



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

Επίδραση του περιορισμού στην κρυστάλλωση και τη δυναμική του πολυ(αιθυ-
λενοξειδίου) σε νανοσύνθετα υλικά πολυστρωματικών πηλών

Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος

Ανθή Σαπουνά

Επιβλέπων Καθηγητής: Γ. Φλούδας

Ιωάννινα 2022

Περίληψη

Τις τελευταίες δεκαετίες, η επιστημονική κοινότητα έχει στρέψει το ενδιαφέρον της σε νανοσύνθετα υβρίδια πολυμερούς/πολυστρωματικών πηλών. Συγκεκριμένα, η πρώτη χαρακτηριστική ιδιότητα νανοσύνθετων Nylon-6/Μοντιμοριλλονίτη που προσέκλισε το ενδιαφέρον, αποτέλεσε η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας με την ταυτόχρονη αντίσταση στη διάδοση της θερμότητας, με εφαρμογή των συστημάτων αυτών στο κάλυμμα του ιμάντα χρονισμού. Οι βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες, καθιστούν τα υλικά αυτά κατάλληλα ως δομικά υλικά και ως υλικά προστατευτικών επιστρώσεων. Παράλληλα, η μειωμένη διαπερατότητα σε αέρια και νερό, επιτρέπει τη χρήση των υβριδικών υλικών σε μεμβράνες συσκευασίας τροφίμων.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση του περιορισμού στην κρυστάλλωση και τη δυναμική του πολυμερούς πολυ(αιθυλενοξειδίου) σε νανοσύνθετα υλικά πολυστρωματικού Εκτορίτη. Τα υπό μελέτη συστήματα αποτελούν υβρίδια πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με φυλλόμορφο Εκτορίτη, με συστάσεις στην περιοχή από (2 – 90) wt%. Η επιλογή του φυλλόμορφου Εκτορίτη ως περιοριστικό μέσο βασίστηκε στις μεγάλες πλευρικές διαστάσεις (~20 nm) των φύλλων σε σχέση με το πάχος τους (~1 nm) και στην ομοιόμορφη γεωμετρική δομή τους. Για τη μελέτη της κρυστάλλωσης και της δυναμικής, χρησιμοποιήθηκαν δύο σειρές συστημάτων διαφορετικής μοριακής μάζας με $M_n = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_n = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ που αντιστοιχούν σε μακρομόρια με ή χωρίς την παρουσία εμπλοκών ($M_n = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_n = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ αντίστοιχα). Παρότι παρόμοια συστήματα έχουν μελετηθεί στο παρελθόν, η παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε για όλο το εύρος των συστάσεων με χρήση διαφορετικών, αλλά συμπληρωματικών τεχνικών (περίθλασης/σκέδασης ακτίνων-X και πολωτικής οπτικής μικροσκοπίας για την ανάλυση της δομής στα διαφορετικά επίπεδα οργάνωσης, διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για τις θερμικές ιδιότητες και ρεολογία για τις μηχανικές ιδιότητες).

Το πρώτο αποτέλεσμα του περιορισμού που επιβάλλουν τα φύλλα του Εκτορίτη στο πολυμερές αποδεικνύεται μέσω των πειραμάτων των ακτίνων-X ευρείας γωνίας (WAXS), όπου προσδιορίστηκε η μοναδιαία κυψελίδα του PEG (μονοκλινής) και πιστοποιήθηκε ότι τα συστήματα που περιέχουν μεγαλύτερη από ~60 wt% σύσταση σε Εκτορίτη, δεν μπορούν να κρυσταλλωθούν. Επιπλέον, βρέθηκε ότι τα φύλλα του Εκτορίτη ανοίγουν προοδευτικά ενώ στην ενδοστρωματική περιοχή παρεμβάλλονται έως δύο επίπεδα πολυμερικών αλυσίδων με zigzag διαμόρφωση. Μέσω των πειραμάτων ακτίνων-X μικρής γωνίας (SAXS), διαπιστώθηκε η φυλλοειδής μορφολογία του Εκτορίτη, προσδιορίστηκε η περίοδος της φυλλοειδούς κρυσταλλικής μορφολογίας (d), η οποία φαίνεται να είναι ανεξάρτητη της σύστασης του Εκτορίτη, καθώς και το πάχος του κρυστάλλου (d_c), το οποίο ελαττώνεται με την αύξηση της σύστασης του Εκτορίτη. Το γεγονός αυτό

υποδηλώνει ελάττωση του βαθμού κρυστάλλωσης με την αύξηση της σύστασης του Εκτορίτη, εξαιτίας του περιορισμού.

Μελετώντας τις θερμικές ιδιότητες των συστημάτων, αποκαλύφθηκε, για πρώτη φορά, η ύπαρξη δύο μηχανισμών κρυστάλλωσης. Πιο αναλυτικά, τα νανοσύνθετα υβρίδια χαρακτηρίζονται από μια *ομοιογενή* πυρήνωση, στις θερμοκρασίες υψηλότερης υπόψυξης και μια *ετερογενή*, στις θερμοκρασίες χαμηλότερης υπόψυξης. Η ομοιογενής πυρήνωση οφείλεται σε περιοχές PEG εγκλωβισμένες μεταξύ του πολυστρωματικού Εκτορίτη. Η θερμοκρασία της ομοιογενούς πυρήνωσης παρουσιάζει εξάρτηση από τη μοριακή μάζα που συνάδει με προηγούμενες μελέτες του PEG περιορισμένο εντός νανοπορώδους αλουμίνας. Οι θερμοκρασίες τήξης και των δύο τύπων κρυστάλλωσης, μειώνονται με την αύξηση της σύστασης του Εκτορίτη ενώ για συστάσεις άνω του 60 wt%, η κρυστάλλωση καταστέλλεται, όπως απέδειξαν και τα πειράματα WAXS. Επιπλέον, τα νανοσύνθετα υβρίδια χαρακτηρίζονται και από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , μια θερμοκρασία που χαρακτηρίζει τα άμορφα τμήματα των αλυσίδων εντός της φυλλοειδούς μορφολογίας. Το T_g βρέθηκε να μειώνεται με την αύξηση της σύστασης του Εκτορίτη. Η εξάρτηση των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών (τήξης ομοιογενούς πυρήνωσης, ετερογενούς πυρήνωσης και υαλώδους μετάπτωσης) από τη σύσταση του Εκτορίτη, μας επιτρέπει να κατασκευάσουμε-για πρώτη φορά- το «διάγραμμα ισορροπίας φάσεων» του υβριδικού συστήματος.

Μέσω της μελέτης της κινητικής της κρυστάλλωσης διαπιστώθηκε αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης των κρυστάλλων με τη σύσταση σε Εκτορίτη στα υβριδικά συστήματα. Συγκεκριμένα, η κινητική της κρυστάλλωσης ερμηνεύτηκε μέσω της θεωρίας *LH* και του μοντέλου της *διάχυσης της ενδοκρυσταλλικής αλυσίδας*. Μέσω της θεωρίας *LH* προέκυψε ότι ο ρυθμός ανάπτυξης των κρυστάλλων αυξάνεται με την αύξηση της σύστασης του Εκτορίτη ενώ μέσω της θεωρίας διάχυσης της ενδοκρυσταλλικής αλυσίδας διαπιστώθηκε μείωση των χαρακτηριστικών χρόνων κίνησης των «ατελειών» από άκρη σε άκρη και αύξηση του ρυθμού πλευρικής ανάπτυξης του κρυστάλλου. Υπεύθυνοι για τις αλλαγές των χαρακτηριστικών χρόνων των καθαρών συστημάτων, είναι η παρουσία εμπλοκών στις αλυσίδες του PEG (μεγαλύτερης μοριακής μάζας) ενώ για τα σύνθετα συστήματα, είναι η ελάττωση του πάχους του κρυστάλλου με την αύξηση της σύστασης του Εκτορίτη.

Τέλος, μελετήθηκαν οι ρεολογικές ιδιότητες των υβριδίων. Βρέθηκε, επίσης για πρώτη φορά, ότι ελάχιστη ποσότητα Εκτορίτη (μόλις 2 wt%), οδηγεί σε αύξηση του μέτρου αποθήκευσης και του ιξώδους κατά περίπου τρεις τάξεις μεγέθους, προσδίδοντας στα νανοσύνθετα ελαστικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές οφείλονται στο φαινόμενο της διασύνδεσης (percolation) εξαιτίας των

μεγάλων διαστάσεων του Εκτορίτη. Τα νανοσύνθετα υβριδικά συστήματα PEG/Εκτορίτη παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα συγκρινόμενα με το πρωταρχικό σύστημα Nylon-6/MMT.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικής Συμπυκνωμένης Ύλης και Επιστήμης των Υλικών του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στη Φυσική με ειδίκευση στην Πειραματική Φυσική.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του τμήματος Φυσικής, κ. Γεώργιο Φλούδα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε όταν με δέχτηκε ως Μεταπτυχιακή Φοιτήτρια στο εργαστήριο του. Ευχαριστώ ιδιαίτερα για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος και την καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής: τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γεώργιο Παπαγεωργίου και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Περικλή Παπαδόπουλο.

Σε αυτό το σημείο, οφείλω να ευχαριστήσω τους Χημικούς που έκαναν δυνατή αυτή τη μελέτη με τη σύνθεση των νανοσύνθετων υβριδίων PEG/Εκτορίτη. Ευχαριστώ τον Καθηγητή Josef Breu και τον συνεργάτη του, Maximilian Röhrl, που εδρεύουν στο Bavarian Polymer Institute and Department of Chemistry, Universität Bayreuth, στη Γερμανία.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω τις ευχαριστίες μου ως προς την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου και ιδιαίτερα στους: Υποψήφια Διδάκτορα Αντονέλα Ανανιάδου και Δρ. Αχιλλέα Πιπερτζή για την πολύτιμη βοήθεια τους, την άψογη συνεργασία και το ευχάριστο κλίμα. Ένα ακόμη ευχαριστώ στην Δρ. Χριστίνα Παπαχριστοδούλου για τη συνεισφορά της σε αυτή την εργασία μέσω των πειραμάτων ακτίνων Χ ευρείας γωνίας και στον καθηγητή Γεώργιο Φλούδα σχετικά με τα πειράματα ακτίνων Χ σε μικρές γωνίες. Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω τον τεχνικό του εργαστηρίου κ. Γεώργιο Τσουμάνη, για την τεχνική υποστήριξη και τις άρτιες συμβουλές του.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους όσους μου συμπαραστάθηκαν και με στήριξαν κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας και ιδιαίτερα στην οικογένεια μου.

Αφιερωμένο στους ανθρώπους που γίνονται «υπόστεγο»,
όταν στη ζωή μου «βρέχει ζόρια».

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	i
Ευχαριστίες.....	v
Περιεχόμενα.....	ix
Κεφάλαιο 1 ^ο : Εισαγωγή στα Νανοσύνθετα Υβρίδια.....	1
1.1 Πολυμερή.....	2
1.2 Η Κρυστάλλωση των πολυμερών.....	3
1.2.1 Εισαγωγή.....	3
1.2.2 Άμορφα Πολυμερή (Υαλώδης μετάπτωση).....	3
1.2.3 <i>Trans</i> και <i>Gauche</i> διαμορφώσεις.....	8
1.2.4 Ημικρυσταλλικά πολυμερή.....	10
1.2.5 Θεωρίες κρυστάλλωσης πολυμερών.....	13
1.3 Πολυ(αιθυλενογλυκόλη) (Polyethylene glycol, PEG).....	28
1.3.1 Εισαγωγή.....	28
1.3.2 Η κρυσταλλικότητα του PEG.....	30
1.4 Σύνθετα υλικά.....	32
1.5 Νανοσύνθετα υλικά.....	32
1.5.1 Χρήση των νανοσύνθετων στο παρελθόν, παρόν και μέλλον.....	33
1.5.2 Ταξινόμηση των νανοσύνθετων.....	34
1.6 Νανοσύνθετα υλικά φυλλοειδών πηλών.....	35
1.6.1 Δομή των φυλλοειδών πηλών πυριτίας (layered silicates).....	35
1.6.2 Νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά με φυλλοειδείς πηλούς.....	39
1.7 Πειραματικά αποτελέσματα προηγούμενων εργασιών πάνω στα νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά με φυλλοειδείς πηλούς.....	40
1.8 Αντικείμενο της παρούσας εργασίας.....	48
1.9 Αναφορές.....	50
Κεφάλαιο 2 ^ο : Εισαγωγή στα Νανοσύνθετα Υβρίδια.....	53
2.1 Πολωτική Οπτική Μικροσκοπία.....	53
2.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	55
2.3 Περίθλαση Ακτίνων-Χ.....	58
2.4 Ρεολογία.....	61

2.4.1 Θεωρία γραμμικής ιξωδοελαστικότητας.....	62
2.5 Αναφορές.....	66
Κεφάλαιο 3 ^ο : Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	69
3.1 Δομικά χαρακτηριστικά (Πειράματα SAXS και WAXS).....	69
3.2 Θερμικές ιδιότητες- Ετερογενής και Ομοιογενής κρυστάλλωση.....	75
3.3 Η κινητική της κρυστάλλωσης του PEG.....	84
3.4 Ρεολογικές ιδιότητες.....	102
3.5 Αναφορές.....	109
Κεφάλαιο 4 ^ο : Συμπεράσματα.....	111

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο**Εισαγωγή στα Νανοσύνθετα Υβρίδια**

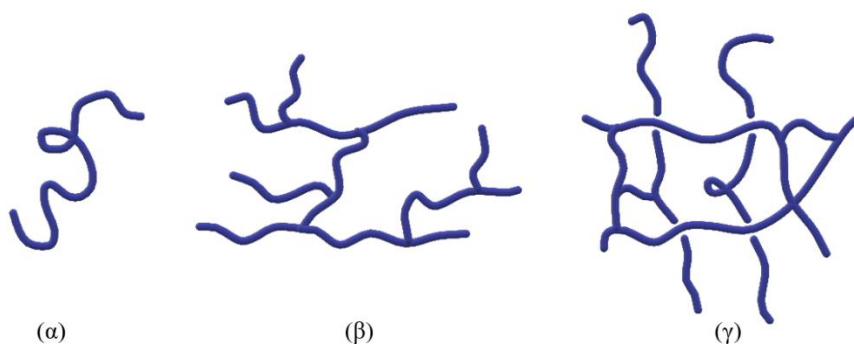
Τα τελευταία χρόνια, τα νανοσύνθετα βρίσκονται στο επίκεντρο της νανοεπιστήμης και της νανοτεχνολογίας λόγω του συνεχώς αυξανόμενου ενδιαφέροντος με εφαρμογές στην καθημερινή ζωή. Μια ιδιαίτερη κατηγορία των υλικών αυτών είναι τα νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά ενισχυμένα με φυλλοειδείς αργιλικές δομές, που αποτελούν και το αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Τα τελικά υβρίδια απαρτίζουν ένα υλικό που όχι απλώς συνδυάζει τις ιδιότητες των αρχικών συστατικών του με νέους τρόπους, αλλά παρουσιάζει αρκετά βελτιωμένες ιδιότητες συγκριτικά με το αρχικό πολυμερές. Η βελτίωση των ιδιοτήτων μπορεί να επιτευχθεί ακόμα και με σχετικά μικρή ποσότητα νανοπρόσθετου, ενδεικτικά της τάξης του (2 – 8) wt% και παρουσιάζει εξάρτηση από τη διασπορά των νανοστρωματιδίων στην πολυμερική μήτρα [1]. Μεγάλο πλεονέκτημα των υλικών αυτών είναι η μεγάλη τιμή του λόγου επιφάνειας τους προς τον όγκο. Το γεγονός αυτό οδηγεί τελικά στη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του νανοσύνθετου χωρίς την αύξηση του βάρους του. Συγκεκριμένα παρουσιάζουν βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων, αύξηση της θερμοκρασίας παραμόρφωσης, αύξηση της θερμικής σταθερότητας, μείωση της διάδοσης της φωτιάς, αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας στα βιοδιασπώμενα πολυμερή και αύξηση της αγωγιμότητας. Εξαιτίας των σημαντικά βελτιωμένων ιδιοτήτων τους, τα νανοσύνθετα έχουν πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία, μερικές από τις οποίες παρουσιάζονται παρακάτω.

Τα νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας με ενίσχυση από στρωματοποιημένους πηλούς χρησιμοποιούνται ευρέως σε υλικά συσκευασίας (π.χ. τροφίμων). Το μικρό τους βάρος και η μειωμένη διαπερατότητα σε αέρια, ουσίες ή και οσμές τα καθιστά σημαντικά υλικά για συσκευασίες. Νανοσύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται επίσης στη βιομηχανία των αυτοκινήτων. Για την αυτοκινητοβιομηχανία, σημασία έχουν οι βελτιωμένες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες σε συνδυασμό με το χαμηλό βάρος και τη βελτίωση της διαπερατότητας σε ατμούς καυσίμων [2,3]. Επιπλέον τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται για την κατασκευή καλωδίων λόγω της ικανότητας που παρουσιάζουν, να μπορούν να επιβραδύνουν την ανάφλεξη [4]. Τέλος, μια ακόμη σημαντική εφαρμογή αφορά στη φαρμακοβιομηχανία και ειδικότερα στη χρήση ως φορέας φαρμακευτικών ουσιών. Τα νανοσύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται από αντιμικροβιακή δράση με την προσθήκη κατάλληλων νανοπρόσθετων. Οι φυλλοειδείς πηλοί πυριτίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως περιέκτες βιοδραστικών μορίων και να συμβάλουν στη μεταφορά ουσιών και την αποδέσμευσή τους. Για τα νανοσύνθετα που χρησιμεύουν στη φαρμακευτική και την κοσμετολογία, έχουν μελετηθεί πυριτιούχα νανοστρωματίδια σε συνδυασμό με το πολυμερές του πολύ(αιθυλενοξειδίου), PEO, καθώς το τελευταίο είναι βιοσυμβατό και ήδη χρησιμοποιείται σε πολλές σχετικές εφαρμογές [5].

1.1 Πολυμερή

Τα πολυμερή αποτελούν οργανικές κυρίως ενώσεις που σχηματίζονται από την επανάληψη των δομικών μονάδων (επαναλαμβανόμενες ομάδες), οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς σχηματίζοντας μακρομοριακές αλυσίδες [6,7,8]. Ο όρος «πολυμερές» ή «μακρομόριο» περιγράφει τη φύση τους ως μόρια μεγάλου μεγέθους. Γενικά τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες για πολλές χρήσεις συνδυάζοντας χαμηλή πυκνότητα και μεγάλη διάρκεια ζωής. Επίσης, η παραγωγή τους δεν αποτελεί μια ρυπογόνο διαδικασία (όπως η παραγωγή χαρτιού) και η μορφοποίηση τους δε δαπανά τεράστια ποσά ενέργειας (όπως η παραγωγή γυαλιού). Επιπλέον, το μικρό βάρος και η ευκολία κατεργασίας των πολυμερών τα κάνει αναντικατάστατα για χρήση σε όλο και περισσότερες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας [9], σε βιοϊατρικές εφαρμογές [10,11] αλλά και ως αντικαταστάτες φυσικών υλικών (βαμβάκι, μαλλί, κ.λπ.) όπου είναι εφικτό λόγω της μη βιοαποικοδομησιμότητάς τους [12].

Τα πολυμερή μπορούν να συντεθούν στο εργαστήριο σε μια ποικιλία μοριακών αρχιτεκτονικών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1. Η μακρομοριακή αρχιτεκτονική του μορίου επηρεάζει τις τελικές ιδιότητες του πολυμερούς. Οι πολυμερικές αλυσίδες μπορεί να φέρουν γραμμική, διακλαδισμένη διαμόρφωση, κύκλους ή να σχηματίζουν δίκτυα ή πλέγματα, συνδεόμενες με σταυροδεσμούς. Οι σταυροδεσμοί είναι συνήθως χημικής φύσεως ομοιοπολικοί δεσμοί ή δεσμοί υδρογόνου [6,7].



Σχήμα 1.1: Βασικές μοριακές αρχιτεκτονικές των πολυμερών: (α) γραμμική, (β) διακλαδισμένη και (γ) διασταυρωμένη διαμόρφωση [6].

Τα πολυμερή, ανάλογα με τη χημική τους δομή, διακρίνονται σε ομοπολυμερή και συμπολυμερή. Τα ομοπολυμερή προέρχονται από την επανάληψη μίας μοναδικής δομικής μονάδας ενώ στα συμπολυμερή συνυπάρχουν στην ίδια πολυμερική αλυσίδα δυο ή περισσότερα είδη δομικών μονάδων διατεταγμένα είτε με τυχαία σειρά είτε οργανωμένα, για παράδειγμα σε συστάδες [13].

Επιπλέον, τα πολυμερή ταξινομούνται σε φυσικά και συνθετικά ανάλογα με την πολυπλοκότητα της χημικής τους δομής. Τα φυσικά πολυμερή έχουν πολύπλοκη χημική δομή (π.χ. οι

πρωτεΐνες) ενώ τα συνθετικά έχουν απλούστερη χημική δομή και χωρίζονται σε θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα και ελαστομερή.

1.2 Η Κρυστάλλωση των πολυμερών

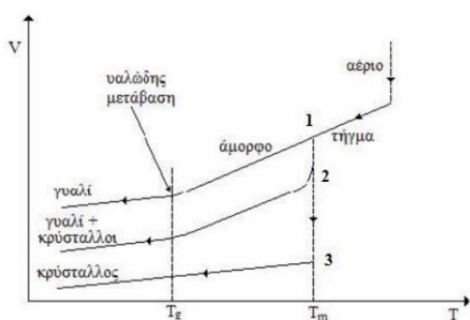
1.2.1 Εισαγωγή

Τα πολυμερή μπορεί να είναι είτε πλήρως *άμορφα* είτε *μερικώς κρυσταλλικά* (*ημικρυσταλλικά*). Η δυνατότητα ενός πολυμερούς να κρυσταλλωθεί, δηλαδή να σχηματίσει μια καλά οργανωμένη δομή σε διαφορετικές κλίμακες, εξαρτάται από τη χημική δομή. Δυνατότητα κρυστάλλωσης έχουν τα στερεοκανονικά πολυμερή (όπως το πολυ(αιθυλένιο), το ισοτακτικό και το συνδιοτακτικό πολυπροπυλένιο, το πολυ(αιθυλενοξείδιο) κ.λπ.), ενώ τα μη στερεοκανονικά πολυμερή (όπως το ατακτικό πολυστυρένιο) ή τα πολυμερή μικτής μικροδομής (μικτά *cis* και *trans* πολυδιένια) δεν κρυσταλλώνονται. Ένα κρυσταλλικό πολυμερές οργανώνεται σε τρία επίπεδα δομής. Κατά το πρώτο επίπεδο δομής, μεμονωμένες κύριες αλυσίδες σχηματίζουν έλικες (όπου μια *all-trans* διαμόρφωση αποτελεί ειδική περίπτωση) και πακετάρονται με γειτονικές αλυσίδες σχηματίζοντας μοναδιαίες κυψελίδες. Μια τυπική μοναδιαία κυψελίδα αποτελείται από λιγοστά μονομερή και έχει πλευρικές διαστάσεις (2 – 20) Å. Κατά το δεύτερο επίπεδο οργάνωσης, οι μοναδιαίες κυψελίδες, πακετάρονται σε λεπτά φύλλα, γνωστά ως φυλλίδια (*lamellar*), με τυπικό πάχος (100 – 500) Å και εύρος αρκετών μικρών στις άλλες δύο διαστάσεις. Οι αλυσίδες αναδιπλώνονται κατά 180° στην επιφάνεια των φυλλιδίων ώστε να επανεισέλθουν στον κρύσταλλο. Τα φυλλίδια των αναδιπλωμένων αλυσίδων αποτελούν ένα μοναδικό μορφολογικό χαρακτηριστικό των πολυμερών. Τέτοιες δομικές λεπτομέρειες διερευνώνται κυρίως μέσω της περίθλασης ακτίνων-Χ και της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας. Τέλος, στη μάζα ενός δείγματος, τα φυλλίδια μπορούν να αναπτυχθούν και να γεμίσουν το χώρο, σχηματίζοντας μια τρισδιάστατη υπερδομή γνωστή ως σφαιρόλιθο. Η δομή αυτή μπορεί να έχει διάμετρο δεκάδων ή εκατοντάδων μικρομέτρων και μπορεί να παρατηρηθεί στο οπτικό μικροσκόπιο. Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τη δομή και την ανάπτυξη των σφαιρόλιθων δίνονται παρακάτω [14].

1.2.2 Άμορφα πολυμερή (Υαλώδης μετάπτωση)

Τα άμορφα πολυμερή είναι μακρομόρια αποτελούμενα από αλυσίδες που σχηματίζουν τυχαίες διαμορφώσεις (*Gaussian*) στο χώρο. Με τον όρο άμορφο εννοείται ότι δεν υπάρχει τάξη μεγάλης εμβέλειας στο πακετάρισμα των μορίων. Υπό αυτή την έννοια, η δομή μιας υάλου, δε διαφέρει από τη δομή ενός υγρού. Τα άμορφα πολυμερή παρουσιάζουν αρκετά διαφορετικές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες από τα ημικρυσταλλικά και είναι συνήθως διαφανή. Παραδείγματα άμορφων πολυμερών είναι το φυσικό καουτσούκ και το ελαστομερές πολυστυρενίου-

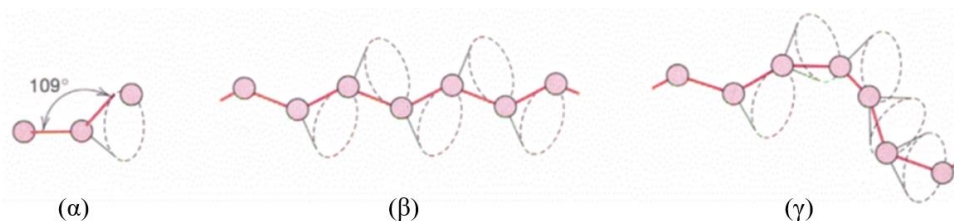
πολυβουταδιενίου (SBR). Γενικά, όταν ένα πολυμερικό υγρό ψύχεται, αυξάνεται η πυκνότητα του και οι μοριακοί χρόνοι χαλάρωσης αυξάνονται. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι μοριακές κινήσεις γίνονται τόσο αργές, ώστε δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί ισορροπία. Τότε, το πολυμερές έχει υποστεί *υαλώδη μετάπτωση*, δηλαδή έχει υαλοποιηθεί κάτω από τη θερμοκρασία του T_g [15]. Η υαλώδης μετάπτωση με άλλα λόγια χαρακτηρίζεται ως η μετάβαση από το τήγμα σε μια στερεά κατάσταση. Η θερμοκρασία της υαλώδους μετάπτωσης, T_g εξαρτάται από την ταχύτητα ψύξης του υλικού. Στη θερμοκρασία αυτή, ο όγκος V , η ενθαλπία H και η εντροπία S , αποκλίνουν από τη γραμμή της ισορροπίας. Το T_g αν και έχει κινητική προέλευση, εμφανίζει μερικά χαρακτηριστικά θερμοδυναμικής μετάβασης δεύτερης τάξης, όπως φαίνεται στο ακόλουθο Σχήμα 1.2. Το T_g είναι χαρακτηριστική μετάβαση όλων των άμορφων υλικών (των οργανικών, ανόργανων, μεταλλικών, πολυμερών και κολλοειδών υλικών).



Σχήμα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση των πιθανών μεταβολών στον ειδικό όγκο ενός πολυμερούς με τη θερμοκρασία. Μετάβαση από το υγρό σε διαφορετικές τελικές καταστάσεις 1, 2, 3. Οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν τις θερμοκρασίες της κάθε μετάβασης [16].

Στο Σχήμα 1.2 φαίνεται ότι όταν εφαρμοστεί ένας μεγαλύτερος ρυθμός ψύξης, οι αλυσίδες δεν μπορούν να κρυσταλλωθούν, με αποτέλεσμα το σύστημα να μεταβαίνει σε μια θερμοδυναμικά μετασταθή κατάσταση ακολουθώντας τη γραμμή 3 του υποψυγμένου υγρού. Η μετάπτωση συμβαίνει σε μια μοναδική θερμοκρασία, στο σημείο τήξης T_m . Ένα από τα μοντέλα που περιγράφουν την υαλώδη μετάβαση είναι αυτό του ελεύθερου όγκου, σύμφωνα με το οποίο το μέγεθος του ελεύθερου όγκου μειώνεται με την ταυτόχρονη μείωση της θερμοκρασίας. Όσο η θερμοκρασία του συστήματος αυξάνεται και λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες από αυτές της T_g , λόγω της θερμικής ενέργειας και του περισσότερου διαθέσιμου ελεύθερου όγκου, η κινητικότητα των αλυσίδων αυξάνεται και οδηγεί σε γρηγορότερη τμηματική κίνηση. Η διαφορά στην κλίση της γραμμής 3 αντικατοπτρίζει τους συντελεστές θερμικής διαστολής του υγρού και του κρυσταλλικού στερεού. Εντελώς διαφορετικό μοτίβο συμπεριφοράς ακολουθεί η γραμμή 2 όπου περιγράφει την κατάσταση ενός εν μέρει κρυσταλλικού και εν μέρει άμορφου πολυμερούς. Η κρυστάλλωση ξεκινάει στην T_m και εμφανίζεται η χαρακτηριστική ασυνέχεια στον ειδικό όγκο. Στην καμπύλη 1, η διαφορά στην κλίση υποδηλώνει τη μετάβαση από την υγρή στην υαλώδη κατάσταση.

Η μοριακή διαμόρφωση των αλυσίδων μπορεί να θεωρηθεί ως μία γραμμή (μπορεί να είναι ευθεία ή αναδιπλωμένη) με *zigzag* διαμόρφωση των ατόμων του σκελετού της. Οι απλοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων σε μια αλυσίδα μπορούν να περιστρέφονται και να κάμπτονται στις τρεις διαστάσεις. Οι περιστροφές των δεσμών προσδίδουν στην αλυσίδα ευκαμψία παρέχοντας τη δυνατότητα να υιοθετήσει πολλές διαφορετικές διαμορφώσεις. Ας θεωρήσουμε τα άτομα της παρακάτω αλυσίδας, στο Σχήμα 1.3 [18]. Σύμφωνα με το Σχήμα 1.3(α), ένα τρίτο άτομο άνθρακα μπορεί να βρίσκεται σε κάθε σημείο του κώνου περιστροφής, σχηματίζοντας πάντα γωνία 109° με το δεσμό των δύο άλλων ατόμων. Με την περαιτέρω τοποθέτηση ατόμων στην αλυσίδα σε εκτεταμένη διαμόρφωση τύπου *trans*, προκύπτει ένα ευθύγραμμο τμήμα αλυσίδας όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3(β). Επίσης είναι πιθανό να παρατηρηθεί κάμψη και στρέψη της αλυσίδας όταν γίνεται περιστροφή των ατόμων της αλυσίδας, όπως στο Σχήμα 1.3(γ), μέσω διαμορφώσεων τύπου *gauche*. Ο αριθμός των δυνατών διαμορφώσεων που μπορεί να υιοθετήσει μια αλυσίδα, είναι εκθετική συνάρτηση του αριθμού των απλών δεσμών, όπου ο εκθέτης n λαμβάνει τιμές μεταξύ 100 ως 10,000 [19].



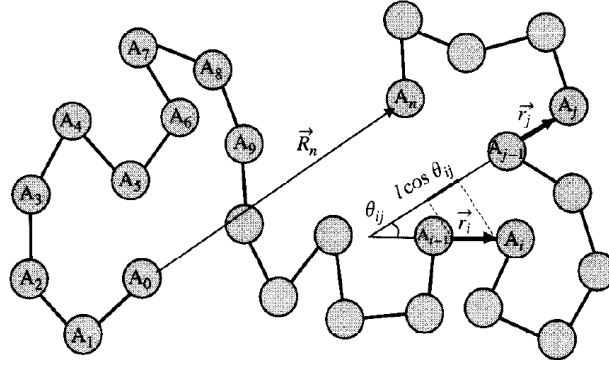
Σχήμα 1.3: Σχηματική απεικόνιση του τρόπου με τον οποίο η μορφή των μοριακών αλυσίδων επηρεάζεται από τη θέση των ατόμων άνθρακα του σκελετού (ροζ κύκλοι). (α) Το δεξί άτομο μπορεί να βρίσκεται σε οποιοδήποτε σημείο του διακεκομμένου κύκλου και να εξακολουθεί να βρίσκεται σε γωνία 109° με το δεσμό μεταξύ των άλλων ατόμων. (β) Ευθύγραμμο και (γ) αναδιπλωμένα τμήματα αλυσίδων λόγω εκτεταμένης διαμόρφωσης και στρέψης της αλυσίδας, αντίστοιχα [18].

Θεωρούμε μια εύκαμπτη ιδανική πολυμερική αλυσίδα αποτελούμενη από $N + 1$ άτομα και N σκελετικούς δεσμούς που συνδέουν τα άτομα μεταξύ τους. Τα άτομα της αλυσίδας μπορούν να είναι ίδια (π.χ. πολυ(αιθυλένιο)) ή να είναι δύο ή περισσότερων διαφορετικών ατόμων (π.χ. Si και O στην περίπτωση της διμεθυλοσιλοξάνης). Για το συνολικό αριθμό των ατόμων της αλυσίδας ισχύει ότι $|i - j| \gg 1$. Η διανυσματική απόσταση απ' άκρου-εις-άκρον ορίζεται ως:

$$\mathbf{R}_N = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i = \mathbf{R}_{N-1} - \mathbf{R}_1 \quad (1.1)$$

Στην Εξ. 1.1, το \mathbf{r}_i αποτελεί τη διανυσματική διαφορά των δύο διαδοχικών ατόμων που καταλαμβάνουν τις θέσεις i και $i + 1$. Τα \mathbf{R}_{N+1} και \mathbf{R}_1 αποτελούν τα διανύσματα θέσης του τελευταίου και πρώτου ατόμου της αλυσίδας, αντίστοιχα. Το μέσο διάνυσμα απ' άκρου-εις-άκρον για

ένα σύνολο ισότροπων ιδανικών αλυσίδων δίνεται ως: $\langle \mathbf{R}_N \rangle = 0$. Ο μέσος όρος υποδηλώνει το μέσο όρο για όλες τις πιθανές διαμορφώσεις που μπορούν να λάβουν οι αλυσίδες [21].



Σχήμα 1.4: Πολυμερική αλυσίδα τυχαίας διαμόρφωσης προσδιοριζόμενη από βήματα μήκους \mathbf{r}_i . Το \mathbf{R} είναι η διανυσματική απόσταση απ' άκρου εις άκρο της αλυσίδας [21].

Διαφορετικά χαρακτηριστικά μεγέθη χρησιμοποιούνται ώστε να περιγράψουν την ιδανική αλυσίδα. Τα πιο κλασσικά είναι η μέση τετραγωνική απ' άκρου-εις-άκρον απόσταση και η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα του μορίου.

Η μέση τετραγωνική απόσταση προκύπτει άμεσα από την Εξ.1.1 ως:

$$\langle R^2 \rangle \equiv \langle \mathbf{R}_N^2 \rangle - \langle \mathbf{R}_N \cdot \mathbf{R}_N \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \right) \right\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle \quad (1.2)$$

Εφόσον η μέση τιμή παρουσιάζει γραμμικότητα ως προς τους όρους του αθροίσματος, μπορεί τελικά να γραφεί ως διπλό άθροισμα εσωτερικών γινομένων. Με δεδομένο ότι όλα τα διανύσματα δεσμού έχουν το ίδιο μήκος $l = |\mathbf{r}_i|$, το βαθμωτό γινόμενο μπορεί να αναπαρασταθεί όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4 ως, $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j = l^2 \cos \theta_{ij}$ και έτσι η μέση τετραγωνική απόσταση απ' άκρου-εις-άκρον αντικαθίσταται από το διπλό άθροισμα των μέσων συνημιτόνων:

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle = l^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \cos \theta_{ij} \rangle \quad (1.3)$$

Ένα από τα πιο απλά μοντέλα ενός ιδανικού πολυμερούς είναι το μοντέλο της ελεύθερα ενωμένης αλυσίδας, συνδεδεμένης με σταθερό μήκος δεσμού l . Οι συσχετίσεις μεταξύ των κατευθύνσεων των διαφορετικών διανυσμάτων δεσμού $\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0$, για $i \neq j$. Υπάρχουν μόνο N μη μηδενικοί όροι στο διπλό άθροισμα, $\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 1$, για $i = j$. Η μέση τετραγωνική απόσταση από άκρο σε άκρο μιας ελεύθερα ενωμένης αλυσίδας δίνεται ως:

$$\langle R^2 \rangle = nl^2 \quad (1.4)$$

Σε μια τυπική πολυμερική αλυσίδα εμφανίζονται συσχετίσεις μεταξύ των διανυσμάτων δεσμού και ισχύει ότι $\langle \cos \theta_{ij} \rangle \neq 0$. Αλλά σε μια ιδανική αλυσίδα δεν υπάρχει αλληλεπίδραση

μεταξύ των μονομερών που απέχουν αρκετά από το περίγραμμα της αλυσίδας. Αυτό υποδηλώνει ότι δεν υπάρχουν συσχετισμοί μεταξύ των κατευθύνσεων των διανυσμάτων των απομακρυσμένων δεσμών.

$$\lim_{|i-j| \rightarrow \infty} \langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0 \quad (1.5)$$

Για ένα οποιοδήποτε διάνυσμα δεσμού i , το άθροισμα όλων των άλλων διανυσμάτων δεσμού j , συγκλίνει σε έναν πεπερασμένο αριθμό που συμβολίζεται C'_i :

$$C'_i \equiv \sum_{j=1}^N \langle \cos \theta_{ij} \rangle = \text{σταθ.} \quad (1.6)$$

Επομένως έχουμε:

$$\langle R^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \cos \theta_{ij} \rangle = l^2 \sum_{i=1}^N C'_i = C_N N l^2 \quad (1.7)$$

όπου ο συντελεστής C_N , που ονομάζεται χαρακτηριστικός λόγος του *Flory* και υποδηλώνει τη μέση τιμή της σταθεράς C'_i για όλους τους δεσμούς της πολυμερικής αλυσίδας:

$$C_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C'_i \quad (1.8)$$

Το βασικό χαρακτηριστικό των ιδανικών αλυσίδων είναι ότι το $\langle R^2 \rangle$ είναι ανάλογο με το γινόμενο του αριθμού των δεσμών N και το τετράγωνο του μήκους του δεσμού. Μια άπειρη αλυσίδα έχει μια τιμή C'_i για όλα τα i , που δίνονται από το C_∞ . Ως C_∞ εκφράζεται ο συντελεστής ευκαμψίας, που αποτελεί χαρακτηριστική ποσότητα για κάθε πολυμερές και ο οποίος μεγαλώνει την απόσταση αρχής-τέλους της αλυσίδας (με τυπικές τιμές (4 – 12), που εξαρτάται από την ευκαμψία της κύριας αλυσίδας). Σε μια πραγματική αλυσίδα όμως παρατηρείται αποκοπή σε αυτό το άθροισμα, στο πεπερασμένο άτομο j , το οποίο οδηγεί σε μικρότερη σταθερά C'_i . Το φαινόμενο αυτό συναντάται πιο έντονα στα άκρα της αλυσίδας.

Η τιμή της C_N είναι μεγαλύτερη της μονάδας για όλα τα πολυμερή. Η φυσική προέλευση της συσχέτισης αυτής μεταξύ των δεσμικών διανυσμάτων, είναι οι περιορισμένες γωνίες μεταξύ διαδοχικών δεσμών και η στερική παρεμπόδιση. Όλα τα μοντέλα των ιδανικών πολυμερών αγνοούν τη στερεοχημική παρεμπόδιση μεταξύ επαναλαμβανόμενων μονάδων που χωρίζονται από πολλούς δεσμούς και καταλήγουν σε χαρακτηριστικούς λόγους κορεσμού σε πεπερασμένη τιμή του C_∞ για μεγάλους αριθμούς δεσμών της πεπερασμένης αλυσίδας. Έτσι η μέση τετραγωνική απόσταση απ' άκρο-εις-άκρο μπορεί να υπολογιστεί κατά προσέγγιση για τις μεγάλες αλυσίδες ως:

$$\langle R^2 \rangle \cong C_\infty n l^2 \quad (1.9)$$

Η αριθμητική τιμή της χαρακτηριστικής αναλογίας του Flory εξαρτάται από την τοπική ακαμψία της αλυσίδας. Ενδεικτικά, για το πολυ(αιθυλενοξειδίο) έχουμε ότι $C_{\infty}(PEO) = 6.7$ ενώ το πολυπροπυλένιο $C_{\infty}(PP) = 5.9$. Υπάρχει μια τάση για τα πολυμερή που έχουν πιο ογκώδεις πλευρικές ομάδες, να έχουν υψηλότερο C_{∞} , λόγω των πλευρικών ομάδων που εμποδίζουν στερικώς την περιστροφή του δεσμού (όπως το πολυστυρένιο όπου $C_{\infty}(PS) = 9.5$), αλλά υπάρχουν αρκετές εξαιρέσεις σε αυτή τη γενική τάση όπως το πολυ(αιθυλένιο) $C_{\infty}(PE) = 7.4$ [21].

Ας υποθέσουμε μια ισοδύναμη αλυσίδα που έχει την ίδια τιμή $\langle R^2 \rangle$, μέγιστη απόσταση από άκρο σε άκρο R_{max} και N (*Kuhn*) τμήματα μήκους b . Το μήκος b ονομάζεται στατιστικό μήκος *Kuhn* και περιγράφει το μήκος των δεσμών. Το περιγραμμικό (ολικό) μήκος της συγκεκριμένης αλυσίδας εκφράζεται ως:

$$Nb = R_{max} \quad (1.10)$$

Για την ελεύθερα ενωμένη αλυσίδα, η οποία συνδέεται χωρίς περιορισμούς στις διαδοχικές γωνίες, μπορεί να οριστεί η μέση τιμή του τετραγώνου, ως συνάρτηση του ολικού μήκους της εκτεταμένης αλυσίδας:

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2 = bR_{max} = C_{\infty}nl^2 \quad (1.11)$$

Επομένως η ισοδύναμη αλυσίδα έχει αριθμό ατόμων που προσδιορίζεται ως:

$$N = \frac{R_{max}^2}{C_{\infty}nl^2} \quad (1.12)$$

και μήκος των μονομερών *Kuhn* [21]:

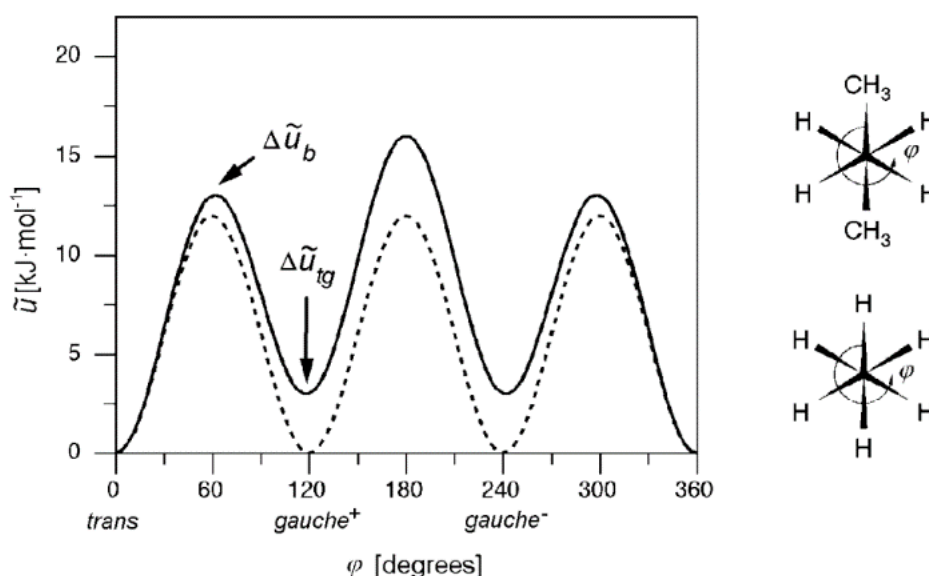
$$b = \frac{\langle R^2 \rangle}{R_{max}} = \frac{C_{\infty}nl^2}{R_{max}} \quad (1.13)$$

Το μοντέλο αυτό, αποτελεί απλοποίηση μιας πραγματικής πολυμερικής αλυσίδας, στην οποία η περιστροφή των δεσμών περιορίζεται σημαντικά λόγω αλληλεπιδράσεων με γειτονικά άτομα κατά μήκος της (στερεοχημική παρεμπόδιση).

1.2.3 *Trans* και *Gauche* διαμορφώσεις

Στην περίπτωση περιστροφής του απλού δεσμού του αιθανίου, (Σχήμα 1.5-συνεχής γραμμή), τα έξι υδρογονικά άτομα που συνδέονται με τους άνθρακες καταλαμβάνουν τον ίδιο όγκο στο χώρο, με αποτέλεσμα τα μέγιστα και ελάχιστα που προκύπτουν από την περιστροφή του απλού δεσμού $C - C$ να χαρακτηρίζονται από την ίδια τιμή δυναμικής ενέργειας. Η διευθέτηση των υδρογονικών ατόμων, από πλευράς ελαχιστοποίησης της δυναμικής ενέργειας, είναι εκείνη στην οποία οι όγκοι τους έχουν την ελάχιστη αλληλεπίδραση. Τα μέγιστα της δυναμικής ενέργειας προκύπτουν κατά την περιστροφή του απλού δεσμού, όταν τα υδρογόνα λόγω της θέσης που κατέχουν, εμφανίζουν τη μέγιστη στερεοχημική παρεμπόδιση μεταξύ τους, γεγονός που συναντάται στις $\varphi =$

0° , 120° , 240° . Στην περίπτωση του βουτανίου (Σχήμα 1.5-διακεκομμένη γραμμή), λόγω της παρουσίας των δύο μεθυλίων στα άτομα του C του περιστρεφόμενου δεσμού, η δυναμική ενέργεια του μορίου διαφοροποιείται κατά τη στρέψη. Όταν τα μεθάνια της μοριακής δομής, ταξινομούνται αντικριστά, παρουσιάζονται τα μεγάλα μέγιστα δυναμικής ενέργειας στις $\varphi = 0^\circ$ (360°), και όταν αυτά αλληλοεπιδρούν με τα άτομα υδρογόνου, εμφανίζονται και δύο μικρότερα μέγιστα στις $\varphi = 120^\circ$ και $\varphi = 240^\circ$. Το ελάχιστο της χαμηλότερης δυναμικής ενέργειας λαμβάνεται όταν οι μεθυλομάδες ταξινομούνται όσο το δυνατόν πιο απομακρυσμένες μεταξύ τους (έχουν αντικριστή διάταξη) στις $\varphi = 180^\circ$. Το συγκεκριμένο ελάχιστο περιγράφει μια *trans* διάταξη που θεωρείται η πιο σταθερή απ' όλες λόγω της αντικριστής διάταξης των μεθυλίων. Επιπλέον, παρουσιάζονται δύο ακόμη ελάχιστα που όμως χαρακτηρίζονται από υψηλότερη δυναμική ενέργεια, με τα προαναφερόμενα στις $\varphi = 60^\circ$ και 300° . Οι διαμορφώσεις που λαμβάνει το βουτάνιο στα συγκεκριμένα δύο ελάχιστα των $\varphi = 60^\circ$ και 300° , καλούνται *gauche*⁻ και *gauche*⁺ αντίστοιχα. Γενικά οι *gauche* διαμορφώσεις είναι λίγο πιο ασταθείς και έτσι με αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνονται σε αριθμό, με αποτέλεσμα το μακρομόριο να αναδιπλώνεται συνεχώς και να παίρνει τελικά μικρότερες διαστάσεις. Γενικά ισχύει ότι οι καταστάσεις είναι όλες προσβάσιμες και κατειλημμένες ανάλογα με τη διαθέσιμη θερμική ενέργεια. Τα ενεργειακά φράγματα μεταξύ των ελαχίστων της δυναμικής ενέργειας (ως αποτέλεσμα της στρέψης του απλού δεσμού), αποτελούν τις ενέργειες ενεργοποίησης για το μετασχηματισμό από τη μία διαμόρφωση στην άλλη και μπορεί να προσδιοριστούν μέσω της εξίσωσης *Arrhenius* [22].



Σχήμα 1.5: Πιθανές ενέργειες που σχετίζονται με την περιστροφή του κεντρικού δεσμού C – C για το αιθάνιο (διακεκομμένη γραμμή) και βουτάνιο (συνεχής γραμμή). Στα δεξιά σχηματικά απεικονίζονται οι προβολές των μορίων, κατά μήκος του δεσμού C – C [22].

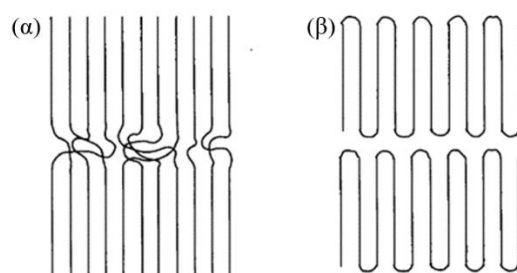
1.2.4 Ημικρυσταλλικά πολυμερή

Κρυσταλλική Περιοχή και ανάπτυξη Πυρήνα

Υπάρχουν περιπτώσεις, όπου η ελαχιστοποίηση της ενέργειας ενός δεσμού ή μιας αλληλουχίας δεσμών μιας πολυμερικής αλυσίδας, μπορεί να οδηγήσει τελικά στην οργάνωση των αλυσίδων σχηματίζοντας «κρυσταλλικές» δομές υψηλής περιοδικότητας. Η ελαχιστοποίηση της ενέργειας σε συνδυασμό με τη διευθέτηση των αλυσίδων του μακρομορίου στο χώρο, συνεπάγεται την κρυστάλλωση του υλικού υπό συγκεκριμένες συνθήκες.

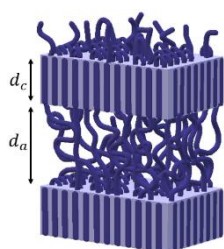
Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο αναφερόμαστε σε τύπους πολυμερών που χαρακτηρίζονται από εύκαμπτες αλυσίδες. Ως κρύσταλλος μπορεί να οριστεί το τμήμα εκείνο, εντός του οποίου τα άτομα είναι διατεταγμένα σε ένα κανονικό, επαναλαμβανόμενο, τρισδιάστατο μοτίβο. Ένας κρύσταλλος έχει τη δυνατότητα να ταξινομηθεί σε μία από τις επτά μεγάλες υποομάδες, γνωστές ως κρυσταλλικά συστήματα (triclinic, monoclinic, orthorhombic, hexagonal, rhombohedral και cubic) [6]. Η άπειρη επανάληψη αυτών των δομών ονομάζεται πλέγμα *Bravais*. Ο *Bravais* το 1850 απέδειξε ότι υπάρχουν 14 διαφορετικά πλέγματα, δηλαδή 14 διαφορετικοί τρόποι διάταξης των σημείων στο χώρο [6].

Πειράματα ακτίνων-Χ απέδειξαν ότι τα πολυμερή δεν κρυσταλλώνονται πλήρως σχηματίζοντας ημικρυσταλλικές δομές. Στο Σχήμα 1.6 παρουσιάζονται δύο μοντέλα κρυστάλλωσης, τα οποία έχει αποδειχθεί ότι δεν είναι αληθή. Σύμφωνα με το πρώτο μοντέλο, κατά την κρυστάλλωση οι αλυσίδες διαπερνούν από τη μία φυλλοειδή μορφολογία του κρυστάλλου στον γειτονικό κρύσταλλο σχηματίζοντας άμορφες περιοχές που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη πυκνότητα αλυσίδων σε σχέση με τον κρύσταλλο (Σχήμα 1.6(α)). Το δεύτερο μοντέλο, σχετικό με την αναδιπλωση της αλυσίδας εισήχθη για πρώτη φορά από τον *Storks* το 1938. Σύμφωνα με τον *Storks*, οι αλυσίδες αναδιπλώνονται σχηματίζοντας «πλήρως αναδιπλωμένες» δομές όπως αυτή του Σχήματος 1.6(β). Συνδυασμός από στοιβές τέτοιων δομών ονομάζονται ως φυλλοειδείς μορφολογίες (lamellar) [6,23].



Σχήμα 1.6: Απλές απεικονίσεις (α) κρύσταλλος σε μορφή μικκυλίου, (β) κρύσταλλος αναδιπλωμένης αλυσίδας (θεωρία *Storks*) [6].

Οι τελευταίες και πιο αντιπροσωπευτικές μελέτες σχετικά με τον τρόπο κρυστάλλωσης των πολυμερικών αλυσίδων, και μεν βασίζονται στο μοντέλο της αναδιπλωμένης αλυσίδας, αλλά αποδεικνύουν την ύπαρξη περιπτώσεων όπου αλυσίδες διαπερνούν από τη μία φυλλοειδή μορφολογία του κρυστάλλου στον γειτονικό κρύσταλλο σχηματίζοντας άμορφες περιοχές μικρότερης πυκνότητας συγκριτικά με τη φυλλοειδή μορφολογία. Στην περίπτωση αυτή, η φυλλοειδής μορφολογία (lamellar) παρουσιάζει μη τακτική διάταξη και τμήματα των αλυσίδων της εντοπίζονται εκτός της μορφολογίας (σε διάφορες κατευθύνσεις). Στο παρακάτω Σχήμα 1.7 φαίνεται η δομή της lamella όπως μπορεί να προκύψει μετά την τελική διαμόρφωση των αλυσίδων στο χώρο [6,23,24]. Στον Πίνακα 1.1 παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά τα τρία επίπεδα οργάνωσης των πολυμερικών αλυσίδων.

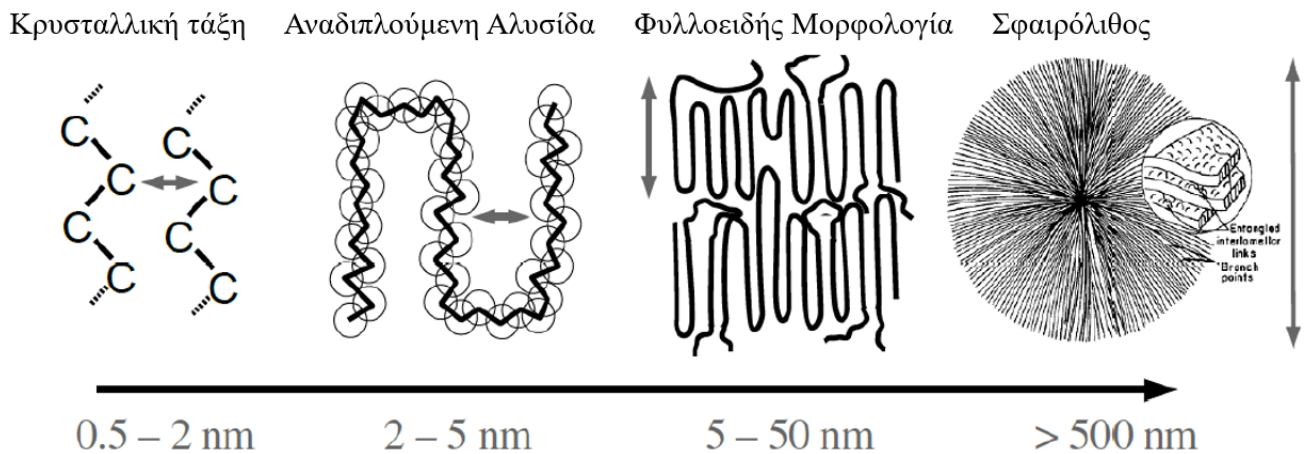


Σχήμα 1.7: Η δομή της φυλλοειδούς μορφολογίας που σχηματίζεται κατά την κρυστάλλωση του πολυμερούς. Τμήματα αλυσίδας μπορούν μετά από αναδίπλωση να εισέλθουν ξανά εντός της μορφολογίας. [6].

Στη συνέχεια οι φυλλοειδείς μορφολογίες συσσωρεύονται και αναπτύσσονται στο εσωτερικό μεγάλων 3D υπερδομών, τους σφαιρόλιθους. Η διαδικασία της κρυστάλλωσης ξεκινάει με τους πυρήνες κρυστάλλωσης, όπου οι φυλλοειδείς μορφολογίες αναδιπλούμενης αλυσίδας συσσωματώνονται, σχηματίζοντας τους σφαιρόλιθους, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8. Οι δομές αυτές αποτελούν τις πιο γνωστές υπερμοριακές δομές που αποκαλύπτονται από το οπτικό μικροσκόπιο. Οι σφαιρόλιθοι χαρακτηρίζονται από σφαιρική συμμετρία γύρω από ένα μοναδικό κέντρο πυρήνωσης. Στους περισσότερους σφαιρόλιθους αποκαλύπτεται το χαρακτηριστικό μοτίβο του σταυρού της Μάλτας, όπου ενδέχεται να υπερθέτονται πρόσθετα χαρακτηριστικά όπως η παρουσία γραμμώσεων. Το μέγεθος αυτών των δομών κυμαίνεται από 100 nm ως και αρκετά εκατοστά. Σε ένα σφαιρόλιθο μπορούμε να ορίσουμε δύο μοναδικούς δείκτες διάθλασης, έναν εφαπτομενικό (n_t) και έναν ακτινικό (n_r). Για τους αρνητικούς σφαιρόλιθους ισχύει ότι το $n_t > n_r$ και παρατηρείται μεγαλύτερη αναλογία αλυσίδων στα περιφερειακά όρια της δομής απ' ό,τι κατά μήκος της ακτίνας των σφαιρόλιθων. Επιπλέον, τα όρια των σφαιρόλιθων, αρχικά χαρακτηρίζονται από σφαιρικό σχήμα και μετά την επαφή τους γίνονται λεία. Η κατεύθυνση ανάπτυξης των υπερδομών είναι παράλληλη με τον εκάστοτε κρυσταλλογραφικό άξονα με αποτέλεσμα να υπάρχουν διαφορετικές κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις (μονοκλινής ή ισοτακτική). Σε δείγματα που έχουν κρυσταλλωθεί σε σχετικά υψηλό βαθμό υπόψυξης, δηλαδή σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρατηρείται η ύπαρξη λωρίδων-περιοχών. Το δείγμα στο μικροσκόπιο, εμφανίζεται ισότροπο (σκοτεινό) όπου ο μακρύς άξονας του ελλειψοειδούς δείκτη διάθλασης είναι παράλληλος με τη δέσμη του φωτός. Η ένταση

του διαδιδόμενου φωτός συναντάται στο μέγιστο στις θέσεις όπου ο μεγάλος άξονας του ελλειψοειδούς δείκτη διάθλασης, είναι κάθετος στη δέσμη φωτός.

