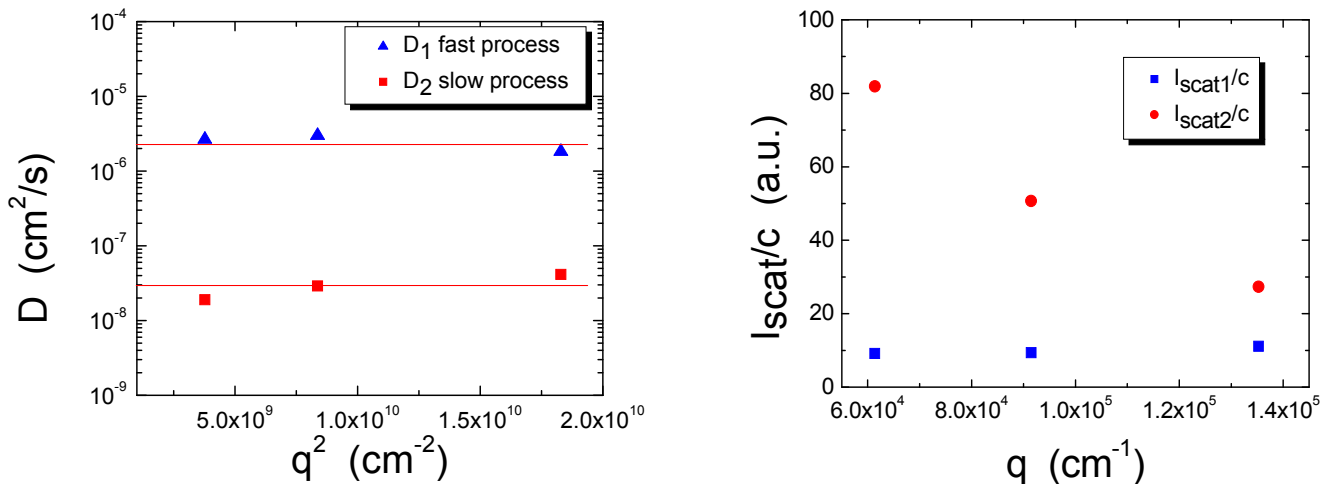
Στο πρώτο στάδιο μελέτης της συμπεριφοράς των οργανοπυριτικών νανοσωματιδίων σε διάλυμα, έλαβαν χώρα προκαταρκτικά πειράματα σκέδασης φωτός σε αραιά διαλύματα των σωματιδίων, προκειμένου να μελετηθεί η δυναμική τους, καθώς και το μέγεθός τους. Το μέσο διασποράς που χρησιμοποιήσαμε ήταν τολουόλιο, το οποίο είναι καλός διαλύτης για τα κολλοειδή που μελετάμε, όπως είναι γνωστό από τη διαδικασία σύνθεσης⁴. Τα διαλύματα πριν από κάθε μέτρηση, περνούσαν μέσα από φίλτρα με μέγεθος πόρων 5 μm . Η επιλογή τόσο μεγάλου μεγέθους πόρων έχει να κάνει με το γεγονός ότι δεν επιθυμούμε την παραμονή στο φίλτρο πολύ μεγάλων σωματιδίων, που πιθανό να υπάρχουν από τη διαδικασία σύνθεσης.

Η πρώτη συγκέντρωση που μελετήθηκε ήταν η $c = 0.4 \text{ \% wt}$, για την οποία οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της σκεδαζόμενης έντασης φαίνονται στην εικόνα 3.7:



Εικόνα 3.7: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης για διαφορετικές γωνίες σκέδασης για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο (διήθηση από φίλτρο 5 μm), συγκέντρωσης $c = 0.4\%$ wt.

Από το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρούμε ότι έχουμε δύο διαδικασίες χαλάρωσης, μία πολύ γρήγορη με χρόνους χαλάρωσης της τάξης των 10^{-5} sec, καθώς και μία αρκετά πιο αργή, με χρόνους της τάξης των 10^{-2} sec. Οι συντελεστές διάχυσης των δύο διαδικασιών χαλάρωσης, D , συναρτήσει του τετραγώνου του κυματανύσματος σκέδασης, q^2 , φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα (εικόνα 3.8):



Εικόνα 3.8: Αριστερό τμήμα: Συντελεστές αυτοδιάχυσης για τη γρήγορη και την αργή διαδικασία χαλάρωσης, D_1 (μπλε σύμβολα) και D_2 (κόκκινα σύμβολα) αντίστοιχα, συναρτήσει του τετραγώνου του κυματανύσματος σκέδασης, q^2 . Δεξιό τμήμα: Εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης διαιρεμένης με τη συγκέντρωση, I_{scat}/c από το κυματάνυσμα σκέδασης.

Παρατηρούμε ότι ο συντελεστής διάχυσης είναι ανεξάρτητος του τετραγώνου του κυματανύσματος σκέδασης, γεγονός που δείχνει ότι η

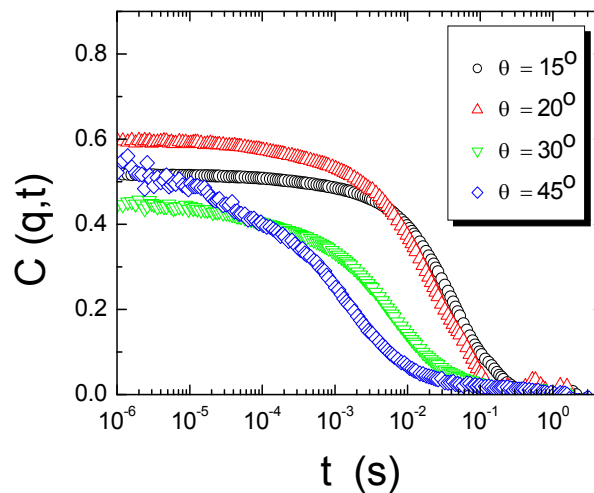
κίνηση που εκτελούν τα σωματίδια είναι διάχυση. Προσαρμόζοντας μία γραμμική εξίσωση στα πειραματικά μας δεδομένα, βρίσκουμε το συντελεστή διάχυσης για τη γρήγορη διαδικασία $D_1 = 2.49 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, ενώ για την πιο αργή διαδικασία, $D_2 = 2.98 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Κάνοντας την παραδοχή ότι τα σωματίδια μέσα στο διάλυμα έχουν σφαιρικό σχήμα, μπορούμε να υπολογίσουμε από τη σχέση Stokes-Einstein-Sutherland (εξίσωση 2.21) την υδροδυναμική τους ακτίνα, R_h . Από τους υπολογισμούς, προκύπτει ότι τα μικρά σωματίδια έχουν $R_{h,1} = 1.5 \text{ nm}$, ενώ τα μεγάλα $R_{h,2} = 122 \text{ nm}$ αντίστοιχα. Το πολύ μικρό μέγεθος των σωματιδίων του γρήγορου πληθυσμού, αιτιολογεί και το πολύ μικρό πλάτος (amplitude) της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης.

Από το δεξιό διάγραμμα της εικόνας 3.8, βλέπουμε ότι η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός (κανονικοποιημένη με τη συγκέντρωση του διαλύματος),

$$I_{scat} = \frac{\langle I \rangle A}{I_{tol}(\theta)} \quad (3.1)$$

όπου $\langle I \rangle$ η μέση σκεδαζόμενη ένταση και $I_{tol}(\theta)$ η σκεδαζόμενη ένταση από το τολουόλιο στην εκάστοτε γωνία σκέδασης, και A το πλάτος της διαδικασίας εξασθένισης, είναι ανεξάρτητη του q για τον πληθυσμό των μικρών σωματιδίων. Αντίθετα, όσον αφορά τα μεγαλύτερα σωματίδια, η ένταση μειώνεται, καθώς αυξάνεται η γωνία και συνεπώς το κυματόνισμα σκέδασης, γεγονός αναμενόμενο για σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από $2\pi/q$.

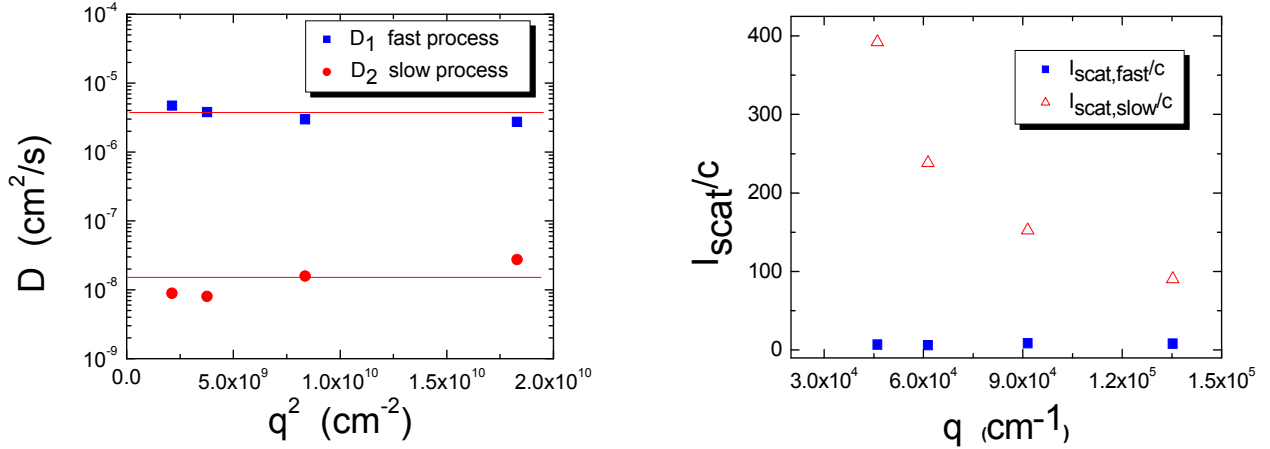
Η επόμενη συγκέντρωση που μελετήθηκε, ήταν η $c = 0.9\% \text{ wt}$, από το ίδιο διάλυμα. Οι αντίστοιχες συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης παρουσιάζονται στην εικόνα 3.9:



Εικόνα 3.9: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης για διαφορετικές γωνίες σκέδασης για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο (διήθηση από φίλτρο $5 \mu\text{m}$), συγκέντρωσης $c = 0.9\% \text{ wt}$.

Αυτό που γίνεται εύκολα αντιληπτό, είναι ότι η εικόνα είναι παρόμοια με την προηγούμενη συγκέντρωση, $c = 0.4\% \text{ wt}$, δηλαδή

εξακολουθούμε να έχουμε την παρουσία δύο πληθυσμών. Στο αριστερό τμήμα της εικόνας 3.10 παρουσιάζεται ο συντελεστής διάχυσης D συναρτήσει του q^2 :



Εικόνα 3.10: Αριστερό τμήμα: Συντελεστές αυτοδιάχυσης για τη γρήγορη και την αργή διαδικασία χαλάρωσης, D_1 (μπλε σύμβολα) και D_2 (κόκκινα σύμβολα) αντίστοιχα, συναρτήσει του τετραγώνου του κυματανύσματος σκέδασης, q^2 . Δεξιό τμήμα: Εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης διαιρεμένης με τη συγκέντρωση, I_{scat}/c από το κυμαάνυσμα σκέδασης.

Με προσαρμογή των δεδομένων χρησιμοποιώντας μια ευθεία γραμμή, οι συντελεστές διάχυσης είναι $D_1 = 3.55 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ για τα γρήγορα σωματίδια, και $D_2 = 1.51 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, για τα μεγαλύτερα κολλοειδή. Υπολογίζοντας και πάλι τις υδροδυναμικές ακτίνες των σωματιδίων, καταλήγουμε για τα γρήγορα σωματίδια στην τιμή $R_{h,1} = 1.0 \text{ nm}$ και για τα πιο αργά, $R_{h,2} = 241 \text{ nm}$.

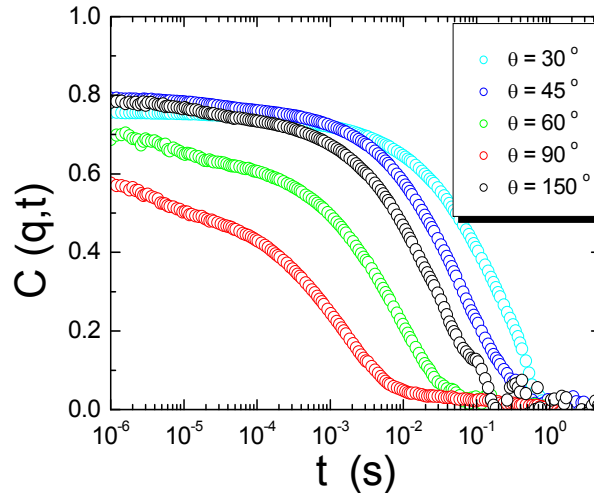
Στο δεξιό τμήμα της εικόνας 3.10 φαίνεται η εξάρτηση της κανονικοποιημένης (με τη συγκέντρωση) σκεδαζόμενης έντασης από το q . Όπως αναμένεται, η ένταση των μικρών σωματιδίων είναι ανεξάρτητη από το q , σε αντίθεση με την ένταση των μεγάλων σκεδαστών, που πέφτει όσο μεγαλώνει η γωνία σκέδασης. Γνωρίζοντας ότι η σκεδαζόμενη ένταση είναι ανάλογη του αριθμού των σκεδαστών αλλά και του όγκου τους (δηλαδή της ακτίνας τους στην τρίτη δύναμη, αν θεωρήσουμε σφαιρικό σχήμα), μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ο λόγος της έντασης των μεγάλων προς την ένταση των μικρών σκεδαστών δίνεται από την έκφραση:

$$\frac{I_{scat,2}}{I_{scat,1}} \sim \left(\frac{c_2}{c_1} \right) \left(\frac{R_{h,2}}{R_{h,1}} \right)^3 \quad (3.2)$$

όπου c_2 και c_1 οι αριθμητικές συγκεντρώσεις των σωματιδίων του αργού και του γρήγορου πληθυσμού αντίστοιχα. Από τις μετρήσεις μας, προκύπτει ότι $I_{scat,2}/I_{scat,1} \sim 20-40$ (σε μικρές θ), και χρησιμοποιώντας τις υδροδυναμικές ακτίνες που έχουμε ήδη υπολογίσει, βρίσκουμε ότι $c_2/c_1 \sim 10^{-5} - 10^{-6}$, πράγμα που σημαίνει ότι τα μικρά σωματίδια είναι

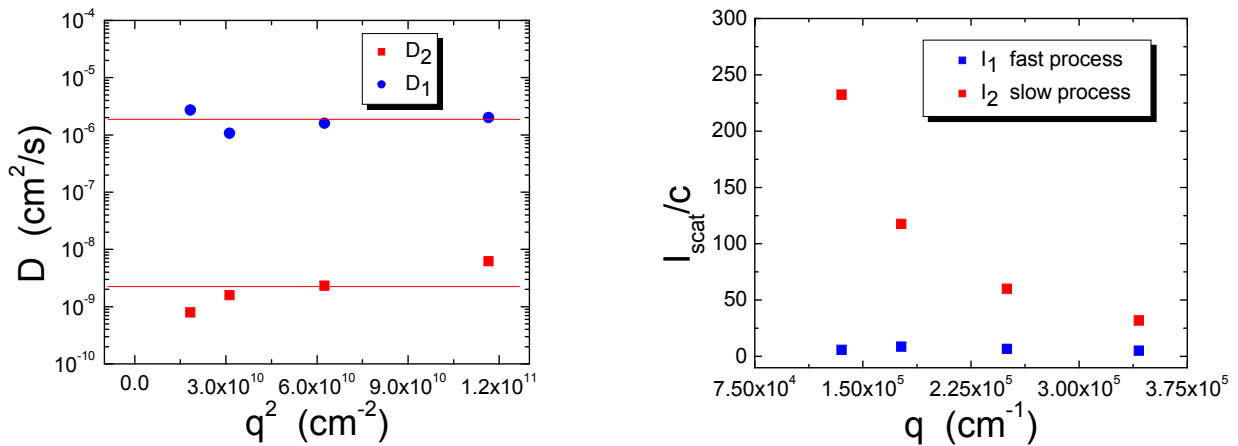
περίπου ένα εκατομμύριο φορές περισσότερα σε αριθμό από τα μεγάλα σωματίδια.

Προκειμένου να ελέγξουμε πώς συμπεριφέρεται το σύστημά μας σε αρκετά πιο υψηλές συγκεντρώσεις, προετοιμάσαμε ένα άλλο διάλυμα, πάλι σε τολουόλιο, το οποίο φιλτράραμε επίσης από φίλτρο με μέγεθος πόρων 5 μm . Με εξάτμιση, πήγαμε σε συγκέντρωση $c = 5.2\%$ wt, όπου και διεξαγάγαμε πειράματα σκέδασης φωτός. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης φαίνονται στην εικόνα 3.11:



Εικόνα 3.11: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης για διαφορετικές γωνίες σκέδασης για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο (διήθηση από φίλτρο 5 μm), συγκέντρωσης $c = 5.2\%$ wt.

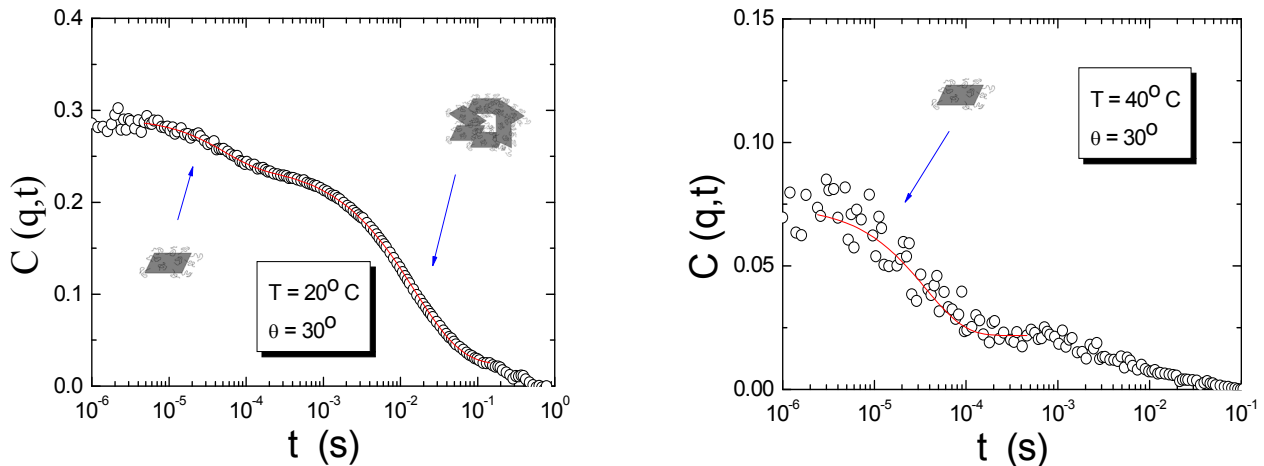
Με προσαρμογή των δεδομένων χρησιμοποιώντας μια ευθεία γραμμή, οι συντελεστές διάχυσης είναι $D_1 = 1.85 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ για τα γρήγορα σωματίδια, και $D_2 = 1.57 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, για τα μεγαλύτερα κolloειδή. Υπολογίζοντας και πάλι τις υδροδυναμικές ακτίνες των σωματιδίων, καταλήγουμε για τα γρήγορα σωματίδια στην τιμή $R_{h,1} = 2.0 \text{ nm}$ και για τα πιο αργά, $R_{h,2} = 1.3 \mu\text{m}$. Παρατηρούμε ότι ενώ ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα των μικρών σωματιδίων είναι κοντά στις τιμές από τις προηγούμενες συγκεντρώσεις, τα αντίστοιχα μεγέθη για τους μεγαλύτερους σκεδαστές, φαίνεται ότι είναι πολύ διαφορετικά από ότι στις πιο αραιές συγκεντρώσεις.



Εικόνα 3.12: Αριστερό τμήμα: Συντελεστές αυτοδιάχυσης για τη γρήγορη και την αργή διαδικασία χαλάρωσης, D_1 (μπλε σύμβολα) και D_2 (κόκκινα σύμβολα) αντίστοιχα, συναρτήσεως του τετραγώνου του κυματανύσματος σκέδασης, q^2 . Δεξιό τμήμα: Εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης διαιρεμένης με τη συγκέντρωση, I_{scat}/c από το κυματάνυσμα σκέδασης.

Η σκεδαζόμενη ένταση παρουσιάζει την ίδια γωνιακή εξάρτηση όπως και στις πιο αραιές συγκεντρώσεις. Πιο συγκεκριμένα, η ένταση που προέρχεται από τα μικρά σωματίδια δεν εξαρτάται από τη γωνία σκέδασης, ενώ για τα μεγάλα σωματίδια, αυξάνεται καθώς η γωνία σκέδασης ελαττώνεται.

Αν εξετάσουμε συνολικά τα παραπάνω αποτελέσματα, βλέπουμε ότι για τις μικρότερες οντότητες που υπάρχουν στο διάλυμά μας (γρήγορη διαδικασία χαλάρωσης), η υδροδυναμική ακτίνα που υπολογίζουμε είναι σχεδόν σταθερή για τις τρεις συγκεντρώσεις. Αντίθετα, το αντίστοιχο μέγεθος για τα σωματίδια της αργής διαδικασίας φαίνεται να μεγαλώνει καθώς πηγαίνουμε σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Αυτό πιθανό να συνεπάγεται ότι οι μεγαλύτερες οντότητες είναι συσσωματώματα των μικρότερων σωματιδίων, με τον αριθμό των σωματιδίων που συμμετέχουν στα συσσωματώματα να αλλάζει με τη συγκέντρωση. Για να ελέγξουμε αυτήν την πιθανότητα, μετά από μία μέτρηση σε θερμοκρασία δωματίου⁸, το διάλυμα θερμάνθηκε στους 40 °C και επαναμετρήθηκε. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης σε διάλυμα συγκέντρωσης $c = 0.6$ % wt (φιλτραρισμένο ξανά από 5 μm) για γωνία σκέδασης $\theta = 30^\circ$ πριν και μετά τη θέρμανση φαίνονται στην εικόνα 3.13:



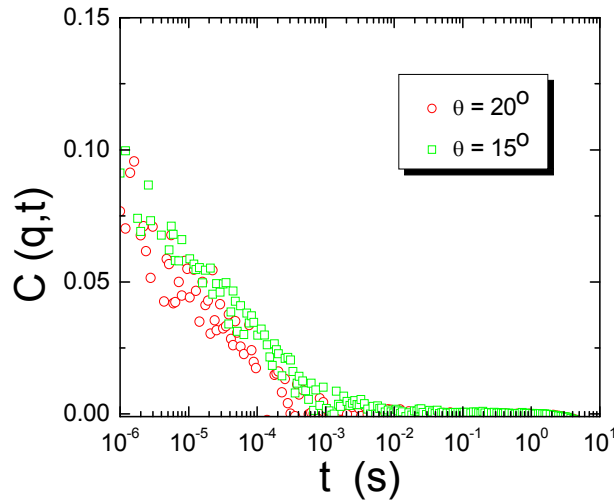
Εικόνα 3.13: Αριστερό τμήμα: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης για γωνία σκέδασης $\theta = 30^\circ$, σε θερμοκρασία δωματίου, $T = 20^\circ\text{C}$ για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο (φίλτρο $5 \mu\text{m}$), συγκέντρωσης $c = 0.6 \%$ wt. Δεξιό τμήμα: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης για το ίδιο δείγμα, σε $T = 40^\circ\text{C}$.

