

**ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

---

**ΜΑΡΡΑΣ Ι. ΣΩΤΗΡΗΣ  
ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΕΩΝ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΩΝ  
ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2008**

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

---

**ΜΑΡΡΑΣ Ι. ΣΩΤΗΡΗΣ**

**ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΕΩΝ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΩΝ  
ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

Υποβλήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικής Χημείας του Τομέα Χημείας, του Τμήματος Χημικών Μηχανικών, της Πολυτεχνικής Σχολής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης 21 Μαρτίου 2008

**ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Καθηγητής Κ. Παναγιώτου

Επιβλέπων Καθηγητής

Αν. Καθηγήτρια Ει. Σιδερίδου-  
Καραγιαννίδου

Μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής

Επικ. Καθηγητής Κ. Σικαλίδης

Μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής

Καθηγητής Σ. Αναστασιάδης

Εξεταστής

Καθηγητής Γ. Κουρούκλης

Εξεταστής

Καθηγητής Δ. Τσιπιάς

Εξεταστής

Αν. Καθηγητής Γ. Λιτσαρδάκης

Εξεταστής

© Σωτήριος Ι. Μαρράς

© Α.Π.Θ.

«Ανάπτυξη Νέων Νανοσύνθετων και Μικροπορωδών Πολυμερικών Υλικών»

ISBN

«Η έγκριση της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής από το Τμήμα Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του ΑΠΘ δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέως» (Ν. 5343/1932, άρθρο 202, παρ. 2)

*στην Αθανασία*

## Πρόλογος

---

---

Τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερο έμφαση έχει δοθεί στα νανοσύνθετα υλικά πολυμερών/πολυστρωματικών ορυκτών καθώς μικρό ποσοστό ανόργανου ενισχυτικού μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική βελτίωση των ιδιοτήτων των πολυμερών. Έτσι διευρύνεται το πεδίο εφαρμογών των πολυμερικών υλικών, ενώ παράλληλα διατηρούνται τα βασικά τους χαρακτηριστικά. Η παρούσα διατριβή αναφέρεται στη δημιουργία νανοσύνθετων υλικών με επιθυμητές θερμομηχανικές ιδιότητες, όπως, επίσης, και στην παραγωγή μικροκυψελωτών δομών με τη χρήση υπερκρίσιμου CO<sub>2</sub>.

Η διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικής Χημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης και στο Τμήμα Βιομηχανικού Σχεδιασμού του ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Κωνσταντίνου Παναγιώτου, στον οποίο εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την εργασία καθώς και για την αμέριστη υποστήριξη και καθοδήγησή του σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής. Ακόμη, ευχαριστώ θερμότατα τον Καθηγητή του ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας κ. Ιωάννη Ζουμπουρτικούδη για την αμέριστη συμπαράσταση, καθοδήγηση και βοήθεια που μου πρόσφερε σε όλα τα στάδια της παρούσας εργασίας.

Ξεχωριστές ευχαριστίες οφείλω στην Αναπλ. Καθηγήτρια κα. Ε. Σιδερίδου-Καραγιαννίδου καθώς και στον Επίκ. Καθηγητή κ. Κ. Σικαλίδη μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής για το ενδιαφέρον και τις πολύτιμες υποδείξεις τους.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στο Δρ. Ι. Τσιβιντζέλη για τη βοήθεια, τις ενδιαφέρουσες και εποικοδομητικές συζητήσεις και τη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια. Ευχαριστώ, επίσης, το προσωπικό του εργαστηρίου φυσικής χημείας, τον Επίκ. Καθηγητή κ. Κ. Καρατάσο, τον Λέκτορα κ. Χ. Λάμπρου, την επιστημονική συνεργάτιδα κα. Δ. Μισοπολινού – Τάταλα καθώς και τους συναδέλφους μου για τη βοήθεια, τεχνική και ηθική, που μου παρείχαν, ενώ ευχαριστώ ιδιαίτερα τον τεχνικό κ. Μ. Μπριντάκη.

Ευχαριστίες οφείλω ακόμη στον Καθηγητή κ. Δ. Τσιπά, στον τεχνικό Σ. Αναστασίου και στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης για παροχή ηλεκτρονικής μικροσκοπίας

Τέλος, εκφράζω τις ευχαριστίες μου στους γονείς μου που μου συμπαραστάθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Ξεχωριστές ευχαριστίες εκφράζονται στη σύζυγό μου για τη στήριξη που μου παρείχε όλο αυτό το διάστημα καθώς και για τη γλωσσική επιμέλεια της διατριβής. Η εργασία αυτή αφιερώνεται σε εκείνη ως ελάχιστη αναγνώριση.

## Συντομογραφίες / Σύμβολα

---

### Συντομογραφίες

AFM	μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων
C <sub>16</sub> MMT	μοντμοριλλονίτης τροποποιημένος με κατιόν δεκαεξυλαμμωνίου
Cl 25A	οργανικά τροποποιημένος μοντμοριλλονίτης με την εμπορική ονομασία Cloisite 25A
CEC	συνολική σε κατιόντα εναλλακτική ικανότητα
DLS	δυναμική σκέδαση του φωτός
DMTA	δυναμική μηχανική και θερμική ανάλυση
DSC	διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης
DTG	πρώτη παράγωγος της θερμοσταθμικής καμπύλης
EE	ακμή με ακμή
EF	ακμή με όψη
FF	όψη με όψη
HDA	κατιόν του δεκαεξυλαμμωνίου
HDPE	πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας
MMT	μοντμοριλλονίτης
NaMMT	νατριούχος μοντμοριλλονίτης
PA6	πολυαμίδιο 6
PC	πολυ(καρβονική διφαινόλη Α)
PDLLA	πολυ(D,L-γαλακτικό οξύ)
PLLA	πολυ(L-γαλακτικό οξύ)
PMMA	πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)
PP	πολυπροπυλένιο
SEM	ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης
TEM	ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης
TGA	θερμοσταθμική ανάλυση
XRD	περίθλαση ακτίνων X

### Σύμβολα

$\alpha$	γωνιακό άνοιγμα από το αντικείμενο στον αντικειμενικό φακό
$\gamma$	διεπιφανειακή τάση
$\delta$	διαφορά φάσης
$\Delta G^*_{\text{het}}$	ενεργειακό φράγμα κατά την ετερογενή εμπύρηνωση

$\Delta G^*_{\text{hom}}$	ενεργειακό φράγμα κατά την ομογενή εμπυρήνωση
$\Delta P$	ελάττωση της πίεσης κατά την εκτόνωση
$\varepsilon$	παραμόρφωση
$\varepsilon_r, \varepsilon_o$	διηλεκτρική σταθερά του υγρού και του κενού
$\eta$	ιξώδες
$\theta$	γωνία
$\lambda$	μήκος κύματος
$\mu$	ηλεκτροφορητική κινητικότητα
$N_{\text{het}}$	ρυθμός με τον οποίο δημιουργούνται σταθεροί πυρήνες κατά την ετερογενή εμπυρήνωση
$N_{\text{hom}}$	ρυθμός με τον οποίο δημιουργούνται σταθεροί πυρήνες κατά την ομογενή εμπυρήνωση
$\Xi$	αριθμητικό άνοιγμα της φωτεινής δέσμης που προσπίπτει στον αντικειμενικό φακό
$\sigma$	τάση
$\tau$	χρονική καθυστέρηση
$\omega$	γωνιακή συχνότητα
$\Omega$	χρόνος ολοκλήρωσης
$a$	βάρος του συστήματος συγκράτησης μαζί με το δοκίμιο όταν βυθίζονται σε υγρό
$A$	επιφάνεια
$A(t), B(t)$	εντάσεις χρονικά μεταβαλλόμενων τυχαίων σημάτων
$b$	βάρος του συστήματος συγκράτησης του δοκιμίου όταν βυθίζεται σε υγρό
$B$	γραμμή αναφοράς
$C_o$	συγκέντρωση του αερίου στο πολυμερές
$C_1$	συγκέντρωση των κέντρων ετερογενούς εμπυρήνωσης
$d$	απόσταση
$D$	συντελεστής διάχυσης
$f_o$	παράγοντας συχνότητας των μορίων του αερίου, εκφράζει τη συχνότητα με την οποία πυρήνες με κρίσιμη ακτίνα μετατρέπονται σε σταθερούς πόρους
$F$	δύναμη
$G'$	μέτρο αποθήκευσης
$G''$	μέτρο απώλειας
$G(\tau)$	συνάρτηση χρονικής συσχέτισης
$h$	σταθερά του Planck
$i$	δείκτης διάθλασης



$k$	σταθερά του Boltzmann
$l_0, l$	αρχικό και τελικό μήκος
$n$	τάξη ανακλάσεως,
$\rho$	πυκνότητα
$\rho_f$	πυκνότητα αφρώδους υλικού
$\rho_L$	πυκνότητα υγρού
$\rho_p$	πυκνότητα πολυμερούς
$q$	διάνυσμα σκέδασης ή άνυσμα κύματος
$r$	υδροδυναμική ακτίνα
$S(\theta)$	συντελεστής μείωσης της απαιτούμενης ενέργειας
$t$	χρόνος
$T$	θερμοκρασία
$\tan \delta$	εφαπτομένη απώλειας
$T_c$	θερμοκρασία κρυστάλλωσης
$T_{H_2O}$	θερμοκρασία στην οποία απομακρύνεται η υγρασία
$T_g$	θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης
$T_m$	σημείο τήξης
$T_{max}$	θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός απώλειας βάρους
$T_o$	θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης
$T_{OH}$	θερμοκρασία αποϋδροξυλίωσης του ορυκτού
$U$	ηλεκτρικό πεδίο
$v$	ταχύτητα
$V_A$	δυναμικό διασωματιδιακής έλξης
$V_R$	δυναμικό άπωσης
$V_T$	ολική δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης
$w$	βάρος



## Περίληψη

---

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η ανάπτυξη νανοσύνθετων υλικών πολυμερούς με πολυστρωματικά ορυκτά καθώς και η παραγωγή μικροπορωδών πολυμερικών υλικών. Προκειμένου να δημιουργηθούν μικροπορώδη νανοϋβριδικά πολυμερή με επιθυμητές ιδιότητες είναι απαραίτητο να διερευνηθούν οι παράγοντες που επηρεάζουν τη δομή και τις ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκε, αρχικά, η τροποποίηση του φυσικού μοντμοριλλονίτη μέσω αντίδρασης ιοντοεναλλαγής με κατιόν του δεκαεξυλαμμωνίου. Οι συγκεντρώσεις του αλκυλαμμωνίου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ισοδύναμες με 15-300% της συνολικής σε κατιόντα εναλλακτικής ικανότητας του ορυκτού (CEC). Εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του τασιενεργού συστατικού στη μορφολογία, τη θερμική σταθερότητα και την κολλοειδή συμπεριφορά του τροποποιημένου ορυκτού.

Στο επόμενο στάδιο της διατριβής δημιουργήθηκαν νανοσύνθετα υλικά PLLA/τροποποιημένου MMT με τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα και διερευνήθηκε ο ρόλος του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού στη δομή και τις θερμομηχανικές ιδιότητες των υλικών που προέκυψαν. Ιδανική ισορροπία μεταξύ των θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων του υβριδικού υλικού μπορεί να επιτευχθεί, όταν η ποσότητα τασιενεργού ουσίας που χρησιμοποιείται για την τροποποίηση του ορυκτού είναι ισοδύναμη του 150% της CEC του ορυκτού.

Στη συνέχεια εξετάστηκε ο ρόλος της περιεκτικότητας του τροποποιημένου ορυκτού στη δομή και τη θερμομηχανική συμπεριφορά υβριδικών υλικών PLLA/MMT και PCL/MMT, τα οποία δημιουργήθηκαν με τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα. Προέκυψε ότι η παρουσία του ανόργανου ενισχυτικού είχε διαφορετική επίδραση στα χαρακτηριστικά των δύο συστημάτων. Νανοσύνθετα υλικά δημιουργήθηκαν και με τη χρήση μικροεκβολέα και εξετάστηκε η επίδραση της διαδικασίας παρασκευής στη δομή και τις θερμικές ιδιότητες των τελικών υβριδικών υλικών.

Τέλος, παρασκευάστηκαν υβριδικά υλικά PDLLA με διάφορες συγκεντρώσεις τροποποιημένου MMT με τη μέθοδο της ανάμειξης τήγματος. Κατόπιν, παρήχθησαν πορώδεις δομές με τη μέθοδο της ισοθερμοκρασιακής ταχείας εκτόνωσης με τη χρήση υπερκρίσιμου CO<sub>2</sub> ως μέσο πορογέννησης. Η παρουσία του

ανόργανου ορυκτού οδήγησε σε μείωση της μέσης διαμέτρου των πόρων, ενώ η πυκνότητα του αφρώδους υλικού και η αριθμητική πυκνότητα των πόρων αυξήθηκαν με την αύξηση της συγκέντρωσης του τροποποιημένου ΜΜΤ.

## Summary

---

---

Recently, extensive research has been focused on the development of microcellular polymer foams because they offer multiple advantages relative to their solid analogs, such as substantial material savings and improved mechanical properties. Moreover, considerable effort has been devoted to polymer clay nanocomposites where addition of a small amount of clay can dramatically improve a wide variety of properties of the polymer matrix.

In the present dissertation, the development of polymer clay nanocomposite and microcellular foams was studied. Understanding the parameters affecting the structure and properties of nanocomposite material is of fundamental importance in designing microcellular nanocomposite foams with desired properties. For this reason the modification of sodium montmorillonite (NaMMT) through the insertion of the amphiphilic hexadecylammonium cations into the clay's interlayer spaces has been initially studied. Alkylammonium concentrations equivalent to 0.15 - 3.00 times the cation exchange capacity of the clay were used. The conformation of the surfactant cations in the confined space of the silicate galleries was investigated by XRD and SEM, while the organoclay's thermal stability was examined by TGA. The clay's surface properties induced by the ion-exchange process were followed by measurements of the mineral's zeta potential as a function of pH and surfactant concentration, while the coagulation rates of organoclay suspensions in water and in chloroform were examined using the DLS technique. All the results are consistent with showing that the overall characteristics and thus, the behavior of the modified MMT particles strongly depends on the alkylammonium surfactant concentration used in the modification process.