Σε αντίθεση με τους σφαιρόλιθους, παρουσιάζονται και μη σφαιρικές υπερδομές που ονομάζονται αξιαλίτες. Οι δομές αυτές συναντώνται σε πολυμερή χαμηλού μοριακού βάρους. Στην περίπτωση αυτή, το φαινόμενο της περιπλοκής των αλυσίδων είναι τόσο εκτεταμένο που ο βαθμός κρυστάλλωσης λαμβάνει χαμηλές τιμές και τα διακλαδισμένα πολυκρυσταλλικά μοτίβα στερεοποίησης απουσιάζουν. Ο προσανατολισμός του δείγματος προκαλεί αύξηση της ελεύθερης ενέργειας και τη λεγόμενη κρυστάλλωση προσανατολισμού [6,21,24,25].



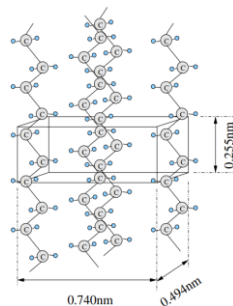
Σχήμα 1.8: Δημιουργία πυρήνα και ανάπτυξης της κρυστάλλωσης στα πολυμερή [24].

Πίνακας 1.1: Τα 3 επίπεδα οργάνωσης των πολυμερικών αλυσίδων.

3 Επίπεδα Οργάνωσης		
Επίπεδα	Μορφολογία	Τεχνική Ανίχνευσης

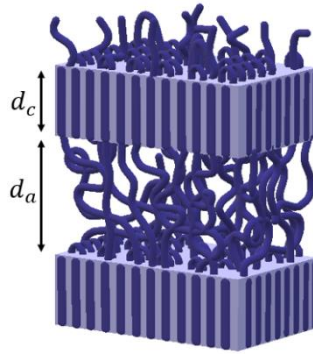
α) Μοναδιαία Κυψελίδα:
 Η βασική δομική μονάδα που αντιπροσωπεύει τη συμμετρία της κρυσταλλικής δομής. Στις περισσότερες κρυσταλλικές δομές σχηματίζονται παραλληλόπυρα ή πρίσματα [20].

Η μοναδιαία κυψελίδα του PE που φέρει ορθορομβική δομή. [32].



1) Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

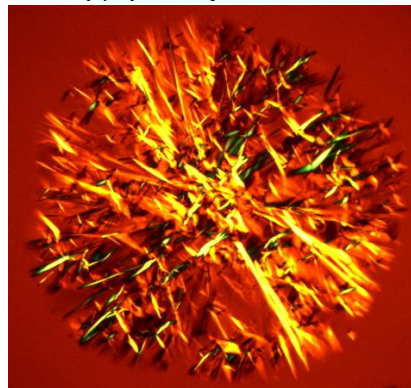
β) Φυλλοειδής κρυσταλλίτης αναδιπλούμενης δομής: Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή αποτελούνται από μικρές κρυσταλλικές περιοχές (κρυσταλλίτες), μεταξύ των οποίων παρεμβάλλονται άμορφες περιοχές μορίων (lamellar) [20].



- 1) Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)
- 2) Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

γ) Υπερδομή: Οι σφαιρόλιθοι είναι υπερμοριακές δομές περίπου σφαιρικού σχήματος. Αποτελούν συσσωμάτωμα φυλλοειδών κρυστάλλων, που έχουν ένα μοναδικό σημείο εμπύρηνωσης στο κέντρο του σφαιρουλίτη και η ανάπτυξη της δομής εκτείνεται προς τα έξω.

Σφαιρόλιθοι του καθαρού PEG, σε ισόθερμη στους 300 K.



- 1) Πολωτική Οπτική Μικροσκοπία (POM)
- 2) Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)
- 3) Μικροσκοπία Διέλευσης Ηλεκτρονίων (TEM)

1.2.5 Θεωρίες κρυστάλλωσης πολυμερών

Μετά την ανακάλυψη των πολυμερικών κρυστάλλων που χαρακτηρίζονται από αναδιπλωμένες αλυσίδες, έγιναν διάφορες προτάσεις ώστε να εξηγηθεί η διαδικασία της αναδίπλωσης. Δύο κύριες θεωρίες έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί σε πειραματικά αποτελέσματα. Η πρώτη θεωρία αναπτύχθηκε από τους *Peterlin*, *Fischer* και *Reinhold*, και προτείνει ότι η περίοδος αναδίπλωσης προσδιορίζεται θερμοδυναμικά και αντιστοιχεί σε ένα ελάχιστο της ελεύθερης ενεργειακής πυκνότητας του κρυστάλλου (στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης) [27]. Η δεύτερη θεωρία προέρχεται από τους *Lauritzen* και *Hoffman* και βασίζεται σε μια κινητική προσέγγιση της κρυστάλλωσης [6].

Η κινητική θεωρία υποθέτει ότι το παρατηρούμενο πάχος της φυλλοειδούς μορφολογίας αντιστοιχεί στον κρύσταλλο που αναπτύσσεται ταχύτερα και δεν αποτελεί απαραίτητα τον πιο σταθερό κρύσταλλο. Ένα από τα ενδιαφέροντα ερωτήματα που παραμένουν σε αυτό το πεδίο είναι: γιατί οι πολυμερείς αλυσίδες αναδιπλώνονται κατά την κρυστάλλωση αντί να σχηματίζουν αποκλειστικά κρυστάλλους εκτεταμένης αλυσίδας; Μια απλοποιημένη απάντηση σε αυτή την ερώτηση θα

μπορούσε να είναι ότι το «ενεργειακό εμπόδιο» της κινητικής ενέργειας προς τους κρυστάλλους αναδιπλωμένης αλυσίδας είναι χαμηλότερο και, επομένως, αυτή η διαδικασία συμβαίνει με ταχύτερο ρυθμό σε σύγκριση με το σχηματισμό κρυστάλλων εκτεταμένης αλυσίδας. Δηλαδή, η διαδικασία της κρυστάλλωσης επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την κινητική των αλυσίδων [28].

Το φαινόμενο της κινητικής της κρυστάλλωσης μπορεί να χωριστεί σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο αφορά στην *πυρηνοποίηση* και το δεύτερο στην *ανάπτυξη των κρυσταλλικών δομών*. Ο *Kolmogoroff* είναι ο πρώτος που προσπάθησε να περιγράψει το σχηματισμό των πυρήνων κρυστάλλωσης και την ανάπτυξη των σφαιρόλιθων στο χώρο. Στη συνέχεια ο *Anvrami* ανέπτυξε θεωρίες σχετικές με την ανάπτυξη των πυρήνων σκουριάς σε μέταλλα που αποδείχτηκαν ότι ήταν όμοιες με την αρχική του *Kolmogoroff* [6].

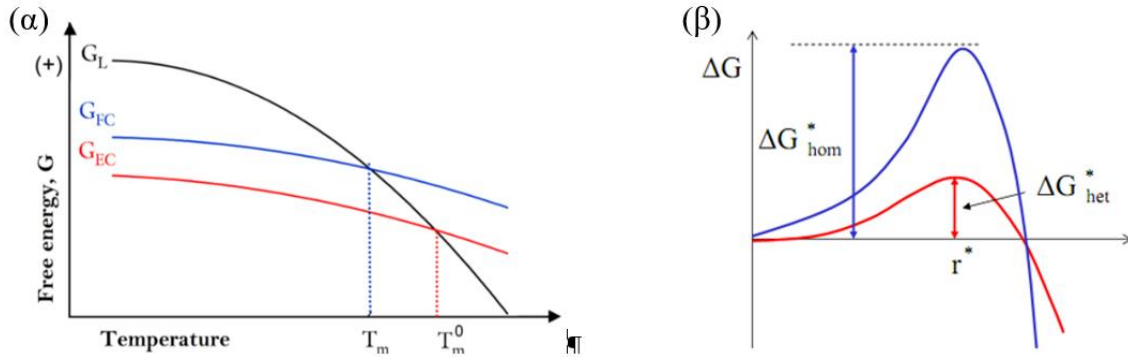
Πυρηνοποίηση

Η διαδικασία της πυρηνοποίησης ξεκινά με την εμφάνιση περιοχών μιας νέας φάσης (των πυρήνων) που είναι αρκετά μεγάλες ώστε να γίνουν σταθερές. Υπάρχουν δύο βασικοί μηχανισμοί μέσω των οποίων πραγματοποιείται η πυρηνοποίηση. Ο πρώτος αναφέρεται ως ομοιογενής κρυστάλλωση (*homogeneous crystallization*) και αφορά στην εμφάνιση πυρήνων λόγω της θερμοκρασίας (δεν παρατηρούνται πυρήνες που οφείλονται στην ύπαρξη εξωγενών φορέων πυρηνοποίησης). Κατά την ομοιογενή πυρηνοποίηση παρατηρείται η αυθόρμητη συσσώρευση πολλών μορίων ή τμημάτων (με την ταυτόχρονη διάλυση μικρών ασταθών πυρήνων) με σκοπό το σχηματισμό και την ανάπτυξη μεγαλύτερων, σταθερών πυρήνων, ξεπερνώντας ένα συγκεκριμένο κρίσιμο μέγεθος. Ο δεύτερος μηχανισμός πυρηνοποίησης, αφορά στην ετερογενή κρυστάλλωση (*heterogeneous crystallization*) η οποία σχετίζεται με την εμφάνιση πυρήνων κρυστάλλωσης λόγω της παρουσίας προσμείξεων στη μάζα του τήγματος (σκόνη, φυσαλίδες αέρα), διαφόρων πρόσθετων (καταλύτες, διαλύτες, άλλα χημικά), εξωτερικών πυρηνοποιητικών παραγόντων ή/και της ανομοιομορφίας της επιφάνειας των τοιχωμάτων του περιέκτη. Δεδομένου ότι αυτοί οι πυρήνες είναι ήδη παρόντες στην αρχή της πυρηνοποίησης, η ετερογενής πυρηνοποίηση είναι ανεξάρτητη του χρόνου και άρα χαρακτηρίζεται ως αθερμική. Τα περισσότερα υλικά κρυσταλλώνονται μέσω της ετερογενούς πυρήνωσης [6,22,29].

Θερμοδυναμικές εκτιμήσεις Εξίσωση Gibbs-Thomson για την τήξη των πολυμερικών κρυστάλλων

Από θερμοδυναμικής άποψης, η ελεύθερη ενέργεια *Gibbs* ενός πολυμερικού κρυστάλλου κάτω από το σημείο τήξης T_m έχει χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια σε σχέση με την υγρή κατάσταση. Το Σχήμα 1.9(α) δείχνει τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας *Gibbs* ενός υγρού και ενός

κρυστάλλου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Το απαραίτητο (αλλά όχι επαρκές) κριτήριο για κάθε αυθόρμητο μετασχηματισμό φάσης για μια διαδικασία υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση είναι μια αρνητική τιμή του ΔG . Στην περίπτωση των πολυμερικών κρυστάλλων, πρέπει να γίνει διάκριση μεταξύ της θερμοκρασίας τήξης στην ισορροπία T_m^0 , και της πραγματικής θερμοκρασίας τήξης, T'_m , η οποία εξαρτάται από το πάχος του κρυστάλλου.



Σχήμα 1.9: (α) Ελεύθερη ενέργεια Gibbs στην υγρή κατάσταση, της αναδιπλωμένης αλυσίδα (FC) και του πολυμερικού κρυστάλλου εκτεταμένης αλυσίδα (EC) [27], (β) Η διαδικασία της ομοιογενούς (μπλε γραμμή) και της ετερογενούς πυρηνοποίησης (κόκκινη γραμμή) σχηματικά. Η κρίσιμη ακτίνα για το σχηματισμό σταθερού πυρήνα συμβολίζεται με r^* [30].

Η θερμοδυναμικά κινητήρια δύναμη για την κρυστάλλωση σε έναν κρύσταλλο αναδιπλωμένης αλυσίδας, για μια δεδομένη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_c , μπορεί να γραφτεί ως:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.14)$$

$$\text{με } \Delta H = \Delta H_f - \int_T^{T_m} \Delta C_p dT \text{ και } \Delta S = \Delta S_f - \int_T^{T_m} \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad (1.15)$$

Στις παραπάνω σχέσεις το T_m εκφράζει τη θερμοκρασία τήξης, το ΔS_f την εντροπία τήξης, το ΔH_f την ενθαλπία τήξης και το ΔC_p ορίζεται ως $C_p^l - C_p^s$ η διαφορά στις ειδικές θερμότητες των δύο φάσεων.

Στη θερμοκρασία τήξης ισορροπίας, T_m^0 , το $\Delta G = 0$, επομένως έχουμε ότι $T_m^0 = \Delta H_f / \Delta S$.

Συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω σχέσεις, προκύπτει ότι:

$$\Delta G = \frac{\Delta H(T_m^0 - T)}{T_m^0} \quad (1.16)$$

Για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c , η κινητήρια δύναμη για την κρυστάλλωση μπορεί να προσεγγιστεί ως:

$$\Delta G = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_m^0} \quad (1.17)$$

όπου στη σχέση 1.17, ως ΔT ορίζεται η λεγόμενη υπόψυξη και δίνεται ως: $\Delta T = T_m^0 - T$. Επομένως μια υψηλότερη τιμή του ΔH_f , οδηγεί σε μια υψηλότερη τιμή της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας T_m^0 .

Αν η τιμή του ΔC_p είναι άγνωστη, η πιο απλή υπόθεση είναι η $\Delta C_p = 0$ και έτσι τελικά προκύπτει:

$$\Delta G_V = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_m} = \Delta S_f \Delta T \quad (1.18)$$

Στην παραπάνω εξίσωση, το ΔS_f εκφράζει την εντροπία τήξης ανά μονάδα όγκου και το $\Delta T = T - T_M$, είναι η διαφορά μεταξύ της πραγματικής θερμοκρασίας διεπαφής T και της θερμοκρασίας μετάπτωσης T_M , μιας επίπεδης επιφάνειας. Εφόσον για μια αναστρέψιμη διαδικασία, το $\Delta S_f = L/T_M$, όπου το L είναι η ογκομετρική λανθάνουσα θερμότητα τήξης, η εξίσωση αυτή παίρνει τη μορφή:

$$\Delta G_V = L \frac{\Delta T}{T_M} \quad (1.19)$$

$$\text{όπου όταν } \Delta G_V = -\sigma \frac{dA}{dV} \text{ προκύπτει ότι: } \Delta T = -\sigma \frac{T_M}{L} \frac{dA}{dV}. \quad (1.20)$$

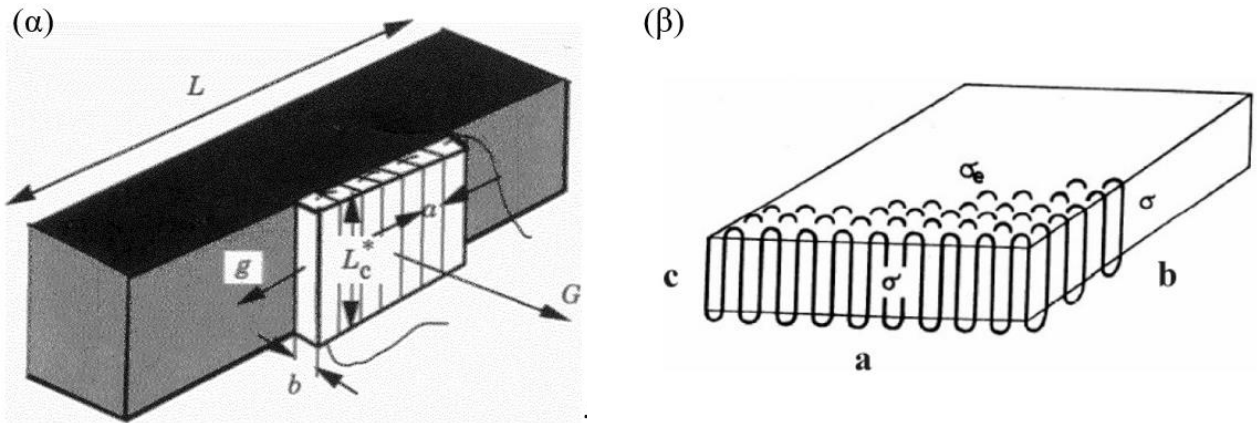
Η εξίσωση 1.20 αποτελεί μια γενική μορφή της εξίσωσης *Gibbs-Thomson*. Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή, η μεταβολή της θερμοκρασίας μιας μεταπτωτικής φάσης είναι ανάλογη με τις επιφανειακές ενέργειες. Επομένως, αν έχουμε ένα πολυμερές σε περιορισμένο χώρο, όσο μεγαλύτερος είναι ο περιορισμός, τόσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία μετάβασης φάσης. Τέλος η έκφραση *Gibbs-Thomson* βρίσκει εφαρμογή μόνο στη διαδικασία της τήξης ενός πολυμερούς, αφού ισχύει μόνο για την κατάσταση ισορροπίας.

Εκτός από την εξάρτηση του σημείου τήξης που περιγράφεται από την εξίσωση *Gibbs-Thomson*, το πάχος του κρυστάλλου σχετίζεται επίσης με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Από νωρίς, παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης καθόρισε το μήκος αναδίπλωσης ενός κρυστάλλου. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, το πάχος του κρυστάλλου βρέθηκε να αυξάνει [27,30]. Οι παραπάνω παρατηρήσεις είναι μια απλή συνέπεια της εξίσωσης *Gibbs-Thomson*: οι κρύσταλλοι που σχηματίζονται σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία κρυστάλλωσης πρέπει να είναι σταθεροί. Επομένως το πάχος του κρυστάλλου θα πρέπει γενικά να αυξάνεται με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης [31,32].

Η θεωρία των Lauritzen-Hoffman

Η θεωρία που ανέπτυξαν οι *Lauritzen* και *Hoffman*, το 1960, αποτελεί την επικρατέστερη θεωρία σχετική με την ανάπτυξη και την κρυστάλλωση των πολυμερών, τα τελευταία τουλάχιστον

25 χρόνια. Η θεωρία αυτή παρέχει πληροφορίες για το γραμμικό ρυθμό ανάπτυξης (G), δηλαδή το ρυθμό με τον οποίο οι σφαιρόλιθοι ή οι αξιαλίτες, αναπτύσσονται ακτινικά, ως συνάρτηση του βαθμού υπόψυξης $\Delta T = T_m^0 - T_c$, (το T_m^0 εκφράζει το σημείο τήξης ισορροπίας και το T_c τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης). Σε αυτό το μοντέλο, το πάχος του φυλλοειδούς κρυστάλλου, το οποίο είναι στην πραγματικότητα η πλευρική επιφάνεια του κρυστάλλου, πιστεύεται ότι παραμένει σταθερό. Στο αρχικό στάδιο (Σχήμα 1.10(α)) ένα τμήμα αλυσίδας προσκολλάται στο λείο κρυσταλλικό υπόστρωμα. Η διαδικασία αυτή που ονομάζεται επιφανειακή ή δευτερογενής πυρήνωση, δημιουργεί δύο νέες πλευρικές επιφάνειες, οδηγώντας σε αύξηση της συνολικής ελεύθερης ενέργειας του πολυμερούς [6,24,33].



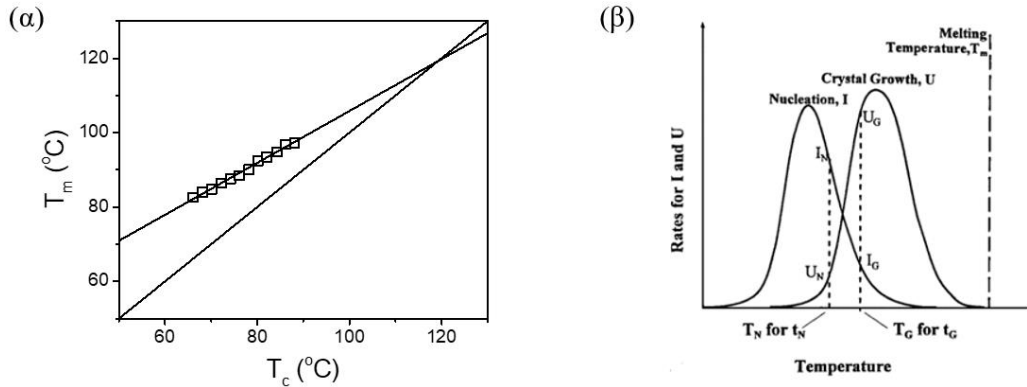
Σχήμα 1.10: (α) Μοντέλο πυρήνωσης και ανάπτυξης κρυστάλλου αναδιπλωμένης αλυσίδας. Ο επιφανειακός πυρήνας που αποτελείται από v στελέχη μήκους L^* , πάχους b και πλάτους a σχηματίζεται σε ένα υπόστρωμα και απλώνεται κατά την πλάγια κατεύθυνση με ρυθμό ανάπτυξης G . Στη συνέχεια, ο επιφανειακός πυρήνας συμπληρώνει ένα στρώμα πάχους b απλώνοντας στο πλάτος κρυστάλλου L , προκαλώντας την ανάπτυξη του κρυστάλλου προς την κατεύθυνση G [6], (β) Ο κρυστάλλος αναδιπλωμένης αλυσίδας. Στο σχήμα φαίνονται οι επιφάνειες που κυριαρχούνται από εκτεταμένες αλυσίδες και αναδιπλώσεις που χαρακτηρίζονται από τις επιφανειακές ενέργειες σ και σ_e αντίστοιχα [33].

Επιπλέον, στη συγκεκριμένη θεωρία, έγινε η υπόθεση ότι η φαινομενική θερμοκρασία τήξης $T'_m(d)$, μπορεί να περιγραφεί μέσω μιας εκτεταμένης μορφής της εξίσωσης *Gibbs-Thomson*. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκαν δύο επιφανειακές ενέργειες, η ελεύθερη ενέργεια της πλευρικής επιφάνειας σ και η ελεύθερη ενέργεια της επιφάνειας που περιέχει τις αναδιπλώσεις σ_e , όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.10(β). Αξίζει να σημειωθεί ότι η βασική προσέγγιση που γίνεται για την εξαγωγή της παρακάτω εξίσωσης είναι: $\sigma_e > \sigma$ ($\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$, Σχήμα 1.10(β)). Με αυτό τον τρόπο η εξίσωση της φαινομενικής θερμοκρασίας τήξης που εξαρτάται μόνο από το σ_e , δίνεται ως:

$$T'_m(d) \cong T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m} \frac{1}{d} - \frac{RT_m^0 \ln x}{x\Delta H_m} \right) \quad (1.21)$$

Στην παραπάνω έκφραση, η $T'_m(d)$ είναι η φαινομενική θερμοκρασία τήξης για έναν κρυστάλλο πεπερασμένου πάχους. Ακολουθώντας τη θεωρία *LH*, μια γραφική παράσταση της $T'_m(d)$

συναρτήσει του $1/d$, μας παρέχει πληροφορίες τόσο για το σ_e (από την κλίση της γραφικής), όσο για τη θερμοκρασία τήξης ισορροπίας T_m^0 (στο σημείο τομής). Η παράμετρος x που συναντάται στον τρίτο όρο της εξίσωσης 1.21, εκφράζει τον αριθμό των αλληλοεπιδρώντων ομάδων ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα. Η συνεισφορά του τρίτου όρου, όπως μπορεί να παρατηρηθεί, είναι εκείνη που παρεκκλίνει από τη γραμμική εξάρτηση της T_m' σε σχέση με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, όπως φαίνεται στη Σχήμα 1.11(β).



Σχήμα 1.11: (α) Γραφική παράσταση της φαινομενικής θερμοκρασίας τήξης συναρτήσει της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, για την εκτίμηση του T_m^0 στο καθαρό PBSA και τα νανοςύνθετα του [34], (β) Οι καμπύλες πυρήνωσης (I) και ρυθμού ανάπτυξης κρυστάλλων (U) για θερμοκρασίες μεταξύ της θερμοκρασίας υάλου και της θερμοκρασίας τήξης στην ισορροπία [35].

Η εξίσωση 1.21 λαμβάνει τελικά μια πιο απλοποιημένη μορφή που δε φέρει εξάρτηση από τον τελευταίο εκθετικό όρο:

$$T_m'(d) \cong T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m} \frac{1}{d} \right) \quad (1.22)$$

Το κρίσιμο μέγεθος του πυρήνα ομοιογενούς πυρήνωσης δίνεται ως:

$$l^* = \frac{4\sigma_e T_m^0}{\Delta T \Delta H_m \rho_c} \quad (1.23)$$

εδώ, $\Delta T = T_m^0 - T_c$, ΔH_m είναι η λανθάνουσα θερμότητα τήξης και ρ_c είναι η πυκνότητα του κρυστάλλου [6].

Σύμφωνα με τη θεωρία των LH, η κρυστάλλωση του πολυμερούς μπορεί να συμβεί σε ένα συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών, δηλαδή κάτω από τη θερμοκρασία τήξης ισορροπίας T_m^0 και πάνω από τη θερμοκρασία μετάβασης υάλου T_g . Η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας αντιστοιχεί στη θερμοκρασία τήξης ενός «ιδανικού» πολυμερικού κρυστάλλου (δηλαδή ενός κρυστάλλου που αποτελείται από πλήρως εκτεταμένες αλυσίδες) [6,24,32,33]. Η εξίσωση που περιγράφει το ρυθμό ανάπτυξης των πολυμερικών κρυστάλλων δίνεται ως:

$$G = G_0 e^{-\frac{B}{R(T_c - T_0)}} e^{-\frac{K_g}{T_c(T_m^0 - T_c)}} \quad (1.24)$$

Με τον όρο G_0 εκφράζεται η σταθερά του ρυθμού ανάπτυξης του κρυστάλλου, ο οποίος εξαρτάται από την τμηματική ευκαμψία C_∞ , B είναι η παράμετρος ενεργοποίησης της τμηματικής κίνησης για τη μεταφορά τμημάτων του πολυμερούς κατά μήκος της διεπαφής κρυστάλλου-υγρού, T_m^0 είναι η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας, T_c είναι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_0 είναι η «ιδανική θερμοκρασία κρυστάλλου» η οποία βρίσκεται κάτω από το T_g και το K_g εκφράζει τη σταθερά της ανάπτυξης του κρυστάλλου. Η εξίσωση 1.24 αποτυπώνει τα βασικά χαρακτηριστικά ανάπτυξης των κρυστάλλων με ελάχιστο ρυθμό ανάπτυξης κοντά στις τιμές των T_m^0 και T_0 . Στην παραπάνω εξίσωση, ο πρώτος όρος είναι αυτός της διάχυσης και ο δεύτερος της ανάπτυξης των πυρήνων. Η εξάρτηση που παρουσιάζουν αυτοί οι δύο όροι από την T_c διαφέρει αρκετά. Στο Σχήμα 1.12(α) παρουσιάζεται ποιοτικά η διαφοροποίηση μεταξύ της διαδικασίας της πυρήνωσης και της ανάπτυξης ενός πυρήνα. Χάρη σε αυτή την εξάρτηση, παρατηρείται ένας μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης σε θερμοκρασία T , για την οποία ισχύει ότι $T_0 < T_g < T < T_m^0$ [6,39,36,].

Η σταθερά του ρυθμού ανάπτυξης K_g περιέχει πληροφορίες για τις ενέργειες των επιφανειών που περιέχουν πλευρικές σ και αναδιπλούμενες σ_e αλυσίδες και τη θερμότητα τήξης και εκφράζεται ως:

$$K_g(i) = \frac{ib_0\sigma\sigma_e T_m^0}{k_B \Delta H_f} \quad (1.25)$$

Στην παραπάνω σχέση το b_0 αντιστοιχεί στο πάχος του μονού στρώματος, το ΔH_f ορίζεται ως η θερμότητα τήξης ανά μονάδα όγκου και το k_B είναι η σταθερά *Boltzmann*. Η τιμή της παραμέτρου i που εμφανίζεται στην εξίσωση 1.25 εξαρτάται από το εκάστοτε καθεστώς ανάπτυξης. Συγκεκριμένα λαμβάνει την τιμή 4 για τις περιοχές ανάπτυξης I και III και την τιμή 2 για την περιοχή ανάπτυξης II [6,33,31,37].

Περιοχές ανάπτυξης των κρυστάλλων

Η θεωρία *LH* δίνει πληροφορίες σχετικά με την ανάπτυξη των κρυστάλλων, μέσω τριών διαφορετικών περιοχών ανάπτυξης.

I^η περιοχή ανάπτυξης

Σε υψηλή θερμοκρασία (χαμηλή υπόψυξη), η επιφανειακή πυρήνωση είναι αρκετά αργή, καθώς ελέγχει το συνολικό ρυθμό ανάπτυξης G . Ο ρυθμός της πλευρικής ανάπτυξης (g), είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από το ρυθμό σχηματισμού δευτερογενούς πυρήνα (i), $g \gg i$. Ολόκληρο το υπόστρωμα συμπληρώνεται και καλύπτεται από μια νέα μονοστοιβάδα. Οι μονοστοιβάδες προστίθενται μία προς μία και ο γραμμικός ρυθμός ανάπτυξης G της περιοχής I, δίνεται ως:

$$G_I = biL \quad (1.26)$$

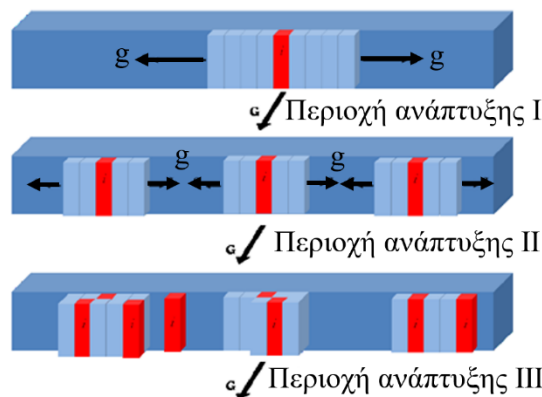
όπου b είναι το πάχος της κάθε στιβάδας, i είναι ο ρυθμός πυρήνωσης της επιφάνειας και L είναι το μήκος του υποστρώματος. Απεικόνιση της δομής φαίνεται στο Σχήμα 1.12.

2^η περιοχή ανάπτυξης

Στο ενδιάμεσο εύρος θερμοκρασίας (ενδιάμεση υπόψυξη), το οποίο ορίζεται ως περιοχή II, η πυρήνωση συμβαίνει μέσω πολλαπλών περιοχών. Ο ρυθμός δευτερογενούς πυρήνωσης, σε αυτή την περίπτωση, προσεγγίζει εκείνη της περιοχής I, δηλαδή, $g \approx i$. Ο γραμμικός ρυθμός ανάπτυξης σε αυτή την περίπτωση δίνεται ως:

$$G_{II} = b\sqrt{ig} \quad (1.27)$$

όπου g είναι ο πλευρικός ρυθμός ανάπτυξης (Σχήμα 1.12).



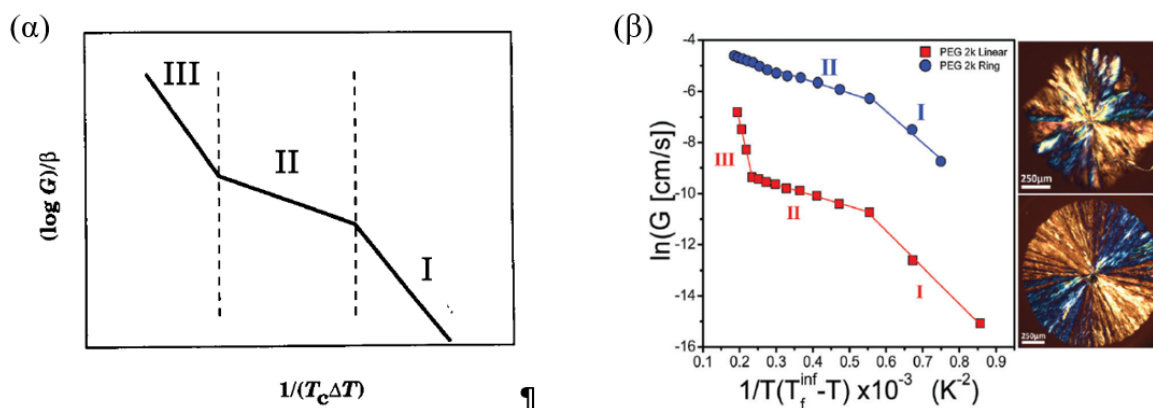
Σχήμα 1.12: Απεικόνιση της δευτερογενούς πυρήνωσης που αντιστοιχεί στις τρεις περιοχές ανάπτυξης των πυρήνων [6].

3^η περιοχή ανάπτυξης

Όταν η θερμοκρασία μειωθεί περαιτέρω (πολύ υψηλή υπόψυξη), ο ρυθμός πυρήνωσης γίνεται εξαιρετικά υψηλός και δεν υπάρχει αρκετός χώρος για να εξαπλωθούν οι πυρήνες πριν έρθουν σε επαφή. Στην περίπτωση αυτή, ο ρυθμός ανάπτυξης καθορίζεται αντίθετα από το ρυθμό πυρήνωσης, σε σχέση με την περιοχή I (Σχήμα 1.12). Αυτό το εύρος θερμοκρασίας ορίζεται ως περιοχή III και χαρακτηρίζεται από το $i > g$. Ομοίως με την περιοχή ανάπτυξης I, ο ρυθμός ανάπτυξης της περιοχής III μπορεί επίσης να δοθεί ως:

$$G_{III} = biL \quad (1.28)$$

Η γραφική παράσταση του $\log(G)/\beta$ σε συνάρτηση με το $1/(T_c\Delta T)$ αποτελείται από γραμμές με σχετικά απότομες αλλαγές στους συντελεστές της κλίσης, όπως φαίνεται στις γραφικές του Σχήματος 1.13. Οι περιοχές γραμμικής συμπεριφοράς δηλώνουν τις διαφορετικές περιοχές ανάπτυξης [6,38,39].



Σχήμα 1.13: (α) Σχηματική αναπαράσταση των τριών περιοχών ανάπτυξης [6]. Τα λατινικά γράμματα I, II και III δηλώνουν τις τρεις περιοχές ανάπτυξης, (β) Οι ρυθμοί ανάπτυξης των σφαιρόλιθων για το L2k (τετράγωνα) και R2k (κύκλοι) PEO. Το πραγματικό εύρος θερμοκρασίας αντιστοιχεί στους (311 – 324)K για το L2k και (304 – 318)K για το R2k. Οι γραμμές (κόκκινη και μπλε) είναι οδηγοί για το μάτι. Φωτογραφίες ΠΟΜ των υπερδομών R2k στους 317 K (πάνω) και στους 312 K (κάτω). Η κλίμακα αντιστοιχεί στα 250 nm (και στις δύο φωτογραφίες) [38].

Παρακάτω συγκρίνονται οι περιπτώσεις γραμμικού και κυκλικού PEO, μοριακής μάζας $2 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ [37]. Οι εικόνες της μικροσκοπίας και για τα γραμμικά και για τα κυκλικά πολυμερή εμφανίζουν το συνηθισμένο διασταυρούμενο σταυρό της Μάλτας, όπως φαίνεται στις φωτογραφίες του Σχήματος 1.13(α). Σύμφωνα με τους *Zardalidis et al.* οι (γραμμικοί) ρυθμοί ανάπτυξης γραμμικών και κυκλικών PEO, είναι αποτέλεσμα της χρήσης της θεωρίας κρυστάλλωσης των *Lauritzen-Hoffman*. Από τη γραφική παράσταση του $(\ln G(i))$ συναρτήσεως του $(T_c \Delta T)^{-1}$, προκύπτουν ότι οι διαφορετικές περιοχές μπορούν να αναγνωριστούν από τις διαφορετικές αλλαγές στις κλίσεις. Οι τρεις περιοχές ανάπτυξης που χαρακτηρίζουν το L2k φαίνονται ξεκάθαρα στο Σχήμα 1.13(α) [41]. Σημαντική παρατήρηση αποτελεί ότι οι ρυθμοί ανάπτυξης των κυκλικών πολυμερών είναι κάποιες τάξεις μεγέθους υψηλότερες από ό,τι στις αντίστοιχες γραμμικές αλυσίδες. Αυτό το χαρακτηριστικό για τα πολυμερή δακτυλίου αναμένεται από την ταχύτερη διάχυση στην κατάσταση τήγματος, η οποία σχετίζεται με το χαμηλότερο ιξώδες και την πιο συμπαγή δομή των δακτυλίων. Μέσω της θεωρίας του ρυθμού ανάπτυξης για το γραμμικό PEO, εξήχθησαν οι ακόλουθες παράμετροι:

- L2k: $K_g(\text{I}) = 22,300 \text{ K}^2$, $K_g(\text{II}) = 7,600 \text{ K}^2$, $K_g(\text{III}) = 78,500 \text{ K}^2$

Αν και η θεωρία των *Lauritzen-Hoffman* αποτελεί την επικρατέστερη θεωρία για τη μελέτη της κρυστάλλωσης των πολυμερών, υπάρχουν ορισμένα φαινόμενα που δεν μπορούν να εξηγηθούν πλήρως. Υπάρχουν για παράδειγμα περιπτώσεις όπου κρύσταλλοι ίδιου πάχους τήκονται σε διαφορετική θερμοκρασία, σε αντίθεση με τη θεωρία *LH* (το πάχος του κρυστάλλου εξαρτάται

μόνο από το βαθμό υπόψυξης). Το πολυσταδιακό μοντέλο, υποδεικνύει την παρουσία κι άλλης κατάστασης κρυστάλλωσης που χαρακτηρίζεται από πρόσθετες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες.

Το πολυσταδιακό μοντέλο

Η τροποποιημένη θεωρία κρυστάλλωσης, που πρότεινε ο *Strobl* το 2009, σχετική με τη συμμετοχή μιας παροδικής «μεσοφάσης» δίνει μια φυσική εξήγηση για την περίπτωση όπου η διαδικασία της κρυστάλλωσης περιλαμβάνει και μια ενδιάμεση κατάσταση [42]. Σύμφωνα με το μοντέλο, η παροδική μεσοφάση αποτελεί μια κατάσταση ενδιάμεσης τάξης μεταξύ του τήγματος και του κρυστάλλου. Οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες μπορούν να αναγνωριστούν με τις διαφορετικές θερμοκρασίες μετάβασης μεταξύ του τήγματος, του κρυστάλλου και της μεσόφασης.

Η σχέση μεταξύ της αρχικής θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και του d_c^{-1} περιγράφεται επίσης μέσα από μια εξίσωση *Gibbs-Thomson*, την οποία επαληθεύουν τα σημεία δεδομένων όλων των συμπολυμερών καθώς κατανέμονται συνήθως σε μια μοναδική γραμμή κρυστάλλωσης. Στην περίπτωση αυτή το πάχος του κρυστάλλου προσδιορίζεται από την εξίσωση:

$$d_c^{-1} = C_c(T_c^0 - T) \quad (1.29)$$

Από την άλλη, η σχέση που συνδέει το πάχος του κρυστάλλου με το εύρος θερμοκρασίας όπου λαμβάνει χώρα μια συνεχή αύξηση του πάχους της φυλλοειδούς μορφολογίας ακολουθεί επίσης μια εξάρτηση τύπου *Gibbs-Thomson* (γραμμής ανακρυστάλλωσης), και δίνεται ως:

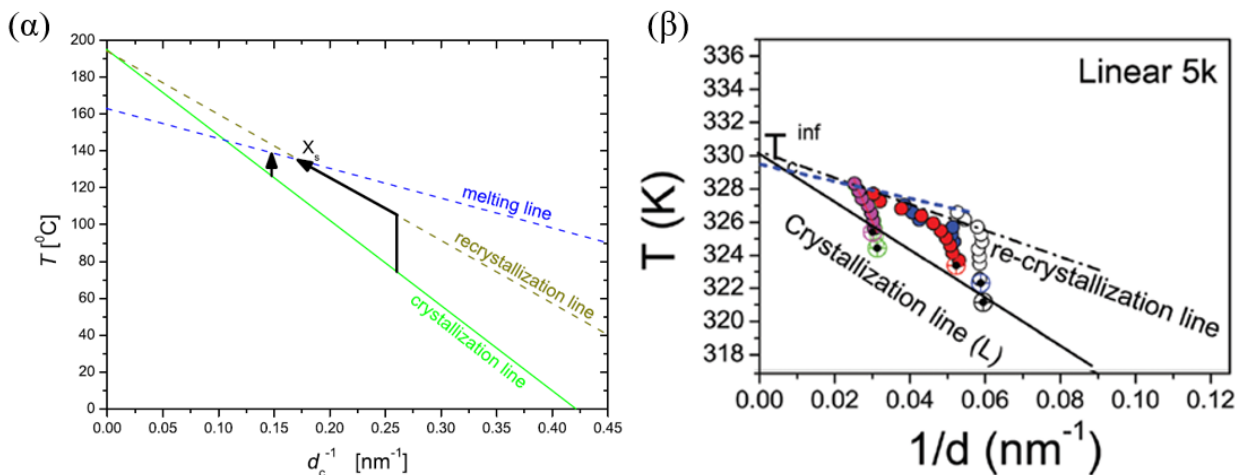
$$d_c^{-1} = C_r(T_c^0 - T), \quad C_r < C_c \quad (1.30)$$

Από τις τρεις θερμοκρασίες ελέγχου που πρότεινε ο *Strobl*, η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας έρχεται σε συμφωνία με τη θεωρία *LH* και παρουσιάζει την αναμενόμενη εξάρτηση *Gibbs-Thomson*:

$$d_c^{-1} = C_m(T_m^0 - T) \quad (1.31)$$

Οι τρεις διαφορετικές εξαρτήσεις της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης με το πάχος του κρυστάλλου, δίνονται στο Σχήμα 1.14(α). Οι γραμμές τήξης και ανακρυστάλλωσης τέμνονται μεταξύ τους σε μια ορισμένη θερμοκρασία και μια ορισμένη τιμή d_c^{-1} . Αυτό το σημείο τομής, που συμβολίζεται με X_s , σηματοδοτεί το τέλος των διαδικασιών ανακρυστάλλωσης. Εάν η αρχική τιμή του πάχους του κρυστάλλου είναι μεγαλύτερη από την τιμή του πάχους στο X_s , δεν πραγματοποιείται ανακρυστάλλωση, και το δείγμα απλώς τήκεται. Εάν το αρχικό πάχος είναι μικρότερο από την κρίσιμη τιμή, οι διαδικασίες ανακρυστάλλωσης προηγούνται της τήξης. Κάθε φορά που επιτυγχάνεται η γραμμή ανακρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση, το d_c^{-1} ποικίλλει, καθοδηγούμενο από τη γραμμή ανακρυστάλλωσης, μέχρι τη θερμοκρασία στο X_s όπου λιώνουν οι κρύσταλλοι.

Παρατηρώντας τη γραφική παράσταση του Σχήματος 1.14(β), βλέπουμε ότι όλες οι φυλλοειδείς μορφολογίες χαρακτηρίζονται από σταθερό πάχος, για χαμηλές τιμές της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, κάτι που βρίσκεται σε συμφωνία με τη θεωρία *LH*. Στις υψηλότερες όμως θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, το πάχος του κρυστάλλου αυξάνει εις βάρος του άμορφου τήγματος, καθώς πλησιάζουμε προς τη θερμοκρασία τήξης του ιδανικού κρυστάλλου. [38,42].



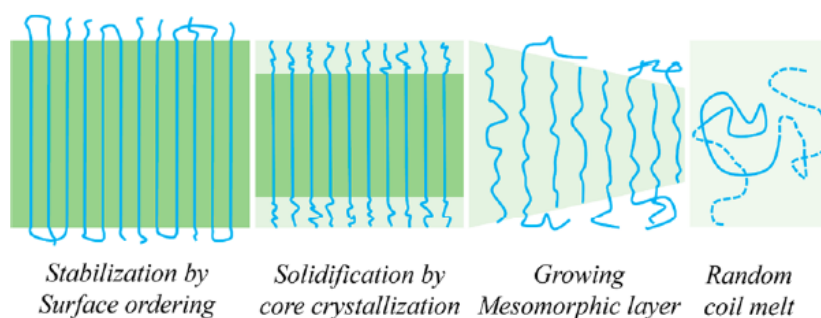
Σχήμα 1.14: (α) Σχηματική απεικόνιση των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης, ανακρυστάλλωσης και τήξης συναρτήσει του πάχους της κρυσταλλικής φυλλοειδούς μορφολογίας. Η συνεχής γραμμή αφορά στη γραμμή κρυστάλλωσης, η καφέ διακεκομμένη στη γραμμή ανακρυστάλλωσης και η μπλε διακεκομμένη στη γραμμή τήξης [36] (β) Μετρήσεις SAXS για το γραμμικό PEO με $M_n^{\text{PEO}} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Το πάχος του κρυστάλλου απεικονίζεται συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η συμπαγής μαύρη γραμμή υποδηλώνει τη γραμμή κρυστάλλωσης, η διακεκομμένη γραμμή την ανακρυστάλλωση και η μπλε διακεκομμένη την τήξη [38].

Τέλος αναλύθηκαν οι ρυθμοί ανάπτυξης των κρυστάλλων μέσω της Οπτικής Πολωτικής Μικροσκοπίας. Αν και στη θεωρία των *LH* θεωρείται ότι η μηδενική θερμοκρασία ανάπτυξης των κρυστάλλων ταυτίζεται με τη θερμοκρασία τήξης ισορροπίας, προτάθηκε ότι η μηδενική θερμοκρασία ανάπτυξης, T_{zg}^{∞} , είναι ελαφρώς χαμηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης ισορροπίας. Ως εκ τούτου, η ευρέως χρησιμοποιούμενη εξίσωση. 1.24, πρέπει να αντικατασταθεί από μια άλλη εξίσωση:

$$G = G_0 e^{-\frac{B}{R(T_c - T_0)}} e^{-\frac{K_g}{T_c(T_{zg}^{\infty} - T_c)}} \quad (1.32)$$

Το πολυσταδιακό μοντέλο περιγράφεται από τρεις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες αντί για μία όπως περιγράφεται στη θεωρία *LH*. Οι θερμοκρασίες αυτές περιγράφονται μέσω του μηχανισμού που φαίνεται στο Σχήμα 1.15. Το μοντέλο που περιεγράφηκε από τον *Strobl* είναι βασισμένο στην κρυστάλλωση πολλαπλών σταδίων και οι χαρακτηριστικές γραμμές εξηγούν τις μεταβάσεις μεταξύ των φάσεων (κρυσταλλική, μεσομορφική και τήγμα). Αντί να συνδέονται απευθείας με την κρυσταλλική επιφάνεια, τα τμήματα της αλυσίδας του τήγματος ενσωματώνονται πρώτα σε ένα λεπτό στρώμα με μεσομορφική δομή η οποία προηγείται του κρυστάλλου. Το μεσομορφικό

στρώμα πυκνώνει αυθόρμητα και όταν φθάσει σε ένα κρίσιμο πάχος, σχηματίζεται ένας κρύσταλλος μέσω μιας μετάβασης πρώτης τάξης. Στο τελευταίο βήμα η περίσσεια ενέργειας της επιφάνειας μειώνεται [42,43,44].



Σχήμα 1.15: Σκίτσο του πολυσταδιακού μοντέλου κρυστάλλωσης. Η κρυστάλλωση περνά από το τήγμα, τη μεσομορφική φάση, την κοκκώδη κρυσταλλική φάση στον τελικό φυλλοειδή κρύσταλλο [43].

Το μοντέλο διάχυσης της ενδοκρυσταλλικής αλυσίδας

Στο παρελθόν έγιναν πολλές προσπάθειες να εξηγηθεί η κινητική της κρυστάλλωσης. Τα περισσότερα μοντέλα κρυστάλλωσης ξεκινούν από την υπόθεση ότι η ημικρυσταλλική μορφολογία των πολυμερών είναι μια δομή εκτός ισορροπίας, καθώς περιγράφεται από μείωση της θερμοκρασίας τήξης, η οποία εξαρτάται από τη θερμική ιστορία και τις συνθήκες κρυστάλλωσης. Η μείωση της θερμοκρασίας τήξης εξηγείται από το πεπερασμένο πάχος του κρυστάλλου και κατά συνέπεια, για μια δεδομένη θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c υπάρχει ένα ελάχιστο σταθερό πάχος κρυστάλλου. Για παράδειγμα, στην κλασική προσέγγιση θεωρείται ότι το πάχος του κρυστάλλου επιλέγεται κινητικά. Οι κρύσταλλοι που αναπτύσσονται γρηγορότερα είναι εκείνοι που τελικά κυριαρχούν. Στο πολυσταδιακό μοντέλο από την άλλη, η ανάπτυξη των κρυστάλλων περνάει από διάφορα στάδια μέσω της αναδιοργάνωσης των κρυστάλλων. Όλα τα υπαρκτά μοντέλα στοχεύουν στην ερμηνεία της εξάρτησης του κρυσταλλικού πάχους από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Οι θεωρίες αυτές όμως παραβλέπουν τις διακυμάνσεις του κρυσταλλικού πάχους μεταξύ των διαφορετικών πολυμερών καθώς και το ερώτημα σχετικά με το ποιοι παράγοντες επηρεάζουν το πάχος των φυλλοειδών και των άμορφων περιοχών της φυλλοειδούς μορφολογίας. Γι' αυτό το λόγο έγιναν προσπάθειες κατανόησης του σχηματισμού της φυλλοειδούς μορφολογίας, συγκρίνοντας πολυμερή παρουσία ή απουσία ενδοκρυσταλλικής διάχυσης (ICD) [45]. Τα πολυμερή που χαρακτηρίζονται από ICD (crystal-mobile) παρουσιάζουν υψηλότερη κρυσταλλικότητα (> 50%) συγκριτικά με τα πολυμερή που δεν παρουσιάζουν ICD. Η κρυστάλλωση ενός πολυμερούς, όπως για παράδειγμα της πολυ(ε-καπρολακόνης) (PCL), απουσία ενδοκρυσταλλικής διάχυσης, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό οριακά σταθερών κρυσταλλιτών, οι οποίοι αναδιοργανώνονται συνεχώς κατά τη θέρμανση. Αντίθετα, η κρυστάλλωση ενός πολυμερούς, παρουσία ενδοκρυσταλλικής διάχυσης, όπως

π.χ. το πολυ(αιθυλενοξειδίο) (PEO), παρουσιάζει ένα καλά καθορισμένο πάχος των άμορφων περιοχών και των φυλλόμορφων κρυσταλλικών δομών που παραμένουν σταθερά σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Η χρονική κλίμακα του *ICD* απέδειξε ότι για το PEO, η *ICD* είναι τόσο γρήγορη ώστε μπορεί να προκαλέσει αναδιοργάνωση σε μια πολύ μικρή ζώνη αναδιοργάνωσης μεγέθους νανομέτρων ακριβώς πίσω από το μέτωπο ανάπτυξης της κρυσταλλικής μορφολογίας. Επομένως, στα κρυσταλλικά ευκίνητα πολυμερή η μορφολογία ελέγχεται από μια ελάχιστη τιμή του άμορφου πάχους που σχετίζεται με την πυκνότητα των εμπλοκών στις άμορφες περιοχές (entanglement density).

Για την περιγραφή της εξάρτησης που εμφανίζει η ανάπτυξη των κρυστάλλων σε σχέση με την *ICD*, προτάθηκαν τρεις νέες χρονικές παράμετροι από τις οποίες προκύπτουν αποτελέσματα σχετικά με τη ροή που εμφανίζουν οι πολυμερικές αλυσίδες εντός της κρυσταλλικής μορφολογίας. Στο Σχήμα 1.16, απεικονίζεται η διαδικασία της κρυστάλλωσης, η οποία περιγράφεται από το χρόνο ανάπτυξης της φυλλοειδούς μορφολογίας, τ_{lc} , το χρόνο δηλαδή κατά τον οποίο ο κρύσταλλος αναπτύσσεται κατά μέσο όρο κατά ένα μοριακό στρώμα. Υποθέτοντας μια τυπική διαμοριακή απόσταση για τον κρύσταλλο, της τάξης των 10 Å και την ταχύτητα ανάπτυξης του κρυστάλλου G (όπως προκύπτει από τα πειράματα της πολωτικής οπτικής μικροσκοπίας), ο χρόνος ανάπτυξης του κρυστάλλου δίνεται ως:

$$\tau_{lc} = \frac{10 \text{ \AA}}{G} \quad (1.33)$$

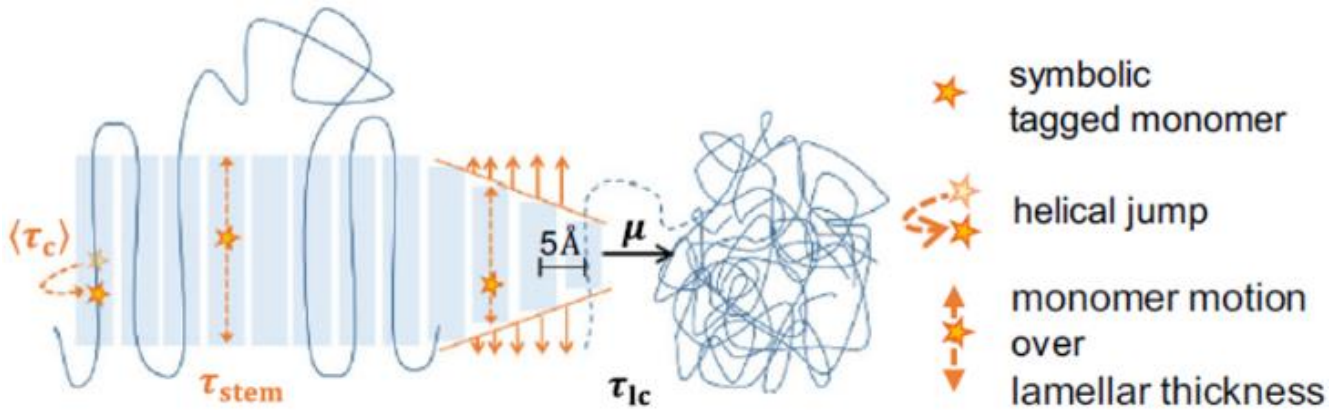
Οι όροι $\langle \tau_c \rangle$ και τ_{stem} αποτελούν τους χαρακτηριστικούς χρόνους σχετικούς με τη δυναμική των ατελειών υπεύθυνων για την *ICD*. Ο χρόνος $\langle \tau_c \rangle$ αποτελεί το μέσο χρόνο κίνησης των ατελειών μεταξύ δύο διαδοχικών θέσεων της αλυσίδας που αντιστοιχούν στο χρόνο της a_c χαλάρωσης, δηλαδή της χαλάρωσης μέσω του τμηματικού μηχανισμού της κρυσταλλικής φάσης. Το $\langle \tau_c \rangle$ μετρείται στην πλήρως κρυσταλλωμένη δομή από πειράματα NMR σε ισοθερμικά κρυσταλλωμένα δείγματα και εκφράζεται ως:

$$\langle \tau_c \rangle \approx \tau_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.34)$$

Στην παραπάνω έκφραση, το E_a συμβολίζει την ενέργεια ενεργοποίησης και το R τη σταθερά των αερίων. Αντίθετα, το τ_{stem} αντιπροσωπεύει το χρόνο που απαιτείται, κατά τον οποίο μια ατέλεια μπορεί να διασχίσει όλο το πάχος του κρυστάλλου d_c , με διαδοχικά ελικοειδή άλματα. Ο προσδιορισμός του τ_{stem} μπορεί να γίνει μέσω του $\langle \tau_c \rangle$. Για μια έλικα αποτελούμενη από n μονομερή σε m στροφές σε πλεγματική απόσταση c , η απόσταση άλματος ορίζεται ως: $\Delta z_c = c/n$ όπου $\Delta z_c = 0.279 \text{ nm}$ για την 7_2 έλικα του PEO. Για σύγκριση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε

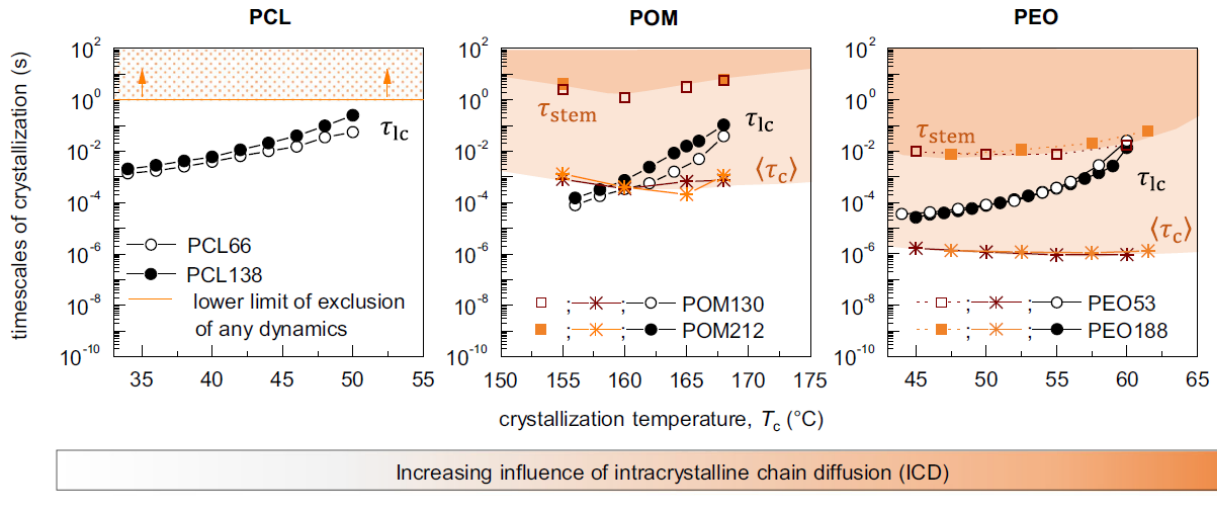
και το πολυμερές της POM για το οποίο ισχύει ότι $\Delta z_c = 0.192 \text{ nm}$ για την 9_5 έλικα που χαρακτηρίζει το πολυμερές [46,47,48]. Επομένως, η εξίσωση δίνεται ως:

$$\tau_{stem} \approx \langle \tau_c \rangle \cdot \frac{d_c^2}{\Delta z_c^2} \quad (1.35)$$



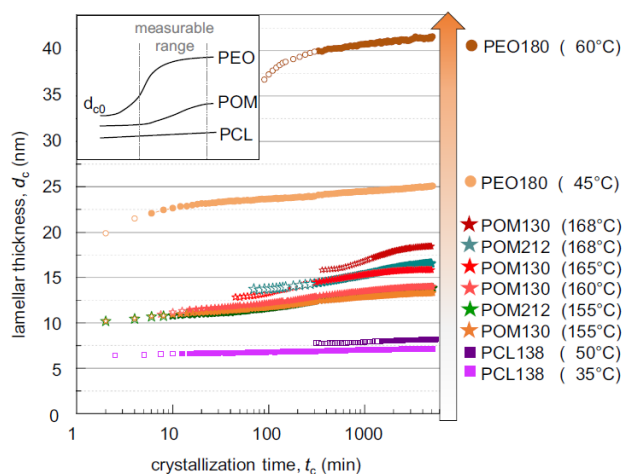
Σχήμα 1.16: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας της κρυστάλλωσης. Στο σχήμα φαίνονται οι κινήσεις που χαρακτηρίζουν οι χρόνοι τ_{lc} , $\langle \tau_c \rangle$ και τ_{stem} [48].