Πριν τη θέρμανση, στο διάλυμά μας υπάρχουν οι δύο πληθυσμοί, όπως έχουμε δει και από τις προηγούμενες μετρήσεις. Μετά τη θέρμανση σε $T = 40^\circ\text{C}$, βλέπουμε ότι το πλάτος της $C(q,t)$ έχει πέσει από ~ 0.3 σε ~ 0.07 και η δεύτερη (αργή) διαδικασία χαλάρωσης έχει εξαφανιστεί. Ο μόνος πληθυσμός που είναι παρόν στο σύστημα είναι τα πολύ μικρά σωματίδια με μέγεθος $\sim 1.5 \text{ nm}$. Φαίνεται λοιπόν ξεκάθαρα πως οι μεγάλοι σκεδαστές που έχουμε στο διάλυμά μας σε θερμοκρασία δωματίου είναι συσσωματώματα αποτελούμενα από τα μικρά σωματίδια, τα οποία με αύξηση της θερμοκρασίας αποδομούνται και στο διάλυμα παραμένουν μόνο οι μικροί σκεδαστές (ένθετη εικόνα). Τα συσσωματώματα σχηματίζονται λόγω των ελκτικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πυριτικών σκελετών των κολλοειδών, καθώς η στερική άπωση λόγω των αλειφατικών αλυσίδων δεν είναι ιδιαίτερα ισχυρή, γεγονός που οφείλεται στη μικρή πυκνότητα πρόσδεσης (grafting density) των αλυσίδων στα σωματίδια.

3.2.3. Υπολογισμός του μοριακού βάρους

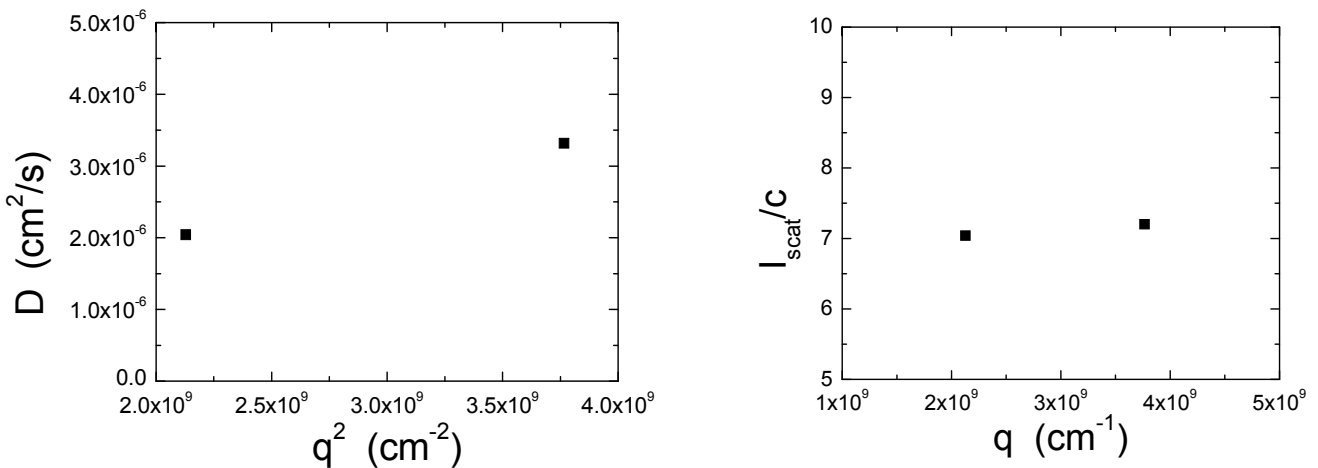
Λαμβάνοντας υπόψη αφενός ότι το σύστημά μας κατά κύριο λόγο αποτελείται (λόγω πολύ μεγαλύτερου αριθμού) από τα απλά (όχι συσσωματωμένα) κολλοειδή με ακτίνα $\sim 1.5 \text{ nm}$, και αφετέρου ότι μόνο τα κύρια αυτά σωματίδια είναι θερμοδυναμικά σταθερά, θελήσαμε να τα χαρακτηρίσουμε λεπτομερώς. Κινούμενοι προς αυτήν την κατεύθυνση, προετοιμάσαμε μια νέα σειρά διαλυμάτων, εκ νέου σε τολουόλιο, τα οποία όμως φιλτράραμε αυτή τη φορά από φίλτρο με μέγεθος πόρων $0.2 \mu\text{m}$, με σκοπό να αποκλείσουμε τα συσσωματώματα και να έχουμε μόνο τα κύρια σωματίδια παρόντα.

Η αρχική συγκέντρωση που μελετήθηκε ήταν η $c = 0.9 \% \text{ wt}$. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης για τις δύο μικρότερες γωνίες σκέδασης, φαίνονται παρακάτω (εικόνα 3.14):



Εικόνα 3.14: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης για δύο διαφορετικές γωνίες σκέδασης για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο (διήθηση από φίλτρο 0.2 μm), συγκέντρωσης $c = 0.9 \% \text{ wt}$.

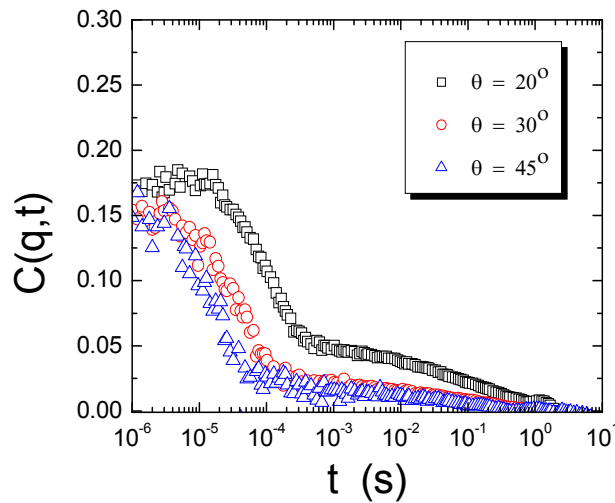
Βλέπουμε ότι οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης έχουν εξαιρετικά μικρό πλάτος σκέδασης. Στην εικόνα 3.15, στο αριστερό μέρος, φαίνεται ο συντελεστής διάχυσης D συναρτήσει του q^2 . Χρησιμοποιήθηκαν μόνο οι μετρήσεις για τις δύο μικρότερες γωνίες σκέδασης, γιατί σε μεγαλύτερες θ , λόγω της μικρής σκεδαζόμενης έντασης και των πολύ γρήγορων χρόνων, οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης δεν ήταν ικανοποιητικές.



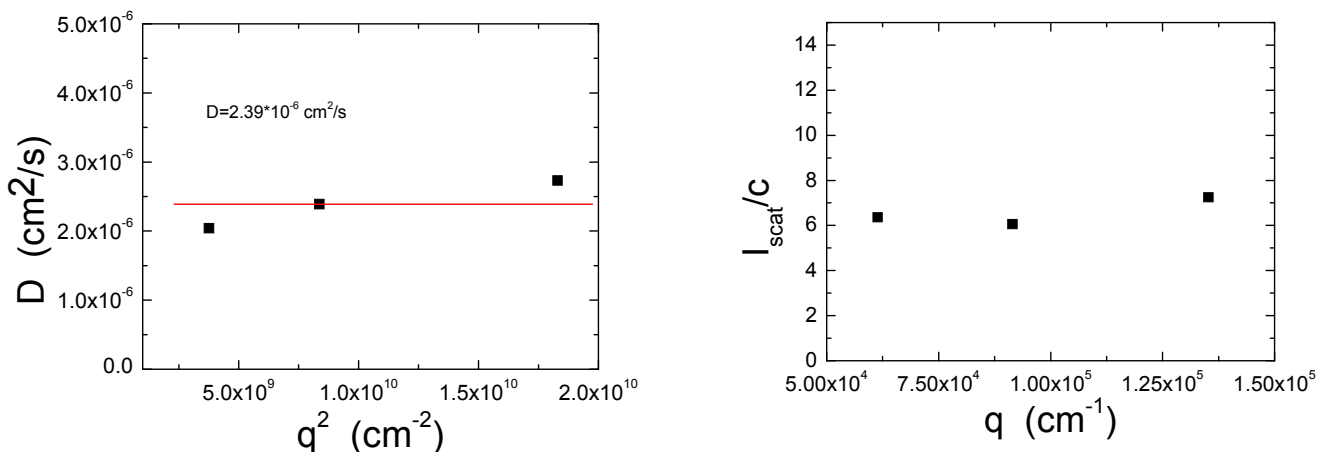
Εικόνα 3.15: Αριστερό τμήμα: Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης D_1 συναρτήσει του τετραγώνου του κυματανύσματος σκέδασης, q^2 . Δεξιό τμήμα: Εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης διαιρεμένης με τη συγκέντρωση, I_{scat}/c από το κυματάνυσμα σκέδασης.

Παίρνοντας τη μέση τιμή των δύο παραπάνω τιμών, ο συντελεστής διάχυσης υπολογίζεται ότι είναι $D_1 = 2.68 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, ενώ η αντίστοιχη υδροδυναμική ακτίνα είναι $R_{h,1} = 1.4 \text{ nm}$. Το μέγεθος αυτό είναι σε καλή συμφωνία με τα προηγούμενα αποτελέσματα για τα κύρια σωματίδια. Επιπρόσθετα, η σκεδαζόμενη ένταση από τα σωματίδια, φαίνεται να είναι ανεξάρτητη του κυματανύσματος σκέδασης, όπως και σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις (για τα κύρια σωματίδια).

Η επόμενη συγκέντρωση στην οποία κάναμε μετρήσεις ήταν η $c = 3.4 \text{ \% wt}$. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης για τις διαφορετικές γωνίες σκέδασης, φαίνονται παρακάτω (εικόνα 3.16):



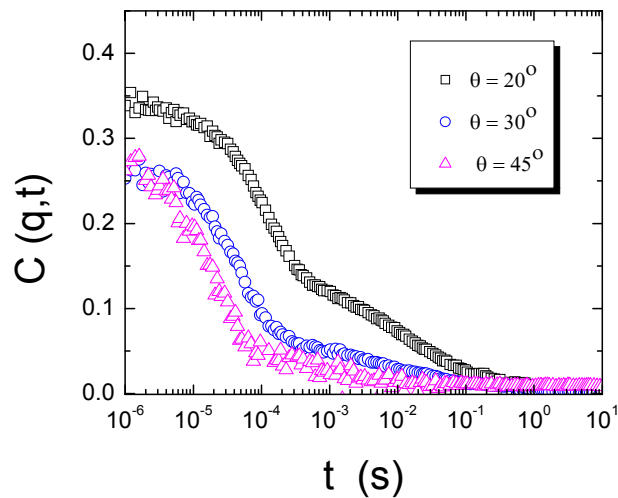
Εικόνα 3.16: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης για τις διαφορετικές γωνίες σκέδασης για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο (διήθηση από φίλτρο 0.2 μm), συγκέντρωσης $c = 3.4 \text{ \% wt}$.



Εικόνα 3.17: Αριστερό τμήμα: Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης D_1 συναρτήσει του τετραγώνου του κυματανύσματος σκέδασης, q^2 . Δεξιό τμήμα: Εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης διαιρεμένης με τη συγκέντρωση, I_{scat}/c από το κυματάνυσμα σκέδασης.

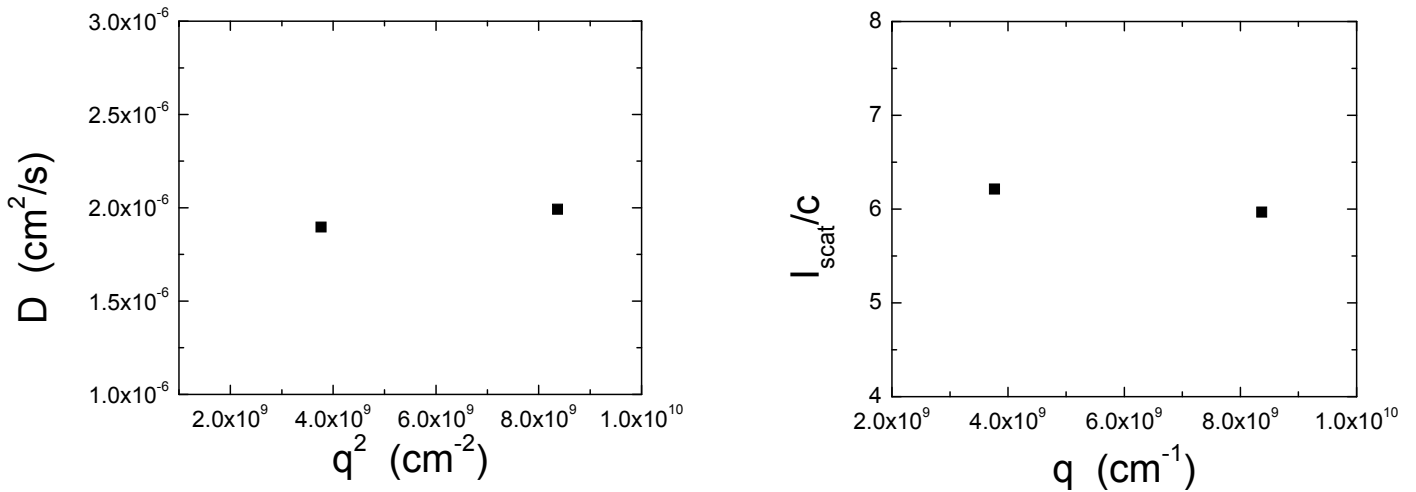
Με προσαρμογή των δεδομένων χρησιμοποιώντας μια ευθεία γραμμή, ο συντελεστής διάχυσης είναι $D_1 = 2.39 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, ενώ η αντίστοιχη υδροδυναμική ακτίνα είναι $R_{h,1} = 1.5 \text{ nm}$. Το μέγεθος αυτό επίσης είναι σε καλή συμφωνία με τα προηγούμενα αποτελέσματα για τα κύρια σωματίδια. Επιπρόσθετα, η σκεδαζόμενη ένταση από τα σωματίδια, φαίνεται να είναι ανεξάρτητη του κυματανύσματος σκέδασης, όπως και σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις (για τα κύρια σωματίδια).

Η υψηλότερη συγκέντρωση που εξετάσαμε, πάντα μέσα στην αραιή περιοχή, ήταν η $c = 6.0 \text{ \% wt}$. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης παρουσιάζονται στην εικόνα 3.18:



Εικόνα 3.18: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης για τις διαφορετικές γωνίες σκέδασης για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο (διήθηση από φίλτρο $0.2 \mu\text{m}$), συγκέντρωσης $c = 6.0 \text{ \% wt}$.

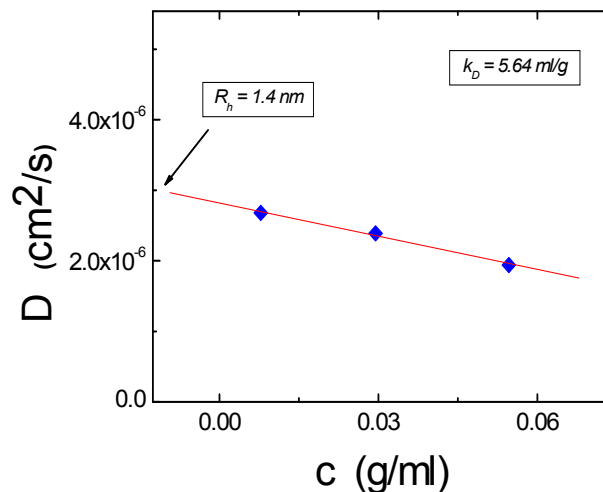
Στο αριστερό τμήμα της εικόνας 3.19 φαίνεται η εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης D από το q^2 . Φαίνονται τα αποτελέσματα μόνο για τις δύο μικρότερες γωνίες, καθώς για $\theta = 45^\circ$, τα αποτελέσματα δε φαίνονται αρκετά αξιόπιστα. Από την ανάλυση, προκύπτει ότι $D = 1.94 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (η μέση τιμή των δύο αποτελεσμάτων), που αντιστοιχεί σε ακτίνα $R_{h,1} = 1.9 \text{ nm}$, μια τιμή που είναι πολύ κοντά στις προηγούμενες.



Εικόνα 3.19: Αριστερό τμήμα: Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης D_1 συναρτήσει του τετραγώνου του κυματανύσματος σκέδασης, q^2 . Δεξιό τμήμα: Εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης διαιρεμένης με τη συγκέντρωση, I_{scat}/c από το κυματάνυσμα σκέδασης.

Τέλος, στο δεξί διάγραμμα της εικόνας 3.19 φαίνεται η κανονικοποιημένη σκεδαζόμενη ένταση συναρτήσει του q , και παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει εξάρτηση από τη γωνία σκέδασης.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των τριών παραπάνω συγκεντρώσεων, μπορούμε να υπολογίσουμε το μοριακό βάρος, αλλά και το μέγεθος των σωματιδίων (με καλύτερη ακρίβεια), καθώς και την ποιότητα του διαλύτη. Στην εικόνα 3.20, φαίνεται η εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης των κύριων σωματιδίων από τη συγκέντρωση:



Εικόνα 3.20: Εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης των κύριων σωματιδίων, D_1 , από τη συγκέντρωση των διαλυμάτων.

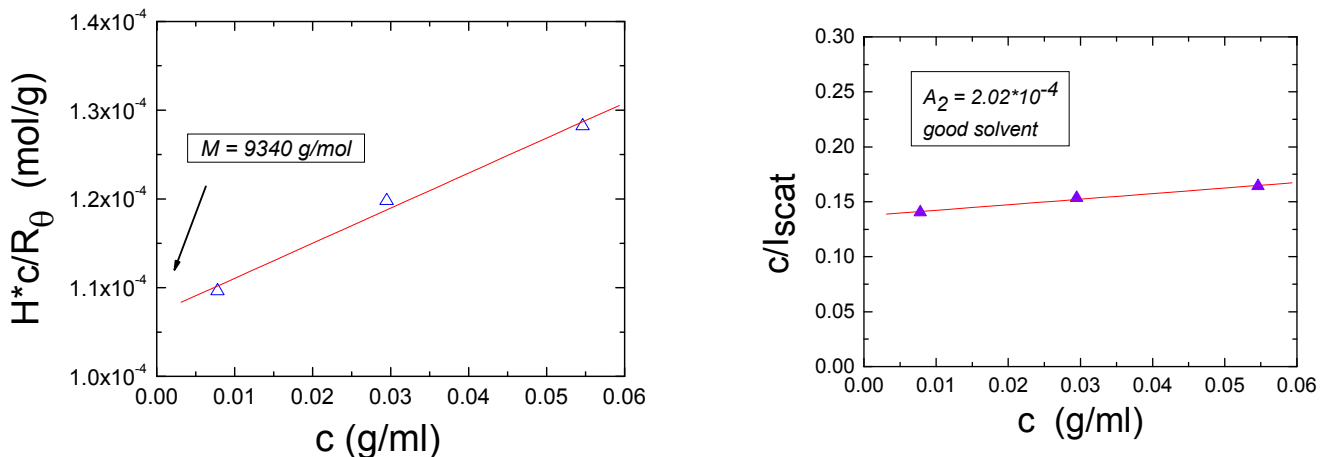
Προεκτείνοντας την ευθεία γραμμή (την οποία έχουμε προσαρμόσει στα πειραματικά μας αποτελέσματα) στο όριο της μηδενικής συγκέντρωσης, στην οποία ιδανικά δεν έχουμε καθόλου αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σκεδαστών, υπολογίζουμε το συντελεστή διάχυσης, που είναι $D = 2.82 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, από τον οποίο υπολογίζουμε την υδροδυναμική ακτίνα των κολλοειδών ίση με $R_{h,1} = 1.4 \text{ nm}$.

Επίσης πληροφορίες παίρνουμε και από τη σκεδαζόμενη ένταση. Στο διάγραμμα K^*c/R_θ συναρτήσει της συγκέντρωσης c (αριστερό διάγραμμα εικόνας 3.21), προεκτείνοντας την ευθεία που προσαρμόζεται στα πειραματικά αποτελέσματα, η τιμή της κανονικοποιημένης έντασης στο όριο της μηδενικής συγκέντρωσης μας δίνει το μοριακό βάρος, το οποίο είναι ίσο με $M = 9340 \text{ g/mol}$ (εξισώσεις 2.9, 2.10, 2.11). Η τιμή του λόγου dn/dc μετρήθηκε πειραματικά⁹ και είναι ίση με $dn/dc = -0.034 \text{ ml/g}$. Ο λόγος Rayleigh, R_θ δίνεται από τη σχέση:

$$R_\theta = R_{\text{vw}}^{\text{tol}} I_{\text{scat}} \quad (3.3)$$

όπου $R_{\text{vw}}^{\text{tol}} = 2.78 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, ο λόγος Rayleigh του τολουολίου και I_{scat} η σκεδαζόμενη ένταση. Διαιρώντας το μοριακό βάρος των σωματιδίων, με το μοριακό βάρος της επαναλαμβανόμενης μονάδας $\text{O}_{1.5}\text{SiC}_{18}\text{H}_{37}$ (που είναι 291 g/mol), βρίσκουμε ότι κάθε σωματίδιο αποτελείται από περίπου 32 δομικές μονάδες.

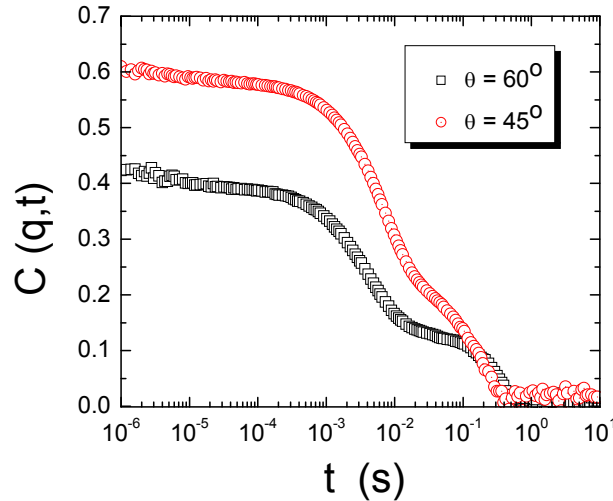
Επιπροσθέτως, από την τιμή του $c/I_{\text{scat},1}$ για το όριο $c \rightarrow 0$ από το διάγραμμα του $c/I_{\text{scat},1}$ σε συνάρτηση της c (δεξί σχήμα της εικόνας 3.21), βρίσκουμε το δεύτερο συντελεστή Virial, $A_2 = 2.02 \cdot 10^{-4} \text{ (mol cm}^3\text{)/g}^2$ (εξίσωση 2.11). Η μικρή αλλά θετική τιμή του συντελεστή A_2 μας δείχνει ότι το τολουόλιο είναι ελαφρά καλός διαλύτης για το υλικό που μελετάμε.