In the next stage of the thesis nanocomposite materials consisted of poly(L-lactic acid) and modified montmorillonite were prepared by the solution intercalation method and the role of the clay modification level on the structural, thermal and mechanical characteristics of the resultant hybrids was investigated. The results showed that proper separation of the clay layers due to the polymer insertion can be achieved, provided that the inorganic cations in the interlayer space are completely exchanged by the amphiphilic cations. Additionally, an ideal balance between thermal

and mechanical properties can be obtained at surfactant quantity equivalent to 1.5 times the clay CEC.

The role of nanostructure on the thermal and mechanical behavior of the hybrid materials was studied next. Nano- and microcomposites of PLLA with various loadings of natural and hexadecylamine-modified montmorillonite were prepared by the solvent casting method. The structure of the composites was investigated by XRD, TEM and AFM and their thermal behavior by TGA and DSC. Moreover, their mechanical properties were explored under tensile loading conditions. Nanocomposites were found to display increased thermal stability and improved tensile properties compared to conventional counterparts and pure polymer. SEM observation of the deformed surfaces affirmed a different deformation process mechanism between the two types of composites

PLLA/organo-montmorillonite nanocomposites were also prepared using a micro-extruder and the effect of the preparation procedure on the composite's structure and thermal properties was investigated. It was evident that clay dispersibility was higher at the hybrids prepared through a solution. On the other hand, hybrids prepared by melt intercalation displayed an intercalated structure which is not affected by the clay loading. Furthermore, these materials exhibited the most enhanced thermal stability.

The solution intercalation method was used for PCL clay nanocomposite preparation and influence of MMT loading on the morphology and thermomechanical properties of the resultant hybrids was studied. Nanoclay incorporation significantly enhanced the polymer stiffness without sacrificing its ductility. It was also observed a  $T_g$  suppression for the hybrid material.

PDLLA clay nanocomposites were prepared by melt intercalation method and then microcellular structures were produced by isothermal pressure quench using supercritical  $CO_2$  as a foaming agent. The results indicate that the introduction of the dispersed clays into the polymer matrix favored the heterogeneous nucleation. Hence, increase of the clay loading decreases the mean pore diameter, while increases the bulk foam density and the cell density.

## Στοιχεία πρωτοτυπίας της διατριβής

---

Στις καινοτομίες της διατριβής μπορούν να συμπεριληφθούν τα εξής:

- Συσχέτιση του ρυθμού συσσωμάτωσης διασπορών του τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη σε οργανικά ( $\text{CHCl}_3$ ) και υδατικά μέσα με τη συγκέντρωση του τασιενεργού συστατικού που χρησιμοποιείται για την τροποποίηση του πολυστρωματικού ορυκτού, με τη μέθοδο της δυναμικής σκέδασης του φωτός.
- Μελέτη της επίδρασης του βαθμού τροποποίησης του μοντμοριλλονίτη στη δομή και τις θερμομηχανικές ιδιότητες υβριδικών υλικών που προέκυψαν με τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα. Επίσης, η διερεύνηση του μηχανισμού παραμόρφωσης των υλικών αυτών σε συνάρτηση με την ποσότητα της επιφανειοδραστικής ουσίας που χρησιμοποιείται για την τροποποίηση του ορυκτού.
- Διερεύνηση του ρόλου του βαθμού τροποποίησης του μοντμοριλλονίτη στη δομή και τις θερμικές ιδιότητες υβριδικών υλικών πολυ(L-γαλακτικού οξέος) που προέκυψαν με τη χρήση μικροεκβολέα.
- Συγκριτική μελέτη νανοσύνθετων πολυ(L-γαλακτικού οξέος)/μοντμοριλλονίτη που προέκυψαν με τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα και ανάμειξης τήγματος με βάση τη δομή και τα θερμικά τους χαρακτηριστικά.

## Περιεχόμενα

---

<b>Εισαγωγή – Σκοπός της διατριβής.....</b>	<b>1</b>
<b>1<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Πολυστρωματικά ορυκτά της αργίλου.....</b>	<b>7</b>
1.1. Εισαγωγή.....	7
1.2. Ορυκτά της αργίλου.....	7
1.3. Σμεκτίτες.....	9
1.3.1. Δομή.....	9
1.3.2. Κατανομή φορτίου.....	10
1.3.3. Η θεωρία της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας.....	12
1.3.4. Ηλεκτροκινητικά φαινόμενα διασπορών του ορυκτού.....	13
1.3.5. Συσσωμάτωση σωματιδίων σε διασπορές ορυκτού.....	14
1.4. Οργανική τροποποίηση ορυκτού.....	16
<b>2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά με πολυστρωματικά ορυκτά.....</b>	<b>21</b>
2.1. Εισαγωγή.....	21
2.2. Δομή των νανοσύνθετων υλικών.....	22
2.3. Μέθοδοι παρασκευής των νανοσύνθετων υλικών.....	24
2.4. Εφαρμογές των νανοσύνθετων υλικών.....	26
2.4.1. Υλικά συσκευασία.....	26
2.4.2. Βιομηχανία αυτοκινήτου.....	26
2.4.3. Υλικά κατασκευής καλωδίων.....	26
<b>3<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Πορώδη βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή.....</b>	<b>28</b>
3.1. Πορώδη πολυμερή.....	28
3.2. Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή.....	30
3.2.1. Πολυ(γαλακτικό οξύ).....	31
3.2.2. Πολυ(ε-καπρολακτόνη).....	33
3.3. Μέθοδοι παραγωγής πορωδών πολυμερών.....	33
3.3.1. Εναπόθεση από διάλυμα/έκπλυση σωματιδίων.....	34
3.3.2. Διαχωρισμός φάσεων.....	34
3.3.3. Χρήση υπερκρίσιμου CO <sub>2</sub> ως μέσου πορογέννησης.....	35



<b>4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Μέθοδοι ανάλυσης και χαρακτηρισμού των υλικών.....</b>	<b>38</b>
4.1. Έλεγχος κolloειδούς συμπεριφοράς.....	38
4.1.1. Δυναμική σκέδαση του φωτός.....	38
4.2. Προσδιορισμός μηχανικών ιδιοτήτων.....	40
4.2.1. Προσδιορισμός μηχανικών ιδιοτήτων στον εφελκυσμό.....	40
4.2.2. Δυναμική μηχανική και θερμική ανάλυση.....	41
4.3. Έλεγχος θερμικής συμπεριφοράς.....	42
4.3.1. Θερμοσταθμική ανάλυση.....	42
4.3.2. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης.....	43
4.4. Έλεγχος της μορφολογίας.....	44
4.4.1. Περίθλαση ακτίνων Χ.....	44
4.4.2. Οπτική μικροσκοπία.....	44
4.4.3. Ηλεκτρονική μικροσκοπία.....	45
4.4.4. Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων.....	47
4.4.5. Μέτρηση πυκνότητας στερεών με τη μέθοδο της άνωσης.....	48
4.4.6. Προσδιορισμός του μεγέθους των πόρων με ανάλυση εικόνας.....	48
4.4.7. Υπολογισμός της αριθμητικής πυκνότητας των πόρων.....	48
<b>5<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Τροποποίηση φυσικού μοντμοριλλονίτη: Ο ρόλος της συγκέντρωσης του τασιενεργού συστατικού στη μορφολογία, τις θερμικές ιδιότητες και την κolloειδή συμπεριφορά του ορυκτού.....</b>	<b>50</b>
5.1. Εισαγωγή.....	50
5.2. Πειραματικό μέρος.....	52
5.2.1. Υλικά.....	52
5.2.2. Τροποποίηση του φυσικού ορυκτού.....	52
5.2.3. Χαρακτηρισμός του τροποποιημένου ορυκτού.....	52
5.3. Αποτελέσματα και σχολιασμός.....	53
5.3.1. Μορφολογία του τροποποιημένου ορυκτού.....	53
5.3.2. Θερμικές ιδιότητες του τροποποιημένου ορυκτού.....	58
5.3.3. Ηλεκτροφορητική κινητικότητα.....	62
5.3.4. Δυναμική σκέδαση του φωτός.....	65

<b>6<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Μορφολογία και θερμομηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών πολυ(L-γαλακτικού οξέος)/μοντμοριλλονίτη: Ο ρόλος του βαθμού τροποποίησης του ενισχυτικού.....</b>	<b>68</b>
6.1. Εισαγωγή.....	68
6.2. Πειραματικό μέρος.....	71
6.2.1. Υλικά.....	71
6.2.2. Τροποποίηση του ορυκτού.....	71
6.2.3. Παρασκευή των υβριδικών υλικών.....	72
6.2.4. Χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών.....	72
6.3. Αποτελέσματα και σχολιασμός.....	73
6.3.1. Μορφολογία των υβριδικών υλικών.....	73
6.3.2. Μηχανική συμπεριφορά των υβριδικών υλικών.....	79
6.3.3. Θερμικά χαρακτηριστικά των υβριδικών υλικών.....	86
<b>7<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Επίδραση της συγκέντρωσης του ενισχυτικού στη μορφολογία και τις θερμομηχανικές ιδιότητες υβριδικών υλικών πολυ(L-γαλακτικού οξέος)/μοντμοριλλονίτη: Σύγκριση μικροδομής – νανοδομής.....</b>	<b>95</b>
7.1 Εισαγωγή.....	95
7.2. Πειραματικό μέρος.....	96
7.2.1. Υλικά.....	96
7.2.2. Τροποποίηση του ορυκτού.....	96
7.2.3. Παρασκευή των υβριδικών υλικών.....	96
7.2.4. Χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών.....	97
7.3. Αποτελέσματα και σχολιασμός.....	98
7.3.1. Χαρακτηριστικά του τροποποιημένου ορυκτού.....	98
7.3.2. Μορφολογία των σύνθετων υλικών.....	101
7.3.3. Θερμικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών.....	108
7.3.4. Μηχανική συμπεριφορά των σύνθετων υλικών.....	119
<b>8<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Μορφολογία και θερμομηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών πολυ(ε-καπρολακτόνης) με πολυστρωματικά ορυκτά.....</b>	<b>125</b>
8.1. Εισαγωγή.....	125
8.2. Πειραματικό μέρος.....	126

8.2.1. Υλικά.....	126
8.2.2. Παρασκευή των νανοσύνθετων υλικών.....	127
8.2.3. Χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων υλικών.....	127
8.3. Αποτελέσματα και σχολιασμός.....	128
8.3.1. Ηλεκτροκινητικές ιδιότητες του τροποποιημένου ορυκτού.....	128
8.3.2. Μορφολογία των νανοσύνθετων υλικών.....	128
8.3.3. Θερμικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών.....	129
8.3.4. Μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών.....	132
8.3.5. Δυναμικές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών.....	133
<b>9<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Παραγωγή νανοσύνθετων υλικών πολυ(L-γαλακτικού οξέος)/μοντμοριλλονίτη με τη χρήση διαλύτη και την εφαρμογή διάτμησης: Συγκριτική μελέτη.....</b>	<b>136</b>
9.1. Εισαγωγή.....	136
9.2. Πειραματικό μέρος.....	137
9.2.1. Υλικά.....	137
9.2.2. Παρασκευή των υβριδικών υλικών.....	137
9.2.3. Χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών.....	137
9.3. Αποτελέσματα και σχολιασμός.....	138
9.3.1. Διαφοροποίηση του ποσοστού του ορυκτού.....	138
9.3.1.1. Μορφολογία των νανοσύνθετων υλικών.....	138
9.3.1.2. Θερμική συμπεριφορά των νανοσύνθετων υλικών.....	140
9.3.2. Διαφοροποίηση του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού.....	146
9.3.2.1. Μορφολογία των νανοσύνθετων υλικών.....	146
9.3.2.2. Θερμική συμπεριφορά των νανοσύνθετων υλικών.....	148
<b>10<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Παραγωγή μικροκυψελωτών δομών νανοσύνθετων βιοαποικοδομήσιμων πολυμερικών υλικών.....</b>	<b>154</b>
10.1. Εισαγωγή.....	154
10.2. Θεωρία εμπυρήνωσης.....	157
10.3. Πειραματικό μέρος.....	158
10.3.1. Υλικά.....	158
10.3.2. Παρασκευή των νανοσύνθετων υλικών.....	158

10.3.3. Παραγωγή των πορωδών δομών.....	159
10.3.4. Χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων υλικών και των πορωδών δομών.....	160
10.4. Αποτελέσματα και σχολιασμός.....	161
10.4.1. Χαρακτηριστικά των νανοσύνθετων υλικών.....	161
10.4.2. Χαρακτηριστικά των πορωδών δομών.....	163
10.4.2.1. Επίδραση της συγκέντρωσης του ενισχυτικού.....	166
10.4.2.2. Επίδραση της πίεσης.....	169
<b>11<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Σύνοψη – Συμπεράσματα – Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....</b>	<b>170</b>
11.1. Σύνοψη.....	170
11.2. Ανακεφαλαίωση βασικών συμπερασμάτων.....	175
11.3. Δημοσίευση των αποτελεσμάτων.....	177
11.4. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	181
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>182</b>
<b>Παράρτημα Α: Κατανομές μεγέθους των πόρων.....</b>	<b>195</b>