Πειραματικά δεδομένα που συσχετίζουν τις χρονικές κλίμακες για τα πολυμερή PEO, POM και PCL φαίνονται στο Σχήμα 1.17 παρακάτω. Στην περίπτωση του PCL οι χαρακτηριστικοί χρόνοι είναι εμφανώς διαχωρισμένοι μεταξύ τους ενώ στις περιπτώσεις των PEO και POM οι χρονικές κλίμακες κρυστάλλωσης που δίνονται από το τ_{lc} και την αναδιοργάνωση (που ορίζεται στη ζώνη μεταξύ των $\langle \tau_c \rangle$ και τ_{stem}) επικαλύπτονται. Επιπλέον, στην περίπτωση του POM, ο χρόνος $\langle \tau_c \rangle$ λαμβάνει μικρότερες τιμές από τον τ_{lc} στις υψηλότερες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, ενώ για το PEO, ο χρόνος τ_{lc} είναι κατά πολύ γρηγορότερος από το $\langle \tau_c \rangle$ για ολόκληρο το εύρος θερμοκρασιών. Κατά συνέπεια, επιβεβαιώνουμε ότι το PEO όσον αφορά την αναλογία μεταξύ των τ_{lc} και $\langle \tau_c \rangle$, δίνει τη δυνατότητα καθορισμού του ρόλου της ICD στην κρυστάλλωση και το σχηματισμό μιας δομής. Ακολουθώντας την κατεύθυνση του βέλους στο Σχήμα 1.17, από το PCL προς το PEO, αναμένεται υψηλότερη επίδραση της ICD στην ανάπτυξη των κρυστάλλων και στην ημικρυσταλλική μορφολογία.



Σχήμα 1.17: Σύγκριση των χρονικών κλιμάκων που διέπουν τη διάχυση της ενδοκρυσταλλικής αλυσίδας και την ανάπτυξη κρυστάλλων για PCL, POM και PEO [48].

Επιπλέον σύγκριση της χρονοεξαρτώμενης τιμής του πάχους του κρυστάλλου για διάφορες τιμές της T_c για τρία διαφορετικά πολυμερικά συστήματα φαίνεται στο Σχήμα 1.18, όπως προέκυψαν από πειράματα σκέδασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες (SAXS) [48]. Ακολουθώντας το πορτοκαλί βέλος στη γραφική παρατηρείται συστηματική αύξηση του d_c καθώς αυξάνεται η ICD που χαρακτηρίζει το κάθε πολυμερές. Από τα δεδομένα γίνεται φανερό ότι το πάχος του κρυστάλλου επηρεάζεται από το βαθμό της κρυστάλλωσης, έτσι ώστε το πάχος του κρυστάλλου να εξαρτάται από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης καθώς και από την ICD . Η εξάρτηση που εμφανίζει το αρχικό πάχος του κρυστάλλου φαίνεται στο ένθετο του Σχήματος 1.18, το οποίο εξηγεί επίσης τις διαφορετικές καμπυλότητες των $d_c(t)$ για τα PCL, POM και PEO. Έτσι, προκύπτει μια ολοκληρωμένη εικόνα της διαδικασίας κρυστάλλωσης. Σύμφωνα με την εικόνα αυτή, η κρυστάλλωση ξεκινά με έναν αρχικό λεπτό κρύσταλλο, του οποίου το πάχος αντιστοιχεί στην οριακή θερμοδυναμική σταθερότητα, και συνεχίζει με μια κινητικά ελεγχόμενη αύξηση του πάχους του κρυστάλλου, με αποτέλεσμα περαιτέρω θερμοδυναμική σταθεροποίηση. Η αύξηση του πάχους ενεργοποιείται από την ύπαρξη της ICD , που είναι μια τυπική ιδιότητα των ημικρυσταλλικών πολυμερών.



Σχήμα 1.18: Το πάχος της κρυσταλλικής φυλλοειδούς μορφολογίας κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση για όλες τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης. Το πορτοκαλί βέλος αντιπροσωπεύει την αυξανόμενη επίδραση της ICD. Η αλλαγή από τα άδεια σε γεμάτα σύμβολα υποδηλώνει την ολοκλήρωση της πρωτογενούς κρυστάλλωσης [48].

Ένα ακόμη ερώτημα που απασχόλησε την επιστημονική κοινότητα αποτέλεσε το εάν, σε μικροσκοπικό επίπεδο, η κίνηση της αλυσίδας προκαλείται από μια κίνηση ολίσθησης ολόκληρης της αλυσίδας ή αν είναι αποτέλεσμα της κίνησης των περιεχόμενων τοπικών ατελειών. Από προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν στο PE, απεδείχθη ότι ένας αριθμός διαφορετικών εντοπισμένων διαμορφωτικών ατελειών προκαλεί την ICD, όπως έδειξαν τα συνδυαστικά πειράματα NMR ($\langle \tau_c \rangle$), POM (τ_{lc}) και SAXS (τ_{stem}). Γενικό συμπέρασμα αποτελεί το γεγονός ότι η μορφολογία των ημικρυσταλλικών πολυμερών προκύπτει από τη συσχέτιση της ανάπτυξης του κρυστάλλου (τ_{lc}) και της αύξησης του πάχους των κρυστάλλων λόγω της ICD. Και στα τρία πολυμερή που μελετήθηκαν, παρατηρήθηκε αύξηση του πάχους της κρυσταλλικής μορφολογίας, όπου στις περιπτώσεις του POM και του PEO χαρακτηρίζονται από μια ομαλά αυξανόμενη αναλογία των χαρακτηριστικών χρόνων $\tau_{lc}/\langle \tau_c \rangle$. Έτσι λοιπόν ερμηνεύονται οι διαφορές στο πάχος των κρυστάλλων των διαφορετικών συστημάτων, αλλά και η έντονη εξάρτηση του d_c από την T_c για πολλά κοινά εύκαμπτα κρυσταλλικά πολυμερή. Με άλλα λόγια, το πάχος του κρυστάλλου ενός πλήρως κρυσταλλωμένου πολυμερούς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αναλογία $\tau_{lc}/\langle \tau_c \rangle$, δηλαδή από το διαθέσιμο χρόνο για αναδιοργάνωση [48].

1.3 Πολυ(αιθυλενογλυκόλη) (Polyethylene glycol, PEG)

1.3.1 Εισαγωγή

Οι πολυ(αιθυλενογλυκόλες) (PEGs) είναι υδρόφιλα oligομερή ή πολυμερή τα οποία συντίθενται από οξείδιο του αιθυλενίου, που αποτελείται από μια επαναλαμβανόμενη μονάδα $-(O - CH_2 - CH_2) -$ και φέρουν πολλές εφαρμογές, από τη βιομηχανία ως την ιατρική [48]. Το

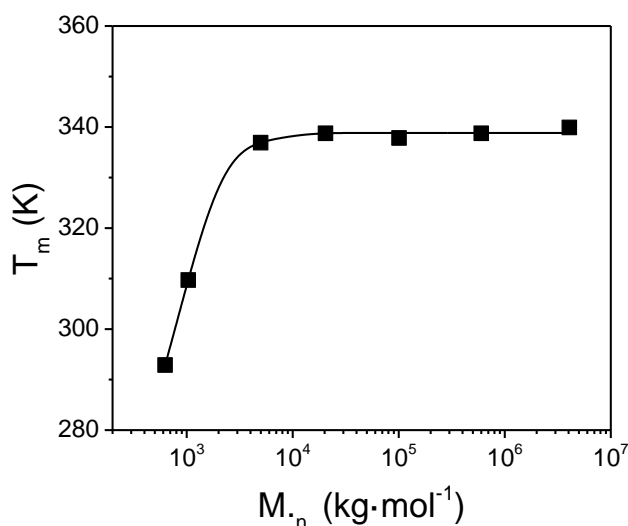
PEG συντίθενται σε ένα ευρύ φάσμα μοριακών μαζών, που αναφέρονται ως «μονοδιασπαρμένα», όταν υπάρχει καθορισμένο μέγεθος της πολυμερικής αλυσίδας και συγκεκριμένο μοριακό βάρος ή πιο συχνά ως "πολυδιασπαρμένα" πολυμερή, όταν υπάρχει *Gaussian* κατανομή των μηκών της αλυσίδας και των μοριακών μαζών [49]. Το PEG είναι επίσης γνωστό στη βιβλιογραφία ως πολυ(αιθυλενοξειδίου) (PEO) ή πολυ(αιθυλένιο) (POE), ανάλογα με το μοριακό βάρος. Όταν ο βαθμός πολυμερισμού (δηλαδή ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων μονάδων, N) των μορίων είναι μεγαλύτερος από 150, τα μόρια ανήκουν στην περίπτωση του PEG. Η δομή του PEG εκφράζεται συνήθως ως $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ και ανήκει στην κατηγορία των ημικρυσταλλικών, μη ιοντικών πολυμερών.

Κατά το τέλος της δεκαετίας του 1920 οι *Staudinger* και *Schweitzer* μελέτησαν τον πολυμερισμό του αιθυλενοξειδίου με διάφορους καταλύτες και διαχώρισαν τα προϊόντα λαμβάνοντας υπόψη τη διαφορά του μοριακού τους βάρους. Στη συνέχεια, οι *Staudinger* και *Lohman*, ασχολήθηκαν με το βαθμό πολυμερισμού του πολυ(αιθυλενοξειδίου) παρασκευάζοντας πολυμερή με μοριακό βάρος μεγαλύτερο των 100 kg/mol χρησιμοποιώντας οξείδια αλκαλικών γαιών [50,51]. Το PEG είναι μη τοξικό πολυμερές. Επιπλέον έχει εγκριθεί από τον FDA για χρήση τους σε παράγωγα ή τη μεταφορά φαρμακευτικών ουσιών, ουσιών κοσμετολογίας και στα τρόφιμα. Η χρήση του συναντάται επίσης σε υλικά επούλωσης ουσιών, ως υδρογέλες, στη μηχανική ιστών και σε κυτταρικές καλλιέργειες [52]. Το σημείο τήξης της πολυ(αιθυλενογλυκόλης) εξαρτάται όπως σε όλα τα πολυμερή από τη μοριακή μάζα και κυμαίνεται από $T_m = 310 \text{ K}$ για $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ έως $T_m = 338 \text{ K}$ για $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Τα $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ είναι οι μοριακές μάζες των υλικών που μελετήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία). Για μεγαλύτερες μοριακές μάζες έως και $M_n^{PEG} = 10 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.19 [53], το σημείο τήξης προσεγγίζει την τιμή $T_m = 340 \text{ K}$. Παρατηρώντας τη γραφική βλέπουμε πως το T_m αυξάνεται για τις μικρότερες τιμές των μοριακών μαζών και μετά το όριο της τιμής $M_n^{PEG} = 10 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, προσεγγίζει μια οριακή τιμή. Η εξάρτηση που παρουσιάζει η θερμοκρασία τήξης από το μοριακό βάρος, περιγράφεται από τη στατιστική θεωρία του *Flory* [53] και δίνεται από την έκφραση:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{2RM_0}{\Delta H_u M_n} \quad (1.36)$$

όπου T_m^0 είναι το σημείο τήξης του καθαρού ομοπολυμερούς (ανεξάρτητο από τη μοριακή μάζα), M_0 η μοριακή μάζα του μονομερούς, M_n η τιμή της μέσης μοριακής μάζας και ΔH_u η θερμότητα τήξης ανά mole επαναλαμβανόμενων μονάδων κρυσταλλικού πολυμερούς. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης παρουσιάζει επίσης εξάρτηση από τη μοριακή μάζα και για

συγκεκριμένες μεγάλες τιμές του μοριακού βάρους κυμαίνεται ως $T_g = (203 - 213) K$. Η ενθαλπία τήξης του ιδανικού κρυστάλλου είναι $\Delta H_0^{PEG} = 196 J/g$ [54].

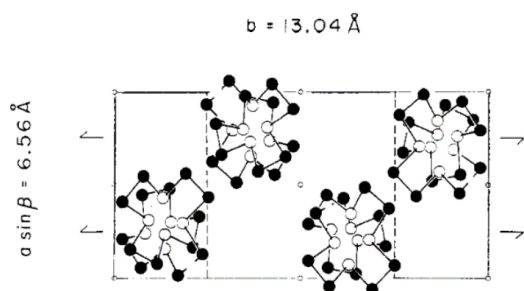


Σχήμα 1.19: Θερμοκρασία τήξης (T_m) του πολυ(αιθυλενοξειδίου) συναρτήσει της μοριακής μάζας. Η συμπαγής γραμμή αντιπροσωπεύει τη θεωρητική συμπεριφορά που προβλέπεται από τη θεωρία Flory (βλ. κείμενο) [53].

1.3.2 Η κρυσταλλικότητα του PEG

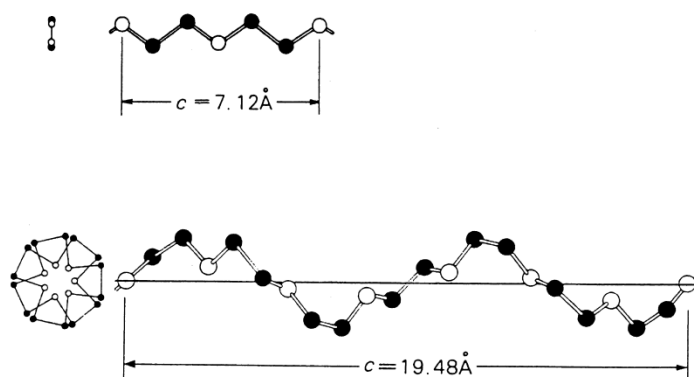
Η πολυ(αιθυλενογλυκόλη) (PEG), αποτελεί ένα ευρέως μελετημένο από την επιστημονική κοινότητα και χρησιμοποιούμενο πολυμερές λόγω των πολλαπλών εφαρμογών της. Η κρυστάλλωση, το είδος της δομής που σχηματίζεται και οι διαμορφώσεις των αλυσίδων καθορίζονται από τη μορφολογία του υλικού. Έχουν γίνει αρκετές μελέτες στο παρελθόν που αφορούν στο συγκεκριμένο πολυμερές, οι οποίες έδειξαν ότι το PEG σχηματίζει δύο κρυσταλλικές δομές, την ευθύγραμμη (*trans-planar*) όταν το υλικό βρίσκεται υπό τάση και την ελικοειδή (*helical*). Μέσω πειραμάτων ακτίνων-X έχει διαπιστωθεί ότι η βασική μορφή κρυστάλλωσης είναι η ελικοειδής. Η ελικοειδής διαμόρφωση που χαρακτηρίζει το PEG είναι η έλικα 7_2 με ισόμορφη συμμετρία προς τη σημειακή ομάδα $D7$. Η δομή της έλικας 7_2 δηλώνει ότι η περίοδος της έλικας αποτελείται από 7 μονομερή και περιστρέφεται 2 φορές ανά περίοδο. Τέσσερις 7_2 ελικοειδείς αλυσίδες συνιστούν τη μοναδιαία κυψελίδα της οποίας η συμμετρία είναι μονοκλινής [46]. Οι κρυσταλλογραφικές διαστάσεις της μονοκλινούς δομής για το καθαρό PEG δίνονται ως: $a = 0.808nm$, $b = 1.302nm$, $c = 1.955nm$ (διάσταση κατά μήκος του άξονα της αλυσίδας) και γωνία $\beta = 124.5^\circ$. Το μόριο

του PEG, στην κρυσταλλική κατάσταση χαρακτηρίζεται από τη διαδοχή των σχεδόν *trans*⁺, *trans*⁻ και *gauche* διαμορφώσεων.



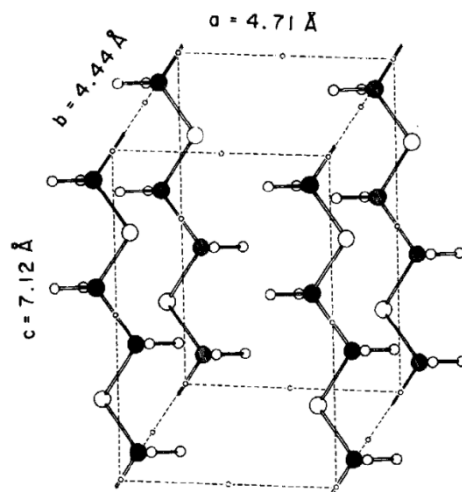
Σχήμα 1.20: Η μονοκλινής κρυσταλλογραφική κυψελίδα του πολυ(αιθυλενοξειδίου) [46].

Οι Tadokoro et al., θεωρώντας πως η αλληλουχία της έλικας είναι συνδυασμός $C - O - C - C$, και τα αντίστοιχα μήκη των δεσμών $C - O = 0.143 \text{ nm}$ και $C - C = 0.154 \text{ nm}$ (η μεταξύ τους γωνία $\widehat{COC} = \widehat{OCC} = 109^\circ$). Οι *trans* διαμορφώσεις αφορούν στους δεσμούς ($C - O$) ενώ οι *gauche* τους δεσμούς όμοιων ατόμων όπως ($C - C$). Στο Σχήμα 1.21 φαίνεται σχηματικά η πραγματική διαμόρφωση του πολυ(αιθυλενοξειδίου).



Σχήμα 1.21: Σχηματική αναπαράσταση των δύο πιθανών διαμορφώσεων των αλυσίδων του πολυ(αιθυλενοξειδίου): (α) επίπεδη zigzag διαμόρφωση, (β) 7_2 ελικοειδής διαμόρφωση. ●: ομάδα μεθυλενίου ○: άτομο οξυγόνου [55].

Μια τρίκλινης διαμόρφωση με τις ακόλουθες κρυσταλλογραφικές διαστάσεις: $a = 0.471 \text{ nm}$, $b = 0.444 \text{ nm}$, $c = 0.712 \text{ nm}$ και γωνίες $\alpha = 68.8^\circ$, $\beta = 93.2^\circ$ και $\gamma = 111.4^\circ$ παρατηρήθηκε σε δείγμα PEO μετά από εφελκυσμό του δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου [55]. Η ευθύγραμμη κρυσταλλική zigzag διαμόρφωση των αλυσίδων διατηρείται κατά τη διάρκεια επιβολής της τάσης ενώ αλλάζει πολύ γρήγορα μόλις η τάση σταματήσει να ασκείται. Αφού αφαιρεθεί η τάση, η διαμόρφωση της αλυσίδας επιστρέφει γρήγορα στη διαμόρφωση έλικας 7_2 . Το ιδανικό μήκος της ευθύγραμμης (planar zigzag) κρυσταλλικής διαμόρφωσης της αλυσίδας, υπολογίζεται στα 0.718 nm , λαμβάνοντας υπόψη τα μήκη δεσμών των $C - O = 0.143 \text{ nm}$, $C - C = 0.154 \text{ nm}$ και τη γωνία δεσμού που είναι 109° . Στο πολυ(αιθυλενοξειδίο) έχει υπολογιστεί περίπου στα 0.718 nm λόγω ατελειών της ευθύγραμμης διαμόρφωσης του σε σχέση με την ιδανική [46,55].



Σχήμα 1.22: Η ευθύγραμμη (zigzag) διαμόρφωση του πολυ(αιθυλενοξειδίου) [46].

1.4 Σύνθετα υλικά

Ο όρος σύνθετα υλικά (composites materials) περιγράφει εκείνα τα υλικά που απαρτίζονται από δύο ή περισσότερα διακριτά μέρη. Πιο ειδικά, με το συγκεκριμένο όρο αναγνωρίζονται εκείνα τα υλικά των οποίων τα επιμέρους συστατικά παρουσιάζουν σημαντικά διαφορετικές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες μεταξύ τους, ενώ και το ίδιο το σύνθετο, φέρει αρκετά διαφορετικές ιδιότητες από εκείνες των επιμέρους συστατικών του. Τα επιμέρους συστατικά ενός σύνθετου υλικού χαρακτηρίζονται από διακριτές διαστάσεις στη φυσική κλίμακα, δηλαδή της τάξης του $1 \mu\text{m}$ και συνδέονται σε ατομικό/μοριακό επίπεδο. Επιπλέον, τα επιμέρους συστατικά που απαρτίζουν τα σύνθετα, σχηματίζουν μεταξύ τους χημικές αντιδράσεις ή μετασχηματισμούς.

Στα σύνθετα υλικά, το ένα από τα συστατικά μέρη του υλικού, χαρακτηρίζεται ως συστατικό ενίσχυσης και προσδίδει στο σύνθετο βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Το άλλο συστατικό χαρακτηρίζεται ως μήτρα και συνήθως είναι ένα υλικό χαμηλής πυκνότητας του οποίου η συμμετοχή στο σύνθετο εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων της ενίσχυσης.

Τα σύνθετα υλικά ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τη χρησιμότητα τους. Στις κατηγορίες αυτές περιλαμβάνονται πληθώρα υποκατηγοριών συνθέτων υλικών που ταξινομούνται ανάλογα με τη (α) μήτρα του κάθε σύνθετου, (β) τα διαφορετικού τύπου και μεγέθους εγκλείσματα που περιέχουν και (γ) τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τους. Τα σύνθετα υλικά υπερισχύουν έναντι των υφιστάμενων υλικών που αντικαθιστούν λόγω των ειδικών ιδιοτήτων τους [56].

1.5 Νανοςύνθετα υλικά

Ως νανοςύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται εκείνα τα υλικά των οποίων το ένα συστατικό έχει τουλάχιστον μία από τις διαστάσεις του στην κλίμακα μήκους του νανομέτρου (nm). Τα τελευταία

χρόνια παρατηρείται ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον για μελέτη νανοςύνθετων υλικών που αποτελούν υβρίδια, ως συνήθως, κάποιας οργανικής μήτρας σε συνδυασμό με κάποιο ανόργανο έγκλεισμα. Τα υλικά αυτά παρέχουν βελτιωμένες ιδιότητες συγκριτικά με τα επιμέρους συστατικά τους, γεγονός που τα καθιστά ιδιαίτερα δημοφιλή.

1.5.1 Χρήση των νανοςύνθετων στο παρελθόν, παρόν και μέλλον

Η πρώτη ιδέα για υλικά που θα μπορούσαν να μελετηθούν και να μεταχειριστούν στις διαστάσεις των ατόμων ή των μορίων τους, δόθηκε το 1959 από τον *Feynman* [57]. Έτσι ξεκίνησε μια μεγάλη ερευνητική αναζήτηση για τα νανοςύνθετα υλικά που μετά την αλλαγή της νέας χιλιετίας βρήκαν τεράστια άνθιση και εφαρμογή στη σύγχρονη καθημερινή ζωή.

Στις μέρες μας πληθώρα βιομηχανικών προϊόντων βασίζονται σε νανοςύνθετα υλικά, όπως για παράδειγμα, υλικά που αφορούν σε αθλητικά είδη. Πιο συγκεκριμένα, νανοσωματίδια άνθρακα χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικό για να σκληρύνουν περιοχές της κεφαλής και του άξονα της ρακέτας. Η χρήση των νανοςύνθετων καθιστά τη ρακέτα ως 100 φορές πιο άκαμπτη σε σχέση με τον χάλυβα και αρκετά πιο ελαφριά. Ένα άλλο παράδειγμα αποτελεί η χρήση των νανοςύνθετων σε βαφές αυτοκινήτων, όπου χρώματα ενισχυμένα με νανοσωματίδια χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη αντοχή στις γρατσουνιές σε αντίθεση με τις συμβατικές βαφές αυτοκινήτων. Επιπλέον στο εμπόριο συναντώνται πολλά αντιβακτηριδιακά καθαριστικά που μέσω της τεχνολογίας νανογαλακτώματος, καταφέρνουν να εξουδετερώσουν τους παθογόνους μικροοργανισμούς. Στον τομέα της ιατρικής, εκμεταλλευόμενοι την αντιβακτηριδιακή δράση των νανοσωματιδίων του αργύρου, γίνεται χρήση των νανοσωματιδίων σε επιδέσμους και διάφορα υφασμάτινα εργαλεία καθαρισμού και ιατρικές ποδιές. Επιπλέον, στον τομέα της βιομηχανίας της ένδυσης, η χρήση νανοςύνθετων ινών (φτιαγμένων από βαμβάκι, μαλλί, φυσικό ή τεχνητό μετάξι, συνθετικά υλικά ή πολυπροπυλένιο) ενισχύει την αντίσταση των ινών απέναντι στις βρωμιές. Στη βιομηχανία των καλλυντικών, η χρήση νανοπρόσθετων όπως το οξειδίο του ψευδαργύρου σε κρέμες και αποσμητικά, ενισχύουν την προστασία από την UV ακτινοβολία. Τέλος, νανοστρώματα οργανικών πολυμερικών υλικών χρησιμοποιούνται στις OLED οθόνες μεταξύ των ηλεκτροδίων και εκπέμπουν φως. Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι οι εικόνες των OLED οθονών είναι πιο φωτεινές, ορατές σε ευρείες γωνίες και ελαφρύτερες συγκριτικά με τις παραδοσιακές και ως εκ τούτου πιο εύκολα μετακινούμενες.

Φυσικά οι χρήσεις των νανοςύνθετων υλικών δεν περιορίζονται μόνο στις προαναφερθείσες. Τα υλικά αυτά υπόσχονται πληθώρα νέων ιδιοτήτων και εφαρμογών, αλλά βρίσκονται ακόμη σε πειραματικό στάδιο, με μερικές από αυτές τη μείωση των περιβαλλοντικών ρύπων και κυρίως τον καθαρισμό των υδάτινων πόρων, την εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας για την παραγωγή

ηλεκτρικού ρεύματος και τη σύνθεση νέων υλικών συσκευασίας τροφίμων που με τη χρήση νανοστρωμάτων πηλού (layered silicates) έχουν ως σκοπό να βελτιώσουν την αντίσταση στη διαπερατότητα των υλικών συσκευασίας από την εξωτερική ατμόσφαιρα και την υγρασία. Επιπλέον, η χρήση νανοσύνθετων υλικών είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα όσον αφορά τη βιομηχανία των αυτοκινήτων και την αεροναυπηγική. Πιο συγκεκριμένα, μέσω της χρήσης νανοϋλικών γίνεται προσπάθεια για τη μείωση του βάρους αυτοκινήτων, αεροσκαφών, σκαφών, τρένων και διαστημικών σκαφών με σκοπό τη λιγότερη κατανάλωση ενέργειας. Παράλληλα γίνεται προσπάθεια εντοπισμού νέων υλικών που θα είναι πιο ανθεκτικά σε καταπονήσεις αλλά και στη διάβρωση. Επιπρόσθετα, στον κλάδο της ιατρικής, αναζητούνται υλικά και νανοσυσκευές που θα επιδιορθώνουν αγγεία, ανοικοδομούν οστά, ανιχνεύουν, θεραπεύουν και προλαμβάνουν τον καρκίνο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η χρήση κοίλων σφαιρών πυριτίου καλυμμένα με χρυσό, οι οποίες ύστερα από υπερθέρμανση τους μέσω ακτινοβολίας, καταστρέφουν τα καρκινικά κύτταρα καθιστώντας τα υγιή [58].

1.5.2 Ταξινόμηση των νανοσύνθετων

Τα νανοσύνθετα μπορούν να ταξινομηθούν σε κατηγορίες ανάλογα με το είδος των νανοπρόσθετων σωματιδίων που τα απαρτίζουν. Ως νανοπρόσθετα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν (α) νανοσωματίδια σε μορφή κόκκων (nanoparticles), (β) νανοϊνες (nanofibers), (γ) νανοσωλήνες (nanotubes), (δ) λεπτά επικαλυπτικά στρώματα και (ε) κβαντικές σήραγγες ή ενσωματωμένα δίκτυα.

Νανοστρωματίδια (nanolayers)

Ως νανοστρωματίδια ορίζονται τα νανοπρόσθετα, των οποίων η μία διάσταση (το πάχος του στρώματος) λαμβάνει τιμές της τάξης μεγέθους $\sim nm$. Οι επιφανειακές διαστάσεις των νανοστρωμάτων κυμαίνονται στις τάξεις μεγέθους των $(10^{-9} - 10^{-6}) m$. Μια πολύ ιδιαίτερη κατηγορία νανοπρόσθετων στρωματιδίων αποτελούν οι φυλλοειδείς πυριτιούχοι πηλοί (layered silicates), που φέρουν διαστάσεις πάχους στρώματος $\sim 1 nm$ και αναλογία διαστάσεων (aspect ratio) $p = d_p/t_p > 280$, όπου το d_p συμβολίζει την πλευρική διάσταση και το t_p το πάχος του στρώματος [59]. Επομένως, η μεγάλη επιφάνεια που προσφέρουν τα στρωματοποιημένα νανοσωματίδια, αποτελεί τεράστιο πλεονέκτημα αφού επιτρέπει την αλληλεπίδραση του νανοπρόσθετου με τη μήτρα του σύνθετου υλικού [60]. Τέτοια ανόργανα υλικά συναντιόνται και στη φύση αλλά μπορούν και να παρασκευαστούν στο εργαστήριο [61,62].

Γενικά τα νανοσύνθετα των νανοστρωματιδίων (φυλλοειδών πηλών), περιγράφονται από ιδιαίτερες μηχανικές ιδιότητες συγκριτικά με τις περισσότερες πολυμερικές μήτρες όπως για

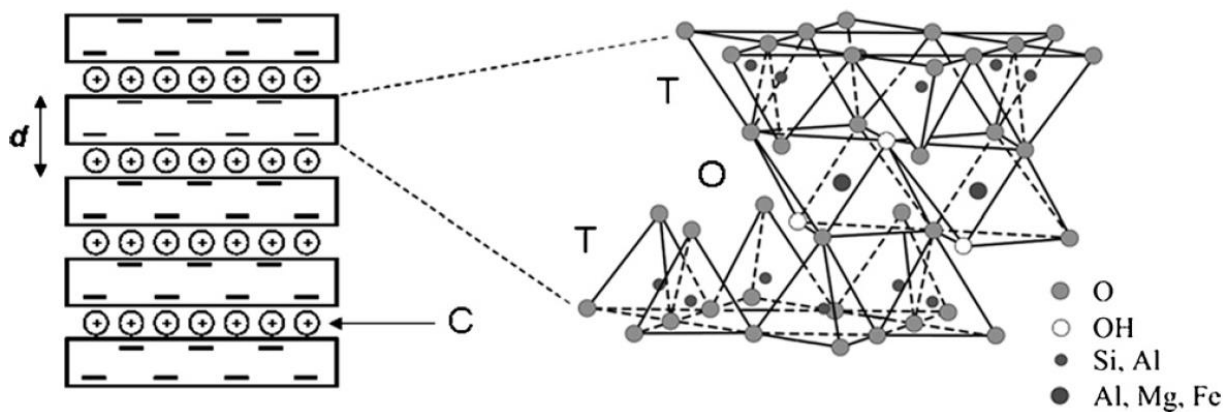
παράδειγμα το Nylon-6 [60]. Εκτός από τις μηχανικές ιδιότητες, άλλες ιδιότητες που παρουσιάζουν βελτίωση (βλ. αναλυτικά κεφάλαιο 3) είναι οι θερμικές. Επιπλέον παρουσιάζεται αντοχή στη διάδοση της φωτιάς, μειωμένη διαπερατότητα αερίων και ουσιών, η ιοντική αγωγιμότητα και η οπτική διαπερατότητα των σύνθετων νανοϋλικών. Η βελτίωση αυτή που χαρακτηρίζει τις μηχανικές ιδιότητες των νανοστωματιδίων συγκριτικά με την πολυμερική μήτρα και η μείωση στη διαπερατότητα των αερίων, καθιστούν τους στρωματοποιημένους φυλλόμορφους πηλούς κατάλληλους για την εφαρμογή τους στη βιομηχανία της συσκευασίας, καθώς το χρονικό διάστημα διατήρησης των συσκευασιών των προϊόντων (κυρίως των τροφίμων) αυξάνεται αισθητά.

1.6 Νανοςύνθετα υλικά φυλλοειδών πηλών

1.6.1 Δομή των φυλλοειδών πηλών πυριτίας (layered silicates)

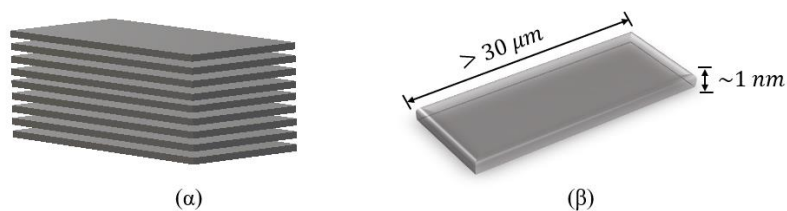
Οι φυλλοειδείς πυριτιούχοι πηλοί, ως μια πολύ ιδιαίτερη κατηγορία αργιλοπυριτικών ορυκτών, αποτελούνται από διάφορες ομάδες όπως αυτές των μαρμαρυγιακών ορυκτών, του Σμεκτίτη, του Χλωρίτη και του Καολινίτη [63]. Τα παραπάνω ορυκτά χαρακτηρίζονται ως φυλλόμορφα καθώς η δομή τους αποτελείται από δισδιάστατα φύλλα που σχηματίζουν τετράεδρα φύλλα πυριτικών μονάδων. Οι φυλλοειδείς πυριτιούχοι πηλοί συναντώνται στη φύση αλλά μπορούν και να παρασκευαστούν και εργαστηριακά.

Οι πιο γνωστοί φυλλόμορφοι πηλοί, ανήκουν στην κατηγορία των 2:1 στρωματοποιημένων πηλών που ονομάζονται 2:1 φυλλοπυριτικά άλατα και δομούνται από Μοντμοριλλονίτη, Εκτορίτη και Σαπωνίτη [64]. Το κρυσταλλικό πλέγμα ενός στρώματος πηλού απαρτίζεται από δύο εξωτερικές στοιβάδες, που δομούνται από τετράεδρα οξυγόνων γύρω από τα άτομα πυριτίου. Τα άτομα του πυριτίου τοποθετούνται έτσι στο χώρο ώστε να δημιουργούν επαναλαμβανόμενες εξαγωνικές δομές με τα άτομα του οξυγόνου. Μεταξύ των στοιβάδων αυτών παρεμβάλλεται μία ακόμα στοιβάδα, αποτελούμενη από οκτάεδρα (διπλό στρώμα οξυγόνων) και περιβάλλει τα άτομα του αργιλίου (Al), του σιδήρου (Fe), του μαγνησίου (Mg) και του λιθίου (Li) όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.23. Στα φύλλα που βασίζονται στον άργιλο, τα οκτάεδρα που σχηματίζονται, φέρουν κοινές ακμές. Οι μοναδιαίες κυψελίδες των φυλλοπυριτικών πλεγμάτων, απαρτίζονται από (2 – 4) φύλλα, συνδεδεμένα με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Με άλλα λόγια δηλαδή, το κάθε ξεχωριστό φύλλο πυριτίας (στρώμα) καθίσταται χημικά σταθερό, αντίθετα με τους δεσμούς μεταξύ των φύλλων, που συνήθως είναι ασθενέστεροι [60,65].



Εικόνα 1.23: Η στερεοχημική δομή 2:1 των στρωματοποιημένων πηλών. Στην αριστερή εικόνα ισχύει ότι T= τετραεδρικό φύλλο, O= οκταεδρικό φύλλο, C= παρεμβαλλόμενα κατιόντα, d= απόσταση μεταξύ των στιβάδων [64].

Το πάχος του κάθε φύλλου (ή στρώματος), είναι στο $\sim 1 \text{ nm}$ σε αντίθεση με τις πλευρικές του διαστάσεις που το μήκος τους διαφέρει σε τάξεις μεγέθους και μπορεί να φτάσει τα μερικά μικρόμετρα όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.24. Η στοίβαξη των στρωμάτων αυτών, οδηγεί σε ένα κανονικό *van der Waals* κενό μεταξύ των στρωμάτων που ονομάζεται διαστρωματική περιοχή (interlayer ή gallery). Η ισόμορφη υποκατάσταση των κεντρικών ατόμων που περιέχονται στις οκταεδρικές δομές υφίστανται υποκαταστάσεις στις τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις (για παράδειγμα αντικατάσταση του Al^{3+} από Mg^{2+} ή Fe^{2+} των οκταέδρων, ή του Mg^{2+} από το Li^+ των θέσεων των τετραέδρων) με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν αρνητικά φορτία τα οποία αντισταθμίζονται από κατιόντα αλκαλικών γαιών που βρίσκονται στη διαστρωματική περιοχή [64].



Σχήμα 1.24: (α) Στοιχισμένες στοιβάδες του ορυκτού, (β) Διαστάσεις της διαστρωματικής επιφάνειας [60].

Στα στρωματοποιημένα πυριτικά τα κατιόντα της ενδιάμεσης στοιβάδας (συνήθως τα ενυδατωμένα ιόντα Na^+ ή K^+) παίρνουν μέρος σε αντιδράσεις ανταλλαγής με διάφορα οργανικά κατιόντα (π.χ. κατιόντα αλκυλαμμωνίου, κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες κ.λπ.), στα οποία αποδίδονται οι υδρόφιλες ιδιότητες της πυριτικής επιφάνειας. Έτσι είναι εύκολη η ανάμιξη τους με υδρόφιλα πολυμερή και ιδιαίτερα δύσκολη με υδρόφοβες πολυμερικές μήτρες. Σύμφωνα με τους *Giannelis et al.*, τα οργανικά κατιόντα ελαττώνουν την επιφανειακή ενέργεια που χαρακτηρίζει την πυριτική επιφάνεια και βελτιώνουν τη διαβροχή με την πολυμερική μήτρα [60]. Στην περίπτωση αυτή, οι φυλλοπυριτικές επιφάνειες τροποποιούνται με αλκυλιωμένα κατιόντα αμμωνίου ή

φωσφονίου, ώστε να καταστεί επιτρεπτή η παρεμβολή των μακρομορίων στη διαστρωματική περιοχή. Με την παραπάνω διαδικασία, οι φυλλοπυριτικές επιφάνειες καθίστανται συμβατές με οργανικά μακρομόρια. Επιπρόσθετα, τα οργανικά κατιόντα είναι πιθανόν να περιέχουν λειτουργικές ομάδες, οι οποίες αντιδρούν με το πολυμερές και βελτιώνουν την πρόσφυση μεταξύ της ανόργανης φάσης και της μήτρας [66].

Ειδική κατηγορία των φυλλοειδών πηλών αποτελούν οι στρωματοειδείς πηλοί με πυλώνες (pillared clays). Στην περίπτωση αυτή, τα φυλλοπυριτικά στρώματα λόγω της παρεμβολής πυλώνων, διατηρούν σταθερή τη διαστρωματική τους απόσταση. Το γεγονός αυτό, καθιστά τους στρωματοειδείς πηλούς με πυλώνες, κατάλληλους για χρήση ως καταλύτες στην ετερογενή κατάλυση και ως μονωτές θερμότητας σε ηλεκτρόδια και μεμβράνες [62].

Πίνακας 1.2: Ταξινόμηση των 1:1 και 2:1 στρωματοποιημένων πηλών [62].

Layer type	Interlayer	Layer charge	Species	Formula
1 : 1	None or H ₂ O only	≈0	Kaolinite	Al ₄ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈
			Chrysotile	Mg ₆ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈
2 : 1	None	≈0	Pyrophyllite	Al ₄ Si ₈ O ₂₀ (OH) ₄
			Talc	Mg ₆ Si ₈ O ₂₀ (OH) ₄
	Hydrated exchangeable cations	0.4–1.2	Montmorillonite	M _{x/n} ⁿ⁺ [Al _{4-x} Mg _x][Si ₈]O ₂₀ (OH) ₄ · nH ₂ O
			Beidellite	M _{x/n} ⁿ⁺ [Al ₄][Si _{8-x} Al _x]O ₂₀ (OH) ₄ · nH ₂ O
			Nontronite	M _{x/n} ⁿ⁺ [Fe ₄][Si _{8-x} Al _x]O ₂₀ (OH) ₄ · nH ₂ O
			Saponite	M _{x/n} ⁿ⁺ [Mg ₆][Si _{8-x} Al _x]O ₂₀ (OH) ₄ · nH ₂ O
			(F-)hectorite	M _{x/n} ⁿ⁺ [Mg _{6-x} Li _x][Si ₈]O ₂₀ (OH, F) ₄ · nH ₂ O
	Non-hydrated cations	1.2–1.8	Vermiculite	[Mg, Ca] _{x/2} ²⁺ [Al _{4-x} Mg _x][Si ₈]O ₂₀ (OH) ₄ · 8H ₂ O
			Vermiculite	[Mg, Ca] _{x/2} ²⁺ [Mg ₆][Si _{8-x} Al _x]O ₂₀ (OH) ₄ · nH ₂ O
			Paragonite	Na ₂ [Al ₄][Si ₆ Al ₂]O ₂₀ (OH) ₄
		1.0–2.0	Phlogopite	K ₂ [Mg, Fe] ₆ [Si ₆ Al ₂]O ₂₀ (OH, F) ₄

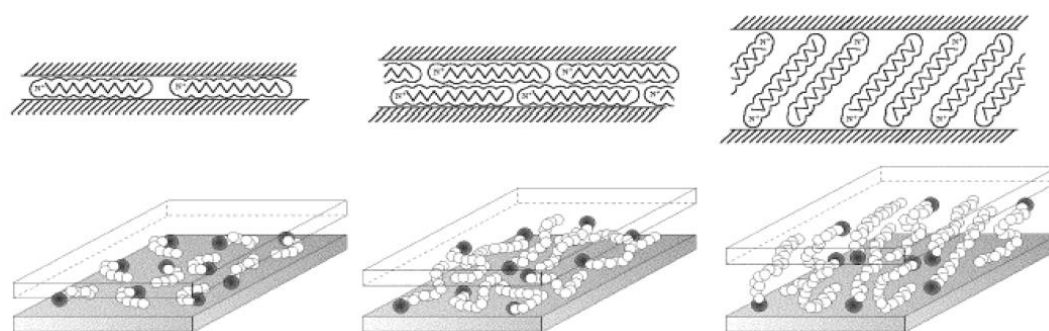
Το μέγεθος που περιγράφει τις φυλλοπυριτικές επιφάνειες ονομάζεται ικανότητα κατιονικής ανταλλαγής (CEC, cation exchange capacity) και αποτελεί ένα μέτρο εκτίμησης του μέσου αρνητικού επιφανειακού φορτίου. Η ικανότητα κατιονικής ανταλλαγής λειτουργεί ως καθοριστικός παράγοντας για τη συγκέντρωση του τροποποιητή [67]. Στους πίνακες 1.2 και 1.3 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των βασικών στρωματοποιημένων πυριτικών εμπορικών αργίλων.

Πίνακας 1.3: Δομικά χαρακτηριστικά των 2:1 φυλλοπυριτικών αλάτων [67].

Phyllosilicates	Octahedra occupancy	Interlayer cations	CEC (meq/100 g)	Aspect ratio
Smectites				
Hectorite	Mg (3/3)	Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	120	200–300
Montmorillonite	Al (2/3)	Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	110	100–150
Saponite	Mg (3/3)	Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	86.6	50–60

Ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον θέμα, που μελετήθηκε αρκετά και συνεχίζει να αποτελεί αντικείμενο έρευνας, αφορά στη διαμόρφωση των υδρόφιλων αλυσίδων της οργανικής μήτρας εντός των διαστρωματικών περιοχών. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες είναι μόρια που χαρακτηρίζονται από πολικά (υδρόφιλα) αλλά και μη πολικά (υδρόφοβα) τμήματα. Οι ουσίες αυτές που συμβάλλουν στην τροποποίηση των διαστρωματικών περιοχών των φυλλοπυριτικών, περιλαμβάνουν κατιόντα του αλκυλοφωσφονίου και αλκυλαμωνίου. Κατά την παρεμβολή των αλυσίδων στη διαστρωματική περιοχή, τα κατιόντα αλκυλαμωνίου διασκορπίζονται στη διαστρωματική επιφάνεια του ορυκτού, σε αντίθεση με την αλειφατική ουρά που παραμένει μακριά από τη διαστρωματική επιφάνεια. Με αυτόν τον τρόπο μειώνονται οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις των στρωμάτων με αποτέλεσμα να γίνεται ευκολότερη η διάχυση των μορίων στη διαστρωματική περιοχή και η αύξηση της απόστασης αυτής.

Κατά τη μελέτη νανοςύνθετων υλικών ενισχυμένων με στρωματοειδή ορυκτά, έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα σχετικά με τον προσανατολισμό και τη διαμόρφωση των αλυσίδων της μήτρας στο χώρο (τα οποία κατά βάση αποτελούν συμπέρασμα των πειραμάτων ακτίνων X). Επομένως οι αλυσίδες μπορεί να αποκτούν παράλληλη ή οριζόντια διαμόρφωση (μονής ή διπλής στρώσης) ή ακόμη και να βρίσκονται σε υγρή φάση, εντός των διαστρωματικών περιοχών των φυλλοπυριτικών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.25.



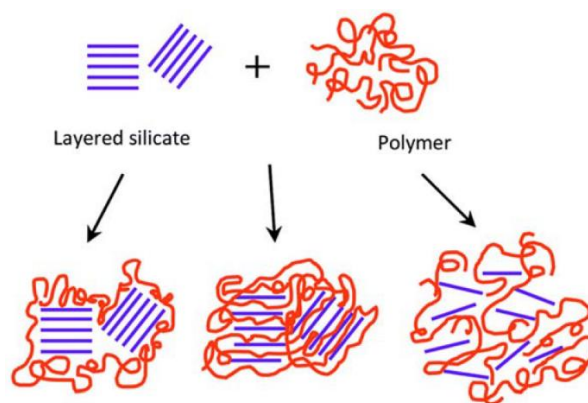
Σχήμα 1.25: Πιθανά μοντέλα περιγραφής των διαμορφώσεων των επιφανειοδραστικών αλυσίδων εντός των διαστρωματικών περιοχών [65,67].

1.6.2 Νανοςύνθετα πολυμερικά υλικά με φυλλοειδείς πηλούς

Τα νανοςύνθετα πολυμερικής μήτρας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με τον αριθμό των διαστάσεων των πρόσθετων νανοσωματιδίων που βρίσκονται στη νανοκλίμακα. Όταν και οι τρεις διαστάσεις των πρόσθετων ανήκουν στη νανοκλίμακα, τότε πρόκειται για σφαιρικά νανοσωματίδια. Στην περίπτωση που οι δύο από τις τρεις διαστάσεις των νανοπρόσθετων ανήκουν στη νανοκλίμακα, τότε αναφερόμαστε σε νανοςωλήνες ή νανοϊνες και τέλος, όταν μόνο η μία διάσταση των ενισχυτικών μέσων ανήκει στη νανοκλίμακα, τότε αναφερόμαστε σε στρωματοειδή νανοσωματίδια που χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένο πάχος. Στην τελευταία κατηγορία ανήκουν τα νανοςύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με ενίσχυση από πολυστρωματικούς πυριτιούχους πηλούς. Τα νανοςύνθετα αυτά προκύπτουν από την παρεμβολή των πολυμερικών αλυσίδων μεταξύ των φύλλων του ορυκτού και αποτελούν αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας [60].

Από θερμοδυναμικής άποψης, η παρεμβολή των αλυσίδων του πολυμερούς εντός της διαστρωματικής περιοχής, εξαρτάται από δύο παράγοντες. Ο πρώτος παράγοντας αφορά στη «διατήρηση» της εντροπίας του συστήματος. Η περιορισμένη διαμόρφωση που λαμβάνουν τα μακρομόρια του πολυμερούς εντός της διαστρωματικής περιοχής, μειώνουν την εντροπία του συστήματος, η οποία όμως αντισταθμίζεται από την αύξηση της εντροπίας λόγω της αύξησης της διαστρωματικής απόστασης των οργανικών τμημάτων [67]. Ο δεύτερος παράγοντας αφορά στη «μεταβολή» της ενθαλπίας του συστήματος. Η ενθαλπία του συστήματος μειώνεται καθώς μετά την ανάμειξη του πολυμερούς με το φυλλοειδή πηλό, μειώνεται η επιφανειακή ενέργεια των φύλλων. Επιπλέον, η ενθαλπία μειώνεται λόγω της μείωσης της ενέργειας του συστήματος χάρη στην παρουσία αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πολυμερούς και των στρωμάτων. Μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων και των στρωμάτων δημιουργούνται δευτερεύοντες δεσμοί (μεταξύ αυτών και δεσμοί υδρογόνου) που μειώνουν την ενέργεια του συστήματος και κατ' επέκταση ελαττώνουν και την ενθαλπία του και την ελεύθερη ενέργεια *Gibbs*.

Η δομή που χαρακτηρίζει τα νανοςύνθετα υλικά που απαρτίζονται από μια πολυμερική μήτρα και τα πρόσθετα σωματίδια που δίνονται ως στρωματοποιημένοι πηλοί, εξαρτάται από το είδος του πολυμερικής μήτρας, τις διαστάσεις των στρωματοποιημένων πηλών αλλά και τις επιφανειοδραστικές αλυσίδες που παίρνουν μέρος στις αλληλεπιδράσεις. Έτσι λοιπόν προκύπτουν οι πιθανές δομές των νανοςύνθετων που φαίνονται στο Σχήμα 1.26 [67].



Εικόνα 1.26: Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών δομών πολυμερούς/πυριτικού. Στο σχήμα όπου (α) η φασικά διαχωρισμένη, (β) η παρεμβalόμενη και (γ) η διαχωρισμένη δομή [67].

Με την ανάμειξη του πολυμερούς με τους στρωματοποιημένους πηλούς, τα τελικά υβρίδια είναι δυνατόν να σχηματίσουν τις ανάλογες φάσεις, όπως περιγράφεται στο παραπάνω Σχήμα. Η φασικά διαχωρισμένη δομή (phase separated) περιγράφεται από τη μη αναμειξιμότητα δύο ασύμβατων υλικών. Επίσης οι ιδιότητες που χαρακτηρίζουν το νανοσύνθετο, δεν παρουσιάζουν βελτίωση από εκείνες των επιμέρους συστατικών τους πριν την ανάμειξη. Στην παρεμβalόμενη δομή (intercalated), οι αλυσίδες του πολυμερούς παρεμβalούνται στη διαστρωματική περιοχή ανάμεσα στις στρώσεις του ορυκτού. Για να μπορέσει να πραγματοποιηθεί η παρεμβολή των αλυσίδων είναι απαραίτητο τα φύλλα να αποκολληθούν και η διαστρωματική περιοχή να διευρυνθεί. Παρόλα αυτά η δομή αυτή χαρακτηρίζεται από κάποια κρυσταλλογραφική συμμετρία που βασίζεται στην αλληλουχία του πάχους των διαστρωματικών περιοχών μετά την παρεμβολή των πολυμερικών αλυσίδων. Έτσι προκύπτει μια οργανωμένη πολυστρωματική δομή ως αποτέλεσμα της εναλλαγής των στρωματιδίων και του πολυμερούς. Τέλος, η διαχωρισμένη ή αλλιώς αποφλοιωμένη δομή (exfoliated), περιγράφεται από την έλλειψη της πολυστρωματικής δομής του ορυκτού και την πλήρη διασπορά των στρωμάτων εντός της πολυμερικής μήτρας. Η άτακτη διασπορά των στρωμάτων εντός της μήτρας είναι αποτέλεσμα της παρεμβολής μεγάλης ποσότητας των πολυμερικών αλυσίδων στις διαστρωματικές περιοχές [61,65].

1.7 Πειραματικά αποτελέσματα προηγούμενων εργασιών πάνω στα νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά με φυλλοειδείς πηλούς

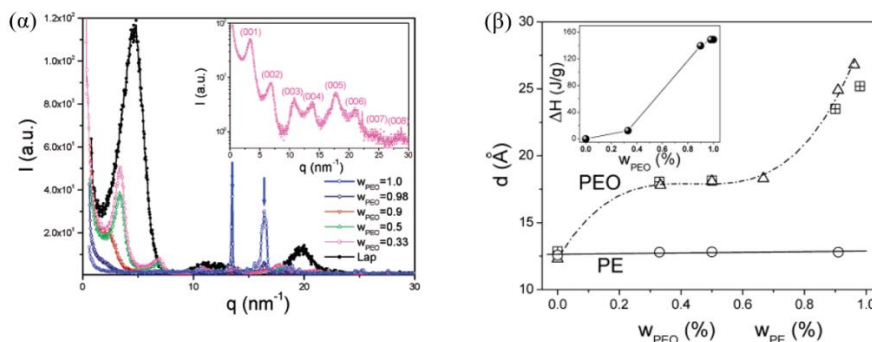
Νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με φυλλοειδείς πηλούς έχουν μελετηθεί ευρέως στο παρελθόν αλλά συνεχίζουν ακόμη να αποτελούν κέντρο του ερευνητικού ενδιαφέροντος.

Η πρώτη μελέτη τέτοιων υλικών έγινε από την *Toyota Motor Company* η οποία εισήγαγε με επιτυχία ένα κάλυμμα ιμάντα χρονισμού αυτοκινήτου κατασκευασμένο από Nylon ενισχυμένο με

φυλλοειδή πυριτικά στρώματα Μοντμοριλλονίτη. Οι μελέτες των νανοσύνθετων έδειξαν ότι τα υβρίδια χαρακτηρίζονται από σχεδόν διπλασιασμό του μέτρου εφελκυσμού και της αντοχής για νανοσύνθετα υλικά που περιέχουν μόλις 2 wt% κατ' όγκο από το ανόργανο ενισχυτικό. Επιπλέον, η θερμοκρασία παραμόρφωσης θερμότητας των νανοσύνθετων αυξήθηκε έως και 100 °C επεκτείνοντας τη χρήση του σύνθετου υλικού σε περιβάλλοντα υψηλότερης θερμοκρασίας, όπως εξαρτήματα αυτοκινήτων κάτω από το καπό εσωτερικούς χώρους αεροπλάνων, δεξαμενές καυσίμων, εξαρτήματα σε ηλεκτρικά ή ηλεκτρονικά μέρη, φρένα και ελαστικά [67].

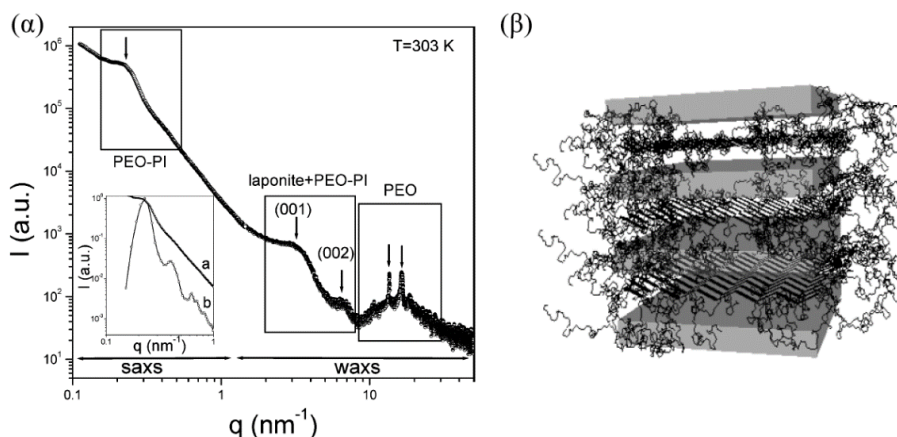
Δομικός Χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων φυλλοπυριτικών υβριδίων

Στις δημοσιεύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι στιγμής, έχει μελετηθεί εκτενώς ο δομικός χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων υβριδίων μέσω πειραμάτων ακτίνων-Χ και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Βασική μελέτη στη δομή και τη μορφολογία των νανοσύνθετων υβριδίων πραγματοποιήθηκε από τους *Gournis et al.*, πάνω σε νανοσύνθετα PEO/Λαπονίτη με $M_n^{PEO} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Τα μοτίβα περίθλασης των νανοσύνθετων υλικών PEO/Λαπονίτη φαίνονται στο Σχήμα 1.27(α). Ο καθαρός Λαπονίτης παρουσιάζει έντονες, αν και ευρείες, κορυφές περίθλασης που υποδηλώνουν ακανόνιστη στοίβαξη στρωμάτων με μέση απόσταση 1.25 nm (όπως προέκυψε και στην περίπτωση του Εκτορίτη της παρούσας εργασίας). Για το ομοπολυμερές PEO, οι αιχμηρές κορυφές περίθλασης αντικατοπτρίζουν τη μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα με παράμετρο 0.193 nm κατά μήκος του ελικοειδούς άξονα. Στα νανοσύνθετα υλικά, η κύρια ανάκλαση μετατοπίζεται σε διανύσματα χαμηλότερης σκέδασης q , και επιπλέον εμφανίζονται αντανάκλασεις υψηλότερης τάξης, προτείνοντας βελτιωμένη στοίβαξη παρουσία του PEO. Οι αντίστοιχες αποστάσεις d για το σύστημα λαπονίτη/PEO απεικονίζονται στο Σχήμα 1.27(β). Για μια περιοχή ενδιάμεσων συγκεντρώσεων πολυμερούς η απόσταση d αυξάνεται περίπου στα 1.80 nm, υποδηλώνοντας μια διαμόρφωση μιας διπλής στοίβαδας πολυμερούς εντός της διαστρωματικής περιοχής ενώ με περεταίρω αύξηση της σύστασης του πολυμερούς, η διαστρωματική απόσταση αυξάνεται επίσης. Στο Σχήμα 1.27(β) παρουσιάζονται και τα δεδομένα για το PE, τα οποία λαμβάνουν μια σταθερή τιμή, ανεξάρτητα από τη σύσταση του πολυμερούς στο σύστημα. Ο λόγος είναι ότι οι αλυσίδες του PE είναι υδρόφοβες με αποτέλεσμα να μην παρεμβάλλονται εντός της διαστρωματικής απόστασης [68].