Εικόνα 3.21: Αριστερό τμήμα: Εξάρτηση από τη συγκέντρωση c του λόγου Kc/R_θ . Στο όριο $c \rightarrow 0$ υπολογίζεται το μοριακό βάρος των κολλοειδών, ίσο με $M = 9340 \text{ g/mol}$.

Δεξί τμήμα: Εξάρτηση από τη συγκέντρωση c του λόγου c/I_{scat} . Στο όριο $c \rightarrow 0$ υπολογίζεται ο δεύτερος συντελεστής Virial, $A_2 = 2.02 \cdot 10^{-4} \text{ (mol cm}^3\text{)/g}^2$.

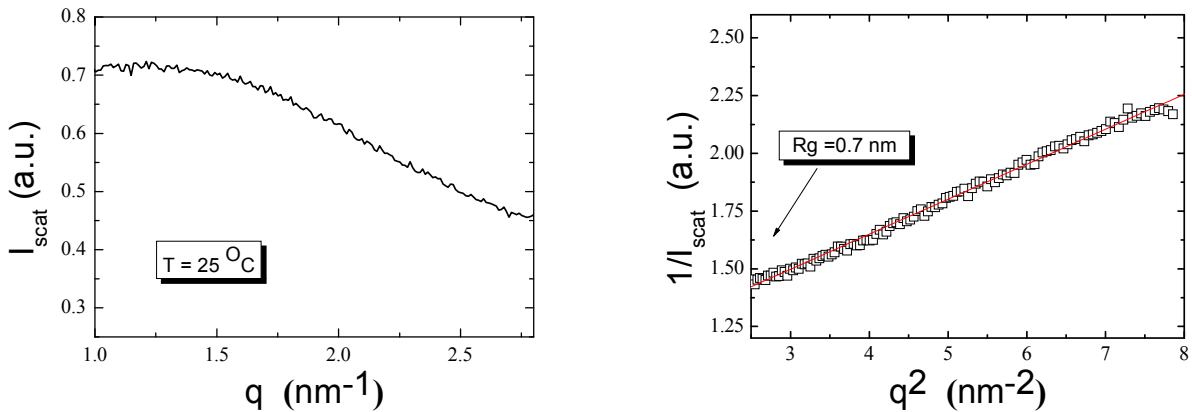
Προκειμένου να ελεγχθεί η πιθανότητα τα πολύ μικρά σωματίδια που έχουμε στα διαλύματά μας να είναι αρχικά μόρια OTS τα οποία δεν έχουν αντιδράσει (πολυμεριστεί), διεξαγάγαμε μετρήσεις σκέδασης φωτός σε ένα διάλυμα OTS σε τολουόλιο, σε συγκέντρωση 11.6 % wt. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης για δύο γωνίες σκέδασης φαίνονται στην εικόνα 3.22:



Εικόνα 3.22: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης σε δύο γωνίες σκέδασης, για το διάλυμα OTS σε τολουόλιο, σε συγκέντρωση $c = 11.6$ % wt.

Βλέπουμε ότι έχουμε την παρουσία τριών διαδικασιών χαλάρωσης. Οι δύο πιο αργές διαδικασίες, αποδίδονται στα προϊόντα της αντίδρασης του OTS με την υγρασία που υπάρχει στο διαλύτη αλλά πιθανώς και στην κυψελίδα μας, καθώς το μόριο αυτό αντιδρά ταχύτατα με το νερό (υγρασία). Από την πολύ γρήγορη διαδικασία, με χρόνους χαλάρωσης της τάξης 10^{-6} sec, προκύπτει ότι ο συντελεστής διάχυσης είναι $D = 4.89 \cdot 10^{-6}$ cm²/s, που αντιστοιχεί σε υδροδυναμική ακτίνα $R_h = 0.7$ nm. Η τιμή αυτή δε συμφωνεί με τα προηγούμενα ευρήματά μας, γεγονός που αποδεικνύει ότι τα σωματίδια που έχουμε στα διαλύματά μας δεν είναι αρχικά μόρια που δεν έχουν αντιδράσει. Την άποψη αυτή ενισχύει και η πολύ μικρότερη τιμή I_{scat}/c για το διάλυμα OTS σε τολουόλιο σε σχέση με τα διαλύματα LOS σε τολουόλιο (κατά έναν παράγοντα 10 περίπου).

Με σκοπό να υπολογίσουμε τη γυροσκοπική ακτίνα των σωματιδίων μας, ώστε να έχουμε έναν πλήρη χαρακτηρισμό, διεξήχθησαν πειράματα σκέδασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες, για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο, σε συγκέντρωση $c = 4.5$ % wt. Στο αριστερό τμήμα της εικόνας 3.23 φαίνεται η εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης από το q , ενώ στο δεξιό μέρος υπάρχει το διάγραμμα της αντίστροφης έντασης με το q^2 :

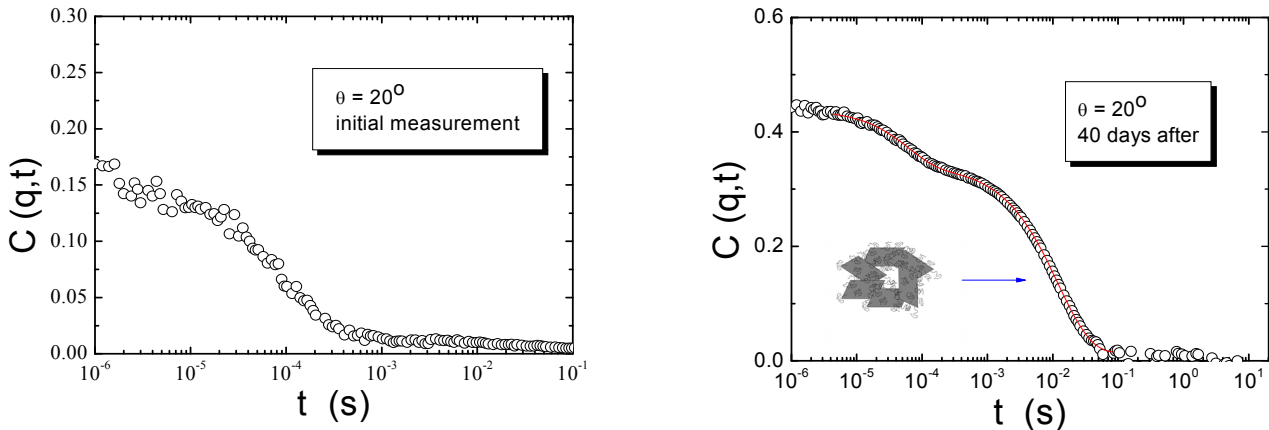


Εικόνα 3.23: Μετρήσεις σκέδασης ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες σε θερμοκρασία δωματίου. Αριστερό σχήμα: Εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης από το κυματόνισμα σκέδασης, για διάλυμα LOS σε τολουόλιο, συγκέντρωσης $c = 4.5 \text{ \% wt}$.

Δεξιό σχήμα: Εξάρτηση της αντιστροφής σκεδαζόμενης έντασης από το τετράγωνο του κυματόνισματος σκέδασης. Η κόκκινη γραμμή είναι η προσαρμογή των δεδομένων με την έκφραση του Guinier.

Με προσαρμογή της εξίσωσης Guinier (εξίσωση 2.13) στα πειραματικά μας σημεία, υπολογίζουμε τη γυροσκοπική ακτίνα των σκεδαστών μας, που είναι ίση με $R_g = 0.8 \text{ nm}$. Ο λόγος R_g / R_h είναι περίπου ίσος με $1/2$, πράγμα που παραπέμπει σε σωματίδια με συμπαγή δομή, πιθανότατα με σφαιρική γεωμετρία, σε αντίθεση με την αναμενόμενη φυλλόμορφη γεωμετρία από τη διαδικασία σύνθεσης.

Ένα επιπλέον πράγμα που εξετάσαμε, ήταν το κατά πόσο η παρουσία μόνο των μικρών (κύριων) σωματιδίων είναι σταθερή με το χρόνο. Για το σκοπό αυτό, ένα διάλυμα (το οποίο είχε περάσει από φίλτρο με μέγεθος πόρων $0.2 \text{ }\mu\text{m}$) στο οποίο ήταν παρόντα μόνο τα κύρια σωματίδια, επαναμετρήθηκε μετά την πάροδο 40 ημερών από την αρχική μέτρηση. Η αρχική μέτρηση φαίνεται στο αριστερό μέρος της εικόνας 3.24, ενώ η επαναληπτική φαίνεται στο δεξιό τμήμα της ίδιας εικόνας:



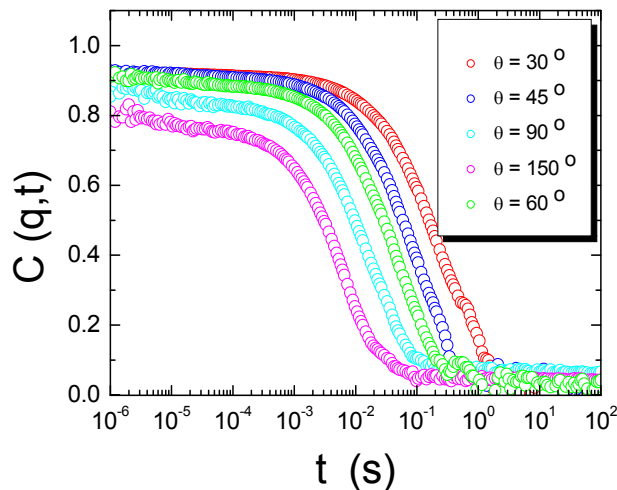
Εικόνα 3.24: Αριστερό τμήμα: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης για γωνία σκέδασης $\theta = 20^\circ$ δείγματος LOS σε τολουόλιο, φιλτραρισμένο με $0.2 \mu\text{m}$, συγκέντρωσης $c = 3.17 \%$ wt. Παρατηρούμε την παρουσία μόνο των κύριων σωματιδίων.

Δεξιό τμήμα: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης για το ίδιο διάλυμα, στην ίδια γωνία σκέδασης, 40 ημέρες μετά την αρχική μέτρηση. Παρατηρούμε ότι έχουν δημιουργηθεί συσσωματώματα (αργή διαδικασία χαλάρωσης).

Φαίνεται ξεκάθαρα, ότι ενώ αρχικά έχουμε μόνο μία γρήγορη διαδικασία, με το χρόνο χαλάρωσης να αντιστοιχεί στη διάχυση των κύριων σωματιδίων, στην επαναληπτική μέτρηση, υπάρχει και μία επιπλέον διαδικασία, η οποία αντιστοιχεί στη θερμική κίνηση των συσσωματωμάτων που υπάρχουν πλέον στο διάλυμά μας. Επομένως, τα κύρια σωματίδια με την πάροδο του χρόνου τείνουν να σχηματίσουν συσσωματωμένες (μεγαλύτερες) δομές (ένθετη εικόνα).

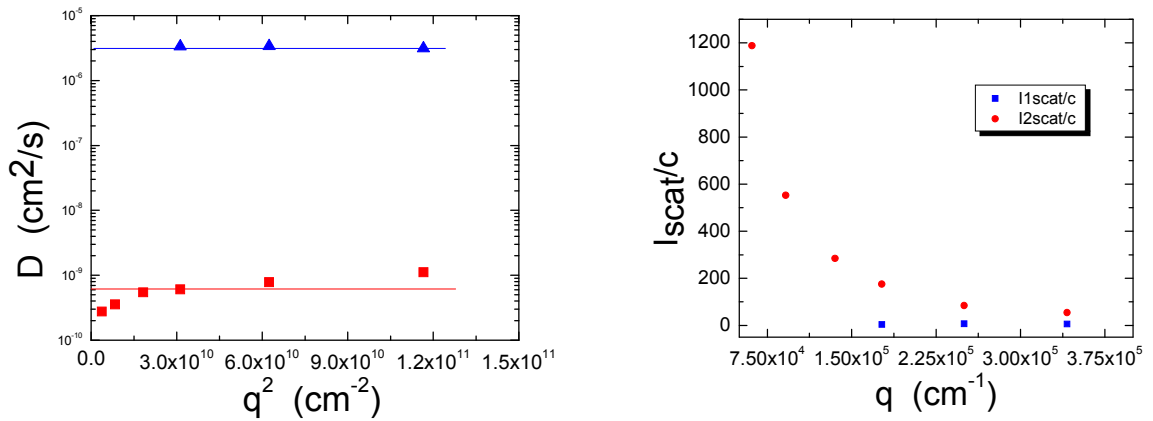
3.2.4. Ημιαραιή Περιοχή Συγκεντρώσεων

Μετά τον πλήρη χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων, επόμενο βήμα ήταν η σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης των αιωρημάτων και η μελέτη της φασικής τους συμπεριφοράς. Στο παρακάτω διάγραμμα (εικόνα 3.25) φαίνονται οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης για ένα αιώρημα LOS σε τολουόλιο, συγκέντρωσης $c = 10.8 \%$ wt (φιλτραρισμένο από $5 \mu\text{m}$):



Εικόνα 3.25: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης για διαφορετικές γωνίες σκέδασης για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο, $c=10.8\%$ wt, φιλτραρισμένο από $5 \mu\text{m}$.

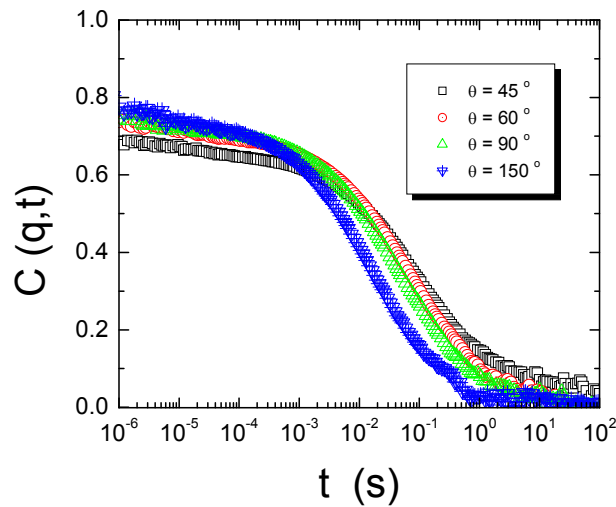
Αυτό που παρατηρούμε είναι και πάλι η παρουσία δύο πληθυσμών, των κύριων σωματιδίων και των συσσωματωμάτων. Στην εικόνα 3.26, στο αριστερό τμήμα, φαίνονται οι αντίστοιχοι συντελεστές διάχυσης με το q^2 .



Εικόνα 3.26: Αριστερό τμήμα: Συντελεστές αυτοδιάχυσης για τη γρήγορη και την αργή διαδικασία χαλάρωσης, D_1 (μπλε σύμβολα) και D_2 (κόκκινα σύμβολα) αντίστοιχα, συναρτήσεως του τετραγώνου του κυματιανύσματος σκέδασης, q^2 . Δεξιό τμήμα: Εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης διαιρεμένης με τη συγκέντρωση, I_{scat}/c από το κυματιάνυσμα σκέδασης.

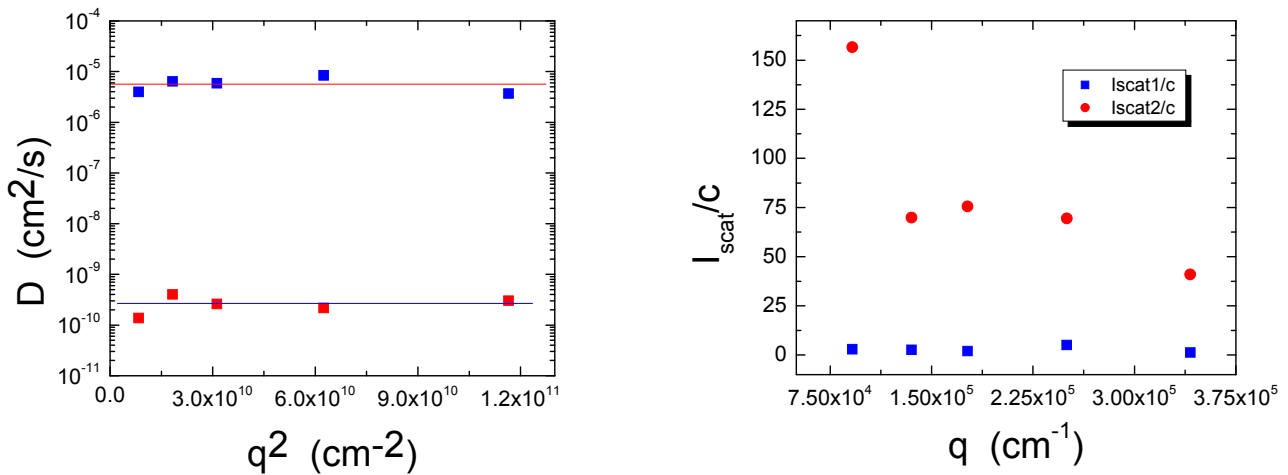
Για τα κύρια σωματίδια, ο συντελεστής διάχυσης είναι $D_1 = 3.28 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, ενώ για τα συσσωματώματα, η τιμή που υπολογίζουμε είναι $D_2 = 6.13 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Η τιμή του D_1 φαίνεται να είναι παρόμοια με τις τιμές που έχουμε υπολογίσει για τα διαλύματα στην αραιή περιοχική συγκεντρώσεων. Αντιθέτως, η κίνηση των συσσωματωμάτων εμφανίζεται αρκετά αργοπορημένη, περίπου κατά μία τάξη μεγέθους σε σχέση με την πιο αργή διαδικασία χαλάρωσης που παρατηρήσαμε στην αραιή περιοχή, σε $c = 5.2 \text{ \% wt}$. Στο δεξιό σχήμα της εικόνας 3.26 φαίνεται η κανονικοποιημένη με τη συγκέντρωση ένταση συναρτήσεως του q . Όπως και στις αραιές συγκεντρώσεις, η ένταση που προέρχεται από τα κύρια συσσωματώματα είναι ανεξάρτητη του q , σε αντίθεση με την ένταση των συσσωματωμάτων. Επίσης, παρατηρούμε πολύ μεγαλύτερες τιμές I_{scat}/c σε σχέση με τις αραιές συγκεντρώσεις.

Αυξάνοντας περαιτέρω τη συγκέντρωση, πήγαμε σε $c = 15.1 \text{ \% wt}$. Στο παρακάτω διάγραμμα (εικόνα 3.27) φαίνονται οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης:



Εικόνα 3.27: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης για διαφορετικές γωνίες σκέδασης για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο, $c=15.1\%$ wt, φιλτραρισμένο από $5\ \mu\text{m}$.

Η εικόνα παραμένει η ίδια και σε αυτήν τη συγκέντρωση, με την παρουσία εκ νέου και των δυο διαδικασιών χαλάρωσης. Στο παρακάτω διάγραμμα (αριστερό τμήμα εικόνας 3.28), φαίνονται οι συντελεστές διάχυσης:

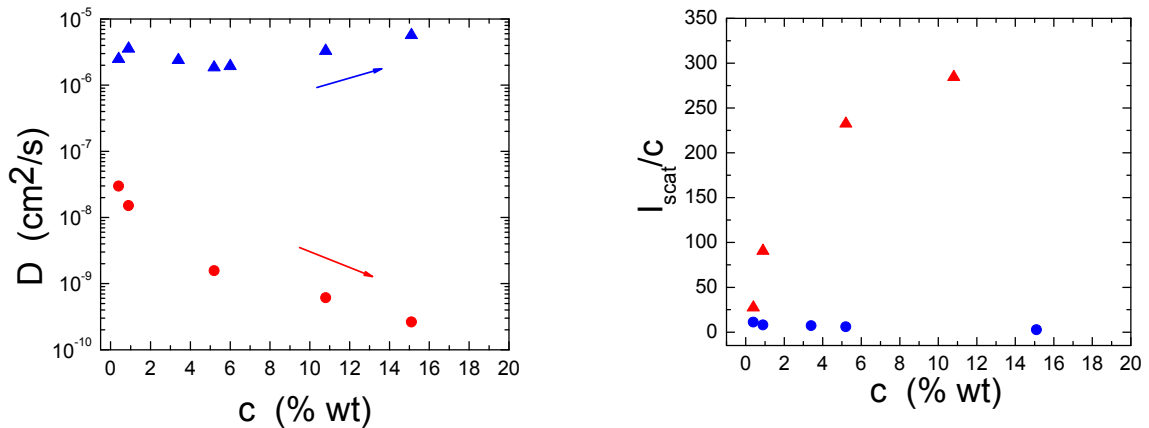


Εικόνα 3.28: Αριστερό τμήμα: Συντελεστές αυτοδιάχυσης για τη γρήγορη και την αργή διαδικασία χαλάρωσης, D_1 (μπλε σύμβολα) και D_2 (κόκκινα σύμβολα) αντίστοιχα, συνάρτησε του τετραγώνου του κυματανύσματος σκέδασης, q^2 . Δεξιό τμήμα: Εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης διαιρεμένης με τη συγκέντρωση, I_{scat}/c από το κυματάνυσμα σκέδασης.

Για τα γρήγορα σωματίδια, ο συντελεστής διάχυσης υπολογίζεται ότι είναι $D_1 = 5.69 \cdot 10^{-6}\ \text{cm}^2/\text{s}$, με την τιμή αυτή να είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές για τα πιο αραιά διαλύματα. Το γεγονός αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι η διάχυση των κύριων σωματιδίων γίνεται συνεργατική. Ο συντελεστής διάχυσης των

συσσωματωμένων οντοτήτων, βρίσκεται να είναι $D_2 = 2.63 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, που σημαίνει ότι η αυτή η διαδικασία χαλάρωσης συνεχίζει να αργοπορεί. Από το διάγραμμα I_{scat}/c συναρτήσεως του q , βλέπουμε ότι η ένταση των γρήγορων σωματιδίων είναι ανεξάρτητη από τη γωνία σκέδασης, σε αντίθεση με τα συσσωματώματα.