## Κατάλογος Εικόνων

	σελ
<b>Εικόνα 1.1.</b> (α) Τετράεδρο πυριτίου και (β) οκτάεδρο αργιλίου.....	8
<b>Εικόνα 1.2.</b> Διευθέτηση (α) πυριτικού και (β) αργιλικού φύλλου.....	8
<b>Εικόνα 1.3.</b> Κρυσταλλική δομή 2:1 αργιλοπυριτικών ορυκτών.....	9
<b>Εικόνα 1.4.</b> (α) Συστοιχία στρωμάτων του ορυκτού και (β) διαστάσεις στρώματος.....	10
<b>Εικόνα 1.5.</b> Ανάπτυξη φορτίου στις ακμές των στρωμάτων του μοντοριλλονίτη. Επίδραση του pH του διαλύματος.....	11
<b>Εικόνα 1.6.</b> Η δομή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας στην επιφάνεια στρώματος του ορυκτού.....	13
<b>Εικόνα 1.7.</b> Τρόποι συσχέτισης των στρωμάτων του ορυκτού: (α) όψη με όψη, (β) ακμή με όψη, (γ) ακμή με ακμή, (δ) πλήρης διασπορά.....	15
<b>Εικόνα 1.8.</b> Οργανικά τροποποιημένος μοντοριλλονίτης.....	17
<b>Εικόνα 1.9.</b> Ο βασικός χημικός χαρακτήρας μια τασιενεργού ουσίας .....	17
<b>Εικόνα 1.10.</b> Διευθέτηση των τασιενεργών ουσιών στον ενδοστρωματικό χώρο σε μορφή (α) μονού και (β) διπλού μοριακού στρώματος παράλληλου προς την επιφάνεια του ορυκτού, (γ) ψευδοτριπλού μοριακού στρώματος, (δ) μονού και (ε) διπλού μοριακού στρώματος προσανατολισμένου υπό γωνία προς την επιφάνεια του ορυκτού.....	19
<b>Εικόνα 2.1.</b> Σχηματική απεικόνιση των διαφορετικών δομών των σύνθετων υλικών πολυμερούς με πολυστρωματικά ορυκτά.....	23
<b>Εικόνα 3.1.</b> Πολυ(γαλακτικό οξύ).....	32
<b>Εικόνα 3.2.</b> (α) D(-) και (β) L(+) γαλακτικό οξύ.....	32
<b>Εικόνα 3.3.</b> Πολυ(ε-καπρολακτόνη).....	33
<b>Εικόνα 3.4.</b> Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας παραγωγής πορώδους δομής με χρήση CO <sub>2</sub> ως μέσου πορογέννεσης .....	36
<b>Εικόνα 4.1.</b> Ημιτονοειδής μεταβολή τάσης και παραμόρφωσης σε γραμμικό ιξωδοελαστικό υλικό.....	41
<b>Εικόνα 5.1.</b> Φωτογραφίες SEM για (α) και (γ) το φυσικό και (β) και (δ) το τροποποιημένο ορυκτό στο οποίο προστέθηκε ποσότητα HDA τριπλάσια της CEC του ορυκτού.....	54

<b>Εικόνα 6.1.</b>	Φωτογραφία TEM σύνθετων υλικών PLLA/τροποποιημένου MMT στην οποία είναι εμφανής η συνύπαρξη (α) διεσπαρμένων, (β) εμφωλιασμένων και (γ) μη διεσπαρμένων φυλλιδίων του ορυκτού. Η περιεκτικότητα του τασιενεργού ήταν ισοδύναμη με τη CEC του ορυκτού.....	75
<b>Εικόνα 6.2.</b>	Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου από τη μορφολογία της επιφάνειας υβριδίων PLLA/τροποποιημένου MMT, όπου η συγκέντρωση της αμφίφιλης ουσίας ήταν ισοδύναμη με (α) 30%, (β) 50%, (γ) 75%, (δ) 100%, (ε), (ζ) 250 % και (η), (θ) 300% της CEC του ορυκτού.....	78
<b>Εικόνα 6.3.</b>	Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου από τη μορφολογία της επιφάνειας γύρω από τη ρωγμή σύνθετων υλικών PLLA/C <sub>16</sub> MMT, όπου η συγκέντρωση του τασιενεργού συστατικού ήταν ισοδύναμη με το (α), 30%, (β) 50%, (γ) 75%, (δ) 100%, (ε) 125%, (ζ) 200%, (η) 250% και (θ) 300% της CEC του ορυκτού.....	83
<b>Εικόνα 6.4.</b>	Εικόνες SEM από τη μορφολογία της επιφάνειας γύρω από τη ρωγμή σύνθετων υλικών PLLA/C <sub>16</sub> MMT, όπου η συγκέντρωση του τασιενεργού συστατικού ήταν ισοδύναμη με το (α), (β) 30%, (γ) 75%, (δ) 100%, (ε) 150%, (ζ) 200% , (η) 250% και (θ) 300% της CEC του ορυκτού .....	85
<b>Εικόνα 6.5.</b>	Μηχανισμός συνάθροισης της ανόργανης ύλης κατά τη σταδιακή απώλεια των πτητικών προϊόντων της καύσης σε ένα νανοσύνθετο υλικό. Η συνάθροιση αυτή επιβραδύνει την περαιτέρω εξαέρωση του υλικού .....	90
<b>Εικόνα 7.1.</b>	Φωτογραφίες SEM για (α) τον φυσικό και (β) τον τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη.....	99
<b>Εικόνα 7.2.</b>	Φωτογραφίες TEM νανοσύνθετων υλικών PLLA με (α) 3% κβ, (β) 5% κβ και (γ) 9% κβ C <sub>16</sub> MMT.....	104
<b>Εικόνα 7.3.</b>	(α) Φωτογραφίες TEM νανοσύνθετων υλικών PLLA με 15% κβ C <sub>16</sub> MMT. Φωτογραφίες TEM υψηλής ανάλυσης από το ίδιο δείγμα, όπου διακρίνονται περιοχές με δομής (β) παρεμβολής και (γ) διεσπαρμένη.....	105
<b>Εικόνα 7.4.</b>	Φωτογραφία TEM μικροσύνθετου υλικού PLLA με 3% κβ NaMMT	106

<b>Εικόνα 7.5.</b>	Επάνω: Απεικονίσεις AFM (α) φάσης και (β) τοπογραφίας νανოსύνθετου υλικού PLLA με 3% κβ C <sub>16</sub> MMT, το οποίο εμφανίζει διεσπαρμένη δομή. Κάτω: Επιφανειακή μορφολογία κατά μήκος της μαύρης γραμμής στην Εικόνα (α).....	107
<b>Εικόνα 7.6.</b>	Επάνω: Απεικονίσεις AFM (α) φάσης και (β) τοπογραφίας νανοςύνθετου υλικού PLLA με 9% κβ C <sub>16</sub> MMT, το οποίο εμφανίζει δομή παρεμβολής. Κάτω: Επιφανειακή μορφολογία κατά μήκος της μαύρης γραμμής στην εικόνα (α). Οι ανοιχτόχρωμες περιοχές αντιπροσωπεύουν εμφωλιασμένα σωματίδια ορυκτού.....	108
<b>Εικόνα 7.7.</b>	Φωτογραφίες SEM από τη μορφολογία της επιφάνειας παραμόρφωσης στην περιοχή γύρω από τη ρωγμή για τα υβριδικά υλικά με PLLA και την προσθήκη 9% κβ C <sub>16</sub> MMT ((α) και (γ)) και 9% κβ NaMMT ((β) και (δ)).....	121
<b>Εικόνα 7.8.</b>	Φωτογραφίες TEM από το νανοςύνθετο υλικό που προέκυψε με την προσθήκη 5% κβ C <sub>16</sub> MMT. Οι λευκές περιοχές αντιπροσωπεύουν κενά τα οποία σχηματίστηκαν ανάμεσα στα στρώματα του ορυκτού κατά τη διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος.....	122
<b>Εικόνα 7.9.</b>	Φωτογραφίες SEM από τη μορφολογία της επιφάνειας θραύσης των υβριδικών υλικών με PLLA και την προσθήκη (α) 1% κβ και (β) 9% κβ C <sub>16</sub> MMT Τα δείγματα θραύστηκαν χρησιμοποιώντας υγρό άζωτο.....	124
<b>Εικόνα 8.1.</b>	Μοριακή δομή της επιφανειοδραστικής ουσίας που χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία του τροποποιημένου MMT (Cl 25A). Όπου HT είναι αλυσίδα υδρογονανθράκων (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14).....	126
<b>Εικόνα 10.1.</b>	Πειραματική διάταξη παραγωγής πορωδών δομών με τη μέθοδο της ισοθερμοκρασιακής ταχείας εκτόνωσης: (A) οβίδα CO <sub>2</sub> , (B) αντλία σύριγγας, (C) κελί υψηλής πίεσης.....	159
<b>Εικόνα 10.2.</b>	Χαρακτηριστική πορώδης δομή νανοςύνθετου πολυ(D,L-γαλακτικού οξέως) με περιεκτικότητα 5% κβ σε ανόργανο ενισχυτικό (150 bar, 50 °C).....	163
<b>Εικόνα 10.3.</b>	Πορώδεις δομές πολυ(D,L-γαλακτικού οξέως): 45 °C, 150 bar. Περιεκτικότητα σε ενισχυτικό (α) 0% κβ, (β) 1% κβ, (γ) 3% κβ, (δ) 5% κβ, (ε) 9% κβ, (στ) 15% κβ.....	164

## Κατάλογος Διαγραμμάτων

	σελ.
<b>Διάγραμμα 4.1.</b> Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για τα νανοσύνθετα υλικά PLLA/MMT.....	40
<b>Διάγραμμα 5.1.</b> Ακτινογραφήματα XRD ξηραμένης κονίας φυσικού και τροποποιημένου MMT με διάφορες συγκεντρώσεις HDA (με βάση τη CEC του ορυκτού).....	56
<b>Διάγραμμα 5.2.</b> Επίδραση του βαθμού τροποποίησης του MMT (με βάση τη CEC) στην ισοπλεγματική του απόσταση.....	57
<b>Διάγραμμα 5.3.</b> (α) Καμπύλες TGA και (β) πρώτη παράγωγος των καμπυλών αυτών (DTG) για το φυσικό και τον τροποποιημένο MMT με διάφορες συγκεντρώσεις δεκαεξυλαμμωνίου (σε σχέση με τη CEC του ορυκτού).....	60
<b>Διάγραμμα 5.4.</b> Επίδραση του pH του εναιωρήματος και της συγκέντρωσης του τασιενεργού στο ζ δυναμικό του τροποποιημένου ορυκτού. Η μαύρη γραμμή αντιπροσωπεύει σιμοειδή προσέγγιση.....	64
<b>Διάγραμμα 5.5.</b> ζ δυναμικό MMT, ο οποίος έχει υποστεί τροποποίηση σε διαφορετικό βαθμό, σε pH ~ 6.5.....	65
<b>Διάγραμμα 5.6.</b> Επίδραση της συγκέντρωσης του τασιενεργού συστατικού (με βάση τη CEC του ορυκτού) στο ρυθμό συσσωμάτωσης σωματιδίων τροποποιημένου MMT, τα οποία έχουν διασπαρεί στο νερό.....	66
<b>Διάγραμμα 5.7.</b> Επίδραση της συγκέντρωσης του τασιενεργού συστατικού (με βάση τη CEC του ορυκτού) στο ρυθμό συσσωμάτωσης σωματιδίων τροποποιημένου MMT τα οποία έχουν διασπαρεί στο CHCl <sub>3</sub> .....	67
<b>Διάγραμμα 6.1.</b> Ακτινογραφήματα XRD για (α) το τροποποιημένο ορυκτό και (β) το σύνθετο που προέκυψε.....	74
<b>Διάγραμμα 6.2.</b> Καμπύλες TGA για τα σύνθετα PLLA/C <sub>16</sub> MMT τροποποιημένου με διάφορες συγκεντρώσεις HDA, (α) σε ατμόσφαιρα N <sub>2</sub> και (β) στον αέρα.....	87
<b>Διάγραμμα 6.3.</b> Επίδραση του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού στη θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης (υπολογισμένη σε απώλεια βάρους 2%) του σύνθετου υλικού.....	88



<b>Διάγραμμα 6.4.</b>	(α) Επίδραση του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού στο ρυθμό απώλειας μάζας του σύνθετου υλικού σε οξειδωτική ατμόσφαιρα και ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (260 °C). (β) Χρόνος που απαιτείται για 40% αποικοδόμηση του σύνθετου υλικού.....	89
<b>Διάγραμμα 6.5.</b>	Θερμογραφήματα DSC σύνθετων υλικών PLLA με MMT ο οποίος είχε υποστεί τροποποίηση σε διαφορετικό βαθμό (σε σχέση με τη CEC του ορυκτού), μετά από απότομη ψύξη τους.....	92
<b>Διάγραμμα 6.6.</b>	Θερμογραφήματα DSC σύνθετων υλικών PLLA με διάφορες περιεκτικότητες HDA (χωρίς την προσθήκη ορυκτού) μετά από απότομη ψύξη.....	94
<b>Διάγραμμα 7.1.</b>	Ακτινογραφήματα XRD για το φυσικό και τον τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη.....	99
<b>Διάγραμμα 7.2.</b>	Δυναμικό ζ φυσικού και τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη συναρτήσει του pH του διαλύματος.....	101
<b>Διάγραμμα 7.3.</b>	Ακτινογραφήματα XRD για τα νανοσύνθετα υλικά από PLLA και διάφορες περιεκτικότητες C <sub>16</sub> MMT.....	102
<b>Διάγραμμα 7.4.</b>	Ακτινογραφήματα XRD για τα φυσικό ορυκτό και το σύνθετο που προέκυψε από ανάμιξη PLLA με 3% κβ του NaMMT.....	103
<b>Διάγραμμα 7.5.</b>	Καμπύλες TGA για τα νανοσύνθετα υλικά από PLLA και διάφορες συγκεντρώσεις C <sub>16</sub> MMT σε αδρανή (N <sub>2</sub> ) ατμόσφαιρα...	110
<b>Διάγραμμα 7.6.</b>	Καμπύλες TGA για το καθαρό πολυμερές, το φυσικό και το τροποποιημένο ορυκτό σε αδρανή ατμόσφαιρα.....	110
<b>Διάγραμμα 7.7.</b>	Καμπύλες TGA για τα μικροσύνθετα υλικά από PLLA και διάφορες συγκεντρώσεις NaMMT σε αδρανή (N <sub>2</sub> ) ατμόσφαιρα....	111
<b>Διάγραμμα 7.8.</b>	Επίδραση του είδους και της περιεκτικότητας του ορυκτού στη θερμοκρασία, όπου το σύνθετο χάνει το 1% του βάρους του, σε αδρανή ατμόσφαιρα.....	111
<b>Διάγραμμα 7.9.</b>	Καμπύλες TGA για τα νανοσύνθετα υλικά από PLLA και διάφορες συγκεντρώσεις C <sub>16</sub> MMT σε περιβάλλον οξείδωσης.....	112
<b>Διάγραμμα 7.10.</b>	Καμπύλες TGA για τα μικροσύνθετα υλικά από PLLA και διάφορες συγκεντρώσεις C <sub>16</sub> MMT σε περιβάλλον οξείδωσης.....	113
<b>Διάγραμμα 7.11.</b>	Επίδραση του είδους και της περιεκτικότητας του ορυκτού στη θερμοκρασία, όπου το σύνθετο χάνει το 1% του βάρους του, σε περιβάλλον οξείδωσης.....	113