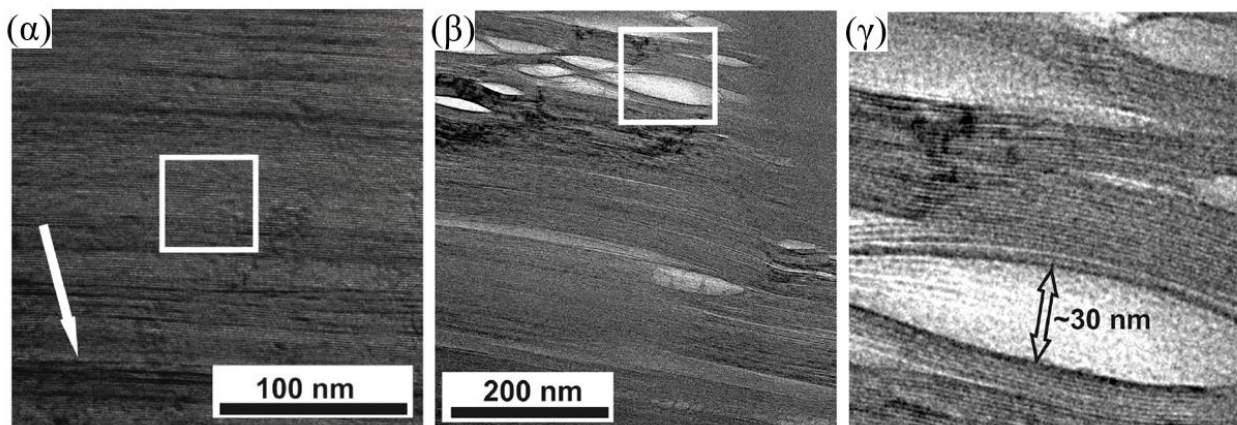
Σχήμα 1.27: (α) Σχεδιαγράμματα XRD για τον καθαρό Λαπονίτη (ένθετο), το ομοπολυμερές PEO και τα νανοςύνθετα υλικά PEO/Λαπονίτη με $M_n^{PEO} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και κλάσματα βάρους PEO 0.33, 0.5, 0.9 και 0.98 σε 303 K. Τα βέλη που αντιστοιχούν στις κορυφές της μοναδιαίας κυψελίδας του PEO. (β) Εξάρτηση της πρωτογενούς ανάκλασης XRD σε νανοςύνθετα PEO/Πηλός ως συνάρτηση του κλάσματος πολυμερούς. Έχουν χρησιμοποιηθεί δύο διαφορετικοί πηλοί: Λαπονίτης (άδεια τρίγωνα) και Μοντμοριλλονίτης νατρίου (άδεια τετράγωνα). Στο ένθετο, παρουσιάζεται το ΔH ως συνάρτηση της σύστασης του πολυμερούς που λαμβάνεται από το DSC [68].

Στο σχήμα 1.28 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων ακτίνων-X ευρείων και μικρών γωνιών, σύμφωνα με τους Gournis *et al.*. Στο σύνθετο διάγραμμα σκέδασης ακτίνων X, το νανοςύνθετο Λαπονίτη/(PEO-PI) 21-5 με $M_n^{PEO} = 21 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_n^{PI} = 5.4 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $w_{PEO} = 0.91$, λαμβάνεται σε $T = 303 \text{ K}$. Στο σχήμα επισημαίνονται διαφορετικά τμήματα της καμπύλης. Όσον αφορά στα πειράματα WAXS παρουσιάζονται δύο τμήματα. Στο πρώτο τμήμα φαίνονται οι αιχμηρές αντανακλάσεις που προέρχονται από τη μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα του PEO, για το σύνολο των αλυσίδων εκτός της διαστρωματικής περιοχής, με παράμετρο μοναδιαίας κυψελίδας $c = 0.193 \text{ nm}$, κατά μήκος του άξονα της έλικας. Στο δεύτερο τμήμα παρουσιάζονται οι ανακλάσεις λόγω του σύνθετου υλικού Λαπονίτη/(PEO-PI). Οι κορυφές (001) και (002) είναι οι κύριες κορυφές ανάκλασης του καθαρού Λαπονίτη. Στα πειράματα SAXS παρουσιάζονται οι ανακλάσεις στο $q^* = 0.22 \text{ nm}^{-1}$, που αντιστοιχεί σε πάχος του κρυστάλλου $d_c = 2.86 \text{ nm}$ του PEO αλλά και το διαχωρισμό των φύλλων. Σχετικά με τα πειράματα SAXS, στο ένθετο, γίνεται σύγκριση της σκέδασης του καθαρού συμπολυμερούς PEO-PI (καμπύλη (β)) με εκείνο του υβριδίου (PEO-PI)/Λαπονίτη (καμπύλη (α)) σε θερμοκρασία $T = 353 \text{ K}$. Τα ευρεία χαρακτηριστικά του σύνθετου υλικού υποδηλώνουν το χαμηλό βαθμό διάταξης του σε σχέση με τους εξαγωνικά συσκευασμένους κυλίνδρους του άμορφου PI εντός της άμορφης μήτρας PEO (ανακλάσεις με σχετικές θέσεις $1: 3^{1/2}: 4^{1/2}: 7^{1/2}$). Η αδυναμία του μπλοκ συμπολυμερούς να σχηματίσει τις ίδιες καλά διατεταγμένες νανοδομές εντός του νανοςύνθετου, αντικατοπτρίζει την παρεμβαλλόμενη δομή των αλυσίδων PEO [68].



Σχήμα 1.28: (α) Διάγραμμα σκέδασης ακτίνων-Χ σε ευρείες και μικρές γωνίες για το καθαρό PEO με $M_n^{PEO} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και τα σύνθετα (PEO-PI), (PEO-PI)/Λαπονίτη με $M_n^{PEO} = 21 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_n^{PI} = 5.4 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, (β) Σχηματική απεικόνιση του νανοςύνθετου (PEO-PI)/Λαπονίτη. Στο σχήμα φαίνονται οι διαχωρισμένες πλάκες μεταξύ των οποίων παρεμβάλλονται οι άμορφες αλυσίδες του PEO με zigzag διαμόρφωση και στο εξωτερικό των πλακών εντοπίζονται οι άμορφες αλυσίδες του PI [68].

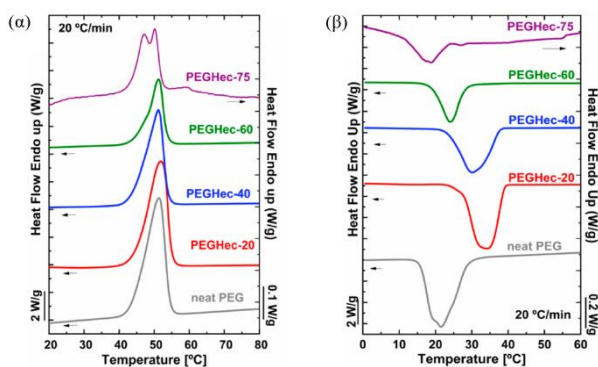
Η συνέχεια της μελέτης των δομικών χαρακτηριστικών των νανοςύνθετων υβριδίων, πραγματοποιήθηκε μέσω πειραμάτων TEM. Σε μία από τις μελέτες και μάλιστα από την πιο πρόσφατη, οι *Habel et al.*, μελέτησαν νανοςύνθετα υλικά αποτελούμενα από Εκτορίτη και PEG με $M_n^{PEG} = 1450 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ [52]. Έδειξαν ότι σε δείγμα PEGHec-75, μέσω πειραμάτων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM), την ύπαρξη εκτεταμένων και διατεταγμένων περιοχών που αποτελούνται από αυστηρή εναλλαγή Εκτορίτη και PEG, σε ένα ευρύ φάσμα $> 200 \text{ nm}$. Το ύψος ενδιάμεσης στιβάδας των 0.81 nm που παρατηρήθηκε από πειράματα XRD και TEM (Σχήμα 1.29(β,γ)) συμφωνεί με τις δημοσιευμένες τιμές για τα νανοςύνθετα πυριτικά με στρώματα PEG [68,69]. Ωστόσο, με προσεκτική παρατήρησή των εικόνων TEM αποκαλύπτονται ορισμένα «ελαττώματα» μεταξύ των εναλλασσόμενων στρωμάτων. Στα σημεία αυτά η αναλογία PEG:Hec που εφαρμόζεται δεν ανταποκρίνεται απόλυτα στην αναλογία του δοσμένου υβριδικού υλικού με αποτέλεσμα ορισμένες περιοχές αποτελούμενες μόνο από Εκτορίτη (σήμανση με λευκό βέλος), να διαχωριστούν παρά τη θερμοδυναμική που ευνοεί την εναλλασσόμενη δομή. Επιπλέον, στις περιπτώσεις δειγμάτων όπου η σύσταση του Εκτορίτη είναι αρκετά μικρή (PEGHec-40) παρατηρούνται περιοχές καθαρού πολυμερούς, με τυπικό ύψος $\sim 35 \text{ nm}$ (Σχήμα 1.29(β)). Το PEG σε αυτές τις περιοχές είναι διαθέσιμο σε πλεόνασμα της στοιχειομετρίας της υβριδικής φάσης με αποτέλεσμα να σχηματίζονται σε τυχαία σημεία του δείγματος, περιοχές όπου το πολυμερές βρίσκεται υπό περιορισμό. Επομένως, τα νανοςύνθετα PEGHec αντιπροσωπεύουν ιδανικά μοντέλα συστημάτων για τη μελέτη της επίδρασης της πυρήνωσης και του περιορισμού στην κρυστάλλωση του PEG [52].



Σχήμα 1.29: (α) Εικόνα TEM του νανοςύνθετου υλικού PEGHec-75 με $M_n^{PEG} = 1450 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Το λευκό βέλος υποδεικνύει τη φασικά διαταραγμένη δομή του Εκτορίτη, (β) Εικόνα TEM του νανοςύνθετου PEGHec-40 με $M_n^{PEG} = 1450 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Στην εικόνα φαίνονται οι καθαρές περιοχές PEG (λευκό πλαίσιο) μεταξύ των διατεταγμένων υβριδικών περιοχών, (γ) Κοντινό πλάνο λευκού πλαισίου στη δεύτερη εικόνα, που δείχνει το μέγεθος των περιοχών του πολυμερούς μεταξύ της μήτρας των υβριδικών περιοχών [52].

Θερμικές ιδιότητες και κινητική της κρυστάλλωσης των νανοςύνθετων φυλλοπυριτικών υβριδίων

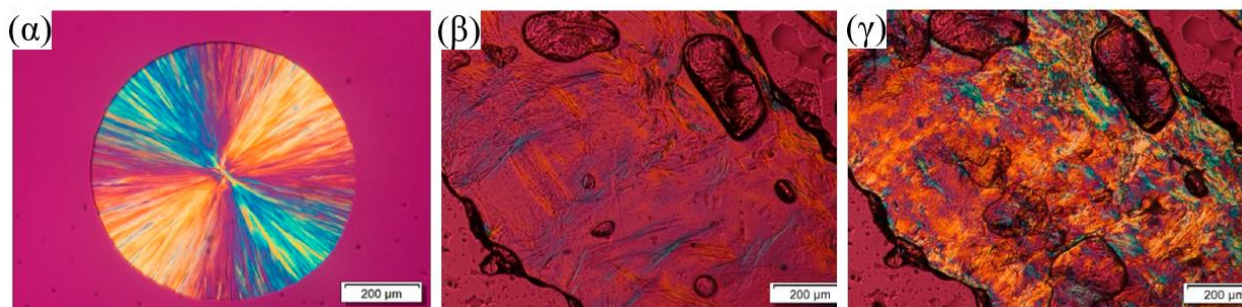
Η μελέτη των θερμικών χαρακτηριστικών των νανοςύνθετων υλικών ήταν βασικό μέρος της ενασχόλησης της επιστημονικής κοινότητας. Στην πιο πρόσφατη μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους *Habel et al.*, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, από τα οποία διαπιστώθηκε ότι η παρεμβολή των πολυμερικών αλυσίδων εντός της διαστρωματικής περιοχής επηρεάζει τη θερμοδυναμική κατάσταση. Όπως μπορεί να φανεί στις σαρώσεις DSC του Σχήματος 1.30, η προσθήκη Εκτορίτη στα συστήματα, αυξάνει τη μέγιστη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Τα αποτελέσματα αυτά όμως, όπως θα συζητήσουμε και αργότερα, έρχονται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας [52].



Σχήμα 1.30: Θερμογραφήματα (α) ψύξης και (β) επακόλουθης θέρμανσης του καθαρού PEG (γκρι γραμμή) και των διαφορετικών νανοςύνθετων (κόκκινο: 20 wt%, μπλε: 40 wt%, πράσινο: 60 wt%, μωβ: 75 wt%) με $M_n^{PEG} = 1450 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ [52].

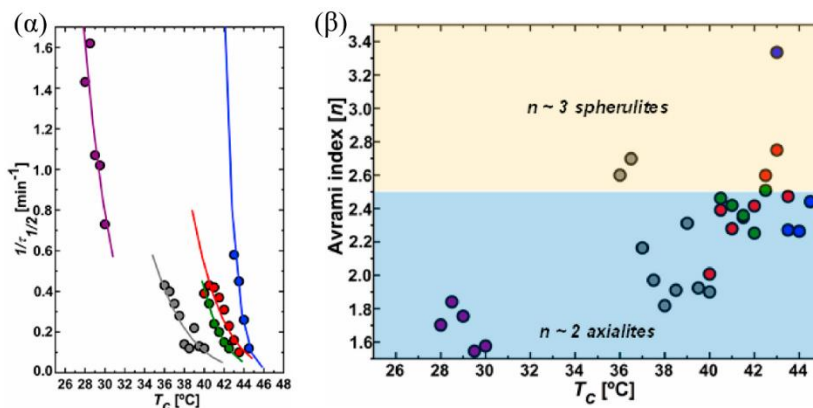
Η κινητική της κρυστάλλωσης των νανοςύνθετων υβριδίων μελετήθηκε μέσω πειραμάτων Πολωτικής Οπτικής Μικροσκοπίας. Τα αποτελέσματα της κρυστάλλωσης των νανοςύνθετων, σύμφωνα με τους *Habel et al.*, παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες. Για το καθαρό PEG, η

ισόθερμη ανάπτυξη των αρνητικών σφαιρόλιθων στους 313 K φαίνεται να αναπτύσσει υπερδομές διαμέτρου περίπου 400 μm . Στην περίπτωση όμως του δείγματος με 20 wt% Εκτορίτη, η παρατήρηση της συνηθισμένης υπερδομής δεν ήταν εφικτή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.31 [52].



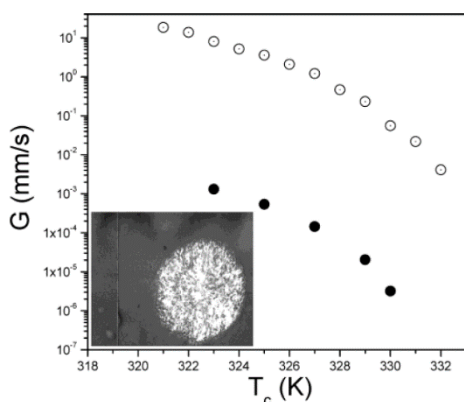
Σχήμα 1.31: Φωτογραφίες POM (α) ενός απλού σφαιρόλιθου, καθαρού PEG με $M_n^{\text{PEG}} = 1450 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ που κρυσταλλώθηκε ισόθερμα στους 40°C, (β) η εξαρτώμενη από το χρόνο κρυστάλλωση του δείγματος PEGHec-20 με $M_n^{\text{PEG}} = 1450 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ που κρυσταλλώθηκε σε χρόνο $t = 0 \text{ s}$, (γ) σε χρόνο $t = 60 \text{ s}$ [52].

Τέλος, οι *Habel et al.*, μελέτησαν τους συνολικούς ρυθμούς κρυστάλλωσης (εκφρασμένους ως $1/\tau_{1/2}$) για το καθαρό PEG και όλα τα σύνθετα PEGHec ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Αποτέλεσμα ήταν η παρατήρηση της αναμενόμενης αύξησης του συνολικού ρυθμού ως συνάρτηση της T_c για τις μικρότερες συστάσεις Εκτορίτη. Τα συνολικά δεδομένα της κινητικής της κρυστάλλωσης μοντελοποιήθηκαν μέσω της εξίσωσης *Avrami*, στο στάδιο της πρωτογενούς κρυστάλλωσης (πριν οι υπερδομές προσκρούσουν μεταξύ τους κατά την ανάπτυξη). Ο δείκτης *Avrami* (n), όπως προτείνεται από τους *Müller et al.* [71,72], μπορεί να θεωρηθεί ως το άθροισμα δύο μερών: $n = n_n + n_{gd}$, όπου το n_n περιγράφει το κλάσμα του δείκτη που σχετίζεται με την πρωτογενή πυρήνωση ($n_n = 0$ στην αθερμική πυρήνωση και $n_n = 1$ στη θερμική πυρήνωση). Το n_{gd} αφορά στη διάσταση ανάπτυξης ($n_{gd} = 1$ για μονοδιάστατους κρυστάλλους, $n_{gd} = 2$ για αξονικούς και $n_{gd} = 3$ για σφαιρουλίτες). Στο Σχήμα 1.32(β) φαίνεται πώς ο δείκτης *Avrami* ποικίλλει ανάλογα με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Σε χαμηλές συστάσεις πληρωτικού, η πυρήνωση οδηγεί στο σχηματισμό σφαιρόλιθων ή αξιαλιτών, για τους οποίους ο δείκτης *Avrami* λαμβάνει τις τιμές 3 – 2 αντίστοιχα. Εντός πειραματικών σφαλμάτων και του γεγονότος ότι η πυρήνωση κανονικά δεν είναι τελείως στιγμιαία, συνήθως λαμβάνονται κλασματικές τιμές του δείκτη *Avrami*. Σε δείγματα σύστασης Εκτορίτη μεταξύ (20 – 60) wt%, οι τιμές *Avrami* είναι περίπου (2.2 – 2.7). Όταν η σύσταση του Εκτορίτη αυξηθεί, ο δείκτης μειώνεται στο (1.6 – 1.8) λόγω της έντονης επίδρασης του περιορισμού. Επιπλέον, καθώς αυξάνεται ο περιορισμός, τα σύνθετα υλικά χρειάζονται υψηλότερους βαθμούς υπέρψυξης για να κρυσταλλωθούν [52].



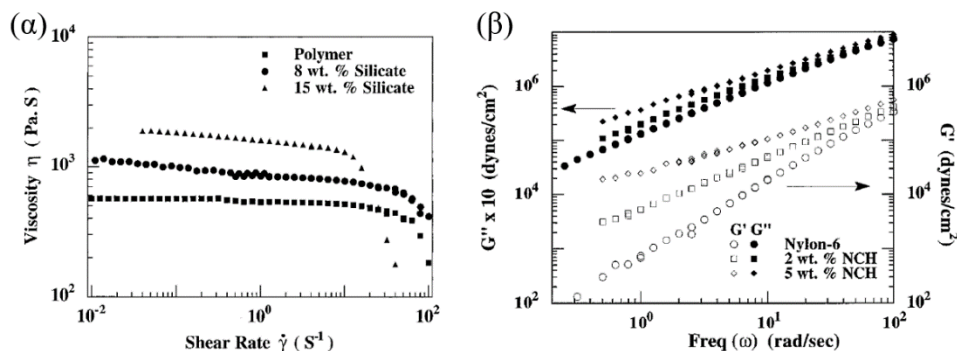
Σχήμα 1.32: (α) Αντίστροφο του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης ($1/\tau_{1/2}$), (β) του δείκτη Avrami (n) ως συνάρτηση της T_c για νανοςύνθετα με $M_n^{PEG} = 1450 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ και σύστασης Εκτορίτη: 20 wt% (κόκκινο), 40 wt% (μπλε), 60 wt% (πράσινο), 75 wt% (μωβ) και καθαρό PEG (γκρι) [52].

Μέσω πειραμάτων Οπτικής Πολωτικής Μικροσκοπίας μελετήθηκε ο γραμμικός ρυθμός ανάπτυξης των σφαιρόλιθων για το καθαρό PEO με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και του νανοςύνθετου (PEO-PI)/Λαπονίτη με $M_n^{PEO} = 21 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_n^{PI} = 5.4 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, σύμφωνα με τους Gournis *et al.*. Στο Σχήμα 1.33 φαίνονται οι ρυθμοί ανάπτυξης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Οι σφαιρόλιθοι των νανοςύνθετων (PEO-PI)/Λαπονίτη έχουν κολοβωμένο σχήμα (ένθετο στο Σχήμα 1.33) και ο ρυθμός ανάπτυξης τους έχει μειωθεί κατά 3 – 4 τάξεις μεγέθους σε σχέση με το καθαρό PEO. Ισχύει ότι οι ρυθμοί ανάπτυξης για το PEO στα συμπολυμερή διπλών συστάδων PEO-PI είναι ήδη πιο αργοί συγκριτικά με το PEO, αλλά η προσθήκη των σωματιδίων αργίλου μειώνει περαιτέρω το ρυθμό ανάπτυξης των σφαιρόλιθων. Η παρατηρούμενη υπερδομή των σφαιρόλιθων στα νανοςύνθετα άργιλου/συμπολυμερούς με χαμηλή σύσταση αργίλου υποδηλώνει κρυστάλλωση εντός της συνεχούς φάσης PEO (το PEO σχηματίζει τη μήτρα στο συμπολυμερές PEO-PI 21-5) και την τρισδιάστατη ανάπτυξη του [68].



Σχήμα 1.33: Ρυθμοί ανάπτυξης των σφαιρόλιθων για το καθαρό PEO με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (άδεια σύμβολα) και τα νανοςύνθετα (PEO-PI)/Λαπονίτη 21-5 με $M_n^{PEO} = 21 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_n^{PI} = 5.4 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $w_{PEO} = 0.91$ (γεμάτα σύμβολα) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, σε ισόθερμες μετρήσεις μετά από τη διαδικασία τήξης στους 353 K. Στο ένθετο φαίνεται ο σφαιρόλιθος του (PEO-PI)/Λαπονίτη [68].

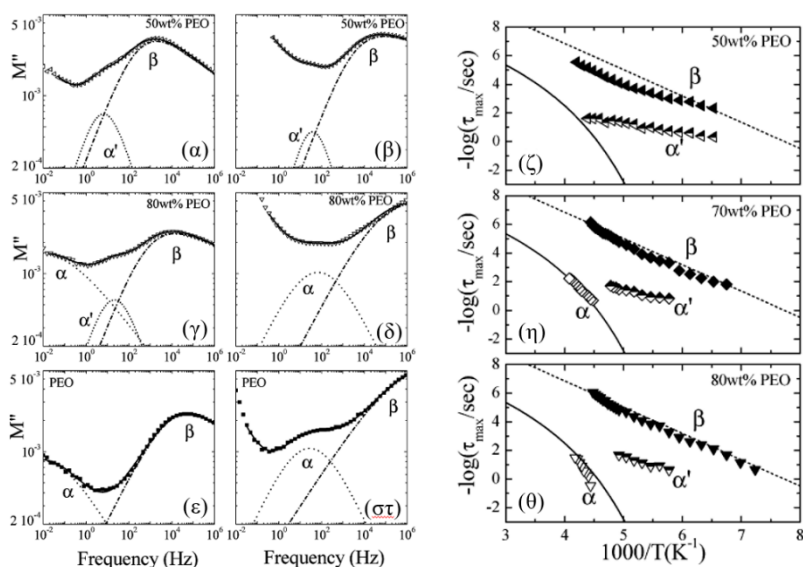
Η δυναμική των νανοσύνθετων φυλλοπυριτικών υβριδίων



Σχήμα 1.34: (α) Ιξώδες ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης για υβρίδια συμπολυμερούς διμεθυλοσιλοξανίου και διφαινυλοσιλοξανίου με διμεθυλοδιταλικό μοντμοριλλονίτη, σε διαφορετικές συστάσεις και $T = 301\text{ K}$, (β) Εξάρτηση του μέτρου διάτμησης και απωλειών για μικρού πλάτους παραμορφώσεις νανοσύνθετων υλικών Nylon-6/Μοντμοριλλονίτη (NCH) στους $T = 508\text{ K}$ [60,67].

Η πρώτη μελέτη σχετική με τα νανοσύνθετα υβρίδια, έγινε από τον καθηγητή *Giannelis et al.*, σε νανοσύνθετα υβρίδια πολυ(διμεθυλοδιφαινυλοσιλοξάνης) με ενίσχυση φυλλοειδούς Μοντμοριλλονίτη. Το πιο ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των συγκεκριμένων υλικών είναι η παρατήρηση ελαστικής συμπεριφοράς, όπως παρουσιάζεται Σχήμα 1.34. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 1.34(α) φαίνεται ότι το ιξώδες αυξάνεται με την αύξηση της σύστασης του πληρωτικού. Επιπλέον μελετήθηκαν νανοσύνθετα με βάση το Nylon-6, σε θερμοκρασία 508 K (Σχήμα 1.24(β)). Τόσο το μέτρο αποθήκευσης G' όσο και απωλειών G'' παρουσιάζουν αύξηση (σε σχέση με αυτό του καθαρού πολυμερούς) της τιμής τους, με την αύξηση της σύστασης του υλικού ενίσχυσης, για όλες τις συχνότητες.

Τέλος, η μελέτη της δυναμικής των πολυμερών επιτυγχάνεται μέσω πειραμάτων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Σχετική έρευνα με τη διηλεκτρική χαλάρωση πραγματοποιήθηκε από τους *Elmahdy et al.* Πιο αναλυτικά, κατά τη συγκεκριμένη έρευνα έγινε διερεύνηση της τμηματικής δυναμικής του καθαρού PEO και του περιορισμένου σε νανοσύνθετα PEO/MMT. Στο Σχήμα 1.35 παρουσιάζονται οι αντιπροσωπευτικές γραφικές παραστάσεις του φανταστικού μέρους του συντελεστή $M''(\omega)$, ως συνάρτηση της συχνότητας για καθαρό PEO και δύο διαφορετικά νανοϋβρίδια PEO/MMT σε ένα ζεύγος θερμοκρασιών. Σε αυτές τις θερμοκρασίες, μια τοπική διαδικασία $-\beta$ και μια τμηματική διαδικασία $-\alpha$, είναι εμφανείς στο ηλεκτρικό μέτρο απωλειών, M'' , του καθαρού PEO (Σχήμα 1.35(ε,στ)). Ωστόσο, εμφανίζεται και μια διεργασία $-\alpha'$ των νανοσύνθετων για ενδιάμεσες συχνότητες (Σχήμα 1.35(α-γ)), η οποία είναι παρούσα σε όλα τα σύνθετα φάσματα (μαζί με τη διαδικασία $-\beta$) ενώ η διαδικασία $-\alpha$ παρατηρείται μόνο στις περιπτώσεις νανοσύνθετων με υψηλή σύσταση πολυμερούς όπου αλυσίδες PEO βρίσκονται εκτός της διαστρωματικής περιοχής (Σχήμα 1.35(γ,δ)).



Σχήμα 1.35: Συντελεστής $M''(\omega)$ για τα σύνθετα υλικά PEO/MMT με σύσταση 50 wt% σε (α) $T = 183\text{ K}$, (β) $T = 223\text{ K}$, 80 wt% σε (γ) $T = 193\text{ K}$, (δ) $T = 233\text{ K}$ και για το καθαρό PEO στο (ε) $T = 193\text{ K}$ και (στ) $T = 233\text{ K}$. Με παύλες παρουσιάζεται η διαδικασία $-\beta$, με τελείες η $-\alpha'$ και διακεκομμένες η $-\alpha$, ενώ οι συμπαγείς γραμμές είναι το άθροισμα των διαδικασιών (μαζί με την αγωγιμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες). Χρόνοι χαλάρωσης κατά Arrhenius για τα νανοςύνθετα PEO/MMT με (ζ) 50 wt%, (η) 70 wt% και (θ) 80 wt% σε PEO. Η διεργασία β – (γεμισμένα σύμβολα), η διαδικασία $-\alpha'$ (μισογεμάτα σύμβολα) και η διαδικασία $-\alpha$ (άδεια σύμβολα) στα σύνθετα παρουσιάζονται μαζί με τη διαδικασία $-\alpha$ (συμπαγής γραμμή) και τη διαδικασία $-\beta$ (διακεκομμένη γραμμή) για το PEO. Οι γραμμές σφαλμάτων είναι συγκρίσιμες με το μέγεθος των συμβόλων [73,74].

Οι χρόνοι χαλάρωσης των νανοςύνθετων PEO/MMT φαίνονται στο Σχήμα 1.35(ζ,η,θ). Η συμπαγής γραμμή αντιστοιχεί στη διαδικασία $-\alpha$ και η διακεκομμένη στη διαδικασία $-\alpha'$ για το καθαρό PEO. Οι χρόνοι χαλάρωσης της διαδικασίας $-\alpha$ για το PEO υπακούουν στην εξίσωση VFT ($\tau = \tau_0 \exp(B/(T - T_0))$), ενώ οι χρόνοι χαλάρωσης της διαδικασίας $-\beta$ του καθαρού PEO ακολουθούν μια εξάρτηση Arrhenius ($\tau = \tau_0 \exp(E/RT)$). Η διαδικασία $-\alpha$, δεν παρατηρείται καθόλου για υβρίδια με σύσταση PEO 50 wt% καθώς και για όλα τα νανοςύνθετα με χαμηλότερη σύσταση πολυμερούς. Η διαδικασία $-\alpha$ οφείλεται στην τμηματική κίνηση των άμορφων περιοχών των αλυσίδων PEO που εντοπίζονται εκτός της διαστρωματικής περιοχής και κρυσταλλώνονται παρόμοια με το καθαρό PEO. Η διαδικασία $-\alpha'$, με ενδιάμεση δυναμική μεταξύ των διεργασιών $-\alpha$ και $-\beta$, παρουσιάζει εξάρτηση Arrhenius και διηλεκτρική ένταση που αυξάνεται συναρτήσει της σύστασης σε MMT. Η διαδικασία αυτή οφείλεται στον περιορισμό των αλυσίδων εντός των διαστρωματικών περιοχών [73,74].

1.8 Αντικείμενο της παρούσας μελέτης

Παρότι νανοςύνθετα υβριδικά συστήματα είχαν μελετηθεί στο παρελθόν, δεν υπάρχουν μελέτες σε όλο το εύρος των συστάσεων. Ακόμη, ελάχιστες μελέτες έχουν χρησιμοποιήσει φυλλοειδή ανόργανα υλικά με μεγάλη ανισοτροπία διαστάσεων. Στη συγκεκριμένη εργασία μελετάται η επίδραση του περιορισμού στην κρυστάλλωση του πολυμερούς και στις ρεολογικές ιδιότητες, σε νανοςύνθετα υλικά πολυ(αιθυλενοξειδίου)/πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών. Πιο

συγκεκριμένα, τα νανοσύνθετα υλικά αποτελούνται από πολυμερική μήτρα πολυ(αιθυλενογλυκόλης) (PEG) ενισχυμένη με φυλλοειδή Εκτορίτη νατρίου $[\text{Na}_{0.5}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5}]^{\text{oct}}[\text{Si}_4]^{\text{tet}}\text{O}_{10}\text{F}_2$ (Hec) [52]. Το υλικό διαθέτει ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) $1.27 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ και σταθερότητα θερμοκρασίας έως 800°C . Επιπλέον, ο Εκτορίτης χαρακτηρίζεται από υψηλές πλευρικές διαστάσεις ($20 \mu\text{m}$) ενώ η τρίτη διάσταση είναι της τάξης του 1 nm , με αποτέλεσμα να εμφανίζει τεράστια ανισοτροπία διαστάσεων ($\sim 20,000$). Το τελευταίο το καθιστά κατάλληλο ως πληρωτικό για νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά όπως απαιτείται π.χ. στις συσκευασίες τροφίμων. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν από τον Καθηγητή *J. Brey* και το συνεργάτη του, *M. Röhrl*, στο Bavarian Polymer Institute and Department of Chemistry, University of Bayreuth. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δύο PEG διαφορετικών μοριακών μαζών με $M_n^{\text{PEG}} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_n^{\text{PEG}} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και σε κάθε περίπτωση παρασκευάστηκαν δείγματα με διαφορετική σύσταση Εκτορίτη, από 2%, 5%, 10%, ... 100%. Το PEG κρυσταλλώνεται σε δύο κρυσταλλικές δομές, την ευθύγραμμη (*trans-planar*) και την ελικοειδή (*helical*). Η βασική διαμόρφωση κρυστάλλωσης είναι η ελικοειδής η οποία χαρακτηρίζεται από την έλικα 7_2 . Τέσσερις 7_2 ελικοειδείς αλυσίδες συνιστούν τη μοναδιαία κυψελίδα της οποίας η συμμετρία είναι μονοκλινής [46]. Στην παρούσα εργασία, τα διαφορετικά δείγματα επισημαίνονται ως PEGHec-X, όπου το X περιγράφει τη σύσταση του πληρωτικού κατά βάρος. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο ανάμιξης από τήγμα. Μετά την ανάμιξη των συστατικών, το υλικό χυτεύτηκε σε καλούπια PP ώστε να είναι εύκολη η αποκόλληση των δειγμάτων μετά την εξισορρόπησή τους σε υψηλότερες σχετικές υγρασίες (περίπου 50% RH) για μία εβδομάδα. Το τελευταίο ισχύει τουλάχιστον για τα δείγματα μεγαλύτερης σύστασης σε Εκτορίτη. Ωστόσο, ήταν δύσκολη η παρασκευή ομοιόμορφα κατανεμημένων υμενίων στις περιπτώσεις των δειγμάτων χαμηλότερης σύστασης σε Εκτορίτη και ειδικά στην περίπτωση χαμηλής μοριακής μάζας του PEG.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της κρυστάλλωσης του PEG συναρτήσει της σύστασης σε Εκτορίτη, ο οποίος διαφέρει από τα κοινά φυλλόμορφα υλικά στο ότι διαθέτει τη μέγιστη ανισοτροπία διαστάσεων ($20 \mu\text{m} - 1 \text{ nm}$). Η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε όλο το εύρος των συστάσεων Εκτορίτη με ένα συνδυασμό τεχνικών που επιτρέπουν την πρόρρηση των δομικών, θερμικών και ρεολογικών ιδιοτήτων των υβριδικών συστημάτων. Γι' αυτό το σκοπό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα: (i) σκέδασης/περίθλασης ακτίνων-X ευρείας και μικρής γωνίας, ώστε να προσδιοριστεί η δομή και η μορφολογία των νανοσύνθετων, (ii) διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, ώστε να μελετηθούν οι θερμικές ιδιότητες, (iii) πολωτικής οπτικής μικροσκοπίας, ώστε να προσδιοριστεί η κινητική της κρυστάλλωσης και (iv) ρεολογίας, ώστε να διερευνηθούν οι μηχανικές ιδιότητες των συστημάτων. Από τα παραπάνω προέκυψε -για πρώτη φορά- ένα ολοκληρωμένο

διάγραμμα ισορροπίας φάσεων, και στη συνέχεια αναγνωρίστηκαν οι διαφορετικές περιοχές κρυστάλλωσης (ομοιογενή-ετερογενή). Ιδιαίτερα ο μηχανισμός της ομοιογενούς πυρήνωσης μελετήθηκε για πρώτη φορά σε υβριδικά νανοσύνθετα. Τα νανοσύνθετα υλικά πολυστρωματικού Εκτορίτη παρουσιάζουν αύξηση των μηχανικών μέτρων και του ιξώδους κατά 3 τάξεις μεγέθους, κάτι που επίσης δεν έχει παρατηρηθεί στο παρελθόν. Αυτές οι ιδιαίτερες ιδιότητες οφείλονται στο μεγαλύτερο βαθμό τους, στην ανισοτροπία της διάχυσης των φύλλων του Εκτορίτη εντός του δείγματος, που οδηγούν στο φαινόμενο της διασύνδεσης των φύλλων (percolation).

1.9 Αναφορές:

- [1] Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D. A Review on Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Progress in Polymer Science* **2008** 33, 1119-1198.
- [2] Giannelis, E. P. Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Adv. Mater.* **1996**, 8, No. 1.
- [3] Giannelis, E. P.; Krishnamoorti, R.; Manias, E. Polymer Silicates Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymer Brushes. *Advances in Polymer Science* **1999** 138, 107-147.
- [4] Krishnamoorti, R.; Vaia, R. A.; Giannelis, E. P. Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Chemistry of Materials* **1996**, 8, 1728-1734.
- [5] Zampori, L.; Stampino, P. G.; Cristiani, C.; Cazzola, P.; Dotelli, G. Intercalation of Poly(ethylene-oxides) in Montmorillonite: Tailor-Made Nanocontainers for Drug Delivery Systems. *Applied Clay Science* **2010** 50, 266-270.
- [6] Gedde, U. W. Polymer physics. *Chapman & Hall*. London UK, **1996**.
- [7] Sperling, L. H. Introduction to physical polymer science. *John Wiley & Sons*. 4th Edition, **2006**.
- [8] Billmeyer, F. W. Textbook of polymer science. *John Wiley & Sons*, **1984**.
- [9] Forrest, S. R. The Path to Ubiquitous and Low-Cost Organic Electronic Appliances on Plastic. *Nature*, 428 (**2004**) 911-918.
- [10] Kulshrestha, A. S.; Mahapatro, A. Polymer for Biomedical Applications. *ACS Symposium Series*. Chapter 1. (**2008**) 1-7.
- [11] Wardand, M. A.; Georgiou, T. K. Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications. *Polymer* 3 (**2011**) 1215-1242.
- [12] Παναγιώτου, Κ. Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών. *Εκδόσεις Πήγασος*. Θεσσαλονίκη. **1996**.
- [13] Rudin, A. The Elements of Polymer Science and Engineering. *Academic Press*. 3rd Edition. **1999**.
- [14] Mandelkern, L. Crystallization of Polymers: Equilibrium Concepts. *Cambridge University Press*. Vol 1. **2002**. 2nd Edition.
- [15] Haward, R. N. The Physics of glassy polymers. Springer Science & Business Media, **2012**.
- [16] Angell, C.; Ngai, K.; McKenna, G.; McMillan, P.; Martin, S. *Journal of Applied Physics* **2000**, 88, 3113-3157.
- [17] Rubinstein, M.; Colby, R. H. Polymer Physics. United Kingdom: *Oxford University Press* **2011**.
- [18] Callister, W. D.; Rethwisch, D. G. Materials Science and Engineering: An Introduction. *John Wiley and Sons Inc.* **2010**. 9th Edition, p 128.
- [19] Flory, P.J. Principles of Polymer Chemistry. *Cornell University Press*. **1953**. p 400.
- [20] Rastogi, S.; Spoelstra, A. B.; Goossens, I. G. P.; Lemstra P. J. Chain Mobility in Polymer Systems: on the Borderline between Solid and Melt. 1. Lamellar Doubling during Annealing of Polyethylene *Macromolecules* **1997**, 30, 7880-7889.
- [21] Rubinstein, M.; Colby, R. H. Polymer Physics. *Oxford University Press*, **2003**.

- [22] Strobl, G. The Physics of Polymers. *Springer* 2007 3rd Edition.
- [23] Michell, R. M.; Mueller, A. J. Confined crystallization of polymeric materials. *Prog. Polym. Sci.* 54 (2016) 183–213.
- [24] Αχίλιας, Δ. Μεταπτώσεις Πολυμερών. Τμήμα Χημείας Α.Π.Θ. *Εκδόσεις Κάλλιπος*. 2015.
- [25] Janeschitz-Kriegl, H. Crystallization Modalities in Polymer Melt Processing-Fundamental Aspects of Structure Formation. Wien. New York. 2010.
- [26] Gonzalez-Vinas, W.; Mancini H. L. Science of Materials-An Introduction. Department of Physics and Applied Mathematics, University of Navarre, 2017.
- [27] Keller, A.; O'Connor, A. *Faraday Soc Disc* 1958, 25, 114.
- [28] Janeschitz-Kriegl, H Crystallization Modalities in Polymer Melt Processing-Fundamental Aspects of Structure Formation. *Springer* 2010.
- [29] Mullin, J. W. Crystallization. *Butterworth-Heinemann*. 4th Edition. 2001.
- [30] Glicksman, M. E. Principles of Solidification-An Introduction to Modern Casting and Crystal Growth concepts. *Springer* 2011.
- [31] Thompson, C. V.; Spaepen, F. *Acta Metall* 1979, 27, 1855.
- [32] Kurz, W.; Fisher, D. J. Fundamentals of Solidification. Fourth Rev *Trans Tech Publications* 1998.
- [33] Hoffmann, J. D.; Davis, G. T.; Lauritzen, J. I. Christ. NonCrystalline Solids 7 1976.
- [34] Qiu, Z.; Zhu, S.; Yang, W. Crystallization Kinetics and Morphology Studies of Biodegradable Poly(butylene succinate-co-butylene adipate)/Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2009, Vol.9, 4961–4969.
- [35] Ranasinghe, K. S.; Ray, C. S.; Day, D. A generalized method for determining the crystal nucleation and growth rates in glasses. *Journal of Materials Science* 2002, 37, 547– 555.
- [36] Palys, L. H.; Phillips, P. J. J. *Polym. Sci. Polym. Phys.* 1980, Ed. 18, 829.
- [37] Hoffman, J. D.; Davis, G. T.; Laritzen, J. I. *Cryst, Noncrystalline Solids* 1976, 7.
- [38] Zardalidis, G.; Mars, J.; Allgaier, J.; Mezger, M.; Richterc, D.; Floudas, F. Influence of chain topology on polymer crystallization: poly(ethylene oxide) (PEO) rings vs. linear chains. *Soft Matter* 2016, 12, 8124.
- [39] Suzuki, Y.; Duran, H.; Steinhart, M.; Butt, H. J.; Floudas, G. Homogeneous crystallization and local dynamics of poly(ethylene oxide) (PEO) confined to nanoporous alumina. *Soft Matter*, 2013, 9, 2621.
- [40] Lauritzen, J.; Hoffman, J. *Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A. Phys. Chem.* 1960, 64,73.
- [41] Kovacs, A. J.; Straupe, C.; Gonthier, A. Isothermal Growth, Thickening, and Melting of Poly(ethylene oxide) Single Crystals in the Bulk. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* 1977, 59, 31–54.
- [42] Strobl, G. *Rev. Mod. Phys.* 2009 81, 1287.
- [43] Strobl, G. *Prog. Polym. Sci.*, 2006 31, 398.
- [44] Tang, X.; Chen, W.; Li, L. *Macromolecules* 2019 52 (10), 3575-3591.
- [45] Boyd, R. H. Relaxation processes in crystalline polymers: molecular Interpretation-a review *Polymer*. 26, 1985, 1123–1133.
- [46] Takahashi, Y.; Sumita, I.; Tadokoro, H. J. *Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1973, 11, 2113–2122.
- [47] Tadokoro, H.; Chatani, Y.; Yoshihara, T.; Tahara, S.; Murahashi, S. Structural studies on polyethers, $[-CH_2 - O -]_n$ molecular structure of polyethylene oxide. *Die Makromol. Chem.* 1964, 73, 109–127.
- [48] Schulz, M.; Schäferl, M.; Saalwächter, K.; Thurn-Albrecht, K. Competition between crystal growth and intracrystalline chain diffusion determines the lamellar thickness in semicrystalline polymer. *Nature Communications* 2022, 13:119.
- [49] Hutanu, D.; Frishberg, M. D.; Guo, L.; Darie, C. C. Recent applications of polyethylene glycols (PEGs) and PEG derivatives. *Mod. Chem. Appl.* 2 (2) (2014) 1–6.
- [50] Bailey, F. E.; Koleske, J.V. Poly(ethylene oxide). Academic Press. *New York*. 1976.
- [51] Bailey, F. E.; Koleske, J.V Alkaline Oxide and their Polymers. *Marcel Dekker Inc.* 1991.

- [52] Habel, C.; Maiz, J.; Olmedo-Martínez, J. L.; Lopez, J. V.; Breu J.; Müller, A. J. Competition between nucleation and confinement in the crystallization of poly(ethylene glycol)/ large aspect ratio hectorite nanocomposites. *Polymer*. Volume 202. **2020**. 122734.
- [53] Bartolotta, A.; Di Marco, G.; Lanza, M.; Carini, A. The Fusion of Ethylene Oxide Polymers. *Il Nuovo Cimento D*. 16, **1994** 825-830.
- [54] Elmahdy, M.M.; Gournis, D.; Ladavos, A.; Spanos, Ch.; Floudas, G. H-Shaped Copolymer of Polyethylene and Poly(ethylene oxide) under Severe Confinement :Phase State and Dynamics. *Langmuir* **2020**, 36, 4261-4271.
- [55] Gua, F.; Bu, H.; Zhang, Z. *Polymer* **2000**, 41 7605–7609.
- [56] Chung, D. D. L. Composite Materials: Science and Applications. London **2010**.
- [57] Khan, I.; Saeed, K. Khan, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry* **2019** 12, 908–931.
- [58] Mongillo, J. F. Nanotechnology 101. *Greenwood Press* **2007**.
- [59] Utracki, L. A.; Sepehrand M.; Boccaleri, E. Synthetic, Layered Nanoparticles for Polymeric Nanocomposites (PNCs). *Polymers for Advanced Technologies* **2007** 18, 1–37.
- [60] Giannelis, E. P. Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Adv. Mater.* **1996**, 8, No. 1.
- [61] Carrado, A. K. Synthetic Organo and Polymer-Clays: Preparation, Characterization and Materials Applications. *Applied Clay Science* **2000** 17, 1-23.
- [62] Klopogge, T. J. Synthesis of Smectices and Porous Pillared Clay Catalysts: A Review. *J. of Porous Materials* **1998** 5, 5-41.
- [63] Velde, B. Origin and Minerology of Clays: Clays and the Environment. *Springer* **1995**.
- [64] Bordes, P.; Pollet, E.; Averous, L. Nano-Biocomposites: Biodegradable Polyester/Nanoclay Systems. *Progress in Polymer Science* **2009** 34 125–155.
- [65] Michael, A.; Dubois, P. Polymer-Layered Silicates Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Material. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2000** 28 1-63.
- [66] Vaia, R. A.; Giannelis, E. P. Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates. *Macromolecules* **1997** 30, 7990-7999.
- [67] Giannelis, E. P.; Krishnamoorti, R.; Manias, E. Polymer Silicates Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymer Bruches. *Advances in Polymer Science* **1999** 138, 107-147.
- [68] Gournis, D.; Floudas, G. “Hairy” Plates: Poly(ethylene oxide)-b-polyisoprene Copolymers in the Presence of Laponite Clay. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1686-1692.
- [69] Wang, Z.; Rolle, K. ; Schilling, T.; Hummel, P.; Philipp, A.; Kopera, B. A.; Lechner, A. M.; Retsch, M.; Breu, J.; Fytas, G. Tunable thermoelastic anisotropy in hybrid Bragg stacks with extreme polymer confinement, *Angew. Chem.* **2020** 132 (3) 1302–1310.
- [70] Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D. «A Review on Polymer Layered Silicate Nanocomposites» *Progress in Polymer Science* **2008** 33, 1119-1198.
- [71] Kalo, H; Müller, M. W.; Ziadeh, M.; Dolejs, D.; Breu, J. Large scale melt synthesis in an open crucible of Na-fluorohectorite with superb charge homogeneity and particle size, *Appl. Clay Sci.* **2010**, 48 (1-2) 39–45.
- [72] Kalo, H.; Müller, M.W.; Kunz, D. A.; Breu, J. How to maximize the aspect ratio of clay nanoplatelets, *Nanoscale* **2012** 4 (18) 5633–5639.
- [73] Chrissopoulou, K.; Afratis, A.; Anastasiadis, S. H.; Elmahdy, M. M.; Floudas, G.; Frick, B. Structure and dynamics in PEO nanocomposites. *Eur. Phys. J. Special Topics*, **2007** 141, 267–271.
- [74] Elmahdy, M. M.; Chrissopoulou, K.; Afratis, A.; Floudas, G.; Anastasiadis, S. H. Effect of Confinement on Polymer Segmental Motion and Ion Mobility in PEO/Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules* **2006**, 39, 5170-5173.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

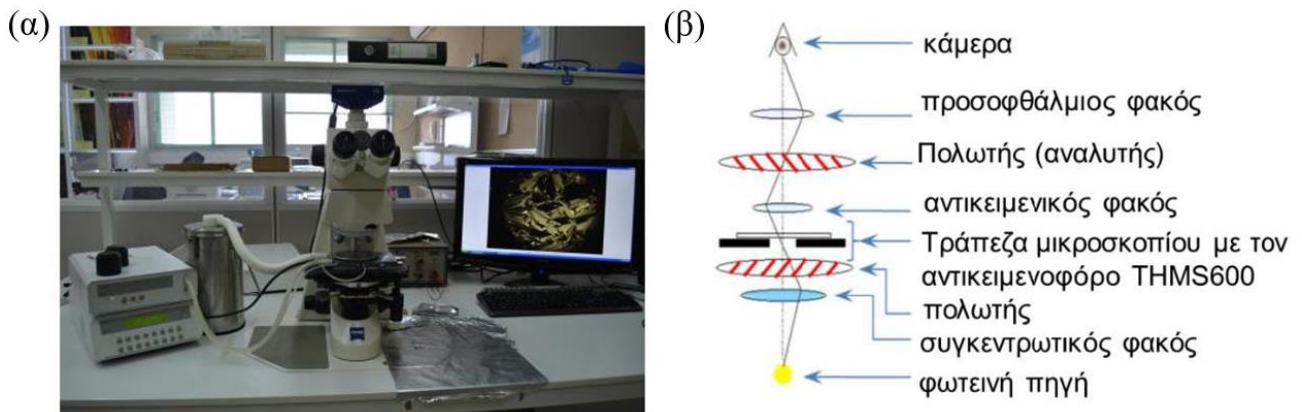
Πειραματικές Τεχνικές και Θεωρητικό Υπόβαθρο

Στην παρούσα εργασία για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες τεχνικές: Πολωτική Οπτική Μικροσκοπία, Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (ΔΘΣ), Περίθλαση ακτίνων-Χ και Ρεολογία. Στη συνέχεια παραθέτονται τα βασικά χαρακτηριστικά αυτών των τεχνικών.

2.1 Πολωτική Οπτική Μικροσκοπία

Η πολωτική οπτική μικροσκοπία εξετάζει τη μακροσκοπική δομή του υλικού μέσω της διπλοθλαστικότητας. Η διπλοθλαστικότητα είναι η οπτική ιδιότητα ενός υλικού με δείκτη διάθλασης που εξαρτάται από την κατεύθυνση πόλωσης και διάδοσης του φωτός. Η διπλοθλαστικότητα συχνά ποσοτικοποιείται ως η μέγιστη διαφορά μεταξύ των διαθλαστικών δεικτών που παρουσιάζονται από το υλικό. Οι κρύσταλλοι με μη κυβικές κρυσταλλικές δομές είναι συχνά διπλοθλαστικοί όπως και τα ημικρυσταλλικά πολυμερή υπό εφελκυσμό [1].

Η διπλοθλαστικότητα είναι υπεύθυνη για το φαινόμενο της διπλής διάθλασης κατά το οποίο μια ακτίνα φωτός, όταν προσπίπτει σε ένα διπλοθλαστικό υλικό, χωρίζεται με πόλωση σε δύο ακτίνες λαμβάνοντας ελαφρώς διαφορετικές διαδρομές. Αυτό το φαινόμενο περιεγράφηκε για πρώτη φορά από τον Δανό επιστήμονα *Rasmus Bartholin* το 1669, ο οποίος παρατήρησε το συγκεκριμένο φαινόμενο στον ασβεστίτη. Ωστόσο, μόλις τον 19^ο αιώνα ο *Augustin-Jean Fresnel* περιέγραψε το φαινόμενο από την άποψη της πόλωσης, κατανοώντας το φως ως ένα κύμα [2].

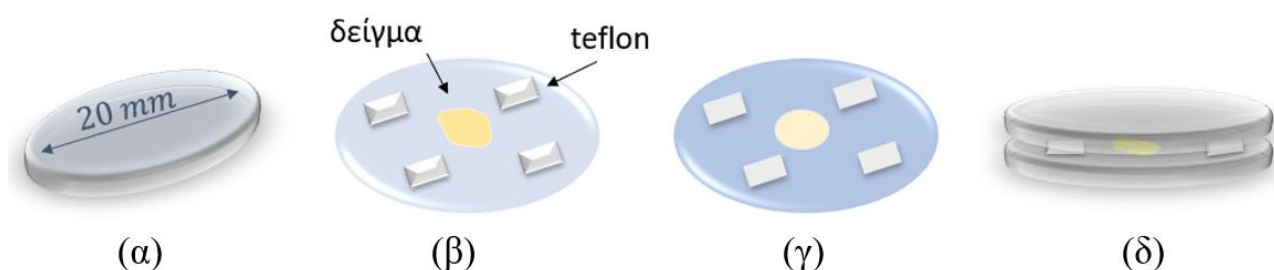


Σχήμα 2.1: (α) Πολωτικό οπτικό μικροσκόπιο του Εργαστηρίου Ε', του Τμήματος Φυσικής, (β) Σχηματική αναπαράσταση θέσεων των φακών και πολωτών.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.1(α), πριν και μετά το δείγμα τοποθετούνται ένας πολωτής και ένας αναλυτής, αντίστοιχα [1]. Όταν εξετάζουμε ένα οπτικά ισότροπο δείγμα (π.χ. ένα άμορφο

πολυμερές), το εξερχόμενο φως είναι γραμμικά πολωμένο στο ίδιο επίπεδο πόλωσης με το προσπίπτον (πολωμένου φωτός) και αυτό έχει σαν συνέπεια την παρεμπόδιση του φωτός να περάσει μέσω του αναλυτή. Όταν όμως το γραμμικά πολωμένο φως από τον πρώτο πολωτή εισέρχεται σε ένα διπλοθλαστικό υλικό, τότε η πόλωση μετατρέπεται σε ελλειπτική και έτσι μέρος της φωτεινής δέσμης διαπερνάει τον αναλυτή. Απουσία οποιουδήποτε δείγματος, δε θα περνούσε φως εξαιτίας της γωνίας των 90° μεταξύ των διανυσμάτων που περιγράφουν το φως μεταξύ του πολωτή και του αναλυτή.

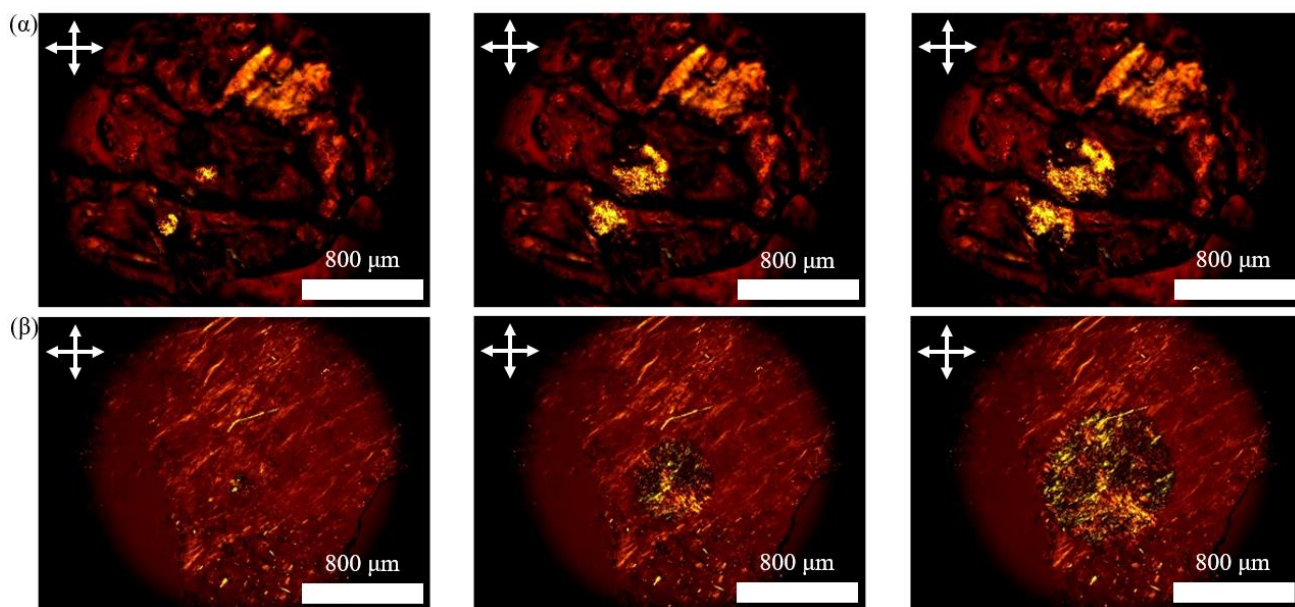
Για τις μετρήσεις στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα πολωτικό οπτικό μικροσκόπιο Zeiss Axioskop 40 του Εργαστηρίου Ε', του Τμήματος Φυσικής σε συνδυασμό με μια συσκευή θέρμανσης Linkam (THMS 600) με δυνατότητα θέρμανσης/ψύξης (μέσω παροχής υγρού αζώτου) στο εύρος θερμοκρασιών από 300 έως 353 K (με ρυθμό 1 και 50 K · min⁻¹). Τα αποτελέσματα προβάλλονται στην οθόνη του ηλεκτρονικού υπολογιστή μέσω ψηφιακής κάμερας με δυνατότητα λήψης γρήγορων στιγμιότυπων (έως 2 ms) και καταγράφονται με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού. Η προετοιμασία του δείγματος έχει ως εξής: Αρχικά τοποθετούμε μια μικρή ποσότητα από το υλικό μας πάνω στο γυαλάκι του μικροσκοπίου (Σχήμα 2.2(α)). Προσθέτουμε 3 – 4 μικρά κομματάκια από teflon που λειτουργούν ως «spacer» μεταξύ των δύο γυαλιών (Σχήμα 2.2(β)). Για τα συγκεκριμένα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν teflon πάχους 25 και 250 μm για τα συστήματα με PEG με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ αντίστοιχα. Το υπό μελέτη δείγμα, πιέζεται ανάμεσα από δύο γυαλάκια, σε μια υψηλή θερμοκρασία (τυχαία θερμοκρασία στην οποία όμως το δείγμα είναι τηγμένο) (Σχήμα 2.2(γ,δ)). Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται ομοιομορφία στο πάχος του δείγματος.



Σχήμα 2.2: Η προετοιμασία του δείγματος: (α) Ένα τυπικό γυαλάκι μικροσκοπίου, (β) Το κάτω γυαλάκι με τέσσερα κομμάτια teflon και στο κέντρο το δείγμα, (γ) Το τελικό δείγμα στο οποίο έχουμε τοποθετήσει και το πάνω γυαλάκι και (δ) το τελικό δείγμα.

Στην οθόνη του υπολογιστή εμφανίζονται οι υπερμοριακές δομές, το είδος της δομής που συνήθως αποκαλύπτεται μέσω της μικροσκοπίας πολωμένου φωτός. Το μέγεθος των υπερμοριακών δομών κυμαίνεται από 0.5 μm ως και μερικά χιλιοστά.