Στην εικόνα 3.29 φαίνονται συνοπτικά τα αποτελέσματα για τους συντελεστές διάχυσης (αριστερό διάγραμμα) και τις σκεδαζόμενες εντάσεις (δεξί διάγραμμα) συναρτήσεως της συγκέντρωσης. Παρατηρούμε ότι η διάχυση των μικρών σωματιδίων, σε συγκεντρώσεις περίπου πάνω από 10 % wt, γίνεται συνεργατική (μπλε σύμβολα), ενώ οι συντελεστές διάχυσης για τα συσσωματώματα (κόκκινα σύμβολα) μειώνονται με αυξανόμενη τη συγκέντρωση, καθώς τα συσσωματώματα διαρκώς μεγαλώνουν. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη διαρκή αύξηση της σκεδαζόμενης από τα μεγάλα συσσωματώματα έντασης (δεξί διάγραμμα). Τέλος, βλέπουμε ότι η ένταση του φωτός που σκεδάζεται από τα κύρια σωματίδια πέφτει ελαφρώς σε υψηλές συγκεντρώσεις.

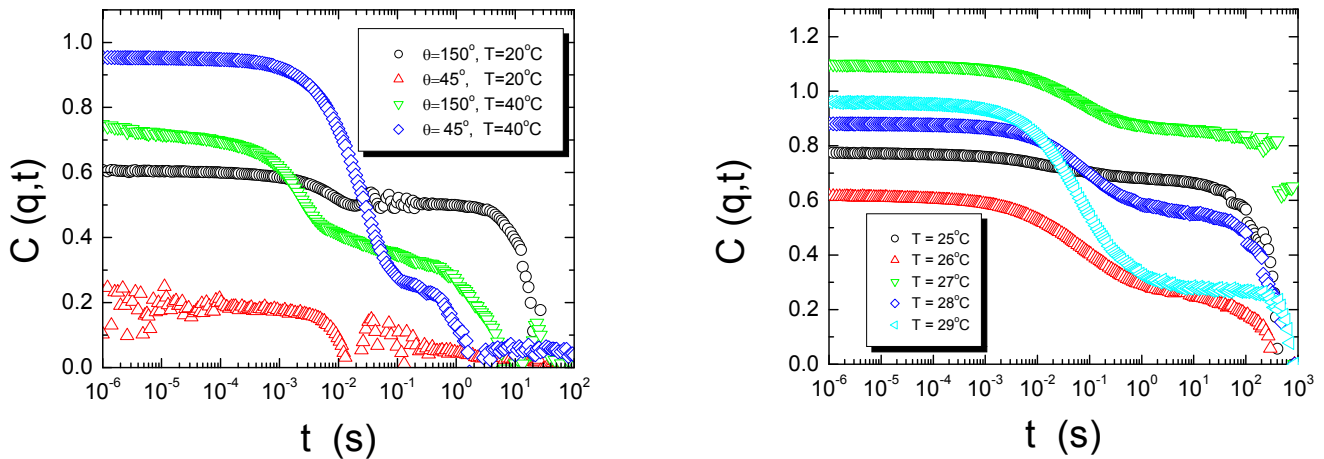


Εικόνα 3.29: Αριστερό τμήμα: Οι συντελεστές διάχυσης των κύριων (μπλε σύμβολα) σωματιδίων και των συσσωματωμάτων (κόκκινα σύμβολα) ως συνάρτηση της συγκέντρωσης.

Δεξιό τμήμα: Οι αντίστοιχες σκεδαζόμενες εντάσεις συναρτήσεως της συγκέντρωσης.

3.2.5. Πυκνή Περιοχή Συγκεντρώσεων

Συνεχίζοντας τη μελέτη ακόμα πιο πυκνών συγκεντρώσεων, διεξήχθησαν μετρήσεις σκέδασης φωτός στη συγκέντρωση $c = 28.4 \text{ % wt}$. Στην εικόνα 3.30, στο αριστερό διάγραμμα, παρουσιάζεται η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης σε $\theta = 45^\circ$ και 150° σε θερμοκρασία δωματίου (κόκκινα και μαύρα σύμβολα αντίστοιχα):



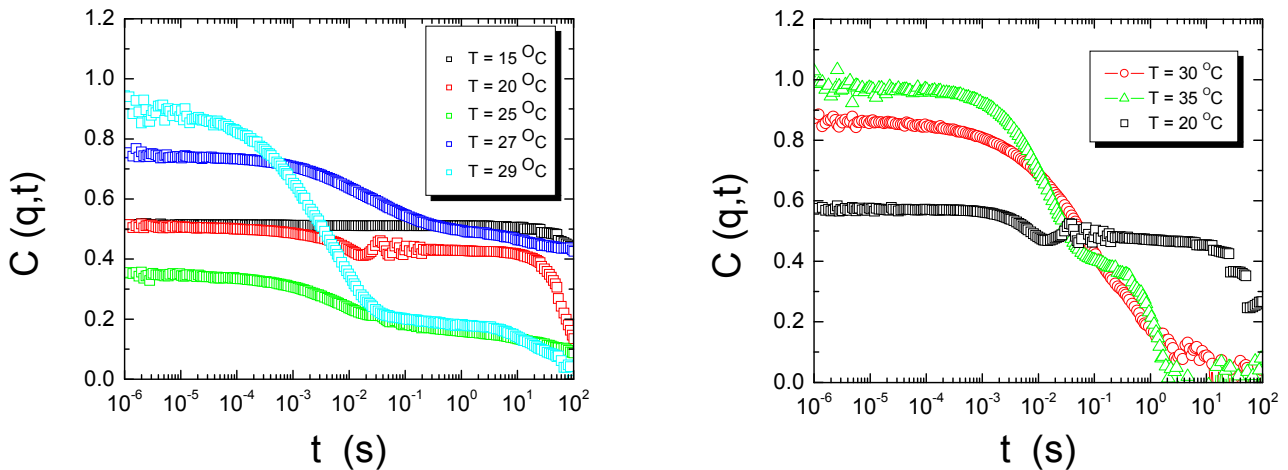
Εικόνα 3.30: Αριστερό μέρος: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης σε $\theta = 90^\circ$ και διάφορες θερμοκρασίες για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο, $c=28.4\%$ wt, φιλτραρισμένο από $5\ \mu\text{m}$.

Δεξιό μέρος: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης σε $\theta = 90^\circ$ και διάφορες θερμοκρασίες για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο, $c=30.4\%$ wt, φιλτραρισμένο από $5\ \mu\text{m}$.

Παρατηρούμε ότι οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης για θερμοκρασία δωματίου δε χαλαρώνουν μέσα στο χρονικό παράθυρο του πειράματός μας, γεγονός που σημαίνει ότι υπάρχει κάποιου είδους πάγωμα/παγίδευση της δυναμικής στο εύρος των χρόνων που μελετάμε. Το σύστημα έχει πάψει πλέον να συμπεριφέρεται εργοδικά, στοιχείο που επιβεβαιώνεται και από το γεγονός ότι η μέση σκεδαζόμενη ένταση που μετράμε σε διαφορετικές θέσεις του αιωρήματος (μετακινώντας την κυψελίδα) διαφέρει σημαντικά. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία από $T = 20^\circ\text{C}$ σε $T = 40^\circ\text{C}$, βλέπουμε από τις αντίστοιχες συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης (μπλε και πράσινα σύμβολα) ότι η $C(q,t)$ πλέον χαλαρώνει μέσα στο χρονικό παράθυρο που μετράμε. Το αιώρημα είναι διάφανο και αρκετά λεπτόρρευστο, με το ιξώδες του μακροσκοπικά να μη διαφέρει σε μεγάλο βαθμό από τα αραιά διαλύματα.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο, σε συγκέντρωση $c = 30.4\%$ wt, φαίνονται στο δεξιό μέρος της εικόνας 3.30. Επιθυμώντας να δούμε την κρίσιμη θερμοκρασία στην οποία περνάμε από την κατάσταση παγιδευμένης δυναμικής στην πλήρη χαλάρωση της $C(q,t)$, ανεβάζαμε σταδιακά τη θερμοκρασία του λουτρού στο οποίο είναι τοποθετημένο το διάλυμά μας, κατά 1°C και μετρούσαμε τη $C(q,t)$. Η κρίσιμη θερμοκρασία γι' αυτή τη συγκέντρωση, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, είναι $T = 29^\circ\text{C}$ (γαλάζια σύμβολα).

Αντίστοιχες μετρήσεις έλαβαν χώρα και στις συγκεντρώσεις $c = 32.1\%$ wt (αριστερό τμήμα εικόνας 3.31) και $c = 38.9\%$ wt (δεξιό τμήμα), όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 3.31: Αριστερό μέρος: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης σε $\theta = 90^\circ$ και διάφορες θερμοκρασίες για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο, $c=32.1\%$ wt, φιλτραρισμένο από $5\ \mu\text{m}$.

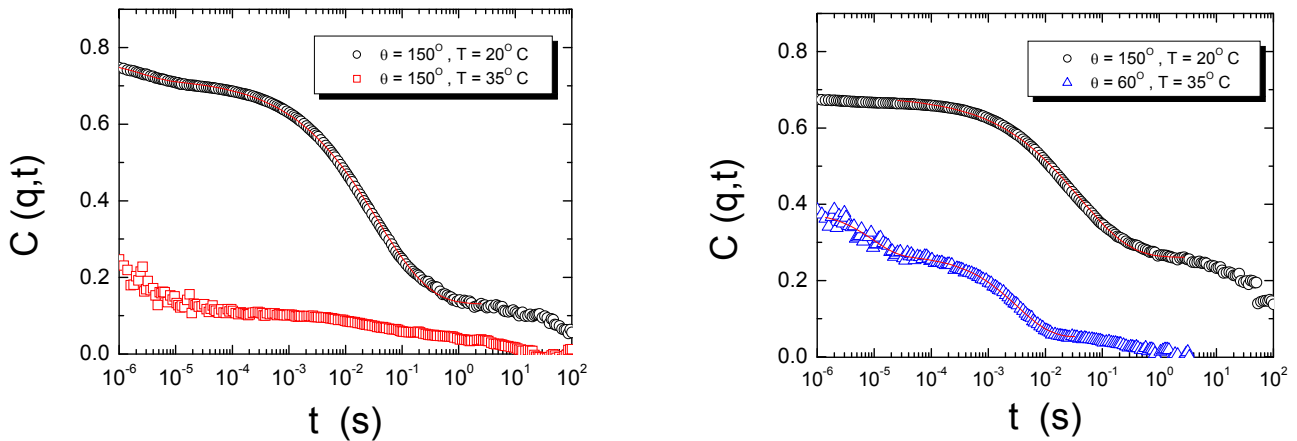
Δεξιό μέρος: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης σε $\theta = 90^\circ$ και διάφορες θερμοκρασίες για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο, $c=38.9\%$ wt, φιλτραρισμένο από $5\ \mu\text{m}$.

Για το διάλυμα με συγκέντρωση $c = 32.1\%$ wt, η κρίσιμη θερμοκρασία στην οποία επανέρχεται η εργοδικότητα στο σύστημά μας, είναι η $T = 29\ ^\circ\text{C}$, ενώ για το διάλυμα συγκέντρωσης $c = 38.9\%$ wt, το αντίστοιχο κρίσιμο σημείο είναι σε $T = 30\ ^\circ\text{C}$. Το διάλυμα και σε αυτές τις συγκεντρώσεις παραμένει διάφανο, με το ιξώδες του να μη φαίνεται ιδιαίτερα αυξημένο.

Επαναλαμβάνοντας την ίδια διαδικασία για το αιώρημα συγκέντρωσης $c = 57.0\%$ wt, βρίσκουμε την κρίσιμη θερμοκρασία $T = 31\ ^\circ\text{C}$. Σε αυτή τη συγκέντρωση και σε θερμοκρασία δωματίου, το διάλυμα δεν είναι πλέον διαπερατό από το φως, αλλά έχει θολώσει.

Πέραν από τη μελέτη ημιαιρών και πυκνών διαλυμάτων τα οποία είχαν διηθηθεί από φίλτρα με μέγεθος πόρων $5\ \mu\text{m}$, έγιναν αντίστοιχα πειράματα σε ημιαιρά και πυκνά διαλύματα, τα οποία είχαν αρχικά περάσει από φίλτρα μεγέθους πόρων $0.2\ \mu\text{m}$. Σκοπός των πειραμάτων ήταν να δούμε εάν παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά, στις ίδιες συγκεντρώσεις όπως και τα διαλύματα που είχαν περάσει από τα φίλτρα με τους μεγαλύτερους πόρους.

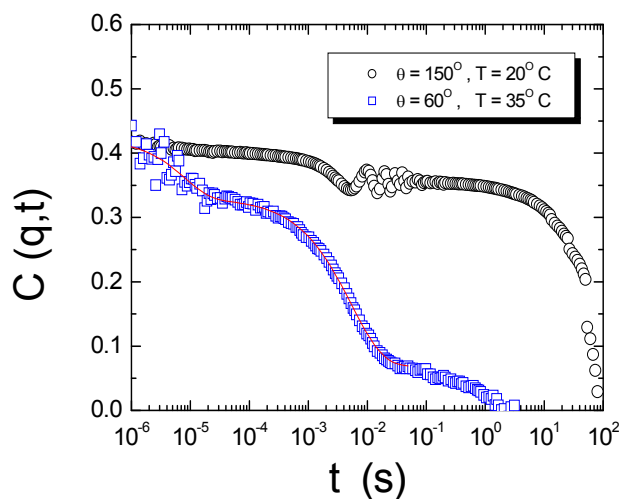
Στο αριστερό διάγραμμα της εικόνας 3.32 φαίνεται η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης ενός διαλύματος συγκέντρωσης $c = 20.6\%$ wt, στο οποίο σε θερμοκρασία δωματίου βλέπουμε την παρουσία δύο διαδικασιών οι οποίες χαλαρώνουν πλήρως (μαύρα σύμβολα). Αυξάνοντας τη θερμοκρασία του δείγματος σε $T = 35\ ^\circ\text{C}$, βλέπουμε ότι τα συσσωματώματα αποδομούνται και μένουν μόνο τα κύρια σωματίδια.



Εικόνα 3.32: Αριστερό μέρος: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης σε $\theta = 90^\circ$ σε δύο θερμοκρασίες για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο, $c=20.6$ % wt, φιλτραρισμένο από 0.2 μm . Δεξιό μέρος: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης σε $\theta = 90^\circ$ σε δύο θερμοκρασίες για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο, $c=29.6$ % wt, φιλτραρισμένο από 0.2 μm .

Στο δεξί τμήμα της εικόνας 3.32, φαίνονται οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο (φίλτρο 0.2 μm), συγκέντρωσης $c = 29.6$ % wt. Παρατηρούμε ότι, σε αντίθεση με το διάλυμα που είχε διηθηθεί από 5 μm (και το οποίο εμφάνιζε παγιδευμένη δυναμική σε $c = 28.4$ % wt), το διάλυμα αυτό δεν εμφανίζει κάποια δυναμική παγίδευση, καθώς έχουμε την παρουσία δύο διαδικασιών με χρόνους μέσα στο παράθυρο των μετρήσεών μας.

Το ίδιο διάλυμα πυκνώθηκε ακόμα περισσότερο. Οι μετρήσεις για τη συγκέντρωση $c = 32.8$ % wt φαίνονται στην εικόνα 3.33:



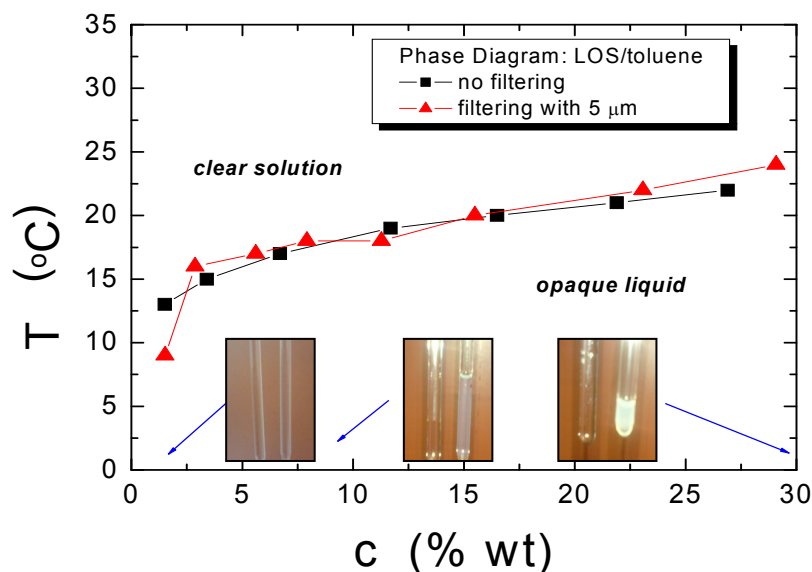
Εικόνα 3.33: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης σε $\theta = 90^\circ$ και διάφορες θερμοκρασίες για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο, $c=32.8$ % wt, φιλτραρισμένο από 0.2 μm .

Με τα μαύρα σύμβολα φαίνεται η $C(q,t)$ για τη θερμοκρασία δωματίου. Φαίνεται ξεκάθαρα ότι έχουμε μια διαδικασία η οποία δε χαλαρώνει στο εύρος των μελετώμενων χρόνων. Με αύξηση όμως της θερμοκρασίας, η αργή διαδικασία χαλάρωσης επανέρχεται μέσα στο χρονικό παράθυρο της μέτρησης, και επίσης είναι ορατή και η διαδικασία χαλάρωσης των κύριων σωματιδίων σε πολύ μικρότερους χρόνους.

Από τα παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα διαλύματα τα οποία έχουν φιλτραριστεί από 5 μm , και στα οποία αρχικά υπάρχουν εξ' αρχής τόσο τα κύρια σωματίδια μεγέθους $\sim 1.5 \text{ nm}$ όσο και οι συσσωματωμένες δομές μεγέθους 150-300 nm, παρουσιάζουν μη εργοδική συμπεριφορά και παγίδευση της δυναμικής στην κρίσιμη συγκέντρωση $c = 28.4 \% \text{ wt}$ (ή αντίστοιχα, κλάσμα όγκου $\phi = 20.30 \%$). Τα διαλύματα τα οποία έχουν υποστεί διήθηση από φίλτρα μεγέθους πόρων 0.2 μm , και στα οποία αρχικά υπάρχουν μόνο τα κύρια σωματίδια, που κατόπιν (όπως έχουμε δει από τα αποτελέσματα των μετρήσεών μας) συσσωματώνονται, εμφανίζουν πάγωμα της δυναμικής με παρόμοια χαρακτηριστικά, σε ελαφρώς μεγαλύτερη συγκέντρωση, $c = 32.8 \% \text{ wt}$. Η σχετικά μικρή διαφορά στις κρίσιμες συγκεντρώσεις πιθανό να οφείλεται στο μικρό αριθμό συσσωματωμάτων τα οποία υπάρχουν σε κάθε περίπτωση εξ' αρχής στα διαλύματά μας, και τα οποία αποκλείουμε κατά τη διήθηση με το φίλτρο των 0.2 μm .

3.2.6. Μελέτη της φασικής συμπεριφοράς

Από πειράματα οπτικής διαφάνειας (turbidity measurements) που έγιναν στην αραιή περιοχή και μέχρι $c = 28.4 \% \text{ wt}$, σημείο όπου είχαμε πάγωμα της δυναμικής, δημιουργήσαμε το διάγραμμα φάσης (binodal) των νανοσωματιδίων LOS σε τολουόλιο (εικόνα 3.34):

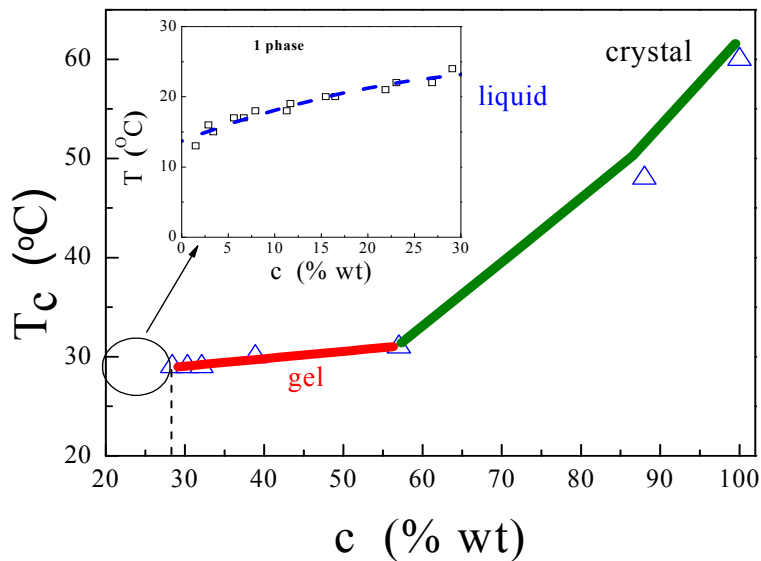


Εικόνα 3.34: Διάγραμμα φάσεων (binodal) για τα νανοσωματίδια LOS διασπαρμένα σε τολουόλιο για την περιοχή συγκεντρώσεων 0 - 29% wt. Με την

κόκκινη γραμμή αναπαρίσταται η γραμμή συνύπαρξης φάσεων για τα φιλτραρισμένα από 5 μm διαλύματα, ενώ η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί σε διαλύματα τα οποία δεν έχουν υποστεί διήθηση.

Η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στη γραμμή συνύπαρξης φάσεων για τα διαλύματα που είχαν φιλτραριστεί από 5 μm , ενώ η μαύρη γραμμή είναι η γραμμή συνύπαρξης για διαλύματα που δεν είχαν φιλτραριστεί καθόλου. Όπως φαίνεται, το φιλτράρισμα δεν επηρεάζει καθόλου τη φασική συμπεριφορά, πράγμα το οποίο αναμένουμε. Στις ένθετες φωτογραφίες, στο δεξί μέρος φαίνεται το διάλυμα της εκάστοτε συγκέντρωσης, ενώ στο αριστερό μέρος φαίνεται μια κυψελίδα με σκέτο τολουόλιο, προς σύγκριση της οπτικής διαφάνειας. Παρατηρούμε ότι η γραμμή συνύπαρξης φάσεων είναι σχεδόν οριζόντια, αλλάζει δηλαδή λίγο με τη συγκέντρωση.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων της δυναμικής σκέδασης φωτός, αλλά και από πειράματα διαφάνειας, δημιουργήσαμε το διάγραμμα φάσης των νανοσωματιδίων LOS σε τολουόλιο και στην υπόλοιπη περιοχή συγκεντρώσεων. Το συνολικό διάγραμμα φάσης παρουσιάζεται στην εικόνα 3.35:



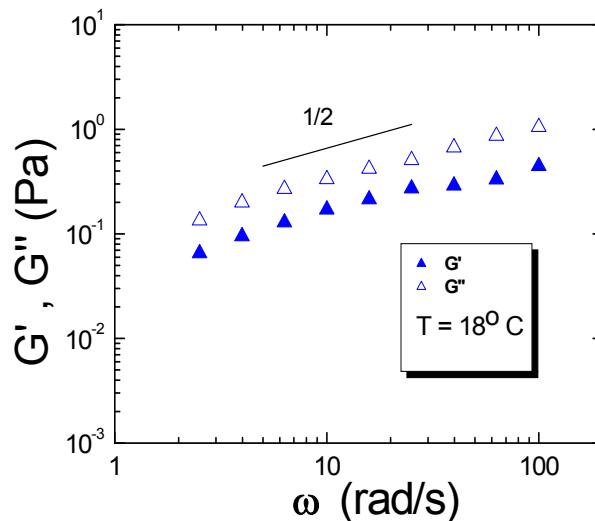
Εικόνα 3.34: Διάγραμμα φάσεων για τα νανοσωματίδια LOS διασπαρμένα σε τολουόλιο.

