

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ



**Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Σύνθετων Πολυμερικών
Υλικών με Δισδιάστατες Δομές Άνθρακα**

Διπλωματική εργασία

του Ιωάννη Καρτάλη

**Στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Τεχνολογίες Προηγμένων Υλικών»**

Επιβλέπων Καθηγητής: Απόστολος Αυγερόπουλος

Ιωάννινα 2025

Υπεύθυνη Δήλωση

Δηλώνω υπεύθυνα ότι:

- 1) Είμαι συγγραφέας αυτής της διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της, είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην διπλωματική εργασία. Επίσης έχω αναφέρει τις όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε αυτές αναφέρονται ακριβώς είτε παραφρασμένες. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η διπλωματική εργασία προετοιμάστηκε από εμένα προσωπικά, ειδικά για τις απαιτήσεις του προγράμματος σπουδών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- 2) Το περιεχόμενο αυτής της εργασίας δεν απηχεί απαραίτητα τις απόψεις του Τμήματος, του Επιβλέποντα, ή της επιτροπής που την ενέκρινε.

Ο Δηλών

Καρτάλης Ιωάννης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Απόστολο Αυγερόπουλο για την ανάθεση του θέματος της διπλωματικής εργασίας μου, την καθοδήγηση και την επιστημονική συνεισφορά του, αλλά και την στήριξη του καθ'όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τους Καθηγητές του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ.κ. Νικόλαο Ζαφειρόπουλο και Μιχαήλ Καρακασίδη που δέχτηκαν να είναι μέλη της επιτροπής και για τις συμβουλές τους.

Ακόμη ευχαριστώ θερμά την μεταδιδακτορική ερευνήτρια Δρ. Γκρέτη – Μαρία Μάνεση για τη παραχώρηση δειγμάτων της, τη πολύτιμη βοήθεια και τις χρήσιμες συμβουλές που μου παρείχε καθ'όλη την διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων και της συγγραφή αυτής της εργασίας αλλά και την συμπαράσταση και εμπιστοσύνη της.

Ευχαριστώ επίσης τους μεταδιδακτορικούς ερευνητές κ.κ. Δρ. Δημήτριο Μοσχόβα, Δρ. Ανδρέα Μεσσήνη – Καρύδη, Δρ. Αθανάσιο Κατσούρα και Δρ. Ιωάννη Μούτσιο, τους υποψήφιους διδάκτορες κ.κ. Κωνσταντίνο Αρτοποιάδη, Γεώργιο Παπαδόπουλο, Σπυρίδων Τσίρκα, Ελένη Τριανταφύλλου καθώς και τη μεταπτυχιακή φοιτήτρια Κυριακάκη Χριστίνα για τη βοήθεια και την άψογη συνεργασία που είχαμε καθ'όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ ακόμη και την μεταδιδακτορική ερευνήτρια Δρ. Χριστίνα Γιώτη μέλος της εργαστηριακής ομάδας του εργαστηρίου κεραμικών και σύνθετων υλικών και τον Καθηγητή κ. Μιχαήλ Καρακασίδη, για τη βοήθεια και την άψογη συνεργασία και την παραχώρηση οργάνων του εργαστηρίου που υπήρξε όσον αφορά τους χαρακτηρισμούς των δειγμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια και τους φίλους μου για την αμέριστη στήριξη που μου προσέφεραν καθ'όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Πίνακας περιεχομένων	
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	v
ABSTRACT	vii
Κατάλογος Εικόνων	ix
Κατάλογος Πινάκων	xiii
Πίνακας Συντομογραφιών.....	xiv
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	4
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	4
2.1 Νανοσωλήνες Άνθρακα: Ιδιότητες	4
2.2 Μέθοδοι Παραγωγής Νανοσωλήνων Άνθρακα	6
2.4 Βασικές Έννοιες της Επιστήμης των Πολυμερών	10
2.5 Ανιοντικός Πολυμερισμός	11
2.6 Ιδιότητες και Εφαρμογές Πολυστυρενίου (PS)	13
2.7 Ιδιότητες και Εφαρμογές Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης (PDMS)).....	13
2.8 Ιδιότητες και Εφαρμογές του Διυσταδικού Συμπολυμερούς PS- <i>b</i> -PDMS	14
2.9 Τεχνικές Ανάπτυξης Σύνθετων Πολυμερικών Υλικών με Νανοσωλήνες Άνθρακα ...	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	18
ΜΟΡΙΑΚΟΣ, ΘΕΡΜΙΚΟΣ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ	18
3.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC)....	18
3.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR).....	24
3.3 Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy).....	27
3.4 Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA)	30
3.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC).....	33
3.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM). 37	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	41
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	41
4.1 Τεχνική Υψηλού Κενού	41
4.2 Σύνθεση Πρόδρομων Γραμμικών Συμπολυμερών του Τύπου PS- <i>b</i> -PDMS.....	44
4.3 Διαδικασία Ανάπτυξης Νανοςύνθετων PS- <i>b</i> -PDMS/MWCNTs	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	50
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ	50
5.1 Εισαγωγή.....	50
5.2 Αποτελέσματα Τεχνικών Χαρακτηρισμού	51

<i>5.2.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)</i>	51
<i>5.2.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (^1H-NMR)</i>	53
<i>5.2.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry)</i>	55
<i>5.2.5 Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis)</i>	61
<i>5.2.6 Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy)</i> ..	65
5.3 Συμπεράσματα - Μελλοντικοί Στόχοι	74
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	77

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα σύνθετα νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) με πολυμερική μήτρα κατατάσσονται γενικά σε δύο κατηγορίες: τα μίγματα όπου η πολυμερική μήτρα και οι CNTs δεν συνδέονται χημικά μεταξύ τους και στα σύνθετα όπου υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ πολυμερικής μήτρας και CNTs. Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η παρασκευή σύνθετων υλικών αποτελούμενα από πολυμερή και νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος μη συνδεδεμένων μεταξύ τους με χημικό δεσμό με τη διαδικασία της απλής ανάμιξης.

Το συμπολυμερές που χρησιμοποιήθηκε ως «μήτρα» ήταν γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές πολυστυρενίου-*b*-πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) ή PS-*b*-PDMS. Η σύνθεση του συμπολυμερούς επιτεύχθηκε μέσω ανιοντικού πολυμερισμού, σε συνθήκες υψηλού κενού και χρησιμοποιήθηκαν 2 δείγματα με διαφορετικά μοριακά χαρακτηριστικά και σύσταση με μικρές κατανομές μοριακών βαρών (ώστε να προκύπτει ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και το μοριακό βάρος).

Ο μοριακός χαρακτηρισμός των καθαρών συμπολυμερών πραγματοποιήθηκε μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC), όπου προσδιορίστηκαν τα μέσα μοριακά βάρη καθώς και η κατανομή μοριακών βαρών ($\bar{M}$) που σε κάθε περίπτωση παρουσίασε τιμές μικρότερες του 1.1, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι όλα τα δείγματα εμφάνισαν ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και το μοριακό βάρος. Παράλληλα με την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) επιβεβαιώθηκε περαιτέρω η επιτυχής σύνθεση καθώς και η απαραίτητη σύσταση των δειγμάτων μέσω της ταυτοποίησης των χημικών μετατοπίσεων για την κάθε συστάδα.

Σχετικά με την θερμική μελέτη των γραμμικών δισυσταδικών δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και ελέγχθηκε η συμπεριφορά των δισυσταδικών συμπολυμερών, υπό σταθερό ρυθμό θέρμανσης σε στερεά κατάσταση, όπου τα αποτελέσματα υπέδειξαν την ύπαρξη δύο διαφορετικών τιμών θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης για κάθε συστάδα, γεγονός που υποδεικνύει πιθανό μικροφασικό διαχωρισμό κατά τη μελέτη σε κατάσταση τήγματος.

Προετοιμάστηκαν 2 δείγματα συνθέτων (με ποσοστά 1%, 3% κ.β. και 5% σε νανοσωλήνες) για κάθε δείγμα συμπολυμερούς, με τη μέθοδο της απλής ανάμειξης. Ο μοριακός χαρακτηρισμός των νανοςύνθετων δειγμάτων που αναπτύχθηκαν πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της μεθόδου φασματοσκοπίας Raman, όπου

ταυτοποιήθηκε η ύπαρξη των νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος παρατηρώντας τις κορυφές των χαρακτηριστικών ζωνών «G» και «D» στα τελικά φάσματα.

Με τη μέθοδο της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA) έλαβε χώρα ο θερμικός χαρακτηρισμός των νανοςύνθετων δειγμάτων και παρατηρήθηκε η μεταβολή των θερμοκρασιών αποσύνθεσης των δειγμάτων συμπολυμερών, σε σχέση με τα νανοςύνθετα, όπως επίσης έγινε και ένας ποσοτικός χαρακτηρισμός όσον αφορά τη ταυτοποίηση του ποσοστού νανοσωλήνων που υπήρχε στα δείγματα.

Τέλος έλαβε χώρα ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των νανοςύνθετων δειγμάτων με τη χρήση της μεθόδου της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM), με σκοπό την παρατήρηση της διευθέτησης των νανοσωλήνων στα δείγματα συμπολυμερούς, αλλά και της μεταβολής της μορφολογίας των αρχικών δειγμάτων συμπολυμερών.

Λέξεις Κλειδιά:

Νανοςύνθετα Πολυμερικής Μήτρας, Νανοσωλήνες Άνθρακα Πολλαπλού Τοιχώματος, Δισυσταδικά Συμπολυμερή, Πολυ(στυρένιο), Πολυ(διμέθυλο σιλοξάνη)

ABSTRACT

“Development and Characterisation of Polymeric Composite Materials with 2D Carbon Structures”

Polymeric composite materials are divided into two main categories: composites with chemical bonding between the polymeric matrix and the filler and to those without any type of bonding, just mixing. In this thesis, we studied the properties of the polymer nanocomposites without chemical bonding by just mixing the copolymer with the multi-walled carbon nanotubes.

The diblock copolymer that was used as polymer matrix was PS-*b*-PDMS, where PS: poly(styrene) and PDMS:: poly(dimethylsiloxane), and the synthesis was carried out via anionic polymerization under high vacuum techniques. Two diblock copolymers with different molecular characteristics (average molecular weights per number and volume fractions) were used for the development of the final nanocomposites.

The molecular characterization of the initial diblock copolymers was carried out with Size Exclusion Chromatography (SEC) and Proton Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (^1H -NMR). The results from SEC indicated successful synthesis and the number average molecular weights per weight and per number were also calculated. Narrow dispersity indices (less than 1.1) were obtained for both samples. Furthermore, through ^1H -NMR the successful synthesis of the linear diblock copolymers was verified together with the composition (mass and eventually volume fractions) through the chemical shifts that were obtained and are unique for each polymer block.

Thermal characterization of the pristine diblock copolymers was accomplished with Differential Scanning Calorimetry (DSC), where the thermal behavior of the copolymers was studied, under steady heat rate, in solid polymer form. The results indicate two glass transition temperatures, corresponding to the two different blocks, indicating the possible self-assembly of the diblock copolymers, which was verified by Transition Electron Microscopy (TEM) characterization.

Two composite samples with 1%, 3% and 5% wt. of Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) were developed for each diblock sample, through the solution mixing technique and the molecular characterization of the nanocomposite materials was carried with Raman Spectroscopy. The results from Raman Spectroscopy verified the existence of the MWCNTs in the nanocomposites with the verification of the unique “G” and “D” bands ratio.

The thermal characterization of the nanocomposite samples was carried out with Thermogravimetric Analysis (TGA), by studying the shift of the thermal stability and decomposition of the nanocomposites in comparison to the pristine copolymers and also from the remaining fractions after decomposition, a quantity characterization of the weight percentage of MWCNTs in the samples was also carried out for verification reasons.

Finally, the morphological characterization of the nanocomposite samples was accomplished by TEM, where the MWCNTs arrangement in the polymeric matrices and also the shifts of the self-assembly and morphology of the final nanocomposite samples was verified and compared to the ones seen in the pristine diblock copolymers.

Keywords: Polymeric Nanocomposites, Multi-Walled Carbon Nanotubes, Diblock Copolymers, Polystyrene, Poly(dimethylsiloxane)

Κατάλογος Εικόνων

- Εικόνα 1 : Σχηματική αναπαράσταση της οργανολογίας CVD
- Εικόνα 2 : Σχηματική αναπαράσταση της οργανολογίας για τη μέθοδο Plasma Arcing
- Εικόνα 3 : Σχηματική αναπαράσταση της οργανολογίας για τη μέθοδο PVD
- Εικόνα 4 : Εικόνα από μικροσκόπιο για τον εντοπισμό των CNTs σε μπαταρίες ιόντων - λιθίου (Α) και απεικόνιση ενός πυκνωτή υψηλής χωρητικότητας στον οποίο έχουν χρησιμοποιηθεί και CNTs (Β)
- Εικόνα 5 : Στάδια έναρξης και διάδοσης ανιοντικού πολυμερισμού βινυλικών μονομερών
- Εικόνα 6 : Διαχωρισμός μακρομορίων διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου
- Εικόνα 7 : Όρια χρήσης SEC
- Εικόνα 8 : Σχηματική απεικόνιση της διάταξης του χρωματογράφου αποκλεισμού μεγεθών
- Εικόνα 9 : Βαθμονόμηση χρωματογράφου τριών στηλών διαχωρισμού τύπου PL gel 5μm Mixed C της εταιρίας Polymer Laboratories, με πρότυπα δείγματα PS της εταιρείας
- Εικόνα 10 : Η παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης
- Εικόνα 11 : (α) Φωτογραφία του μαγνήτη για φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ (b) Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας της φασματοσκοπίας $^1\text{H-NMR}$
- Εικόνα 12 : Ανάπτυξη του φαινομένου του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού
- Εικόνα 13 : Απεικόνιση ελαστικής (Rayleigh) και ανελαστικής (Raman) σκέδασης φωτός κατά την αλληλεπίδραση με δείγμα
- Εικόνα 14 : Σχηματική απεικόνιση του τρόπου λειτουργίας της φασματοσκοπίας Raman, όπου φαίνεται η πηγή φωτός laser αριστερά, το δείγμα στο κέντρο και δεξιά ο ανιχνευτής των σκεδαζόμενων δεσμών φωτός
- Εικόνα 15 : Παράδειγμα θερμογραφήματος από TGA
- Εικόνα 16 : Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης του DSC

Εικόνα 17 : Παράδειγμα θερμογραφήματος DSC όπου φαίνονται οι τρεις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες μετάβασης

Εικόνα 18 : Σχηματική απεικόνιση των τμημάτων ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης

Εικόνα 19 : Σχηματική αναπαράσταση της γραμμής υψηλού κενού

Εικόνα 20 : Σχηματική αναπαράσταση μιας αντλίας διαχύσεως.

Εικόνα 21 : Σχηματική απεικόνιση της υάλινης συσκευής πολυμερισμού του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PDMS

Εικόνα 22 : Πορεία αντιδράσεων της συνθετικής πορείας των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών PS-*b*-PDMS που χρησιμοποιούνται στη παρούσα διπλωματική εργασία

Εικόνα 23 : Χρωματογράφημα του αρχικού ομοπολυμερούς πολυ(στυρενίου) – PS – με μπλε χρώμα και του τελικού γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS₆-*b*-PDMS₁₂ με κόκκινο χρώμα.

Εικόνα 24 : Χρωματογράφημα του αρχικού ομοπολυμερούς πολυ(στυρενίου) – PS – με μπλε χρώμα και του τελικού γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS₄₂-*b*-PDMS₃₂ με κόκκινο χρώμα.

Εικόνα 25 : Φάσμα ¹H-NMR του δείγματος του PS₆-*b*-PDMS₁₂, όπου οι χημικές μετατοπίσεις στα κόκκινα πλαίσια αντιστοιχούν στη συστάδα του PDMS και στα μπλε στη συστάδα του PS

Εικόνα 26 : Φάσμα ¹H-NMR του δείγματος του PS₄₂-*b*-PDMS₃₂, όπου οι χημικές μετατοπίσεις στα κόκκινα πλαίσια αντιστοιχούν στη συστάδα του PDMS και στα μπλε στη συστάδα του PS

Εικόνα 27 : Μεγέθυνση του θερμογραφήματος DSC για το δείγμα PS₆-*b*-PDMS₁₂ στην περιοχή των θερμοκρασιών μετάπτωσης

Εικόνα 28 : Θερμογράφημα DSC για το δείγμα δισυσταδικού συμπολυμερούς PS₄₂-*b*-PDMS₃₂.

Εικόνα 29 : Συγκριτικό φάσμα Raman για το αρχικό δισυσταδικό PS₆-*b*-PDMS₁₂ (με μαύρο χρώμα) και το τελικό νανοςύνθετο (με ρωζ χρώμα) του ίδιου συμπολυμερούς με περιεκτικότητα 1% κ.β. σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος

Εικόνα 30 : Συγκριτικό φάσμα Raman για το αρχικό δισυσταδικό PS₄₂-*b*-PDMS₃₂ (με ρωζ χρώμα) και το τελικό νανοςύνθετο (με μαύρο χρώμα) του ίδιου συμπολυμερούς με περιεκτικότητα 3% κ.β. σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος

Εικόνα 31 : Φάσμα Raman των νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος

Εικόνα 32 : Συγκριτικό θερμογράφημα της μεθόδου θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης του αρχικού συμπολυμερούς PS₆-*b*-PDMS₁₂ (μαύρο χρώμα) και του τελικού νανοςύνθετου (ρωζ χρώμα) με ποσοστό 1% κ.β.

Εικόνα 33 : Συγκριτικό θερμογράφημα της μεθόδου θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης του αρχικού συμπολυμερούς PS₄₂-*b*-PDMS₃₂ (μαύρο χρώμα) και του τελικού νανοςύνθετου (ρωζ χρώμα) με ποσοστό 1% κ.β.

Εικόνα 34 : Συγκριτικό θερμογράφημα της μεθόδου θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης του αρχικού συμπολυμερούς PS₄₂-*b*-PDMS₃₂ (μαύρο χρώμα) και του τελικού νανοςύνθετου (ρωζ χρώμα) με ποσοστό 1% κ.β.

Εικόνα 35 : Συγκριτικό θερμογράφημα της μεθόδου θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης του αρχικού συμπολυμερούς PS₆-*b*-PDMS₁₂ (μαύρο χρώμα) και του τελικού νανοςύνθετου (ρωζ χρώμα) με ποσοστό 5% κ.β.

Εικόνα 36 : Μικρογραφία TEM του συμπολυμερούς PS₄₂-*b*-PDMS₃₂ μετά τη διαδικασία casting σε τολουόλιο

Εικόνα 37 : Μικρογραφία TEM του συμπολυμερούς PS₆-*b*-PDMS₁₂ μετά τη διαδικασία casting σε τολουόλιο

Εικόνα 38 : Μικρογραφία TEM του δείγματος νανοςύνθετου αποτελούμενου από το συμπολυμερές PS₆-*b*-PDMS₁₂ με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος 1% κ.β.

Εικόνα 39 : Μικρογραφία TEM του δείγματος νανοςύνθετου αποτελούμενου από το συμπολυμερές PS₆-*b*-PDMS₁₂ με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος 1% κ.β.

Εικόνα 40 : Μικρογραφία TEM του δείγματος νανοσύνθετου αποτελούμενου από το συμπολυμερές $PS_6-b-PDMS_{12}$ με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος 5% κ.β.

Εικόνα 41 : Μικρογραφία TEM του δείγματος νανοσύνθετου αποτελούμενου από το συμπολυμερές $PS_6-b-PDMS_{12}$ με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος 5% κ.β.

Εικόνα 42 : Μικρογραφία TEM του δείγματος νανοσύνθετου αποτελούμενου από το συμπολυμερές $PS_{42}-b-PDMS_{32}$ με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος 1% κ.β.

Εικόνα 43 : Μικρογραφία TEM του δείγματος νανοσύνθετου αποτελούμενου από το συμπολυμερές $PS_{42}-b-PDMS_{32}$ με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος 1% κ.β. που υποβλήθηκε σε ανόπτηση με ατμούς διαλύτη χλωροφορμίου

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας I : Σύγκριση χαρακτηριστικών των νανοσωλήνων άνθρακα με το απλο γραφένιο

Πίνακας II : Μοριακά χαρακτηριστικά δειγμάτων PS-*b*-PDMS που χρησιμοποιήθηκαν για τη παραγωγή των νανოსύνθετων υλικών

Πίνακας III : Αναλογίες πολυμερών, διαλύτη, νανοσωλήνων για τα νανοςύνθετα δείγματα που παρήχθησαν

Πίνακας IV : Παρουσίαση συνοπτικών αποτελεσμάτων DSC για τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PDMS

Πίνακας Συντομογραφιών

Ελληνικές συντομογραφίες (αλφαβητικά)

δ : Χημική Μετατόπιση πυρήνα

σ : Σταθερά Χημικής Ισορροπίας

Αγγλικές / Λατινικές συντομογραφίες (αλφαβητικά)

AFM : Atomic Force Microscope

ATRP: Atom Transfer Radical Polymerization

Bloc : Local Magnetic Field

BuLi : Butyl Lithium

CNTs : Carbon Nanotubes

CVD : Chemical Vapor Deposition

CO₂ : Carbon dioxide

C₆H₆ : Benzene

D : Polydispersity Index

DSC : Differential Scanning Calorimetry

DTA : Differential Thermal Analysis

DWCNTs : Double-walled Carbon Nanotubes

D₃ : Hexamethylcyclotrisiloxane

fA : Mass Fraction

LED : Light Emmiting Diode

M_z : Z Average Molecular Weight

M_n : Number Average Molecular Weight

M_w : Weight Average Molecular Weight

MWCNTs : Multi-Walled Carbon Nanotubes

NMR : Nuclear Magnetic Resonance

PDMS : Poly(dimethyl siloxane)

PS : Polystyrene
PVD : Physical Vapor Deposition
RI : Refractive Index
SEC : Size Exclusion Chromatography
SWCNTs : Single-Walled Carbon Nanotubes
T_c : Crystallisation Transition Temperature
TEM : Transmission Electron Microscopy
TGA : Thermogravimetric Analysis
T_g : Glass Transition Temperature
THF : Tetrahydrofuran
T_m : Melting Transition Temperature
TMS : Tetra(methyl silane)
UV : Ultraviolet

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι νανοσωλήνες (Carbon Nanotubes – CNTs) άνθρακα από την ανακάλυψή τους – το 1991 – αποτελούν ένα υλικό που έχει προσελκύσει τρομερό ερευνητικό ενδιαφέρον, λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων (μηχανικών, ηλεκτρικών και θερμικών) που παρουσιάζουν όχι μόνο σαν ξεχωριστό υλικό, αλλά ακόμα και ως υλικό ενίσχυσης σε σύνθετα υλικά. Με τον όρο νανοσωλήνες άνθρακα αναφερόμαστε συνήθως σε μοριακές γραφιτικές δομές – φύλλα γραφενίου – που έχουν κυλινδρικό σχήμα, διάμετρο της τάξης των νανομέτρων και μήκος της τάξης, συνήθως, των μικρομέτρων. Οι νανοσωλήνες διαχωρίζονται σε τρεις κατηγορίες και πιο συγκεκριμένα στους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (Single-Walled Carbon Nanotubes – SWCNTs), νανοσωλήνες διπλού τοιχώματος (Dual-Walled Carbon Nanotubes – DWCNTs) και στους νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος (Multi-Walled Carbon Nanotubes – MWCNTs), ανάλογα με τον αριθμό των στρωμάτων γραφενίου που περιέχουν.¹

Στην επιστήμη των πολυμερών οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται κυρίως ως πληρωτικό υλικό για τον σχηματισμό σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας, με σκοπό τη βελτίωση των μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων τους, αλλά και τη παρατήρηση της επιρροής τους στην μορφολογία των πολυμερικών υλικών, η οποία με τη σειρά της επηρεάζει και τις μηχανικές τους ιδιότητες. Λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων που παρουσιάζουν τα σύνθετα πολυμερικής μήτρας με ενίσχυση από νανοσωλήνες άνθρακα – πολυμερικά νανοςύνθετα – βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς και διαφορετικούς τομείς. Για παράδειγμα λόγω του ότι παρουσιάζουν υψηλή αντοχή και ανθεκτικότητα, έχουν χαμηλό βάρος, είναι εύκολα μορφοποιήσιμα και μπορούν να παραχθούν με μαζικό τρόπο, έχουν βρει ευρεία εφαρμογή στα πεδία των τηλεπικοινωνιών, της μεταφοράς, της αυτοκινητοβιομηχανίας, της αεροβιομηχανίας, των αμυντικών εφαρμογών και πολλών ακόμα. Παράλληλα λόγω της βελτιωμένης ηλεκτρικής αγωγιμότητας που παρουσιάζουν έχουν χρησιμοποιηθεί για τη θωράκιση ηλεκτροστατικής αποφόρτισης και ηλεκτρομαγνητικής παρεμβολής.²

Για τη παραγωγή τέτοιου είδους νανοςύνθετων υλικών υπάρχουν τρεις βασικές διαφορετικές μέθοδοι που δύναται να ακολουθηθούν και είναι:

η παρασκευή μιγμάτων πολυμερών – νανοσωλήνων με απλή ανάμιξη διαλυμάτων των δύο συστατικών (solution blending),

η παρασκευή μιγμάτων πολυμερών – νανοσωλήνων σε τήγμα ή ανάμιξη τηγμάτων (melt blending) και

ο απευθείας πολυμερισμός των μονομερών από/στο τοίχωμα των νανοσωλήνων (grafting-from/to/through).

Σε όλες τις περιπτώσεις, σημαντικό ρόλο στην επιτυχημένη σύνθεση των νανοςύνθετων διαδραματίζει η διασπορά των νανοσωλήνων, αφού όσο καλύτερη είναι η διασπορά, τόσο καλύτερες θα είναι και οι ιδιότητες που θα παρουσιάζει το τελικό νανοςύνθετο υλικό.²

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία στόχο αποτέλεσε η ανάπτυξη νανοςύνθετων υλικών μέσω της μεθόδου παρασκευής μιγμάτων με απλή ανάμιξη (solution blending) πολυμερών και νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος. Για να ολοκληρωθεί ο σχηματισμός των προτεινόμενων σύνθετων υλικών, χρησιμοποιήθηκαν δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PDMS, όπου PS: πολυστυρένιο και PDMS: πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη), που συντέθηκαν με ανιοντικό πολυμερισμό μέσω της μεθόδου διαδοχικής προσθήκης μονομερών. Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων του δισυσταδικού συμπολυμερούς πραγματοποιήθηκε με τις εξής μεθόδους:

- Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (Size Exclusion Chromatography – SEC)
- Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy – ¹H-NMR)

Μετά τη ανάπτυξη και κατασκευή των τελικών νανοςύνθετων υλικών, σκοπός ήταν η ταυτοποίηση της ύπαρξης των νανοσωλήνων στα τελικά δείγματα και στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε θερμικός χαρακτηρισμός και σύγκριση των τελικών νανοςύνθετων με τα αρχικά συμπολυμερή όσον αφορά κυρίως τη θερμική αντοχή, που έγινε με τη βοήθεια της Θερμοβαρυτομετρικής Ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis – TGA). Θεωρήθηκε αρκετά σημαντική και η παρατήρηση αλλαγών στη μορφολογία που παρουσίαζαν τα τελικά νανοςύνθετα σε σχέση τα αρχικά δισυσταδικά συμπολυμερή

μέσω της μεθόδου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy – TEM).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Νανοσωλήνες Άνθρακα: Ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα ήταν άγνωστοι στην επιστημονική κοινότητα μέχρι το 1991, οπότε και ο S. Iijima και η ομάδα του ανακάλυψαν την ύπαρξη τους, που ήταν και η τελευταία μορφή του άνθρακα που δεν είχε ακόμα ανακαλυφθεί (είχαν προηγηθεί το διαμάντι, ο γραφίτης, ο άμορφος άνθρακας και το φουλερένιο). Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ουσιαστικά κυλινδρικές δομές, αποτελούμενες από ένα ή περισσότερα φύλλα γραφενίου, και είναι κοίλα στο κέντρο τους.²

Ανάλογα με το αν το τοίχωμα τους αποτελείται από ένα ή περισσότερα φύλλα γραφενίου, οι νανοσωλήνες διαχωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες:

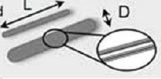
- Νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (SWCNTs)
- Νανοσωλήνες διπλού τοιχώματος (DWCNTs)
- Νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος (MWCNTs)

Το όνομα των νανοσωλήνων προέρχεται από το σχήμα και τη διάμετρο που παρουσιάζουν, η οποία είναι της τάξης των μερικών νανομέτρων, ενώ το μήκος τους μπορεί να φτάσει έως και μερικά μικρόμετρα. Μάλιστα, χάρη στο σχήμα που έχουν, παρουσιάζουν και αρκετές βελτιωμένες ιδιότητες, όπως μεγάλη δραστική επιφάνεια. Οι νανοσωλήνες λόγω της φύσης και του σχήματός τους παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές, ηλεκτρονικές, ηλεκτρικές, αλλά και οπτικές ιδιότητες, ενώ παράλληλα επιδέχονται και επιφανειακής χημικής τροποποίησης που επιτρέπει τη περαιτέρω αξιοποίησή τους σε εφαρμογές ακόμα και νανοϊατρικής, όπως αισθητήρες και μεταφορά φαρμάκων.²

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως ενώ οι νανοσωλήνες άνθρακα προέρχονται ουσιαστικά από φύλλα γραφενίου, έχουν σημαντικές διαφορές ως προς τις ιδιότητες που παρουσιάζουν. Συγκεκριμένα, οι νανοσωλήνες έχουν καλή διασπορά σε λίγους οργανικούς διαλύτες, σε αντίθεση με το γραφένιο που επιδεικνύει καλύτερη διασπορά σε αρκετούς οργανικούς διαλύτες. Παράλληλα, οι νανοσωλήνες σε επίπεδο νανοκλίμακας έχουν τη τάση να σχηματίζουν «κουβάρια» – δηλαδή να περιπλέκονται – σε αντίθεση με τα φύλλα γραφενίου που έχουν τη τάση να οργανώνονται σε παράλληλα στρώματα μεταξύ τους. Σημαντική διαφορά επίσης αποτελεί το γεγονός πως οι νανοσωλήνες περιέχουν περισσότερες ακαθαρσίες (π.χ. καταλύτες), λόγω της χημικής επεξεργασίας για τον σχηματισμό τους. Στον Πίνακα I που ακολουθεί

παρουσιάζονται οι κυριότερες διαφορές των νανοσωλήνων άνθρακα από τα φύλλα γραφενίου.²

Πίνακας Ι. Σύγκριση χαρακτηριστικών των νανοσωλήνων άνθρακα με το απλό γραφένιο.¹

Physicochemical Characteristics	Graphene	Carbon Nanotubes	Difference
Shape	Planar – monolayer or multi-layer ; tunable structure/shape (sheet, ribbon, triangle, hexagon) 	Cylindrical  Single-walled SWCNT Multi-walled MWCNT	Completely different
Dimensions (typical)	Thickness: 0.34 -100nm  Lateral size 0.3 -10μm	SWCNT: L: 10nm to 1cm D: 0.4 - 3 nm MWCNT: L: 10nm to few microns D: 2-200 nm	Similar
Surface • Area • Charge • Coating	- Up to 2675m²/g; decrease with layer number - varies with functionalization or coating - varies with chemical nature (polymer, lipid), type, density & conformation	- SWCNT (>1000 m²/g) ; MWCNT (100-500m²/g) - varies with functionalization or coating - varies with chemical nature (polymer, lipid), type, density & conformation	• Quite different • Similar • Similar
Elasticity/Stiffness	Young modulus of 1100 GPa; able of bending and rippling; stiffness increases with number of layers	SWCNT from 1 to 5 TPa; able of bending MWCNT from 0.2 to 0.95 TPa	Similar
Colloidal stability • Aqueous dispersibility • Aggregation	Dispersibility: Graphene oxide in water  Aggregation: stacking 	Dispersibility: Oxidized CNT in water  Aggregation: bundling and tangling 	Very different
Durability	 Enzymatic degradation by defects in plan	 Enzymatic degradation by unzipping and decrease of L & D	Different
Impurities	Varies with manufacturing process; mainly graphite and chemical residues from processing	Varies with manufacturing process; metal catalysts (Fe, Co, Ni, Cr, Cu, Zn) ; carbon nanoparticles ; amorphous carbon	Very different

Οι νανοσωλήνες άνθρακα λόγω του υβριδισμού που παρουσιάζουν οι δεσμοί sp^2 θεωρούνται ως ένα από τα πιο ανθεκτικά υλικά αυτή τη στιγμή, αφού το μέτρο Young τους κυμαίνεται από 1 έως και 1,8 TPa.³ Παράλληλα, οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν αρκετά υψηλή θερμική σταθερότητα, αλλά και αγωγιμότητα. Συγκεκριμένα, σε ατμόσφαιρα πλούσια σε οξυγόνο αντέχουν θερμοκρασίες ακόμα και της τάξης των 800 °C, ενώ σε αδρανή ατμόσφαιρα αντέχουν έως και τους 3000 °C.⁴ Όσον αφορά τη θερμική αγωγιμότητά τους, αυτή είναι ιδιαίτερα υψηλή, αφού μπορεί αν έχει μεταφορά θερμότητας της τάξης των 6000 Wm⁻¹K⁻¹ σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου. Ακόμη, οι νανοσωλήνες άνθρακα συμπεριφέρονται ως υπεραγωγοί όταν βρίσκονται σε θερμοκρασίες κάτω των -253 °C, λόγω των ισχυρών δεσμών C-C που διαθέτουν.⁵ Επίσης, έχουν πολύ καλές οπτικές ιδιότητες, όπως η υψηλή επιλεκτικότητα συχνοτήτων αποφόρτισης και η υψηλή ευαισθησία στην αναγνώριση του φωτός.⁴

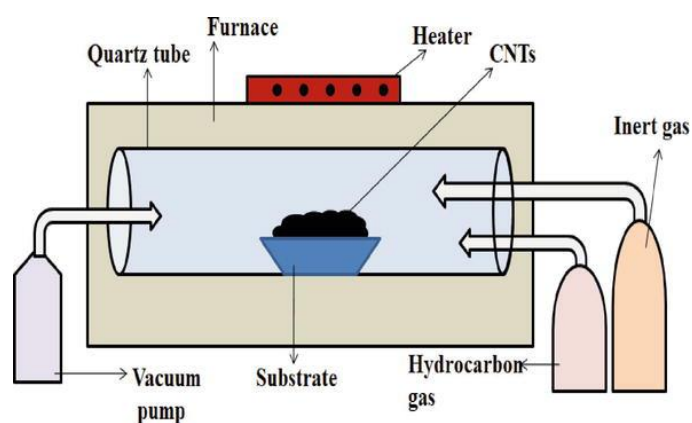
Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως λόγω του μεγέθους τους, που είναι της τάξης των νανομέτρων, οι νανοσωλήνες είναι ένα υλικό που μπορεί να βλάψει σοβαρά το ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα, αν εκτεθεί σε μεγάλες ποσότητες, όπως για παράδειγμα κατά την παραγωγή τους στις βιομηχανίες και για αυτό το λόγο σε αυτά τα περιβάλλοντα λαμβάνονται ιδιαίτερα αυστηρά μέτρα προστασίας.²