Ο *Andrew Keller* και ο *Erhard Fischer*, ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλον, εισήγαγαν την έννοια του μορφολογικού σχήματος ξεκινώντας από τη lamellar (δομή αναδιπλωμένης αλυσίδας σε κρύσταλλο) ως τη θεμελιώδη μονάδα των φυλλόμορφων στρώσεων που στη συνέχεια οργανώνεται σε υπερδομές (σφαιρόλιθοι). Αυτές οι δομές είναι πολυκρυσταλλικές και αποτελούνται από πολλούς φυλλοειδείς κρυστάλλους και στρώσεις [2]. Οι σφαιρόλιθοι, είναι δομές με σφαιρική οπτική συμμετρία γύρω από ένα μοναδικό κέντρο πυρήνωσης.



Σχήμα 2.3: Εικόνες ΠΟΜ για το: (α) PEGHec-5 με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και teflon πάχους 250 μm σε ισόθερμη στους 327 K. (β) PEGHec-2 με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και teflon πάχους 25 μm σε ισόθερμη στους 306 K.

Τα πειράματα μικροσκοπίας ουσιαστικά δίνουν ως αποτέλεσμα τις εικόνες που φαίνονται στο Σχήμα 2.3. Στη συνέχεια μέσω προγράμματος στον υπολογιστή γίνεται μέτρηση του μήκους της διαμέτρου των σφαιρικών δομών που φαίνονται στις εικόνες. Έπειτα, με ανάλυση του μήκους των διαμέτρων, σε συνάρτηση με το χρόνο, προκύπτουν δεδομένα σχετικά με το ρυθμό ανάπτυξης των πυρήνων και τη διαδικασία της κρυστάλλωσης.

2.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) είναι η πειραματική τεχνική που σχετίζεται με την ανάλυση των θερμικών ιδιοτήτων των υλικών [3]. Η τεχνική αυτή, χρησιμοποιείται για τη μελέτη μεταβάσεων φάσεων σε ένα ευρύ φάσμα υλικών (όπως τα κεραμικά, πολυμερή, υγροκρυσταλλικά υλικά κ.ά.). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη μέτρηση της διαφοράς της ροής θερμότητας μίας ουσίας-δείγμα ως προς μία ουσία αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες χαρακτηρίζονται από ελεγχόμενο ρυθμό θέρμανσης ή

ψύξης [4,5]. Οι μετρήσεις των θερμικών ιδιοτήτων για τα μελετούμενα συστήματα πραγματοποιήθηκαν μέσω του θερμιδόμετρου του Ε' Εργαστηρίου Φυσικής Q2000 (TA Instruments) με δυνατότητα προγραμματισμού κύκλων θερμοκρασίας στην περιοχή (93 – 700) K και με ακρίβεια ± 0.1 K και ευαισθησία 0.2 μW .

Το θερμιδόμετρο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης αποτελείται από ένα σύστημα δύο κυψελίδων που υπόκεινται σε ομοίμορφη θέρμανση ή ψύξη, από διαφορετικά θερμαντικά σώματα με σταθερό ρυθμό, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.4. Στη μία κυψελίδα περιέχεται το υλικό της αναφοράς (άδεια κυψελίδα), ενώ στην άλλη η ουσία-δείγμα. Κατά την παρασκευή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες και καπάκια αλουμινίου τα οποία κλείνουν ερμητικά, καθώς και τα αντίστοιχα απλά, με επίσημη ονομασία Tzero Aluminum Hermetic Pan/Lid και Tzero Aluminum Pan/Lid. Η διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος περιγράφεται ως εξής: Αρχικά ζυγίζουμε τα καπάκια και τις κυψελίδες και προσδιορίζουμε τη μάζα του δείγματος. Κλείνουμε το δείγμα με το καπάκι, συμπιέζοντας το πολύ καλά, ώστε το δείγμα να είναι ερμητικά κλειστό. Επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία για την κυψελίδα της αναφοράς (η άδεια κυψελίδα). Τοποθετούμε στις κατάλληλες θέσεις τις δύο κυψελίδες (στην αριστερή θέση η αναφορά και στη δεξιά το δείγμα). Καθ' όλη την πειραματική διαδικασία, καθαρίζουμε οποιοδήποτε υπόλειμμα δείγματος βρίσκεται στο εξωτερικό μέρος των κυψελίδων με διαλύτη (π.χ. ακετόνη).



Εικόνα 2.4: Η πειραματική διάταξη της Διαφορικής θερμιδομετρίας Σάρωσης.

Για την καλύτερη απόδοση της πειραματικής διάταξης στις υπό μελέτη θερμοκρασίες και στους υπό μελέτη ρυθμούς ψύξης/θέρμανσης, είναι απαραίτητη η διαδικασία της βαθμονόμησης της διάταξης πριν την έναρξη των πειραμάτων. Η διαδικασία αυτή αποτελείται από τρία στάδια: Αρχικά, γίνεται απομάκρυνση της υγρασίας από το κέλυφος μέτρησης και πραγματοποιείται έλεγχος της σωστής ροής των αερίων (ηλίου και αζώτου). Έπειτα, ακολουθεί βαθμονόμηση της γραμμής βάσης για τον καθορισμό των σταθερών χρόνου και των χωρητικότητων τόσο του αισθητήρα του δείγματος όσο και του αισθητήρα αναφοράς, χρησιμοποιώντας ως πρότυπο δείγμα το ζαφείρι. Τέλος πραγματοποιείται βαθμονόμηση της ενθαλπίας και της θερμοκρασίας μεταβάσεων με σκοπό τη διόρθωση της θερμικής αντίστασης με χρήση ως πρότυπου, δείγμα από Ίνδιο. Το Ίνδιο

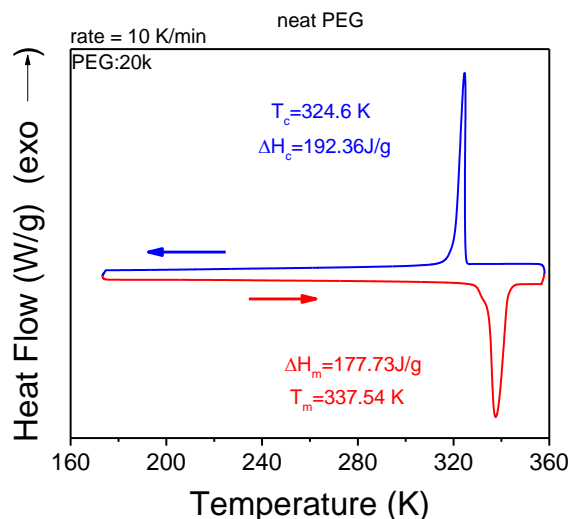
εμφανίζει μία συμμετρική κορυφή για τη μετάβαση 1ης τάξης με γνωστές τιμές της ενθαλπίας μετάβασης ($\Delta H = 28.71 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) και της θερμοκρασίας τήξης ($T_m = 428.8 \text{ K}$), οπότε και χρησιμοποιείται ως πρότυπο βαθμονόμησης. Στη συνέχεια, ως επιπλέον έλεγχος για τη σωστή βαθμονόμηση του μηχανήματος, πραγματοποιείται μία μέτρηση χωρίς κυψελίδες μέσα στο σύστημα. Στο στάδιο αυτό ελέγχεται η μεταβολή της γραμμής βάσης.

Κατά την πειραματική διαδικασία, καταγράφεται η διαφορά στη ροή θερμότητας που προσφέρεται ή απάγεται στο υπό μελέτη δείγμα για την αύξηση ή τη μείωση αντίστοιχα, της θερμοκρασίας του έναντι αυτής που προσφέρεται ή επάγεται στο δείγμα αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όταν το υπό μελέτη δείγμα υπόκειται σε μετατροπή φάσεων, περισσότερη ή λιγότερη θερμότητα προσφέρεται σε αυτό προκειμένου η θερμοκρασία του να διατηρηθεί ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς. Παρατηρώντας τις διαφορές στη ροή θερμότητας ανάμεσα στο δείγμα και την αναφορά, μπορούμε να καταγράψουμε τα ποσά ενέργειας που απορροφώνται ή απελευθερώνονται κατά τη μετατροπή των φάσεων. Στη συνέχεια, καταγράφεται η ροή θερμότητας συναρτήσει του χρόνου (ή της θερμοκρασίας), για εξώθερμα ή ενδόθερμα φυσικοχημικά φαινόμενα. Γνωρίζουμε πως μια διεργασία είναι ενδόθερμη, όταν το δείγμα λαμβάνει θερμότητα από το περιβάλλον, δηλαδή τότε παρέχεται περισσότερη ενέργεια στην κυψελίδα του δείγματος, και εξώθερμη, όταν το δείγμα αποδίδει θερμότητα στο περιβάλλον δηλαδή όταν παρέχεται περισσότερη θερμότητα στην κυψελίδα της αναφοράς. Η ενεργειακή ισορροπία ορίζει ότι η ροή θερμότητας εκφράζεται ως:

$$\frac{dH}{dt} = mc_p \frac{dT}{dt} \quad (2.1)$$

Στην παραπάνω έκφραση η μεταβολή της ενθαλπίας δίνεται ως $\Delta H = \int c_p dt$, m , είναι η μάζα του δείγματος, $c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_p$ και περιγράφει την ειδική θερμότητα και τέλος $\frac{dT}{dt}$ είναι ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας.

Συγκεκριμένα, για το σύστημα PEG-20k, που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.5, παρατηρούμε μία εξώθερμη κορυφή κατά την ψύξη (μπλε γραμμή) που υποδηλώνει την κρυστάλλωση του πολυμερούς. Η κορυφή αυτή δίνει τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, ενώ από το εμβαδόν της κορυφής προκύπτει η μεταβολή της ενθαλπίας, $\Delta H_c = 192.36 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. Κατά τη θέρμανση αντίστοιχα, παρουσιάζεται μία ενδόθερμη κορυφή, ως αποτέλεσμα της απορρόφησης θερμότητας από το περιβάλλον, η οποία οφείλεται στην τήξη του υλικού. Από το εμβαδόν της ενδόθερμης κορυφής λαμβάνουμε τη θερμότητα της τήξης, $\Delta H_m = 197.73 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.



Σχήμα 2.5: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ροής θερμότητας για το PEG με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ κατά τη δεύτερη ψύξη και την ακόλουθη θέρμανση με ρυθμό $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Παρατηρούνται οι εξής θερμικές μεταβολές: θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) και η θερμοκρασία τήξης (T_m).

Στη περίπτωση των άμορφων και ημικρυσταλλικών πολυμερών, στα διαγράμματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, παρατηρείται και η θερμοκρασία υάλου [6].

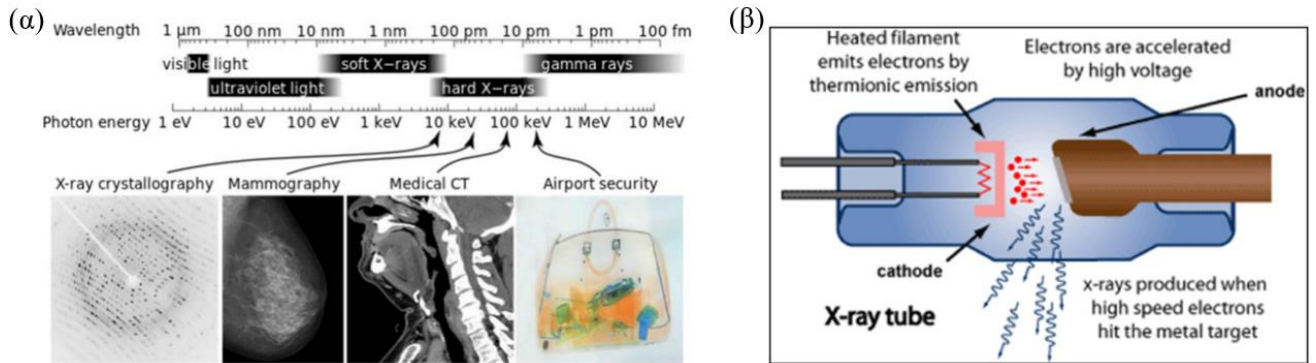
Τα υπό μελέτη νανοσύνθετα υβρίδια, αυτής της εργασίας, που φέρουν διαφορετική μοριακή μάζα, αρχικά ψύχθηκαν με ρυθμό $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ από τους 368 K στους 173 K και στη συνέχεια θερμάνθηκαν έως τους 368 K . Πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι ψύξης και θέρμανσης με ρυθμό $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Ο πρώτος κύκλος πραγματοποιείται για να διαγράψει την ιστορία του δείγματος, στα πειραματικά αποτελέσματα όμως χρησιμοποιήθηκε ο δεύτερος κύκλος ψύξης και θέρμανσης. Επιπλέον, έγινε διόρθωση της γραμμής βάσης (baseline) μέσω του υπολογιστικού προγράμματος OriginPro 8.5 της Origin Lab, έτσι ώστε να προσδιοριστούν με περισσότερη ακρίβεια οι θερμοκρασίες μετάβασης.

2.3 Περίθλαση Ακτίνων-X

Η ανάλυση των νανοσύνθετων δειγμάτων με περιθλασιομετρία ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD) αποτελεί μια κλασική μέθοδο ανάλυσης, που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των υλικών. Η μέθοδος στηρίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων-X γνωστού μήκους κύματος (λ) πάνω στα πλεγματικά επίπεδα των εξεταζόμενων δειγμάτων και στη συνέχεια, στον προσδιορισμό των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος (Σχήμα 2.6).

Οι ακτίνες-X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με πολύ μικρότερα μήκη κύματος (υψηλότερη συχνότητα), από ότι το ορατό μέρος του φάσματος. Το εύρος μήκους κύματος για τις ακτίνες-X είναι από 10^{-8} m μέχρι 10^{-11} m , που αντιστοιχεί σε εύρος συχνότητας από $3 \times 10^{16} \text{ Hz}$

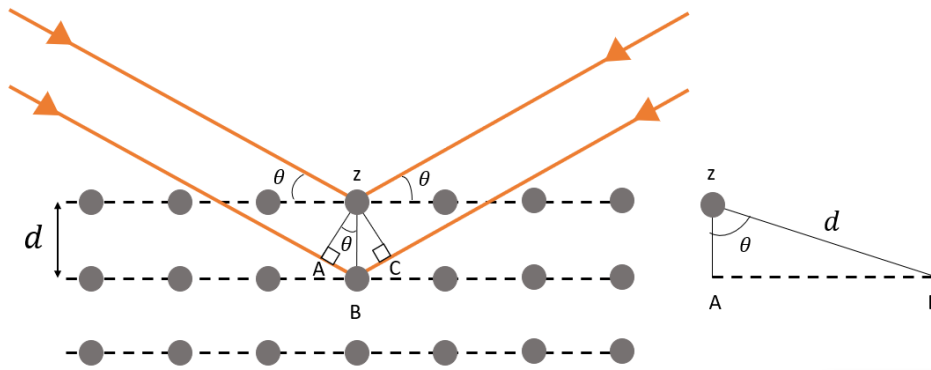
μέχρι $3 \times 10^{16} \text{ Hz}$. Οι ακτίνες- X έχουν μήκος κύματος περίπου $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$, δηλ. συγκρίσιμο με τον ενδοατομικό χώρο (αποστάσεις ανάμεσα στα άτομα ή ιόντα).



Σχήμα 2.6: (α) Μήκη κύματος των ακτίνων X και εφαρμογές τους. (β) Γραφική απεικόνιση πηγής ακτίνων X [8].

Για την παραγωγή ακτίνων- X , απαιτούνται τα εξής: (α) μια πηγή ηλεκτρονίων, (β) ένας τρόπος επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων και (γ) ένα υλικό στόχος, ο οποίος θα παράγει τις ακτίνες- X . Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων- X είναι εντός κενού, ανάμεσα σε μια άνοδο και μια κάθοδο, με ανάπτυξη τάσης ηλεκτρικού ρεύματος (30 – 50)kV. Η κάθοδος (filament cathode) είναι ένα μεταλλικό νήμα (συνήθως βολφραμίου), το οποίο όταν θερμανθεί απελευθερώνει ηλεκτρόνια, τα οποία επιταχύνουν εξαιτίας της διαφοράς τάσης και προσπίπτουν στην άνοδο (μέταλλο-στόχος, συνήθως υλικό με μεγάλο ατομικό αριθμό, όπως Mo, Cu, Co, Fe), η οποία με την σειρά της εκπέμπει ακτίνες- X (παράγοντας K_a και K_b γραμμικά φάσματα, Σχήμα 2.6). Επειδή το μεγαλύτερο μέρος της κινητικής ενέργειας (98%) των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμότητα, το μέταλλο-στόχος (άνοδος) πρέπει να ψύχεται. Το πιο σύνηθες μέταλλο-στόχος (άνοδος) είναι ο Cu, καθώς μπορεί εύκολα να ψυχθεί, λόγω της υψηλής θερμικής του αγωγιμότητας.

Η αρχή λειτουργίας αυτής της διάταξης βασίζεται στη «ανάκλαση» μιας δέσμης ακτίνων- X από διάφορα πλεγματικά επίπεδα (hkl) που δίνουν ενισχυτική συμβολή για μια συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης, θ . Σύμφωνα με το νόμο Bragg, η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή προκύπτει από την προϋπόθεση ότι η διαφορά του οπτικού δρόμου δύο ή περισσότερων ακτίνων- X ανάμεσα σε δύο παράλληλα επίπεδα της ίδιας πλεγματικής οικογένειας είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος.



Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση μοριακής δομής για την οποία ισχύει η συνθήκη ενισχυτικής συμβολής Bragg [9].

Έστω ότι οι ακτίνες της προσπίπτουσας ακτινοβολίας βρίσκονται σε συμφωνία φάσης και είναι παράλληλες, έως ότου η πάνω ακτίνα συναντήσει το πάνω πλεγματικό επίπεδο σε ένα άτομο z (Σχήμα 2.7) και η δεύτερη ακτίνα συνεχίζει προς το επόμενο πλεγματικό επίπεδο όπου και σκεδάζεται από το άτομο B . Η δεύτερη ακτίνα θα πρέπει να διανύσει την επιπλέον απόσταση $(AB + BC)$. Αυτή η επιπλέον απόσταση θα πρέπει να είναι το ακέραιο πολλαπλάσιο (n) του μήκους κύματος (λ), ώστε οι δύο ακτίνες να συνεχίσουν να βρίσκονται σε συμφωνία φάσης:

$$n\lambda = (AB + BC) \quad (2.2)$$

Εφόσον το d είναι η υποτείνουσα του ορθογωνίου τριγώνου BAz , προκύπτει ότι:

$$AB = 2d \sin \theta \quad (2.3)$$

Επειδή $AB + BC$, η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφεί ως:

$$n\lambda = 2AB \quad (2.4)$$

Αντικαθιστώντας τις δύο σχέσεις έχουμε το νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.5)$$

όπου, d , είναι η χαρακτηριστική πλεγματική απόσταση, λ , είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και, 2θ , η γωνία περίθλασης των ακτίνων- X [7].

Η περίθλαση ακτίνων- X σε ευρείες γωνίες χρησιμοποιείται κατά βάση για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής και της μοναδιαίας κυψελίδας ενός υλικού.

Η περίθλαση ακτίνων- X σε μικρές γωνίες (small-angle X-ray scattering, SAXS), αφορά στην ελαστική σκέδαση ακτίνων- X για γωνίες πρόσπτωσης εύρους ($0.1^\circ - 10^\circ$) και αντίστοιχα μήκη, $d \sim (2 - 100)nm$.

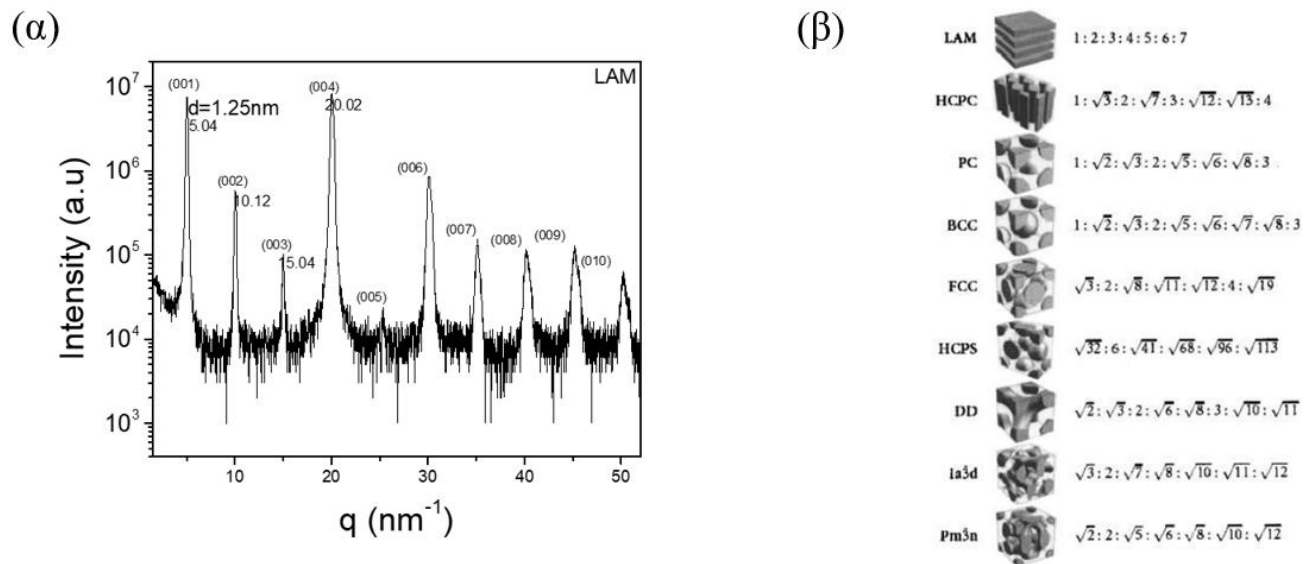
Οι μετρήσεις σκέδασης των ακτίνων- X πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Max-Planck για πολυμερή υλικά, από τον κ. Φλούδα. Για την εκτέλεση του πειράματος σε μικρές γωνίες χρησιμοποιήθηκε ένας ευθυγραμμιστής δέσμης με οπές (pinhole collimator) και ένας δισδιάστατος ανιχνευτής Siemens A102647 με 1024×1024 pixel, ενώ ένας διπλός μονοχρωμάτορας γραφίτη για την

ακτινοβολία $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) της γεννήτριας, τοποθετήθηκε πριν από το δείγμα. Στο τελικό στάδιο του πειράματος, σκεδαζόμενη ένταση ολοκληρώνεται κατά τον μεσημβρινό και ισημερινό άξονα και τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται συναρτήσει του μέτρου του ανύσματος σκέδασης, q :

$$q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (2.6)$$

Όπου $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, είναι το μήκος κύματος των ακτίνων-X και 2θ η γωνία σκέδασης.

Η πειραματική ανάλυση των ανακλάσεων *Bragg*, διεξάγεται με τη χρήση του γραφήματος της έντασης της σκέδασης συναρτήσει του μέτρου του ανύσματος σκέδασης $I(q) = F(q)$. Μέσω αυτού του γραφήματος δίνεται η δυνατότητα τόσο της ταυτοποίησης της εκάστοτε μορφολογίας, όσο και του εντοπισμού των μεταβάσεων φάσεων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.8. Η κάθε μορφολογία εμφανίζει ξεχωριστό αποτύπωμα σκέδασης που εκφράζεται μέσω του λόγου των συντεταγμένων q των κορυφών σκέδασης [10].

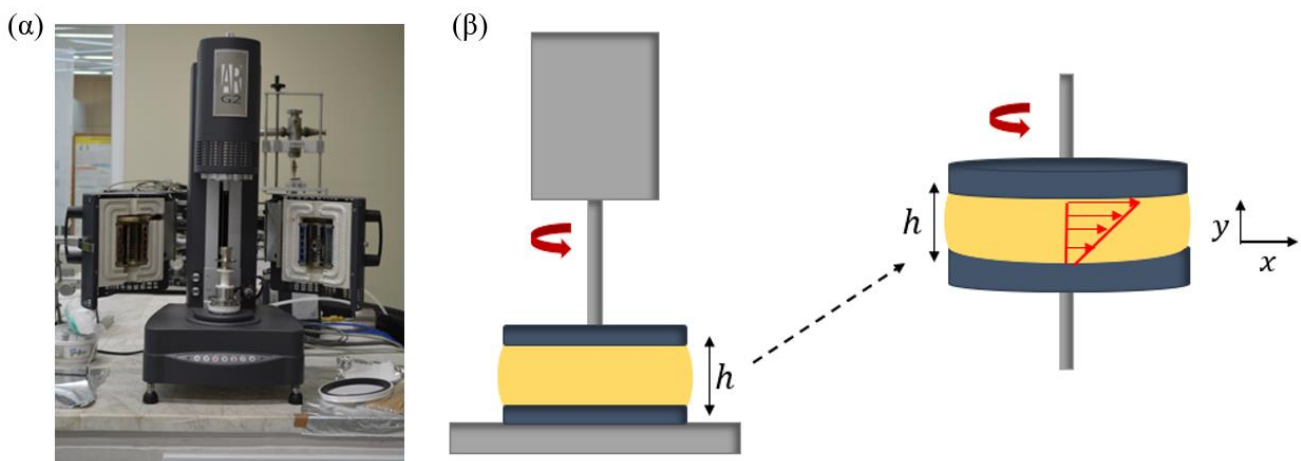


Σχήμα 2.8: (α) Σχεδιάγραμμα XRD για τον καθαρό Εκτορίτη. Στο σχήμα απεικονίζεται η σκεδαζόμενη ένταση συναρτήσει του ανύσματος σκέδασης. Από τους λόγους των συντ/νων των κορυφών q , υποδεικνύεται πως το σύστημα βρίσκεται στη φυλλοειδή μορφολογία. (β) Οι λόγοι των συντ/νων q των κορυφών σκέδασης ως προς τη θέση του πρώτου μεγίστου για μερικές μορφολογίες [8].

2.4 Ρεολογία

Η ρεολογία αποτελεί τη μέθοδο μελέτης των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων υβριδίων. Ο όρος ρεολογία προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «ροή» και «λόγος» και δηλώνει τη μελέτη του φαινομένου της ροής που παρουσιάζουν τα υλικά. Με τη συγκεκριμένη τεχνική μπορούν να μελετηθούν όχι μόνο τα υγρά αλλά και στερεά και ιξωδοελαστικά υλικά. Γενικά, τα ιξωδοελαστικά υλικά συνδυάζουν χαρακτηριστικά ενός ελαστικού στερεού με χαρακτηριστικά

ενός υγρού. Μέσω των πειραμάτων της ρεολογίας προσδιορίζεται το μέτρο διάτμησης (G^*) και το ιξώδες (η^*) και εντοπίζονται οι θερμοκρασίες μετάβασης φάσεων λόγω της θερμοκρασιακής εξάρτησης που κατέχει το μέτρο διάτμησης. Με άλλα λόγια, η ρεολογία βασίζεται στις μεταβολές των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων του υλικού πριν και μετά τη μετάβαση φάσης. Στο σημείο αυτό να διευκρινιστεί πως η κάθε διαφορετική φάση ενός υλικού διαθέτει διαφορετικά ιξωδοελαστικά χαρακτηριστικά (και έτσι καθίσταται εύκολος ο προσδιορισμός της ιξωδοελαστικότητας κάθε φάσης). Οι πληροφορίες σχετικά με τη ρεολογική συμπεριφορά του υλικού (ελαστικό στερεό, ιξωδοελαστικό, υγρό) λαμβάνονται μέσω ισόθερμων μετρήσεων του μέτρου διάτμησης συναρτήσει της συχνότητας.



Σχήμα 2.9: (α) Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης της ρεολογίας του Εργαστηρίου E' , του Τμήματος Φυσικής, (β) Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης και της διατμητικής παραμόρφωσης σε ένα υλικό πάχους h . Στην πάνω πλάκα ασκείται τάση σ .

2.4.1 Θεωρία γραμμικής ιξωδοελαστικότητας

Για τη μελέτη της απόκρισης που παρουσιάζει ένα υλικό στη διατμητική παραμόρφωση, απαιτείται η χρήση της γεωμετρίας παράλληλων πλακών, ενδιάμεσα των οποίων τοποθετείται το εκάστοτε δείγμα. Η πάνω πλάκα είναι ελεύθερη να κινηθεί ώστε να προκαλέσει την επιθυμητή παραμόρφωση στο υλικό, ενώ η κάτω πλάκα είναι ακίνητη ώστε να μην ολισθαίνει το δείγμα από την επιφάνεια της. Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν πλάκες διαμέτρου 8 mm . Η περιστροφή της πάνω πλάκας κατά τη διεύθυνση x , προκαλεί μία εξωτερική δύναμη \vec{F} , η οποία αντικαθιστά τη διατμητική τάση, η οποία ορίζεται ως ο λόγος της ασκούμενης δύναμης προς τη διατομή της επιφάνειας του υλικού, A :

$$\sigma = \frac{\vec{F}}{A} \quad (2.7)$$

Αφού λόγω της δύναμης στην πάνω πλάκα προκαλείται τελικά μια μετατόπιση x , το υλικό υπόκειται ταυτόχρονα και σε μία διατμητική παραμόρφωση, της οποίας το μέγεθος δίνεται από τη σχέση:

$$\gamma = \frac{x}{h} \quad (2.8)$$

όπου στην παραπάνω σχέση ως h ορίζεται το πάχος του υλικού. Στην περίπτωση ενός ελαστικού στερεού και για μικρές παραμορφώσεις της πάνω πλάκας, η σταθερά αναλογίας μεταξύ της διατμητικής τάσης και της παραμόρφωσης (σύμφωνα με το νόμο του *Hooke*) είναι το διατμητικό μέτρο ελαστικότητας, G :

$$G = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (2.9)$$

Σύμφωνα με το νόμο του Νεύτωνα για τα ιξώδη υγρά, η διατμητική τάση συνεχίζει να αυξάνει όσο εφαρμόζεται τάση στο υγρό. Έτσι δημιουργείται ένας ρυθμός παραμόρφωσης ($\dot{\gamma} = d\gamma/dt$). Το διατμητικό (ή δυναμικό) ιξώδες δίνεται ως η σταθερά αναλογίας μεταξύ της διατμητικής τάσης και του ρυθμού παραμόρφωσης ως:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (2.10)$$

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων είναι ένα σύστημα της TA Instruments (AR-G2) του Ε' Εργαστηρίου του τμήματος Φυσικής. Η σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται στο Σχήμα 2.9(α). Η γεωμετρία παράλληλων πλακών που χρησιμοποιήθηκε, επιλέχθηκε εξαιτίας του υψηλού ιξώδους που παρουσιάζουν τα υπό μελέτη συστήματα. Η πάνω πλάκα του ρεομέτρου στρέφεται (χρησιμοποιώντας μαγνητικό πεδίο) ώστε να αποφευχθούν οι τριβές της πλάκας οι οποίες θα επηρέαζαν την στρέψη της. Η γεωμετρία των παράλληλων πλακών περιλαμβανομένου και του δείγματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.9, υπόκειται σε ακριβή θερμοκρασιακό έλεγχο (με τη χρήση ενός αισθητήρα θερμοκρασίας).

Η παραμόρφωση για τη συγκεκριμένη διάταξη είναι ανάλογη της γωνίας, θ , και της παραμόρφωσης, γ , από τον άξονα. Ο τρόπος λειτουργίας του ρεομετρικού συστήματος της γωνίας, θ , και κατ' επέκταση και των υπολοίπων εξαρτώμενων από αυτά μεγέθη, γίνεται με ημιτονοειδή εξάρτηση σε σχέση με το χρόνο [12].

Επομένως ισχύουν οι σχέσεις:

$$\theta = \theta_0 \sin(\omega t) \quad (2.11)$$

$$\gamma = \frac{\theta_0 r}{h} \sin(\omega t) \quad (2.12)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.13)$$

Και με γενίκευση:

$$\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (2.14)$$

$$\sigma^* = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (2.15)$$

όπου δ είναι η διαφορά φάσης μεταξύ της τάσης και της παραμόρφωσης.

Το μιγαδικό μέτρο διάτμησης που προκύπτει, δίνεται ως:

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} \quad (2.16)$$

$$|G^*| = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} = \frac{M K_\sigma}{\theta K_\gamma} \Rightarrow |G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (2.17)$$

Στην εξίσωση 2.17, θ , είναι η γωνία περιστροφής, K_σ είναι η σταθερά τάσης και K_γ η σταθερά παραμόρφωσης. Οι σταθερές αυτές παρουσιάζουν εξάρτηση από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διάταξης. Για το ρεόμετρο παραλλήλων πλακών έχουμε ότι: $K_\sigma = 2/\pi r^3$ και $K_\gamma = r/h$.

Επιπλέον μέσω της ταυτότητας: $e^{i\delta} = \cos(\delta) + i \sin(\delta)$, στην Εξ. 16, προκύπτει ότι:

$$\text{Το μέτρο ελαστικότητας εκφράζεται ως: } G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (2.18)$$

$$\text{Και το μέτρο των απωλειών ως: } G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (2.19)$$

Το μέτρο ελαστικότητας G' , του υλικού που βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση και εκφράζει το ποσό της ενέργειας που αποθηκεύεται ανά κύκλο παραμόρφωσης. Αντίθετα, το μέτρο απωλειών G'' είναι εκτός φάσης με την παραμόρφωση και εκφράζει την απώλεια ενέργειας, στον αντίστοιχο κύκλο. Ο βαθμός της ιξωδοελαστικότητας περιγράφεται από το λόγο των δύο μέτρων διάτμησης:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (2.20)$$

Από τα ρεολογικά αποτελέσματα μπορεί επίσης να υπολογιστεί το δυναμικό ιξώδες, $\eta^*(\omega)$:

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} \Rightarrow \left\{ \eta' = \frac{G''}{\omega}, \eta'' = \frac{G'}{\omega} \right\} \quad (2.21)$$

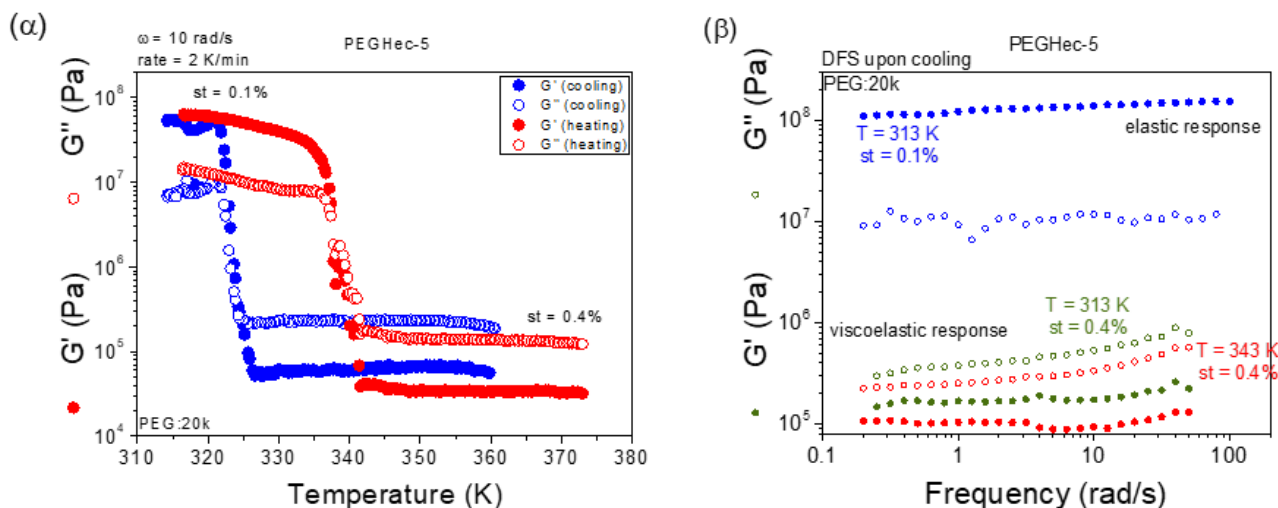
$$|\eta| = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}_0} = \frac{M K_\sigma}{\Omega K_\gamma} \quad (2.22)$$

Για ένα ιδανικό ελαστικό το $|G^*(\omega)|$, είναι ανεξάρτητο του ω , και, $G'' = \eta' = 0$, ενώ για ένα ιδανικό (Νευτώνικό) ρευστό, το μέτρο του ιξώδους, $|\eta^*(\omega)|$, είναι σταθερό και $G' = \eta'' = 0$. Σε ένα ιξωδοελαστικό υλικό το μέτρο διάτμησης και το ιξώδες είναι μιγαδικά. Για να ισχύουν οι πιο

πάνω εξισώσεις ο ρυθμός διάτμησης $\dot{\gamma}$, πρέπει να είναι μικρός, για την αποφυγή μη γραμμικών φαινομένων [13,14,15].

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό των θερμοκρασιών των μεταβάσεων και των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων των κρυσταλλικών φάσεων για τα δείγματα PEG/Hec, συνοψίζεται παρακάτω. Εξαιτίας της μορφολογίας των υλικών, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, ήταν αδύνατη η προετοιμασία του δείγματος απευθείας στις πλάκες του ρεομέτρου, για υλικά με 5 wt% σύσταση Εκτορίτη και μεγαλύτερη αυτής. Γι' αυτό, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε έτοιμη μορφή φιλμ πάχους από 1 έως 2 mm στην ακίνητη πλάκα του ρεομέτρου. Για να πάρουν τα δείγματα ομοιόμορφη μορφή φιλμ με διάμετρο 8 mm, θερμάνθηκαν στους $\sim 368K$ και $\sim 353K$ για τα συστήματα με μοριακή μάζα $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ αντίστοιχα. Πριν την τοποθέτηση του φιλμ στην κάτω πλάκα του ρεομέτρου είχε ρυθμιστεί η θερμοκρασία της διάταξης σε κάποια θερμοκρασία (πάνω από τη θερμοκρασία τήξης έτσι ώστε τα δείγματα να είναι σε κατεργάσιμη μορφή). Στη συνέχεια, κατεβάσαμε με αργό ρυθμό την πάνω πλάκα του ρεομέτρου (ανά (5 – 10) μm), μέχρι να ακουμπήσει πλήρως την επιφάνεια του δείγματος και να γεμίσει όλη η περιοχή ανάμεσα από τις πλάκες του ρεομέτρου. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, έγιναν μετρήσεις DTR, δηλαδή μετρήσεις κάτω από θερμοκρασιακή μεταβολή των G' και G'' για σταθερή γωνιακή συχνότητα ω και σταθερό ποσοστό παραμόρφωσης. Μέσω αυτών των μετρήσεων έγινε προσδιορισμός των αλλαγών φάσεων των υλικών. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις DFS, που χαρακτηρίζονται από ισόθερμη μεταβολή των G' και G'' με τη γωνιακή συχνότητα, για ένα σταθερό ποσοστό παραμόρφωσης. Μέσω αυτών των μετρήσεων επιτυγχάνεται η εύρεση των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων των υλικών.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα προσδιορισμού των μεταβάσεων φάσεων και των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων δίνονται στο Σχήμα 2.10. Συγκεκριμένα, απεικονίζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση των μέτρων G' και G'' (Σχήμα 2.10(α)) και η ισόθερμη μεταβολή των G' και G'' με τη γωνιακή συχνότητα (Σχήμα 2.10(β)), για το δείγμα με 5 wt% σύσταση Εκτορίτη και $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.



Εικόνα 2.10:(α) Θερμοκρασιακή εξάρτηση των G' και G'' για το PEGHec-5 με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, σε μία σταθερή γωνιακή συχνότητα 10 rad/s , με ποσοστό παραμόρφωσης 0.1% και 0.4%, και με ρυθμό 2 K/min . (β) Απεικόνιση της ισόθερμης μεταβολής των G' και G'' , συναρτήσει της γωνιακής συχνότητας, στις θερμοκρασίες $T = 313 \text{ K}$ (όπου το υλικό είναι κρυσταλλικό) και $T = 333 \text{ K}$, $T = 343 \text{ K}$ (όπου το υλικό είναι τηγμένο).

Στις παραπάνω γραφικές παρατηρούμε ότι κατά την κρυστάλλωση των δομών τα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών, αυξάνονται απότομα. Επιπλέον, για τα συστήματα αυτά προσδιορίστηκαν οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες της κρυσταλλικής δομής. Αυτό πραγματοποιήθηκε μέσω των μέτρων G' και G'' , συναρτήσει της γωνιακή συχνότητας, σε καθορισμένες θερμοκρασίες. Στην περίπτωση της $T = 313 \text{ K}$ για το συγκεκριμένο δείγμα, παρατηρούμε ότι τα μέτρα, G' , και, G'' , είναι ανεξάρτητα από τη συχνότητα και ισχύει, $|G'| \gg |G''|$, γεγονός που υποδηλώνει ελαστική συμπεριφορά. Στην περίπτωση όμως των υψηλών θερμοκρασιών, όπως φαίνεται και στη γραφική, παρατηρούμε ότι για τα μέτρα ισχύει, $|G'| \ll |G''|$, γεγονός που υποδηλώνει ιξωδοελαστική συμπεριφορά.

2.5 Αναφορές

- [1] Gedde W., Polymer Physics, Chapman and Hall, 2-6 Boundary Row, London SE1 8HN, **1995**.
- [2] Διπλοθλαστικότητα (hellenicaworld.com)
- [3] Höhne, G. W. H.; Hemminger, W. F.; Flammersheim, H.-J. in Differential Scanning Calorimetry, *Springer* **2003**.
- [4] Höhne, G.; Hemminger, W. F.; Flammersheim, H. J. Differential scanning calorimetry, *Springer Science & Business Media*, **2013**.
- [5] Wunderlich, B.; Jin, Y.; Boller, A. Thermochimica Acta **1994**, 238, 277-293.
- [6] Papila, M. Thermal Analysis, (Lectures Notes)
- [7] Elmahdy, M. M.; Gournis, D.; Ladavos, A.; Spanos, C.; Floudas, G. H-Shaped Copolymer of Polyethylene and Poly(ethylene oxide) under Severe Confinement: Phase State and Dynamics. *Langmuir* **2020**, 36, 4261-4271.
- [8] www.Geochemical Instrumentation and Analysis.com
- [9] Wim, H. de Jeu Basic X-ray Scattering for Soft Matter. Oxford, **2016**

- [10] Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G. *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*. A. John Wiley and Sons, **2003**.
- [11] Grigoriadis, C. P.h.D. Thesis, Ioannina, 2014.
- [12] Malkin, A. Y.; Isayev, A. I. *Rheology: concepts, methods, and applications*, *Elsevier*, **2017**.
- [13] Macosko, C. W. In *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, *John Wiley & Sons Inc.*, New York, **1994**.
- [14] Doi, M.; Edwards, S. F. In *The Theory of Polymer Dynamics*; *Oxford University Press Inc.*, New York, **1986**.
- [15] Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, *John Wiley & Sons* **1980**.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Αποτελέσματα και Συζήτηση

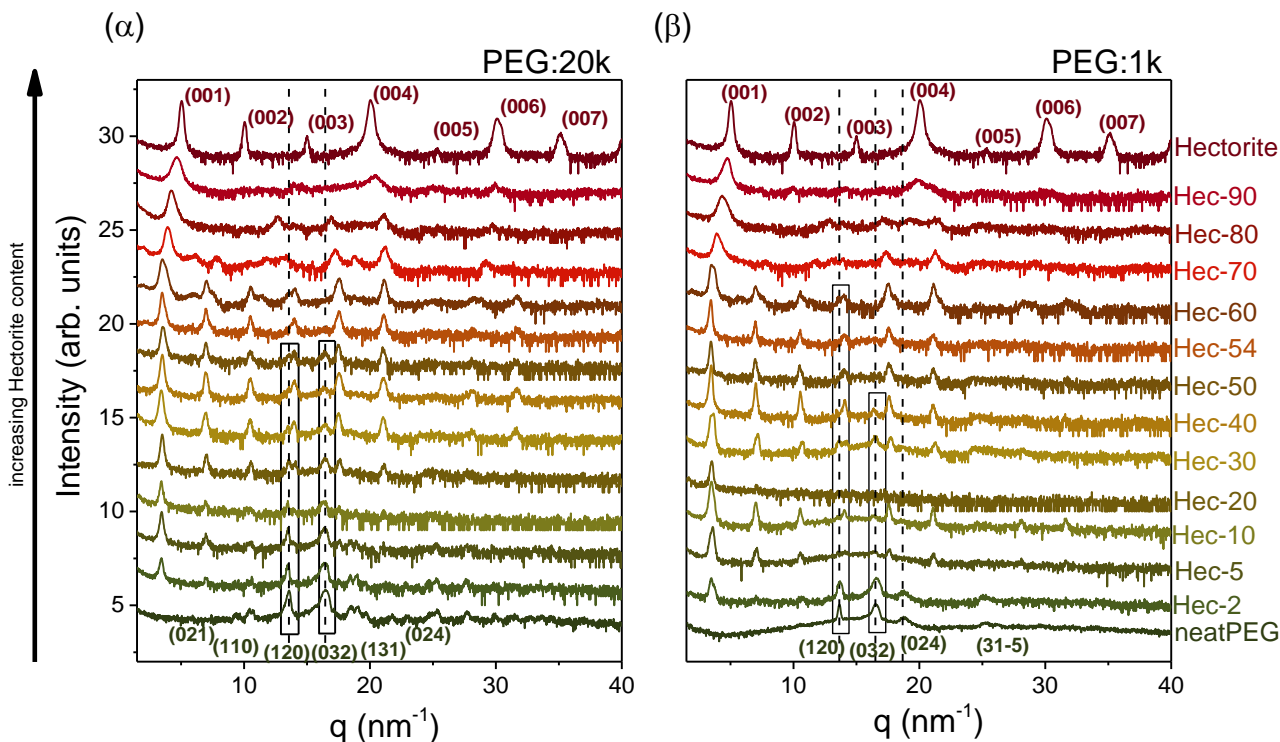
Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα μελέτης του δομικού χαρακτηρισμού, της θερμικής ανάλυσης, της κινητικής της κρυστάλλωσης και της δυναμικής των αλυσίδων, με σκοπό την ολοκληρωμένη μελέτη των νανοσύνθετων υβριδίων PEGHec-X, συναρτήσει της σύστασης σε Εκτορίτη. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειραματικά αποτελέσματα και τα βασικά συμπεράσματα σχετικά με τα υλικά αυτά.

3.1 Δομικά χαρακτηριστικά (Πειράματα WAXS και SAXS)

Πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία των υπό μελέτη συστημάτων μπορούν να εξαχθούν μέσω των πειραμάτων περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες. Η τεχνική αυτή εξετάζει ταυτόχρονα τις ενδομοριακές και διαμοριακές συσχετίσεις. Στα διαγράμματα απεικονίζεται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ως συνάρτηση του μέτρου του ανύσματος σκέδασης, q ($q = (4\pi/\lambda) \sin(2\theta/2)$). Στο Σχήμα 3.1 φαίνονται τα XRD διαγράμματα, σε θερμοκρασία δωματίου (~ 23 °C). Στα διαγράμματα (α) και (β) απεικονίζονται τα αποτελέσματα της περίθλασης στα δείγματα που περιέχουν PEG ($M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ αντίστοιχα), για τις διάφορες συστάσεις των επιμέρους συστατικών τους. Και στα δύο διαγράμματα, η σκούρα πράσινη γραμμή αφορά στην καθαρή πολυ(αιθυλενογλυκόλη), για τις δύο διαφορετικές μοριακές μάζες αντίστοιχα. Καθώς μελετά κανείς τα διαγράμματα από κάτω προς τα πάνω, όπως δείχνει η κατεύθυνση του βέλους, παρατηρεί τα αποτελέσματα όταν σε αυτά γίνεται περαιτέρω προσθήκη Εκτορίτη. Στη δεξιά περιοχή του Σχήματος 3.1 σημειώνεται η σύσταση σε Εκτορίτη (Hec-X, όπου X η σύσταση του Εκτορίτη). Στα δύο σχηματικά οι αντίστοιχες συστάσεις σε Εκτορίτη παρουσιάζονται με ίδιο χρώμα.

Σε θερμοκρασία 296 K, παρατηρήθηκε μία σειρά ανακλάσεων που αντιστοιχούν στις (110), (120), (032), (131), (024) και (120), (032), (024), (31 – 5) ανακλάσεις αντίστοιχα για το καθαρό PEG με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Οι ανακλάσεις αυτές περιγράφουν μια μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα με διαμοριακές αποστάσεις, d_{hkl} , των πλεγματικών επιπέδων της, που δίνονται από την εξίσωση:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2(\beta)} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2(\beta)}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos(\beta)}{ac} \right) \quad (3.1)$$

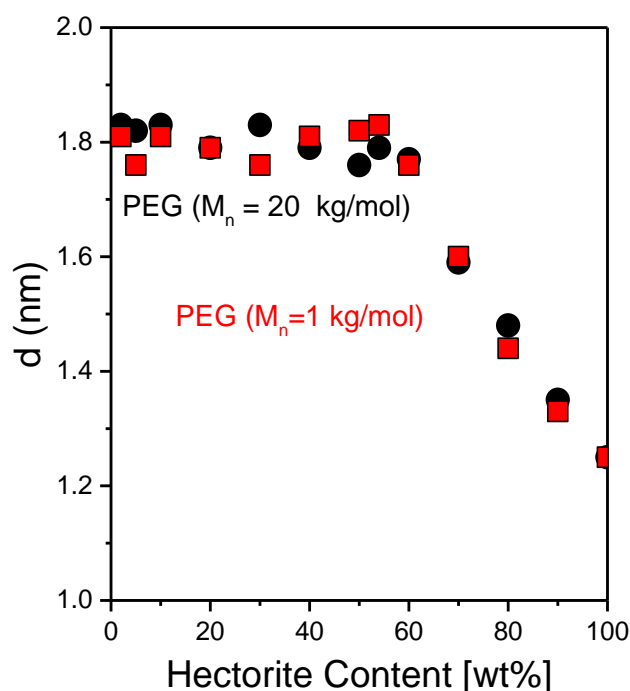


Σχήμα 3.1: Σχεδιαγράμματα XRD για τον καθαρό Εκτορίτη (καφέ γραμμή), PEG (σκούρα πράσινη γραμμή) με μοριακές μάζες: (α) $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και (β) $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και τα PEGHec νανοσύνθετα τους με συστάσεις (Hec- X , όπου X η σύσταση του Εκτορίτη) που κυμαίνονται από 2 έως 90 wt%. Οι διακεκομμένες γραμμές αντικατοπτρίζουν τη θέση των ανακλάσεων Bragg που αντιστοιχούν στη μοναδιαία κυψελίδα. Οι καφέ και πράσινοι δείκτες (hkl) αντιστοιχούν σε μια φυλλοειδή και μία μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα, για τον Εκτορίτη και το PEG αντίστοιχα. Το βέλος (αριστερά) δηλώνει την αύξηση της σύστασης του Εκτορίτη.

Οι παράμετροι του πλέγματος για τα δείγματα με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ δίνονται ως: $a = 0.808 \text{ nm}$, $b = 1.302 \text{ nm}$, $c = 1.955 \text{ nm}$ και $\beta = 124.5^\circ$. Για τα δείγματα που περιέχουν PEG με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, οι πλεγματικές παράμετροι λαμβάνουν τις τιμές: $a = 0.800 \text{ nm}$, $b = 1.300 \text{ nm}$, $c = 1.930 \text{ nm}$ και $\beta = 124.5^\circ$. Οι τιμές των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν τα πλεγματικά επίπεδα βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τις τιμές της βιβλιογραφίας [1,2]. Υποδηλώνουν το σχηματισμό μιας μοναδιαίας κυψελίδας που απαρτίζεται από τέσσερις ελικοειδείς αλυσίδες, καθεμία από τις οποίες αποτελείται από επτά μονομερείς μονάδες ενσωματωμένες σε δύο στροφές που αντιστοιχούν σε μια έλικα 7_2 [3]. Στα νανοσύνθετα που χαρακτηρίζονται από διάφορες συστάσεις Εκτορίτη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1, η κρυστάλλωση του PEG καταστέλλεται για τη σύσταση σε Εκτορίτη από 60 wt% για την περίπτωση του $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και από 70 wt% για την περίπτωση του $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Παρατηρώντας προσεκτικά τα δύο διαγράμματα, εντός των πλαισίων, γίνεται αντιληπτή η παρουσία των βασικών κορυφών περίθλασης της μονοκλινούς κυψελίδας ((120), (032)) του πολυμερούς για συγκεκριμένες συστάσεις

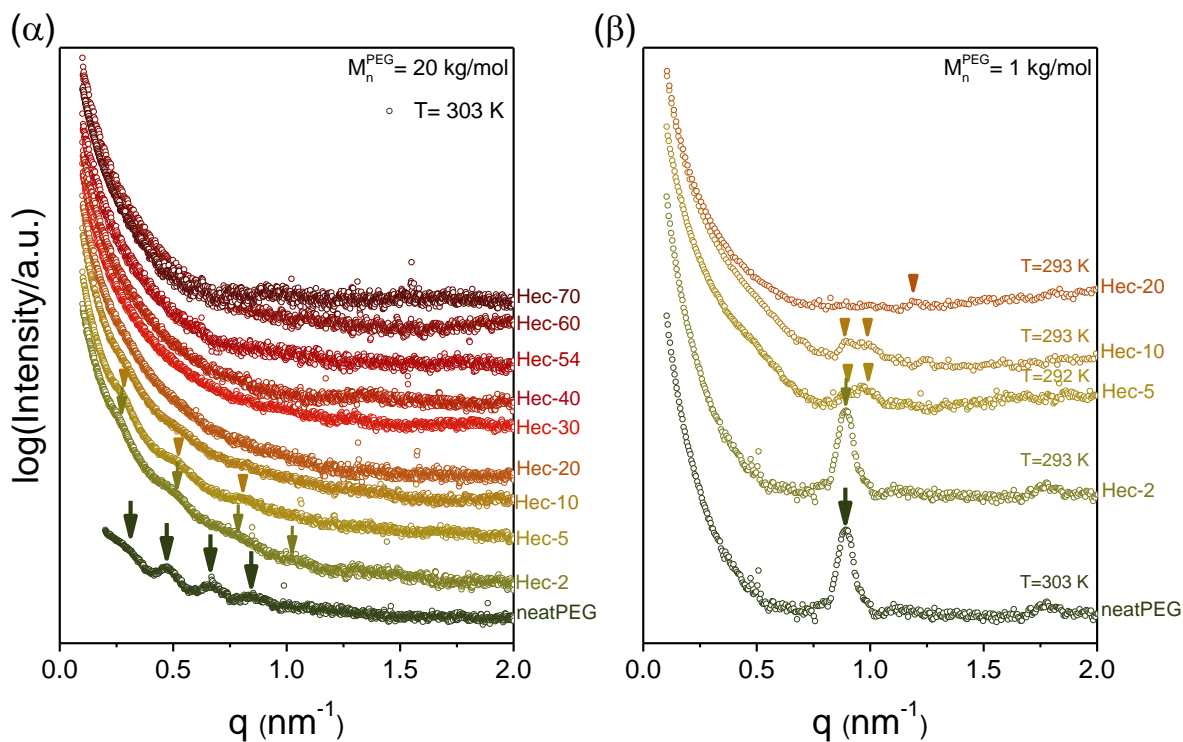
Εκτορίτη. Οι κορυφές αυτές δηλώνουν ότι η κρυστάλλωση του PEG συνεχίζει να χαρακτηρίζεται από την πρωτογενή κρυσταλλική δομή της, ανεξάρτητα από την παρουσία των αργιλοπυριτικών φύλλων. Η απουσία των κορυφών αυτών δηλώνει ότι το πολυμερές, για συγκεκριμένες συστάσεις, δεν μπορεί πλέον να κρυσταλλωθεί. Επιπλέον, ο καθαρός Εκτορίτης (καφέ γραμμή, όμοια και στα δύο διαγράμματα) παρουσιάζει έντονες, αν και ευρείες, κορυφές περίθλασης που υποδηλώνουν τη φυλλοειδή δομή των στρωμάτων. Οι λόγοι των ανακλάσεων που εμφανίζονται από τα πειράματα των ακτίνων-Χ, σε σχέση με την πρώτη (κύρια) κορυφή των στρωμάτων, παρουσιάζουν μια ακολουθία περίπου ως 1: 2: 3: 4 και υποδηλώνουν τη φυλλοειδή μορφολογία του Εκτορίτη. Η ενδοστρωματική απόσταση αυτή είναι μεγαλύτερη από την απόσταση $d_{001} = 0.96 \text{ nm}$ του καθαρού Εκτορίτη και η διαφορά αποδίδεται στην παρουσία ενός μόνο στρώματος ενυδατωμένων ανταλλάξιμων κατιόντων Na^+ μεταξύ των στρωμάτων [3,4].

Η διαστρωματική απόσταση d , που σχετίζεται με την κορυφή περίθλασης (001) μπορεί να εκτιμηθεί από τη σχέση των *Debye-Scherrer*, $nd = K\lambda/\beta \cos \theta$, όπου n είναι ο αριθμός των στρωμάτων περίθλασης, K είναι η σταθερά *Scherrer* ($K = 0.91$), λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), θ είναι η γωνιακή θέση της πρώτης κορυφής περίθλασης και β είναι η διεύρυνση της κορυφής περίθλασης (υπολογισμένη σε πλήρες πλάτος στο μισό του μέγιστου ύψους σε ακτίνια) [1]. Ο καθαρός Εκτορίτης παρουσιάζει μια κύρια κορυφή περίθλασης (001), σε γωνία $2\theta = (6.79^\circ \pm 0.02^\circ)$ ή σε $q = (5.04 \pm 0.02) \text{ nm}^{-1}$, το οποίο αντιστοιχεί σε απόσταση μεταξύ των στρωμάτων, $d \cong (1.25 \pm 0.01) \text{ nm}$, που χαρακτηρίζει το ανόργανο υλικό. Στα διαγράμματα του Σχήματος 3.1 παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση της πρώτης κορυφής που σχετίζεται με την κύρια κορυφή περίθλασης, στις περιπτώσεις των υβριδίων έναντι του καθαρού ανόργανου υλικού, η οποία συνδέεται με τη διαστρωματική απόσταση και το γεγονός της παρεμβολής των αλυσίδων. Καθώς η συγκέντρωση του πολυμερούς στα δείγματα αυξάνεται, οι στρώσεις του Εκτορίτη «ανοίγουν» προοδευτικά και οι αλυσίδες του πολυμερούς εισέρχονται μεταξύ αυτών, με αποτέλεσμα η τελική διαστρωματική απόσταση να γίνεται $d \approx (1.80 \pm 0.01) \text{ nm}$ (Σχήμα 3.2), αποκαλύπτοντας το σχηματισμό ενός διπλού στρώματος παρεμβαλλόμενων αλυσίδων PEG με zig-zag διαμόρφωση.



