

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**«Χαρακτηρισμός του Πολυμερούς Συνθετικού Υλικού  
(PolyHIPE) ως Πληρωτικό Υλικό σε Βιόφιλτρα  
Αέρος»**

**ΜΑΡΙΑ Π. ΝΙΚΟΛΟΠΟΥΛΟΥ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**  
**Δρ. Ν. ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ (επιβλέπων)**  
**Δρ. Ι. ΓΕΝΤΕΚΑΚΗΣ**  
**Δρ. Δ. ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ**

**Χανιά**  
**Σεπτέμβριος 2003**

## Περίληψη της Εργασίας

Στην αναζήτηση νέων πληρωτικών υλικών που θα χρησιμοποιηθούν ως βάση για την ανάπτυξη μικροοργανισμών είναι πιθανόν να παίζουν σημαντικό ρόλο τα νέα πολυμερή γνωστά και ως PolyHIPEs (High Internal Phase Emulsions), δηλαδή γαλακτώματα μεγάλης εσωτερικής επιφάνειας. Ως γνωστό οι μικροοργανισμοί για να αναπτυχθούν σε μια βάση απαιτούν ένα κατάλληλα διαμορφωμένο περιβάλλον, που προϋποθέτει ιδανικές συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας, θρεπτικών και κατάλληλης δομής/επιφάνειας για την ανάπτυξή τους. Η εργασία είναι επικεντρωμένη στην αναζήτηση νέων υλικών κατάλληλης δομής όπου θα μπορούν να αναπτυχθούν μικροοργανισμοί με επιτυχία. Βασική λοιπόν ανάγκη είναι το υλικό στο οποίο θα αναπτυχθούν οι μικροοργανισμοί μας να είναι αρκετά πορώδες χωρίς όμως να δημιουργεί περιορισμούς στο ποσό υγρασίας ή θρεπτικών που εφαρμόζεται για την βέλτιστη ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Επίσης εξίσου σημαντικό είναι το πληρωτικό υλικό να μην περιορίζει την ροή των αέριων ρύπων. Αυτά τα προβλήματα είναι καθαρά θέματα κατασκευαστικής δομής του υλικού μας. Έτσι στην προσπάθεια μας να βρούμε το καταλληλότερο υλικό για αυτόν τον σκοπό, εφόσον δεν υπήρχαν αρκετά στοιχεία από την βιβλιογραφία όντας ένα σχετικά νέο υλικό, κάναμε κάποιες πειραματικές δοκιμές στην προσπάθεια χαρακτηρισμού του.

Στην εργασία αυτή προσεγγίστηκε η γενικότερη έννοια των πολυμερών (Κεφάλαιο 1), αναζητήθηκαν τα είδη υπάρχοντα πορώδη πολυμερή μαζί με τα χαρακτηριστικά τους, εμβαθύνουμε στην έννοια (παραγωγή-χαρακτηριστικά-ιδιότητες) αυτών των πολυμερών PolyHIPE (Κεφάλαιο 2) και ότι δεν προέκυψε από αυτήν την αναζήτηση προσεγγίστηκε πειραματικά (Κεφάλαιο 3).

Η πειραματική προσέγγιση αφορά τον προσδιορισμό χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων της δομής αυτών των πολυμερών. Η προσέγγιση αυτή έγινε με τις εξής τεχνικές:

- Ποροσιμετρία υδραργύρου (προσδιορισμός μεγέθους πόρων)
- Φασματοσκοπία υπερύθρου (προσδιορισμός βαθμού διασταυρώσεων)
- Διόγκωση σε διάφορους διαλύτες (προσδιορισμός ποσοστού διόγκωσης και υδροφιλικότητας)
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (προσδιορισμός εσωτερικής δομής)
- Σαλαμοποίηση (προσδιορισμός μορφής και υφής)

Τα συμπεράσματα από αυτές τις δοκιμές συνοψίζονται στο Κεφάλαιο 4.

## Πρόλογος

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε με σκοπό την εξεύρεση ενός νέου πληρωτικού υλικού προς χρήση σε βιόφιλτρα αέρος και με την ευχή να συνεχιστεί η προσπάθεια αυτή με την εφαρμογή αυτού του νέου υλικού.

Ευχαριστίες εκφράζονται στα μέλη της τριμελούς επιτροπής, και ιδιαίτερα ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή κ<sup>ο</sup> Καλογεράκη Νικόλαο για την πολύτιμη καθοδήγησή του, καθώς και την βοήθ<sup>η</sup> των εργαστηρίων περιβαλλοντικής βιοτεχνολογίας και βιοχημικών διεργασιών για την πειραματική της καθοδήγηση κ. Παντίδου Αριάδνη. Στην προσπάθεια αυτή συνέβαλαν αρκετοί άλλοι τους οποίους θέλω να ευχαριστήσω θερμά:

την κ. Α. Τσετσέκου για την παροχή του ποροσίμετρου υδραργύρου (Εργαστήριο κεραμικών και τεχνολογίας υάλου)

τον κ. Ν. Πασαδάκη για την παροχή του φασματοφωτόμετρου υπερύθρου (Εργαστήριο ανάλυσης ρευστών και πυρήνων υπόγειων ταμιευτήρων)

τον κ. Ν. Καλλίθρακα-Κόντο για την άδεια του να χρησιμοποιώ τα εργαστήρια του κατά την παρασκευή των δειγμάτων για το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου (Εργαστήριο αναλυτικής και περιβαλλοντικής χημείας)

και τον κ. Θ. Μαρκόπουλο για την παροχή του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Εργαστήριο πετρολογίας και οικονομικής γεωλογίας).

Χωρίς την πολύτιμη βοήθεια αυτών δεν θα ερχόταν εις πέρας αυτή η εργασία.

## Περιεχόμενα

<b>1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ.....</b>	<b>1</b>
1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ .....	2
1.3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ .....	7
1.3.1. Τεχνικές Πολυμερισμού .....	7
1.3.2. Μορφοποίηση Πολυμερών.....	8
<b>2. ΥΨΗΛΑ ΠΟΡΩΔΗ ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....</b>	<b>10</b>
2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	10
2.1.1. Το Πέρασμα από τα Μικροπορώδη και Μακροπορώδη Πολυμερή στα Hi-pore Πολυμερή II	
2.1.2. Συνθετικές Στρατηγικές για Δικτυωτά Πορώδη Πολυμερή .....	13
2.1.2.1. Αέρια, υγρά και υπερκρίσιμο CO <sub>2</sub> για την παραγωγή πόρων .....	15
2.1.2.2. Πορώδη πολυμερή από θερμικό διαχωρισμό φάσεων (TIPS).....	16
2.1.2.3. Πορώδη πολυμερή από κατακρημνιση απορρόφησης και χημικό διαχωρισμό φάσεων (CIPS) .....	16
2.1.2.4. Συγκεκριμένα για τα Monolithic polymer gels (παρασκευή –ιδιότητες –εφαρμογές) .....	17
2.2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ POLYHIPEs (ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ- ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ-ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ).....	20
2.3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ POLYHIPEs.....	23
2.4. ΤΕΧΝΙΚΗ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ .....	24
2.4.1. Πολυμερισμός Γαλακτώματος .....	24
2.4.1.1. Απαιτήσεις Συνθέσεως του Μείγματος Αντιδράσεως .....	25
2.4.1.2. Σύστημα Γαλακτωματοποιήσεως.....	25
2.4.1.3. Σύστημα Διεγέρσεως.....	27
2.4.2. Μηχανισμός του Πολυμερισμού Γαλακτώματος .....	28
2.4.2.1. Θεωρία Harkins.....	29
2.4.2.2. Θεωρία Gardon .....	38
2.5. ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ .....	40
2.5.1. Αλυσωτοί Πολυμερισμοί .....	40
2.5.2. Πολυμερισμός με Μηχανισμό Ελευθέρων Ριζών.....	42
2.5.2.1. Μηχανισμός Αντιδράσεως.....	42
2.5.2.2. Κινητική της Αντιδράσεως .....	50
2.5.2.3. Στάδια που Ελέγχονται από την Διάχυση.....	58
2.6. ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ.....	62
2.6.1. Δραστικότητα Μονομερών.....	62
2.6.2. Κινητική της Αντίδρασης.....	64
2.6.3. Επίδραση της Προτελευταίας Δομικής Μονάδας.....	65
2.6.4. Ενώσεις Διβινυλίου.....	66
2.6.5. Συμπολυμερισμός Ενώσεων Διβινυλίου.....	67



2.7.	ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΔΟΜΗ ΤΩΝ POLYHIPEs.....	68
2.7.1.	Επίδραση του χρόνου ανάδευσης και του όγκου της υδατικής φάση στη δομή του polyHIPE .....	68
2.7.2.	Βελτίωση υδροφιλικότητας των polyHIPEs .....	69
2.7.3.	Σχέση αντίστασης ροής με δομική ανάλυση του PolyHIPE.....	69
2.7.4.	Υδατοδιαλυτός αντί διαλυτός στην οργανική φάση εκκινητής.....	71
2.7.5.	Σχέση αναλογιών μονομερών-νερού-γαλακτωματοποιητή στη δομή των τελικών polyHIPEs. ....	72
2.8.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ POLYHIPEs .....	79
<b>3.</b>	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>82</b>
3.1.	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ-ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ .....	82
3.1.1.	Υλικά.....	82
3.1.2.	Προετοιμασία δειγμάτων .....	82
3.1.3.	Δοκιμές .....	83
3.1.4.	Καθαρισμός – Έκπλυση των Πολυμερών με Υπερήχους.....	86
3.1.4.1.	Θεωρητικό Υπόβαθρο .....	87
3.1.4.2.	Εκχύλιση-Εξαγωγή με την Βοήθεια Υπερήχων.....	88
3.1.4.3.	Λειτουργία Συσκευής Καθαρίσματος με Υπερήχους.....	89
3.1.4.4.	Μέθοδοι Καθαρισμού.....	91
3.1.4.4.1.	Άμεση μέθοδος καθαρισμού	91
3.1.4.4.2.	Έμμεση μέθοδος καθαρισμού	92
3.1.4.5.	Η σημασία του καθαρισμού των πολυμερών.....	93
3.2.	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ .....	94
3.2.1.	Ποροσιμετρία Υδραργύρου.....	94
3.2.1.1.	Σκοπός του Πειράματος.....	94
3.2.1.2.	Θεωρητικό Υπόβαθρο .....	94
3.2.1.3.	Διαδικασία του Πειράματος.....	95
3.2.1.4.	Επεξεργασία.....	97
3.2.2.	Χαρακτηρισμός των Πολυμερών με χρήση του Υπέρυθρου Φάσματος.....	128
3.2.2.1.	Σκοπός του Πειράματος.....	128
3.2.2.2.	Θεωρητικό υπόβαθρο .....	128
3.2.2.2.1.	Θεωρία του Υπέρυθρου.....	129
3.2.2.2.2.	Οργανολογία .....	131
3.2.2.2.3.	Προετοιμασία Δείγματος.....	133
3.2.2.2.4.	Ερμηνεία των Υπέρυθρων Φασμάτων .....	135
3.2.2.3.	Φασματική Ανάλυση των Πολυμερών.....	136
3.2.2.3.1.	Θεωρητικό υπόβαθρο .....	136
3.2.2.3.2.	Προετοιμασία Δειγμάτων .....	143
3.2.2.4.	Επεξεργασία.....	144
3.2.2.4.1.	Προσδιορισμός του CL.....	144
3.2.2.4.2.	Ονομαστικό CL.....	179

3.2.3.	<i>Διόγκωση των Πολυμερών</i> .....	181
3.2.3.1.	Σκοπός του Πειράματος .....	181
3.2.3.2.	Θεωρητικό υπόβαθρο .....	181
3.2.3.3.	Πειραματική Διαδικασία .....	183
3.2.3.3.1.	Προετοιμασία δειγμάτων .....	183
3.2.3.3.2.	Μετρήσεις .....	183
3.2.3.4.	Επεξεργασία .....	188
3.2.4.	<i>Χαρακτηρισμός με Βάση την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)</i> 195	
3.2.4.1.	Σκοπός του Πειράματος .....	196
3.2.4.2.	Θεωρητικό υπόβαθρο .....	196
3.2.4.3.	Προετοιμασία δειγμάτων .....	197
3.2.4.4.	Επεξεργασία (Φωτογραφίες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο) ..	198
3.2.5.	<i>Σαλαμοποίηση</i> .....	217
3.2.5.1.	Σκοπός του Πειράματος .....	217
3.2.5.2.	Επεξεργασία .....	217
<b>4.</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ –ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b> .....	<b>222</b>
<b>5.</b>	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	<b>227</b>
<b>6.</b>	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α</b> .....	<b>230</b>
<b>7.</b>	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β</b> .....	<b>233</b>
<b>8.</b>	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ</b> .....	<b>236</b>
<b>9.</b>	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ</b> .....	<b>237</b>

## Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 2.1. 1: Τεχνικές Συνθέσεως Πορώδων Πολυμερών [3] .....	15
Πίνακας 2.7. 1: Τιμές του $\Phi$ για διάφορους όγκους νερού .....	70
Πίνακας 2.7. 2: Εκτίμηση του $r$ Σύμφωνα με τον Νόμο του Hagen - Poiseuille .....	71
Πίνακας 3.2.2.1: Διάκριση Υπέρυθρης Ακτινοβολίας [21] .....	128

## Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 2.4. 1: Σχηματική Παράσταση της Μεταβολής της Ελεύθερης Ενέργειας Επιφάνειας, Συναρτήσει της Συγκεντρώσεως του Μέσου Γαλακτωματοποίησης, για την Περίπτωση Αραιών Διαλυμάτων .....	27
Διάγραμμα 2.4. 2: Σχηματική Παράσταση της Μεταβολής του Ρυθμού Πολυμερισμού Συναρτήσει του Χρόνου, στην Περίπτωση ενός Τυπικού Πολυμερισμού Γαλακτώματος κατα Smith-Ewart .....	35
Διάγραμμα 2.4. 3: Σχηματική Απόδοση της Μεταβολής του Ρυθμού Πολυμερισμού και της Εκτάσεως της Αντιδράσεως σε ένα Μοναδικό Κέντρο Πολυμερισμού, σύμφωνα με την "περίπτωση 2" της Θεωρίας των Smith-Ewart .....	38

## Περιεχόμενα Γραφημάτων

Γράφημα 2.7.1: Επίδραση της Ροής στη Πίεση στο (vinyl)polystyrene PolyHIPE.....	70
---	----

## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2.3. 1: Διάταξη της Παραγωγικής Διαδικασίας PolyHIPE .....	23
--	----

## Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1. 1: Δομή Γραμμικού Πολυμερούς.....	2
Εικόνα 1. 2: Δομή Διακλαδισμένου Πολυμερούς [2] .....	3
Εικόνα 1. 3: Δομή Δικτυωτού Πολυμερούς [2].....	3
Εικόνα 1. 4: Τρισδιάστατη Δομή Δικτυωτού Πολυμερούς [2] .....	4
Εικόνα 2.1 1: Μικροπορώδες Πολυμερές.....	13
Εικόνα 2.1 2: Μακροπορώδες Πολυμερές .....	13
Εικόνα 2.1 3: High internal phase emulsion.....	13
Εικόνα 2.2. 1: Γενική Διαδικασία για την Προετοιμασία ενός PolyHIPE.....	21
Εικόνα 2.2. 2: Μικρογραφία από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο του Πολυμερούς (vinyl)polystyrene PolyHIPE .....	21
Εικόνα 2.4. 1: Σχηματική Αναπαράσταση του Σχηματισμού Μικκυλίων κατά τον Πολυμερισμό Γαλακτώματος [11] .....	30
Εικόνα 2.4. 2: Σχηματική Απόδοση του Προτύπου της Θεωρίας Harkins, για την Περίπτωση του "Ιδανικού" Πολυμερισμού Γαλακτώματος. (A) = Περιεχόμενα είδη αμέσως πριν την διέγερση (B) = Περιεχόμενα είδη μετά την διέγερση της αντιδράσεως πολυμερισμού.....	31
Εικόνα 2.4. 3: Διάγραμμα Πολυμερισμού Γαλακτώματος (Φάση I & II) [12].....	33
Εικόνα 2.4. 4: Διάφορες Φάσεις σε Διάφορα Στάδια του Πολυμερισμού Γαλακτώματος [11] .....	34
Εικόνα 2.4. 5: Αναπαράσταση της Φυσικής Διαδικασίας του Πολυμερισμού Γαλακτώματος στη Φάση II [11] .....	35
Εικόνα 2.6. 1: Αντίδραση Συμπολυμερισμού Στυρενίου - Διβινυλοβενζολίου .....	67
Εικόνα 2.7. 1: SEMs απο Τέσσερις Διαφορετικούς PolyHIPE Αφρούς.....	68
Εικόνα 2.7. 2: Μικροδομές των Αφρών που Προέρχονται από Γαλάκτωμα που Περιέχει K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> και Εκκινητή AIBN. Οι Αριθμοί Δείχνουν τα Γραμμάρια Άλατος ανά 100 mL Νερού .....	72
Εικόνα 2.7. 3: Ζώνη Σύνθεσης Γαλακτώματος για τον Σχηματισμό Αφρών Μικρής Πυκνότητας.....	73
Εικόνα 2.7. 4: Ρυθμός Απώλειας Ύδατος απο τα Πολυμερισμένα Γαλακτώματα- 2D Γράφημα .....	76

Εικόνα 2.7. 5: Ρυθμός Απώλειας Ύδατος από τα Πολυμερισμένα Γαλακτώματα- 3D Γράφημα .....	76
Εικόνα 2.7. 6: Μικρογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου που Δείχνουν τις Μικροδομές των Αφρωδών Γαλακτωμάτων .....	77
Εικόνα 2.7. 7: Σχηματική Αλληλεπίδραση της Αύξησης των Σταγονιδίων Νερού καθώς το Ποσοστό του Γαλακτωματοποιητή στην Ελαιώδη Φάση Αυξάνει .....	78
Εικόνα 2.7. 8: Διάγραμμα Φάσεων-Σύνθεσης που Δείχνει Περιοχές με Παρόμοια Μικροδομή Αφρών .....	79
Εικόνα 3.1. 1: Ανάπτυξη και Κατάρρευση Φυσαλίδας .....	90
Εικόνα 3.1. 2: Διαδικασία Καθαρίσματος στη Συσκευή Υπερήχων .....	90
Εικόνα 3.1. 3: Άμεση Μέθοδος Καθαρισμού .....	91
Εικόνα 3.1. 4: Έμμεση Μέθοδος Καθαρισμού .....	92
Εικόνα 3.1. 5: Διάβρωση του αλουμινόχαρτου σε διάστημα 15 ημερών από την τοποθέτηση του δείγματος στο δοχείο.....	93
Εικόνα 3.2.2.1: Η θέση της υπέρυθρης περιοχής στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα [21]. ....	128
Εικόνα 3.2.2.2: Συζευγμένη Δόνηση Τάσης.....	130
Εικόνα 3.2.2.3: Δόνηση Κάμψης [20] .....	130
Εικόνα 3.2.2.4: Δονήσεις Σείσης, Αιώρησης, Συστροφής και Ψαλιδιού [22].....	130
Εικόνα 3.2.2.5: Τυπική Διάταξη Φασματοφωτόμετρου FTIR [24].....	132
Εικόνα 3.2.2.6: Χαρακτηριστικές περιοχές απορρόφησης για διάφορους τύπους δεσμών [25].....	135
Εικόνα 3.2.3.1: Σχηματική αναπαράσταση μιας μακροπορώδους χάντρας πριν και μετά τη διόγκωση.....	181
Εικόνα 3.2.4.1: Σχηματική Διάταξη του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης [30]197	
Εικόνα 3.2.4.2: Αλληλεπίδραση του Δείγματος με την Δέσμη Ηλεκτρονίων [30] ...	197
Εικόνα 3.2.5.1: Πολυμερές 6 .....	217
Εικόνα 3.2.5.2: Πολυμερές 7 .....	217
Εικόνα 3.2.5.3: Πολυμερές 8 .....	218
Εικόνα 3.2.5.4: Πολυμερές 9 .....	218
Εικόνα 3.2.5.5: Πολυμερές 4-1 .....	218
Εικόνα 3.2.5.6: Πολυμερές 4-2.....	219
Εικόνα 3.2.5.7: Πολυμερές 4-3.....	219
Εικόνα 3.2.5.8: Πολυμερές 4-4.....	219
Εικόνα 3.2.5.9: Πολυμερές 4-5.....	219
Εικόνα 3.2.5.10: Πολυμερές 2-1.....	220
Εικόνα 3.2.5.11: Πολυμερές 2-2.....	220
Εικόνα 3.2.5.12: Πολυμερές 2-3.....	220
Εικόνα 3.2.5.13: Πολυμερές 2-4.....	220
Εικόνα 3.2.5.14: Πολυμερές 2-5.....	220

## 1. Γενικά για τα Πολυμερή Υλικά

### 1.1. Εισαγωγή

Τα πολυμερή, στα οποία περιλαμβάνονται πάρα πολλά και διαφορετικά υλικά όπως τα πλαστικά, τα ελαστικά ή οι κόλλες, είναι γιγαντιαία οργανικά μόρια με μοριακά βάρη που μπορούν να ξεκινούν από 10000 και να φθάνουν μέχρι 1000000 ή και περισσότερο. Δηλαδή με τον όρο πολυμερισμό εννοούμε την διεργασία με την οποία μικρότερα μόρια ενώνονται για να δημιουργήσουν αυτά τα γιγαντιαία μόρια [1].

Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται σε ένα τεράστιο πλήθος εφαρμογών που εκτείνονται από τις απλές καθημερινές χρήσεις (π.χ. σε οικιακά σκεύη και οικιακές συσκευές, παιχνίδια, είδη σπορ, ταξιδίου, μπογιές, κ.τ.λ.) μέχρι τις πιο προηγμένες, όπως στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην μικροηλεκτρονική και αλλού. Ακόμη έχουν πλείστες εφαρμογές με την μορφή συνθέτων υλικών όπου το πολυμερές μπορεί να είναι είτε η μήτρα του συνθέτου, είτε η ενισχυτική φάση υπό την μορφή ινών [1].

Όμως, παρά το γεγονός ότι η ιστορία των πολυμερών ξεκινά από τα πρώτα χρόνια της ανθρωπότητας (φυσικά ελαστικά, βαμβάκι, μαλλί, κ.τ.λ.), η θεωρητική μελέτη και η συνθετική παραγωγή πολυμερών ξεκίνησε ουσιαστικά τον 20<sup>ο</sup> αιώνα. Πράγματι, μπορεί να θεωρηθεί ότι η επιστήμη των πολυμερών δημιουργήθηκε τη δεκαετία του '20, όταν ο γερμανός χημικός Hermann Staudinger εισήγαγε για πρώτη φορά την έννοια του μακρομορίου, θεωρία για την οποία βραβεύτηκε με το βραβείο Νόμπελ το 1953. Τη σημερινή εποχή, η ανάπτυξη των πολυμερών έχει φθάσει σε πολύ υψηλά επίπεδα, τέτοια ώστε η παγκόσμια ετήσια παραγωγή τους να αγγίζει τα 70 εκατομμύρια και συναγωνίζεται εκείνη του χάλυβα [1].

Τα εμπορικά ή τυπικά πολυμερή είναι ελαφρά υλικά, ανθεκτικά στη διάβρωση, με χαμηλή αντοχή και στιβαρότητα και βέβαια δεν είναι κατάλληλα για χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, αυτά τα πολυμερή είναι φθηνά σχετικά υλικά και εύκολα μορφοποιήσιμα σε μια πληθώρα σχημάτων, όπως για παράδειγμα πλαστικές τσάντες ή σωλήνες. Υπάρχουν ακόμη και πολυμερή που είναι κατάλληλα για πιο προηγμένες εφαρμογές, τα οποία έχουν σχεδιασθεί ώστε να έχουν καλύτερες αντοχές και καλύτερες αντιστάσεις σε σχετικά αυξημένες θερμοκρασίες. Αυτά τα υλικά παράγονται σε σχετικά μικρές ποσότητες και πολύ συχνά είναι ακριβά. Οι

θερμοκρασίες λειτουργίας μερικών από αυτά τα υλικά μπορούν να φθάσουν και μέχρι τους 350 °C [1].

Επιπλέον τα πολυμερή έχουν πολύ χρήσιμες φυσικές ιδιότητες. Μερικά, όπως για παράδειγμα το Perspex είναι διαφανή και μπορούν να αντικαθιστούν τα γυαλιά. Παρά το ότι τα περισσότερα πολυμερή είναι μονωτές του ηλεκτρισμού, εν τούτοις υπάρχουν κάποια ειδικά πολυμερή που έχουν κάποια χρήσιμη αγωγιμότητα. Ακόμη, τα υλικά αυτά είναι ανθεκτικά στη διάβρωση και στη χημική προσβολή, ενώ σε πολλά από αυτά συναντάμε πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως για παράδειγμα στο Teflon που έχει πολύ μικρό συντελεστή τριβής και είναι η αντικολλητική επένδυση σε μαγειρικά σκεύη [1].

## 1.2. Ταξινόμηση Πολυμερών

Έχουν προταθεί διάφορα συστήματα ταξινόμησης των πολυμερών τα οποία στηρίζονται σε κριτήρια προέλευσης, μηχανισμού πολυμερισμού, εφαρμογών, μηχανικών ιδιοτήτων, κ.τ.λ.

**Α. Ως προς την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας** διακρίνονται σε:

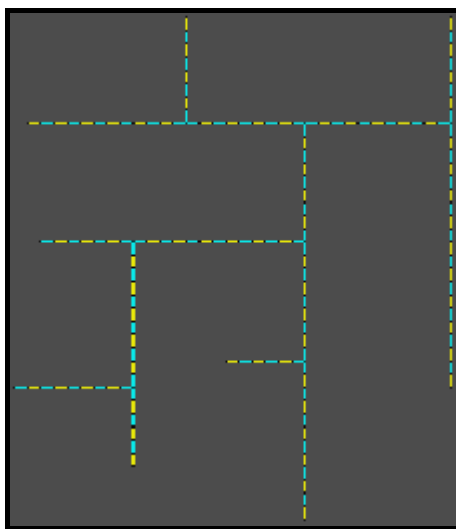
**Γραμμικά** πολυμερή (linear polymers) π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, πολυαμίδιο κ.λ.π. Τα γραμμικά πολυμερή είναι μακριές σειρές που όμως δεν είναι δεμένες μεταξύ τους (εικόνα 1.1).



Εικόνα 1. 1: Δομή Γραμμικού Πολυμερούς

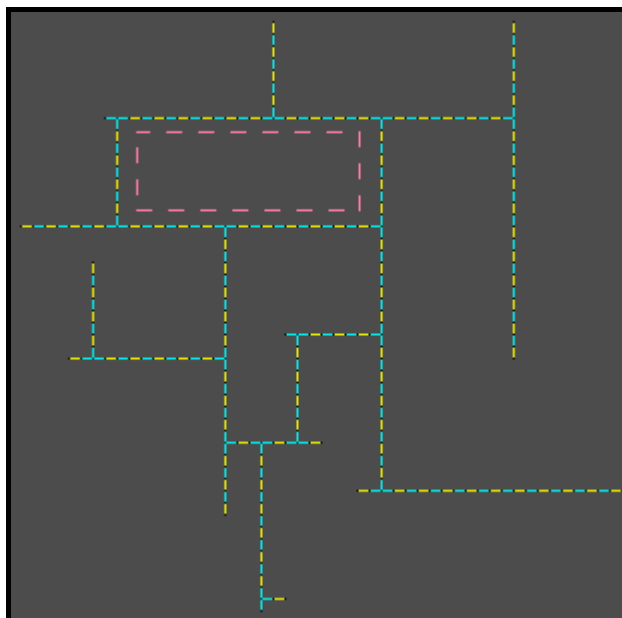
**Διακλαδισμένα** πολυμερή (branched polymers) π.χ. συμπολυμερές αιθυλενίου-εξενίου. Αυτά έχουν δυδιάστατη δομή. Τα διακλαδισμένα πολυμερή αποτελούνται από τις ίδιες σειρές δεμένες μεταξύ τους χωρίς όμως να σχηματίζουν κλειστούς βρόγχους (εικόνα 1.2). Ειδική κατηγορία διακλαδωμένων πολυμερών αποτελούν τα **κτενοειδή** πολυμερή (comblike polymers), στα οποία οι πλευρικές ομάδες ξεπροβάλλουν από την κύρια αλυσίδα σε μία σταθερά επαναλαμβανόμενη απόσταση. Ανάλογη κατηγορία αποτελούν τα **σκαλωτά** πολυμερή (ladder polymers), στα οποία το μακρομόριο έχει σχήμα ανεμόσκαλας. Μια άλλη κατηγορία είναι τα **αστεροειδή**

πολυμερή (star or radial polymers), στα οποία τρεις ή περισσότεροι κλάδοι, που είναι μακρομόρια, ξεπροβάλλουν από ένα κεντρικό πυρήνα, ο οποίος μπορεί να είναι ένα απλό άτομο ή μια χημική ομάδα.

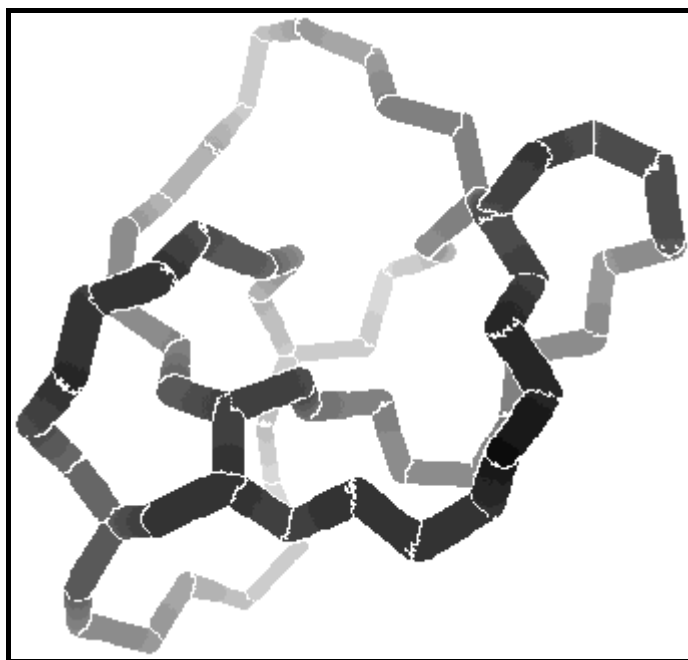


Εικόνα 1. 2: Δομή Διακλαδισμένου Πολυμερούς [2]

**Δικτυωτά, Διασταυρωμένα** πολυμερή, πολυμερή **διασταυρούμενων αλυσίδων** ή πολυμερή **πλέγματος** (network or crosslinked polymers) π.χ. φορμοφαινόλη, πολυεστέρες πολυεποξυδεικές ενώσεις, πολυουρεθάνες. Τα γραμμικά ή διακλαδισμένα πολυμερή, μπορούν με γεφύρωση, να αποκτήσουν δικτυωτή δομή (εικόνα 1.3) που τις περισσότερες φορές εκτείνεται σε τρεις διαστάσεις (εικόνα 1.4).



Εικόνα 1. 3: Δομή Δικτυωτού Πολυμερούς [2]



Εικόνα 1. 4: Τρισδιάστατη Δομή Δικτυωτού Πολυμερούς [2]

**Β. Ως προς τα επίπεδα οργάνωσης** τα πολυμερή διακρίνονται σε:

**Ομοπολυμερή** (homopolymers). Αποτελούνται από ένα είδος μονομερούς, π.χ. PE και είναι τύπου **A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-**

**Συμπολυμερή** (copolymers). Αποτελούνται συνήθως από δύο είδη μονομερών A και B και ανάλογα με τη διαδοχή των A και B διακρίνονται σε:

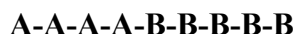
**Τυχαία ή στατιστικά** συμπολυμερή (random or statistic copolymers). Η κατανομή των A και B στην πολυμερική αλυσίδα είναι τυχαία, π.χ. συνθετικό καουτσούκ.



**Εναλλασσόμενα** συμπολυμερή (alternating copolymers). Η κατανομή των A και B είναι εναλλασσόμενη ν στην πολυμερική αλυσίδα, π.χ. Nylon 6,6.



**Τμηματικά, Αδρομερή ή Συσταδικά** συμπολυμερή (block copolymers). Τα μονομερή A και B μετέχουν στην αλυσίδα του πολυμερούς, κατά τμήματα, σε τυχαία ή περιοδική διαδοχή.



**Ενοφθαλμισμένα ή Εμβολιασμένα** συμπολυμερή (graft copolymers). Το ένα μονομερές (π.χ. το B) αποτελεί πλευρική διακλάδωση στην πολυμερική αλυσίδα, την οποία συνθέτει μόνο το μονομερές A.





**Γ. Ως προς την προέλευσή τους** τα πολυμερή διακρίνονται σε:

**Φυσικά** πολυμερή (natural polymers) π.χ. μαλλί, μετάξι.

**Ημισυνθετικά ή Τροποποιημένα φυσικά** πολυμερή (artificial polymers).

Προκύπτουν από χημικό μετασχηματισμό φυσικών πρώτων υλών π.χ. νιτροκυτταρίνη, εβονίτης, rayon, cellofan, κ.λ.π.

**Συνθετικά** πολυμερή (synthetic polymers). Τα μόρια των μονομερών τα οποία τα συνθέτουν δεν υπάρχουν στη φύση, π.χ. χλωριούχο πολυβινύλιο, πολυτετραφθοροαιθυλένιο, Nylon 6, Nylon 6.6, κ.λ.π.

**Δ. Ως προς τη χρήση τους** τα πολυμερή διακρίνονται σε **πολυμερή ευρείας χρήσεως**, σε **τεχνικά** και **προηγμένα πολυμερή**.

**Ε. Ως προς τις ιδιότητες τους** τα πολυμερή διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες τεράστιας σημασίας για την κατασκευαστική βιομηχανία:

**Θερμοπλαστικά** (thermoplastics). Αποτελούνται από κυρίως γραμμικά μακρομόρια που με τη θέρμανση μαλακώνουν και ρέουν, λόγω χαλάρωσης των μοριακών δεσμών και αφού μορφοποιηθούν, αποψύχονται και στερεοποιούνται. Η διεργασία αυτή είναι αντιστρεπτή. Τα θερμοπλαστικά είναι ευαίσθητα στη θερμοκρασία και τους διαλύτες. Στα θερμοπλαστικά ευρείας και βιομηχανικής χρήσεως περιλαμβάνονται το πολυαιθυλένιο (PE), το χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυστυρένιο (PS), το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), τα πολυαμίδια (Nylon), καθώς επίσης και η οικογένεια των φθοροπολυμερών.

**Θερμοσκληρυνόμενα** (thermosets). Πρόκειται για δισδιάστατα ή τρισδιάστατα δίκτυα αποτελούμενα από μικρά, σχετικά, μακρομόρια που προέρχονται από την επανάληψη του μονομερούς μερικές εκατοντάδες φορές. Κατά την ανάμιξη των συστατικών του πολυμερούς με ή χωρίς θέρμανση το πολυμερές σκληραίνει και μορφοποιείται κατά αντιστρεπτό τρόπο. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή δεν επιδέχονται περαιτέρω κατεργασία διότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας διασπώνται οι δευτερεύοντες δεσμοί, αν και το πολυμερές δεν τήκεται λόγω της ιδιάζουσας δικτυωτή κατανομής των μακρομορίων του. Τα κυριότερα θερμοσκληρυνόμενα είναι τα φαινολικά πολυμερή (φαινοπολάστες ή βακελίτες), οι εποξειδικές ρητίνες, οι αμινοπλάστες (ρητίνες ουρίας ή μελαμίνης με φορμαλδεΰδη), οι πολυεστέρες κ.λ.π.

**Ελαστομερή** (elastomers or rubbers). Είναι συνήθως γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες τα οποία κατά τη φόρτισή τους μπορούν να υποστούν μεγάλες παραμορφώσεις και να επανέλθουν στο αρχικό τους σχήμα μετά την άρση του φορτίου, -ιδιότητα υπερελαστικότητας-. Οι χαρακτηριστικότεροι αντιπρόσωποι των ελαστομερών είναι το ελαστικό κόμμι, το συνθετικό και φυσικό καουτσούκ, το συνθετικό πολυισοπροπένιο, το ελαστικό στυρένιο-βουταδιένιο, το πολυχλωροπροπένιο και οι σιλικόνες.

**ΣΤ. Άλλες κατηγορίες πολυμερών.** Λόγω της εξαιρετικά μεγάλης σημασίας τους και των ιδιοτεροτήτων που παρουσιάζουν μπορούν να αναφερθούν δυο ακόμη κατηγορίες πολυμερών: τα μίγματα πολυμερών και τα αφρώδη πολυμερή.

**Μίγματα πολυμερών.** Κατά τον συμπολυμερισμό μίγματος βουταδιενίου (B) και στυρενίου (S) παράγεται μίγμα μακρομορίων πολυστυρενίου (PS) και ελαστομερούς συμπολυμερούς στυρενίου και βουταδιενίου (BS). Κατά την απότομη ψύξη το ελαστομερές συμπολυμερές κατακρημνίζεται στη μάζα του υαλώδους ψαθυρού θερμοπλαστικού (PS). Η ομοιόμορφη διασπορά λεπτών σωματιδίων του ελαστομερούς στην άμορφη μήτρα του πολυστυρενίου παίζει το ρόλο ενισχυτικής φάσης, η οποία εμποδίζει τη διάδοση των ρωγμών. Η ενίσχυση μπορεί να έχει τη μορφή σωματιδίων, τριχιδίων ή φυλλιδίων.

Με συμπολυμερισμό παράγεται άλλο ένα γνωστό σύνθετο αυτής της κατηγορίας: το ABS. Πρόκειται για το προϊόν του συμπολυμερισμού ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου και στυρενίου. Το ρόλο της μήτρας του συνθέτου παίζει το συμπολυμερές στυρενίου ακρυλονιτριλίου (SAN). Το συμπολυμερές στυρενίου-βουταδιενίου (BS) αποτελεί και πάλι την ενισχυτική φάση.

**Αφρώδη πολυμερή υλικά.** Τα αφρώδη πολυμερή (cellular solids or foams) μπορούν να θεωρηθούν ως σύνθετα υλικά στα οποία η ενισχυτική φάση βρίσκεται σε αέρια κατάσταση: συνήθως πρόκειται για έναν κυψελοειδή σκελετό πολυμερούς, στον οποίο βρίσκονται εγκλωβισμένες φυσαλίδες αερίου (κυρίως CO<sub>2</sub>). Τα αφρώδη πολυμερή έχουν σπογγώδη μορφή και συναντώνται άφθονα και στη φύση π.χ. ξύλο, φελλός, κοράλλι. Τόσο τα φυσικά όσο και τα τεχνητά αφρώδη, χρησιμοποιούνται ως μονωτικά υλικά. Ελαστομερή αφρώδη χρησιμοποιούνται ως υλικά συσκευασίας ευαίσθητων οργάνων και για οικιακό εξοπλισμό (μαξιλάρια, στρώματα κ.λ.π.).

Αφρώδη πολυμερή πολυουρεθάνης χρησιμοποιούνται για την κατασκευή προφυλακτών αυτοκινήτων [1].

### 1.3. Παραγωγή των Πολυμερών

#### 1.3.1. Τεχνικές Πολυμερισμού

Οι τεχνικές διεξαγωγής του πολυμερισμού, με κριτήριο τη μορφή και την κατάσταση του αντιδρώντος μονομερούς διακρίνονται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες:

**(α) Πολυμερισμός μάζας:** Η αντίδραση σταδιακή ή αλυσιδωτή, πραγματοποιείται σε μάζα καθαρού μονομερούς σε υγρή κατάσταση. Είναι η παλαιότερη μέθοδος πολυμερισμού, με μικρές απαιτήσεις εγκαταστάσεων.

**(β) Πολυμερισμός διαλύματος:** Η αντίδραση, πραγματοποιείται σε ομοιογενές μίγμα μονομερούς-διαλύτη. Εφαρμόζεται ευρέως στην περίπτωση σταδιακών αντιδράσεων, με χαρακτηριστικότερες εκείνες της παραγωγής ρητινών φαινόλης-φορμαλδεΰδης, ουρίας-φορμαλδεΰδης και μελανίνης-φορμαλδεΰδης. Στην περίπτωση αλυσιδωτών αντιδράσεων, προσοχή πρέπει να δίνεται στην επιλογή του κατάλληλου διαλύτη.

**(γ) Πολυμερισμός αιωρήματος:** Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε διφασικό σύστημα υγρών. Το μονομερές είναι η διάσπαρτη φάση και φέρεται, υπό μορφή σταγονιδίων, σε νερό ή υδατικό διάλυμα. Το πολυμερές λαμβάνεται ως στερεή διάσπαρτη φάση.

**(δ) Πολυμερισμός γαλακτώματος:** Ο πολυμερισμός διεξάγεται σε διφασικό σύστημα στο οποίο το μονομερές, βρίσκεται υπό τη μορφή γαλακτώματος σε υδατική φάση. Μετά το πέρας της αντιδράσεως, το πολυμερές προϊόν παραλαμβάνεται επίσης υπό μορφή γαλακτώματος.

Η παραγωγή πολυμερικών προϊόντων περιλαμβάνει τρεις φάσεις:

- Παραγωγή πολυμερούς σε αντιδραστήρες από τα αντίστοιχα μονομερή χρησιμοποιώντας, μια από τις ανωτέρω τεχνικές πολυμερισμού.
- Ανάμιξη του πολυμερούς με διάφορα πρόσθετα για βελτίωση συγκεκριμένων ιδιοτήτων του (φυσικών, ρεολογικών, κ.λ.π.).
- Μορφοποίηση του τελικού προϊόντος στο επιθυμητό σχήμα [1].

### 1.3.2. Μορφοποίηση Πολυμερών

Η χρησιμοποίηση των πολυμερών σε διάφορες εφαρμογές προϋποθέτει σχεδόν πάντοτε, την προσθήκη διάφορων ουσιών.

**Πρόσθετα** (additives) είναι οι ουσίες εκείνες οι οποίες διασπείρονται στη μάζα του πολυμερούς χωρίς να επιφέρουν την αλλοίωση της χημικής του δομής και στοχεύουν στη βελτίωση της συμπεριφοράς του κάτω από ορισμένες συνθήκες λειτουργίας.

Ανάλογα με τη λειτουργία που επιτελούν τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται κατά τη μορφοποίηση των πολυμερών κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

(α) Πρόσθετα που διευκολύνουν την επεξεργασία

- Θερμικοί σταθεροποιητές
- Λιπαντικά
- Διευκολυντικά ροής
- Θιξοτροπικά μέσα

(β) Πρόσθετα που τροποποιούν τις μηχανικές ιδιότητες

- Πλαστικοποιητές
- Μέσα ενίσχυσης

(γ) Πρόσθετα που μειώνουν το κόστος

- Πληρωτικά υλικά
- Αραιωτικά

(δ) Μέσα τροποποίησης των οπτικών ιδιοτήτων

- Χρωστικές
- Μέσα πυρηνοποίησης

(ε) Πρόσθετα κατά της γήρανσης

- Αντιοξειδωτικά
- Σταθεροποιητές υπεριώδους ακτινοβολίας
- Μυκητοκτόνα

(στ) Πρόσθετα που τροποποιούν τις επιφανειακές ιδιότητες

- Αντιστατικά
- Ολισθητικά
- Αντιολισθητικά
- Αντιτριβικά
- Μέσα αύξησης της πρόσφυσης

(ζ) Διογκωτικά

(η) Αντιπυρικά

Τέσσερις είναι οι κύριες μέθοδοι μορφοποίησης πολυμερών:

- Χύτευση (moulding)
- Εκβολή (extrusion)
- Κατασκευή λεπτών φύλλων (polymer foil manufacturing)
- Ινοποίηση (fiber manufacturing or spinning) [1].

<b>1.</b>	<b>ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ.....</b>	<b>1</b>
1.1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.2.	ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ .....	2
1.3.	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ .....	7
1.3.1.	Τεχνικές Πολυμερισμού .....	7
1.3.2.	Μορφοποίηση Πολυμερών .....	8
Εικόνα 1. 1:	Δομή Γραμμικού Πολυμερούς .....	2
Εικόνα 1. 2:	Δομή Διακλαδισμένου Πολυμερούς [2].....	3
Εικόνα 1. 3:	Δομή Δικτυωτού Πολυμερούς [2].....	3
Εικόνα 1. 4:	Τρισδιάστατη Δομή Δικτυωτού Πολυμερούς [2].....	4

## 2. Υψηλά Πορώδη Πολυμερή

### 2.1. Εισαγωγή

Τα μακροπορώδη τζελ πολυμερών, τα οποία είναι τζελ με μέγεθος πόρων μεγαλύτερο από αυτό των τζελ πολυμερών που έχουν διογκωθεί ομογενώς και μικρότερο από αυτό των αφρωδών πολυμερών, ανακαλύφθηκαν τη δεκαετία του 1950. Από τότε, οι διαδικασίες παραγωγής τέτοιων τζελ έχουν βελτιωθεί αρκετά και το εύρος των αποκτούμενων μεγεθών πόρων, της συνδετικότητάς τους ή της μορφολογίας τους, των επιφανειακών ιδιοτήτων τους (surface functionalities) και της ολικής πολικότητας έχουν αυξηθεί. Με την αύξηση της χρησιμότητάς τους, νέα υποσχόμενα πεδία εφαρμογών αναπτύχθηκαν επίσης. Ξεκινώντας από τις πρώτες εφαρμογές των πορώδων πολυμερών ως μονωτικά υλικά και ιονανταλλακτικές ρητίνες, η εξαιρετική απόδοση τους σε διαφορετικούς τύπους στηλών χρωματογραφίας και ως τζελ μέσα διαχωρισμού σύντομα αναγνωρίστηκε. Εν τω μεταξύ, τα πορώδη πολυμερή έβρισκαν εφαρμογές ως υλικά υψηλής τεχνολογίας σε αισθητήρες, τεχνητά αντισώματα ή ως εναντιοεπιλεκτικούς καταλύτες (enantioselective catalysts) ενώ η χρήση τους σε ηλεκτροπτικές και μικροηλεκτρονικές συσκευές, υλικά εμφύτευσης και ενισχυτικά υλικά για (flow-through) αντιδραστήρες ερευνάται [3].

Σε αντίθεση με τα ανόργανα πορώδη τζελ, όπως η γνωστή silica gel, προσφέρουν μερικές μοναδικές ιδιότητες τυπικές σε ό,τι αφορά τη δομή του πολυμερούς, δηλαδή ευκαμψία, ολκιμότητα και την ικανότητα να ενσωματώνουν ένα μεγάλο εύρος οργανικών λειτουργικών (functional) ομάδων. Επιπρόσθετα, είναι συγκριτικά πιο εύκολο να παραχθούν και στην περίπτωση που υπάρχουν μεγαλύτερες βιομηχανικές αγορές είναι συγκριτικά πιο φθηνά [3].

Στην βιβλιογραφία για τις πορώδεις ρητίνες, ο όρος «μακροπορώδες» χρησιμοποιείται συχνά για τα υλικά που έχουν μόνιμο πορώδες σε ξηρή κατάσταση, ανεξάρτητα από το μέγεθος των πόρων. Για να αποφύγουμε τη σύγχυση περιορίσαμε την χρήση των όρων μικροπόροι, μεσοπόροι και μακροπόροι στους ορισμούς που συστήνονται κατά IUPAC, δηλαδή μικροπόροι <2 nm, μεσοπόροι 2-50 nm και μακροπόροι >50 nm [3]. Οι πόροι

είναι ακανόνιστα κενά μεταξύ των συστοιχιών (clusters) των σφαιριδίων (μεσοπόροι) ή κενά μέσα στα σφαιρίδια (μικροπόροι) [4].

### **2.1.1. Το Πέρασμα από τα Μικροπορώδη και Μακροπορώδη Πολυμερή στα Hipe Πολυμερή**

Τα πορώδη πολυμερή κυκλοφορούσαν για πολλές δεκαετίες. Ένα τυπικό πορώδες πολυμερές προέρχεται από τον συμπολυμερισμό στυρενίου και διβινυλοβενζολίου (“DVB”) δίνοντας μια μορφή από πολύ μικρούς πόρους (“micropores”) ως αποτέλεσμα της σύνδεσης του DVB με γραμμικές αλυσίδες στυρενίου σε διάφορα σημεία (εικόνα 2.1.1). Ο βαθμός των διασταυρούμενων αλυσίδων (“degree of cross-linking”) είναι το ποσοστό της παρουσίας DVB πράγμα που προσδιορίζει το μέγεθος των πόρων. Έτσι, ένα ποσοστό 10% δικτυωτού πολυμερούς (cross-linked) περιέχει 10% DVB και έχει κατατι μικρότερους πόρους από ότι ένα 2% δικτυωτού πολυμερούς (cross-linked) αφού το επιπλέον DVB δημιουργεί επιπρόσθετα σημεία συνδέσεως κάνοντας την μέση απόσταση μεταξύ αυτών των σημείων μικρότερη. Ωστόσο, καθώς ο βαθμός των σταυροδεσμών (cross-linking) μειώνεται για να αυξηθεί το μέγεθος των πόρων, μειώνεται και η φυσική σταθερότητα του πολυμερούς. Αυτά τα πολυμερή δεν μπορούν να αντέξουν πολύ πίεση πριν την κατάρρευση τους. Το μέγεθος των πόρων τους είναι μικρότερο από 30 Å σε διάμετρο παρόλο που η κατανομή των πόρων τους είναι αρκετά ομοιόμορφη. Αυτά τα πολυμερή με τους λίγους σταυροδεσμούς (low cross-linked) συχνά αναφέρονται ως τζέλ (“gels”) [5].

Ένα άλλο είδος πορώδους πολυμερούς αναπτύχθηκε ανεξάρτητα στα τέλη του 1950 από τους επιστήμονες της Dow Chemical Company εταιρίας κατά τους Rohm και Haas. Αυτά τα υλικά ονομάστηκαν μακροπορώδη πολυμερή (“macroporous polymers”) και οι πόροι σχηματίζονται ανεξάρτητα του cross-linking πολυμερισμού που γίνεται παρουσία των πορογενών (“porogens”). Τα πορογενή είναι ουσίες που είναι διαλυτές στα μονομερή, αλλά αδιάλυτες στο σχηματιζόμενο πολυμερές. Γι' αυτό όταν λαμβάνει χώρα πολυμερισμός οι πόροι εμφανίζονται στις κενές περιοχές όπου κάποτε βρίσκονταν τα πορογενή. Οι διάμετροι των πόρων είναι τυπικά μεγαλύτεροι από 50 Å, με μερικά πολυμερή να έχουν διαμέτρους πόρων από 2000 έως 4000 Å. Τα περισσότερα πολυμερή, ωστόσο, περιέχουν πόρους με διαμέτρους εύρους από 100 έως 300 Å. Οι κατανομές του μεγέθους των πόρων τείνουν να είναι κατατι εκτενείς, ειδικά στα πολυμερή που έχουν μεγάλο μέσο μέγεθος πόρων. Αυτά τα υλικά χαρακτηρίζονται από ακανόνιστα-

σχηματισμένους πόρους που καταλήγουν μέσα στο σώμα του πολυμερούς. Τα μακροπορώδη πολυμερή συνήθως προετοιμάζονται με ένα υψηλό βαθμό σταυροδεσμών (cross-linking) (τυπικά 30% ή παραπάνω) για να υπάρχει μεγαλύτερη φυσική σταθερότητα στο τελικό υλικό και για να αποδίδει πολυμερή που δεν διογκώνονται στους διαλύτες. Η ανακάλυψη αυτής της εκδοχής της σύνθεσης των πολυμερών οδήγησε σε υλικά με πολύ μεγαλύτερο μέγεθος πόρων και πολύ μεγαλύτερο πορώδες από αυτά των μικροπορώδων υλικών, ωστόσο το συνολικό πορώδες υπερβαίνει σπανίως το 50% [5].

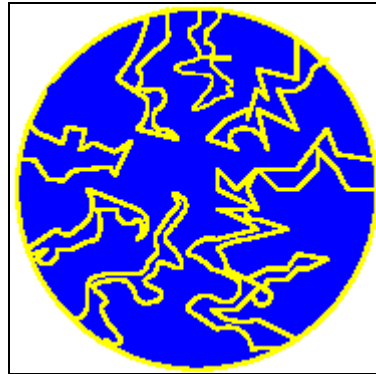
Σχεδόν όλα τα πορώδη πολυμερή σωματίδια που παρήχθησαν τα τελευταία πενήντα χρόνια είναι είτε τζελ είτε μακροπορώδη πολυμερή που προετοιμάστηκαν με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω. Τα συγκεκριμένα υλικά έχουν διατεθεί για διάφορες χρήσεις όπως στις εφαρμογές ιονανταλλαγής, στην υγρή χρωματογραφία, στην ανάκτηση μετάλλων και στα καλλυντικά. Μέχρι πρότινος, δεν υπήρξαν βελτιώσεις σε αυτήν την τεχνολογία με αποτέλεσμα το μέγεθος των πόρων και η μορφολογία να παραμείνουν αμετάβλητα για αρκετές δεκαετίες [5].

Το 1985, οι Barby και Haq της Unilever ανέπτυξαν επιτυχώς δομές πορώδων πολυμερών που διαφέρουν από αυτές των μακροπορώδων πολυμερών των προηγούμενων δεκαετιών. Αυτά τα υλικά είναι γνωστά ως “high internal phase emulsions” (“HIPE”). Οι HIPE δομές ήταν στο επίκεντρο των χημικών και των επιστημόνων των υλικών για πολλά χρόνια, αλλά ήταν δύσκολο να μελετηθούν επειδή ήταν ασταθείς. Οι μέθοδοι της Unilever για την σταθεροποίηση αυτών των γαλακτωμάτων και τελικώς για τον πολυμερισμό τους οδήγησαν σε υλικά με ασυνήθιστες και χρήσιμες ιδιότητες. Οι HIPE δομές χαρακτηρίζονται από την παρουσία πολύ μεγάλων πόρων διαστάσεων μικρομέτρων (σπηλαιώσεις - “cavities”) όπως αντιτάσσονται στους πόρους που σχετίζονται με μικροπορώδη ή μαροπορώδη πολυμερή τα οποία έχουν μόνο διαστάσεις angstrom. Επιπλέον, αυτές οι μεγάλες σπηλαιώσεις αλληλοσυνδέονται με σειρές άλλων μικρότερων πόρων, ως εκ τούτου δύναται ο καθένας να επικοινωνεί με τους παρακείμενους [5].

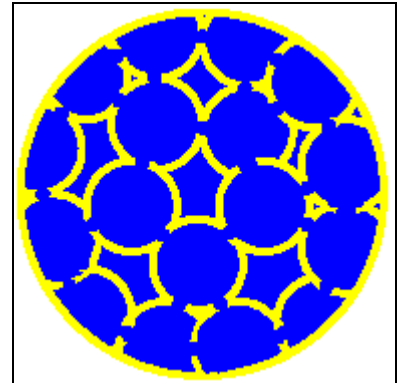




Εικόνα 2.1 1: Μικροπορώδες Πολυμερές



Εικόνα 2.1 2: Μακροπορώδες Πολυμερές



Εικόνα 2.1 3: High internal phase emulsion

Αυτά τα πολυμερή σχηματίζονται από διασταυρούμενες συνδέσεις των γραμμικών αλυσίδων του μονομερούς. Σταυροδεσμοί (cross-links) (έντονες γραμμές) δημιουργούν πολύ μικρούς πόρους μέσα στην τρισδιάστατη μήτρα. Γνωστά ως τζελ ("gels"), τα συγκεκριμένα πολυμερή είναι μαλακά και συμπιέζονται κάτω από πίεση.

Αυτά τα υλικά έχουν υψηλό βαθμό σταυροδεσμών (cross-linking), αποτρέποντάς τα από την διόγκωση μέσα στους διαλύτες. Οι πόροι είναι μεγαλύτεροι από αυτών των τζελ, αλλά είναι ακανόνιστοι και τερματίζονται μέσα στη μήτρα. Ο συνολικός όγκος των πόρων είναι τυπικά 50%.

Τα HIPE πολυμερή περιέχουν εξαιρετικά μεγάλες σπηλαιώσεις που αλληλοσυνδέονται. Οι σπηλαιώσεις είναι διαστάσεων μικρομέτρων εν αντιθέσει με τις διαστάσεις angstrom των συμβατικών πολυμερών. Ο συνολικός όγκος των πόρων μπορεί να ξεπεράσει το 90%.

### 2.1.2. Συνθετικές Στρατηγικές για Δικτυωτά Πορώδη Πολυμερή

Οι περισσότερες ιδιότητες των πορώδων πολυμερών, όπως είναι η διαπερατότητα, η μηχανική αντοχή, η διαφάνεια, ο εξοβελισμός του μεγέθους ή η ικανότητα απορρόφησης, εξαρτώνται κυρίως από την τοπολογία ή την συνδετικότητα των κλώνων των πολυμερών ή του πορώδους συστήματος από το οποίο αποτελούνται. Γι' αυτό έγινε απαραίτητη η διαφοροποίηση του εύρους των αποκτούμενων μορφολογιών των πορώδων πολυμερών και κάθε εφαρμογή εκτελέστηκε με ειδική αρχιτεκτονική όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.1. 1.

- Οι τεχνικές αφρισμού χρησιμοποιούν αέρια πορογενή. Αυτά μπορούν να αναγεννηθούν από την εξάτμιση των διαλυτών κατά την αύξηση της θερμοκρασίας ή την πτώση πίεσης (π.χ. αφρός πολυστυρενίου), ή παράγονται από χημικές αντιδράσεις κατά τον πολυμερισμό (π.χ. polyaddition of urethanes). Εξαιτίας της συγκριτικά υψηλής επιφανειακής τάσης των αέριων φυσαλίδων στο πολυμερές, υπόκεινται σε ωρίμανση κατά Ostwald και οι τελικοί πόροι μπορεί να είναι ανοιχτοί ή

κλειστοί, αλλά συνήθως είναι πολύ μεγάλοι. Για τον σχηματισμό μικρότερων πόρων προστίθενται τασενεργές ενώσεις, π.χ. τασενεργές ενώσεις σιλικόνης (silicone surfactants).

- Η δεύτερη αρχή στην πορογέννεση των οργανικών πολυμερών βασίζεται στην διεργασία διαχωρισμού της φάσης πολυμερούς – διαλύτη. Ο διαχωρισμός φάσης μπορεί να διεξαχθεί κατά τον πολυμερισμό και ο βαθμός των σταυροδεσμών (cross – linking) με διάφορους τρόπους: (α) με την πρόσθεση ενός μη διαλύτη στο μείγμα πολυμερούς/διαλύτη (π.χ. τεχνικές εμβάπτισης - immersion techniques), (β) με χημικό τρόπο διαχωρισμού φάσεων (π.χ. με πολυμερισμό που γίνεται σε ένα μίγμα μονομερούς/ μη διαλύτη, ο πολυμερισμός από μόνος του μειώνει το μονομερές και επέρχεται η διάλυση) και (γ) με θερμικό διαχωρισμό φάσεων (TIPS-Thermally Induced Phase Separation).
- Πόροι μπορούν επίσης να δημιουργηθούν με βάση τις αρχές της υπερμοριακής και κολλοειδούς χημείας, οι οποίες στοχεύουν στην ανάπτυξη νέων λειτουργικών υλικών κανονίζοντας το θέμα στην κλίμακα των νανόμετρων και των μικρόμετρων. Οι συνθέσεις μέσα σε ένα υλικό που αυτοοργανοποιείται είναι συμφέρουσες αντιδράσεις μήτρας ενός βήματος προς τα πορώδη πολυμερή και τις ανοιχτές πολύπτυχες ευκαιρίες για έλεγχο της αρχιτεκτονικής των πόρων που είναι περισσότερο πιθανό να αναπτυχθεί σε ένα πιο ευρύ φάσμα σε σχέση με τις άλλες τεχνικές. Ο υψηλότερος στόχος μιας σύνθεσης μήτρας, που ονομάζεται και άμεση αντιγραφή μιας αυτοοργανωμένης δομής σε ένα μόνιμα πολυμερικό υλικό, είναι, ωστόσο περίπλοκος λόγω των αλλαγών των μεικτών θερμοδυναμικών συνθηκών κατά τον πολυμερισμό. Στις περισσότερες περιπτώσεις επιτυγχάνεται μερικώς κινητικός έλεγχος της μορφολογίας των πόρων και έμμεσος έλεγχος κατά ζεύγη της δομής.
- Επιπλέον, υπάρχει μια ποικιλία εναλλακτικών συνθετικών ή φυσικών κατευθύνσεων για τα πορώδη πολυμερή και τις ρητίνες, όπως είναι ο σχηματισμός των πόρων με συγκεκριμένους σταυροδεσμούς ή με μηχανικό τρόπο, οι οποίοι ωστόσο δεν ακολουθούν καμία κοινή αρχή.

Τα πορώδη πολυμερή τζέλ κατασκευάζονται σε δυο ειδών διαφορετικές γεωμετρίες:

1. Ως σφαιρικά σωματίδια τζέλ ή χάντρες με εύρος μεγέθους μεταξύ 2 και 20  $\mu\text{m}$  χρησιμοποιώντας τεχνικές αιώρησης ή ανάδευσης. Τέτοια σωματίδια συσκευάζονται (slurry packed) σε στήλες από ανοξείδωτο ατσάλι για την χρωματογραφία μεγέθους (size exclusion), HPLC και άλλες ποικίλες χρωματογραφίες. Η μονοδιασπορά των σωματιδίων είναι εξαιρετικά επωφέλης στη βελτιστοποίηση της δύναμης

διαχωρισμού σε βέλτιστη ροή. Το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει σοβαρά την πίεση στην οποία αυτές οι στήλες λειτουργούν (όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια τόσο μεγαλύτερη είναι η δύναμη διαχωρισμού, αλλά και τόσο υψηλότερη είναι η πίεση).

2. Ως μονολιθικά αντικείμενα, συνήθως καλουπωμένα στο τελικό δοχείο προς χρήση, π.χ. σε γυάλινα τριχοειδή αγγεία, λεπτές πλάκες ή ανοξείδωτες ατσάλινες στήλες [3].

Μέθοδος	Πορογενές	Μέγεθος πόρων	Μορφολογίες	Παραδείγματα πολυμερών πλέγματος
<b>Αφρισμός</b>	Αέρια Διαλύτες Υπερκρίσιμο CO <sub>2</sub>	100 nm–1 mm	Ισότροπο, ανοιχτοί/κλειστοί πόροι	Polystyrene, polylactide, polymethacrylate, poly(2- hydroxyethylmethacrylate), polyurethane, polycarbonate, etc.
<b>Διαχωρισμός φάσεων</b> Θερμικός Χημικός Τεχνικές εμβάπτισης	Διαλύτες	1 μm–1 mm	Τυπικά ισότροπο και ανοιχτοί πόροι	Polystyrene, polylactide, poly(ether ether ketone), polyamide, polyepoxide, poly(dicyclopentadiene), etc.
<b>HIPE</b> — πολυμερισμός	Γαλακτώματα	10 μm–100 μm	Ισότροπο, ανοιχτοί πόροι	Poly(styrene-co-divinylbenzene), poly(vinylbenzyl chloride-co- divinyl benzene), poly(aryl ether sulfone), etc.
<b>Σύνθεση μήτρας</b>				
Μοριακή αποτύπωση	Μόρια	1 nm–10 nm	Ισότροπο, ανοιχτοί/κλειστοί πόροι	Poly(methacrylic acid), poly(ethylene glycol dimethacrylate), polyurethane, polystyrene, poly(hydroxyethylmethacrylate),
Αποτύπωση μικκυλίων	Μικκύλια	10 nm–50 nm		
Κολλοειδείς κρύσταλλοι	Κολ. κρύσταλλοι	50 nm–1 μm		
Πολυμερισμός βιοσυνεχών μικρογαλακτωμάτων	Βιοσυνεχής μικρογαλακτώματα	5 nm–10 μm		
Πολυμερισμός υγρών κρυσταλλικής μεσόφασης	Λυοτροπική μεσόφαση PETs	5 nm–10 μm	Ισότροπο/ανισότροπο ανοιχτοί/κλειστοί πόροι	Poly(acrylic acid), poly(acrylamide), poly(methyl methacrylate), etc.
<b>Άλλες τεχνικές</b>				
Μηχανική έκταση	Μηχανική παραμόρφωση	10 nm–100 nm	Ανισότροπο, ανοιχτοί πόροι	Poly(propylene)
Interparticular cross-linking	Διαλύτης	1 μm–10 μm	Ισότροπο, ανοιχτοί πόροι	Poly(acrylic acid)

Πίνακας 2.1. 1: Τεχνικές Σύνθεσης Πορώδων Πολυμερών [3]

### 2.1.2.1. Αέρια, υγρά και υπερκρίσιμο CO<sub>2</sub> για την παραγωγή πόρων

Στην πλειονότητα των αφρωδών πολυμερών, δηλαδή πορώδων πολυμερών γεμάτων με υψηλό κλάσμα όγκου πόρων πληρωμένων με αέριο, χρησιμοποιούνται αέρια μέσα ως πορογενή. Αυτά έχουν ευρεία εφαρμογή ως θερμικοί, μηχανικοί μονωτές και πληρωτικά υλικά για ιατρικές συσκευές και ως στερεά ενισχυτικά για κατάλυση. Τα πτητικά υγρά, τα αέρια ή τα υπερκρίσιμα μέσα χρησιμοποιήθηκαν ως πορογενή επειδή μπορούν να

απομακρυνθούν εύκολα από την μήτρα του πολυμερούς. Η μορφολογία των πόρων εξαρτάται από τον τύπο και το ποσό του πορογενούς και από τις συγκεκριμένες παραμέτρους παραγωγής, όπως είναι ο βαθμός των διασταυρούμενων συνδέσεων (crosslinking), η κινητική πολυμερισμού και οι μέθοδοι εξαγωγής και ξήρανσης.

Το αφρώδες πολυστυρένιο και τα συναφή συστήματα παράγονται με την προσθήκη πτητικών διαλυτών (π.χ. πεντάνιο) κάτω από υψηλή πίεση. Η πίεση και η θέρμανση πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αφρώδων σωματιδίων πολυμερούς. Εάν συμπιεσθεί η εξαπλωθεί σε καλούπι, τότε παράγονται τα πολύ γνωστά στερεά αφρώδη κομμάτια. [3].

#### **2.1.2.2. Πορώδη πολυμερή από θερμικό διαχωρισμό φάσεων (TIPS)**

Εκτός από τον χημικό διαχωρισμό και τον διαχωρισμό πίεσης των φάσεων του διαλύτη και του πολυμερούς, ο διαχωρισμός των φάσεων διαλύτη-πολυμερούς μπορεί να επιτευχθεί με ένα άλμα στην θερμοκρασία. Σε αυτήν την περίπτωση μπορούν να διαχωριστούν τρία διαφορετικά σενάρια: (1) θερμοκρασιακή ζελατοποίηση/κρυσταλλοποίηση, (2) θερμοκρασιακή αποσύνθεση και (3) συνδυασμοί των δύο παραπάνω μηχανισμών [3].

#### **2.1.2.3. Πορώδη πολυμερή από κατακρήμνιση απορρόφησης και χημικό διαχωρισμό φάσεων (CIPS)**

Άλλες τεχνικές σύνθεσης πορώδων πολυμερών που συμπεριλαμβάνουν ελεγχόμενο διαχωρισμό φάσεων είναι 'χημικός διαχωρισμός φάσεων και η τεχνική της κατακρήμνισης με απορρόφηση (immersion precipitation). Τα πορώδη πολυμερή που σχηματίζονται με κατακρήμνιση απορρόφησης (immersion precipitation) συνθέτονται από την κατακρήμνιση (καθίζηση) ενός διαλύματος πολυμερούς σε ένα λουτρό χωρίς διαλύτη ή σε ένα μίγμα διαλύτη/χωρίς διαλύτη κάτω από σταθερή θερμοκρασία. Εξαρτώμενος από τις συνθήκες κατακρήμνισης, όπως είναι η σύνθεση του διαλύματος πολυμερούς και του λουτρού χωρίς διαλύτη, ο διαχωρισμός φάσεων με πυρηνοποίηση (nucleation) και ανάπτυξη (growth) μπορεί να ξεκινήσει για μια διαδικασία διαχωρισμού φάσεων υγρού/υγρού, για μια διαδικασία κρυσταλλοποίησης ή συνδυασμό των παραπάνω διαδικασιών [3].