<b>Διάγραμμα 7.12.</b>	(α) Επίδραση της περιεκτικότητας του C <sub>16</sub> MMT στο ρυθμό απώλειας βάρους των νανοσύνθετων υλικών σε περιβάλλον οξειδωσης και ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (280 °C). (β) Επίδραση της περιεκτικότητας του C <sub>16</sub> MMT στο χρόνο που απαιτείται για 50% απώλεια βάρους των νανοσύνθετων υλικών...	114
<b>Διάγραμμα 7.13.</b>	Καμπύλες TGA σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (280 °C) και περιβάλλον οξειδωσης για τα νανοσύνθετα (με 3% κβ C <sub>16</sub> MMT) και τα μικροσύνθετα υλικά (με 3% κβ NaMMT).....	115
<b>Διάγραμμα 7.14.</b>	Θερμογραφήματα DSC νανοσύνθετων υλικών PLLA με διάφορα ποσοστά C <sub>16</sub> MMT, μετά από απότομη ψύξη.....	116
<b>Διάγραμμα 7.15.</b>	Θερμογραφήματα DSC μικροσύνθετων υλικών PLLA με διάφορα ποσοστά NaMMT μετά από απότομη ψύξη.....	118
<b>Διάγραμμα 7.16.</b>	Επίδραση του είδους και της περιεκτικότητας του ορυκτού (α) στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση (T <sub>c</sub> ) και (β) στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T <sub>g</sub> ) και στο σημείο τήξης (T <sub>m</sub> ) του πολυμερούς.....	118
<b>Διάγραμμα 8.1.</b>	Δυναμικό ζ για το φυσικό και το τροποποιημένο ορυκτό συναρτήσει του pH του διαλύματος.....	128
<b>Διάγραμμα 8.2.</b>	Ακτινογραφήματα XRD των νανοσύνθετων υλικών PCL με διάφορες περιεκτικότητες οργανικά τροποποιημένου ορυκτού.....	129
<b>Διάγραμμα 8.3.</b>	(α) Καμπύλες TGA των υβριδικών υλικών από PCL με διάφορες συγκεντρώσεις οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη σε αδρανή ατμόσφαιρα. (β) Επίδραση του ποσοστού του ορυκτού στη θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης του υβριδικού υλικού.....	130
<b>Διάγραμμα 8.4.</b>	Επίδραση της συγκέντρωσης του τροποποιημένου ορυκτού στην απώλεια βάρους των υβριδικών υλικών σε συνθήκες οξειδωσης και ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (250 °C).....	131
<b>Διάγραμμα 8.5.</b>	Ενδόθερμες καμπύλες τήξης για το καθαρό πολυμερές και τα υβριδικά υλικά.....	132
<b>Διάγραμμα 8.6.</b>	Επίδραση του ποσοστού του τροποποιημένου ορυκτού (α) στο μέτρο αποθήκευσης και (β) στην εφαπτομένη απωλείας των υβριδικών υλικών.....	135

<b>Διάγραμμα 9.1.</b>	Ακτινογραφήματα XRD υβριδικών υλικών τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο (α) τήγματος και (β) εναπόθεσης από διάλυμα.....	139
<b>Διάγραμμα 9.2.</b>	Καμπύλες TGA υβριδικών υλικών τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο (α) τήγματος και (β) εναπόθεσης από διάλυμα σε αδρανή ατμόσφαιρα.....	141
<b>Διάγραμμα 9.3.</b>	Καμπύλες TGA υβριδικών υλικών τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο (α) τήγματος και (β) εναπόθεσης από διάλυμα σε συνθήκες οξείδωσης.....	142
<b>Διάγραμμα 9.4.</b>	Επίδραση της διαδικασίας παρασκευής των υβριδικών υλικών καθώς και της περιεκτικότητάς τους σε ενισχυτικό, στη θερμοκρασία που πραγματοποιείται ελάττωση της μάζας τους κατά 2%, (α) σε αδρανή ατμόσφαιρα (N <sub>2</sub> ) και (β) σε συνθήκες οξείδωσης (αέρας).....	143
<b>Διάγραμμα 9.5.</b>	Θερμογραφήματα DSC των νανოსύνθετων υλικών PLLA με διάφορα ποσοστά C <sub>16</sub> MMT, τα οποία προέκυψαν με τη μέθοδο (α) ανάμειξης τήγματος και (β) εναπόθεσης από διάλυμα.....	144
<b>Διάγραμμα 9.6.</b>	Επίδραση της διαδικασίας παραγωγής στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T <sub>c</sub> ) και στο σημείο τήξης (T <sub>m</sub> ) των νανοςύνθετων υλικών.....	145
<b>Διάγραμμα 9.7.</b>	Ακτινογραφήματα XRD για (α) το τροποποιημένο ορυκτό και τα υβριδικά υλικά που προέκυψαν με τη μέθοδο (β) εναπόθεσης από διάλυμα και (γ) ανάμειξης τήγματος.....	147
<b>Διάγραμμα 9.8.</b>	Καμπύλες TGA για τα σύνθετα PLLA/C <sub>16</sub> MMT τροποποιημένου με διάφορες συγκεντρώσεις HDA, (α) σε ατμόσφαιρα N <sub>2</sub> και (β) στον αέρα.....	149
<b>Διάγραμμα 9.9.</b>	Επίδραση της διαδικασίας παρασκευής και του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού στη θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης (υπολογισμένη σε απώλεια βάρους 2%) του νανοςύνθετου υλικού σε (α) αδρανή και (β) οξειδωτική ατμόσφαιρα.....	150
<b>Διάγραμμα 9.10.</b>	Ρυθμός απώλειας μάζας του σύνθετου υλικού που παρασκευάστηκε με ανάμειξη τήγματος ως συνάρτηση του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού σε οξειδωτική ατμόσφαιρα και ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (260 °C).....	151

<b>Διάγραμμα 9.11.</b>	Επίδραση της διαδικασίας παρασκευής στο χρόνο που απαιτείται για 40% αποικοδόμηση του νανοσύνθετου υλικού.....	151
<b>Διάγραμμα 9.12.</b>	Θερμογραφήματα DSC σύνθετων υλικών PLLA με MMT που είχε υποστεί τροποποίηση σε διαφορετικό βαθμό (σε σχέση με τη CEC του ορυκτού), μετά από απότομη ψύξη τους. Τα υλικά παρασκευάστηκαν με ανάμειξη τήγματος.....	152
<b>Διάγραμμα 10.1.</b>	Ακτινογραφήματα XRD νανοϋβριδικών υλικών PDLLA με διάφορες συγκεντρώσεις Cl 25A.....	161
<b>Διάγραμμα 10.2.</b>	(α) Καμπύλες TGA για το καθαρό πολυμερές και τα νανοσύνθετα υλικά. (β) Επίδραση της συγκέντρωσης της ανόργανης ουσίας στη θερμοκρασία όπου πραγματοποιείται 10% απώλεια μάζας του σύνθετου υλικού.....	162
<b>Διάγραμμα 10.3.</b>	Εξάρτηση της μέσης διαμέτρου των πόρων από την περιεκτικότητα σε ανόργανο ενισχυτικό.....	165
<b>Διάγραμμα 10.4.</b>	Επίδραση της συγκέντρωσης του ανόργανου ενισχυτικού στην πυκνότητα του αφρού.....	165
<b>Διάγραμμα 10.5.</b>	Επίδραση της συγκέντρωσης του ανόργανου ενισχυτικού στην αριθμητική πυκνότητα των πόρων.....	166
<b>Διάγραμμα Α.1.</b>	Κατανομές μεγέθους πόρων των νανοσύνθετων υλικών πολυ(D,L-γαλακτικού οξέος) με διάφορες συγκεντρώσεις τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, σε θερμοκρασία 45°C και πίεση (α) 120 και (β) 150 bar.....	197

## Κατάλογος Πινάκων

---

---

	σελ.
<b>Πίνακας 5.1.</b> Στάδια αποικοδόμησης για το φυσικό και τον τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη.....	62
<b>Πίνακας 6.1.</b> Επίδραση της συγκέντρωσης του τασιενεργού συστατικού στις μηχανικές ιδιότητες σύνθετων υλικών PLLA/οργανικά τροποποιημένου MMT.....	80
<b>Πίνακας 6.2.</b> Επίδραση της συγκέντρωσης του τασιενεργού συστατικού στις μηχανικές ιδιότητες του PLLA.....	81
<b>Πίνακας 6.3.</b> Επίδραση του βαθμού τροποποίησης του MMT στα θερμικά χαρακτηριστικά ( $T_g$ , $T_c$ , $T_m$ ) σύνθετων υλικών με PLLA.....	93
<b>Πίνακας 7.1.</b> Επίδραση του είδους και της περιεκτικότητας του ορυκτού στις μηχανικές ιδιότητες των υβριδικών υλικών.....	120
<b>Πίνακας 8.1.</b> Επίδραση του ποσοστού του τροποποιημένου ορυκτού στις μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών.....	133
<b>Πίνακας 9.1.</b> Θερμικά χαρακτηριστικά σύνθετων υλικών που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους ανάμειξης τήγματος και εναπόθεσης από διάλυμα.....	153
<b>Πίνακας A.1.</b> Χαρακτηριστικές τιμές θέσης και διασποράς των κατανομών μεγέθους των πόρων για τα νανοσύνθετα πολυ(D,L-γαλακτικού οξέος)/μοντμοριλλονίτη.....	196



## Εισαγωγή – Σκοπός της διατριβής

---

---

Τα πορώδη πολυμερή χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές ως υλικά συσκευασίας, ως μονωτικά υλικά, ως υλικά απόσβεσης τάσεων [Siripurapu et al. 2002] και ως ικρίωματα ανάπλασης ιστών στην ιστομηχανική [Ma 2004]. Επίσης, η παρουσία πόρων μέσα στην πολυμερική μήτρα επιφέρει αξιοσημείωτη ελάττωση της πυκνότητας, πράγμα το οποίο συνεπάγεται μεγάλη ελάττωση του κόστους [Zeng et al. 2003]. Ωστόσο, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μειωμένη μηχανική αντοχή και θερμική σταθερότητα σε σχέση με τα συμπαγή πολυμερή, καθώς το μέγεθος των πόρων τους είναι συνήθως μεγαλύτερο από 100 μm, ενώ η κατανομή των πόρων δεν είναι ομοιόμορφη [Park et al. 1998].

Τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί ιδιαίτερο βάρος στην ανάπτυξη μικροκυψελωτών υλικών με πόρους διαμέτρου μικρότερης από 10 μm και πυκνότητα πόρων  $10^9$  πόρους/cm<sup>3</sup> με τη χρήση υπερκρίσιμου CO<sub>2</sub> ως μέσου πορογέννεσης [Goel & Beckman 1994a]. Τα υλικά αυτά εμφανίζουν υψηλή αντοχή σε κρούση, ικανοποιητική δυσθραυστότητα, υψηλό λόγο δυσκαμψίας προς βάρος, μεγάλη αντοχή σε συνθήκες κόπωσης καθώς, επίσης, χαμηλή διηλεκτρική σταθερά και θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με τα συμβατικά πορώδη πολυμερή [Baldwin et al. 1996].

Πρόσφατα, η δημιουργία νανოსύνθετων πολυμερικών υλικών με πολυστρωματικά αργιλιοπυριτικά ορυκτά έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών, διότι αποτελεί μια εξαιρετικά αποτελεσματική μέθοδο για την παραγωγή νέων βελτιωμένων σύνθετων υλικών. Τα υλικά αυτά αποτελούνται από μήτρα πολυμερούς στην οποία έχουν ενσωματωθεί ανόργανα σωματίδια που έχουν τη μία τους διάσταση στη νανο-κλίμακα. Σε αυτό το μέγεθος τα ανόργανα πρόσθετα βελτιώνουν σημαντικά τις θερμικές, οπτικές και φυσικοχημικές ιδιότητες των πολυμερών παρόλο που το ποσοστό τους είναι μικρό. Έτσι, τα υβριδικά αυτά υλικά συγκρινόμενα με το καθαρό πολυμερές εμφανίζουν ενισχυμένο μέτρο ελαστικότητας και μηχανική αντοχή, αυξημένη θερμική σταθερότητα, μειωμένη διαπερατότητα αερίων, ενώ παράλληλα διατηρούνται τα βασικά χαρακτηριστικά των πολυμερών, όπως το χαμηλό τους βάρος, η εύκολη μορφοποίηση τους, η διαφάνεια και το χαμηλό τους κόστος [Alexandre & Dubois 2000, Giannelis 1996, LeBaron et al. 1999, Ray & Bhowmick 2001]. Επιπρόσθετα, τα νανოსωματίδια λόγω της μεγάλης ειδικής

επιφάνειας και του υψηλού λόγου των δύο διαστάσεων που διαθέτουν ενεργούν ως μέσα εμπυρήνωσης σε τεχνικές ανάπτυξης μικροκυψελωτών πολυμερών, με αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους των πόρων και την αύξηση της πυκνότητάς τους [Cao et al. 2004, Ito et al. 2006, Lee et al. 2005a, Okamoto et al. 2001, Tomasko et al. 2003a, Velasco et al. 2007, Zheng & Park 2005].

Ωστόσο, η μεγαλύτερη βελτίωση των ιδιοτήτων και η ικανότητα εμπυρήνωσης μπορεί να επιτευχθεί μόνο, όταν τα στρώματα του ορυκτού είναι ομοιόμορφα διεσπαρμένα στη μήτρα του πολυμερούς, ώστε η ιδιαίτερη δομή τους να αξιοποιείται πλήρως. Τόσο η φύση των συστατικών, όσο και η διαδικασία που ακολουθείται για τη δημιουργία του νανοσύνθετου, αποτελούν παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά το βαθμό διασποράς του ενισχυτικού.