2.2 Μέθοδοι Παραγωγής Νανοσωλήνων Άνθρακα

Για την παραγωγή των νανοσωλήνων άνθρακα υπάρχουν διάφορες μέθοδοι, αλλά αυτές που χρησιμοποιούνται περισσότερο είναι οι εξής: ⁴

- Chemical Vapor Deposition (CVD)
- Electric Arc Discharge ή Plasma Arcing
- Laser Ablation ή Physical Vapor Deposition (PVD)

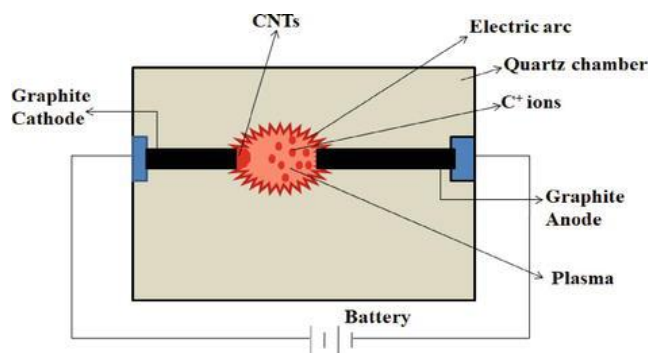
Στη πρώτη περίπτωση, αυτή της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD), χρησιμοποιείται ένα υπόστρωμα υλικού, το οποίο είναι συνήθως ζεόλιθος ή σίλικά, πάνω στο οποίο θα εναποτεθούν μόρια ενός υδρογονανθρακικού αερίου (ακετυλένιο, αιθυλένιο, μεθάνιο ή άλλο) υπό συγκεκριμένη ατμόσφαιρα (αδρανής με αργό ή άλλο αέριο) και συνθήκες θερμοκρασίας (500-900 °C). Στην μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται επίσης συγκεκριμένα νανοσωματίδια σιδήρου, κοβαλτίου, νικελίου και άλλων μετάλλων ως καταλύτες. Ουσιαστικά η όλη διαδικασία γίνεται μέσα σε έναν σωλήνα από quartz που είναι τοποθετημένος μέσα σε ένα φούρνο (Εικόνα 1). Στο σωλήνα εισέρχονται το υδρογονανθρακικό αέριο μαζί με το αδρανές αέριο, έχει ήδη τοποθετηθεί το υπόστρωμα με τα νανοσωματίδια καταλύτη και η όλη οργάνολογία είναι συνδεδεμένη με μία αντλία κενού. Με τη θέρμανση, ξεκινά η εναπόθεση του υδρογονανθρακικού αερίου στο υπόστρωμα, όπου με απαρχητές τα νανοσωματίδια καταλύτη αναπτύσσονται οι νανοσωλήνες άνθρακα.⁴



Εικόνα 1. Σχηματική αναπαράσταση της οργάνολογίας CVD.⁴

Στην δεύτερη μέθοδο, αυτή του τόξου με πλάσμα (Plasma Arcing) χρησιμοποιούνται δύο ράβδοι γραφίτη (μία ως άνοδος και μία ως κάθοδος), εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα συγκεκριμένων προδιαγραφών (50-120A και 20-25V), πίεση με αδρανές αέριο (κυρίως Ήλιο) της τάξης των 100-500 mmHg για τη ψύξη και

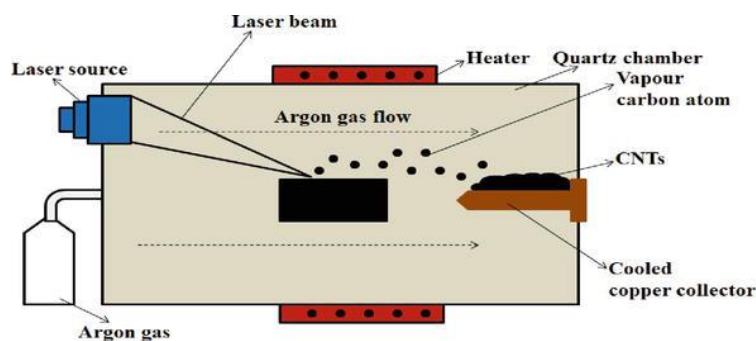
ουσιαστικά την συμπύκνωση των ατόμων για τη διαμόρφωση των νανοσωλήνων και ένας αντιδραστήρας από quartz παρόμοιος με αυτόν που χρησιμοποιείται στην μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών. Μέσα, λοιπόν, σε αντιδραστήρα από quartz και με θερμοκρασία της τάξεως των 3000-3500 °C τοποθετούνται οι δύο ράβδοι γραφίτη με απόσταση 1mm μεταξύ τους και σταθερή πίεση στα 500 mmHg υπό αδρανή ατμόσφαιρα συνήθως με ήλιο (Εικόνα 2). Κατά την κρούση των ηλεκτροδίων γραφίτη σε αυτές τις συνθήκες παράγεται ένα ηλεκτρικό τόξο με την ενέργεια του να μεταφέρεται στην άνοδο. Έτσι τα άτομα άνθρακα του καθαρού γραφίτη ιονίζονται και παράγουν κατιόντα άνθρακα που δημιουργούν ένα πλάσμα (άτομα ή μόρια σε αέρια κατάσταση υπό υψηλή θερμοκρασία). Στη συνέχεια τα κατιόντα άνθρακα μεταφέρονται στην κάθοδο, αδρανοποιούνται και αναπτύσσουν τους νανοσωλήνες επάνω της. Όσο οι νανοσωλήνες αναπτύσσονται, το μήκος της καθόδου μεγαλώνει, γιατί είναι σημαντικό να μετακινείται για να διατηρείται σταθερή η απόσταση μεταξύ ανόδου και καθόδου. Με τη μέθοδο αυτή συντίθενται κυρίως νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος αν και με χρήση κατάλληλων καταλυτών μπορούν να συντεθούν και νανοσωλήνες μονού τοιχώματος. Μετά την παραπάνω διεργασία, οι νανοσωλήνες που λαμβάνονται υπόκεινται σε καθαρισμό για να ληφθεί η τελική καθαρή μορφή τους.⁴



Εικόνα 2. Σχηματική αναπαράσταση της οργάνολογίας για τη μέθοδο Plasma Arcing.⁴

Τέλος, στην μέθοδο φυσικής εναπόθεσης ατμών χρησιμοποιείται γραφίτης σε στερεή μορφή και με τη βοήθεια συνεχούς ή περιοδικής στόχευσης με δέσμη λέιζερ (συνήθως διοξειδίου του άνθρακα για τη περίπτωση συνεχούς στόχευσης ή νεοδημίου για τη περίπτωση της περιοδικής) επιτυγχάνεται η μετατροπή του σε αέρια άτομα, που στη συνέχεια οδηγούνται με τη βοήθεια συνεχούς ροής αργού σε ένα συλλέκτη από χαλκό, ο οποίος ψύχεται με τη βοήθεια νερού. Η όλη διεργασία πραγματοποιείται επίσης σε ένα θάλαμο από quartz και με σταθερή θερμοκρασία στους 1200 °C (Εικόνα 3). Στη περίπτωση που χρησιμοποιηθεί λυχνία περιοδικής στόχευσης είναι εύκολος και

ο υπολογισμός του αριθμού των νανοσωλήνων που παράχθηκαν. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο παράγονται και πάλι κυρίως νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος, αλλά μπορούν να παραχθούν και μονού τοιχώματος με τη χρήση κατάλληλων καταλυτών όπως προαναφέρθηκαν και στις προηγούμενες μεθόδους.⁴



Εικόνα 3. Σχηματική αναπαράσταση της οργάνολογίας για τη μέθοδο PVD.⁴

Είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι ανεξάρτητα της μεθόδου που επιλέγεται για την σύνθεση των νανοσωλήνων, τελικά απαιτείται καθαρισμός τους για το διαχωρισμό των καθαρών νανοσωλήνων από τα υπολείμματα των καταλυτών, τον άμορφο άνθρακα και άλλα νανοσωματίδια άνθρακα.⁴

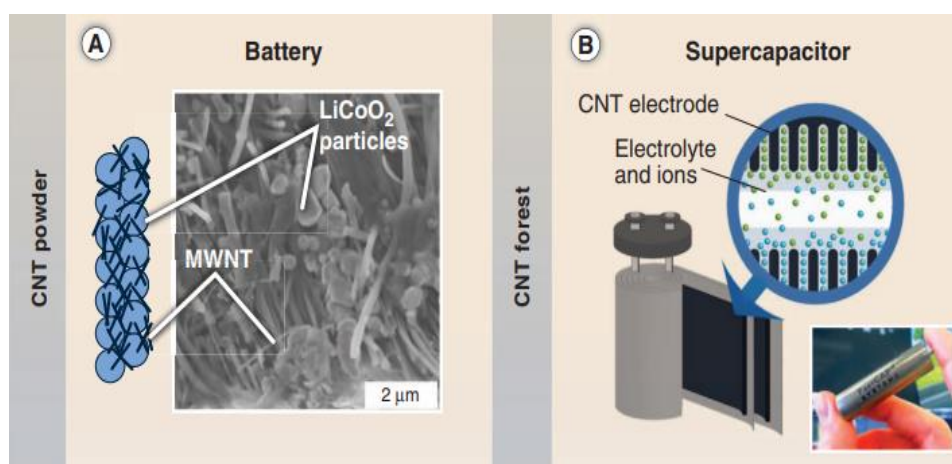
2.3 Εφαρμογές Νανοσωλήνων Άνθρακα

Λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν, οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, από την βιοϊατρική όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη θεραπεία ιικών και καρκινικών κυττάρων, ενώ έχει μελετηθεί και η αξιοποίησή τους σε εμβόλια, τις ηλεκτρονικές εφαρμογές όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρες, αλλά και στις σύγχρονες LED οθόνες έως τις εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας σε μπαταρίες λιθίου και πυκνωτών υψηλής χωρητικότητας, και πρόσφατα εφαρμογές όπως η παραγωγή διαμαντιών από τους νανοσωλήνες.^{6, 7, 8}

Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι όταν στους νανοσωλήνες άνθρακα προσδεθούν ομοιοπολικά ενεργά πεπτίδια με νανοσωλήνες για τη θεραπεία ιικών και καρκινικών κυττάρων, παρατηρήθηκε η παραγωγή αντισωμάτων και η εξόντωση των ιικών/καρκινογόνων κυττάρων, ενώ παράλληλα δεν παρατηρήθηκε παραγωγή αντισωμάτων από τον οργανισμό για τα υπολείμματα των νανοσωλήνων. Η παραπάνω παρατήρηση ενδεχομένως αποδεικνύει ότι οι νανοσωλήνες δεν είναι τόσο βλαβεροί για τον οργανισμό οπότε πρόσφατα γίνονται προσπάθειες αξιοποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα σε εφαρμογές πρωτοποριακών εμβολίων κατά συγκεκριμένων ιών.⁶

Στον τομέα των ηλεκτρονικών εφαρμογών, έχει αναφερθεί ότι λόγω της ηλεκτροχημικής ευκολίας πρόσβασης στην επιφάνειά τους, σε συνδυασμό με την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητά τους και τις χρήσιμες μηχανικές τους ιδιότητες, μπορούν να βρουν εφαρμογή σε πυκνωτές υψηλής χωρητικότητας. Οι συγκεκριμένοι πυκνωτές χρησιμοποιούνται για εφαρμογές που απαιτούν πολύ υψηλότερη παροχή και αποθήκευση ενέργειας από αυτή την κοινών μπαταριών, όπως τα υβριδικά και ηλεκτρικά αυτοκίνητα.

Εφαρμογές μπορούν επίσης να βρουν ως ηλεκτρόδια και στις κοινές μπαταρίες ιόντων – λιθίου (Εικόνα 4Α).⁷ Για την ακρίβεια στις μπαταρίες ιόντων – λιθίου μικρές ποσότητες νανοςωλήνων σε μορφή σκόνης αναμειγνύονται με άλλα δραστικά υλικά και πολυμερικά μέσα σύμπλεξης με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η μηχανική σταθερότητα, που οδηγούν σε μεγαλύτερη χωρητικότητα, αλλά προσδίδουν και περισσότερους κύκλους ζωής στις μπαταρίες (Εικόνα 4Β).⁸



Εικόνα 4. Εικόνα από μικροσκόπιο για τον εντοπισμό των CNTs σε μπαταρίες ιόντων - λιθίου (Α) και απεικόνιση ενός πυκνωτή υψηλής χωρητικότητας στον οποίο έχουν χρησιμοποιηθεί και CNTs (Β).⁸

Παράλληλα οι νανοςωλήνες άνθρακα λόγω της χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας που απαιτούν, αλλά και της υψηλής φωτεινότητας που μπορούν να παράγουν και του γρήγορου ρυθμού απόκρισης που παρουσιάζουν, τείνουν να έχουν πλεονέκτημα έναντι των υγρών κρυστάλλων στις LED οθόνες. Παρά τις ιδανικές ιδιότητες που παρουσιάζουν όμως δεν είναι το ίδιο εύκολη η χρήση τους στις οθόνες LED, αφού απαιτεί πιο πολύπλοκη τεχνική για τη παραγωγή των οθονών.⁹

Επιπλέον, οι νανοςωλήνες λόγω του ότι παρουσιάζουν υψηλή μηχανική αντοχή και χαμηλή τάση για κάμψη χρησιμοποιούνται και ως αισθητήρες στη μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM), αφού παρουσιάζουν μεγαλύτερο εύρος ζωής σε σχέση με

άλλους σχετικούς αισθητήρες. Ένας ακόμα λόγος για τον οποίο πλέον προτιμούνται οι νανοσωλήνες στους αισθητήρες για το AFM είναι πως επιτυγχάνεται πιο ευκρινής ανάλυση λόγω του κυλινδρικού μεγέθους και της μικρής διαμέτρου τους, που τους επιτρέπει να εισέρχονται βαθύτερα ακόμα και σε στενότερες επιφάνειες.⁷

Τα τελευταία χρόνια γίνεται έρευνα για τη χρήση των νανοσωλήνων ως πηγή άνθρακα για την παραγωγή διαμαντιών με τη χρήση καταλυτών και υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Για την ακρίβεια, έχουν χρησιμοποιηθεί οι νανοσωλήνες ως η υδρογονανθρακική πηγή σε διεργασία υπό υψηλές πιέσεις (4,5GPa) και θερμοκρασίες (1300 °C) υπό την παρουσία του καταλύτη NiMnCo και βρέθηκε ότι επιτεύχθηκε η παραγωγή διαμαντιών, ενώ οι Wang και Cao έδειξαν με πρόσφατη έρευνά τους ότι η παραγωγή διαμαντιών υψηλής ποιότητας είναι εφικτή ακόμα και υπό χαμηλότερες πιέσεις και θερμοκρασίες.^{9,10}

2.4 Βασικές Έννοιες της Επιστήμης των Πολυμερών

Ο όρος «πολυμερή» αναφέρεται στα υλικά τα οποία αποτελούνται από πολλά μακρομόρια, που προκύπτουν από την επανάληψη μικρών δομικών μονάδων που συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς και με τον αριθμό των δομικών μονάδων να είναι μεγαλύτερος από δέκα. Οι χημικές ενώσεις από τις οποίες προέρχονται οι δομικές μονάδες που σχηματίζουν τα μακρομόρια, ονομάζονται μονομερή.¹¹

Σε αντίθεση με τις απλές χημικές ενώσεις, στα πολυμερή υπάρχει τυχαίος χαρακτήρας αύξησης των πολυμερικών μακρομοριακών αλυσίδων ή μακρομορίων. Τα συνθετικά πολυμερή αποτελούνται από μακρομόρια διαφορετικού μήκους με αποτέλεσμα να μην αναφέρεται μία συγκεκριμένη τιμή καθαρού μοριακού βάρους, αλλά να χρησιμοποιείται μέση τιμή μοριακού βάρους.¹¹

Υπάρχουν τρία είδη μέσων μοριακών βαρών τα οποία προσδιορίζονται άμεσα μέσω συγκεκριμένων μεθόδων:

- Μέσο μοριακό βάρος κατ'αριθμό που συμβολίζεται ως $\bar{M}_n$, και προσδιορίζεται με μέθοδο που στηρίζεται στον αριθμό των μακρομορίων (οσμομετρία)¹¹
- Μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, που συμβολίζεται ως $\bar{M}_w$, όπου η μέθοδος μέτρησης βασίζεται στο βάρος των μακρομορίων (σκέδαση φωτός)¹¹
- Μέσο μοριακό βάρος κατά z, που συμβολίζεται ως $\bar{M}_z$, που προσδιορίζεται με μέθοδο βασισμένη σε μετρήσεις υπερφυγοκέντρησης¹¹

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, μπορεί να εισαχθεί η έννοια της κατανομής μοριακών βαρών ή του συντελεστή πολυδιασποράς που συμβολίζεται ως $\bar{D}$. Η κατανομή μοριακών βαρών ενός πολυμερούς καθορίζεται από το πηλίκο των μέσων μοριακών βαρών κατ'αριθμό και κατά βάρος και συγκεκριμένα από τη σχέση: $\bar{D} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$. Στο συνθετικά πολυμερή οι τιμές που λαμβάνει η κατανομή μοριακών βαρών είναι πάντοτε μεγαλύτερες της μονάδας. Όσο η κατανομή μοριακών βαρών πλησιάζει τη μονάδα, τόσο μικρότερη είναι η μοριακή διασπορά του εκάστοτε πολυμερούς, με αποτέλεσμα να αποτελείται από μόρια ίδιου περίπου μοριακού βάρους. Όταν η $\bar{D} < 1.1$ το πολυμερές μπορεί να χαρακτηριστεί ως μονοδιάσπαρτο, ενώ για μεγαλύτερες τιμές θεωρείται πολυδιάσπαρτο.¹¹ Τιμές μικρότερες του 1.1 υποδεικνύουν τη σύνθεση πρότυπων πολυμερών τα οποία προκύπτουν σχεδόν πάντα από ελεγχόμενους «ζωντανούς» πολυμερισμούς όπως για παράδειγμα ο ανιοντικός πολυμερισμός.

Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες πολυμερών οι οποίες ταξινομούνται ανάλογα με τις ιδιότητες που εμφανίζουν. Συγκεκριμένα μπορούν να ταξινομηθούν με βάση: τη συμπεριφορά που εμφανίζουν κατά τη θέρμανση, τη χημική δομή τους, την ύπαρξη ή μη κρυσταλλικών τμημάτων καθώς και από την ιδιότητα που επικρατεί στη χρήση τους. Όσον αφορά τη χημική τους δομή, τα πολυμερή διακρίνονται σε ομοπολυμερή, συμπολυμερή, τριπολυμερή κ.ά. Ως «ομοπολυμερή» χαρακτηρίζονται τα πολυμερή που αποτελούνται από την επανάληψη ενός είδους δομικών μονάδων, ενώ ο όρος «συμπολυμερή» αναφέρεται σε αυτά που αποτελούνται από την επανάληψη δύο δομικών μονάδων. Επίσης, τα συμπολυμερή χωρίζονται και σε κατηγορίες, οι οποίες έχουν εξάρτηση από τον τρόπο σύνδεσης των πολυμερικών αλυσίδων.¹¹

2.5 Ανιοντικός Πολυμερισμός

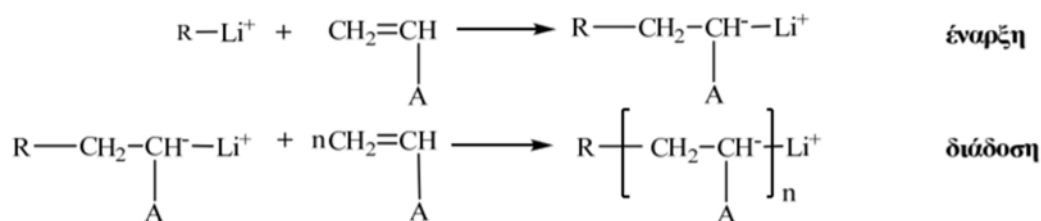
Η μέθοδος του ανιοντικού πολυμερισμού είναι ένα ιδιαίτερα σημαντικό είδος, με κύριο χαρακτηριστικό την έλλειψη του σταδίου τερματισμού. Μέσω των μεθόδων «ζωντανού» πολυμερισμού και συνεπώς και του ανιοντικού πολυμερισμού είναι δυνατόν να προκύψουν πολυμερή που εμφανίζουν τα επιθυμητά μοριακά χαρακτηριστικά, στενή κατανομή μοριακών βαρών, συγκεκριμένη μακρομοριακή δομή και φέρουν ομοιογένεια όχι μόνο ως προς τα μοριακά βάρη αλλά και ως προς την σύστασή τους. Οι μέθοδοι πολυμερισμού που χαρακτηρίζονται «ζωντανοί» παρουσιάζουν ένα πολύ ιδιαίτερο χαρακτηριστικό και συγκεκριμένα τον απόλυτο έλεγχο των αντιδράσεων τερματισμού. Οι μέθοδοι αυτές οδηγούν στη σύνθεση πολυμερών με ιδιαίτερα αυξημένο έλεγχο της μακρομοριακής τους δομής, με στενή

κατανομή μοριακών βαρών εμφανίζοντας παράλληλα ομοιογένεια ως προς τη σύστασή τους.¹²

Στον ανιοντικό πολυμερισμό παρατηρείται πλήρης πολυμερισμός του μονομερούς, γραμμικότητα του μοριακού βάρους με την απόδοση πολυμερισμού, στοιχειομετρικός έλεγχος του μοριακού βάρους, μικρή κατανομή μοριακών βαρών και δυνατότητα σύνθεσης συμπολυμερών κατά συστάδες μέσω της διαδοχικής προσθήκης μονομερών καθώς και με τη χρήση αντιδραστηρίων σύζευξης ή/και διδραστικού απαρχητή.¹²

Πιο συγκεκριμένα, ο ανιοντικός πολυμερισμός είναι το είδος πολυμερισμού στο οποίο συμμετέχουν μονομερή που σταθεροποιούν το αρνητικό φορτίο στο μόριο τους, με αποτέλεσμα την σύνθεση αρνητικά φορτισμένων μακρομοριακών αλυσίδων. Όπως ήδη αναφέρθηκε η μέθοδος του ανιοντικού πολυμερισμού σε αντίθεση με άλλες μεθόδους, δεν παρουσιάζει ανεξέλεγκτο αλλά απόλυτα ελεγχόμενο στάδιο του τερματισμού.

Συγκεκριμένα ο ανιοντικός πολυμερισμός αποτελείται από δύο στάδια, το στάδιο της έναρξης και το στάδιο της διάδοσης, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5 με απόλυτα ελεγχόμενο το στάδιο του τερματισμού.¹³



Εικόνα 5. Στάδια έναρξης και διάδοσης ανιοντικού πολυμερισμού βινυλικών μονομερών

Στον ανιοντικό πολυμερισμό το μέσο μοριακό βάρος κατ'αριθμό των συντιθέμενων πολυμερών μπορεί να υπολογιστεί με μεγάλη ακρίβεια, με βάση τις χρησιμοποιούμενες ποσότητες του μονομερούς και του απαρχητή σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\bar{M}_n = \frac{g \text{ μονομερούς}}{\text{moles απαρχητή}}$$

Εκτενέστερη ανάλυση για τα χαρακτηριστικά, τις προϋποθέσεις και τους περιορισμούς του ανιοντικού πολυμερισμού, δίνεται στην βιβλιογραφία.¹⁴

2.6 Ιδιότητες και Εφαρμογές Πολυστυρενίου (PS)

Ένα από τα πιο σημαντικά πολυμερή που ανήκει στην κατηγορία των θερμοπλαστικών είναι το πολυστυρένιο (PS), αφού χάρη στις ιδιότητες που παρουσιάζει βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε πολλές επιστημονικές ή και καθημερινές εφαρμογές. Συγκεκριμένα το πολυστυρένιο σαν θερμοπλαστικό πολυμερές επιδεικνύει αρκετά μεγάλη σκληρότητα σε συνδυασμό με δυσκαμψία και επίσης αντοχή στην υγρασία. Παράλληλα σαν υλικό παρουσιάζει αντίσταση σε διάφορες χημικές ουσίες, όπως σε βάσεις, αραιά οξέα, αλκοόλες, αλλά και έλαια, ενώ διαλύεται και σε διάφορους οργανικούς διαλύτες, όπως αρωματικούς υδρογονάνθρακες, κετόνες κ.α. Τέλος, το πολυστυρένιο έχει να επιδείξει και αρκετά καλές μηχανικές ιδιότητες κάτι που το καθιστά σημαντικό για εμπορικές εφαρμογές καθημερινής χρήσης, όπως στη βιομηχανία των ελαστικών για παράδειγμα σε συνδυασμό με άλλα πολυμερή. Ένα σημαντικό μειονέκτημα που παρουσιάζει το πολυστυρένιο βέβαια, είναι ότι δεν έχει μεγάλη αντοχή στις καταπονήσεις και είναι σχετικά εύθραυστο.^{15,16}

Πέραν όμως των φυσικών, χημικών και μηχανικών ιδιοτήτων, το πολυστυρένιο εμφανίζει και σημαντικά πλεονεκτήματα όσον αφορά τη σύνθεση/παραγωγή του, αφού είναι ένα πολυμερές που μπορεί να συντεθεί με όλους τους διαφορετικούς τρόπους πολυμερισμού (μάζας, διαλύματος ή γαλακτώματος) και επίσης μπορεί να συντεθεί ακόμα και χωρίς χρήση χημικών ουσιών για την εκκίνηση του πολυμερισμού του. Ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα που παρουσιάζει είναι ότι όταν χρησιμοποιείται σαν πρώτη συστάδα σε σύνθεση συμπολυμερών, είναι ικανό να εκκινήσει αρκετά γρήγορα τον πολυμερισμό της επόμενης συστάδας.^{15,16}

2.7 Ιδιότητες και Εφαρμογές Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (PDMS)

Η πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) είναι ένα πολυμερές που παρουσιάζει αρκετές ενδιαφέρουσες ιδιότητες και χάρη σε αυτές ερευνάται η χρήση του σε διάφορες εφαρμογές με έμφαση κυρίως στη νανοτεχνολογία. Συγκεκριμένα, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία¹⁷, η PDMS κατατάσσεται στα ημιαγώγιμα πολυμερή, παρουσιάζει γενικά αρκετά υψηλή θερμική σταθερότητα αφού παρατηρείται μικρή αλλαγή στις φυσικές της ιδιότητες ακόμα και μετά από παραμονή για αρκετή ώρα σε θερμοκρασίες της τάξεως το 150-200 °C. Πέραν όμως της υψηλής θερμικής σταθερότητάς της, παρουσιάζει και αρκετά καλή απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες, γεγονός που την κάνει μια καλή επιλογή για εφαρμογές μεταφοράς θερμότητας σε κυκλώματα θέρμανσης που χρησιμοποιούνται σε χημικές/πετροχημικές, αλλά και φαρμακευτικές

και βιομηχανίες τροφίμων, όπως επίσης και σε εφαρμογές φωτοβολταϊκών και συστήματα ψύξης.

Επίσης παρουσιάζει πολύ καλή διαλυτότητα σε οργανικούς (αρωματικούς κυρίως), αλειφατικούς και χλωριομένους υδρογονανθρακικούς διαλύτες, όπως επίσης και σε πολλούς αιθериικούς, εστερικούς αλλά και σε διάφορες υψηλού μοριακού βάρους αλκοόλες. Παράλληλα, δεν είναι εφικτή η διάλυσή της σε νερό, μεθανόλη και αιθυλενογλυκόλη, γεγονός, που σε συνδυασμό με την χαμηλή επιφανειακή τάση που παρουσιάζει επίσης, της επιτρέπει να χρησιμοποιηθεί για εφαρμογές που απαιτούν υδροφοβικότητα όπως σαν επίστρωση για αδιαβροχοποίηση σε υφάσματα ή ακόμα και δομικά υλικά.¹⁷

2.8 Ιδιότητες και Εφαρμογές του Δισυσταδικού Συμπολυμερούς PS-*b*-PDMS

Συγκριτικά με τα υπόλοιπα συστήματα συσταδικών συμπολυμερών το σύστημα του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PDMS έχει αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον χάρη σε κάποιες μοναδικές ιδιότητες που παρουσιάζει. Συγκεκριμένα, το PS-*b*-PDMS παρουσιάζει πολύ υψηλό συντελεστή χ (ενθαλπική παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins) σε σχέση με άλλα συστήματα, κάτι που συχνά οδηγεί σε δομές ακόμη και της τάξεως των 10nm και ύπαρξη μικροφασικού διαχωρισμού ακόμα και σε μικρούς βαθμούς πολυμερισμού N, ενώ επίσης έχει και μεγάλη αντίσταση στην εγχάραξη.^{18,19,20}

Πέραν όμως των παραπάνω χαρακτηριστικών του το συγκεκριμένο σύστημα έχει και κάποιες άλλες βασικές ιδιότητες που το καθιστούν σημαντικό. Συγκεκριμένα, όσον αφορά τα φυσικά και θερμομηχανικά χαρακτηριστικά των δύο συστάδων υπάρχουν σημαντικές διαφορές. Για παράδειγμα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το μεν PDMS είναι αρκετά εύκαμπτο και κολλώδη μορφή (τήγματος), σε αντίθεση με το PS το οποίο είναι άκαμπτο και στερεό. Παράλληλα, υπάρχει μεγάλη διαφορά και ως προς τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, αφού το PDMS εμφανίζει T_g στους -127°C, ενώ το PS περίπου στους 100 °C. Το συγκεκριμένο σύστημα έχει όμως και μερικά βασικά μειονεκτήματα, όπως η μεγάλη διαφορά της επιφανειακής ενέργειας των συστάδων με αποτέλεσμα τη λήψη συνήθως οριζόντιων προσανατολισμών των δομών, αλλά και την κακή επιφανειακή διαβροχή του λόγω της υψηλής υδροφοβικότητας των συστάδων.^{18,19,20}

2.9 Τεχνικές Ανάπτυξης Σύνθετων Πολυμερικών Υλικών με Νανοσωλήνες Άνθρακα

Οι νανοσωλήνες παρά τις αξιοσημείωτες ιδιότητες που παρουσιάζουν, έχουν το μειονέκτημα – όπως ήδη έχει αναφερθεί – πως δεν διαλύονται σε οργανικές ενώσεις και διαλύτες, με συνέπεια η ανάπτυξη των σύνθετων πολυμερικών υλικών να περιορίζεται είτε σε σύνθεση απευθείας από/στο τοίχωμα των νανοσωλήνων, είτε με μεθόδους διαλυμάτων (blending). Συγκεκριμένα, οι τρεις κυριότερες μέθοδοι ανάπτυξης σύνθετων πολυμερικών υλικών με νανοσωλήνες άνθρακα σύμφωνα με τη βιβλιογραφία είναι η ανάμειξη διαλύματος (solution blending), ανάμειξη τήγματος (melt blending) και ο απευθείας πολυμερισμός από ή στο τοίχωμα των νανοσωλήνων (in-situ polymerization), στις οποίες θα γίνει και μια συνοπτική αναφορά σε αυτή την ενότητα.^{4,5}

Ανάμειξη διαλύματος: Η ανάμειξη διαλύματος είναι η πιο συνηθισμένη και απλή μέθοδος για την ανάπτυξης νανοςύνθετων πολυμερικών υλικών μόνο με ανάμειξη νανοσωλήνων, πολυμερούς και διαλύτη. Στη συγκεκριμένη μέθοδο αξιοποιείται κατάλληλος διαλύτης που βοηθά στην όσο το δυνατόν καλύτερη διασπορά των νανοσωλήνων και αποτελείται από τρία βασικά στάδια. Στο πρώτο στάδιο ουσιαστικά γίνεται η διασπορά των νανοσωλήνων στον οργανικό διαλύτη, ενώ στη συνέχεια γίνεται η ανάμειξη με άλλο διάλυμα στο οποίο έχει διαλυθεί το πολυμερές στον ίδιο καλό διαλύτη και τέλος αφήνεται να εξατμιστεί ο διαλύτης από το διάλυμα που περιέχει το πολυμερές και τους νανοσωλήνες ή γίνεται καταβύθιση σε κακό διαλύτη για τη λήψη του νανοςύνθετου.⁴

Στο πρώτο στάδιο, αυτό τη διασποράς των νανοσωλήνων στο διαλύτη χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι για να βελτιστοποιηθεί και συγκεκριμένα το διάλυμα μπορεί να υποβληθεί σε ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα, ήπιο λουτρό υπερήχων ή ακόμα και σε λουτρό υπερήχων υψηλών συχνοτήτων. Βέβαια, στη περίπτωση της χρήσης του λουτρού υπερήχων υψηλών συχνοτήτων, ελλοχεύει ο κίνδυνος να διαφοροποιηθεί το μήκος των νανοσωλήνων με αποτέλεσμα την υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους και συνεπώς και του τελικού νανοςύνθετου.^{4,5}

Για το τελικό στάδιο της λήψης του νανοςύνθετου συχνά αποφεύγεται η φυσική εξάτμιση του διαλύτη από το διάλυμα, καθώς αυτή η μέθοδος οδηγεί συχνά στον σχηματισμό συσσωματωμάτων μεταξύ των νανοσωλήνων. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα κάποιες φορές προτιμάται να γίνεται η εξάτμιση του διαλύτη με ταυτόχρονη

ανάδευση του διαλύματος ή το casting του διαλύματος σε επιφάνεια με αυξημένη θερμοκρασία για να βοηθηθεί η εξάτμιση.^{4,5}

Ανάμειξη τήγματος: Η μέθοδος της ανάμειξης τήγματος είναι μια μέθοδος που αξιοποιείται αρκετά περισσότερο όταν πρέπει να γίνει scale-up, κυρίως σε βιομηχανικό επίπεδο, λόγω του χαμηλού κόστους, αλλά και της απλούστερης τεχνικής που απαιτεί. Συγκεκριμένα, κατά την μέθοδο της ανάμειξης τήγματος αξιοποιείται η τήξη του πολυμερούς που συνήθως είναι σε μορφή πελετών για τη δημιουργία ενός ιξώδους ρευστού, στη συνέχεια προστίθεται και οι νανοσωλήνες και εφαρμόζεται διατμητική τάση για τη διασπορά τους στο τήγμα.^{4,5}

Βέβαια, παρ'όλο που η μέθοδος της ανάμειξης τήγματος παρουσιάζει τα παραπάνω πλεονεκτήματα, η εφαρμογή υψηλής διατμητικής τάσης – η οποία χρησιμοποιείται για τη καλύτερη διασπορά των νανοσωλήνων – και η υψηλή θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το τήγμα μπορούν να οδηγήσουν σε σμίκρυνση του μήκους των νανοσωλήνων ή ακόμα και θραύση τους, όπως επίσης και υποβάθμιση των ιδιοτήτων του πολυμερούς λόγω των υψηλών θερμοκρασιών, οπότε επιλέγεται συνήθως μια μέση διατμητική τάση και θερμοκρασία που θεωρητικά χρειάζεται για την επίτευξη της καλύτερης διασποράς σε συνδυασμό με τη μικρότερο πιθανή υποβάθμιση των ιδιοτήτων των νανοσωλήνων και του πολυμερούς.^{4,5}

Απευθείας πολυμερισμός από/στο τοίχωμα των νανοσωλήνων: Μια μέθοδος που χρησιμοποιείται αρκετά τα τελευταία χρόνια είναι και ο απευθείας πολυμερισμός των μονομερών από ή στο τοίχωμα των νανοσωλήνων, συνήθως με ριζικό πολυμερισμό με μεταφορά ατόμου (ATRP), αλλά και με άλλα είδη πολυμερισμού, όπως ο απλός ριζικός, ο πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου κ.α.^{4,5}

Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου απευθείας πολυμερισμού των μονομερών από ή στο τοίχωμα των νανοσωλήνων είναι αρχικά πως με αυτή τη μέθοδο επιτυγχάνεται η σύνθεση δειγμάτων με αρκετά υψηλά ποσοστά περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες ή άλλα δισδιάστατα σωματίδια άνθρακα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και για πολυμερή που είναι αδιάλυτα σε πλήθος οργανικών και μη διαλυτών, ενώ τέλος είναι και μια αρκετά απλή μέθοδος, γεγονός που τη κάνει πιο προσιτή.^{4,5}

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε ο απευθείας ριζικός πολυμερισμός από τους Jia²¹ και Putz²² για τη σύνθεση δειγμάτων πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) με νανοσωλήνες άνθρακα, ενώ ο Wu²³ στη συνέχεια προχώρησε αρχικά σε τροποποίηση των

νανοσωλήνων για να βελτιώσει τη διαλυτότητα/διασπορά τους σε διαλύματα πολυμερών. Ακόμα έχει αναφερθεί από αρκετούς ερευνητές η σύνθεση νανοσύνθετων δειγμάτων με νανοσωλήνες και πολυμερικές εποξειδικές ρητίνες.^{24,25} Τα τελευταία χρόνια έχει αναφερθεί από τον Αυγερόπουλο και την ομάδα του²⁶ και η επιτυχής σύνθεση πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών με μήτρα δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-PI από και στο τοίχωμα νανοσωλήνων μονού και πολλαπλού τοιχώματος με χρήση ανιοντικού πολυμερισμού μέσω ενεργοποίησης των ατελειών στην επιφάνεια των νανοσωλήνων και χρήση των τροποποιημένων νανισωλήνων ως νέοι απαρχητές για την σύνθεση ομοπολυμερών πολυστυρενίου και δισυσταδικών συμπολυμερών..