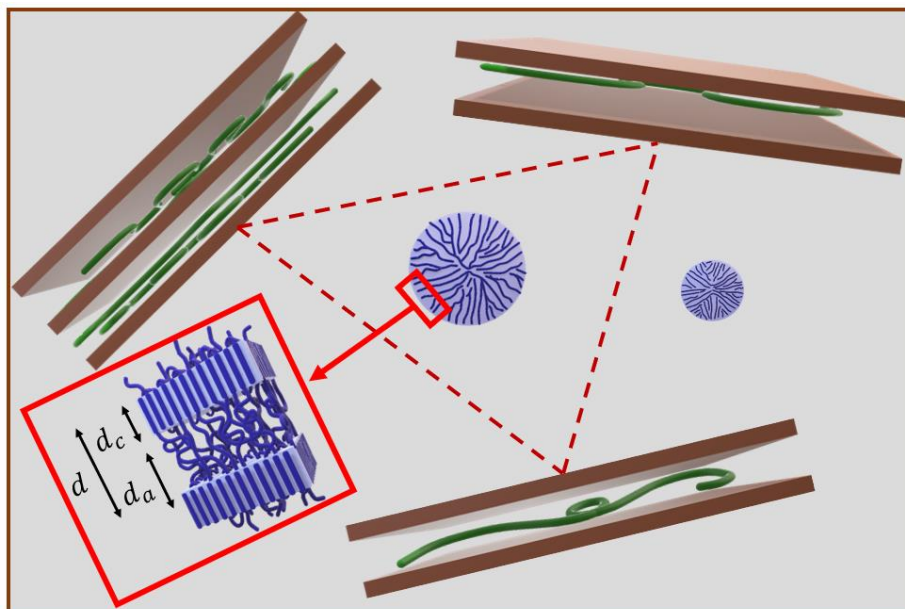
Σχήμα 3.2: Εξάρτηση της περιодικότητας της φυλλοειδούς μορφολογίας των δειγμάτων σε Εκτορίτη.

Στη γραφική παράσταση του Σχήματος 3.2 φαίνεται η διαστρωματική απόσταση των φύλλων του Εκτορίτη. Ο καθαρός Εκτορίτης χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένη τιμή της διαστρωματικής απόστασης, η οποία με τη μείωση της σύστασης του Εκτορίτη, σταδιακά αυξάνεται μέχρι να λάβει μια μέγιστη και σταθερή τιμή. Τα δείγματα με σύσταση Εκτορίτη από (70 – 90) wt% λαμβάνουν ενδιάμεσες τιμές της ενδοστρωματικής απόστασης, πριν αυτή σταθεροποιηθεί, λόγω της μικρής σύστασης των δειγμάτων σε πολυμερές. Στις περιπτώσεις που η σύσταση του αργίλου κυμαίνεται από 60 wt% και κάτω, παρατηρείται η σταθεροποίηση της τιμής της ενδοστρωματικής απόστασης σε μια μεγαλύτερη τιμή, υποδηλώνοντας διπλή στρώση παρεμβαλλόμενων αλυσίδων zigzag διαμόρφωσης, όπως αναφέρθηκε [5,6]. Μια δεύτερη πιθανή διαμόρφωση αποτελεί η παρεμβολή μόνης αλυσίδας μεταξύ των στρωμάτων, που υιοθετεί ελικοειδή διαμόρφωση [7].

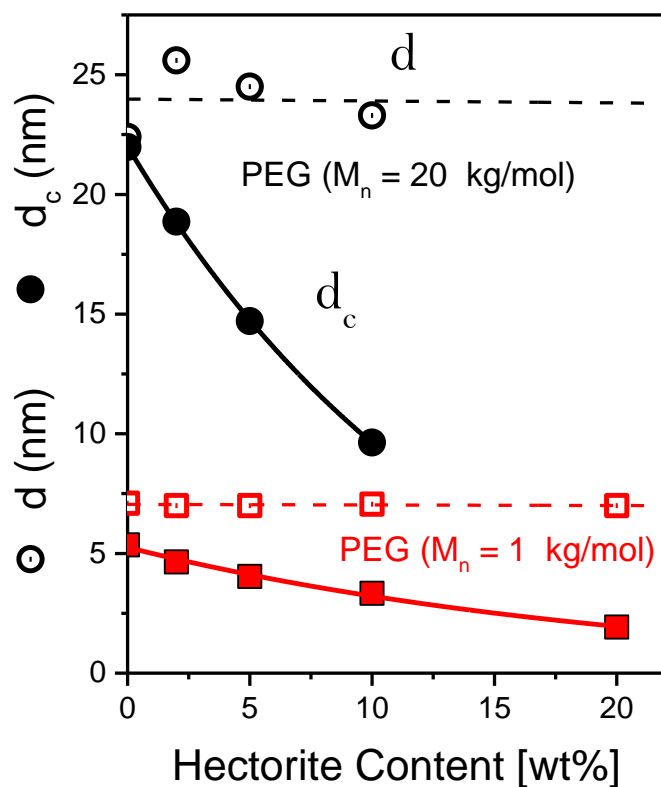


Σχήμα 3.3: Καμπύλες SAXS για καθαρό PEG (σκούρα πράσινη γραμμή) με μοριακές μάζες: (α) $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και (β) $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και τα PEGHec νανοσύνθετα τους με συστάσεις που κυμαίνονται από 2 wt% έως 70 wt%. Τα βέλη, σε κάθε περίπτωση, δείχνουν τις κύριες κορυφές περίθλασης.

Στο Σχήμα 3.3 απεικονίζονται τα διάγραμμα SAXS για δείγματα, του καθαρού PEG και για διάφορες συστάσεις Εκτορίτη, στην περίπτωση που το PEG έχει μοριακή μάζα (α) $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και (β) $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Μετρήσεις SAXS στους 303 K, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3(α) για τα δείγματα μοριακής μάζας $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, έδειξαν κορυφές με σχετικές θέσεις 1: 2: 3: 4 που επιβεβαιώνουν τη φυλλοειδή δομή του ημικρυσταλλικού πολυμερούς. Και στις δύο περιπτώσεις η πρώτη κορυφή συναντάται στην ίδια τιμή του q^* , γεγονός που πιστοποιεί ότι η περίοδος της ημικρυσταλλικής μορφολογίας, $d = 2\pi/q^*$, είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης σε Εκτορίτη και ίση με 24 nm και 7 nm για PEG με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, αντίστοιχα (βλέπε Σχήμα 3.5). Επιπλέον, στα υβριδικά συστήματα και των δύο μοριακών μαζών, παρατηρείται ισχυρή σκέδαση σε χαμηλές γωνίες. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην παρουσία των φύλλων του Εκτορίτη, τα οποία έχουν διασκορπιστεί εντός των συστημάτων και δημιουργούν περιοχές μεγάλης απόστασης σε σχέση με το πάχος του κρυστάλλου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση των φυλλοπηριτικών επιπέδων του Εκτορίτη (καφέ πλάκες) και των σφαιρόλιθων (ετερογενούς κρυστάλλωσης) σε σύστημα με μικρή σύσταση Εκτορίτη (~5 wt%). Με πράσινο σημειώνονται οι άμορφες πολυμερικές αλυσίδες που περιορίζονται εντός της διαστρωματικής περιοχής. Το κόκκινο πλαίσιο δείχνει σε μεγέθυνση τη φυλλοειδή κρυσταλλική μορφολογία του πολυμερούς. Το γαλάζιο φόντο αντιπροσωπεύει τις άμορφες πολυμερικές αλυσίδες. Οι μπορντό διακεκομμένες γραμμές εκφράζουν τις συσχετίσεις μεταξύ των επιπέδων του Εκτορίτη.



Σχήμα 3.5: Εξάρτηση του πάχους του κρυστάλλου, d_c , και της φυλλοειδούς κρυσταλλικής μορφολογίας, d , (εξάγεται από τα πειράματα SAXS) από τη σύσταση σε Εκτορίτη για τα νανοσύνθετα PEGHec

με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (μαύροι κύκλοι) και $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (κόκκινα τετράγωνα). Τα γεμάτα σύμβολα αντιπροσωπεύουν τις τιμές του d_c και τα άδεια του d . Οι διακεκομμένες (συμπαγείς) γραμμές αντιπροσωπεύουν γραμμικές (πολυωνυμικές) προσρμογές.

Τα αποτελέσματα των ακτίνων-Χ υποδηλώνουν ότι το πολυμερές μπορεί να ενσωματωθεί με επιτυχία μεταξύ των στρωμάτων του Εκτορίτη. Με αυτόν τον τρόπο, οι στρώσεις του Εκτορίτη ανοίγουν προοδευτικά για να φιλοξενήσουν ένα διπλό στρώμα αλυσίδων του πολυμερούς, το οποίο υπό αυτές τις συνθήκες, είναι πολύ περιορισμένο στο χώρο. Ως αποτέλεσμα αυτού, ο βαθμός κρυστάλλωσης του PEG καταστέλλεται σχεδόν πλήρως όταν η σύσταση των δειγμάτων είναι πάνω από 60 wt%. Οι αλυσίδες εντός της διαστρωματικής περιοχής δεν κρυσταλλώνονται σε όλες τις συστάσεις Εκτορίτη. Ο προσδιορισμός του πάχους του κρυστάλλου γίνεται με τη βοήθεια του βαθμού κρυστάλλωσης (από το DSC), η οποία παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω στο Σχήμα 3.7 και δίνεται ως:

$$d_c = X_c \cdot d \quad (3.2)$$

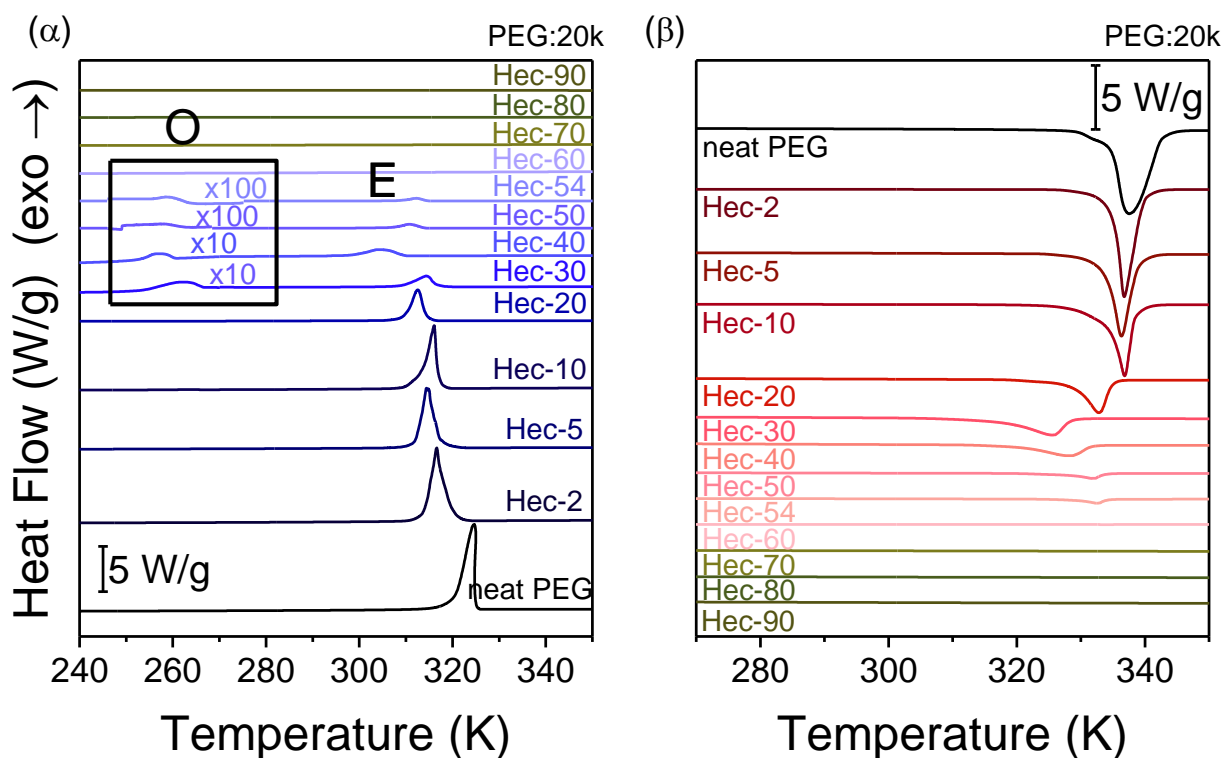
Το πάχος του κρυστάλλου d_c , δίνεται ως: $d_c = d - d_a$, όπου d είναι η περίοδος της κρυσταλλικής φυλλοειδούς μορφολογίας (αποτέλεσμα των μετρήσεων SAXS) και d_a είναι το μήκος της άμορφης περιοχής. Το d_c προσδιορίζεται από τις κορυφές των πειραμάτων XRD παραπάνω. Οι σχέσεις των αποστάσεων αυτών φαίνονται στο Σχήμα 3.5. Από τη γραφική αυτή φαίνεται ότι η περίοδος της φυλλοειδούς κρυσταλλικής μορφολογίας, d μένει σχεδόν σταθερή ενώ το πάχος του κρυστάλλου, d_c , ελαττώνεται με την αύξηση της σύστασης του Εκτορίτη.

3.2 Θερμικές ιδιότητες- Ετερογενής και Ομοιογενής κρυστάλλωση

Οι θερμικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υβριδίων μελετήθηκαν μέσω της τεχνικής της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης. Στα Σχήματα 3.6 και 3.7 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα των καθαρών PEG και των ενδιάμεσων υβριδικών συστημάτων PEG/Εκτορίτη. Τα θερμογραφήματα του Σχήματος 3.6 αφορούν στα δείγματα με μοριακή μάζα $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και τα αντίστοιχα του Σχήματος 3.7 στα δείγματα με μοριακή μάζα $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Επιπλέον τα γραφήματα (α) αφορούν στη διαδικασία της ψύξης ενώ τα (β) στη θέρμανση των υπό μελέτη συστημάτων.

Στο Σχήμα 3.6 παρατηρείται ότι στις εξώθερμες και ενδόθερμες κορυφές που αντιστοιχούν στην κρυστάλλωση και την τήξη του πολυμερούς αντίστοιχα, για σύσταση Εκτορίτη από 60 wt% και πάνω, οι κορυφές απουσιάζουν. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την πλήρη παρεμβολή των πολυμερικών αλυσίδων μεταξύ των στρωμάτων του αργίλου [8]. Οι παρεμβαλλόμενες πολυμερικές αλυσίδες μεταξύ των στρώσεων Εκτορίτη δεν είναι εφικτό να κρυσταλλωθούν κάτι που αποδεικνύουν και τα πειράματα των ακτίνων-Χ (Σχήμα 3.1). Όταν η σύσταση του Εκτορίτη είναι

μικρότερη από 60 wt%, τότε παρατηρούνται εξώθερμες κορυφές στα διαγράμματα DSC, που επιβεβαιώνουν την παρουσία της κρυσταλλικής φάσης του PEG σε όλα τα αντίστοιχα νανοσύνθετα συστήματα. Αυτή η ένδειξη περίσσειας πολυμερούς εκτός των διαστρωματικών περιοχών που σχηματίζουν τα φύλλα του Εκτορίτη, συμφωνεί με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας [1,3,6,7,8]. Το καθαρό PEG παρουσιάζει μια ισχυρή κορυφή εξώθερμης κρυστάλλωσης που περιγράφει μια μεταβολή πρώτης τάξης, στους $T_c = (342.6 \pm 0.1) K$ και $T_c = (298.0 \pm 0.1) K$ για το PEG μοριακής μάζας $M_n^{PEG} = 20 kg \cdot mol^{-1}$ και $M_n^{PEG} = 1 kg \cdot mol^{-1}$ αντίστοιχα. Επιπλέον, στα διαγράμματα θέρμανσης των Σχημάτων 3.6 και 3.7, παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες τήξης για τα υβριδικά συστήματα διαφορετικής σύστασης αργίλου αλλά και του καθαρού PEG. Το καθαρό PEG παρουσιάζει έντονες ενδόθερμες κορυφές στις θερμοκρασίες $T_m = (337.6 \pm 0.1) K$ και $T_m = (310.4 \pm 0.1) K$ για τις δύο μοριακές μάζες με $M_n^{PEG} = 20 kg \cdot mol^{-1}$ και $M_n^{PEG} = 1 kg \cdot mol^{-1}$ αντίστοιχα. Οι τιμές της T_c των υβριδίων, στα οποία το πολυμερές βρίσκεται σε περιορισμό, παρουσιάζουν μικρή μείωση καθώς αυξάνεται η σύσταση του Εκτορίτη. Επομένως, όσο μεγαλύτερος είναι ο περιορισμός των πολυμερικών αλυσίδων από την παρουσία του φυλλόμορφου Εκτορίτη, τόσο μειώνεται η τιμή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης.



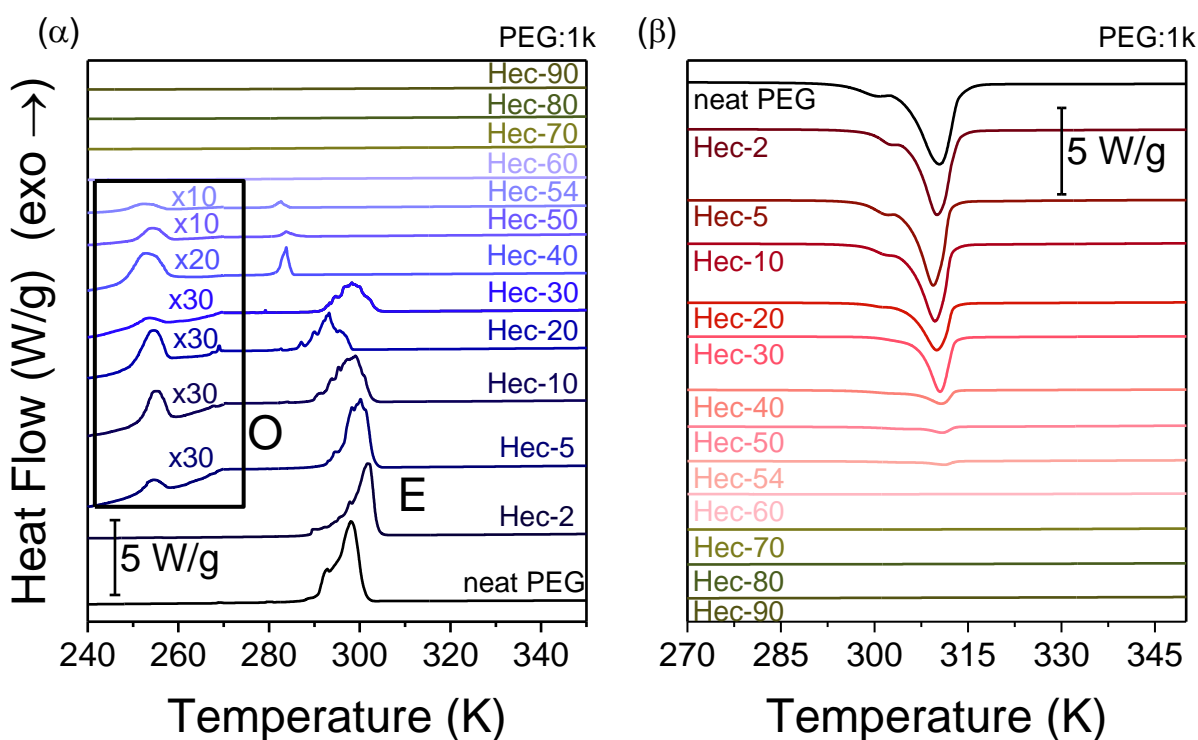
Σχήμα 3.6: Θερμοδιαγράμματα ψύξης (μπλε γραφήματα) και επακόλουθης θέρμανσης (κόκκινα γραφήματα) νανοσύνθετων PEGHec με μοριακή μάζα $M_n^{PEG} = 20 kg \cdot mol^{-1}$, κατά (α) το δεύτερο κύκλο ψύξης και (β) επακόλουθης θέρμανσης, με ρυθμό $10 K \cdot min^{-1}$. Τα γράμματα E και O

υποδηλώνουν τις κορυφές κρυστάλλωσης που προέρχονται από ετερογενή και ομοιογενή πυρήνωση, αντίστοιχα.

Η ιδιαίτερη πληροφορία που μπορούν να δώσουν γραφικές του Σχήματος 3.6 επικεντρώνεται στις εξώθερμες κορυφές των υβριδικών συστημάτων υπό περιορισμό. Στην περίπτωση του PEG με μοριακή μάζα $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, στα συστήματα με σύσταση Εκτορίτη (30 – 54) wt%, υπάρχουν δύο εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης. Αντίστοιχα, στην περίπτωση όπου το PEG έχει μοριακή μάζα $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Σχήμα 3.7), τα συστήματα με σύσταση σε Εκτορίτη από (5 – 54) wt%, χαρακτηρίζονται επίσης από δύο εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης. Η κρυστάλλωση που συναντάται στις υψηλότερες θερμοκρασίες χαρακτηρίζεται ως *ετερογενής* ενώ η κρυστάλλωση που συναντάται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες ως *ομοιογενής*. Η ετερογενής κρυστάλλωση (ή αλλιώς πυρήνωση) τυπικά συμβαίνει σε χαμηλή υπόψυξη επειδή ο σχηματισμός πυρήνων καταλύεται από πιθανές ατέλειες/προσμεϊξεις. Το PEG, απουσία περιορισμού, κρυσταλλώνεται μέσω ετερογενούς πυρήνωσης. Εάν δεν υπάρχουν ετερογενείς πυρήνες, (π.χ., εάν το υλικό κρυστάλλωσης είναι περιορισμένο εντός μιας καθαρής από προσμεϊξεις και ατέλειες περιοχής), η κρυστάλλωση ξεκινάει μέσω της ομοιογενούς πυρήνωσης σε συνθήκες μεγαλύτερης υπόψυξης. Σύμφωνα με τη θεωρία της ομοιογενούς πυρήνωσης, ο συγκεκριμένος τύπος πυρήνωσης συμβαίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης όπου το κρίσιμο μέγεθος των ομοιογενών πυρήνων είναι αρκετά μικρό (βλέπε κεφάλαιο 1^ο, παράγραφος 1.2.5). Επομένως, η παρουσία ομοιογενών πυρήνων οφείλεται στις περιοχές έντονου περιορισμού των πολυμερικών αλυσίδων μεταξύ των διαχωρισμένων φύλλων του Εκτορίτη στις οποίες δεν υπάρχουν ατέλειες ή προσμεϊξεις. Αντίθετα, οι ετερογενείς πυρήνες εντοπίζονται σε περιοχές αρκετά απομακρυσμένες από τις φυλλοειδείς μορφολογίες. Δεδομένου ότι οι περιοχές έντονου περιορισμού των ομοιογενών πυρήνων είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερες από τις απομακρυσμένες περιοχές των ετερογενών πυρήνων, συμπεραίνεται ότι μόνο ένα μικρό ποσοστό των αλυσίδων μπορεί να κρυσταλλωθεί ομοιογενώς. Αυτοί οι ομοιογενείς πυρήνες θα ξεκινήσουν την κρυστάλλωση σε χαμηλή υπόψυξη αλλά οι όγκοι μέσα στους οποίους μπορούν να αναπτυχθούν αυτοί οι κρύσταλλοι ολοένα και ελαττώνονται καθώς η σύσταση του Εκτορίτη αυξάνεται. Τέλος, το γεγονός ότι σε συστήματα με υψηλή σύσταση Εκτορίτη (από 60 wt% και πάνω) δε συναντάται κανενός είδους κρυστάλλωση είναι αναμενόμενο καθώς οι πολυμερικές αλυσίδες σχεδόν σε ολόκληρο το ποσοστό τους, παρεμβάλλονται μεταξύ των φύλλων του Εκτορίτη, με αποτέλεσμα να μη σχηματίζονται ούτε περιοχές περιορισμού ομοιογενούς πυρήνωσης, ούτε απομακρυσμένες περιοχές ετερογενούς πυρήνωσης.

Η παραπάνω ερμηνεία των διαφορετικών τύπων κρυστάλλωσης έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα των *Suzuki et al.*, όπου μελέτησαν τον τρόπο κρυστάλλωσης του PEO περιορισμένο εντός της νανοπορώδους αλουμίνιας. Συγκεκριμένα, μέσω πειραμάτων διαφορετικής

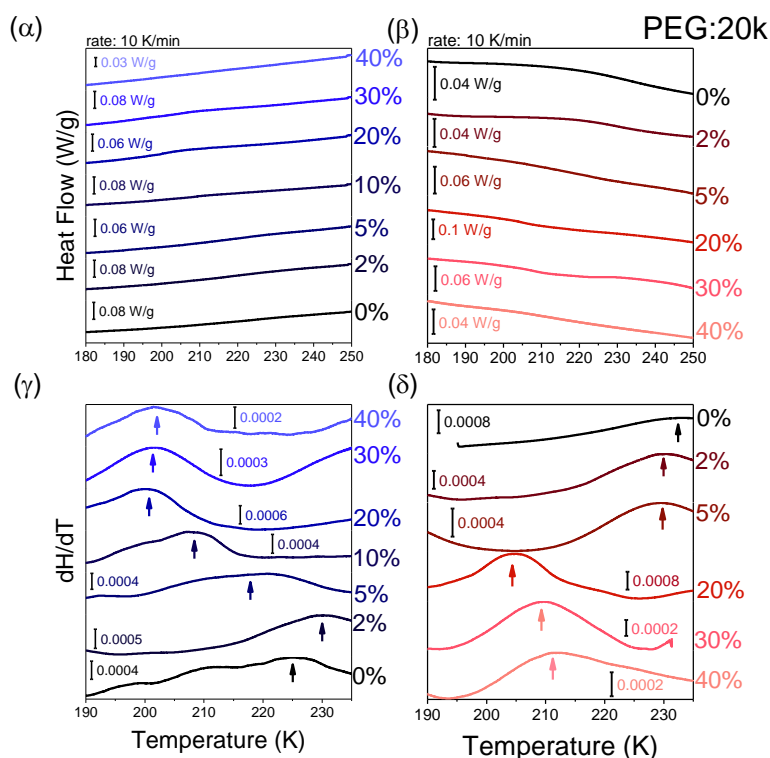
θερμιδομετρίας σάρωσης, διαπιστώθηκε η ύπαρξη και των δύο διαδικασιών κρυστάλλωσης εντός της νανοπορώδους αλουμίνας όπου με τη μείωση της διαμέτρου των πόρων παρατηρήθηκε μείωση της συνεισφοράς της ετερογενούς κρυστάλλωσης. Στα Σχήματα 3.6 και 3.7, οι εξώθερμες κορυφές χαμηλής θερμοκρασίας στις διαδρομές ψύξης του PEG που συνδέονται με τον περιορισμό, αντιπροσωπεύουν την κρυστάλλωση που ξεκινά με ομοιογενή πυρήνωση σε υψηλή υπόψυξη και συμβολίζονται με το γράμμα O. Από την άλλη πλευρά, οι εξώθερμες κορυφές υψηλής θερμοκρασίας αντιπροσωπεύουν την ετερογενή κρυστάλλωση σε χαμηλή υπόψυξη και συμβολίζονται με το γράμμα E. Επιπλέον, στα θερμογραφήματα του DSC, οι ομοιογενείς κορυφές στη διαδικασία της ψύξης, έχουν μεγεθυνθεί (τόσες φορές όσες αναγράφονται στη γραφική) ώστε να μπορούν να γίνουν εύκολα αντιληπτές.



Σχήμα 3.7: Θερμοδιαγράμματα ψύξης (μπλε γραφήματα) και επακόλουθης θέρμανσης (κόκκινα γραφήματα) νανοσύνθετων PEGHec με μοριακή μάζα $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, κατά (α) το δεύτερο κύκλο ψύξης και (β) επακόλουθης θέρμανσης, με ρυθμό $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Τα γράμματα E και O υποδηλώνουν τις κορυφές κρυστάλλωσης που προέρχονται από ετερογενή και ομοιογενή πυρήνωση, αντίστοιχα.

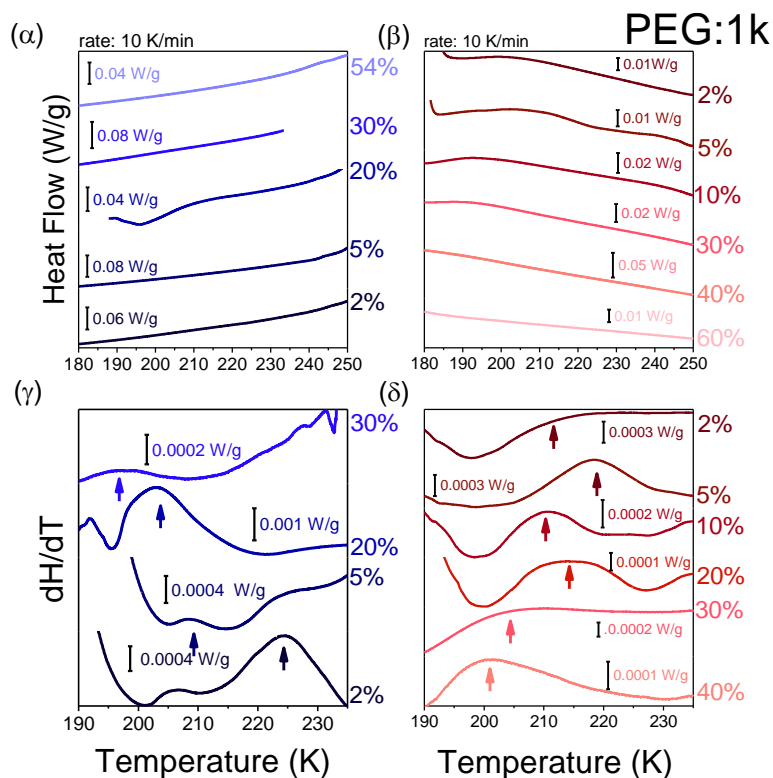
Όπως είναι αναμενόμενο και οι θερμοκρασίες τήξης του πολυμερούς που συνδέονται με τις συνθήκες περιορισμού, είναι μικρότερες από αυτή του καθαρού PEG. Το γεγονός αυτό αντικατοπτρίζει το μικρότερο πάχος της φυλλοειδούς μορφολογίας των κρυστάλλων που σχηματίζονται εντός της περιορισμένης περιοχής (εξίσωση Gibbs-Thomson). Με μια προσεκτική παρατήρηση γίνεται αντιληπτό ότι στο καθαρό PEG (και των δύο μοριακών μαζών) καθώς επίσης και για τις

συστάσεις από (2 – 20) wt% για το πολυμερές μοριακής μάζας $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, κατά την τήξη, παρουσιάζεται μια διπλή ενδόθερμη κορυφή. Η διπλή αυτή κορυφή τήξης πιθανότατα οφείλεται στο διαφορετικό πάχος των κρυστάλλων του PEG (Σχήμα 3.3(β)). Επίσης, μια αρκετά σημαντική παρατήρηση έγινε από τους *Elmahdy et al.*, οι οποίοι μελέτησαν το νανοσύνθετο υβρίδιο του συμπολυμερούς (PE-*b*-4PEO) αναμειγμένο με φύλλα Λαπονίτη. Κατά την τήξη του πολυμερικού συστήματος, με ρυθμό $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, διαπιστώθηκε η ύπαρξη υαλώδους μετάπτωσης σε θερμοκρασία $T_g \sim 225 \text{ K}$ (σχεδόν σταθερή και ίση με εκείνη του καθαρού πολυμερούς). Η μετάβαση υάλου εντοπίζεται και στα δείγματα PEG/Εκτορίτη. Από τα διαγράμματα γίνεται αντιληπτό ότι η παρεμβολή των πολυμερικών αλυσίδων εντός της διαστρωματικής περιοχής επηρεάζει τη θερμοδυναμική κατάσταση των αλυσίδων εκτός της μορφολογίας. Στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα DSC που περιγράφουν την υαλώδη μετάπτωση (α) κατά την ψύξη και (β) κατά τη θέρμανση και (γ,δ) οι αντίστοιχες παράγωγοι της προσαρμογής πάνω στην καμπύλη του DSC για το καθαρό πολυμερές και τα υβριδικά συστήματα με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Το καθαρό πολυμερές χαρακτηρίζεται από θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, ίση με $T_g^{PEG} = (233 \pm 2) \text{ K}$. Με την περαιτέρω προσθήκη ποσότητας Εκτορίτη στα συστήματα, διαπιστώνεται μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, σε ένα θερμοκρασιακό εύρος και συστάσεις Εκτορίτη $\sim (20 - 40) \text{ wt}\%$.



Σχήμα 3.8: Θερμοδιαγράμματα σχετικά με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης κατά την (α) ψύξη, (β) επακόλουθη θέρμανση και (γ,δ) τις αντίστοιχες παραγώγους για τα νανοσύνθετα PEGHec με μοριακή μάζα $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και ρυθμό $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στα συστήματα με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ για ένα τυπικό θερμοκρασιακό εύρος από $(185 \pm 3) \text{ K}$ μέχρι $(220 \pm 3) \text{ K}$ για 54 wt% σύσταση Εκτορίτη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.9. Στα συστήματα με μεγαλύτερη σύσταση σε Εκτορίτη δεν παρατηρείται η υαλώδης μετάπτωση.

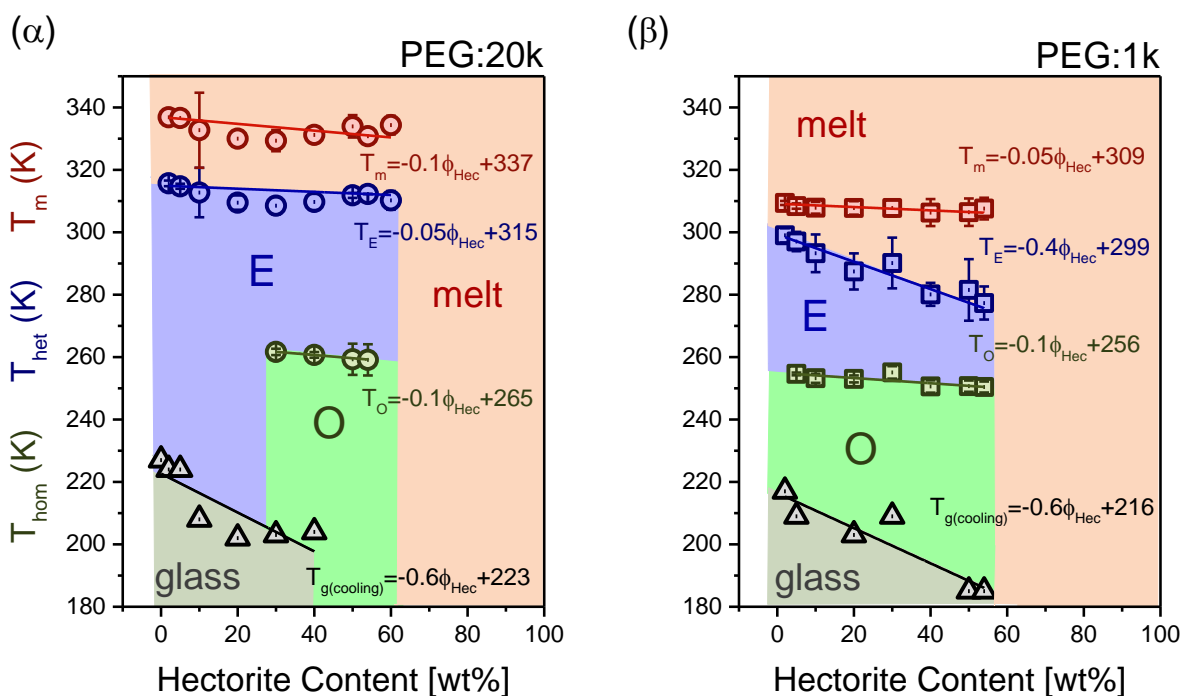


Σχήμα 3.9: Θερμοδιαγράμματα σχετικά με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης κατά την (α) ψύξη, (β) επακόλουθη θέρμανση και (γ,δ) τις αντίστοιχες παραγώγους για τα νανοσύνθετα PEGHec με μοριακή μάζα $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και ρυθμό $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων

Το Σχήμα 3.10 αποτελεί ένα διάγραμμα ισορροπίας φάσεων στο οποίο συνοψίζονται οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης (ομοιογενούς και ετερογενούς κρυστάλλωσης), φαινόμενης τήξης και υαλώδους μετάπτωσης για τις μετρήσεις της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, ως συνάρτηση της σύστασης του Εκτορίτη. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές που φαίνονται στο διάγραμμα φάσεων είναι ο μέσος όρος των αντίστοιχων τιμών (παρουσιάζονται και τα αντίστοιχα σφάλματα των τιμών αυτών), έπειτα από επανάληψη των μετρήσεων σε διαφορετικό αριθμό δειγμάτων. Αυτή η διαδικασία ήταν απαραίτητη για την εξαγωγή αξιόπιστων αποτελεσμάτων καθώς τα δείγματα χαρακτηρίζονται από έντονη ανομοιογένεια. Σημαντική παρατήρηση αποτελεί το γεγονός ότι η ομοιογενής κρυστάλλωση συναντάται ακόμη και σε ποσοστό 5 wt% (στην περίπτωση των συστημάτων με μοριακή μάζα πολυμερούς $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$), γεγονός που υποδηλώνει την ανομοιογενή κατανομή των φύλλων του Εκτορίτη μετά το διαχωρισμό τους. Στο Σχήμα 3.10 φαίνεται

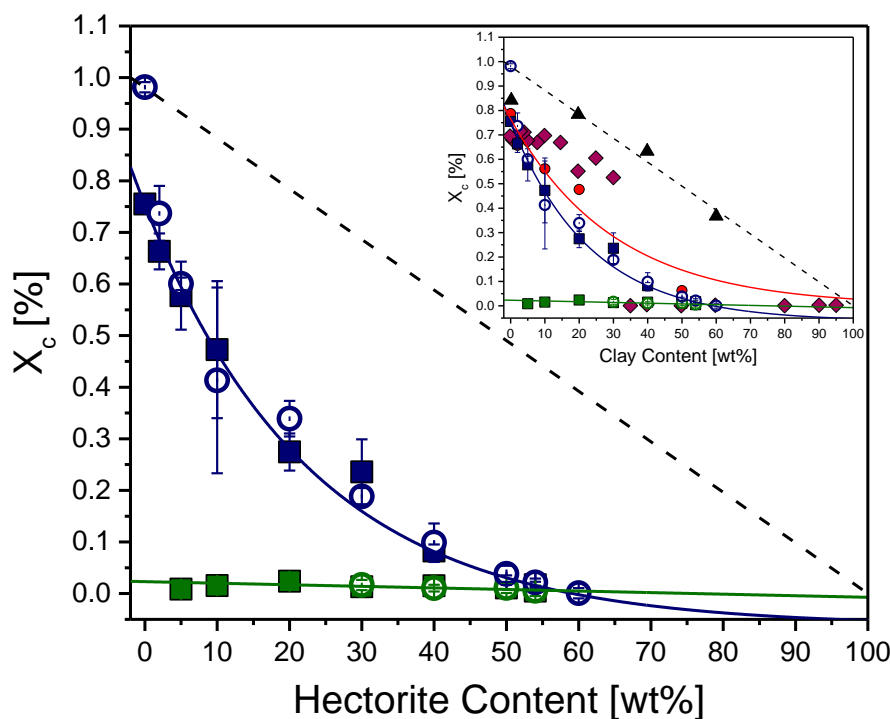
ότι όλες οι θερμοκρασίες των υβριδικών συστημάτων που βρίσκονται υπό περιορισμό, έχουν μια αρκετά γραμμική και ασθενή εξάρτηση από τη σύσταση του Εκτορίτη. Συγκεκριμένα, πιο έντονη εξάρτηση από τη σύσταση του Εκτορίτη εμφανίζει η θερμοκρασία της ετερογενούς κρυστάλλωσης των συστημάτων με μοριακή μάζα πολυμερούς $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Παρακάτω παρουσιάζονται οι εξαρτήσεις που εμφανίζουν οι διάφορες θερμοκρασίες με τη σύσταση του Εκτορίτη. Για τα συστήματα με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ προκύπτει ότι: $T_m(K) = -0.1\phi_{Hec} + 337$, $T_E(K) = -0.05\phi_{Hec} + 315$, $T_O(K) = -0.1\phi_{Hec} + 265$ και $T_{g(\text{cooling})}(K) = -0.6\phi_{Hec} + 223$. Αντίστοιχα, για τα συστήματα με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, προκύπτει ότι: $T_m(K) = -0.05\phi_{Hec} + 309$, $T_E(K) = -0.4\phi_{Hec} + 299$, $T_O(K) = -0.1\phi_{Hec} + 256$ και $T_{g(\text{cooling})}(K) = -0.6\phi_{Hec} + 216$. Επιπλέον, για τα συστήματα που έχουν PEG μεγαλύτερης μοριακής μάζας, οι τιμές της θερμοκρασίας τήξης, κρυστάλλωσης και υαλώδους μετάπτωσης, είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές θερμοκρασιών για τα συστήματα μικρότερης μοριακής μάζας, όπως αναμένονταν. Επίσης, η μείωση των θερμοκρασιών T_m , T_E και T_g , με την αύξηση του Εκτορίτη, εμφανίζει ένα ελάχιστο στο $\phi_{Hec} \sim (20 - 30) \text{ wt}\%$. Τα αποτελέσματά αυτά συμφωνούν ως προς την ομοιογενή κρυστάλλωση, με διάφορες μελέτες για το PEO που συνδέονται με σταγονίδια μικρογαλακτώματος με μεγέθη 80 έως 120 nm ή που συνδέονται με αλυσίδες PEO εντός των πόρων αλουμίνας [2,9].



Σχήμα 3.10: Διαγράμματα ισορροπίας φάσεων για τα νανοσύνθετα PEGHec με (α) $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και (β) $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Η ομοιογενής κρυστάλλωση, η ετερογενής κρυστάλλωση, η φαινόμενη θερμοκρασία τήξης και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης υποδεικνύονται με πράσινα, μπλε, κόκκινα και μαύρα σύμβολα, αντίστοιχα. Οι γραμμές είναι οδηγός για το μάτι.

Βαθμός κρυστάλλωσης της ομοιογενούς και ετερογενούς πυρήνωσης

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της ενθαλπίας των κορυφών κρυστάλλωσης και τήξης του DSC είναι εύκολο να προσδιοριστεί ο βαθμός κρυστάλλωσης ($X_c = \Delta H / \Delta H_0$, $\Delta H_0^{PEG} = 196 \text{ J/g}$) του πολυμερούς συναρτήσει της σύστασης του Εκτορίτη. Ο βαθμός κρυστάλλωσης των σύνθετων υλικών PEGHec μειώνεται έντονα με την αύξηση της σύστασης του Εκτορίτη. Αυτό το αποτέλεσμα οδηγεί σε κρυσταλλικότητα $< 2 \text{ wt\%}$ όταν η σύσταση του Εκτορίτη λαμβάνει τιμές άνω των 40 wt\% . Γενικά, ο βαθμός κρυστάλλωσης εξαρτάται αφενός από το πάχος του κρυστάλλου, που στα συγκεκριμένα συστήματα μειώνεται συναρτήσει της σύστασης του Εκτορίτη, και αφετέρου από την ικανότητα των πολυμερικών αλυσίδων, να αναδιπλώνουν. Στο Σχήμα 3.11, με μπλε φαίνονται τα δεδομένα της ετερογενούς και με πράσινα τα δεδομένα της ομοιογενούς κρυστάλλωσης για το σύστημα με μοριακή μάζα πολυμερούς $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (άδειοι κύκλοι) και $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (γεμάτα τετράγωνα). Αναλυτικά στην περίπτωση της ομοιογενούς κρυστάλλωσης, η σχεδόν σταθερή τιμή του βαθμού κρυστάλλωσης, υποδηλώνει ότι καθίσταται ανεξάρτητη από την περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του Εκτορίτη. Όπως συζητήθηκε προηγουμένως, ο χώρος που σχηματίζεται μεταξύ των διαχωρισμένων φύλλων του Εκτορίτη επηρεάζεται από την ποσότητα του Εκτορίτη. Σε σύγκριση με άλλες δημοσιεύσεις σχετικών με το βαθμό κρυστάλλωσης του πολυμερούς σε συστήματα που περιέχουν αργιλοπυριτικά πρόσθετα, παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση του βαθμού κρυστάλλωσης με αύξηση της σύστασης του πληρωτικού [3,10]. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε και στα πειράματα των *Habel et al.* όπου σε συστήματα PEG/Εκτορίτη, με μοριακή μάζα $M_n^{PEG} = 1.45 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, μέσω πειραμάτων DSC, ο βαθμός κρυστάλλωσης του πολυμερούς μειώθηκε ιδιαίτερα όταν το ποσοστό του Εκτορίτη στα δείγματα ξεπέρασε το 40 wt\% . Επιπλέον, αντίστοιχα αποτελέσματα έλαβαν και οι *Elmahdy et al.*, μελετώντας υβρίδια αποτελούμενα από (PE-*b*-PEO)/Λαπονίτη (με $M_n^{PEO} = 26.3 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) όπου ο βαθμός κρυστάλλωσης υπολογίστηκε μέσω πειραμάτων ακτίνων-Χ και DSC. Όμοια αποτελέσματα σχετικά με το βαθμό κρυστάλλωσης έλαβαν και οι *Chrissipoulou et al.* [10,11], μελετώντας νανοσύνθετα PEO/MMT (με $M_n^{PEO} = 100 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$). Σε όλες τις περιπτώσεις ερευνών, του *Habel*, του *Elmahdy*, της *Chrisopoulou* και στην παρούσα εργασία, η κρυσταλλικότητα μειώνεται κάτω από 5% όταν η σύσταση του φυλλόμορφου αργίλου αυξηθεί άνω των 40 wt\% , όπως φαίνεται και στο ένθετο του Σχήματος 3.11.



Σχήμα 3.11: Βαθμός κρυστάλλωσης X_c για την ομοιογενή (πράσινα σύμβολα) και ετερογενή (μπλε σύμβολα) διαδικασία πυρήνωσης σε νανοσύνθετα PEGHec με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (άδεια σύμβολα) και $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (γεμάτα σύμβολα). Η διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει μια απλή γραμμική προσαρμογή του βαθμού κρυστάλλωσης ως συνάρτηση της σύστασης του Εκτορίτη. Οι συμπαγείς γραμμές αντιπροσωπεύουν τις εκθετικές προσαρμογές των καμπυλών. Στο ένθετο γράφημα φαίνεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με τα αποτελέσματα των Elmahdy et al. για συστήματα (PE-*b*-PEO)/Λαπονίτη, με $M_n^{PEO} = 26.3 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (κόκκινοι κύκλοι), Habel et al. για συστήματα PEG/Εκτορίτη με $M_n^{PEG} = 1.45 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (μαύρα τρίγωνα) και Chrissoroulou et al. για συστήματα PEO/MMT με $M_n^{PEO} = 100 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (μωβ ρόμβοι) [1,3,10].

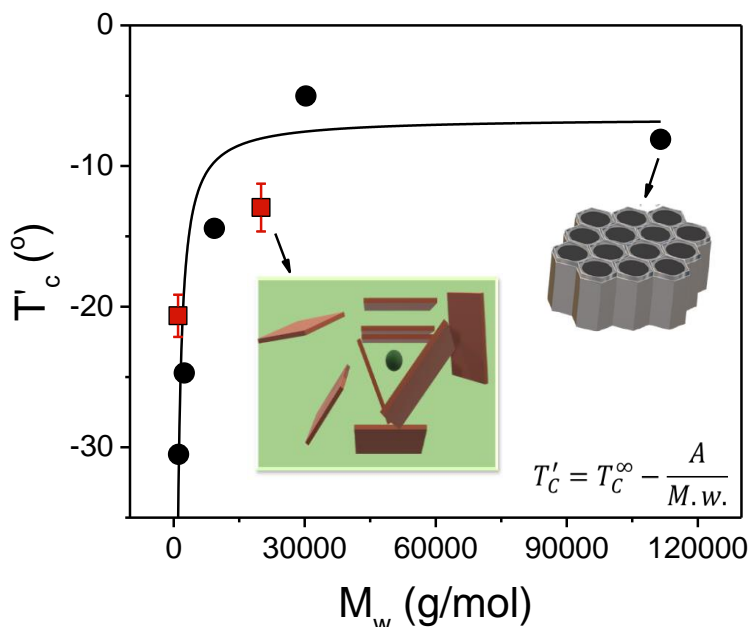
Θερμοκρασία ομοιογενούς κρυστάλλωσης και μοριακή μάζα

Στο Σχήμα 3.12 παρακάτω φαίνεται η εξάρτηση της ομοιογενούς θερμοκρασίας κρυστάλλωσης από τη μοριακή μάζα. Τα σημεία που δίνονται με κόκκινο χρώμα αφορούν στη θερμοκρασία ομοιογενούς κρυστάλλωσης των PEG με μοριακή μάζα $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Τα υπόλοιπα σημεία του γραφήματος είναι αποτέλεσμα της έρευνας των Suzuki et al., για την κρυστάλλωσή του PEO εντός της νανοπορώδους αλουμίνας. Τα ληφθέντα αποτελέσματα ακολουθούν τη σχέση:

$$T'_c = T_c^\infty - \frac{A}{M_w} \quad (3.3)$$

όπου $T_c^\infty = -6^\circ\text{C}$ είναι η φαινόμενη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, στην περίπτωση που η κρυστάλλωση ξεκινά με ομοιογενή πυρήνωση στο όριο των πολύ υψηλών μοριακών μαζών και $A =$

$29200 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ είναι μια παράμετρος. Η ισχυρή εξάρτηση του T'_c από το M_w για τις χαμηλότερες μοριακές μάζες θυμίζει την εξάρτηση της θερμοκρασίας υγρού-προς-γυαλί $T_g(M_w)$, που αντιπροσωπεύεται από την εξίσωση *Fox-Flory*. Έτσι υποδηλώνεται ότι η μοριακή μάζα επηρεάζει τον όρο κινητικότητας/διάχυσης ($B/T - T_0$, όπου B είναι η παράμετρος ενεργοποίησης και T_0 η «ιδανική» θερμοκρασία υάλου που βρίσκεται κάτω από τη θερμοκρασία υάλου) που εισέρχεται στην εξίσωση για το ρυθμό πυρήνωσης.

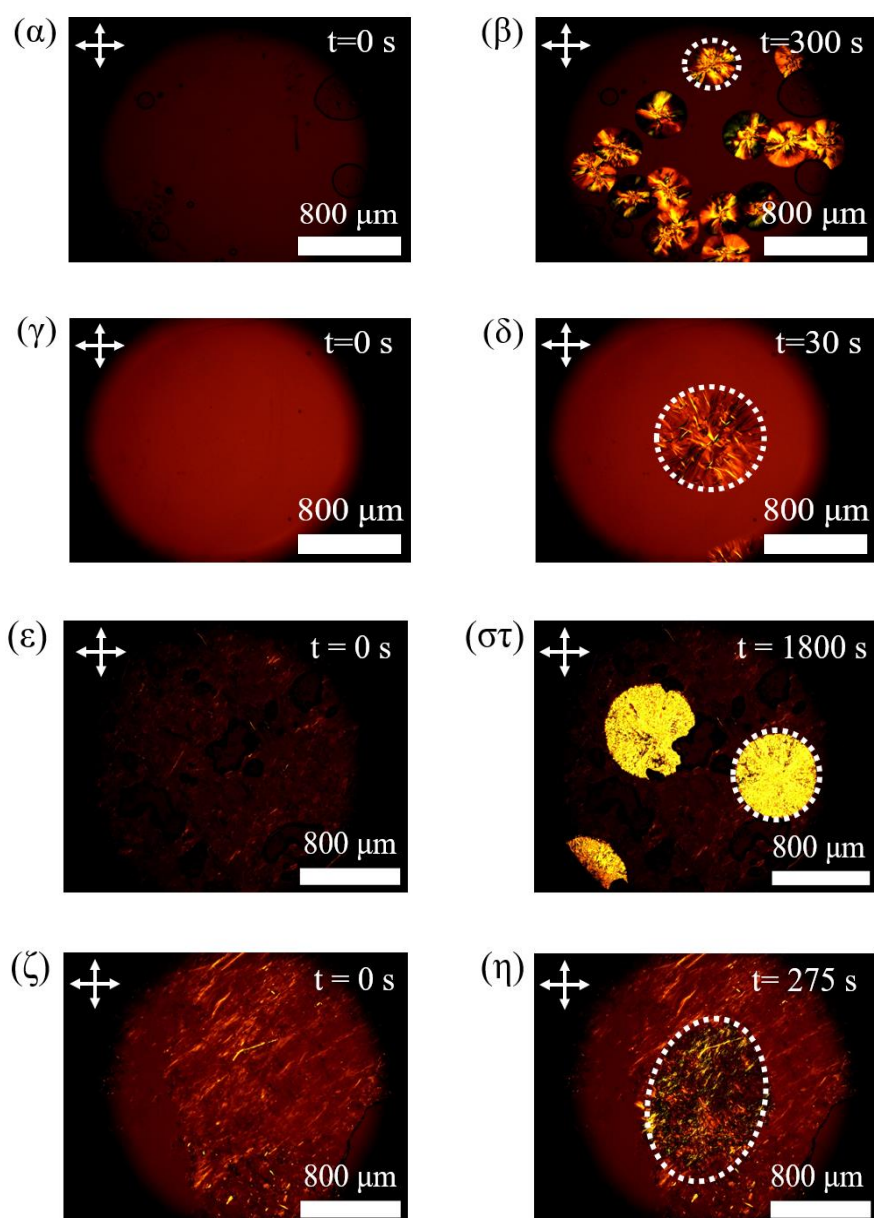


Σχήμα 3.12: Εξάρτηση της θερμοκρασίας της ομοιογενούς κρυστάλλωσης (κόκκινα τετράγωνα) από τη μοριακή μάζα του PEG. Η θερμοκρασία T'_c ελήφθη από σαρώσεις DSC του PEG με ρυθμό ψύξης $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Η γραφική παράσταση περιλαμβάνει βιβλιογραφικά δεδομένα (μαύροι κύκλοι) κρυστάλλωσης PEO υπό περιορισμό εντός νανοπορώδους αλουμίνιας [3,12]. Στις εικόνες φαίνονται οι περιοριστικές γεωμετρίες της αλουμίνιας και του φυλλόμορφου Εκτορίτη.

3.3 Η κινητική της κρυστάλλωσης του PEG

Μέσω της Πολωτικής Οπτικής Μικροσκοπίας μελετήθηκαν οι υπερδομές (σφαιρόλιθοι) και η κινητική της ανάπτυξης τους. Στην περίπτωση του καθαρού PEG, η ισόθερμη ανάπτυξη των σφαιρόλιθων παρατηρήθηκε αρκετά εύκολα. Για το καθαρό PEG με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, οι σφαιρόλιθοι που αναπτύχθηκαν είχαν καθαρά σφαιρικό σχήμα, εμφάνιζαν το συνηθισμένο σταυρό της Μάλτας και τα όρια τους ήταν εύκολα διακριτά, σε αντίθεση με τις υπερμοριακές δομές που σχηματίστηκαν από το PEG με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (όπου το σχήμα τους ήταν αξιαλιτικό και τα όρια τους μη ευδιάκριτα). Στο Σχήμα 3.13, παρακάτω, φαίνονται οι υπερμοριακές δομές που προέκυψαν, σε διαφορετικές χρονικές στιγμές της ισόθερμης κρυστάλλωσης των συστημάτων. Οι εικόνες (α,β) και (γ,δ) αφορούν στο καθαρό PEG με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot$

mol^{-1} , κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση στους 327 K και 303 K, αντίστοιχα. Οι εικόνες (ε) και (στ) αφορούν στην ισόθερμη κρυστάλλωση του PEGHec-2 με $M_n^{PEG} = 20 kg \cdot mol^{-1}$, στους 329 K. Όπως φαίνεται και στην εικόνα, οι υπερμοριακές δομές έχουν σφαιρικό σχήμα. Οι εικόνες (ζ) και (η) αφορούν στην ισόθερμη κρυστάλλωση του PEGHec-2 με $M_n^{PEG} = 1 kg \cdot mol^{-1}$, στους 307 K. Στην περίπτωση αυτή, η υπερμοριακή δομή που σχηματίστηκε έχει αξιαλιτικό σχήμα ενώ τα όρια της δομής δεν είναι εύκολα παρατηρήσιμα (σε σχέση με την εικόνα (στ)). Με την παρουσία του Εκτορίτη, δεν είναι πλέον εμφανής ο χαρακτηριστικός σταυρός της Μάλτας. Τα φύλλα του Εκτορίτη σημειώνονται με τις φωτεινές κίτρινες γραμμές που παρατηρούνται στις εικόνες. Σε κάθε φωτογραφία επισημαίνεται και η κλίμακα μήκους στα 800 μm .



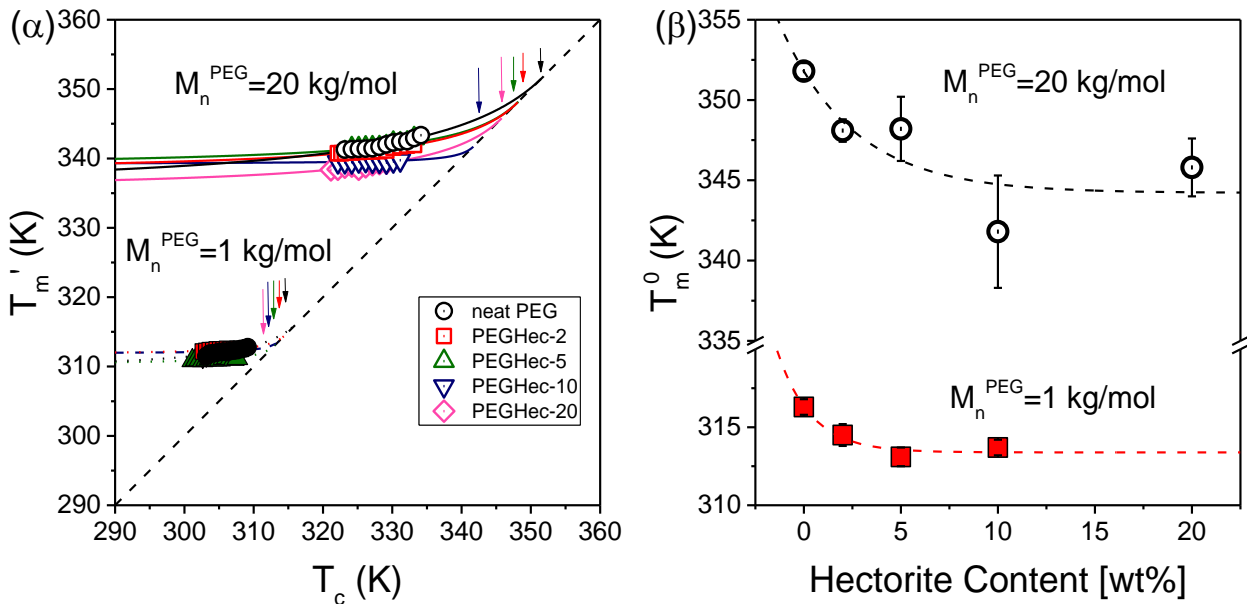
Σχήμα 3.13: Φωτογραφίες POM: (α,β) ισόθερμη κρυστάλλωση του καθαρού PEG με $M_n^{PEG} = 20 kg \cdot mol^{-1}$ στους 327 K, (γ,δ) ισόθερμη κρυστάλλωση του καθαρού PEG με $M_n^{PEG} = 1 kg \cdot mol^{-1}$ στους 307 K.

mol^{-1} στους 303 K, (ϵ, σ) ισόθερμη κρυστάλλωση του PEGHec-2 με $M_n^{\text{PEG}} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ στους 329 K, (ζ, η) ισόθερμη κρυστάλλωση του PEGHec-2 με $M_n^{\text{PEG}} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, στους 307 K. Στις εικόνες σημειώνεται η κλίμακα μήκους υποδηλώνοντας 800 μm .