#### **2.1.2.4. Συγκεκριμένα για τα Monolithic polymer gels (παρασκευή –ιδιότητες – εφαρμογές)**

##### ***Παρασκευή - ιδιότητες***

Τα monoliths πολυμερή που περιέχουν περίπλοκα δίκτυα πόρων μπορούν να αποκτηθούν σε οποιαδήποτε επιθυμητό σχήμα με την ίδια απλή διαδικασία καλυνπώματος που συζητήθηκε παραπάνω και παρέχουν μοναδικά πλεονεκτήματα όπως γρήγορη κινητική, υψηλή αντιδραστικότητα και υψηλή παραγωγή [3].

Τα χαρακτηριστικά του πορώδους και της ροής των μακροπορώδων μονολιθικών πολυμερών ελέγχονται κατά την προετοιμασία από συγκεκριμένες παραμέτρους αντίδρασης. Οι παράμετρες κλειδιά, όπως η θερμοκρασία, η σύνθεση του μίγματος διαλύτη για τον σχηματισμό των πόρων και το ποσό του διβινυλο μονομερούς που παρέχει τους σταυροδεσμούς, επιτρέπουν τον συντονισμό του μέσου μεγέθους πορώδους μέσα σε ένα ευρύ φάσμα τάξεων μεγέθους. Η θερμοκρασία πολυμερισμού, μέσω των επιδράσεών της στην κινητική του πολυμερισμού, είναι ιδιαίτερα δραστική, επιτρέποντας την προετοιμασία μακροπορώδων πολυμερών με κατανομές πόρων διαφορετικών μεγεθών από μια απλή σύνθεση του μίγματος πολυμερισμού. Είναι επίσης σημαντική η επιλογή του διαλύτη που σχηματίζει τους πόρους, συνήθως μεγάλοι πόροι σχηματίζονται από έναν φτωχό διαλύτη εξαιτίας του πρώιμου ξεκινήματος του διαχωρισμού των φάσεων. Η αύξηση της αναλογίας του παράγοντα που παρέχει τους σταυροδεσμούς (cross-linking agent) στο μίγμα του μονομερούς όχι μόνο επηρεάζει την σύνθεση των τελικών monoliths αλλά επίσης μειώνει το μέσο μέγεθος των πόρων σαν αποτέλεσμα του γρήγορου σχηματισμού των διασταυρούμενων (cross-linked) σφαιριδίων με μειωμένη τάση να συναυξηθούν. Η συνεργατικότητα των διαφορετικών επιδράσεων εξετάστηκε παραδειγματικά χρησιμοποιώντας συγκεκριμένες συνθήκες πολυμερισμού και δύο ζεύγη μονομερών, στυρένιο-διβινυλοβενζόλιο και glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate που πολυμερίστηκαν σε κλειστά καλούπια [3].

*Συνοψίζοντας μπορούμε να πούμε ότι τα μονολιθικά πολυμερή παρουσιάζουν τα εξής πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα:*

Το μεγάλο μέγεθος πόρων των μονολιθικών πολυμερών παρέχει διαπερατότητα διαμέσου του υλικού και επίσης διευκολύνει την συµμεταφορά, γι' αυτό επανζάνει αρκετά την μεταφορά μάζας. Ένα πλεονέκτημα κλειδί αυτής της μεθοδολογίας είναι ότι τα πορώδη πολυμερή μπορούν να παραχθούν μέσα σε μια μεγάλη ποικιλία από δοχεία, ακόμα και χρωματογραφικές στήλες ευρείας διαμέτρου (wide-bore), τριχοειδή αγγεία

στενής διαμέτρου (narrow-bore) και συσκευές μικρής ροής (microfluidic). Ωστόσο, υπάρχουν και μειονεκτήματα στην προσέγγιση αυτή των μονολιθικών πολυμερών: για παράδειγμα, η σύνθεση είναι ευαίσθητη στο θέμα του διαλύτη και μπορεί να είναι δύσκολο να απομακρυνθούν τα υπολείμματα διαλύτη από το συνεχές υλικό μετά τον πολυμερισμό. Επιπλέον. Τα υψηλά διασταυρούμενα, μόνιμα πορώδη polyacrylates είναι συχνά εύθραυστα και εύκολα χαλούν, γι' αυτό απαιτείται κατάλληλο μόνιμο δοχείο για το χειρισμό (π.χ. στις στήλες ή στα τριχοειδή αγγεία) [6].

### **Εφαρμογές**

Σε μια έρευνα προετοιμάστηκαν πορώδη μονολιθικά υλικά με μεγάλη επιφάνεια από 80%κ.β. διβινυλοβενζόλιο. Οι ιδιότητες των πόρων σε αυτά τα υλικά ελέγχονται και πάλι από την σύνθεση και το είδος του πορογενούς διαλύτη και από το ποσοστό του παράγοντα (διβινυλοβενζόλιο) που παρέχει τους σταυροδεσμούς (cross-linking agent) στο μίγμα του πολυμερούς. Η επιφάνεια βρέθηκε ότι αυξάνεται με το περιεχόμενο σε διβινυλοβενζόλιο στο μίγμα αντίδρασης. Με την χρήση υψηλής τάξης διβινυλοβενζολίου και ενός βέλτιστου πορογενούς διαλύτη, δημιουργήθηκαν μονολιθικά υλικά με τόσο μεγάλη ειδική επιφάνεια όσο  $400 \text{ m}^2/\text{gr}$ , που είναι ακόμα διαπερατά για τα υγρά σε μέτρια αντίθλιψη (back pressure). Αυτό το υλικό απεδείχθη ότι έχει άψογη λειτουργία στην εκχύλιση στερεής φάσης, επειδή οι φαινόλες εκχυλίστηκαν με τέτοιες ταχύτητες ροής που υπερβαίνουν αυτές των προηγούμενων υλικών κατά ένα παράγοντα 30. Η συμμετοχή του πολικού μονομερούς 2-hydroxyethyl methacrylate στην υδρόφοβη μη πολική τζελ δομή του διβινυλοβενζολικού μονολιθικού υλικού βελτιώνει την διαβρεξιμότητα με νερό απαίτησε την αλλαγή των συνθηκών αντίδρασης, σε συμφωνία με την εγερμένη συμπεριφορά αναμειξιμότητας. Με ένα τέτοιο υλικό, γίνεται δυνατή η ανάκτηση των πολικών συστατικών ενώ διατηρούνται οι ιδιότητες υψηλής ροής του μονολιθικού υλικού [3].

Ο βασικός πολυμερισμός με τη χρήση φωτός χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή ενός μονολιθικού πορώδους πολυμερούς μέσα σε τριχοειδείς στήλες από σιλικόνη που ήταν διαπερατές στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV transparent fused silica capillaries) και σωλήνες χαλαζία (quartz tubes). Αυτά τα σχήματα χρησιμοποιήθηκαν ως μοντέλα για την άμεση προετοιμασία του διαχωριζόμενου μέσου μέσα στα κανάλια των μικροφτιαγμένων συσκευών. Ένα μίγμα από ethylene dimethacrylate, butyl methacrylate, and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid πολυμερίστηκαν παρουσία ενός πορογενούς διαλύτη αποτελούμενο από 1-προπανάλη, 1,4-βουτανοδιόλη και νερό σε θερμοκρασία δωματίου και κάτω από ακτινοβολία UV. Η τροποποίηση της σύνθεσης του

πορογενούς επιτρέπει την κάλυψη του μεγέθους των πόρων ανάμεσα στο εύρος των περίπου 100 με 4000 nm. Τα μικρογραφήματα της ηλεκτρικής σάρωσης επιβεβαίωσαν την ομοιογένεια στη πορώδη δομή των υλικών που προετοιμάστηκαν, ακόμα και σε σωλήνα χαλαζία (quartz tube) με διάμετρο 4mm. Οι ιδιότητες διαχωρισμού των τελικών τριχοειδών στηλών εξετάστηκαν χρησιμοποιώντας μίγματα από θειουρία (thiourea) και οκτώ αρωματικές ενώσεις. Οι μονολιθικές στήλες μπορούσαν επίσης να διαχωρίσουν μίγματα πεπτιδίων [3].

Ετοιμάστηκαν μονοκόμματα μονολιθικές τριχοειδείς στήλες για ηλεκτροχρωματογραφία αντιστρεπτής φάσης εξαιτίας του περιορισμού από τις ανεπεξέργαστες συγχωνευμένες τριχοειδείς στήλες σίλικας σε ένα βήμα με ένα απλό συμπολυμερισμό ethylene dimethacrylate, butyl methacrylate και 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) παρουσία ενός πορογενούς διαλύτη. Η σύνθεση του ειδικά σχεδιασμένου τριπλού πορογενούς διαλύτη από νερό, 1-προπανόλη, 1,4-βουτανοδιόλη επιτρέπει τον εξαιρετικό έλεγχο των ιδιοτήτων των πόρων του μονολιθικού υλικού πάνω από μια ευρεία έκταση μεγεθών και συνθέσεων. Η χρήση αυτών των πρωτότυπων μακροπορώδων μονολιθικών υλικών ελαχιστοποιεί την ανάγκη για πορώδη φίλτρα (frits), τις δυσκολίες που αντιμετωπίζονται με τις πληρωμένες τριχοειδείς στήλες και με την επιφανειακή λειτουργικότητα αυτών. Εφόσον η αρχιτεκτονική των πόρων και η σύνθεση των μονολιθικών υλικών μπορεί να φτιαχτεί πολύ εύκολα μέσω των αλλαγών στην σύνθεση του τριπλού πορογενούς διαλύτη, τότε οι επιδράσεις τόσο του μεγέθους των πόρων και του ποσοστού μονομερούς σουλφονικού οξέος στην απόδοση και στην ταχύτητα ροής της ηλεκτροόσμωσης των τριχοειδών στηλών μπορεί να εξεταστεί ανεξάρτητα σε ένα ευρύ φάσμα. Μια μικρή αύξηση στο περιεχόμενο σε φορτισμένες λειτουργικότητες (charged functionalities) μέσα στα μονολιθικά υλικά οδηγεί σε μια αναμενόμενη επιτάχυνση της ταχύτητας ροής. Ωστόσο, αυξάνοντας το μέγεθος των πόρων οδηγούμαστε σε μια σημαντική χειροτέρευση της ικανότητας διαχωρισμού. Εν αντιθέσει, τα μονολιθικά υλικά με αυξημένα επίπεδα AMPS στα οποία το μέγεθος των πόρων παραμένει σταθερό λόγω των προσαρμογών στη σύνθεση του πορογενούς διαλύτη δεν έδειξαν χειροτέρευση στην απόδοση ενώ διατηρόταν η ίδια αύξηση στην ταχύτητα ροής, και γι' αυτό παρουσιάστηκε σημαντική μείωση στο χρόνο διαχωρισμού. Επειδή η παροχή μέσω αυτών των τριχοειδών στηλών αυξάνει τόσο με την αύξηση του μεγέθους των πόρων των μονολιθικών υλικών όσο και με το περιεχόμενο σε φορτισμένες λειτουργικότητες (charged functionalities), παρατηρήθηκαν καλύτερες χρωματογραφικές ιδιότητες για τα μονολιθικά υλικά με μεγαλύτερες επιφάνειες και υψηλότερη

υδροφοβικότητα. Με τη χρήση αυτής της τεχνικής αποκτήθηκαν μονολιθικές τριχοειδείς στήλες με απόδοση πάνω από 120000 plates/m [3].

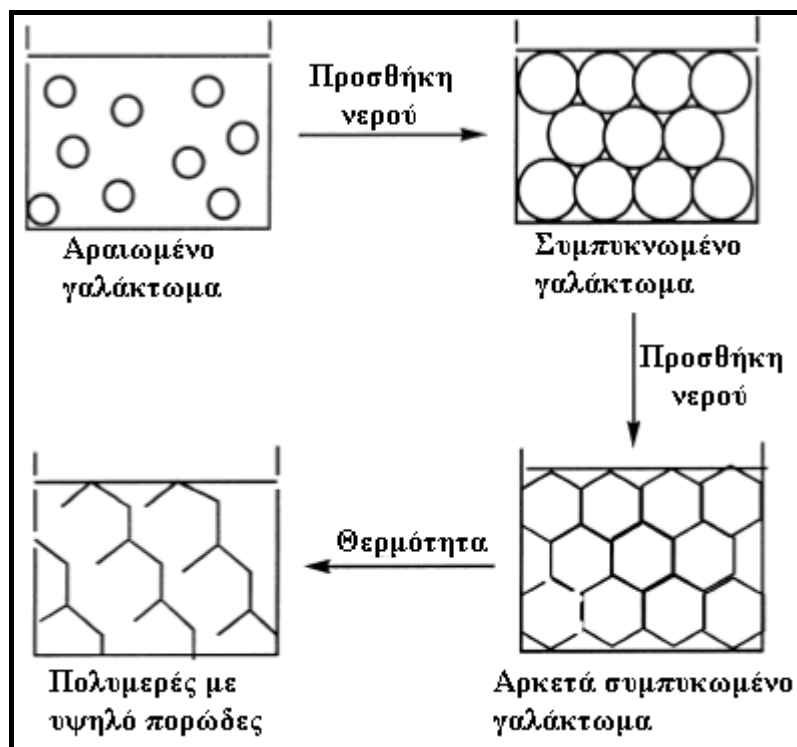
## **2.2. Εισαγωγή στα PolyHIPEs (Προέλευση- Χαρακτηρισμός- Ιδιότητες)**

Τα γαλακτώματα υψηλής εσωτερικής φάσεως - High internal phase emulsions (HIPEs) προέρχονται από την διασπορά του ύδατος στην συνεχή ελαιώδη φάση δίνοντας στην εσωτερική φάση όγκους πάνω από 99%, ποσοστό που αποτελεί και τον όγκο του ύδατος (μη συνεχής φάση). Σχηματίζονται αμέσως προσθέτοντας αργά νερό σε ένα αναδευμένο διάλυμα μέσου γαλακτωματοποίησης (surfactant) με μικρή υδρόφοβη – υδρόφιλη ισορροπία (HLB) διαλυμένο στην ελαιώδη φάση[3].

Το σύστημα αυτό αποτελείται από δύο φάσεις: μια οργανική ή ελαιώδης φάση (που καλείται η συνεχής φάση) που περιέχει τα μονομερή και ένα σημαντικό ποσό γαλακτωματοποιητή (emulsifier) και μια υδατική φάση (που ονομάζεται η φάση διασποράς) που περιέχει έναν δραστικό εκκινητή [7].

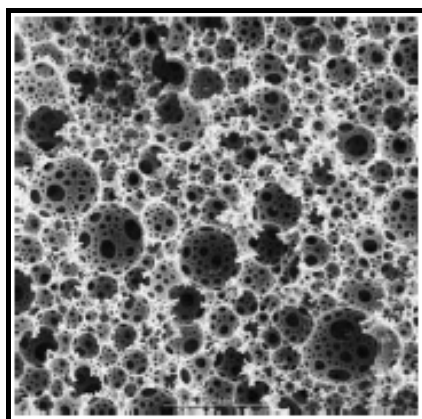
Εισάγοντας σταγόνες της υδατικής φάσης στο οργανικό μίγμα κάτω από σταθερή ανάδευση, παράγεται ένα αντίστροφα αραιωμένο (νερό σε λάδι) γαλάκτωμα. Εάν αυξηθεί το ποσό του ύδατος τότε αποκτάται ένα πιο συμπυκνωμένο γαλάκτωμα [7]. Καθώς εισάγεται περισσότερο νερό, εμφανίζεται ένα σημείο στο οποίο οι σταγόνες είναι τόσο διαδεδομένες που προσεγγίζουν μια κλειστή δομή (close-packed) [8]. Αυτό το όριο αντιστοιχεί στο τουλάχιστον 74% κ.ο. του HIPE, δηλαδή του γαλακτώματος με εσωτερική φάση μεγαλύτερη από 74% [8]. Η δομή του είναι ανάλογη με αυτή των φυσαλίδων σαπουνιού, με λεπτά φιλμ να καλύπτουν και να διαχωρίζουν τις σταγόνες. Εάν ένα πολυμεριζόμενο μονομερές, για παράδειγμα το στυρένιο, λειτουργήσει ως συνεχής ελαιώδης φάση στο διάλυμα ύδατος σε έλαιο (water-in-oil HIPE), τότε ο πολυμερισμός του μονομερούς δίδει μια πολυμερική περιβαλλόμενη δομή που περιέχει σταγόνες νερού διαχωριζόμενες σε τμήματα [8]. Κατά την φάση του πολυμερισμού δημιουργούνται τρύπες στο λεπτό φιλμ που διαχωρίζει τις σταγόνες με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια ανοιχτή δομή [7]. Το νερό στη συνέχεια απομακρύνεται για να πάρουμε αφρό με την παραπάνω δομή. Η γενική διαδικασία προετοιμασίας ενός PolyHIPE φαίνεται στην εικόνα 2.2.1





Εικόνα 2.2. 1: Γενική Διαδικασία για την Προετοιμασία ενός PolyHIPE

Ο ριζικός πολυμερισμός του διβινυλοβενζολίου οδήγησε σε ένα μακροπορώδες μονολιθικό υλικό με διασταυρούμενες συνδέσεις (crosslinked). Η ολική αλληλοσυνδεόμενη ανοιχτή (open – cellular) μακροδομή του υλικού φαίνεται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 2.2.2 [7].



Εικόνα 2.2. 2: Μικρογραφία από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο του Πολυμερούς (vinyl)polystyrene PolyHIPE

Η εσωτερική ή μη συνεχής φάση πρέπει να αποτελεί τουλάχιστον το 74% του όγκου του γαλακτώματος. Στην περίπτωση που η συνεχής φάση αποτελείται από ή τουλάχιστον περιέχει μονομερή που πολυμερίζονται, τότε τα HIPEs μπορούν να χρησιμοποιηθούν για

πολυμερισμό και να παράγουν ισοτροπικά, ανοιχτής δομής (open celled) αφρούς πολυμερών (PolyHIPEs) [3].

Έχει αναπτυχθεί μια μεγάλη ποικιλία polyHIPE πολυμερών από τον πολυμερισμό της στυρενίου-διβινυλοβενζολίου συνεχούς ελαιώδους φάσης. Η εσωτερική υδατική ή μη συνεχής φάση αποτελούσε το 90 % κ.ο. του συνολικού όγκου σε κάθε περίπτωση και αποτελείτο από μικρές σταγόνες των 10μm. Η απομάκρυνση της υδατικής φάσης έγινε μετά τον πολυμερισμό με απομάκρυνση των υδρατμών με ζεστή αιθανόλη, αφήνοντας τα μονολιθικά polyHIPE πολυμερή με μια εντελώς αλληλοσυνδεόμενη κυτταρική δομή και με μια πολύ μικρή μαζική (bulk) πυκνότητα. Προσαρμόζοντας το ποσό του μονομερούς που παρέχει τους σταυροδεσμούς-cross-linker (διβινυλοβενζόλιο) και χρησιμοποιώντας είτε ένα πορογενές που κατακρημνίζεται (precipitating porogen), όπως ο αιθέρας πετρελαίου, είτε ένα πορογενές που διαλύεται (solvating porogen), όπως το τολουόλιο, στην ελαιώδη φάση, μπορεί να παραχθεί μια δευτερογενής πορώδη δομή μέσα στα "τείχη" των κυψελίδων στα polyHIPE πολυμερή. Αυτή η κυτταρική δομή των polyHIPE πολυμερών και η πορώδης δομή των κυτταρικών τοίχων τους παρατηρήθηκε από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο [3].

Η μετάβαση από τις διαχωριζόμενες σταγόνες του γαλακτώματος στις αλληλοσυνδεόμενες κυψελίδες παρατηρήθηκε ότι συμβαίνει γύρω στο gel-point του πολυμεριζόμενου συστήματος. Αυτό ίσως να δείχνει ότι ο σχηματισμός των τρυπών μεταξύ των παρακείμενων κυττάρων να οφείλεται στη συστολή των λεπτών φιλμ των μονομερών κατά την μετατροπή των μονομερών σε πολυμερή, σαν αποτέλεσμα των δυνάμεων εντροπίας και των δομικών περιορισμών του τελευταίου [3].

Επίσης το είδος του πορογενούς που προστίθεται στην συνεχή φάση των HIPEs που περιέχει διβινυλοβενζόλιο μπορεί να επηρεάσει ισχυρά την μορφολογία του τελικού προϊόντος. Το μέγεθος των κυττάρων μειώνεται καθώς ο διαλύτης γίνεται ισχυρότερη τασενεργή ένωση, όπως εξήχθηκε από τις μετρήσεις επιφανειακής πίεσης των αντίστοιχων φιλμ για κάθε HIPE συνεχή φάση. Επιπλέον, αυτό προκάλεσε την αύξηση των "παραθύρων" που συνέδεαν τις παρακείμενες κυψελίδες σε τέτοιο βαθμό ώστε να χαθεί η κυτταρική μορφολογία και το πορώδες τζελ να είναι μηχανικά πολύ αδύναμο. Όμως αυτό θα μπορούσε να αντισταθμιστεί με ένα κατάλληλο μίγμα διαλυτών [3].

Πρέπει να σημειωθούν οι σχετικά μεγάλες κυψελίδες (πάνω από 10-20 μm σε διάμετρο) και ο μεγάλος αριθμός των περίπου 1μm "παραθύρων" ανάμεσα στις όμορες κυψελίδες. Το μεγάλο πορώδες είναι αποτέλεσμα του μεγάλου όγκου ύδατος (πάνω από 95%) και το

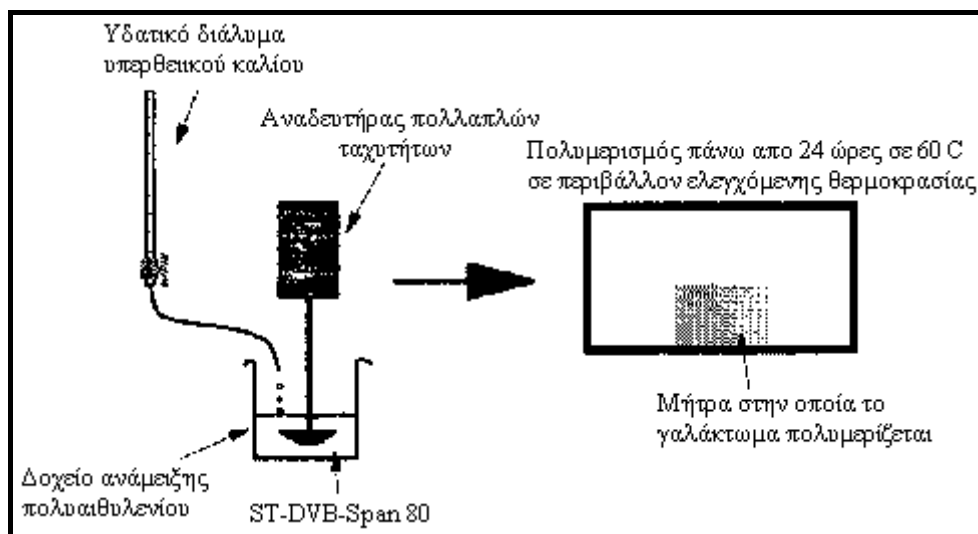
μεγάλο μέσο μέγεθος των κυττάρων είναι συνάρτηση του μεγέθους των σταγόνων νερού στα HIPEs [7].

Οι γενικές μετρήσεις/ιδιότητες αυτού του γαλακτώματος μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

1. μακροσκοπική πυκνότητα τόσο μικρή όσο  $0.05 \text{ gr/cm}^3$ ,
2. εσωτερικός όγκος κενών περίπου 95%, που αντιστοιχεί στο 95% ο όγκος των πόρων/ 5% ο όγκος του πολυμερούς,
3. πλήρως ομοιόμορφα αλληλοσυνδεόμενη δομή, με κυψελίδες να είναι συνδεδεμένες με όλες τις παρακείμενές τους, επιτρέποντας την ανακυκλοφορία των υγρών μέσω της πορώδους δομής τους και
4. τα μεγάλα κανάλια και η πλήρης αλληλεσύνδεσή τους επιτρέπουν την ροή κάτω από χαμηλή πίεση [7].

### 2.3. Παραγωγή PolyHIPEs

Τα polyHIPEs παράγονται σε δύο στάδια, πρώτα παράγεται ένα γαλάκτωμα από ένα μονομερές (διβινυλοβενζόλιο και στυρένιο), ένα εκκινητή πολυμερισμού (υπερθειικό κάλιο - potassium persulphate), ένα γαλακτωματοποιητή (sorbitan monooleate ή span 80) και νερό σαν την εσωτερική μη συνεχή φάση. Το γαλάκτωμα έπειτα αναδεύεται για ένα δοσμένο χρονικό διάστημα, το οποίο ελέγχει το μέγεθος των σταγόνων της μη συνεχούς φάσης. Τα γαλακτώματα πολυμερίζονται σε ένα κλειστό δοχείο πολυουραιθάνης στους  $60^\circ\text{C}$  για 24 ώρες [9].



Σχήμα 2.3. 1: Διάταξη της Παραγωγικής Διαδικασίας PolyHIPE

## 2.4. Τεχνική Διεξαγωγής Πολυμερισμού

Τα polyHIPEs παράγονται με την τεχνική του πολυμερισμού γαλακτώματος. Η τεχνική αυτή αναπτύσσεται παρακάτω.

### 2.4.1. Πολυμερισμός Γαλακτώματος

Ο πολυμερισμός γαλακτώματος διεξάγεται σε ένα διαφασικό σύστημα με το μονομερές διασπαρμένο, υπό τη μορφή γαλακτώματος σε μια υδατική φάση.

Μετά το πέρας του πολυμερισμού λαμβάνεται ένα σταθερό διαφασικό σύστημα που έχει σαν διάσπαρτη φάση το πολυμερές (γαλάκτωμα πολυμερούς, latex). Ανάλογα με την προβλεπόμενη χρήση, το γαλάκτωμα του πολυμερούς είτε είναι προϊόν έτοιμο προς χρήση, είτε απαιτεί διαχωρισμό προς παραλαβή του πολυμερούς. Όταν απαιτείται σαν τελικό προϊόν ένα γαλάκτωμα πολυμερούς, τότε η τεχνική του πολυμερισμού γαλακτώματος είναι υποχρεωτική.

Οι συνήθεις πολυμερισμοί γαλακτώματος έχουν υδατική φάση διασποράς και ακολουθούν μηχανισμό αλυσωτού πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες.

Τα κύρια πλεονεκτήματα του πολυμερισμού γαλακτώματος είναι:

1. Ευχερής θερμικός έλεγχος.
2. Ευχερής ανάδευσης. Δεν παρατηρείται αισθητή μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει της εκτάσεως αντιδράσεως.
3. Ευχερής έλεγχος των αντιδράσεων ενάρξεως, προόδου, τερματισμού και μεταφοράς.
4. Υψηλοί ρυθμοί αντιδράσεως σε σχετικά ήπιες θερμοκρασίες.
5. Παραγωγή πολυμερούς με υψηλό βαθμό πολυμερισμού.
6. Παραγωγή προϊόντος που είναι έτοιμο προς χρήση για ειδικές εφαρμογές.
7. Η επεξεργασία του προϊόντος της αντιδράσεως, για την παραλαβή του πολυμερούς, δεν παρουσιάζει ιδιαίτερα προβλήματα.

Μειονεκτήματα παρουσιάζονται όταν απαιτείται διαχωρισμός του πολυμερούς.

Τα κύρια είναι:

1. Προσθήκη, στην πορεία παραγωγής, των φάσεων θρομβώσεως, διαχωρισμού, εκπλύσεως, ξηράνσεως.
2. Ισχυρή ρύπανση του πολυμερούς από τα μέσα γαλακτωματοποιήσεως ή από τα προϊόντα που προκύπτουν κατά την καταστροφή των μέσων γαλακτωματοποιήσεως.

#### 2.4.1.1. Απαιτήσεις Συνθέσεως του Μείγματος Αντιδράσεως

Τα κύρια συστατικά ενός τυπικού μίγματος πολυμερισμού γαλακτώματος είναι:

1. Ύδωρ
2. Μονομερές
3. Μέσον γαλακτωματοποίησης
4. Μέσον διεγέρσεως

Μια τυπική σύσταση προβλέπει τις ακόλουθες αναλογίες:

1. Ύδωρ	150
2. Μονομερές	100
3. Μέσον γαλακτωματοποίησης	5
4. Μέσον διεγέρσεως	0,5

Το ύδωρ αποτελεί τη φάση διασποράς και οι συνήθεις απαιτήσεις αναφέρονται σε ποιότητα απιονισμένου. Οι συνήθεις τιμές του λόγου ύδωρ:μονομερές κυμαίνονται μεταξύ 2:1 και 1:1.

Η διάσπαρτη φάση είναι το μονομερές ή το μίγμα των μονομερών (στην περίπτωση του συμπολυμερισμού). Βασική απαίτηση για τα μονομερή είναι να μην παρουσιάζουν αισθητή διαλυτότητα στο νερό.

Ειδικότερες απαιτήσεις υφίστανται προκειμένου να επιλεγεί το καταλληλότερο σύστημα:

1. Γαλακτωματοποίησης
2. Διεγέρσεως

#### 2.4.1.2. Σύστημα Γαλακτωματοποίησης

Τα μέσα γαλακτωματοποίησης που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανικές πορείες είναι σύνθετα. Ως προς την σύνθεσή τους δεν διατίθενται ικανοποιητικές πληροφορίες και εξειδικεύονται ανάλογα με το μονομερές και τις συνθήκες της αντιδράσεως.

Οπωσδήποτε είναι γνωστό ότι τα άλατα των αλκαλίων των ανωτέρων λιπαρών οξέων, των ρητινικών οξέων και των ναφθενικών οξέων, μονά ή σε συνδυασμό με συνθετικά μέσα γαλακτωματοποίησης, δύναται να χρησιμοποιηθούν με ικανοποιητικά αποτελέσματα. Αυτό στην περίπτωση αντιδράσεως σε αλκαλικό περιβάλλον. Σε όξινα συστήματα χρησιμοποιούνται κατιονικά μέσα γαλακτωματοποίησης.

Τα βασικά κριτήρια επιλογής αναφέρονται:

1. Στη φύση του μέσου γαλακτωματοποίησης και

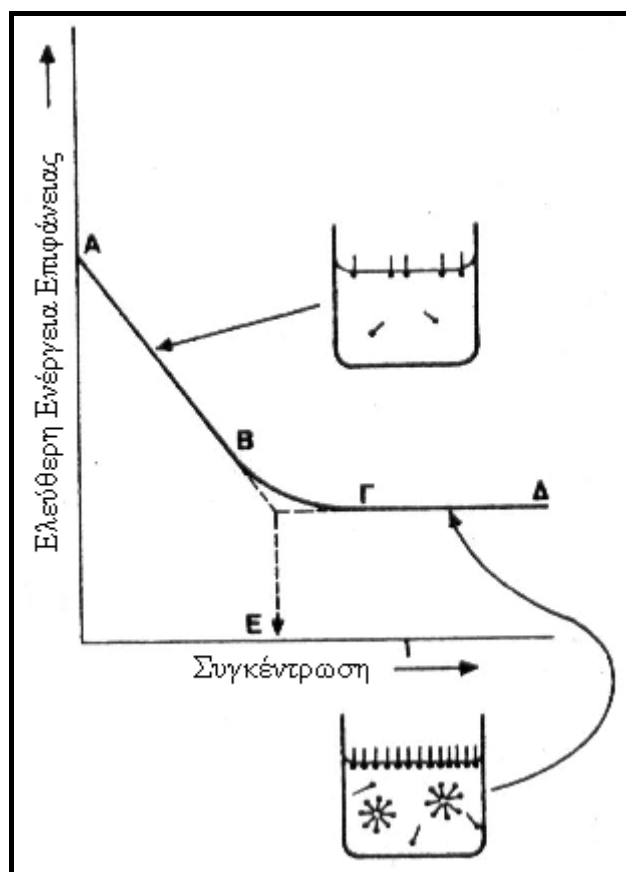
## 2. Στην ποσότητα που απαιτείται.

Η φύση του μέσου γαλακτωματοποιήσεως ασκεί μια ισχυρή επίδραση στην πορεία της αντιδράσεως. Αρχικά γίνεται η επιλογή της κατ' αρχήν καταλληλότερης ομάδας μέσων γαλακτωματοποιήσεως και ακολούθως εξειδικεύεται σε ορισμένο μέλος. Σαν παράδειγμα αναφέρεται ότι στη περίπτωση των αλάτων των λιπαρών οξέων έχει αποδειχθεί πως ο ρυθμός πολυμερισμού επηρεάζεται από το μήκος της αλύσου. Το μέγιστο παρατηρείται όταν αυτό τείνει προς το  $C_{18}$ .

Η ποσότητα του μέσου γαλακτωματοποιήσεως είναι από τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν την πορεία της αντιδράσεως. Είναι γνωστό ότι τα υδατικά διαλύματα των μέσων γαλακτωματοποιήσεως παρουσιάζουν ανώμαλη συμπεριφορά, όταν ελέγχεται μια ιδιότητα συναρτήσει των συγκεντρώσεών τους. Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται με την παραδοχή του σχηματισμού μικκυλίων.

Τα μικκύλια είναι ταξινομημένες ομάδες που αποτελούνται από 20 έως 100 μόρια του μέσου γαλακτωματοποιήσεως. Στο διάγραμμα 2.4.1 δίνεται γραφικά η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας επιφανείας συναρτήσει της συγκεντρώσεως ενός μέσου γαλακτωματοποιήσεως. Στο διάγραμμα παρατηρείται μια αρχική ομαλή πτώση της τιμής συναρτήσει της συγκεντρώσεως. Ακολούθως, σε μια κρίσιμη τιμή συγκεντρώσεως, μεταβάλλεται η κλίση της καμπύλης. Η συγκέντρωση στη οποία αλλάζει η κλίση είναι η κρίσιμη συγκέντρωση για τον σχηματισμό μικκυλίων. Σε συγκεντρώσεις κατώτερες από την κρίσιμη το μέσο γαλακτωματοποιήσεως ευρίσκεται υπό τη μορφή ανεξάρτητων μορίων. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από την κρίσιμη εμφανίζονται και τελικά επικρατούν τα μικκύλια [10].

Ο αριθμός των μικκυλίων είναι συνάρτηση της συγκεντρώσεως του μέσου γαλακτωματοποιήσεως. Τα μικκύλια είναι τα κέντρα πολυμερισμού. Η συγκέντρωση καθορίζει τον αριθμό των κέντρων πολυμερισμού, επομένως και τον ρυθμό αντιδράσεως και το μέγεθος των τελικών σωματιδίων του πολυμερούς (σε συνάρτηση και με την ποσότητα του μονομερούς) [10].



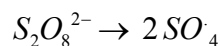
Διάγραμμα 2.4. 1: Σχηματική Παράσταση της Μεταβολής της Ελεύθερης Ενέργειας Επιφάνειας, Συναρτήσει της Συγκέντρωσης του Μέσου Γαλακτοματοποιήσεως, για την Περίπτωση Αραιών Διαλυμάτων.  $E$  = Κρίσιμη Τιμή Συγκέντρωσης για τον Σχηματισμό Μικκυλίων.

### 2.4.1.3. Σύστημα Διεγέρσεως

Σε ένα τυπικό πολυμερισμό γαλακτώματος το σύστημα διεγέρσεως εντοπίζεται αποκλειστικά στην υδατική φάση. Αυτό σε αντίθεση προς τον τυπικό πολυμερισμό αιωρήματος στον οποίο εντοπίζεται αποκλειστικά στη φάση του μονομερούς.

Γενικά η διεγέρση δύναται να είναι μονομοριακή ή διμοριακή.

Μονομοριακή διεγέρση είναι εκείνη που χρησιμοποιεί ένα μόνο μοριακό είδος. Τυπικό παράδειγμα είναι το υπερθειικό κάλιο που σχηματίζει ελεύθερες ρίζες κατά το σχήμα:



Διμοριακή διεγέρση είναι εκείνη που χρησιμοποιεί δύο μοριακά είδη.

Είναι η συνήθης οξειδοαναγωγική διεγέρση και χρησιμοποιεί ένα αναγωγικό και ένα οξειδωτικό μέσο. Ο εντοπισμός των μελών του οξειδοαναγωγικού συστήματος στο μίγμα αντιδράσεως εξαρτάται από την δραστηρότητά του. Συστήματα με βραδύ ρυθμό αντιδράσεως διαλύονται στην υδατική φάση. Όταν ο ρυθμός της αντιδράσεως είναι

ανεπιθύμητα ταχύς, τότε το ένα μέλος διαλύεται στην υδατική φάση και το άλλο στην φάση του μονομερούς.

Τυπικά συστήματα διμοριακής διεγέρσεως είναι:

1. Υπεροξειδίο του υδρογόνου με αμίνες, θειώδες νάτριο, ιόντα διδυνάμου σιδήρου, κ.λ.π.
2. Υπερθειικό κάλιο με θειοθειικό νάτριο, όξινο θειώδες νάτριο, κ.λ.π [10].

#### **2.4.2. Μηχανισμός του Πολυμερισμού Γαλακτώματος**

Ο μηχανισμός που ακολουθείται κατά τον πολυμερισμό γαλακτώματος δεν είναι σαφώς γνωστός. Οι δυσχέρειες που παρουσιάζονται στην διεκρίνιση του οφείλονται στο γεγονός ότι είναι αρκετά πολύπλοκος.

Η μη σαφής γνώση του μηχανισμού παρεμποδίζει την κατανόηση της πορείας του.

Σε γενικές γραμμές ένα σχήμα μηχανισμού πρέπει να δίνει ικανοποιητικές εξηγήσεις, τουλάχιστον στις ακόλουθες διαπιστώσεις:

1. Ο ρυθμός μετατροπής του μονομερούς αυξάνει όταν αυξάνει ο όγκος της υδατικής φάσεως. Τούτο υπό την προϋπόθεση ότι η σύνθεση της υδατικής φάσης είναι σταθερή.
2. Ο ρυθμός μετατροπής του μονομερούς δεν επηρεάζεται αισθητά από μια απλή προσθήκη ύδατος. Τούτο υπό την προϋπόθεση προσθηκών όχι πολύ μεγάλου μεγέθους.
3. Ο ρυθμός μετατροπής του μονομερούς εξαρτάται από την συγκέντρωση του μέσου γαλακτωματοποιήσεως.
4. Ο ρυθμός μετατροπής του μονομερούς δεν εξαρτάται από την ποσότητα της φάσεως του μονομερούς.
5. Ο ρυθμός μετατροπής του μονομερούς εξαρτάται από την συγκέντρωση του συστήματος διεγέρσεως.
6. Το πολυμερές που παράγεται έχει μοριακό βάρος αισθητά μεγαλύτερο, από εκείνο που παρατηρείται όταν η παραγωγή του γίνεται με τις αυτές συνθήκες αλλά με πολυμερισμό μάζας.
7. Τα σωματίδια του πολυμερούς που παράγονται κατά τον πολυμερισμό γαλακτώματος είναι μικρότερα, τουλάχιστον κατά μια τάξη μεγέθους, από τα σταγονίδια του αρχικά διασπαρμένου μονομερούς. Σαν παράδειγμα αναφέρεται ότι η διάμετρος των



σταγονιδίων γενικά κυμαίνεται μεταξύ 300 και 5000 Å. Η διάμετρος των σταγονιδίων του μονομερούς κυμαίνεται μεταξύ  $10^4$  και  $10^5$  Å [10].

Οι κυριότερες θεωρίες που αναπτύχθηκαν, για την εξήγηση του μηχανισμού του πολυμερισμού γαλακτώματος είναι οι ακόλουθες:

1. Θεωρία Harkins
2. Θεωρία Smith-Ewart
3. Θεωρία Gardon

#### **2.4.2.1. Θεωρία Harkins**

Η θεωρία του Harkins δίνει βασικά ποιοτικές πληροφορίες. Το πρότυπο που προτείνεται, για την περίπτωση του «ιδανικού» πολυμερισμού γαλακτώματος, περιέχει αμέσως πριν την διέγερση (εικόνα 2.4.2) :

Την υδατική φάση διασποράς.

Την διάσπαρτη φάση του μονομερούς.

Τα μικκύλια του μέσου γαλακτωματοποιήσεως.

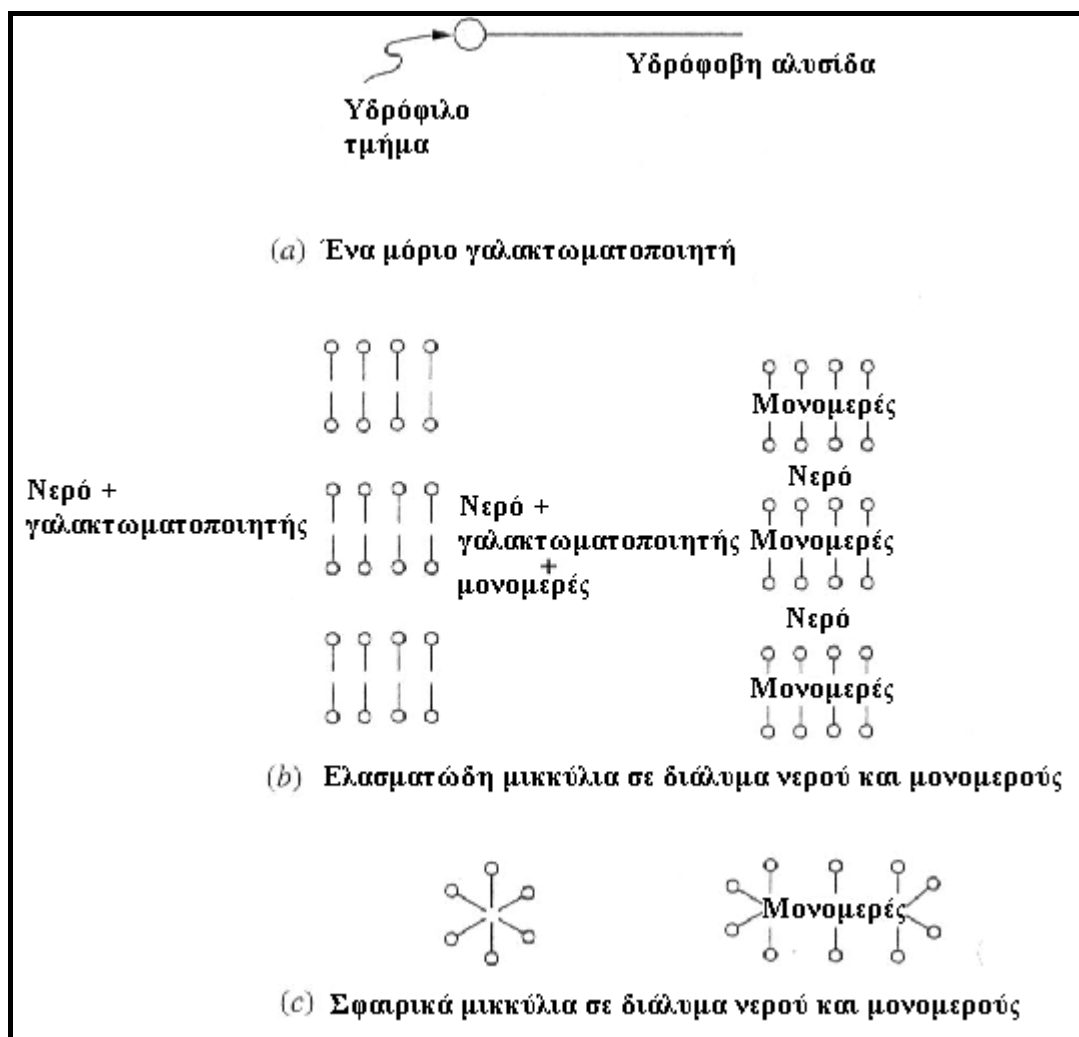
Σε αυτό το μηχανιστικό πρότυπο το μέγιστο μέρος του μονομερούς είναι διασπαρμένο σαν σταγονίδια διαμέτρου  $10^4$ - $10^5$  Å. Ένα πολύ μικρό μέρος του μονομερούς (περίπου 1%) είναι διαλυτοποιημένο στα μικκύλια του μέσου γαλακτωματοποιήσεως.

Το μέσο γαλακτωματοποιήσεως ευρίσκεται κυρίως υπό τη μορφή μικκυλίων. Ένα μικρό μέρος βρίσκεται υπό τη μορφή ελευθέρων μορίων, ενώ ένα άλλο μέρος περιβάλλει και σταθεροποιεί τα σταγονίδια του μονομερούς. Τα μικκύλια έχουν ελασματώδες ή κυρίως σφαιρικό σχήμα που το υδρόφοβο τμήμα τους κατευθύνεται προς το κέντρο της σφαίρας. Γενικά έχουν διαστάσεις της τάξεως των 50 Å. όταν προστεθεί το μονομερές τότε ένα μικρό μέρος παραλαμβάνεται από τα μικκύλια. Αποτέλεσμα είναι η αύξηση των διαστάσεων τους στο διπλάσιο. Σε συνήθεις πολυμερισμούς γαλακτώματος ένα ml περιέχει περίπου  $10^{18}$  μικκύλια (εικόνα 2.4.1).

Στους τυπικούς «ιδανικούς» πολυμερισμούς γαλακτώματος το σύστημα διεγέρσεως ευρίσκεται στην υδατική φάση. Συνήθη συστήματα διεγέρσεως με υπερθειικό κάλιο, στους 50 °C, παράγουν ελεύθερες ρίζες με ρυθμό  $10^{13}$ /mls.

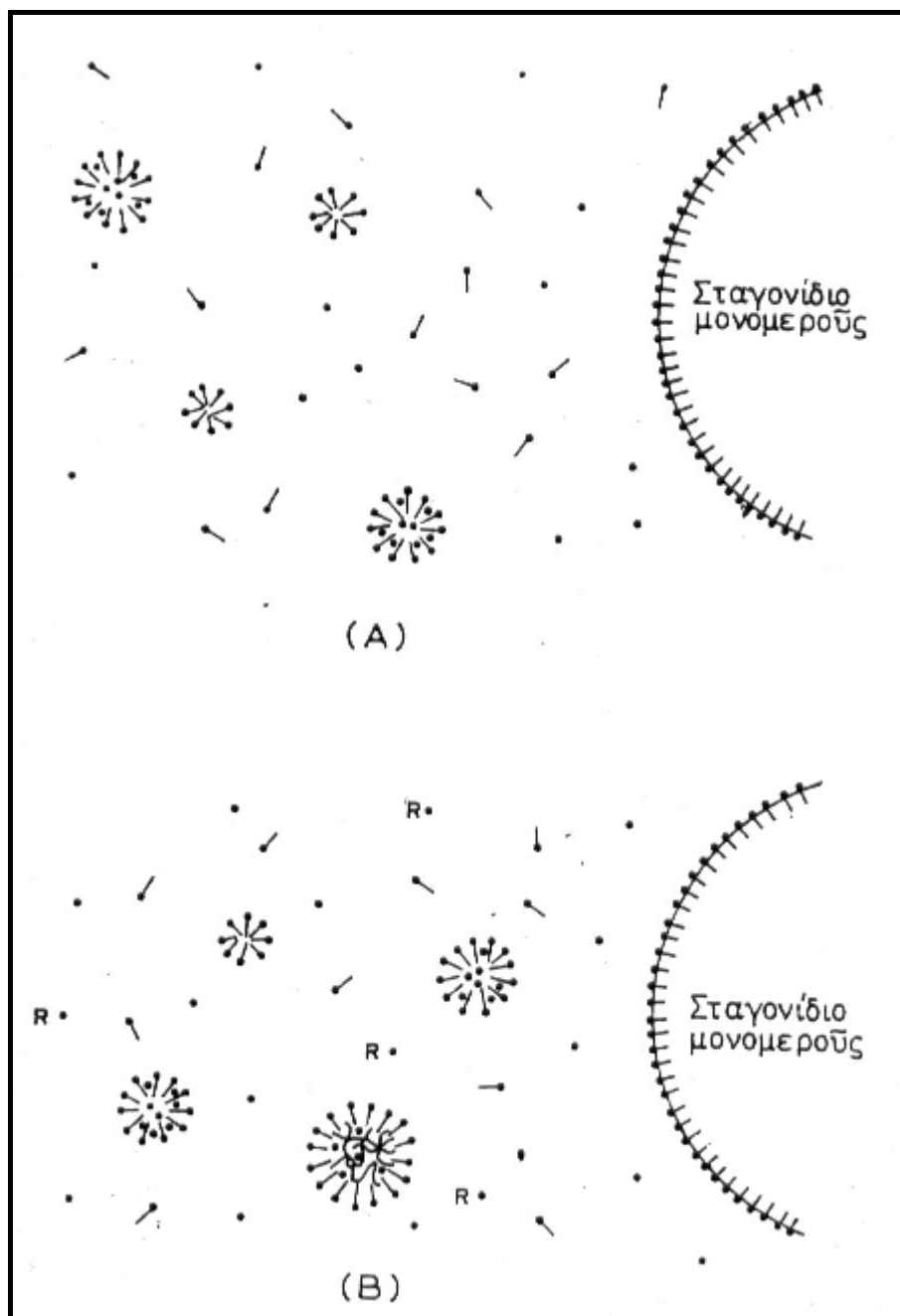
Οι ελεύθερες ρίζες δημιουργούνται στην υδατική φάση. Ακολουθώς παγιδεύονται και εισέρχονται στα μικκύλια. Εκεί διεγείρουν προς πολυμερισμό το μονομερές που ευρίσκεται στο κέντρο του μικκυλίου. Είναι γενικά παραδεκτό ότι αντίδραση γίνεται

μόνο στα μικκύλια και όχι και στα σταγονίδια του μονομερούς. Τα σταγονίδια θεωρούνται σαν αποθήκες μονομερούς. Αυτά τροφοδοτούν συνεχώς τα μικκύλια με μονομερές [10].



Εικόνα 2.4. 1: Σχηματική Αναπαράσταση του Σχηματισμού Μικκυλίων κατά τον Πολυμερισμό Γαλακτώματος [11]

Κατά τη φάση αυτή (εικόνα 2.4.2) το σύστημα περιέχει σταγονίδια μονομερούς, μικκύλια με μονομερές, μικκύλια με μονομερές στα οποία έχει διεγερθεί αντίδραση πολυμερισμού, ελεύθερα μόρια μέσου γαλακτωματοποίησης, ελεύθερες ρίζες, μόρια του συστήματος διεγέρσεως και οδεύοντα μόρια μονομερούς [10].



Εικόνα 2.4. 2: Σχηματική Απόδοση του Προτύπου της Θεωρίας Harkins, για την Περίπτωση του "Ιδανικού" Πολυμερισμού Γαλακτώματος. (A) = Περιεχόμενα είδη αμέσως πριν την διέγερση (B) = Περιεχόμενα είδη μετά την διέγερση της αντιδράσεως πολυμερισμού.

Ο πολυμερισμός στα μικκύλια οδεύει με ταχύ ρυθμό. Η συνεχής τροφοδοσία με μονομερές οδηγεί σε μια συνεχή αύξηση του μεγέθους τους. Η αύξηση του μεγέθους συνεπάγεται μια συνεχή αύξηση της επιφάνειας. Αυτή απαιτεί την προσρόφηση μορίων του μέσου γαλακτωματοποιήσεως. Η απαίτηση αυτή καλύπτεται με την παγίδευση των ελεύθερων μορίων του μέσου γαλακτωματοποιήσεως ή με την απόσπαση μορίων από μη διεγερθέντα μικκύλια.

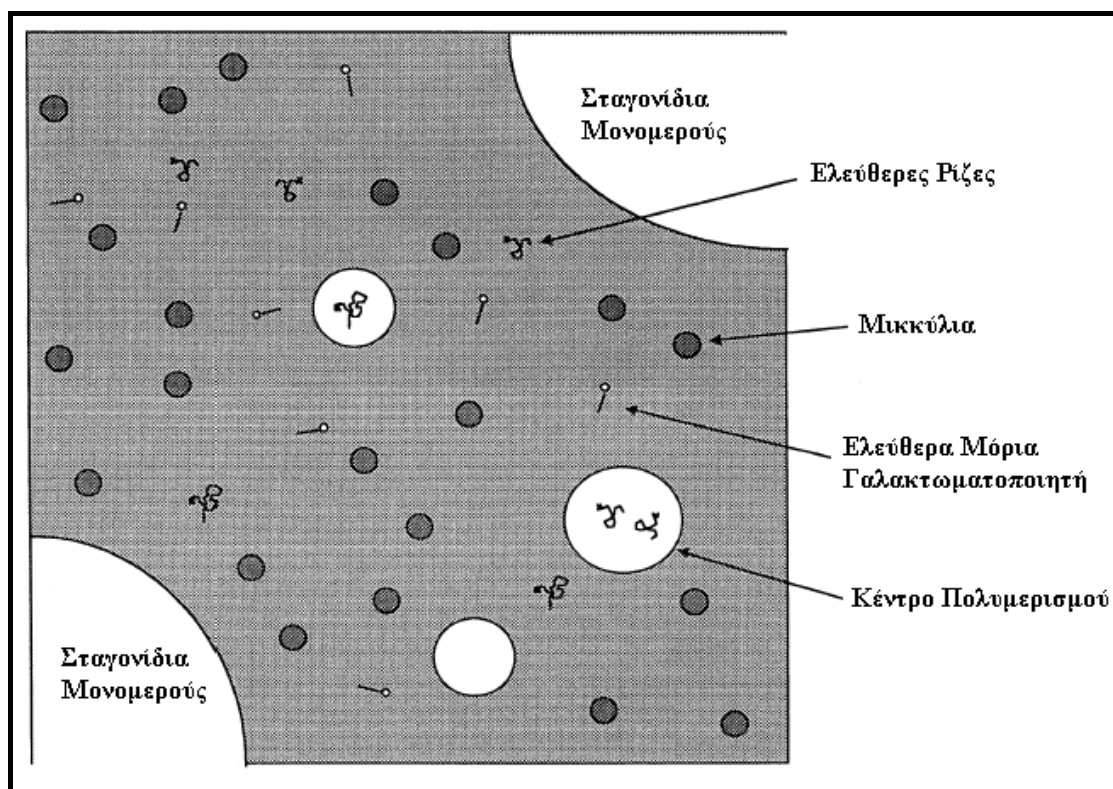
Μετά από μια μετατροπή της τάξεως του 10-20% δεν παρατηρούνται μη διεγερμένα μικκύλια. Όλο το μέσο γαλακτωματοποίησης ευρίσκεται αισθητά στην επιφάνεια των σωματιδίων (σύστημα πολυμερούς-μονομερούς) που αναπτύχθηκαν στα αρχικά μικκύλια. Ο αριθμός των σωματιδίων αυξάνει μέχρι ενός μεγίστου. Αυτό παρατηρείται κατά την στιγμή που εξαφανίζονται τα μη διεγερμένα μικκύλια. Ακολούθως παραμένει σταθερός σε όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού. Συνήθεις τιμές είναι της τάξεως των  $10^{15}/\text{ml}$ .

Η τροφοδοσία των μικκυλίων με μονομερές γίνεται συνεχώς από τα σταγονίδια με μια πορεία διαχύσεως. Αποτέλεσμα είναι η συνεχής μείωση του μεγέθους και του αριθμού τους. Όταν η μετατροπή λάβει τιμές της τάξεως του 60% τότε παρατηρείται πλήρης κατανάλωση των σταγονιδίων. Μονομερές δεν υπάρχει παρά μόνο μέσα στο εσωτερικό των σωματιδίων.

Η περαιτέρω πορεία του πολυμερισμού οδηγεί σε μια συνεχή κατανάλωση του μονομερούς, χωρίς να υπάρχει δυνατότητα αναπλήρωσης του. Άμεση συνέπεια είναι η συνεχής μείωση του ρυθμού πολυμερισμού. Η αντίδραση σταματά όταν καταναλωθεί όλο το μονομερές.

Η θεωρία Smith-Ewart δίνει σχέσεις για ποσοτικούς υπολογισμούς του ρυθμού αντιδράσεως και διευκρινίζει την εξάρτηση του από την συγκέντρωση των κύριων συστατικών του μίγματος αντιδράσεως.

Από τις περιπτώσεις που εξετάζονται η απλούστερη είναι η «περίπτωση 2». Αυτή έχει τύχει της μεγαλύτερης προσοχής και ευρίσκεται πλησιέστερα προς τους τυπικούς πολυμερισμούς γαλακτώματος. Το μηχανιστικό πρότυπο που χρησιμοποιεί είναι αισθητά εκείνο της θεωρίας Harkins. Το μέσον διεγέρσεως εντοπίζεται στην υδατική φάση και το μονομερές είναι αισθητά αδιάλυτο στο ύδωρ [10].



Εικόνα 2.4. 3: Διάγραμμα Πολυμερισμού Γαλακτώματος (Φάση I & II) [12]

Η όλη πορεία της αντιδράσεως δύναται να αποδοθεί με ένα σχήμα που περιλαμβάνει τρεις φάσεις Εικόνα 2.4. 4

#### 1. Φάση I.

Είναι το αρχικό στάδιο της αντιδράσεως και ο ρυθμός αντιδράσεως αυξάνει μέχρι μιας μέγιστης τιμής. Σε αυτή τη φάση τα μικκύλια παγιδεύουν ελεύθερες ρίζες και διεγείρονται το ένα κατόπιν του άλλου. Τα διεγερμένα μικκύλια αποτελούν τα κέντρα του πολυμερισμού και το καθένα θα αποτελέσει και ένα σωματίδιο του τελικού πολυμερούς. Στο τέλος της φάσεως έχουν δημιουργηθεί όλα τα κέντρα πολυμερισμού. Όταν αρχίσει ο πολυμερισμός σε ένα μικκύλιο τότε εμφανίζεται μια νέα φάση. Αυτή η νέα φάση είναι πολυμερές διογκωμένο με μονομερές το οποίο αποτελεί το εσωτερικό των μικκυλίων. Το σύστημα μονομερούς-πολυμερούς είναι το κέντρο πολυμερισμού και έχει την μορφή ενός σωματιδίου που αυξάνει συνεχώς [10].

<b>Φάση I</b>	1. Ελεύθερα μόρια γαλακτωματοποιητή 2. Μικκύλια με μονομερές 3. Σταγονίδια μονομερούς 4. Συνεχής υδατική φάση	~10 μ ~100 Å ~500 Å
<b>Φάση II</b>	1. Γαλακτωματοποιημένα σταγονίδια 2. Σταγονίδια μονομερούς 3. Συνεχής υδατική φάση	~10 μ ~800 Å
<b>Φάση III</b>	1. Πολυμερές διογκωμένο με μονομερές 2. Συνεχής υδατική φάση	~1000 Å

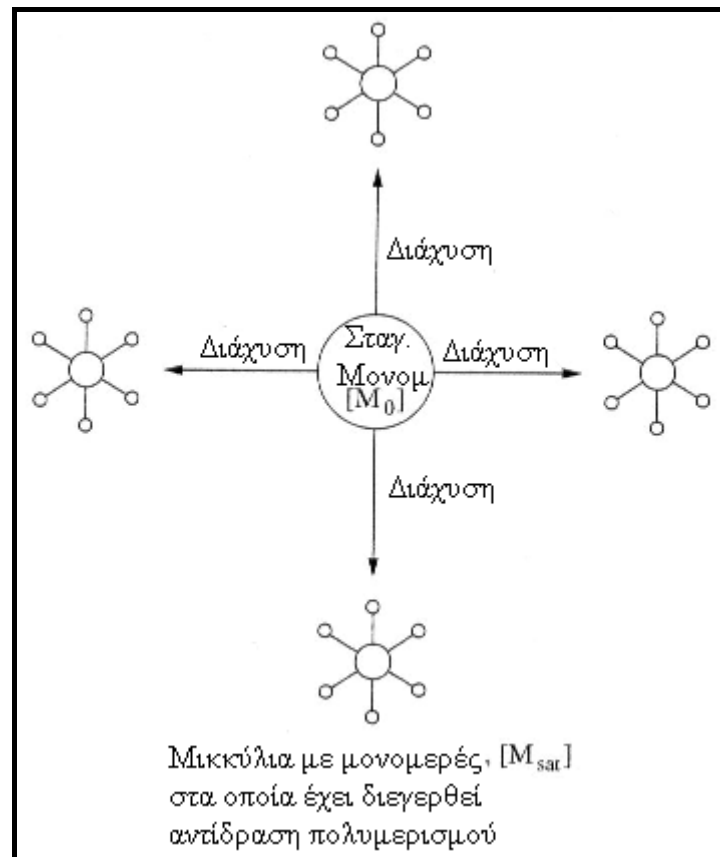
Εικόνα 2.4. 4: Διάφορες Φάσεις σε Διάφορα Στάδια του Πολυμερισμού Γαλακτώματος [11]

## 2. Φάση II.

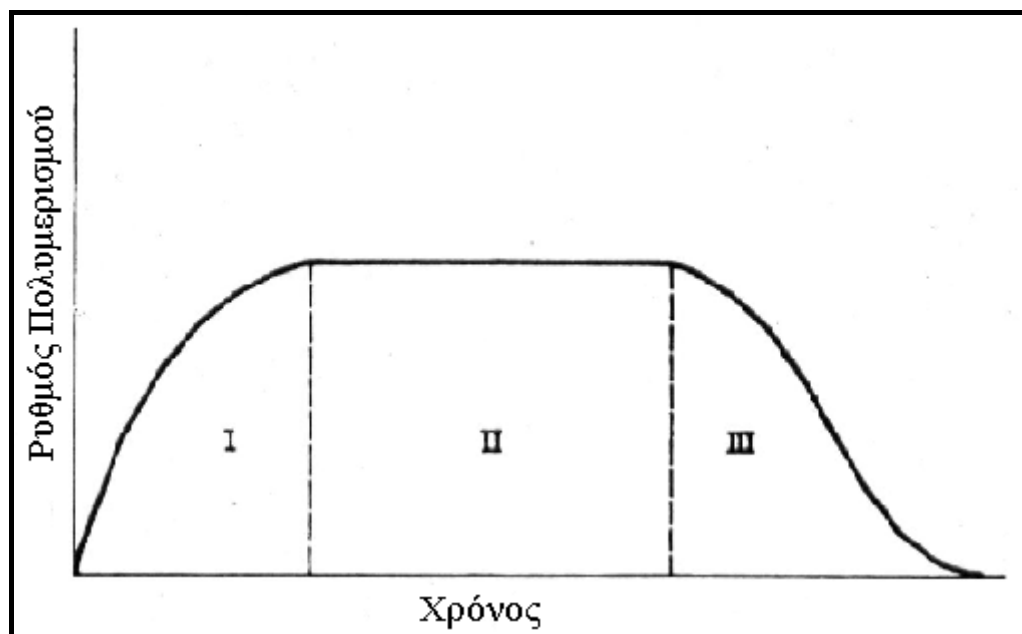
Είναι το δεύτερο στάδιο της αντιδράσεως και χαρακτηρίζεται από σταθερό ρυθμό αντιδράσεως (διάγραμμα 2.4.2). Η τιμή του ρυθμού αντιδράσεως είναι η μέγιστη που επιτυγχάνεται στη φάση I. Η φάση διαρκεί μέχρι την εξαφάνιση των σταγονιδίων, τα οποία εξασφαλίζουν σταθερή συγκέντρωση μονομερούς στα κέντρα. Κατά τη διάρκεια της φάσεως ο αριθμός των κέντρων πολυμερισμού παραμένει σταθερός (Εικόνα 2.4. 5) [10].

## 3. Φάση III.

Είναι το τελικό στάδιο της αντιδράσεως. Χαρακτηρίζεται από μια συνεχή πτώση του ρυθμού αντιδράσεως, μέχρι μηδενισμού (διάγραμμα 2.4.2). Ο ρυθμός αντιδράσεως μειώνεται συνεχώς λόγω μείωσης του μονομερούς στα σωματίδια. Ένα προς ένα τα ενεργά κέντρα νεκρώνονται, λόγω καταναλώσεως του μονομερούς τους. Ο αριθμός των σωματιδίων που παράγονται τελικά είναι όσος ο αριθμός των ενεργών κέντρων που δημιουργήθηκαν στην αρχική φάση [10].



Εικόνα 2.4. 5: Αναπαράσταση της Φυσικής Διαδικασίας του Πολυμερισμού Γαλακτώματος στη Φάση II [11]



Διάγραμμα 2.4. 2: Σχηματική Παράσταση της Μεταβολής του Ρυθμού Πολυμερισμού Συναρτήσει του Χρόνου, στην Περίπτωση ενός Τυπικού Πολυμερισμού Γαλακτώματος κατά Smith-Ewart.

Η θεωρία Smith-Ewart υπολογίζει τον ρυθμό της αντιδράσεως κατά την φάση II, στην οποία δέχεται σταθερή κατάσταση. Με τις συνθήκες αυτές ο ρυθμός πολυμερισμού εμφανίζεται σαν το γινόμενο δύο παραγόντων:

1. Του ρυθμού πολυμερισμού σε ένα κέντρο πολυμερισμού και
2. Του αριθμού των κέντρων πολυμερισμού.

Η γενική θεωρία δέχεται και την δυνατότητα μεταφοράς δραστηρότητας από τα κέντρα πολυμερισμού προς την υδατική φάση. Στην «περίπτωση 2» γίνονται οι ακόλουθες παραδοχές που απλοποιούν το σύστημα:

1. Δεν υπάρχει δυνατότητα μεταφοράς δραστηρότητας από τα κέντρα πολυμερισμού.
2. Ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ της εισόδου μιας δεύτερης ελεύθερης ρίζας και του τερματισμού είναι πολύ μικρός, σε σύγκριση με τον χρόνο που μεσολαβεί μεταξύ της εισόδου δυο διαδοχικών ελεύθερων ριζών.

Στο Διάγραμμα 2.4.3 δίνεται η μεταβολή του ρυθμού πολυμερισμού, υπό την προϋπόθεση άμεσου ή μη τερματισμού και της εκτάσεως της αντιδράσεως σε κάθε ενεργό κέντρο. Βάσει αυτού του προτύπου μια ελεύθερη ρίζα εισέρχεται σε ένα κέντρο πολυμερισμού και διεγείρει αντίδραση η οποία συνεχίζεται με σταθερό ρυθμό, χωρίς να υπάρχει δυνατότητα τερματισμού. Όταν εισέλθει μια δεύτερη ρίζα τότε επιτυγχάνεται ένας άμεσος τερματισμός. Ακολουθώς το κέντρο παραμένει αδρανές μέχρι την είσοδο της επόμενης ρίζας και επαναλαμβάνεται ο αυτός κύκλος [10].

Υπό τις συνθήκες αυτές:

1. Κάθε κέντρο είναι ενεργό περίπου κατά το μισό του χρόνου αντιδράσεως.
2. Σε δεδομένο κέντρο ο μέσος ρυθμός αντιδράσεως, είναι ο μισός εκείνου που παρατηρείται όταν το κέντρο είναι ενεργό.
3. Σε ένα σύστημα που περιέχει μεγάλο αριθμό κέντρων παρατηρείται, σε κάθε δεδομένη στιγμή, ότι σχεδόν τα μισά από τα κέντρα είναι ενεργά και τα υπόλοιπα αδρανή.

Στην «περίπτωση 2» ο ρυθμός πολυμερισμού μπορεί να υπολογισθεί βάσει της σχέσεως:

$$-dM / dt = 0,5k_p |M|N \quad (2-1)$$

Όπου:

$dM / dt$  = Ο ρυθμός μετατροπής του μονομερούς σε πολυμερές εκφρασμένος σε αριθμό μορίων μονομερούς που μετατρέπονται σε πολυμερές ανα μονάδα όγκου υδατικής φάσεως και δευτερόλεπτο.