Παρατηρούμε ότι για την περιοχή συγκεντρώσεων 28.4 % wt μέχρι περίπου 57.0 % wt, η γραμμή πήκτωσης (gelation line, με κόκκινο χρώμα) βρίσκεται πάνω από τη γραμμή συνύπαρξης των δύο φάσεων, η οποία δεν απεικονίζεται στο διάγραμμα. Επίσης, φαίνεται να είναι σχεδόν οριζόντια στο διάγραμμα φάσης, πράγμα που σημαίνει ότι δεν αλλάζει πολύ καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των αιωρημάτων. Καθώς η συγκέντρωση ανεβαίνει πάνω από το 57.0 % wt, λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός κρυστάλλων (κρυστάλλωση των αλειφατικών αλυσίδων) από τα νανοσωματίδια, και έχουμε πλέον τη γραμμή (με πράσινο χρώμα)

συνύπαρξης στερεάς και υγρής φάσης. Η γραμμή αυτή επιδεικνύει μια δραματική εξάρτηση από τη συγκέντρωση.

3.2.7. Ρεολογία αιωρημάτων σε τολουόλιο

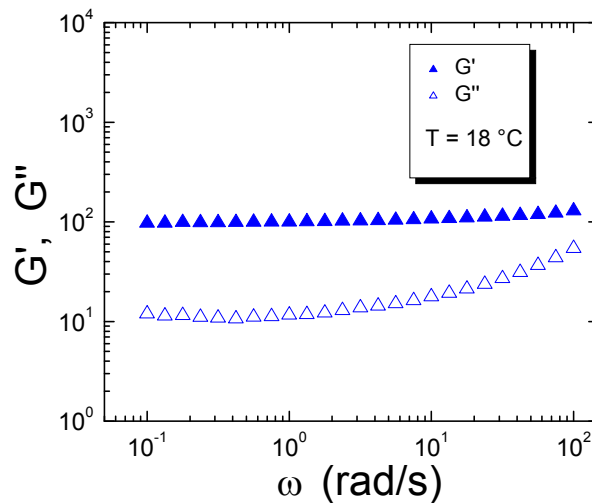
Προκειμένου να έχουμε συμπληρωματικές πληροφορίες για την παγίδευση της δυναμικής στο σύστημα LOS σε τολουόλιο, η οποία πιθανότατα οφείλεται στην πήκτωση που λαμβάνει χώρα, έγιναν γραμμικές ρεολογικές μετρήσεις σε ένα διάλυμα LOS σε τολουόλιο, συγκέντρωσης $c = 30.1 \text{ \% wt}$. Η θερμοκρασία του διαλύματος ήταν $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$, ενώ η παραμόρφωση που ασκείται στο σύστημα ήταν $\gamma = 10\%$ (μέσα στη γραμμική περιοχή). Τα αποτελέσματα φαίνονται στην εικόνα 3.36:



Εικόνα 3.36: Διάγραμμα δυναμικής σάρωσης συχνοτήτων για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο, συγκέντρωσης $c = 30.10 \text{ \% wt}$, σε θερμοκρασία $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$, για επιβαλλόμενη παραμόρφωση $\gamma = 10 \text{ \%}$.

Από το παραπάνω διάγραμμα σάρωσης συχνοτήτων παρατηρούμε ότι το μέτρο απωλειών είναι μεγαλύτερο από το μέτρο αποθήκευσης, που σημαίνει ότι το σύστημα επιδεικνύει συμπεριφορά υγρού. Κάτι τέτοιο είναι σαφές και από τη μακροσκοπική εικόνα του διαλύματος, το οποίο είναι ένα διαυγές και αρκετά λεπτόρρευστο υγρό. Όμως, το γεγονός ότι τα G'' και G' είναι παράλληλα, δηλαδή έχουν την ίδια εξάρτηση από τη συχνότητα, με την κλίση τους να είναι $1/2$, θυμίζει τη ρεολογική συμπεριφορά υδατικών διαλυμάτων μικκυλίων από τριουσταδικά συμπολυμερή που πλησιάζουν τη θερμοκρασία όπου γίνεται δικτύωση (percolation)¹⁰, αλλά και τη θερμοαντιστρεπτή πήκτωση που λαμβάνει χώρα σε συστήματα δισυσταδικών συμπολυμερών σε επιλεκτικό διαλύτη για τη μία συστάδα¹¹. Τα παραπάνω πιθανότατα υποδεικνύουν την τάση του αιωρήματος των LOS νανοσωματιδίων να δημιουργούν συμπλέγματα τα οποία δικτυώνονται μεταξύ τους και να σχηματίζουν ένα φυσικό πήκτωμα, το οποίο είναι αρκετά ασθενές.

Οι παραπάνω μετρήσεις έγιναν με τη χρήση παγίδας τολουολίου και σε γρήγορο χρονικό διάστημα. Με τον τρόπο αυτό σαφώς δεν είχαμε σημαντική εξάτμιση του διαλύτη κατά τις μετρήσεις. Με το πέρασμα μερικών ωρών, και αφού οι προαναφερθείσες μετρήσεις είχαν ολοκληρωθεί, είχε εξατμιστεί αρκετή ποσότητα διαλύτη, με αποτέλεσμα το διάλυμα να έχει θολώσει (που σημαίνει ότι βρισκόταν σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από 57 % wt). Επιθυμώντας να έχουμε μια καθαρά ποιοτική εικόνα για τη ρεολογική συμπεριφορά του αιωρήματός μας σε τόσο υψηλές συγκεντρώσεις, έγινε μία μέτρηση σάρωσης συχνοτήτων σε $T = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$, τα αποτελέσματα της οποίας απεικονίζονται στην εικόνα 3.37:



Εικόνα 3.37: Διάγραμμα δυναμικής σάρωσης συχνοτήτων για το διάλυμα LOS σε τολουόλιο, συγκέντρωσης $c > 57\text{ } \%$ wt, σε θερμοκρασία $T = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$, για επιβαλλόμενη παραμόρφωση $\gamma = 6\text{ } \%$.

Βλέπουμε ότι η συμπεριφορά του αιωρήματος έχει αλλάξει άρδην σε σχέση με την αντίστοιχη συμπεριφορά σε $c = 30.10\text{ } \%$ wt. Κατ' αρχάς, οι τιμές των μέτρων G'' και G' είναι αυξημένες κατά δύο τάξεις μεγέθους, ενώ πλέον το G' είναι μεγαλύτερο από το G'' . Το G' είναι ανεξάρτητο της συχνότητας, ενώ το G'' εξαρτάται από την ω και μάλιστα εμφανίζει ένα ελάχιστο. Αυτού του είδους η ρεολογική συμπεριφορά θυμίζει τη συμπεριφορά κολλοειδών υάλων κοντά στην υαλώδη μετάβαση¹². Σε αυτήν την περίπτωση, ο χρόνος που αντιστοιχεί στη συχνότητα αυτή σχετίζεται με το χρόνο κίνησης ενός κολλοειδούς μέσα στον κλωβό που δημιουργείται από τα γειτονικά σωματίδια και περιορίζει την κίνηση του.

3.3 Αιωρήματα σε δεκάνιο

3.3.1 Προετοιμασία διαλυμάτων

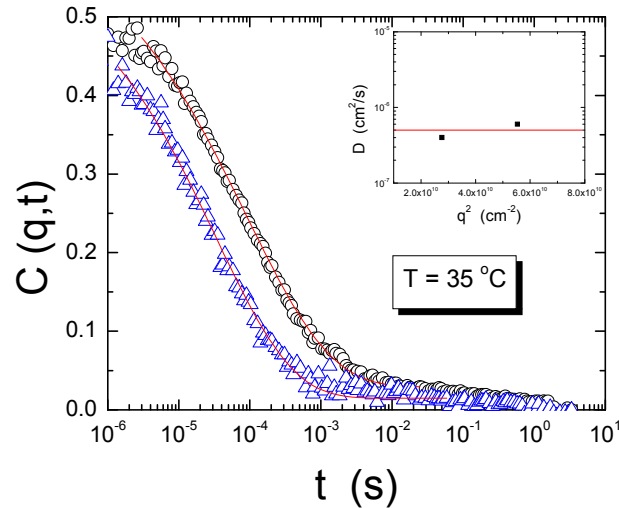
Οι πρώτες απόπειρες παρασκευής διαλυμάτων των κολλοειδών σωματιδίων LOS σε δεκάνιο, με το ίδιο πρωτόκολλο προετοιμασίας που ακολουθήσαμε και στο τολουόλιο, έδειξαν ότι το δεκάνιο σε θερμοκρασία δωματίου φαινομενικά δεν είναι καλός διαλύτης για το σύστημά μας. Μετά την ανάδευση των διαλυμάτων για 24 ώρες, αυτά εξακολουθούν να είναι θολά, δηλαδή έχουμε μακροσκοπικό διαχωρισμό φάσεων. Με (σχετικά) μικρή όμως αύξηση της θερμοκρασίας (της τάξεως των 5-8 °C), τα διαλύματα είναι διαυγή, που σημαίνει ότι το δεκάνιο φαίνεται να γίνεται πλέον καλός διαλύτης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Από τη βιβλιογραφία¹³, γνωρίζουμε ότι το δεκάνιο αναμένεται να είναι καλύτερος διαλύτης (σε σχέση με το τολουόλιο) για τις υδρογοναναθρακικές αλυσίδες (18 C) των κολλοειδών μας. Όμως, υπάρχουν στο σύστημα και οι αλληλεπιδράσεις διαλύτη-ανόργανου σκελετού (που είναι πάντα μη ευνοϊκές), καθώς και οι αλληλεπιδράσεις σκελετού-αλυσίδων που απαρτίζουν τα σωματίδια. Συνεπώς, το σύνολο των τριών αυτών αλληλεπιδράσεων καθορίζουν την ποιότητα του διαλύτη για τα σωματίδια.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα παραπάνω στοιχεία, ακολουθήσαμε δύο διαδικασίες παρασκευής των διαλυμάτων LOS σε δεκάνιο, τα οποία μελετήσαμε με πειράματα σκέδασης φωτός. Ο πρώτος τρόπος περιελάμβανε τη θέρμανση σε $T = 45 - 50$ °C των θολών διαλυμάτων (τα οποία είχαμε πρωτίστως προετοιμάσει με προσθήκη της επιθυμητής ποσότητας δεκανίου σε ποσότητα του υλικού), και την ακόλουθη διήθησή τους από το επιλεγμένο φίλτρο. Τόσο η σύριγγα όσο και το φίλτρο ήταν επίσης υπό θέρμανση, και η όλη διαδικασία γινόταν σε πολύ γρήγορο χρόνο. Ο δεύτερος τρόπος, περιελάμβανε τη διήθηση μόνο διαλύτη σε προκαθαρισμένες κυψελίδες στις οποίες είχαμε προηγουμένως προσθέσει τη σκόνη του υλικού. Στις περιπτώσεις όπου διεξήχθησαν ρεολογικές μετρήσεις αλλά και πειράματα σκέδασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες, η προετοιμασία των διαλυμάτων ήταν πιο απλή (μια και δεν είναι απαραίτητη η διήθηση), και περιελάμβανε προσθήκη διαλύτη στο υλικό και επακόλουθη θέρμανση σε $T = 45 - 50$ °C. Σε κάθε μία από τις παραπάνω περιπτώσεις, ακολουθούσε μηχανική ανάδευση των διαλυμάτων υπό θέρμανση προς ομογενοποίηση τους.

3.3.2 Αραιή περιοχή συγκεντρώσεων

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, τα διαλύματα LOS σε δεκάνιο σε θερμοκρασίες κάτω των 34 °C περίπου είναι θολά. Γι' αυτό το λόγο δεν είναι δυνατή η διεξαγωγή μετρήσεων σκέδασης φωτός σε χαμηλές θερμοκρασίες. Θέλοντας όμως να αποκτήσουμε πληροφορίες για τη δυναμική του συστήματος μας στην περιοχή θερμοκρασιών όπου τα

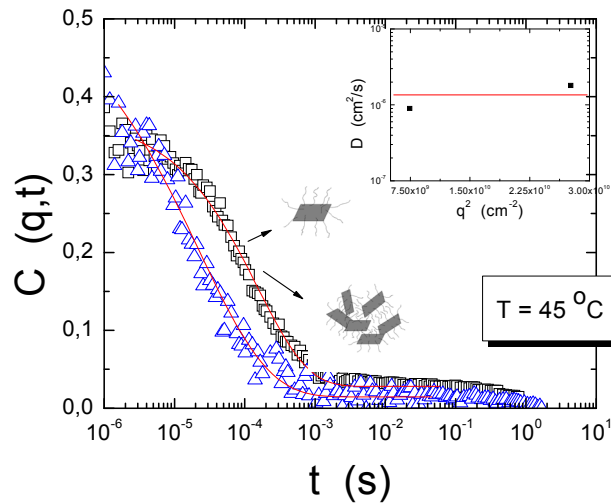
αιωρήματά μας είναι διαυγή, διενεργήσαμε πειράματα σκέδασης φωτός. Στην εικόνα 3.38 φαίνονται οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης για ένα αιώρημα LOS σε δεκάνιο, συγκέντρωσης $c = 1\%$ wt, το οποίο είχαμε φιλτράρει με φίλτρο μεγέθους πόρων $0.2\ \mu\text{m}$, σε θερμοκρασία $T = 35\ \text{°C}$.



Εικόνα 3.38: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης για δύο διαφορετικές γωνίες σκέδασης για το διάλυμα LOS σε δεκάνιο (διήθηση από φίλτρο $0.2\ \mu\text{m}$), συγκέντρωσης $c = 1.0\%$ wt, σε θερμοκρασία $T = 35\ \text{°C}$.

Οι κόκκινες γραμμές είναι οι καμπύλες τις οποίες προσαρμόζουμε στα πειραματικά μας δεδομένα. Βλέπουμε ότι είναι ορατή μόνο μία σχετικά γρήγορη διαδικασία χαλάρωσης, και το σχήμα της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης δεν είναι πλήρως εκθετικό, αλλά πιο πεπλατυσμένο, όπως φαίνεται και από τους εκθέτες β που κυμαίνονται γύρω στο 0.5. Ο συντελεστής διάχυσης (ένθετο διάγραμμα εικόνας 3.38) υπολογίζεται ότι είναι $D = 5.02 \cdot 10^{-7}\ \text{cm}^2/\text{s}$. Αντικαθιστώντας την τιμή αυτή στη σχέση Stokes-Einstein-Sutherland, και πάντα υπό την παραδοχή σφαιρικού σχήματος για τα σωματίδιά μας, υπολογίζουμε την υδροδυναμική ακτίνα¹⁴ των σωματιδίων να είναι $R_h = 6.6\ \text{nm}$. Η τιμή αυτή φαίνεται να αντιστοιχεί σε μια μέση τιμή μιας κατανομής μεγεθών των σκεδαστών, όπως υποδεικνύεται από την τιμή του β . Οι σκεδαστές σε αυτήν την περίπτωση είναι συσσωματώματα των κύριων σωματιδίων.

Αυξάνοντας ακόμα περισσότερο τη θερμοκρασία στο ίδιο αιώρημα, σε $T = 45\ \text{°C}$, παίρνουμε από τα πειράματα σκέδασης φωτός, τις ακόλουθες συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης (εικόνα 3.39):



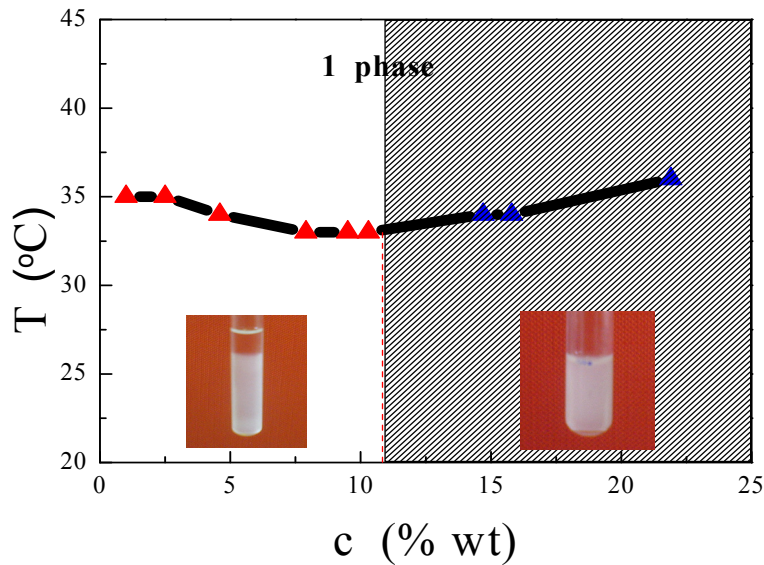
Εικόνα 3.39: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης για δύο διαφορετικές γωνίες σκέδασης για το διάλυμα LOS σε δεκάνιο (διήθηση από φίλτρο 0.2 μm), συγκέντρωσης $c = 1.0\%$ wt, σε θερμοκρασία $T = 45\text{ }^\circ\text{C}$.

Εξακολουθεί να υπάρχει μία διαδικασία χαλάρωσης, αυτή τη φορά με μικρότερους χρόνους. Η εκθετική πτώση της $C(q,t)$ είναι και πάλι ευρεία, με τους συντελεστές β να είναι επίσης γύρω στο 0.5. Από το συντελεστή διάχυσης, που σε αυτή τη θερμοκρασία είναι $D = 1.35 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (ένθετο διάγραμμα εικόνας 3.39), υπολογίζουμε μια υδροδυναμική ακτίνα $R_h = 2.8 \text{ nm}$, η οποία είναι σαφώς μικρότερη σε σχέση με τη θερμοκρασία των $35\text{ }^\circ\text{C}$. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι και στις δύο θερμοκρασίες, το σύστημά μας αποτελείται από συσσωματωμένες δομές με μια κατανομή μεγεθών, αλλά στη μεγαλύτερη θερμοκρασία των $45\text{ }^\circ\text{C}$, τα αρχικά συσσωματώματα έχουν αποδομηθεί σε ακόμα μικρότερα συμπλέγματα αλλά και απλά (μη-συσσωματωμένα δηλαδή) σωματίδια, το μέσο μέγεθος των οποίων μετράμε πειραματικά.

Παρά την εκτεταμένη διαμόρφωση των χημικά προσδεσμένων αλυσίδων, τα συσσωματώματα σχηματίζονται λόγω της μικρής πυκνότητας πρόσδεσης στα κολλοειδή. Το μέγεθος των απλών σωματιδίων αναμένεται και όντως είναι μεγαλύτερο από ότι στην περίπτωση του τολουολίου, καθώς οι προσδεσμένες υδρογονανθρακικές αλυσίδες έχουν πιο εκτεταμένη διαμόρφωση στο δεκάνιο, που είναι καλύτερος διαλύτης για αυτές.

3.3.3. Μελέτη της φασικής συμπεριφοράς

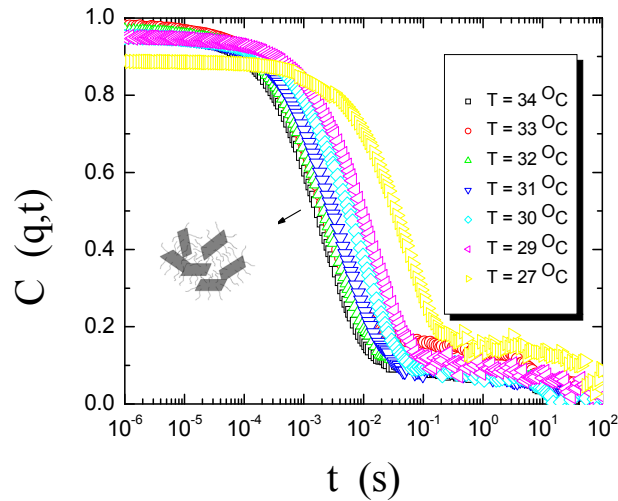
Από τις πρώτες προσπάθειες να παρασκευάσουμε αιωρήματα LOS σε δεκάνιο, παρατηρήσαμε ότι η γραμμή συνύπαρξης πρέπει να είναι σε θερμοκρασίες πολύ μεγαλύτερες από ό, τι στο σύστημα LOS σε τολουόλιο. Για να εξάγουμε το διάγραμμα φάσης των αιωρημάτων σε δεκάνιο, έγιναν πειράματα οπτικής διαφάνειας. Το διάγραμμα φάσεων (binodal) που προέκυψε, παρουσιάζεται στην εικόνα 3.40:



Εικόνα 3.40: Διάγραμμα φάσης (binodal) των νανοσωματιδίων LOS διασπαρμένων σε δεκάνιο. Στο εύρος συγκεντρώσεων 0 % - 11 % wt (κόκκινα τρίγωνα), το σύστημα διαχωρίζεται μακροσκοπικά σε μια φάση πλούσια σε διαλυτή και σε μια άλλη πλούσια σε νανοσωματίδια. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 11 % wt (μπλε τρίγωνα, γραμμοσκιασμένη περιοχή) ο μακροσκοπικός διαχωρισμός φάσεων διακόπτεται από κάποιο μηχανισμό δυναμικής παγίδευσης. Οι ένθετες εικόνες είναι φωτογραφίες του συστήματος στις αντίστοιχες περιοχές συγκεντρώσεων.

Τα πειραματικά σημεία για τις συγκεντρώσεις 0 % - 11 % wt (κόκκινα τρίγωνα), δείχνουν τη γραμμή συνύπαρξης φάσεων, κάτω από την οποία το σύστημα διαχωρίζεται μακροσκοπικά σε μία φάση πλούσια σε δεκάνιο (υπερκείμενο υγρό) και σε μία φάση πλούσια σε κολλοειδή σωματίδια (Λευκού χρώματος), όπως φαίνεται στην ένθετη αριστερή εικόνα του διαγράμματος. Για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 11 % wt, κάτω από τη γραμμή συνύπαρξης, ο μακροσκοπικός διαχωρισμός φάσης φαίνεται να διακόπτεται από κάποιο άλλο μηχανισμό, με αποτέλεσμα το σύστημα να παγώνει δυναμικά και να μη ρέει χωρίς την επίδραση εξωτερικής τάσης (δεξιά ένθετη εικόνα). Πάνω από τη γραμμή συνύπαρξης, σε κάθε περίπτωση έχουμε μία φάση. Κάτι άλλο που επίσης φαίνεται είναι ότι η γραμμή συνύπαρξης για όλο το εύρος συγκεντρώσεων είναι περίπου οριζόντια στο διάγραμμα φάσης.