Από τα ισοθερμικά πειράματα της POM έγινε προσδιορισμός της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας T_m^0 , η οποία προσδιορίστηκε μέσω της εξίσωσης *Hoffman-Weeks* [13]:

$$T_m = \frac{1}{\beta} T_c + \left(1 - \frac{1}{\beta}\right) T_m^0 \quad (3.4)$$

Στην παραπάνω εξίσωση τα T_m και T_c αντιπροσωπεύουν τις φαινομενικές θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης αντίστοιχα ενώ το β είναι ο παράγοντας αύξησης πάχους του κρυστάλλου. Η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας για τα καθαρά και τα σύνθετα συστήματα, φαίνονται στο Σχήμα 3.14(α). Η τιμή της T_m^0 προσδιορίστηκε με παρέκταση της καμπύλης της πειραματικής T_m' έναντι της T_c ως το σημείο τομής της καμπύλης αυτής με τη $T_m' = T_c$. Σημειώνεται ότι οι μελέτη της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας έγινε σύμφωνα με τους *Marand et al*, με προσαρμογή της καμπύλης παρέκτασης στη σχέση: $M = \gamma \frac{\sigma_e^l}{\sigma_e} (X - a)$, όπου $M = \frac{T_m^0}{T_m^0 - T_m}$, $X = \frac{T_m^0}{T_m^0 - T_c}$, $a = \frac{\Delta H_f C_2}{2\sigma_e^l}$ (θεωρούμε ότι $\gamma = 1$ και $\sigma_e^l = \sigma_e$) [14].



Σχήμα 3.14: (α) Γράφημα *Hoffman-Weeks* που παρουσιάζει τις φαινόμενες θερμοκρασίες τήξης για διαφορετικές τελικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, για τα νανοσύνθετα PEGHec που περιέχουν PEG με $M_n^{\text{PEG}} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (άδεια σύμβολα) και $M_n^{\text{PEG}} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (γεμάτα σύμβολα). Οι συμπαγείς και οι διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν τις γραμμές που ταιριάζουν στις φαινομενικές θερμοκρασίες τήξης των νανοσύνθετων. Η διακεκομμένη γραμμή περιγράφει την εξίσωση $T_m' = T_c$. Τα βέλη υποδεικνύουν τις (*extrapolated*) θερμοκρασίες τήξης ισορροπίας. (β) Θερμοκρασίες τήξης ισορροπίας του PEGHec με $M_n^{\text{PEG}} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (άδεια σύμβολα) και $M_n^{\text{PEG}} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (γεμάτα σύμβολα), ως συνάρτηση της σύστασης του Εκτορίτη. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν εκθετικές προσαρμογές.

Οι τιμές που λαμβάνει η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας σε κάθε περίπτωση, φαίνονται στη Σχήμα 3.14(β), ως συνάρτηση της σύστασης του Εκτορίτη. Τα συστήματα με μοριακή μάζα $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, παρουσιάζουν σημαντική μείωση της τιμής της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας, σε αντίθεση με τις αντίστοιχες τιμές των συστημάτων με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, όπου η μείωση είναι μικρότερη. Η μείωση της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας με την αύξηση της σύστασης σε Εκτορίτη είναι συμβατή με τη μείωση του πάχους του κρυστάλλου, d_c (Σχήμα 3.5), και του βαθμού κρυστάλλωσης, X_c (Σχήμα 3.11).

Στη συνέχεια, μέσω του μοντέλου των *Lauritzen-Hoffman* (LH), έγινε σύγκριση των γραμμικών ρυθμών ανάπτυξης του πολυμερούς σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Σύμφωνα με το μοντέλο, οι ρυθμοί ανάπτυξης της σφαιρολιθικής υπερδομής δίνονται από:

$$G = G_0 e^{-\frac{B}{R(T_c - T_0)}} e^{-\frac{K_g}{T_c(T_m^0 - T_c)}} \quad (3.5)$$

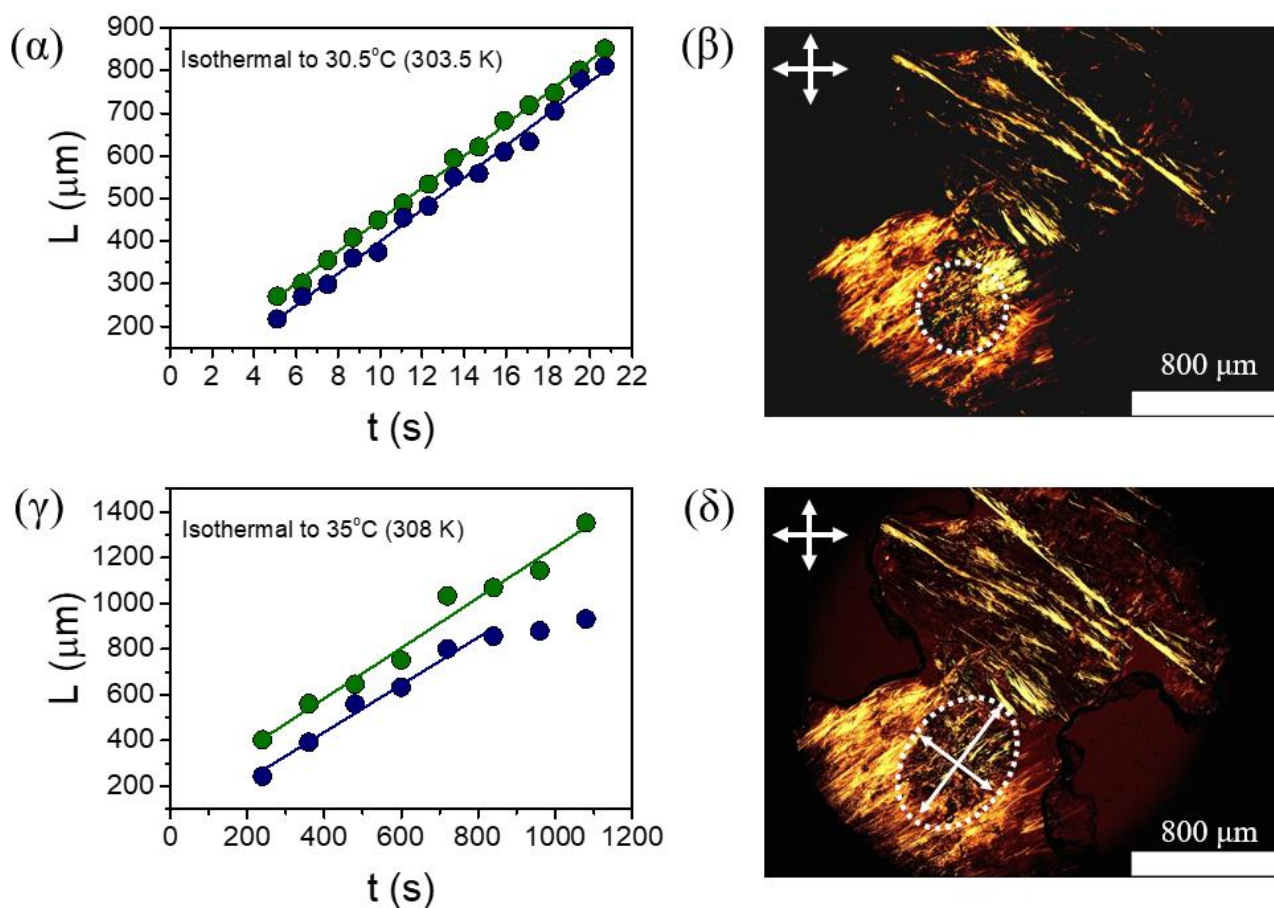
Στην παραπάνω εξίσωση το G_0 είναι η σταθερά του ρυθμού ανάπτυξης, το B η παράμετρος ενεργοποίησης της τμηματικής κίνησης για τη μεταφορά μονάδων κρυστάλλωσης κατά μήκος της διεπαφής κρυστάλλου-υγρού, T_c η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_0 η «ιδανική» θερμοκρασία υάλου και το K_g η σταθερά της ανάπτυξης του κρυστάλλου. Η σταθερά του ρυθμού ανάπτυξης που περιέχει πληροφορίες για τις ελεύθερες ενέργειες και τη θερμότητα τήξης πλευρικής και διπλής επιφάνειας και εκφράζεται ως:

$$K_g(i) = \frac{i b_0 \sigma \sigma_e T_m^0}{k_B \Delta H_f} \quad (3.6)$$

στην παραπάνω έκφραση όπου το b_0 αντιστοιχεί στο πάχος του μονού στρώματος, το ΔH_f ορίζεται ως η θερμότητα τήξης ανά μονάδα όγκου και το k_B είναι η σταθερά *Boltzmann* (βλέπε κεφάλαιο 1^ο, παράγραφος 1.2.5).

Μέσω των φωτογραφιών της Πολωτικής Οπτικής Μικροσκοπίας, μελετήθηκε αρχικά η μεταβολή της ακτίνας των υπερδομών με το χρόνο σε διάφορες θερμοκρασίες, μέσω ισόθερων μετρήσεων. Η ανάπτυξη των υπερδομών, για τα συστήματα με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, γίνεται με σφαιρικό τρόπο. Με άλλα λόγια, η ακτίνα των υπερδομών αυτών αναπτύσσεται γραμμικά με το χρόνο της ισόθερης μέτρησης. Στα συστήματα όμως με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, παρατηρήθηκε ότι σε όλα τα συστήματα διαφορετικής σύστασης Εκτορίτη, αρχικά η ανάπτυξη των υπερδομών είναι σφαιρική, αλλά καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία της ισόθερης μέτρησης, η ανάπτυξη μετατρέπεται σε αξιαλική. Σημειώνουμε στο σημείο αυτό ότι για μεγαλύτερη ακρίβεια των αποτελεσμάτων, σε κάθε περίπτωση, μετρήθηκαν δύο τιμές της ακτίνας και τελικά ο ρυθμός ανάπτυξης των πυρήνων προέκυψε ως ο μέσος όρος ανάπτυξης των δύο ακτίνων. Στο Σχήμα 3.15 φαίνονται οι ακτίνες των υπερδομών συναρτήσει του χρόνου και οι αντίστοιχες εικόνες της Οπτικής

Μικροσκοπίας, στους 303.5 K και 308 K για το σύστημα PEGHec-10 με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ αντίστοιχα.



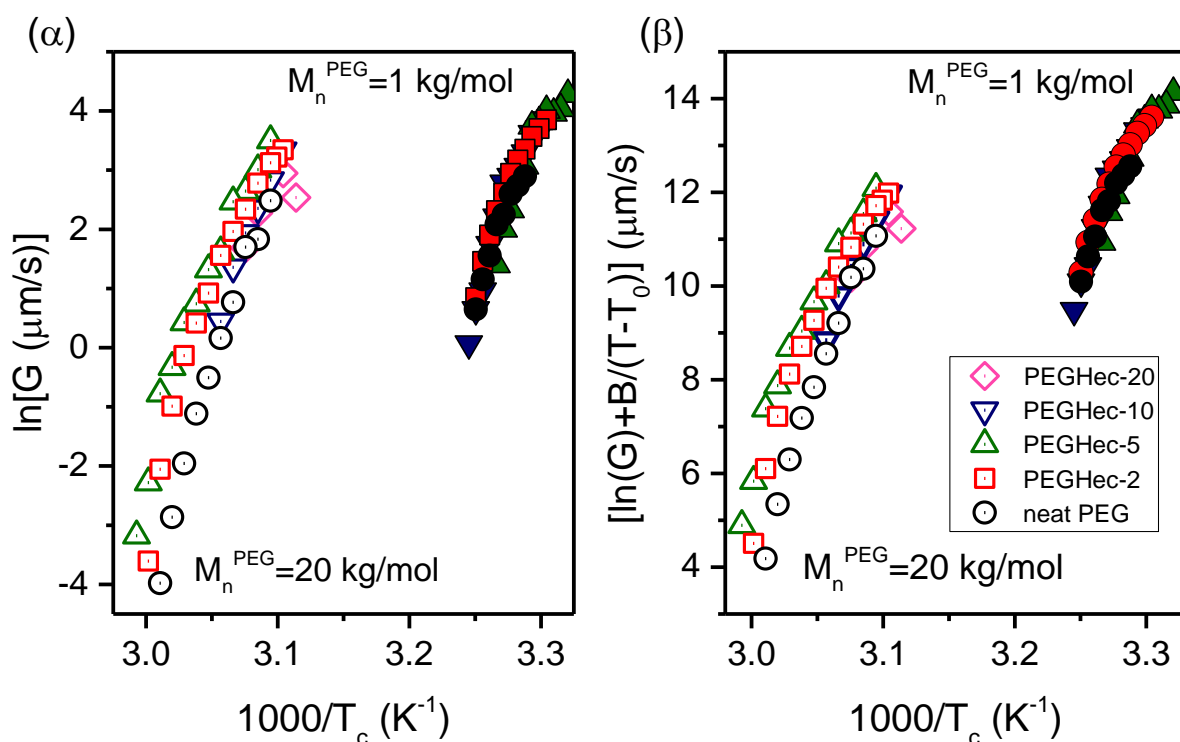
Σχήμα 3.15: PEGHec-2 με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$: Οι ακτίνες των υπερδομών συναρτήσει του χρόνου για τις ισόθερμες στους (α) 303.5 K, (γ) 308 K, και οι αντίστοιχες φωτογραφίες ΠΟΜ των υπερδομών στους (β) 303.5 K και (δ) 308 K. Στις εικόνες σημειώνεται η κλίμακα μήκους υποδηλώνοντας 800 μm .

Πίνακας 3.1: Παράμετροι της θεωρίας Lauritzen-Hoffman.

Σύστημα	B (K)	T_0 (K)	T_m^0 (K)
$M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$			
neat PEG	1470 ± 70	203 ± 3	352 ± 2
PEGHec-2	1470 ± 70	199 ± 3	348 ± 2
PEGHec-5	1470 ± 70	199 ± 3	348 ± 2
PEGHec-10	1470 ± 70	184 ± 3	342 ± 2
PEGHec-20	1470 ± 70	175 ± 3	345 ± 2
$M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$			
neat PEG	1470 ± 70	—	316 ± 2
PEGHec-2	1470 ± 70	193 ± 3	314 ± 2
PEGHec-5	1470 ± 70	190 ± 3	313 ± 2
PEGHec-10	1470 ± 70	186 ± 3	314 ± 2

όπου για τον υπολογισμό του T_0 , ισχύει: $T_0 = T_g - C_2$, $C_2^{PEG} = 30$ [1]

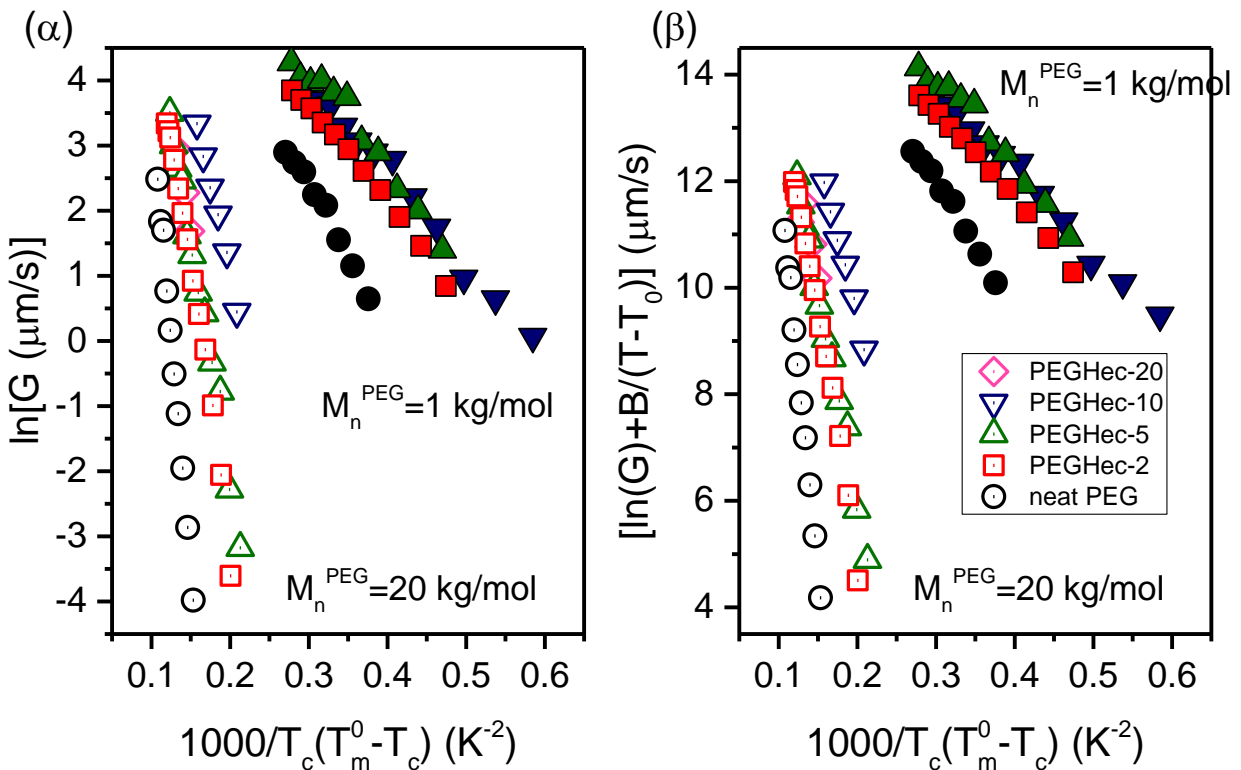
Οι γραφικές παραστάσεις του $[\log(G) + B/(T - T_0)]$ σε συνάρτηση με το $1000/T_c$ και $1000/T_c(T_m^0 - T_c)$ φαίνονται στα Σχήματα 3.16(α,β) και 3.17(α,β) αντίστοιχα. Συγκεκριμένα οι γραφικές του Σχήματος 3.17(α,β) αποτελούνται από γραμμές με σχετικά μικρές αλλαγές στους συντελεστές της κλίσης (στον πίνακα 3.3 παρουσιάζονται οι τιμές της κλίσης). Οι περιοχές γραμμικής συμπεριφοράς δηλώνουν τις διαφορετικές περιοχές ανάπτυξης. Από τη γραφική γίνεται φανερό ότι στα συγκεκριμένα συστήματα συναντάται μόνο η περιοχή ανάπτυξης I, καθώς δεν παρατηρούνται γραμμές με έντονες αλλαγές στην κλίση τους. Βασικό χαρακτηριστικό των γραφικών των Σχημάτων 3.16 και 3.17 είναι ότι οι ρυθμοί ανάπτυξης για τα συστήματα με PEG μικρότερης μοριακής μάζας είναι μερικές τάξεις μεγέθους πιο γρήγοροι σε σχέση με τα συστήματα μεγαλύτερης μοριακής μάζας.



Σχήμα 3.16: (α) Ρυθμοί ανάπτυξης υπερδομών και (β) Ρυθμοί ανάπτυξη των υπερδομών ενισχυμένοι με τον όρο της τμηματικής κίνησης της αλυσίδα, ως συνάρτηση της κλιμακούμενης θερμοκρασίας σε σχέση με το σημείο τήξης ισορροπίας, T_m^0 , για το καθαρό PEG (μαύροι κύκλοι) με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, (άδεια σύμβολα) και $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (γεμάτα σύμβολα) και τα νανοσύνθετα τους με διαφορετική σύσταση σε Εκτορίτη: 2 wt% (τετράγωνα), 5 wt% (επάνω τρίγωνα), 10 wt% (κάτω τρίγωνα) και 20 wt% (ρόμβοι). Τα δεδομένα ελήφθησαν, μετά από ένα άλμα θερμοκρασίας από τους 348 K και 333 K για τα σύνθετα υλικά με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, αντίστοιχα. Οι ρυθμοί ανάπτυξης είναι σύμφωνοι με την Εξ. 5.

Επιπλέον, μέσω της γραφικής φαίνεται ότι η περαιτέρω προσθήκη Εκτορίτη, αυξάνει το ρυθμό ανάπτυξης των πυρήνων όλο και περισσότερο. Μάλιστα, η αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης σε συνάρτηση με τη σύσταση σε Εκτορίτη, γίνεται πιο εμφανής στις γραφικές του Σχήματος 3.17(α,β), που ο ρυθμός ανάπτυξης εκφράζεται συναρτήσει του $1000/T_c(T_m^0 - T_c)$, καθώς η

θερμοκρασία τήξης ισορροπίας μειώνεται για κάθε αυξημένη σύσταση Εκτορίτη. Παρ' όλ' αυτά, η αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης συναρτίζει της σύστασης του Εκτορίτη, υποδηλώνει ότι ο Εκτορίτης, όχι μόνο δεν παρεμποδίζει την κρυστάλλωση του πολυμερούς αλλά αντιθέτως την ενισχύει. Πιο συγκεκριμένα, τα φύλλα του Εκτορίτη κατά την κρυστάλλωση, δε μετατοπίζονται αλλά παραμένουν σε «σταθερή» θέση, επιτρέποντας στις πολυμερικές αλυσίδες να αναπτυχθούν πάνω από την επιφάνεια των στρωμάτων, ανεξάρτητα από τη διεύθυνση ανάπτυξης της υπερδομής (σε σχέση με την τυχαία θέση προσανατολισμού των φύλλων). Το γεγονός αυτό έρχεται σε συμφωνία με άλλες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στο παρελθόν που αφορούσαν σε υλικά όπως PEO με $M_n^{PEO} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ενισχυμένο με φύλλα αργίλου, από τους *Rahmansyah et al* [15]. Αντίστοιχα αποτελέσματα έδωσε και η μελέτη σύνθετων υλικών από πολυ(αιθυλένιο 2,6-ναφθαλικό) με την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων (το μέγεθος των σωματιδίων $\sim 7 \text{ nm}$) από τους *Kim et al* [16]. Και στις δύο περιπτώσεις, η αύξηση της σύστασης του αργιλικού υλικού οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης των πυρήνων των συστημάτων.



Σχήμα 3.17: (α) Ρυθμοί ανάπτυξης υπερδομών και (β) Ρυθμοί ανάπτυξη των υπερδομών ενισχυμένοι με τον όρο της τμηματικής κίνησης της αλυσίδας, ως συνάρτηση της κλιμακούμενης θερμοκρασίας σε σχέση με το σημείο τήξης ισορροπίας, T_m^0 , για το καθαρό PEG (μαύροι κύκλοι) με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, (άδεια σύμβολα) και $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (γεμάτα σύμβολα) και τα νανοσύνθετα τους με διαφορετική σύσταση σε Εκτορίτη: 2 wt% (τετράγωνα), 5 wt% (επάνω τρίγωνα), 10 wt% (κάτω τρίγωνα) και 20 wt% (ρόμβοι). Τα δεδομένα ελήφθησαν, μετά από ένα άλμα θερμοκρασίας από τους 348 K και 333 K για τα σύνθετα υλικά με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, αντίστοιχα. Οι ρυθμοί ανάπτυξης είναι σύμφωνοι με την Εξ. 5.

Πίνακας 3.2: Παράμετροι χρόνου κρυστάλλωσης και ρυθμού ανάπτυξης της θεωρίας *Lauritzen-Hoffman*.

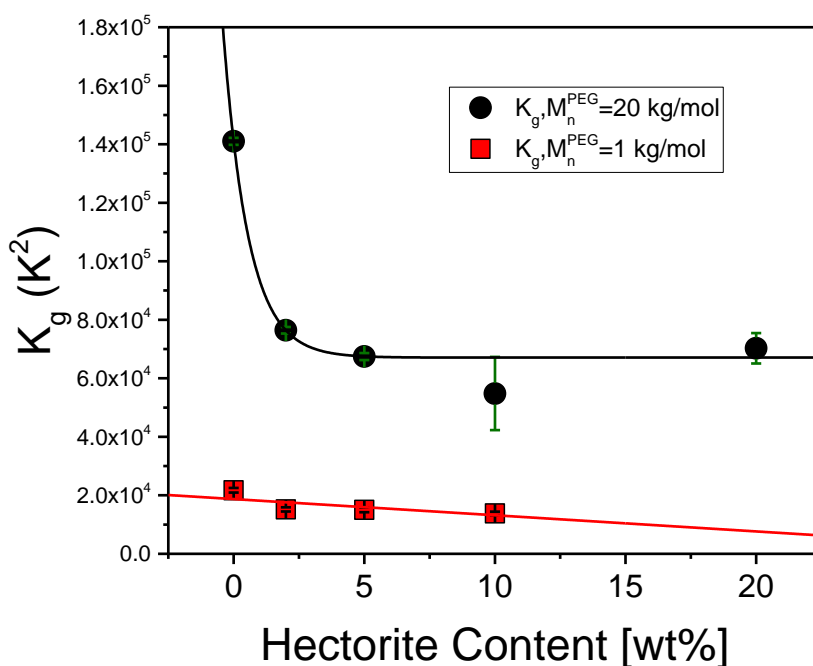
$M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$			$M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$			
Σύσταση Εκτορίτη	T_c (K)	G ($\mu\text{m/s}$)	Σύσταση Εκτορίτη	T_c (K)	G ($\mu\text{m/s}$)	
0 wt%	323	12±1	0 wt%	304.15	18.1±0.1	
	324	6.4±0.2		304.65	15.5±0.2	
	325	4.5±0.3		305.15	13.4±0.1	
	326	2.1±0.3		305.65	9.5±0.1	
	327	1.2±0.2		306.15	8.0±0.3	
	328	0.6±0.1		306.65	4.7±0.1	
	329	0.3±0.1		307.15	3.17±0.04	
	330	0.15±0.05		307.65	1.91±0.03	
	331	0.06±0.03		2 wt%	302.65	46.9±0.4
	332	0.02±0.01			303.15	40.5±0.4
2 wt%	322	28±1		303.65	35.5±0.3	
	323	25±1		304.15	28.6±0.2	
	324	22.7±0.5		304.65	23.8±0.2	
	325	16.1±0.3		305.15	19.0±0.3	
	326	10.4±0.3		305.65	13.6±0.2	
	327	7.2±0.2		306.15	10.1±0.2	
	328	4.8±0.1		306.65	6.7±0.2	
	329	2.53±0.06		307.15	4.3±0.1	
	330	1.52±0.03		307.65	2.3±0.1	
	331	0.88±0.01	5 wt%	301.15	72±2	
	332	0.37±0.01		301.65	56±2	
	333	0.134±0.004		302.15	52±2	
	334	0.036±0.004		302.65	55±3	
	5 wt%	323	33±2		303.15	45±2
324		20±1		303.65	42±1	
325		14.2±0.4		304.15	21.6±0.9	
326		11.8±0.3		304.65	18.1±0.5	
327		5.1±0.2		305.15	10.3±0.3	
328		3.7±0.1		305.65	7.5±0.1	
329		2.1±0.1		307.15	4.1±0.5	
330		1.55±0.02	10 wt%	302.65	47±1	
331		0.75±0.02		303.15	40±1	
332		0.46±0.01		303.65	37.4±0.7	
333	0.101±0.002	304.15		27.0±0.7		
10 wt%	334	0.043±0.002		304.65	21.5±0.6	
	322	28.2±0.6		305.15	18.1±0.5	
	323	17.3±0.7		305.65	16.2±0.4	
	324	10.5±0.4		306.15	9.2±0.2	
	325	6.5±0.2		306.65	5.7±0.2	
	326	4.0±0.1		307.15	2.7±0.1	
	327	1.5±0.1		307.65	1.9±0.1	
20 wt%	321	12±3		308.15	1.07±0.07	
	322	19±2				
	324	9.7±0.5				
	325	5.4±0.6				

Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οι τιμές του ρυθμού ανάπτυξης για κάθε ισόθερμη μέτρηση, όπως προέκυψε από την ανάλυση της πολωτικής οπτικής μικροσκοπίας. Επισημαίνεται ότι οι ρυθμοί ανάπτυξης του πίνακα 3.2 αποτελούν τη μέση τιμή του ρυθμού ανάπτυξης και του σφάλματος του, κατά τη μέτρηση δύο κάθετων διαμέτρων στον ίδια υπερδομή. Στον πίνακα 3.3 παρακάτω, παραθέτονται τα βασικά αποτελέσματα της μελέτης των συστημάτων μέσω της θεωρίας των *Lauritzen-Hoffman*. Στον πίνακα 3.3 παρουσιάζονται οι τιμές της K_g , $\sigma\sigma_e$ και σ_e , οι οποίες ολοένα και μειώνονται μέσω της αύξησης της σύστασης του Εκτορίτη.

Πίνακας 3.3: Οι τιμές των K_g , $\sigma\sigma_e$ και σ_e ως συνάρτηση της σύστασης του Εκτορίτη, όπως προσδιορίστηκαν μέσω των πειραμάτων της POM.

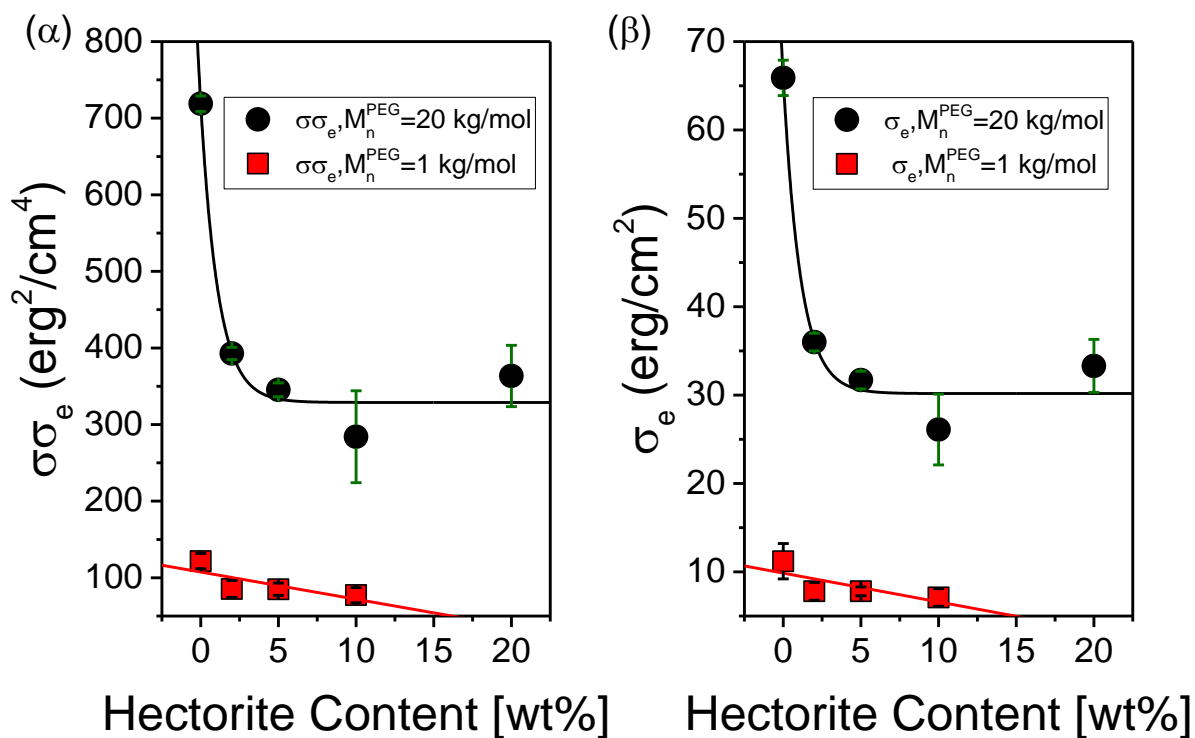
Σύστημα	K_g (K^2)	$\sigma\sigma_e$ (erg^2/cm^4)	σ_e (erg/cm^2)
$M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$			
neat PEG	141000±1200	719±10	66±2
PEGHec-2	76420±1100	393±8	36±1
PEGHec-5	67430±1200	345±9	32±1
PEGHec-10	54770±1250	284±60	26±4
PEGHec-20	70240±5200	363±40	33±3
$M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$			
neat PEG	21720±800	122±10	11±2
PEGHec-2	15170±700	85±11	8±1
PEGHec-5	15020±800	85±8	8.0±0.5
PEGHec-10	13800±600	77±10	7±1

Η σταθερά της ανάπτυξης του κρυστάλλου, K_g , σχετίζεται άμεσα με το ρυθμό ανάπτυξης και αποτελεί ένα ανάλογο του ενεργειακού φράγματος της κρυστάλλωσης. Μέσω της θεωρίας των *LH* προέκυψε ότι το K_g μειώθηκε εκθετικά με την προσθήκη του φυλλόμορφου Εκτορίτη για τα συστήματα με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, ενώ για τα συστήματα με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ η μείωση της K_g είναι γραμμική. Το αποτέλεσμα αυτό είναι συμβατό με τη μείωση της T_m^0 με τον Εκτορίτη. Η εξάρτηση που εμφανίζει η σταθερά της ανάπτυξης του κρυστάλλου, K_g , σε σχέση με τη σύσταση του Εκτορίτη φαίνεται στο Σχήμα 3.18.



Σχήμα 3.18: Εξάρτηση της σταθεράς ανάπτυξης K_g για τα νανοσύνθετα με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (μαύρα σύμβολα) και $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (κόκκινα σύμβολα), ως συνάρτηση της σύστασης του Εκτορίτη.

Όπως εξηγήθηκε στο 1^ο κεφάλαιο, μέσω της σταθεράς K_g μπορεί να υπολογιστεί το γινόμενο σ_e και κατ' επέκταση και τα σ και σ_e [17-21]. Η ελεύθερη ενέργεια της πλευρικής επιφάνειας, σ , μπορεί να εκτιμηθεί από τη σχέση LH με βάση την εμπειρική επεξεργασία των *Thomas* και *Stavely* [22] ως $\sigma = \alpha_{LH} \Delta H_f A_0^{1/2}$, όπου η α_{LH} είναι μια εμπειρική σταθερά που συνήθως λαμβάνει την τιμή 0.1 για τα πολυμερή βινυλίου [23] και $A_0 = a_0 b_0 = 2.14 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, το οποίο εκφράζει το εμβαδόν της διατομής της πολυμερικής αλυσίδας. Η τιμή που προκύπτει τελικά είναι: $\sigma = 10.9 \text{ erg/cm}^2$ και σε συνδυασμό με τη θεώρηση που έγινε νωρίτερα, βλέπουμε ότι το σ_e μειώνεται από την τιμή 66 erg/cm^2 στην 33 erg/cm^2 για τα συστήματα με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Οι παραπάνω υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν θεωρώντας ότι το πάχος του στρώματος δίνεται $b_0 = 4.62 \times 10^{-8} \text{ cm}$ και $\Delta H_f = 2.36 \times 10^9 \text{ erg/cm}^3$. Επιπλέον, το έργο της αναδίπλωσης της αλυσίδας μπορεί να συσχετιστεί με το σ_e μέσω της έκφρασης: $q = 2\sigma_e A_0$ [1,2]. Οι τιμές του έργου αναδίπλωσης της αλυσίδας μειώνονται, ως αναλογία του σ_e .



Σχήμα 3.19: (α) Το γινόμενο $\sigma\sigma_e$ και (β) το σ_e για τα νανოსύνθετα με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (μαύρα σύμβολα) και $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (κόκκινα σύμβολα), ως συνάρτηση της σύστασης του Εκτορίτη.

Η μείωση που παρατηρείται στις τιμές του q για το PEG με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ υποδηλώνει ότι οι νανοπλάκες αργύρου μειώνουν το απαιτούμενο έργο για την αναδίπλωση των πολυμερικών αλυσίδων στα νανοςύνθετα υλικά. Αυτό το αποτέλεσμα συμφωνεί με την εργασία που αναφέρθηκε από τους *Kim et al*, όπου η παρουσία νανοσωματιδίων πυριτίου ως μέσο ενίσχυσης στο πολυ(αιθυλένιο 2,6-ναφθαλικό) μείωσε το απαιτούμενο έργο για τη δημιουργία μιας νέας κρυσταλλικής πολυμερικής επιφάνειας, οδηγώντας τελικά τα νανοςύνθετα σε ταχύτερο ρυθμό ανάπτυξης [24]. Την ίδια άποψη υποστήριξαν και οι *Konacs et al*, σύμφωνα με τους οποίους η κινητική της κρυστάλλωσης των αλυσίδων PEO ελέγχεται από το έργο της αναδίπλωσης των αλυσίδων [25].

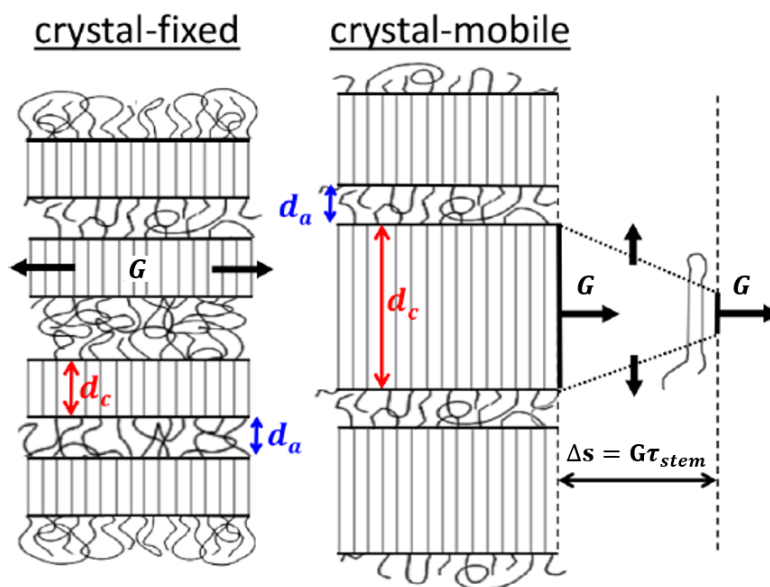
Χρονικές κλίμακες ανάπτυξης των σφαιρόλιθων

Όπως αναφέρθηκε και στο 1ο κεφάλαιο, η κινητική της κρυστάλλωσης ερμηνεύτηκε και μέσω του μοντέλου διάχυσης της ενδοκρυσταλλικής αλυσίδας. Οι χρονικές παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή της εξάρτησης που εμφανίζει η ανάπτυξη των κρυστάλλων σε σχέση με την ICD φαίνονται στο Σχήμα 3.21. Τα πορτοκαλί σύμβολα που φαίνονται στο Σχήμα 3.21 αντιπροσωπεύουν τα δεδομένα της βιβλιογραφίας [26] όπου τα γεμάτα σύμβολα αφορούν στο PEO με $M_n^{PEG} = 188 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και τα άδεια στο PEO με $M_n^{PEG} = 53 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ο χρόνος της

πλευρικής ανάπτυξης της φυλλοειδούς μορφολογίας, τ_{lc} , κατά ένα μοριακό στρώμα, υποθέτοντας διαμοριακή απόσταση ίση με 10 \AA , δίνεται από την έκφραση:

$$\tau_{lc} = \frac{10 \text{ \AA}}{G} \quad (3.7)$$

Στην παραπάνω σχέση, το G υποδηλώνει το ρυθμό ανάπτυξης του κρυστάλλου όπως προσδιορίστηκε σύμφωνα με τη θεωρία LH . Ο χρόνος τ_{lc} στο Σχήμα 3.21 συμβολίζεται με κυκλικά σύμβολα.



Σχήμα 3.20: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας κρυστάλλωσης για (αριστερά) σταθεροποιημένους κρυστάλλους και (δεξιά) κινητικούς πολυμερικούς κρυστάλλους. Η ημικρυσταλλική μορφολογία των πολυμερών που σχηματίζουν σταθεροποιημένους κρυστάλλους προκύπτει απευθείας από την πλευρική ανάπτυξη των κρυστάλλων. Αντίθετα, στους κινητικούς πολυμερικούς κρυστάλλους, τα πάχη των κρυστάλλων μεταβάλλονται στο μέτωπο ανάπτυξης, με την τελική κατάσταση να χαρακτηρίζεται από ένα καλά καθορισμένο πάχος των άμορφων περιοχών [26,27,28].

Οι τιμές του τ_{lc} που αφορούν στη βιβλιογραφία, δηλαδή στα καθαρά συστήματα PEO με $M_n^{PEO} = 53 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (άδειοι κύκλοι) και $M_n^{PEO} = 188 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (γεμάτοι κύκλοι), έχουν ίδια τάξη μεγέθους με τα υβριδικά συστήματα μοριακής μάζας $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, υποδηλώνοντας έναν όμοιο μηχανισμό ανάπτυξης των κρυστάλλων. Στα υβριδικά συστήματα με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της σύστασης του Εκτορίτη, οι τιμές του τ_{lc} μειώνονται, γεγονός που υποδηλώνει ότι η διάχυση της ενδοκρυσταλλικής αλυσίδας κατά της πλευρική διάσταση, ολοένα και αυξάνεται. Με άλλα λόγια, η παρουσία του Εκτορίτη στα συστήματα, οδηγεί σε μεγαλύτερη πλευρική ανάπτυξη της φυλλοειδούς μορφολογίας, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.21. Επιπλέον, ο μέσος χρόνος κίνησης των ατελειών μεταξύ δύο διαδοχικών θέσεων της αλυσίδας, $\langle \tau_c \rangle$, που σχετίζεται με τη δυναμική των ατελειών υπεύθυνων για την ICD , δίνεται ως:

$$\langle \tau_c \rangle \approx \tau_0 \left(\frac{d_c}{4.6 \text{ nm}} + 0.77 \right) e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.8)$$

Όπου $\tau_0 = 8 \times 10^{-18} \text{ s}$ και $E_a = 64.5 \text{ kJ/mol}$ [26]. Το d_c είναι το πάχος του κρυστάλλου όπως έχει προκύψει από τα πειράματα ακτίνων-X (Σχήμα 3.5). Ο χρόνος $\langle \tau_c \rangle$, ως αποτέλεσμα των πειραμάτων MNR, στο Σχήμα 3.21 εμφανίζεται με σύμβολα σχήματος αστεριού και συγκεκριμένα για το PEO με $M_n^{PEO} = 53 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (άδεια αστέρια) και $M_n^{PEO} = 188 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (γεμάτα αστέρια). Τα δεδομένα της βιβλιογραφίας έρχονται σε συμφωνία με τα δεδομένα για το καθαρό PEG με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Για τα υβριδικά συστήματα και των δύο μοριακών μαζών, παρατηρείται ότι με την αύξηση της σύστασης του Εκτορίτη, οι τιμές του $\langle \tau_c \rangle$ μειώνονται. Το γεγονός αυτό έρχεται σε συμφωνία με τη μείωση του πάχους της κρυσταλλικής δομής που παρατηρήθηκε στα πειράματα ακτίνων- X, καθώς ο χρόνος $\langle \tau_c \rangle$ είναι ανάλογος του d_c και οδηγεί σε αύξηση της κίνησης της αλυσίδας κατά μήκος του πάχους του κρυστάλλου. Τέλος, για τον προσδιορισμό του τυπικού χρονικού εύρους της αναδιοργάνωσης των κρυστάλλων, υπολογίζουμε το χρόνο τ_{stem} , δηλαδή το χρόνο που απαιτείται ώστε μια ατέλεια να διασχίσει με διαδοχικά άλματα όλο το πάχος του κρυστάλλου. Ο χρόνος τ_{stem} εκφράζεται ως:

$$\tau_{stem} \approx \langle \tau_c \rangle \cdot \frac{d_c^2}{\Delta z_c^2} \quad (3.9)$$

Για τον υπολογισμό του χρόνου αυτού, που είναι επίσης αποτέλεσμα πειραμάτων NMR, είναι απαραίτητος ο χρόνος $\langle \tau_c \rangle$ καθώς επίσης και το πάχος του κρυστάλλου (Σχήμα 3.5). Για μια έλικα αποτελούμενη από n μονομερή σε m στροφές σε πλεγματική απόσταση c , η απόσταση άλματος ορίζεται ως: $\Delta z_c = c/n$ όπου $\Delta z_c = 0.279 \text{ nm}$ για την 7_2 έλικα του PEO. Ο χρόνος τ_{stem} , στο Σχήμα 3.21, παρουσιάζεται με συμβολισμό τετραγώνου και συγκεκριμένα, τα γεμάτα τετράγωνα αφορούν στο PEO με $M_n^{PEO} = 188 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και τα άδεια στο $M_n^{PEO} = 53 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Οι τιμές του χρόνου τ_{stem} που λαμβάνουν τα συστήματα της παρούσας εργασίας είναι μικρότερες από εκείνες της βιβλιογραφίας και για τα δύο συστήματα διαφορετικής μοριακής μάζας. Η ελάττωση του χρόνου τ_{stem} οδηγεί σε γρηγορότερη διάδοση της μιας ατέλειας, με διαδοχικά άλματα, στο πάχος του κρυστάλλου. Γενικά, μπορεί να θεωρηθεί ότι ο χρόνος $\langle \tau_c \rangle$ αποτελεί ένα κατώτερο όριο ενώ το τ_{stem} μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ανώτερο όριο της χρονικής κλίμακας της αναδιοργάνωσης της ανάπτυξης των κρυστάλλων [26,27,28].

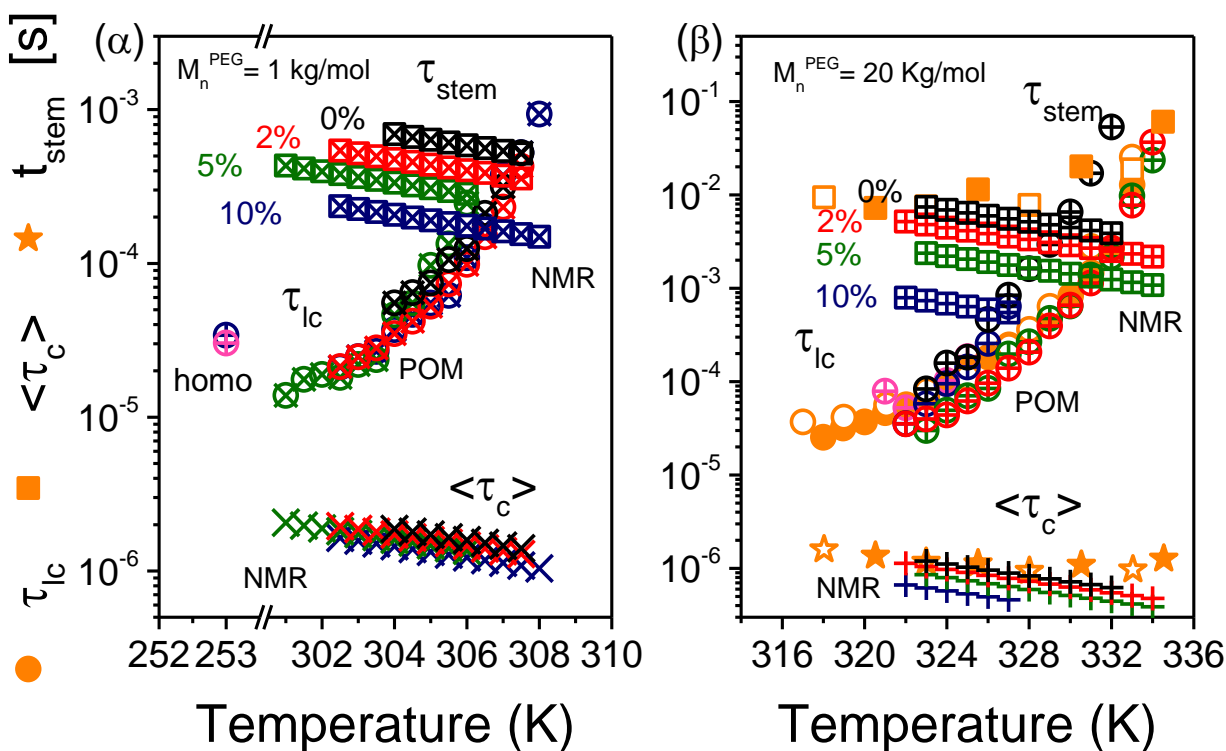
Στο Σχήμα 3.21 παρουσιάζεται ο χρόνος τ_{lc} των ομοιογενών πυρήνων, με μπλε για το σύστημα PEGHec-10 και ματζέντα για το σύστημα PEGHec-20, με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Στην παρουσία ομοιογενών πυρήνων να γίνει αναφορά λίγο παρακάτω.

Επομένως, η αύξηση της σύστασης του Εκτορίτη στα συστήματα επιφέρει αύξηση της ανάπτυξης της πλευρικής διάστασης του κρυστάλλου. Ταυτόχρονα όμως επιφέρει μείωση του

απαιτούμενου χρόνου ώστε μια ατέλεια να διασχίσει με διαδοχικά άλματα όλο το πάχος του κρυστάλλου και επομένως ως αποτέλεσμα διαπιστώνεται η γρηγορότερη κίνηση των αλυσίδων κατά μήκος του πάχους του κρυστάλλου.

Πίνακας 3.4: Εξισώσεις και παράμετροι του μοντέλου της διάχυσης της ενδοκρυσταλλικής αλυσίδας.

Εξίσωση	Παράμετρος	Αριθμητική Τιμή	Αναφορά
$\tau_{lc} = \frac{10 \text{ \AA}}{G}$	G	Σχήμα 3.16	
$\langle \tau_c \rangle \approx \tau_0 \left(\frac{d_c}{4.6 \text{ nm}} + 0.77 \right) e^{-\frac{E_a}{RT}}$	d_c τ_0	Σχήμα 3.5 $8 \times 10^{-18} \text{ s}$	[26,27,28]
$\tau_{stem} \approx \langle \tau_c \rangle \cdot \frac{d_c^2}{\Delta z_c^2}$	E_a Δz_c	64.5 kJ/mol 0.279 nm	[26,27,28]



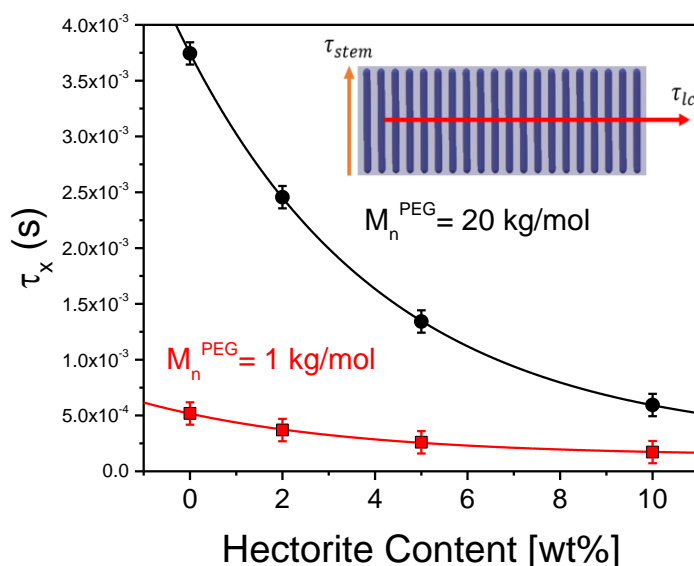
Σχήμα 3.21: Σύγκριση των χρονικών κλιμάκων που διέπουν τη διάχυση της ενδοκρυσταλλικής αλυσίδας και την ανάπτυξη κρυστάλλων για το καθαρό PEG (μαύρα σύμβολα) με (α) $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και (β) $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και τα νανοσύνθετα τους με διαφορετική σύσταση Εκτορίτη: 2 wt% (κόκκινο), 5 wt% (πράσινο), 10 wt% (μπλε) και 20 wt% (ματζέντα). Το καθαρό PEO με $M_n^{PEG} = 188 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (γεμάτα πορτοκαλί σύμβολα) και με $M_n^{PEG} = 53 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (άδεια πορτοκαλί σύμβολα). Οι χρόνοι συμβολίζονται ως: τ_{lc} (κύκλοι), $\langle \tau_c \rangle$ (αστέρια) και τ_{stem} (τετράγωνα) [26,27,28]. Στο γράφημα (α), στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, σημειώνεται ο χρόνος τ_{lc} των ομοιογενών πυρήνων των συστημάτων με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του πίνακα 3.4 προσδιορίστηκαν οι τιμές των χρόνων που φαίνονται στο Σχήμα 3.21. Παρακάτω, στον πίνακα 3.5 παρουσιάζονται οι τιμές των χρόνων αναλυτικά.

Πίνακας 3.5: Οι τιμές των χρόνων τ_{lc} , $\langle\tau_c\rangle$ και τ_{stem} ως συνάρτηση της σύστασης του Εκτορίτη, όπως προσδιορίστηκαν μέσω της θεωρίας διάχυσης της ενδοκρυσταλλικής αλυσίδας.

$M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$					$M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$				
Σύσταση Εκτορίτη	T (K)	τ_{lc} (s) $\times 10^{-5}$	$\langle\tau_c\rangle$ (s) $\times 10^{-7}$	τ_{stem} (s) $\times 10^{-3}$	Σύσταση Εκτορίτη	T (K)	τ_{lc} (s) $\times 10^{-}$	$\langle\tau_c\rangle$ (s) $\times 10^{-6}$	τ_{stem} (s) $\times 10^{-4}$
0 wt%	323	8.3	11.9	7.4	0 wt%	304	5.5	1.9	6.9
d_c	324	15.7	11.1	6.9	d_c	304.5	6.5	1.8	6.6
21.98 nm	325	18.3	10.3	6.4	5.36 nm	305	7.4	1.7	6.4
	326	46.4	9.6	60		305.5	10.6	1.6	6.1
	327	84.4	8.9	5.5		306	12.5	1.6	5.8
	328	162.3	8.3	5.1		306.5	21.1	1.5	5.6
	329	294.0	7.7	4.8		307	31.5	1.5	5.4
	330	655.2	7.2	4.5		307.5	52.3	1.4	5.2
	331	1703.4	6.7	4.2	2 wt%	302.5	2.1	1.9	5.4
	332	5341.9	6.2	3.9	d_c	303	2.5	1.9	5.2
2 wt%	322	3.5	11.3	5.2	4.64 nm	303.5	2.8	1.8	5.0
d_c	323	4.0	10.5	4.8		304	3.5	1.7	4.8
18.86 nm	324	4.4	9.8	4.5		304.5	4.2	1.6	4.6
	325	6.2	9.0	4.1		305	5.3	1.6	4.4
	326	9.6	8.4	3.8		305.5	7.3	1.5	4.2
	327	13.9	7.8	3.6		306	9.9	1.4	4.0
	328	20.7	7.3	3.3		306.5	14.9	1.4	3.9
	329	39.5	6.8	3.1		307	23.2	1.3	3.7
	330	65.8	6.3	2.9		307.5	42.8	1.3	3.6
	331	113.8	5.9	2.9	5 wt%	301	1.4	2.0	4.3
	332	268.9	5.5	2.5	d_c	301.5	1.8	2.0	4.1
	333	776.4	5.1	2.3	4.04 nm	302	1.9	1.9	4.0
	334	3670.6	4.8	2.2		302.5	1.8	1.8	3.8
5 wt%	323	3.0	8.6	2.4		303	2.2	1.7	3.6
d_c	324	4.9	7.9	2.2		303.5	2.4	1.7	3.5
17.70 nm	325	7.1	7.4	2.0		304	4.6	1.6	3.3
	326	8.5	6.9	1.9		304.5	5.5	1.5	3.2
	327	19.7	6.4	1.8		305	9.7	1.5	3.1
	328	26.7	5.9	1.6		305.5	13.4	1.4	2.9
	329	47.4	5.5	1.5		306	24.7	1.3	2.8
	330	64.6	5.1	1.4	10 wt%	302.5	2.1	1.6	2.4
	331	138.3	4.8	1.3	d_c	303	2.5	1.6	2.2
	332	216.6	4.5	1.2	3.34 nm	303.5	2.7	1.5	2.2
	333	972.8	4.2	1.2		304	3.7	1.4	2.1
	334	2355.7	3.9	1.1		304.5	4.6	1.4	2.0
10 wt%	322	3.5	6.7	0.8		305	5.5	1.3	1.9
d_c	323	5.8	6.2	0.7		305.5	6.2	1.3	1.8
9.63 nm	324	9.5	5.7	0.7		306	10.9	1.2	1.7
	325	14.3	5.3	0.6		306.5	17.4	1.2	1.7
	326	25.7	4.9	0.6		307	37.4	1.1	1.6
	327	64.1	4.6	0.5		307.5	52.4	1.1	1.5
20 wt%	321	7.9				308	93.4	1.0	1.5
	322	5.2							
	323	10.0							
	324	10.3							

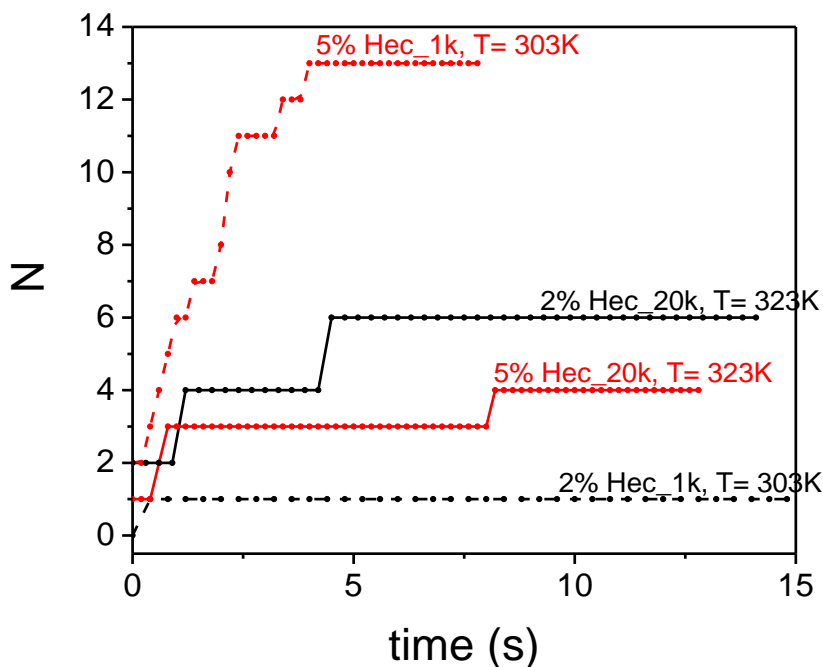
Μία ακόμη σημαντική πληροφορία που λαμβάνουμε από τις γραφικές του Σχήματος 3.21, είναι η εξάρτηση του χαρακτηριστικού χρόνου ταυτόχρονης ανάπτυξης τ_x (σημείο τομής των χρόνων τ_{lc} και τ_{stem}), συναρτήσει τόσο της μοριακής μάζας όσο και της σύστασης του Εκτορίτη. Για τον χαρακτηριστικό χρόνο τ_x , η πλευρική ανάπτυξη και η ανάπτυξη του πάχους του κρυστάλλου, πραγματοποιούνται με τον ίδιο ακριβώς ρυθμό. Ο χρόνος τ_x , παρουσιάζει έντονη εξάρτηση από τη μοριακή μάζα για τα συστήματα μεγαλύτερης μοριακής μάζας. Εν αντιθέτως, τα συστήματα με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ χαρακτηρίζονται από σχεδόν γραμμική απόκριση. Το γεγονός αυτό πιθανότατα οφείλεται στο φαινόμενο της εμπλοκής των αλυσίδων του PEG με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Οι αλυσίδες αυτές είναι πιο μακριές σε μήκος και εύκαμπτες, με αποτέλεσμα να μπορούν αρκετά εύκολα να «περιπλεχθούν» και να οδηγήσουν σε εξάρτηση του χρόνου ταυτόχρονης ανάπτυξης, από τη μοριακή μάζα. Επίσης με την αύξηση της σύστασης του Εκτορίτη, ο χαρακτηριστικός χρόνος ταυτόχρονης ανάπτυξης, ολοένα και μειώνεται. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται αρκετά πιο έντονα στα συστήματα με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ως συνέπεια της μείωσης του πάχους του κρυστάλλου με την αύξηση της σύστασης του Εκτορίτη, σε σχέση με τα συστήματα του $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Στο Σχήμα 3.22 περιγράφεται η εξάρτηση του σημείου ταυτόχρονης ανάπτυξης τ_x σε σχέση με τη σύσταση του Εκτορίτη.