$k_p$  = η σταθερά του ρυθμού προόδου της αντιδράσεως πολυμερισμού



$|M|$  = η μοριακή συγκέντρωση του μονομερούς στο κέντρο πολυμερισμού

$N$  = ο αριθμός των κέντρων ανά μονάδα όγκου της υδατικής φάσεως [10]

Το στιγμιαίο μέσου αριθμού μοριακό βάρος όπως υπολογίστηκε με βάση την κινητική Smith-Ewart είναι:

$$\overline{M}_{n_i} = \frac{r_p}{k_d [I]_0} e^{k_d t} M_0 \quad (2-2)$$

Όπου:

$\overline{M}_{n_i}$  = το στιγμιαίο μέσου αριθμού μοριακό βάρος

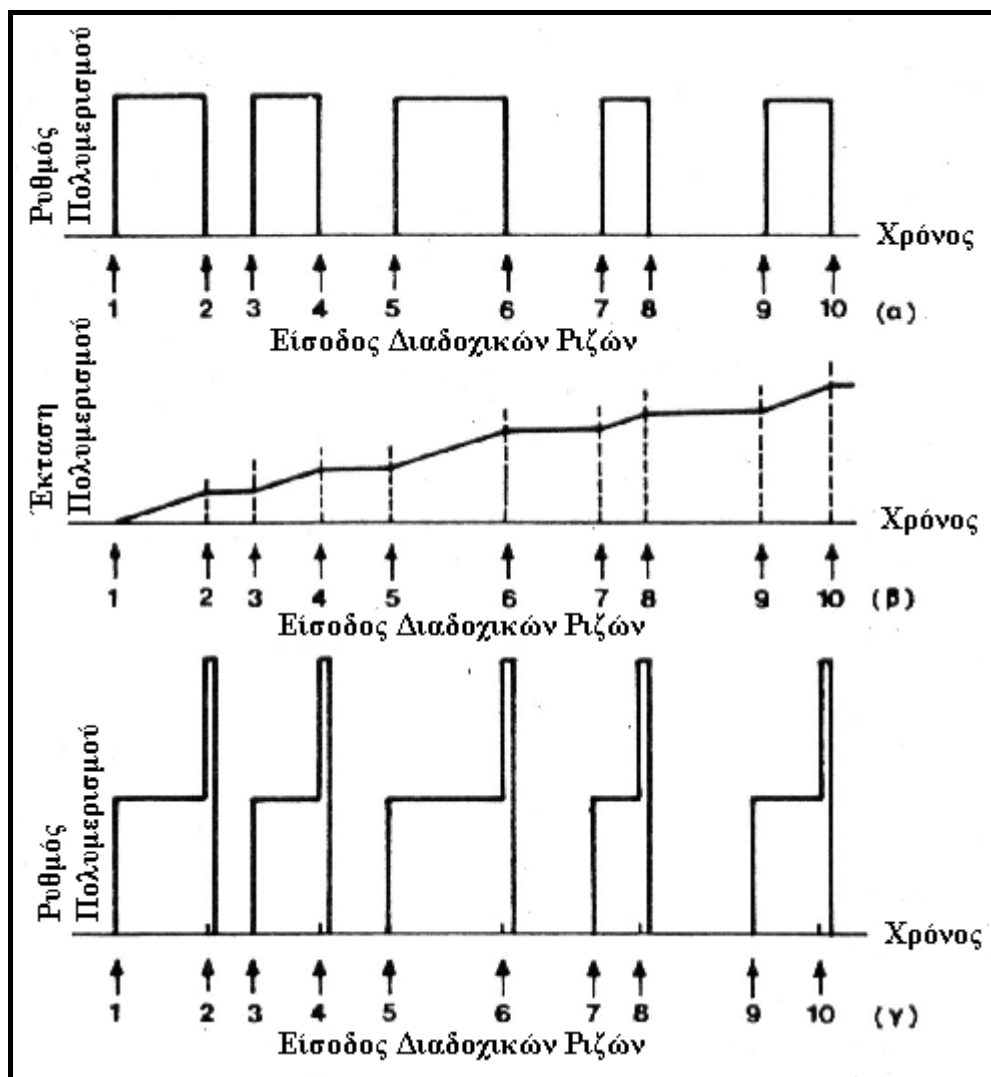
$r_p$  = ο ολικός ρυθμός πολυμερισμού γαλακτώματος

$M_0$  = το μοριακό βάρος του μονομερούς την χρονική στιγμή μηδέν

$[I]_0$  = η συγκέντρωση του διεγέρτη την χρονική στιγμή μηδέν

$k_d$  = σταθερά ρυθμού διασπάσεως διεγέρτη

Η παραπάνω εξίσωση υποθέτει σταθερή κατάσταση, τερματισμό με συνδυασμό και 100% απόδοση των ριζών [13].



Διάγραμμα 2.4. 3: Σχηματική Απόδοση της Μεταβολής του Ρυθμού Πολυμερισμού και της Εκτάσεως της Αντιδράσεως σε ένα Μοναδικό Κέντρο Πολυμερισμού, σύμφωνα με την "περίπτωση 2" της Θεωρίας των Smith-Ewart. Τα τόξα καθορίζουν τις Χρονικές Στιγμές της Εισόδου των Διαδοχικών Ελεύθερων Ριζών στο Κέντρο Πολυμερισμού. (α) = Περίπτωση άμεσου τερματισμού, κατά την είσοδο της επόμενης ελεύθερης ρίζας. (γ) = Περίπτωση ταχύτατου αλλά μη άμεσου τερματισμού.

#### 2.4.2.2. Θεωρία Gardon

Η θεωρία Gardon αναπτύχθηκε το 1968 και είναι ακόμη υπό εξέλιξη. Σκοπός της είναι να δώσει ποσοτικές σχέσεις με βάση ένα γενικό πρότυπο [10].

Με τις προτεινόμενες μαθηματικές σχέσεις υπολογίζονται:

1. Το μέγεθος του σωματιδίου του πολυμερούς.
2. Οι σχέσεις μετατροπής-χρόνου.
3. Η μεταβολή του μεγέθους του σωματιδίου και του μοριακού βάρους του πολυμερούς, συναρτήσει του βαθμού μετατροπής.

4. Η επίδραση της φύσεως του μονομερούς, του συστήματος διεγέρσεως και του συστήματος γαλακτωματοποίησης.

Το μηχανιστικό πρότυπο που χρησιμοποιείται είναι αισθητά εκείνο της θεωρίας Harkins. Περαιτέρω παραδοχές καθορίζουν ότι:

1. Ο ρυθμός διασπάσεως του συστήματος διεγέρσεως είναι βραδύς σε σύγκριση με τον ρυθμό πολυμερισμού. Αυτή η παραδοχή επιτρέπει να ληφθεί σαν σταθερή η συγκέντρωση του συστήματος διεγέρσεως, επομένως σταθερός και ο ρυθμός παραγωγής ελεύθερων ριζών.
2. Η πορεία προσροφήσεως ελεύθερων ριζών από την υδατική φάση προς τα κέντρα πολυμερισμού είναι μη αντιστρεπτή.
3. Η κρίσιμη συγκέντρωση για την παραγωγή μικκυλίων είναι πολύ μικρή, σε σύγκριση προς εκείνη που χρησιμοποιείται. Επομένως μπορεί να αγνοηθεί η ποσότητα του μέσου γαλακτωματοποίησης που είναι σε μοριακή διασπορά.
4. Όταν μια ελεύθερη ρίζα πολυμερούς αυξάνει, σε ένα κέντρο πολυμερισμού, τότε το κέντρο προσροφά περισσότερο μονομερές. Αποτέλεσμα είναι να παραμείνει σταθερός ο ρυθμός πολυμερισμού.
5. Τα σταγονίδια του μονομερούς δρουν σαν δεξαμενές μονομερούς. Η μόνη τους επίδραση είναι ότι διατηρούν την υδατική φάση κεκορεσμένη με μονομερές.
6. Όσο υπάρχουν σταγονίδια ο λόγος μονομερές-πολυμερές διατηρείται σταθερός στα κέντρα πολυμερισμού.
7. Μέσα στα κέντρα πολυμερισμού ακολουθείται συνήθης κινητική ελευθέρων ριζών.

Ένα από τα βασικότερα συμπεράσματα της αναλύσεως του Gardon είναι το γεγονός ότι κάθε κέντρο πολυμερισμού προσροφά ελεύθερες ρίζες, με έναν ρυθμό που είναι ανάλογος προς την επιφάνειά του.

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των θεωρητικών υπολογισμών του Gardon, με τα πειραματικά δεδομένα οδηγεί στα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Επιβεβαιώνονται τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών που δείχνουν ότι η μετατροπή, στο τέλος της φάσεως διεγέρσεως των μικκυλίων, είναι πολύ μικρή. Σε πολλά συστήματα αυτό αντιστοιχεί σε ποσότητα πολυμερούς της τάξεως των  $10^{-2}$  ml ανά ml υδατικής φάσεως.
2. Υπάρχει πολύ καλή σύμπτωση στις τιμές του μεγέθους των σωματιδίων.
3. Υπάρχει καλή σύμπτωση στις τιμές του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Αυτή τουλάχιστον ως προς την τάξη μεγέθους.

4. Οι σχέσεις μετατροπής-χρόνου στη φάση II εμφανίζουν μεγάλη αξιοπιστία. Αυτό στην περίπτωση ενός μεγάλου αριθμού συστημάτων.
5. Η εκτίμηση του μέσου αριθμού ριζών στα κέντρα πολυμερισμού, κατά τη φάση II, δίνει τιμές πολύ μεγαλύτερες της τιμής του 0,5 που δέχεται η θεωρία Smith-Ewart. Σε πολλές περιπτώσεις έχουν ευρεθεί τιμές με μέγεθος 10 [10].

## 2.5. Αντίδραση Πολυμερισμού

Η αντίδραση πολυμερισμού που λαμβάνει χώρα κατά την παραγωγή τους είναι αλυσωτός πολυμερισμός με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, όπως αναπτύσσεται παρακάτω.

### 2.5.1. Αλυσωτοί Πολυμερισμοί

Οι αλυσωτοί πολυμερισμοί είναι τυπικές αντιδράσεις προσθήκης, που χαρακτηρίζονται από ταχύτατους ρυθμούς και οδεύουν με διαδοχικές προσθήκες ενός μορίου μονομερούς εκάστοτε. Στους αλυσωτούς πολυμερισμούς το μόριο του πολυμερούς σχηματίζεται σε ελάχιστο χρονικό διάστημα, της τάξεως των  $10^{-6}$  sec και το μέγεθός του δεν είναι συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης. Τα βασικά συστατικά ενός μίγματος αντιδράσεως είναι πάντοτε μονομερές και πολυμερές. Ο χρόνος αντιδράσεως επηρεάζει μόνο την έκταση της αντίδρασης, όχι όμως και το μέγεθος του μορίου [10].

Στις αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού διακρίνουμε τα ακόλουθα τρία διαδοχικά στάδια αντιδράσεως:

1. Έναρξη
2. Πρόοδο
3. Τερματισμό

Σε ένα τυπικό αλυσωτό πολυμερισμό ή έναρξη της αντίδρασης επιτυγχάνεται με μια πράξη διεγέρσεως. Με αυτήν δημιουργείται ένα δραστικό κέντρο που καθιστά δυνατή την πρόοδο της αντίδρασης. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι το δραστικό κέντρο παραμένει συνδεδεμένο με ένα αυξανόμενο μόριο πολυμερούς. Επομένως για κάθε πράξη διεγέρσεως, που συνεπάγεται τη δημιουργία ενός δραστικού κέντρου, αντιστοιχεί και ένα μόριο πολυμερούς [10].

Από όλους τους υποθετικούς τύπους ενεργών κέντρων, τρεις τύποι έχουν πειραματικά αποδειχθεί σαν πράγματι υφιστάμενοι. Οι τύποι αυτοί είναι:

1. Ελεύθερη ρίζα
2. Ανιόν
3. Κατιόν

Γενικά οι αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού διακρίνονται σε:

1. Αντιδράσεις μηχανισμού ελευθέρων ριζών
2. Αντιδράσεις καταλυτικών πολυμερισμών

Οι αντιδράσεις καταλυτικών πολυμερισμών διαχωρίζονται ανάλογα με την φύση του συστήματος μονομερές – καταλύτης, ή μονομερές – διαλύτης – καταλύτης σε:

1. Αντιδράσεις ομοιογενούς καταλύσεως
2. Αντιδράσεις ετερογενούς καταλύσεως

Οι αντιδράσεις ομοιογενούς καταλύσεως είναι ιοντικού μηχανισμού και ανάλογα με το ιόν διακρίνονται σε:

1. Ανιοντικές
2. Κατιοντικές

Οι αντιδράσεις ετερογενούς καταλύσεως είναι ιοντικού μηχανισμού, συνήθως ανιοντικού συντονισμού και η διάκρισή τους βασίζεται στην σύνθεση του καταλύτη. Πολλές φορές οι πολυμερισμοί αυτοί χαρακτηρίζονται και σαν στερεοειδικοί πολυμερισμοί. Τούτο επειδή τα πολυμερή που λαμβάνονται παρουσιάζουν μια ανεπτυγμένη στερεοταξική κανονικότητα.

Συνήθως υπάρχει μια βασική σχέση μεταξύ της φύσεως του προς πολυμερισμό μονομερούς και του μηχανισμού του αλυσωτού πολυμερισμού με τον οποίον αυτό πολυμερίζεται καλύτερα.

Το είδος του μηχανισμού που ακολουθείται εξαρτάται κυρίως από τον όξινο – βασικό χαρακτήρα του δυνατού ιόντος. Έτσι τα μονομερή που φέρουν, στα άτομα άνθρακα του διπλού δεσμού, υποκατάστατες που είναι ισχυροί δότες ηλεκτρονίων σχηματίζουν ισχυρά καρβονικά ιόντα και πολυμερίζονται με κατιοντικό μηχανισμό. Μονομερή που φέρουν, στα άτομα άνθρακα του διπλού δεσμού, υποκαταστάτες που είναι ισχυροί δέκτες ηλεκτρονίων σχηματίζουν σταθερά ανιόντα και πολυμερίζονται με ανιοντικό μηχανισμό. Κατόπιν τα μονομερή που διακρίνονται από μια μέση τάση έλξεως ηλεκτρονίων, πολυμερίζονται με αντιδράσεις μηχανισμού ελευθέρων ριζών. Πολλά από τα μονομερή

αυτής της τάξεως δύναται, παρουσία ισχυρών καταλυτών ιοντικού πολυμερισμού, να πολυμερισθούν και με κατιοντικό ή ανιοντικό μηχανισμό [10].

### **2.5.2. Πολυμερισμός με Μηχανισμό Ελευθέρων Ριζών**

Ο αλυσωτός πολυμερισμός με μηχανισμό ελευθέρων ριζών είναι μια τυπική αντίδραση αλυσωτού πολυμερισμού. Σε αυτήν το δραστικό κέντρο, μέσω του οποίου οδεύει η αντίδραση, είναι μια ελεύθερη ρίζα. Η αντίδραση υπόκειται σε επιβράδυνση και αναστολή, ακολουθείται δε υπό των συνήθων βινυλικών μονομερών. Ο μηχανισμός της αντίδρασης διευκρινίστηκε από τον Flory το 1937 [10].

#### **2.5.2.1. Μηχανισμός Αντιδράσεως**

Η μελέτη του μηχανισμού του αλυσωτού πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες περιλαμβάνει τόσο την μελέτη της κύριας αντίδρασης, όσο και την μελέτη των παραπλεύρων αντιδράσεων. Η κύρια αντίδραση περιλαμβάνει τρία στάδια και διακρίνουμε:

1. Έναρξη
2. Πρόοδο
3. Τερματισμό

Οι παράπλευρες αντιδράσεις διακρίνονται σε:

1. Αντιδράσεις μεταφοράς
2. Αντιδράσεις επιβραδύνσεως
3. Αντιδράσεις αναστολής [10]

#### **1. Έναρξη αντιδράσεως.**

Η έναρξη της αντιδράσεως επιτυγχάνεται με μια πράξη διεγέρσεως η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ελευθέρων ριζών. Συνήθως οι ελεύθερες ρίζες δημιουργούνται με θερμική, φωτοχημική ή οξειδοαναγωγική προσβολή των διεγερτών. Οι συνήθεις διεγέρτες είναι: οργανικά υπεροξείδια, υδρουπεροξείδια και αζω- ή διαζω- ενώσεις.

Όταν η διάσπαση, ενός διεγέρτη ελευθέρων ριζών, γίνεται παρουσία ενός βινυλικού μονομερούς τότε οι ελεύθερες ρίζες προστίθενται σε μόρια μονομερούς και σχηματίζονται ελεύθερες ρίζες μονομερούς:

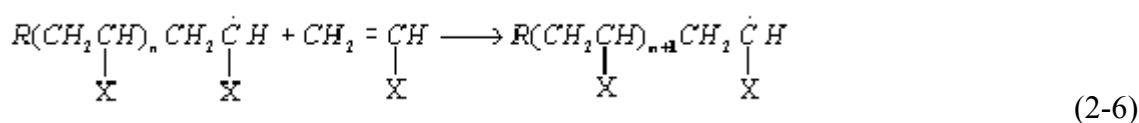
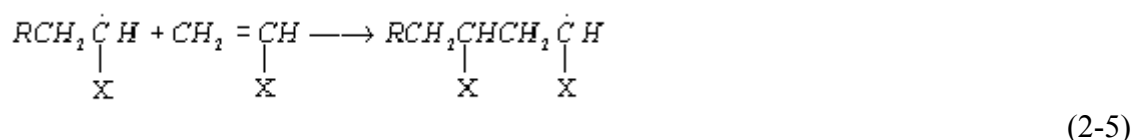


Το γεγονός ότι η ελεύθερη ρίζα, που προέρχεται από τη διάσπαση του διεγέρτη, προστίθεται σε ένα μονομερές και αποτελεί το άκρο της σχηματιζόμενης αλύσου πολυμερούς, έχει αποδειχθεί με σήμανση με βαρέα ή ραδιενεργά άτομα.

Η ικανότητα μιας ελεύθερης ρίζας, που προέρχεται από τη διάσπαση ενός διεγέρτη, να προκαλέσει έναρξη αντιδράσεως πολυμερισμού, χαρακτηρίζεται με το βαθμό αποτελεσματικότητας της. Οι περισσότεροι από τους διεγέρτες που χρησιμοποιούνται, δίνουν ρίζες με τιμές βαθμού αποτελεσματικότητας κυμαινόμενες μεταξύ 0,6 και 1. Αυτό σημαίνει ότι το 60% έως 100% των παραγόμενων ελευθέρων ριζών προκαλεί έναρξη αντιδράσεως πολυμερισμού [10].

## 2. Πρόοδος αντιδράσεως

Κατά το στάδιο της προόδου της αντιδράσεως η ελεύθερη ρίζα μονομερούς αυξάνει, με συνεχείς προσθήκες μονομερούς. Ο μηχανισμός της προόδου προβλέπει την προσθήκη ενός μορίου μονομερούς εκάστοτε, οπότε σχηματίζεται μια διαρκώς αυξανόμενη ελεύθερη ρίζα πολυμερούς ή αλύσου:



## 3. Τερματισμός αντιδράσεως

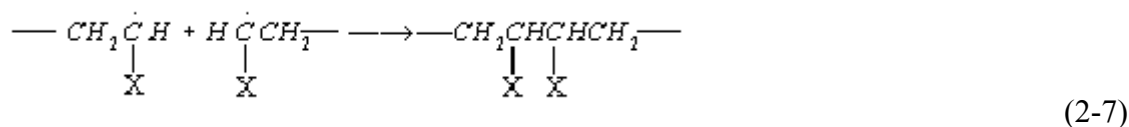
Η πρόοδος της αντιδράσεως θα μπορούσε να συνεχιστεί, με το παραπάνω σχήμα, μέχρι πλήρους εξαντλήσεως του μονομερούς. Σε αυτήν την περίπτωση θα λαμβάνονταν πολυμερή με μόρια τεράστιου μεγέθους. Αυτό δεν παρατηρείται επειδή οι ελεύθερες ρίζες πολυμερούς έχουν τάση προς σχηματισμό σταθερών ενώσεων, με μια αντίδραση αλληλεξουδετέρωσης. Η τάση προς αλληλεξουδετέρωση θα οδηγούσε στο σχηματισμό

μόνο μικρού μεγέθους μορίων, εάν η συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών δεν ήταν πολύ μικρή, σε σύγκριση προς την συγκέντρωση του μονομερούς. Απαιτείται, επομένως, ένα χρονικό διάστημα μέχρις ότου μια δεδομένη ελεύθερη ρίζα πολυμερούς διαχυθεί στο περιβάλλον μιας άλλης και δύναται να αντιδράσει με αυτή. Ο χρόνος αυτός είναι αρκετός και επιτρέπει, στην ταχύτατη αντίδραση προόδου, να οδηγήσει σε προϊόντα μεγάλου μοριακού βάρους.

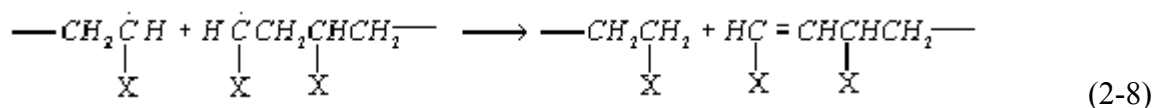
Ο τερματισμός της αντιδράσεως, με αλληλεξουδετέρωση δυο ελευθέρων ριζών πολυμερούς, επιτυγχάνεται κατά δυο τρόπους:

1. Με αντίδραση συνδυασμού
2. Με αντίδραση διαφοροποιήσεως

Στην περίπτωση του τερματισμού με συνδυασμό, δυο ελεύθερες ρίζες πολυμερούς αντιδρούν και σχηματίζουν ένα μόριο πολυμερούς κατά το σχήμα:



Στην περίπτωση του τερματισμού με διαφοροποίηση, δυο ελεύθερες ρίζες πολυμερούς αντιδρούν και σχηματίζουν δυο μόρια πολυμερούς. Κατά την αντίδραση παρατηρείται μετανάστευση ενός ατόμου υδρογόνου. Έτσι το ένα από τα μόρια πολυμερούς σχηματίζεται με ακόρεστη την ακραία ομάδα:



Είναι γνωστοί αμφότεροι οι άνω τύποι αντιδράσεων τερματισμού. Εκείνος που επικρατεί σε κάθε περίπτωση καθορίζεται τόσο από τη φύση του μονομερούς, όσο και από την θερμοκρασία στην οποία γίνεται η αντίδραση πολυμερισμού. Έτσι στην περίπτωση του πολυστυρενίου είναι επικρατέστερη η αντίδραση τερματισμού με συνδυασμό. Στην Περίπτωση του πολύ(μεθακρυλικού μεθυλίου) παρατηρείται τερματισμός μόνο με αντίδραση διαφοροποιήσεως, εφόσον ο πολυμερισμός γίνεται σε θερμοκρασίες ανώτερες των 60 °C. Αντίθετα σε θερμοκρασίες κατώτερες των 60 °C παρατηρούνται αμφότεροι οι τύποι των αντιδράσεων τερματισμού [10].

#### 4. Διατάξεις δομικών μονάδων μονομερούς

Η προσθήκη, ενός βινυλικού μονομερούς σε μια ρίζα, μπορεί να γίνει με δυο τρόπους:



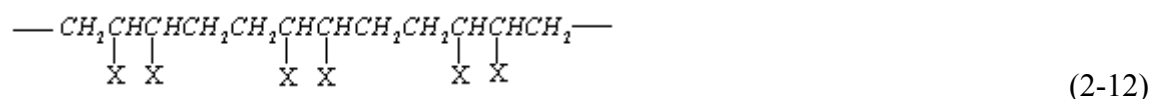


Από τα δυο δυνατά σχήματα προσθήκης, θα προτιμηθεί εκείνο που οδηγεί στο σχηματισμό του σταθερότερου προϊόντος. Γενικά τόσο για λόγους μεσομερισμού, όσο και για λόγους στερεοτάξεως, σταθερότερη ρίζα είναι εκείνη που λαμβάνεται κατά το σχήμα της σχέσεως (2-9). προτιμώμενη προσθήκη, επομένως, θα είναι εκείνη που επιτυγχάνεται κατά το αυτό σχήμα. Η αποκλειστική όδευση, της αντιδράσεως προόδου του πολυμερισμού, κατά το σχήμα αυτό οδηγεί στο σχηματισμό μορίων της μορφής:



Αυτή η διάταξη των δομικών μονάδων μονομερούς, στην αλυσίδα του πολυμερούς, καλείται διάταξη ή προσθήκη: «κεφαλή-ουρά». Κατά την προσθήκη αυτή ο υποκαταστάτης βρίσκεται σε κανονικά εναλλασσόμενα άτομα άνθρακα. Έχει αποδειχθεί ότι, στον αλυσωτό πολυμερισμό με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, προτιμώμενη διάταξη είναι η διάταξη «κεφαλή-ουρά».

Συνεχείς διατάξεις κατά το σχήμα «κεφαλή-κεφαλή», ή κατά το σχήμα «ουρά-ουρά», δεν είναι δυνατό να υπάρξουν. Η μόνη άλλη δυνατή συνεχής διάταξη είναι η κατά το σχήμα: «κεφαλή-κεφαλή»-«ουρά-ουρά»:



Η διάταξη, αυτή στην οποία οι υποκαταστάτες βρίσκονται ανά δύο σε διαδοχικά άτομα άνθρακα, μπορεί να προκύψει με κανονική εναλλαγή των αντιδράσεων προσθήκης (2-9) και (2-10) σε έναν αλυσωτό πολυμερισμό με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, είναι εξαιρετικά μικρή η πιθανότητα να ληφθεί μια αλυσίδα με δομή «κεφαλή-κεφαλή»-«ουρά-ουρά». Συνήθως συναντώνται αλυσίδες στις οποίες μια μεμονωμένη δομική μονάδα μονομερούς εισέρχεται προστιθέμενη κατά την αντίδραση (2-10). Στις περιπτώσεις αυτές πραγματοποιείται μια μόνη σύνδεση κατά το σχήμα «κεφαλή-κεφαλή» ή «ουρά-ουρά». Τόσο πριν όσο και μετά το περιστατικό αυτό, η διάταξη των δομικών μονάδων μονομερούς είναι συνεχής «κεφαλή-ουρά». Παράδειγμα

πραγματοποιήσεως μιας μοναδικής συνδέσεως «κεφαλή-κεφαλή» είναι η περίπτωση της αντιδράσεως τερματισμού με συνδυασμό.

Το ανάλογο μιας πλήρους διατάξεως «κεφαλή-κεφαλή»-«ουρά-ουρά», μπορεί να ληφθεί με στερεοειδικό συμπολυμερισμό, ειδικών ζευγών μονομερών [10].

### 5. Αντιδράσεις μεταφοράς

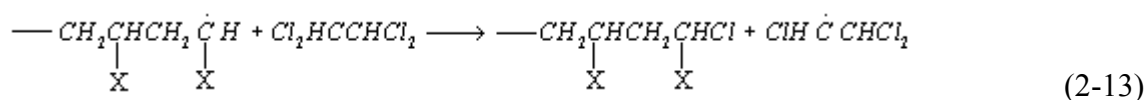
Οι αντιδράσεις μεταφοράς είναι αντιδράσεις που παρατηρούνται μεταξύ μιας ελεύθερης ρίζας πολυμερούς και ενός μορίου. Η αντίδραση περιλαμβάνει την μεταφορά δραστικότητας από την ρίζα προς το μόριο, με σύγχρονη μετανάστευση ενός ευκίνητου ατόμου, συνήθως υδρογόνου ή αλογόνου, κατά την αυτήν ή την αντίθετη κατεύθυνση.

Το μόριο στο οποίο γίνεται η μεταφορά της δραστικότητας, καθίσταται ενεργό (ελεύθερη ρίζα) και συνεχίζει την αντίδραση πολυμερισμού. Με τις αντιδράσεις μεταφοράς παρεμποδίζεται η ανάπτυξη, πέραν ενός σημείου, της ρίζας πολυμερούς χωρίς να επηρεάζεται η πορεία της αντιδράσεως.

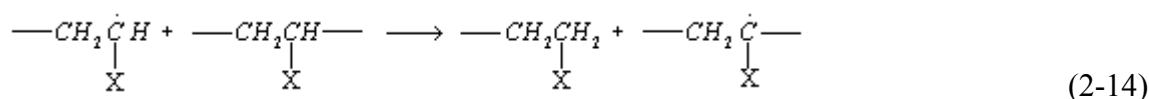
Ανάλογα με το είδος του μορίου, στο οποίο γίνεται η μεταφορά της δραστικότητας, διακρίνουμε δυο είδη αντιδράσεων μεταφοράς:

1. Μεταφορά με κορεσμένο μόριο
2. Μεταφορά σε ακόρεστο μόριο

Στην πρώτη περίπτωση υπάγονται οι αντιδράσεις μεταφοράς σε διαλύτη, σε άλλο ειδικό πρόσθετο, π.χ. μέσο μεταφοράς, όπως και σε μόριο πολυμερούς. Στις περιπτώσεις αυτές το ευκίνητο μόριο μεταναστεύει από τον κεκορεσμένο μόριο προς την ελεύθερη ρίζα πολυμερούς. Έτσι η ελεύθερη ρίζα πολυμερούς μεταπίπτει σε αδρανές μόριο πολυμερούς, με κεκορεσμένη την ακραία μονάδα, ενώ το κεκορεσμένο μόριο μεταβάλλεται σε ελεύθερη ρίζα και μπορεί να συνεχίσει την αντίδραση πολυμερισμού:

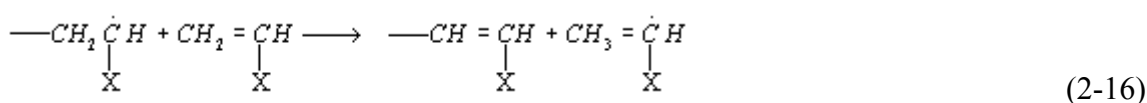
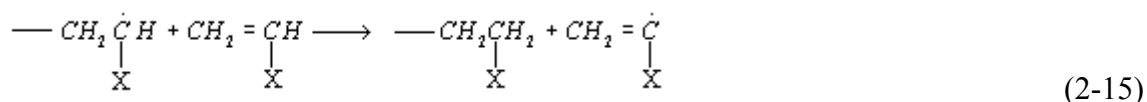


Στην περίπτωση της μεταφοράς σε μόριο πολυμερούς η αντίδραση ακολουθεί το σχήμα:



Με τον τρόπο αυτό το πολυμερές καθίσταται ελεύθερη ρίζα πολυμερούς, με ενεργό κέντρο σε ένα εσωτερικό σημείο της αλύσου. Περαιτέρω πρόοδος του πολυμερισμού, βάσει του δημιουργηθέντος ενεργού κέντρου, οδηγεί στον σχηματισμό διακλαδωμένων μορίων πολυμερούς [10].

Στην περίπτωση της μεταφοράς σε ακόρεστο μόριο, η μετανάστευση του ευκίνητου ατόμου μπορεί να γίνει τόσο κατά την κατεύθυνση της μεταφοράς της δραστηριότητας, όσο και κατά την αντίθετη κατεύθυνση. Σύνηθες παράδειγμα είναι η μεταφορά σε μονομερές:



Και στις δυο περιπτώσεις το μονομερές μεταπίπτει σε ελεύθερη ρίζα μονομερούς και συνεχίζει την αντίδραση πολυμερισμού. Αντίθετα η ελεύθερη ρίζα πολυμερούς αδρανοποιείται και μεταβάλλεται σε μόριο πολυμερούς. Αυτό φέρει, κατά περίπτωση, κεκορεσμένη ή ακόρεστη ακραία δομική μονάδα.

Με την χρησιμοποίηση των αντιδράσεων μεταφοράς είναι δυνατόν να επιτευχθεί:

1. Δημιουργία περισσότερων μορίων πολυμερούς, ανά αρχική πράξη διεγέρσεως
2. Απόληψη πολυμερούς του οποίου τα μόρια έχουν μικρότερο μέγεθος, έναντι των μορίων του πολυμερούς που θα λαμβανόταν κανονικά [10].

#### διακλαδώσεις

Οι αντιδράσεις μεταφοράς μεταξύ μιας μακρορίζας και ενός νεκρού μακρομορίου οδηγούν στη δημιουργία διακλαδωμένων μακρομορίων [14].

Η νέα ρίζα που παράγεται συνεχίζει τον πολυμερισμό με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας διακλάδωσης, η οποία εάν είναι μεγάλη, μπορεί να αντιδράσει με το ενεργό κέντρο μιας άλλης μακρορίζας και να μετατραπεί σε σταυροδεσμό [14].

### 6. Αντιδράσεις επιβραδύνσεως

Επιβράδυνση είναι μια αντίδραση με την οποία επιτυγχάνεται η μείωση του συνολικού ρυθμού αντιδράσεως, όπως επίσης και η ελάττωση του μεγέθους των σχηματιζόμενων μορίων πολυμερούς [10].

Οι αντιδράσεις επιβραδύνσεως επιτυγχάνονται με την βοήθεια κατάλληλων μέσων, τα οποία καλούνται μέσα επιβραδύνσεως. Τα μέσα επιβραδύνσεως επιδρούν επί των ελευθέρων ριζών πολυμερούς προκαλώντας την μείωση του μέσου χρόνου ζωής τους και την ελάττωση της συγκέντρωσής τους. Η αντίδραση επιβραδύνσεως παρεμβάλλεται μεταξύ των αντιδράσεων προόδου και τερματισμού και οδεύει κατά το σχήμα:



Εάν η παραπάνω αντίδραση, μεταξύ του μέσου επιβραδύνσεως και της ελεύθερης ρίζας πολυμερούς, οδεύει ταχύτερα από την συνήθη αντίδραση τερματισμού:



Τότε η αντίδραση επιβραδύνσεως θα είναι η κύρια αντίδραση τερματισμού. Αυτό υπό την προϋπόθεση ότι, εντός του αντιδρώντος μίγματος, υπάρχει η απαιτούμενη ποσότητα του μέσου επιβραδύνσεως. Κάτω από τις παραπάνω συνθήκες τα μέσα επιβραδύνσεως εμφανίζονται σαν ανάλογα προς τα μέσα μεταφοράς, με τις ακόλουθες βασικές διαφορές: Τα μέσα επιβραδύνσεως δρουν ταχύτερα

Σε αντίθεση προς τα μέσα μεταφοράς, η δράση των μέσων επιβραδύνσεως δεν συνοδεύεται από σχηματισμό δραστικού είδους που να μπορεί να συνεχίσει την αντίδραση πολυμερισμού.

Στην απλούστερη περίπτωση το μέσο επιβραδύνσεως είναι μια ελεύθερη ρίζα η οποία είναι μεν αρκετά αδρανής, ώστε να μη μπορεί να προκαλέσει έναρξη αντιδράσεως πολυμερισμού, διαθέτει όμως την απαιτούμενη δραστηριότητα ώστε να μπορεί να αντιδράσει με μια ελεύθερη ρίζα πολυμερούς και να επιτύχει την εξουδετέρωση και τον τερματισμό της [10].

## 7. Αντιδράσεις αναστολής

Αναστολή είναι μια αντίδραση με την οποία επιτυγχάνεται η διακοπή της περαιτέρω προόδου της αντιδράσεως πολυμερισμού ή και παρεμπόδιση αυτής της έναρξης πολυμερισμού.

Έχει παρατηρηθεί ότι ορισμένα υλικά όταν προστεθούν σε μικρές ποσότητες, εντός πολυμεριζόμενων μονομερών, έχουν την ικανότητα να προκαλούν την πλήρη αναστολή του πολυμερισμού επί ένα χρονικό διάστημα. Μετά την παρέλευση του χρονικού αυτού διαστήματος η αντίδραση πολυμερισμού ακολουθεί την συνήθη πορεία της. Τα υλικά

αυτά καλούνται μέσα αναστολής, το δε χρονικό διάστημα της επενέργειας τους καλείται περίοδος επώασης [10].

Η δράση των μέσων αναστολής δεν είναι απολύτως εξακριβωμένη. Βασικά εξαρτάται από την δραστικότητα τους, το είδος του μονομερούς και τις συνθήκες αντιδράσεως. Ανάλογα με την δραστικότητα τους, τα μέσα αναστολής διακρίνονται σε ισχυρά και ασθενή.

Τα ισχυρά μέσα αναστολής είναι απολύτως αποτελεσματικά και αναστέλλουν πλήρως την αντίδραση πολυμερισμού. Είναι γενικά παραδεκτό ότι τα ισχυρά μέσα αναστολής αντιδρούν ποσοτικά με τα ενεργά κέντρα (ελεύθερες ρίζες), αμέσως όταν αυτά σχηματισθούν. Με τον τρόπο αυτό τα απενεργοποιούν, ενώ τα ίδια καταναλίσκονται. Υφίσταται, επομένως, μια περίοδος κατά την οποία δεν παρατηρείται πολυμερισμός και η οποία διαρκεί από την προσθήκη μέχρι την κατανάλωση του μέσου αναστολής. Ο ρυθμός καταναλώσεως του μέσου αναστολής είναι ανεξάρτητος από την συγκέντρωση του, εξαρτάται δε μόνο από το ρυθμό δημιουργίας νέων ελευθέρων ριζών.

Εάν το μέσο αναστολής είναι ασθενές τότε δεν καταστρέφονται όλα τα δημιουργούμενα ενεργά κέντρα, αμέσως μετά τον σχηματισμό τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την συνέχιση της οδεύσεως της αντίδρασης πολυμερισμού, αλλά με έναν πολύ μικρότερο ρυθμό. Στην περίπτωση αυτή τα μέσα αναστολής συμπεριφέρονται σαν ισχυρά μέσα επιβραδύνσεως.

Κατά την διεξαγωγή των βιομηχανικών πολυμερισμών είναι απαραίτητη η πλήρης γνώση των ενώσεων που μπορεί να δράσουν σαν μέσα επιβραδύνσεως ή αναστολής του υπόψη πολυμερισμού. Αυτό απαιτείται για δυο λόγους:

1. Προς καθαρισμό των μονομερών από όλες τις ενώσεις που μπορεί να επηρεάσουν την αντίδραση πολυμερισμού.
2. Προς εφαρμογή των απολύτως ικανοποιητικών μέσων αναστολής, προκειμένου το μονομερές να διατηρηθεί αναλλοίωτο από την παραγωγή μέχρι την χρησιμοποίησή του.

Τα χρησιμοποιούμενα μέσα αναστολής, για την σταθεροποίηση των μονομερών, μπορεί να είναι αποτελεσματικά:

1. Μόνο υπό συνθήκες αποθηκεύσεως του μονομερούς
2. Τόσο υπό συνθήκες αποθηκεύσεως του μονομερούς, όσο και υπό συνθήκες αντιδράσεως πολυμερισμού.

Όπου είναι δυνατό χρησιμοποιούνται μέσα αναστολής του πρώτου τύπου. Αυτό επειδή δεν είναι απαραίτητη η απομάκρυνση τους, όταν το μονομερές θα οδηγηθεί σε πολυμερισμό. Όταν χρησιμοποιούνται μέσα αναστολής του δεύτερου τύπου, τότε αυτά πρέπει να απομακρύνονται, από το μονομερές, πριν την έναρξη της αντίδρασης πολυμερισμού [10].

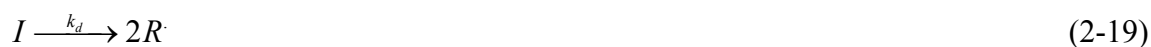
Η αποτελεσματικότητα των μέσων αναστολής είναι συνάρτηση και της φύσεως του μονομερούς. Το αυτό μέσο αναστολής μπορεί να συμπεριφέρεται τόσο σαν μέσο αναστολής, για ένα ορισμένο μονομερές, όσο και σαν μέσο επιβραδύνσεως για ένα άλλο μονομερές [10].

Από πλευράς αποτελεσματικότητας τα μέσα μεταφοράς, τα μέσα επιβραδύνσεως και τα μέσα αναστολής αποτελούν μια συνεχή σειρά. Παρουσία ενός πολύ δραστικού μονομερούς, ένα ορισμένο μέσο, μπορεί να δράσει σαν μέσο μεταφοράς και να επηρεάσει το μοριακό βάρος, όχι όμως και τον ρυθμό αντιδράσεως. Αυτό το μέσο παρουσία ενός λιγότερο δραστικού μονομερούς, δρα σαν μέσο επιβραδύνσεως και επηρεάζει τόσο το μοριακό βάρος όσο και τον ρυθμό αντιδράσεως. Τέλος παρουσία ενός ακόμη λιγότερο δραστικού μονομερούς, αυτό συμπεριφέρεται σαν μέσο αναστολής [10].

### 2.5.2.2. Κινητική της Αντιδράσεως

Η συνολική κινητική του αλυσωτού πολυμερισμού με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, προκύπτει από την κινητική των επί μέρους φάσεων της αντιδράσεως.

Η έναρξη της αντιδράσεως τελείται σε δυο βαθμίδες και δίνει τελικά ελεύθερες ρίζες μονομερούς:



όπου:  $I$  = Διεγέρτης

$R\cdot$  = Ελεύθερη ρίζα διεγέρτη

$M$  = Μονομερές

$M\cdot$  = Ελεύθερη ρίζα μονομερούς

$k_d$  = Σταθερά ρυθμού διασπάσεως διεγέρτη

$k_a$  = Σταθερά ρυθμού αντιδράσεως ελεύθερης ρίζας διεγέρτη-μονομερούς

Υπό την προϋπόθεση ότι:

1. Ο ρυθμός διασπάσεως του διεγέρτη είναι ο ελέγχων ρυθμός της φάσεως ενάρξεως της αντιδράσεως πολυμερισμού
2. Οι σχηματιζόμενες από τον διεγέρτη ελεύθερες ρίζες έχουν έναν πολύ υψηλό βαθμό αποτελεσματικότητας ( $\sim 1$ ),  
έπεται ότι ο ρυθμός ενάρξεως της αντιδράσεως πολυμερισμού, είναι αισθητά ίσος με τον ρυθμό διασπάσεως του διεγέρτη:

$$r_i = -d[I]/dt = k_d[I] \quad (2-21)$$

Η φάση της προόδου της αντιδράσεως πολυμερισμού, μπορεί να αποδοθεί με την κάτωθι σειρά αντιδράσεων:



Υπό την προϋπόθεση ότι η δραστηριότητα των ελευθέρων ριζών πολυμερούς δεν επηρεάζεται από το μήκος της αλυσού, προκύπτει ότι:

$$k_{p,1} = k_{p,2} = \dots = k_{p,n} = k_p$$

και η αντίδραση προόδου μπορεί να αποδοθεί με τη σχέση:



Εκτός από μια συγκριτικά πολύ μικρή ποσότητα μονομερούς, που καταναλώνεται στη φάση της ενάρξεως, το σύνολο του μονομερούς καταναλώνεται στη φάση της προόδου. Από αυτό συνάγεται ότι ο ρυθμός προόδου της αντιδράσεως θα είναι αισθητά ίσος με τον ρυθμό καταναλώσεως του μονομερούς, δηλαδή:

$$r_p = -d[M]/dt = k_p[M^\cdot][M] \quad (2-26)$$

Η φάση του τερματισμού της αντιδράσεως πολυμερισμού επιτυγχάνεται με δυο τρόπους:

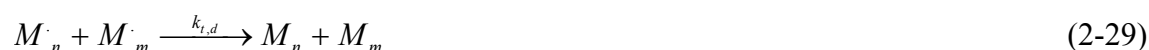
1. Με συνδυασμό (ή συνένωση ριζών):



Στην περίπτωση αυτή:

$$r_{t,c} = k_{t,c}[M^\cdot][M^\cdot] \quad (2-28)$$

2. Με διαφοροποίηση (ή ανακατανομή ριζών):



Στην περίπτωση αυτή:

$$r_{t,d} = k_{t,d} |M^\cdot| |M^\cdot| \quad (2-30)$$

Γενικά, και εφόσον δεν απαιτείται ειδική διάκριση, λαμβάνεται μια σταθερά τερματισμού,  $k_d$ , ανεξάρτητα από τον τρόπο με τον οποίο επιτυγχάνεται ο τερματισμός.

Υπό την προϋπόθεση ότι δεν παρατηρούνται άλλες αντιδράσεις που να συνεπάγονται κατανάλωση ελευθέρων ριζών πολυμερούς, ο ρυθμός τερματισμού είναι ίσος με τον ρυθμό καταναλώσεως των ελευθέρων ριζών πολυμερούς:

$$r_t = -d |M^\cdot| / dt = k_t |M^\cdot| |M^\cdot| \quad (2-31)$$

Προς απόκτηση μιας ολοκληρωμένης κινητική αναλύσεως απαιτείται ο καθορισμός και η επίτευξη σταθερής καταστάσεως. Σε έναν αλυσωτό πολυμερισμό, με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, η συνθήκη σταθερής καταστάσεως πληρούται εφόσον παραμένει σταθερή η συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών. Η απαίτηση αυτή ικανοποιείται εφόσον ο ρυθμός με τον οποίο δημιουργούνται οι ελεύθερες ρίζες, είναι ίσος με τον ρυθμό με τον οποίο καταναλώνονται, δηλαδή:

$$r_i = r_t \quad (2-32)$$

Υπό την προϋπόθεση αυτή θα είναι:

$$k_d |I| = k_t |M^\cdot|^2 \quad (2-33)$$

$$|M^\cdot| = (k_d |I| / k_t)^{1/2} \quad (2-34)$$

και:

$$r_p = k_p |M^\cdot| |M| = k_p |M| (k_d |I| / k_t)^{1/2} \quad (2-35)$$

Συνεπώς υπό συνθήκες σταθερής κατάστασης, δηλαδή στα αρχικά στάδια της αντιδράσεως, ο ρυθμός προόδου είναι ανάλογος της συγκέντρωσης του μονομερούς και επίσης ανάλογος της τετραγωνικής ρίζας της συγκεντρώσεως του διεγέρτη.

Ο συνολικός ρυθμός καταναλώσεως του μονομερούς ισούται με το άθροισμα των ρυθμών των αντιδράσεων στις οποίες καταναλώνεται:

$$-d |M| / dt = r_i + r_p = r_p (1 + r_i / r_p) \quad (2-36)$$

Όταν ορίσουμε ως κινητικό μήκος αλυσίδας  $\nu$ :

$$\nu = \frac{\text{Συνολικός αριθμός μονομερών που καταναλώθηκαν}}{\text{Συνολικός αριθμός ριζών εκκινητή}}$$

$$\nu = r_p / r_i \quad (2-37)$$



έχουμε:

$$-d|M|/dt = r_p (1 + 1/\nu) \quad (2-38)$$

Όταν το  $\nu$  λαμβάνει πολύ μεγάλες τιμές τότε:

$$-d|M|/dt = r_p \quad (2-39)$$

Στις περιπτώσεις τις οποίες:

1. Η συγκέντρωση του διεγέρτη δεν είναι υπερβολική
2. Διατηρείται αυτή αισθητά σταθερή καθ' όλη την διάρκεια της αντιδράσεως και
3. Η αποτελεσματικότητα των ελευθέρων ριζών, που δημιουργούνται κατά την διάσπαση του διεγέρτη, είναι ανεξάρτητη από την συγκέντρωση του μονομερούς, τότε η παραπάνω κινητική ακολουθείται μέχρι και υψηλών βαθμών μετατροπής [10].

### 1. Βαθμός πολυμερισμού.

Η κινητική που αναπτύχθηκε επιτρέπει τον ορισμό ενός κινητικού μήκους αλύσου. Το κινητικό μήκος αλύσου,  $\omega$ , ορίζεται σαν ο μέσος αριθμός μονομερών που έχουν καταναλωθεί ανά δραστικό κέντρο. Επομένως ισχύουν οι σχέσεις:

$$\nu = r_p / r_i = r_p / r_t = k_p |M| / k_t |M\cdot| \quad (2-40)$$

$$\text{ή } \nu = k_p |M| / (k_t k_d |I|)^{1/2} \quad (2-41)$$

Υπό την προϋπόθεση ότι οδεύουν άλλες αντιδράσεις, εκτός από εκείνες που χρησιμοποιήθηκαν στην κινητική ανάλυση, ο μέσος αριθμού βαθμός πολυμερισμού δίνεται από τις κατωτέρω σχέσεις, σε συνάρτηση με το είδος της αντίδρασης τερματισμού:

1. Τερματισμός με αντίδραση συνδυασμού:

$$\overline{X_n} = 2\nu \quad (2-42)$$

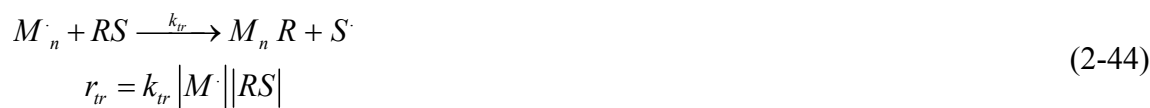
2. Τερματισμός με αντίδραση διαφοροποιήσεως:

$$\overline{X_n} = \nu \quad (2-43)$$

### 2. Επιδράσεις των αντιδράσεων μεταφοράς

Στην πραγματικότητα οι αντιδράσεις μεταφοράς είναι αντιδράσεις τερματισμού, οι οποίες όμως δεν επηρεάζουν την συνολική κινητική της αντιδράσεως πολυμερισμού.

Αυτό επειδή με τις αντιδράσεις μεταφοράς για κάθε ρίζα που τερματίζει δημιουργείται μια νέα, η οποία συνεχίζει κανονικά την αντίδραση πολυμερισμού:



Όπου RS είναι το μέσο μεταφοράς.

Για κάθε μέσο μεταφοράς μπορούμε να ορίσουμε μια αδιάστατη σταθερά, C, σαν λόγο της σταθεράς του ρυθμού μεταφοράς προς την σταθερά του ρυθμού προόδου της αντιδράσεως:

$$C = k_{tr} / k_p \quad (2-45)$$

Όταν ληφθεί υπόψη η σταθερά κατάσταση, τότε ο μέσου αριθμού βαθμός πολυμερισμού μπορεί να ορισθεί σαν:

$$\overline{X}_n = \text{Ρυθμός προόδου} / \text{άθροισμα όλων των ρυθμών τερματισμού.}$$

Επομένως θα είναι:

$$\overline{X}_n = r_p / (r_t + r_{tr,M} + r_{tr,P} + r_{tr,S} + r_{tr,I} + \dots) \quad (2-46)$$

όπου:

$$\begin{aligned} r_t &= \text{ο ρυθμός τερματισμού} \\ r_{tr,M} &= \text{ο ρυθμός μεταφοράς σε μονομερές} \\ r_{tr,P} &= \text{ο ρυθμός μεταφοράς σε πολυμερές} \\ r_{tr,S} &= \text{ο ρυθμός μεταφοράς σε διαλύτη} \\ r_{tr,I} &= \text{ο ρυθμός μεταφοράς σε διεγέρτη} \end{aligned}$$

Από την σχέση (B-46) λαμβάνουμε:

$$1 / \overline{X}_n = r_t / r_p + r_{tr,M} / r_p + r_{tr,P} / r_p + r_{tr,S} / r_p + r_{tr,I} / r_p + \dots \quad (2-47)$$

$$1 / \overline{X}_n = r_t / r_p + k_{tr,M} [M^\cdot] [M] / k_p [M^\cdot] [M] + k_{tr,P} [M^\cdot] [P] / k_p [M^\cdot] [M] + \dots \quad (2-48)$$

και τελικά:

$$1 / \overline{X}_n = 1 / \overline{X}_{no} + C_M + C_P [P] / [M] + C_S [S] / [M] + C_I [I] / [M] + \dots \quad (2-49)$$

όπου:

$$\overline{X}_n = \text{ο μέσου-αριθμού βαθμός πολυμερισμού, στην περίπτωση που οδεύουν και αντιδράσεις μεταφοράς}$$

$\overline{X}_{no}$  = ο μέσου-αριθμού βαθμός πολυμερισμού, στην περίπτωση όταν δεν οδεύουν άλλες αντιδράσεις τερματισμού εκτός από τις κανονικές

$C_M$  = σταθερά μεταφοράς σε μονομερές

$C_P$  = σταθερά μεταφοράς σε πολυμερές

$C_S$  = σταθερά μεταφοράς σε διαλύτη

$C_I$  = σταθερά μεταφοράς σε διεγέρτη

Οι αντιδράσεις μεταφοράς χρησιμοποιούνται ευρύτατα προς αρίθμηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς στα επιθυμητά όρια. Στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιούνται ειδικά μέσα μεταφοράς τα οποία καλούνται ρυθμιστές.

Κατά την διάρκεια της αντίδρασης πολυμερισμού ο ρυθμιστής καταναλίσκεται, η συγκέντρωσή του μειώνεται συνεχώς και επομένως μεταβάλλεται η τιμή του λόγου  $|X|/|M|$ . εάν η σταθερά μεταφοράς, του μέσου το οποίο έχει επιλεγεί σαν ρυθμιστής, έχει τιμή πολύ μικρότερη από την μονάδα, τότε απαιτούνται πολύ μεγάλες ποσότητες αυτού, προκειμένου ο παράγων:  $C_X |X|/|M|$  να αποκτήσει ένα αισθητό μέγεθος. Όταν η σταθερά μεταφοράς είναι αρκετά μεγάλη, μεγαλύτερη από το 5, τότε δεν απαιτούνται συνεχείς προσθήκες, καθ' όλη την διάρκεια της αντιδράσεως, προκειμένου να διατηρηθεί η επιθυμητή συγκέντρωση του [10].

Πολύ εύχρηστοι ρυθμιστές είναι τα μέσα μεταφοράς που έχουν σταθερές με τιμές πολύ πλησίον της μονάδας. Τούτο επειδή τα μέσα αυτά καταναλίσκονται με τον αυτόν ρυθμό, με τον οποίο καταναλίσκεται και το μονομερές. Στις περιπτώσεις αυτές ο λόγος:  $|X|/|M|$  διατηρείται σταθερός, καθόλη την διάρκεια του πολυμερισμού[10].

### 3. Σταθερές διασπάσεως διεγερτών

Η διάσπαση των περισσότερων οργανικών διεγερτών ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως που αποδίδεται με το σχήμα:

$$-d|I|/dt = K_d |I| \quad (2-50)$$

οποσδήποτε ένας αριθμός διεγερτών, συνήθως υπεροξειδία, ακολουθούν κινητική ανώτερης τάξης. Αυτό αποδίδεται σε αντιδράσεις των ριζών που δημιουργούνται με τα υπεροξειδία. Η ανώτερα τάξη αποφεύγεται με τους ακόλουθους τρόπους:

1. Αναφορά σε μηδενικές συγκεντρώσεις διεγέρτη

2. Παρουσία ενός μονομερούς ή άλλου μέσου παγιδεύσεως των ελευθέρων ριζών

Σε κάθε θερμοκρασία ( $^{\circ}\text{K}$ ) η σταθερά του ρυθμού διασπάσεως μπορεί να υπολογιστεί με την σχέση:

$$k_d = A \exp(-E_a / RT) \quad (2-51)$$

όπου  $E_a$  = η ενέργεια ενεργοποίησης

Σε πολλές περιπτώσεις βιομηχανικών διεγερτών δίνεται σαν χαρακτηριστικός ο χρόνος ημιζωής ( $t_{1/2}$ ). Στον πίνακα I.8 δίνονται οι χρόνοι ημιζωής σε διάφορες θερμοκρασίες για μερικούς από τους σπουδαιότερους βιομηχανικούς διεγέρτες.

Ο χρόνος ημιζωής και η σταθερά του ρυθμού διασπάσεως, συνδέονται με την σχέση:

$$t_{1/2} = 0.693 / k_d \quad (2-52)$$

#### 4. Σταθερές προόδου και τερματισμού

Από τις σχέσεις της κινητικής αναλύσεως προκύπτει ότι οι σταθερές των ρυθμών των αντιδράσεων προόδου και τερματισμού, δεν μπορούν να υπολογιστούν χωριστά.

Προκειμένου να γίνει δυνατός ο υπολογισμός των τιμών των σταθερών αυτών χρησιμοποιούνται πειραματικά δεδομένα που αναφέρονται:

1. Στην σταθερά κατάσταση της αντίδραση πολυμερισμού και
2. Στην μεταβατική περίοδο, η οποία διαρκεί από την στιγμή της αρχικής διέγερσης μέχρι την επίτευξη της σταθερής κατάστασης.

Κατά την σταθερά κατάσταση είναι γνωστά, ή μπορούν να μετρηθούν τα ακόλουθα μεγέθη:

1. Ο ρυθμός ενάρξεως της αντίδρασης
2. Η συγκέντρωση του μονομερούς
3. Ο συνολικός ρυθμός της αντιδράσεως

Βάσει των τιμών των παραπάνω μεγεθών, μπορούμε να προσδιορίσουμε την τιμή του λόγου:  $k_p / k_t^{1/2}$ , χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες σχέσεις:

$$r_p = k_p [M] (r_i / k_t)^{1/2} \quad (2-53)$$

$$k_p / k_t^{1/2} = r_p / [M] r_i^{1/2} \quad (2-54)$$

Κατά την μεταβατική κατάσταση η συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών αυξάνει συνεχώς, μέχρις ότου πάρει την τιμή η οποία αντιστοιχεί στην σταθερή κατάσταση. Εάν χρησιμοποιηθεί ένας φωτοευαίσθητος διεγέρτης, τότε μπορούμε να προσδιορίσουμε με

ευχέρεια, πειραματικά, τον μέσο χρόνο ζωής,  $\tau$ , των ελευθέρων ριζών που δημιουργούνται. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί κατά τους ακόλουθους τρόπους:

1. Από την επιτάχυνση του ρυθμού της αντίδρασης, υπό συνθήκες φωτοδιεγέρσεως.
2. Από την επιβράδυνση του ρυθμού της αντίδρασης, όταν διακόπτεται η φωτοδιέγερση.

Ο μέσος χρόνος ζωής των ελευθέρων ριζών ορίζεται σαν:

$\tau$  = συνολικός αριθμός υφιστάμενων ριζών/αριθμός εξαφανιζόμενων ριζών, στην μονάδα του χρόνου, δηλαδή:

$$\tau = |M^\cdot| / r_t \quad (2-55)$$

Λαμβάνοντας υπόψη την σχέση (B-31), έχουμε:

$$\tau = 1 / k_t |M^\cdot| \quad (2-56)$$

Εκφράζοντας την συγκέντρωση των ριζών συναρτήσει του ρυθμού προόδου της αντίδρασης, παίρνουμε:

$$\tau = k_p |M^\cdot| / k_t r_p \quad (2-57)$$

και επομένως:

$$k_p / k_t = \tau r_p / |M^\cdot| \quad (2-58)$$

Όταν κατασκευαστούν γνωστές οι τιμές των λόγων:  $k_p / k_t$  και  $k_p / k_t^{1/2}$  μπορούμε να προσδιορίσουμε τις τιμές των:  $k_p$  και  $k_t$  [10].

### 5. *Ενέργειες ενεργοποίησης αντιδράσεων προόδου και τερματισμού*

Ο υπολογισμός των ενεργειών ενεργοποίησης, τόσο στην περίπτωση της αντιδράσεως προόδου, όσο και στην περίπτωση της αντίδρασης τερματισμού, μπορεί να γίνει με την χρησιμοποίηση μιας τυπικής εκφράσεως Arrhenius:

$$k = A \exp(-E / RT) \quad (2-59)$$

Για αυτό προσδιορίζονται οι τιμές των σταθερών  $k_p$  και  $k_t$  σε διάφορες θερμοκρασίες και ακολούθως εφαρμόζονται στην παραπάνω σχέση [10].

### 6. *Θερμότητες πολυμερισμού*

Οι θερμότητες πολυμερισμού υπολογίζονται, συνήθως, από τις θερμότητες καύσεως του μονομερούς και του πολυμερούς [10].

### **2.5.2.3. Στάδια που Ελέγχονται από την Διάχυση**

Κατά τον πολυμερισμό πολλών μονομερών, ιδίως όταν αυτά δεν βρίσκονται σε διάλυμα ή όταν βρίσκονται υπό την μορφή πυκνών διαλυμάτων και όταν η αντίδραση οδηγείται σε υψηλές μετατροπές, παρατηρείται μια αισθητή απόκλιση από την κινητική πρώτης τάξης που αναπτύχθηκε.

Η απόκλιση που παρατηρείται μπορεί να αποδοθεί στην υπερβολική αύξηση του ιξώδους του μίγματος αντιδράσεως. Το μέγεθος της αποκλίσεως είναι συνάρτηση του μέτρου κατά το οποίο τα διάφορα στάδια της αντιδράσεως ελέγχονται από την διάχυση των αντιδρώντων σωμάτων μέσα στο ιξώδες μέσο.

Στην περίπτωση του αλυσωτού πολυμερισμού με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, τόσο η φάση της ενάρξεως, όσο και οι φάσεις προόδου και τερματισμού, μπορούν να τεθούν υπό έλεγχο διάχυσης [10].

#### **1. Έναρξη αντιδράσεως**

Στις συνηθισμένες περιπτώσεις, η βασική φάση της αντιδράσεως ενάρξεως πολυμερισμού συνίσταται στην διάσπαση ενός διεγέρτη, οπότε σχηματίζονται δυο ελεύθερες ρίζες. Κατά τη στιγμή της γένεσής τους οι δυο ελεύθερες ρίζες ευρίσκονται πολύ πλησίον, η μια με την άλλη.

Μέσα σε ένα ρευστό μέσο η μετατόπιση ενός μοριακού είδους, από το άμεσο περιβάλλον του με διάχυση, παρουσιάζει μια πολύ μικρότερη πιθανότητα της πραγματοποιήσεως, από την πιθανότητα της πραγματοποίησεως συγκρούσεων μεταξύ του υπόψη μοριακού είδους και των μοριακών ειδών του άμεσου περιβάλλοντος του.

Εάν θεωρήσουμε την περίπτωση που οι ελεύθερες ρίζες γεννώνται εις το περιβάλλον ενός διαλύτη, τότε μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το πρότυπο του θύλακος. Κατά το πρότυπο αυτό δύο οποιαδήποτε μοριακά είδη που ευρίσκονται πολύ πλησίον, το ένα με το άλλο, μπορούν να θεωρηθούν σαν απομονωμένα από το περιβάλλον τους και ότι ευρίσκονται μέσα σε ένα θύλακα από διαλύτη. Οι δύο ρίζες που βρίσκονται μέσα στον θύλακα είναι δυνατό να προστεθούν, σε μονομερή και να οδηγήσουν έτσι στην πρόοδο της αντίδρασης ή και να μη μπορούν να επιτύχουν ανάλογη προσθήκη. Η πιθανότητα για

την μια ή την άλλη πορεία, εξαρτάται από τους υφιστάμενους σχετικούς ρυθμούς ενός αριθμού δυνατών και ανταγωνιζόμενων δράσεων. Βασικά οι ρίζες που βρίσκονται μέσα στον θύλακα μπορούν:

1. Να αντιδράσουν μεταξύ τους και έτσι να τερματίσουν.
2. Να προστεθούν σε ένα μονομερές, που βρίσκεται πολύ πλησίον στα τοιχώματα του θύλακα.
3. Να διαχωριστούν, με διάχυση και να εξέλθουν από τον θύλακα.

Στην περίπτωση των πρωτόγονων ριζών, ο ρυθμός αυτοτερματισμού είναι εξαιρετικά μικρός. Αυτό υπό την προϋπόθεση ότι υφίσταται η δυνατότητα διάχυσης ή αντίδρασης με το μονομερές. Στην τελευταία περίπτωση η τιμή της συγκεντρώσεως του μονομερούς οφείλει να είναι μεγαλύτερη από  $10^{-2}$  mole/l περίπου.

Εάν οι ελεύθερες ρίζες απομακρύνονται, από τον θύλακα, κυρίως με μια πορεία διαχύσεως και όχι με μια πορεία προσθήκης μονομερούς, τότε είναι φανερό ότι ο ρυθμός διαχύσεως είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό προσθήκης. Στην περίπτωση αυτή ο ελέγχων ρυθμός είναι ο ρυθμός διάχυσης, ο δε ρυθμός ενάρξεως της αντίδρασης είναι ανεξάρτητος από την συγκέντρωση του μονομερούς.

Εάν ο ρυθμός προσθήκης μονομερούς, ή σε μονομερές, είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό διάχυσης, τότε ελέγχων ρυθμός είναι ο ρυθμός προσθήκης, ο δε ρυθμός ενάρξεως της αντίδρασης πολυμερισμού είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του μονομερούς.

Όταν η αντίδραση ενάρξεως ελέγχεται από τον ρυθμό διάχυσης, τότε η αποτελεσματικότητα των σχηματιζόμενων ελευθέρων ριζών μπορεί να λάβει και τιμή μικρότερη από τη μονάδα. Αυτό όμως μόνο όταν ο ρυθμός διασπάσεως του διεγέρτη είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό διάχυσης.

Όταν η αντίδραση ενάρξεως ελέγχεται από τον ρυθμό της προσθήκης μονομερούς, στις ελεύθερες ρίζες, τότε η αποτελεσματικότητα των ριζών εξαρτάται από τον ανταγωνισμό των δράσεων προσθήκης και τερματισμού. Και στην περίπτωση αυτή η αποτελεσματικότητα των ριζών μπορεί να λάβει τιμή μικρότερη από την μονάδα. Αυτό παρατηρείται όταν το σχηματιζόμενο προϊόν, κατά την αντίδραση τερματισμού, είναι διάφορο από τον αρχικό διεγέρτη. Κάτω από τις συνθήκες αυτές, η τιμή της αποτελεσματικότητας των ριζών είναι συνάρτηση της δραστηκότητας του μονομερούς [10].

## **2. Πρόοδος αντιδράσεως**

Η πρόοδος της αντίδρασης πολυμερισμού θεωρείται, γενικά, σαν μη υποκείμενη στον έλεγχο διάχυσης. Αυτό είναι αληθές, υπό την προϋπόθεση ότι το ιξώδες του μέσου δεν λαμβάνει τιμές ασυνήθιστα υψηλές.

Σε ορισμένους πολυμερισμούς, οι οποίοι οδηγούνται σε πολύ υψηλές μετατροπές, είναι πιθανή η εμφάνιση ελέγχου της αντίδρασης από την διάχυση. Η πιθανότητα αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι η αντίδραση πολυμερισμού αναστέλλεται πλησίον της μετατροπής 100%. Η αναστολή αυτή δεν πρέπει να συγχέεται με το φαινόμενο του πολυμερισμού «νεκρού τέρματος». Αυτό οφείλεται στην εξάντληση του διεγέρτη, πριν την πλήρη κατανάλωση του μονομερούς.

Στις περιπτώσεις που υφίσταται έλεγχος της αντίδρασης προόδου από την διάχυση, παρατηρείται μια εξάρτηση του βαθμού μετατροπής από την θερμοκρασία. Όταν το σχηματιζόμενο πολυμερές βρίσκεται σε θερμοκρασίες κατώτερες από το σημείο υαλώδους μεταπτώσεως, τότε είναι δυσχερέστατη η επίτευξη μετατροπής 100%. Μετατροπές αυτής της τάξεως είναι δυνατόν να επιτευχθούν μόνο εφόσον η θερμοκρασία πολυμερισμού είναι ανώτερη από το σημείο υαλώδους μεταπτώσεως, ή όταν χρησιμοποιούνται διαλύτες. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι τα μόρια του μονομερούς παγιδεύονται στο υαλώδες μέσο και ακινητοποιούνται. Επομένως δεν μπορεί να διαχυθούν προς το περιβάλλον ελευθέρων ριζών, όπου θα καθίστατο δυνατή η αντίδρασή τους.