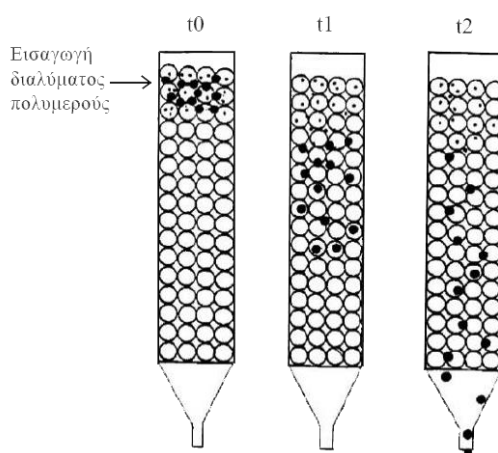
Γενικά η μέθοδος του απευθείας πολυμερισμού μπορεί να αξιοποιηθεί για τη παρασκευή δειγμάτων πολυμερικών νανοσύνθετων ανεξαρτήτως ποιας πολυμερικής μήτρας, με διάφορες δισδιάστατες δομές.⁴

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΟΡΙΑΚΟΣ, ΘΕΡΜΙΚΟΣ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

3.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography–SEC) αποτελεί μία από τις πιο αξιόπιστες και παράλληλα γρήγορη μέθοδο για τον προσδιορισμό της κατανομής μοριακών βαρών των πολυμερών. Τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι το ότι μπορεί να υπολογιστεί με μεγάλη ακρίβεια η κατανομή μοριακών βαρών, αλλά και προσεγγιστικά τα μέσα μοριακά βάρη κατ'αριθμό και κατά βάρος των πολυμερικών υλικών ταχύτατα. Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό αραιών διαλυμάτων πολυμερών παρέχοντας τόσο ποιοτικές όσο και ποσοτικές πληροφορίες. Πέραν του προσδιορισμού της κατανομής μοριακών βαρών και των μοριακών βαρών μέσω της SEC δύναται να προσδιοριστεί και η ύπαρξη παραπροϊόντων.²⁷ Στην Εικόνα 6 δίνεται σχηματικά ο τρόπος διαχωρισμού μεταξύ των μακρομορίων διαφορετικών μεγεθών μέσω του πληρωτικού υλικού των στηλών.

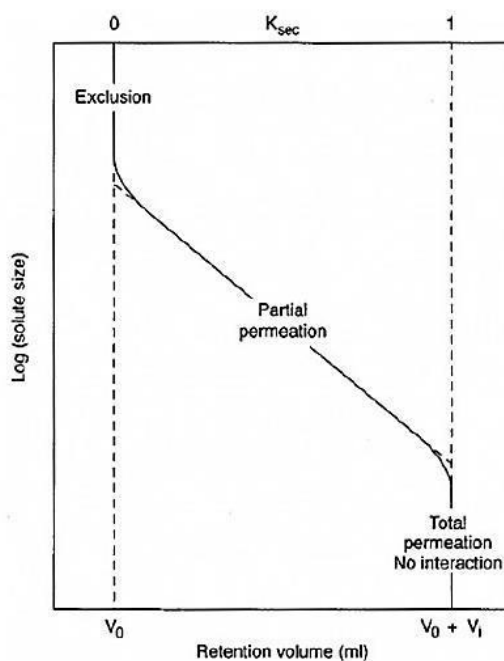


Εικόνα 6. Διαχωρισμός μακρομορίων διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου.²⁷

Στη συγκεκριμένη μέθοδο εισάγεται σε στήλη με πορώδες αδιάλυτο υλικό, που συνήθως είναι το δικτυωμένο πολυ(στυρένιο) ώστε να μην δημιουργούνται δευτερογενείς αλληλεπιδράσεις που θα οδηγούσαν σε δευτερογενείς αντιδράσεις κατανομής, ένα διάλυμα πολυμερούς το οποίο αποτελείται από μακρομόρια με διαφορετικό υδροδυναμικό όγκο. Καθ'όλη τη διάρκεια της μέτρησης από τη στήλη διέρχεται ποσότητα διαλύτη (π.χ. τετρυδροφουράνιο). Η στήλη από την οποία

διέρχεται το διάλυμα όπως ήδη αναφέρθηκε περιέχει πληρωτικό υλικό που δεν έχει συγκεκριμένο μέγεθος πόρων, αλλά αυτό μεταβάλλεται. Για την ακρίβεια η διάμετρος των πόρων στο πληρωτικό υλικό ποικίλει από $100 \text{ \AA}$ έως $10^6 \text{ \AA}$.²⁷

Κατά τη μέθοδο αυτή τα αποτελέσματα που εξάγονται βασίζονται στο χρόνο έκλουσης των μακρομορίων από τη στήλη. Τα μικρότερα μακρομόρια του πολυμερούς εκλούνται τελευταία, γιατί εισέρχονται σε μεγαλύτερο αριθμό πόρων, ενώ τα μακρομόρια με μεγαλύτερο υδροδυναμικό όγκο εισέρχονται σε μικρότερο αριθμό πόρων και κατά συνέπεια είναι τα πρώτα που εκλούνται. Πρέπει να αναφερθεί πως με τον όρο υδροδυναμικός όγκος αναφερόμαστε στον όγκο του μακρομοριακού “κουβαριού” με τον εγκλωβισμένο διαλύτη. Στην Εικόνα 7, φαίνεται μια σχηματική αναπαράσταση των παραπάνω.²⁷



Εικόνα 7. Όρια χρήσης SEC.³⁴

Ο όγκος έκλουσης κάθε μακρομορίου υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση: $V_e = V_0 + K_{sec} V_E$, όπου V_0 νεκρός όγκος, δηλαδή ο όγκος της στήλης που δε καταλαμβάνεται από το πληρωτικό υλικό, K_{sec} ο συντελεστής κατανομής του μακρομορίου i , δηλαδή ο λόγος της συγκέντρωσης του i στους πόρους ως προς αυτή στο νεκρό όγκο και V_E είναι ο συνολικός εσωτερικός όγκος όλων των πόρων. Όταν τα μακρομόρια είναι τόσο μεγάλα, ώστε να είναι αδύνατο να περάσουν από κάποιον πόρο στη στήλη ισχύει $V_e = V_0$ ($K_{sec} = 0$), ενώ αντίθετα για πολύ μικρά μακρομόρια που περνούν ουσιαστικά από όλους τους πόρους του πληρωτικού υλικού ισχύει $V_e = V_0 + V_E$

($K_{sec}=1$). Όταν παρατηρούνται αυτές οι δύο περιπτώσεις δεν επιτυγχάνεται διαχωρισμός και χρειάζεται αλλαγή των στηλών, ενώ γενικά θέλουμε η τιμή του K_{sec} να κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1.²⁷

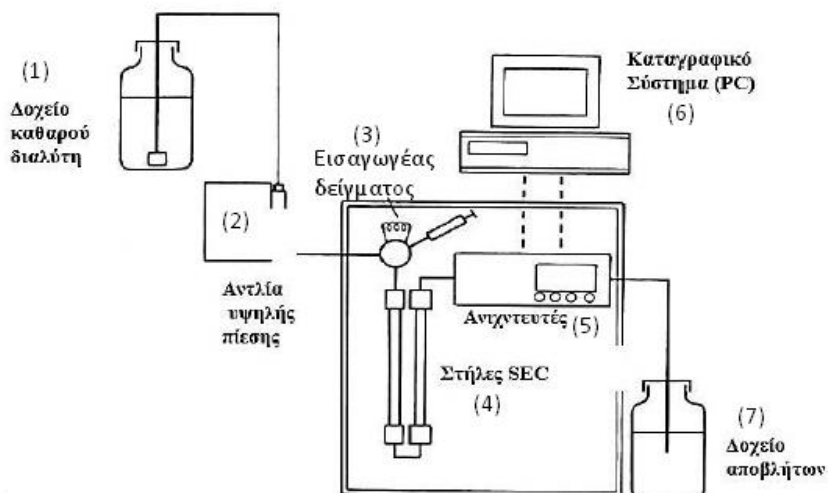
Ο αποτελεσματικός διαχωρισμός των πολυμερικών δειγμάτων είναι πολύ σημαντική παράμετρος για την ακρίβεια και αξιοπιστία της μεθόδου με συνέπεια το μέγεθος των πόρων του πληρωτικού υλικού να παίζει καθοριστικό ρόλο στα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα πρέπει το μέγεθος των πόρων να είναι συγκρίσιμο με αυτό των μακρομορίων του πολυμερούς, ενώ παράλληλα πρέπει στη στήλη να υπάρχει και μεγάλος όγκος πόρων, συνήθως $0,5 < V_e/V_0 < 1,65$. Επομένως, για να διαχωριστούν πολυμερικά δείγματα με μεγάλο εύρος σε υδροδυναμικό όγκο είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί μια σειρά στηλών που η καθεμία από αυτές καλύπτει ένα διαφορετικό μοριακό μέγεθος ή να χρησιμοποιούνται σε σειρά στήλες που περιέχουν πληρωτικό υλικό με διαφορετικό μέγεθος πόρων. Ακόμη η επιλογή των στηλών θα πρέπει να είναι τέτοια έτσι ώστε να προκύψει γραμμική σχέση μεταξύ $\log M$ και V_e για να γίνει σωστά η ανάλυση και επομένως πρέπει να υπάρχουν καλά καθορισμένα όρια χρήσης της συγκεκριμένης οργανολογίας, όπως φαίνεται στην εικόνα 8.²⁷

Με τη βοήθεια του ανιχνευτή (διαφορικό διαθλασίμετρο, φασματοφωτόμετρο UV, συσκευή σκέδασης φωτός κ.λ.π.) που βρίσκεται μετά τις στήλες, λαμβάνεται ένα χρωματογράφημα το οποίο αποτελεί ουσιαστικά το δακτυλικό αποτύπωμα των μοριακών ειδών του πολυμερούς. Αρχικά το χρωματογράφημα αυτό έχει τη μορφή αναλογικού σήματος και μεταφερόμενο στον ηλεκτρονικό υπολογιστή με τη βοήθεια ενός μετασχηματισμού Fourier μετατρέπεται σε ψηφιακό σήμα και εν συνεχεία με τη χρήση ειδικού λογισμικού λαμβάνεται η απεικόνιση του σήματος για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.²⁷

Μια σχηματική αναπαράσταση της διάταξης ενός χρωματογράφου δίνεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 8), όπου φαίνονται τα κυριότερα μέρη του. Συγκεκριμένα ένας χρωματογράφος αποκλεισμού μεγεθών αποτελείται από:

- ένα αποθηκευτικό δοχείου καθαρού διαλύτη (1)
- μια αντλία υψηλής πίεσης (2)
- τον εισαγωγέα δείγματος (3)
- τις στήλες (4)
- τους ανιχνευτές (RI και UV τουλάχιστον) που συνδέονται σε σειρά (5)

- ένα καταγραφικό σύστημα (6)
- ένα αποθηκευτικό δοχείο αποβλήτων (7)²⁷



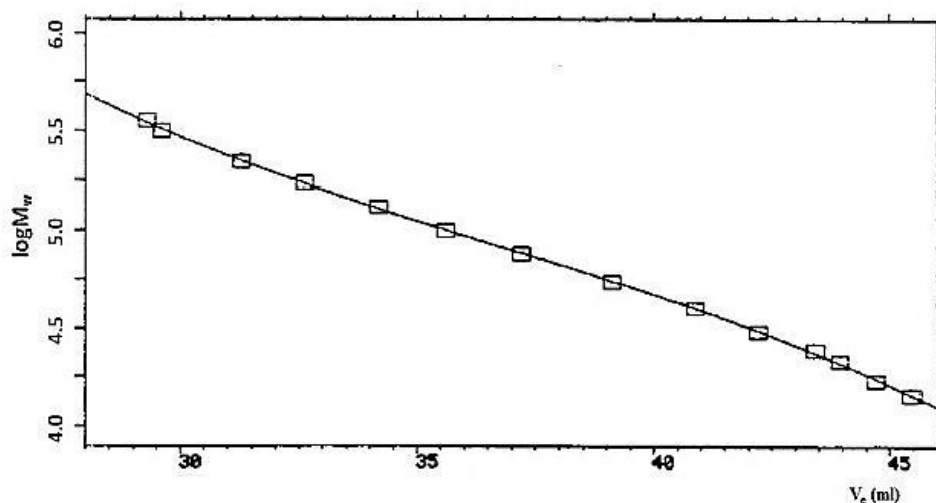
Εικόνα 8. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης του χρωματογράφου αποκλεισμού μεγεθών.²⁷

Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται για τη συγκεκριμένη μέθοδο χαρακτηρισμού πρέπει να είναι καλός διαλύτης για το υπό εξέταση πολυμερές, να επιτρέπει μεγάλη απόκριση του ανιχνευτή (δηλαδή να έχει διαφορά στο δείκτη διάθλασης με το υπό εξέταση πολυμερές μεγαλύτερη του 0.1) και να διογκώνει το πορώδες υλικό των στηλών. Ο συνηθέστερος διαλύτης για στυρενικά και διενικά πολυμερή είναι το τετραϋδροφουράνιο σε θερμοκρασία έως 35 °C. Ανάλογα με την οργάνολογία χρησιμοποιούνται κι άλλοι διαλύτες όπως το δίχλωρο- και το τρίχλωρο- βενζόλιο στους 130-150 °C για κρυσταλλικά πολυμερή (π.χ. πολυαιθυλένιο), καθώς και η ο-χλωροφαινόλη στους 90 °C για κρυσταλλικά πολυμερή όπως τα πολυαμίδια και οι πολυεστέρες.²⁷

Η αντλία του οργάνου είναι ισοκρατική και ουσιαστικά επιτρέπει να διατηρείται σταθερή η πίεση, η θερμοκρασία, η ροή του διαλύτη και η κινητή φάση. Ο εισαγωγέας δείγματος αποτελείται από δύο ανεξάρτητους βρόγχους, όπου στον ένα βρόγχο υπάρχει ροή διαλύτη και στον άλλο γίνεται η εισαγωγή του δείγματος. Χωρίς να σταματήσει η ροή, ο διαλύτης καθοδηγείται στο βρόγχο που εισάγεται το δείγμα, το δείγμα παρασύρεται από τον διαλύτη και εισέρχεται στις στήλες όπου και γίνεται ο διαχωρισμός των διάφορων πολυμερών. Στη συνέχεια το δείγμα περνάει από τους ανιχνευτές και το σήμα καταγράφεται από ένα ηλεκτρονικό σύστημα. Οι πιο κοινοί

ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι ο ανιχνευτής δείκτη διάθλασης (RI) και ο ανιχνευτής υπεριώδους ακτινοβολίας (UV). Απαραίτητη προϋπόθεση για την χρήση του ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας είναι το πολυμερές να εμφανίζει απορρόφηση στην υπεριώδη ακτινοβολία ($\lambda < 400\text{nm}$).²⁷

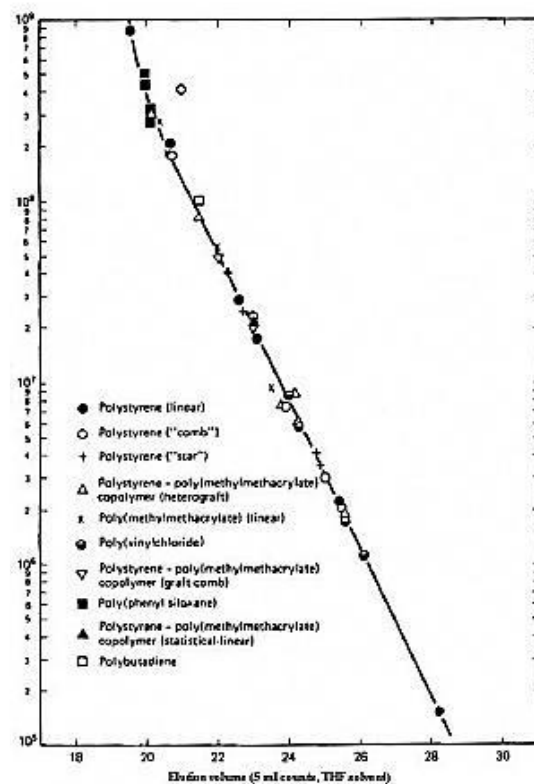
Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών αποτελεί μια έμμεση τεχνική χαρακτηρισμού, γιατί είναι μια τεχνική που για να εξάγει ασφαλή αποτελέσματα απαιτεί τη βαθμονόμηση του οργάνου με τη χρήση πρότυπων πολυμερών (Εικόνα 9), πολυμερών δηλαδή που εμφανίζουν ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και την αρχιτεκτονική τους, ενώ παράλληλα το μέσο μοριακό τους βάρος είναι γνωστό με μεγάλη ακρίβεια και εμφανίζουν μικρή κατανομή μοριακών βαρών. Μέσω της βαθμονόμησης, υπολογίζεται το σφάλμα που έχει το όργανο πριν από κάθε πραγματική μέτρηση και έτσι υπολογίζονται οι αποκλίσεις των μετρούμενων πολυμερών στη συνέχεια. Με βάση τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από τα χρωματογραφήματα των πρότυπων πολυμερών προκύπτει καμπύλη βαθμονόμησης. Μια κλασική καμπύλη βαθμονόμησης δίνεται στο σχήμα της παραπάνω εικόνας.²⁷



Εικόνα 9. Βαθμονόμηση χρωματογράφου τριών στηλών διαχωρισμού τύπου PL gel 5 μm Mixed C της εταιρίας Polymer Laboratories, με πρότυπα δείγματα PS της εταιρείας.²⁷

Όπως ήδη έχει αναφερθεί η βασικότερη παράμετρος για τον διαχωρισμό των διαφόρων μακρομορίων του πολυμερούς είναι ο υδροδυναμικός τους όγκος V_h . Ο υδροδυναμικός όγκος τους όμως, εξαρτάται όχι μόνο από το μέσο μοριακό βάρος, αλλά και από τη χημική σύσταση και δομή των πολυμερών. Επομένως για να είναι έγκυρες και ασφαλείς οι μετρήσεις της χρωματογραφίας πρέπει τα δείγματα που μετρούνται να έχουν ίδια χημική σύσταση και δομή με τα πρότυπα πολυμερή που χρησιμοποιούνται

για τη βαθμονόμηση του οργάνου. Για την ακρίβεια ο υδροδυναμικός όγκος δίνεται από τη σχέση: $V_h = [\eta]M = \Phi \langle S^2 \rangle^{3/2}$, όπου Φ είναι η σταθερά του Flory και είναι ίση με 2×10^{21} όταν το εσωτερικό ιξώδες εκφράζεται σε dl/g και $\langle S^2 \rangle$ είναι το μέσο τετράγωνο της γυροσκοπικής ακτίνας του πολυμερούς. Έτσι η γραφική παράσταση $\log[\eta]M_w$ σε συνάρτηση του V_e θα ισχύει για όλα τα πολυμερή ανεξάρτητα της χημικής σύστασης και δομής τους. Η παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης εισήχθηκε από τον Benoit και τους συνεργάτες του το 1967 και φαίνεται παρακάτω στην Εικόνα 10.²⁷



Εικόνα 10. Η παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης.²⁷

Με τη βοήθεια της παγκόσμιας καμπύλης βαθμονόμησης μπορεί να βρεθεί το μοριακό βάρος άγνωστου δείγματος με διαφορετική σύσταση και δομή από το πρότυπο. Ισχύει ότι: $V_{h,A} = V_{h,\Pi}$ όπου $V_{h,A}$ και $V_{h,\Pi}$ ο υδροδυναμικός όγκος του άγνωστου και του πρότυπου πολυμερούς αντίστοιχα. Επίσης ισχύει πως:

$$V_{h,A} = [\eta]_A M_{w,A} \text{ και } V_{h,\Pi} = [\eta]_{\Pi} M_{w,\Pi}$$

Συνεπώς θα ισχύει και $[\eta]_A M_{w,A} = [\eta]_{\Pi} M_{w,\Pi}$. Επειδή ισχύει η σχέση $[\eta] = K M_w^a$ (σχέση Mark – Hownink – Sakurada) προκύπτουν ότι:

$$K_A M_{w,A}^{a+1} = K_{\Pi} M_{w,\Pi}^{a+1} \text{ και } M_{w,A} = \left(\frac{K_{\Pi}}{K_A} \right)^{1/(a+1)} (M_{w,\Pi})^{(a'+1)/(a+1)}$$

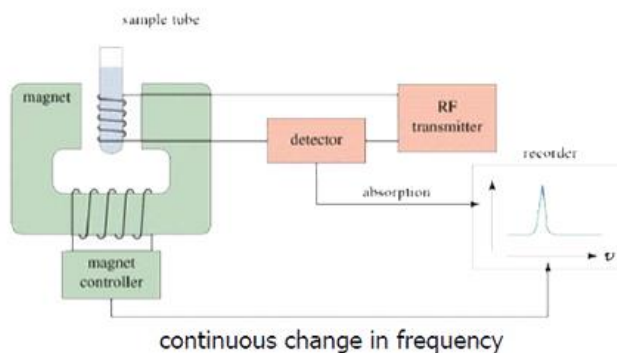
Όπου α και Κ είναι σταθερές γνωστές για τα περισσότερα πολυμερή και ούσες οι μόνες άγνωστες στην εξίσωση επιτρέπουν τον υπολογισμό του μέσου μοριακού βάρους του άγνωστου πολυμερούς.²⁸

3.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR)

Η μέθοδος της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού είναι μία από τις καλύτερες μεθόδους με στόχο την εύρεση διαφόρων χαρακτηριστικών των υλικών. Έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε σχεδόν όλους τους κλάδους της χημείας και των υλικών, ενώ έχει βρει εφαρμογή και στον κλάδο των πολυμερών αφού αποτελεί σημαντικό εργαλείο για την εύρεση της στερεοχημικής απεικόνισης των πολυμερών, αλλά και της γεωμετρικής ισομέρειας, της δομής και της σύστασης συμπολυμερών.^{29,30,31} Στην Εικόνα 11 απεικονίζεται η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας (Εικόνα 11Α) και στην Εικόνα 11Β απεικονίζεται η αρχή λειτουργίας της μεθόδου.



(a)



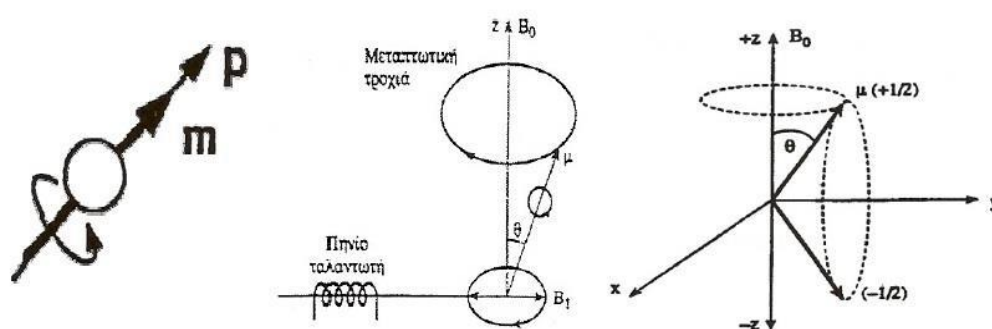
(b)

Εικόνα 11. (a) Φωτογραφία του μαγνήτη για φασματοσκοπία ^1H -NMR (b) Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας της φασματοσκοπίας ^1H -NMR.³¹

Η θεωρητική βάση για τη φασματοσκοπία NMR προτάθηκε το 1924 από τον W. Pauli, ο οποίος ανέφερε ότι ο πυρήνας ενός ατόμου πρέπει να έχει συγκεκριμένες τιμές κβαντικού αριθμού spin και συγκεκριμένη μαγνητική ροπή ώστε με έκθεση του σε μαγνητικό πεδίο οι ενεργειακές του στάθμες να υποστούν διάσχιση. Κατά την διάρκεια της επόμενης δεκαετίας αποδείχθηκε πειραματικά η ορθότητα της παραπάνω

θεωρίας. Το 1946 οι Block και Purcell εργαζόμενοι ξεχωριστά κατόρθωσαν να δείξουν ότι οι πυρήνες απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ως αποτέλεσμα της διάσχισης των ενεργειακών τους επιπέδων εξαιτίας του μαγνητικού πεδίου. Αργότερα αποδείχθηκε ότι το μοριακό περιβάλλον επηρεάζει την απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων (4 έως 600 MHz) ενός πυρήνα σε μαγνητικό πεδίο και ότι αυτή η επιρροή μπορεί να συσχετιστεί με την χημική δομή.^{29,30,31}

Συγκεκριμένα το φαινόμενο του μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού (Εικόνα 12) προσδιορίζεται από το γεγονός ότι τα πρωτόνια και τα νετρόνια στον πυρήνα εμφανίζουν ιδιοπεριστροφή και στροφορμή και σχηματίζουν ένα μικρό μαγνητικό δίπολο το οποίο έχει ροπή m , ίδιας διεύθυνσης με το άνωσμα της στροφορμής p . Όταν ένας πυρήνας βρεθεί μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο B_0 εκτελεί μια περιστροφική μεταπτωτική κίνηση γύρω από τον άξονα του πεδίου αυτού. Αν οι πυρήνες διεγερθούν και από ένα άλλο μαγνητικό πεδίο B_1 , το οποίο είναι κάθετο στο αρχικό πεδίο B_0 , και στρέφονται με την ίδια κατεύθυνση με τη προηγούμενη μεταπτωτική κίνηση και η συχνότητα τους είναι ίση με τη συχνότητα της μεταπτωτικής κίνησης, επιτυγχάνεται ο συντονισμός και παρατηρείται πως η μαγνητική ροπή μ εκτελεί μια καινούρια μεταπτωτική κίνηση σε σχέση πλέον με το πεδίο B_1 . Η νέα αυτή κίνηση γίνεται με απορρόφηση ενέργειας από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία του πεδίου B_1 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του προσανατολισμού του spin από θετικό σε αρνητικό (+1/2 σε -1/2) και αντίστροφα.^{29,30,31}



Εικόνα 12. Ανάπτυξη του φαινομένου του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.³⁰

Παρά την ύπαρξη διαφόρων φασματοσκοπιών πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), στην επιστήμη των πολυμερών χρησιμοποιούνται κυρίως η φασματοσκοπία πρωτονίου (^1H -NMR), η οποία αποτελείται από μια ομάδα φασματικών γραμμών που οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων του δείγματος,

και η φασματοσκοπία NMR άνθρακα (^{13}C -NMR). Μέσα από ένα φάσμα ^1H -NMR, το οποίο είναι το διάγραμμα της έντασης ως προς τη χημική μετατόπιση, μπορεί να προσδιοριστεί η χημική μετατόπιση, για το υπό μελέτη δείγμα, η οποία είναι χαρακτηριστική του είδους των σωματιδίων και δίνει έτσι τη δυνατότητα προσδιορισμού της σύστασης. Παράλληλα, από το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε κορυφή στο φάσμα μπορεί να υπολογιστεί ο αριθμός των πρωτονίων που υπάρχουν στο δείγμα και τη προκαλούν, ενώ τέλος το εύρος της χημικής μετατόπισης που σχετίζεται με το μοριακό περιβάλλον του συγκεκριμένου πρωτονίου οπότε μπορεί έτσι να βρεθεί ο ακριβής τρόπος σύνδεσης των μορίων στο πολυμερές.^{29,30,31}

Κάθε πυρήνας συντονίζεται σε διαφορετική συχνότητα λόγω της ύπαρξης διαφορετικού νέφους ηλεκτρονίων τα οποία τον προστατεύουν. Το ηλεκτρονιακό αυτό νέφος στη προσπάθεια να προστατεύσει τον πυρήνα και να τον διατηρήσει σταθερό δημιουργεί ένα τοπικό μαγνητικό πεδίο B_{loc} , το οποίο διαφέρει από το εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο B και υπολογίζεται από τη σχέση $B_{\text{loc}}=B(1-\sigma)$, όπου σ είναι η σταθερά χημικής ισορροπίας. Η σταθερά αυτή είναι ένα μέγεθος αδιάστατο το οποίο καθορίζει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα γύρω από τον πυρήνα και ουσιαστικά και τον βαθμό προάσπισής του. Γενικά, όσο πιο προασπισμένος είναι ένας πυρήνας, τόσο ο συντονισμός θα επιτυγχάνεται σε όλο και πιο υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία και σε χαμηλότερη συχνότητα.^{29,30,31}

Η χημική μετατόπιση δ , ενός πυρήνα ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της συχνότητας συντονισμού του πυρήνα και της συχνότητας μιας ουσίας αναφοράς που στην φασματοσκοπία ^1H -NMR είναι συνήθως το τετραμεθυλοσιλάνιο - $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMS) η οποία έχει δώδεκα ισοδύναμα προασπισμένα πρωτόνια. Συγκεκριμένα η χημική μετατόπιση ορίζεται από τις δύο σχέσεις που ακολουθούν:

$$\delta = \frac{B_{\alpha}-B_{\delta}}{B_{\delta}}10^6 \text{ ppm και } \delta = \frac{\nu_{\alpha}-\nu_{\delta}}{\nu_{\delta}}10^6 \text{ ppm}$$

όπου B_{α} , B_{δ} τα πεδία συντονισμού της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα και ν_{α} , ν_{δ} οι συχνότητες συντονισμού της ουσίας αναφοράς και του δείγματος.^{29,30,31}

Χάρη στο γεγονός πως το εμβαδόν κάτω από τη φασματική γραμμή σε κάθε κορυφή είναι ανάλογο με τον αριθμό των σωματιδίων στο δείγμα, μέσω της φασματοσκοπίας ^1H -NMR μπορεί να γίνει και ποσοτικός χαρακτηρισμός. Συγκεκριμένα λαμβάνοντας τον λόγο διαφορετικών φασματικών γραμμών, που

οφείλονται σε διαφορετικά είδη σωματιδίων, μπορεί να προσδιοριστεί η σύσταση των συμπολυμερών με αρκετά μεγάλη ακρίβεια και σε συγκεκριμένο ποσοστό. Από το ποσοστό αυτό επίσης είναι δυνατόν στη συνέχεια να υπολογιστεί και το μοριακό βάρος της κάθε συστάδας του πολυμερούς αν αυτό αποτελείται φυσικά από περισσότερες της μίας συστάδες.^{29,30,31}

Τέλος δίνεται η δυνατότητα παρατήρησης της πολύ λεπτής αλληλεπίδρασης του πυρήνα με άλλους γειτονικούς πυρήνες από τη διάσχιση – σχάση spin-spin – των λαμβανόμενων κορυφών στο φάσμα. Ο αριθμός των φασματικών γραμμών που προσδιορίζονται δίνεται από τον γενικό τύπο $2n_x I_x + 1$, όπου n_x ο αριθμός των ισοδύναμων γειτονικών πυρήνων και I_x το spin του πυρήνα, που στη περίπτωση του ^1H και του ^{13}C είναι ίσο με $1/2$ και συνεπώς η παραπάνω σχέση μετατρέπεται στην $n_x + 1$.^{29,30,31}

3.3 Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια τεχνική χημικής ανάλυσης – ποιοτικής και ποσοτικής – η οποία βασίζεται στην ακτινοβολήση ενός υλικού με δέσμη φωτός laser και στην ανάλυση των σκεδαζόμενων δεσμών φωτός από την αλληλεπίδραση με το υλικό. Συγκεκριμένα στην φασματοσκοπία Raman ένα δείγμα ακτινοβολείται από μια δέσμη φωτός με συγκεκριμένη ενέργεια, συχνότητα, κυματάρημο και χρώμα και παρατηρούνται οι ανελαστικές σκεδάσεις του φωτός λόγω της αλληλεπίδρασης με το υλικό. Γενικά από την ανελαστική σκέδαση του φωτός μπορούν να ληφθούν πολύ χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή και τη φύση των υλικών και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση και το χαρακτηρισμό πολλών χημικών στοιχείων.^{32,33}

Υπάρχουν δύο είδη σκέδασης, η ελαστική (Rayleigh scattering) στην οποία οι σκεδαζόμενες δέσμες φωτός έχουν ίδια συχνότητα, κυματάρημο, χρώμα και ενέργεια με την αρχική δέσμη φωτός και η ανελαστική σκέδαση (Raman scattering) – η οποία είναι και αυτή που χρησιμοποιείται στην φασματοσκοπία Raman - όπου οι σκεδαζόμενες δέσμες φωτός λόγω της αλληλεπίδρασης με τα άτομα των δειγμάτων έχουν διαφορετική συχνότητα, κυματάρημο, χρώμα και ενέργεια και με βάση αυτά μπορεί να γίνει ο χαρακτηρισμός πολλών υλικών (Εικόνα 13).^{32,33}