Σχήμα 3.22: Εξάρτηση του σημείου ταυτόχρονης ανάπτυξης του κρυστάλλου για τα νανοσύνθετα με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (μαύρα σύμβολα) και $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (κόκκινα σύμβολα), από τη σύσταση του Εκτορίτη.

Επίδραση του Εκτορίτη στον αριθμό των πυρήνων

Μέχρι και σήμερα πραγματοποιήθηκαν αρκετές έρευνες για την κατανόηση της επίδρασης των ενισχυτικών μέσων στην ισόθερμη κρυστάλλωση των πολυμερών. Σε ορισμένα σύνθετα συστήματα, η παρουσία των ενισχυτικών δρα θετικά στην αύξηση της πυρήνωσης και της κρυστάλλωσης του πολυμερούς. Όμως, παρουσιάζονται περιπτώσεις όπου τα ενισχυτικά μέσα φέρουν το ακριβώς αντίθετο αποτέλεσμα (αντιπυρηνωτική επίδραση). Αυτό υποδηλώνει ότι η συμπεριφορά κρυστάλλωσης των σύνθετων πολυμερών που περιέχουν σωματίδια με διαφορετικά σχήματα και μεγέθη, δεν μπορεί εύκολα να προβλεφθεί. Στα συστήματα PEG/Εκτορίτη που αποτελούν αντικείμενο μελέτης της συγκεκριμένης εργασίας, η παρουσία των φύλλων του Εκτορίτη ενισχύουν την εμφάνιση πυρήνων κρυστάλλωσης. Σύμφωνα με τις φωτογραφίες του μικροσκοπίου, παρατηρήθηκε ότι οι ετερογενείς πυρήνες εμφανίζονται σε συγκεκριμένα σημεία. Στο Σχήμα 3.23 φαίνεται ο αριθμός των πυρήνων που εμφανίστηκαν κατά τη διάρκεια ισόθερων μετρήσεων σε υλικά PEGHec-2 και PEGHec-5, και των δύο μοριακών μαζών, σε ισόθερμες στους 303 K και 323 K, ως συνάρτηση του χρόνου. Η χρονική εξάρτηση της πυρήνωσης δε φαίνεται να είναι γραμμική, επομένως η πυρήνωση δεν είναι ούτε θερμική ούτε αθερμική.

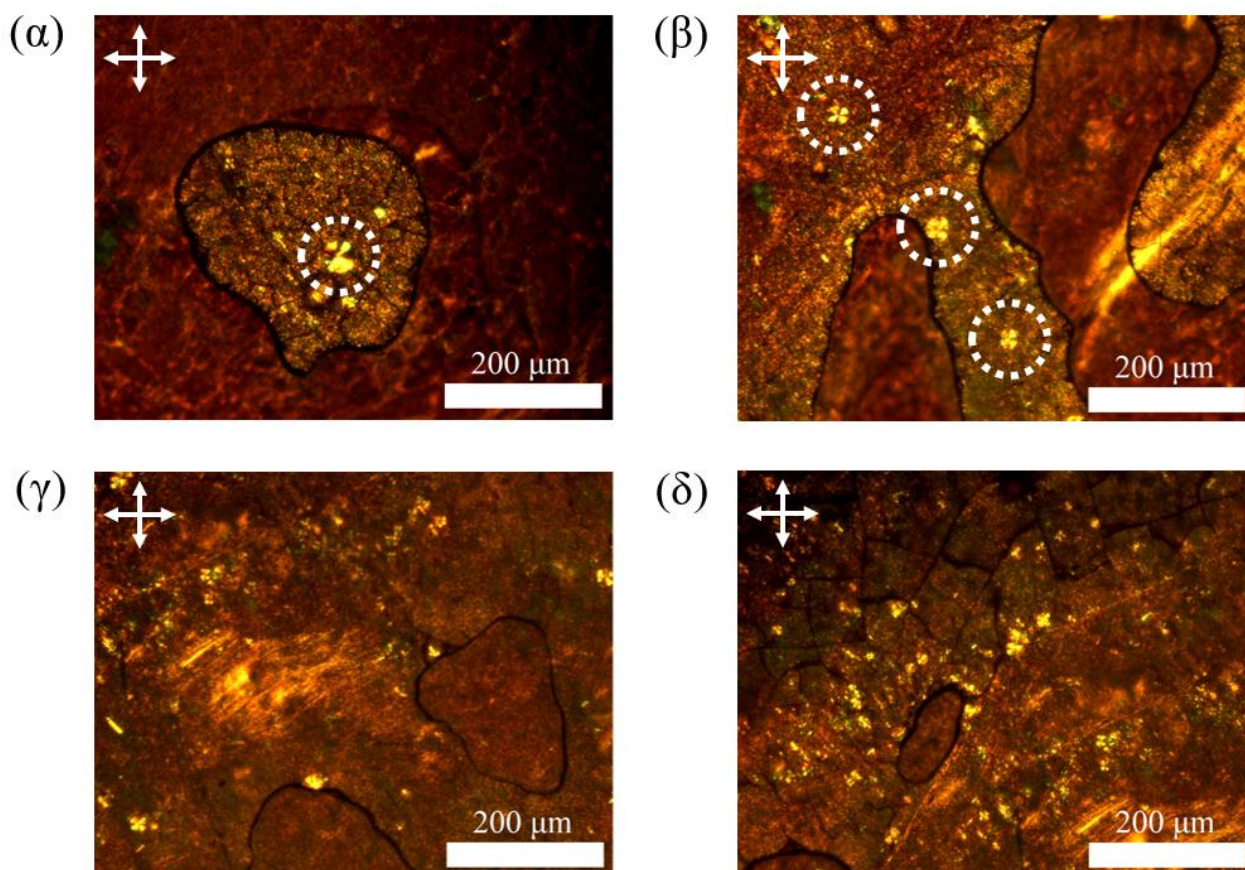


Σχήμα 3.23: Ο αριθμός των ετερογενών πυρήνων, N , συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάρκεια ισόθερων μετρήσεων σε υλικά PEGHec-2 (μαύρες γραμμές) και PEGHec-5 (κόκκινες γραμμές), με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (συμπαγής γραμμές) και $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (διακεκομμένες γραμμές), σε ισόθερμες στους 303 K και 323 K.

Όλη η παραπάνω μελέτη που έγινε μέσω της Πολωτικής Οπτικής Μικροσκοπίας αφορά στην ετερογενή κρυστάλλωση.

Ομοιογενής πυρηνογένεση μέσω POM

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται πυρήνες ομοιογενούς πυρηνογένεσης που σχηματίστηκαν με απότομη ψύξη του υλικού. Οι συγκεκριμένοι πυρήνες εμφανίζονται όταν το υλικό κρυστάλλωσης είναι περιορισμένο εντός μιας καθαρής από προσμείξεις και ατέλειες περιοχής, σε συνθήκες μεγάλης υπόψυξης. Οι πυρήνες που παρατηρήθηκαν μέσω της POM, απέκτησαν σε ιδιαίτερα σύντομο χρονικό διάστημα, συγκεκριμένο μέγεθος, το οποίο μεταβλήθηκε ελάχιστα με το χρόνο κατά την ισόθερμη μέτρηση. Ο μικρός αριθμός των ομοιογενών πυρήνων, το σφαιρικό τους σχήμα, η απουσία ανάπτυξης και ο μικρός βαθμός κρυστάλλωσης είναι τα κύρια χαρακτηριστικά που διαφοροποιούν τους ομοιογενείς πυρήνες σε σχέση με τους ετερογενείς.



Σχήμα 3.24: Φωτογραφίες POM για την ομοιογενή πυρηνογένεση του (α,β) PEGHec-20 και (γ,δ) PEGHec-10, με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, στους 253 K. Η εικόνες έχουν κλίμακα μήκους τα 200 μm .

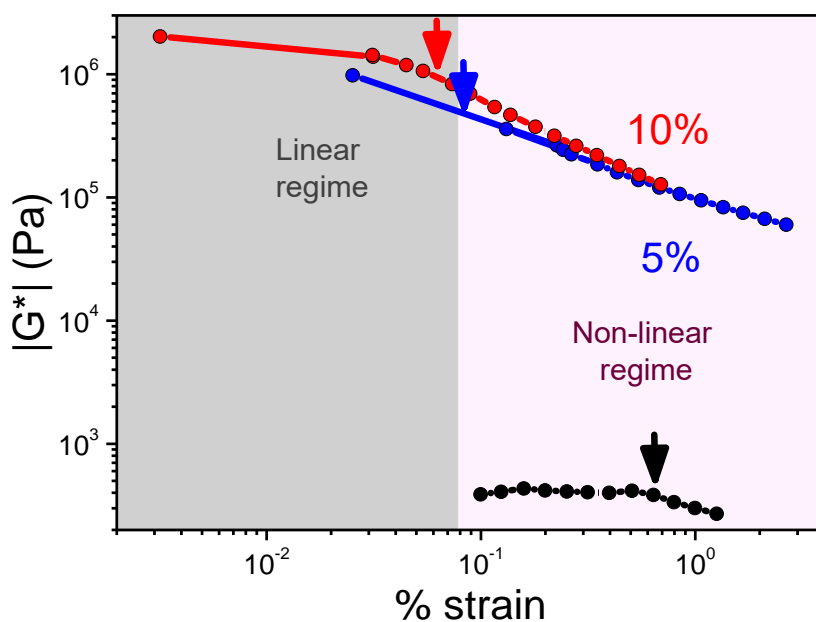
Στις φωτογραφίες των Σχημάτων 3.24 απεικονίζονται οι ομοιογενείς πυρήνες για τα συστήματα PEGHec-20 (φωτογραφίες (α), (β)) και PEGHec-10 (φωτογραφίες (γ), (δ)) με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, κάτω από ισόθερμες συνθήκες στους 253 K. Οι ομοιογενείς πυρήνες παρατηρήθηκε ότι τήκονται στην ίδια θερμοκρασία με τους ετερογενείς πυρήνες, όπως ακριβώς επιβεβαιώνουν και

τα πειράματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (Σχήμα 3.7). Στα συστήματα μικρότερης σύστασης σε Εκτορίτη δεν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ομοιογενών πυρήνων. Επίσης, δεν ήταν εφικτή η παρατήρηση τέτοιων πυρήνων στα συστήματα μεγαλύτερης μοριακής μάζας.

3.4 Ρεολογικές Ιδιότητες

Η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων υβριδικών υλικών με φυλλόμορφους αργίλους, έχει αποσχολήσει έντονα την επιστημονική κοινότητα τις τελευταίες δεκαετίες. Στην τρέχουσα εργασία μελετήθηκε η μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων των συστημάτων, με την ενσωμάτωση των φύλλων Εκτορίτη εντός της πολυμερικής μήτρας. Παραπλήσια υλικά έχουν μελετηθεί ευρέως, με τα κυριότερα εξ αυτών τα νανοςύνθετα Nylon-6/MMT. Στα συγκεκριμένα νανοςύνθετα τα αποτελέσματα του μέτρου απωλειών για το καθαρό Nylon-6 και τα νανοςύνθετα Nylon-6/MMT με συστάσεις 2 wt% και 5 wt% σε MMT, όπως μελετήθηκαν από τους *Ioannou et al.*, έδειξαν αύξηση του μέτρου απωλειών κατά σχεδόν μισή τάξη μεγέθους [29].

Για τον προσδιορισμό των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων των συστημάτων πραγματοποιήθηκαν ισόθερμες και ισόχρονες μετρήσεις. Η γραμμική και η μη-γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή προσδιορίστηκε μέσω της εξάρτισης του πλάτους της παραμόρφωσης από το μιγαδικό μέτρο διάτμησης, $|G^*(\omega)|$ σε σταθερή γωνιακή συχνότητα, $\omega = 10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.25.

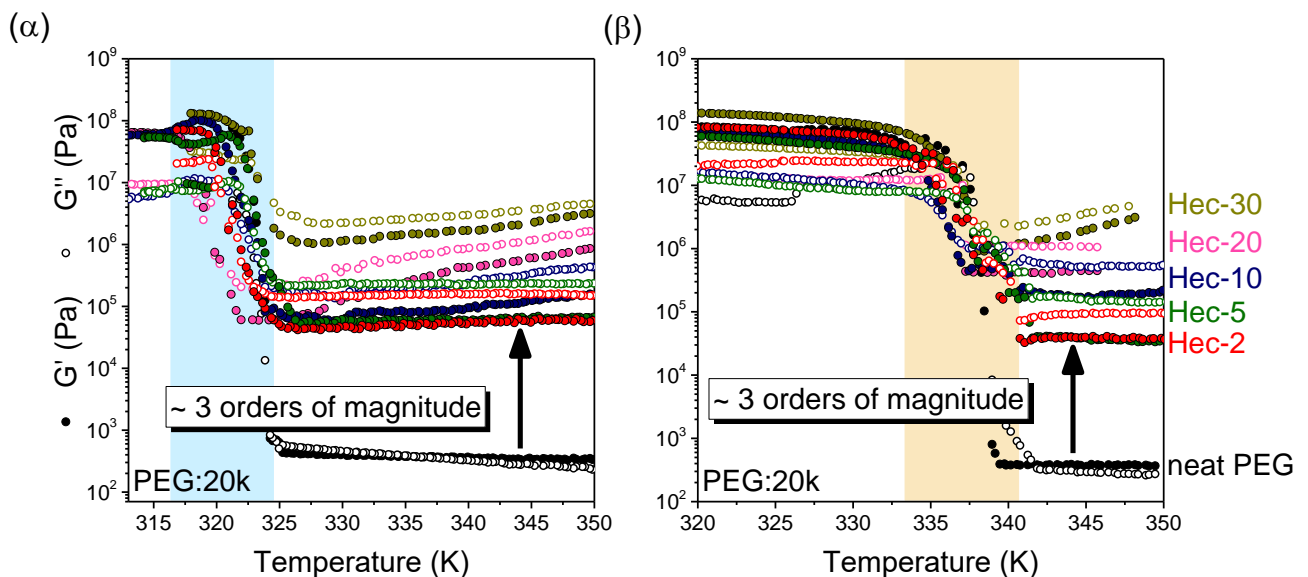


Σχήμα 3.25: Μιγαδικό μέτρο διάτμησης $|G^*(\omega)|$ συναρτήσει του ποσοστού παραμόρφωσης για το καθαρό PEG (μαύρα σύμβολα) με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και τα νανοςύνθετα τους με διαφορετική σύσταση Εκτορίτη: 5 wt% (μπλε), 10 wt% (κόκκινο) σε θερμοκρασία $T = 363 \text{ K}$ ($T > T_m^{PEG}$). Στο

γράφημα σημειώνονται η γραμμική (γκρι περιοχή) και μη γραμμική (ροζ περιοχή) περιοχή απόκρισης.

Παρατηρήθηκε ότι το μιγαδικό μέτρο αποθήκευσης παραμένει ανεξάρτητο από το πλάτος παραμόρφωσης εντός της γραμμικής περιοχής. Αντίθετα, εντός της μη-γραμμικής περιοχής (σε μεγάλα πλάτη παραμόρφωσης) το μιγαδικό μέτρο διάτμησης, $|G^*(\omega)|$, εμφανίζει έντονη εξάρτηση από το πλάτος παραμόρφωσης (μειώνεται σημαντικά). Κατά τη διάρκεια των ισόχρονων/ισόθερμων μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκε το μεγαλύτερο πλάτος παραμόρφωσης εντός της γραμμικής περιοχής (όπως ενδείκνυται με το κάθετο βέλος στο Σχήμα 3.24).

Για τη μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των συστημάτων PEG/Εκτορίτη, πραγματοποιήθηκαν ισόχρονες μετρήσεις των μέτρων αποθήκευσης G' και απωλειών G'' . Στο Σχήμα 3.26 παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση του μέτρου του G' για συστήματα PEG/Εκτορίτη με μοριακή μάζα $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, για διάφορες συστάσεις Εκτορίτη. Στο Σχήμα 3.27 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες γραφικές για τα συστήματα με μοριακή μάζα $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Στις παρακάτω γραφικές, με ανάλογο χρώμα σημειώνεται το κάθε σύστημα διαφορετικής σύστασης Εκτορίτη.

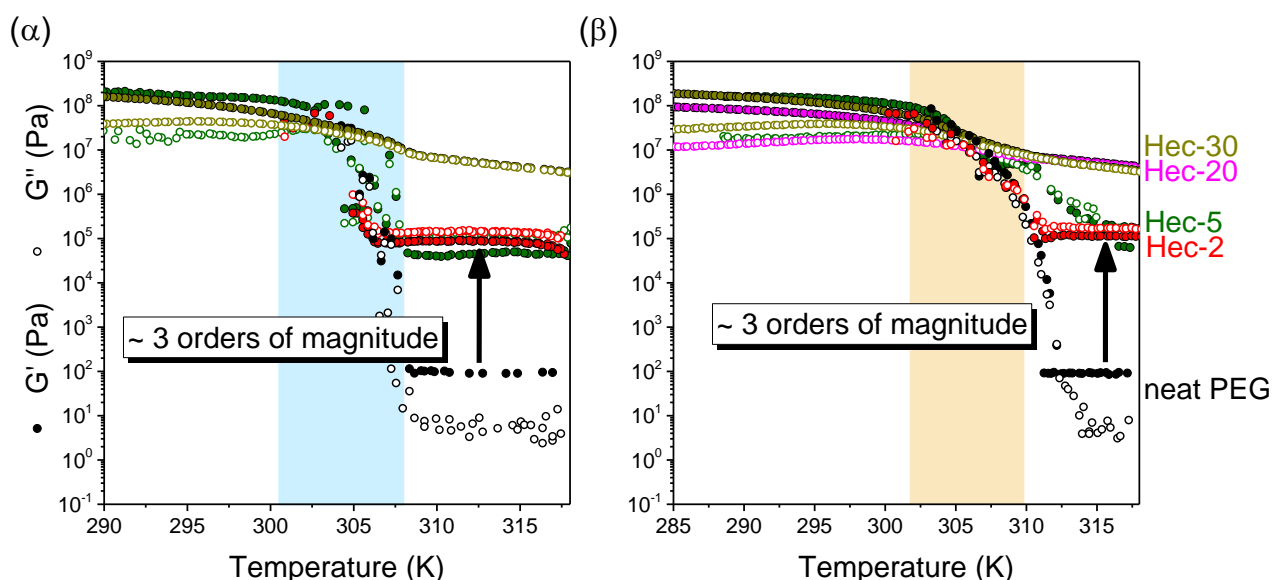


Σχήμα 3.26: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του μέτρου αποθήκευσης (G') (γεμάτα σύμβολα) και του μέτρου απωλειών (G'') (άδεια σύμβολα), για το καθαρό PEG (μαύρα σύμβολα) με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και τα νανοσύνθετα του με διαφορετικές συστάσεις Εκτορίτη: 2 wt% (κόκκινο), 5 wt% (πράσινο), 10 wt% (μπλε), 20 wt% (ματζέντα) και 30 wt% (σκούρο-κίτρινο), κατά την (α) ψύξη και την (β) επακόλουθη θέρμανση με σταθερό ρυθμό $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, σταθερή γωνιακή συχνότητα $10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ και σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης που κυμαίνεται από 0.1% για τη μικρότερη περιοχή θερμοκρασιών και από 0.6% (για το καθαρό PEG) έως 0.1% (για τα νανοσύνθετα μεγαλύτερης σύστασης Εκτορίτη) στην υψηλότερη περιοχή θερμοκρασιών.

Στις γραφικές του Σχήματος 3.26 παρατηρείται ότι κατά την κρυστάλλωση (τήξη) των πολυμερικών αλυσίδων τα μέτρα διάτμησης αυξάνονται (μειώνονται) απότομα. Σε θερμοκρασίες

μικρότερες από την τήξη των υβριδικών συστημάτων το μέτρο ελαστικότητας είναι αρκετά υψηλό, της τάξης του $10^8 Pa$. Σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία τήξης των συστημάτων, τα μέτρα αποθήκευσης και ατελειών πέφτουν στα $(10^5 - 10^7) Pa$. Την ίδια συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα συστήματα με $M_n^{PEG} = 1 kg \cdot mol^{-1}$ του Σχήματος 3.27.

Εντυπωσιακό αποτέλεσμα των ρεολογικών μετρήσεων αποτελεί η αύξηση του μέτρου αποθήκευσης (G'), κατά περίπου τρεις τάξεις μεγέθους, όταν προστεθεί στο πολυμερές μια ελάχιστη ποσότητα Εκτορίτη, ακόμη και 2 wt%. Γίνεται φανερό ότι χρησιμοποιώντας μια ελάχιστη ποσότητα φυλλόμορφου αργίλου, μεταβάλλονται άμεσα οι τιμές των G' και G'' , προσδίδοντας στο υλικό ελαστικές ιδιότητες.

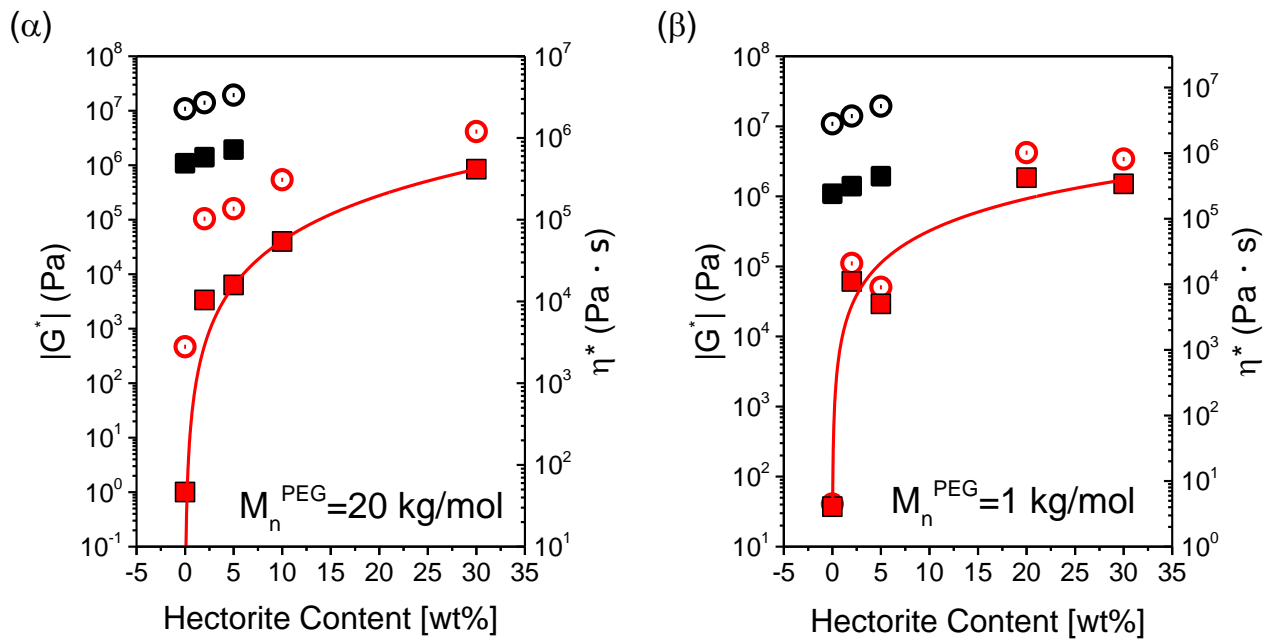


Σχήμα 3.27: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του μέτρου αποθήκευσης (G') (γεμάτα σύμβολα) και του μέτρου απωλειών (G'') (άδεια σύμβολα), για το καθαρό PEG (μαύρα σύμβολα) με $M_n^{PEG} = 1 kg \cdot mol^{-1}$ και τα νανοσύνθετα του με διαφορετικές συστάσεις Εκτορίτη: 2 wt% (κόκκινο), 5 wt% (πράσινο), 20 wt% (ματζέντα) και 30 wt% (σκούρο-κίτρινο), κατά την (α) ψύξη και την (β) επακόλουθη θέρμανση με σταθερό ρυθμό $2 K \cdot min^{-1}$, σταθερή γωνιακή συχνότητα $10 rad \cdot s^{-1}$ και σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης που κυμαίνεται από 0.1% για τη μικρότερη περιοχή θερμοκρασιών και από 0.6% (για το καθαρό PEG) έως 0.1% (για τα νανοσύνθετα μεγαλύτερης σύστασης Εκτορίτη) στην υψηλότερη περιοχή θερμοκρασιών.

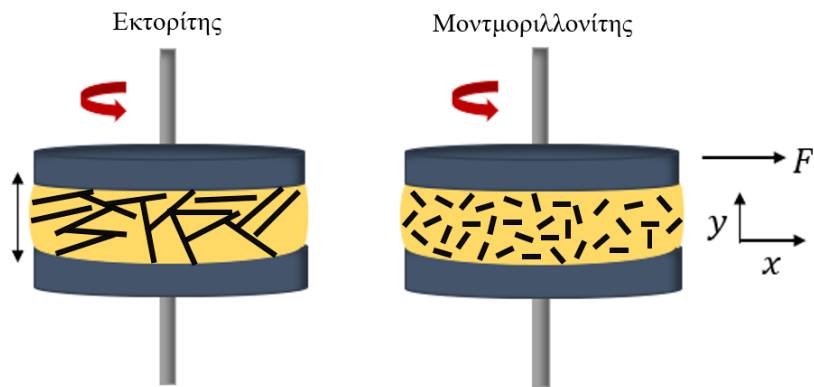
Μέτρο διάτμησης και ιξώδες των υβριδικών συστημάτων

Στο Σχήμα 3.28 παρακάτω παρουσιάζονται το μέτρο διάτμησης, $|G^*(\omega)|$ καθώς και του ιξώδους για τα νανοσύνθετα συστήματα με $M_n^{PEG} = 20 kg \cdot mol^{-1}$ και $M_n^{PEG} = 1 kg \cdot mol^{-1}$. Συγκεκριμένα, το ιξώδες του καθαρού PEG λαμβάνει χαμηλές τιμές της τάξης των $\sim 100 Pa \cdot s$ και $\sim 10 Pa \cdot s$ για τα συστήματα με $M_n^{PEG} = 20 kg \cdot mol^{-1}$ και $M_n^{PEG} = 1 kg \cdot mol^{-1}$ αντίστοιχα. Με την προσθήκη και την αύξηση της σύστασης του Εκτορίτη στα συστήματα, αυξάνεται δραματικά η τιμή του μέτρου του ιξώδους. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο φαινόμενο της διασύνδεσης

(percolation) κατά το οποίο τα φύλλα του Εκτορίτη, λόγω των μεγάλων πλευρικών διαστάσεων που διαθέτουν, διασυνδέουν τις δύο πλάκες του ρεομέτρου (Σχήμα 3.29). Στο ίδιο γράφημα παρουσιάζονται και δεδομένα για τα νανοσύνθετα Nylon-6/MMT σύμφωνα με τους *Krishnamoorti et al.* Το μέτρο διάτμησης, όπως και το ιξώδες, αυξάνονται με την αύξηση της σύστασης του MMT [29]. Η διαφορά στις τιμές του ιξώδους των δύο συστημάτων οφείλεται στο φαινόμενο της διασύνδεσης λόγω των διαφορετικών πλευρικών διαστάσεων των πληρωτικών αργίλων, οι οποίες κυμαίνονται στα $\sim 20 \mu\text{m}$ για τα φύλλα Εκτορίτη και $\sim 1 \mu\text{m}$ για τα φύλλα του Μοντμοριλλονίτη.

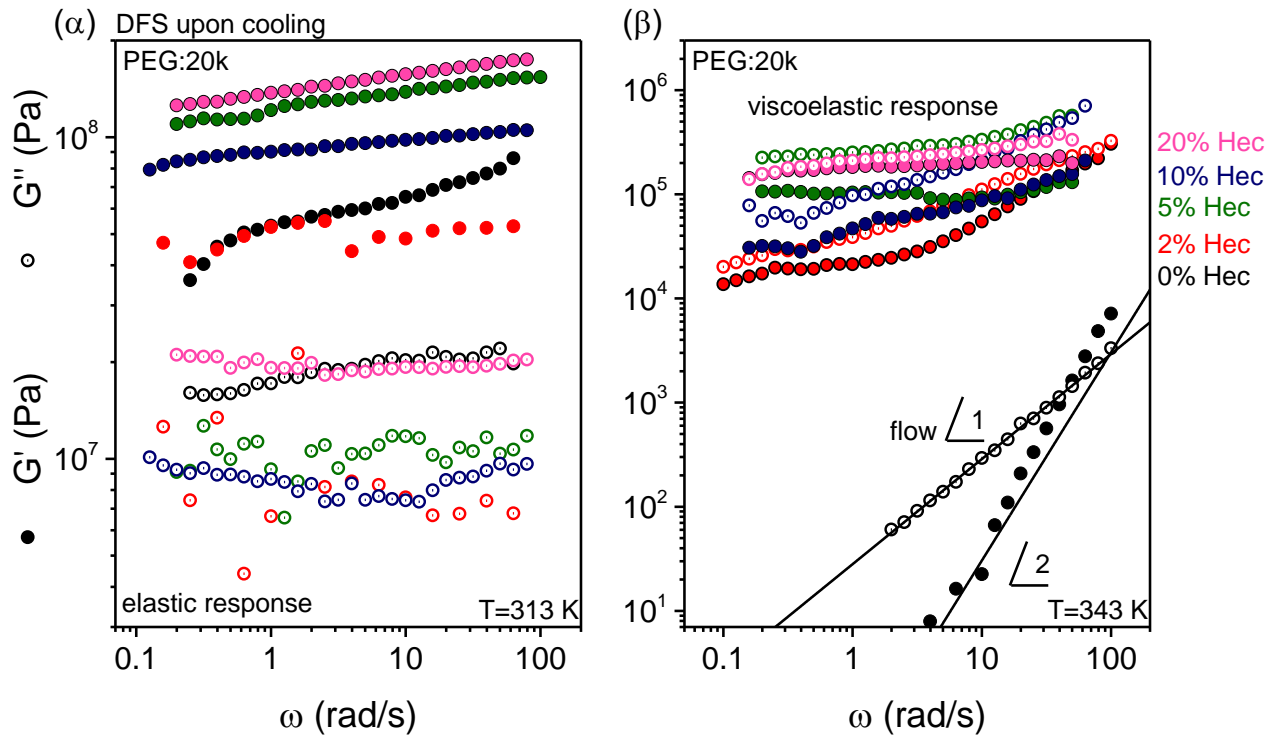


Σχήμα 3.28: Μέτρα διάτμησης (αριστερός άξονας, άδειοι κύκλοι) για νανοσύνθετα PEGHec με (α) $M_n^{\text{PEG}} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (κόκκινα σύμβολα) και (β) $M_n^{\text{PEG}} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (μαύρα σύμβολα) και το ιξώδες (δεξιός άξονας, γεμάτα τετράγωνα) ως συνάρτηση της σύστασης του Εκτορίτη. Οι τιμές αναφέρονται σε $T = 345 \text{ K}$. Τα μαύρα σύμβολα αντιπροσωπεύουν τις τιμές της βιβλιογραφίας, των μέτρων διάτμησης (άδειοι κύκλοι) και το ιξώδες (γεμάτα τετράγωνα) για νανοσύνθετα Nylon-6/MMT στους 508 K [30].



Σχήμα 3.29: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης του ρεομέτρου σε νανοσύνθετα δείγματα Εκτορίτη (αριστερά) και Μοντοριλλονίτη (δεξιά). Οι μαύρες πλάκες αντιπροσωπεύουν τα αργιλοπυριτικά φύλλα και το κίτρινο φόντο, το πολυμερές.

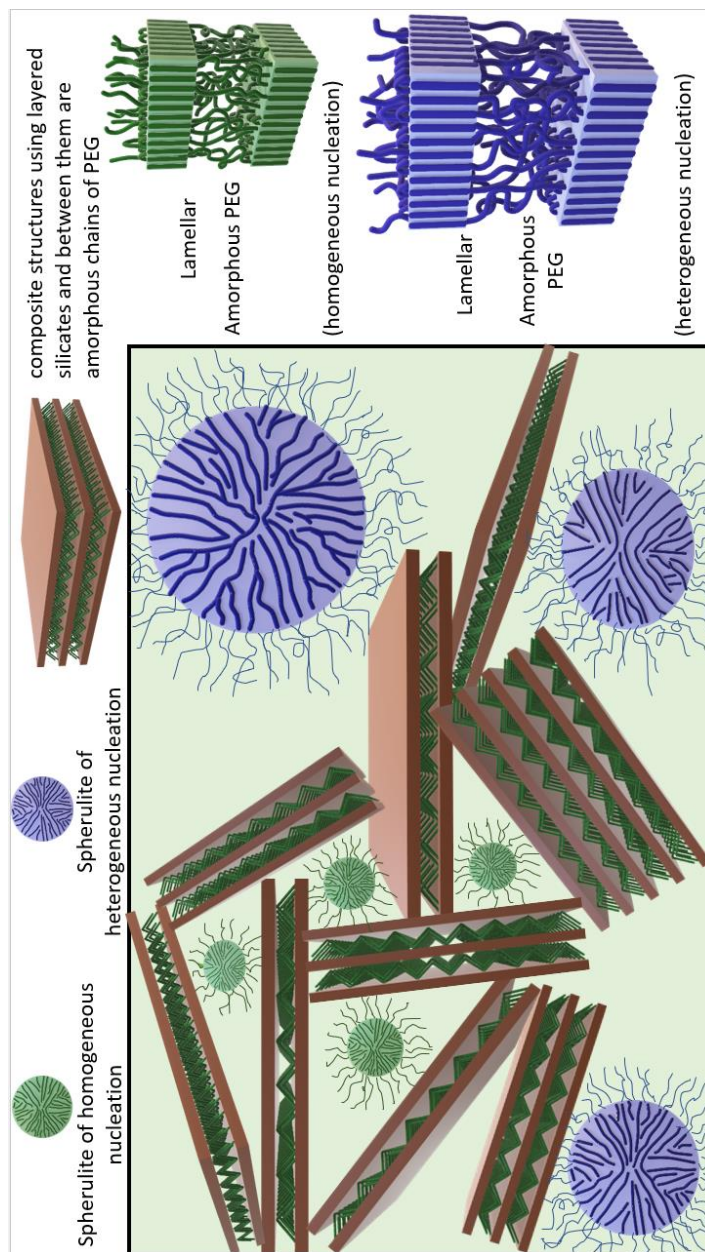
Για να εξεταστούν με περισσότερη λεπτομέρεια οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες των υβριδικών συστημάτων, πραγματοποιήθηκαν ισόθερμες μετρήσεις συναρτήσει της συχνότητας σε δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες: (i) $T = 313 \text{ K}$ και (ii) $T = 343 \text{ K}$, που αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες κάτω και πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης του πολυμερούς. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν, με ρυθμό παραμόρφωσης 0.1% για την ισόθερμη στους 313 K και 0.1% για το καθαρό PEG, και τα συστήματα PEGHec-10 και PEGHec-20. Το σύστημα PEGHec-2 μελετήθηκε με ρυθμό παραμόρφωσης 0.5% και το PEGHec-5 με 0.4%. Οι ρυθμοί παραμόρφωσης με τους οποίους μελετήθηκαν τα υβριδικά συστήματα αντιστοιχούν στη γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή. Στο Σχήμα 3.30(α), κατά την ισόθερμη μέτρηση στους 313 K ($T < T_c$), τα μέτρα αποθήκευσης είναι, προσεγγιστικά, μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερα από τα μέτρα απωλειών, γεγονός που υποδηλώνει την ελαστική απόκριση των συστημάτων στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Στο Σχήμα 3.30(β), κατά την ισόθερμη μέτρηση στους 343 K ($T > T_c$) τα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών εμφανίζουν ασθενή εξάρτηση από τη συχνότητα συνεπώς, το σύστημα παρουσιάζει ιξωδοελαστική συμπεριφορά.



Σχήμα 3.30: Μέτρα αποθήκευσης (G') (γεμάτα σύμβολα) και απωλειών (G''), (άδεια σύμβολα) συναρτήσει της γωνιακής συχνότητας, για το καθαρό PEG (μαύρα σύμβολα) με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και τα νανοσύνθετα του με διαφορετικές συστάσεις Εκτορίτη: 2 wt% (κόκκινο), 5 wt% (πράσινο), 10 wt% (μπλε) 20 wt% (ματζέντα), σε θερμοκρασίες: (α) 313 K ($T < T_c$) με πλάτος παραμόρφωσης 0.08% και (β) 343 K ($T > T_c$) με πλάτος παραμόρφωσης (0.1 – 0.2) wt% για τα νανοσύνθετα και 0.07% για το PEG. Στο γράφημα δίνονται οι γραμμές με κλίσεις 1 και 2.

Από το σύνολο των πειραμάτων της ρεολογίας γίνεται κατανοητό ότι με την προσθήκη μιας ελάχιστης ποσότητας Εκτορίτη, αλλάζουν δραματικά οι ιδιότητες σε σχέση με το καθαρό πολυμερές. Το πιο αξιοσημείωτο γεγονός από όλα είναι ότι με την προσθήκη μόλις 2 wt% Εκτορίτη, το μέτρο διάτμησης αυξάνει κατά 3 τάξεις μεγέθους εξαιτίας του φαινομένου διασύνδεσης (percolation).

Τέλος στο Σχήμα 3.31 παρουσιάζεται προσεγγιστικά η εικόνα των συστημάτων. Στο Σχήμα φαίνονται τα φύλλα του Εκτορίτη, που έχουν ανοίξει και στο εσωτερικό τους παρεμβάλλονται δύο στρώσεις των αλυσίδων με zigzag διαμόρφωση. Με μπλε περιγράφονται οι ετερογενείς πυρήνες και με πράσινο οι ομοιογενείς ενώ εξωτερικά αυτών σχηματίζονται οι αλυσίδες που πρόκειται να κρυσταλλωθούν. Τέλος το πρασινωπό φόντο υποδηλώνει τις τηγμένες αλυσίδες του πολυμερούς.



Σχήμα 3.31: Σχηματική απεικόνιση των νανοσύνθετων συστημάτων.

3.5 Αναφορές:

- [1] Elmahdy, M. M.; Gournis, D.; Ladavos, A.; Spanos, C.; Floudas, G. H-Shaped Copolymer of Polyethylene and Poly(ethylene oxide) under Severe Confinement: Phase State and Dynamics. *Langmuir* **2020**, 36, 4261–4271.
- [2] Zardalidis, G.; Mars, J.; Allgaier, J.; Mezger, M.; Richter, D.; Floudas, G. Influence of chain topology on polymer crystallization: poly(ethylene oxide) (PEO) rings vs. linear chains. *Soft Matter* **2016**, 12, 8124.
- [3] Habel, C.; Maiz, J.; Olmedo-Martínez, J. L.; Lopez, J. V.; Breu J.; Müller, A. J. Competition between nucleation and confinement in the crystallization of poly(ethylene glycol)/ large aspect ratio hectorite nanocomposites. *Polymer*. Volume 202. **2020**. 122734.
- [4] Labbe, P.; Reverdy, G. Adsorption characteristics of polycyclic aromatic compounds on clay: pyrene as a photophysical probe on laponite. *Langmuir* **1988**, 4, 419.
- [5] Hackett, E.; Manias, E.; Giannelis, E. P. Computer Simulation Studies of PEO/Layer Silicate Nanocomposites. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2161.
- [6] Chrissopoulou, K.; Afratis, A.; Anastasiadis, S. H.; Elmahdy, M. M.; Floudas, G.; Frick, B. Structure and dynamics in PEO nanocomposites. *Eur. Phys. J. Special Topics*, **2007** 141, 267–271.
- [7] Gournis, D.; Floudas, G. “Hairy” Plates: Poly(ethylene oxide)-b-polyisoprene Copolymers in the Presence of Laponite Clay. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1686-1692.
- [8] Eckert, A.; Abbasi, M.; Mang, T.; Saalwächter, K.; Walther, A. Structure, mechanical properties, and dynamics of polyethylenoxide/nanoclay nacre-mimetic nanocomposites. *Macromolecules* **53** **2020** 1716–1725.
- [9] Taden A.; Landfester, K. Crystallization of Poly(ethylene oxide) Confined in Miniemulsion Droplets. *Macromolecules* **2003**, 36, 4037–4041.
- [10] Chrissopoulou, K.; Andrikopoulos, K.; Fotiadou, S.; Bollas, S.; Karageorgaki, C.; Christofilos, D.; Voyiatzis, G.; Anastasiadis, S. Crystallinity and chain conformation in PEO/layered silicate nanocomposites. *Macromolecules* **2011** 44 (24) 9710–9722.
- [11] Strawhecker, K. E.; Manias, E. Crystallization Behavior of Poly(ethylene oxide) in the Presence of Na⁺ Montmorillonite Fillers. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 844–849.
- [12] Suzuki, Y.; Duran, H.; Steinhart, M.; Butt, H. J.; Floudas, G. Homogeneous crystallization and local dynamics of poly(ethylene oxide) (PEO) confined to nanoporous alumina. *Soft Matter* **2013**, 9, 2621
- [13] Hoffman, J. D.; Weeks, J. J. Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene. *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A* **1962**, 66, 13–28.
- [14] Marand, H.; Xu, J.; Srinivas, S. Determination of the Equilibrium Melting Temperature of Polymer. *Macromolecules* 1998, 31, 8219-8229.
- [15] Rahmansyah, N.; Lo, C. T.; Syu, C. M.; Lee, C. L., Isothermal Crystallization of Polyethylene Oxide/Silver Nanoplate Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **2011**, Vol. 122, 1236–1244.
- [16] Kim, S. H.; Ahn, S. H.; Hirai, T. Crystallization kinetics and nucleation activity of silica nanoparticle-filled poly(ethylene 2,6-naphthalate). *Polymer* **2003**, 44, 5625.
- [17] Raka, L.; Sorrentino, A.; Bogoeva-Gaceva, G. J. Isothermal crystallization kinetics of polypropylene latex-based nanocomposites with organo-modified clay. *Polym Sci Polym Phys.* **2010**, 48, 1927.
- [18] Causin, V.; Yang, B.-X.; Marega, C.; Goh, S. H.; Marigo, A. Nucleation, structure and lamellar morphology of isotactic polypropylene filled with polypropylene-grafted multiwalled carbon nanotubes. *Euro Polym J.* **2009**, 45, 2155.
- [19] Hsu, S.-F.; Wu, T.-M.; Liao, C. S. Isothermal crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate)/layered double hydroxide nanocomposites. *J Polym Sci Polym Phys.* **2006**, 44, 3337.

- [20] Wu, T. M.; Chen E.-C. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of poly(ϵ -caprolactone)/multi-walled carbon nanotube composites. *Polym Eng Sci.* **2006**, 46, 1310.
- [21] Wu, L.; Lisowski, M.; Talibuddin, S.; Runt, J. Crystallization of Poly(ethylene oxide) and Melt-Miscible PEO Blends. *Macromolecules* **1999**, 32, 1576.
- [22] Hoffman, J. D.; Miller, R. L.; Marand, H.; Roitman, D. B. Relationship between the lateral surface free energy, σ_e , and the chain structure of melt-crystallized polymers. *Macromolecules* **1992**, 25, 2221–2229.
- [23] Thomas, D. G.; Staveley, L. A. K. A study of the supercooling of drops of some molecular liquids. *J. Chem. Soc.* **1952**, 4569–4577.
- [24] Kim, J. Y.; Kim, S. H.; Kang, S. W.; Chang, J. H.; Ahn, S. H. Crystallization and melting behavior of silica nanoparticles and poly(ethylene 2,6-naphthalate) hybrid nanocomposites. *Macromol Res.* **2006**, 14, 146.
- [25] Kovacs, A. J.; Straupe C.; Gonthier, A. Isothermal Growth, Thickening, and Melting of Poly(ethylene oxide) Single Crystals in the Bulk, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **1977**, 59, 31–54.
- [26] Schulz, M.; Schäferl, M.; Saalwächter, K.; Thurn-Albrecht, K. Competition between crystal growth and intracrystalline chain diffusion determines the lamellar thickness in semicrystalline polymer. *Nature Communications* **2022**, 13:119.
- [27] Schulz, M.; Seidlitz, A.; Kurz, R.; Bärenwald, R.; Petzold, A.; Saalwächter, K.; Thurn-Albrecht, T. The Underestimated Effect of Intracrystalline Chain Dynamics on the Morphology and Stability of Semicrystalline Polymers. *Macromolecules* **2018**, 51, 8377–8385.
- [28] Kurz, R.; Achilles, A.; Chen, W.; Schäfer, M.; Seidlitz, A.; Golitsyn, Y.; Kressler, J.; Paul, W.; Hempel, G.; Miyoshi, T.; Thurn-Albrecht, T.; Saalwächter K. Intracrystalline Jump Motion in Poly(ethylene oxide) Lamellae of Variable Thickness: A Comparison of NMR Methods. *Macromolecules* **2017**, 50, 3890–3902.
- [29] Ιωάννου, Ε. Κρυστάλλωση και δυναμική του Nylon-6 παρουσία πηλού, Διπλωματική, Τμήμα φυσικής, Ιωάννινα, Σεπτέμβριος 2003.
- [30] Krishnamoorti, R.; Vaia, R. A.; Giannelis, E. P. Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Chem. Mater* **1996**, 8, 1728-1734.

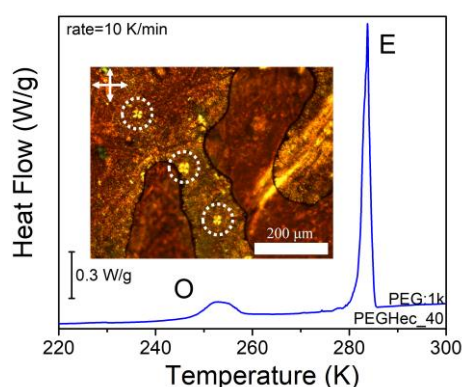
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Συμπεράσματα

Μελετήθηκε η επίδραση του περιορισμού στην κρυστάλλωση και τις μηχανικές/ρεολογικές ιδιότητες του πολυ(αιθυλενοξειδίου) (PEO) σε νανოსύνθετα υλικά πολυστρωματικών φύλλων Εκτορίτη. Νανοςύνθετα υβριδικά συστήματα έχουν μελετηθεί και στο παρελθόν, όμως στη συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαφορετικών συμπληρωματικών τεχνικών, όπως WAXS, SAXS και POM για την ανάλυση της δομής στα διαφορετικά επίπεδα οργάνωσης, DSC για τις θερμικές ιδιότητες και ρεολογία για τις μηχανικές ιδιότητες, σε όλο το εύρος συστάσεων από (2 – 90) wt%. Τα σημαντικότερα συμπεράσματα της συγκεκριμένης μελέτης αφορούν στο διάγραμμα ισορροπίας φάσεων, στην προσέγγιση του ρυθμού ανάπτυξης των κρυστάλλων μέσω της διάχυσης της ενδοκρυσταλλικής αλυσίδας και στον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων των υβριδικών συστημάτων. Τα κυριότερα συμπεράσματα στα οποία οδήγησε αυτή η έρευνα παρατίθενται παρακάτω:

Σχετικά με τη μορφολογία των νανοςύνθετων συστημάτων παρατηρήθηκε ότι καταστέλλεται η κρυστάλλωση του PEO για συστάσεις Εκτορίτη άνω των 60 wt%. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο άνοιγμα των επιπέδων και στην παρεμβολή των πολυμερικών αλυσίδων εντός της ενδοστρωματικής περιοχής. Στα συστήματα με σύσταση Εκτορίτη κάτω από 60 wt%, παρατηρείται σταθεροποίηση της ενδοστρωματικής απόστασης, συμβατή με μια διπλή στρώση παρεμβαλλόμενων α-

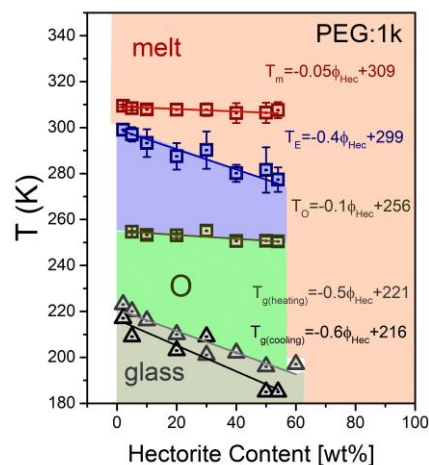
λυσίδων με zigzag διαμορφώσεις. Επιπλέον βρέθηκε ότι, σε αντίθεση με την περίοδο της φυλλοειδούς μορφολογίας, η οποία παραμένει σταθερή, το πάχος του κρυστάλλου, ελαττώνεται με αύξηση της σύστασης του Εκτορίτη, γεγονός που οφείλεται στην εξάρτηση του μεγέθους αυτού από το βαθμό κρυστάλλωσης.



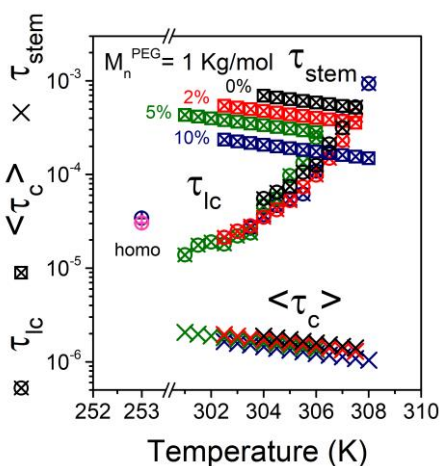
Σχήμα A1: Θερμοδιαγράμματα ψύξης του PEGHec-40 με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και ρυθμό $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Τα γράμματα E και O υποδηλώνουν τις κορυφές κρυστάλλωσης που προέρχονται από ετερογενή και ομοιογενή πυρήνωση, αντίστοιχα. Η ένθετη εικόνα από το ΠΟΜ απεικονίζει μικρούς σφαιρόλιθους της ομοιογενούς κρυστάλλωσης στους 253 K.

Στη συνέχεια μελετήθηκαν οι θερμικές ιδιότητες των συστημάτων, όπου παρατηρήθηκε-για πρώτη φορά- η ύπαρξη δύο μηχανισμών κρυστάλλωσης. Στα υβριδικά συστήματα και για συγκεκριμένες συστάσεις, διαπιστώθηκε η ύπαρξη τόσο της ετερογενούς όσο της ομοιογενούς πυρήνωσης (Σχήμα A1). Η ομοιογενής πυρήνωση συναντάται

στις θερμοκρασίες υψηλότερης υπόψυξης ενώ η ετερογενής, στις θερμοκρασίες χαμηλότερης υπόψυξης. Η ομοιογενής πυρήνωση οφείλεται σε περιοχές PEG εγκλωβισμένες μεταξύ του πολυστρωματικού Εκτορίτη. Η θερμοκρασία τήξης της ταυτίζεται με τη θερμοκρασία των ετερογενών πυρήνων. Η θερμοκρασία της ομοιογενούς πυρήνωσης διαπιστώθηκε ότι εξαρτάται από τη μοριακή μάζα, με τρόπο παρόμοιο με προηγούμενες μελέτες του PEG εντός νανοπορώδους αλουμίνας. Στο Σχήμα A2 παρουσιάζεται το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων που περιλαμβάνει τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης (ομοιογενής και ετερογενής), τήξης και υαλώδους μετάπτωσης για τα συστήματα με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, όπως υπολογίστηκαν μέσω των πειραμάτων DSC. Οι θερμοκρασίες γενικά μειώνονται με την αύξηση της σύστασης του Εκτορίτη ενώ για συστάσεις Εκτορίτη άνω του 60 wt%, η κρυστάλλωση καταστέλλεται, όπως απέδειξαν και τα πειράματα WAXS.



Σχήμα A2: Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων για τα υβριδικά συστήματα με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

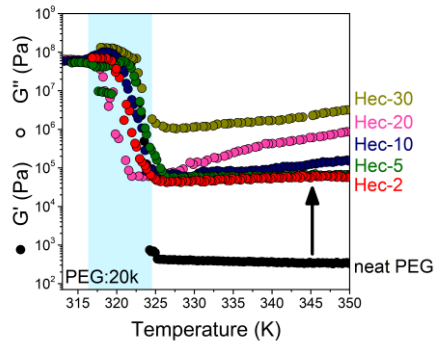


Σχήμα A3: Χαρακτηριστικοί χρόνοι διάχυσης της ενδοκρυσταλλικής αλυσίδας για το καθαρό PEG (μαύρα σύμβολα) με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και τα νανοσύνθετα του με διαφορετική σύσταση σε Εκτορίτη: 2 wt% (κόκκινο), 5 wt% (πράσινο), 10 wt% (μπλε).

χρόνοι που δηλώνουν τη διάχυση της ενδοκρυσταλλικής αλυσίδας για τα συστήματα με $M_n^{PEG} = 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και οι χρόνοι πλευρικής ανάπτυξης τ_{lc} των κρυστάλλων. Υπεύθυνοι για τις αλλαγές των χαρακτηριστικών χρόνων των καθαρών συστημάτων, είναι η παρουσία εμπλοκών στις

Στη συνέχεια μελετήθηκε η κινητική της κρυστάλλωσης μέσω πειραμάτων οπτικής πολωτικής μικροσκοπίας. Συγκεκριμένα, η κινητική της κρυστάλλωσης ερμηνεύτηκε μέσω της θεωρίας των *Lauritzen-Hoffma* από όπου προέκυψε ότι ο ρυθμός πλευρικής ανάπτυξης των κρυστάλλων αυξάνεται ως συνάρτηση της σύστασης σε Εκτορίτη. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν εικόνες μικροσκοπίας για τους ομοιογενείς πυρήνες (βλέπε ένθετο Σχήμα A1). Η κινητική της κρυστάλλωσης ερμηνεύτηκε και μέσω του μοντέλου της διάχυσης της ενδοκρυσταλλικής αλυσίδας. Μέσω αυτού του μοντέλου διαπιστώθηκε μείωση των χαρακτηριστικών χρόνων κίνησης των «ατελειών» κατά μήκος του κρυστάλλου και αύξηση του ρυθμού της πλευρικής ανάπτυξης του κρυστάλλου. Στο Σχήμα A3 παρουσιάζονται οι τρεις χαρακτηριστικοί

αλυσίδες του PEO με τη μεγαλύτερη μοριακή μάζα, ενώ για τα σύνθετα συστήματα, είναι η ελάττωση του πάχους του κρυστάλλου με την αύξηση της σύστασης του Εκτορίτη. Παρατηρήθηκε επιπλέον ότι με την αύξηση της σύστασης του Εκτορίτη, ο χαρακτηριστικός χρόνος ταυτόχρονης ανάπτυξης, τ_x , μειώνεται, ως συνέπεια της ελάττωσης του πάχους του κρυστάλλου.



Σχήμα A4: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του μέτρου αποθήκευσης (G') για το καθαρό PEG (μαύρα σύμβολα) με $M_n^{PEG} = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και τα νανοσύνθετα του με διαφορετικές συστάσεις Εκτορίτη: 2 wt% (κόκκινο), 5 wt% (πράσινο), 10 wt% (μπλε), 20 wt% (ματζέντα) και 30 wt% (σκούρο-κίτρινο), κατά την ψύξη με σταθερό ρυθμό $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, σταθερή γωνιακή συχνότητα $10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ και σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης που κυμαίνεται από 0.1% για τη μικρότερη περιοχή θερμοκρασιών και από 0.6% (για το καθαρό PEG) έως 0.1% (για τα νανοσύνθετα μεγαλύτερης σύστασης Εκτορίτη) στην υψηλότερη περιοχή θερμοκρασιών.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε η μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των υβριδικών συστημάτων. Παρατηρήθηκε αύξηση του μέτρου αποθήκευσης (G') (και απωλειών (G'')), καθώς και του ιξώδους, κατά περίπου τρεις τάξεις μεγέθους, με τη προσθήκη μιας ελάχιστης ποσότητας Εκτορίτη (Σχήμα A4). Το γεγονός αυτό φανερώνει ότι με παρουσία του φυλλόμορφου Εκτορίτη, προσδίδονται στο υλικό ελαστικές ιδιότητες. Η αύξηση του ιξώδους οφείλεται στο φαινόμενο της διασύνδεσης (percolation) που σχετίζεται με τις μεγάλες πλευρικές διαστάσεις των φύλλων του Εκτορίτη.

Συμπερασματικά, τα νανοσύνθετα υβρίδια PEG/Εκτορίτη, λόγω των ιδιαίτερων μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ευρέως από τη βιομηχανία σε μάντες χρονισμού, δεξαμενές καυσίμων, εσωτερικούς χώρους μέσω μεταφοράς, φρένα και ως μεμβράνες σε συσκευασίες τροφίμων.