Τα φυσικά πολυστρωματικά ορυκτά χρησιμοποιούνται σπάνια για τη δημιουργία νανοσύνθετων υλικών. Συνήθως, η ανάμειξή τους με τα περισσότερα πολυμερή επιφέρει διαχωρισμό φάσεων και συνεπώς μειωμένες ιδιότητες [Ray & Okamoto 2003]. Προκειμένου τα ορυκτά αυτά να καταστούν συμβατά με τα πολυμερή θα πρέπει να υποστούν οργανική τροποποίηση, μέσω αντιδράσεων ιοντικής εναλλαγής, με κατάλληλες τασιενεργές ουσίες [Lagaly & Malberg 1990, Moraru 2001, Muzny et al. 1996]. Η μοριακή δομή της επιφανειοδραστικής ουσίας [Fornes et al. 2002], το επιφανειακό φορτίο των στρωμάτων του ορυκτού [Lan et al. 1995] και ο βαθμός της οργανικής του τροποποίησης μπορούν να παίξουν καθοριστικό ρόλο στο επίπεδο ανάμειξης του ορυκτού με τη μήτρα του πολυμερούς καθώς, επίσης, και στο διεπιφανειακό τους δεσμό, ο οποίος επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες του τελικού σύνθετου υλικού.

Δύο από τις σημαντικότερες τεχνικές παρασκευής των νανοσύνθετων πολυμερών με πυριτικά ορυκτά είναι η μέθοδος ανάμειξης τήγματος και η μέθοδος εναπόθεσης από διάλυμα [Ray & Okamoto 2003]. Στην πρώτη μέθοδο το μείγμα πολυμερούς/ορυκτού θερμαίνεται, στις περισσότερες περιπτώσεις με την εφαρμογή διατμητικών τάσεων, σε θερμοκρασίες υψηλότερες από το σημείο μαλάκυνσης. Εάν η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η διαδικασία είναι υψηλότερη από τη θερμική σταθερότητα της επιφανειοδραστικής ουσίας, θα λάβει χώρα η αποικοδόμησή της δυσχεραίνοντας την ομοιόμορφη διασπορά του τροποποιημένου ορυκτού [Shah & Paul 2006]. Έτσι, ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας έναρξης της αποικοδόμησης του τροποποιημένου ορυκτού είναι ιδιαίτερα σημαντικός και καθορίζει τη θερμοκρασία που θα πραγματοποιηθεί η ανάμειξη.



Κατά τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα επιλέγεται ένας διαλύτης ο οποίος είναι ικανός να διογκώσει το ορυκτό και να διαλύσει το πολυμερές. Πολυμερές και άργιλος αναμειγνύονται με αποτέλεσμα την εισχώρηση των αλυσίδων του πολυμερούς στο χώρο μεταξύ των στρωμάτων του διογκωμένου ορυκτού. Στην περίπτωση αυτή η εισχώρηση των αλυσίδων του πολυμερούς και κατά συνέπεια οι ιδιότητες του σύνθετου υλικού καθορίζονται από το βαθμό διασποράς του ορυκτού στον οργανικό διαλύτη.

Είναι φανερό, λοιπόν, ότι ο ρόλος της επιφανειοδραστικής ουσίας που χρησιμοποιείται για την τροποποίηση του ορυκτού είναι σπουδαίος, καθώς μπορεί να διαφοροποιήσει τις ιδιότητες του [Lan et al. 1995] και σε συνδυασμό με την τεχνική που ακολουθείται [Filippi et al. 2007] να επηρεάσει την αναμειξιμότητά του με το πολυμερές.

*Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η παραγωγή και ο χαρακτηρισμός συμπαγών και πορωδών νανοσύνθετων υλικών πολυμερούς με οργανικά τροποποιημένα πολυστρωματικά ορυκτά.*

Για το λόγο αυτό, πραγματοποιείται αρχικά τροποποίηση του φυσικού μοντμοριλλονίτη με διάφορες συγκεντρώσεις κατιόντος του δεκαεξυλαμμωνίου και διερευνώνται τα μορφολογικά, θερμικά και κολλοειδή χαρακτηριστικά του τροποποιημένου ορυκτού.

Στη συνέχεια δημιουργούνται νανοσύνθετα υλικά με τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα, ενώ εξετάζεται η ύπαρξη συσχέτισης ανάμεσα στο βαθμό τροποποίησης του μοντμοριλλονίτη και τις ιδιότητες των νανοϋβριδικών υλικών. Παράλληλα, μελετάται ο ρόλος της συγκέντρωσης του τροποποιημένου ορυκτού στα χαρακτηριστικά των νανοσύνθετων. Νανοϋβριδικά υλικά δημιουργούνται και με τη μέθοδο ανάμειξης τήγματος με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης της διαδικασίας παρασκευής στη μορφολογία και τη θερμική συμπεριφορά των υλικών αυτών.

Τέλος, παράγονται μικροκυψελωτές δομές νανοσύνθετων υλικών και διερευνάται ο ρόλος του ανόργανου ορυκτού στην τελική πορώδη δομή.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αναπτύσσεται σε 11 κεφάλαια.

Στο κεφάλαιο 1 παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των πολυστρωματικών αργιλοπυριτικών ορυκτών, ενώ ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην τροποποίησή τους με επιφανειοδραστικές ουσίες.

Το κεφάλαιο 2 αναφέρεται στα νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά με πολυστρωματικά ορυκτά. Παρουσιάζονται οι δομές τους και οι σημαντικότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία νανοϋβριδικών υλικών.

Στο κεφάλαιο 3 περιγράφονται τα βασικά χαρακτηριστικά των πορωδών πολυμερών, ενώ γίνεται αναφορά και στα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή. Παράλληλα, παρουσιάζονται ορισμένες βασικές τεχνικές παραγωγής πορωδών πολυμερών. Ιδιαίτερο βάρος δίνεται στην ανάπτυξη πορωδών δομών με τη χρήση υπερκρίσιμου CO<sub>2</sub>.

Στο κεφάλαιο 4 αναφέρονται οι αναλυτικές τεχνικές και οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες της διατριβής.

Στο κεφάλαιο 5 μελετάται η τροποποίηση του φυσικού μοντμοριλλονίτη με διάφορες συγκεντρώσεις κατιόντος του δεκαεξυλαμμωνίου. Διερευνάται ο τρόπος διευθέτησης των μορίων του ορυκτού στον ενδοστρωματικό χώρο, ενώ εξετάζεται η επίδραση του βαθμού τροποποίησης στη θερμική σταθερότητα του ορυκτού. Για τη μελέτη των ιδιοτήτων της επιφάνειας του τροποποιημένου ορυκτού προσδιορίζεται το ηλεκτροκινητικό δυναμικό, ενώ ελέγχεται η ικανότητα διασποράς του τόσο σε υδατικά, όσο και σε οργανικά εναιωρήματα.

Το κεφάλαιο 6 πραγματεύεται τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό νανοσύνθετων υλικών από διάλυμα πολυ(L-γαλακτικού οξέος) με τον τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη που παρασκευάστηκε στο Κεφάλαιο 5. Διερευνάται η επίδραση του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού στη δομή και τις θερμομηχανικές ιδιότητες που τα νανοσύνθετα υλικά εμφανίζουν.

Στο κεφάλαιο 7 μελετάται η παρασκευή μικρο- και νανο-σύνθετων υλικών πολυ(L-γαλακτικού οξέος) με διάφορες συγκεντρώσεις φυσικού και τροποποιημένου ορυκτού με τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα. Στόχος είναι η διερεύνηση του ρόλου της νανοδομής στις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του υβριδικού υλικού, μέσα από μια σύγκριση των ιδιοτήτων των νανοσύνθετων υλικών με τα αντίστοιχα μικροσύνθετα.

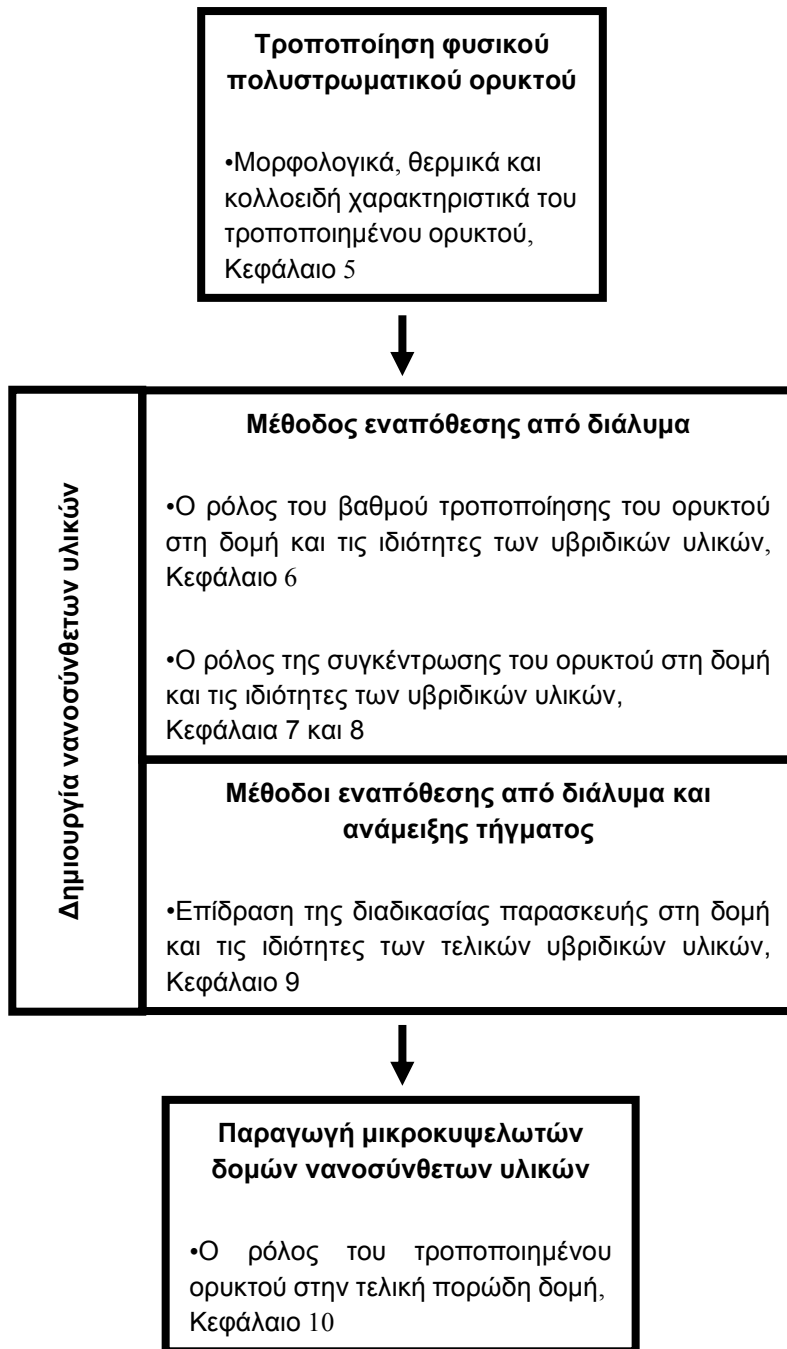
Στο κεφάλαιο 8 εξετάζεται η δημιουργία νανοσύνθετων υλικών πολυ(εκαπρολακτόνης) με διάφορα ποσοστά οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα. Ως διαλύτης χρησιμοποιείται το διχλωρομεθάνιο, ενώ διερευνώνται η μορφολογία, οι θερμικές και οι μηχανικές ιδιότητες των υβριδικών υλικών που προέκυψαν.

Στο κεφάλαιο 9 διερευνάται η παρασκευή νανοϋβριδικών υλικών πολυ(L-γαλακτικού οξέος) τόσο με τη μέθοδο εναπόθεσης από διάλυμα, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το  $\text{CHCl}_3$ , όσο και με τη χρήση ενός μικροεκβολέα που μπορεί να λειτουργήσει και ως αναμείκτης. Μελετάται η επίδραση της διαδικασίας παρασκευής στη δομή και τις θερμικές ιδιότητες των τελικών υβριδικών υλικών PLLA/ $\text{C}_{16}$ MMT.

Στο κεφάλαιο 10 μελετάται η δημιουργία νανოსύνθετων υλικών πολυ(D,L-γαλακτικού οξέος)/οργανικά τροποποιημένου MMT με τη χρήση μικροεκβολέα και τα υλικά που προκύπτουν εξετάζονται ως προς τη μορφολογία και τη θερμική τους σταθερότητα. Στη συνέχεια, παράγονται πορώδεις δομές καθαρού, αλλά και νανოსύνθετου πολυμερούς με τη μέθοδο της ισοθερμοκρασιακής ταχείας εκτόνωσης με τη χρήση υπερκρίσιμου  $\text{CO}_2$  ως μέσου πορογέννεσης και διερευνάται ο ρόλος του πολυστρωματικού ορυκτού στην τελική πορώδη δομή.

Στο κεφάλαιο 11 συζητούνται τα αποτελέσματα και διατυπώνονται συμπεράσματα. Επίσης, αναφέρεται μια σειρά προτάσεων για μελλοντική μελέτη και περαιτέρω εμβάθυνση στο αντικείμενο της παρούσας διατριβής.

Η δομή της διατριβής παρουσιάζεται σχηματικά στην επόμενη σελίδα.