Έχει βρεθεί ότι, στην περίπτωση των περισσοτέρων ακρυλικών μονομερών, η αντίδραση της προόδου αρχίζει να ελέγχεται από την διάχυση σε τιμές μετατροπής που κυμαίνονται από 50% έως 70%. Αυτό πάντοτε υπό την προϋπόθεση ότι η θερμοκρασία πολυμερισμού είναι κατώτερη από το σημείο υαλώδους μεταπτώσεως. Κάτω από τις συνθήκες αυτές, τουλάχιστον για μετατροπές μεγαλύτερες από 70%, η σταθερά της προόδου της αντίδρασης παρουσιάζει μειωμένες τιμές [10].

## **3. Τερματισμός αντιδράσεως**

Η αντίδραση τερματισμού είναι μια αντίδραση που τίθεται εύκολα υπό τον έλεγχο διάχυσης.

Σε μια αντίδραση τερματισμού τα αντιδρώντα σώματα, ελεύθερες ρίζες πολυμερούς, παρουσιάζουν δυο χαρακτηριστικές ιδιότητες:



1. Υψηλή δραστικότητα
2. Μικρή ικανότητα διάχυσης

Η ικανότητα διάχυσης των ελευθέρων ριζών πολυμερούς είναι συνάρτηση του ιξώδους του μέσου και του μεγέθους της ρίζας. Αυτή μειώνεται συνεχώς, εφόσον αυξάνει το μέγεθος της ρίζας. Υπό την προϋπόθεση ενός ομοιογενούς μίγματος, όσο αυξάνει ο βαθμός μετατροπής τόσο αυξάνει και το ιξώδες του μέσου και, επομένως, δυσχεραίνεται ακόμη περισσότερο η δυνατότητα διάχυσης μοριακών ειδών μεγάλου μεγέθους.

Όταν δυσχεραίνεται η διάχυση των ριζών τότε αυξάνει, κατά το αυτό μέτρο, ο χρόνος της ζωής τους. Αυτό επειδή μόνο κατόπιν διάχυσης μπορούν δυο ελεύθερες ρίζες να βρεθούν αρκετά πλησίον, με τέτοιο τρόπο ώστε να καταστεί δυνατή η μεταξύ τους αντίδραση τερματισμού. Η αύξηση του χρόνου ζωής των ελευθέρων ριζών έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσής τους. Αυτή συνεπάγεται την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης προόδου και την απομάκρυνση, κατά το αυτό μέτρο, από τις συνθήκες της σταθερής κατάστασης.

Το φαινόμενο του ελέγχου της αντίδρασης τερματισμού από την διάχυση, παρατηρείται γενικά σε όλες τις αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού με μηχανισμό ελευθέρων ριζών. Αυτό υπό την προϋπόθεση ότι ο τερματισμός δεν επιτυγχάνεται με άλλον τρόπο και γίνεται μόνο με αλληλεξουδετέρωση μεταξύ δυο ριζών πολυμερούς.

Έλεγχος από την διάχυση, στις αντιδράσεις τερματισμού, παρατηρείται ακόμη και στις περιπτώσεις πολυμερισμών σε αραιά διαλύματα. Στις περιπτώσεις αυτές το αίτιο είναι μικρή ικανότητα προς διάχυση των μεγάλου μεγέθους ελευθέρων ριζών πολυμερούς. Ο ασκούμενος έλεγχος επιτείνεται όταν καθίστανται δυσχερέστερες οι συνθήκες διάχυσης [10].

#### **4. Αυτοεπιτάχυνση**

Ο έλεγχος που ασκείται από την διάχυση, στα διάφορα στάδια της αντίδρασης πολυμερισμού, καθίσταται σαφής στην περίπτωση της αυτοεπιτάχυνσης ή φαινομένου Trommsdorff.

Κατά την αυτοεπιτάχυνση παρατηρείται μια αισθητή απόκλιση της πορείας της αντίδρασης από την κινητική πρώτης τάξης. Η απόκλιση αυτή εκδηλώνεται με μια απότομη αύξηση τόσο του ρυθμού αντίδρασης, όσο και του μοριακού βάρους του λαμβανόμενου πολυμερούς [10].

Το φαινόμενο της αυτοεπιταχύνσεως είναι σύνηθες στην περίπτωση του πολυμερισμού ορισμένων ακρυλικών μονομερών.

Η εξήγηση του φαινομένου δίνεται βάσει του ελέγχου διάχυσης που ασκείται στα διάφορα στάδια της αντίδρασης:

1. Αρχικά ουδεμία επίδραση διάχυσης υφίσταται και η αντίδραση οδεύει ομαλά.
2. Ακολούθως εμφανίζεται έλεγχος πάνω στην αντίδραση τερματισμού. Αυτός έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου ζωής των ελευθέρων ριζών, δηλαδή του ρυθμού της αντίδρασης και του μοριακού βάρους του πολυμερούς που σχηματίζεται.
3. Τέλος τίθεται υπό έλεγχο διάχυσης η αντίδραση προόδου. Αποτέλεσμα είναι η ελάττωση του ρυθμού αντίδρασης.

## **2.6. Αντίδραση Συμπολυμερισμού**

### **2.6.1. Δραστικότητες Μονομερών**

Η δυνατότητα πραγματοποίησεως μιας αντιδράσεως πολυμερισμού, σε ένα σύστημα μονομερών, ελέγχεται από την δραστικότητα των μονομερών έναντι των ελευθέρων ριζών του συστήματος.

Η ικανότητα ενός μονομερούς, για να αντιδράσει με μια ελεύθερη ρίζα, δεν εξαρτάται μόνο από την δραστικότητα του μονομερούς αλλά και από το είδος της ρίζας. Η δραστικότητα τόσο των μονομερών, όσο και των ελευθέρων ριζών που προκύπτουν από αυτά, εξαρτάται από το είδος των υποκαταστατών που βρίσκονται στα άτομα άνθρακα του διπλού δεσμού. Οι υποκαταστάτες αυτοί μπορούν να επηρεάσουν την δραστικότητα με τους ακόλουθους τρόπους:

1. Με ενεργοποίηση του διπλού δεσμού. με τον τρόπο αυτό το μονομερές καθίσταται δραστικότερο.
2. Με σταθεροποίηση της σχηματιζόμενης ελεύθερης ρίζας, μέσω μεσομερισμού του ελεύθερου ηλεκτρονίου.
3. Με την δημιουργία στερεοταξικού κωλύματος, στη θέση αντίδρασης.

Γενικά η παρουσία ενός υποκαταστάτη αυξάνει την δραστικότητα του μονομερούς. Η ύπαρξη ενός δεύτερου υποκαταστάτη, επί του ίδιου ατόμου άνθρακα, αυξάνει την δραστικότητα του μονομερούς και η ίδια επίδραση έχει, συνήθως αθροιστικό χαρακτήρα. Αντίθετα ο ίδιος δεύτερος υποκαταστάτης, όταν βρίσκεται σε άλλο άτομο

άνθρακα του διπλού δεσμού, οδηγεί σε μια μείωση της δραστηριότητας του μονομερούς.

Σε ένα τυπικό σύστημα συμπολυμερισμού βρίσκονται στο αντιδρών μείγμα τα μονομερή  $M_1$  και  $M_2$  όπως και οι ρίζες τους  $M_1^\cdot$  και  $M_2^\cdot$ . Κάτω από αυτές τις συνθήκες κάθε ρίζα μπορεί να προστεθεί τόσο στο δικό της μονομερές, όσο και στο άλλο. Το είδος της προσθήκης η οποία θα πραγματοποιηθεί καθορίζεται από τον λόγο δραστηριότητας [10].

Λόγοι δραστηριότητας των μονομερών,  $r_1$  και  $r_2$ , είναι οι λόγοι των σταθερών ρυθμών αντίδρασης:

1. Της αντίδρασης κατά την οποία μια ρίζα προσθέτει το δικό της μονομερές, και
2. Της αντίδρασης κατά την οποία μια ρίζα προσθέτει το άλλο μονομερές.

Σε πολλές περιπτώσεις οι λόγοι δραστηριότητας δεν επηρεάζονται από την παρουσία μέσων αναστολής και μεταφοράς ή διαλυτών.

Όταν η τιμή ενός λόγου δραστηριότητας είναι μεγαλύτερη της μονάδας, έστω  $r_1 > 1$ , τότε η ρίζα  $M_1^\cdot$  προτιμά να αντιδράσει με το δικό της μονομερές. Στην περίπτωση αυτή τα συμπολυμερή που λαμβάνονται αποτελούνται από μεγάλα ομοπολυμερή τμήματα. Σε τιμές  $r_1 \gg 1$  παρατηρείται μόνο ομοπολυμερισμός. Όταν η τιμή του λόγου δραστηριότητας είναι μικρότερη της μονάδας, τότε η αντίστοιχη ρίζα προτιμά να αντιδράσει με το άλλο μονομερές. Στην ακραία περίπτωση, κατά την οποία η τιμή του λόγου δραστηριότητας είναι ίση προς μηδέν, τότε η ρίζα αντιδρά αποκλειστικά με το άλλο μονομερές [10].

### 2.6.2. Κινητική της Αντίδρασης

Θεωρούμε ένα συμπολυμεριζόμενο ζεύγος μονομερών,  $M_1$  και  $M_2$ , και υποθέτουμε ότι:

4. Οι σχηματιζόμενες ρίζες πολυμερούς έχουν δραστηριότητα που επηρεάζεται μόνο από την τελευταία δομική μονάδα, και
5. Κατά την αντίδραση συμπολυμερισμού επιτυγχάνεται σταθερή κατάσταση.

Έτσι πληρούνται οι συνθήκες:

$$d[M_1^\cdot]/dt = 0 \text{ και } d[M_2^\cdot]/dt = 0,$$

δηλαδή παραμένει σταθερή η συγκέντρωση και των δύο ειδών ριζών. Κάτω από αυτές τις συνθήκες παρατηρούνται οι ακόλουθες δράσεις στο συμπολυμεριζόμενο σύστημα:



Για να πληρωθεί η συνθήκη σταθερής κατάστασης, πρέπει ο ρυθμός μετατροπής της ρίζας  $M_1^\cdot$  προς  $M_2^\cdot$  να είναι ίσος με τον ρυθμό μετατροπής της ρίζας  $M_2^\cdot$  προς  $M_1^\cdot$ , δηλαδή:

$$k_{12} |M_1^\cdot| |M_2| = k_{21} |M_2^\cdot| |M_1| \quad (2-64)$$

Ο ρυθμός καταναλώσεως του μονομερούς  $M_1$ , είναι:

$$d|M_1|/dt = k_{11} |M_1^\cdot| |M_1| + k_{21} |M_2^\cdot| |M_1| \quad (2-65)$$

Ο ρυθμός καταναλώσεως του μονομερούς  $M_2$ , είναι:

$$d|M_2|/dt = k_{12} |M_1^\cdot| |M_2| + k_{22} |M_2^\cdot| |M_2| \quad (2-66)$$

Έστω ότι το σχηματιζόμενο συμπολυμερές αποτελείται από τα μόρια που περιέχουν  $m_1$  δομικές μονάδες προερχόμενες από το μονομερές  $M_1$  και  $m_2$  δομικές μονάδες προερχόμενες από το μονομερές  $M_2$ . Υπό αυτές τις συνθήκες η σύνθεση του συμπολυμερούς, ανά πάσα στιγμή, εκφραζόμενη με τον λόγο  $m_1/m_2$ , θα είναι:

$$\begin{aligned} m_1/m_2 &= d|M_1|/d|M_2| = \\ &= (k_{11} |M_1^\cdot| |M_1| + k_{21} |M_2^\cdot| |M_1|) / (k_{12} |M_1^\cdot| |M_2| + k_{22} |M_2^\cdot| |M_2|) \end{aligned} \quad (2-67)$$

Οι λόγοι δραστηριότητας είναι εξ ορισμού:

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \quad (2-68)$$

$$r_2 = k_{22} / k_{21} \quad (2-69)$$

Βάσει αυτών η σχέση (2-67) λαμβάνει την μορφή:

$$\begin{aligned} m_1/m_2 &= d|M_1|/d|M_2| = \\ &= (|M_1^\cdot|/|M_2^\cdot|) (r_1 |M_1| + |M_2|) / (r_2 |M_2| + |M_1|) \end{aligned} \quad (2-70)$$

Η σχέση (2-70) είναι γνωστή σαν "εξίσωση συμπολυμερισμού". Με αυτή υπολογίζεται η στιγμιαία σύνθεση του συμπολυμερούς συναρτήσει της συνθέσεως της τροφοδοσίας (του μείγματος αντιδράσεως) και των λόγων δραστηριότητας.

Η εξίσωση συμπολυμερισμού δεν περιέχει τις σταθερές ενάρξεως και τερματισμού, επομένως, είναι ανεξάρτητη από τον συνολικό ρυθμό αντιδράσεως. Οι μεταβολές των ρυθμών ενάρξεως του τερματισμού επηρεάζουν το μοριακό βάρος, όχι όμως και την σύνθεση του συμπολυμερούς [10].

### 2.6.3. Επίδραση της Προτελευταίας Δομικής Μονάδας

Η προηγούμενη κινητική ανάλυση βασίστηκε στην παραδοχή ότι ο ρυθμός προσθήκης ενός μονομερούς, σε μια αυξανόμενη αλυσίδα πολυμερούς, επηρεάζεται μόνο από την τελευταία δομική μονάδα στο άκρο της αλυσίδας. Σε ορισμένες περιπτώσεις αυτό ελέγχεται ως ανακριβές. Στις περιπτώσεις αυτές παρατηρείται μια αισθητή επίδραση της προτελευταίας μονάδας, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται τεσσάρων ειδών ρίζες. Οι δυνατές αντιδράσεις είναι οκτώ:



Οι λόγοι δραστηριότητας είναι τέσσερις:

$$r'_1 = k_{111} / k_{112} \quad r''_1 = k_{211} / k_{212}$$

$$r'_2 = k_{222} / k_{221} \quad r''_2 = k_{122} / k_{121}$$

Στην περίπτωση αυτή η μαθηματική επεξεργασία γίνεται πιο πολύπλοκη και η αντίστοιχη "εξίσωση συμπολυμερισμού" έχει την μορφή:

$$m_1 / m_2 = \frac{[r'_1 x (r'_1 x + 1) / (r''_1 x + 1)] + 1}{(r''_2 / x) [(r'_2 + x) / (r''_2 + x)] + 1} \quad (2-79)$$

Όπου:  $x = |M_1|/|M_2|$

Θεωρητικά υπάρχει ενδεχόμενο να επηρεάζεται η πορεία της αντίδρασης και από δομικές μονάδες που βρίσκονται μακρύτερα από το άκρο της αλυσίδας. Η κινητική ανάλυση των ανάλογων συστημάτων γίνεται εξαιρετικά πολύπλοκη.

Στην περίπτωση του μηχανισμού ελευθέρων ριζών, η εμφάνιση της επίδρασης της προτελευταίας ομάδας έχει σημειωθεί σε πολύ λίγα ζεύγη μονομερών. Σε ορισμένες περιπτώσεις ιοντικών μηχανισμών υπάρχουν ενδείξεις που πείθουν ότι και η δομική μονάδα που βρίσκεται πριν την προτελευταία, ασκεί μια σημαντική επίδραση [10].

#### 2.6.4. Ενώσεις Διβινυλίου

Οι ενώσεις διβινυλίου πολυμερίζονται με διαφορετικό τρόπο, σε σύγκριση προς τις ενώσεις 1,3-διενίου. Οι διαφορές που παρατηρούνται οφείλονται στην απόσταση μεταξύ των διπλών δεσμών που διαφοροποιεί τις δυνατότητες ασκήσεως αλληλεπιδράσεων.

Όταν οι διπλοί δεσμοί βρίσκονται αρκετά κοντά, ο ένας με τον άλλο, τότε είναι δυνατόν να παρατηρηθεί μια μεγαλύτερη επίδραση του πολυμερισμού του ενός επί της δραστηριότητας του άλλου διπλού δεσμού. Αποτέλεσμα αυτής της επιδράσεως είναι η μείωση της δραστηριότητας του δεύτερου διπλού δεσμού, μέχρι του σημείου που να απαιτούνται εντονότερες συνθήκες για τον πολυμερισμό του.

Όταν οι διπλοί δεσμοί βρίσκονται αρκετά απομακρυσμένοι, ο ένας με τον άλλο, τότε ο πολυμερισμός του ενός δεν επηρεάζει την δραστηριότητα του άλλου. Στην περίπτωση αυτή το μονομερές πολυμερίζεται ταυτόχρονα και με τους δύο διπλούς δεσμούς. Το πολυμερές που λαμβάνεται δεν παρουσιάζει ακορεστότητα και έχει δομή πλέγματος.

Μια ενδιάμεση απόσταση μεταξύ των διπλών δεσμών οδηγεί στην περίπτωση του εναλλασσόμενου ένδο- και δια-μοριακού πολυμερισμού. Ο πολυμερισμός αυτός συναντάται όταν οι δύο διπλοί δεσμοί διαχωρίζονται από τρία, συνήθως άτομα. Στην περίπτωση αυτή πολυμερίζονται διαδοχικά αμφοτέροι οι διπλοί δεσμοί. Το προϊόν που παράγεται είναι διαλυτό, δεν παρουσιάζει ακορεστότητα και αποτελείται από εξαμελείς δακτυλίους που συνδέονται με μεθυλενικές ομάδες.

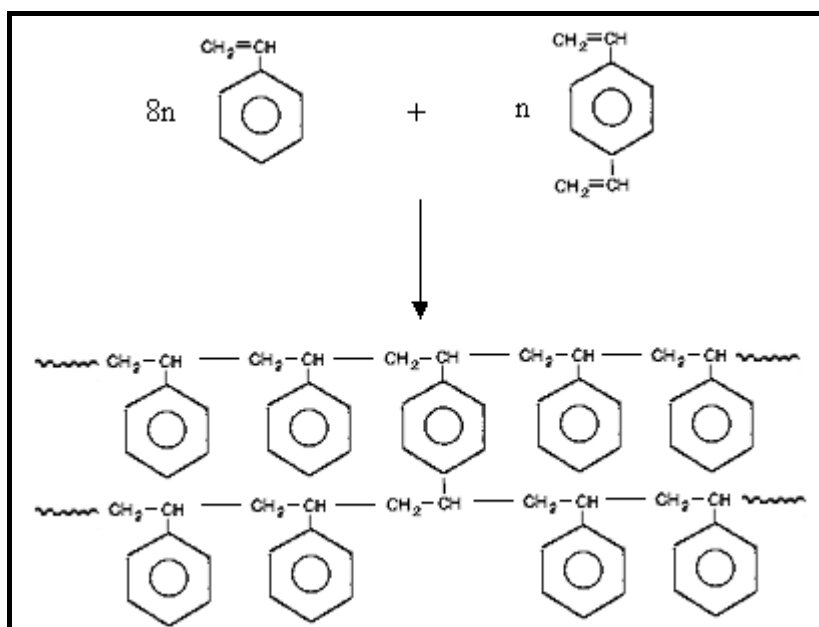
Τα διένια ου οδηγούν στο σχηματισμό πενταμελών ή επταμελών δακτυλίων αντιδρούν πολύ δυσχερέστερα, σε σύγκριση με εκείνα που οδηγούν σε εξαμελείς δακτυλίους και τα προϊόντα που παράγονται παρουσιάζουν πάντοτε ακορεστότητα [10].

### 2.6.5. Συμπολυμερισμός Ενώσεων Διβινυλίου

Οι αντιδράσεις συμπολυμερισμού μεταξύ ενώσεων διβινυλίου δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα συστήματα βινυλίου-διβινυλίου. Στα συστήματα αυτά διακρίνουμε τις ακόλουθες περιπτώσεις, ανάλογα με τις σχετικές δραστηριότητες των διαφόρων διπλών δεσμών:

1. Όλοι οι διπλοί δεσμοί έχουν την ίδια δραστηριότητα.
2. Οι δύο διπλοί δεσμοί του διβινυλίου έχουν την αυτήν δραστηριότητα, η οποία όμως είναι διάφορη από την δραστηριότητα του διπλού δεσμού του βινυλίου.
3. Ο ένας από τους διπλούς δεσμούς του διβινυλίου έχει μικρότερη δραστηριότητα από τους άλλους διπλούς δεσμούς.

Σε όλες τις περιπτώσεις το τελικό πολυμερές έχει δομή πλέγματος. Η αντίδραση που οδηγεί σε αυτή την τελική δομή πλέγματος με τις διασταυρούμενες συνδέσεις μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη αντίδραση [10].

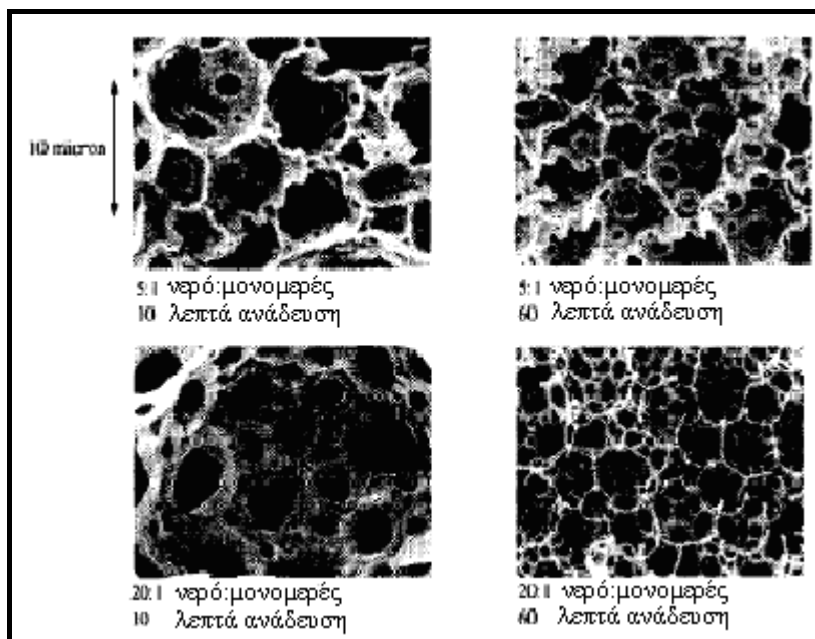


Εικόνα 2.6. 1: Αντίδραση Συμπολυμερισμού Στυρενίου - Διβινυλοβενζολίου

## 2.7. Παράγοντες που Επηρεάζουν την Δομή των PolyHIPEs

### 2.7.1. Επίδραση του χρόνου ανάδευσης και του όγκου της υδατικής φάση στη δομή του polyHIPE

Όπως φαίνεται και στις φωτογραφίες στην εικόνα 2.7.1 που πάρθηκαν με τη βοήθεια SEM για τέσσερις διαφορετικούς αφρούς, καθώς αυξάνεται ο χρόνος ανάμειξης παρατηρείται μείωση στο μέγεθος της σπηλαιώσης που προκαλείται από το νερό (μεγαλύτεροι πόροι στο μικρότερο χρόνο ανάμειξης) και αύξηση στον αριθμό των "παραθύρων" (μικρότεροι πόροι στο μικρότερο χρόνο ανάμειξης), έχοντας ως αποτέλεσμα μια πιο ανοιχτή δομή με μικρότερη ισοδύναμη ινώδη διάμετρο (μέγεθος μικρό-δομής) [9].



Εικόνα 2.7. 1: SEMs από Τέσσερις Διαφορετικούς PolyHIPE Αφρούς

Αυξάνοντας το λόγο νερού προς μονομερές αυξάνεται η αρχική σπηλαιώση το μέγεθος και ο αριθμός των "παραθύρων", έχοντας ως αποτέλεσμα την αποδόμηση της σφαιρικής μορφής για την δημιουργία μιας πιο ινώδους δομής [9].



### 2.7.2. Βελτίωση υδροφιλικότητας των polyHIPEs

Η προσπέλαση στους πόρους ελέγχεται από τον υδροδυναμικό όγκο των διαλυμένων μορίων. Τα μόρια θα μπαίνουν μέσα σε αυτούς τους πόρους όταν είναι ικανά να προσαρμόσουν το μέγεθός τους ενώ οι μικρότεροι πόροι παραμένουν απροσπέλαστοι για λόγους χώρου (steric reasons) [4].

Για εφαρμογές σε υδάτινα συστήματα και κυρίως στην βιοιατρική ή στις ενισχυμένες με πολυμερή αντιδράσεις που χρησιμοποιούν ένζυμα ενδιαφέρει να υπάρχει μια υδρόφιλη μήτρα πολυμερούς. Για αυτό το λόγο προστίθενται στο μίγμα πιο πολικά υλικά που βελτιώνουν την πολικότητα και την υδροφιλικότητα της εσωτερικής επιφάνειας, όπως είναι το 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) και το μεθακρυλαμίδιο (methacrylamide) [4].

### 2.7.3. Σχέση αντίστασης ροής με δομική ανάλυση του PolyHIPE

Η μορφολογία του PolyHIPE υλικού υπαγορεύεται από το στάδιο της γαλακτωματοποίησης πριν τον πολυμερισμό. Οι αρχικές παράμετροι γαλακτωματοποίησης, όπως είναι η φύση και η σύνθεση του οργανικού μίγματος, η φύση του παράγοντα γαλακτωματοποίησης και ο όγκος της υδατικής φάσης μαζί με την διαδικασία γαλακτωματοποίησης προσδιορίζουν το μέγεθος των κυττάρων, τον όγκο των κενών και το εμβαδόν ειδικής επιφάνειας [8].

Το πορώδες του τελικού πλέγματος προσδιορίζεται από το  $\phi$ , τον ογκομετρικό λόγο των φάσεων. Το  $\phi$  μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη σχέση όπου  $V_{aq}$  και  $V_{org}$  είναι οι όγκοι της υδατικής φάσης και της οργανικής φάσης αντίστοιχα.

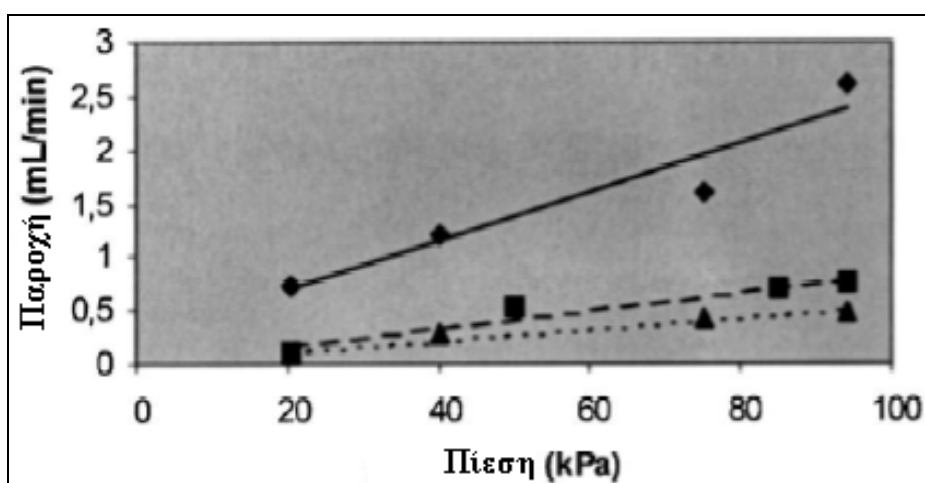
$$\phi = \frac{V_{aq}}{V_{aq} + V_{org}} \quad (2-80)$$

Στον πίνακα 2.7.1 φαίνονται οι τιμές του  $\phi$  για διάφορα PolyHIPEs που συντέθηκαν από διβινυλοβενζόλιο ως συνεχή φάση, sorbitan monooleate (span 80) σαν γαλακτωματοποιητή και για διάφορα ποσά υδατικής φάσης που περιείχαν υπερθειικό κάλιο (potassium persulphate) ως εκκινητή πολυμερισμού [8].

$\phi$		
PolyHIPE	Όγκος νερού (ml)	$\phi$
1	75	0.93
2	100	0.95
3	150	0.965

Πίνακας 2.7. 1: Τιμές του  $\Phi$  για διάφορους όγκους νερού

Η αντίσταση στη ροή είναι ένα σημαντικό θέμα και η πίεση που απαιτείται για να οδηγήσει το υγρό με στο monolith θα πρέπει να είναι η μικρότερη δυνατή. Το γράφημα 2.7.1 δείχνει την επίδραση της πίεσης στην παροχή μέσω των ποικίλων μονολιθικών PolyHIPE βινυλο (πολυστυρενίου) ((vinyl)polystyrene) που συντέθηκαν. Πίεση μικρότερη από 100kPa είναι επαρκής για να επιτρέψει μια μέτρια παροχή διαλύτη να ανακυκλοφορεί μέσω της δομής [8].



Γράφημα 2.7.1: Επίδραση της Ροής στη Πίεση στο (vinyl)polystyrene PolyHIPE.  
 ♦  $\phi = 0.965$ ,  $370 \times 13 \text{ mm}$ , ■  $\phi = 0.95$ ,  $430 \times 8 \text{ mm}$ , ▲  $\phi = 0.93$ ,  $180 \times 12 \text{ mm}$ .

Σύμφωνα με τον νόμο του Hagen – Poiseuille ο οποίος θεωρεί ένα μοντέλο από παράλληλους ίσιους σωλήνες, η μέση ακτίνα ενός σωλήνα  $r$  δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση [8].

$$r^2 = \frac{8\eta L \nu}{\Delta P} \quad (2-81)$$

όπου  $\Delta P$  είναι η back πίεση κατά μήκος του υγρού μονοπατιού,  $\nu$  είναι ο ρυθμός ροής,  $\eta$  είναι το ιξώδες του υγρού και  $L$  είναι το μήκος του σωλήνα, π.χ. το μήκος του μονολιθικού πολυμερούς. Οι διάφορες υπολογισμένες τιμές του  $r$  φαίνονται στον πίνακα 2.7.2. Μπορούμε να παρατηρήσουμε την επίδραση του ογκομετρικού λόγου των φάσεων,  $\phi$  στην τιμή του  $r$ . Υποθέτοντας ότι η διάσταση των μικρών "παραθύρων"

μεταξύ των παρακείμενων κυττάρων είναι ο περιοριστικός παράγοντας που επηρεάζει την ταχύτητα ροής, το πραγματικό νόημα του  $r$  είναι ότι αποτελεί μάλλον την ακτίνα των αλληλοσυνδεόμενων τρυπών παρά το μέγεθος των πόρων αυτών καθ'αυτών. Γι' αυτό και το πραγματικό μέσο μέγεθος των κυττάρων αναμένεται να είναι μεγαλύτερο από αυτό που βλέπουμε στην φωτογραφία από το SEM [8].

PolyHIPE	$\phi$	$r$ ( $\mu\text{m}$ )
<b>1</b>	0.93	0.65
<b>2</b>	0.95	1.65
<b>3</b>	0.965	2.55

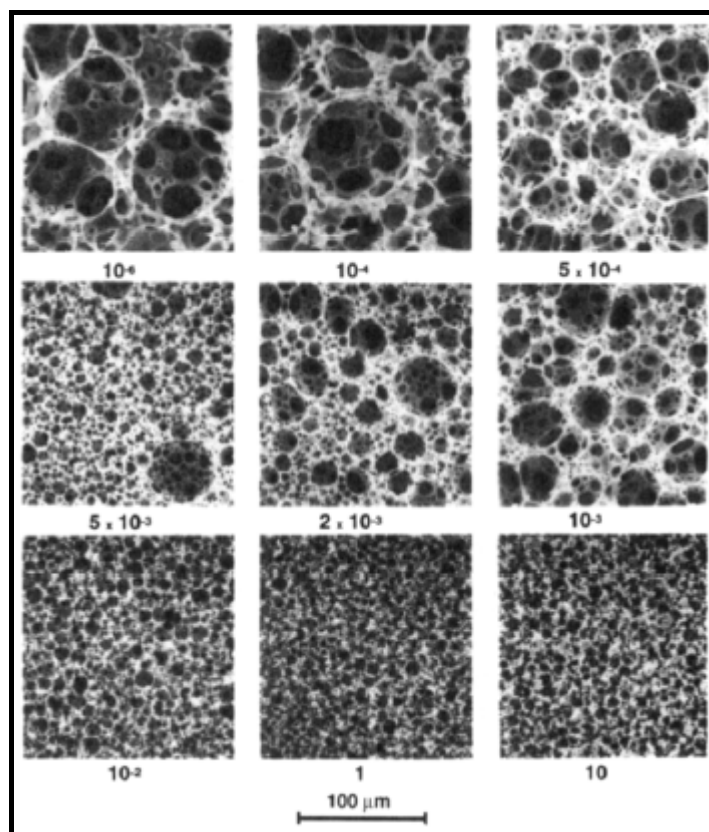
**Πίνακας 2.7. 2: Εκτίμηση του  $r$  Σύμφωνα με τον Νόμο του Hagen - Poiseuille**

Στοχεύοντας στην παραγωγή μεγάλης επιφάνειας θα πρέπει να υπάρχει μεγάλος αριθμός μικρότερων πόρων στη δομή του πολυμερούς. Μεγάλοι μακροπόροι με διαμέτρους πάνω από 50 nm συνεισφέρουν μόνο σε μικρή έκταση στην ολική ειδική επιφάνεια του υλικού αλλά, πολύ μεσοπορώδες μπορεί να αυξήσει την πίεση που απαιτείται για την ανακυκλοφορία των υγρών μέσω του μονολιθικού υλικού. Ωστόσο θα πρέπει να βρεθεί η βέλτιστη λύση ώστε να εκπληρώνονται οι αντικρουόμενες απαιτήσεις τόσο σε μικρή αντίσταση στη ροή όσο και σε μεγάλη επιφάνεια [8].

#### **2.7.4. Υδατοδιαλυτός αντί διαλυτός στην οργανική φάση εκκινητής**

Εξετάζεται η περίπτωση του υδατοδιαλυτού εκκινητή υπερθειικού καλίου ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) αντί του διαλυτού στην οργανική φάση εκκινητή αζω-δις-ισοβουτυρονιτριλίου (AIBN) [12].

Η προσθήκη μικρού ποσού (1%) DVB απέδωσε ένα μαλακό αφρό τύπου marshmallow. Η ασβεστολιθική υφή των δειγμάτων εμφανίζεται σε μεγαλύτερο επίπεδο (30%) DVB με τον AIBN σε σχέση με αυτή που εμφανίζεται με εκκινητή το  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (20% DVB). Τα αφρώδη πολυμερή που προκύπτουν με εκκινητή  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  είναι πάνω από 50% πιο άκαμπτα από αυτά που προκύπτουν με εκκινητή AIBN [15].



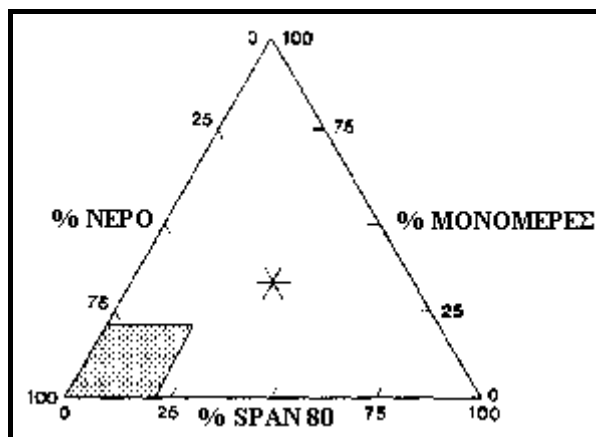
**Εικόνα 2.7. 2:** Μικροδομές των Αφρών που Προέρχονται από Γαλάκτωμα που Περιέχει  $K_2SO_4$  και Εκκινητή AIBN. Οι Αριθμοί Δείχνουν τα Γραμμάρια Άλατος ανά 100 mL Νερού

Οι δραματικές διαφορές μεταξύ των αφρωδών πολυμερών που προετοιμάζονται με εκκινητές  $K_2S_2O_8$  και AIBN δείχνουν ότι η παρουσία άλατος στην υδατική φάση είναι απαραίτητη. Για να ελεγχθεί αυτή η υπόθεση προστέθηκε ένα άλας που δεν είναι εκκινητής,  $K_2SO_4$  σε επίπεδα από  $10^{-6}$  έως  $10$  g/cm<sup>3</sup> νερού και χρησιμοποιήθηκε AIBN ως εκκινητής. Οι προσπάθειες να παραχθεί αφρός από 100% στυρένιο έμειναν άκαρπες, γι' αυτό συμπεριλήφθηκε 5% DVB στην οργανική φάση. Οι τελικοί αφροί έδειξαν μια μείωση στο μέγεθος των κυψελίδων κατά δέκα φορές για αυτό το εύρος της συγκέντρωσης άλατος (εικόνα 2.7. 2). Σχεδόν όλη η μείωση συνέβη στα  $5 \times 10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup>, η οποία είναι 2 τάξεις μεγέθους μικρότερη σε σχέση με το  $1.5 \times 10^{-1}$  g/cm<sup>3</sup> του  $K_2S_2O_8$  που τυπικά χρησιμοποιήθηκε σε αυτούς τους πολυμερισμούς [15].

#### **2.7.5. Σχέση αναλογιών μονομερών-νερού-γαλακτωματοποιητή στη δομή των τελικών polyHIPEs.**

Ενώ φυσικά, το τριφασικό σύστημα μονομερούς-νερού-γαλακτωματοποιητή μπορεί να σχηματιστεί σε κάθε αναλογία, η ζώνη σύνθεσης που ενδιαφέρει για να επιτευχθούν

αφροί χαμηλής πυκνότητας είναι μόνο ένα μικρό κομμάτι του ολικού συστήματος (εικόνα 2.7.3) [16].



Εικόνα 2.7. 3: Ζώνη Σύνθεσης Γαλακτώματος για τον Σχηματισμό Αφρών Μικρής Πυκνότητας

Το άνω όριο για το μονομερές φαίνεται ότι είναι το 21%, αλλά πειραματικά έχει επεκταθεί σε ελαφρά μεγαλύτερες τιμές [16].

Το μεγαλύτερο τμήμα των δομών των αφρών παράχθηκε στη ζώνη που κυρίως ενδιαφέρει, και γι' αυτό τα αντίστοιχα γαλακτώματά τους ποικίλλουν πολύ. Το πιο αξιόλογο χαρακτηριστικό της εξωτερικής εμφάνισης των αφρών είναι η ισχυρή εξάρτηση των δομών από το ποσό του γαλακτωματοποιητή σχετικά με τα μονομερή και η έλλειψη εξάρτησης από το ποσό του μονομερούς σχετικά με το νερό. Έτσι, για μικρά επίπεδα (~ 4%) γαλακτωματοποιητή, βρέθηκε ότι στην επιφάνεια διαφαίνονται πλαστικές μεγάλες τρύπες ως αποτέλεσμα των σφαιριδίων νερού στο γαλάκτωμα. Καθώς το επίπεδο του γαλακτωματοποιητή αυξήθηκε στο ~ 5%, η επιφάνεια εξακολουθούσε να είναι πλαστική, παρόλα αυτά διακρίνονταν σ' αυτήν έχοντας εναπομένει μικρά πέτρινα σημάδια. Αυξάνοντας το επίπεδο του γαλακτωματοποιητή στο ~ 8% απέδωσε έναν αφρό με λεπτή κοκκώδη επιφάνεια που είχε εμφανή πορώδη ποιότητα. Σε επίπεδο ~ 30% γαλακτωματοποιητή, ο αφρός ήταν πολύ μαλακός, λείος χωρίς καμία παρατηρούμενη ατέλεια. Σε μεγαλύτερα επίπεδα γαλακτωματοποιητή οι αφροί δεν μπορούσαν να διατηρήσουν το σχήμα τους κατά την ξήρανση. Σε αρκετά υψηλά επίπεδα γαλακτωματοποιητή, η ξηρή μάζα έπαιρνε την μορφή κολλώδους επιφάνειας. Σε αντίθεση με αφρούς στους οποίους εντοπίζονταν χαμηλότερα επίπεδα γαλακτωματοποιητή, αφροί που περιείχαν > 20% γαλακτωματοποιητή έπαιρναν το σχήμα του δοχείου κατά τον πολυμερισμό. Οι αφροί που παρήχθησαν με αναλογία 1:1 στυρενίου/διβινυλοβενζολίου και λιγότερο από 50% Span 80 (σε βάση μονομερούς)

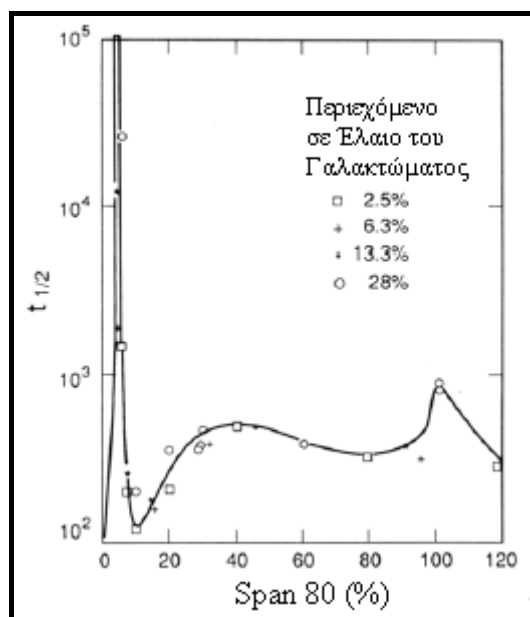
συρρικνώθηκαν πολύ λίγο (<1%) κατά το στάδιο της ξήρανσης. Από άποψη εμφάνισης και χύτευσης, οι αφροί που παράγονται με 20-50% γαλακτωματοποιητή (σε βάση μονομερούς) ήταν οι καλύτεροι για κάθε επίπεδο μονομερούς [16].

Κατά τη φάση ξήρανσης της προετοιμασίας των αφρών, παρατηρήθηκε ότι τα πολυμερισμένα γαλακτώματα απελευθερώνουν νερό σε εντελώς διαφορετικούς ρυθμούς. Επειδή όλα τα δείγματα είχαν περίπου τις ίδιες φυσικές διαστάσεις, οι ρυθμοί απώλειας νερού προσδιορίστηκαν από την μέτρηση του χρόνου ( $t_{1/2}$ ) της απώλειας της μισής ποσότητας του νερού για τα διάφορα δείγματα. Οι συνθήκες ξήρανσης διατηρήθηκαν όσο το δυνατό πιο ομοιόμορφες γινόνταν από παρτίδα σε παρτίδα. Οι ρυθμοί ξήρανσης βρέθηκε ότι εξαρτώνται αρκετά από την ποσότητα του γαλακτωματοποιητή (εικόνα 2.7.4). Καθώς η ολική φυσική εμφάνιση των δειγμάτων δεν διέφερε σημαντικά με την συγκέντρωση μονομερούς, τότε ούτε και ο ρυθμός ξήρανσης δεν διέφερε (εικόνα 2.7.5). Οι εξαιρετικά αποκλίνοντες ρυθμοί ξήρανσης έδειχναν ότι συνέβαιναν σημαντικές μεταβολές στη μικροδομή καθώς άλλαζε ο λόγος του γαλακτωματοποιητή προς το μονομερές. Με βάση τους ρυθμούς ξήρανσης, τα δείγματα που προετοιμάστηκαν με 4-5% γαλακτωματοποιητή θα έπρεπε να έχουν κλειστές κυψέλες, ενώ αυτά που προετοιμάστηκαν με ~ 12% γαλακτωματοποιητή θα έπρεπε να είναι πιο ανοιχτής δομής [16].

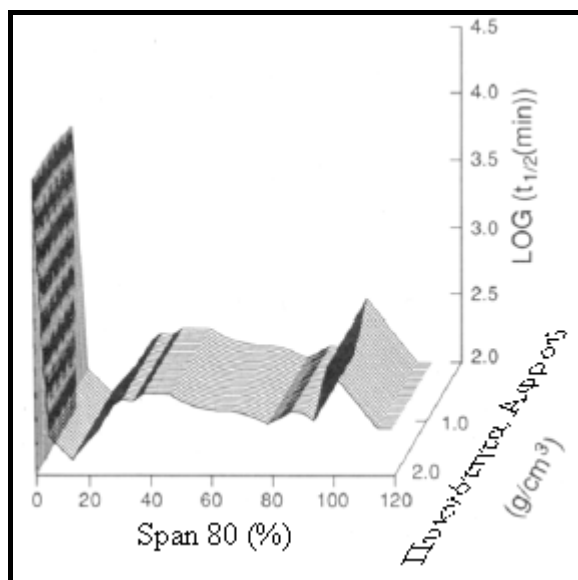
Η εξέταση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (εικόνα 2.7.6) των ξηραμένων αφρών επιβεβαίωσε το επαγωγικό συμπέρασμα από τα δεδομένα ξήρανσης ότι δηλαδή οι δραματικές αλλαγές στη μικροδομή συνέβαιναν καθώς το επίπεδο του γαλακτωματοποιητή ποίκιλλε. Οι κυψέλες των αφρών που προετοιμάστηκαν με 3-5% γαλακτωματοποιητή ήταν όντως κλειστές. Καθώς το επίπεδο του γαλακτωματοποιητή έφτασε τα 7-10% άρχισαν να αναπτύσσονται μικρά παράθυρα. Το μέγεθος των παραθύρων συνέχιζε να αυξάνεται καθώς το επίπεδο του γαλακτωματοποιητή ανέβηκε. Πάνω από 80% γαλακτωματοποιητή το πολυμερές δεν συνδεόταν πλέον. Αυτή η έλλειψη συνδετικότητας συμπίπτει με την καταστροφική πτώση της συνολικής φυσικής συνέχειας, όπως σημειώθηκε παραπάνω. ( Η μικροδομή των 0.20 g/cm<sup>3</sup> δείγματος που περιείχε 100% Span 80 έδειξε σημαντική σύνδεση στη συμπαγή μάζα του πολυμερούς. Το δείγμα είχε επίσης καλή ολική συνέχεια αλλά ήταν ελαφρώς κολλώδες όπως τα άλλα λιγότερο πυκνά δείγματα που είχαν παρόμοια επίπεδα γαλακτωματοποιητή. Η συνέχεια σε αυτό το δείγμα ήταν άμεση συνέπεια του γεγονότος ότι περιείχε ένα μεγάλο ποσό υλικού.) Ο ρυθμός ξήρανσης έδειξε ότι τα δείγματα με 7.5-10% Span 80 θα έπρεπε να

έχουν το μεγαλύτερο πορώδες, ενώ οι πραγματικές μικροδομές έδειξαν ότι τα δείγματα με 30-45% έχουν πιο ανοιχτή δομή. Πιστεύεται ότι η αύξηση του χρόνου ξήρανσης (εικόνα 2.7.4) στα δείγματα από 10% ως 40% Span 80 είναι απλά μια σύμπτωση, λόγω του έξτρα γαλακτωματοποιητή που κάνει την απομάκρυνση του περιεχόμενου νερού πιο δύσκολη. Μια λογική εξήγηση είναι ότι καθώς το επίπεδο γαλακτωματοποιητή αυξάνεται μπορεί να σχηματίσει πιο παχιά φιλμ πάνω στους πόρους καθώς η εξάτμιση λαμβάνει χώρα και γι' αυτό επιβραδύνει την απώλεια νερού. Εκτίμηση του ακριβούς λόγου για την επίδραση του γαλακτωματοποιητή στη ξήρανση απαιτεί εκτενέστερη μελέτη [16].

Ένα αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό της μικροδομής των αφρών είναι η έλλειψη της σημαντικής επιρροής στο μέγεθος των κυψελίδων των αφρών όταν αλλάζει το περιεχόμενο είτε σε μονομερές είτε σε γαλακτωματοποιητή. Ένα βέβαιο κρίσιμο ποσό (~5%) σε γαλακτωματοποιητή προφανώς χρειάζεται για να επιδράσει στο σχηματισμό μικρών σταγόνων, αλλιώς σχηματίζονται σφαιρίδια νερού. Το μέσο μέγεθος των κυψελίδων θα ήταν ευαίσθητο σε αλλαγές στη μηχανική προετοιμασία φυσικά, αλλά κάτω από τις συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν, το μέγεθος των κυψελίδων επηρεάστηκε ελαφρώς από την αύξηση κατά οκτώ φορές ( $0.025$  σε  $0.20 \text{ g/cm}^3$ ) του ποσού μονομερούς (ελαιώδης φάση). Το επιπρόσθετο μονομερές έδειξε ότι σχηματίζει πιο παχιά τοιχώματα στις κυψελίδες. Μια αύξηση κατά ογδόντα φορές ( $0.00125$  σε  $0.10 \text{ g/cm}^3$ ) (εικόνα 2.7.6) στο ποσό του γαλακτωματοποιητή δεν επέδρασε στο μέγεθος των κυψελίδων. Ο επιπρόσθετος γαλακτωματοποιητής δεν δημιούργησε μικρότερες σταγόνες νερού όπως θα αναμενόταν εάν ο γαλακτωματοποιητής κατέληγε σε ένα στρώμα πάχους ενός κυττάρου στη διεπιφάνεια μεταξύ της ελαιώδους και της υδατικής φάσης. Πιθανώς, όντας υδρόφοβος, ο επιπρόσθετος γαλακτωματοποιητής απομονωμένος με την ελαιώδη φάση τελικά έγινε μέρος των τοιχωμάτων των κυψελίδων [16].



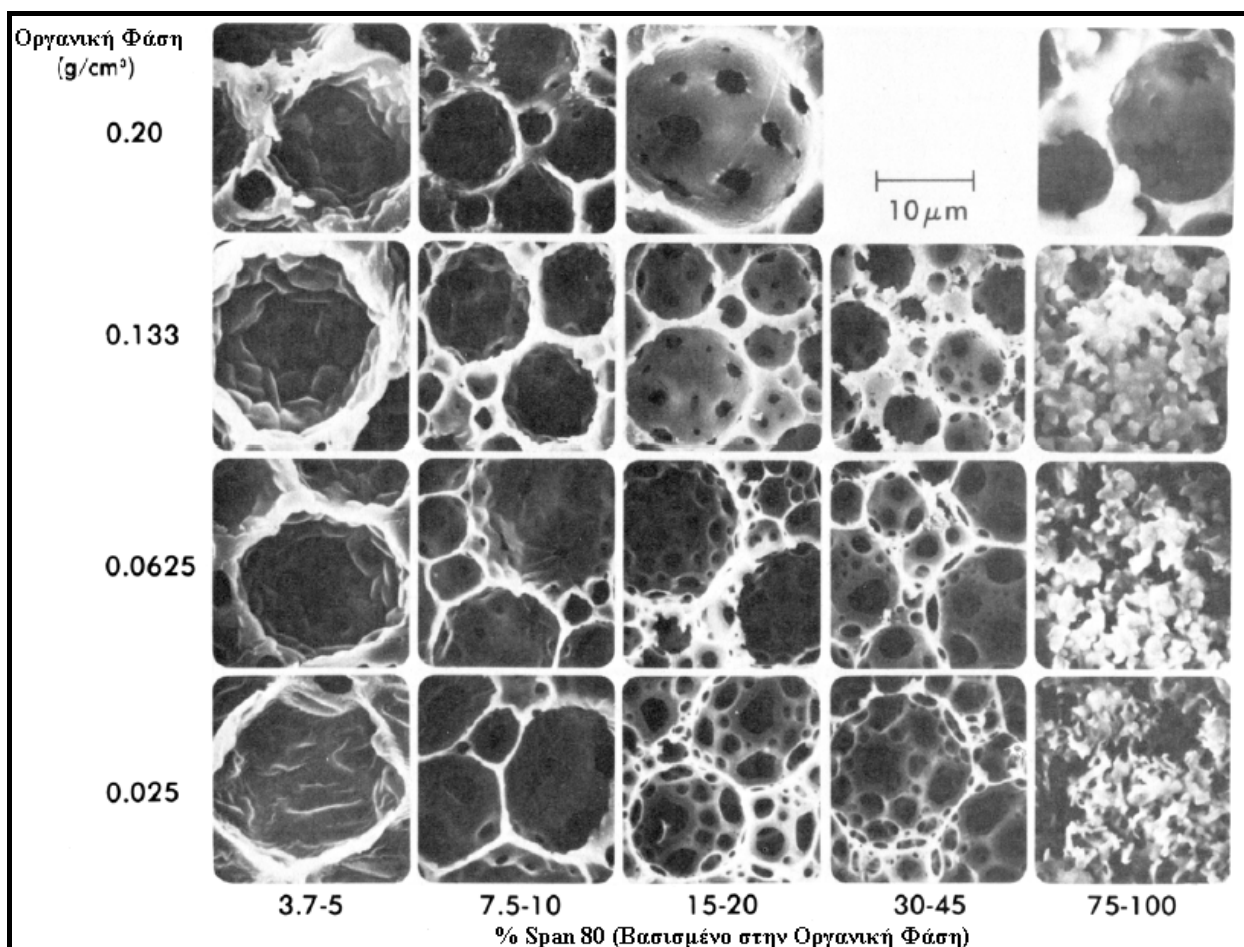
Εικόνα 2.7. 4: Ρυθμός Απώλειας Ύδατος από τα Πολυμερισμένα Γαλακτώματα- 2D Γράφημα



Εικόνα 2.7. 5: Ρυθμός Απώλειας Ύδατος από τα Πολυμερισμένα Γαλακτώματα- 3D Γράφημα

Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό της μικροδομής των αφρών (εικόνα 2.7.6), ωστόσο, είναι η πολύ ισχυρή εξάρτηση του τύπου των κυψελίδων από την αναλογία γαλακτωματοποιητή-μονομερούς που συνοδεύεται από την πολύ αδύναμη εξάρτηση του τύπου των κυψελίδων από το ολικό ποσό του γαλακτωματοποιητή ή του μονομερούς που υπάρχει. Κανένας από τους γαλακτωματοποιητή και μονομερές δεν είναι υδατοδιαλυτός, αλλά είναι εντελώς αναμείξιμοι ο ένας με τον άλλο. Είναι πολύ πιθανό ότι η περίσσεια γαλακτωματοποιητή (παραπάνω από το ποσό που απαιτείται για να σχηματιστεί η διεπιφάνεια ύδατος-ελαίου) δεσμεύεται στην ελαιώδη φάση.

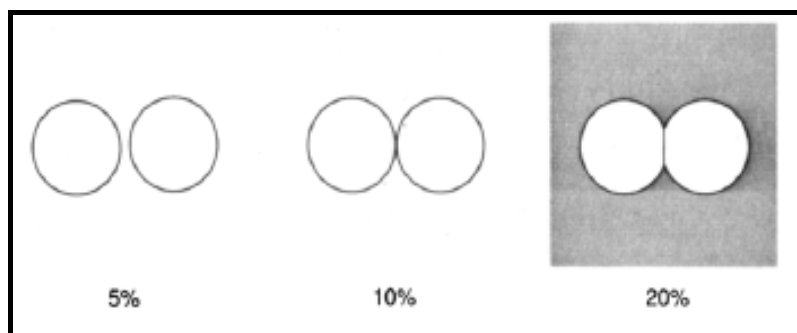




Εικόνα 2.7. 6: Μικρογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου που Δείχνουν τις Μικροδομές των Αφρωδών Γαλακτωμάτων

Συνεπώς είναι η φυσικοχημεία της ελαιώδους φάσης (όπως καθορίστηκε από την συγκεκριμένη ανάμειξη γαλακτωματοποιητή και μονομερών) και όχι το ποσό της που καθορίζει τον τρόπο με τον οποίο η ελαιώδης φάση θα πλαισιώσει μια σταγόνα ύδατος και έτσι να αποτελέσει το λόγο ώστε να σχηματιστεί η δομή του τοιχώματος της τελικής κυψελίδας του αφρού. Για χαμηλά (~5%) επίπεδα γαλακτωματοποιητή στο μονομερές, οι σταγόνες νερού πλαισιώνονται εντελώς από το μονομερές. Για ελαφρώς υψηλότερα (7-10%) επίπεδα γαλακτωματοποιητή, το στρώμα του μονομερούς μεταξύ των σταγόνων νερού λεπταίνει και ξεκινά να υπαναχωρεί σε σημεία που αγγίζουν οι σταγόνες νερού. Αυτό οδηγεί σε ένα μικρό άνοιγμα στο τοίχωμα της κυψελίδας. Καθώς το επίπεδο γαλακτωματοποιητή αυξάνεται περισσότερο, το λεπτό στρώμα ελαίου υπαναχωρεί ακόμη περισσότερο μέχρι να εξαφανιστεί. Ο αφρός που παράγεται κάτω από αυτές τις συνθήκες δεν έχει τοιχώματα, μόνο δοκούς. Οι σταγόνες νερού πιθανώς εξαναγκάζονται να σχηματίσουν όλο και μεγαλύτερη στενή επαφή καθώς τα επίπεδα γαλακτωματοποιητή αυξάνονται (εικόνα 2.7.7). Για επίπεδα γαλακτωματοποιητή περίπου 50% του ολικού

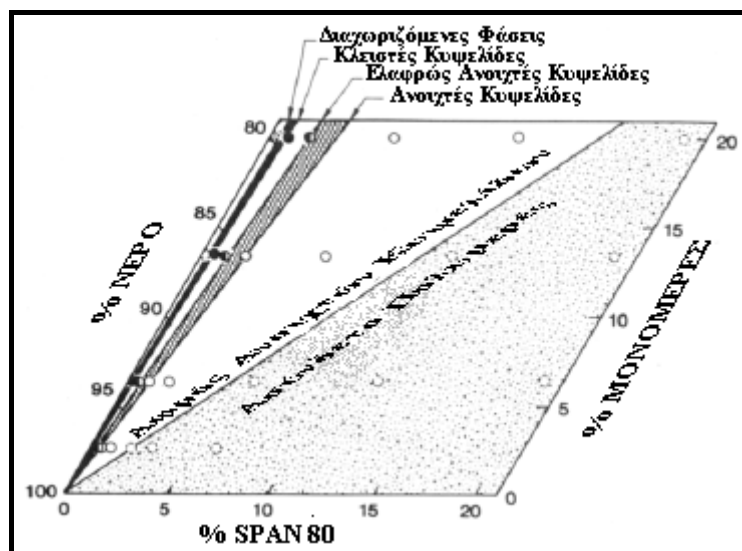
ελαιώδους στρώματος (μονομερές και γαλακτωματοποιητής), η δομή του γαλακτώματος δεν ενδείκνυται καθαρά από τον τελικό αφρό, επειδή το πολυμερικό υλικό που παράγεται δεν δύναται να διατηρήσει την συνέχεια του κατά την ξήρανση [16].



**Εικόνα 2.7. 7: Σχηματική Αλληλεπίδραση της Αύξησης των Σταγονιδίων Νερού καθώς το Ποσοστό του Γαλακτωματοποιητή στην Ελαιώδη Φάση Αυξάνει**

Ένα άλλο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό της μικροδομής των αφρών είναι η κυματοειδής επιφάνεια των κλειστών κυψελίδων που σχηματίζονται σε χαμηλά επίπεδα γαλακτωματοποιητή. Οι λείες και μαλακές επιφάνειες των λεπτών φιλμ των ελαφρώς ανοιχτών κυψελίδων υποδηλώνουν ότι οι κυματοειδείς επιφάνειες δεν αναπτύχθηκαν κατά την ξήρανση. Πράγματι, η λεία επιφάνεια των τελευταίων κυψελίδων είναι αυτό που θα περίμενε κάποιος για μια σταγόνα νερού που πλαισιώνεται από ένα στρώμα γαλακτωματοποιητή ή απλά από μια σταγόνα νερού που πλαισιώνεται από αέρα ή έλαιο για αυτό το υλικό. Οι ολότελα πλαισιωμένες σταγόνες νερού φαίνεται να είχαν κυματοειδή τύπο (quivering) όταν έλαβε χώρα ο πολυμερισμός [16].

Τα δεδομένα της μικροδομής (εικόνα 2.7.6) μπορούν να συνδυαστούν με τα αντίστοιχα δεδομένα σύνθεσης του γαλακτώματος για να δώσουν ένα διάγραμμα ψευδοφάσης. Αυτό παρουσιάζεται στην εικόνα 2.7.8 σε ό,τι αφορά την περιοχή σύνθεσης που ενδιαφέρει για τον σχηματισμό μικρής πυκνότητας αφρών. Η αριστερή πλευρά κάθε ζώνης εκπροσωπεί το χαμηλότερο μετρούμενο ποσοστό γαλακτωματοποιητή (για ένα δοσμένο επίπεδο μονομερούς) που έδωσε την ενδεδειγμένη δομή αφρού. Το διάγραμμα δείχνει ότι η ζώνη για να παράγει κανείς καλούς, ανοιχτής δομής αφρούς είναι κάπως περιορισμένη. Επίσης επισημαίνει την πολύ μικρή χρήσιμη περιοχή σύνθεσης για την παραγωγή μικρής πυκνότητας (<3%) αφρών. Αυτό το πρόβλημα σύνθεσης προστίθεται στο γεγονός ότι προσπαθεί κανείς να απλώσει ένα πολύ μικρό όγκο ελαίου σε ένα μεγάλο όγκο. Γι' αυτό το διάγραμμα ψευδοφάσης παρέχει ένα πρακτικό οδηγό για την προετοιμασία αφρών γαλακτώματος [16].



Εικόνα 2.7. 8: Διάγραμμα Φάσεων-Σύνθεσης που Δείχνει Περιοχές με Παρόμοια Μικροδομή Αφρών

## 2.8. Εφαρμογές PolyHIPEs

### *Καλλιέργειες Κυττάρων*

Το 1992, ο Lee et al περιέγραψε την επιτυχή χρήση των υλικών HIPE ως μέσα για την καλλιέργεια κυττάρων. Η δουλειά τους έδειξε οι σπηλαιώσεις μεγέθους μικρόμετρων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιέχουν ολόκληρα κύτταρα που τους επιτρέπουν να πολλαπλασιαστούν ραγδαία. Αυτή η εφαρμογή θα μπορούσε να επεκταθεί στην παραγωγή ιών για την ανάπτυξη εμβολίων. Τα κύτταρα που βρίσκονται σε αυτά τα πορώδη υλικά μπορούν να αναπτυχθούν άφοβα στις κοιλότητες επειδή προστατεύονται από τις τάσεις που αναπτύσσονται κατά την ανάδευση στον βιοαντιδραστήρα, ενώ παράλληλα μπορούν να τραφούν με θρεπτικά μέσω των αλληλοσυνδεόμενων πόρων [5].

### *Θεραπεία με γονίδια*

Το 2001, ο Cavanagh et al περιέγραψε πειράματα στα οποία η πληροφορία του DNA εγχύθηκε σε κύτταρα στόχους μέσω ενδιάμεσων ξενιστών που προέρχονταν από ιούς που ήταν «κρυμμένοι» μέσα σε αυτά τα πορώδη υλικά. Αναμένεται ότι τοποθετώντας τροποποιημένους γονιδιακά ιούς σε φορείς πολυμερών θα παρέχει κάποια προστασία στο ανοσοποιητικό σύστημα των ξενιστών και γι' αυτό επιτρέπει την επιτυχή μετανάστευση αυτών των ιών στα κύτταρα στόχους [5].

### ***Ακίνητοποίηση ενζύμων***

Οι μεγάλες κοιλότητες αυτών των υλικών ταιριάζουν ιδεατά ως στερεά υποστρώματα για την ακίνητοποίηση ενζύμων. Αυτή η προσέγγιση περιγράφηκε από τον Hsuan-yu, ο οποίος ανέφερε εκπληκτική σταθερότητα και διάρκεια ζωής αυτών των υλικών σε σύγκριση με άλλα συμβατικά πορώδη πολυμερή [5].

### ***Χρωματογραφία και βιοδιεργασία***

Οι μεγάλες αλληλοσυνδεόμενες κοιλότητες που βρίσκονται μεταξύ των χημικά σταθερών δομών των πολυμερών είναι ιδεατές για εφαρμογές στην υγρή χρωματογραφία, συμπεριλαμβάνοντας την βιοδιεργασία (bioprocessing). Επειδή οι κοιλότητες αυτών των πολυμερών είναι σχετικά ομοιόμορφες και είναι ξεχωριστά η καθεμία συνδεδεμένη μέσω ενός δικτύου από μικρότερους πόρους, τα μόρια του δείγματος βρίσκουν εύκολη είσοδο και έξοδο διαμέσου της μήτρας και οι περιορισμοί διάχυσης που συμβαίνουν στα συμβατικά πορώδη πολυμερή απουσιάζουν. Επίσης εξαιτίας των αλληλοσυνδέσεων που υπάρχουν ο διαχωρισμός λαμβάνει χώρα σε όλο τον όγκο του υλικού. Επιπλέον, επειδή δεν υπάρχουν ακανόνιστα διακοπτόμενοι πόροι η πτώση πίεσης στη στήλη διαμέσου αυτών των υλικών είναι εξαιρετικά χαμηλή [5].

### ***Φαρμακοβιομηχανία***

Ο Landgraf et al ανακάλυψε ότι αυτά τα πολυμερή αναπτύσσουν εκπληκτικά χαρακτηριστικά απελευθέρωσης. Όταν χρησιμοποιούνται ως ξενιστές για ενεργά φαρμακευτικά, αυτά τα πολυμερή απελευθερώνουν τα συστατικά τους Πάνω από μια 24ωρη περίοδο, ακολουθώντας κινητική μηδενικής τάξης. Γι' αυτό, αυτά τα υλικά είναι ιδανικά κατάλληλα για να παρέχουν σταθερά επίπεδα αίματος πολλών φαρμάκων [5].

### ***Συγκολλητικά***

Το υψηλό πορώδες αυτών των πολυμερών βοηθά στη χρήση τους ως μεταφορείς. Τα τριχοειδή φαινόμενα είναι πολύ έντονα και μπορούν να συγκρατήσουν πολλές ουσίες. Σε μερικές περιπτώσεις, απαιτείται ένα βήμα συμπύκνωσης για να διασφαλιστεί μεγάλος χρόνος παραμονής των περιεχόμενων ενώσεων. Σε ένα πείραμα, ένα πολύ δραστικό

συστατικό τοποθετήθηκε σε σφαίρες από τέτοιο πολυμερές μαζί με ένα συγκολλητικό (Adhesive), όπου και αναμείχθηκαν. Τα δύο μέρη αναμείχθηκαν χωρίς το φόβο της αντίδρασης αφού τα τριχοειδή φαινόμενα απέτρεψαν τα παχύρρευστα από το να διαφύγουν. Αργότερα, η αντίδραση ξεκίνησε όταν οι χάντρες συνθλίφθηκαν ή θερμάνθηκαν μέχρι την θερμοκρασία κινητοποίησης [5].

### ***Κατάλυση***

Οποιοδήποτε καταλυτικό υλικό προσκολληθεί στην επιφάνεια αυτών των πολυμερών θα έχει μια πιο αποδοτική αλληλεπίδραση με τα αντιδραστήρια εξαιτίας των μεγάλων κοιλοτήτων και αλληλοσυνδεόμενων πόρων. Αυτή η μοναδική δομή επιτρέπει στα αντιδραστήρια να εισρέουν σε σφαίρες, να αντιδρούν με τους καταλύτες, να σχηματίζουν προϊόντα και ακόμα να αφήνουν χώρο για την εκροή των προϊόντων [5].