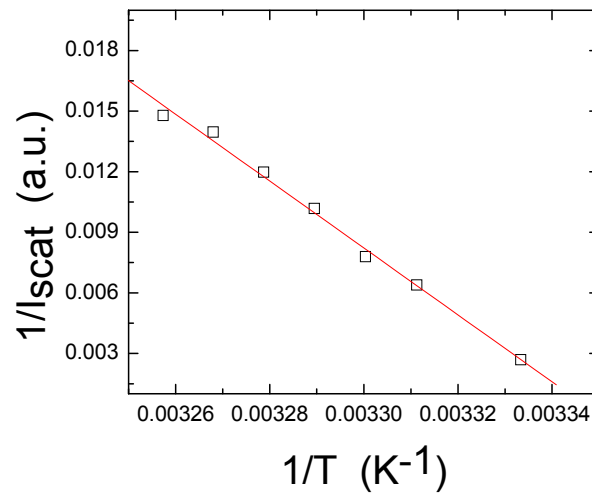
Ένα πρώτο ερώτημα που προκύπτει από τη μελέτη του διαγράμματος φάσης είναι εάν όπως και στην περίπτωση των αιωρημάτων σε τολουόλιο έχουμε την εμφάνιση του φαινομένου της πήκτωσης στην περιοχή όπου τα αιωρήματα είναι διαυγή (κατάσταση μίας φάσης). Για το σκοπό αυτό, διεξήχθησαν πειράματα δυναμικής σκέδασης φωτός, σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 11 % wt, ξεκινώντας από υψηλές θερμοκρασίες και κατεβαίνοντας προς τη θερμοκρασία όπου έχουμε διαχωρισμό φάσεων. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης για το διάλυμα LOS σε δεκάνιο, συγκέντρωσης $c = 17.79$ % wt, για τις διάφορες θερμοκρασίες, φαίνονται στην εικόνα 3.41:



Εικόνα 3.41: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης για διαφορετικές γωνίες σκέδασης για το διάλυμα LOS σε δεκάνιο συγκέντρωσης $c = 17.79\% \text{ wt}$, σε διάφορες θερμοκρασίες μέχρι το διαχωρισμό φάσεων.

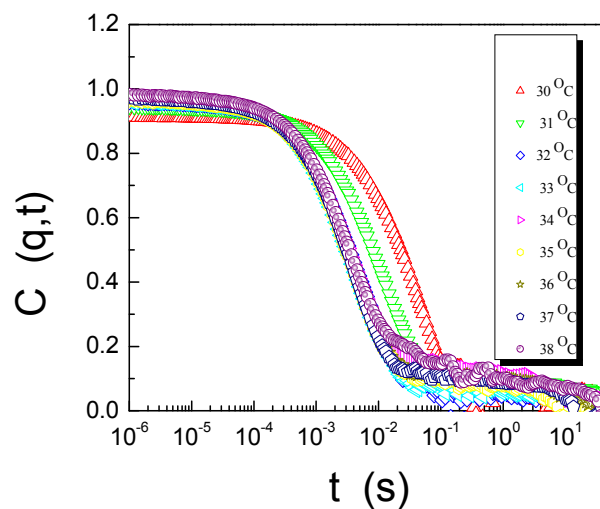
Παρατηρούμε ότι σε όλες τις θερμοκρασίες που έγιναν μετρήσεις, έχουμε την παρουσία μίας διαδικασίας (διάχυση των συσσωματωμάτων), η οποία χαλαρώνει πλήρως στο χρονικό παράθυρο της μέτρησης. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, βλέπουμε ότι οι χρόνοι καλάρωσης μεγαλώνουν, δηλαδή έχουμε αργοπορία της δυναμικής. Είναι λοιπόν ξεκάθαρο ότι δεν υπάρχει πήκτωση ή κάποιος άλλος μηχανισμός παγίδευσης της δυναμικής μέχρι τη θερμοκρασία όπου το διάλυμα διαχωρίζεται σε δύο φάσεις (θολώνει).

Στο διάγραμμα της εικόνας 3.42, φαίνεται η εξάρτηση της αντίστροφης σκεδαζόμενης έντασης από την αντίστροφη απόλυτη θερμοκρασία. Βλέπουμε ότι καθώς βαίνουμε προς χαμηλότερες θερμοκρασίες (και συνεπώς πλησιάζουμε το κρίσιμο σημείο), η σκεδαζόμενη ένταση αυξάνεται με δραματικό τρόπο. Η θερμοκρασία στην οποία η ένταση απειρίζεται, δηλαδή το σημείο στο διάγραμμά όπου το $1/I_{\text{scat}}$ τείνει στο μηδέν, είναι η κρίσιμη (spinodal) θερμοκρασία, η οποία βρίσκεται ότι γι' αυτή τη συγκέντρωση είναι η $T = 27\text{ °C}$. Η διαφορά μεταξύ της κρίσιμης θερμοκρασίας που βρίσκουμε από τα πειράματα σκέδασης φωτός και της αντίστοιχης που προσδιορίζεται από τα πειράματα οπτικής διαφάνειας, είναι σταθερή γύρω στους 6-7 °C και οφείλεται αφενός στο ότι με τα πειράματα διαφάνειας μετράμε τη binodal θερμοκρασία, σε αντίθεση με τη σκέδαση που μετράμε τη spinodal, και αφετέρου στο ότι οι δύο διαφορετικές πειραματικές διατάξεις έχουν μια μικρή διαφοροποίηση στις T που μετρούν.



Εικόνα 3.42: Διάγραμμα της αντίστροφης σκεδαζόμενης έντασης $1/I_{scat}$ ως συνάρτηση της αντίστροφης απόλυτης θερμοκρασίας $1/T$ για το διάλυμα LOS σε δεκάνιο συγκέντρωσης $c = 17.79$ % wt.

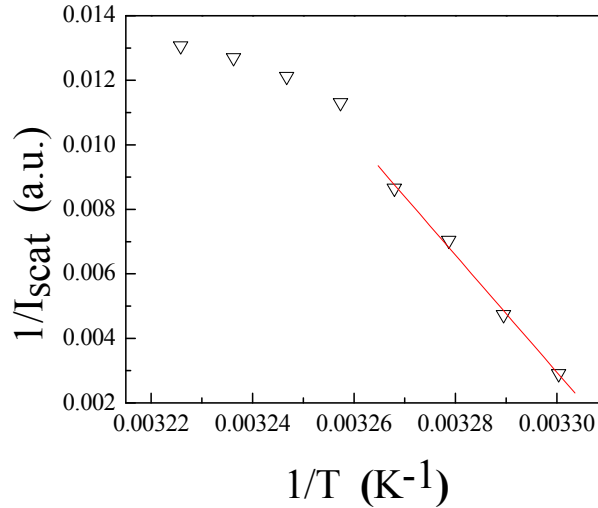
Η ίδια διαδικασία μετρήσεων ακολουθήθηκε και για ένα ακόμα πιο πυκνό αιώρημα, προκειμένου να ελεγχθεί εάν τα προηγούμενα ευρήματά μας επαναλαμβάνονται. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης για το διάλυμα LOS σε δεκάνιο, συγκέντρωσης $c = 26.60$ % wt, για τις διάφορες θερμοκρασίες, φαίνονται στην εικόνα 3.43:



Εικόνα 3.43: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της έντασης για διαφορετικές γωνίες σκέδασης για το διάλυμα LOS σε δεκάνιο συγκέντρωσης $c = 26.60$ % wt, σε διάφορες θερμοκρασίες μέχρι το διαχωρισμό φάσης.

Η εικόνα είναι εφάμιλλη της προηγούμενης συγκέντρωσης, $c = 17.79$ % wt. Φαίνεται ξεκάθαρα ότι δεν παρεμβάλλεται κάποιος μηχανισμός που να παγώνει τη δυναμική του συστήματος, καθώς σε όλες τις θερμοκρασίες μέχρι την κρίσιμη, έχουμε την παρουσία συσσωματωμάτων τα οποία χαλαρώνουν μέσα στους πειραματικούς

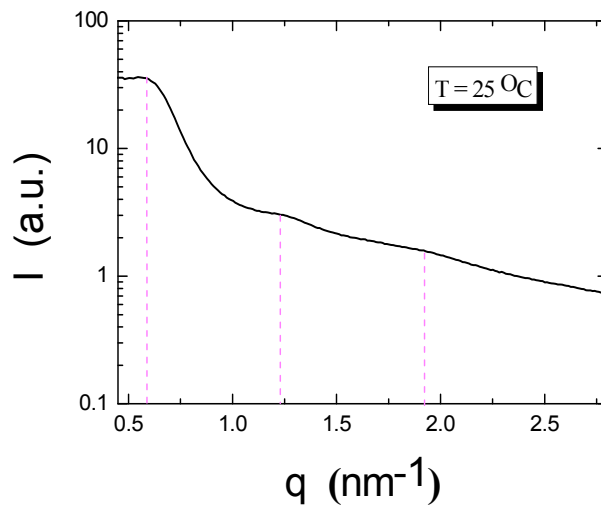
χρόνους που μετράμε. Και εδώ, βλέπουμε ότι οι χρόνοι χαλάρωσης μεγαλώνουν καθώς η θερμοκρασία πέφτει, ενώ παράλληλα η σκεδαζόμενη ένταση αυξάνεται απότομα. Στο ακόλουθο διάγραμμα (εικόνα 3.44) φαίνεται το $1/I_{\text{scat}}$ συναρτήσει του $1/T$:



Εικόνα 3.44: Διάγραμμα της αντίστροφης σκεδαζόμενης έντασης $1/I_{\text{scat}}$ ως συνάρτηση της αντίστροφης απόλυτης θερμοκρασίας $1/T$ για το διάλυμα LOS σε δεκάνιο συγκέντρωσης $c = 26.60$ % wt.

Η κρίσιμη θερμοκρασία (spinodal) γι' αυτή τη συγκέντρωση βρίσκεται να είναι $T = 29$ °C.

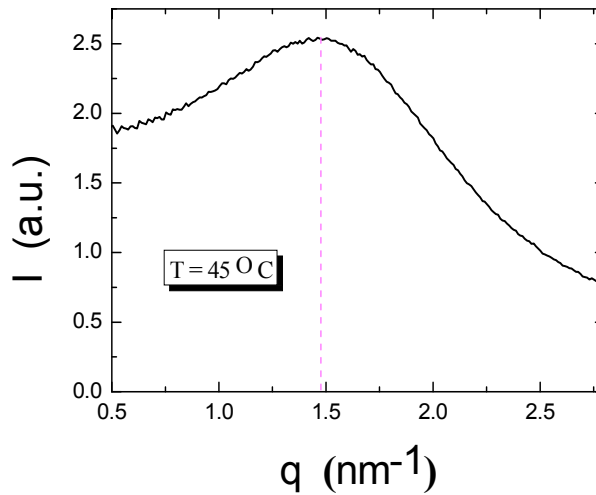
Πέρα από τα πειράματα δυναμικής σκέδασης φωτός, διεξήχθησαν και πειράματα σκέδασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες¹⁵, για ένα διάλυμα LOS σε δεκάνιο, συγκέντρωσης $c = 22.5$ % wt, σε μία θερμοκρασία στην κατάσταση μίας φάσης και σε μία θερμοκρασία στην κατάσταση όπου το σύστημα έχει παγωμένη δυναμική. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν να πάρουμε δομικές πληροφορίες σχετικά με τα συσσωματώματα που υπάρχουν στα αιωρήματά μας. Το διάγραμμα της σκεδαζόμενης έντασης ως συνάρτηση του q για θερμοκρασία δωματίου φαίνεται στην εικόνα 3.45:



Εικόνα 3.45: Διάγραμμα της σκεδαζόμενης έντασης I συναρτήσει του κυματανύσματος σκέδασης q για το αιώρημα LOS σε δεκάνιο, συγκέντρωσης $c = 22.5\%$ wt, σε θερμοκρασία δωματίου.

Παρατηρούμε ότι έχουμε ένα μέγιστο της έντασης, το οποίο βρίσκεται σε κυματάνυσμα $q^* = 0.6\text{ nm}^{-1}$, που από το νόμο του Bragg (εξίσωση 2.22) αντιστοιχεί σε μια απόσταση $d = 10.5\text{ nm}$. Η απόσταση αυτή πιθανότατα αντιστοιχεί στη δομή που σχηματίζουν δύο ανόργανα φύλλα τα οποία διαχωρίζονται από διπλές στοιβάδες αλειφατικών αλυσίδων, διατεταγμένες κεφαλή προς κεφαλή (head to head), η οποία λόγω της παρουσίας του διαλύτη έχει διογκωθεί, από $\sim 6\text{ nm}$ σε $\sim 10.5\text{ nm}$. Το πρώτο αυτό μέγιστο, ακολουθούν διαδοχικά άλλα δύο μέγιστα, σε $2q^* = 1.2\text{ nm}^{-1}$ και σε περίπου $3q^* = 1.9\text{ nm}^{-1}$. Οι λόγοι q/q^* που είναι 1, 2, 3 για τις τρεις διαδοχικές κορυφές, υποδεικνύουν ότι οι δομές που υπάρχουν το σύστημα και είναι δυναμικά παγιδευμένες, έχουν φυλλώδη μορφή¹⁶.

Τα αποτελέσματα της αντίστοιχης μέτρησης για την υψηλότερη θερμοκρασία των $T = 45\text{ }^\circ\text{C}$ (περιοχή όπου έχουμε μία φάση) παρουσιάζονται στην εικόνα 3.46:

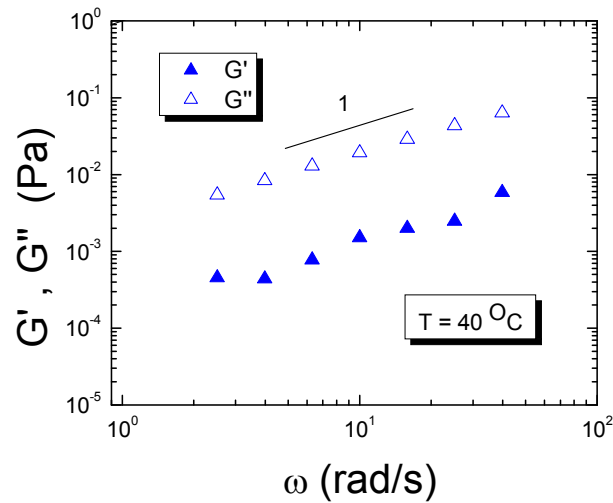


Εικόνα 3.46: Διάγραμμα της σκεδαζόμενης έντασης I συναρτήσει του κυματανύσματος σκέδασης q για το αιώρημα LOS σε δεκάνιο, συγκέντρωσης $c = 22.5 \text{ } \%$ wt, σε θερμοκρασία $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$.

Αυτό που αμέσως παρατηρεί κανείς είναι οι πολύ μικρότερες τιμές της σκεδαζόμενης έντασης, πιθανότατα λόγω των πολύ μικρότερων δομών από τις οποίες σκεδάζονται οι ακτίνες-Χ. Υπάρχει μία πολύ ευρεία κορυφή σε $q^* = 1.5 \text{ nm}^{-1}$, που αντιστοιχεί σε μια απόσταση 4.2 nm . Η ευρεία κορυφή υποδεικνύει πιθανότατα την ύπαρξη κάποιου είδους χωρικής συσχέτισης των σκεδαστών στο αιώρημα (liquid-like ordering).

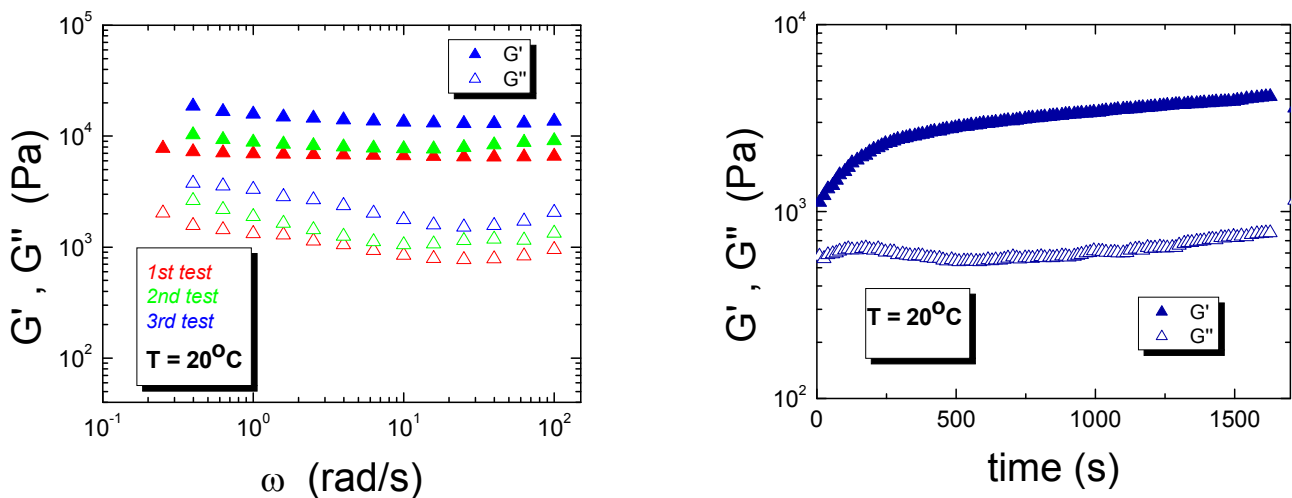
3.3.4 Ρεολογία αιωρημάτων σε δεκάνιο

Ένα άλλο ερώτημα που ευλόγως προκύπτει από τα ευρήματά μας είναι ποια είναι η φύση του μηχανισμού που παρεμβάλλεται και δεν αφήνει το διαχωρισμό φάσης να εξελιχθεί. Γι' αυτό το λόγο, μελετήσαμε τη ρεολογική συμπεριφορά ενός αιωρήματος LOS διασπαρμένων σε δεκάνιο, σε διάφορες θερμοκρασίες, συγκέντρωσης $c = 21.60 \text{ } \%$ wt. Προτού εξετασθεί ο μηχανισμός δυναμικής παγίδευσης, έλαβαν χώρα πειράματα γραμμικής ρεολογίας σε θερμοκρασία $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, όπου το διάλυμα είναι διαυγές και η δυναμική του δεν είναι παγιδευμένη. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην εικόνα 3.47:



Εικόνα 3.47: Διάγραμμα δυναμικής σάρωσης συχνοτήτων για το διάλυμα LOS σε δεκάνιο, συγκέντρωσης $c = 21.60\% \text{ wt}$, σε θερμοκρασία $T = 40^\circ\text{C}$, για επιβαλλόμενη παραμόρφωση $\gamma = 1000\%$.

Η παραμόρφωση που ασκήθηκε κατά τη διάρκεια της μέτρησης ήταν $\gamma = 1000\%$. Βλέπουμε αρχικά ότι το σύστημα επιδεικνύει συμπεριφορά υγρού, με το G'' να είναι μεγαλύτερο από το G' . Η εξάρτηση του G' τη συχνότητα ω είναι γραμμική, και επιπρόσθετα, το G'' φαίνεται να είναι ανάλογο του ω^2 , έχουμε δηλαδή αναμφίβολα συμπεριφορά Νευτωνικού υγρού, με τις τιμές της μειρούμενης ροπής βρίσκονται στα όρια ανάλυσης του ρεομέτρου. Αντίστοιχες μετρήσεις έγιναν στο ίδιο διάλυμα, αλλά σε θερμοκρασία $T = 20^\circ\text{C}$. Το σύστημα σε αυτήν την περίπτωση είναι αρκετά θολό, σχεδόν λευκό, με τη μορφή πάστας (δε ρέει χωρίς την επιβολή εξωτερικής τάσης). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην εικόνα 3.48:



Εικόνα 3.48: Αριστερό μέρος: Διάγραμμα δυναμικής σάρωσης συχνοτήτων για το διάλυμα LOS σε δεκάνιο, συγκέντρωσης $c = 21.60\% \text{ wt}$, σε θερμοκρασία $T =$

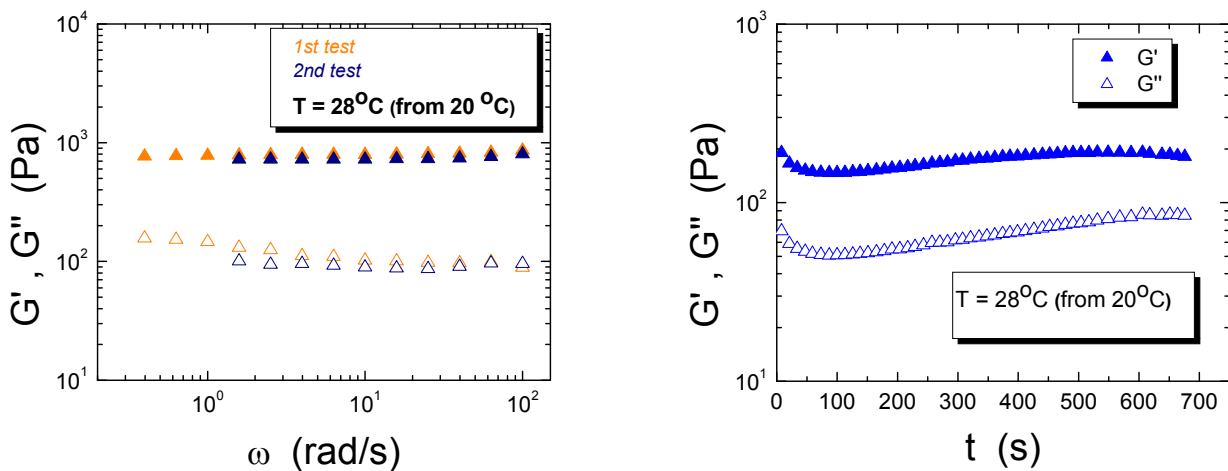
20 °C, για επιβαλλόμενη παραμόρφωση $\gamma = 0.5 \%$. Τα διαφορετικά χρώματα αντιστοιχούν σε τρεις διαδοχικές μετρήσεις.

Δεξιό μέρος: Το αντίστοιχο διάγραμμα δυναμικής σάρωσης χρόνων, για επιβαλλόμενη παραμόρφωση $\gamma = 1 \%$ wt. Η κινητική του συστήματος συνεχίζει να εξελίσσεται και μετά από τα 1700 s περίπου.