### Πολυστρωματικά ορυκτά της αργίλου

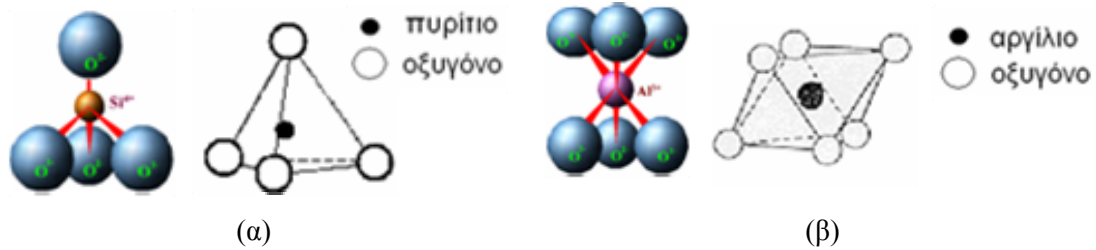
#### 1.1. Εισαγωγή

Τα αργιλιοπυριτικά υλικά συναντώνται σε πλήθος εφαρμογών, ενώ το εύρος των χρήσεών τους συνεχώς αυξάνεται [Patel et al. 2006]. Αιτία είναι το χαμηλό τους κόστος, η ιδιαίτερη δομή τους καθώς και η δυνατότητα απόσχισης των στρωμάτων τους. Επιπλέον, πολύ σημαντική είναι η ικανότητά τους να ρυθμίζουν τη χημεία της επιφάνειάς τους με αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής με οργανικά ή ανόργανα αντιδραστήρια. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των ορυκτών της αργίλου.

#### 1.2. Ορυκτά της αργίλου

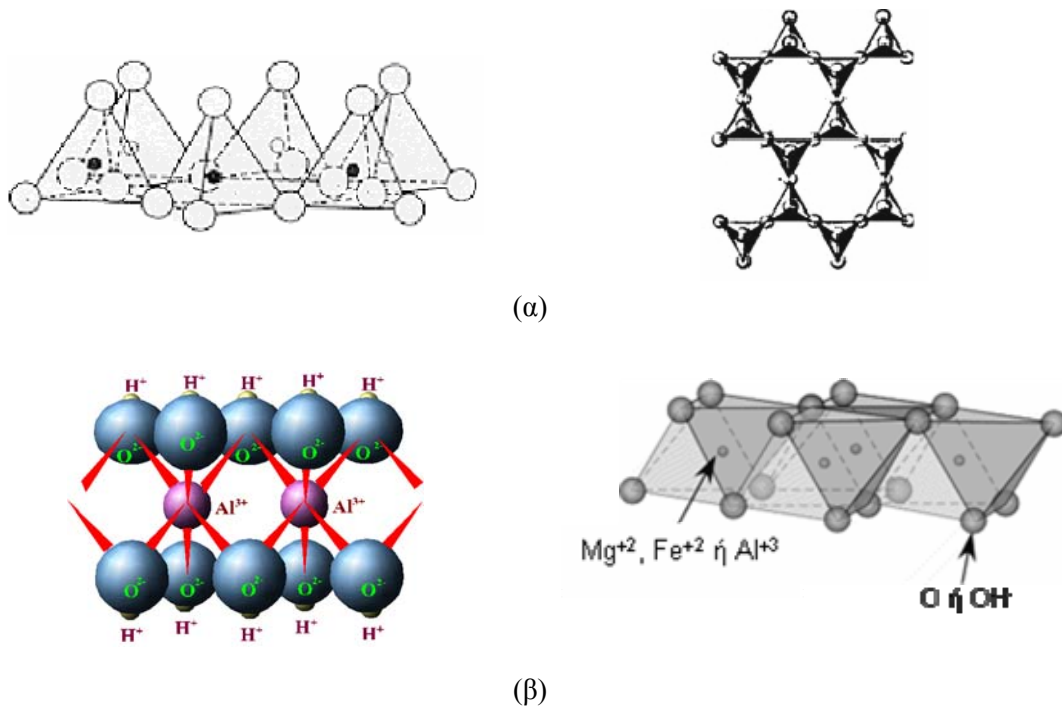
Ως άργιλος χαρακτηρίζεται το κολλοειδές μέρος του εδάφους το οποίο αποτελείται από ανόργανα και οργανικά τμήματα με μέγεθος μικρότερο των 2 μm. Η ανόργανη φάση της αργίλου αποτελείται από μια σειρά ορυκτών κρυσταλλικής κυρίως δομής, τα οποία προέρχονται πρωτογενώς από μηχανική αποσάθρωση των πετρωμάτων ή δευτερογενώς εκ της χημικής αποσάθρωσης των πετρωμάτων ή των προϊόντων της φυσικής αποσάθρωσης αυτών [Αλεξιάδης 1970].

Το κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών της αργίλου αποτελείται από δύο δομικές μονάδες, το τετράεδρο του πυριτίου και το οκτάεδρο του αργιλίου [Sikalidis & Minopoulos 1998, Αλεξιάδης 1970].



**Εικόνα 1.1.** (α) Τετράεδρο πυριτίου και (β) οκτάεδρο αργιλίου.

Σε κάθε τετράεδρο ένα άτομο πυριτίου ισαπέχει από τέσσερα άτομα οξυγόνου ή και ομάδες υδροξυλίου, αν χρειάζεται να σταθεροποιήσει τη δομή του (Εικόνα 1.1α). Τα τετράεδρα του πυριτίου διευθετούνται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να σχηματίζουν εξαγωνικές δομές, οι οποίες επαναλαμβάνονται, ενώ η σύσταση των φύλλων που σχηματίζονται είναι  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$  (Εικόνα 1.2α). Το οκταεδρικό φύλλο αποτελείται από δύο στρώματα οξυγόνων ή υδροξυλίων ανάμεσα στα οποία βρίσκονται ενσωματωμένα άτομα αργιλίου ή σιδήρου ή μαγνησίου σε οκταεδρική διεύθετηση. Τα άτομα αυτά ισαπέχουν από έξι άτομα οξυγόνου ή και ομάδες υδροξυλίου, αν χρειάζεται να σταθεροποιήσει τη δομή του (Εικόνα 1.1β). Στα αργιλικά φύλλα από την άλλη τα οκτάεδρα έχουν κοινές ακμές, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.2β.



**Εικόνα 1.2.** Διευθέτηση (α) πυριτικού και (β) αργιλικού φύλλου.

Οι μοναδιαίες κυψελίδες των πλεγμάτων τους αποτελούνται από δύο έως τέσσερα τέτοια φύλλα (sheets). Τα φύλλα συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς και επομένως κάθε στρώμα είναι χημικά σταθερό, σε αντίθεση με τους δεσμούς μεταξύ των στρωμάτων (layers) που ποικίλουν και συνήθως είναι ασθενείς.

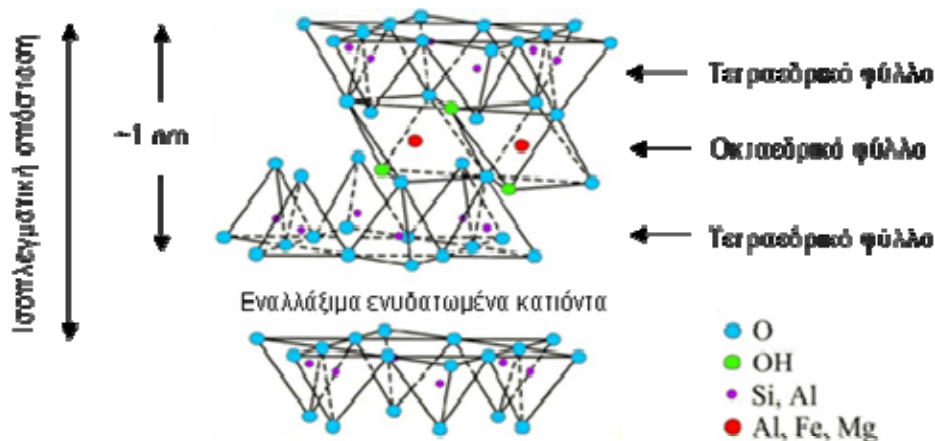
Οι κυριότερες ομάδες των αργιλοπυριτικών ορυκτών είναι οι εξής [Αλεξιάδης 1967]:

1. Μαρμαρυγιακών ορυκτών
2. Σμεκτίτη
3. Χλωρίτη
4. Καολινίτη

Ιδιαίτερη έμφαση θα δοθεί παρακάτω στους σμεκτίτες και συγκεκριμένα τον πιο χαρακτηριστικό από αυτούς που είναι ο μοντμοριλλονίτης.

### 1.3. Σμεκτίτες

#### 1.3.1. Δομή

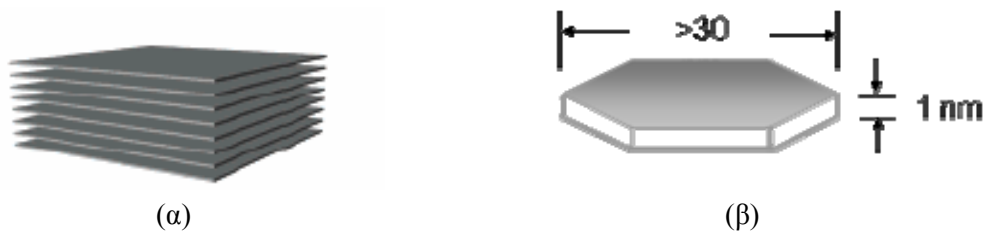


**Εικόνα 1.3.** Κρυσταλλική δομή 2:1 αργιλοπυριτικών ορυκτών [Ray & Okamoto 2003]

Τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα πολυστρωματικά ορυκτά για τη δημιουργία των νανοςύνθετων υλικών είναι οι σμεκτίτες (π.χ. μοντμοριλλονίτης, εκτορίτης, σαπωνίτης). Ανήκουν στη γενική κατηγορία των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών. Η

κρυσταλλική τους δομή περιλαμβάνει ένα οκταεδρικό φύλλο αργιλίου ή μαγνησίου το οποίο βρίσκεται ανάμεσα σε δύο τετραεδρικά φύλλα πυριτίου (Εικόνα 1.3) [Ray & Okamoto 2003].

Τα ορυκτά αυτά αποτελούνται από συστοιχίες στρωμάτων το πάχος των οποίων είναι περίπου 1 nm. Οι πλευρικές τους διαστάσεις ποικίλλουν και ξεκινούν από τα 30 nm, ενώ είναι δυνατό να φτάσουν μέχρι κάποια μικρά (Εικόνα 1.4). Τα δυσδιάστατα αυτά στρώματα διαχωρίζονται από ένα κενό van der Waals που καλείται ενδοστρωματικός χώρος.



**Εικόνα 1.4.** (α) Συστοιχία στρωμάτων του ορυκτού και (β) διαστάσεις στρώματος.

Το πιο γνωστό μέλος των σμεκτιτών είναι ο μοντμοριλλονίτης. Ο ιδεατός του τύπος είναι  $Al_4(Si_8)O_{20}(OH)_4$  [Ray & Okamoto 2003]. Επειδή, όμως, μόνο τα 2/3 των οκταεδρικών θέσεων καταλαμβάνονται από τρισθενή κατιόντα, λόγω ισόμορφης υποκατάστασης των  $Al^{+3}$  από  $Mg^{+2}$ , ο εμπειρικός τύπος μιας μέσης χημικής σύστασης μοντμοριλλονίτη που παρουσιάζεται συνήθως στη φύση είναι  $M_x[Al_{4-x}Mg_x](Si_8)O_{20}(OH)_4$ , όπου M είναι τα προσροφημένα υπό εναλλάξιμη μορφή κατιόντα. Όταν, προς εξισορρόπηση φορτίου, προσροφώνται αποκλειστικά ιόντα  $Na^+$ , τότε προκύπτει ο νατριούχος μοντμοριλλονίτης, ο οποίος έχει χημικό τύπο  $Na_{0.33}[(Al_{1.67}Mg_{0.33})(Si_4)O_{10}(OH)_2]$  [Luckham & Rossi 1999]. Η διευρυμένη μορφή του ορυκτού παρέχει ιδιαίτερα υψηλή ειδική επιφάνεια που μπορεί να φτάσει τα 800  $m^2/g$ .

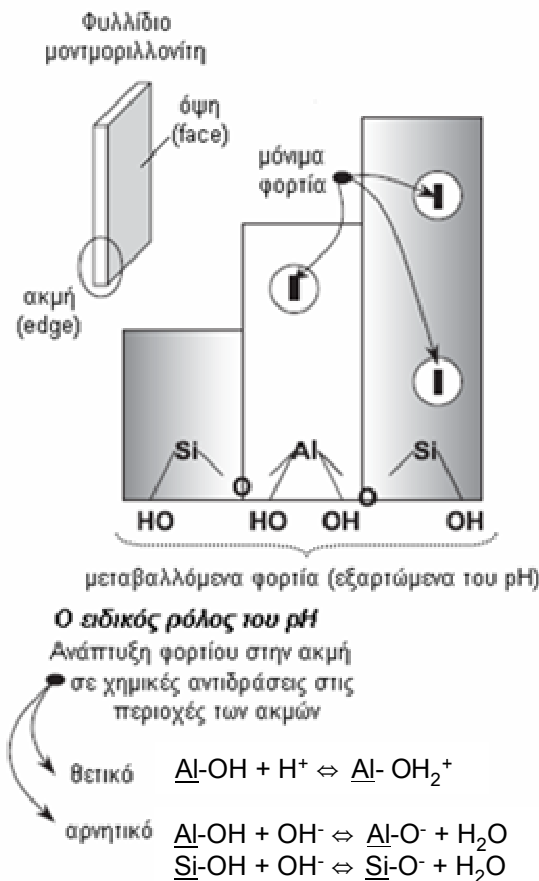
### 1.3.2. Κατανομή φορτίου

Ο τύπος των 2:1 πολυστρωματικών ορυκτών υφίσταται υποκαταστάσεις τόσο στις τετραεδρικές, όσο και στις οκταεδρικές θέσεις. Οι υποκαταστάσεις εσωτερικά των στρωμάτων από ιόντα μικρότερου φορτίου, όπως για παράδειγμα αντικατάσταση του  $Al^{+3}$  από  $Mg^{+2}$  ή  $Fe^{+2}$  στις οκταεδρικές θέσεις και του  $Si^{+4}$  από  $Al^{+3}$  στις τετραεδρικές θέσεις, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας συνολικής μόνιμης



αρνητικής φόρτισης στα στρώματα αυτά. Η διαδικασία κατά την οποία ένα στοιχείο υποκαθιστά κάποιο άλλο, εφόσον αναφερόμαστε σε άτομα παρόμοιου μεγέθους, χωρίς ταυτόχρονη αλλαγή της αρχικής κρυσταλλικής δομής, ονομάζεται ισόμορφη υποκατάσταση.