## 2. ΥΨΗΛΑ ΠΟΡΩΔΗ ΠΟΛΥΜΕΡΗ..... 10

2.1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	10
2.1.1.	<i>Το Πέρασμα από τα Μικροπορώδη και Μακροπορώδη Πολυμερή στα HiPE Πολυμερή</i>	11
2.1.2.	Συνθετικές Στρατηγικές για Δικτυωτά Πορώδη Πολυμερή .....	13
2.1.2.1.	Αέρια, υγρά και υπερκρίσιμο CO <sub>2</sub> για την παραγωγή πόρων .....	15
2.1.2.2.	Πορώδη πολυμερή από θερμικό διαχωρισμό φάσεων (TIPS).....	16
2.1.2.3.	Πορώδη πολυμερή από κατακρημνιση απορρόφησης και χημικό διαχωρισμό φάσεων (CIPS).....	16
2.1.2.4.	Συγκεκριμένα για τα Monolithic polymer gels (παρασκευή –ιδιότητες –εφαρμογές) .....	17
2.2.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ POLYHIPEs (ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ- ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ-ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ).....	20
2.3.	ΠΑΡΑΓΩΓΗ POLYHIPEs .....	23
2.4.	ΤΕΧΝΙΚΗ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ .....	24
2.4.1.	Πολυμερισμός Γαλακτώματος .....	24
2.4.1.1.	Απαιτήσεις Συνθέσεως του Μείγματος Αντιδράσεως.....	25
2.4.1.2.	Σύστημα Γαλακτωματοποιήσεως .....	25
2.4.1.3.	Σύστημα Διεγέρσεως .....	27
2.4.2.	Μηχανισμός του Πολυμερισμού Γαλακτώματος .....	28
2.4.2.1.	Θεωρία Harkins .....	29
2.4.2.2.	Θεωρία Gardon .....	38
2.5.	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ .....	40
2.5.1.	Αλυσωτοί Πολυμερισμοί.....	40
2.5.2.	Πολυμερισμός με Μηχανισμό Ελευθέρων Ριζών.....	42
2.5.2.1.	Μηχανισμός Αντιδράσεως.....	42
2.5.2.2.	Κινητική της Αντιδράσεως.....	50
2.5.2.3.	Στάδια που Ελέγχονται από την Διάχυση.....	58
2.6.	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ .....	62
2.6.1.	Δραστικότητα Μονομερών.....	62
2.6.2.	Κινητική της Αντίδρασης .....	63
2.6.3.	Επίδραση της Προτελευταίας Δομικής Μονάδας.....	65
2.6.4.	Ενώσεις Διβινυλίου .....	66
2.6.5.	Συμπολυμερισμός Ενώσεων Διβινυλίου .....	67
2.7.	ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΔΟΜΗ ΤΩΝ POLYHIPEs .....	68
2.7.1.	Επίδραση του χρόνου ανάδευσης και του όγκου της υδατικής φάση στη δομή του polyHIPE .....	68
2.7.2.	Βελτίωση υδροφιλικότητας των polyHIPEs.....	69
2.7.3.	Σχέση αντίστασης ροής με δομική ανάλυση του PolyHIPE .....	69
2.7.4.	Υδατοδιαλυτός αντί διαλυτός στην οργανική φάση εκκινητής.....	71
2.7.5.	Σχέση αναλογιών μονομερών-νερού-γαλακτωματοποιητή στη δομή των τελικών polyHIPEs.....	72
2.8.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ POLYHIPEs .....	79

Εικόνα 2.1 1: Μικροπορώδες Πολυμερές.....	13
Εικόνα 2.1 2: Μακροπορώδες Πολυμερές.....	13
Εικόνα 2.1 3: High internal phase emulsion .....	13

Πίνακας 2.1. 1: Τεχνικές Συνθέσεως Πορώδων Πολυμερών [3] .....	15
--	----

Εικόνα 2.2. 1: Γενική Διαδικασία για την Προετοιμασία ενός PolyHIPE .....	21
Εικόνα 2.2. 2: Μικρογραφία από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο του Πολυμερούς (vinyl)polystyrene PolyHIPE.....	21
Σχήμα 2.3. 1: Διάταξη της Παραγωγικής Διαδικασίας PolyHIPE .....	23
Εικόνα 2.4. 1: Σχηματική Αναπαράσταση του Σχηματισμού Μικκυλίων κατά τον Πολυμερισμό Γαλακτώματος [11].....	30
Εικόνα 2.4. 2: Σχηματική Απόδοση του Προτύπου της Θεωρίας Harkins, για την Περίπτωση του "Ιδανικού" Πολυμερισμού Γαλακτώματος. (A) = Περιεχόμενα είδη αμέσως πριν την διέγερση (B) = Περιεχόμενα είδη μετά την διέγερση της αντιδράσεως πολυμερισμού.....	31
Εικόνα 2.4. 3: Διάγραμμα Πολυμερισμού Γαλακτώματος (Φάση I & II) [12] .....	33
Εικόνα 2.4. 4: Διάφορες Φάσεις σε Διάφορα Στάδια του Πολυμερισμού Γαλακτώματος [11].....	34
Εικόνα 2.4. 5: Αναπαράσταση της Φυσικής Διαδικασίας του Πολυμερισμού Γαλακτώματος στη Φάση II [11].....	35
Διάγραμμα 2.4. 1: Σχηματική Παράσταση της Μεταβολής της Ελεύθερης Ενέργειας Επιφάνειας, Συναρτήσει της Συγκεντρώσεως του Μέσου Γαλακτωματοποιήσεως, για την Περίπτωση Αραιών Διαλυμάτων. E = Κρίσιμη Τιμή Συγκεντρώσεως για τον Σχηματισμό Μικκυλίων.....	27
Διάγραμμα 2.4. 2: Σχηματική Παράσταση της Μεταβολής του Ρυθμού Πολυμερισμού Συναρτήσει του Χρόνου, στην Περίπτωση ενός Τυπικού Πολυμερισμού Γαλακτώματος κατα Smith-Ewart. ....	35
Διάγραμμα 2.4. 3: Σχηματική Απόδοση της Μεταβολής του Ρυθμού Πολυμερισμού και της Εκτάσεως της Αντιδράσεως σε ένα Μοναδικό Κέντρο Πολυμερισμού, σύμφωνα με την "περίπτωση 2" της Θεωρίας των Smith-Ewart. Τα τόξα καθορίζουν τις Χρονικές Στιγμές της Εισόδου των Διαδοχικών Ελεύθερων Ριζών στο Κέντρο Πολυμερισμού. (α) = Περίπτωση άμεσου τερματισμού, κατά την είσοδο της επόμενης ελεύθερης ρίζας. (γ) = Περίπτωση ταχύτατου αλλά μη άμεσου τερματισμού. ....	38
Εικόνα 2.6. 1: Αντίδραση Συμπολυμερισμού Στυρενίου - Διβινυλοβενζολίου .....	67
Εικόνα 2.7. 1: SEMs απο Τέσσερις Διαφορετικούς PolyHIPE Αφρούς .....	68
Εικόνα 2.7. 2: Μικροδομές των Αφρών που Προέρχονται από Γαλάκτωμα που Περιέχει K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> και Εκκινητή AIBN. Οι Αριθμοί Δείχνουν τα Γραμμάρια Άλατος ανά 100 mL Νερού .....	72
Εικόνα 2.7. 3: Ζώνη Σύνθεσης Γαλακτώματος για τον Σχηματισμό Αφρών Μικρής Πυκνότητας.....	73
Εικόνα 2.7. 4: Ρυθμός Απώλειας Ύδατος απο τα Πολυμερισμένα Γαλακτώματα- 2D Γράφημα .....	76
Εικόνα 2.7. 5: Ρυθμός Απώλειας Ύδατος από τα Πολυμερισμένα Γαλακτώματα- 3D Γράφημα .....	76

Εικόνα 2.7. 6: Μικρογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου που Δείχνουν τις Μικροδομές των Αφρωδών Γαλακτωμάτων .....	77
Εικόνα 2.7. 7: Σχηματική Αλληλεπίδραση της Αύξησης των Σταγονιδίων Νερού καθώς το Ποσοστό του Γαλακτωματοποιητή στην Ελαιώδη Φάση Αυξάνει.....	78
Εικόνα 2.7. 8: Διάγραμμα Φάσεων-Σύνθεσης που Δείχνει Περιοχές με Παρόμοια Μικροδομή Αφρών .....	79
Πίνακας 2.7. 1: Τιμές του $\Phi$ για διάφορους όγκους νερού.....	70
Πίνακας 2.7. 2: Εκτίμηση του $r$ Σύμφωνα με τον Νόμο του Hagen - Poiseuille.....	71
Γράφημα 2.7.1: Επίδραση της Ροής στη Πίεση στο (vinyl)polystyrene PolyHIPE. ◆ $\phi = 0.965$ , $370 \times 13 \text{ mm}$ , ■ $\phi = 0.95$ , $430 \times 8 \text{ mm}$ , ▲ $\phi = 0.93$ , $180 \times 12 \text{ mm}$ ....	70



### 3. Πειραματικό Μέρος

#### 3.1. Προετοιμασία-Παρασκευή των Πολυμερών

##### 3.1.1. Υλικά

Τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν ήταν Στυρένιο (styrene) (Merck) και Διβινυλοβενζόλιο (divinylbenzene με 80% DVB και 20% EVB) (Aldrich). Ως γαλακτωματοποιητής χρησιμοποιήθηκε ο Sorbitan monooleate ή Span 80 (Merck) και ως μέσο διεγέρσεως χρησιμοποιήθηκε Υπερθειικό κάλιο (potassium persulphate  $K_2S_2O_8$ ) (Merck) και Χλωριούχο νάτριο (NaCl) (Riedel de Haen).

##### 3.1.2. Προετοιμασία δειγμάτων

Η οργανική φάση αποτελείτο από το Στυρένιο, το Διβινυλοβενζόλιο και τον γαλακτωματοποιητή Span 80 σε διάφορες αναλογίες ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα. Η οργανική φάση τοποθετήθηκε σε ένα ποτήρι ζέσεως όπου και αναδεύτηκε με την βοήθεια ενός αναδευτήρα στα  $\approx 300$  rpm. Η υδατική φάση προετοιμάστηκε ξεχωριστά ύστερα από την διάλυση του Υπερθειικού καλίου  $K_2S_2O_8$  (1,0 gr) και Χλωριούχου Νατρίου NaCl (1,5 gr) σε απεσταγμένο νερό (100 ml). Το διάλυμα αυτό προστέθηκε στην οργανική φάση σε σταγόνες από μια προχοίδα κάτω από σταθερή ανάδευση και πτώση έχοντας ως στόχο την δημιουργία ενός παχύρρευστου λευκού ομογενούς γαλακτώματος. Όταν προστεθεί όλη η υδατική φάση συνεχίζεται η ανάδευση για άλλα δεκαπέντε (15) λεπτά για να παραχθεί ένα όσο το δυνατόν γίνεται πιο ομογενές γαλάκτωμα. Το γαλάκτωμα που σχηματίζεται μεταφέρεται σε ένα δοχείο πολυουραιθάνης 200-ml. Το γαλακτώματα έπειτα πολυμερίζεται σε ένα κλειστό δοχείο πολυουραιθάνης στους 60 °C για 24 ώρες. Το πολυμερισμένο γαλάκτωμα κόβεται σε μικρά κομμάτια και γίνεται εκχύλιση και εξαγωγή όσων δεν αντέδρασαν σε μια συσκευή υπερήχων για δύο (2) ώρες με ακετόνη. Τοποθετούνται 10 g δείγματος σε 400 mL ακετόνης.

### 3.1.3. Δοκιμές

Πραγματοποιήθηκαν πέντε (5) διαφορετικές δοκιμές:

Η πρώτη δοκιμή έγινε σύμφωνα με τις χρησιμοποιούμενες αναλογίες Στυρενίου, Διβινυλοβενζολίου και γαλακτωματοποιητή Span 80, με συμμετοχή της υδατικής φάσης κατά 90%  $V_{aq}/V_f$  στο τελικό όγκο και σε διάφορους χρόνους ανάδευσης. Θα λέγαμε ότι ήταν ένα περισσότερο δοκιμαστικό στάδιο.

Η δεύτερη δοκιμή έγινε για διάφορες αναλογίες υδατικής και οργανικής φάσης κάτω από συγκεκριμένες αναλογίες μονομερών – γαλακτωματοποιητή (55%  $V/V_{org}$  Στυρένιο-30%  $V/V_{org}$  Διβινυλοβενζόλιο-15%  $V/V_{org}$  Span 80).

Η Τρίτη δοκιμή έγινε για διάφορες αναλογίες μονομερών Στυρενίου-Διβινυλοβενζολίου με συγκεκριμένη περιεκτικότητα γαλακτωματοποιητή (15%  $V/V_{org}$  Span 80) στην οργανική φάση και συγκεκριμένη περιεκτικότητα υδατικής φάσης στον τελικό όγκο (95%  $V_{aq}/V_f$ ).

Η τέταρτη δοκιμή πραγματοποιήθηκε σε διάφορους χρόνους ανάδευσης για συγκεκριμένες αναλογίες οργανικής (75%  $V/V_{org}$  Στυρένιο-10%  $V/V_{org}$  Διβινυλοβενζόλιο-15%  $V/V_{org}$  Span 80)-υδατικής φάσης (95%  $V_{aq}/V_f$ ).

Η πέμπτη δοκιμή πραγματοποιήθηκε σε διάφορες αναλογίες Στυρενίου - 2-hydroxyethyl methacrylate (Merck) για συγκεκριμένες αναλογίες Διβινυλοβενζολίου (10%  $V/V_{org}$ ), γαλακτωματοποιητή (15%  $V/V_{org}$  Span 80) και υδατικής φάσης (95%  $V_{aq}/V_f$ ).

<b>1<sup>η</sup> δοκιμή (πειραματισμός σε διάφορες αναλογίες DVB-Styrene-Span 80)</b>					
10/04/2003	10/04/2003	10/04/2003	11/04/2003	11/04/2003	14/04/2003
Δειγμα 1(90% aqueus phase)	Δειγμα 2(90% aqueus phase)	Δειγμα 3(90% aqueus phase)	Δειγμα 4(93% aqueus phase)	Δειγμα 5(90% aqueus phase)	Δειγμα 6(90% aqueus phase)
1,5 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )	2 ml Span 80 (20% V/V <sub>org</sub> )	2 ml Span 80 (20% V/V <sub>org</sub> )	1,05 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )	1,5 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )	1,5 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )
0,8 ml DVB (8% V/V <sub>org</sub> )	8 ml DVB (80% V/V <sub>org</sub> )	-	0,56 ml DVB (8% V/V <sub>org</sub> )	1,5 ml DVB (15% V/V <sub>org</sub> )	3 ml DVB (30% V/V <sub>org</sub> )
7,7 ml Styrene (77% V/V <sub>org</sub> )	-	8 ml Styrene (80% V/V <sub>org</sub> )	5,39 ml Styrene (77% V/V <sub>org</sub> )	7 ml Styrene (70% V/V <sub>org</sub> )	5,5 ml Styrene (55% V/V <sub>org</sub> )
90 min	55 min	45 min	40 min	30 min	45 min
15 min	15 min	15 min	15 min	15 min	15 min
105 min	70 min	60 min	55 min	45 min	60 min

<b>2<sup>η</sup> δοκιμή (πειραματισμός σε διάφορες αναλογίες υδατικής – οργανικής φάσης)</b>			
14/04/2003	14/04/2003	15/04/2003	09/05/2003
Δειγμα 6(90% aqueus phase)	Δειγμα 7(93% aqueus phase)	Δειγμα 8(95% aqueus phase)	Δειγμα 9(97% aqueus phase)
1,5 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )	1,05 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )	0,75 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )	0,45 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )
3 ml DVB (30% V/V <sub>org</sub> )	2,1 ml DVB (30% V/V <sub>org</sub> )	1,5 ml DVB (30% V/V <sub>org</sub> )	0,9 ml DVB (30% V/V <sub>org</sub> )
5,5 ml Styrene (55% V/V <sub>org</sub> )	3,85 ml Styrene (55% V/V <sub>org</sub> )	2,8 ml Styrene (55% V/V <sub>org</sub> )	1,65 ml Styrene (55% V/V <sub>org</sub> )
45 min	45 min	45 min	25 min
15 min	15 min	15 min	15 min
60 min	60 min	60 min	40 min

<b>3<sup>η</sup> δοκιμή (πειραματισμός σε διάφορες αναλογίες DVB-Styrene με περιεκτικότητα σε υδατική φάση 95%)</b>				
17/04/2003	17/04/2003	17/04/2003	17/04/2003	17/04/2003
Δειγμα 1(95% aqueus phase)	Δειγμα 2(95% aqueus phase)	Δειγμα 3(95% aqueus phase)	Δειγμα 4(95% aqueus phase)	Δειγμα 5(95% aqueus phase)
0,75 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )	0,75 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )	0,75 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )	0,75 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )	0,75 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )
0,5 ml DVB (10% V/V <sub>org</sub> )	1 ml DVB (20% V/V <sub>org</sub> )	1,5 ml DVB (30% V/V <sub>org</sub> )	2 ml DVB (40% V/V <sub>org</sub> )	2,5 ml DVB (50% V/V <sub>org</sub> )
3,75 ml Styrene (75% V/V <sub>org</sub> )	3,25 ml Styrene (65% V/V <sub>org</sub> )	2,75 ml Styrene (55% V/V <sub>org</sub> )	2,25 ml Styrene (45% V/V <sub>org</sub> )	1,75 ml Styrene (35% V/V <sub>org</sub> )
40 min	50 min	35 min	30 min	30 min
15 min	15 min	15 min	15 min	15 min
55 min	65 min	50 min	45 min	45 min

<b>4<sup>η</sup> δοκιμή (πειραματισμός σε διάφορες χρόνους ανάδευσης για συγκεκριμένες αναλογίες οργανικής-υδατικής φάσης)</b>				
08/05/2003	08/05/2003	17/04/2003	08/05/2003	08/05/2003
Δειγμα 1(95% aqueus phase)	Δειγμα 2(95% aqueus phase)	Δειγμα 3(95% aqueus phase)	Δειγμα 4(95% aqueus phase)	Δειγμα 5(95% aqueus phase)
0,75 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )	0,75 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )	0,75 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )	0,75 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )	0,75 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )
0,5 ml DVB (10% V/V <sub>org</sub> )	0,5 ml DVB (10% V/V <sub>org</sub> )	0,5 ml DVB (10% V/V <sub>org</sub> )	0,5 ml DVB (10% V/V <sub>org</sub> )	0,5 ml DVB (10% V/V <sub>org</sub> )
3,75 ml Styrene (75% V/V <sub>org</sub> )	3,75 ml Styrene (75% V/V <sub>org</sub> )	3,75 ml Styrene (75% V/V <sub>org</sub> )	3,75 ml Styrene (75% V/V <sub>org</sub> )	3,75 ml Styrene (75% V/V <sub>org</sub> )
75 min	45 min	30 min	15 min	15 min
15 min	15 min	15 min	15 min	-
90 min	65 min	45 min	30 min	15 min

<b>5<sup>η</sup> δοκιμή (πειραματισμός σε διάφορες αναλογίες Styrene – 2-hydroxyethyl methacrylate)</b>				
17/04/2003	07/05/2003	07/05/2003	07/05/2003	07/05/2003
Δειγμα 1(95% aqueus phase)	Δειγμα 2(95% aqueus phase)	Δειγμα 3(95% aqueus phase)	Δειγμα 4(95% aqueus phase)	Δειγμα 5(95% aqueus phase)
0,75 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )	0,75 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )	0,75 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )	0,75 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )	0,75 ml Span 80 (15% V/V <sub>org</sub> )
0,5 ml DVB (10% V/V <sub>org</sub> )	0,5 ml DVB (10% V/V <sub>org</sub> )	0,5 ml DVB (10% V/V <sub>org</sub> )	0,5 ml DVB (10% V/V <sub>org</sub> )	0,5 ml DVB (10% V/V <sub>org</sub> )
3,75 ml Styrene (75% V/V <sub>org</sub> )	3,25 ml Styrene (65% V/V <sub>org</sub> )	2,75 ml Styrene (55% V/V <sub>org</sub> )	2,25 ml Styrene (45% V/V <sub>org</sub> )	1,75 ml Styrene (35% V/V <sub>org</sub> )
-	0,5 ml 2-hydroxyethyl methacrylate (10% V/V <sub>org</sub> )	1 ml 2-hydroxyethyl methacrylate (20% V/V <sub>org</sub> )	1,5 ml 2-hydroxyethyl methacrylate (30% V/V <sub>org</sub> )	2 ml 2-hydroxyethyl methacrylate (40% V/V <sub>org</sub> )
30 min	30 min	30 min	30 min	30 min
15 min	15 min	15 min	15 min	15 min
45 min	45 min	45 min	45 min	45 min

Στην 5<sup>η</sup> δοκιμή στόχος ήταν η αύξηση της πολικότητας και της διαβρεξιμότητας της εσωτερικής επιφάνειας των πολυμερών ST-DVB τα οποία είναι εξαιρετικά υδρόφοβα. Αυτή η αύξηση μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη ενός πιο πολικού μονομερούς στο μείγμα όπως είναι το 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA). Ωστόσο η προσπάθεια απέτυχε και αυτό ενδεχομένως γιατί η προσθήκη HEMA στο μείγμα ήταν αρκετά μεγάλη ώστε να αυξήσει την υδατοδιαλυτότητα του μείγματος και έτσι τα συστατικά του μίγματος αντί να πολυμεριστούν τελικά να διαλυθούν στην υδατική φάση.

### 3.1.4. Καθαρισμός – Έκπλυση των Πολυμερών με Υπέρηχους

Ο καθαρισμός των παλυμερών που παρασκευάστηκαν έγινε με έμμεση μέθοδο καθαρισμού σε συσκευή υπερήχων. Ο τρόπος με τον οποίο λειτουργούν οι υπέρηχοι και το πώς λειτουργεί μια τέτοια συσκευή καθαρισμού με υπέρηχους αναλύεται παρακάτω.

### 3.1.4.1. Θεωρητικό Υπόβαθρο

Ως υπέρηχος ορίζεται κάθε ήχος με συχνότητα μεγαλύτερη από τη μέγιστη συχνότητα στην οποία το ανθρώπινο αυτί αντιδρά (π.χ. 16 kHz). Στην πράξη, τρεις ζώνες συχνοτήτων έχουν αναφερθεί για τρεις ξεχωριστές εφαρμογές υπερήχων: (α) υψηλής συχνότητας, ή διαγνωστικοί υπέρηχοι (2-10 MHz), (β) χαμηλής συχνότητας ή συμβατικής ισχύος υπέρηχοι (20-100 kHz) και (γ) μεσαίας συχνότητας υπέρηχοι, ή “υπέρηχοι χημικών επιδράσεων” (300-1000 kHz). Αυτή είναι και η ζώνη μέσα στην οποία οι διεργασίες χημικών αντιδράσεων καταλύονται με ένα τρόπο μοναδικό διαμέσου πολύ ακραίων θερμοκρασιών και πιέσεων που δημιουργούνται από το σχηματισμό, την ανάπτυξη και την καταστροφή σπηλαιώσεων σε νερό το οποίο ακτινοβολείται με υπερήχους [17].

Όταν ένα υγρό εκτεθεί σε ένα ακουστικό πεδίο, τα κύματα πίεσης των ηχητικών δονήσεων δημιουργούν ένα είδος ακουστικής πίεσης το μέγεθος της οποίας εξαρτάται από τον χρόνο που εφαρμόζεται το πεδίο και η συχνότητα του και που αποτελείται από εναλλασσόμενους κύκλους συμπύκνωσης και αραίωσης. Αν η εφαρμοζόμενη πίεση είναι ίση με την αρνητική πίεση που αναπτύσσεται στον κύκλο αραίωσης των κυμάτων και τόση ώστε η απόσταση μεταξύ των μορίων του ρευστού να ξεπεράσει την κρίσιμη μοριακή απόσταση στην οποία το μόριο συγκρατείται ενωμένο, το υγρό διασπάται σχηματίζοντας κοιλότητες που περιέχουν ατμό και μικρο-φουσαλίδες γεμισμένες με αέριο. Το φαινόμενο ονομάζεται «ακουστική σπηλαιώση» και αποτελείται από τρία ξεχωριστά και διαδοχικά στάδια: σχηματισμός πυρήνα, ανάπτυξη φουσαλίδας (διαστολή) και κάτω από κατάλληλες συνθήκες κατάρρευση προς το εσωτερικό. Το πρώτο στάδιο είναι μια διεργασία πυρηνοποίησης, μέσω της οποίας σπηλαιωμένοι πυρήνες δημιουργούνται από μικρο-φουσαλίδες που είναι εγκλωβισμένες σε μικρο-ρωγμές αιωρούμενων σωματιδίων που ευρίσκονται μέσα στο υγρό. Στο δεύτερο στάδιο, οι φουσαλίδες αναπτύσσονται και διαστέλλονται με τρόπο που υπαγορεύεται από την ένταση του εφαρμοζόμενου ηχητικού κύματος. Με τους υψηλής έντασης υπερήχους, μια μικρή κοιλότητα μεγαλώνει γρήγορα εξαιτίας αδρανειακών συνεπειών, ενώ σε χαμηλότερες εντάσεις η ανάπτυξη συμβαίνει διαμέσου της «διορθωμένης διάχυσης», με ρυθμό πολύ αργότερο που διαρκεί πολλούς περισσότερους ακουστικούς κύκλους πριν τη διαστολή. Το τρίτο στάδιο της δημιουργίας κοιλοτήτων συμβαίνει μόνο αν η συχνότητα των υπερήχων ξεπερνάει το

λεγόμενο «ακουστικό επίπεδο σπηλαίωσης» (συνήθως λίγα  $\text{watts/cm}^2$  για συνηθισμένα υγρά που εκτίθενται σε 20 kHz συχνότητας υπερήχων). Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι μικρο-φουσαλίδες γίνονται πολύ μεγάλες, σε τέτοιο βαθμό που δεν μπορούν πλέον να απορροφήσουν αποτελεσματικά ενέργεια από το «ηχητικό περιβάλλον» για να διατηρηθούν και συμπιέζονται βίαια, οδηγούμενα στην αποκαλούμενη «καταστροφική κατάρρευση» [17].

Κατά τη διάρκεια του σταδίου της κατάρρευσης, οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις που απελευθερώνονται είναι τόσο ακραίες που τα εγκλωβισμένα στις μικρο-φουσαλίδες αέρια υφίστανται μοριακό θρυμματισμό, που είναι το θεμελιώδες φαινόμενο στην ομοιογενή χημεία των υπερήχων [17].

Προς το παρόν, δεν έχει υπάρξει ομοφωνία για τη φυσική εξήγηση της φάσης κατάρρευσης, εκτός από το ότι «ακραίες και μη ισορροπίας» συνθήκες υπάρχουν κατά τη διάρκεια της βίαιης συμπίεσης των φουσαλίδων. Η περισσότερο ευνοούμενη εξήγηση δίνεται από την θεωρία του καυτού σημείου (hot spot theory), η οποία προτείνει ότι η κατάρρευση είναι τόσο γρήγορη που η συμπίεση του ατού και του αερίου στο εσωτερικό της φουσαλίδας είναι αδιαβατική. Συνεπώς, οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις που αναπτύσσονται στο εσωτερικό μιας καταστρεφόμενης φουσαλίδας μπορούν να φτάσουν τιμές τόσο υψηλές όσο οι 4200-5000 °K και 200-500 atm, αντίστοιχα, ακριβώς πριν το θρυμματισμό. Το εντοπιζόμενο «καυτό σημείο» δημιουργείται από την αστραπιαία κατάρρευση των ακουστικών κοιλιοτήτων, έχει πολύ μικρή διάρκεια ζωής (10 ms) και υποδηλώνει την ύπαρξη ακραίων ρυθμών θέρμανσης και ψύξης στην περιοχή του  $10^{10}$  K/s [17].

#### 3.1.4.2. Εκχύλιση-Εξαγωγή με την Βοήθεια Υπερήχων

Σε πολλές αναλυτικές καταστάσεις, η βοηθούμενη εκχύλιση με υπερήχους είναι μια γρήγορη, φθηνή, αποτελεσματική εναλλακτική των συμβατικών τεχνικών εξαγωγής και εκχύλισης.

Η εκχύλιση με υπερήχους είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για να εξαγάγουμε έναν αριθμό από αναλύτες από διαφορετικά είδη δειγμάτων. Πολύ δραστικές υψηλές θερμοκρασίες (οι οποίες αυξάνουν την διαλυτότητα και την διάχυση) και πιέσεις (οι οποίες ευνοούν την διείδυση και την μεταφορά) στην διεπιφάνεια μεταξύ ενός υδατικού ή οργανικού διαλύματος που υποβάλλεται στην ενέργεια των υπερήχων και

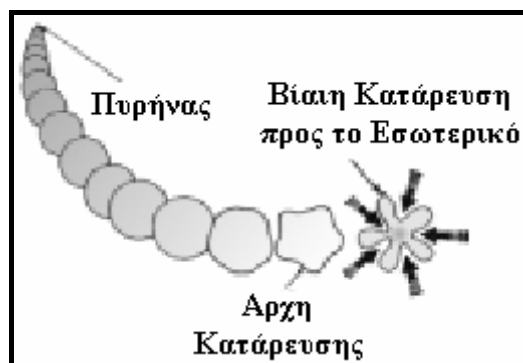
σε ένα στερεό μητρώο, συνδυασμένα με την οξειδωτική δράση των ριζών (υδροξυλίου και υπεροξειδίου για το νερό) που δημιουργούνται κατά την σονόλυση (sonolysis), έχουν ως αποτέλεσμα μεγάλη ικανότητα εκχύλισης [18].

Υπάρχουν δύο κοινές συσκευές για την εφαρμογή των υπερήχων, οι μονάδες λουτρού (bath) και διεισδυτικού αισθητήρα (probe). Παρόλο που οι υπέρηχοι λουτρού χρησιμοποιούνται ευρέως, έχουν δύο κύρια μειονεκτήματα που ουσιαστικά μειώνουν την πειραματική επαναληψιμότητα και αναπαραγωγικότητα: (α) έλλειψη ομοιογένειας στην κατανομή της ενέργειας των υπερήχων (μόνο ένα μικρό κλάσμα του ολικού όγκου του υγρού στην άμεση γειτνιάζουσα περιοχή της πηγής υπερήχων υπόκειται σπηλαιώση) και (β) πτώση της ισχύος με τον χρόνο, έτσι ώστε η ενέργεια που παρέχεται στα λουτρό να πηγαίνει χαμένη. Οι υπέρηχοι διεισδυτικού αισθητήρα έχουν το πλεονέκτημα πάνω στα λουτρό υπερήχων στο ότι εστιάζουν την ενέργεια τους σε μια τοπική ζώνη δείγματος, και γι' αυτό παρέχουν πιο αποτελεσματική σπηλαιώση στο υγρό [18].

### **3.1.4.3. Λειτουργία Συσκευής Καθαρίσματος με Υπερήχους**

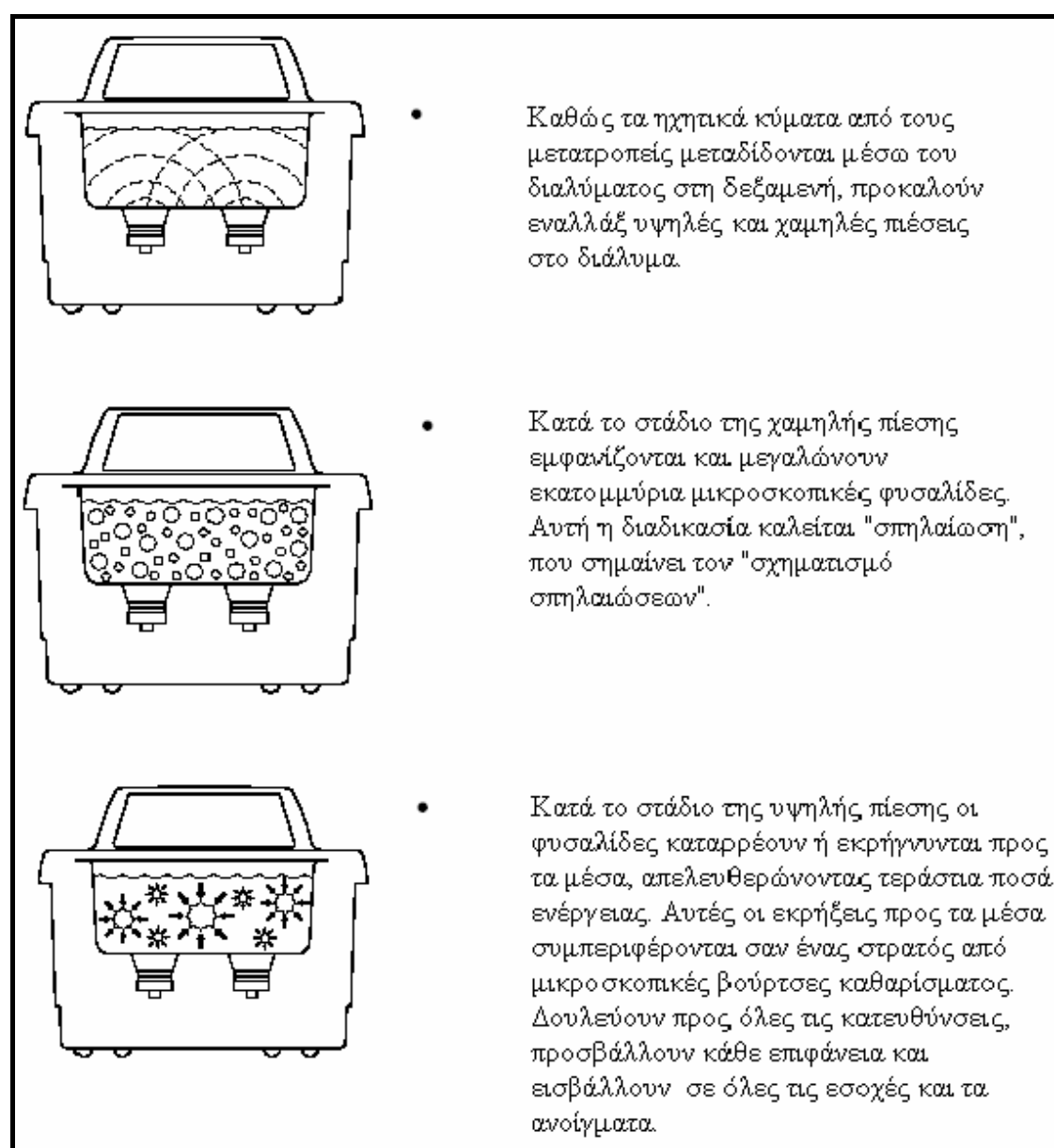
Στην κατανόηση της λειτουργίας των υπερήχων ως μέσα καθαρισμού, βοηθούν οι αρχές και η εφαρμογή τους στον καθαρισμό. Ενέργεια υψηλής συχνότητας παράγεται από μια παροχή ηλεκτρικής ισχύος και εφαρμόζεται στους πιεζοηλεκτρικούς μορφομετατροπείς. Αυτοί οι μετατροπείς μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια σε υψηλής συχνότητας δονήσεις μηχανικής ενέργειας με ρυθμό 40000 φορές το δευτερόλεπτο, παράγοντας εναλλάξ κύματα υψηλής και χαμηλής πίεσης μέσα στο υγρό καθαρίσματος. Το υγρό συμπιέζεται κατά την φάση της υψηλής πίεσης του κύκλου κύματος, έπειτα διαστέλλεται κατά την φάση της χαμηλής πίεσης. Καθώς η πίεση στο υγρό μειώνεται κατά την φάση της χαμηλής πίεσης, σχηματίζονται σπηλαιώσεις από μικροσκοπικούς πυρήνες μέχρι μίας μέγιστης κρίσιμης διαμέτρου, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.1.1. Κατά την διάρκεια της φάσης υψηλής πίεσης, αυτές οι σπηλαιώσεις συμπιέζονται και καταρρέουν προς τα μέσα. Η ενέργεια που απελευθερώνεται είναι πολύ ισχυρή, αλλά ασφαλής για τα μέρη επειδή εντοπίζεται σε μικροσκοπική κλίμακα. Αυτή η διαδικασία καλείται «σπηλαιώση» [19].





Εικόνα 3.1. 1: Ανάπτυξη και Κατάρρευση Φυσαλίδας

Η διαδικασία καθαρίσματος στη συσκευή υπερήχων παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα [19].

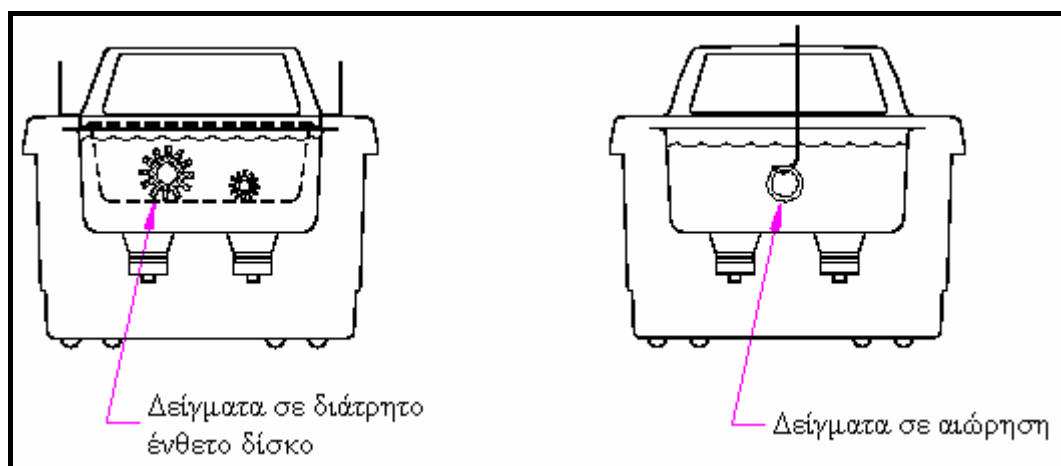


Εικόνα 3.1. 2: Διαδικασία Καθαρίσματος στη Συσκευή Υπερήχων

### 3.1.4.4. Μέθοδοι Καθαρισμού

Δύο είναι οι μέθοδοι καθαρισμού: η άμεση (εικόνα 3.1.3) και η έμμεση (εικόνα 3.1.4). Η καθεμία έχει τα πλεονεκτήματά της και τα μειονεκτήματά της.

#### 3.1.4.4.1. Άμεση μέθοδος καθαρισμού



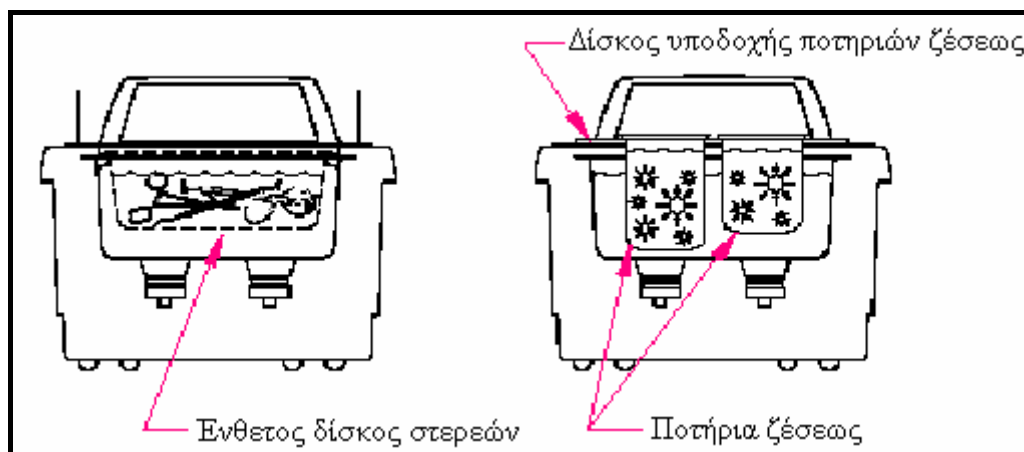
Εικόνα 3.1. 3: Άμεση Μέθοδος Καθαρισμού

#### Πώς δουλεύει:

- Γεμίζουμε την δεξαμενή με ζεστό νερό και ένα διάλυμα καθαρισμού
- Τοποθετούμε τα δείγματα προς καθαρισμό σε διάτρητο δίσκο και τα βυθίζουμε λίγο στην δεξαμενή. Μπορούμε επίσης να αφήσουμε τα δείγματα προς αιώρηση με ένα σύρμα αφού το βυθίσουμε πρώτα στο διάλυμα

Τα πλεονεκτήματα αυτή της μεθόδου είναι η απλότητα της διαδικασίας και η αποτελεσματικότητα του καθαρίσματος [19].

### 3.1.4.2. Έμμεση μέθοδος καθαρισμού



Εικόνα 3.1. 4: Έμμεση Μέθοδος Καθαρισμού

#### Πώς δουλεύει:

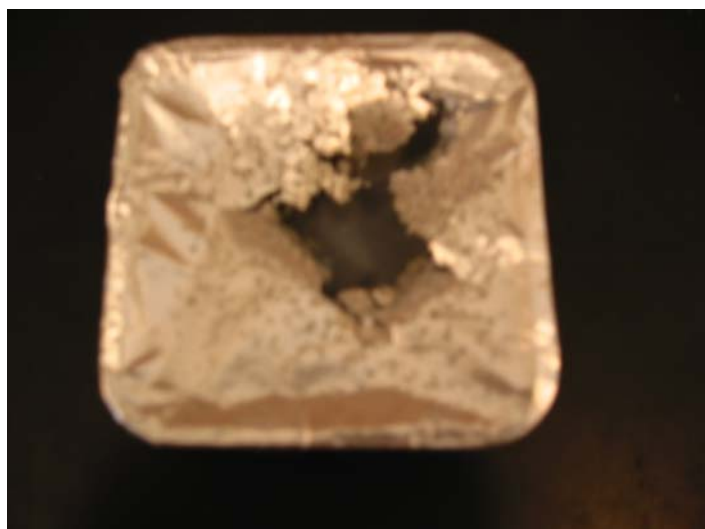
- Γεμίζουμε την δεξαμενή με ζεστό νερό και ένα διάλυμα καθαρισμού
- Ρίχνουμε το μέσο διαλύματος σε ένα ή περισσότερα ποτήρια ζέσεως ή σε ένα στερεό δίσκο με ένθετο.
- Τοποθετούμε τα ποτήρια ζέσεως σε ειδικό επίθεμα στήριξης για ποτήρια ζέσεως ή σε ένα στερεό δίσκο με ένθετο που να ταιριάζει με την συσκευή καθαρίσματος. Τα ποτήρια ζέσεως δεν πρέπει να αγγίζουν τον πυθμένα της δεξαμενής [19].

#### Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι:

- Τα απομακρυσμένα στερεά μένουν στο ποτήρι ζέσεως ή στο στερεό δίσκο με ένθετο έτσι ώστε να μπορούν να εξεταστούν, να φιλτραριστούν ή να απορριφθούν.
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ένα ή περισσότερα διαλύματα ταυτόχρονα.
  - Δυο εντελώς διαφορετικά διαλύματα καθαρίσματος.
  - Ένα ποτήρι ζέσεως ή στερεό δίσκο με ένθετο με το διάλυμα καθαρίσματος και ένα με διάλυμα ξεβγάλματος.
- Το διάλυμα καθαρίσματος στη δεξαμενή δεν χρειάζεται συχνές αλλαγές [19].

### 3.1.4.5. Η σημασία του καθαρισμού των πολυμερών

Πρέπει να σημειωθεί η σημασία του καθαρισμού των πολυμερών από τις ανεπιθύμητες ουσίες που δεν αντέδρασαν καθόσον είναι καρκινογόνες, τοξικές και αρκετά διαβρωτικές όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.1.5.



Εικόνα 3.1. 5: Διάβρωση του αλουμινόχαρτου σε διάστημα 15 ημερών από την τοποθέτηση του δείγματος στο δοχείο.

## 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....82

3.1.	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ-ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	82
3.1.1.	Υλικά.....	82
3.1.2.	Προετοιμασία δειγμάτων.....	82
3.1.3.	Δοκιμές.....	83
3.1.4.	Καθαρισμός – Έκπλυση των Πολυμερών με Υπερήχους.....	86
3.1.4.1.	Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	87
3.1.4.2.	Εκχύλιση-Εξαγωγή με την Βοήθεια Υπερήχων.....	88
3.1.4.3.	Λειτουργία Συσκευής Καθαρίσματος με Υπερήχους.....	89
3.1.4.4.	Μέθοδοι Καθαρισμού.....	91
3.1.4.4.1.	Άμεση μέθοδος καθαρισμού.....	91
3.1.4.4.2.	Έμμεση μέθοδος καθαρισμού.....	92
3.1.4.5.	Η σημασία του καθαρισμού των πολυμερών.....	93

Εικόνα 3.1. 1: Ανάπτυξη και Κατάρρευση Φυσαλίδας .....90

Εικόνα 3.1. 2: Διαδικασία Καθαρίσματος στη Συσκευή Υπερήχων .....90

Εικόνα 3.1. 3: Άμεση Μέθοδος Καθαρισμού .....91

Εικόνα 3.1. 4: Έμμεση Μέθοδος Καθαρισμού .....92

Εικόνα 3.1. 5: Διάβρωση του αλουμινόχαρτου σε διάστημα 15 ημερών από την τοποθέτηση του δείγματος στο δοχείο. ....	93
--	----

## **3.2. Χαρακτηρισμός της Δομής των Πολυμερών**

### **3.2.1. Ποροσιμετρία Υδραργύρου**

#### **3.2.1.1. Σκοπός του Πειράματος**

Σκοπός του πειράματος της ποροσιμετρίας υδραργύρου είναι ο προσδιορισμός του πορώδους του μέσου μεγέθους των πόρων και της πυκνότητας του προς εξέταση υλικού.

#### **3.2.1.2. Θεωρητικό Υπόβαθρο**

Η ποροσιμετρία είναι μία μέθοδος που χρησιμοποιείται κυρίως για το χαρακτηρισμό των στερεών υλικών μετά την έψηση τους. Κατά τη διαδικασία της ποροσιμετρίας πραγματοποιείται μέτρηση του συνολικού % πορώδους και της μέσης διαμέτρου των πόρων των πολυμερών. Χρησιμοποιείται υδράργυρος επειδή δεν διαβρέχει τα περισσότερα στερεά, αλλά δημιουργεί μπίλιες (π.χ. θερμόμετρο όταν σπάει) και είναι αναγκαία η εφαρμογή υψηλής πίεσης για να εισχωρήσει μέσα στους πόρους του στερεού. Στο πείραμα αυτό σημαντικό ρόλο παίζει το μέγεθος των πόρων. Όσο πιο μικρό είναι το μέγεθος των πόρων τόσο μεγαλύτερη πίεση απαιτείται.

Για την εφαρμογή της διαδικασίας αυτής απαραίτητη είναι αρχικά η δημιουργία κενού, με σκοπό την απομάκρυνση του αέρα από τους πόρους ώστε να μπορεί ο υδράργυρος να πληρώσει τους πόρους αυτούς. Το όργανο καταγράφει συνεχώς τον όγκο του Hg που διεισδύει στους πόρους, συναρτήσει της εφαρμοζόμενης πίεσης. Ο όγκος αυτός του Hg αντιστοιχεί στον όγκο των πόρων. Έτσι από την γραφική παράσταση πίεσης-μεγέθους πόρων η οποία καταγράφεται παίρνουμε την κατανομή του μεγέθους πόρων του δείγματος.

Κατά την αποσυμπίεση του Hg, παρατηρείται υστέρηση που οφείλεται στις διασυνδέσεις των πόρων. Ο υδράργυρος κατά την αποσυμπίεση αποσύρεται πρώτα από τους μικρούς πόρους. Αν στην πορεία του προς την έξοδο συναντήσει μεγαλύτερο πόρο, θα καθυστερήσει να βγει μέχρι να μειωθεί περισσότερο η πίεση, ώστε να αρχίσει η εκκένωση και αυτού του πόρου. Επιπλέον παρατηρείται και λύση

της ασυνέχειας της στήλης του Hg κατά την απόσυρσή του από το υλικό και την παγίδευση του μέσα σε κάποιους πόρους, με αποτέλεσμα να ενισχύεται η υστέρηση. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την τιμή του όγκου του υδραργύρου, που έχει αποσυρθεί κατά το τέλος του πειράματος αποσυμπίεσης και φανερώνει ότι ένα μέρος του Hg παραμένει εγκλωβισμένο μέσα στη δομή (παγίδευση).

Η εξίσωση που συσχετίζει την εφαρμοζόμενη πίεση  $\Delta P$  με την ακτίνα των πόρων  $r$ , κάνοντας την παραδοχή ότι οι πόροι είναι κυλινδρικοί, είναι η εξίσωση Washburn:

$$\Delta P = - \frac{4\gamma \cos \Theta}{P} \quad (3-1)$$

$\gamma$  : η επιφανειακή τάση του υδραργύρου

$\theta$ : η γωνία διαβροχής του υδραργύρου με το δείγμα

$r$ : η ακτίνα των πόρων

$P$ : Πίεση του οργάνου

### 3.2.1.3. Διαδικασία του Πειράματος:

#### (Α) Επιλογή Δειγματοφορέα

Η επιλογή του πιο κατάλληλου δειγματοφορέα με τον οποίο θα αναλύσουμε ένα δείγμα εξαρτάται από την μορφή ή και το σχήμα του δείγματος, το πορώδες του ή ακόμη και από την ποσότητα του αντιπροσωπευτικού δείγματος ή του διαθέσιμου δείγματος. Εάν σκοπεύουμε να ασκήσουμε πίεση μεγαλύτερη από 30 psia στην ανάλυση χαμηλής πίεσης, τότε πρέπει να χρησιμοποιήσουμε δειγματοφορέα με threaded closures. Ένας δειγματοφορέας σκόνης πρέπει να επιλέγεται όταν το δείγμα αποτελείται από μικρούς κόκκους ή τεμαχίδια. Σχηματισμένα αντικείμενα (μεγέθους 25\*25mm) πρέπει να τοποθετούνται μόνο σε έναν δειγματοφορέα στερεών. Είναι προτιμότερο, για καλύτερα αποτελέσματα, ο δειγματοφορέας να είναι γεμάτος με την μικρότερη αντιπροσωπευτική ποσότητα του δείγματος

#### (Β) Προετοιμασία του Δείγματος

Για καλύτερα και πιο αξιόπιστα αποτελέσματα, καθώς και για τη συντήρηση του μηχανήματος, στεγνώνουμε το δείγμα μας στους 100 °C ή περισσότερους, για μία ώρα. Η ξήρανση του δείγματος είναι απαραίτητη κυρίως σε τύπους δειγμάτων όπως

υγρούς διασπαστές καταλυτών, πορώδεις silicas, πορώδη αλουμίνα και ζεολίθους. Είναι σημαντικό οι δειγματοφορέες να είναι καθαροί και στεγνοί.

➤ Για το σφράγισμα του δειγματοφορέα απαιτείται ένα πώμα που να κλείνει αεροστεγώς. Γι' αυτό χρησιμοποιείται μία ουσία σαν κόλλα. Δεν χρειαζόμαστε ούτε υπερβολική αλλά ούτε και πολύ μικρή ποσότητα κόλλας.

❖ Χρησιμοποιώντας την άκρη του δαχτύλου μας, αλείφουμε ένα λεπτό στρώμα κόλλας στο χείλος του δειγματοφορέα.

❖ Στρώνουμε ομοιόμορφα την κόλλα πάνω στο χείλος του δειγματοφορέα

❖ Καθαρίζουμε τυχόν περιττή ποσότητα κόλλας είτε από το εσωτερικό είτε από το εξωτερικό μέρος του χείλους του δειγματοφορέα

1. αφού βγάλουμε την υπερβολική ποσότητα κόλλας, κρατάμε όρθιο τον δειγματοφορέα και τοποθετούμε το πώμα πάνω στο χείλος του. Έπειτα γυρίζουμε το πώμα μισή στροφή για να κάτσει καλά
2. βάζουμε το γαλλικό κλειδί και σφίγγουμε με το χέρι σφιχτά τη βαλβίδα
3. για να σφραγίσουμε το δειγματοφορέα στρέφουμε το γαλλικό κλειδί κατά τη φορά του ρολογιού
4. δεν ξεχνάμε να ζυγίσουμε το δειγματοφορέα πριν τον τοποθετήσουμε για ανάλυση σε χαμηλή πίεση

#### (Γ)Εκτέλεση Ανάλυσης

Σύμφωνα με όσα αναφέραμε παραπάνω, για να κάνουμε μία ανάλυση σε χαμηλή και σε υψηλή πίεση ακολουθούμε τα παρακάτω βήματα:

- διαλέγουμε έναν δειγματοφορέα
- ζυγίζουμε το δείγμα
- βάζουμε το δείγμα στο δειγματοφορέα
- σφραγίζουμε το δειγματοφορέα
- ζυγίζουμε το δειγματοφορέα μαζί με το δείγμα
- τοποθετούμε το δειγματοφορέα στη βαλβίδα της χαμηλής πίεσης
- εκτελούμε την ανάλυση σε χαμηλή πίεση
- βγάζουμε το δειγματοφορέα από τη βαλβίδα χαμηλής πίεσης
- ζυγίζουμε το δειγματοφορέα μαζί με το δείγμα και τον υδράργυρο που περιέχει ( συνολικό βάρος)
- τοποθετούμε το δειγματοφορέα στη βαλβίδα υψηλής πίεσης
- εκτελούμε την ανάλυση σε υψηλή πίεση



- μετακινούμε το δειγματοφορέα από την βαλβίδα υψηλής πίεσης

#### **3.2.1.4. Επεξεργασία**

Σύμφωνα με τις μετρήσεις του ποροσίμετρου και από την επεξεργασία των μετρήσεων του παίρνουμε τις εξής γραφικές παραστάσεις:

- (1) Λογαριθμικής Διαφορικής διείσδυσης συναρτήσει του μεγέθους των πόρων και
- (2) Αθροιστικής διείσδυσης συναρτήσει του μεγέθους των πόρων

Δείγμα	Βάρος Δείγματος	Απορροφημένος Όγκος Hg ανά g ξηρού δείγματος	Απορροφημένη Ποσότητα Hg ανά g ξηρού δείγματος	Μέση Διάμετρος Πόρων	Φαινόμενη Πυκνότητα	Πραγματική Πυκνότητα	Πυκνότητα Hg	Πορώδες	Όγκος Stem που χρησιμοποιήθηκε
	g	mL/g	mol/g	μm	g/mL	g/mL	g/mL	%	%
6	0.0353	8.5507	0.5769	8.2702	0.0929	0.4522	13.5330	79.4534	25
7	0.0553	3.7425	0.2525	4.7276	0.0728	0.1000	13.5359	27.2422	17
8	0.0703	13.2937	0.8970	10.6298	0.0586	0.2654	13.5345	77.9128	79
9	0.0257	32.0449	2.1623	22.6622	0.0295	0.5435	13.5354	94.5704	69
2-1	0.0474	6.0862	0.4107	3.3149	0.1336	0.7145	13.5369	81.3027	24
2-2	0.0168	14.3284	0.9668	10.1538	0.0535	0.2291	13.5340	76.6468	20
2-3	0.0136	18.0402	1.2172	6.6090	0.0517	0.7661	13.5340	93.2523	20
2-4	0.0231	12.6268	0.8520	6.2798	0.0630	0.3092	13.5345	79.6117	23
2-5	0.0558	5.1613	0.3483	6.5853	0.0660	0.1001	13.5350	34.0664	24
4-1	0.0668	3.1744	0.2142	1.1755	0.2609	1.5222	13.5369	82.8531	18
4-2	0.0474	6.0862	0.4107	3.3149	0.1336	0.7145	13.5369	81.3027	24
4-3	0.0512	13.0596	0.8812	6.3383	0.0552	0.1981	13.5354	72.1244	56
4-4	0.0482	14.9759	1.0105	8.9981	0.0496	0.1922	13.5354	74.2200	61

Από τα γραφήματα των πολυμερών 6, 8 και 9 παρατηρούμε ότι παρουσιάζουν μια κορυφή η οποία κυμαίνεται για το πολυμερές 6 σε εύρος 5-15  $\mu\text{m}$  διάμετρο πόρων, για το πολυμερές 8 σε εύρος 5-30  $\mu\text{m}$  διάμετρο πόρων και για το πολυμερές 9 σε εύρος 5-60  $\mu\text{m}$  διάμετρο πόρων. Επισημαίνουμε λοιπόν ότι καθώς αυξάνεται το ποσοστό της υδατικής φάσης στο αρχικό μίγμα παρατηρούμε και μια πιο ευρεία κατανομή πόρων.

Τα πολυμερή 2-1 έως 2-5 παρουσιάζουν δυο κορυφές η πρώτη κυμαίνεται από 0,5-5 και η δεύτερη από 5-50 περίπου. Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται το ποσό του μονομερούς που παρέχει τους σταυροδεσμούς (crosslinker) στο αρχικό μίγμα οι κατανομές των δύο κορυφών από ευρείες και ανοιχτές γίνονται πιο στενές και καθορισμένες. Έτσι λοιπόν διαπιστώνεται ότι η αύξηση του ποσού του μονομερούς που παρέχει τους σταυροδεσμούς (crosslinker) στο αρχικό μίγμα δημιουργεί μια πιο καθορισμένη δομή και ένα πιο συγκεκριμένο πορώδες.

Η ομοιογένεια που παρατηρείται στα πολυμερή 4-1 και 4-2 τείνει να εξαλειφθεί στα πολυμερή 4-3 και 4-4 όπως φαίνεται και στα αντίστοιχα γραφήματα και να ξεχωρίζουν δύο κορυφές. Μια κορυφή στα 0,8-5  $\mu\text{m}$  διάμετρο πόρων και η άλλη στα 5-15  $\mu\text{m}$  διάμετρο πόρων. Αυτές οι κορυφές γίνονται ακανόνιστες και ακαθόριστες στο πολυμερές 4-4 πράγμα το οποίο σηματοδοτεί το βαθμό ανομοιογένειας, ο οποίος αυξάνεται όσο ο χρόνος ανάμιξης μειώνεται.

Δείγμα	Βάρος Δείγματος (g)	Μέση Διάμετρος Πόρων ( $\mu\text{m}$ )	% Υδατική φάση (V/V)
6	0,0353	8,2702	90
7	0,0553	4,7276	93
8	0,0703	10,6298	95
9	0,0257	22,6622	97

Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται ο όγκος της υδατικής φάσης σε σχέση με τον ολικό τελικό όγκο αυξάνεται και το μέσο μέγεθος των πόρων. Η συσχέτιση αυτή παρατίθεται στο γράφημα που ακολουθεί. Το πολυμερές 7 δεν συμπεριλήφθηκε στο γράφημα αφού οι αποδεκτοί όγκοι Stem δεν πρέπει να ξεπερνούν το 80% και να είναι μικρότεροι από 20%.

Δείγμα	Βάρος Δείγματος (g)	Μέση Διάμετρος Πόρων ( $\mu\text{m}$ )	Χρόνος Ανάμιξης (min)
4-1	0,0668	1,1755	90
4-2	0,0474	3,3149	65
4-3	0,0512	6,3383	45
4-4	0,0482	8,9981	30

Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται ο χρόνος ανάδευσης το μέσο μέγεθος των πόρων μειώνεται και αυτό γιατί με την περισσότερη ανάμιξη ομοιογενοποιείται το μίγμα και επιτυγχάνονται με αυτό τον τρόπο μικρότερης διαμέτρου πόροι, όπως φαίνεται και στο παρακάτω γράφημα.

- Η μέτρηση του συνολικού όγκου των πόρων των polyHIPE πολυμερών με την μέθοδο της ποροσιμετρίας υδραργύρου παρουσιάζει ένα πρόβλημα. Τα δεδομένα από τα πειράματα της διείσδυσης υδραργύρου αναφέρονται ξεκάθαρα στην ξηρή φάση του δείγματος σε κάθε περίπτωση. Ωστόσο, η πολύ υψηλή πίεση που λαμβάνει χώρα σε τέτοιου είδους μετρήσεις πάντα εγείρει το πιθανό πρόβλημα της κατάρρευσης του δείγματος. Σίγουρα, στην περίπτωση του δείγματος 7 αυτό φαίνεται να συμβαίνει και στην πράξη.
- Οι κατανομές του μεγέθους των πόρων για όλα τα δείγματα εκτός του δείγματος 7 είναι πανομοιότυπες και δεν δίνουν αρκετή πληροφόρηση για το πορώδες των "παραθύρων".
- Πρέπει να σημειώσουμε ότι δεν μπορέσαμε δυστυχώς να βγάλουμε κάποια συσχέτιση για το μέσο μέγεθος των πόρων με την ποσότητα μονομερούς (DVB) που παρέχει τους σταυροδεσμούς (crosslinker) στο πολυμερές και αυτό γιατί όπως ειπώθηκε προηγουμένως υπάρχει το σφάλμα της κατάρρευσης των υλικών μας λόγω της υψηλής πίεσης, πράγμα διόλου απίθανο αφού και ο όγκος Stem είναι πολύ κοντά στην απορριπτέα τιμή.

<b>3.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ .....</b>	<b>94</b>
<b>3.2.1. Ποροσιμετρία Υδραργύρου .....</b>	<b>94</b>
3.2.1.1. Σκοπός του Πειράματος.....	94
3.2.1.2. Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	94
3.2.1.3. Διαδικασία του Πειράματος.....	95
3.2.1.4. Επεξεργασία.....	97

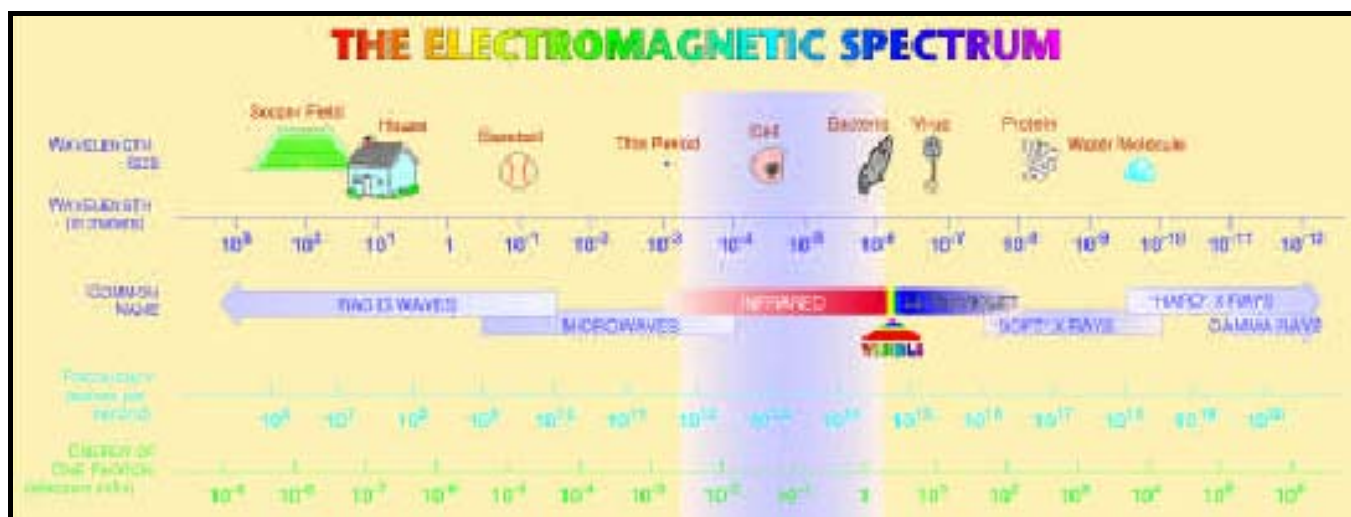
### 3.2.2. Χαρακτηρισμός των Πολυμερών με χρήση του Υπέρυθρου Φάσματος

#### 3.2.2.1. Σκοπός του Πειράματος

Σκοπός του πειράματος είναι ο προσδιορισμός του βαθμού διασταυρώσεων των πολυμερών, αλλά και ο έμμεσος ποιοτικός προσδιορισμός τους.

#### 3.2.2.2. Θεωρητικό υπόβαθρο

Η υπέρυθη περιοχή βρίσκεται μεταξύ του ορατού και ραδιομήματος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εικόνα 3.2.2.1. Η πιο χρήσιμη περιοχή είναι μεταξύ  $4000$  και  $400\text{cm}^{-1}$  [20].



Εικόνα 3.2.2.1: Η θέση της υπέρυθρης περιοχής στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα [21].

Η υπέρυθη ακτινοβολία διακρίνεται σε Εγγύ, Μέση και Άπω, όπως φαίνεται στον πίνακα 3.2.2.1.

Κυματάριθος	$14000-4000\text{ cm}^{-1}$	$4000-500\text{ cm}^{-1}$	$500-5\text{ cm}^{-1}$
Μήκος Κύματος	$0,71-2,5\text{ }\mu\text{m}$	$2,5-20\text{ }\mu\text{m}$	$20-2000\text{ }\mu\text{m}$
Ακτινοβολία	Εγγύ Υπέρυθρο	Μέσο Υπέρυθρο	Άπω Υπέρυθρο

Πίνακας 3.2.2.1: Διάκριση Υπέρυθρης Ακτινοβολίας [21]

**3.2.2.2.1. Θεωρία του Υπέρυθρου*****Φάσματα Δόνησης***

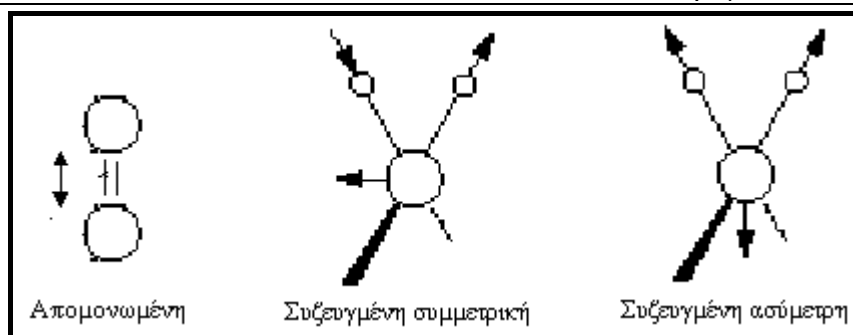
Οι μοριακές κινήσεις μπορεί να συμβούν με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς. Πρώτον, τα άτομα δονούνται με απορρόφηση κβάντων υπέρυθρης ακτινοβολίας, δημιουργώντας έτσι το υπέρυθρο φάσμα. Δεύτερον, μπορούμε να έχουμε τα ίδια αποτελέσματα με την απορρόφηση κβάντων ορατού φωτός-φαινόμενο Raman [20]. Συνοπτικά, η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας προκαλεί τη διέγερση του μορίου σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι κβαντισμένες, η κανονική δόνηση έχει την ίδια συχνότητα με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η διαδικασία απορρόφησης συμβαίνει μόνο αν υπάρχει μεταβολή στο μέγεθος και τη διεύθυνση της διπολικής ροπής του δεσμού [20].

***Πολυατομικά Φάσματα Δόνησης***

Σ' ένα πολυατομικό μόριο οι ομοιοπολικοί δεσμοί ή τα άτομα δεν είναι συνδεδεμένα σταθερά μεταξύ τους και μπορούν να δονούνται γύρω από τις καταστάσεις ηρεμίας τους. Επιπλέον, υπάρχουν οι γωνίες δεσμών που σχηματίζονται από τους διάφορους διατομικούς δεσμούς και που αποτελούν μια ισχυρή ποιοτική μέθοδο περιγραφής των δονήσεων των πολυατομικών μορίων [20].

Αφού κάθε είδος χημικού δεσμού σ' ένα μόριο έχει διαφορετικές τιμές σταθεράς δύναμης και ανηγμένης μάζας, η απορρόφηση της ακτινοβολίας θα συμβαίνει σε μια περιοχή συχνοτήτων. Έτσι, αν περάσουν από το δείγμα διαφορετικές υπέρυθρης ακτινοβολίας, θα εμφανιστεί μια σειρά από ζώνες απορρόφησης, που αντιστοιχούν στους θεμελιώδεις τρόπους δόνησης. Αυτοί μπορούν να υποδιαιρεθούν στις ακόλουθες τάξεις [20].

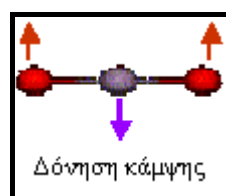
1. Οι δονήσεις τάσης (stretching vibrations) είναι αυτές κατά τις οποίες δυο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνέχεια, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση χωρίς να αλλάζουν τον άξονα ή τις γωνίες δεσμού. Είναι είτε μεμονωμένες δονήσεις είτε συζευγμένες. Οι συζευγμένες δονήσεις είναι συμμετρικές ή ασύμμετρες,, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.2.2.2 [20].