Στο διάγραμμα σάρωσης συχνοτήτων (αριστερό τμήμα εικόνας 3.48, παρουσιάζονται τρεις διαδοχικές μετρήσεις. Βλέπουμε ότι σε κάθε περίπτωση, το G' είναι μεγαλύτερο από το G'' , που σημαίνει ότι η συμπεριφορά του υλικού μας τείνει προς στερεό. Το ελαστικό μέρος του G , το G' , δεν εξαρτάται από τη συχνότητα ω , κάτι αναμενόμενο για ένα ελαστικό στερεό. Αντίθετα, το ιξώδες μέρος, το G'' , εξαρτάται από τη συχνότητα, και μάλιστα εμφανίζει ένα ελάχιστο. Αυτού του είδους η ρεολογική συμπεριφορά θυμίζει τη συμπεριφορά κολλοειδών υάλων¹². Στην περίπτωση των υάλων, ο χρόνος που αντιστοιχεί στη συχνότητα αυτή σχετίζεται με το χρόνο κίνησης ενός κολλοειδούς μέσα στον κλωβό που δημιουργείται από τα γειτονικά σωματίδια και περιορίζει την κίνηση του, με αποτέλεσμα να έχουμε παγίδευση της δυναμικής (dynamical arrest)¹⁷.

Στο διάγραμμα σάρωσης χρόνων, βλέπουμε ότι τα μέτρα G' και G'' δεν έχουν αποκτήσει κάποια σταθερή τιμή μετά από το πέρασ περίπου 1700 sec, πράγμα που σημαίνει ότι η κινητική του συστήματος ακόμα εξελίσσεται. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο στις τρεις διαδοχικές μετρήσεις (αριστερό σχήμα), παρατηρούμε ότι καθώς ο χρόνος περνά, τα μέτρα G' και G'' αυξάνονται.

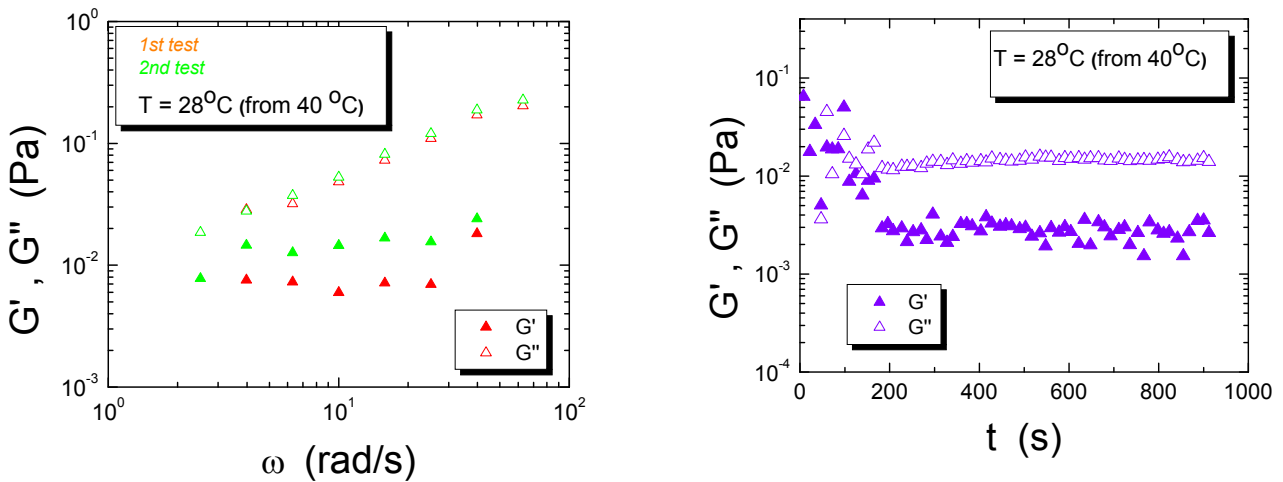
Στην ενδιάμεση θερμοκρασία $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$, η συμπεριφορά του συστήματος παρουσιάζει μια μικρή διαφοροποίηση, όσον αφορά τη χρονική εξέλιξη της κινητικής, ανάλογα με το αν το σύστημα έχει φτάσει σε αυτήν τη θερμοκρασία μετά από διαδικασία ψύξης ή θέρμανσης. Σε κάθε περίπτωση όμως, το αιώρημα σε αυτή τη θερμοκρασία δεν είναι πια διαυγές, αλλά έχει αρχίσει ο φασικός διαχωρισμός. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$, στην οποία το σύστημα έφτασε μετά από θέρμανση (ξεκινώντας από $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$), παρουσιάζονται στην εικόνα 3.49:



Εικόνα 3.49: Αριστερό μέρος: Διάγραμμα δυναμικής σάρωσης συχνοτήτων για το διάλυμα LOS σε δεκάνιο, συγκέντρωσης $c = 21.60 \text{ \% wt}$, σε θερμοκρασία $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$ (θέρμανση από $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$), για επιβαλλόμενη παραμόρφωση $\gamma = 0.5 \text{ \%}$. Δεξιό μέρος: Το αντίστοιχο διάγραμμα δυναμικής σάρωσης χρόνων, για επιβαλλόμενη παραμόρφωση $\gamma = 10 \text{ \% wt}$.

Από τα αποτελέσματα του πειράματος σάρωσης συχνοτήτων (αριστερό σχήμα εικόνας 3.49), βλέπουμε ότι ποιοτικά η εικόνα είναι ίδια με την κατάσταση του συστήματος για $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Το G' υπερέχει του G'' και είναι ανεξάρτητο της συχνότητας, ενώ το G'' εμφανίζει ένα ελάχιστο. Επίσης παρατηρούμε ότι η κινητική του συστήματος μετά από περίπου 600 sec έχει σταθεροποιηθεί, όπως φαίνεται από το διάγραμμα σάρωσης χρόνων (δεξιό σχήμα). Γι' αυτό το λόγο, η πρώτη και η δεύτερη μέτρηση σάρωσης συχνοτήτων είναι σχεδόν όμοιες. Όσον αφορά τα ποσοτικά χαρακτηριστικά του φάσματος, οι τιμές των μέτρων εμφανίζονται να είναι περίπου μία δεκάδα μικρότερες στη θερμοκρασία $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$ σε σχέση με την $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, πράγμα αναμενόμενο, καθώς όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του συστήματος, αυτό γίνεται ασθενέστερο μηχανικά.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων πάλι σε $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$, στην οποία αυτή τη φορά το σύστημα έφτασε μετά από ψύξη (ξεκινώντας από $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$), παρουσιάζονται στην εικόνα 3.50:



Εικόνα 3.50: Αριστερό μέρος: Διάγραμμα δυναμικής σάρωσης συχνοτήτων για το διάλυμα LOS σε δεκάνιο, συγκέντρωσης $c = 21.60 \text{ \% wt}$, σε θερμοκρασία $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$ (ψύξη από $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$), για επιβαλλόμενη παραμόρφωση $\gamma = 100 \text{ \%}$. Δεξιό μέρος: Το αντίστοιχο διάγραμμα δυναμικής σάρωσης χρόνων, για παραμόρφωση $\gamma = 10 \text{ \% wt}$.

Όπως φαίνεται από το φάσμα σάρωσης συχνοτήτων (αριστερό σχήμα εικόνας 3.50), η εικόνα είναι εντελώς διαφορετική σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση. Αυτό αποδίδεται στο ότι η κινητική σε αυτήν την περίπτωση εξελίσσεται πολύ πιο αργά από ό, τι στην περίπτωση της θέρμανσης. Έτσι, οι τιμές του G'' εμφανίζονται μεγαλύτερες από τις

αντίστοιχες για το G'. Η εξέλιξη των μέτρων G' και G'' φαίνεται στο φάσμα σάρωσης χρόνων, στο δεξιό σχήμα της πιο πάνω εικόνας.

3.4 Αναφορές

1. Parikh, A. N.; Schivley, M. A.; Koo, E.; Seshadri, K.; Aurentz, D.; Mueller, K.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3135–3143.
2. Shimojima, A.; Sugahara, Y.; Kuroda, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 2847–2853.
3. Fujii, K.; Fujita, T.; Iyi, N.; Kodama, H.; Kitamura, K. *J. Mater. Sci. Lett.* **2003**, 22, 1459–1461.
4. Bourlinos, A. B.; Chowdhury, S. R.; Jiang, D. D.; An, Y. U.; Zhang, Q.; Archer, L. A.; Giannelis, E. P. *Small* **2005**, 1, 80-82.
5. Osman, M. A.; Seyfang, G.; Suter, U. W. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 4433-4439
6. M. S. Dresselhaus in *Supercarbon: Synthesis, Properties and Applications*. (Eds.: S. Yoshimura, R. P. H. Chang.), Springer: New York, 1998; Vol. 33
7. Zhang, Q.; Archer, L. A. *Langmuir* **2002**, 18, 10435-10442.
8. Για τα πειράματα σκέδασης φωτός, ως θερμοκρασία δωματίου θεωρούμε την τιμή $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.
9. Η τιμή του λόγου dn/dc μετρήθηκε από την κ. B. Mueller στο MPIP στο Mainz
10. Mallamace, F.; Chen, S. H.; Liu, Y.; Lobry, L.; Micali, N. *Physica A* **1999**, 266, 123 -135.
11. Sato, T.; Watanabe, H.; Osaki, K. *Macromolecules* **1999**, 33, 1686-1691.
12. Mason, T. G.; Weitz, D. A. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 2770 - 2773.
13. Brandrup, J. ; Immergut, E. *Polymer Handbook*, **1989**, Wiley

14. Οι τιμές του ιξώδους του δεκανίου για τις θερμοκρασίες των 35 οC και των 45 °C έχουν μετρηθεί από το Δρ. Εμμ. Στειακάκη κατά την εκπόνηση της Διδακτορικής του διατριβής.
15. Οι μετρήσεις σκέδασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες διεξήχθησαν από την υποψήφια Διδάκτωρ κ. Ε. Παυλοπούλου στο ESRF στη Grenoble.
16. Alexandridis, P.; Lindman, B., *Amphiphilic Block Copolymers: Self Assembly and Applications*. Elsevier: 2000.
17. Cipelletti, L.; Ramos, L. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, 17 R253–R285.

Κεφάλαιο 4: Συζήτηση - σύνοψη αποτελεσμάτων

4.1 Αιωρήματα σε τολουόλιο

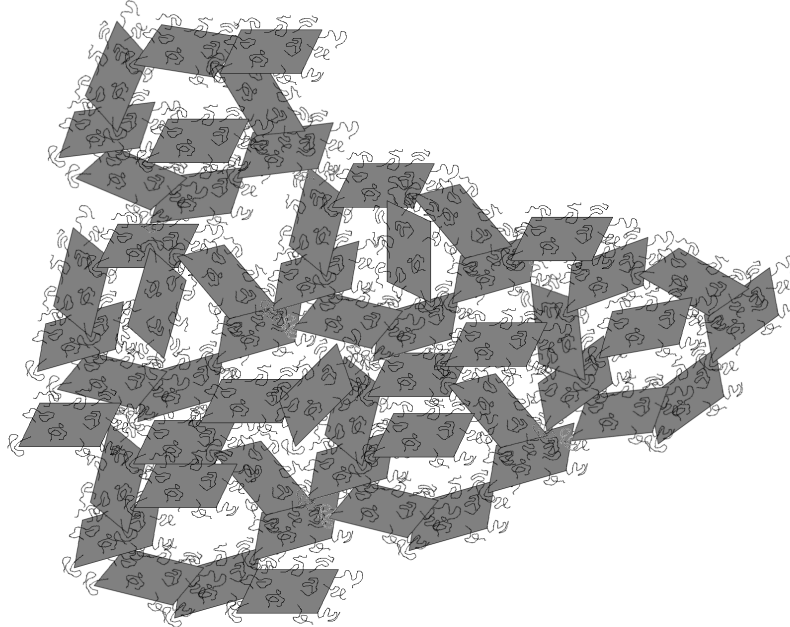
Από τα πειράματα σκέδασης φωτός και ακτίνων-X σε μικρές γωνίες, έγινε ο μοριακός χαρακτηρισμός των οργανοπυριτικών νανοσωματιδίων που είχαν διασπαρεί σε τολουόλιο. Οι μετρήσεις έγιναν στην αραιή περιοχή συγκεντρώσεων (0-6% wt), όπου τα σωματίδια δεν αλληλεπιδρούν. Η υδροδυναμική ακτίνα των σωματιδίων βρέθηκε ότι είναι $R_h = 1.5 \text{ nm}$, ενώ η γυροσκοπική ακτίνα είναι $R_g = 0.8 \text{ nm}$. Ο δεύτερος συντελεστής Virial είναι $A_2 = 2.04 * 10^{-4} \text{ cm}^3\text{mol/g}$, που σημαίνει ότι τα σωματίδια έχουν συνολικά ελαφρώς ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις με το μέσο διασποράς. Οι συνολικές αλληλεπιδράσεις καθορίζονται από τις αλληλεπιδράσεις των προσδεδεμένων αλυσίδων με το μέσο διασποράς (ευνοϊκές για την περίπτωση του τολουολίου, όπως γνωρίζουμε από τις παραμέτρους διαλυτότητας δ που υπάρχουν στη βιβλιογραφία¹), τις αλληλεπιδράσεις του ανόργανου σκελετού με το μέσο διασποράς (μη ευνοϊκές για την περίπτωση οργανικών διαλυτών), και τις αλληλεπιδράσεις σκελετού-προσδεδεμένων αλυσίδων. Το μοριακό βάρος των κολλοειδών (κύρια σωματίδια) έχει την τιμή $M = 9340 \text{ g/mol}$. Το κάθε σωματίδιο υπολογίζεται ότι αποτελείται από περίπου 32 δομικές μονάδες OTS. Τα αιωρήματα χαμηλών συγκεντρώσεων αποτελούνται κατά κύριο λόγο από τα σωματίδια αυτά, ενώ σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχει και ένας μικρός αριθμός συσσωματωμένων δομών, με πολύ μεγαλύτερα μεγέθη, τα οποία συνήθως κυμαίνονται από 120 – 300nm. Από το λόγο των σκεδαζόμενων εντάσεων, υπολογίζεται ότι τα κύρια σωματίδια είναι περίπου 10^6 φορές περισσότερα σε αριθμό από τα συσσωματώματα. Τα τελευταία δημιουργούνται εξαιτίας των ισχυρών αλληλεπιδράσεων van der Waals μεταξύ των πυριτικών σκελετών των κολλοειδών, καθώς η στερική άπωση που οφείλεται στις αλειφατικές αλυσίδες δεν είναι ιδιαίτερα ισχυρή, λόγω της μικρής πυκνότητας πρόσδεσης (grafting density) των αλυσίδων στα σωματίδια. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι οι αλληλεπιδράσεις του ανόργανου τμήματος με το τολουόλιο είναι μη-ευνοϊκές.

Στις ενδιάμεσες και υψηλότερες συγκεντρώσεις (6-28 % wt), τα αιωρήματα σε τολουόλιο εξακολουθούν να παραμένουν διαυγή και πολύ λεπτόρρευστα (το ιξώδες των διαλυμάτων είναι συγκρίσιμο με το ιξώδες του διαλύτη). Όμως, με αύξηση της συγκέντρωσης ($c > 11\% \text{ wt}$), αυξάνεται ο αριθμός αλλά και το μέγεθος των συσσωματωμάτων, όπως φαίνεται από τις μετρήσεις σκέδασης φωτός.

Στην κρίσιμη συγκέντρωση $c = 28.4 \text{ \% wt}$ (κλάσμα όγκου $\phi = 20.30 \text{ \%}$), και σε θερμοκρασία $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, τα αιωρήματα υπόκεινται παγίδευση της δυναμικής τους. Πιο συγκεκριμένα, η κίνηση των συσσωματωμένων δομών που είναι παρούσες σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων, έχει επιβραδυνθεί δραματικά. Το ιξώδες του συστήματος φαίνεται να υπερβαίνει πια οριακά το ιξώδες του τολουολίου. Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης, $C(q,t)$, που μετράται στη σκέδαση φωτός δε χαλαρώνει μέσα στο χρονικό παράθυρο του πειράματος. Όπως έχει αναφερθεί σε παλιότερες μελέτες που υπάρχουν στη βιβλιογραφία^{2,3}, η $C(q,t)$ είναι ένας ευαίσθητος δείκτης της παγίδευσης των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης, Δc , καθώς και της απαρχής της μη εργοδικής συμπεριφοράς λόγω στατικών ανομοιογενειών στο σύστημα. Η εμφάνιση της κατάστασης αυτής πιθανότατα αποδίδεται στη δημιουργία ενός ασθενούς πηκτώματος από τα συσσωματώματα που υπάρχουν στο σύστημα. Αύξηση της θερμοκρασίας σε $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, οδηγεί στην αποδόμηση του πηκτώματος, όπως φαίνεται και από την πλήρη χαλάρωση της $C(q,t)$ μέσα στους πειραματικά μετρούμενους χρόνους. Η $C(q,t)$ παρουσιάζει δύο διαδικασίες χαλάρωσης, με την πρώτη να αποδίδεται στη συνεργατική διάχυση των κύριων σωματιδίων του συστήματος, και την πιο αργή να σχετίζεται με τη διάχυση των συμπλεγμάτων. Προσδιορίζοντας την κρίσιμη θερμοκρασία στην οποία αποδομείται το πήκτωμα σε κάθε συγκέντρωση, προσδιορίστηκε η γραμμή πήκτωσης για το σύστημά μας. Επιπλέον, από τα πειράματα οπτικής διαφάνειας, προσδιορίστηκε η (binodal) γραμμή συνύπαρξης φάσεων, η οποία βρίσκεται να είναι κάτω από τη γραμμή πήκτωσης στο διάγραμμα φάσης. Ρεολογικές μετρήσεις που διεξήχθησαν σε αιωρήματα σε τολουόλιο, πάνω από την κρίσιμη συγκέντρωση, και σε θερμοκρασία δωματίου, δείχνουν ότι τα μέτρα G' και G'' έχουν την ίδια εξάρτηση από τη συχνότητα, η οποία είναι $\sim \omega^{1/2}$. Η συμπεριφορά αυτή είναι παρόμοια με τη συμπεριφορά μικκυλίων σε υδατικά διαλύματα, τα οποία δημιουργούν πηκτώματα⁴ κοντά στη θερμοκρασία που έχουμε γεωμετρική δικτύωση. Τα πειραματικά μας αποτελέσματα είναι σε ποιοτική συμφωνία με μια παλαιότερη εργασία του Dhont και των συνεργατών του⁵, σε ένα σύστημα σφαιρών με ελκτικές αλληλεπιδράσεις, διασπαρμένες σε βενζόλιο, οι οποίες δημιουργούν ένα φυσικό πήκτωμα σε κλάσματα όγκου γύρω στο 19%. Εξ' άλλου, το φαινόμενο της πήκτωσης έχει παρατηρηθεί πειραματικά για ένα σύστημα κολλοειδών σωματιδίων με πυριτικό πυρήνα και προσδεδωμένες αλυσίδες δεκαοκτανόλης, το οποίο διασπείρεται σε βενζόλιο, σε κλάσματα όγκου $\phi = 22 \text{ \%}$, το οποίο είναι πολύ κοντά με τα δικά μας ευρήματα⁶.

Συνοψίζοντας, παρατηρούμε ότι σε όλες τις συγκεντρώσεις των αιωρημάτων σε τολουόλιο, έχουμε την παρουσία συσσωματωμάτων των κολλοειδών, λόγω των ελκτικών αλληλεπιδράσεων των ανόργανων σκελετών των νανοσωματιδίων. Ο αριθμός των συσσωματωμάτων σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι εξαιρετικά μικρός σε σχέση με τα κύρια σωματίδια. Όμως σε συγκεντρώσεις πάνω από περίπου 11 % wt, τα συμπλέγματα μεγαλώνουν σε αριθμό και μέγεθος, και στην κρίσιμη συγκέντρωση 28.4 % wt, οι μεγάλες συσσωματωμένες δομές δικτυώνονται γεωμετρικά (percolation), και η δυναμική του συστήματος

παγώνει λόγω της δημιουργίας ενός ασθενούς πηκτώματος. Η γραμμή διαχωρισμού φάσης βρίσκεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τη γραμμή πήκτωσης για το σύστημα αυτό. Η διαδικασία της πήκτωσης είναι πλήρως θερμοαντιστρεπτή σε όλα τα κλάσματα όγκου που μελετήθηκαν. Μια ποιοτική εικόνα της δικτυωμένης δομής του φυσικού πηκτώματος που δημιουργείται, φαίνεται στην εικόνα 4.1 :



Εικόνα 4.1 : Οι συσσωματωμένες δομές που δημιουργούνται από τα κολλοειδή σωματίδια δικτυώνονται και σχηματίζουν το πηκτώμα.

4.2 Αιωρήματα σε δεκάνιο

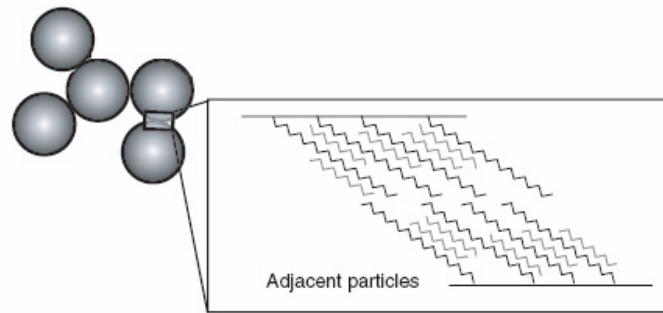
Για χαμηλές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων ($c < 11\%$ wt), σε θερμοκρασίες μικρότερες από περίπου $34\text{ }^{\circ}\text{C}$, τα αιωρήματα σε δεκάνιο αρχικά θολώνουν και με την πάροδο κάποιου χρόνου διαχωρίζονται μακροσκοπικά σε δύο φάσεις, από τις οποίες η κάτω είναι πλούσια σε κολλοειδή, ενώ η επάνω πλούσια σε διαλύτη. Σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος, οι προσδεσμεμένες αλειφατικές αλυσίδες έχουν εκτεταμένη διαμόρφωση, μια και οι αλληλεπιδράσεις με το δεκάνιο είναι ευνοϊκές (καλύτερες από ότι στο τολουόλιο, όπως φαίνεται από τις παραμέτρους διαλυτότητας δ που υπάρχουν στη βιβλιογραφία¹), με αποτέλεσμα οι αλυσίδες του διαλύτη να μπορούν να διεισδύουν ανάμεσά τους. Ακολούθως, το οργανικό μέρος των κολλοειδών, μαζί με το διαλύτη κρυσταλλώνονται, κι έτσι τα κολλοειδή περιβάλλονται από ένα συμπαγές οργανικό περίβλημα. Τα οργανικά περιβλήματα των διαφορετικών σωματιδίων συνεισφέρουν στην έντονη έλξη των κολλοειδών με δυνάμεις van der Waals, κάτι που έχει ως επακόλουθο τη δημιουργία μεγάλων συσσωματωμάτων, κι έτσι το σύστημα διαχωρίζεται. Οι έλξεις van der

Waals είναι ισχυρότερες στις χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς η σύμπτυξη των προσδεδεδμένων αλυσίδων με τα μόρια του δεκανίου, αυξάνει σημαντικά την πυκνότητα του (κρυσταλλικού πλέον) οργανικού περιβλήματος^{6,7}.