Ωστόσο, στις ακμές που τα στρώματα διακόπτονται υπάρχουν πολικές θέσεις (Al-OH και Si-OH) λόγω των ακόρεστων δεσμών. Οι θέσεις αυτές μπορεί να είναι είτε δέκτες ή δότες ιόντων  $H^+$ , ανάλογα με το pH του υδατικού διαλύματος, αποκτώντας έτσι στα σημεία αυτά θετικό ή αρνητικό φορτίο, αντίστοιχα. Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στις ακμές των στρωμάτων του μοντμοριλλονίτη παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.5 [Tombacz & Szekeres 2004]



**Εικόνα 1.5.** Ανάπτυξη φορτίου στις ακμές των στρωμάτων του μοντμοριλλονίτη. Επίδραση του pH του διαλύματος [Tombacz & Szekeres 2004].

Η συνολική αρνητική φόρτιση των στρωμάτων του ορυκτού που απορρέει από και αλκαλικών γαιών ευρισκόμενα μεταξύ των στρωμάτων, όπως  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{+2}$  και

Mg<sup>+2</sup> [Sikalidis et al. 1988, Αλεξιάδης 1970]. Ο αριθμός των εναλλάξιμων κατιόντων που μπορεί να προσροφήσει ένα ορυκτό καθορίζει και τη συνολική σε κατιόντα εναλλακτική του ικανότητα (CEC), η οποία για το μοντμοριλλονίτη κυμαίνεται μεταξύ 66 και 123 meq/100 g [Borden & Giese 2001]. Η ικανότητα του ορυκτού να προσλάβει και να συγκρατήσει κατιόντα στη δομή του δεν είναι τοπικά σταθερή, αλλά ποικίλλει από στρώμα σε στρώμα και η τιμή της θα πρέπει να θεωρηθεί ως η μέση τιμή για όλο τον κρύσταλλο. Η παρουσία των ενυδατωμένων κατιόντων καθιστά την επιφάνεια του πολυστρωματικού ορυκτού υδρόφιλη.

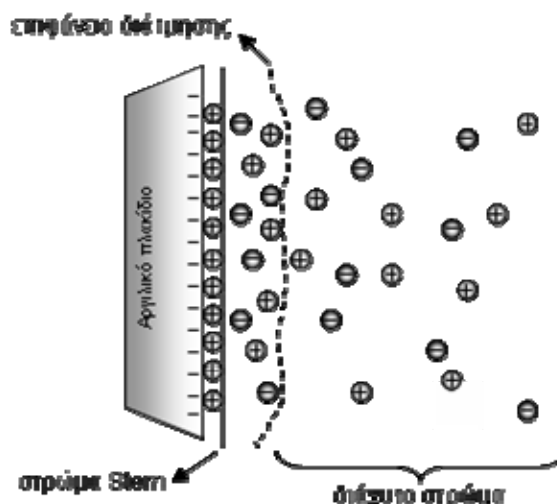
### 1.3.3. Η θεωρία της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας

Η συμπεριφορά των αργιλικών ορυκτών επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία και την ποσότητα του νερού στους διακρυσταλλικούς χώρους. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στην ηλεκτρική αλληλεπίδραση του νερού με τις φορτισμένες επιφάνειες των αργιλικών στρωμάτων. Το μόριο του νερού, αν και ηλεκτρικά ουδέτερο, παρουσιάζει ιδιότητες ηλεκτρικού διπόλου με κέντρα θετικού και αρνητικού φορτίου που δεν ταυτίζονται. Τα ηλεκτρικά αυτά δίπολα έλκονται προς την ηλεκτρικά φορτισμένη επιφάνεια των αργιλικών στρωμάτων και προσροφώνται σ' αυτήν. Συνδέονται, δηλαδή, ισχυρά με την επιφάνεια των πλακιδίων και αποτελούν ενιαίο σώμα. Η έλξη των διπόλων του νερού προς τα αργιλικά στρώματα είναι πολύ ισχυρή κοντά στην επιφάνεια και μειώνεται ραγδαία με αύξηση της απόστασης απ' αυτήν. Έτσι, δημιουργείται μια ζώνη γύρω από το στρώμα του ορυκτού, στην οποία το προσροφημένο νερό έχει ιδιότητες πολύ διαφορετικές από το ελεύθερο νερό που βρίσκεται έξω από τη ζώνη αυτή [Καββαδάς 2004].

Ότι ισχύει με τα δίπολα του νερού, ισχύει και για τα ιόντα που βρίσκονται στο υδατικό μέσο. Η παρουσία του επιφανειακού φορτίου των αργιλικών στρωμάτων επηρεάζει την κατανομή των γειτονικών ιόντων στο πολικό μέσο. Ιόντα αντίθετου φορτίου έλκονται προς την επιφάνεια, ενώ τα ιόντα όμοιου φορτίου ωθούνται μακριά από την επιφάνεια.

Το παραπάνω, σε συνδυασμό με την τάση των ιόντων προς ανάμειξη λόγω θερμικής κίνησης στο διάλυμα, οδηγεί στην εμφάνιση μιας ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, η οποία συνίσταται σε δύο περιοχές: Μία εσωτερική περιοχή (στρώμα Stern), η οποία είναι τοποθετημένη παράλληλα προς την επιφάνεια και σε μια απόσταση περίπου ίση με την ακτίνα των ενυδατωμένων ιόντων και μία εξωτερική διάχυτη περιοχή, στην οποία τα ιόντα κατανέμονται υπό την επίδραση των

ηλεκτροστατικών δυνάμεων και της θερμικής κίνησης δημιουργώντας έτσι το διάχυτο μέρος της διπλοστοιβάδας (Εικόνα 1.6). Η θεωρία της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας ασχολείται με αυτήν τη κατανομή των ιόντων και, κατά συνέπεια, με τα μεγέθη των ηλεκτρικών δυναμικών τα οποία αναπτύσσονται στην περιοχή της φορτισμένης επιφάνειας [Παναγιώτου 1998].



**Εικόνα 1.6.** Η δομή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας στην επιφάνεια στρώματος του ορυκτού.

#### 1.3.4. Ηλεκτροκινητικά φαινόμενα διασπορών του ορυκτού

Λόγω της παρουσίας της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, τα κolloειδή συστήματα εμφανίζουν μία σειρά φαινομένων γνωστών ως ηλεκτροκινητικά φαινόμενα. Τα φαινόμενα αυτά, δηλαδή, είναι τόσο ηλεκτρικά όσο και κινητικά και λαμβάνουν χώρα, όταν δύο φάσεις κινούνται μεταξύ τους και η διεπιφάνεια είναι η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα [Luckham & Rossi 1999]. Έτσι, αν ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο εφαρμοσθεί εφαπτομενικά κατά μήκος μιας φορτισμένης επιφάνειας (ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας), η δύναμη που ασκείται στα δύο αντίθετα φορτισμένα μέρη της διπλοστοιβάδας τα αναγκάζει να απομακρυνθούν κατευθυνόμενα προς τους αντίστοιχους πόλους του πεδίου. Αν το σύστημά μας είναι ένα κolloειδές σύστημα διασποράς μεταξύ των ηλεκτροδίων, τότε τα φορτισμένα μικύλια του κolloειδούς θα μετακινηθούν ανάλογα με το φορτίο τους, είτε προς την άνοδο, είτε προς την κάθοδο, όπου και θα αποτεθούν. Το ηλεκτροκινητικό αυτό φαινόμενο ονομάζεται ηλεκτροφόρηση και χρησιμοποιείται ευρέως στο χαρακτηρισμό κolloειδών

διασπορών [Delgado et al. 1986a, Nishimura et al. 2000, Nishimura et al. 1995, Swartzenallen & Matijevic 1975, Williams & Williams 1978, Παναγιώτου 1998].

Ηλεκτροκινητικό δυναμικό ή δυναμικό ζ είναι το δυναμικό που αναπτύσσεται στη λεγόμενη επιφάνεια διάτμησης, η οποία βρίσκεται μεταξύ της φορτισμένης επιφάνειας των στρωμάτων του ορυκτού και του υδατικού ηλεκτρολυτικού διαλύματος [Παναγιώτου 1998]. Η θέση, όπου εντοπίζεται το δυναμικό ζ, δεν μπορεί να προσδιοριστεί επακριβώς με τις παρούσες θεωρίες, ωστόσο είναι ενδεικτικό για το ηλεκτρικό δυναμικό της επιφάνειας φορτισμένων σωματιδίων [Yukselen & Kaya 2003].

Το δυναμικό ζ μπορεί να προσδιοριστεί από τη μέτρηση της ταχύτητας των σωματιδίων σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Ο Smoluchowski [Luckham & Rossi 1999] συμπέρανε ότι η σχέση της ταχύτητας των σωματιδίων  $v$  με το ηλεκτρικό πεδίο  $U$  έχει τη μορφή:

$$v = \frac{U \epsilon_r \epsilon_o}{\eta} \quad (1.1)$$

και συνεπώς η ηλεκτροφορητική κινητικότητα  $\mu$  θα δίνεται από τη σχέση

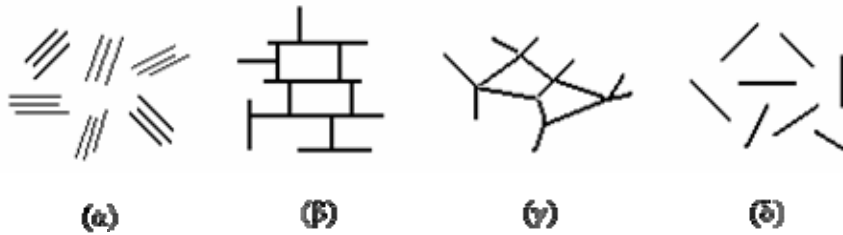
$$\mu = \frac{\epsilon_r \epsilon_o \zeta}{\eta} \quad (1.2)$$

όπου  $\eta$  είναι το ιξώδες του υγρού, ενώ  $\epsilon_r$  και  $\epsilon_o$  είναι η διηλεκτρική σταθερά του υγρού και του κενού αντίστοιχα.

### 1.3.5. Συσσωμάτωση σωματιδίων σε διασπορές ορυκτού

Οι επιφανειακές ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης και άπωσης μεταξύ των διπλοστοιβάδων κυριαρχούν στα σωματίδια του ορυκτού δημιουργώντας διάφορους τρόπους συσχέτισης των στρωμάτων, όπως: όψη με όψη (face to face – FF), ακμή με όψη (edge to face – EF), ακμή με ακμή (edge to edge – EE), όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.7 (α), (β) και (γ) αντίστοιχα [Luckham & Rossi 1999, van Olphen 1964]. Ανάλογα τις συνθήκες που επικρατούν μπορεί να παρουσιάζονται και οι τρεις αυτοί τρόποι συσχέτισης ταυτόχρονα ή να κυριαρχεί μόνο ένας. Συνέπεια της δράσης των διπλοστοιβάδων και των ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αργιλικών στρωμάτων είναι και η προκύπτουσα «ανοικτή» δομή της αργίλου, που εμφανίζει σημαντικό ποσοστό κενών.

Η FF συσχέτιση περιγράφεται με τον όρο συσσωμάτωση (aggregation) και αναφέρεται στην κατάρρευση των διάχυτων διπλοστοιβάδων και το σχηματισμό σε συσσωματώματα στρωμάτων με παράλληλη διάταξη σε απόσταση 20 Å ή και λιγότερο. Ο όρος θρόμβωση (flocculation) απ' την άλλη αναφέρεται σε εναιωρήματα ορυκτού με EF και EE συσχέτιση στρωμάτων [Luckham & Rossi 1999].



**Εικόνα 1.7.** Τρόποι συσχέτισης των στρωμάτων του ορυκτού: (α) όψη με όψη, (β) ακμή με όψη, (γ) ακμή με ακμή, (δ) πλήρης διασπορά [Luckham & Rossi 1999].

Μία θεωρητική ανάλυση της αλληλεπίδρασης των κολλοειδών σωματιδίων έχει αναπτυχθεί από τους Deryagin – Landau και τους Verwey – Overbeek και είναι γνωστή ως θεωρία DLVO [Luckham & Rossi 1999]. Σύμφωνα μ' αυτή, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στρωμάτων του ορυκτού καθορίζονται από ένα συνδυασμό του δυναμικού άπωσης που προκύπτει από την αλληλεπίδραση/επικάλυψη των διάχυτων διπλοστοιβάδων ( $V_R$ ) και του δυναμικού διασωματιδιακής έλξης λόγω δυνάμεων van der Waals ( $V_A$ ). Η ολική δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης ( $V_T$ ) και κατά συνέπεια η σταθερότητα του κολλοειδούς διαλύματος προκύπτει με τη συμβολή των δύο παραπάνω:

$$V_T = V_R + V_A \quad (1.3)$$

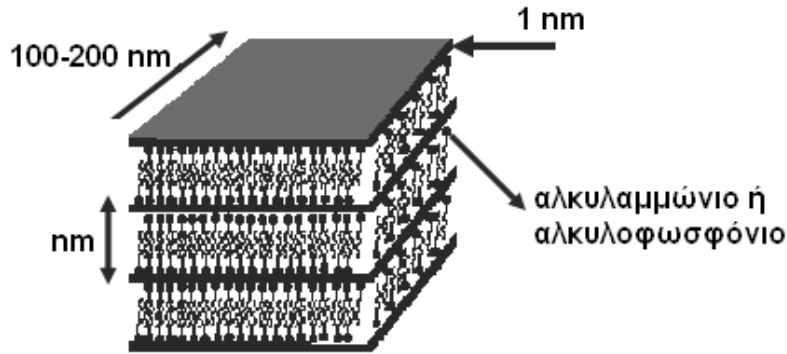
Καθοριστικοί παράγοντες βέβαιοι για τον τρόπο συσχέτισης των στρωμάτων του ορυκτού είναι το pH και η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Σύμφωνα, λοιπόν, με την παραπάνω θεωρία συσχετίσεις EE και EF είναι πιο πιθανές σε χαμηλές τιμές pH και συγκέντρωσης ηλεκτρολυτών. Σε σχετικά υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης σε άλας μειώνεται το πάχος της διπλοστοιβάδας και επομένως η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ των ακμών και των όψεων. Το ίδιο συμβαίνει με αύξηση του pH που, όπως αναφέρθηκε, αντιστρέφει το φορτίο στις ακμές από θετικό σε αρνητικό και

υποχρεώνει τα στρώματα του ορυκτού σε πιο παράλληλο τρόπο διευθέτησης. Έτσι, και στις δύο περιπτώσεις το δυναμικό έλξης μεταξύ των όψεων υπερिशύει και επικρατούν FF συσχετίσεις [van Olphen 1964].