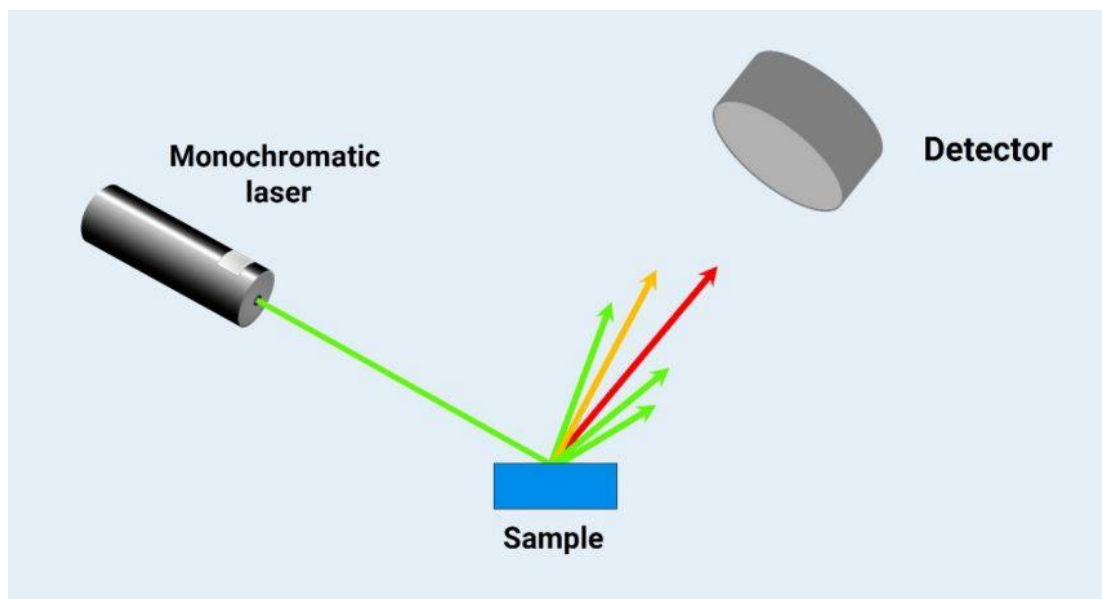
Εικόνα 13. Απεικόνιση ελαστικής (Rayleigh) και ανελαστικής (Raman) σκέδασης φωτός κατά την αλληλεπίδραση με δείγμα.³³

Οι σκεδαζόμενες δέσμες φωτός είναι πολύ σημαντικές για την φασματοσκοπία Raman, γιατί ουσιαστικά προκαλούνται από την αλληλεπίδραση των αρχικών δεσμών με τα άτομα των χημικών στοιχείων του υλικού. Αυτό συμβαίνει γιατί τα άτομα πρακτικά βρίσκονται σε μια συνεχή δόνηση με συγκεκριμένη – και ξεχωριστή για το κάθε ένα – συχνότητα. Όταν η συχνότητα μιας δέσμης φωτός που ακτινοβολεί ένα άτομο είναι ίδια με αυτή της συχνότητας της χημικής δόνησής του, τότε αυτή η ακτινοβολία απορροφάται από τα άτομα και ουσιαστικά διεγείρονται οι χημικές δονήσεις των ατόμων, αυξάνοντας έτσι το πλάτος των δονήσεων. Κατά την διαδικασία αυτή, το σκεδαζόμενο φως λόγω της αλληλεπίδρασης με τα άτομα έχει διαφορετική συχνότητα και χρώμα, αφού ένα μέρος της αρχικής δέσμης φωτός κατά την αλληλεπίδραση με τα άτομα απορροφήθηκε, με το φαινόμενο αυτό να ονομάζεται φαινόμενο Raman.^{32,33}

Κατά τη φασματοσκοπία Raman για τη χημική ταυτοποίηση των υλικών όπως ήδη προαναφέρθηκε υπολογίζεται η μετατόπιση της συχνότητας του φωτός – που ονομάζεται μετατόπιση Raman – σε σχέση με τη συχνότητα της αρχικής δέσμης φωτός. Η αρχική δέσμη laser στη φασματοσκοπία Raman είναι μονοχρωματική και συνήθως επιλέγεται αυτή του πράσινου χρώματος (532nm), ώστε να είναι πιο εύκολη η μέτρηση της μετατόπισης της συχνότητας των σκεδαζόμενων δεσμών.^{32,33}

Συνεπώς για τον χημικό χαρακτηρισμό των υλικών με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας Raman, τοποθετείται σε δειγματοφορέα το προς μελέτη υλικό και ακτινοβολείται από μια μονοχρωματική πηγή φωτός laser υπό συγκεκριμένη γωνία. Στη συνέχεια υπάρχουν ανιχνευτές – δέκτες, ώστε να καταγράψουν τη συχνότητα και τον κυματάρημο των σκεδαζόμενων δεσμών, ώστε με βάση τα παραπάνω να γίνει εν

συνεχεία η σύγκριση με την αρχική δέσμη φωτός και ο χαρακτηρισμός του δείγματος, όπως φαίνεται και στην παρακάτω Εικόνα (Εικόνα 14).^{32,33}



Εικόνα 14. Σχηματική απεικόνιση του τρόπου λειτουργίας της φασματοσκοπίας Raman, όπου φαίνεται η πηγή φωτός laser αριστερά, το δείγμα στο κέντρο και δεξιά ο ανιχνευτής των σκεδαζόμενων δεσμών φωτός.³³

Μετά τη πραγματοποίηση των μετρήσεων, τα δεδομένα που λαμβάνονται παρουσιάζονται σε μορφή γραφικής παράστασης, για τη δημιουργία του φάσματος Raman. Στο φάσμα που δημιουργείται, παρατηρούνται διάφορες κορυφές, που κάθε μία από αυτές αντιστοιχεί σε μια διαφορετική συχνότητα φωτός που αλληλεπιδράσε με το υλικό, διεγείροντας τα άτομά του. Δεδομένου ότι αυτές οι συχνότητες διέγερσης της αναφέρθηκε ήδη είναι μοναδικές για κάθε άτομο και δεσμό, το φάσμα Raman της επιτρέπει την ταυτοποίηση μιας πλειάδας ατόμων και υλικών. Παράλληλα αναλύοντας την ένταση της αρχικής με τη σκεδαζόμενη δέσμη μπορεί να γίνει και ποσοτικός έλεγχος.^{32,33}

Η φασματοσκοπία Raman παρουσιάζει κάποια ιδιαίτερα πλεονεκτήματα που την κάνουν χρήσιμη σε εργαστηριακά, αλλά και βιομηχανικά περιβάλλοντα. Ένα από τα βασικά της πλεονεκτήματα σε εργαστηριακό επίπεδο είναι ότι λόγω του χαμηλού μήκους κύματος του ορατού φωτός, μπορούν να χαρακτηριστούν με τη χρήση της ακόμα και δομές σε επίπεδο νανοκλίμακας, συμπεριλαμβανομένων και των πολυμερικών νανοςύνθετων. Παράλληλα λόγω της χρήσης ορατού φωτός σαν μέθοδο ακτινοβολήσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και για τον χαρακτηρισμό υλικών μέσα σε συσκευασίες, αρκεί το ορατό φως να μπορεί να της διαπεράσει.^{32,33}

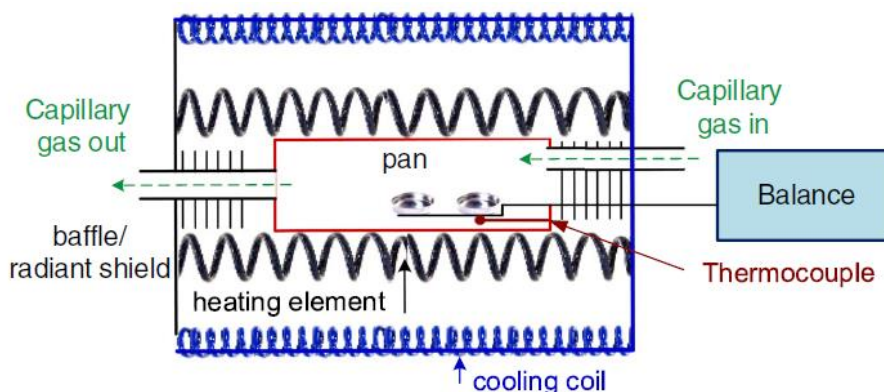
Παρά τα παραπάνω πλεονεκτήματα της, η φασματοσκοπία Raman έχει και κάποιους περιορισμούς, με το κυριότερο εξ'αυτών να είναι το γεγονός πως οι σκεδάσεις της οποίες βασίζεται – Raman/ανελαστικές – είναι πάρα πολύ λίγες σε αναλογία με της ελαστικές, πιο συγκεκριμένα αποτελούν το 0.0000001% των συνολικών σκεδάσεων. Συνεπώς η μέθοδος Raman έχει τον περιορισμό ότι βασιζόμαστε απόλυτα στο να καταγραφούν αυτές οι μικρές σε αναλογία ανελαστικές σκεδάσεις. Βέβαια, ο παραπάνω περιορισμός συχνά μπορεί να παρακαμφθεί με την αύξηση της έντασης της δέσμης φωτός, αλλά αυτό μπορεί να έχει συνέπειες στο δείγμα. Ένα άλλο πρόβλημα που παρουσιάζεται συχνά στη φασματοσκοπία Raman είναι όταν εκπέμπεται ακτιβοβολία φθορισμού, δηλαδή η δέσμη φωτός που σκεδάζονται έχουν μικρότερη ενέργεια από αυτή της αρχικής δέσμης λόγω της αλληλεπίδρασής της με το υλικό. Οι κορυφές των σκεδάσεων αυτών επειδή είναι μεγαλύτερες και ευρύτερες από της αντίστοιχες Raman μετατοπίσεις στο φάσμα Raman, παρεμβάλλονται και δυσκολεύουν την ανίχνευση των τελευταίων. Της τρόπος για την αποφυγή των φαινομένων φθορισμού, είναι η αλλαγή του μήκους κύματος της δέσμης φωτός και συνεπώς η χρήση δέσμης με άλλο χρώμα του ορατού φωτός.^{32,33}

3.4 Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA)

Μία πολύ χρήσιμη μέθοδος θερμικής ανάλυσης των υλικών είναι η μέθοδος της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης – TGA – μέσω της οποίας πρακτικά παρατηρείται η συμπεριφορά των υλικών και η απώλεια μάζας τους όταν είναι τοποθετημένα μέσα σε φούρνο που ανεβάζει σταδιακά τη θερμοκρασία έως και τους 1600-1700 °C. Γενικά η TGA θεωρείται ως μια ποσοτική μέθοδος που βοηθά στην παρατήρηση και μέτρηση των αλλαγών των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων των υλικών. Η μέθοδος αυτή συνδυάζει διεργασίες θέρμανσης, ψύξης και ισόθερμης παραμονής για την μέτρηση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των υλικών.³⁴

Στην Εικόνα 15 παρακάτω φαίνεται μια σχηματική αναπαράσταση του οργάνου που χρησιμοποιείται για την TGA. Για τη μέτρηση χρησιμοποιείται ένας φούρνος με τις αντιστάσεις (heating element) συνήθως σε οριζόντια διεύθυνση και παράλληλες μεταξύ τους, ενώ υπάρχει αντίστοιχα παράλληλη ροή αδρανούς αερίου με τις αντιστάσεις, με το αέριο να εισέρχεται από δεξιά (capillary gas in) και να εξέρχεται από αριστερά (capillary gas out). Το βασικό μέρος της οργανολογίας είναι ένας ηλεκτρομαγνητικός ζυγός ακριβείας (Balance), στον οποίο είναι τοποθετημένο ένα θερμοζεύγος (thermocouple) καψών (pan), όπου τοποθετείται το προς μέτρηση δείγμα

και υπολογίζεται με αυτό το τρόπο η απώλεια μάζας του κατά τη θέρμανσή του σε υψηλές θερμοκρασίες. Πολλές φορές ανάλογα με το όργανο υπάρχει και ένα επιπλέον εξάρτημα που βοηθά στην ψύξη των δειγμάτων (cooling coil).³⁴



Εικόνα 15. Σχηματική αναπαράσταση της οργάνολογίας της TGA.³⁴

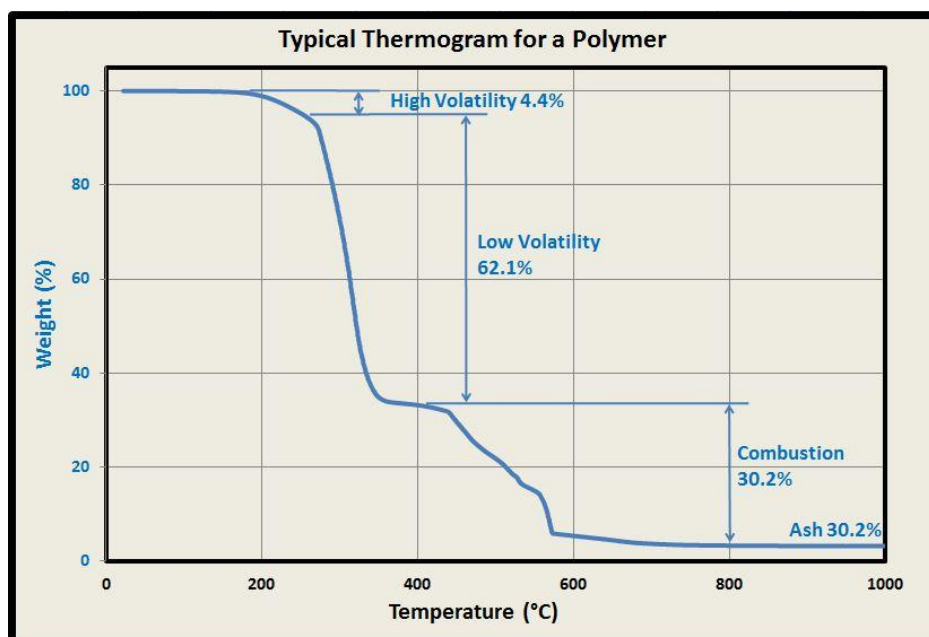
Οι μετρήσεις TGA μπορούν να πραγματοποιηθούν σε διάφορες συνθήκες, ανάλογα με το τι περιβάλλον θέλουμε να προσομοιάσουμε. Για παράδειγμα, αν θέλουμε να αποφύγουμε την οξείδωση των υλικών κατά τη θέρμανσή τους τότε θα μπορούσε να επιλεγεί ροή ενός αδρανούς αερίου κατά τη μέτρηση, ενώ αν δεν είχαμε αυτή την απαίτηση η μέτρηση θα μπορούσε να γίνει και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Αρκετές φορές οι μετρήσεις TGA μπορούν να συνδυαστούν με μετρήσεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA), ώστε να έχουν με δεδομένα και ως προς την απώλεια μάζας σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας όπως επίσης και μέτρηση των θερμοκρασιακών μεταπτώσεων των υλικών.³⁴

Από τις μετρήσεις που γίνονται με TGA λαμβάνεται κάθε φορά ένα συγκεκριμένο θερμογράφημα (Εικόνα 16) που ουσιαστικά είναι μια γραφική παράσταση που περιγράφει την αλλαγή στη μάζα του δείγματος σε σχέση με τη θερμοκρασία ή τον χρόνο. Τα θερμογραφήματα που λαμβάνονται είναι διαφορετικά για κάθε υλικό και ουσιαστικά από αυτά εξάγονται συμπεράσματα για τη θερμική και οξειδωτική σταθερότητα του υλικού, την κινητική αποσύνθεσης, τα ποσοστά υγρασίας και πτητικών συστατικών του δείγματος και άλλες ιδιότητες του. Γενικά τα θερμογραφήματα όταν παρατηρείται η συσχέτιση της μεταβολής μάζας σε σχέση με τη θερμοκρασία, διαχωρίζονται σε 4 διαφορετικά τμήματα που είναι τα εξής:³⁴

1. High volatility: Σε θερμοκρασίες έως τους 150 °C περίπου παρατηρείται η ύπαρξη υγρασίας, πτητικών συστατικών μικρού μοριακού βάρους,

εγκλωβισμένων αερίων, όπως επίσης μπορεί να υπολογιστεί προσεγγιστικά και το ποσοστό της κάθε ουσίας.

2. Low Volatility: Σε θερμοκρασίες από τους 150 έως τους 250 °C η απώλεια μάζας αποδίδεται και πάλι στην αποσύνθεση των συστατικών χαμηλού μοριακού βάρους και ενδεχομένως στην χημική απορρόφηση της υγρασίας.
3. Combustion: Σε θερμοκρασίες άνω των 250 °C παρατηρείται η αποσύνθεση των οργανικών δειγμάτων μεγαλύτερου μοριακού βάρους και οι θερμοκρασίες onset, endset που μας βοηθούν στον προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας των δειγμάτων.
4. Ash: Τέλος μετά την αποσύνθεση του μεγαλύτερου μέρους των δειγμάτων, παρατηρούνται τα ποσοστά μη πτητικών συστατικών ή στερεών συστατικών που δεν έχουν αποσυντεθεί.



Εικόνα 16. Παράδειγμα θερμογραφήματος από TGA.³⁵

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζουν καλύτερη θερμική σταθερότητα σε συνδυασμό με βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες γενικότερα και γι' αυτό το λόγο η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA) είναι μια πολύ χρήσιμη μέθοδος για το θερμικό χαρακτηρισμό τους.³⁶ Μέσω της TGA μπορεί να προσδιοριστεί η θερμική σταθερότητα των νανοσύνθετων υλικών, η θερμοκρασία πλήρους αποσύνθεσής τους, ενώ παράλληλα μπορεί να γίνει εν μέρει και ποσοτικός χαρακτηρισμός τους, οπότε στα νανοσύνθετα υλικά μπορεί να υπολογιστεί με σχετική ακρίβεια η αναλογία πολυμερούς – νανοσωλήνων άνθρακα.

3.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

Ιδιαίτερη θέση στις μεθόδους χαρακτηρισμού των πολυμερών έχει η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), που είναι μια μέθοδος θερμικού χαρακτηρισμού των πολυμερικών υλικών από την οποία προσδιορίζονται οι θερμικές μεταπτώσεις τους. Οι μεταπτώσεις που παρατηρούνται είναι αποτέλεσμα μεταβολών που λαμβάνουν χώρα στη ροή θερμότητας κατά τη μέτρηση του δείγματος λόγω της ύπαρξης του καυιδίου αναφοράς όπως θα αναφερθεί και στη συνέχεια. Οι κυριότερες μεταπτώσεις είναι η τήξη κρυστάλλων και οι κρυσταλλικές μεταπτώσεις πρώτης τάξης και οι υαλώδεις μεταπτώσεις που ανήκουν στις μεταπτώσεις δεύτερης τάξεως. Στις μεταπτώσεις που προαναφέρθηκαν ουσιαστικά οφείλονται σε μεγάλο βαθμό και οι θερμομηχανικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα πολυμερή.³⁰

Παρ'όλο που η κρυστάλλωση σε απόλυτο ποσοστό 100% στα πολυμερή είναι μια δύσκολη διαδικασία, έχει επιτευχθεί η παραγωγή μονοκρυστάλλων για διάφορα πολυμερή. Οι μονοκρύσταλλοι είναι μια ιδιαίτερη περίπτωση, καθώς παρουσιάζουν έναν άξονα ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων ο οποίος είναι κάθετος προς τη πλευρά των μεγαλύτερων διαστάσεων του κρυστάλλου, αφού η μακρομοριακή αλυσίδα αναδιπλώνεται με τυπικό μήκος διπλώματος μέσα στο κρυσταλλικό δίκτυο περίπου εκατό ατόμων. Γνωρίζουμε ότι το πάχος του κρυστάλλου αυξάνει με τη θερμοκρασία κατά την κρυστάλλωση ή κατά τη γήρανση με την επιβολή μιας υψηλότερης θερμοκρασίας. Είναι σημαντικό να αναφερθεί το γεγονός ότι όσο μεγαλύτερο το μήκος μίας αλυσίδας τόσο πιο δύσκολη η κρυστάλλωση καθώς είναι πιο δύσκολη η κινητικότητα των αλυσίδων. Η αναδίπλωση των μακρομοριακών αλυσίδων προκύπτει επίσης από την ανάγκη ικανοποίησης της καλύτερης δυνατής κινητικότητας των αλυσίδων κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης. Όσο καλύτερη η κινητική των αλυσίδων παρατηρείται τόσο πιο αυξημένος είναι ο ρυθμός της κρυστάλλωσης.³⁰

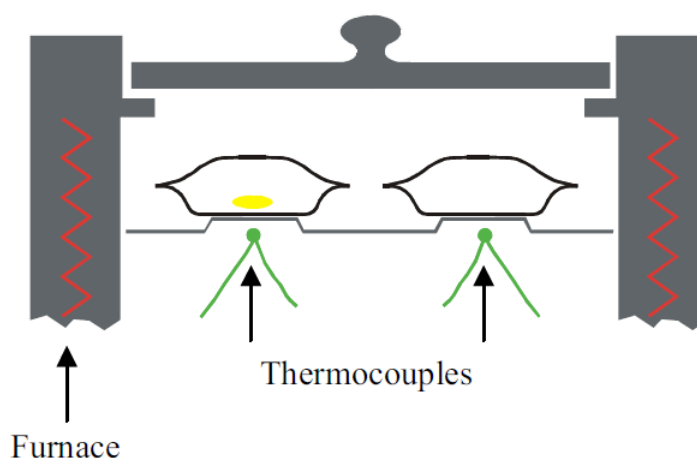
Γενικότερα η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, η θερμοκρασία τήξης και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των πολυμερών εξαρτώνται άμεσα από την ευκαμψία που αυτά παρουσιάζουν. Η ευκαμψία είναι ουσιαστικά η ευκολία με την οποία μπορούν να αλλάζουν διαμορφώσεις οι πολυμερικές αλυσίδες μέσα σε διάλυμα ή τήγμα. Η ευκαμψία και συνεπώς και οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, τήξης και υαλώδους μετάπτωσης των πολυμερών εξαρτώνται από τον παράγοντα διαμόρφωσης, τον όγκο των πλευρικών ομάδων της κύριας αλυσίδας αλλά και των αλληλεπιδράσεων

των μεταξύ των πλευρικών ομάδων (ύπαρξη ογκοδών υποκαταστατών μειώνει την ευκαμψία), την εισαγωγή ετεροατόμων στην κύρια αλυσίδα που ουσιαστικά αυξάνει την ευκαμψία, η ύπαρξη πολλαπλών δεσμών που επίσης αυξάνει την ευκαμψία λόγω μικρότερου αριθμού υποκαταστατών και συνεπώς ευκολότερης αναδίπλωσης των αλυσίδων, αλλά και η τακτικότητα που μειώνει την ευκαμψία. Όσον αφορά τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, τήξης και κρυστάλλωσης, αυτές μεταβάλλονται αντιστρόφως ανάλογα με τη μεταβολή της ευκαμψίας, δηλαδή όσο μεγαλύτερη η ευκαμψία τόσο μικρότερες οι συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Παράλληλα το T_m (θερμοκρασία τήξης) αυξάνεται ανάλογα με την ισχύ των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων, όπως και με την εισαγωγή δακτυλίων στην αλυσίδα λόγω μείωσης των διαμορφώσεων, ενώ το T_g (θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης) πέρα από την ισχύ των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, εξαρτάται και από τη πίεση, το μοριακό βάρος, το βαθμό δικτύωσης και την κρυσταλλικότητα.¹¹

Η υαλώδης μετάπτωση, είναι μια από τις πιο σημαντικές μεταπτώσεις στα πολυμερή και περιγράφεται από το γεγονός ότι μερικά υγρά μπορεί να αποψυχθούν γύρω από μία χαρακτηριστική θερμοκρασία και να μετατραπούν σε ύαλο χωρίς να λάβει χώρα κρυστάλλωση κατά την ψύξη. Σε στενή περιοχή θερμοκρασιών, γύρω από μια χαρακτηριστική θερμοκρασία T_g μερικές ιδιότητες των υλικών αυτών, όπως: ο ειδικός όγκος, ο δείκτης διάθλασης, το ιξώδες, η θερμοχωρητικότητα, συντελεστής θερμικής διαστολής, μέτρο ελαστικότητας κ.α. υφίστανται αξιοσημείωτες αλλαγές, ενώ άλλες ιδιότητες όπως: όγκος, ενθαλπία, εντροπία, αλλάζουν βαθμιαία. Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μπορούν να εμφανίζουν όλα τα πολυμερή, όμως μπορεί να εμφανίζουν ποικίλου βαθμού κρυσταλλικότητα, η οποία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες κρυστάλλωσης.³⁰

Κατά το χαρακτηρισμό με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) μελετώνται οι μεταπτώσεις των πολυμερών και γενικότερα των υλικών σε ένα συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών, καθώς αυτά θερμαίνονται και ψύχονται. Η διάταξη του DSC (Εικόνα 17) αποτελείται από ένα θάλαμο ο οποίος είναι απομονωμένος από το εξωτερικό περιβάλλον, ώστε να μην προσμετρώνται οι εξωτερικές αλλαγές, και η βασική μέτρηση λαμβάνει χώρα σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς στους οποίους τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου (όπως φαίνεται και στην Εικόνα 17). Το ένα καψίδιο περιέχει το υπό εξέταση δείγμα του πολυμερούς και το άλλο είναι κενό ή περιέχει ένα αδρανές υλικό και στη βιβλιογραφία

αναφέρεται ως καψίδιο αναφοράς. Στο περιβάλλον τους με τη κατάλληλη μέθοδο επιτυγχάνεται η δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας και εν συνεχεία θερμαίνονται οι υποδοχείς με ένα προκαθορισμένο ρυθμό θέρμανσης έως μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία μέσα στο σύστημα υπολογίζεται με μεγάλη ακρίβεια με τη βοήθεια υπερευαίσθητων θερμοστοιχείων. Το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί μεγαλύτερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ακριβώς ίσο με το καψίδιο αναφοράς με αποτέλεσμα από τη διαφορά που δημιουργείται να υπολογίζεται με ακρίβεια το πόσο περισσότερη ροή θερμότητας q/t απαιτεί ο υποδοχέας με το πολυμέρες σε σχέση με το καψίδιο αναφοράς.³⁰

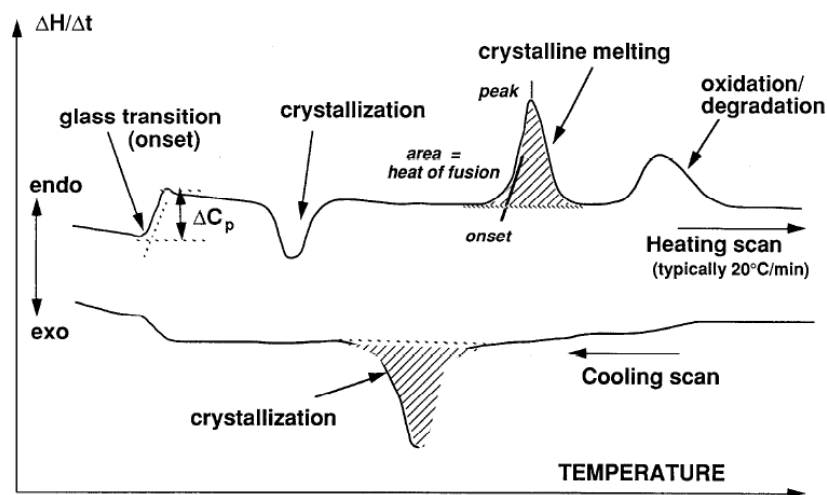


Εικόνα 17. Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης του DSC.³⁷

Αυτό που λαμβάνεται σε ένα διάγραμμα είναι ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας ως προς την θερμοκρασία (Εικόνα 18). Κατά τη διάρκεια της μέτρησης και μετά από μία συγκεκριμένη θερμοκρασία παρατηρείται μια μεταβολή στο διάγραμμα, λόγω μιας απότομης αύξησης στη ροή θερμότητας που οφείλεται στην απότομη αύξηση της ειδικής θερμοχωρητικότητας του πολυμερούς και από το σημείο καμπής της συγκεκριμένης μεταβολής λαμβάνεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_g . Όταν το πολυμέρες που μελετάται παρουσιάζει κρυστάλλωση με τη συνέχιση της θέρμανσης των υποδοχέων θα υπάρξει μια θερμοκρασία στην οποία το πολυμέρες θα έχει την απαιτούμενη ενέργεια, ώστε να ανασυνταχθεί και από άμορφο να γίνει κρυσταλλικό. Η κρυστάλλωση, όμως, είναι μία εξώθερμη διεργασία οπότε εφόσον το δείγμα του πολυμερούς παράγει θερμότητα καθώς κρυσταλλώνεται, ο υποδοχέας του αντίστοιχα απαιτεί λιγότερη εξωτερική ροή θερμότητας για να διατηρηθεί σταθερός ο ρυθμός θέρμανσης. Η θερμοκρασία στο κατώτατο σημείο της κορυφής θεωρείται ως η θερμοκρασία κρυστάλλωσης του πολυμερούς T_c και το εμβαδό της καμπύλης

κρυστάλλωσης είναι ανάλογο της λανθάνουσας θερμότητας κρυστάλλωσης του πολυμερούς.^{30, 37}

Εάν συνεχιστεί η θέρμανση των υποδοχέων και πέραν της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης T_c , θα προκύψει ακόμα μια θερμική μετάπτωση πρώτης τάξεως, η τήξη του ημικρυσταλλικού πολυμερούς T_m , η οποία είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς θα απορροφήσει πολύ περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ότι ο υποδοχέας αναφοράς, προκειμένου να διατηρήσει σταθερό ρυθμό θέρμανσης και στους δύο υποδοχείς. Παράλληλα, το εμβαδόν που περικλείει η συγκεκριμένη καμπύλη στο θερμογράφημα ισούται με την λανθάνουσα θερμότητα τήξης του πολυμερούς. Συνεπώς, τα κρυσταλλικά πολυμερή κατά τη θέρμανση μεταβαίνουν από τη στερεή κατάσταση σχεδόν κατευθείαν στην ιξώδη, χωρίς πρακτικά να μεσολαβεί η ελαστομερής κατάσταση. Η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει η μεταβολή αυτή είναι γνωστή ως θερμοκρασία τήξης T_m και εξαρτάται κυρίως από τη χημική σύσταση του πολυμερούς. Η τεχνική αυτή εκτός του ότι παρέχει πληροφορίες για τις θερμοκρασίες που συντελούνται οι θερμικές μεταπτώσεις, επιτρέπει και τον υπολογισμό του ποσοστού του άμορφου και του κρυσταλλικού μέρους σε ένα πολυμερικό δείγμα.^{30, 37}



Εικόνα 18. Παράδειγμα θερμογραφήματος DSC όπου φαίνονται οι τρεις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες μετάβασης³⁰

Η εύρεση του αριθμού και της τιμής T_g δίνει πληροφορίες σχετικά με την κατάσταση ενός μίγματος ομοπολυμερών ή ενός συμπολυμερούς. Ο ισχυρός διαχωρισμός των φάσεων στην περίπτωση των μη αναμίξιμων συσταδικών συμπολυμερών οδηγεί σε δυο τιμές T_g , στις αντίστοιχες τιμές των δύο συστάδων ομοπολυμερών. Σε ορισμένες περιπτώσεις διαφασικών συστημάτων, η κρυστάλλωση των συστατικών έχει ως

αποτελεσμα την εμφάνιση μιας T_g , παρ'όλο που η μικροσκοπία διαχωρίζει τις μικροφάσεις των δυο συστατικών. Στα συμπολυμερή όπου οι δύο συστάδες που το αποτελούν είναι συμβατές και σχηματίζουν μια φάση, προκύπτει μια τιμή T_g , η οποία καθορίζεται από την εξίσωση Gordon-Taylor: $T_g = T_{g1}W_1 + T_{g2}W_2$ και στην περίπτωση των τυχαίων συμπολυμερών από την εξίσωση του Fox: $\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}}$, όπου T_{g1} , T_{g2} θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των δύο ομοπολυμερών και W_1 και W_2 τα κλάσματα βάρους των δύο συστατικών του συμπολυμερούς.¹¹

3.6 Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Το ανθρώπινο μάτι μπορεί να έχει τη μέγιστη διακριτική ικανότητα παρατήρησης αντικειμένων όταν αυτά βρίσκονται σε απόσταση 25cm από αυτό, ενώ σε αποστάσεις μικρότερες από αυτήν, τότε υπάρχει απώλεια στην διακριτική ικανότητα παρατήρησης. Αρχικά με την οπτική και πλέον με την ηλεκτρονική μικροσκοπία, μπορεί με τη χρήση φακών να παρατηρηθούν πολύ μεγαλύτερες μεγεθύνσεις χωρίς απώλεια της διακριτικής ικανότητας, με τη χρήση οπτικών ή ηλεκτρομαγνητικών φακών που «ξεγελούν» το ανθρώπινο μάτι όσον αφορά τον παραπάνω περιορισμό. Στην ηλεκτρονιακή μικροσκοπία χρησιμοποιούνται οι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί και πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται 5 διαφορετικοί φακοί με σκοπό να υπάρχει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη πληροφορία είναι εφικτή, σε συνδυασμό με μια φυσιολογική σε μέγεθος κολώνα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Πρακτικά αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια του ενδιάμεσου φακού και του φακού προβολής, όπου ο ενδιάμεσος δημιουργεί ένα είδωλο σε μια ήδη συγκεκριμένη μεγέθυνση, το οποίο είδωλο από τον φακό προβολής θεωρείται σαν ένα αντικείμενο και μετέπειτα με τη βοήθειά του, μεγεθύνεται ακόμα περισσότερο σε πολύ μεγαλύτερες κλίμακες, χωρίς την απώλεια της διακριτικής ικανότητας.