Εικόνα 3.2.2.2: Συζευγμένη Δόνηση Τάσης

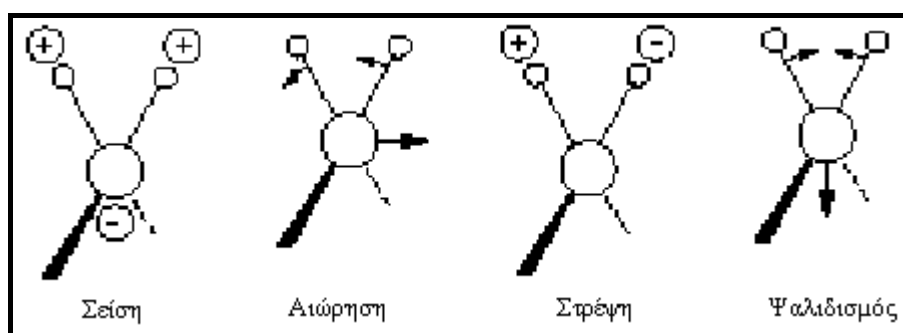
Οι δονήσεις τάσης απαιτούν γενικά μεγαλύτερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης [20].

- Οι δονήσεις κάμψης (bending vibrations) χαρακτηρίζονται από μια συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ των δεσμών εικόνα 3.2.2.3 [20].



Εικόνα 3.2.2.3: Δόνηση Κάμψης [20]

- Οι δονήσεις σείσης (wagging vibrations) παράγονται όταν μια μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δεσμούς εικόνα 3.2.2.4 [20].
- Οι δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations) συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας εικόνα 3.2.2.4 [20].
- Οι δονήσεις συστροφής (twisting vibrations) συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από το δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου εικόνα 3.2.2.4 [20].
- Οι δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης (scissoring or deformation vibrations) παράγονται όταν δύο μη συνδεόμενα άτομα κινούνται μπρός πίσω και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση εικόνα 3.2.2.4 [20].



Εικόνα 3.2.2.4: Δονήσεις Σείσης, Αιώρησης, Συστροφής και Ψαλιδιού [22]



Εκτός από τους θεμελιώδεις τρόπους δόνησης, μπορούν να συμβούν αρμονικές και συνδυασμένες δονήσεις [20].

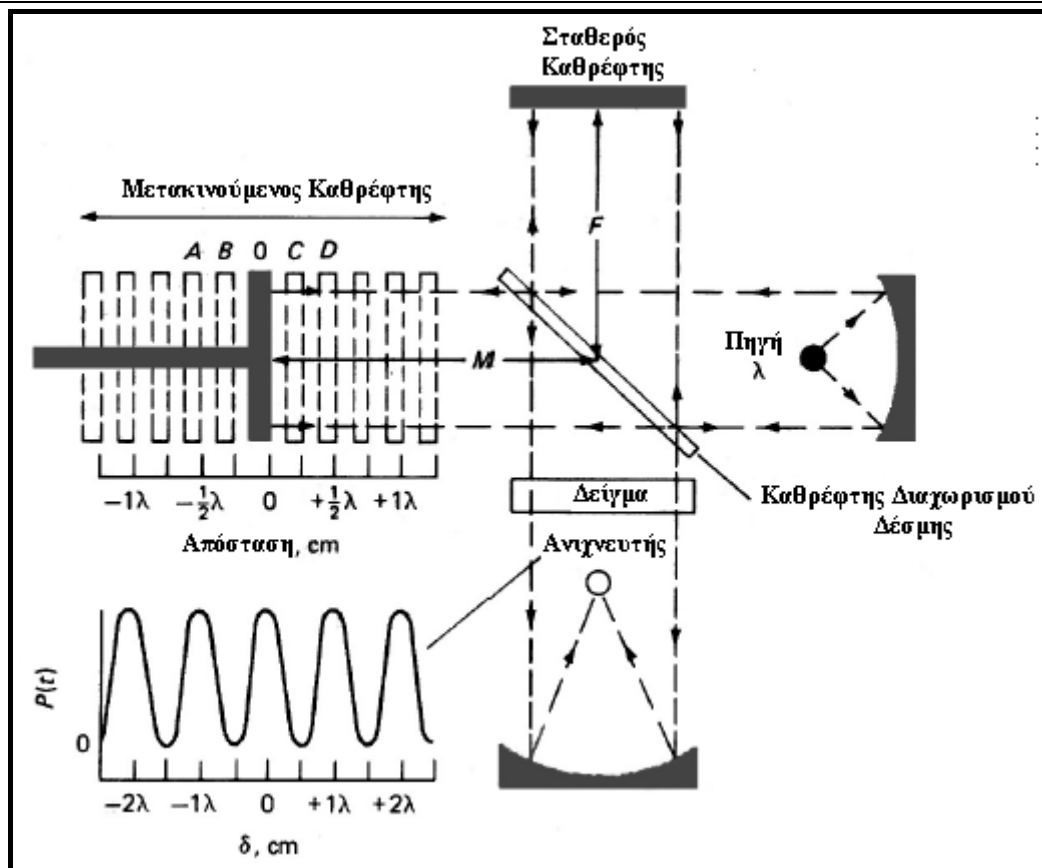
### **3.2.2.2.2. Οργανολογία**

Η οργανολογία της υπέρυθρης ακτινοβολίας μετρά το φάσμα δονήσεων ενός δείγματος περνώντας μέσα από αυτό υπέρυθρη ακτινοβολία και καταγράφοντας τα μήκη κύματος που απορροφήθηκαν και σε ποιο σημείο. Εφόσον το ποσό της ενέργειας που απορροφήθηκε είναι συνάρτηση του αριθμού των μορίων, η οργανολογία του υπέρυθρου παρέχει τόσο ποσοτική όσο και ποιοτική πληροφορία. Το καταγραφόμενο φάσμα είναι ένα γράφημα της διαπερατότητας του δείγματος συναρτήσει της συχνότητας (ή μήκους κύματος) της ακτινοβολίας [23].

#### ***Φασματοφωτόμετρα FT***

Τα φασματοφωτόμετρα FT πρόσφατα αντικατέστησαν τα Διασπειρόμενα στις περισσότερες εφαρμογές λόγω της ανώτερης τους ταχύτητας και ευαισθησίας. Αντί να βλέπουμε τη συχνότητα του κάθε συστατικού διαδοχικά, όπως σε ένα Διασπειρόμενο φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου, εξετάζονται όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα σε φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό fourier [22].

Υπάρχουν τρία βασικά συστατικά σε ένα φασματοφωτόμετρο FT: η πηγή ακτινοβολίας, το ιντερφερόμετρο και ο ανιχνευτής. Μια απλή οπτική διάταξη ενός τυπικού φασματοφωτόμετρου FTIR φαίνεται στην εικόνα 3.2.2.5 [22].



Εικόνα 3.2.2.5: Τυπική Διάταξη Φασματοφωτόμετρου FTIR [24]

Τόσο στα Διασπειρόμενα Φασματοφωτόμετρα όσο και στα FTIR χρησιμοποιούνται οι ίδιες πηγές ακτινοβολίας με τη μόνη διαφορά ότι στα FTIR οι πηγές αυτές πρέπει να ψύχονται συχνότερα για να παρέχουν καλύτερη ισχύ και σταθερότητα [22].

Εν αντιθέσει, γίνεται μια εντελώς διαφορετική προσέγγιση στα φασματοφωτόμετρα FTIR για να διαφοροποιηθούν και να μετρήσουν την απορρόφηση των συστατικών στις συγκεκριμένες συχνότητες. Ο μονοχρωμάτορας αντικαθίσταται από το ιντερφερόμετρο, το οποίο διαχωρίζει της δέσμες ακτινοβολίας, αναπαράγει την διαφορά του οπτικού μονοπατιού των δεσμών, έπειτα τα επανασυνδυάζει για να παράξει επαναλαμβανόμενα συμβαλλόμενα σήματα που μετρώνται ως συνάρτηση της διαφοράς του οπτικού μονοπατιού από ένα ανιχνευτή [22].

Το πλέον χρησιμοποιούμενο ιντερφερόμετρο είναι ένα Michelson ιντερφερόμετρο. Αποτελείται από τρία ενεργά εξαρτήματα: ένα κινητό καθρέφτη, ένα σταθερό καθρέφτη και ένα διαχωριστή δέσμης (εικόνα 3.2.2.5). Οι δύο καθρέφτες είναι κάθετη μεταξύ τους. Ο διαχωριστής δέσμης είναι μια ημιανακλώμενη συσκευή και συχνά δημιουργείται από την απόθεση ενός λεπτού φιλμ από γερμάνιο πάνω σε ένα επίπεδο υπόστρωμα KBr. Η ακτινοβολία από την πηγή υπέρυθρου ευθυγραμμίζεται και κατευθύνεται μέσα στο ιντερφερόμετρο και αποτυπώνεται πάνω στο διαχωριστή δέσμης. Στον διαχωριστή δέσμης, η μισή υπέρυθρη δέσμη μεταδίδεται στον σταθερό

καθρέφτη και η υπόλοιπη μισή ανακλάται στον κινητό καθρέφτη. Αφού οι διαχωριζόμενες δέσμες ανακλαστούν από τους δύο καθρέφτες, επανασυνδυάζονται στον διαχωριστή δέσμης. Εξαιτίας των αλλαγών στη σχετική θέση του κινούμενου καθρέφτη ως προς τον σταθερό, παράγεται ένα συμβαλλόμενο σχέδιο [22].

### 3.2.2.2.3. Προετοιμασία Δείγματος

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές για να πάρουμε το δείγμα σε μια από τις τρεις φάσεις-στερεή, υγρή και αέρια.

#### Στερεές Ουσίες

**Φάσμα Στερεάς Κατάστασης.** Οι δυνάμεις στερεάς κατάστασης, όπως ο διαμοριακός δεσμός υδρογόνου, δίνουν φάσματα ακατάλληλα για διαγνωστικούς σκοπούς. Για μια σωστή εξέταση των στερεών δειγμάτων, πρέπει να προσέξουμε τα ακόλουθα σημεία. Πρώτον, το μέγεθος των σωματιδίων πρέπει να είναι μικρότερο από το μήκος κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας, αλλιώς θα έχουμε σκέδαση του προσπίπτοντος φωτός. Αυτό το αποφεύγουμε μετατρέποντας το δείγμα σε λεπτή σκόνη. Δεύτερον, τα μικρά σωματίδια πρέπει να αιωρούνται σ' ένα μέσο με παρόμοιο δείκτη διάθλασης. Στην πράξη, η κονιοποίηση συνεχίζεται σε Nujol (ιατρική παραφίνη) για να πάρουμε ένα "αιώρημα" (mull). Το βάζουμε έπειτα ανάμεσα σε δύο γυαλισμένες πλάκες από NaCl και έτσι τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο. Το Nujol έχει ένα απλό φάσμα με δονήσεις  $\nu(CH)$  στα  $2950\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(CH)$  ασύμμετρες για τις ομάδες μεθυλένιο και μεθύλιο στα  $1450\text{ cm}^{-1}$  και  $\delta(CH)$  συμμετρικές μόνο για τα μεθύλια στα  $1380\text{ cm}^{-1}$  [20].

Μία άλλη κοινή μέθοδος αιώρησης των στερεών σωματιδίων είναι η ανάμιξη της ουσίας με KBr. Το μείγμα συμπιέζεται με μεγάλη πίεση για να σχηματίσει ένα δίσκο που τοποθετείται κατ' ευθείαν στο φασματοφωτόμετρο. Η τεχνική της συμπίεσης σε δίσκο των δειγμάτων εξαρτάται από το πόσο ξηρό είναι το KBr, πόσο καλά λειοτριβημένα είναι τα αιωρούμενα σωματίδια ( $<2\mu\text{m}$ ) και πόσο καλά αναμειγμένο είναι το δείγμα για να έχουμε όσο το δυνατόν πιο ομογενοποιημένο δίσκο. Συχνά παρατηρούνται φάσματα στις ζώνες των  $3448$  και  $1639\text{ cm}^{-1}$  που οφείλονται στην υγρασία των δειγμάτων. Επειδή είναι δύσκολο να επιτευχθούν οι παραπάνω

προϋποθέσεις η τεχνική αυτή δεν προτιμάται όταν θέλουμε να πάρουμε καλά φάσματα [20].

**Φάσμα Διαλύματος.** Διαχωρισμός των μορίων μπορεί να γίνει εύκολα όταν διαλύονται σε ένα κατάλληλο διαλύτη. Σ' ένα τέτοιο περιβάλλον τα διαλυμένα μόρια συμπεριφέρονται σαν ξεχωριστές μονάδες. Η ακριβής και ποσοτική μελέτη απαιτεί ένα αραιό διάλυμα [20].

Η εκλογή του διαλύτη εξαρτάται από την περιοχή του φάσματος που μας ενδιαφέρει. Όλοι οι διαλύτες έχουν μερικές απορροφήσεις στην περιοχή  $4000$  με  $650\text{ cm}^{-1}$ . Χρησιμοποιώντας "παράθυρα περιοχών", δηλαδή διαφανείς στην ακτινοβολία περιοχές του διαλύτη, όλο το φάσμα μπορεί να καλυφθεί. Λ.χ. η πιο κοινή χρήση του  $\text{CCl}_4$  είναι από  $4000$  μέχρι  $1300\text{ cm}^{-1}$  και του  $\text{CS}_2$  από  $1300$  μέχρι  $660\text{ cm}^{-1}$ . Η χρήση διπλής δέσμης μπορεί να αφαιρέσει την απορρόφηση του διαλύτη μέχρι ένα ορισμένο βαθμό [20].

Οι χρησιμοποιούμενες κυψελίδες είναι από  $\text{NaCl}$  και έχουν πάχος  $0,1\text{ mm}$  ή  $0,5\text{ mm}$ . Τυπικές συγκεντρώσεις για ουσίες που περιέχουν οξυγόνο είναι  $5$  με  $10\%$  για κυψελίδα  $0,1\text{ mm}$  και  $1$  με  $2\%$  για  $0,5\text{ mm}$  [20].

Χρειάζεται προσοχή στην επίδραση του διαλύτη, γιατί η αλλαγή του μπορεί να προκαλέσει μετατοπίσεις στις συχνότητες απορρόφησης. Σαν τιμές αναφοράς παίρνουμε συνήθως τις μετρήσεις σε μη πολικό  $\text{CCl}_4$ . Το νερό δεν είναι καθόλου κατάλληλος διαλύτης, λόγω του έντονου φάσματος απορρόφησης που έχει σε όλη την υπέρυθρη περιοχή [20].

### Υγρές Ουσίες

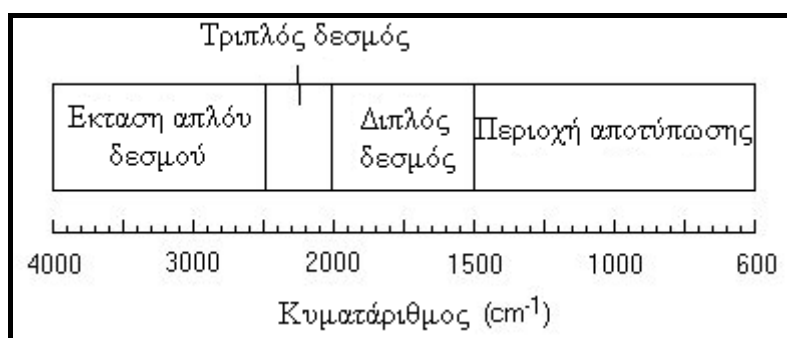
**Φάσμα Καθαρού Υγρού.** Τα υγρά δείγματα μπορούν να εξεταστούν εύκολα είτε σε λεπτά φιλμ πιεσμένα ανάμεσα σε δύο πλάκες  $\text{NaCl}$ , είτε σε κυψελίδες με γνωστή οπτική διαδρομή από  $0,01$  μέχρι  $0,1\text{ mm}$ . Τα φάσματα των καθαρών υγρών δείχνουν συχνά ισχυρούς διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου και φαινόμενα σύνδεσης [20].

### Αέρια

Δείγματα αερίων μετρούνται σε κυψελίδες με μεγάλη οπτική διαδρομή  $10\text{ cm}$  περίπου. Για ποσότητες σε ίχνη χρειάζεται πολύ μεγάλη διαδρομή, που επιτυγχάνεται μόνο με καθρέφτες στην άκρη της κυψελίδας, για να δώσουν πολλαπλές ανακλάσεις [20].

**3.2.2.2.4. Ερμηνεία των Υπέρυθρων Φασμάτων****Ποιοτική ανάλυση**

Το υπέρυθρο φάσμα αποτελείται από δυο κύρια μέρη-την περιοχή συχνότητας των ομάδων ( $4000-1500\text{ cm}^{-1}$ ) και την περιοχή αποτύπωσης ( $1500-400\text{ cm}^{-1}$ ). Η δύναμη της μεθόδου του υπέρυθρου βρίσκεται στο γεγονός ότι κάθε δραστική ομάδα έχει μια χαρακτηριστική ζώνη απορρόφησης στην ονομαζόμενη "περιοχή συχνότητας των ομάδων", ενώ η απευθείας σύγκριση της περιοχής αποτύπωσης άγνωστων φασμάτων με φάσματα αναφοράς δίνει την αληθινή και αναμφισβήτητη ταυτοποίηση. Διαφορετικοί τύποι δεσμών έχουν χαρακτηριστικές περιοχές του φάσματος όπου απορροφούν (εικόνα 3.2.2.6) [20], [25].



Εικόνα 3.2.2.6: Χαρακτηριστικές περιοχές απορρόφησης για διάφορους τύπους δεσμών [25]

**Ποσοτική ανάλυση**

Το ποσό του δείγματος που βρίσκεται στη δέσμη δείγματος του υπέρυθρου φασματοφωτόμετρου συνδέεται άμεσα με την ισχύ μιας δέσμης απορρόφησης (ή με την απορρόφηση σε οποιαδήποτε δοσμένη συχνότητα) στο υπέρυθρο φάσμα του δείγματος. Η σχέση εκφράζεται μαθηματικά, με όρους συγκέντρωσης δείγματος και μήκους μονοπατιού ακτινοβολίας που περνά μέσα από το δείγμα, σύμφωνα με το νόμο Beer-Lambert. Εξαρτώμενος πάντα από τις μονάδες μέτρησης, αυτός ο νόμος μπορεί να εκφραστεί με ποικίλους τρόπους [23]:

$$\text{Απορρόφηση} = A = \frac{\varepsilon bc}{mol} = abc = \log\left(\frac{I_o}{I_t}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{100}{\%T}\right) \quad (\Gamma-2)$$

Όπου  $A$  = απορρόφηση, που παρατηρείται από το φάσμα

$\varepsilon$  = μοριακή απορροφητικότητα ή συντελεστής μοριακής εξάλειψης.

Είναι χαρακτηριστικός του δείγματος σε συγκεκριμένη συχνότητα.

Είναι συχνά περίπου το ίδιο για μια ομάδα συστατικών εάν η δέσμη απορρόφησης είναι χαρακτηριστική για αυτή την ομάδα.

$c$  = συγκέντρωση σε gr/L.

$b$  = μήκος μονοπατιού δείγματος σε cm.

$a$  = ειδική απορροφητικότητα, χαρακτηριστική του συστατικού σε συγκεκριμένη απορρόφηση ( $a = \varepsilon / mol$ ).

$I_o$  = ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

$I_t$  = ένταση εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

$T$  = διαπερατότητα =  $\frac{I_t}{I_o}$ , ή το κλάσμα της προσπίπτουσας έντασης

που εξέρχεται από το δείγμα [23].

### 3.2.2.3. Φασματική Ανάλυση των Πολυμερών

#### 3.2.2.3.1. Θεωρητικό υπόβαθρο

##### *Εισαγωγή*

Η μέτρηση του πραγματικού βαθμού διασταύρωσης (crosslinking degree) των δικτύων είναι μεγάλης σημασίας, καθώς στις περισσότερες των περιπτώσεων υπάρχει μόνο μικρή εξάρτηση του ποσού του παράγοντα διασταύρωσης (crosslinking agent) που εισάγεται στο σύστημα και της πραγματικής πυκνότητας διασταύρωσης (crosslinking density). Ένα από τα πιο αξιοσημείωτα παραδείγματα είναι το συμπολυμερές στυρενίου-διβινυλοβενζολίου (DVB): έχει αναγνωριστεί για αρκετό καιρό ότι υπάρχει μεγάλη διαφορά στην αντιδραστικότητα των δύο ομάδων βινυλίου του διβινυλοβενζολίου (DVB) [26].

Η εισαγωγή της ομάδας διβινυλοβενζολίου (DVB) στο συμπολυμερές δεν οδηγεί πάντα σε διασταυρώσεις (crosslinkage) αλλά μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα διπλούς δεσμούς που εξέχουν (pendent double bonds) σε εξάρτηση πάντα από την συνθήκες προετοιμασίας [26].

**Πειράματα και αποτελέσματα**

Η πρώτη ζώνη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι η  $1630\text{ cm}^{-1}$  δόνηση τάσης του διπλού δεσμού άνθρακα. Αυτή η ζώνη εμφανίζεται σε μια περιοχή που επηρεάζεται από τις ομάδες νερού και υπεροξειδίου ( $\nu_{C=O}: 1720-1670\text{ cm}^{-1}$ ). Γι' αυτό τα δείγματα πρέπει να ξηραθούν σχολαστικά. Εξαιτίας της παρουσίας της ζώνης των  $1600-1602\text{ cm}^{-1}$ , είναι δύσκολο να προσδιοριστεί η γραμμή βάσης (base line) όταν το περιεχόμενο σε διπλούς δεσμούς είναι χαμηλό [26].

Η ζώνη των  $1600-1602\text{ cm}^{-1}$  (δακτύλιος φαινυλίου-phenyl ring:  $\nu_{C-C}$  και  $\delta_{C-H}$ ) χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό μέτρο του πολυστυρενίου. Παρόλο που αυτή η ζώνη είναι αρκετά μυτερή με το πολυστυρένιο, ανοίγει με το πολυδιβινυλοβενζόλιο και πρέπει να εγκαταλειφθεί [26].

Το πολυστυρένιο παρουσιάζει μια ζώνη στα  $1492-1493\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-C}$ ). Αυτή η ζώνη διαιρείται για το πολυδιβινυλοβενζόλιο σε δύο ζώνες στα  $1510$  και  $1484-1488\text{ cm}^{-1}$ .

Η ζώνη των  $1510\text{ cm}^{-1}$  είναι πολύ αιχμηρή και χαρακτηριστική του πάρα υποκατεστημένου φαινυλικού δακτυλίου (*para*-disubstituted phenyl ring). Αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί λογικά ακόμα και στην γειτνιάζουσα ζώνη του φαινυλικού δακτυλίου (phenyl ring) στα  $1492-1493\text{ cm}^{-1}$  [26].

Το πολυστυρένιο παρουσιάζει επίσης μια ζώνη στα  $1452-1453\text{ cm}^{-1}$ . Αυτή η ζώνη αλλάζει για το πολυδιβινυλοβενζόλιο στα  $1443\text{ cm}^{-1}$  (μεγαλύτερη ζώνη). Η παρουσία των μόνο και διυποκατεστημένων φαινυλικών δακτυλίων (mono- και disubstituted phenyl rings) στο ίδιο δείγμα οδηγεί στην διεύρυνση των δύο ζωνών ( $1492$  και  $1452\text{ cm}^{-1}$ ) και τα κάνει ανεπαρκή για ακριβείς ποσοτικούς προσδιορισμούς [26].

Η ζώνη των  $1410\text{ cm}^{-1}$  σχετίζεται με την ομάδα βινυλίου ( $\delta_{C-H}$ ). Παρόλο που είναι λίγο ασθενής, μπορεί να χρησιμοποιηθεί λογικά για ανάλυση. Η ζώνη στα  $1026\text{ cm}^{-1}$  ( $\beta_{C-H}$ ) υποστηρίχθηκε από τον Kun ως μέτρο για τους μονουποκατεστημένους φαινυλικούς δακτυλίους (monosubstituted phenyl rings). Δε φαίνεται όμως ότι αυτή η ζώνη μπορεί να στηρίξει αυτή την εργασία καθώς μια ασθενής ζώνη εμφανίζεται στην ίδια θέση με το πολυδιβινυλοβενζόλιο. Η ζώνη στα  $1015-1018\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστική του διπλού δεσμού (παραμόρφωση εκτός επιπέδου του  $-CH$  του

δακτυλίου ( $\gamma_{C-H}$ ). Αυτή η ζώνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί εάν η ζώνη στα  $1026\text{ cm}^{-1}$  δεν είναι τόσο σημαντική. Η ζώνη των  $990-985\text{ cm}^{-1}$  ισχυρίζονται ο Kun και άλλοι συγγραφείς ότι είναι χαρακτηριστική της μονοποκατεστημένης βινυλικής ομάδας (monosubstituted vinyl group) (παραμόρφωση εκτός επιπέδου του  $\gamma_{C-H}$ ). Η ζώνη στα  $905\text{ cm}^{-1}$  χρησιμοποιήθηκε από τον Freeman et al. Ως αναφορά για το πολυστυρένιο (monosubstituted ring) [26].

Η συνεισφορά του διυποκατεστημένου φαινυλικού δακτυλίου (disubstituted phenyl ring) παρουσιάζει το μειονέκτημα του διαχωρισμού σε δυο διαφορετικές ζώνες ( $905$  και  $895\text{ cm}^{-1}$ ) σύμφωνα με την υποκατάσταση του φαινυλικού δακτυλίου (phenyl ring substitution). Αυτό το γνώρισμα εμποδίζει την χρησιμοποίηση τα ζώνης των  $905\text{ cm}^{-1}$  για μια απλή στοιχειακή ανάλυση [26].

Η ζώνη στα  $838\text{ cm}^{-1}$  αναλύθηκε από τον Freeman et al. ως διπλή ζώνη για το πολυστυρένιο ( $\gamma_{C-H}$ ) και το *p*-DVB αντιστρόφως με τους Malinsky και Soper (ζώνη στα  $830\text{ cm}^{-1}$ ) που προσδιόρισαν αυτή τη ζώνη για το ανεξάρτητο πάρα υποκατεστημένο φαινυλικό δακτύλιο (*para*-disubstituted phenyl ring) ( $\gamma_{C-H}$ ). Η συνεισφορά του *p*-DVB παρουσιάζει το ίδιο γνώρισμα όπως ο διυποκατεστημένος φαινυλικός δακτυλός (disubstituted phenyl ring) στα  $905\text{ cm}^{-1}$ : υπάρχουν δύο ζώνες σύμφωνα με την υποκατάσταση του φαινυλικού δακτυλίου (phenyl ring substitution) στα  $838$  και  $830\text{ cm}^{-1}$  [26].

Η ζώνη στα  $795-797\text{ cm}^{-1}$  προσδιορίστηκε από τους Freeman, Malinsky και συγγραφείς για το μετα υποκατεστημένο φαινυλικό δακτύλιο (*meta*-disubstituted phenyl ring) ( $\gamma_{C-H}$ ) [26].

Η ζώνη στα  $760\text{ cm}^{-1}$  θεωρήθηκε ως ζώνη μέτρου για το μονοποκατεστημένο φαινυλικό δακτύλιο (monosubstituted phenyl ring) ( $\gamma_{C-H}$ ) από τον Soper. Ωστόσο. Αυτή η ζώνη φαίνεται να είναι αρκετά μεγάλη και επίσης όχι ακριβώς καθαρή καθώς υπάρχει μια μικρή συνεισφορά από το διυποκατεστημένο δακτύλιο (disubstituted ring) (μικρή ζώνη με πολυδιβινυλοβενζόλιο). Αυτή η ζώνη δεν έδωσε καλά ποσοτικά αποτελέσματα [26].

Επομένως οι επιλεγμένες ζώνες είναι:



**Διπλός δεσμός**

**1630  $cm^{-1}$**  - αυτή η ζώνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί εφόσον οι πελλέτες έχουν προετοιμαστεί προσεκτικά.

Γραμμή βάσης: εφαπτόμενη στα 1540–1685  $cm^{-1}$

$$EDB/g \text{ (Equivalent of Double Bond/g): } 1,49 \cdot 10^{-4} A \quad (3-3)$$

Πλεονεκτήματα: ένας από τους μέσους δεσμούς  $C = C$

Μειονεκτήματα: αβεβαιότητα σε σχέση με την γραμμή βάσης, η συνεισφορά της ζώνης των 1630  $cm^{-1}$  μερικές φορές πρέπει να εξάγεται.

**1410  $cm^{-1}$**

Γραμμή βάσης: εφαπτόμενη στα 1395–1525  $cm^{-1}$

$$EDB/g \text{ (Equivalent of Double Bond/g): } 2,29 \cdot 10^{-1} A \quad (3-4)$$

Μειονεκτήματα: μέση με ασθενής ζώνη, αβεβαιότητα σε σχέση με την γραμμή βάσης.

**1015  $cm^{-1}$**  - αυτή η ζώνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί λογικά μόνο εάν η ζώνη στα 1028  $cm^{-1}$  δεν είναι δυνατή.

Γραμμή βάσης: εφαπτόμενη στα 1007–1040  $cm^{-1}$

$$EDB/g \text{ (Equivalent of Double Bond/g): } 5,16 \cdot 10^{-4} A \quad (3-5)$$

Μειονεκτήματα: ασθενής ζώνη, αβεβαιότητα σε σχέση με την γραμμή βάσης, η συνεισφορά της ζώνης των 1028  $cm^{-1}$  πρέπει να εξάγεται.

**990  $cm^{-1}$**

Γραμμή βάσης: εφαπτόμενη στα 995–1005  $cm^{-1}$

$$EDB/g \text{ (Equivalent of Double Bond/g): } 1,20 \cdot 10^{-4} A \quad (3-6)$$

Μειονεκτήματα: μέση με ασθενής ζώνη, αβεβαιότητα σε σχέση με την γραμμή βάσης όταν υπάρχει κορυφή στα 1005  $cm^{-1}$  (δεν αποδίδεται αλλά συνδέεται με το monosubstituted phenyl ring) και όταν η συνεισφορά της ζώνης των 965  $cm^{-1}$  είναι σημαντική [26].

***Para-disubstituted phenyl ring***

**1510  $cm^{-1}$**

Γραμμή βάσης: εφαπτόμενη στα  $1395-1555\text{ cm}^{-1}$

$$\begin{aligned} &\text{EPDSPR/g (Equivalent of Para-Disubstituted Phenyl Ring/g):} \\ &1,07 \cdot 10^{-4} A \end{aligned} \quad (3-7)$$

Πλεονεκτήματα: ισχυρή ζώνη

Μειονεκτήματα: μικρή αβεβαιότητα σε σχέση με την γραμμή βάσης, η συνεισφορά της ζώνης των  $1483\text{ cm}^{-1}$  μερικές φορές πρέπει να εξάγεται [26].

### ***Meta-disubstituted phenyl ring***

**$795\text{ cm}^{-1}$**

Γραμμή βάσης: εξαρτάται από την σχετική σημασία των  $760$  και  $838\text{ cm}^{-1}$  ζωνών.

Η μία παίρνει την χαμηλότερη εφαπτόμενη σε δύο από τα ακόλουθα σημεία:  $865, 813, 782$  ή  $727\text{ cm}^{-1}$ .

$$\begin{aligned} &\text{EMDSPR/g (Equivalent of Meta-Disubstituted Phenyl Ring/g):} \\ &1,12 \cdot 10^{-4} A \end{aligned} \quad (3-8)$$

Πλεονεκτήματα: ισχυρή ζώνη

Μειονεκτήματα: μικρή αβεβαιότητα σε σχέση με την γραμμή βάσης [26].

### ***Monosubstituted phenyl ring***

Δεν υπάρχει μια απλή ζώνη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί εύκολα για τον προσδιορισμό του monosubstituted phenyl ring. Οποιαδήποτε από τις επιλεγμένες τρεις ζώνες μπορεί να δώσει μόνο μια προσέγγιση και πρέπει να χειρίζεται με ιδιαίτερη προσοχή.

**$1493\text{ cm}^{-1}$**

Γραμμή βάσης: εφαπτόμενη στα  $1395-1555\text{ cm}^{-1}$

$$\begin{aligned} &\text{EMSPR/g (Equivalent of Mono-Substituted Phenyl Ring/g):} \\ &1,54 \cdot 10^{-4} A \end{aligned} \quad (3-9)$$

Πλεονεκτήματα: ισχυρή ζώνη, καμία αμφιβολία για την γραμμή βάσης.

Μειονεκτήματα: η συνεισφορά της ζώνης του *para*-disubstituted phenyl ring είναι εξαιρετικά δύσκολο να εξαχθεί.

**$1028\text{ cm}^{-1}$**  - αυτή η ζώνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο εάν το περιεχόμενο σε διβινυλοβενζόλιο είναι χαμηλό σε σύγκριση με αυτό του στυρενίου.

Γραμμή βάσης: εφαπτόμενη στα  $1043-1005\text{ cm}^{-1}$

$$\text{EMSPR/g (Equivalent of Mono-Substituted Phenyl Ring/g):}$$

$$6,99 \cdot 10^{-4} A \quad (3-10)$$

Μειονεκτήματα: ασθενής ζώνη (όχι πολύ σημαντική όταν το περιεχόμενο σε στυρένιο είναι γενικά υψηλό), μικρή αμφιβολία σχετικά με την γραμμή βάσης, η εξαγωγή της ζώνης των  $1015 \text{ cm}^{-1}$  είναι μερικές φορές δύσκολη.

**$760 \text{ cm}^{-1}$**

Γραμμή βάσης: ίδια με αυτή της ζώνης των  $795 \text{ cm}^{-1}$

$$\text{EMSPR/g (Equivalent of Mono-Substituted Phenyl Ring/g):}$$

$$2,11 \cdot 10^{-4} A \quad (3-11)$$

Πλεονεκτήματα: μέση με ισχυρή ζώνη.

Μειονεκτήματα: αβεβαιότητα σε σχέση με την γραμμή βάσης, η αναπαραγωγικότητα των αποτελεσμάτων είναι σχεδόν μικρή [26].

### ***Mixed band***

**$838 \text{ cm}^{-1}$**  .-. αυτή η ζώνη είναι η επαλληλία μιας ασθενούς (monosubstituted phenyl ring) και μιας ισχυρής (*para*-disubstituted) ζώνης. Αυτή η ζώνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν είναι αρκετά αιχμηρή. Διαφορετικά, θα οδηγήσει σε λάθος τιμή (λόγω ατέλειας) και σε αυτή την περίπτωση προτιμάται η χρήση της ζώνης των  $1510 \text{ cm}^{-1}$ .

Γραμμή βάσης: εφαπτόμενη στις άκρες

$$\text{EMSPR/g (Equivalent of Mono-Substituted Phenyl Ring/g):}$$

$$31,93 \cdot 10^{-4} A \quad (3-12)$$

$$\text{EPDSPR/g (Equivalent of Para-Disubstituted Phenyl Ring/g):}$$

$$0,97 \cdot 10^{-4} A \quad (3-13)$$

Πλεονεκτήματα: ισχυρή ζώνη disubstituted phenyl ring.

Μειονεκτήματα: όταν το περιεχόμενο σε διβινυλοβενζόλιο είναι χαμηλό, πρέπει να ληφθεί υπόψη η συνεισφορά του στυρενίου [26].

### ***Σχετικές και απόλυτες τιμές***

Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα αποκτώνται δίνοντας ιδιαίτερη προσοχή στο ακριβές βάρος των πολυμερών στην πελλέτα.

Για τα πολυμερή που προετοιμάστηκαν από στυρένιο και εμπορικό διβινυλοβενζόλιο (το οποίο περιέχει *para*- και *meta*-ethylvinylbenzene (EVB) εκτός από *para*- και *meta*-DVB χρησιμοποιείται η ακόλουθη διαδικασία:

Προσδιορισμός με IR του σχετικού περιεχομένου σε *meta*- και *para*-disubstituted phenyl ring  $x'$ , monosubstituted phenyl ring  $y'$  και του διπλού δεσμού  $z'$ .

Εάν τα  $x$ ,  $y$  και  $z$  είναι τα πραγματικά ισοδύναμα ανά g πολυμερούς των disubstituted phenyl ring, monosubstituted phenyl ring και διπλού δεσμού αντίστοιχα, το  $x + y$  ποικίλει με το περιεχόμενο σε mono- και disubstituted phenyl συστατικά (το

$k = \frac{x}{y} = \frac{x'}{y'}$  μπορεί να υπολογιστεί από τις σχετικές τιμές) και έπειτα:

$$x + y = \frac{k + 1}{130,7k + 104} \quad (3-14)$$

οπου 104 είναι το μοριακό βάρος του στυρενίου και 130,7 είναι ένα εξισορροπημένο μοριακό βάρος, λαμβάνοντας υπόψη ότι και το DVB (MB = 130) και το EVB (MB = 132) συμμετέχουν στα disubstituted phenyl rings (με το ποσό του DVB να είναι τουλάχιστον διπλάσιο του ποσού EVB).

Όλες οι σχετικές τιμές έπειτα επαναβαθμονομούνται από:

$$\alpha = \frac{x + y}{x' + y'} \quad (3-15)$$

### **Πυκνότητα Διασταυρώσεων (Crosslinking density)**

Ο προσδιορισμός της πυκνότητας διασταυρώσεων (crosslinking density) ενός πολυμερούς απαιτεί πρώτα εκτίμηση της σημασίας των εσωτερικών διασταυρώσεων (crosslinking), οδηγώντας σε κύκλους. Στα περισσότερα εμπορικά δίκτυα αυτές οι εσωτερικές διασταυρώσεις είναι αμελητέες. Ο προσδιορισμός των διπλών δεσμών που δεν αντέδρασαν είναι απαραίτητος.

Ένα κάποιος γνωρίζει την σύνθεση των αρχικών μονομερών, και αν υποθέσει ότι ο λόγος DVB/EVB είναι ο ίδιος στο πολυμερές όπως και στο μονομερές, ο βαθμός διασταύρωσης (crosslinking degree) CD που υπολογίζεται ως ο λόγος των διακλαδισμένων ομάδων μονομερούς προς όλες τις ομάδες μονομερούς είναι:

$$CD = \frac{rx - z}{x + y} \quad (3-16)$$

με  $r = \frac{DVB}{x}$  και  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , όπως αναφέρθηκαν παραπάνω.

Πρέπει να σημειωθεί ότι το CD πάντα υποτιμάται καθώς η αντιδραστικότητες των DVB και EVB είναι διαφορετικές και δεν καταναλώνεται όλο το EVB κατά τον πολυμερισμό [26].

### 3.2.2.3.2. Προετοιμασία Δειγμάτων

Τα πολυμερή λειοτριβήθηκαν μαζί με την κατάλληλη ποσότητα βρωμιούχου καλίου (KBr) σε πάρα πολύ λεπτή πούδρα. Οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: για τα

πολυμερή 6-9  $\frac{1}{200} \frac{KBr}{\text{πολυμερες}}$  και για τα πολυμερή 2-1,2-2....2-5 και 4-1....4-5

ήταν  $\frac{1,5-2}{200} \frac{KBr}{\text{πολυμερες}}$ . Οι πελλέτες διαμορφώθηκαν κάτω από πίεση 10 tons και

το φάσμα τους καταγράφηκε από ένα φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου Perkin-Elmer 1000 σε scanning mode 32 και resolution  $2\text{ cm}^{-1}$ . Στη συνέχεια παραθέτονται οι ακριβείς αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν.

Πολυμερές	Βάρος (gr)	KBr (gr)
6	0,00103	0,20018
7	0,00100	0,20019
8	0,00101	0,20021
9	0,00105	0,20170
2-1	0,21	0,0019
2-2	0,00160	0,20025
2-3	0,00166	0,2
2-4	0,00176	0,2
2-5	0,00160	0,21
4-1	0,00190	0,22
4-2	0,21	0,0019
4-3	0,00108	0,20055
4-4	0,00183	0,20040
4-5	0,00189	0,20057

**3.2.2.4. Επεξεργασία****3.2.2.4.1. Προσδιορισμός του CL**

Διαπιστώθηκαν λοιπόν οι εξής απορροφήσεις για τα παρακάτω πολυμερή, όπως παρουσιάζονται στον πίνακα και στα διαγράμματα που ακολουθούν, ενώ στον δεύτερο πίνακα παρουσιάζονται οι γραμμές βάσεις (baselines) που χρησιμοποιήθηκαν.

Πολυμερές	Απορροφήσεις							
	1630 $cm^{-1}$	1510 $cm^{-1}$	1493 $cm^{-1}$	1028 $cm^{-1}$	990 $cm^{-1}$	838 $cm^{-1}$	795 $cm^{-1}$	760 $cm^{-1}$
6	0,0231	0,0292	0,2201	0,0479	0,036	0,0458	0,0611	0,196
7	0,0216	0,0283	0,2141	0,0449	0,043	0,0413	0,0555	0,1877
8		0,0375	0,1347	0,0224	0,0358	0,0306	0,0432	0,1138
9		0,0306	0,1823	0,0363	0,031	0,0423	0,0586	0,1616
2-1			0,3368	0,0658	0,0422	0,0322	0,0287	0,2715
2-2			0,4214	0,0754	0,0629	0,0474	0,0644	0,3311
2-3	0,0112		0,2449	0,0527	0,0606	0,0598	0,0912	0,2457
2-4			0,5112	0,1074	0,0255	0,0469	0,4167	0,4167
2-5	0,0265		0,2051	0,0381	0,0889	0,0932	0,1609	0,189
4-1			0,5399	0,1056	0,0348	0,0576	0,0543	0,4421
4-2			0,3368	0,0658	0,0422	0,0322	0,0287	0,2715
4-3	0,0134	0,0293	0,1612	0,0308	0,0515	0,0519	0,0797	0,1424
4-4			0,7176	0,1502	0,0253	0,0624	0,0461	0,5505
4-5			0,7803	0,181	0,0253	0,0744	0,0493	0,6087

Πολυμερές	Γραμμή Βάσης							
	1630 $cm^{-1}$	1510 $cm^{-1}$	1493 $cm^{-1}$	1028 $cm^{-1}$	990 $cm^{-1}$	838 $cm^{-1}$	795 $cm^{-1}$	760 $cm^{-1}$
6	1638,65- 1618,37	1528,36- 1501,84	1501,84- 1475,84	1040,99- 1007,38	1007,38- 930,44	866,08- 812,84	812,84- 782,91	782,91- 729,65
7	1638,43- 1618,35	1528,26- 1501,7	1501,7- 1475,37	1040,34- 1007,92	1007,92- 930,21	860,11- 812,81	812,81- 782,72	782,72- 729,68
8		1531,32- 1503,7	1503,7- 1470,05	1037,81- 1000,04	1000,04- 930,43	865,37- 811,8	811,8- 781,4	781,4- 730,22
9		1528,74- 1501,96	1501,96- 1475,82	1039,84- 1007,33	1007,33- 930,23	866,31- 812,42	812,42- 781,71	781,71- 729,42
2-1			1562,07- 1474,96	1039,71- 1007,62	1007,62- 928,51	864,13- 812,38	812,38-787	787-728,62
2-2			1527,68- 1474,39	1039,07- 1005,8	1005,08- 928,01	860,19- 812,06	812,06- 784,29	784,29- 729,33
2-3	1647,96- 1560,23		1502,59- 1474,13	1038,61- 1005,9	1005,9- 930,25	864,23- 812,26	812,26- 780,78	780,78- 730,32
2-4			1560,46- 1475,13	1041,22- 1007,94	1007,94- 928,6	864,23- 813,86	813,86- 787,66	787,66- 728,68
2-5	1620,48- 1548,13		1502,29- 1474,22	1038,24- 1006,72	1006,72- 933,82	869,86- 812,28	812,28- 779,63	779,63- 733,12
4-1			1561,34- 1474,3	1040,26- 998,85	998,85- 928,45	864,2- 812,69	812,69- 785,97	785,97- 728,77
4-2			1562,07- 1474,96	1039,71- 1007,62	1007,62- 928,51	864,13- 812,38	812,38-787	787-728,62
4-3	1654,33- 1619,13	1560,2- 1502,35	1502,35- 1473,97	1038,6- 1006,44	1006,44- 931,7	866,59- 812,51	812,51- 780,64	780,64- 731,19
4-4			1526,12- 1472,38	1042,6- 997,33	997,33- 972,34	866,12- 814,25	814,25- 787,68	787,68- 728,01
4-5			1526,12- 1472,38	1042,6- 997,33	997,33- 972,34	866,27- 814,32	814,32- 788,78	788,78-728



Παρατηρούμε λοιπόν ότι δεν εμφανίζουν όλα τα πολυμερή κορυφές σε όλα τα μήκη κύματος.

Για τον προσδιορισμό του monosubstituted phenyl ring επιλέχθηκαν οι ζώνες των 1493, 1028 και 760  $cm^{-1}$  και για τον υπολογισμό του EMSPR/g (Equivalent of Mono-Substituted Phenyl Ring/g) στα πολυμερή χρησιμοποιήθηκαν οι εξής σχέσεις:  $1,54 \cdot 10^{-4} A$ ,  $6,99 \cdot 10^{-4} A$  και  $2,11 \cdot 10^{-4} A$  για τις ζώνες των 1493, 1028 και 760  $cm^{-1}$  αντίστοιχα. Η τελική τιμή του EMSPR/g (Equivalent of Mono-Substituted Phenyl Ring/g) στα πολυμερή προέκυψε από τον μέσο όρο των τριών αυτών τιμών, δηλαδή

$$EMSPR/g = \frac{EMSPR_{1493} + EMSPR_{1028} + EMSPR_{760}}{3} \quad (3-17)$$

Για τον προσδιορισμό του meta disubstituted phenyl ring επιλέχθηκε η ζώνη των 795  $cm^{-1}$  και για τον υπολογισμό του EMDSR/g (Equivalent of Meta-Disubstituted Phenyl Ring/g) στα πολυμερή χρησιμοποιήθηκε η σχέση  $1,12 \cdot 10^{-4} A$ .

Για τον προσδιορισμό του para disubstituted phenyl ring επιλέχθηκαν οι ζώνες των 1510 και 838  $cm^{-1}$  και για τον υπολογισμό του EPDSR/g (Equivalent of Para-Disubstituted Phenyl Ring/g) στα πολυμερή χρησιμοποιήθηκαν οι εξής σχέσεις:  $1,07 \cdot 10^{-4} A$  και  $0,97 \cdot 10^{-4} A$  για τις ζώνες των 1510 και 838  $cm^{-1}$  αντίστοιχα. Η τελική τιμή του EPDSR/g (Equivalent of Para-Disubstituted Phenyl Ring/g) στα πολυμερή προέκυψε από τον μέσο όρο των δύο αυτών τιμών, όπου όμως φυσικά υπήρχαν κορυφές και στις δύο ζώνες, δηλαδή,

$$EPDSR/g = \frac{EPDSR_{1510} + EPDSR_{838}}{2} \quad (3-18)$$

Για τον προσδιορισμό των διπλών δεσμών επιλέχθηκαν οι ζώνες των 1630 και 990  $cm^{-1}$  και για τον υπολογισμό του EDB/g (Equivalent of Double Bond/g) στα πολυμερή χρησιμοποιήθηκαν οι εξής σχέσεις:  $1,49 \cdot 10^{-4} A$  και  $1,20 \cdot 10^{-4} A$  για τις ζώνες των 1630 και 990  $cm^{-1}$  αντίστοιχα. Η τελική τιμή του EDB/g (Equivalent of Double Bond/g) στα πολυμερή προέκυψε από τον μέσο όρο των δύο αυτών τιμών, όπου όμως φυσικά υπήρχαν κορυφές και στις δύο ζώνες, δηλαδή,

$$\text{EDB/g} = \frac{\text{EDB}_{1630} + \text{EDB}_{990}}{2} \quad (3-19)$$

Τα αποτελέσματα από τους παραπάνω υπολογισμούς παραθέτονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πολυμερές	EMSPR/g	EMDSPR/g	EPDSPR/g	EDB/g
6	$3,624 \times 10^{-5}$	$6,843 \times 10^{-6}$	$3,784 \times 10^{-6}$	$3,881 \times 10^{-6}$
7	$3,465 \times 10^{-5}$	$6,216 \times 10^{-6}$	$3,517 \times 10^{-6}$	$4,189 \times 10^{-6}$
8	$2,014 \times 10^{-5}$	$4,838 \times 10^{-6}$	$3,490 \times 10^{-6}$	$4,296 \times 10^{-6}$
9	$2,918 \times 10^{-5}$	$6,563 \times 10^{-6}$	$3,689 \times 10^{-6}$	$3,720 \times 10^{-6}$
2-1	$5,172 \times 10^{-5}$	$3,214 \times 10^{-6}$	$3,123 \times 10^{-6}$	$5,064 \times 10^{-6}$
2-2	$6,249 \times 10^{-5}$	$7,213 \times 10^{-6}$	$4,598 \times 10^{-6}$	$7,548 \times 10^{-6}$
2-3	$4,213 \times 10^{-5}$	$1,021 \times 10^{-5}$	$5,801 \times 10^{-6}$	$4,470 \times 10^{-6}$
2-4	$8,057 \times 10^{-5}$	$4,667 \times 10^{-5}$	$4,549 \times 10^{-6}$	$3,060 \times 10^{-6}$
2-5	$3,270 \times 10^{-5}$	$1,802 \times 10^{-5}$	$9,040 \times 10^{-6}$	$7,308 \times 10^{-6}$
4-1	$8,341 \times 10^{-5}$	$6,082 \times 10^{-6}$	$5,587 \times 10^{-6}$	$4,176 \times 10^{-6}$
4-2	$5,172 \times 10^{-5}$	$3,214 \times 10^{-6}$	$3,123 \times 10^{-6}$	$5,064 \times 10^{-6}$
4-3	$2,547 \times 10^{-5}$	$8,926 \times 10^{-6}$	$4,085 \times 10^{-6}$	$4,088 \times 10^{-6}$
4-4	$1,106 \times 10^{-4}$	$5,163 \times 10^{-6}$	$6,053 \times 10^{-6}$	$3,036 \times 10^{-6}$
4-5	$1,250 \times 10^{-4}$	$5,522 \times 10^{-6}$	$7,217 \times 10^{-6}$	$3,036 \times 10^{-6}$

Από τον παραπάνω πίνακα προσδιορίζονται οι τιμές των σχετικών τιμών  $x'$  (περιεχόμενο σε *meta*- και *para*-disubstituted phenyl ring),  $y'$  (περιεχόμενο σε monosubstituted phenyl ring) και  $z'$  (περιεχόμενο σε διπλούς δεσμούς), όπου:

$$x' = \text{EMDSPR} + \text{EPDSPR} \quad (3-20)$$

$$y' = \text{EMSPR} \quad (3-21)$$

$$z' = \text{EDB} \quad (3-22)$$

Εάν τα  $x$ ,  $y$  και  $z$  είναι τα πραγματικά ισοδύναμα ανά g πολυμερούς των disubstituted phenyl ring, monosubstituted phenyl ring και διπλού δεσμού αντίστοιχα, το  $x + y$  ποικίλει με το περιεχόμενο σε mono- και disubstituted phenyl συστατικά οπότε το  $k$  προσδιορίζεται

από τη σχέση  $k = \frac{x}{y} = \frac{x'}{y'}$  και έπειτα το  $x + y$  μπορεί να υπολογιστεί ως

$x + y = \frac{k+1}{130,7k+104}$ . Όλες οι σχετικές τιμές έπειτα επαναβαθμονομούνται από το

$\alpha = \frac{x+y}{x'+y'}$  και επομένως έχουμε:

$$x = \alpha x' \quad (3-23)$$

$$y = \alpha y' \quad (3-24)$$

$$z = \alpha z' \quad (3-25)$$

Έτσι ο βαθμός διασταυρώσεως (CD) προκύπτει από τη σχέση  $CD = \frac{rx-z}{x+y}$ , όπου  $r = 0,8$

γιατί η σύσταση του διβινυλοβενζολίου είναι εμπορικό διάλυμα που αποτελείται από 80% DVB και 20% EVB

Οι παραπάνω υπολογισμοί και αποτελέσματα παραθέτονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πολυμερές	$x'$	$y'$	$z'$	$k$	$x + y$	$a$	$x$	$z$	CD (%)
6	$1,063 \times 10^{-5}$	$3,624 \times 10^{-5}$	$3,881 \times 10^{-6}$	0,293	$9,086 \times 10^{-3}$	193,86	$2,060 \times 10^{-3}$	$7,524 \times 10^{-4}$	9,86
7	$9,733 \times 10^{-6}$	$3,465 \times 10^{-5}$	$4,189 \times 10^{-6}$	0,281	$9,103 \times 10^{-3}$	205,08	$1,996 \times 10^{-3}$	$8,591 \times 10^{-4}$	8,10
8	$8,329 \times 10^{-6}$	$2,014 \times 10^{-5}$	$4,296 \times 10^{-6}$	0,414	$8,944 \times 10^{-3}$	314,18	$2,617 \times 10^{-3}$	$1,350 \times 10^{-3}$	8,32
9	$1,025 \times 10^{-5}$	$2,918 \times 10^{-5}$	$3,720 \times 10^{-6}$	0,351	$9,014 \times 10^{-3}$	228,58	$2,343 \times 10^{-3}$	$8,503 \times 10^{-4}$	11,36
2-1	$6,338 \times 10^{-6}$	$5,172 \times 10^{-5}$	$5,064 \times 10^{-6}$	0,123	$9,353 \times 10^{-3}$	161,11	$1,021 \times 10^{-3}$	$8,159 \times 10^{-4}$	0,01
2-2	$1,181 \times 10^{-5}$	$6,249 \times 10^{-5}$	$7,548 \times 10^{-6}$	0,189	$9,238 \times 10^{-3}$	124,34	$1,469 \times 10^{-3}$	$9,385 \times 10^{-4}$	2,56
2-3	$1,602 \times 10^{-5}$	$4,213 \times 10^{-5}$	$4,470 \times 10^{-6}$	0,380	$8,980 \times 10^{-3}$	154,44	$2,473 \times 10^{-3}$	$6,904 \times 10^{-4}$	14,35
2-4	$5,122 \times 10^{-5}$	$8,057 \times 10^{-5}$	$3,060 \times 10^{-6}$	0,636	$8,743 \times 10^{-3}$	66,34	$3,398 \times 10^{-3}$	$2,030 \times 10^{-4}$	28,77
2-5	$2,706 \times 10^{-5}$	$3,270 \times 10^{-5}$	$7,308 \times 10^{-6}$	0,828	$8,614 \times 10^{-3}$	144,14	$3,901 \times 10^{-3}$	$1,053 \times 10^{-3}$	24,00
4-1	$1,167 \times 10^{-5}$	$8,341 \times 10^{-5}$	$4,176 \times 10^{-6}$	0,140	$9,322 \times 10^{-3}$	98,04	$1,144 \times 10^{-3}$	$4,094 \times 10^{-4}$	5,43
4-2	$6,338 \times 10^{-6}$	$5,172 \times 10^{-5}$	$5,064 \times 10^{-6}$	0,123	$9,353 \times 10^{-3}$	161,11	$1,021 \times 10^{-3}$	$8,159 \times 10^{-4}$	0,01
4-3	$1,301 \times 10^{-5}$	$2,547 \times 10^{-5}$	$4,088 \times 10^{-6}$	0,511	$8,847 \times 10^{-3}$	229,93	$2,992 \times 10^{-3}$	$9,400 \times 10^{-4}$	16,43
4-4	$1,122 \times 10^{-5}$	$1,106 \times 10^{-4}$	$3,036 \times 10^{-6}$	0,101	$9,393 \times 10^{-3}$	77,14	$8,652 \times 10^{-4}$	$2,342 \times 10^{-4}$	4,88
4-5	$1,274 \times 10^{-5}$	$1,250 \times 10^{-4}$	$3,036 \times 10^{-6}$	0,102	$9,392 \times 10^{-3}$	68,17	$8,684 \times 10^{-4}$	$2,070 \times 10^{-4}$	5,19

**3.2.2.4.2. Ονομαστικό CL**

Ονομαστικός βαθμός διασταυρώσεως (Crosslinking degree) ορίζεται ως το ποσοστό των moles του μονομερούς που παρέχει τους σταυροδεσμούς (π.χ. 80% DVB) σχετικά με την ποσότητα των moles αυτού στην συνολική ποσότητα moles των συμμονομερών (π.χ. 0,1 g από τα συνολικά 1 g των μονομερών), έτσι ο βαθμός διασταυρώσεως αυτού του πολυμερούς θα είναι:  $80\% \times \frac{0,1}{1} = 8\%$  [27].

Σύμφωνα με τα παραπάνω ο ονομαστικός βαθμός διασταυρώσεως των πολυμερών, δεδομένου ότι οι πυκνότητες του στυρενίου και του διβινυλοβενζολίου είναι

$$d_{\text{Styrene}} = 0.906 \frac{\text{gr}}{\text{ml}}, d_{\text{DVB}} = 0.914 \frac{\text{gr}}{\text{ml}} \text{ αντίστοιχα, θα είναι:}$$

Πολυμερές	DVB (ml)	DVB (gr)	Styrene (ml)	Styrene (gr)	CDnom (%)
6	3	2,742	5,5	4,983	28,396
7	2,1	1,9194	3,85	3,4881	28,396
8	1,5	1,371	2,8	2,5368	28,067
9	0,9	0,8226	1,65	1,4949	28,396
2-1	0,5	0,457	3,75	3,3975	9,485
2-2	1	0,914	3,25	2,9445	18,950
2-3	1,5	1,371	2,75	2,4915	28,396
2-4	2	1,828	2,25	2,0385	37,822
2-5	2,5	2,285	1,75	1,5855	47,229
4-1	0,5	0,457	3,75	3,3975	9,485
4-2	0,5	0,457	3,75	3,3975	9,485
4-3	0,5	0,457	3,75	3,3975	9,485
4-4	0,5	0,457	3,75	3,3975	9,485
4-5	0,5	0,457	3,75	3,3975	9,485

Συγκρίνοντας λοιπόν τον πειραματικό βαθμό διασταυρώσεων με τον ονομαστικό βαθμό διασταυρώσεων παρατηρούμε ότι η πραγματική τιμή απέχει κατά πολύ από την θεωρητική, αφού ο αριθμός των διασταυρώσεων είναι κάτι δύσκολο να επιτευχθεί και εξαρτάται κατά πολύ από τις πειραματικές συνθήκες. Το παρακάτω γράφημα δείχνει αυτή την συσχέτιση.

3.2.2.	<i>Χαρακτηρισμός των Πολυμερών με χρήση του Υπέρυθρου Φάσματος</i> .....	128
3.2.2.1.	Σκοπός του Πειράματος .....	128
3.2.2.2.	Θεωρητικό υπόβαθρο .....	128
3.2.2.2.1.	Θεωρία του Υπέρυθρου .....	129
3.2.2.2.2.	Οργανολογία .....	131
3.2.2.2.3.	Προετοιμασία Δείγματος .....	133
3.2.2.2.4.	Ερμηνεία των Υπέρυθρων Φασμάτων .....	135
3.2.2.3.	Φασματική Ανάλυση των Πολυμερών .....	136
3.2.2.3.1.	Θεωρητικό υπόβαθρο .....	136
3.2.2.3.2.	Προετοιμασία Δειγμάτων .....	143
3.2.2.4.	Επεξεργασία .....	144
3.2.2.4.1.	Προσδιορισμός του CL .....	144
3.2.2.4.2.	Ονομαστικό CL .....	179
Εικόνα 3.2.2.1:	Η θέση της υπέρυθρης περιοχής στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα [21]. ....	128
Εικόνα 3.2.2.2:	Συζευγμένη Δόνηση Τάσης .....	130
Εικόνα 3.2.2.3:	Δόνηση Κάμψης [20] .....	130
Εικόνα 3.2.2.4:	Δονήσεις Σείσης, Αιώρησης, Συστροφής και Ψαλιδιού [22] .....	130
Εικόνα 3.2.2.5:	Τυπική Διάταξη Φασματοφωτόμετρου FTIR [24] .....	132
Εικόνα 3.2.2.6:	Χαρακτηριστικές περιοχές απορρόφησης για διάφορους τύπους δεσμών [25] .....	135
Πίνακας 3.2.2.1:	Διάκριση Υπέρυθρης Ακτινοβολίας [21] .....	128

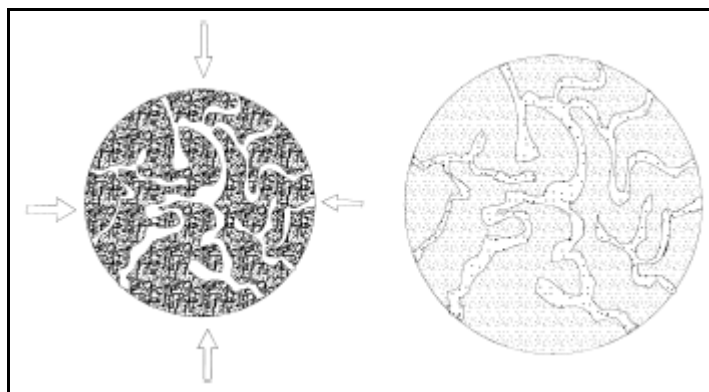
### 3.2.3. Διόγκωση των Πολυμερών

#### 3.2.3.1. Σκοπός του Πειράματος

Σκοπός του πειράματος αυτού ήταν να μελετηθεί η διόγκωση των πολυμερών σε διάφορους διαλύτες και έτσι να διαπιστωθεί η υδρόφιλη ή μη τάση αυτών καθώς και ο βαθμός διόγκωσης ο οποίος επιτυγχάνεται.

#### 3.2.3.2. Θεωρητικό υπόβαθρο

Η εικόνα 3.2.3.1 αναπαριστά σχηματικά μια πορώδη crosslinked χάντρα πριν και μετά την εμβάπτισή της σε έναν διαλύτη. Κατά τη διαδικασία διόγκωσης, τα κανάλια (πόροι) μέσα στη χάντρα πληρώνονται πολύ γρήγορα με διαλύτη, ενώ ταυτόχρονα η δικτυωμένη περιοχή απορροφά διαλύτη από το περιβάλλον σε τέτοιο βαθμό που εξαρτάται από τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων διαλύτη και των στρωμάτων του δικτύου. Οι δύο αυτές διαφορετικές διαδικασίες λοιπόν, διέπουν την διόγκωση ενός ετερογενούς δικτύου [28].



Εικόνα 3.2.3.1: Σχηματική αναπαράσταση μιας μακροπορώδους χάντρας πριν και μετά τη διόγκωση

#### *Συμπλοκοποίηση των αλυσίδων δικτύου με το διαλύτη*

Η κύρια δρώσα δύναμη της διαδικασίας συμπλοκοποίησης είναι οι αλλαγές στις ελεύθερες ενέργειες κατά την ελαστική παραμόρφωση και αλλοίωση κατά την

ανάδευση που προκαλούνται από την επέκταση του δικτύου. Η έκταση της συμπλοκοποίησης του δικτύου προσδιορίζεται από την πυκνότητα διασταυρώσεων (crosslinking density) του δικτύου, από το βαθμό διάλυσης μετά την προετοιμασία του τζελ και από την έκταση των αντιδράσεων μεταξύ των μορίων διαλύτη και των αλυσίδων του δικτύου. Η θεωρία των Flory-Rehner δίνει την γνωστή σχέση μεταξύ του λόγου ισορροπίας διόγκωσης των τζελ και των αυτών δομικών παραμέτρων τους:

$$\ln(1-\nu_2) + \nu_2 + \chi \nu_2^2 + N^{-1}(\nu_2^{1/3} \nu_2^{0^{2/3}} - \nu_2 / 2) = 0 \quad (3-26)$$

όπου  $\nu_2$  είναι ο λόγος όγκου του πολυμερούς στο διογκωμένο σε ισορροπία

hydrogel, δηλαδή το αντίστροφο του ογκομετρικού λόγου διόγκωσης  $q_v$

(όγκος διογκωμένου τζελ/όγκο ξηρού τζελ),

$\chi$  είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης πολυμερούς-διαλύτη,

$N$  είναι ο αριθμός των στρωμάτων μεταξύ δύο διαδοχικών διασταυρώσεων του δικτύου και

$\nu_2^0$  είναι το ογκομετρικό κλάσμα του πολυμερικού δικτύου μετά την προετοιμασία.

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, ο βαθμός ισορροπίας διόγκωσης ενός δικτύου σε ένα δοσμένο διαλύτη αυξάνει καθώς η πυκνότητα διασταυρώσεων (crosslink density)  $N^{-1}$  ή η συγκέντρωση μονομερούς στην προετοιμασία του τζελ  $\nu_2^0$  μειώνεται [28].

### **Συμπλήρωση των κενών (πόρων) με διαλύτη**

Η έκταση της διόγκωσης λόγω της πλήρωσης με διαλύτη των πόρων, εξαρτάται από τον ολικό όγκο των (ανοιχτών) πόρων, δηλαδή από τον όγκο του διαλυτικού εκτός της φάσης του δικτύου κατά τον crosslinking συμπολυμερισμό [28].

Πρέπει να σημειωθεί ότι ο μαζικός λόγος διόγκωσης σε ισορροπία SR ή  $q_w$  (μάζα διογκωμένου τζελ/μάζα ξηρού τζελ) συμπεριλαμβάνει το ποσό του διαλύτη που απορροφήθηκε και με τις δυο διαδικασίες, δηλαδή ο όρος  $q_w$  περιλαμβάνει τον διαλύτη στο τζελ καθώς επίσης και το διαλύτη στις πορώδεις περιοχές του δικτύου. Γι' αυτό, τόσο η συμπλοκοποίηση όσο και η πλήρωση είναι διαδικασίες που είναι υπεύθυνες για τις τιμές του  $q_w$  στα μακροπορώδη δίκτυα. Εν αντιθέσει, εάν υποθέσουμε ισοτροπική διόγκωση, δηλαδή ότι ο όγκος των πόρων παραμένει



σταθερός κατά τη διόγκωση, ο ογκομετρικός λόγος διόγκωσης  $q_v$  των ετερογενών δικτύων προέρχεται από την συμπλοκοποίηση των αλυσίδων του δικτύου, δηλαδή την πρώτη διαδικασία. Έτσι, ο όρος  $q_v$  περιλαμβάνει μόνο το ποσό του διαλύτη που απορροφάται από το τζελ τμήμα του δικτύου. Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι σχετικές τιμές των  $q_w$  και  $q_v$  των ετερογενών δικτύων μαζί με το βαθμό διάλυσης του μονομερούς κατά την προετοιμασία του τζελ παρέχει πληροφορία για την κατανομή του διαλυτικού μεταξύ των φάσεων του τζελ και του διαλυτικού στο τέλος της διαδικασίας σχηματισμού του δικτύου και έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του όγκου των πόρων του δικτύου [28].

Τα πειραματικά δεδομένα σε μακροπορώδη δίκτυα έδειξαν ότι ο όρος  $q_w$  των δικτύων σε διαλύτες είναι γραμμική συνάρτηση μεταξύ της συγκέντρωσης διάλυσης του μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε κατά την προετοιμασία του τζελ [28]

### 3.2.3.3. Πειραματική Διαδικασία

#### 3.2.3.3.1. Προετοιμασία δειγμάτων

Κατά την διεξαγωγή αυτού του πειράματος γνωστού βάρους πολυμερή τοποθετήθηκαν σε ποτήρια ζέσεως με 10 ml διαφόρων διαλυμάτων (απεσταγμένο νερό, μεθανόλη και τολουόλιο) και αφέθηκαν να διογκωθούν για μια απαιτούμενη περίοδο ( $T = 24$  hrs). Έτσι το βάρος των διογκωμένων πολυμερών καταγράφηκε και ο λόγος διόγκωσης (Swelling Ratio) υπολογίστηκε από τον τύπο:

$$SR = \frac{W_e - W_o}{W_o} \quad (3-27)$$

όπου  $W_o$  είναι το αρχικό βάρος επί ξηρού του πολυμερούς και  $W_e$  είναι το βάρος του διογκωμένου μονομερούς. Το κάθε πείραμα επαναλήφθηκε τρεις φορές και η μέση τιμή των αποτελεσμάτων από αυτά τα πειράματα  $\pm SD$  την τυπική απόκλιση τέθηκε ως ο λόγος διόγκωσης (SR).