Αντίθετα, για $T > 35$ °C, τα αιωρήματα είναι διαυγή και με χαμηλότερο ιξώδες. Πειράματα σκέδασης φωτός σε αυτήν την περιοχική θερμοκρασιών έδειξαν ότι τα αιωρήματα αποτελούνται από δομές με υδροδυναμικές ακτίνες από 2.8 μέχρι 6.6 nm, ανάλογα με τη θερμοκρασία. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν στα μέσα μεγέθη των μικρών συσσωματωμάτων και των απλών σωματιδίων που συνυπάρχουν στα αιωρήματα σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος, όπως φαίνεται και από το μεγάλο εύρος της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης $C(q,t)$ που μετράμε (ο εκθέτης β είναι γύρω στο 0.5). Τα μεγέθη των μη-συσσωματωμένων (απλών) κολλοειδών είναι μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα για τα κύρια νανοσωματίδια στα αραιά αιωρήματα σε τολουόλιο λόγω της εκτεταμένης διαμόρφωσης των προσδεδεδμένων στα κολλοειδή αλειφατικών αλυσίδων. Η συσσωμάτωση λαμβάνει χώρα λόγω της χαμηλής πυκνότητας πρόσδεσης των αλυσίδων πάνω στα σωματίδια, γεγονός που επιτρέπει στους πυριτικούς σκελετούς να αλληλεπιδρούν ελκτικά.

Στην κρίσιμη συγκέντρωση $c = 11$ % wt (ή αντίστοιχα $\phi = 6.27$ %), για θερμοκρασίες πάνω από περίπου 35 °C τα αιωρήματα εξακολουθούν να είναι διαυγή (και με σχετικά χαμηλό ιξώδες). Πειράματα σκέδασης φωτός και ακτίνων-X σε μικρές γωνίες, έδειξαν ότι στα αιωρήματα υπάρχουν μεγάλες συσσωματωμένες δομές, οι οποίες έχουν ένα είδος ασθενούς χωρικής συσχέτισης (liquid-like ordering), όμως είναι ελεύθερες να διαχέονται στα αιωρήματα λόγω της κίνησης Brown, χωρίς να παρεμβάλλεται κάποιος μηχανισμός παγίδευσης μέχρι το κρίσιμο σημείο διαχωρισμού φάσεων.

Κάτω από αυτή τη θερμοκρασία, τα αιωρήματα θολώνουν και το ιξώδες ανεβαίνει απότομα, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει η δυνατότητα ροής χωρίς να επιβληθεί εξωτερική τάση στο σύστημα. Το αιώρημα μακροσκοπικά έχει τη μορφή μιας λευκής πάστας. Ακόμα και μετά την πάροδο μεγάλου χρονικού διαστήματος (μερικών μηνών), το σύστημα δε διαχωρίζεται σε δύο φάσεις. Η συσσωμάτωση, όπως και στα αραιά αιωρήματα, οφείλεται στις δυνάμεις van der Waals μεταξύ των πακεταρισμένων οργανικών τμημάτων. Τα συμπλέγματα όμως είναι πλέον μεγαλύτερα σε μέγεθος, λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης. Στην εικόνα 4.2 απεικονίζεται η συσσωμάτωση των σωματιδίων:



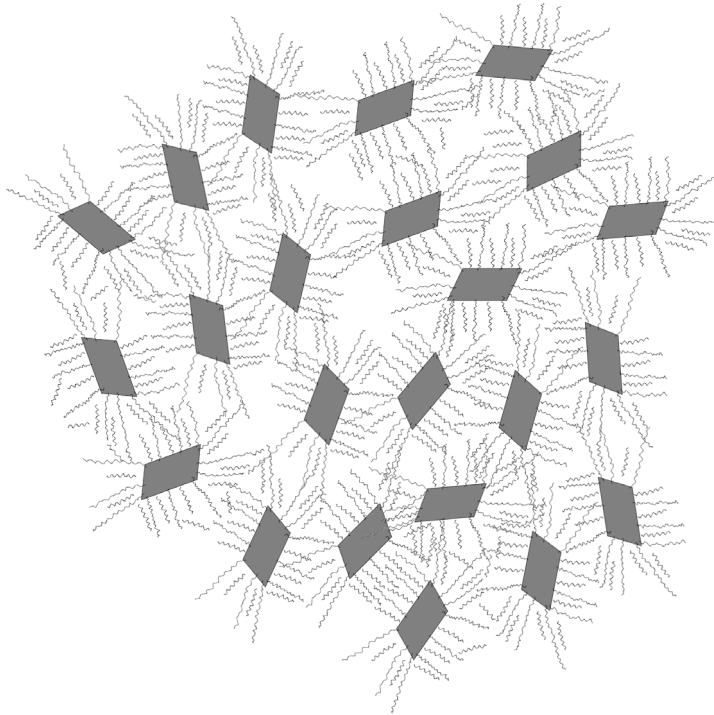
Εικόνα 4.2 : Η συσσωμάτωση των κολλοειδών λόγω δυνάμεων van der Waals μεταξύ των κρυσταλλικών περιοχών προσδεσμένων αλειφατικών αλυσίδων-δεκανίου.

Πειράματα σκέδασης ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες που έγιναν, αποκαλύπτουν την εσωτερική δομή των μεγάλων συσσωματωμάτων (με μερική κρυσταλλική δομή), η οποία είναι φυλλόμορφη. Η φυλλώδης δομή παρατηρείται και στη στερεή κατάσταση του υλικού (χωρίς διαλύτη), όπως έχει προαναφερθεί.

Οι ρεολογικές μετρήσεις που έγιναν στην περιοχή όπου τα αιωρήματα είναι θολά, έδειξαν ότι το σύστημα παρουσιάζει συμπεριφορά παγιδευμένης δυναμικής. Κατ' αρχάς, το ελαστικό μέτρο G' είναι μεγαλύτερο από το μέτρο απωλειών G'' όπως αναμένουμε για ένα στερεό. Η εξάρτηση του G'' από τη συχνότητα θυμίζει τη ρεολογική συμπεριφορά (παγωμένη δυναμική) αιωρημάτων σκληρών σφαιρών σε μεγάλα κλάσματα όγκου ($\phi \sim 0.56$)⁸. Σε αυτά τα συστήματα, καθώς το αιώρημα πηγαίνει προς κλάσματα όγκου κοντά στην υαλώδη μετάβαση, το G' γίνεται μεγαλύτερο από το G'' , με το πρώτο να αρχίζει να δημιουργεί ένα πλατώ και εξαρτάται ελάχιστα από την ω , ενώ το δεύτερο να δημιουργεί ένα ελάχιστο. Σε πολύ μικρούς χρόνους (άρα μεγάλες ω), η τοπική κίνηση των σωματιδίων αντιστοιχεί στη χαλάρωση των διακυμάνσεων στην πυκνότητα του συστήματος. Όμως, σε μεγαλύτερους χρόνους, τα κολλοειδή παγιδεύονται σε κλωβούς που σχηματίζονται από τους γείτονές τους. Το σύστημα γίνεται πλέον μη εργοδικό και η δυναμική παγιδεύεται. Η κίνηση των σωματιδίων γίνεται μέσα στους κλωβούς, και οι χρόνοι της κίνησης αυτής αντιστοιχούν στη συχνότητα όπου εμφανίζεται το ελάχιστο του G'' . Το γεγονός όμως ότι παρατηρούμε τη δυναμική παγίδευση στο σύστημά μας σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (ή κλάσματα όγκου), υποδεικνύει ότι έχουμε ένα πήκτωμα, και όχι ύαλο, το οποίο όμως σε σχέση με την αντίστοιχη περίπτωση του τολουολίου είναι σαφώς πιο ισχυρό μηχανικά, όπως φαίνεται από τις ρεολογικές μετρήσεις που έγιναν. Αυτό οφείλεται στις ισχυρότερες έλξεις van der Waals (λόγω αυξημένης πυκνότητας) μεταξύ των οργανικών πακεταρισμένων τμημάτων.

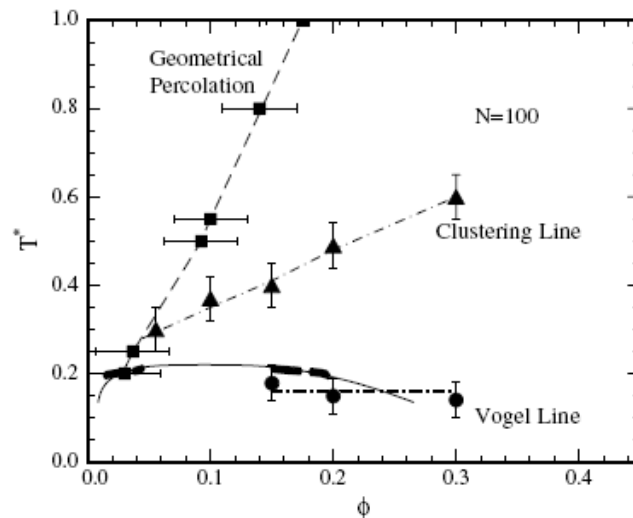
Η μετάβαση από την άτακτη δομή (σε υψηλές θερμοκρασίες) προσδεσμένων αλυσίδων-μορίων δεκανίου, στην κρυσταλλική δομή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, έχει βρεθεί πειραματικά από τον van

Blaaderen και τους συνεργάτες του ότι συμπίπτει με το φαινόμενο της πήκτωσης σε τέτοια συστήματα^{6,7}. Μάλιστα, τα κρίσιμα κλάσματα όγκου στα οποία λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της πήκτωσης στα πολύ παρόμοια συστήματα που είχαν μελετηθεί, είναι $\phi = 9.8 \%$, τιμή η οποία είναι αρκετά κοντά στα ευρήματά μας, αν λάβουμε υπ' όψιν μας τα διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων που εξετάστηκαν. Στην εικόνα 4.3 παρουσιάζεται σχηματικά το πώς θα έμοιαζε το πήκτωμα αυτό.



Εικόνα 4.3: Η σχηματική εικόνα του πηκτώματος στην περίπτωση όπου το μέσο διασποράς είναι το δεκάνιο

Η φασική συμπεριφορά των νανοσωματιδίων LOS στο δεκάνιο παρουσιάζει πολλές ποιοτικές ομοιότητες με τη συμπεριφορά διαλυμάτων φυσικά συνδεδεμένων πολυμερών. Οι Kumar, Douglas και οι συνεργάτες τους^{9,10} διεξήγαγαν προσομοιώσεις σε ένα τέτοιο σύστημα. Τα μακρομόρια έχουν τη δυνατότητα να συνδέονται με φυσικούς δεσμούς, λόγω της παρουσίας πάνω στην αλυσίδα ομάδων που μπορούν να αλληλεπιδρούν ελκτικά και να συνενώνονται. Είναι γνωστό από προηγούμενες πειραματικές¹¹ και θεωρητικές μελέτες ότι τέτοια συστήματα σχηματίζουν θερμοαντιστρεπτά πηκτώματα. Το ελκτικό δυναμικό (μεταξύ αυτών των ομάδων) που επιλέχθηκε ήταν συγκρίσιμο με τη θερμική ενέργεια. Έτσι, οι ομάδες αυτές έχουν τη δυνατότητα να ενώνονται και να αποδομούνται ταχύτατα. Το διάγραμμα φάσης που προέκυψε από τις προσομοιώσεις, παρουσιάζεται στην εικόνα 4.4:



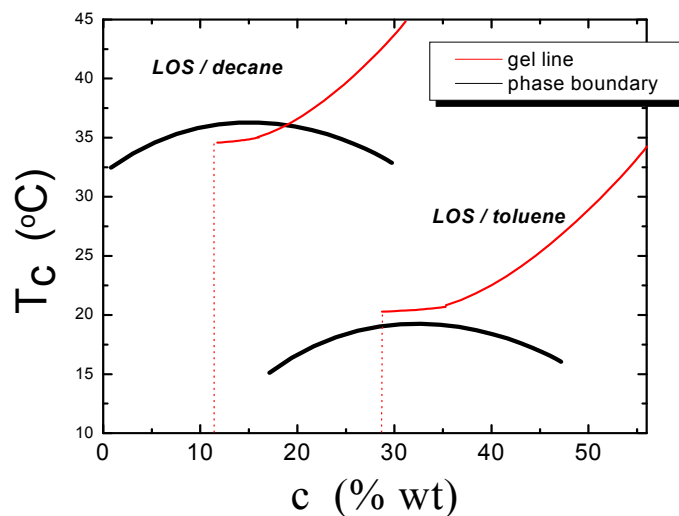
Εικόνα 4.4: Διάγραμμα φάσης για ένα σύστημα πολυμερών που συνδέονται μεταξύ τους με φυσικούς δεσμούς λόγω sticker ομάδων που υπάρχουν στις αλυσίδες. Τα τετράγωνα αντιστοιχούν στην percolation γραμμή, τα τρίγωνα στη γραμμή συσσωμάτωσης, τα διαμάντια στη γραμμή συνύπαρξης φάσεων, ενώ οι κύκλοι αντιστοιχούν στη γραμμή πήκτωσης⁹.

Η συνεχής γραμμή απεικονίζει τη γραμμή συνύπαρξης μιας φάσης πλούσια σε διαλυτή και μιας άλλης πλούσια σε πολυμερή. Τα τετράγωνα σύμβολα αναπαριστούν τη γραμμή της γεωμετρικής δικτύωσης των μακρομορίων (percolation line). Η γραμμή αυτή παρατηρούμε ότι έχει απότομη εξάρτηση από το κλάσμα όγκου ϕ . Μελέτες της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης $\langle r^2 \rangle$ των κέντρων μάζας των αλυσίδων συναρτήσεως του χρόνου t , έδειξαν ότι η δυναμική των μακρομορίων πάνω και κάτω από τη γραμμή γεωμετρικής δικτύωσης παραμένει σχεδόν η ίδια, πράγμα που καταδεικνύει ότι η γεωμετρική δικτύωση δεν είναι συνώνυμη με την πήκτωση σε αυτά τα συστήματα. Με περαιτέρω ψύξη του συστήματος, λαμβάνει χώρα η συσσωμάτωση των αλυσίδων, όπως φαίνεται από τα τρίγωνα στην εικόνα 4.4 που υποδεικνύουν τη γραμμή συσσωμάτωσης. Ο συντελεστής διάχυσης D σε θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στη γραμμή συσσωμάτωσης, μειώνεται απότομα με τη μείωση της θερμοκρασίας, λόγω της συνένωσης των sticker ομάδων. Μελέτη της δυναμικής των αλυσίδων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τη γραμμή συνύπαρξης φάσεων, δείχνουν ότι οι χρόνοι κίνησης των μακρομορίων αυξάνονται δραματικά, κατά περίπου τρεις τάξεις μεγέθους. Σε αυτήν την περιοχή του διαγράμματος φάσης το σύστημα υπόκειται τη μετάβαση πήκτωσης. Φαίνεται πως υπάρχει εξαιρετικά μεγάλη ομοιότητα μεταξύ της δυναμικής των αλυσίδων του συστήματος σε αυτές τις χαμηλές θερμοκρασίες και τη διάχυση σε υπέρψυκτα υγρά. Ένα πολύ ενδιαφέρον και απρόσμενο στοιχείο είναι ότι η εμφάνιση της συμπεριφοράς παγωμένης δυναμικής συμβαίνει ακόμα και σε πολύ μικρά κλάσματα όγκου, σε αντίθεση με τα κλασσικά μοριακά συστήματα που σχηματίζουν υάλους. Τα ευρήματα αυτά ενισχύουν την άποψη ότι η πήκτωση και η υαλώδης μετάβαση έχουν πολλές ομοιότητες. Από τα παραπάνω, φαίνεται ξεκάθαρα ότι η γεωμετρική δικτύωση δεν αρκεί από μόνη της για να παγιδευτεί η

δυναμική. Αυτό που φαίνεται να είναι απαραίτητο, είναι η επιβράδυνση της κίνησης λόγω συσσωμάτωσης προς μεγαλύτερες δομές. Στη συνέχεια, η γεωμετρική δικτύωση των συσσωματωμένων (και κατά συνέπεια αργών) δομών οδηγεί στη δημιουργία του ηηκτώματος.

Πολύ παρόμοια φασική συμπεριφορά με το προαναφερθέν σύστημα των συνδεδεμένων πολυμερών, εμφανίζουν και νανοσύνθετα συστήματα πολυμερών-πηλών με επίπεδη γεωμετρία που έχουν μελετηθεί θεωρητικά από τον Kumar και τους συνεργάτες του¹². Ιδιαίτερα στην περίπτωση που υπάρχουν ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων και των νανοσωματιδίων, κατά τη διαδικασία ψύξης, υπάρχει μια αυξανόμενη τάση για συσσωμάτωση αλυσίδων-σωματιδίων, καθώς και μια αύξηση στους χρόνους χαλάρωσης της πολυμερικής μήτρας. Το διάγραμμα φάσης του συστήματος αυτού είναι όμοιο με το διάγραμμα φάσης της εικόνας 4.4. Η γραμμή δικτύωσης είναι πάνω από τη γραμμή πήκτωσης για όλα τα κλάσματα όγκου πάνω από την τομή των δύο γραμμών, ενώ για μικρότερα ϕ , οι δύο γραμμές συνυπάρχουν. Η γεωμετρική δικτύωση των συσσωματωμάτων είναι ένας απαραίτητος παράγοντας για τη διαδικασία στερεοποίησης του συστήματος, όμως από μόνος του δεν επαρκεί. Για να λάβει χώρα η στερεοποίηση, πρέπει οι χρόνοι ζωής των συσσωματωμάτων που έχουν δικτυωθεί μεταξύ τους να απειρίζονται, πράγμα που συμβαίνει σε ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες από τη γραμμή γεωμετρικής δικτύωσης.

Ως ένα τελευταίο σχόλιο πάνω στην εργασία αυτής θα πρέπει να τονιστεί ότι το σύστημα που μελετήθηκε δίνει τη δυνατότητα ελέγχου της φασικής συμπεριφοράς του, αλλάζοντας το μέσο διασποράς. Στην περίπτωση του τολουολίου, η γραμμή πήκτωσης βρίσκεται πάνω από το κρίσιμο σημείο, ενώ στο δεκάνιο συμβαίνει το αντίθετο, και μάλιστα η κρίσιμη θερμοκρασία έχει αυξηθεί κατά περίπου 15 °C. Σε κάθε περίπτωση, η γειννίαση με το κρίσιμο σημείο διαχωρισμού φάσεων δημιουργεί συσσωματωμένες δομές, οι οποίες δικτυώνονται και σαν επακόλουθο έρχεται η παγίδευση της δυναμικής του συστήματος. Στην εικόνα 4.5 φαίνεται σχηματικά η συνολική φασική συμπεριφορά των κολλοειδών LOS και στους δύο διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν.



Εικόνα 4.5: Η συνολική φασική συμπεριφορά των κολλοειδών και στους δύο διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν

4.4 Αναφορές

1. Brandrup, J.; Immergut, E. *Polymer Handbook*, **1989**, Wiley
2. Ikkai, F.; Shibayama, M. *Phys.Rev.Lett.* **1999**, 82, 4946.
3. Kapnistos, M.; Vlassopoulos, D.; Fytas, G.; Mortensen, K.; Fleischer, G.; Roovers, J. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 4072
4. Mallamace, F.; Chen, S. H.; Liu, Y.; Lobry, L.; Micali, N. *Physica A* **1999**, 266, 123.
5. Verduin, H.; Dhont, J. *Colloid Interface Sci.* **1995**, 172, 425
6. Roke, S.; Buitenhuis, J.; van Miltenburg, J.; Bonn, M.; van Blaaderen, A. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2005**, 17, S3469
7. Roke, S.; Berg, O.; Buitenhuis, J.; van Blaaderen, A.; Bonn, M. *PNAS*, **2006**, 5, 13310
8. Mason, T.; Weitz, D. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 2770.
9. Kumar, S.; Douglas, J. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 188301.
10. Kumar, S.; Panagiotopoulos, A. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 5060.
11. Grant, M.; Russel, W. *Phys. Rev. E* **1993**, 47, 2606
12. Salaniwal, S.; Kumar, S.; Douglas, J. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 258301.

Ευχαριστίες

Ευχαριστίες

Φτάνοντας στο τέλος της συγγραφής της μεταπτυχιακής μου εργασίας, νιώθω την ανάγκη να αναγνωρίσω τη βοήθεια και την υποστήριξη που μου προσφέρθηκε απλόχερα από κάποιους ανθρώπους για την υλοποίηση του στόχου αυτού. Κατ' αρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους επιβλέποντες καθηγητές μου στο εργαστήριο, τον κ. Φυτά και τον κ. Βλασσόπουλο που με εμπιστεύτηκαν και μου ανέθεσαν τη μελέτη αυτή. Επιπλέον, ήταν δίπλα μου με χρήσιμες συζητήσεις, με φιλική διάθεση, πάντα πρόθυμοι να απαντήσουν τις ερωτήσεις μου.

Ευχαριστώ επίσης τα μέλη της εξειαστικής επιτροπής μου, κ. Φαραντό και κ. Ρίζο, που ήταν πρόθυμοι να είναι σε αυτή τη θέση.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια πολυμερών του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ στο Ι.Τ.Ε. Ευχαριστώ όλα τα μέλη της ομάδας πολυμερών, για τη βοήθεια που μου προσέφεραν καθώς επίσης και για την πολύ ευχάριστη ατμόσφαιρα στο εργαστήριο. Ιδιαίτερα όμως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Κώστα, τη Χριστίνα, το Φάνη, τους Νίκους, τον Παναγιώτη και φυσικά το Μανώλη, για ξεχωριστούς λόγους τον καθένα. Επίσης, ευχαριστώ ιδιαίτερα την Ελένη και για τις μετρήσεις SAXS.

Επίσης, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στο Δρ Β. Loppinet, στην Antje και στη Δάφνη, που ήταν οι πρώτοι άνθρωποι που με βοήθησαν στα πειράματα σκέδασης φωτός και απαντούσαν με χαρά στις συχνές ερωτήσεις μου. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κ. Dhont για τις τελευταίες πολύ χρήσιμες συζητήσεις που είχαμε.