Η ηλεκτρονιακή μικροσκοπία διέλευσης (TEM) είναι μία πάρα πολύ χρήσιμη μέθοδος για το χαρακτηρισμό όλων των διαφόρων – συμπεριλαμβανομένων και των πολυμερικών – υλικών.^{38, 39, 40, 41} Με την ηλεκτρονιακή μικροσκοπία διέλευσης μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα και παρατηρήσεις ως προς τη φύση των δεσμών των ατόμων, αλλά κυρίως ως προς τη μορφολογία και τη δομή των υλικών. Η μέθοδος είναι πολύ πιο χρήσιμη από την απλή οπτική μικροσκοπία, αφού λόγω του γεγονότος ότι χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια – αντί για απλό φως – για την απεικόνιση, επιτυγχάνει πολύ υψηλότερες αναλύσεις στις εικόνες που λαμβάνονται.²⁸ Συγκεκριμένα, λόγω της

αξιοποίησης των ηλεκτρονίων για την απεικόνιση, επιτυγχάνονται λεπτομέρειες της τάξης ακόμα και των 0,2nm, ενώ με την οπτική μικροσκοπία υπό ιδανικές συνθήκες μπορούν να επιτευχθούν αναλύσεις το πολύ έως 200nm.²⁸

Παρά το παραπάνω πολύ σημαντικό πλεονέκτημα, υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα που πρέπει να αξιολογηθούν πριν τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπία διέλευσης για τη μελέτη των πολυμερικών υλικών. Συγκεκριμένα, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία²⁸ κατά τη χρήση ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας διέλευσης σε πολυμερικά υλικά, μπορεί να προκληθούν μη αναστρέψιμες χημικές αλλαγές, καταστροφή της κρυσταλλικότητας και απώλεια μάζας από την αλληλεπίδραση των υλικών με τα ηλεκτρόνια της δέσμης. Ένας άλλος βασικός περιορισμός που υπάρχει στη μελέτη δειγμάτων με το TEM, είναι ότι πρέπει τα ηλεκτρόνια της δέσμης να μπορούν να διαπεράσουν το δείγμα, συνεπώς για να επιτευχθεί αυτό πρέπει τα δείγματα που μελετούνται να είναι σε πολύ λεπτά υμένια. Ένας βασικός περιορισμός που υπάρχει στη μελέτη δειγμάτων με το TEM, είναι ότι πρέπει τα ηλεκτρόνια της δέσμης να μπορούν να διαπεράσουν το δείγμα, συνεπώς για να επιτευχθεί αυτό πρέπει τα δείγματα που μελετούνται να είναι σε πολύ λεπτά υμένια.⁴² Ακόμα, στην ηλεκτρονιακή μικροσκοπία απαιτείται η ύπαρξη κενού στην στήλη του μικροσκοπίου, με σκοπό τη μείωση όσο το δυνατόν των αλληλεπιδράσεων των ηλεκτρονίων με μόρια αέρα.⁴² Παράλληλα πολλές φορές πρέπει να αντιμετωπιστεί και το πρόβλημα της χαμηλής αντίθεσης που παρουσιάζουν πολλά πολυμερή κατά τη μελέτη τους με TEM, ενώ γενικά πρέπει να αναφερθεί ότι η διαφορά στην αντίθεση των εικόνων TEM οφείλονται κυρίως στους παρακάτω δύο παράγοντες:

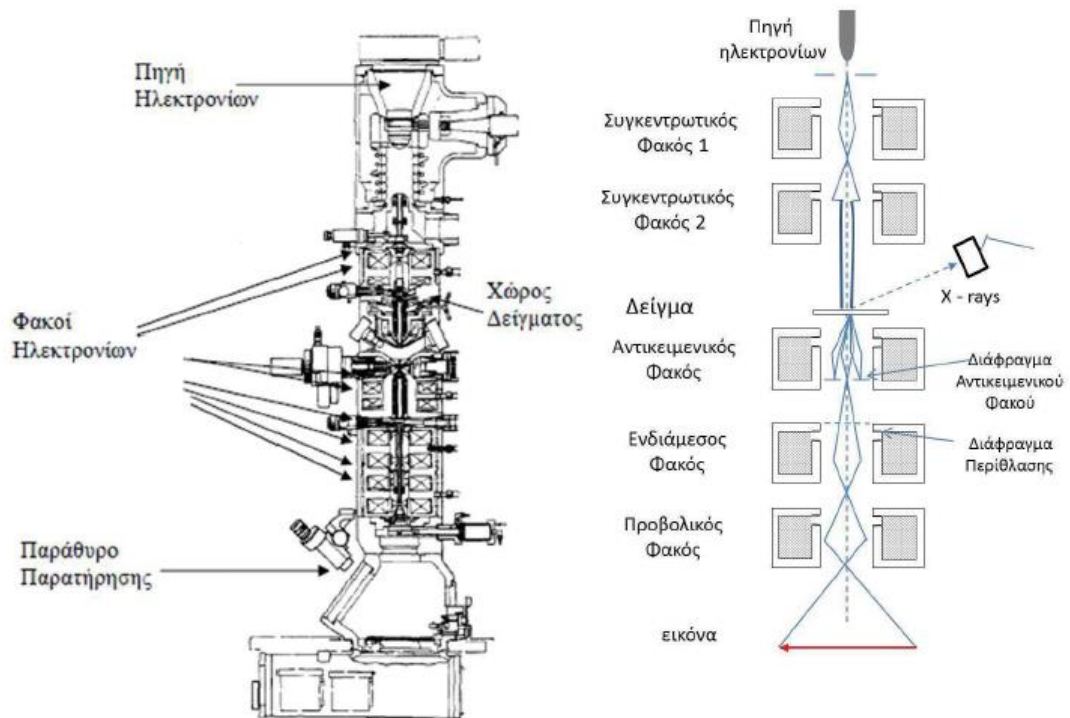
- Αλλαγή στο πάχος των υμενίων του δείγματος από περιοχή σε περιοχή
- Αλλαγή στον ατομικό αριθμό και συνεπώς στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα

Γενικά στα πολυμερικά υλικά, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι σχετικά παρόμοια – λόγω του ότι τα πολυμερικά υλικά αποτελούνται από ενώσεις με όμοια χημικά συστατικά, οπότε συνήθως οι διαφορές στην αντίθεση οφείλονται στο διαφορετικό πάχος των υμενίων. Το πρόβλημα της χαμηλής αντίθεσης μπορεί συχνά να αντιμετωπιστεί με τον χρωματισμό των πολυμερικών υλικών με ενώσεις βαρέων μετάλλων, με σκοπό την αύξηση της αντίθεσης.²⁸

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης τα δείγματα που παρατηρούνται, ακτινοβολούνται από μία δέσμη ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας ρεύματος, με ένα τυπικό δυναμικό από 80 έως και 200 kV. Στο πάνω μέρος της στήλης κενού του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου υπάρχει μία πηγή ηλεκτρονίων (πυροβόλο), από όπου εκπέμπεται η δέσμη ηλεκτρονίων είτε μέσω θερμιονικής εκπομπής, είτε μέσω εκπομπής πεδίου. Στη συνέχεια μεταξύ του δείγματος και του πυροβόλου, παρεμβάλλονται κάποιοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί για τον έλεγχο της περιοχής που ακτινοβολείται και της εστίασης της δέσμης. Συγκεκριμένα αρχικά υπάρχουν σε σειρά δύο συγκεντρωτικοί μαγνητικοί φακοί, με σκοπό την εστίαση της δέσμης σε μια περιοχή ελάχιστων τετραγωνικών μικρομέτρων στο επίπεδο του δείγματος. Μεταξύ και ακριβώς μετά τους συγκεντρωτικούς φακούς, υπάρχουν και τα αντίστοιχα διαφράγματα, ενώ ακριβώς μετά τοποθετείται το υμένιο του δείγματος. Ακριβώς μετά το δείγμα, υπάρχει ένας αντικειμενικός φακός, ο οποίος σχηματίζει την περίθλαση μακρινού πεδίου του δείγματος επιτρέποντας τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής του δείγματος και στη συνέχεια ακολουθεί ο ενδιάμεσος φακός. Όταν τα ηλεκτρόνια διέρχονται από τον ενδιάμεσο φακό, δημιουργείται ένα είδωλο, που είναι μια μεγεθυμένη εικόνα του δείγματος που ακτινοβολείται. Τελικώς το είδωλο από τον ενδιάμεσο φακό, με τη βοήθεια του φακού προβολής, προβάλλεται ακόμα πιο μεγεθυμένο σε μια φθορίζουσα οθόνη με σκοπό τη παρατήρηση ή φωτογράφησή του.^{42,43}

Όλα τα παραπάνω βασίζονται στο γεγονός πως κατά την είσοδο της δέσμης ηλεκτρονίων σε ένα δείγμα, αυτά αλληλοεπιδρούν με το δείγμα και σκεδάζονται ελαστικά ή ανελαστικά, δίνοντας τις αντίστοιχες πληροφορίες από το πλάτος και τη φάση της κυματοσυνάρτησης που τα περιγράφει.^{28, 42}

Σχηματική αναπαράσταση της οργανολογίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης δίνεται στην Εικόνα 19.



Εικόνα 19. Σχηματική απεικόνιση των τμημάτων ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης.⁴²

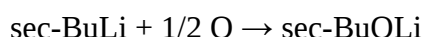
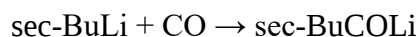
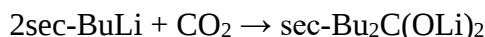
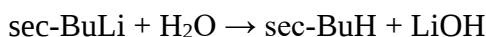
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

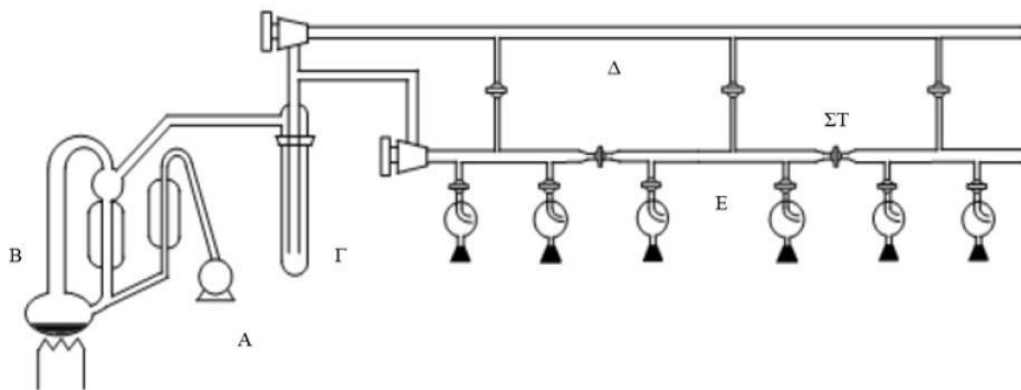
4.1 Τεχνική Υψηλού Κενού

Για τη σύνθεση πολυμερών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του ανιοντικού πολυμερισμού σε συνδυασμό με την τεχνική υψηλού κενού όποτε καθίσταται απαραίτητη η επίτευξη της υψηλής καθαρότητας των μονομερών, των διαλυτών, των αντιδραστηρίων πολυμερισμού, σύζευξης και τερματισμού, με απομάκρυνση όλων των ακαθαρσιών όπως η υγρασία, το οξυγόνο, το μονοξείδιο και το διοξείδιο του άνθρακα που είναι ικανές να απενεργοποιήσουν τον απαρχητή και τα ενεργά ανιοντικά κέντρα που σχηματίζονται κατά το στάδιο έναρξης και διάδοσης.^{44, 45}

Ο τρόπος με τον οποίο οι παραπάνω ακαθαρσίες είναι ικανές να απενεργοποιήσουν τον απαρχητή δευτεροταγές βουτυλολίθιο φαίνονται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Μία γραμμή υψηλού κενού, παρουσιάζεται στην Εικόνα 20:



Εικόνα 20. Σχηματική αναπαράσταση της γραμμής υψηλού κενού.

Η γραμμή υψηλού κενού είναι κατασκευασμένη από πυρίμαχο γυαλί (pyrex) και αποτελείται από τα εξής μέρη:

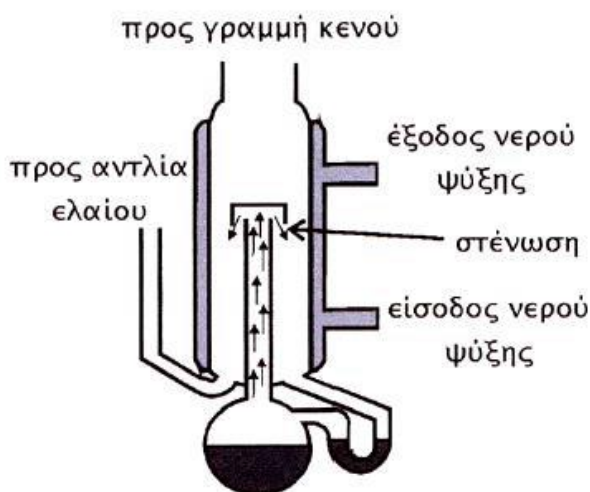
1. Αντλία ελαίου (A)
2. Αντλία διαχύσεως υδραργύρου Hg (B)
3. Παγίδα υγρού αζώτου (Γ)

4. Άνω διαδρομή από υάλινους σωλήνες (Δ)
5. Κάτω διαδρομή από υάλινους σωλήνες (Ε)
6. Στρόφιγγες κατασκευασμένες από Teflon (ΣΤ)

Η αντλία ελαίου σχηματίζει ένα πρωταρχικό κενό της τάξης των 10^{-2} - 10^{-3} mmHg το οποίο είναι απαραίτητο προκειμένου να ξεκινήσει η απόσταξη του υδραργύρου (Hg), ο οποίος βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως. Η λειτουργία της αντλίας διαχύσεως βασίζεται στον νόμο Bernoulli/θεμελιώδες θεώρημα της υδροδυναμικής, σύμφωνα με το οποίο, το άθροισμα της εξωτερικής πίεσης, της δυναμικής πίεσης και της υδροστατικής πίεσης είναι πάντα σταθερό. Αυτό πρακτικά εξηγείται ως εξής: η αντλία διαχύσεως υδραργύρου (Εικόνα 21) έχει μία στένωση στο επάνω μέρος της και εξαιτίας της ύπαρξης του πρωταρχικού κενού από την αντλία ελαίου, οι ατμοί του υδραργύρου προσπαθούν να διέλθουν μέσα από αυτή τη στένωση.

44, 45

Η ταχύτητα με την οποία αναγκάζονται να διέλθουν οι ατμοί Hg μέσα από τη στένωση είναι μεγάλη και ταυτόχρονα σε εκείνο το σημείο συναντούν απότομη πτώση της θερμοκρασίας εξαιτίας της ψύκτρας νερού που υπάρχει γύρω από τη στένωση και ψύχει τα τοιχώματα του πυρίμαχου γυαλιού. Κατά την επαφή των ατμών υδραργύρου με τα τοιχώματα του ψυκτήρα νερού, ο υδράργυρος συμπυκνώνεται γρήγορα και ταυτόχρονα διέρχεται από τη στένωση, οπότε και μειώνεται ακόμα περισσότερο η πίεση του συστήματος, δημιουργώντας υποπίεση με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται το τελικό κενό της τάξης 10^{-6} - 10^{-7} mmHg. Έτσι, κατά το πέρασμα του από τη στένωση ο υδράργυρος υγροποιείται ξανά και επιστρέφει στο θερμαινόμενο χώρο της αντλίας όπου και επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία.^{44, 45}



Εικόνα 21. Σχηματική αναπαράσταση μίας αντλίας διαχύσεως.

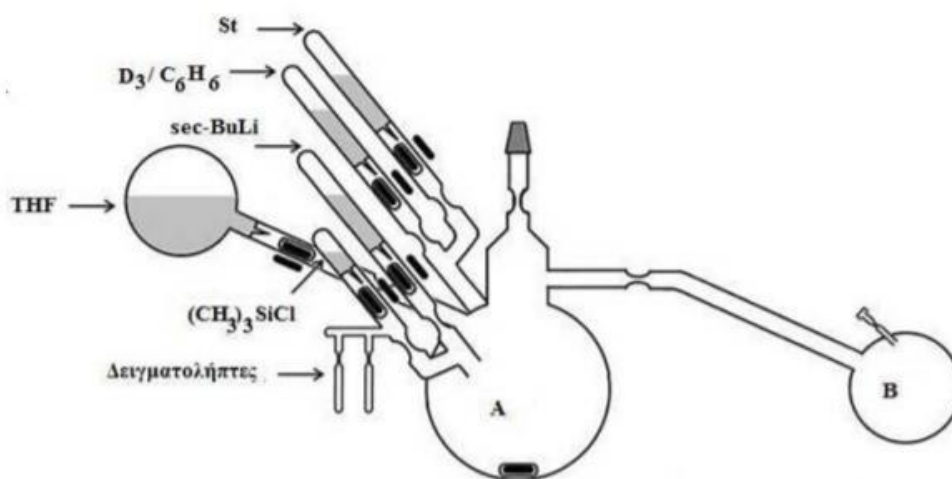
Ανάμεσα από την αντλία διαχύσεως Hg και την υπόλοιπη γραμμή, τοποθετείται μια παγίδα υγρού αζώτου, όπου τα πτητικά συστατικά συμπυκνώνονται, προστατεύοντας έτσι τις αντλίες διαχύσεως υδραργύρου και ελαίου. Το κενό κατευθύνεται σε όλα τα μέρη της γραμμής μέσω κατάλληλων στροφίγγων. Αντιδραστήρες και άλλες υάλινες συσκευές προσαρμόζονται στο κάτω μέρος της γραμμής κενού, μέσω των εσφυρισμάτων και έτσι καθίσταται δυνατό να πραγματοποιούνται ταυτόχρονα παραπάνω από μια διεργασίες στη γραμμή, όπως καθαρισμοί, αποστάξεις, απαερώσεις.^{44, 45}

Οι συσκευές/αντιδραστήρες πολυμερισμού που χρησιμοποιούνται για τον ανιοντικό πολυμερισμό είναι υάλινες και κατασκευάζονται μέσω επιστημονικής υαλουργίας. Για τον έλεγχο ύπαρξης υψηλού κενού αλλά και για την ύπαρξη οπών ή ρωγμών στη γραμμή κενού ή στις συσκευές πολυμερισμού, χρησιμοποιείται ο ειδικός σπινθηριστής, Tesla coil. Ο σπινθηριστής Tesla δημιουργεί ένα τοπικό ηλεκτρικό φορτίο, το οποίο ανιχνεύει τους φορείς αγωγιμότητας που υπάρχουν στα δραστικά συστατικά της ατμόσφαιρας (O₂, CO₂, CO, υγρασία). Όταν επιτευχθεί υψηλό κενό, ο σπινθηριστής κατά την επαφή του με τις γυάλινες συσκευές ή τη γραμμή υψηλού κενού, παράγει ελάχιστο θόρυβο, ενώ όταν δεν υπάρχει ικανοποιητικό κενό ο θόρυβος αυξάνεται. Για την ταχεία απομάκρυνση της υγρασίας από τη γραμμή και τις συσκευές, πραγματοποιείται εξωτερική θέρμανση με τη βοήθεια αναγωγικής φλόγας (flame drying).^{44, 45}

Οι δύο βασικές φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη γραμμή υψηλού κενού, είναι η απαέρωση και η απόσταξη του εκάστοτε διαλύτη ή αντιδραστηρίων στις συσκευές που χρησιμοποιούνται είτε για τον καθαρισμό των αντιδραστηρίων είτε για τον πολυμερισμό. Η απαέρωση χρησιμοποιείται προς απομάκρυνση διαλυμένου οξυγόνου ή άλλων αερίων που βρίσκονται στο διάλυμα. Το αντιδραστήριο τοποθετείται σε κατάλληλη συσκευή η οποία ακολούθως προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού. Με τη χρήση συνήθως υγρού αζώτου (-196 °C) η συσκευή ψύχεται σταδιακά ώστε να αποφευχθεί ο εγκλωβισμός ποσοτήτων αερίων μέσα στο παγωμένο διάλυμα. Αφού παγώσει το διάλυμα, ανοίγεται η στρόφιγγα για μερικό χρονικό διάστημα και τα υπερκείμενα αέρια του παγωμένου διαλύματος απομακρύνονται μέσω της γραμμής. Στο τέλος γίνεται έλεγχος της αποκατάστασης κενού με το σπινθηριστή Tesla. Η στρόφιγγα κλείνεται, το λουτρό αζώτου απομακρύνεται και η συσκευή ξεπαγώνεται με νερό.^{44, 45} Η διαδικασία της απαέρωσης επαναλαμβάνεται όσες φορές κριθεί απαραίτητο ώστε να προκύψει υψηλό κενό στον αντιδραστήρα.

4.2 Σύνθεση Πρόδρομων Γραμμικών Συμπολυμερών του Τύπου PS-*b*-PDMS

Για τη σύνθεση των πρόδρομων δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-*b*-PDMS χρησιμοποιήθηκε υάλινη συσκευή (Εικόνα 22) που κατασκευάστηκε μέσω εξειδικευμένης επιστημονικής υαλουργίας και τα δείγματα συντέθηκαν σε άλλη ερευνητική εργασία με τη μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού και τη τεχνική της διαδοχικής προσθήκης μονομερών.^{14, 46}



Εικόνα 22. Σχηματική απεικόνιση της υάλινης συσκευής πολυμερισμού του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PDMS.

Η συσκευή αποτελείται από τον κύριο αντιδραστήρα (A), στον οποίο γίνεται ο πολυμερισμός και την περιοχή (B), όπου εκεί γίνεται ο καθαρισμός (purge section). Στο τμήμα του κύριου αντιδραστήρα υπάρχουν η αμπούλα του απαρχητή sec-BuLi, οι αμπούλες της D₃ και του στυρενίου, μια αμπούλα με την απαραίτητη ποσότητα διαλύτη που είναι το THF αλλά και μία αμπούλα που περιέχει χλωροτριμεθυλοσιλάνιο το οποίο χρησιμοποιείται ως μέσο τερματισμού. Ακόμη έχουν τοποθετηθεί δειγματολήπτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την συλλογή μικρής ποσότητας του ομοπολυμερούς (St) αλλά και του ενεργού δισυσταδικού συμπολυμερούς κατά το στάδιο την σύνθεσης, ώστε να πραγματοποιηθεί ο μοριακός χαρακτηρισμός μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών με σκοπό να διαπιστωθεί ότι εμφανίζονται τα επιθυμητά μοριακά χαρακτηριστικά.^{14, 46}

Το πρώτο βήμα στην συνθετική πορεία είναι η προσάρτηση της συσκευής με τη χρήση εσμυρίσματος στην γραμμή υψηλού κενού. Εκεί πραγματοποιείται έλεγχος με το σπινθηριστή tesla coil για την ύπαρξη ενδεχόμενων οπών και η συσκευή απαερώνεται. Αφού ολοκληρωθεί αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται απομάκρυνση

της υγρασίας με χρήση αναγωγικής φλόγας στα τοιχώματα της συσκευής (flame drying). Εφόσον υπάρχει ικανοποιητικό κενό στη συσκευή μέσω ενός ελαστικού πώματος γνωστό ως septum, το οποίο βρίσκεται στο τμήμα καθαρισμού της συσκευής, εισάγεται ποσότητα κανονικού βουτυλολιθίου (n-BuLi) διαλυμένο σε εξάνιο συγκέντρωσης 1.4M. Στη συνέχεια το υάλινο τμήμα με το septum αφαιρείται από τη συσκευή με σύντηξη μέσω φλόγας στο σημείο στένωσης που διαθέτει (γνωστό ως seal-off) και μετέπειτα ανοίγεται η στρόφιγγα της γραμμής και απομακρύνεται με απόσταξη το εξάνιο προς την παγίδα υγρού αζώτου. Έπειτα πραγματοποιείται απόσταξη ορισμένης ποσότητας διαλύτη βενζολίου στο τμήμα του purge section και με την ολοκλήρωση της ακολουθεί απαέρωση και απομάκρυνση της συσκευής από την γραμμή υψηλού κενού. Από τη στιγμή που το διάλυμα βενζολίου/n-BuLi ξεπαγώνει, μεταφέρεται σε όλα τα μέρη της συσκευής με σκοπό να αντιδράσει με πιθανές ακαθαρσίες που μπορεί να υπάρχουν και οι οποίες έχουν την δυνατότητα να απενεργοποιήσουν τον απαρχητή του πολυμερισμού (sec-BuLi). Η συγκεκριμένη διαδικασία πραγματοποιείται 3 φορές και το διάλυμα επιστρέφει μαζί με τις ακαθαρσίες στο τμήμα καθαρισμού. Στο επόμενο βήμα το purge section τοποθετείται σε θερμόλουτρο (30-40°C) και πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη προς τα τοιχώματα της συσκευής με σκοπό να απομακρυνθεί το n-BuLi και οποιεσδήποτε ακαθαρσίες έχουν προκύψει. Η απόσταξη του διαλύτη γίνεται με τη χρήση ενός λεπτού υφάσματος, το οποίο αφού βυθιστεί σε υγρό άζωτο, τοποθετείται σε όλα τα σημεία της συσκευής.^{14, 46}

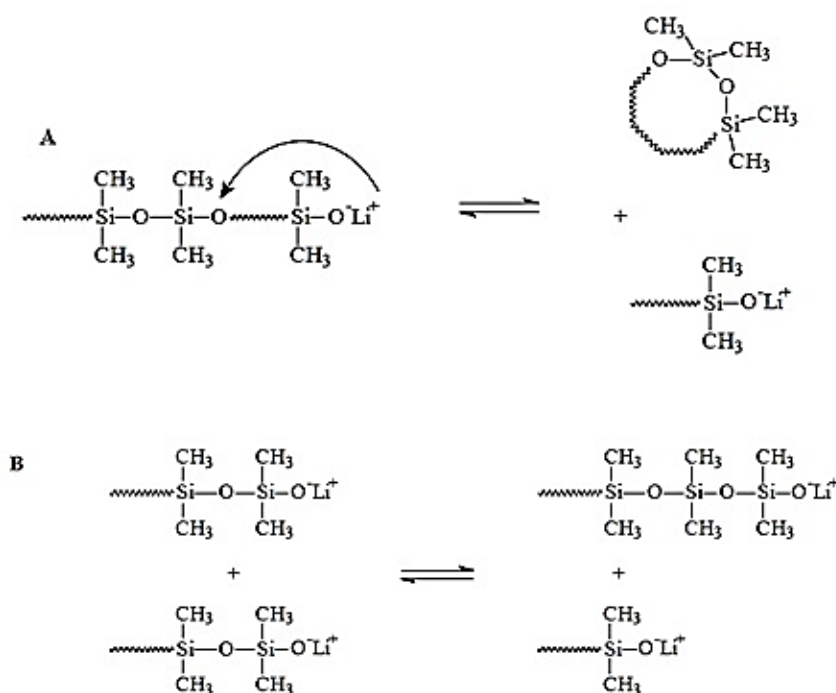
Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται τουλάχιστον 10 φορές και είναι ιδιαίτερης σημασίας, καθώς το n-BuLi είναι απαρχητής για τον ανιοντικό πολυμερισμό και οποιαδήποτε ποσότητα του παραμείνει, είναι ικανή να εκκινήσει πολυμερισμό των μονομερών, γεγονός που δεν είναι επιθυμητό καθώς μπορεί να οδηγήσει σε διπλή έναρξη κατά την συνθετική πορεία. Αφού ολοκληρωθεί και αυτό το στάδιο το διάλυμα του βενζολίου με το n-BuLi διατηρείται στο τμήμα καθαρισμού, το οποίο τοποθετείται σε υδατόλουτρο (30-35 °C), ενώ η βασική φιάλη του πολυμερισμού αφήνεται σε παγόλουτρο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να πραγματοποιηθεί απόσταξη του διαλύτη από το τμήμα καθαρισμού προς την φιάλη του πολυμερισμού λόγω της θερμοκρασιακής διαφοράς που υπάρχει ανάμεσα τους. Στο συγκεκριμένο βήμα απαιτείται προσοχή και η απόσταξη πρέπει να γίνει με αργό ρυθμό, καθώς υπάρχει κίνδυνος να εκτονωθεί ο διαλύτης από το τμήμα καθαρισμού λόγω της μεγάλης

θερμοκρασιακής διαφοράς και να συμπαρασύρει ίχνη n-BuLi το οποίο όπως προαναφέρθηκε είναι απαρχητής. Εφόσον ολοκληρωθεί η απόσταξη του διαλύτη το τμήμα καθαρισμού αφαιρείται από τη συσκευή με σύντηξη μέσω φλόγας.^{14, 46}

Μετάπειτα μέσω των υάλινων υμένων (break-seal) στο εσωτερικό τους θραύονται οι αμπούλες του μονομερούς (στυρενίου) αρχικά και ακολούθως του απαρχητή (sec-BuLi) και με αυτό τον τρόπο πραγματοποιείται η σύνθεση της πρώτης συστάδας και το διάλυμα εμφανίζει χαρακτηριστικό πορτοκαλί-κίτρινο χρώμα. Το χρώμα του διαλύματος μπορεί να είναι λίγο πιο ανοιχτόχρωμο η πιο σκούρο ανάλογα με το μοριακό βάρος. Με βάση τη βιβλιογραφία η αντίδραση του πολυμερισμού του στυρενίου, με χρήση οργανολιθιακών απαρχητών ολοκληρώνεται σε χρόνο εξαπλάσιο του χρόνου ημιζωής του στυρενίου. Ο ένας χρόνος ημιζωής του στυρενίου είναι $t_{1/2Si} = 15\text{min}$, συνεπώς ο πολυμερισμός ολοκληρώνεται σε διάρκεια ίση με 1,5 ώρα. Με την ολοκλήρωση του πολυμερισμού λαμβάνεται ποσότητα από το διάλυμα του ζωντανού κλάδου $PS^{\cdot-}Li^+$ στον δειγματολήπτη και πραγματοποιείται η απομάκρυνση του από τη συσκευή με σύντηξη μέσω φλόγας. Το δείγμα αυτό υπόκειται σε μοριακό χαρακτηρισμό με την τεχνική της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, προκειμένου να υπολογιστεί το μέσο μοριακό βάρος της πρώτης συστάδας του συμπολυμερούς.^{14, 46}

Ακολούθως θραύεται ο υάλινος υμένας της αμπούλας με το δεύτερο μονομερές (D_3) και το διάλυμα παραμένει υπό ανάδευση για 18-22 ώρες. Με την προσθήκης της D_3 στο διάλυμα 1-3 μονομερικές μονάδες της αντιδρούν με τα ενεργά μακροανιόντα του πολυστυρενίου. Αυτό μπορεί να γίνει αντιληπτό από τον σταδιακό αποχρωματισμό του διαλύματος που ολοκληρώνεται μετά από μερικές ώρες, ανάλογα με το πόσο μεγάλο ή μικρό είναι το επιθυμητό μοριακό βάρος. Από τη στιγμή που σταθεροποιηθεί το χρώμα του διαλύματος, θραύεται ο υάλινος υμένας με τον διαλύτη με σκοπό την δημιουργία διαλύματος κατά προσέγγιση $C_6H_6/THF:1/1$. Με την προσθήκη του διαλύτη (THF), ξεκινά η διάδοση του πολυμερισμού του δεύτερου μονομερούς (D_3). Εν τέλει το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 3-4 ώρες και στη συνέχεια τοποθετείται σε σταθερό θερμοκρασιακά χώρο, στους $-20^{\circ}C$, προκειμένου να αποφευχθούν ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις τύπου back-biting και ανακατανομής (Εικόνα 23). Το χρονικό διάστημα που παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία είναι για 7 με 10 ημέρες (ανάλογα με το επιθυμητό μοριακό βάρος)

οπότε και ολοκληρώνεται ο πολυμερισμός με θραύση του υάλινου υμένα της αμπούλας του μέσου τερματισμού που είναι η μεθανόλη.^{14, 46}



Εικόνα 23. Πορεία αντιδράσεων της συνθετικής πορείας των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών PS-*b*-PDMS που χρησιμοποιούνται στη παρούσα διπλωματική εργασία^{14, 46}

Τα πρόδρομα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PDMS που χρησιμοποιούνται στη παρούσα διπλωματική εργασία συντέθηκαν σε άλλες ερευνητικές εργασίες του εργαστηρίου Πολυμερικών Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και συνεπώς τα στοιχεία που αναφέρονται σχετικά με τη συνθετική πορεία των είναι βιβλιογραφικά.^{14, 46}

4.3 Διαδικασία Ανάπτυξης Νανοςύνθετων PS-*b*-PDMS/MWCNTs

Για τη ανάπτυξη των νανοςύνθετων υλικών της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της υγρής ανάμειξης πολυμερούς με το διαλύτη και τους νανοσωλήνες άνθρακα. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά δείγματα συμπολυμερών του τύπου PS-*b*-PDMS που είχαν συντεθεί προηγουμένως με τη χρήση της μεθόδου διαδοχικής προσθήκης μονομερών μέσω ανιοντικού πολυμερισμού όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, και είχαν τα μοριακά χαρακτηριστικά που φαίνονται στον Πίνακα II παρακάτω.

Πίνακας II. Μοριακά χαρακτηριστικά δειγμάτων PS-*b*-PDMS που χρησιμοποιήθηκαν για τη ανάπτυξη των νανოსύνθετων υλικών.

No	Δείγμα	$\bar{M}_n$ PDMS (g/mol) SEC	$\bar{M}_n$ PS (g/mol) SEC	$\bar{M}_n$ tot (g/mol) SEC	Đ
1	PS ₄₂ - <i>b</i> -PDMS ₃₂	42000	32000	74000	1,05
2	PS ₆ - <i>b</i> -PDMS ₁₂	6000	12000	18000	1,04

Για την ανάπτυξη των νανოსύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκαν επίσης νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος “Graphistrength C100” της εταιρείας Arkema και σαν διαλύτης για τη μέθοδο παραγωγής τους χρησιμοποιήθηκε καθαρό άνυδρο τολουόλιο της εταιρείας “Fischer Chemical” με ποσοστό καθαρότητας άνω του 99,8%.

Κατά τη διαδικασία ανάπτυξης αρχικά ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας οι κατάλληλες ποσότητες καθαρού συμπολυμερούς και νανοσωλήνων που απαιτούνταν για να έχουμε τις επιθυμητές αναλογίες συμπολυμερούς – νανοσωλήνων στο τελικό νανοςύνθετο (1, 3, 5% κατά βάρος). Λεπτομέρειες των δειγμάτων φαίνονται στον Πίνακα III.

Το επόμενο βήμα ήταν η διάλυση και ομογενοποίηση του καθαρού συμπολυμερούς στο τολουόλιο μέσα σε κατάλληλο γυάλινο φιαλίδιο, για την οποία στα συμπολυμερή μεγαλύτερου μέσου μοριακού βάρους χρειάστηκε το διάλυμα να τοποθετηθεί για λίγη ώρα και σε θερμοκρασία υψηλότερη της θερμοκρασίας δωματίου.

Μετά τη πλήρη διάλυση του συμπολυμερούς στο τολουόλιο, προστέθηκαν με προσοχή στο φιαλίδιο και οι νανοσωλήνες, ώστε να έχουμε όσο το δυνατόν μικρότερες απώλειες στα τοιχώματα. Οι νανοσωλήνες γενικά παρουσιάζουν το πρόβλημα ότι λόγω της χημικής τους φύσης δεν μπορούν να διαλυθούν σε οργανικούς διαλύτες, όπως επίσης και δεν επιτυγχάνεται καλή διασπορά τους σε αυτούς. Για τον λόγο αυτό το επόμενο βήμα ήταν η τοποθέτηση του διαλύματος σε ένα λουτρό υπερήχων με σκοπό να επιτευχθεί όσο το δυνατόν καλύτερη διασπορά πριν γίνει η οποιαδήποτε μελέτη και χαρακτηρισμός των δειγμάτων.

Για παράδειγμα, είναι σημαντική η καλή διασπορά των νανοσωλήνων στα σχετικά διαλύματα με τα συμπολυμερή πριν γίνει η υγρή εναπόθεση τους σε κατάλληλους δειματοφορείς για τη μελέτη των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης. Τα διαλύματα αυτά αφέθηκαν σε απαγωγούς καλυμμένα με φύλλα αλουμινίου που είχαν μικρές οπές, για να επιτευχθεί η εξάτμιση του μεγαλύτερου μέρους του τολουλίου, ενώ μετά τοποθετήθηκαν για 3-4 επιπλέον ώρες σε φούρνο κενού για να απομακρυνθούν και τυχόν υπολείμματα διαλύτη στα δείγματα. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας τα δείγματα αποθηκεύθηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες στην κατάψυξη και ακολούθησε περαιτέρω μελέτη και χαρακτηρισμός τους για να ταυτοποιηθεί η επιτυχής ανάπτυξη των τελικών νανოსύνθετων.