#### 3.2.3.3.2. Μετρήσεις

Οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα από τα πειράματα παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες:

<b>1<sup>η</sup> δοκιμή</b>			
<b>Βάρος επι ξηρού (gr)</b>			
<b>Πολυμερές</b>	<b>Απεσταγμένο νερό</b>	<b>Μεθανόλη</b>	<b>Τολουόλιο</b>
6	0,0024	0,0017	0,0014
7	0,0025	0,0019	0,0010
8	0,0026	0,0018	0,0018
9	0,0022	0,0018	0,0012
2-1	0,0026	0,0022	0,0014
2-2	0,0022	0,0018	0,0013
2-3	0,0022	0,0013	0,0016
2-4	0,0024	0,0020	0,0022
2-5	0,0024	0,0014	0,0012
4-1	0,0060	0,0017	0,0012
4-2	0,0026	0,0022	0,0014
4-3	0,0027	0,0016	0,0014
4-4	0,0023	0,0015	0,0013
4-5	0,0023	0,0021	0,0020

<b>1<sup>η</sup> δοκιμή</b>			
<b>Βάρος διόγκωσης (gr)</b>			
<b>Πολυμερές</b>	<b>Απεσταγμένο νερό</b>	<b>Μεθανόλη</b>	<b>Τολουόλιο</b>
6	0,0123	0,0140	0,0197
7	0,0116	0,0223	0,0213
8	0,0214	0,0331	0,0355
9	0,0186	0,0223	0,0326
2-1	0,0094	0,0202	0,0177

2-2	0,0154	0,0270	0,0264
2-3	0,0135	0,0183	0,0336
2-4	0,0189	0,0237	0,0591
2-5	0,0142	0,0224	0,0195
4-1	0,0102	0,0160	0,0115
4-2	0,0094	0,0202	0,0177
4-3	0,0175	0,0308	0,0314
4-4	0,0186	0,0396	0,0262
4-5	0,0138	0,0619	0,0914

1 <sup>η</sup> δοκιμή			
Βαθμός διόγκωσης SR			
Πολυμερές	Απεσταγμένο νερό	Μεθανόλη	Τολουόλιο
6	4,125	7,235	13,071
7	3,640	10,737	20,300
8	7,231	17,389	18,722
9	7,455	11,389	26,167
2-1	2,615	8,182	11,643
2-2	6,000	14,000	19,308
2-3	5,136	13,077	20,000
2-4	6,875	10,850	25,864
2-5	4,917	15,000	15,250
4-1	0,700	8,412	8,583
4-2	2,615	8,182	11,643
4-3	5,481	18,250	21,429
4-4	7,087	25,400	19,154
4-5	5,000	28,476	44,700

2 <sup>η</sup> δοκιμή			
Βάρος επι ξηρού (gr)			
Πολυμερές	Απεσταγμένο νερό	Μεθανόλη	Τολουόλιο

6	0,0022	0,0012	0,0010
7	0,0015	0,0017	0,0013
8	0,0013	0,0019	0,0016
9	0,0013	0,0010	0,0011
2-1	0,0025	0,0036	0,0018
2-2	0,0030	0,0009	0,0012
2-3	0,0025	0,0014	0,0014
2-4	0,0044	0,0023	0,0018
2-5	0,0016	0,0014	0,0014
4-1	0,0071	0,0044	0,0018
4-2	0,0025	0,0036	0,0018
4-3	0,0017	0,0017	0,0015
4-4	0,0027	0,0017	0,0009
4-5	0,0019	0,0011	0,0010

2 <sup>η</sup> δοκιμή			
Βάρος διόγκωσης (gr)			
Πολυμερές	Απεσταγμένο νερό	Μεθανόλη	Τολουόλιο
6	0,0130	0,0139	0,0145
7	0,0084	0,0260	0,0178
8	0,0107	0,0358	0,0306
9	0,0113	0,0486	0,0342
2-1	0,0109	0,0303	0,0503
2-2	0,0197	0,0220	0,0301
2-3	0,0185	0,0288	0,0302
2-4	0,0210	0,0372	0,0553
2-5	0,0091	0,0239	0,0248
4-1	0,0098	0,0162	0,0254
4-2	0,0109	0,0303	0,0503
4-3	0,0142	0,0248	0,0356
4-4	0,0120	0,0335	0,0334
4-5	0,0081	0,0376	0,0450

<b>2<sup>η</sup> δοκιμή</b>			
<b>Βαθμός διόγκωσης SR</b>			
<b>Πολυμερές</b>	<b>Απεσταγμένο νερό</b>	<b>Μεθανόλη</b>	<b>Τολουόλιο</b>
6	4,909	10,583	13,500
7	4,600	14,294	12,692
8	7,231	17,842	18,125
9	7,692	47,600	30,091
2-1	3,360	7,417	26,944
2-2	5,567	23,444	24,083
2-3	6,400	19,571	20,571
2-4	3,773	15,174	29,722
2-5	4,688	16,071	16,714
4-1	0,380	2,682	13,111
4-2	3,360	7,417	26,944
4-3	7,353	13,588	22,733
4-4	3,444	18,706	36,111
4-5	3,263	33,182	44,000

<b>3<sup>η</sup> δοκιμή</b>			
<b>Βάρος επι ξηρού (gr)</b>			
<b>Πολυμερές</b>	<b>Απεσταγμένο νερό</b>	<b>Μεθανόλη</b>	<b>Τολουόλιο</b>
6	0,0028	0,0010	0,0013
7	0,0033	0,0015	0,0020
8	0,0033	0,0009	0,0015
9	0,0027	0,0013	0,0009
2-1	0,0032	0,0027	0,0017
2-2	0,0031	0,0022	0,0015
2-3	0,0033	0,0026	0,0023
2-4	0,0022	0,0006	0,0009
2-5	0,0035	0,0020	0,0015

4-1	0,0036	0,0034	0,0022
4-2	0,0032	0,0027	0,0017
4-3	0,0020	0,0010	0,0008
4-4	0,0024	0,0009	0,0009
4-5	0,0039	0,0012	0,0011

3 <sup>η</sup> δοκιμή			
Βάρος διόγκωσης (gr)			
Πολυμερές	Απεσταγμένο νερό	Μεθανόλη	Τολουόλιο
6	0,0114	0,0093	0,0164
7	0,0164	0,0179	0,0260
8	0,0177	0,0247	0,0324
9	0,0110	0,0373	0,0456
2-1	0,0159	0,0286	0,0416
2-2	0,0197	0,0326	0,0327
2-3	0,0185	0,0415	0,0389
2-4	0,0167	0,0310	0,0474
2-5	0,0182	0,0283	0,0210
4-1	0,0075	0,0135	0,0234
4-2	0,0159	0,0286	0,0416
4-3	0,0199	0,0186	0,0165
4-4	0,0171	0,0287	0,0394
4-5	0,0333	0,0421	0,0436

3 <sup>η</sup> δοκιμή			
Βαθμός διόγκωσης SR			
Πολυμερές	Απεσταγμένο νερό	Μεθανόλη	Τολουόλιο
6	3,071	8,300	11,615
7	3,970	10,933	12,000
8	4,364	26,444	20,600
9	3,074	27,692	49,667

2-1	3,969	9,593	23,471
2-2	5,355	13,818	20,800
2-3	4,606	14,962	15,913
2-4	6,591	50,667	51,667
2-5	4,200	13,150	13,000
4-1	1,083	2,971	9,636
4-2	3,969	9,593	23,471
4-3	8,950	17,600	19,625
4-4	6,125	30,889	42,778
4-5	7,538	34,083	38,636

### 3.2.3.4. Επεξεργασία

Από τις παραπάνω δοκιμές προέκυψε ο τελικός βαθμός διόγκωσης όπως παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα

Τελικός βαθμός διόγκωσης SR			
Πολυμερές	Απεσταγμένο νερό	Μεθανόλη	Τολουόλιο
6	4,035	8,706	12,729
7	4,070	11,988	14,997
8	6,275	20,558	19,149
9	6,074	28,894	35,308
2-1	3,315	8,397	20,686
2-2	5,641	17,088	21,397
2-3	5,381	15,870	18,828
2-4	5,746	25,564	35,751
2-5	4,601	14,740	14,988
4-1	0,721	4,688	10,444
4-2	3,315	8,397	20,686
4-3	7,261	16,479	21,262
4-4	5,552	24,998	32,681
4-5	5,267	31,914	42,445

Πολυμερές	Απεσταγμένο νερό	Μεθανόλη	Τολουόλιο	Χρόνος ανάμιξης (min)	Μέγεθος πόρων (μm)
4-1	0,721	4,688	10,444	90	1,18
4-2	3,315	8,397	20,686	60	3,31
4-3	7,261	16,479	21,262	45	6,34
4-4	5,552	24,998	32,681	30	9,00
4-5	5,267	31,914	42,445	15	

Παρατηρούμε ότι αυξανόμενου του χρόνου ανάδευσης μειώνεται η προσροφητική ικανότητα των πολυμερών ως άμεσο αποτέλεσμα της μείωσης του μεγέθους των πόρων τόσο σε διάλυμα μεθανόλης όσο και σε διάλυμα τολουολίου, όπως φαίνεται και στα γραφήματα 1 και 2 αντίστοιχα.

Πολυμερές	Απεσταγμένο νερό	Μεθανόλη	Τολουόλιο	Υδατική φάση (% του τελικού όγκου)	Μέγεθος πόρων (μm)
6	4,035	8,706	12,729	90	8,27
7	4,070	11,988	14,997	93	4,73
8	6,275	20,558	19,149	95	10,63
9	6,074	28,894	35,308	97	22,66

Επίσης παρατηρείται ότι κατά την αύξηση του ποσοστού της υδατικής φάσης στο αρχικό μίγμα των μονομερών αυξάνεται και ο λόγος διόγκωσης των υλικών ως άμεση συνέπεια της αύξησης του μεγέθους των πόρων στα τελικά πολυμερή όπως παρουσιάζεται στο γράφημα 3.



Πολυμερές	Απεσταγμένο νερό	Μεθανόλη	Τολουόλιο	Πραγματικός βαθμός διασταυρώσεως CL
2-1	3,315	8,397	20,686	0,01
2-2	5,641	17,088	21,397	2,55
2-3	5,381	15,870	18,828	14,32
2-4	5,746	25,564	35,751	28,77
2-5	4,601	14,740	14,988	24,9

Πρέπει να επισημανθεί το ότι ο λόγος διόγκωσης κυμαίνεται σταθερά μέχρι το σημείο όπου ο πραγματικός βαθμός διασταυρώσεως παίρνει την τιμή 28,77% και ο λόγος διόγκωσης εκτινάσσεται απότομα και εν συνεχεία πέφτει πάλι απότομα όταν ο βαθμός διασταυρώσεως παίρνει την τιμή 24,9%. Στην πραγματικότητα αυτή η απότομη κορυφή που παρουσιάζεται στην κατανομή του λόγου διογκώσεως δεν μπορεί να εξηγηθεί και μάλλον οφείλεται σε αστοχία του υλικού, κατά τ' άλλα παρουσιάζεται μια ελαφριά μείωση στο λόγο διόγκωσης συναρτήσει του πραγματικού βαθμού διασταυρώσεως, κάτι που είναι αναμενόμενο και λογικό αφού αυξανόμενου του βαθμού διασταυρώσεως το πλέγμα του υλικού γίνεται πιο πυκνό και πιο συμπαγές και άρα λιγότερο προσπελάσιμο από τους διαλύτες (γράφημα 4).

3.2.3.	Διόγκωση των Πολυμερών .....	181
3.2.3.1.	Σκοπός του Πειράματος .....	181
3.2.3.2.	Θεωρητικό υπόβαθρο .....	181
3.2.3.3.	Πειραματική Διαδικασία .....	183
3.2.3.3.1.	Προετοιμασία δειγμάτων .....	183
3.2.3.3.2.	Μετρήσεις .....	183
3.2.3.4.	Επεξεργασία .....	189

Εικόνα 3.2.3.1: Σχηματική αναπαράσταση μιας μακροπορώδους χάντρας πριν και μετά τη διόγκωση..... 181

### **3.2.4. Χαρακτηρισμός με Βάση την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)**

#### **3.2.4.1. Σκοπός του Πειράματος**

Σκοπός αυτού του πειράματος ήταν να δούμε την εσωτερική δομή των πολυμερών με μια πιο προσεκτική ματιά και να διαπιστώσουμε εάν αυτά που υπολογίστηκαν με την ποροσιμετρία υδραργύρου και με την φασματοσκοπία υπερύθρου επαληθεύονται κατά προσέγγιση φυσικά.

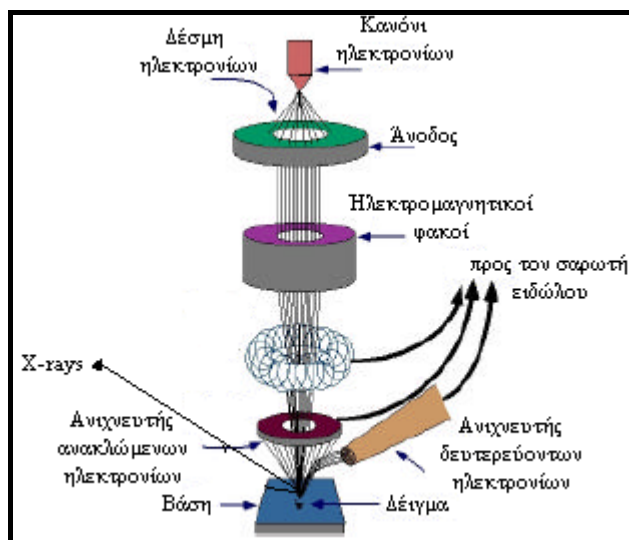
#### **3.2.4.2. Θεωρητικό υπόβαθρο**

##### **Εισαγωγή**

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης επιτρέπει σε κάποιον να δει εξαιρετικά μικρά χαρακτηριστικά αντικειμένων (της τάξης νανομέτρου), η ανάλυση των οποίων είναι πέραν των δυνατοτήτων της παραδοσιακής οπτικής μικροσκοπίας. Αντί για φωτόνια που κατευθύνονται από γυάλινους φακούς, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης χρησιμοποιεί μια δέσμη ηλεκτρονίων η οποία εστιάζει προσεκτικά μέσω ηλεκτρομαγνητικών φακών. Ένας ανιχνευτής χρησιμοποιείται για να διαχωρίσει τα ανακλώμενα (back-scattered or reflected) ηλεκτρόνια, τα δευτερεύοντα (secondary or given-off) ηλεκτρόνια και τα Auger ηλεκτρόνια και έτσι να προκύψει μια εικόνα.

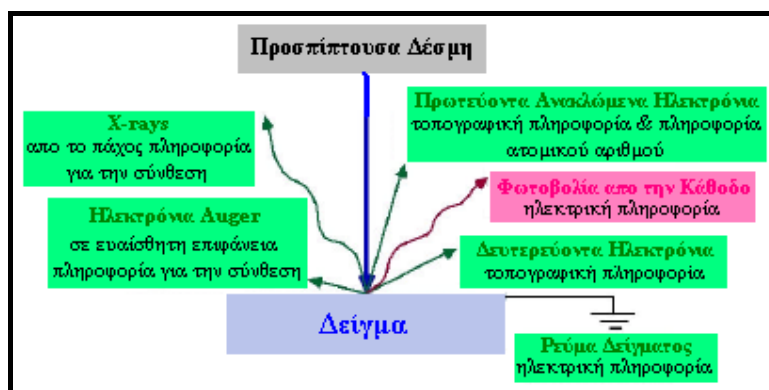
Η δέσμη ηλεκτρονίων παρέχεται από ένα κανόνι ηλεκτρονίων, το οποίο αποτελείται από ένα νήμα βολφραμίου και μια άνοδο. Κάτω από κενό τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται μέσω ενός κυλίνδρου από μόλυβδο και μέσω ενός ρυθμιζόμενου πυκνωτή φακού. Έπειτα περνούν μέσα από ένα διάφραγμα του πυκνωτή φακού, στενεύοντας την δέσμη και μετά από ένα πυκνωτή φακό που ελέγχεται από τη λεπτή ρύθμιση. Η δέσμη έπειτα διοχετεύεται στο δείγμα με ρυθμό που κανονίζεται από την ταχύτητα σάρωσης. Το σύστημα αντικειμενικών φακών παρέχει την τελική εστίαση. Τα ανακλώμενα (back-scattered or reflected), τα δευτερεύοντα (secondary or given-off) και τα Auger ηλεκτρόνια ανιχνεύονται από ένα θετικά φορτισμένο «συλλέκτη ηλεκτρονίων», ο οποίος εκπέμπει φωτόνια, όταν χτυπιέται από τα προαναφερθέντα ηλεκτρόνια. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις ενισχύονται από ένα φωτοπολλαπλασιαστή

και απεικονίζονται κατάλληλα. Η σχηματική διάταξη ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης παρουσιάζεται στην εικόνα που ακολουθεί (εικόνα 3.2.4.1) [29].



Εικόνα 3.2.4.1: Σχηματική Διάταξη του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης [30]

Όταν η δέσμη ηλεκτρονίων προσκρούσει στο δείγμα τότε εκπέμπονται φωτόνια και ηλεκτρόνια. Η αλληλεπίδραση του δείγματος με τη δέσμη ηλεκτρονίων φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί (εικόνα 3.2.4.2).



Εικόνα 3.2.4.2: Αλληλεπίδραση του Δείγματος με την Δέσμη Ηλεκτρονίων [30]

### 3.2.4.3. Προετοιμασία δειγμάτων

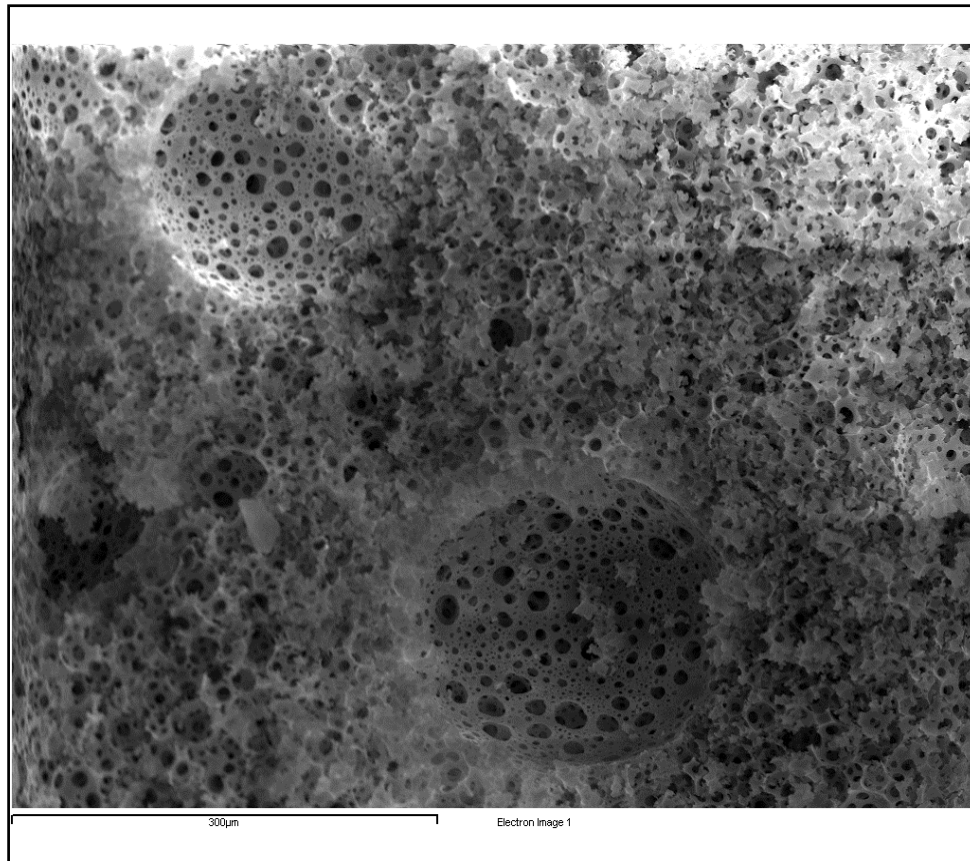
Τα δείγματα τοποθετούνται το καθένα ξεχωριστά σε συσκευές συγκράτησης, οι οποίες έχουν πρώτα καθαριστεί προσεκτικά με ακετόνη, (το δείγμα δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερο από τη συσκευή συγκράτησης) με κόλλα. Τα δείγματα έπειτα επιχρυσώνονται για να αποφευχθεί μεγάλη αγωγιμότητα. Οι φωτογραφίες των πολυμερών πάρθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL JSM-5400 που λειτουργούσε στα 25 kV.

3.2.4.	Χαρακτηρισμός με Βάση την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	196
3.2.4.1.	Σκοπός του Πειράματος.....	196
3.2.4.2.	Θεωρητικό υπόβαθρο .....	196
3.2.4.3.	Προετοιμασία δειγμάτων .....	197

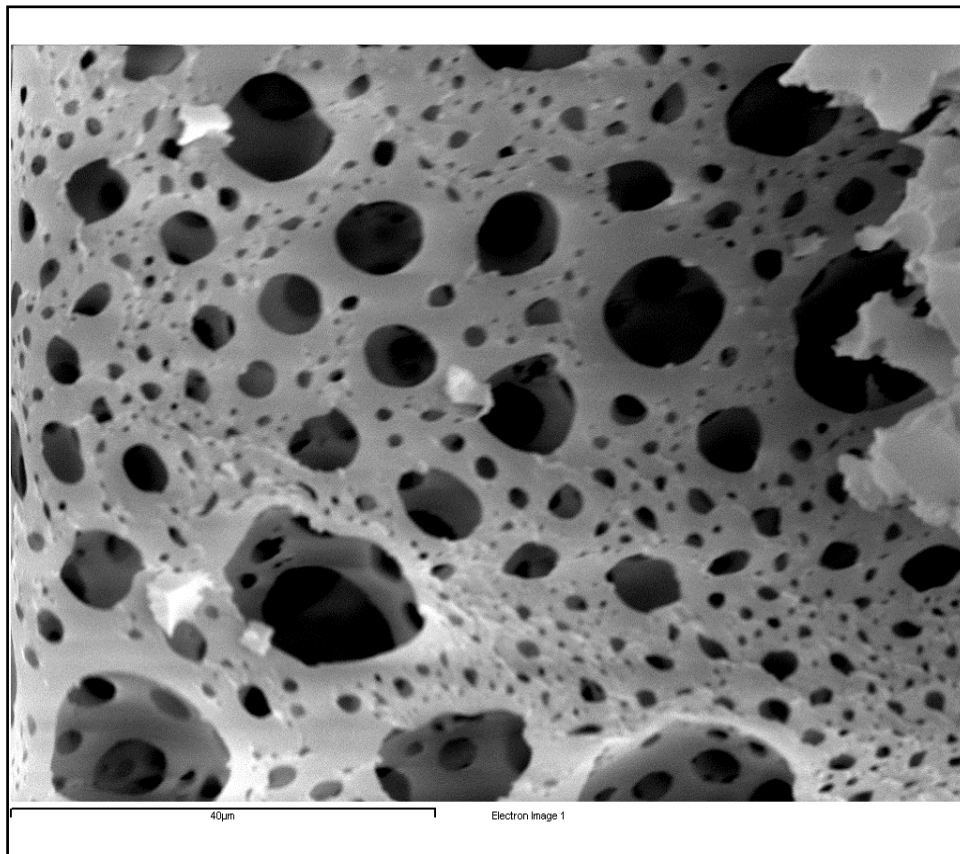
Εικόνα 3.2.4.1:	Σχηματική Διάταξη του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης [30]	197
Εικόνα 3.2.4.2:	Αλληλεπίδραση του Δείγματος με την Δέσμη Ηλεκτρονίων [30] ...	197

#### 3.2.4.4. Επεξεργασία (Φωτογραφίες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο)

Παρακάτω παρουσιάζονται οι φωτογραφίες των πολυμερών που παρασκευάστηκαν με βάση την περιεκτικότητά τους σε υδατική φάση και η μεταξύ τους συσχέτιση.

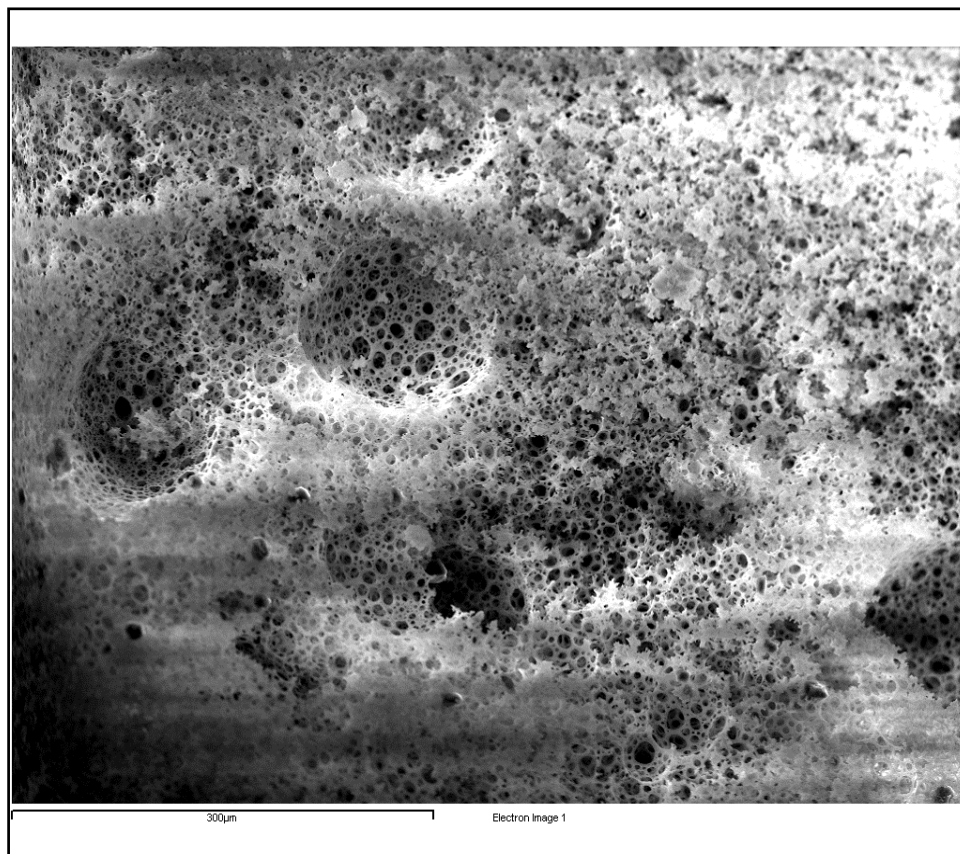


Εικόνα 3.2.4.4.1: Γενική παρουσίαση της επιφάνειας του πολυμερούς 6

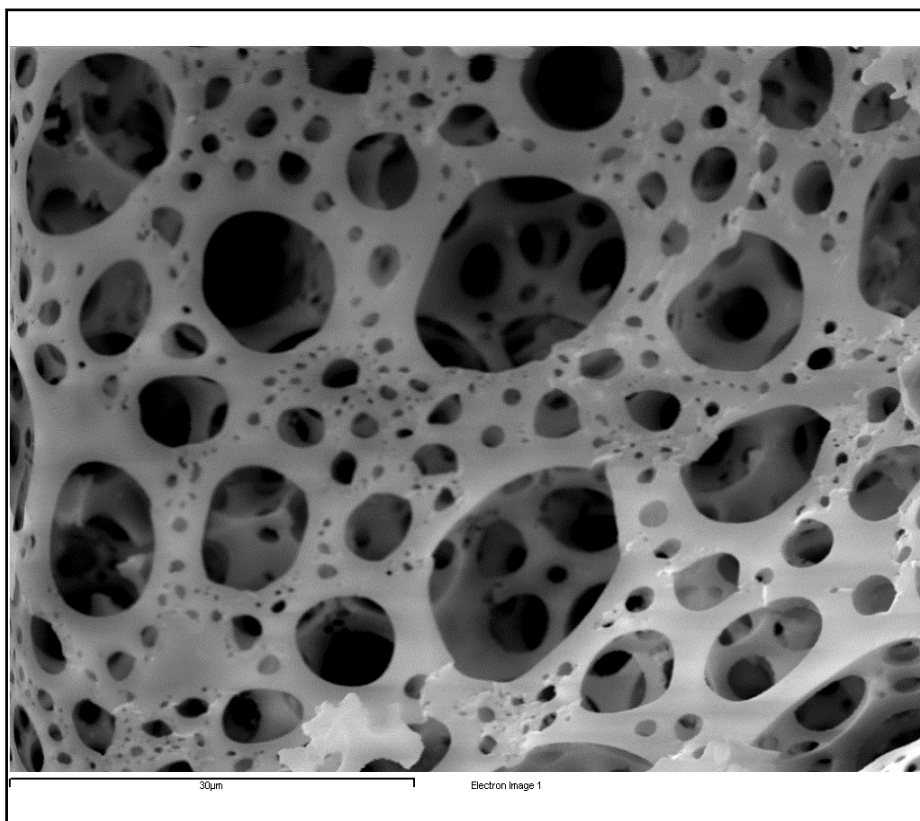


**Εικόνα3.2.4.4.2: Μεγένθυση μίας φυσαλίδας και μια άποψη από την εσωτερική της δομή**

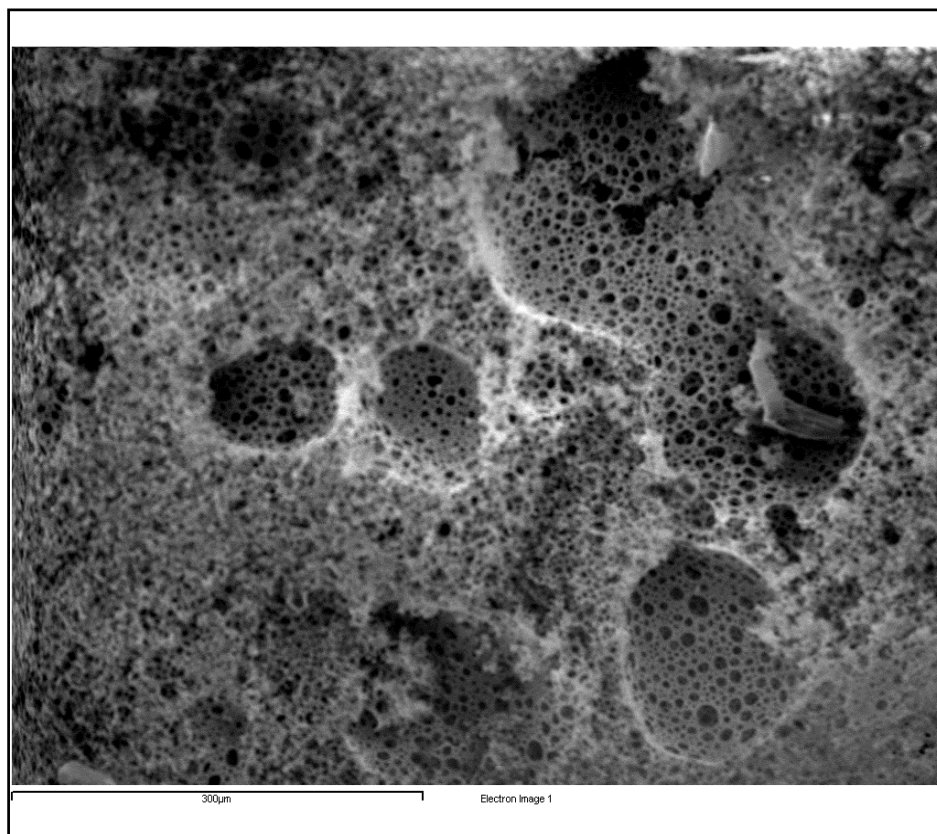
Μια καλύτερη ματιά μέσα στην ίδια την φυσαλίδα μας επιτρέπει να παρατηρήσουμε ότι οι κοιλότητες αυτές αποτελούνται από ένα άλλο σύμπλεγμα μικρότερων κοιλοτήτων που αλληλοσυνδέονται μεταξύ τους.



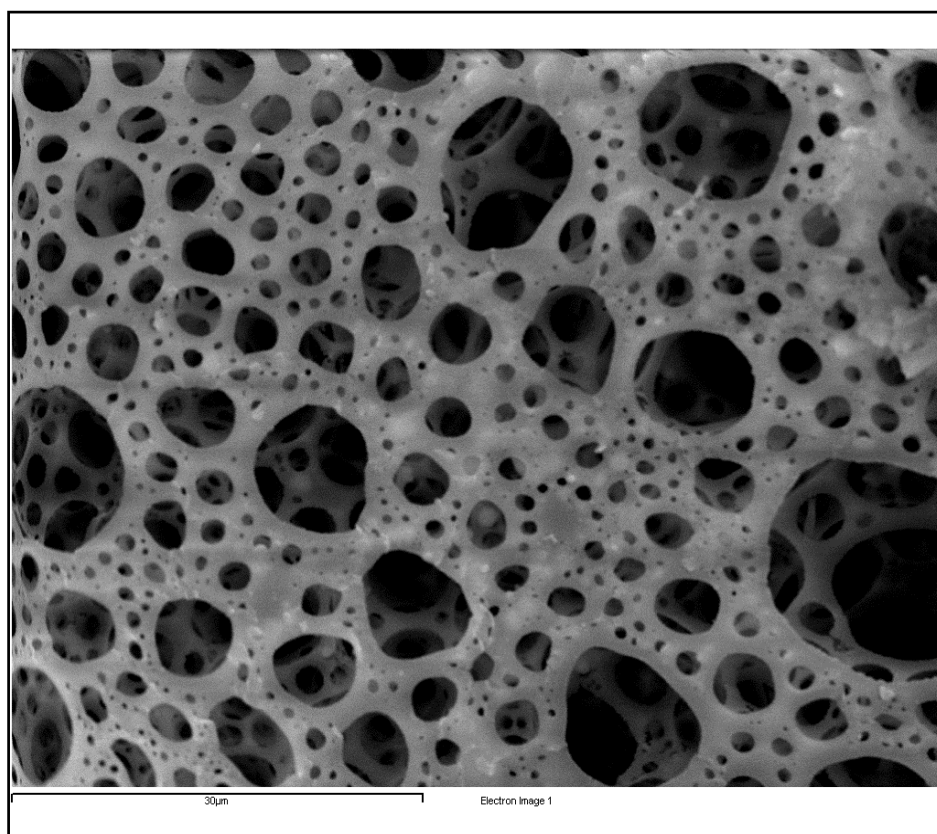
**Εικόνα 3.2.4.4.3: Γενική παρουσίαση της επιφάνειας του πολυμερούς 7**



**Εικόνα 3.2.4.4.4: Μεγένθυση μίας φυσαλίδας και μια άποψη από την εσωτερική της δομή στο πολυμερές 7**

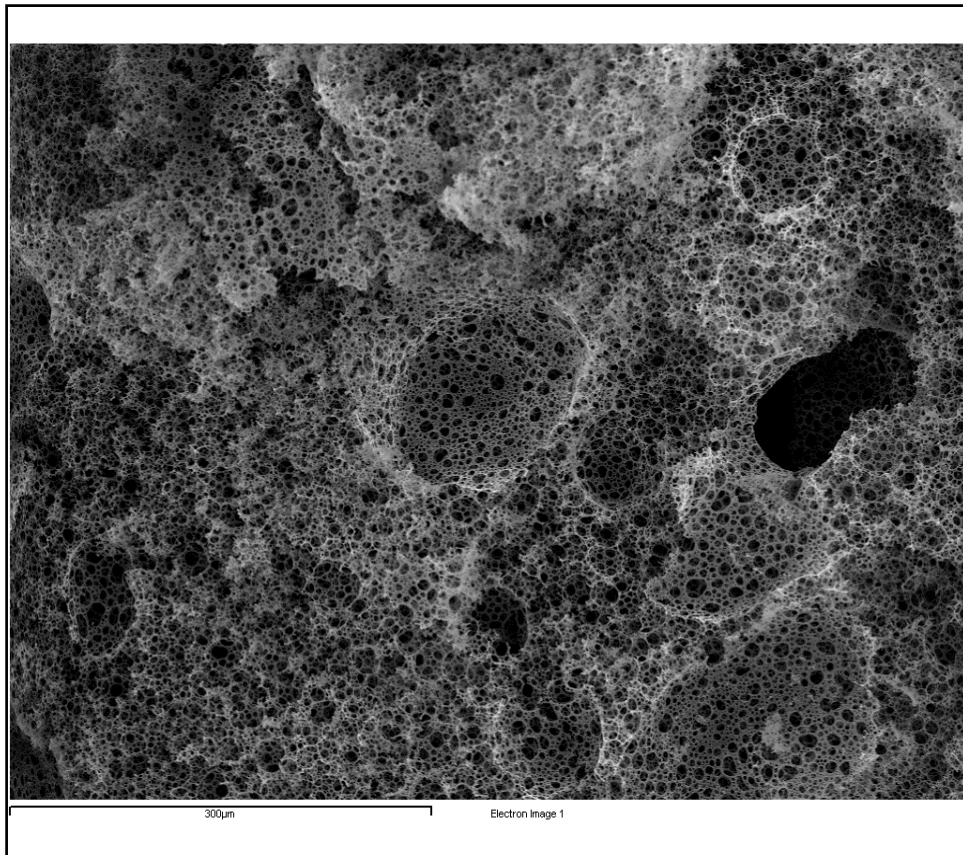


**Εικόνα 3.2.4.4.5: Γενική παρουσίαση της επιφάνειας του πολυμερούς 8**

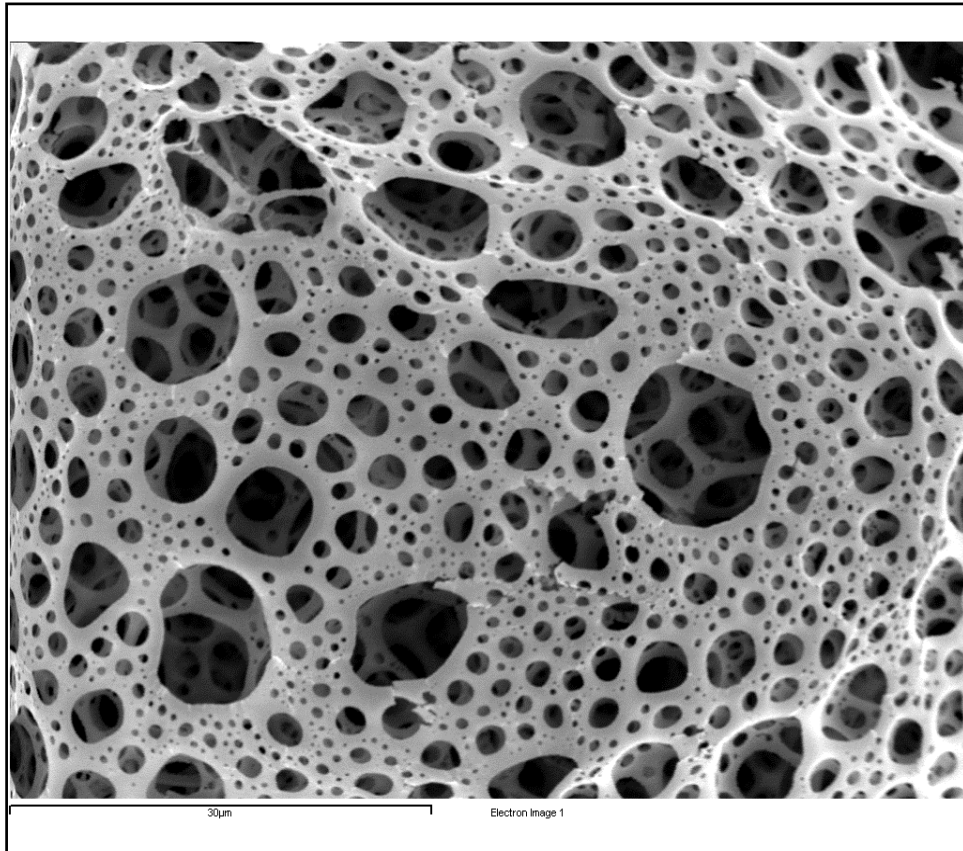


**Εικόνα 3.2.4.4.6: Μεγένθυση μίας φουσαλίδας και μια άποψη από την εσωτερική της δομή στο πολυμερές 8**





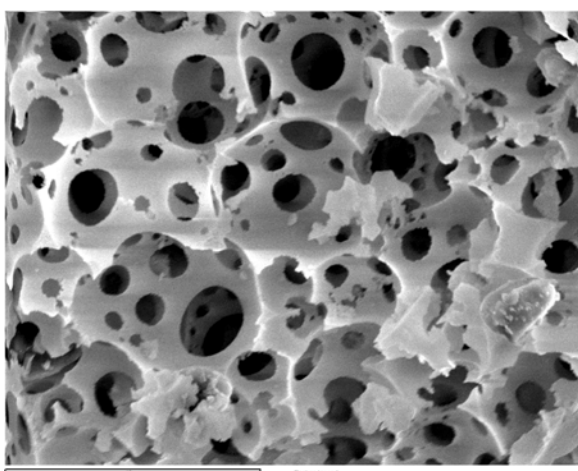
Εικόνα 3.2.4.4.7: Γενική παρουσίαση της επιφάνειας του πολυμερούς 9



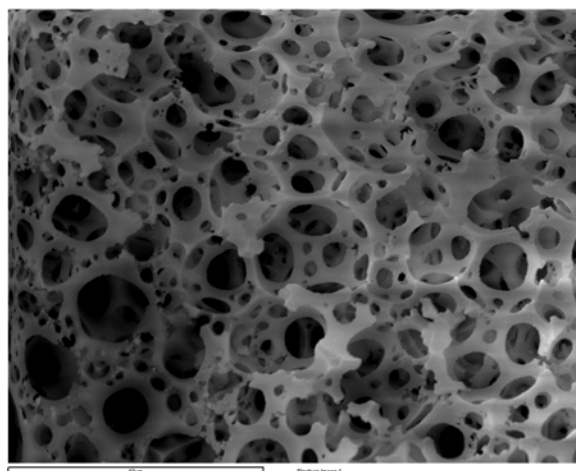
Εικόνα 3.2.4.4.8: Μεγένθυση μίας φυσαλίδας και μια άποψη από την εσωτερική της δομή στο πολυμερές 9

Σύμφωνα με τις παραπάνω εικόνες διαπιστώνουμε πράγματι αυτό το οποίο υπολογίστηκε και με την βοήθεια του ποροσιμέτρου υδραργύρου, ότι καθώς αυξάνεται το ποσοστό της υδατικής φάσης στο αρχικό μίγμα των μονομερών τότε αυξάνει και το μέσο μέγεθος των πόρων, ενώ παράλληλα στην επιφάνεια των πολυμερών εμφανίζονται ολοένα και πιο πολλά «σταγονίδια» λόγω της περίσσειας ύδατος στην επιφάνεια αυτών.

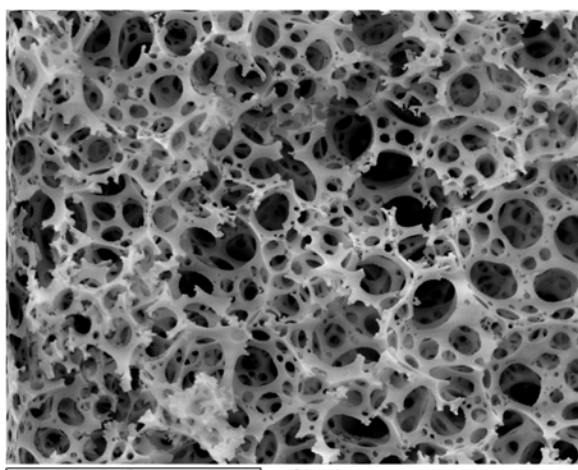
Παρακάτω παρουσιάζεται μια κοντινότερη άποψη της επιφάνειας ατόν των πολυμερών.



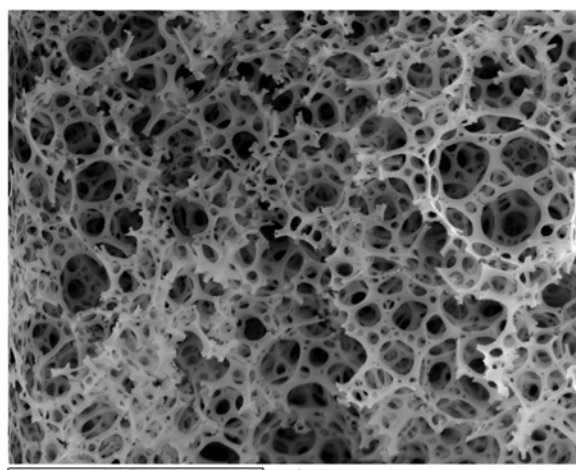
Εικόνα 3.2.4.4.9: Πολυμερές 6



Εικόνα 3.2.4.4.10: Πολυμερές 7



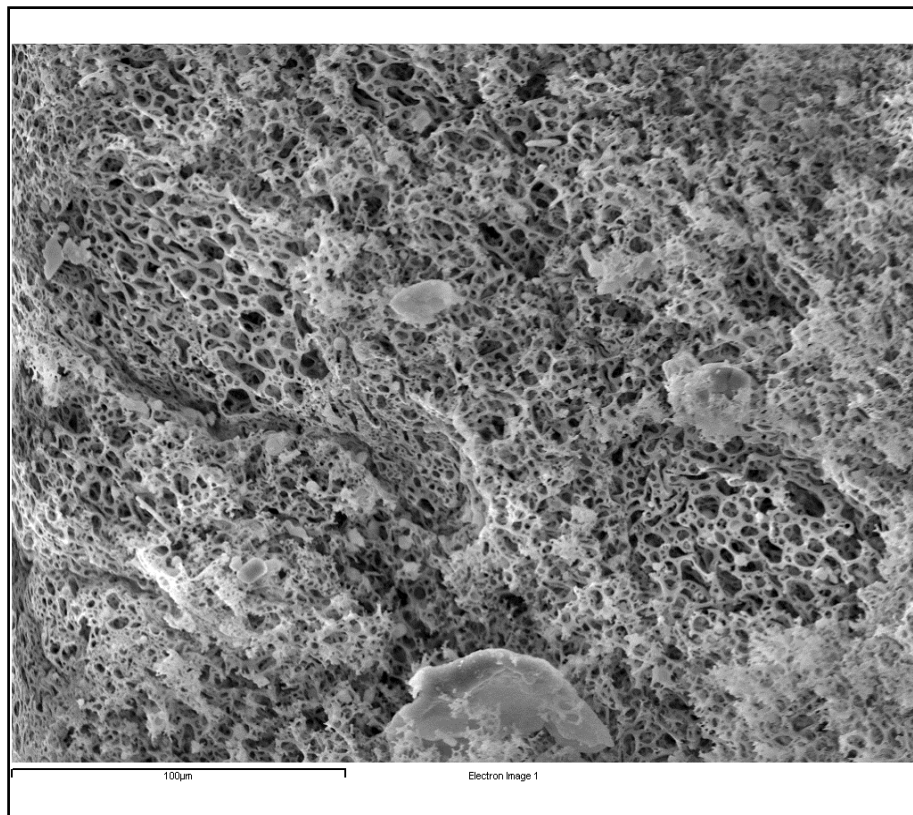
Εικόνα 3.2.4.4.11: Πολυμερές 8



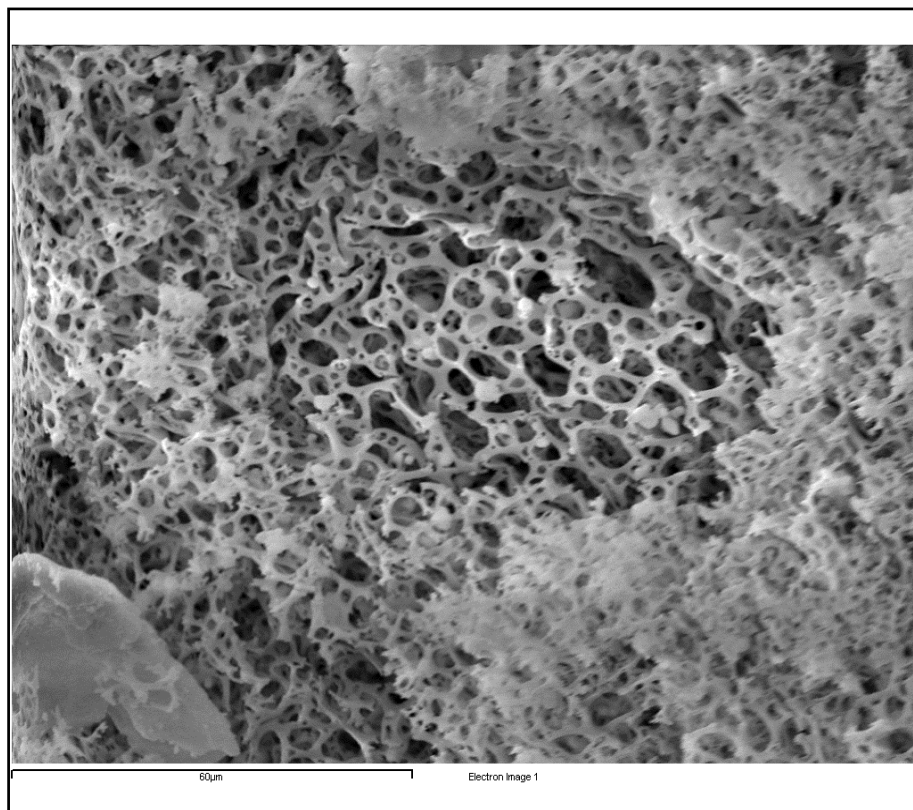
Εικόνα 3.2.4.4.12: Πολυμερές 9

Από τις παραπάνω φωτογραφίες φαίνεται καθαρά η αύξηση του μεγέθους των πόρων και η μείωση του μεγέθους των παραθύρων μεταξύ των κυψελίδων κατά την προσθήκη περισσότερου ύδατος στο αρχικό μας μίγμα των μονομερών. Ενώ φαίνεται ότι το επιπρόσθετο μονομερές σχηματίζει πιο παχιά τοιχώματα στις κυψελίδες.

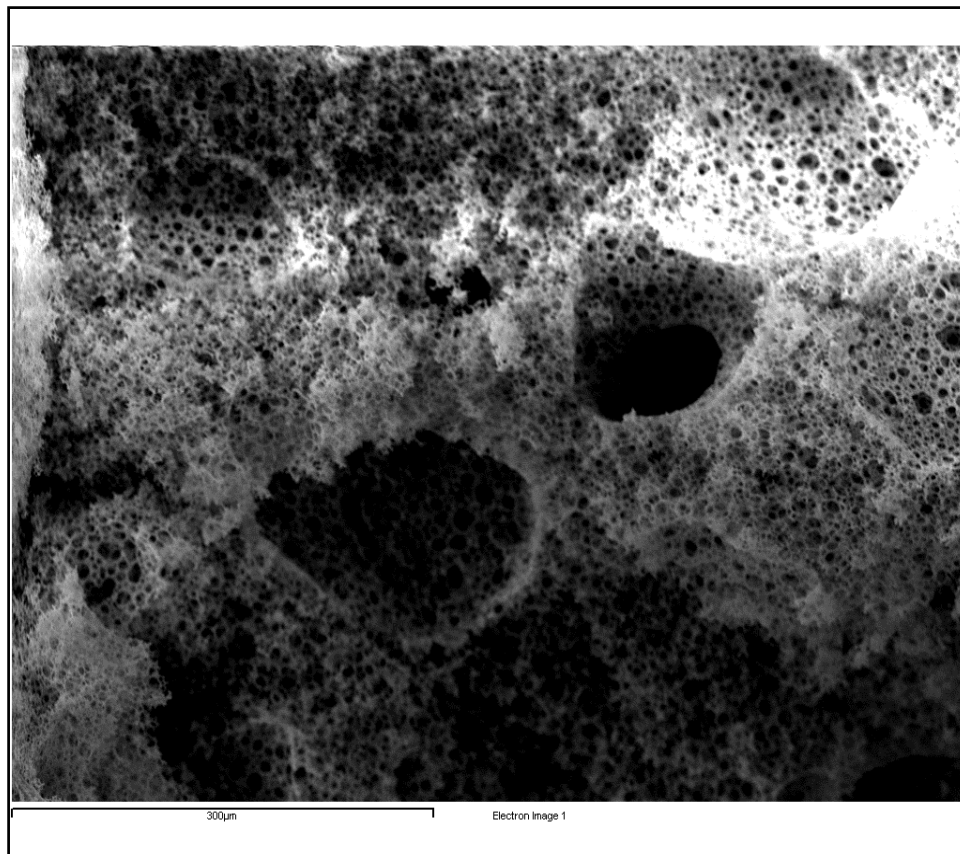
Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι φωτογραφίες των πολυμερών που παρασκευάστηκαν σε διάφορες αναλογίες μονομερών (στυρενίου-διβινυλοβενζολίου) στην οργανική φάση.



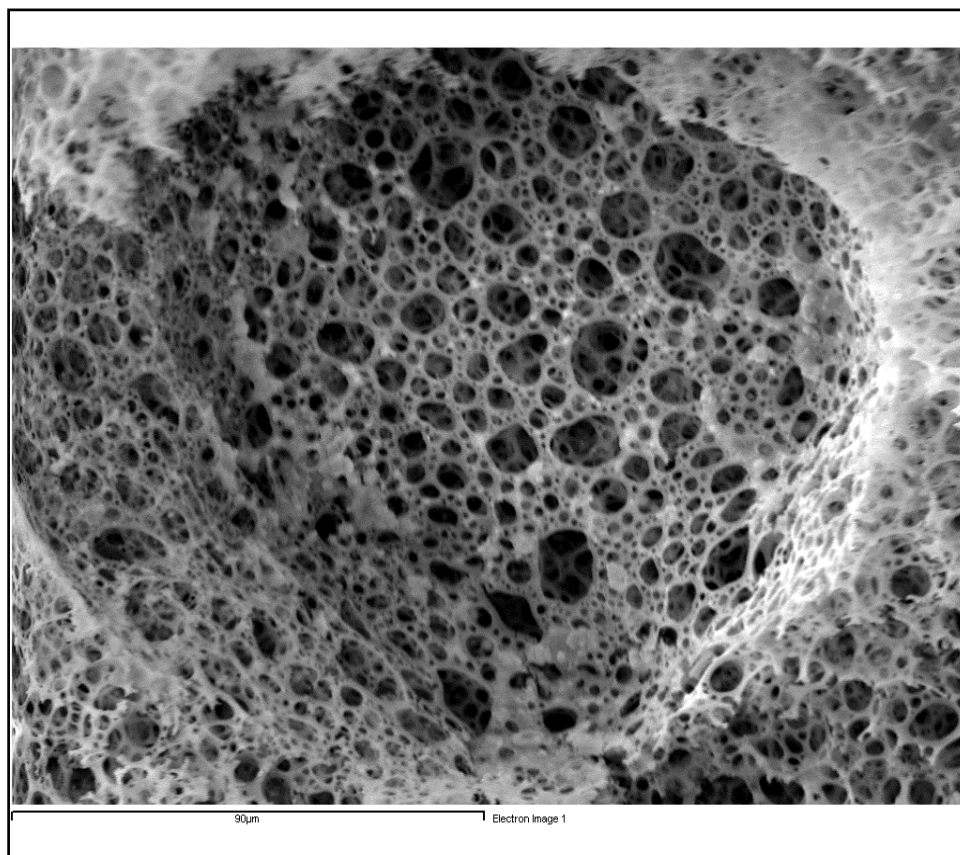
Εικόνα 3.2.4.4.13: Γενική παρουσίαση της επιφάνειας του πολυμερούς 2-1



Εικόνα 3.2.4.4.14: Μεγένθυση μίας φυσαλίδας και μια άποψη από την εσωτερική της δομή στο πολυμερές 2-1



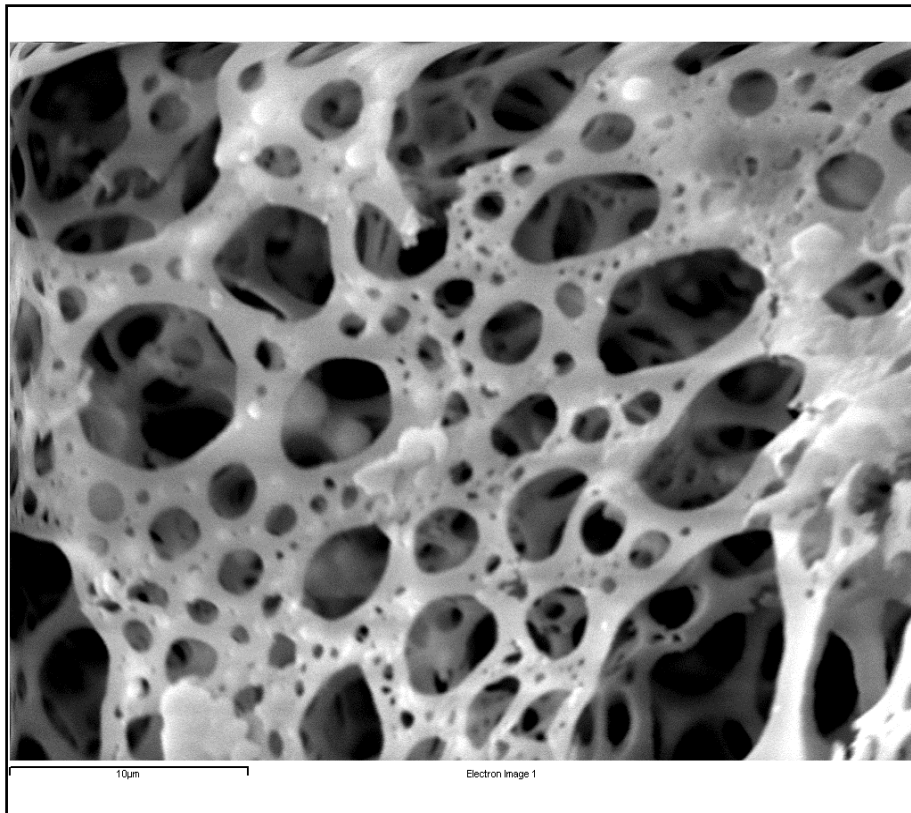
**Εικόνα 3.2.4.4.15: Γενική παρουσίαση της επιφάνειας του πολυμερούς 2-2**



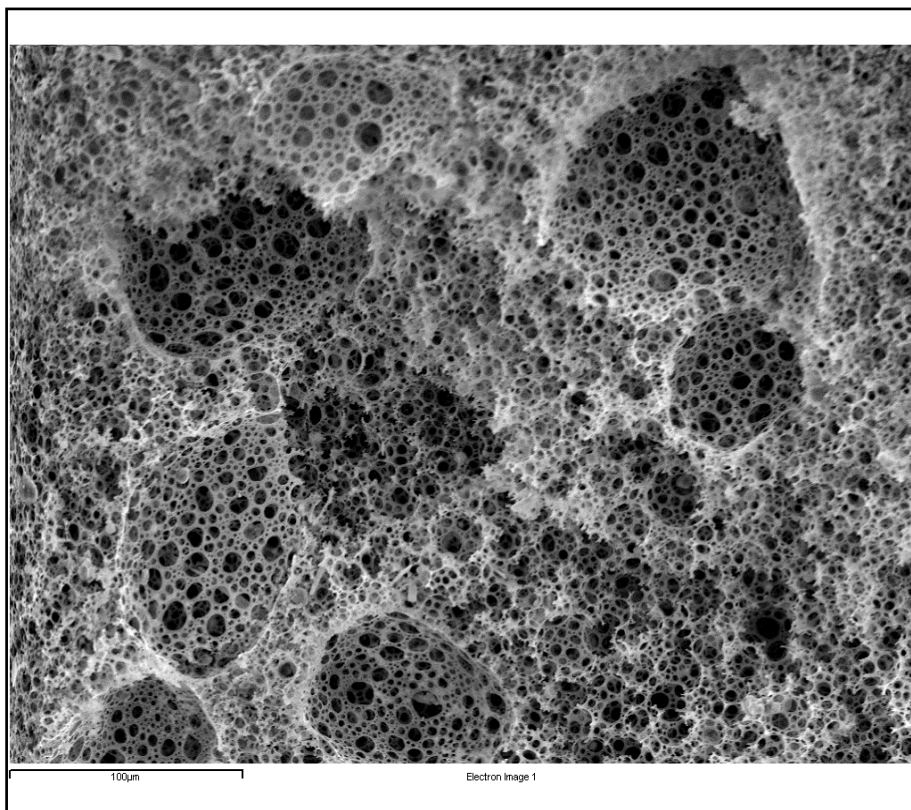
**Εικόνα 3.2.4.4.16: Μεγένθυση μίας φυσαλίδας και μια άποψη από την εσωτερική της δομή στο πολυμερές 2-2**



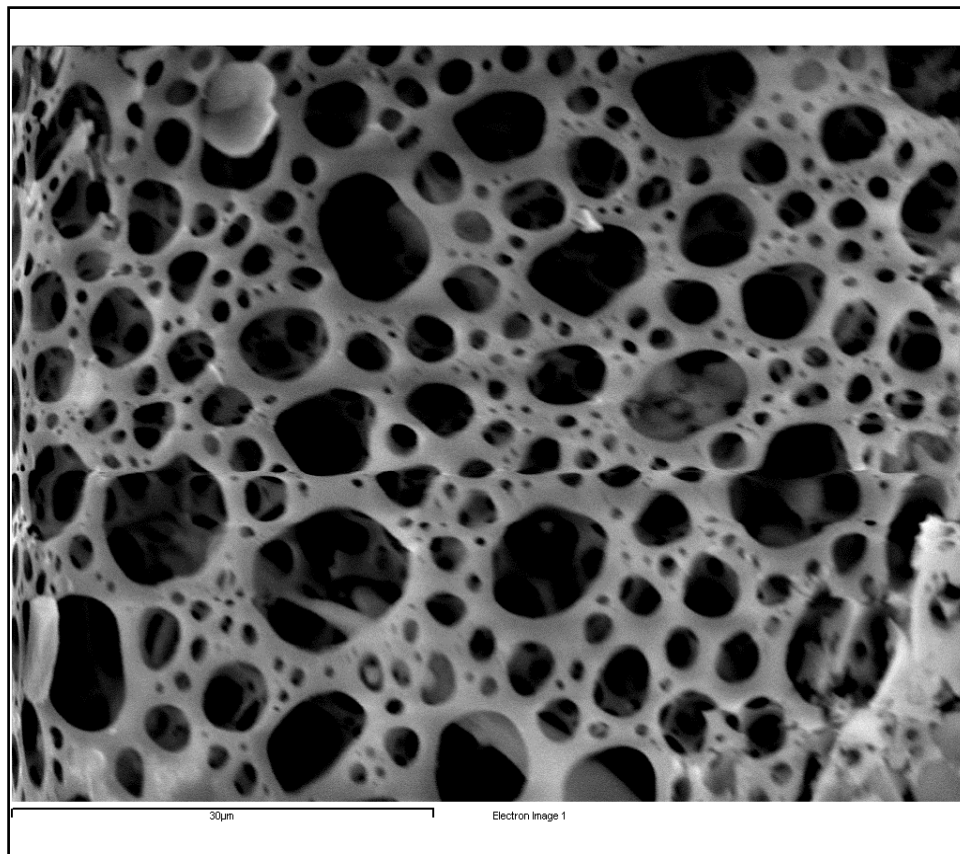
Η μεγέθυνση της παραπάνω κοιλότητας μας βοηθά να διαπιστώσουμε την μεγάλη εσωτερική δομή και συνδετικότητα που παρουσιάζουν αυτού του είδους τα πολυμερή, όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



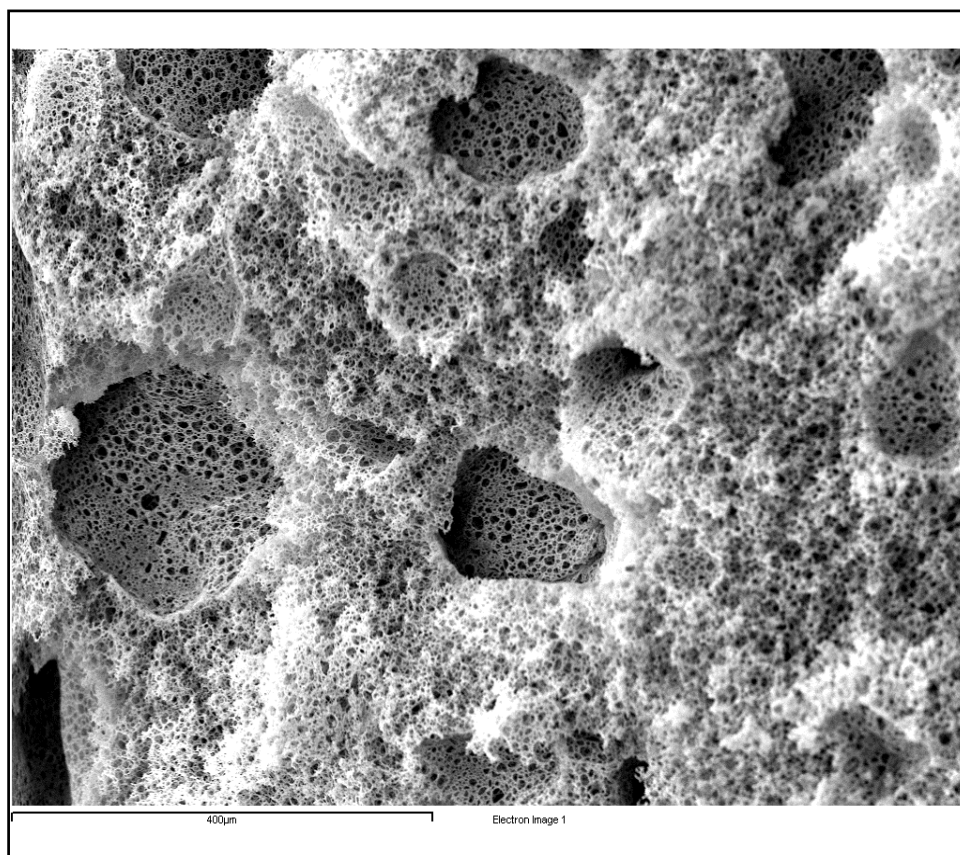
**Εικόνα 3.2.4.4.17: Διεισδυτικότερη ματιά της παραπάνω κοιλότητας**



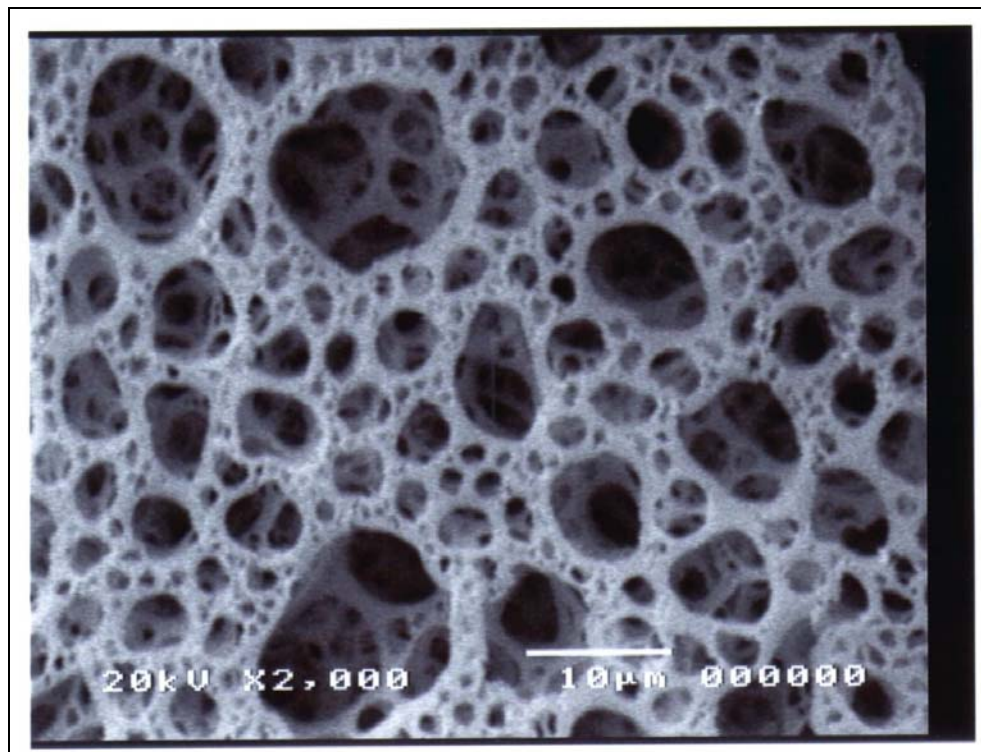
**Εικόνα 3.2.4.4.18: Γενική παρουσίαση της επιφάνειας του πολυμερούς 2-3**



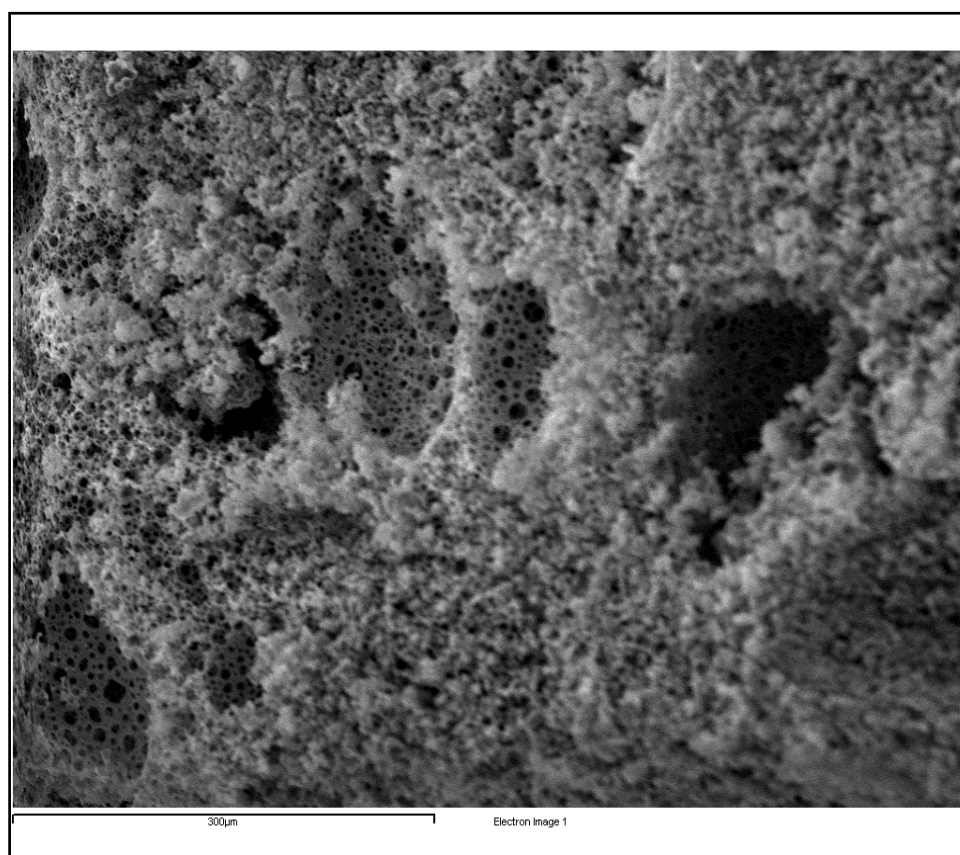
**Εικόνα 3.2.4.4.19: Μεγένθυση μίας φυσαλίδας και μια άποψη από την εσωτερική της δομή στο πολυμερές 2-3**



**Εικόνα 3.2.4.4.20: Γενική παρουσίαση της επιφάνειας του πολυμερούς 2-4**

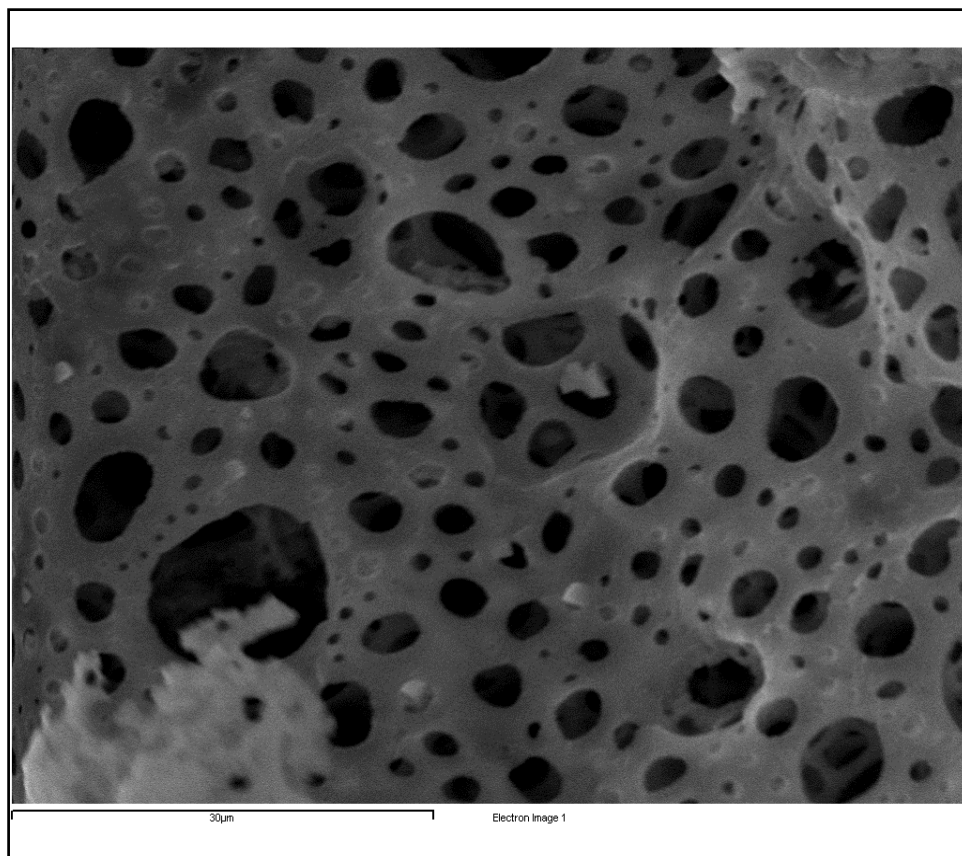


Εικόνα 3.2.4.4.21: Μεγένθυση μίας φυσαλίδας και μια άποψη από την εσωτερική της δομή στο πολυμερές 2-4



Εικόνα 3.2.4.4.22: Γενική παρουσίαση της επιφάνειας του πολυμερούς 2-5

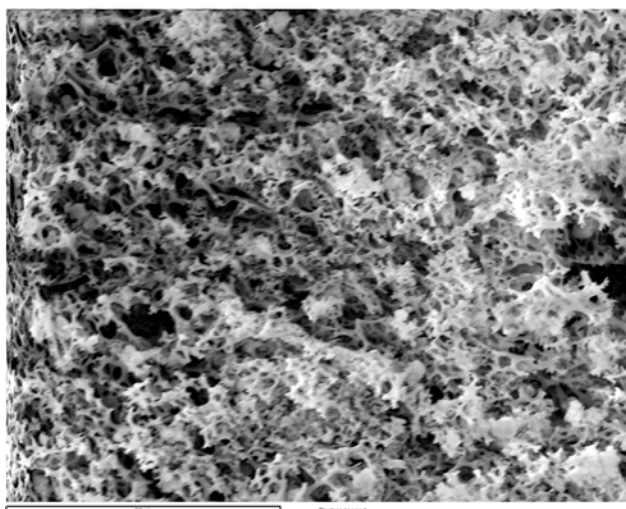




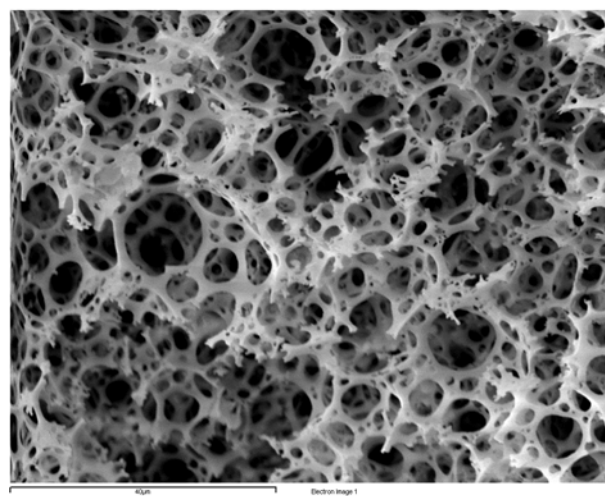
**Εικόνα3.2.4.4.23: Μεγένθυση μίας φυσαλίδας και μια άποψη από την εσωτερική της δομή στο πολυμερές 2-5**

Σύμφωνα με τις παραπάνω φωτογραφίες το μέγεθος των πόρων δεν μεταβάλλεται σημαντικά, ενώ η επιφάνεια καθώς αυξάνεται το ποσό του διβινυλοβενζολίου στην οργανική φάση από άμορφη γίνεται πιο δομημένη. Ειδικότερες λεπτομέρειες παρουσιάζονται στις φωτογραφίες που ακολουθούν.