Πίνακας III. Αναλογίες πολυμερών, διαλύτη, νανοσωλήνων για τα νανοςύνθετα δείγματα που παρήχθησαν.

$\bar{M}_n$ tot	1wt% CNTs			3wt% CNTs			5wt% CNTs		
	Pristine (mg)	CNTs (mg)	Toluene (ml)	Pristine (mg)	CNTs (mg)	Toluene (ml)	Pristine (mg)	CNTs (mg)	Toluene (ml)
18K	200	1,7	18	104	3,2	10	101	5,5	10
74K	111	1,1	10	102	3,3	10	106	4,8	10

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

5.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις τεχνικές χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν με σκοπό το μοριακό και θερμικό χαρακτηρισμό των δύο (2) δειγμάτων γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών πολυστυρενίου-*b*-πολυ(διμέθυλο σιλοξάνης), που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερούς του τύπου PS-*b*-PDMS και χαρακτηρίστηκαν με τις παρακάτω μεθόδους:

- Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), για τον προσδιορισμό των μέσων μοριακών βαρών κατ'αριθμό, όπως επίσης και των κατανομών μοριακών βαρών
- Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$), για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των δειγμάτων μέσω του προσδιορισμού του κλάσματος μάζας της κάθε συστάδας των τελικών συμπολυμερών
- Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, ώστε να προσδιοριστούν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και τήξης των τελικών συμπολυμερών.
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, για τον μορφολογικό χαρακτηρισμό των τελικών συμπολυμερών

Παράλληλα, παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό τον μοριακό, θερμικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό των νανοςύνθετων δειγμάτων που αναπτύχθηκαν με ανάμειξη των αρχικών δισυσταδικών συμπολυμερών με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος σε διάφορες αναλογίες. Οι τεχνικές χαρακτηρισμού που αξιοποιήθηκαν είναι οι εξής:

- Φασματοσκοπία Raman, για την ταυτοποίηση ύπαρξης των νανοσωλήνων στα τελικά νανοςύνθετα υλικά
- Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση, για την παρατήρηση της μεταβολής της θερμικής σταθερότητας των πολυμερών μετά την ανάμειξη με τους νανοσωλήνες, αλλά και για τον ποσοτικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων

- Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, για τον μορφολογικό χαρακτηρισμό των τελικών δειγμάτων νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών

5.2 Αποτελέσματα Τεχνικών Χαρακτηρισμού

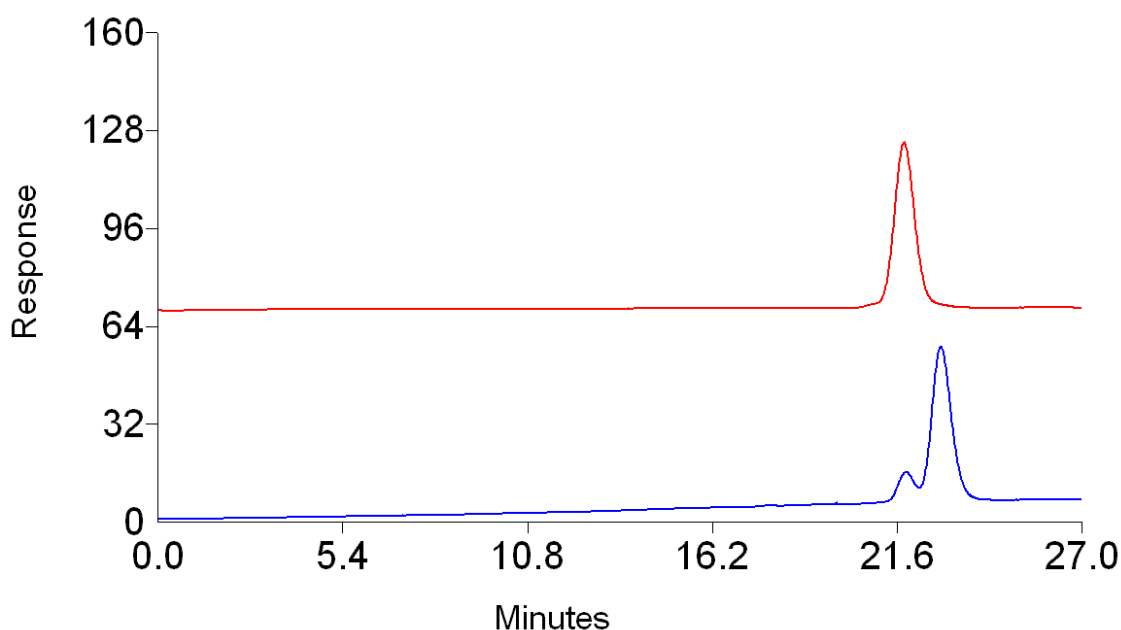
5.2.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Για τις μετρήσεις με τη συγκεκριμένη μέθοδο χρησιμοποιήθηκε η οργανολογία (PL-GPC 50, Polymer Laboratories) με τον διαλύτη της οργανολογίας να αποτελεί το τετραυδροφουράνιο (THF) και η ταχύτητα ροής στην ισοκρατική αντλία να είναι 1ml/min. Σε όλα τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν τρεις στήλες συνδεδεμένες σε σειρά του τύπου PLgel 5μm mixed-C εφοδιασμένες με πληρωτικό υλικό δικτυωμένο πολυστυρένιο με πορώδες της τάξης 10^2 - 10^8 Å. Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με την χρήση 8 πρότυπων δειγμάτων του πολυστυρενίου (PS) με εύρος μοριακών βαρών (4830-1.214.000 g/mol) και ο χαρακτηρισμός έλαβε χώρα σε διαλύτη THF στους 35°C. Ο χρωματογράφος είναι εφοδιασμένος με ανιχνευτές δείκτη διάθλασης (RI) και υπεριώδους απορρόφησης (UV). Χρησιμοποιήθηκε επίσης μια προστήλη PLgel-column guard και η διάρκεια κάθε μέτρησης ήταν 35 λεπτά, ενώ η συγκέντρωση των δειγμάτων ήταν περίπου 0,1% w/v. Το σφάλμα της μεθόδου είναι $\pm 10\%$.

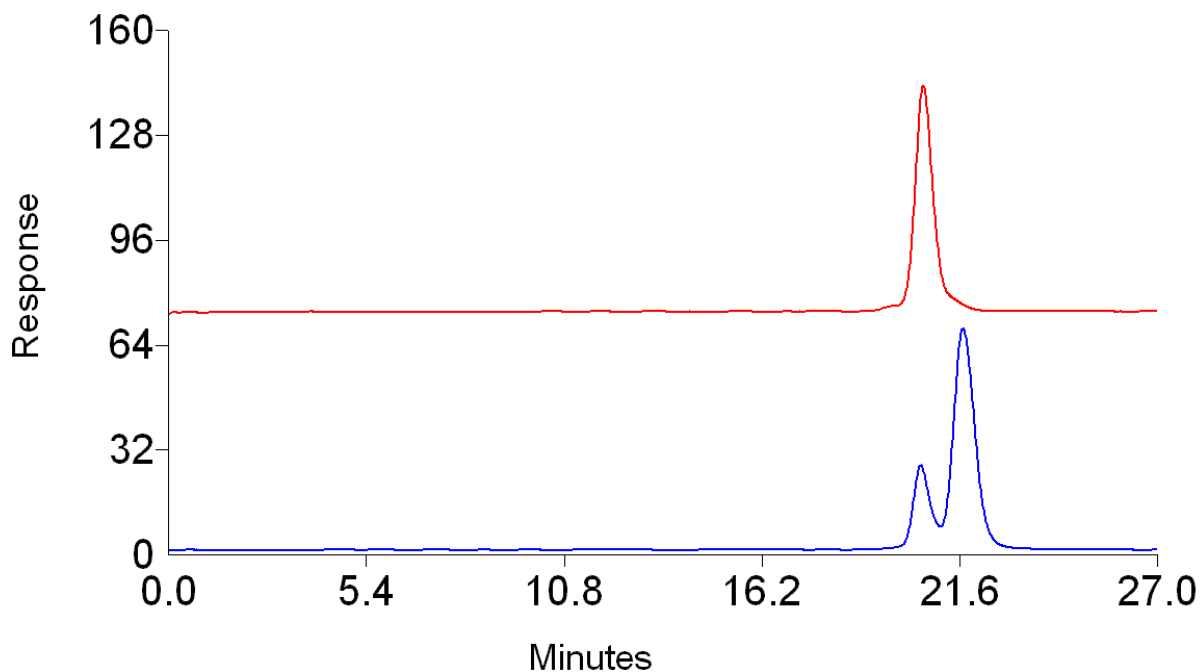
Το βασικό μέγεθος το οποίο υπολογίζεται μέσω SEC είναι ο χρόνος έκλουσης του προς εξέταση δείγματος, ο οποίος συγκρίνεται με τις τιμές χρόνου έκλουσης των πρότυπων δειγμάτων, μέσω των οποίων βαθμονομείται. Λόγω του διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου της πολυ(διμέθυλο σιλοξάνης) σε σχέση με το πολυστυρένιο, για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό των συστάδων απαιτείται η διαίρεση του $\bar{M}_n$ με συγκεκριμένο συντελεστή που προέρχεται από τη βιβλιογραφία (για το PDMS ο συντελεστής ισούται με 1.30), ώστε να γίνει σύγκριση με τα πρότυπα πολυστυρενίου στα οποία βασίζεται η βαθμονόμηση της χρωματογραφίας.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα (Εικόνες 24-25) για όλα τα δείγματα που συντέθηκαν για την παρούσα διπλωματική εργασία. Πιο συγκεκριμένα,

η συστάδα του PS απεικονίζεται με μπλε χρώμα και το πρόδρομο γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS με κόκκινο χρώμα.



Εικόνα 24. Χρωματογράφημα του αρχικού ομοπολυμερούς πολυ(στυρενίου) – PS – με μπλέ χρώμα και του τελικού γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS₆-*b*-PDMS₁₂ με κόκκινο χρώμα.



Εικόνα 25. Χρωματογράφημα του αρχικού ομοπολυμερούς πολυ(στυρενίου) – PS – με μπλέ χρώμα και του τελικού γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS₄₂-*b*-PDMS₃₂ με κόκκινο χρώμα.

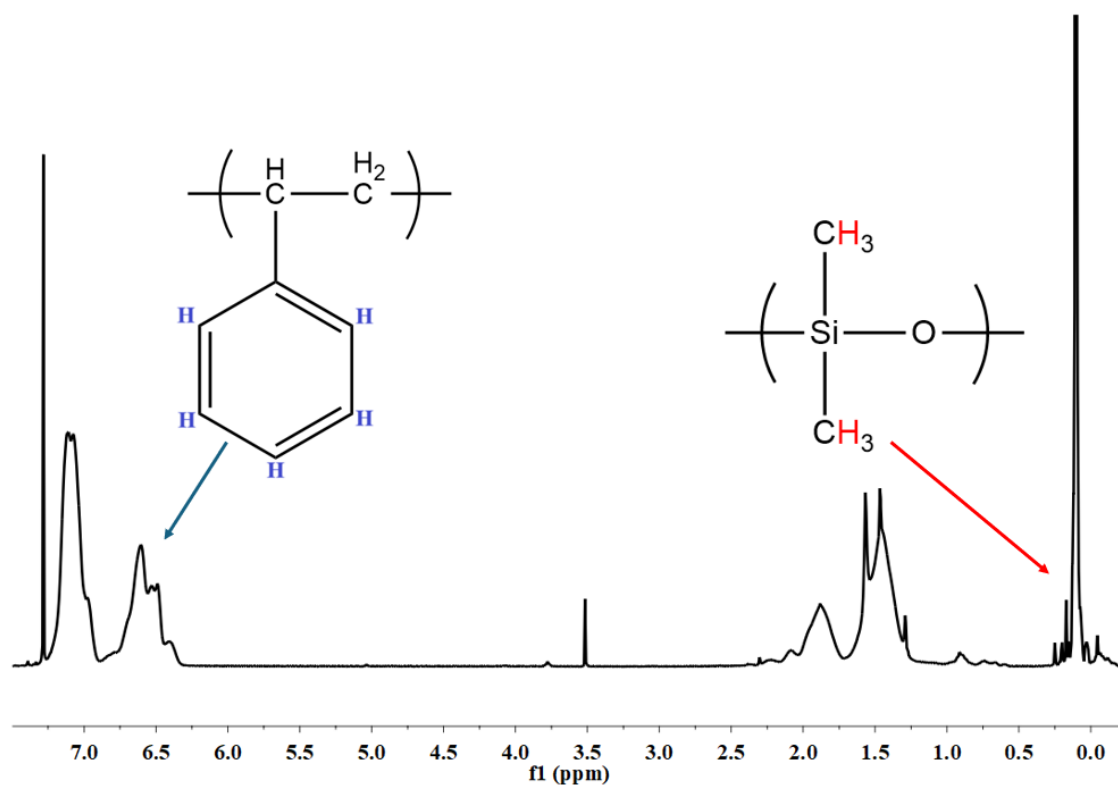
Με βάση τα παραπάνω χρωματογραφήματα, μπορεί να γίνει αντιληπτό, ότι ολοκληρώθηκε με επιτυχία η σύνθεση των ομοπολυμερών PS, αλλά και των γραμμικών PS-*b*-PDMS. Επιπλέον, παρατηρείται πως ο χρόνος έκλουσης για τα δείγματα των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών PS-*b*-PDMS είναι μικρότερος σε σχέση με αυτόν των δειγμάτων του αρχικού ομοπολυμερούς PS κάτι που είναι λογικό, διότι ο υδροδυναμικός όγκος των δισυσταδικών συμπολυμερών είναι μεγαλύτερος από αυτόν των ομοπολυμερών, αφού με την προσθήκη της δεύτερης συστάδας συνεπάγεται και η αύξηση του μέσου μοριακού βάρους μετά και κατά υπάρχει μικρότερος χρόνος έκλουσης.

Παρατηρείται ότι το ομοπολυμερές και το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές εμφανίζουν στενές κατανομές μοριακών βαρών και συγκεκριμένα μικρότερες της τιμής 1.1, επομένως δύναται να θεωρούνται πρότυπα πολυμερή, δηλαδή εμφανίζουν υψηλή ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και το μοριακό τους βάρος και στις δύο περιπτώσεις. Επιπλέον, τα PS-*b*-PDMS δεν εμφανίζουν κορυφές σε μεγαλύτερο χρόνο έκλουσης, το οποίο θα οφειλόταν στην ύπαρξη παραπροϊόντων και συγκεκριμένα στην παρουσία απενεργοποιημένου ομοπολυμερούς πολυ(στυρένιο) κατά την προσθήκη του δεύτερου μονομερούς και επομένως θα προέκυπταν τελικά προϊόντα με ανεπιθύμητα μοριακά χαρακτηριστικά.

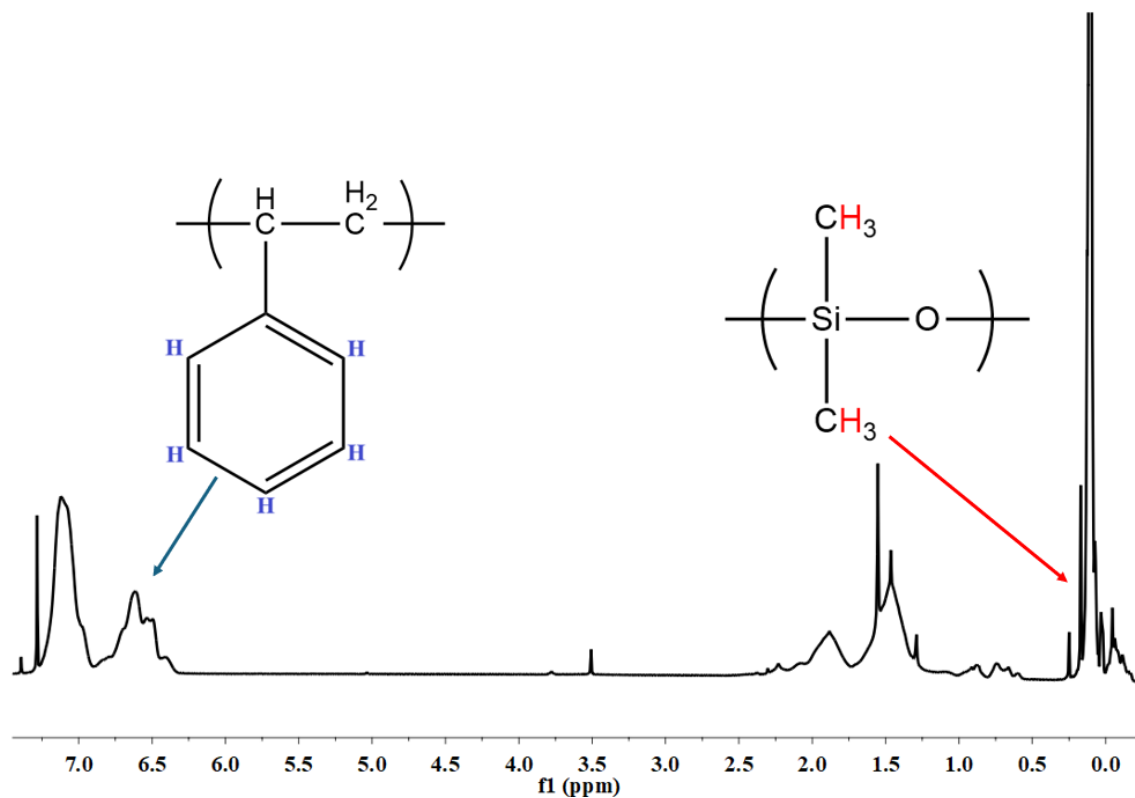
5.2.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού ($^1\text{H-NMR}$)

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των συμπολυμερών που συντέθηκαν χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$). Παρασκευάστηκαν αραιά διαλύματα των συντιθέμενων δειγμάτων (~2mg) σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο. Το όργανο το οποίο χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα φασματόμετρο της εταιρίας Brüker AMY-400 (συχνότητα συντονισμού ^1H στα 400MHz), σε θερμοκρασία 25°C. Με την συγκεκριμένη μέθοδο προκύπτουν αποτελέσματα, τα οποία εμφανίζουν ακρίβεια σε ποσοστό $\pm 2\%$, συνεπώς θεωρείται πως παρουσιάζει μεγάλη αξιοπιστία όσο αφορά τα αποτελέσματα του μοριακού χαρακτηρισμού πολυμερών. Ακόμη μέσω της συγκεκριμένης τεχνικής καθίσταται δυνατό να προσδιοριστεί η σύσταση μάζας f_A και να συγκριθεί με τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών.

Στις Εικόνες που ακολουθούν (Εικόνες 26-27) παρακάτω αποτυπώνονται τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) για κάθε δείγμα ξεχωριστά.



Εικόνα 26. Φάσμα ^1H -NMR του δείγματος του $\text{PS}_6\text{-b-PDMS}_{12}$, όπου οι χημικές μετατοπίσεις στα κόκκινα πλαίσια αντιστοιχούν στη συστάδα του PDMS και στα μπλε στη συστάδα του PS.



Εικόνα 27. Φάσμα ^1H -NMR του δείγματος του $\text{PS}_{42}\text{-b-PDMS}_{32}$, όπου οι χημικές μετατοπίσεις στα κόκκινα πλαίσια αντιστοιχούν στη συστάδα του PDMS και στα μπλε στη συστάδα του PS.

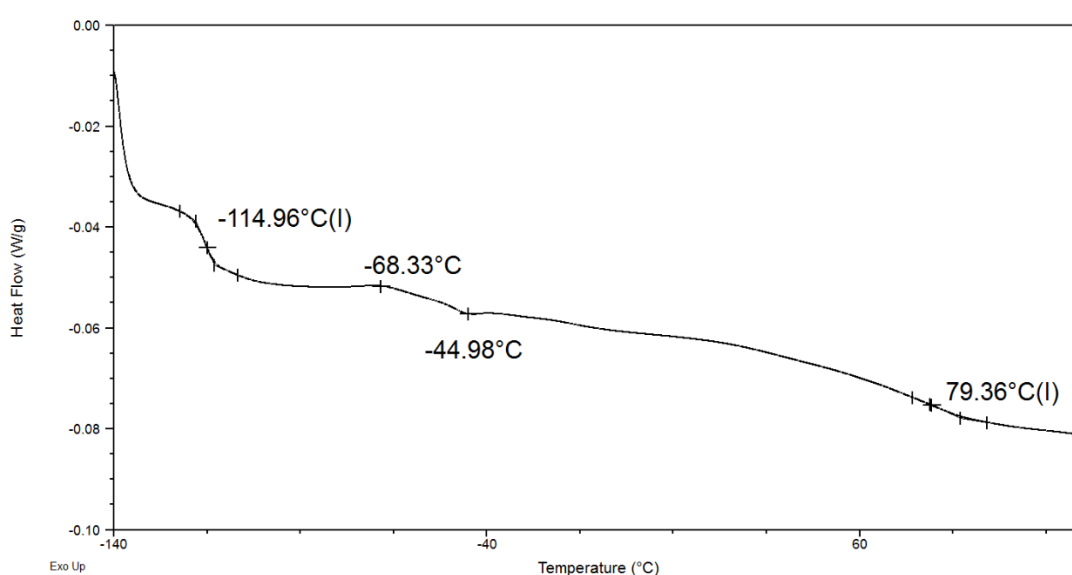
Με βάση τα παραπάνω φάσματα $^1\text{H-NMR}$ διακρίνονται οι χημικές μετατοπίσεις από τις οποίες γίνεται και η χημική ταυτοποίηση κάθε συστάδας των δύο δειγμάτων γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών. Οι χημικές μετατοπίσεις μεταξύ 0.0-0.3 ppm αντιστοιχούν στα 6 πρωτόνια των δύο μεθυλομάδων της δομικής μονάδας της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης), ενώ αυτές στα 6.7-7.5 ppm αντιστοιχούν στα 5 πρωτόνια του αρωματικού δακτυλίου της δομικής μονάδας του πολυ(στυρενίου).

5.2.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (*Differential Scanning Calorimetry*)

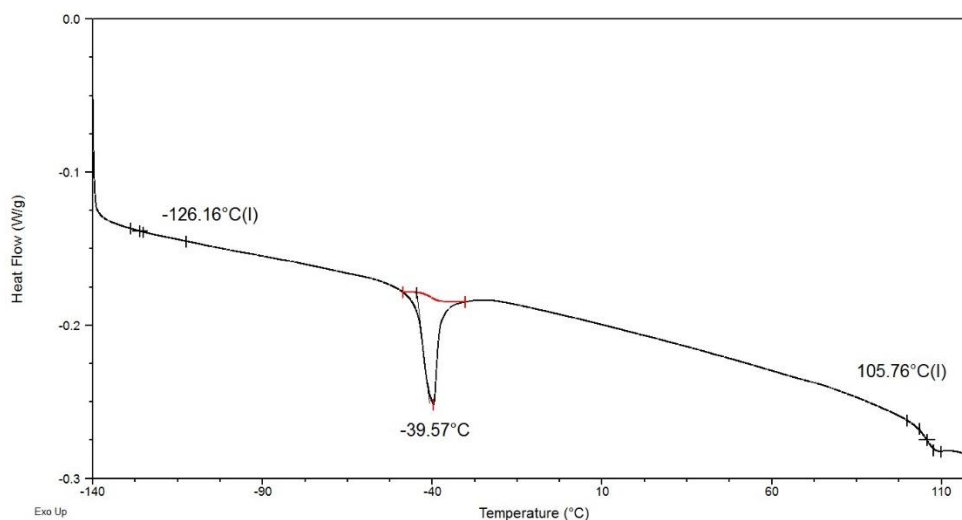
Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με την οργανολογία “DSC Q20” (TA Instruments). Αμφότερα τα δείγματα των δισυσταδικών συμπολυμερών πριν την τοποθέτηση τους στα καψάκια αλουμινίου ξηράνθηκαν στον φούρνο κενού, ενώ το κύριο χαρακτηριστικό των δειγμάτων που προσδιορίστηκε μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης ήταν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης (T_g), αφού με βάση αυτές μπορεί αν εξαχθεί ένα αρχικό συμπέρασμα ως προς το αν στο συμπολυμερές, οι συστάδες είναι ασύμβατες και μπορούν να διαχωριστούν μικροφασικά. Όταν οι δύο συστάδες είναι μη αναμίξιμες το σύστημα κατά πάσα πιθανότητα οδηγείται σε μικροφασικό διαχωρισμό κι επομένως στα θερμογραφήματα αναμένεται να παρατηρηθούν ευδιάκριτα δύο τιμές T_g (μία τιμή για την κάθε συστάδα). Στην ύπαρξη μερικής αναμιξιμότητας εμφανίζονται τρεις τιμές T_g , εκ των οποίων οι δυο αντιστοιχούν στις δύο διαφορετικές συστάδες και η τρίτη εξαρτάται από τη σύσταση της κάθε συστάδας στο τελικό συμπολυμερές. Στην περίπτωση που οι δύο συστάδες είναι πλήρως αναμίξιμες εμφανίζεται μόνο μία τιμή T_g η οποία υποδηλώνει την εμφάνιση μίας μόνο φάσης. Στα θερμογραφήματα ανάλογα με την ύπαρξη ή μη κρυσταλλικότητας, μπορούν να εμφανιστούν και άλλες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες όπως είναι η θερμοκρασία τήξεως (T_m) και η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) που αφορούν το κρυσταλλικό μέρος του πολυμερούς.

Οι παραπάνω χαρακτηριστικές θερμοκρασίες για το κάθε δείγμα προσδιορίζονται από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με τη χρήση ενός δείγματος αναφοράς (κενό καψίδιο). Σε μία μέτρηση DSC, υπολογίζεται με ακρίβεια, η αύξηση της ροής θερμότητας στον υποδοχέα που βρίσκεται το δείγμα σε σχέση με τον υποδοχέα αναφοράς. Η παρατηρούμενη απότομη αύξηση στη ροή θερμότητας, οφείλεται στην απότομη αύξηση της ειδικής θερμότητας του πολυμερούς. Στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης παρατηρείται μία τέτοια απότομη μεταβολή στην ειδική θερμότητα.

Σε κάθε πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκαν συνολικά 3 κύκλοι θερμοκρασιακής μεταβολής. Ο πρώτος κύκλος είναι κύκλος θέρμανσης με σκοπό τη διαγραφή της θερμικής μνήμης του εκάστοτε δείγματος με ρυθμό $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ σε θερμοκρασία από τους $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως τους $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ο δεύτερος κύκλος αποτελεί κύκλο ψύξης με ρυθμό $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και θερμοκρασιακό εύρος από τους $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως τους $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ο τρίτος κύκλος είναι ο τελευταίος κύκλος θέρμανσης με ρυθμό $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ σε θερμοκρασίες από τους $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως τους $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ και είναι αυτός που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων για τις θερμικές μεταπτώσεις στα θερμογραφήματα που ακολουθούν (Εικόνες 28-29).



Εικόνα 28. Μεγέθυνση του θερμογραφήματος DSC για το δείγμα $\text{PS}_6\text{-b-PDMS}_{12}$ στην περιοχή των θερμοκρασιών μετάπτωσης.



Εικόνα 29. Θερμογράφημα DSC για το δείγμα δισυσταδικού συμπολυμερούς PS_{42} - b - $PDMS_{32}$.

Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των συστάδων PS και PDMS, καθώς και οι θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης που εμφανίζονται στα παραπάνω θερμογραφήματα με τη βοήθεια της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, παρουσιάζονται στον Πίνακα IV.

Πίνακας IV. Παρουσίαση συνοπτικών αποτελεσμάτων DSC για τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS - b - $PDMS$.

Δείγμα	T_g PS ($^{\circ}\text{C}$)	T_g PDMS ($^{\circ}\text{C}$)	T_m PDMS ($^{\circ}\text{C}$)	T_c PDMS ($^{\circ}\text{C}$)
PS_6 - b - $PDMS_{12}$	79,36	-114,96	-44,98	-68,33
PS_{42} - b - $PDMS_{32}$	105,76	-126,16	-39,57	-

Από τα δύο θερμογραφήματα προκύπτει ότι παρατηρήθηκαν δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, T_g , οι οποίες αντιστοιχούν κατά προσέγγιση στις τιμές T_g , των αντίστοιχων ομοπολυμερών με παρόμοια μέσα μοιρακά βάρη. Αυτή η παρατήρηση υποδεικνύει τη μη αναμιξιμότητα των δύο συστάδων και ενδεχομένως το μικροφασικό διαχωρισμό τους κατά τη μελέτη τους σε στερεά κατάσταση, το οποίο για να ταυτοποιηθεί απαιτεί μελέτη των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, τα αποτελέσματα της οποίας θα παρουσιαστούν στη συνέχεια της παρούσας εργασίας.

Αναλυτικότερα, όσον αφορά το δείγμα PS_6 - b - $PDMS_{12}$ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της συστάδας του PS εμφανίστηκε χαμηλότερα (από τους 100

°C), στους 79,36 °C, λόγω του χαμηλού μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό της συστάδας (αρκετά χαμηλότερο από 20.000 g/mol). Επίσης η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του PDMS εμφανίστηκε υψηλότερα, στους -114,96 °C, λόγω επίσης του χαμηλού μέσου μοριακού βάρους της συστάδας. ενώ στο ίδιο δείγμα παρατηρήθηκαν δύο ακόμα θερμοκρασιακές μεταπτώσεις. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μια θερμοκρασία τήξης και μία θερμοκρασία κρυστάλλωσης της συστάδας του PDMS στους -44,98 °C και -68,33 °C αντίστοιχα που αναμένονται για την συστάδα του PDMS.

Στο δείγμα PS₄₂-b-PDMS₃₂ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της συστάδας του PS εμφανίστηκε σε αναμενόμενη τιμή μεγαλύτερη των 100 °C (107,73 °C), αφού το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό της συστάδας είναι μεγαλύτερο από 20.000 g/mol. Επίσης η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του PDMS εμφανίστηκε στους -126,16 °C, ενώ στο ίδιο δείγμα παρατηρήθηκε μία ακόμα θερμοκρασιακή μετάπτωση. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μια θερμοκρασία τήξης στους -39,57 °C που αναμένονται για την συστάδα του PDMS. Η σημαντική διαφορά στις τιμές των θερμοκρασιών τήξης αποδίδονται στην σημαντική διαφορά του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό του PDMS (12.000 g/mol vs. 32.000 g/mol).

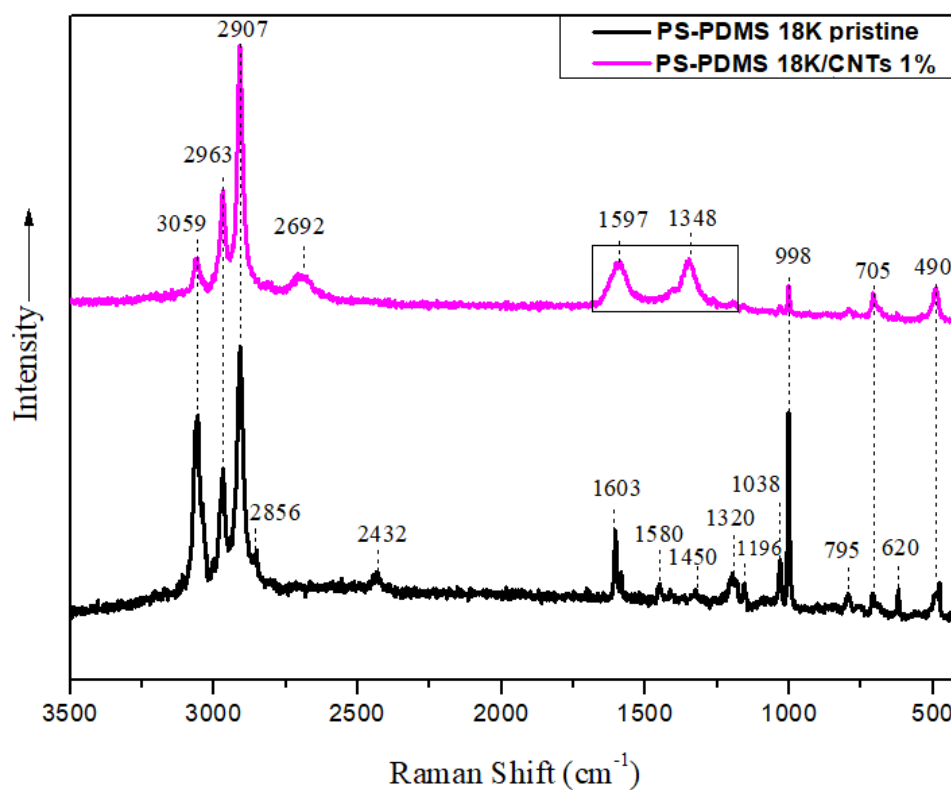
5.2.4 Φασματοσκοπία Raman

Η ταυτοποίηση της ύπαρξης των νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος στα τελικά νανοςύνθετα υλικά έγινε με τη χρήση της φασματοσκοπίας Raman, με σκοπό την ταυτοποίηση της ύπαρξης των κορυφών των ζωνών «G» για τους νανοσωλήνες και στα τελικά δείγματα.

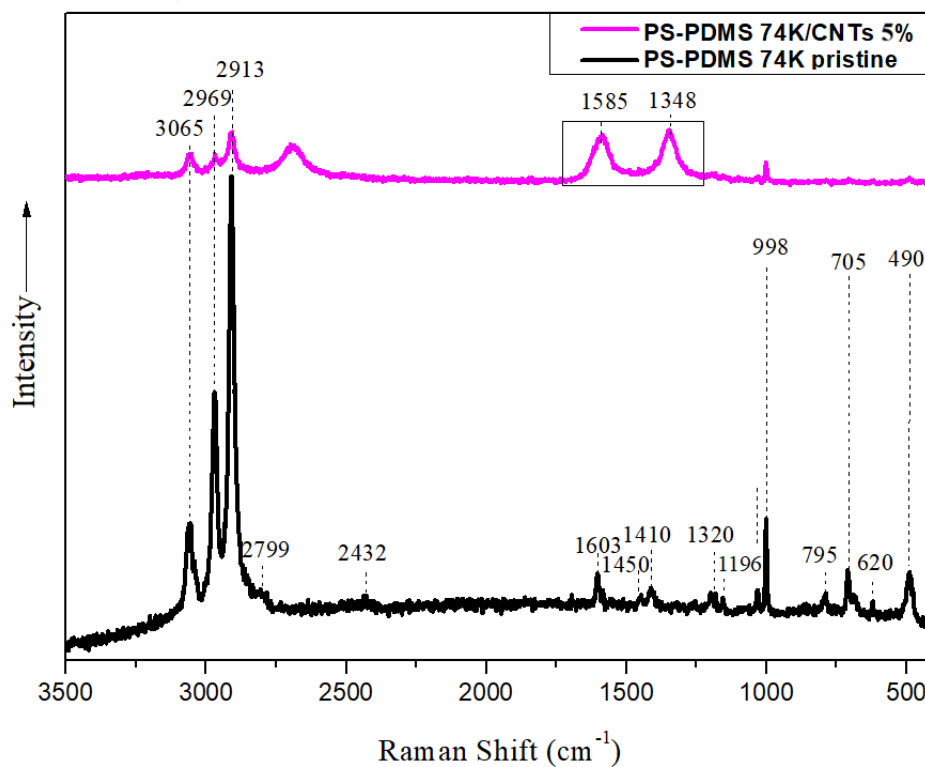
Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το φασματόμετρο micro-Raman (μ-Raman) Renishaw 1000 με δέσμη LASER 532 nm του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων σε ένταση 60 mW για την ηλεκτρονική διέγερση. Το συγκεκριμένο φασματόμετρο είναι εξοπλισμένο με οπτικό μικροσκόπιο με φακούς μεγέθυνσης 50x και 100x για την εστίαση της δέσμης. Χρησιμοποιώντας το φακό 100x η διάμετρος της δέσμης που προσπίπτει στο δείγμα εστιάζεται σε κυκλικό δίσκο διαμέτρου περίπου 1 μm. Το φασματόμετρο βαθμονομήθηκε καταγράφοντας το φάσμα από δείγμα πυριτίου (Si) το οποίο εμφανίζει χαρακτηριστική κορυφή στους 520 cm⁻¹.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα (Εικόνες 30-31) που λήφθηκαν από τη φασματοσκοπία Raman για τα δείγματα PS₆-b-PDMS₁₂ / 1% κ.β. CNTs και PS₆-b-

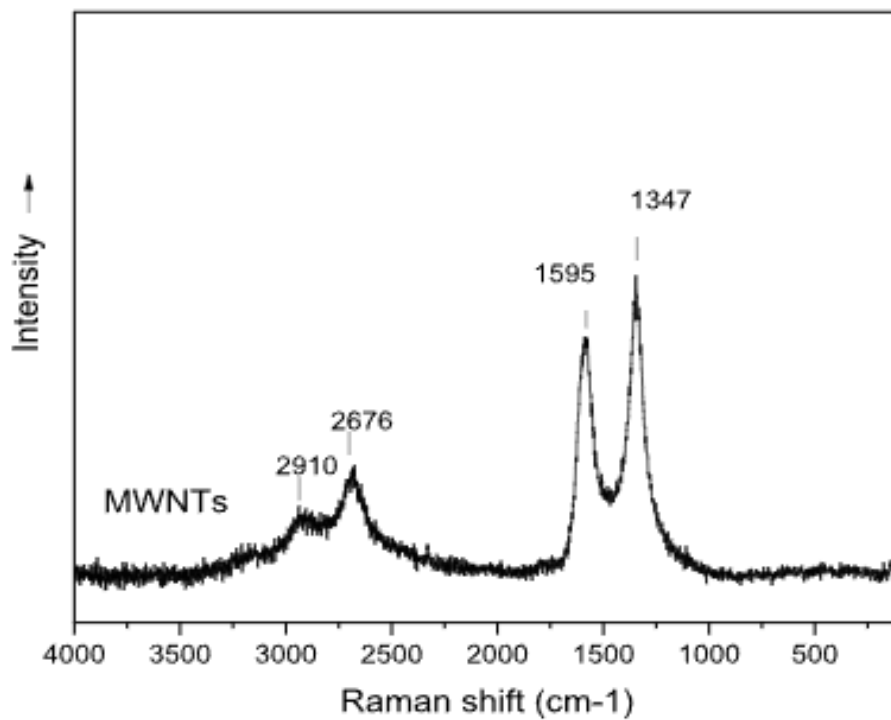
PDMS₁₂ / 3% κ.β. CNTs αντίστοιχα. Στην Εικόνα 32 απεικονίζεται το φάσμα για τους καθαρούς νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν.



Εικόνα 30. Συγκριτικό φάσμα Raman για το αρχικό δισυσταδικό PS₆-*b*-PDMS₁₂ (με μαύρο χρώμα) και το τελικό νανοςύνθετο (με ρωζ χρώμα) του ίδιου συμπολυμερούς με περιεκτικότητα 1% κ.β. σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος.



Εικόνα 31. Συγκριτικό φάσμα Raman για το αρχικό δισυσταδικό PS_{42} -b- $PDMS_{32}$ (με ρωζ χρώμα) και το τελικό νανοσύνθετο (με μαύρο χρώμα) του ίδιου συμπολυμερούς με περιεκτικότητα 3% κ.β. σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος.



Εικόνα 32. Φάσμα Raman των νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος.

Παρατηρώντας τα παραπάνω φάσματα, φαίνεται ότι στην πρώτη περίπτωση για το σύνθετο του PS₆-b-PDMS₁₂ με περιεκτικότητα 1% κ.β. σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος (Εικόνα 30) εμφανίζεται καθαρά η χαρακτηριστική κορυφή της ζώνης “G” των νανοσωλήνων περίπου στους 1597 cm⁻¹ που οφείλεται στην συμμετρική δόνηση τάσης των sp² υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, όπως φαίνεται στο φάσμα Raman των νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος που παρατίθεται στην Εικόνα 32. Η ίδια κορυφή παρατηρείται και στο δεύτερο φάσμα (Εικόνα 31) που παρατίθεται περίπου στους 1585 cm⁻¹, αλλά με μικρότερη ένταση.

Αντίστοιχα παρατηρούνται και στις δύο περιπτώσεις των τελικών νανοςύνθετων οι κορυφές των ζωνών D που οφείλονται σε ατέλειες και αστοχίες στη δομή των νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος στους 1348 cm⁻¹ κάτι που φαίνεται να συμπίπτει και με τους 1348 cm⁻¹ της αντίστοιχης κορυφής στο φάσμα Raman των καθαρών νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος.

Συνεπώς, με βάση τη σύγκριση των παραπάνω φασμάτων, και στις δύο περιπτώσεις ταυτοποιείται η ύπαρξη των νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος στα τελικά πολυμερικά νανοςύνθετα.

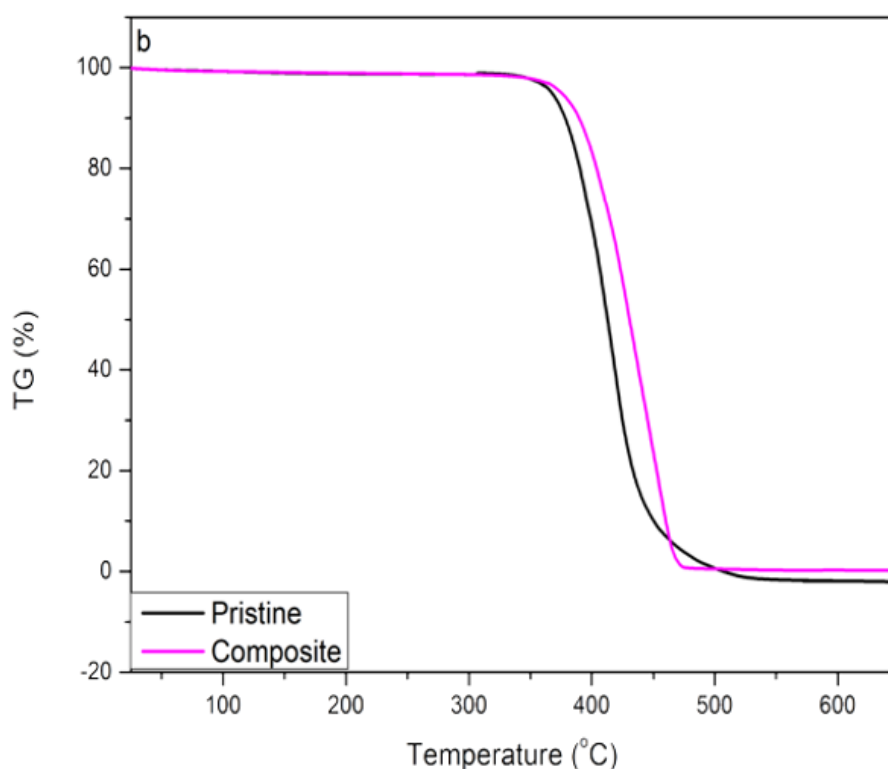
5.2.5 Θερμοβαρτομετρική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis)

Η θερμοβαρτομετρική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε για τη παρατήρηση της θερμικής σταθερότητας των τελικών πολυμερικών νανοςύνθετων, αλλά και για τον ποσοτικό έλεγχο τους, αφού μπορεί να υπολογιστεί περίπου το ποσοστό των νανοσωλήνων που υπάρχουν στο νανοςύνθετο υλικό, καθώς στα θερμογραφήματα που ελήφθησαν τα υπολειπόμενα προϊόντα μετά την ολοκλήρωση της μέτρησης είναι κανονικά οι νανοσωλήνες.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το DTA Pyris Diamond της εταιρείας Perkin Elmer του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το δείγμα, σε μορφή σκόνης, τοποθετείται σε μικρό χωνευτήριο από αλούμινα, και αυτό τοποθετείται σε ειδική θέση επάνω στο μικροζυγό του οργάνου. Σε δεύτερο χωνευτήριο, το οποίο τοποθετείται επάνω στο μικροζυγό δίπλα στο προηγούμενο με το προς μέτρηση δείγμα, τοποθετείται σκόνη από δείγμα αναφοράς που ήταν καθαρή αλούμινα-α (θερμικά αδρανής). Ο μικροζυγός εισέρχεται σε ηλεκτρικό φούρνο όπου η θερμοκρασία ρυθμίστηκε να αυξάνεται με ρυθμό 5 K/min ως τους 800 °C. Τα θερμικά χαρακτηριστικά του σώματος αναφοράς είναι γνωστά. Ο

ίδιος θερμικός κύκλος (θέρμανση, ψύξη) επιβάλλεται τόσο στο δείγμα όσο και στο σώμα αναφοράς. Η κατάλληλη βαθμονόμηση που πραγματοποιείται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή επιτρέπει την καταγραφή όλων τα φαινομένων που συμβαίνουν στο δείγμα κατά τη διάρκεια του θερμικού κύκλου.

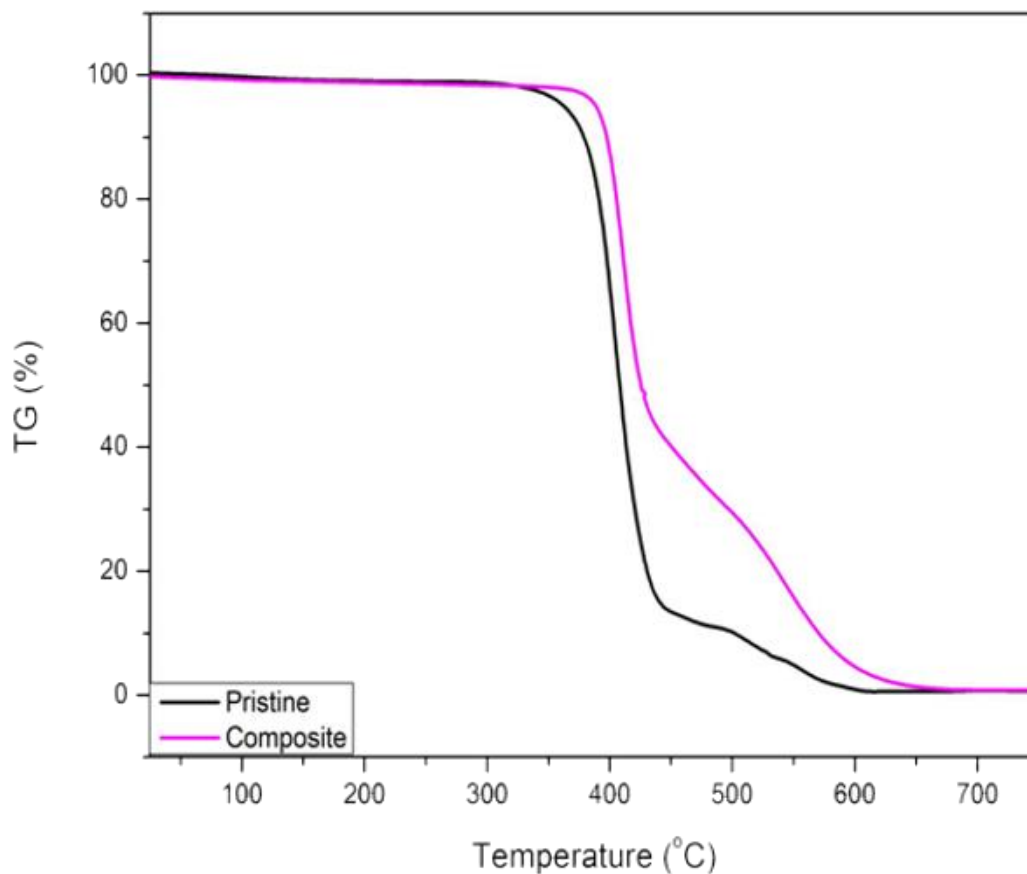
Παρακάτω παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα (Εικόνες 33-36) των νανοσύνθετων δειγμάτων, σε σύγκριση με αυτά των αρχικών δισυσταδικών συμπολυμερών και γίνεται σχετική ανάλυσή τους.



Εικόνα 33. Συγκριτικό θερμογράφημα της μεθόδου θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης του αρχικού συμπολυμερούς PS_6 -b- $PDMS_{12}$ (μαύρο χρώμα) και του τελικού νανοσύνθετου (ρώζ χρώμα) με ποσοστό 1% κ.β.

Με ανάλυση των δεδομένων του παραπάνω θερμογραφήματος (Εικόνα 33), παρατηρείται ότι στο αρχικό δισυσταδικό συμπολυμερές το ποσοστό των υπολειμμάτων διαλύτη ήταν πολύ μικρό – της τάξεως του 0,5% – αφού τόσο φαίνεται να ήταν η μεταβολή στη μάζα του δείγματος στο πρώτο στάδιο της μέτρησης, όπου απομακρύνονται γενικά τα πτητικά συστατικά. Επίσης η αποσύνθεση του δείγματος ξεκινά περίπου στους 375 °C και ολοκληρώνεται περίπου στους 510 °C. Από την άλλη πλευρά, στο νανοσύνθετο με ποσοστό 1% κ.β. σε νανοσωλήνες, παρατηρείται ότι υπήρχαν υπολείμματα διαλύτη σε ποσοστό περίπου 1,8% που απομακρύνθηκαν στο

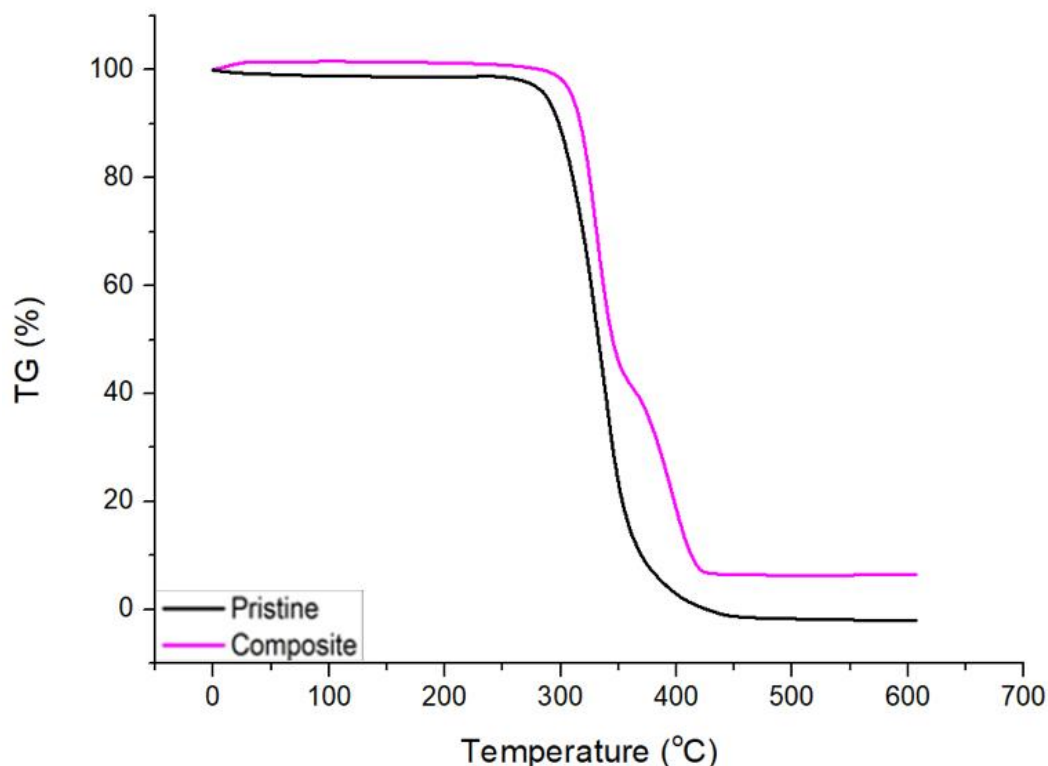
πρώτο στάδιο της μέτρησης, ενώ η αποσύνθεση ξεκινά στους 390 °C και ολοκληρώνεται περίπου στους 510 °C.



Εικόνα 34. Συγκριτικό θερμογράφημα της μεθόδου θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης του αρχικού συμπολυμερούς $PS_{42}-b-PDMS_{32}$ (μαύρο χρώμα) και του τελικού νανοσύνθετου (ρώζ χρώμα) με ποσοστό 1% κ.β.

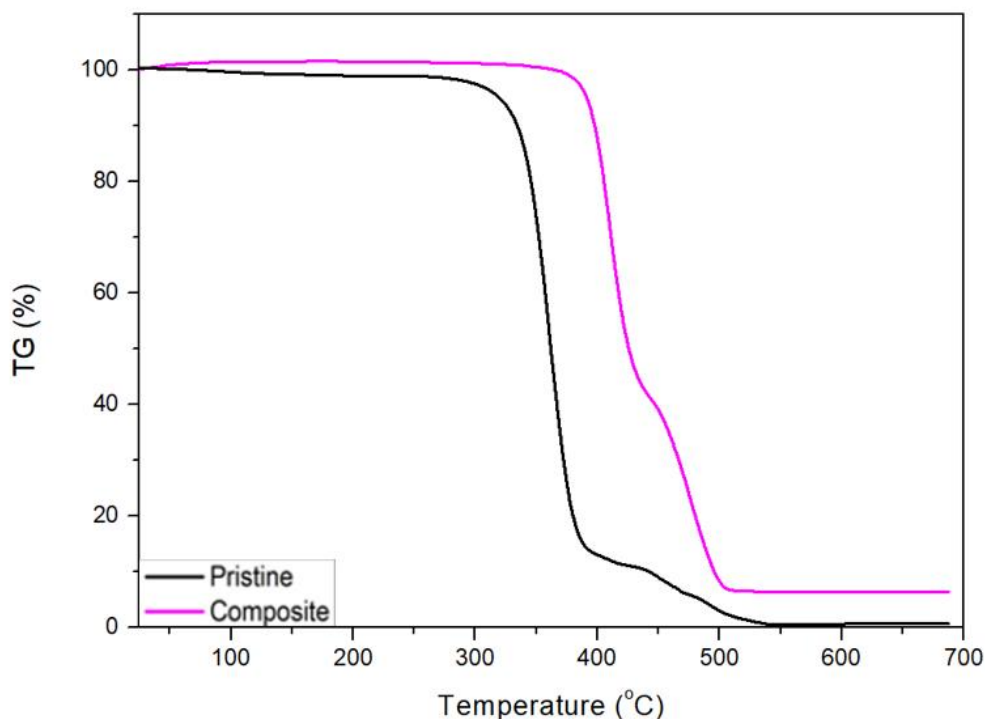
Αναλύοντας το παραπάνω θερμογράφημα (Εικόνα 34) παρατηρείται ότι αναφορικά με το δυσυσταδικό συμπολυμερές, υπήρχαν υπολείμματα διαλύτη περίπου 1,1% που απομακρύνθηκαν στο στάδιο απομάκρυνσης των πτητικών ουσιών, ενώ η αποσύνθεση του πολυμερούς ξεκινά περίπου στους 382 °C και ολοκληρώνεται περίπου στους 614 °C. Από την άλλη στο πολυμερικό νανοσύνθετο με ποσοστό 1% κ.β. σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος, στο στάδιο απομάκρυνσης πτητικών ουσιών φαίνεται να απομακρύνθηκαν υπολείμματα διαλύτη σε ποσοστό περίπου 1,8%. Παράλληλα η θερμοκρασία που ξεκινά η αποσύνθεση του νανοσύνθετου υλικού είναι περίπου στους 396 °C και η ολοκλήρωσή της γίνεται περίπου στους 681 °C. Τέλος

υπολογίζεται από την υπολειπόμενη μάζα μετά την αποσύνθεση του πολυμερούς, ότι στο νανοςύνθετο υπήρχαν νανοσωλήνες σε ποσοστό περίπου 0,88% κ.β.



Εικόνα 35. Συγκριτικό θερμογράφημα της μεθόδου θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης του αρχικού συμπολυμερούς $PS_6-b-PDMS_{12}$ (μαύρο χρώμα) και του τελικού νανοςύνθετου (ρωζ χρώμα) με ποσοστό 5% κ.β.

Με ανάλυση των δεδομένων του παραπάνω θερμογραφήματος (Εικόνα 35), παρατηρείται ότι στο αρχικό δισυσταδικό συμπολυμερές το ποσοστό των υπολειμμάτων διαλύτη ήταν πολύ μικρό – της τάξεως του 0,5% – αφού τόσο φαίνεται να ήταν η μεταβολή στη μάζα του δείγματος στο πρώτο στάδιο της μέτρησης, όπου απομακρύνονται γενικά τα πτητικά συστατικά. Επίσης η αποσύνθεση του δείγματος ξεκινά περίπου στους 275 °C και ολοκληρώνεται περίπου στους 480 °C. Από την άλλη πλευρά, στο νανοςύνθετο με ποσοστό 5% κ.β. σε νανοσωλήνες, παρατηρείται ότι δεν υπήρχαν υπολείμματα διαλύτη, αφού η μάζα του δείγματος δεν υπέστη κάποια μεταβολή στο στάδιο απομάκρυνσης πτητικών συστατικών. Παράλληλα η αποσύνθεση του νανοςύνθετου ξεκινά στους 293 °C και ολοκληρώνεται περίπου στους 490 °C, ενώ το τελικό ποσοστό υπολειμμάτων – που όπως ήδη αναφέρθηκε πιθανότατα αντιστοιχεί στο ποσοστό των νανοσωλήνων – είναι περίπου 8,5%.



Εικόνα 36. Συγκριτικό θερμογράφημα της μεθόδου θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης του αρχικού συμπολυμερούς $PS_{42}\text{-}b\text{-}PDMS_{32}$ (μαύρο χρώμα) και του τελικού νανοςύνθετου (ρωζ χρώμα) με ποσοστό 5% κ.β.

Αναλύοντας το παραπάνω θερμογράφημα (Εικόνα 36) παρατηρείται ότι αναφορικά με το δυσυσταδικό συμπολυμερές, υπήρχαν υπολείμματα διαλύτη περίπου 1,1% που απομακρύνθηκαν στο στάδιο απομάκρυνσης των πτητικών ουσιών, ενώ η αποσύνθεση του πολυμερούς ξεκινά περίπου στους 382 °C και ολοκληρώνεται περίπου στους 614 °C. Από την άλλη στο πολυμερικό νανοςύνθετο με ποσοστό 5% κ.β. σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος, στο στάδιο απομάκρυνσης πτητικών ουσιών φαίνεται πως δεν υπήρχαν υπολείμματα διαλύτη. Παράλληλα η θερμοκρασία που ξεκινά η αποσύνθεση του νανοςύνθετου υλικού είναι περίπου στους 397 °C και η ολοκλήρωσή της γίνεται περίπου στους 531 °C. Τέλος υπολογίζεται από την υπολειπόμενη μάζα μετά την αποσύνθεση του πολυμερούς, ότι στο νανοςύνθετο υπήρχαν νανοσωλήνες σε ποσοστό περίπου 6,4% κ.β.

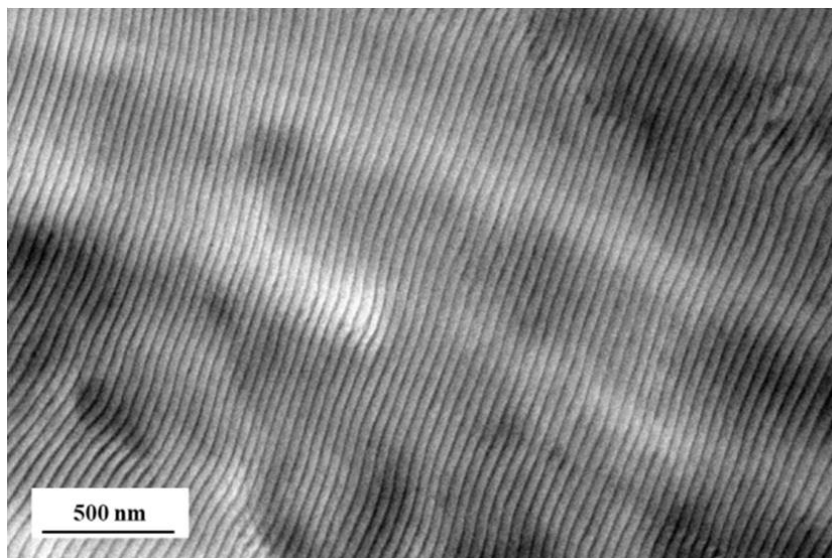
5.2.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy)

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων των αρχικών συμπολυμερών, αλλά και των τελικών νανοςύνθετων έγινε με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι το μοντέλο JEOL-2100 της εταιρίας JEOL. Για την μελέτη των

δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο τρόποι προετοιμασίας τους με σκοπό την παρασκευή λεπτών υμενίων κατάλληλο για χρήση στο TEM. Η διαφορά δυναμικού για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων ήταν σε όλες τις περιπτώσεις 200kV.

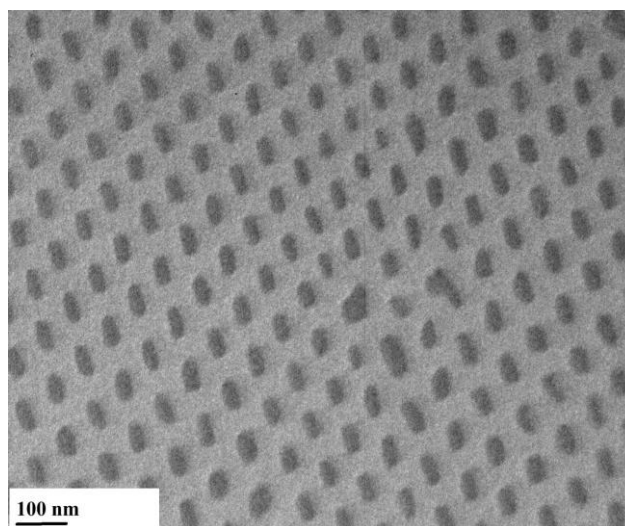
Όσον αφορά τα συμπολυμερή για το χαρακτηρισμό τους με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της παρασκευής λεπτού υμενίου απόλυτα ελεγχόμενου πάχους. Κατά τη μέθοδο αυτή, αρχικά τα πολυμερικά δείγματα διαλύθηκαν σε τολουόλιο, που αποτελεί καλό διαλύτη για τις δύο συστάδες και τοποθετήθηκαν σε κεραμικά καψίδια και στη συνέχεια αφέθηκε για αρκετές μέρες να εξατμιστεί, με πολύ αργό ρυθμό, ο διαλύτης. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη, τοποθετήθηκαν σε φούρνο κενού με σκοπό την απομάκρυνση όλων των υπολειμμάτων διαλύτη που υπήρχαν. Στη συνέχεια, τα λεπτά υμένια αφαιρέθηκαν με μεγάλη προσοχή από τα κεραμικά καψίδια και ακουλούθησε η διαδικασία κρυο-μικροτόμησης, από όπου προέκυψαν τα τελικά πολύ λεπτά υμένια για παρατήρηση στο μικροσκόπιο. Από την άλλη για τα δείγματα των νανოსύνθετων αξιοποιήθηκε η τεχνική drop-casting, κατά την οποία τα αρχικά διαλύματα, που παρασκευάστηκαν, υποβλήθηκαν σε κατεργασία σε λουτρό υπερήχων για 4-5 λεπτά με σκοπό να επιτευχθεί όσο το δυνατόν καλύτερη διασπορά των νανοσωλήνων στα διαλύματα και εν συνεχεία με τη βοήθεια μικρο-πιπετών εναποτέθηκε μικρή ποσότητα από τα διαλύματα σε δειγματοφορείς κατάλληλους για ηλεκτρονική μικροσκοπία. Τέλος οι δειγματοφορείς αφέθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για να εξατμιστεί ήπια η ποσότητα διαλύτη και στη συνέχεια παρατηρήθηκαν στο μικροσκόπιο.

Στις Εικόνες 37-45 δίνονται τα αποτελέσματα από την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης οι οποίες και αναλύονται συνοπτικά.



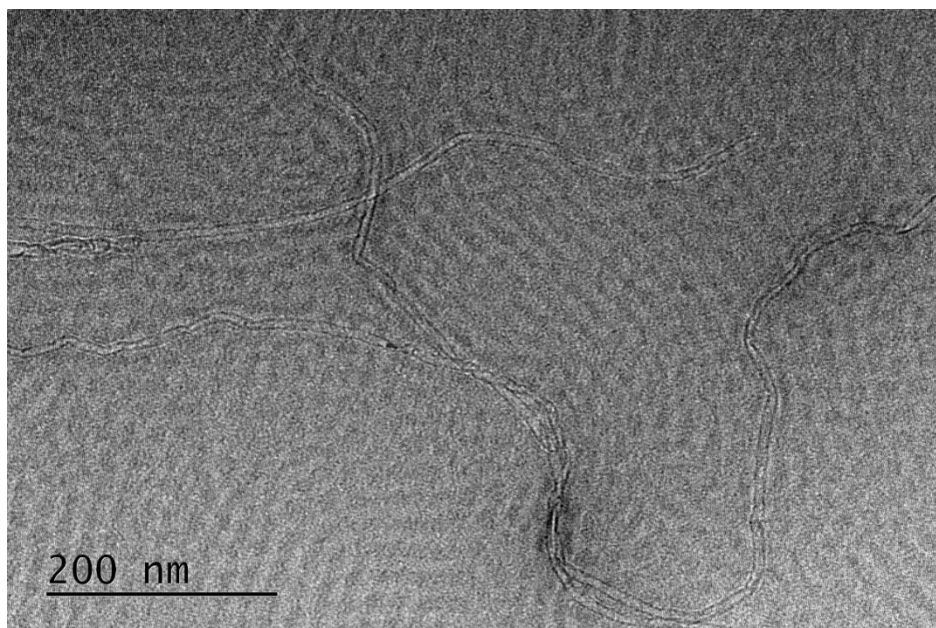
Εικόνα 37 Μικρογραφία TEM του συμπολυμερούς $PS_{42}\text{-}b\text{-}PDMS_{32}$ μετά τη διαδικασία casting σε τολουόλιο.

Στην παραπάνω εικόνα (Εικόνα 37) από το δείγμα $PS_{42}\text{-}b\text{-}PDMS_{32}$ με κλάσμα όγκου του PDMS ίσο με 0.45, επιβεβαιώνεται η ύπαρξη μορφολογίας εναλασσόμενων φύλλων (lamellae), όπου το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στην φάση του PDMS και το άσπρο στα φύλλα του PS. Η αντίθεση οφείλεται στην αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα της συστάδας του PDMS έναντι αυτή του PS.



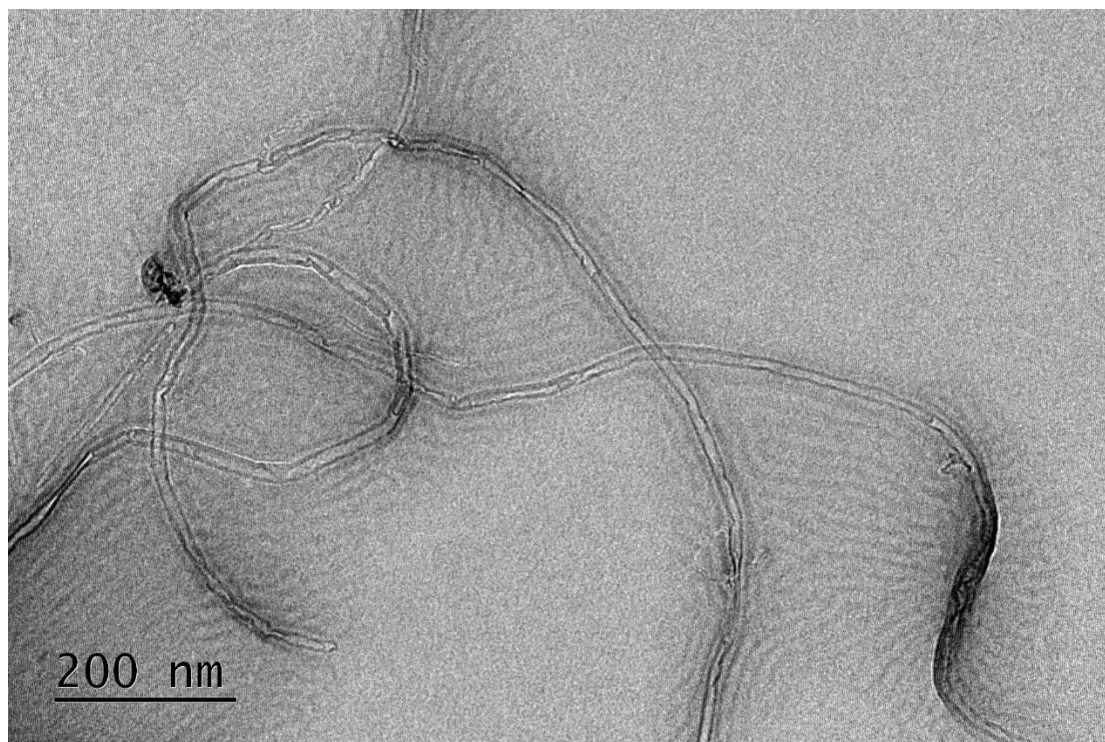
Εικόνα 38. Μικρογραφία TEM του συμπολυμερούς $PS_6\text{-}b\text{-}PDMS_{12}$ μετά τη διαδικασία casting σε τολουόλιο.

Στην παραπάνω εικόνα (Εικόνα 38) παρατηρείται το δείγμα συμπολυμερούς $PS_6\text{-}b\text{-}PDMS_{12}$, με κλάσμα όγκου 0.33 μετά τη διαδικασία casting σε τολουόλιο και επιβεβαιώνεται η ύπαρξη μικροδομής εξαγωνικής δομής κυλίνδρων PDMS (με μαύρο χρώμα) μέσα σε μήτρα πλούσια σε PS (άσπρο χρώμα).



Εικόνα 39. Μικρογραφία TEM του δείγματος νανοσύνθετου αποτελούμενου από το συμπολυμερές $PS_6-b-PDMS_{12}$ με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος 1% κ.β.