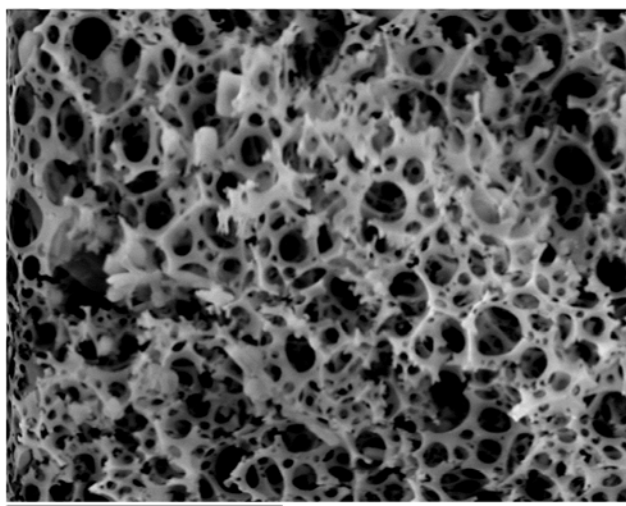




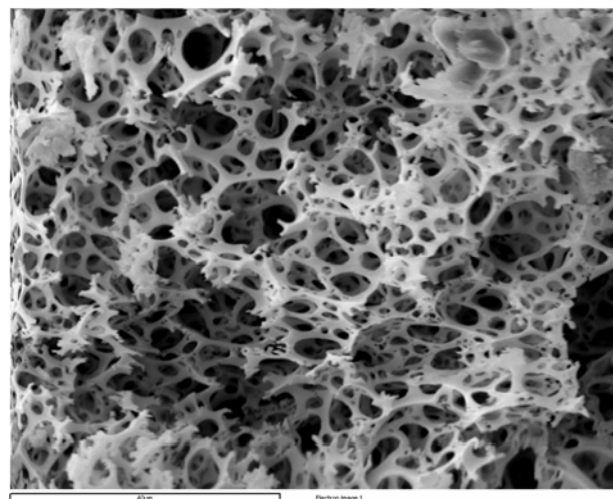
**Εικόνα 3.2.4.4.24: Πολυμερές 2-1**



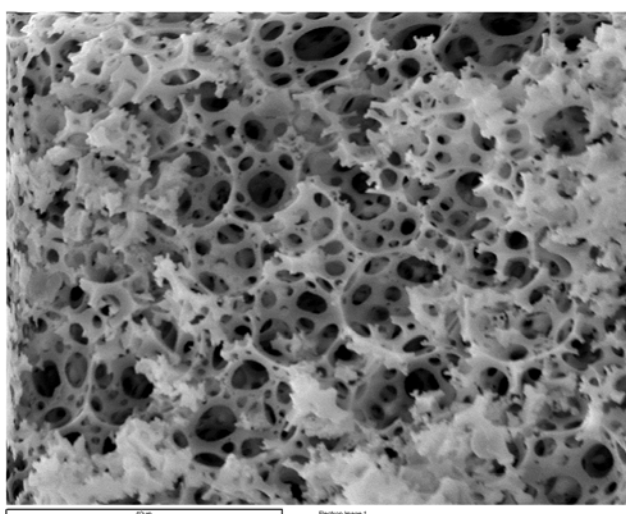
**Εικόνα 3.2.4.4.25: Πολυμερές 2-2**



**Εικόνα 3.2.4.4.26: Πολυμερές 2-3**



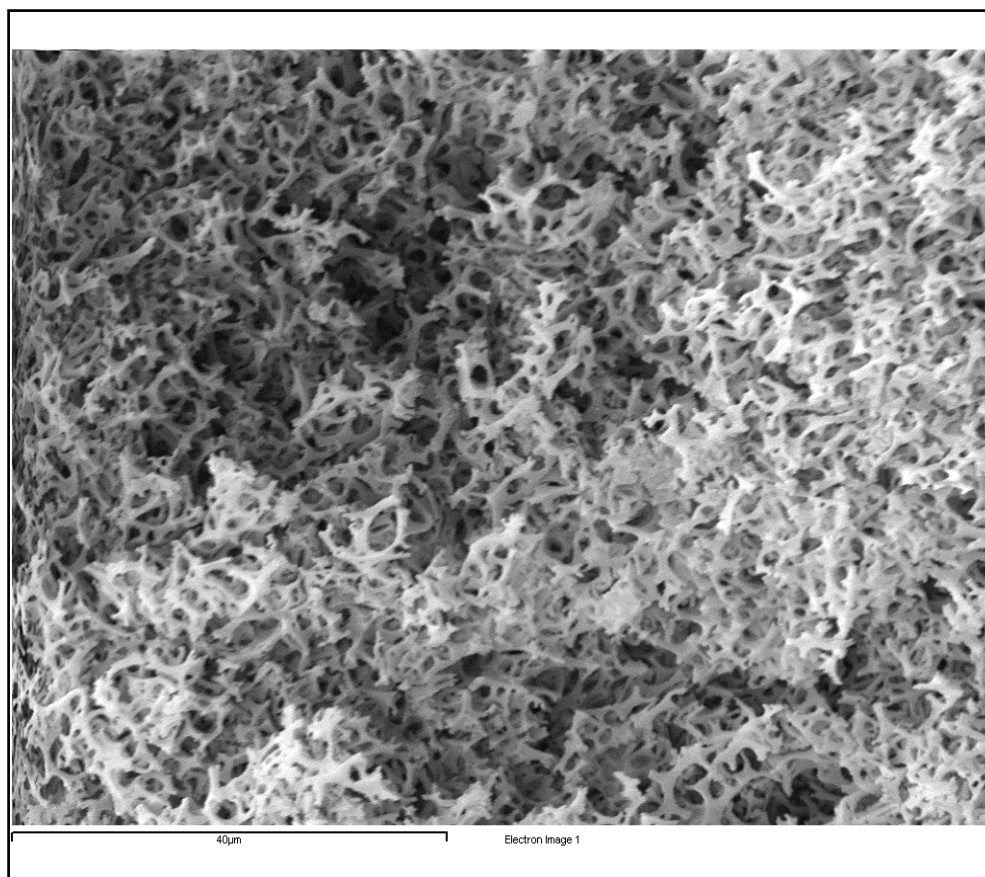
**Εικόνα 3.2.4.4.27: Πολυμερές 2-4**



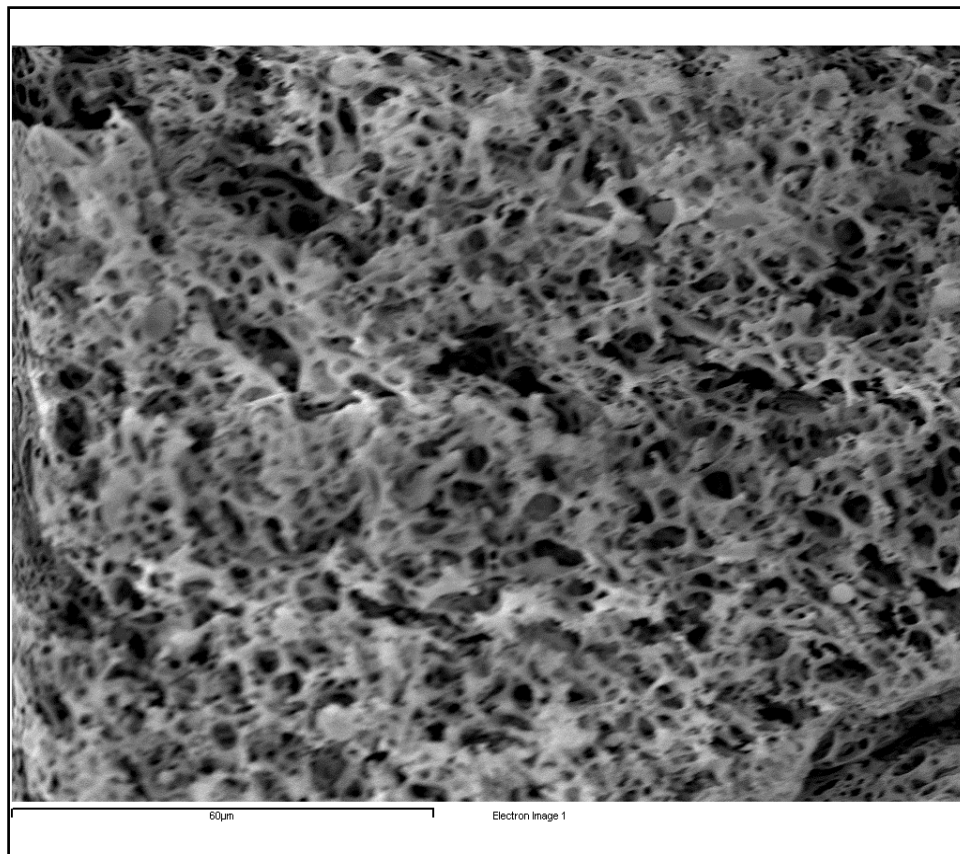
**Εικόνα 3.2.4.4.28: Πολυμερές 2-5**

Όπως διαπιστώνεται από της παραπάνω φωτογραφίες η αύξηση του ποσού διβινυλοβενζολίου στην οργανική φάση και η συνάμα μείωση του ποσού στυρενίου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των διασταυρώσεων μαζί με την ταυτόχρονη αύξηση των παραθύρων στις κυψελίδες., δίνοντας έτσι στο πολυμερές μια πιο συμπαγή δομή.

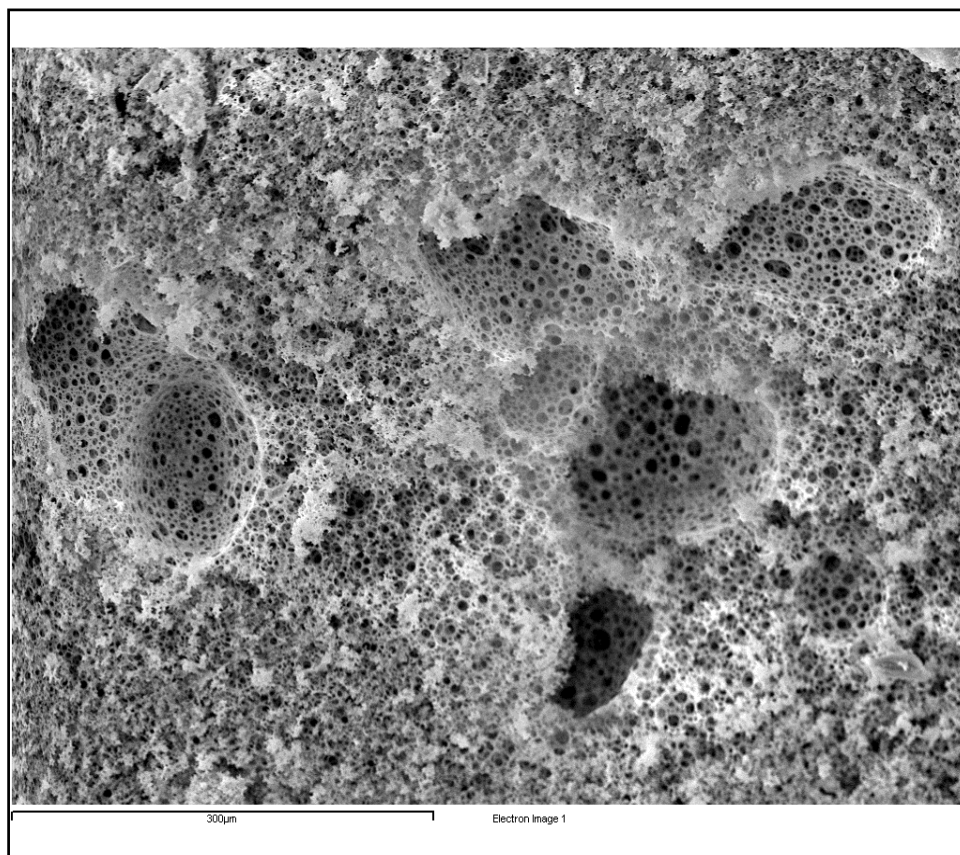
Ακολουθεί η παρουσίαση των φωτογραφιών των πολυμερών που προετοιμάστηκαν με μια συγκεκριμένη αναλογία, αλλά διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης.



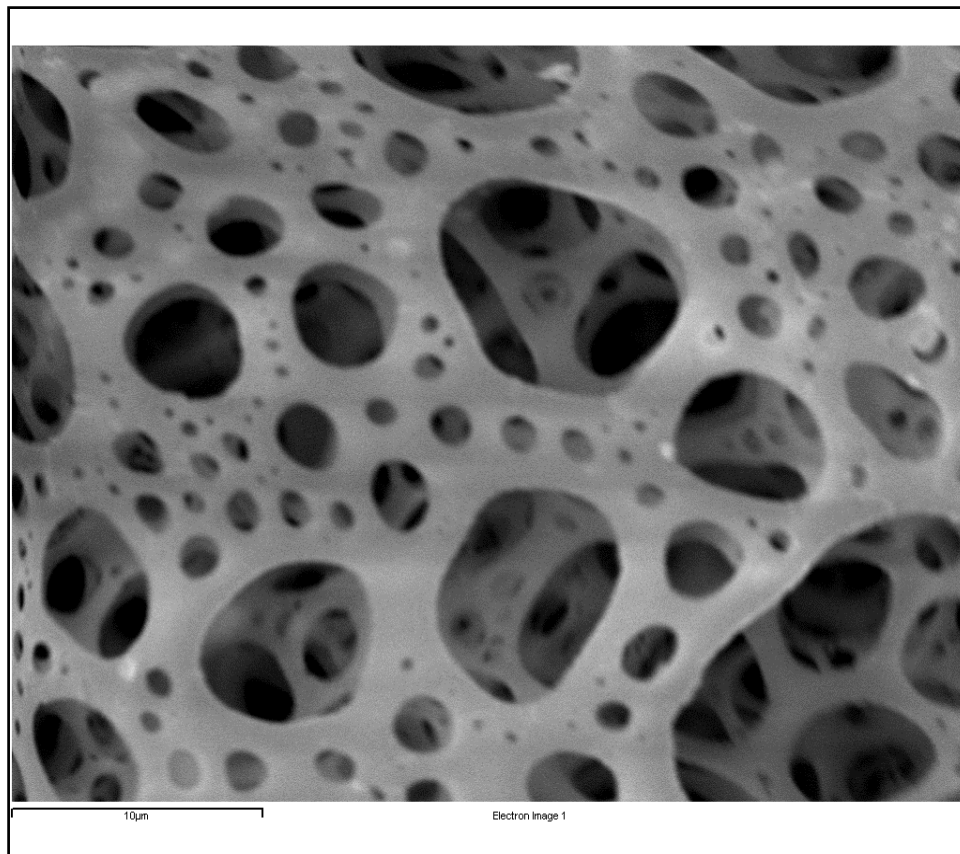
**Εικόνα 3.2.4.4.29: Γενική παρουσίαση της επιφάνειας του πολυμερούς 4-1**



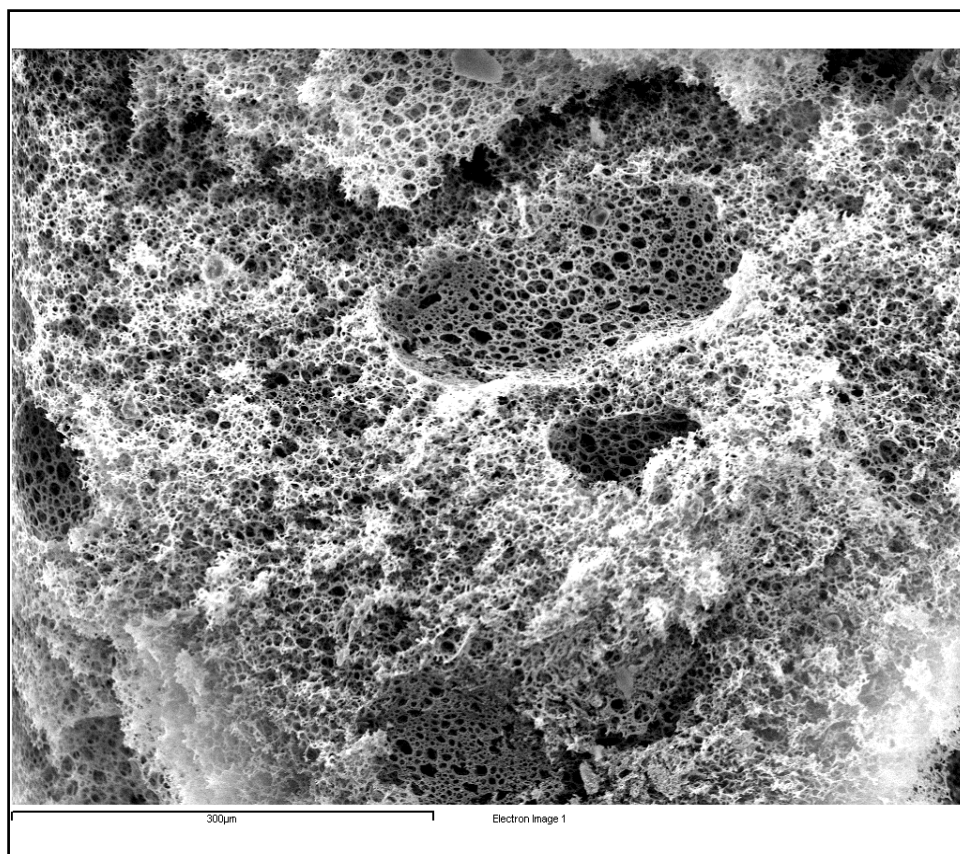
**Εικόνα 3.2.4.4.30: Γενική παρουσίαση της επιφάνειας του πολυμερούς 4-2**



**Εικόνα 3.2.4.4.31: Γενική παρουσίαση της επιφάνειας του πολυμερούς 4-3**

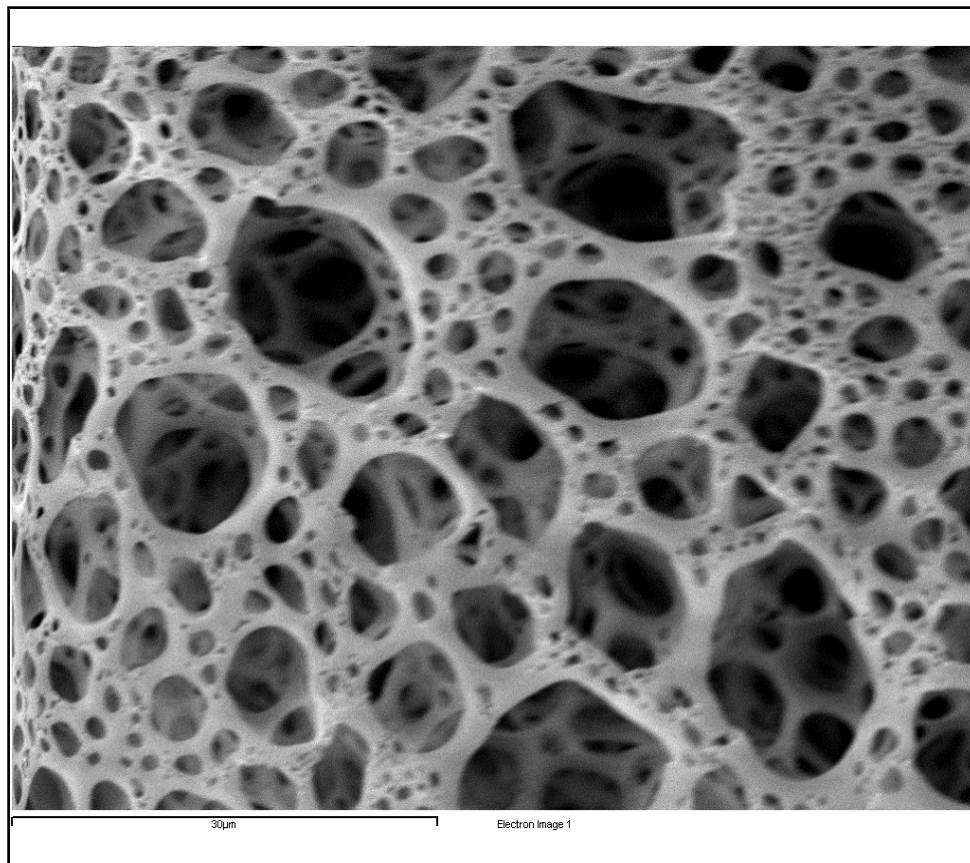


**Εικόνα 3.2.4.4.32: Διεσδυτικότερη ματιά μιας κοιλότητας του πολυμερούς 4-3**

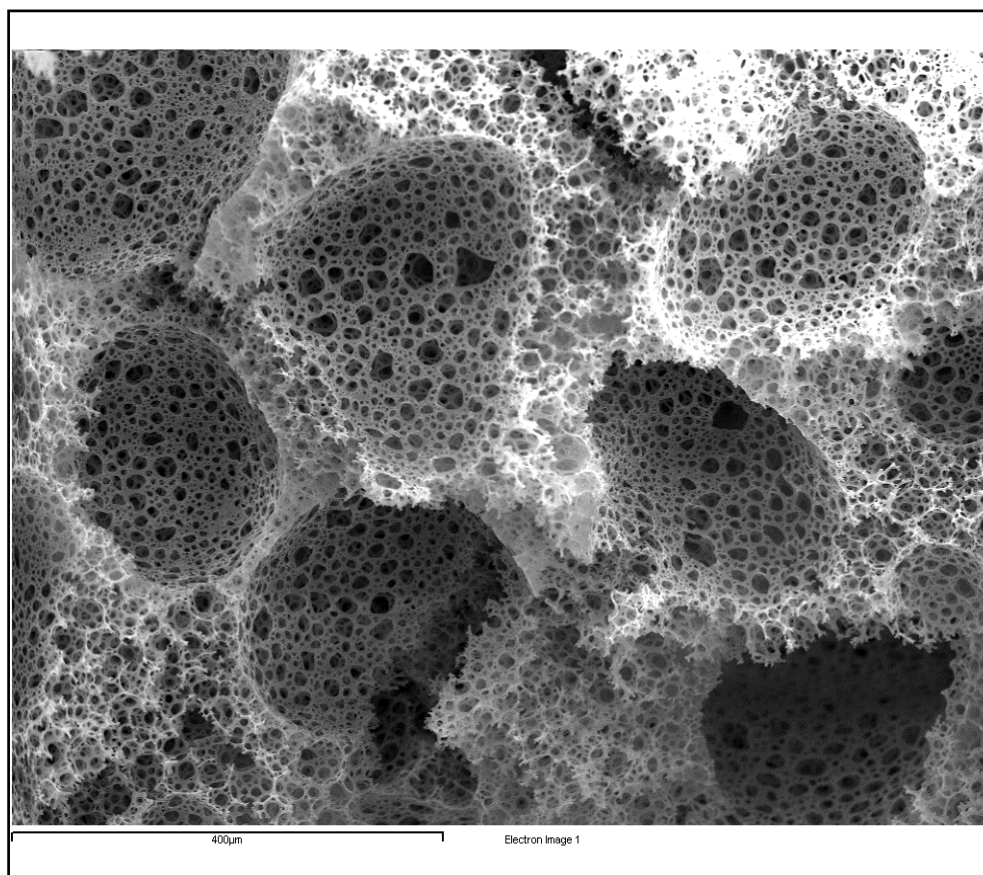


**Εικόνα 3.2.4.4.33: Γενική παρουσίαση της επιφάνειας του πολυμερούς 4-4**

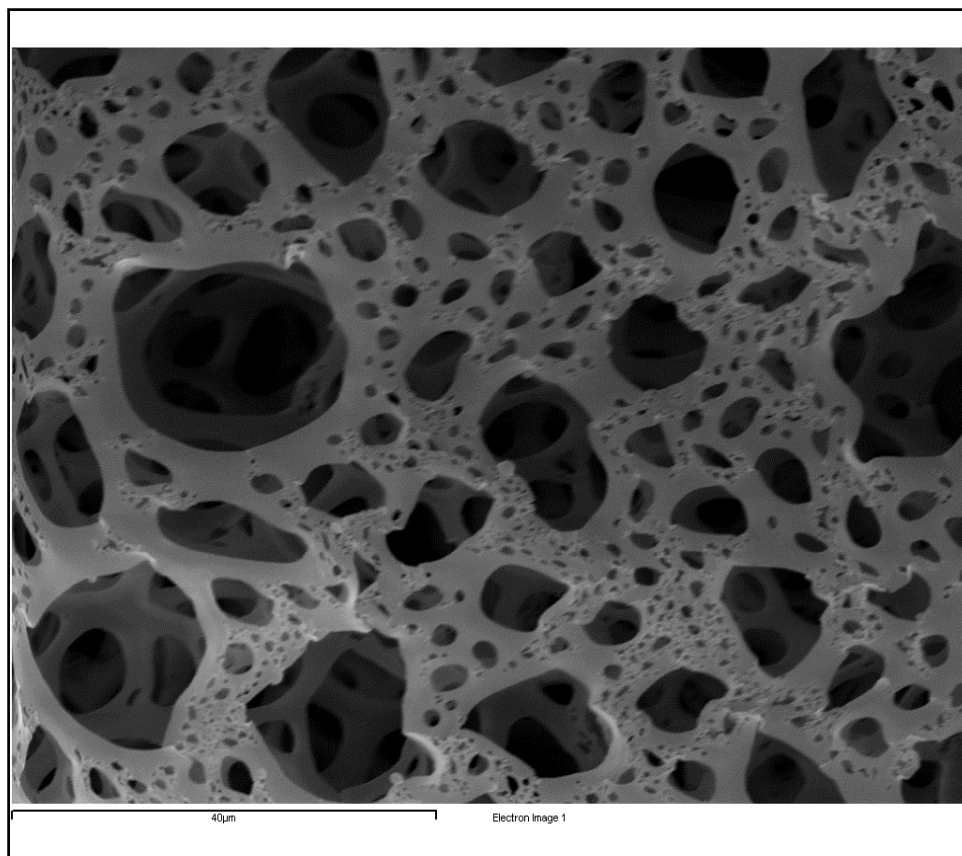




**Εικόνα 3.2.4.4.34: Μεγένθυση μίας φυσαλίδας και μια άποψη από την εσωτερική της δομή στο πολυμερές 4-4**



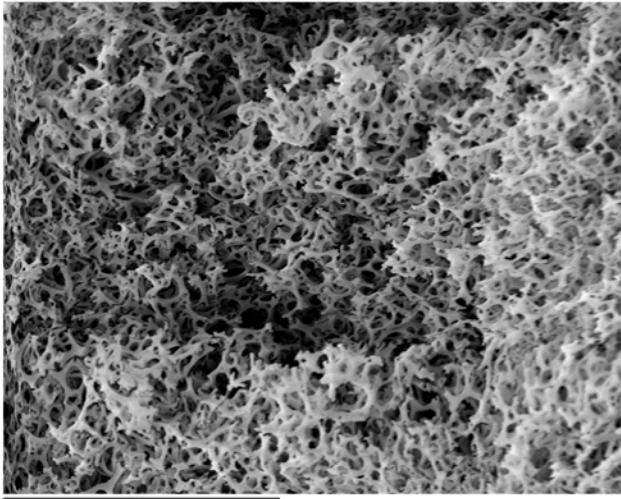
**Εικόνα 3.2.4.4.35: Γενική παρουσίαση της επιφάνειας του πολυμερούς 4-5**



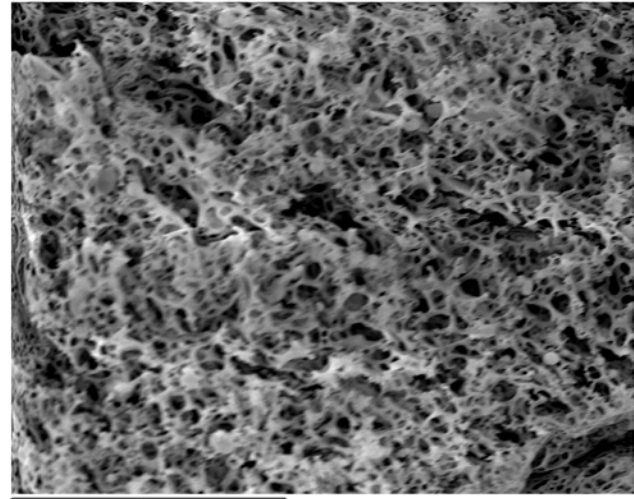
**Εικόνα 3.2.4.4.36: Μεγένθυση μίας φυσαλίδας και μια άποψη από την εσωτερική της δομή στο πολυμερές 4-5**

Σύμφωνα με τις παραπάνω φωτογραφίες διακρίνεται καθαρά η εξάρτηση του βαθμού ομοιογένειας που επιτυγχάνεται στα πολυμερή με τον χρόνο ανάδευσης, έτσι τα πολυμερή 4-1 και 4-2 με τους μεγαλύτερους χρόνους ανάδευσης παρουσιάζουν περισσότερη ομοιογένεια στη δομή τους σε σχέση με τα υπόλοιπα πολυμερή και ιδίως το πολυμερές 4-5, στο οποίο φαίνονται καθαρά τα σχήματα από τις σταγόνες της υδατικής φάσης. Επίσης διακρίνεται η εξάρτηση του μέσου μεγέθους των πόρων με τον χρόνο ανάδευσης, δηλαδή όσο περισσότερο έχει αναδευτεί το πολυμερές (4-1, 4-2) τόσο μικρότερους πόρους παρουσιάζει, ενώ το μέγεθος των πόρων αυξάνει βαθμιαία με την μείωση του χρόνου ανάδευσης.

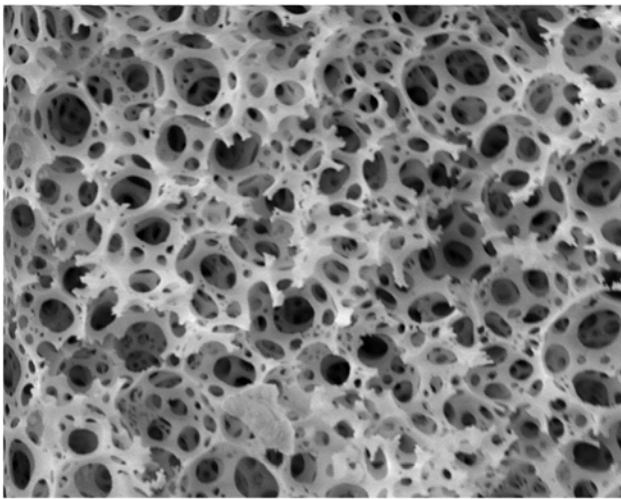
Παρακάτω παρουσιάζονται με περισσότερες λεπτομέρειες στην επιφάνεια τα πολυμερή.



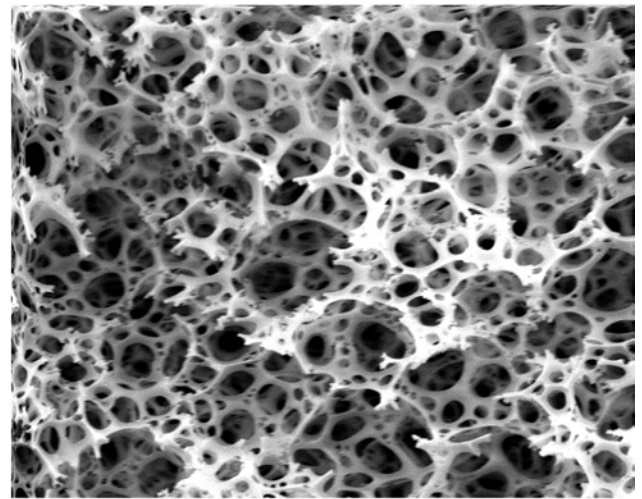
Εικόνα 3.2.4.4.38: Πολυμερές 4-1



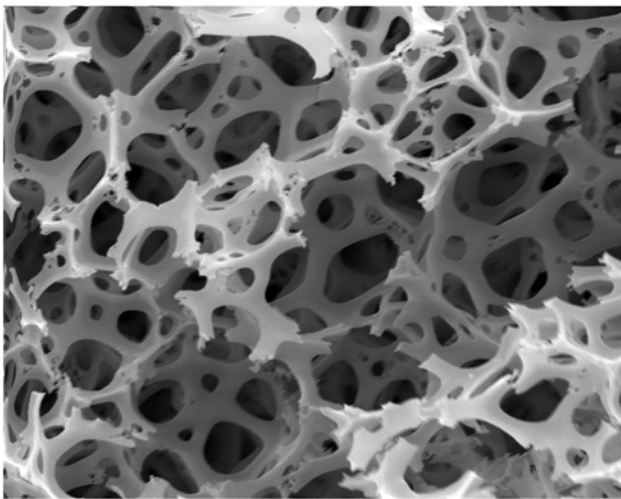
Εικόνα 3.2.4.4.37: Πολυμερές 4-2



Εικόνα 3.2.4.4.40: Πολυμερές 4-3



Εικόνα 3.2.4.4.39: Πολυμερές 4-4



Εικόνα 3.2.4.4.41: Πολυμερές 4-5

Από τις παραπάνω φωτογραφίες είναι ξεκάθαρη η εξάρτηση του χρόνου ανάδευσης και του μεγέθους των πόρων. Όσο περισσότερο χρόνο αναδεύεται το πολυμερές τόσο μικρότερους πόρους παρουσιάζει.

#### 3.2.4.4. Επεξεργασία (Φωτογραφίες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο) .198



### 3.2.5. Σαλαμοποίηση

#### 3.2.5.1. Σκοπός του Πειράματος

Κατά την διαδικασία αυτή κόψαμε τα πολυμερή υλικά σε μικρές φέτες (σαλαμοποίηση) για να παρατηρήσουμε την συμπεριφορά τους κατά την κοπή αλλά και να διαπιστώσουμε έμμεσα τη φέρουσα ικανότητα των υλικών αυτών καθώς και την υφή τους. Με λίγα λόγια με αυτόν τον τρόπο έγινε ένας μικρός χαρακτηρισμός αυτών των πολυμερών.

#### 3.2.5.2. Επεξεργασία

Για τα πολυμερή που προετοιμάστηκαν με διαφορετικές περιεκτικότητες σε υδατική φάση προέκυψαν τα ακόλουθα.



Εικόνα 3.2.5.1: Πολυμερές 6

Σκληρό υλικό, θρυμματίζεται εύκολα κατά την κοπή.



Εικόνα 3.2.5.2: Πολυμερές 7

Λιγότερο σκληρό υλικό σε σχέση με το πολυμερές 6, αλλά εξακολουθεί να θρυμματίζεται σχετικά εύκολα κατά την κοπή.

**Εικόνα 3.2.5.3: Πολυμερές 8**

Ελαφρύ υλικό, αφρώδες σε σχέση με τα προηγούμενα δυο και δεν θρυμματίζεται κατά την κοπή.

**Εικόνα 3.2.5.4: Πολυμερές 9**

Το ελαφρύτερο και πιο αφρώδες υλικό απ' όλα τα προηγούμενα. Δεν θρυμματίζεται κατά την κοπή.

Η αφρώδης δομή των πολυμερών 8 και 9 προφανώς οφείλεται στην μεγαλύτερη περιεκτικότητα του αρχικού μίγματος σε υδατική φάση (95% και 97% αντίστοιχα) σε σχέση με την σκληρότερη και πιο συμπαγή δομή των πολυμερών 6 και 7 με την μικρότερη περιεκτικότητα σε υδατική φάση (90% και 93% αντίστοιχα).

Για τα πολυμερή που προετοιμάστηκαν σε διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης, αλλά με συγκεκριμένες περιεκτικότητες οργανικής και υδατικής φάσης προκύπτουν τα εξής:

**Εικόνα 3.2.5.5: Πολυμερές 4-1**

Σκληρό, συνεκτικό υλικό, δεν θρυμματίζεται εύκολα.



Εικόνα 3.2.5.6: Πολυμερές 4-2

Λιγότερο συμπαγές, αφρώδες, ελαφρύ πολυμερές που θρυμματίζεται λιγότερο εύκολα.



Εικόνα 3.2.5.7: Πολυμερές 4-3

Πιο αφρώδες, μαλακό πολυμερές που δεν θρυμματίζεται.



Εικόνα 3.2.5.8: Πολυμερές 4-4

Πολυμερές που έχει μια περισσότερο πλαστική υφή και δεν θρυμματίζεται εύκολα.



Εικόνα 3.2.5.9: Πολυμερές 4-5

Πολυμερές πιο αφρώδες, σκληρό που δεν θρυμματίζεται εύκολα και μοιάζει στην μορφή με αφρολέξ.

Παρατηρούμε λοιπόν ότι αυξάνοντας το χρόνο ανάδευσης τα πολυμερή αποκτούν μια πιο συμπαγή δομή λόγω της καλύτερης ομοιογενοποίησης και της επίτευξης μικρότερου μεγέθους πόρων. Ενώ παρατηρείται πιο αφρώδης ακανόνιστη δομή στα πολυμερή με τον μικρότερο χρόνο ανάδευσης.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα πολυμερή που προετοιμάστηκαν σε διάφορες αναλογίες μονομερών.



Αφρώδες, ελαφρύ πολυμερές που θρυμματίζεται λιγότερο εύκολα.

**Εικόνα 3.2.5.10: Πολυμερές 2-1**



Πιο αφρώδες και ελαφρύ πολυμερές σε σχέση με το προηγούμενο που θρυμματίζεται σχετικά εύκολα.

**Εικόνα 3.2.5.11: Πολυμερές 2-2**



Πολυμερές με πιο αφρώδη δομή και πιο πλαστική υφή σε σχέση με τα προηγούμενα που θρυμματίζεται ακόμη ευκολότερα.

**Εικόνα 3.2.5.12: Πολυμερές 2-3**



Πολυμερές που θρυμματίζεται πολύ εύκολα και έχει μια ακόμη πιο πλαστική υφή σε σύγκριση με τα παραπάνω πολυμερή.

**Εικόνα 3.2.5.13: Πολυμερές 2-4**



Το πολυμερές με την πιο αφρώδη δομή και την πιο πλαστική υφή που θρυμματίζεται ευκολότερα των υπολοίπων.

**Εικόνα 3.2.5.14: Πολυμερές 2-5**

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι αυξανόμενου του ποσοστού συμμετοχής διβινυλοβενζολίου στην οργανική φάση το πολυμερές αποκτά πιο αφρώδη δομή, πιο πλαστική υφή ενώ θρυμματίζεται πάρα πολύ εύκολα.

3.2.5. Σαλαμοποίηση .....	217
3.2.5.1. Σκοπός του Πειράματος.....	217
3.2.5.2. Επεξεργασία.....	217
Εικόνα 3.2.5.1: Πολυμερές 6 .....	217
Εικόνα 3.2.5.2: Πολυμερές 7 .....	217
Εικόνα 3.2.5.3: Πολυμερές 8 .....	218
Εικόνα 3.2.5.4: Πολυμερές 9 .....	218
Εικόνα 3.2.5.5: Πολυμερές 4-1 .....	218
Εικόνα 3.2.5.6: Πολυμερές 4-2.....	219
Εικόνα 3.2.5.7: Πολυμερές 4-3.....	219
Εικόνα 3.2.5.8: Πολυμερές 4-4.....	219
Εικόνα 3.2.5.9: Πολυμερές 4-5.....	219
Εικόνα 3.2.5.10: Πολυμερές 2-1 .....	220
Εικόνα 3.2.5.11: Πολυμερές 2-2.....	220
Εικόνα 3.2.5.12: Πολυμερές 2-3 .....	220
Εικόνα 3.2.5.13: Πολυμερές 2-4.....	220
Εικόνα 3.2.5.14: Πολυμερές 2-5.....	220

## 4. Συμπεράσματα -Συζήτηση

Από τις διάφορες δοκιμές που έγιναν για τα συγκεκριμένα πολυμερή προέκυψαν τα εξής:

***Σε ό,τι αφορά τα πολυμερή που προετοιμάστηκαν σε διάφορες αναλογίες υδατικής – οργανικής φάσης.***

- Από τα γραφήματα λογαριθμικής διαφορικής διείσδυσης συναρτήσει του μεγέθους των πόρων, των πολυμερών 6, 8 και 9 παρατηρούμε ότι παρουσιάζουν μια κορυφή η οποία κυμαίνεται για το πολυμερές 6 σε εύρος 5-15  $\mu\text{m}$  διάμετρο πόρων, για το πολυμερές 8 σε εύρος 5-30  $\mu\text{m}$  διάμετρο πόρων και για το πολυμερές 9 σε εύρος 5-60  $\mu\text{m}$  διάμετρο πόρων. Επισημαίνουμε λοιπόν ότι καθώς αυξάνεται το ποσοστό της υδατικής φάσης στο αρχικό μίγμα παρατηρούμε και μια πιο ευρεία κατανομή πόρων, ενώ καθώς αυξάνεται ο όγκος της υδατικής φάσης σε σχέση με τον ολικό τελικό όγκο αυξάνεται και το μέσο μέγεθος των πόρων.
- Η αύξηση του μεγέθους των πόρων, η μείωση του μεγέθους των παραθύρων μεταξύ των κυψελίδων κατά την προσθήκη περισσότερου ύδατος στο αρχικό μίγμα των μονομερών και ο σχηματισμός πιο παχιών τοιχωμάτων λόγω του επιπρόσθετου μονομερούς διαπιστώνεται και με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.
- Επίσης παρατηρείται ότι κατά την αύξηση του ποσοστού της υδατικής φάσης στο αρχικό μίγμα των μονομερών αυξάνεται και ο λόγος διόγκωσης των υλικών ως άμεση συνέπεια της αύξησης του μεγέθους των πόρων στα τελικά πολυμερή.
- Καθώς το ποσοστό της υδατικής φάσης αυξάνεται τα πολυμερή 8 και 9 (95% και 97% περιεκτικότητα του αρχικού μίγματος σε υδατική φάση αντίστοιχα) αποκτούν μια πιο αφρώδη δομή σε σχέση με την σκληρότερη και πιο συμπαγή δομή των πολυμερών 6 και 7 (90% και 93% περιεκτικότητα του αρχικού μίγματος σε υδατική φάση αντίστοιχα).

***Σε ό,τι αφορά τα πολυμερή που προετοιμάστηκαν σε διάφορες αναλογίες μονομερών στην οργανική φάση.***

- Από τα γραφήματα λογαριθμικής διαφορικής διεύθυνσης συναρτήσει του μεγέθους των πόρων, των πολυμερών 2-1 έως 2-5 παρατηρούμε ότι παρουσιάζουν δυο κορυφές η πρώτη κυμαίνεται από 0,5-5 και η δεύτερη από 5-50 περίπου. Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται το ποσό του μονομερούς που παρέχει τους σταυροδεσμούς στο αρχικό μίγμα η κατανομές των δύο κορυφών από ευρείες και ανοιχτές γίνονται πιο στενές και καθορισμένες. Έτσι λοιπόν διαπιστώνεται ότι η αύξηση του ποσού του μονομερούς που παρέχει τους σταυροδεσμούς στο αρχικό μίγμα δημιουργεί μια πιο καθορισμένη δομή και ένα πιο συγκεκριμένο πορώδες.
- Όπως διαπιστώνεται και από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, η αύξηση του ποσού διβινυλοβενζολίου στην οργανική φάση και η συνάμα μείωση του ποσού στυρενίου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των διασταυρώσεων μαζί με την ταυτόχρονη αύξηση των παραθύρων στις κυψελίδες, δίνοντας έτσι στο πολυμερές μια πιο συμπαγή δομή. Επίσης το μέγεθος των πόρων δεν μεταβάλλεται σημαντικά, ενώ η επιφάνεια καθώς αυξάνεται το ποσό του διβινυλοβενζολίου στην οργανική φάση από άμορφη γίνεται πιο δομημένη.
- Πρέπει να επισημανθεί το ότι ο λόγος διόγκωσης κυμαίνεται σταθερά μέχρι το σημείο όπου ο πραγματικός βαθμός διασταυρώσεως παίρνει την τιμή 28,77% και ο λόγος διόγκωσης εκτινάσσεται απότομα και εν συνεχεία πέφτει πάλι απότομα όταν ο βαθμός διασταυρώσεως παίρνει την τιμή 24,9%. Στην πραγματικότητα αυτή η απότομη κορυφή που παρουσιάζεται στην κατανομή του λόγου διογκώσεως δεν μπορεί να εξηγηθεί και μάλλον οφείλεται σε αστοχία του υλικού, κατά τ' άλλα παρουσιάζεται μια ελαφριά μείωση στο λόγο διόγκωσης συναρτήσει του πραγματικού βαθμού διασταυρώσεως, κάτι που είναι αναμενόμενο και λογικό αφού αυξανόμενου του βαθμού διασταυρώσεως το πλέγμα του υλικού γίνεται πιο πυκνό και πιο συμπαγές και άρα λιγότερο προσπελάσιμο από τους διαλύτες .
- Διαπιστώθηκε επίσης ότι αυξανόμενου του ποσοστού συμμετοχής διβινυλοβενζολίου στην οργανική φάση το πολυμερές αποκτά πιο αφρώδη δομή, πιο πλαστική υφή ενώ θρυμματίζεται πάρα πολύ εύκολα.

*Σε ό,τι αφορά τα πολυμερή που προετοιμάστηκαν σε διάφορους χρόνους ανάδευσης.*

- Από τα γραφήματα λογαριθμικής διαφορικής διεύθυνσης συναρτήσει του μεγέθους των πόρων, παρατηρείται ότι η ομοιογένεια που υπάρχει στα πολυμερή 4-1 και 4-2 τείνει να εξαλειφθεί στα πολυμερή 4-3 και 4-4 και φαίνεται να ξεχωρίζουν δύο κορυφές. Μια κορυφή στα 0,8-5  $\mu\text{m}$  διάμετρο πόρων και η άλλη στα 5-15  $\mu\text{m}$  διάμετρο πόρων. Αυτές οι κορυφές γίνονται ακανόνιστες και ακαθόριστες στο πολυμερές 4-4 πράγμα το οποίο σηματοδοτεί το βαθμό ανομοιογένειας, ο οποίος αυξάνεται όσο ο χρόνος ανάμιξης μειώνεται. Καθώς αυξάνεται ο χρόνος ανάδευσης το μέσο μέγεθος των πόρων μειώνεται και αυτό γιατί με την περισσότερη ανάμιξη ομοιογενοποιείται το μίγμα και επιτυγχάνονται με αυτό τον τρόπο μικρότερης διαμέτρου πόροι.
- Σύμφωνα με τις παραπάνω φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, διακρίνεται επίσης καθαρά η εξάρτηση του βαθμού ομοιογένειας που επιτυγχάνεται στα πολυμερή με τον χρόνο ανάδευσης, έτσι τα πολυμερή 4-1 και 4-2 με τους μεγαλύτερους χρόνους ανάδευσης παρουσιάζουν περισσότερη ομοιογένεια στη δομή τους σε σχέση με τα υπόλοιπα πολυμερή και ιδίως το πολυμερές 4-5, στο οποίο φαίνονται καθαρά τα σχήματα από τις σταγόνες της υδατικής φάσης. Επίσης διακρίνεται η εξάρτηση του μέσου μεγέθους των πόρων με τον χρόνο ανάδευσης, δηλαδή όσο περισσότερο έχει αναδευτεί το πολυμερές (4-1, 4-2) τόσο μικρότερους πόρους παρουσιάζει, ενώ το μέγεθος των πόρων αυξάνει βαθμιαία με την μείωση του χρόνου ανάδευσης.
- Παρατηρούμε ότι αυξανόμενου του χρόνου ανάδευσης μειώνεται η προσροφητική ικανότητα των πολυμερών ως άμεσο αποτέλεσμα της μείωσης του μεγέθους των πόρων τόσο σε διάλυμα μεθανόλης όσο και σε διάλυμα τολουολίου.
- Αυξάνοντας λοιπόν το χρόνο ανάδευσης τα πολυμερή αποκτούν μια πιο συμπαγή δομή λόγω της καλύτερης ομοιογενοποίησης και της επίτευξης μικρότερου μεγέθους πόρων. Ενώ παρατηρείται πιο αφρώδης ακανόνιστη δομή στα πολυμερή με τον μικρότερο χρόνο ανάδευσης.



**Γενικότερα πρέπει να επισημάνουμε τα εξής:**

- Συγκρίνοντας λοιπόν τον πειραματικό βαθμό διασταυρώσεων με τον ονομαστικό βαθμό διασταυρώσεων παρατηρούμε ότι η πραγματική τιμή απέχει κατά πολύ από την θεωρητική, αφού ο αριθμός των διασταυρώσεων είναι κάτι δύσκολο να επιτευχθεί και εξαρτάται κατά πολύ από τις πειραματικές συνθήκες.
- Η μεγέθυνση των κοιλοτήτων μας βοηθά να διαπιστώσουμε την μεγάλη εσωτερική δομή και συνδετικότητα που παρουσιάζουν αυτού του είδους τα πολυμερή.
- Η μέτρηση του συνολικού όγκου των πόρων των polyHIPE πολυμερών με την μέθοδο της ποροσιμετρίας υδραργύρου παρουσιάζει ένα πρόβλημα. Τα δεδομένα από τα πειράματα της διείσδυσης υδραργύρου αναφέρονται ξεκάθαρα στην ξηρή φάση του δείγματος σε κάθε περίπτωση. Ωστόσο, η πολύ υψηλή πίεση που λαμβάνει χώρα σε τέτοιου είδους μετρήσεις πάντα εγείρει το πιθανό πρόβλημα της κατάρρευσης του δείγματος. Σίγουρα, στην περίπτωση του δείγματος 7 αυτό φαίνεται να συμβαίνει και στην πράξη.
- Πρέπει να σημειώσουμε ότι δεν μπορέσαμε δυστυχώς να βγάλουμε κάποια συσχέτιση για το μέσο μέγεθος των πόρων με την ποσότητα του μονομερούς που παρέχει τους σταυροδεσμούς (DVB) στο πολυμερές και αυτό γιατί όπως ειπώθηκε προηγουμένως υπάρχει το σφάλμα της κατάρρευσης των υλικών μας λόγω της υψηλής πίεσης, πράγμα διόλου απίθανο αφού και ο όγκος Stem είναι πολύ κοντά στην απορριπτέα τιμή.
- Στην 5<sup>η</sup> δοκιμή στόχος ήταν η αύξηση της πολικότητας και της διαβρεξιμότητας της εσωτερικής επιφάνειας των πολυμερών ST-DVB τα οποία είναι εξαιρετικά υδρόφοβα. Αυτή η αύξηση μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη ενός πιο πολικού μονομερούς στο μείγμα όπως είναι το 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA). Ωστόσο η προσπάθεια απέτυχε και αυτό ενδεχομένως γιατί η προσθήκη HEMA στο μείγμα ήταν αρκετά μεγάλη ώστε να αυξήσει την υδατοδιαλυτότητα του μείγματος και έτσι τα συστατικά του μίγματος αντί να πολυμεριστούν τελικά να διαλυθούν στην υδατική φάση.
- Πρέπει να σημειωθεί η σημασία του καθαρισμού των πολυμερών από τις ανεπιθύμητες ουσίες που δεν αντέδρασαν καθόσον είναι καρκινογόνες, τοξικές και αρκετά διαβρωτικές.

**Σύντομες προτάσεις**

Πρέπει να επισημανθεί ότι τα παραπάνω πειράματα είναι μόνο η αρχή προς την εξέταση αυτού του νέου υλικού, το οποίο διακρίνεται να έχει υψηλές δυνατότητες προς χρήση του ως πληρωτικό υλικό στην εφαρμογή των βιοφίλτρων αέρος. Αποτελεί ένα κατάλληλο περιβάλλον για την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Ωστόσο πρέπει να ληφθούν υπόψη ορισμένοι περιοριστικοί παράγοντες κατά την εφαρμογή του όπως είναι η υδροφιλικότητα την οποία δεν παρουσιάζει σε μεγάλο βαθμό, ο βαθμός διόγκωσης ο οποίος δύναται να επιτευχθεί από την εφαρμογή θρεπτικών υλικών καθώς και ο βαθμός στον οποίο θα εμποδίζει την παροχή των αερίων ρύπων.

Μέχρι στιγμής τα υλικά αυτά έδειξαν ότι διαθέτουν μεγάλες δυνατότητες να διαμορφωθούν και να προσαρμοστούν όπως μπορεί να είναι επιθυμητό και ανάλογα της εφαρμογής που έχουν. Έτσι για να επιτευχθεί η δυνατή παροχή αερίων ρύπων σύμφωνα πάντα με την επιθυμητή ανάπτυξη των μικροοργανισμών θα πρέπει να διαθέτουν τέτοιο μέγεθος πόρων που να καλύπτει την βέλτιστη περιοχή εφαρμογής.

Σε ο,τι αφορά την υδροφιλικότητα που παρουσιάζουν, αυτή θα μπορούσε να βελτιωθεί με την προσθήκη όπως ειπώθηκε προηγούμενα, πολικών υλικών.

Η πειραματική προσέγγιση αυτή δεν αποτελεί πανάκεια, αλλά μια πρώτη προσέγγιση η οποία θα πρέπει να ακολουθηθεί και από άλλες όπως είναι η καλλιέργεια μικροοργανισμών σε ένα τέτοιο υπόστρωμα, η μελέτη της συμπεριφοράς του υλικού σε διάφορες παροχές αερίων όπως και το επίπεδο διόγκωσης που δύναται να παρατηρηθεί σε ένα βελτιωμένο από άποψη υδροφιλικότητας υλικό.

**4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ -ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....222**

## 5. Βιβλιογραφία

- [1] *Τεχνολογία Υλικών*, Αθηνά Τσετσέκου, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, **2001**.
- [2] <http://web.umn.edu/~wlf/Crosslinking.htm>
- [3] H. P. Hentze, M. Antonietti, *Porous polymers and resins for biotechnological and biomedical applications*, Reviews in Molecular Biotechnology 90 (**2002**) 27-53, Germany.
- [4] Luiz Claudio de Santa Maria, Monica R.M.P. Aguiar, Pedro Ivo C. Guimaraes, Marcia C.V. Amorim, Marcos A.S. Costa, Raphael S.M. Almeida, Alcino P. Aguiar, Ana J.B. Oliveira, *Synthesis of crosslinked resin based on methacrylamide, styrene nad divinylbenzene obtained from polymerization in aqueous suspension*, European Polymer Journal 39 (**2003**) 291-296, Brasil.
- [5] James R. Benson, *Highly porous polymers*, Sunstorm Ressearch Corporation, **2002**, USA.
- [6] Andrew K. Hebb, Kazunobu Senoo, Rahila Bhat, Andrew I. Cooper, *Structural Control in Porous Cross-Linked Poly(methacrylate) Monoliths Using Supercritical Carbon Dioxide as a "Pressure-Adjustable" Porogenic Solvent*, Chem. Mater 15 (**2003**) 2061-2069, UK.
- [7] Herve Deleuze, Bernard Maillard, Olivier Mondain-Monval, *Development of a new ultraporous polymer as support in organic synthesis*, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 12 (**2002**) 1877–1880, France.
- [8] A. Mercier, H. Deleuze, O. Mondain-Monval, *Preparation and functionalization of (vinyl)polystyrene polyHIPE-Short routes to binding functional groups through a dimethylene spacer*, Reactive & Functional Polymers 46 (**2000**) 67–79, France.
- [9] D. C. Walsh, J. I. T. Stenhouse, L. P. Kingsbury, E. J. Webster, *Polyhipe foams: production, characterisation and performance as aerosol filtration materials*, J. Aerosol Sci., Vol. 27, Suppl. 1, pp. S629-S630, **1996**, UK.
- [10] EMM. M. Καμπούρη (1985). *Τεχνολογία Πολυμερών –Τομος Ι-Διεργασίες Πολυμερισμού*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- [11] Anil Kumar, Rakesh K. Gupta (1998). *Fundamentals of Polymers*. Indian Institute of Technology, West Virginia University.

- [12] J Gao, A. Penlidis. *Mathematical Modeling and Computer Simulator/Database for Emulsion Polymerizations*, Progress in Polymer Science 27 (2002) 403-535.
- [13] <http://web.umd.edu/~wlf/Emulsion> Polymerization.htm
- [14] Γεώργιος Π. Καραγιαννίδης, Ειρήνη Δ. Σιδερίδου (1999). Σημειώσεις Χημείας και Τεχνολογίας Πολυμερών. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- [15] Joel M. Williams, A. James Gray, Mark H. Wilkerson, *Emulsion Stability and Rigid Foams from Styrene or Divinylbenzene Water-in Oil Emulsions*, Langmuir 6 (1990) 437-444, New Mexico.
- [16] Joel M. Williams, Debra A. Wroblewski, *Spatial Distribution of the Phases in Water-in-Oil Emulsions. Open and Closed Microcellular Foams from Cross-Linked Polystyrene*, Langmuir 4 (1988) 656-662, New Mexico
- [17] «Τεχνική SPME-GC/MS για τον Προσδιορισμό Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων (PAH) σε Δείγματα Νερού και Αποικοδόμηση Αυτών με Χρήση Υπερήχων» Αλέξανδρος Α. Ντελέκος, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Ιούλιος 2002
- [18] J.L. Luque-Garcia, M.D. Luque de Castro, *Ultrasound: a powerful tool for leaching*, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 22, No. 1, 2003
- [19] [www.BransonCleaning.com](http://www.BransonCleaning.com)
- [20] R. L. Pecsok, L. D. Shields, T. Cairins, I. G. McWilliam, *Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση*, 2<sup>η</sup> Έκδοση (Αθήνα: Εκδόσεις Γ. Α. Πνευματικός, 1980), απόδοση στα ελληνικά Σ. Βολιώτης.
- [21] Michael C. Martin, *Presentation in Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* (Advanced Light Source Division)
- [22] C.-P. Sherman Hsu, *Infrared Spectroscopy (Chapter 15)*, Separation Sciences, Research and Product Development Mallinckrodt, Inc. Mallinckrodt Baker Division
- [23] L. Chia, S. Ricketts, *Basic Techniques and Experiments in Infrared and FT-IR Spectroscopy*, Perkin Elmer Corporation, Norwalk, Connecticut USA, March 1988.
- [24] [www. scirus.com](http://www.scirus.com) (Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Polymeric Materials.pdf)
- [25] <http://sis.bris.ac.uk/~sd9319/spec/IR.htm>
- [26] Michel Bartolin, Giselle Boissier, Joelle Dubois, *Styrene-Divinylbenzene Copolymers, 3. Revisited IR Analysis*, Die Makromolekulare Chemie, Vol. 182, No. 7, pp 2075-2085 2003, France.

- [27] Alexandre Desforges, Marianne Arpontet, Herve Deleuze, Olivier Mondain-Monval, *Synthesis and Functionalisation of PolyHIPE Beads*, Reactive & Functional Polymers, 53 (2002) 183-192, France
- [28] O. Okay, *Macroporous copolymer networks*, Progress in Polymer Science 25 (2000) 711-779, Turkey.
- [29] <http://nanonet.rice.edu/manuals/sem2.html>.
- [30] *Analytical Techniques to Separate, Identify and Quantify Environmental Organic Compounds*(Lecture notes #9). Department of Civil and Environmental Engineering, Stanford University 2000.