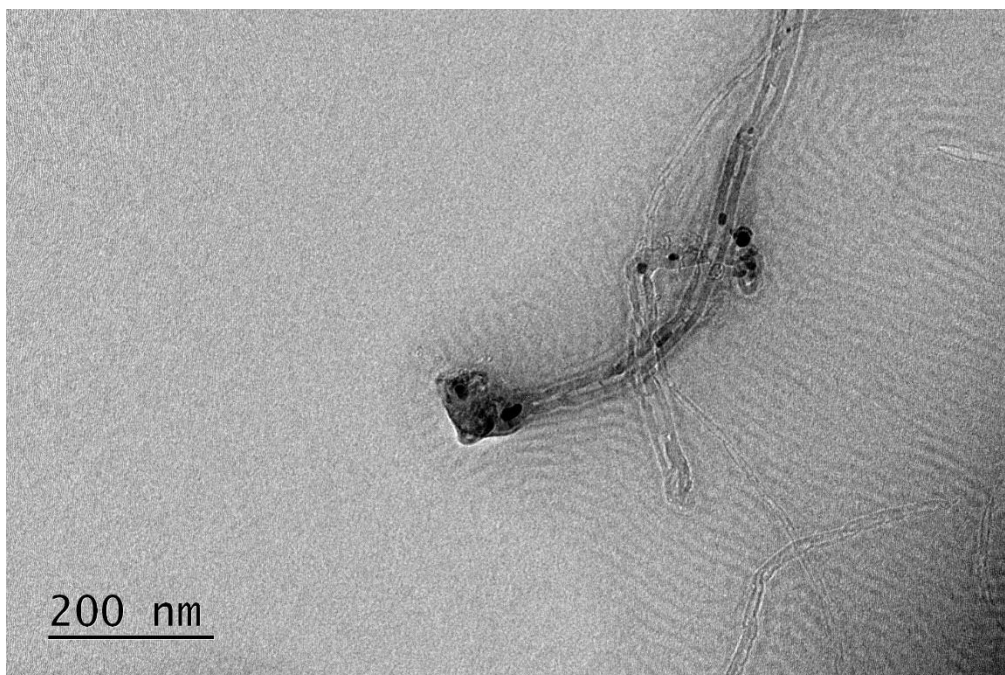
Στην παραπάνω εικόνα (Εικόνα 39) από το νανοσύνθετο δείγμα αποτελούμενο από το συμπολυμερές $PS_6-b-PDMS_{12}$ με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος 1% κ.β., ταυτοποιείται η ύπαρξη νανοσωλήνων και μάλιστα πολλαπλού τοιχώματος (από το πιο έντονο μαύρο χρώμα που παρατηρείται στα τοιχώματά τους) στο δείγμα. Παράλληλα φαίνεται ότι οι νανοσωλήνες έχουν ενσωματωθεί στη μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων του PDMS στην μήτρα του PS του αρχικού συμπολυμερούς.



Εικόνα 40. Μικρογραφία TEM του δείγματος νανοσύνθετου αποτελούμενου από το συμπολυμερές $PS_6-b-PDMS_{12}$ με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος 5% κ.β.

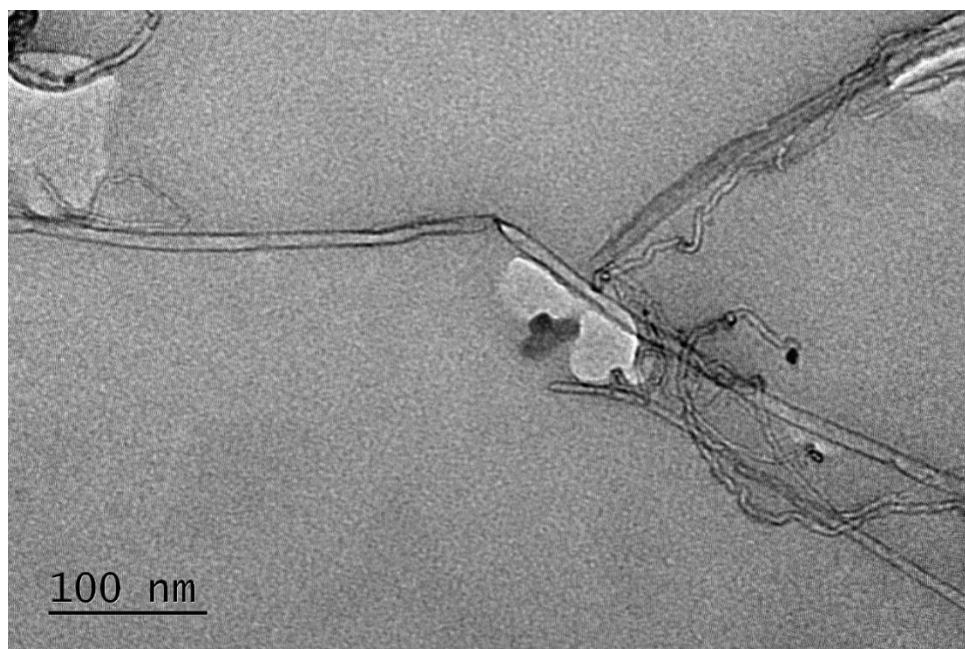
Παρατηρώντας την παραπάνω εικόνα (Εικόνα 40) του νανοσύνθετου αποτελούμενου από $PS_6-b-PDMS_{12}$ και νανοσωλήνες σε ποσοστό 5% κ.β., επιβεβαιώνεται και εδώ η ύπαρξη των νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος στο τελικό νανοσύνθετο.

Η δομή όμως του αρχικού συμπολυμερούς δεν είναι ξεκάθαρη όπως στην προηγούμενη περίπτωση με 1% κ.β. σε νανοσωλήνες. Στο δεξί μέρος της εικόνας παρατηρείται (σχετικά αμυδρά) μορφολογία εναλλασόμενων φύλλων που ξεκινά να αναπτύσσεται στο πολυμερές παράλληλα, ενώ στο αριστερό μέρος παρατηρείται η ανάπτυξη εκ νέου εναλλασόμενων φύλλων, αλλά σε κάθετη διάταξη ως προς το τοίχωμα των νανοσωλήνων. Επίσης, πάνω αριστερά στην εικόνα παρατηρείται ένα μικρό τμήμα με έντονο μαύρο χρώμα, το οποίο πιθανότατα είναι υπολείμματα καταλύτη από τη διαδικασία παραγωγής των νανοσωλήνων.



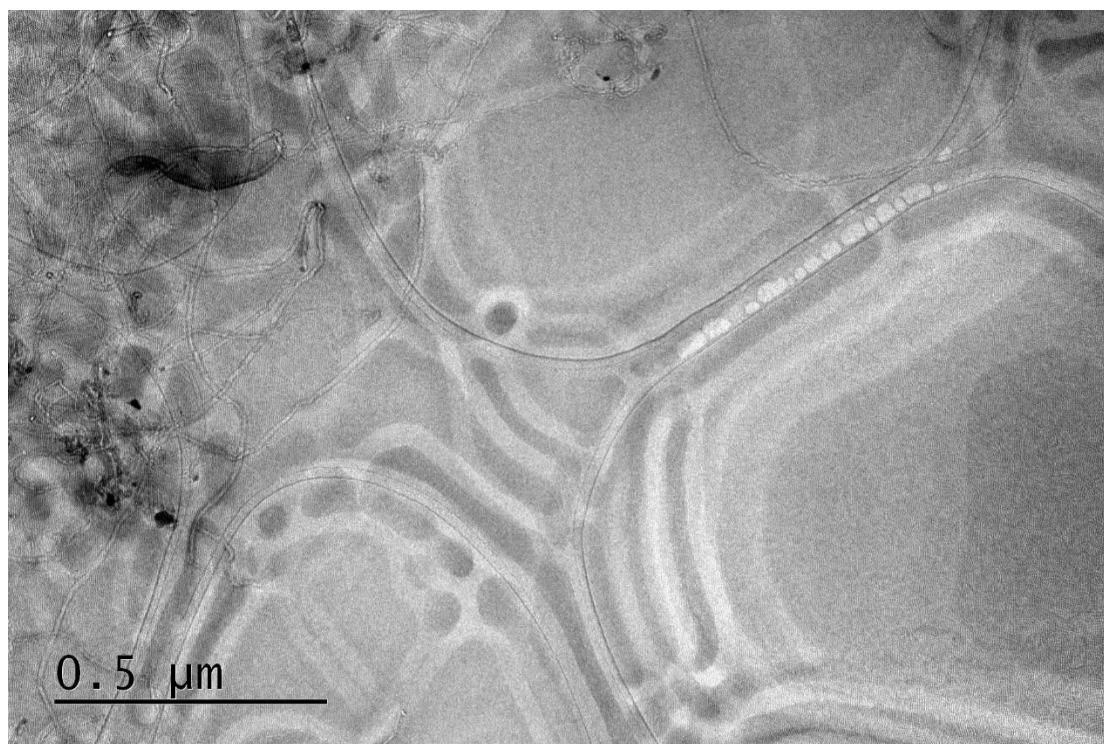
Εικόνα 41. Μικρογραφία TEM του δείγματος νανοσύνθετου αποτελούμενου από το συμπολυμερές $PS_6-b-PDMS_{12}$ με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος 5% κ.β.

Παρατηρώντας την Εικόνα 41 στο κέντρο παρατηρούνται με έντονο μαύρο χρώμα και πάλι υπολείμματα καταλύτη και ακαθαρσιών από την διαδικασία παρασκευής των νανοσωλήνων, ενώ πρατηρείται και πάλι η εμφάνιση εναλλασόμενων φύλλων από το τοίχωμα των νανοσωλήνων στο δεξί τμήμα της εικόνας.



Εικόνα 42. Μικρογραφία TEM του δείγματος νανοσύνθετου αποτελούμενου από το συμπολυμερές $PS_{42}-b-PDMS_{32}$ με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος 1% κ.β.

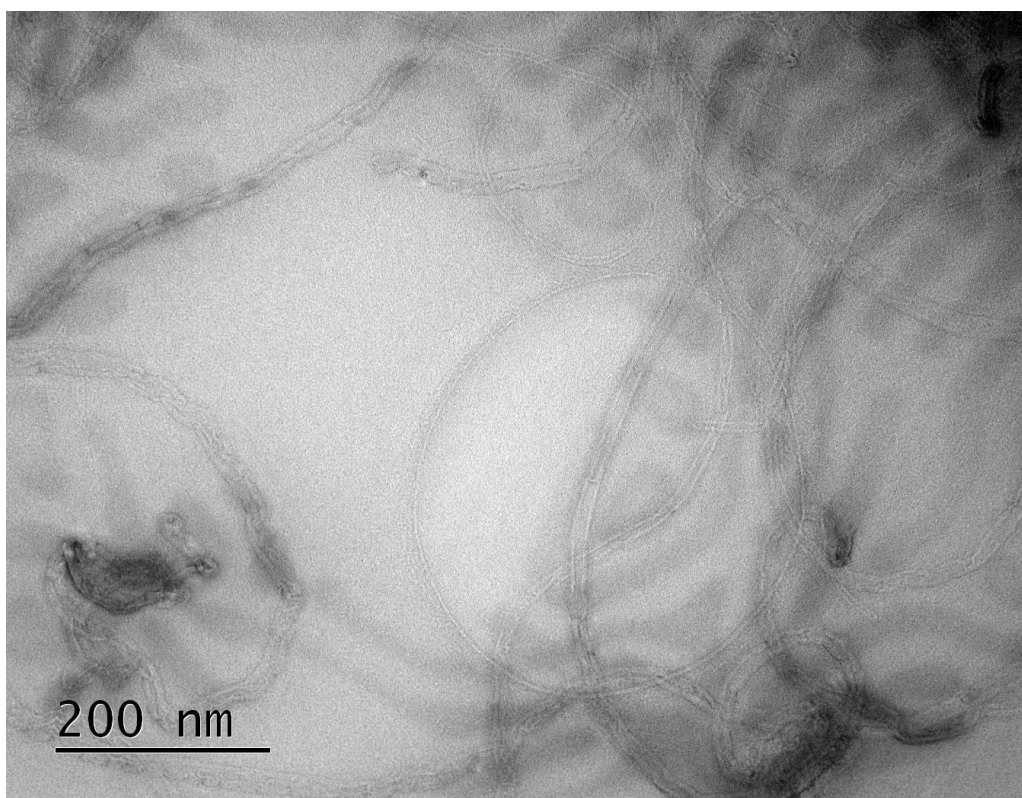
Παρατηρώντας την Εικόνα 42 επιβεβαιώνεται η ύπαρξη νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος (και πάλι λόγω του έντονου μαύρου χρώματος στα τοιχώματα που υποδεικνύει ύπαρξη περισσότερων του ενός φύλλων γραφενίου) στο δείγμα νανοςύνθετου με πολυμερική μήτρα το συμπολυμερές $PS_{42}-b-PDMS_{32}$, ενώ είναι εμφανές ότι οι νανοσωλήνες σχηματίζουν σε συγκεκριμένες περιοχές συσσωματώματα, με τη διάμετρό τους να υπολογίζεται περίπου στα 10 nm. Το αξιοσημείωτο στην παραπάνω εικόνα είναι ότι δεν παρατηρείται η ύπαρξη κάποια δομής στη πολυμερική μήτρα, γεγονός που ίσως να οφείλεται στη μέθοδο ανάπτυξης των τελικών νανοςύνθετων υλικών. Τέλος και σε αυτή την εικόνα φαίνεται να υπάρχουν υπολείμματα καταλύτη από τη διαδικασία παραγωγής των νανοσωλήνων. Η μη εμφάνιση δομής της πολυμερικής μήτρας σε αυτή την περίπτωση μπορεί να αποδοθεί το μεγαλύτερο συνολικά μέσο μοριακό βάρος του συμπολυμερούς αλλά και των συστάδων σε σχέση με τα μοριακά χαρακτηριστικά για το συμπολυμερές $PS_6-b-PDMS_{12}$.



Εικόνα 43. Μικρογραφία TEM του δείγματος νανοςύνθετου αποτελούμενου από το συμπολυμερές $PS_{42}-b-PDMS_{32}$ με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος 1% κ.β. που υποβλήθηκε σε ανόπτηση με ατμούς διαλύτη χλωροφορμίου

Το δείγμα της Εικόνας 43 πριν τη μελέτη του στη μικροσκοπία υποβλήθηκε σε ανόπτηση με ατμούς διαλύτη χλωροφορμίου, με σκοπό την προώθηση της τάσης για αυτοοργάνωση των συστάδων του συμπολυμερούς και να πιστοποιηθεί διαφορά σε

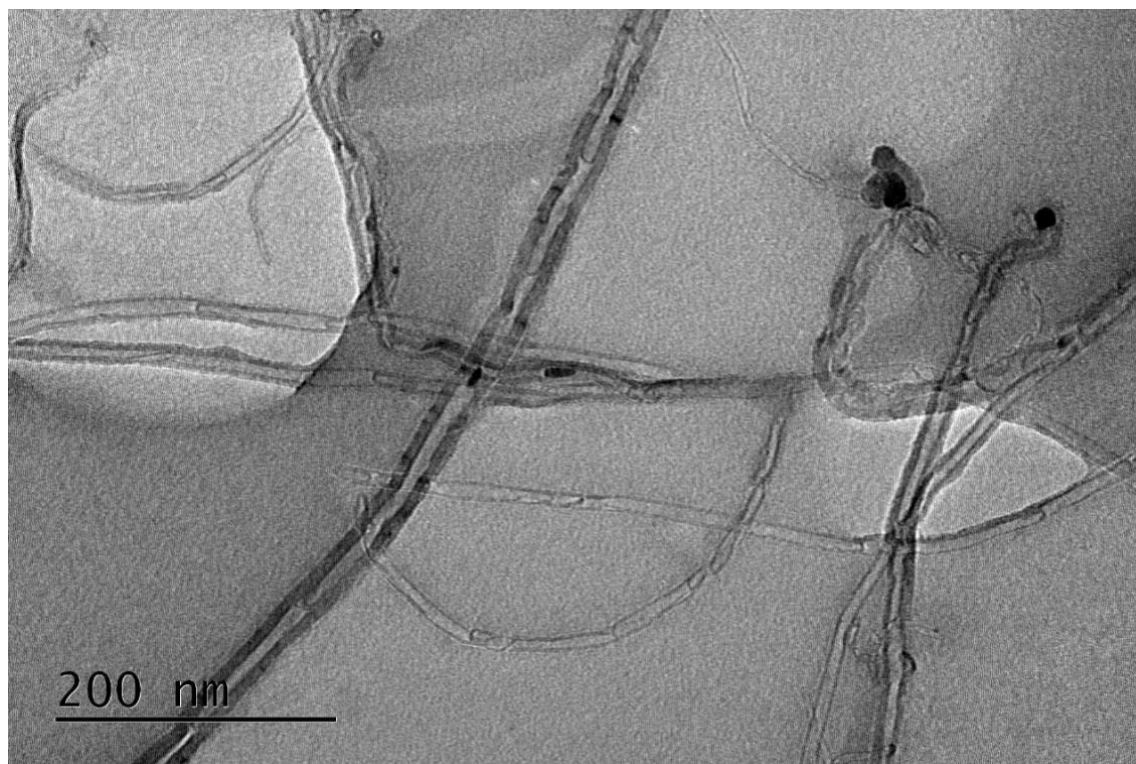
σχέση με το διαλύτη που χρησιμοποιείται για να προκύψει το επιθυμητό σύνθετο υλικό πολυμερικής μήτρας. Φαίνεται όντως πως οι συστάδες παρουσίασαν κάποια αυτό-οργάνωση, αφού φαίνονται διαφορές στην ένταση τους στην απεικόνιση μέσω TEM σε σχέση με τις εικόνες που προέκυψαν κατόπιν ανόπτησης από τολουόλιο. Συγκεκριμένα παρατηρείται αυτό-οργάνωση σε μακροκλίμακα, με τη συστάδα του PDMS να εμφανίζεται με πιο σκούρο γκρι χρώμα, ενώ τη συστάδα του PS με το ανοιχτό γκρι χρώμα. Παρατηρώντας την εικόνα πιο αναλυτικά φαίνεται πως οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα στη συστάδα του PS και φαίνεται πως διευθετούνται κυρίως εντός της. Παρατηρούνται επίσης στο κέντρο δεξιά της εικόνας πιθανότητα κάποιες οπές του δειγματοφορέα που είναι επικαλυμμένος με στρώμα άνθρακα (~10nm) που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση, με πιο έντονο λευκό χρώμα. Τέλος και σε αυτή την εικόνα φαίνεται πως υπάρχουν υπολείμματα καταλύτη με έντονο μαύρο χρώμα στα αριστερά.



Εικόνα 44. Μικρογραφία TEM του δείγματος νανοςύνθετου αποτελούμενου από το συμπολυμερές $PS_{42}-b-PDMS_{32}$ με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος 5% κ.β.

Στην παραπάνω εικόνα (Εικόνα 44) παρατηρείται πως οι συστάδες παρουσιάζουν ή τείνουν να παρουσιάζουν μορφολογία εναλλασσόμενων φύλλων. Οι νανοσωλήνες σε αυτή τη περίπτωση δε φαίνεται να παρουσιάζουν κάποια

εκλεκτικότητα σε μία συγκεκριμένη συστάδα του συμπολυμερούς και διευθετούνται είτε κάθετα και στις δύο συστάδες, είτε κατά μήκος τους, κυρίως όμως στη συστάδα του PS. Και σε αυτή την εικόνα φαίνονται με έντονο μαύρο χρώμα υπολείμματα καταλύτη και ακαθαρσιών από τη διαδικασία παραγωγής των νανοσωλήνων στο κάτω μέρος.



Εικόνα 45. Μικρογραφία TEM του δείγματος νανοςύνθετου αποτελούμενου από το συμπολυμερές $PS_{42}\text{-}b\text{-}PDMS_{32}$ με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος 5% κ.β.

Στην παραπάνω εικόνα επιβεβαιώνεται και πάλι η ύπαρξη των νανοσωλήνων, αλλά εδώ φαίνεται ακόμα πιο καθαρά η ύπαρξη πολλαπλών τοιχωμάτων σε αυτούς από το ακόμα πιο έντονο μαύρο χρώμα. Στη περίπτωση του παραπάνω δείγματος με μήτρα $PS_{42}\text{-}b\text{-}PDMS_{32}$ και ποσοστό νανοσωλήνων 5% παρατηρούνται λιγότερα συσσωματώματα μεταξύ των νανοσωλήνων, ενώ και πάλι δε φαίνεται να υπάρχει κάποια συγκεκριμένη δομή στη μήτρα του πολυμερούς, γεγονός που ίσως να οφείλεται και πάλι στη μέθοδο ανάπτυξης των τελικών νανοςύνθετων υλικών.

5.3 Συμπεράσματα - Μελλοντικοί Στόχοι

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο συμπολυμερή τύπου $PS_6-b-PDMS_{12}$ και $PS_{42}-b-PDMS_{32}$ που συντέθηκαν με τη βοήθεια του ανιοντικού πολυμερισμού και τη μέθοδο της διαδοχικής προσθήκης μονομερών. Τα δείγματα αυτά, αποτέλεσαν τη πολυμερική μήτρα για την ανάπτυξη πολυμερικών νανοσύνθετων αναμιγνύοντας τα με νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος σε διάφορες συγκεντρώσεις με σκοπό τη παρατήρηση των θερμικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών τους.

Ο μοριακός χαρακτηρισμός των δειγμάτων που συντέθηκαν πραγματοποιήθηκε μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (^1H-NMR). Από την SEC προσδιορίστηκαν οι τιμές των μέσων μοριακών βαρών κατ' αριθμό των συστάδων στα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή. Επιπλέον, προσδιορίστηκαν οι κατανομές μοριακών βαρών, οι οποίες ήταν στενές και για τα δύο δείγματα (1,05 και 1.04 αντίστοιχα). Η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια της συνθετικής πορείας προκειμένου να ελεγχθεί η πορεία των αντιδράσεων. Με τη χρήση της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (^1H-NMR) επιβεβαιώθηκε η επιτυχής σύνθεση των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών, παρατηρώντας τις χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων των δομικών μονάδων του PS και της PDMS. Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η συνθετική πορεία ολοκληρώθηκε επιτυχώς. Επιπλέον, οι χαμηλές κατανομές των δειγμάτων σε συνδυασμό με την ομοιογένεια τους ως προς την σύσταση όπως υποδυκνύεται από τις μεθόδους μοριακού χαρακτηρισμού, επιβεβαιώνουν τη σύνθεση πρότυπων πολυμερών.

Ο μοριακός χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων υλικών που αναπτύχθηκαν πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της μεθόδου φασματοσκοπίας Raman, όπου σκοπός ήταν η σύγκριση των κορυφών που παρουσιάζονται στα καθαρά συμπολυμερή και στα τελικά νανοσύνθετα, ώστε να ταυτοποιηθεί η ύπαρξη νανοσωλήνων στα τελευταία από τις κορυφές των ζωνών «G» και «D». Το παραπάνω κατέστη δυνατό σε όλα τα δείγματα που χαρακτηρίστηκαν με τη φασματοσκοπία Raman, αλλά στο δείγμα με ποσοστό 5% κ.β. σε νανοσωλήνες παρατηρήθηκε κάπως χαμηλότερη ένταση στις παραπάνω κορυφές.

Ο θερμικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων των καθαρών συμπολυμερών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Μέσω αυτής της μεθόδου προσδιορίστηκαν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης T_g των συστάδων του PS και του PDMS, οι οποίες εμφάνισαν μικρή απόκλιση από τις τιμές που παρουσιάζουν τα ομοπολυμερή τους. Η ύπαρξη δύο διαφορετικών τιμών T_g , επιβεβαίωσε τη μη αναμιξιμότητα των δύο συστάδων και την ενδεχόμενη ύπαρξη μικροφασικού διαχωρισμού τους κατά τη μελέτη τους σε κατάσταση τήγματος. Παράλληλα, από την DSC προσδιορίστηκε και η θερμοκρασία τήξης T_m της συστάδας του PDMS στο συμπολυμερές $PS_{42}-b-PDMS_{32}$ και η T_m και T_c στο $PS_6-b-PDMS_{12}$.

Ο θερμικός χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της μεθόδου της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης. Από τη μέθοδο αυτή εξάχθηκαν συμπεράσματα για τη θερμική σταθερότητα των νανοσύνθετων υλικών σε σύγκριση με αυτή των αρχικών συμπολυμερών, ενώ κατέστη δυνατή και η επιβεβαίωση με μια σχετική ακρίβεια του ποσοστού νανοσωλήνων που υπήρχαν στα δείγματα. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι σε όλα τα δείγματα η έναρξη της θερμικής αποσύνθεσης στα νανοσύνθετα υλικά ήταν από 10 °C έως και 20 °C πιο μετά, άρα φαίνεται πως η ύπαρξη νανοσωλήνων βελτίωσε όντως τη θερμική σταθερότητα των πολυμερικών υλικών. Παράλληλα έγινε σύγκριση και στη θερμοκρασία ολοκλήρωσης της αποσύνθεσης των τελικών νανοσύνθετων και φαίνεται πως στις περισσότερες περιπτώσεις η αποσύνθεση των νανοσύνθετων ολοκληρώθηκε πιο γρήγορα απ'ότι στα αρχικά δείγματα, γεγονός που ίσως οφείλεται και σε σφάλμα του οργάνου που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση.

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των τελικών νανοσύνθετων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της μεθόδου της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης. Από τη μέθοδο αυτή εξάχθηκαν συμπεράσματα για τη δομή τόσο των αρχικών συμπολυμερών, όσο για τα τελικά νανοσύνθετα. Συγκεκριμένα, ταυτοποιήθηκε η ύπαρξη οργάνωσης (λαμέλες ή εξαγωνικό πλέγμα) στα αρχικά συμπολυμερή, ενώ επίσης παρατηρήθηκε και η ύπαρξη οργάνωσης στα νανοσύνθετα δείγματα που βασίστηκαν στο συμπολυμερές $PS_6-b-PDMS_{12}$ ως μήτρα. Αντίθετα στο νανοσύνθετο που βασίστηκε στο συμπολυμερές $PS_{42}-b-PDMS_{32}$ ως μήτρα δεν παρατηρήθηκε η ύπαρξη κάποιας συγκεκριμένης δομής στην πολυμερική μήτρα, γεγονός που ίσως οφείλεται και στη διαδικασία ανάπτυξης των νανοσύνθετων δειγμάτων.

Στους μελλοντικούς στόχους συμπεριλαμβάνονται τα εξής:

- Μελέτη των νανοσύνθετων δειγμάτων με μικροσκοπία ατομική δύναμης
- Περαιτέρω μοριακός χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων δειγμάτων με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας
- Σύνθεση νανοσύνθετων δειγμάτων με μεθόδους in-situ πολυμερισμού και σύγκριση των ιδιοτήτων με τα δείγματα που αναπτύχθηκαν με απλή ανάμειξη

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Bussy, C., Ali-Boucetta, H., & Kostarelos, K. (2013). Safety considerations for graphene: lessons learnt from carbon nanotubes. *Accounts of chemical research*, 46(3), 692-701.
2. Choudhary, V., & Gupta, A. (2011). Polymer/carbon nanotube nanocomposites. *Carbon nanotubes-polymer nanocomposites*, 2011, 65-90.
3. Rathinavel, S., Priyadharshini, K., & Panda, D. (2021). A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. *Materials Science and Engineering: B*, 268, 115095.
4. Jagadeesan, A. K., Thangavelu, K., & Dhananjeyan, V. (2020). Carbon nanotubes: Synthesis, properties and applications (p. 27). IntechOpen.
5. Mahajan, A., Kingon, A., Kukovecz, A., Konya, Z., & Vilarinho, P. M. (2013). Studies on the thermal decomposition of multiwall carbon nanotubes under different atmospheres. *Materials Letters*, 90, 165-168.
6. Hirlekar, R., Yamagar, M., Garse, H., Vij, M., & Kadam, V. (2009). Carbon nanotubes and its applications: a review. *Asian journal of pharmaceutical and clinical research*, 2(4), 17-27.
7. Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., & De Heer, W. A. (2002). Carbon nanotubes--the route toward applications. *science*, 297(5582), 787-792.
8. De Volder, M. F., Tawfick, S. H., Baughman, R. H., & Hart, A. J. (2013). Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *science*, 339(6119), 535-539.
9. Paradise, M., & Goswami, T. (2007). Carbon nanotubes—production and industrial applications. *Materials & design*, 28(5), 1477-1489.
10. Wang, W. K., & Cao, L. M. (2001). Transformation of carbon nanotubes to diamond at high pressure and high temperature. *Russian Physics Journal*, 44(2), 178-182.
11. Αυγερόπουλος Α. (2017). Σημειώσεις μαθήματος: «Συνθετική χημεία και μέθοδοι τροποποίησης πολυμερών», Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων..
12. Χατζηχρηστίδης Ν., Ιατρού Ε., Πιτσικάλης Μ. (2009). Σημειώσεις μαθήματος «Επιστήμη Πολυμερών», Αθήνα.
13. Πολυμερόπουλος Γ. (2015). Διδακτορική διατριβή: «Μακρομοριακή αρχιτεκτονική: αμφίφιλα συμπολυμερή και τριπολυμερή. Σύθεση – χαρακτηρισμός – ιδιότητες», Ιωάννινα.
14. Μάνεση Γ. Μ. (2022). Διδακτορική διατριβή: «Μακρομοριακή αρχιτεκτονική: σύνθεση, χαρακτηρισμός και ιδιότητες γραμμικών και μη γραμμικών συμπολυμερών πολυστυρενίου και πολυ (διμεθυλοσιλοξάνης) για εφαρμογές στη νανοτεχνολογία». Ιωάννινα.

15. Καραγιαννίδης Γ. Π., Σιδερίδου. Ε. (2010). «Χημεία Πολυμερών» Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
16. Χριστοφορίδης, Κ. Α. (2009). «Χημεία και Τεχνολογία Πολυμερών» Εκδόσεις Αλέξανδρος Σ. Ι.Κ.Ε., Καβάλα.
17. Moretto H. H., Schulze M., Wagner G. (2000). Silicones. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.
18. Borah D., Cummins C., Rasappa S., Watson S. M. D., Pike A. R., Horrocks B. R., Morris M. A., Lontos G., Ntetsikas K. Houlton A., Fulton D., Avgeropoulos A. (2016). Nanoscale silicon substrate patterns from self-assembly of cylinder forming poly (styrene)-block-poly(dimethylsiloxane) block copolymer on silane functionalized surfaces. *Nanotechnology*, 28(4), 044001.
19. Georgopoulos, P., Lo, T.-Y., Ho, R.-M., & Avgeropoulos, A. (2017). Synthesis, molecular characterization and self-assembly of (PS-b-PDMS)_n type linear (n=1, 2) and star (n=3, 4) block copolymers. *Polymer Chemistry*, 8(5), 843–850.
20. J. Jenczyk, M. Wozniak-Budych, M. Jarek, S. Jurga (2018). Structural and dynamical study of PDMS and PS based block copolymers. *European Polymer Journal*, 98, 384-393
21. Jia Z., Wang Z., Xu C.-I., Liang J. Wei B., Wu D.-H., Zhu S. (1999) Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 271, Issues 1–2, 395-400.
22. Putz K. W., Mitchell C. A., Krishnamoorti R., Green P. F. (2004). Elastic modulus of single-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 42. 2286 – 2293
23. Wu C.-S. (2009). Synthesis and Characterization of Poly(trimethylene terephthalate) Nanocomposites Incorporating Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Applied Polymer Science*. 114. 1633 - 1642.
24. Zhu, Jiaqi & Peng, HQ & Rodriguez-Macias, Fernando & Margrave, J.L. & Khabashesku, V. & Imam, Ashraf & Lozano, Karen & Barrera, E.. (2004). Reinforcing Epoxy Polymer Composites Through Covalent Integration of Functionalized Nanotubes. *Advanced Functional Materials*. 14. 643 - 648.
25. Moniruzzaman, Mohammad & Du, Fangming & Romero, Naiffer & Winey, Karen. (2006). Increased Flexural Modulus and Strength in SWNT / Epoxy Composites by a New Fabrication Method. *Departmental Papers (MSE)*. 47.
26. Kasapis E., Tsitoni K., Manesi G.-M., Moutsios I., Moschovas D., Vashurkin D. V., Kotlyarskiy D. S., Ivanov D. A., Avgeropoulos A. (2021). Self-assembly behavior of ultra-high molecular weight in-situ anionically synthesized polymer matrix composite materials “grafted from” single- or multi-wall CNTs. *Polymer*. 235. 124243.
27. Αυγερόπουλος Α. (2018). Σημειώσεις μαθήματος «Εργαστήριο Υλικών V: Πολυμερικά Υλικά», Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων..

28. Αυγερόπουλος Α. (2019). Α: Σημειώσεις μαθήματος: «Πολυμερικά Υλικά», Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
29. Αυγερόπουλος Α. Σημειώσεις μαθήματος: «Πολυμερικά Υλικά: Ειδικά Θέματα», Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων..
30. Γεωργοπάνος Γ. Π. (2011). Διδακτορική διατριβή: «Σύνθεση, Χαρακτηρισμός, Ιδιότητες & Εφαρμογές Πολύπλοκης Αρχιτεκτονικής Πολυμερικών Υλικών Όπου η Μία Συστάδα Είναι η Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη)», Ιωάννινα.
31. Morrison, R., Boyd, R.; Study guide to Organic Chemistry, Chapter 17, 4th Edition, Allyn and Bacon, New York, 1983.
32. Gurvinder S. B., Rakesh M. S. (2015). Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. Egyptian Journal of Forensic Sciences, 6, 209-215.
33. Guide to Raman Spectroscopy, Bruker (as accessed on 28/10/2024). || <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/raman-spectrometers/what-is-raman-spectroscopy.html>
34. Saadatkhan, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., & Chaouki, J. (2020). Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 98(1), 34-43.
35. Corcione, C. E., Frigione, M. (2012). Characterization of nanocomposites by thermal analysis. Materials, 5(12), 2960-2980.
36. TGA Plots Mass Loss Interpretation and ODT, www.lpdlabservices.co.uk, accessed 22 May 2024.
37. Schick C. (2009). Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. Anal Bioanal Chem, 395, 1589.
38. P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan (1965). Electron Microscopy of Thin Crystals. Butterworths, London.
39. M. H. Loretto and R. E. Smallman (1975). Defect Analysis in Electron Microscopy. Chapman and Hall, London.
40. B. Howe and J.M. Howe (2001). Transmission Electron Microscopy and Diffractionmetry of Materials. Springer, Berlin.
41. H. Saka (2003). Transmission Electron Microscopy – Chapter 14, Carbon Alloys, Elsevier, 223-238.
42. Κυριακίδης Γ., Μπίνας Β. Σημειώσεις μαθήματος: «Ηλεκτρονική Μικροσκοπία», Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
43. Βασιλειάδης Ι. Γ. (2017). Διπλωματική εργασία: «Στοιχειομετρική μελέτη υπέρλεπτων κβαντικών φρεάτων InN/GaN με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης-διέλευσης υψηλής διακριτικής ικανότητας (HRSTEM)», Θεσσαλονίκη.

44. Uhrig, D. and Mays, J.W., Experimental techniques in high-vacuum anionic polymerization. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 43: 6179-6222, 2005.
45. Hadjichristidis, N., Iatrou, H., Pispas, S. and Pitsikalis, M.; Anionic polymerization: High vacuum techniques. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 38: 3211-3234, 2000.
46. Τσίρκας Σ. (2021). Διπλωματική εργασία: «Γραμμικά και Μη Γραμμικά Διυσταδικά Συμπολυμερή με Σιλοξανικές Συστάδες για Εφαρμογές στη Νανοτεχνολογία», Ιωάννινα.