#### 1.4. Οργανική τροποποίηση ορυκτού

Τα φυσικά ορυκτά σπάνια χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία νανοσύνθετων υλικών. Συνήθως η ανάμειξή τους με τα πολυμερή επιφέρει διαχωρισμό φάσεων. Στα μη αναμείξιμα συστήματα οι ασθενείς φυσικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο συστατικών οδηγούν σε μειωμένες θερμικές και μηχανικές ιδιότητες [Ray & Okamoto 2003]. Αντίθετα, ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πολυμερούς και του ενισχυτικού προκαλούν υψηλό βαθμό ανάμειξης της οργανικής και ανόργανης φάσης [Alexandre & Dubois 2000, Giannelis 2002].

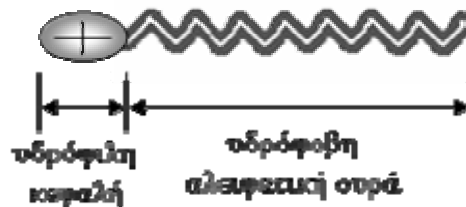
Καθώς τα υλικά αυτά περιέχουν στην αρχική τους κατάσταση ενυδατωμένα ιόντα  $K^+$  ή  $Na^+$ , είναι αναμείξιμα μόνο με υδρόφιλα πολυμερή, όπως PEO και PVA. Προκειμένου να καταστούν συμβατά και με άλλες πολυμερικές μήτρες πρέπει η αρχικά υδρόφιλη επιφάνειά τους να μετατραπεί σε λιπόφιλη [Lagaly & Malberg 1990, Moraru 2001, Muzny et al. 1996]. Γενικά, αυτό επιτυγχάνεται μέσω αντιδράσεων ιοντικής εναλλαγής με αμφίφιλα οργανικά κατιόντα (επιφανειοδραστικές ουσίες), οπότε προκύπτουν οργανικά τροποποιημένες άργιλοι (Εκόνα 1.8) [Brownawell et al. 1990, Connolly et al. 2006, Klapyta et al. 2001, Kozak & Domka 2004, Lagaly & Dekany 2005]. Τα οργανικά κατιόντα μειώνουν την επιφανειακή ενέργεια της ανόργανης ουσίας και βελτιώνουν τις ιδιότητες διαβροχής της από οργανικά μέσα, όπως οι οργανικοί διαλύτες και τα πολυμερή [Slabaugh & Kyrka 1958]. Επιπλέον, διευρύνουν τον ενδοστρωματικό χώρο του ορυκτού διευκολύνοντας την εισχώρηση των μορίων του πολυμερούς, ενώ μπορεί να περιέχουν λειτουργικές ομάδες ικανές να αντιδράσουν με τη μήτρα ή να διεγείρουν τον πολυμερισμό μονομερών [Ray & Okamoto 2003].



**Εικόνα 1.8.** Οργανικά τροποποιημένος μοντμοριλλονίτης.

Οι επιφανειοδραστικές ή τασιενεργές ουσίες είναι μόρια στα οποία είναι διακριτά τόσο πολικά (υδρόφιλα), όσο και μη πολικά (υδρόφοβα) τμήματα (Εικόνα 1.9). Λόγω του διττού τους αυτού χαρακτήρα ονομάζονται και αμφίφιλα μόρια [Παναγιώτου 1998]. Οι τασιενεργές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση των πολυστρωματικών ορυκτών περιλαμβάνουν κυρίως κατιόντα του αλκυλοφωσφονίου και του αλκυλαμμωνίου. Ένας γενικός χημικός τύπος οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με κατιόν του αλκυλαμμωνίου είναι:  $(C_nH_{2n+1}NH_3)_{1.2}Mg_{1.2}Al_{2.8}Si_8O_{20}(OH)_4$ .

Κατά την προσρόφηση, τα κατιόντα του αλκυλαμμωνίου διανέμονται στην επιφάνεια των στρωμάτων, ενώ η αλειφατική ουρά βρίσκεται μακριά από την επιφάνεια. Αυτή ακριβώς η παρουσία των αλειφατικών ουρών μεταξύ των στρωμάτων τροποποιεί το αρχικά υδρόφιλο ενισχυτικό και το καθιστά οργανοφιλικό. Παράλληλα, μειώνονται οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στρωμάτων του διευκολύνοντας έτσι τη διάχυση του πολυμερούς ανάμεσά τους, γεγονός που οδηγεί στην αύξηση της απόστασης μεταξύ των φυλλιδίων.



**Εικόνα 1.9.** Ο βασικός χημικός χαρακτήρας μια τασιενεργού ουσίας

Η προσρόφιση των κατιοντικών αμφίφιλων ουσιών στη διεπιφάνεια υγρού/MMT καθορίζεται από δύο τύπους αντιδράσεων, οι οποίοι περιλαμβάνουν αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής και αντιδράσεις προσρόφισης σε θέσεις, όπου η εναλλαγή δεν είναι εφικτή [Zhang et al. 1993]. Οι τελευταίες σχετίζονται με αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε αλυσίδες υδρογονανθράκων καθώς και αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στους υδρογονάνθρακες με την επιφάνεια του ορυκτού.

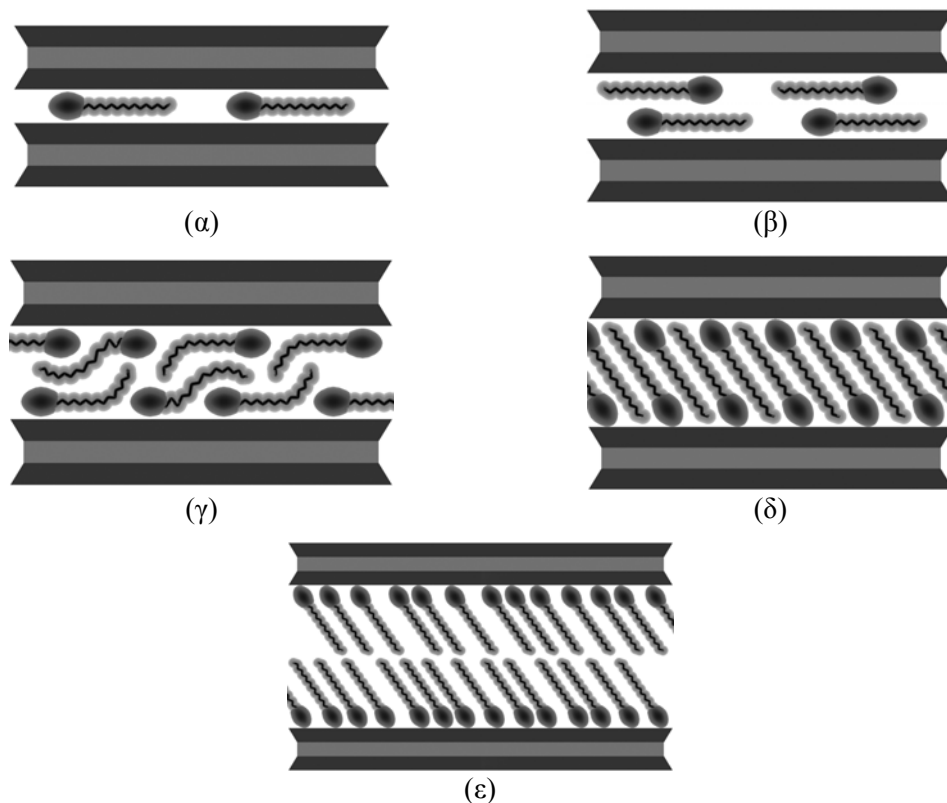
Άλλοι ερευνητές [Xu & Boyd 1995b] ανέφεραν ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις η επιφανειοδραστική ουσία προσροφάται στον ενδοστρωματικό χώρο με ιοντοεναλλαγή γεγονός που προκαλεί συσσωμάτωση του ορυκτού. Καθώς, όμως, η συγκέντρωση αυτή αυξάνεται, προσροφάται στις εξωτερικές επιφάνειες τόσο με ιοντοεναλλαγή, όσο και μέσω υδρόφοβων δεσμών. Οι υδρόφοβοι δεσμοί προκύπτουν από την αμοιβαία έλξη των αλκυλοαλυσίδων του τασιενεργού συστατικού και συμβάλλουν στην ανάπτυξη θετικού φορτίου στην επιφάνεια του ορυκτού.

Κατά τη μελέτη των οργανικά τροποποιημένων ενισχυτικών έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα προσανατολισμού και διευθέτησης των αλκυλοαλυσίδων, τα οποία βασίζονται στα αποτελέσματα χαρακτηρισμού της δομής του ενισχυτικού με περίθλαση ακτίνων X [Lagaly 1981, 1982, 1986]. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το πάχος των μεμονωμένων στρωμάτων του MMT είναι 9.4-9.6 Å [Brindley & Hoffmann 1962], ενώ το ύψος της αλυσίδας του αλκυλίου, όταν εκτείνεται παράλληλα προς την επιφάνεια του ορυκτού, κυμαίνεται ανάμεσα σε 4-4.5 Å [Xu & Boyd 1995a], είναι δυνατό να εκτιμηθεί ο τρόπος διευθέτησης των μορίων της επιφανειοδραστικής ουσίας στον ενδοστρωματικό χώρο. Έτσι, ανάλογα με την πυκνότητα συσσώρευσης του τασιενεργού συστατικού στο χώρο ανάμεσα στα στρώματα του ορυκτού, η διάταξή τους μπορεί να περιλαμβάνει (α) μονό ή (β) διπλό μοριακό στρώμα παράλληλο προς την επιφάνεια του ορυκτού, (γ) ψευδοτριπλό μοριακό στρώμα καθώς, επίσης, (δ) μονό και (ε) διπλό μοριακό στρώμα προσανατολισμένο υπό γωνία προς την επιφάνεια του ορυκτού. Το ψευδοτριπλό στρώμα αποτελείται από τρεις αλκυλοαλυσίδες στις οποίες τα μη πολικά άκρα των αλυσίδων έρχονται το ένα πάνω από το άλλο.

Σπουδαίο ρόλο στις ιδιότητες του τροποποιημένου ορυκτού παίζει η μοριακή δομή της επιφανειοδραστικής ουσίας που χρησιμοποιείται. Έτσι, για ικανοποιητικό επίπεδο τροποποίησης του ορυκτού απαιτείται τασιενεργός ουσία της οποίας η αλκυλοαλυσίδα θα περιλαμβάνει περισσότερα από δέκα άτομα άνθρακα [Laird et al. 1989, Lan et al. 1995]. Ορυκτά που έχουν τροποποιηθεί από βραχείες



αλκυλοαλυσίδες έχουν υποστεί ανεπαρκή διόγκωση, γεγονός που καθιστά την εισχώρηση πολυμερών στον ενδοστρωματικό χώρο ιδιαίτερα δύσκολη [Lan et al. 1995]. Επίσης, η ικανότητα διασποράς του τροποποιημένου ορυκτού σε οργανικά μέσα μειώνεται ανάλογα με το είδος του αμμωνίου που χρησιμοποιείται, με την εξής σειρά: πρωτοταγές > δευτεροταγές > τριτοταγές > τεταρτοταγές [Fornes et al. 2002, Lan et al. 1995]. Συγκρίσεις τασιενεργών ουσιών με μία και με δύο αλκυλοαλυσίδες έδειξαν ότι οι πρώτες οδηγούν σε καλύτερη ανάμειξη του ορυκτού με τη μήτρα του πολυμερούς [Fornes et al. 2004].



**Εικόνα 1.10.** Διευθέτηση των τασιενεργών ουσιών στον ενδοστρωματικό χώρο σε μορφή (α) μονού και (β) διπλού μοριακού στρώματος παράλληλου προς την επιφάνεια του ορυκτού, (γ) ψευδοτριπλού μοριακού στρώματος, (δ) μονού και (ε) διπλού μοριακού στρώματος προσανατολισμένου υπό γωνία προς την επιφάνεια του ορυκτού [Lagaly 1981].

Η προσρόφηση του τασιενεργού συστατικού στο ορυκτό επηρεάζεται και από το είδος του ανιόντος του άλατος του αλκυλαμμωνίου. Γενικά, η προσρόφηση του τασιενεργού με υδρόφοβους δεσμούς δυσχεραίνεται από τις αποθητικές δυνάμεις μεταξύ των πολικών κεφαλών. Έτσι, η παρουσία των ανιόντων παρεμποδίζει την

επίδραση του θετικού φορτίου των κεφαλών αυτών. Τα δισθενή ανιόντα είναι πιο δραστικά στον περιορισμό του θετικού φορτίου σε σχέση με τα μονοθενή. Όμοια, το  $\text{Br}^-$  σε σχέση με το  $\text{Cl}^-$  αποτρέπει αποτελεσματικότερα την ύπαρξη απωθητικών δυνάμεων μεταξύ των αλκυλαμμωνίων, λόγω του θετικού τους φορτίου, ενθαρρύνοντας τη σύναψη υδρόφοβων δεσμών [Xu & Boyd 1995a].

### Νανوسύνθετα πολυμερικά υλικά με πολυστρωματικά ορυκτά

#### 2.1. Εισαγωγή

Η δημιουργία νανوسύνθετων πολυμερικών υλικών αποτελεί μια εξαιρετικά αποτελεσματική μέθοδο για την παρασκευή νέων βελτιωμένων σύνθετων υλικών. Τα υλικά αυτά αποτελούνται από μήτρα πολυμερούς στην οποία έχουν ενσωματωθεί διεσπαρμένα σωματίδια που έχουν τη μία τους τουλάχιστο διάσταση στη νανοκλίμακα. Σε αυτό το μέγεθος τα πρόσθετα βελτιώνουν σημαντικά τις μηχανικές, θερμικές και φυσικοχημικές ιδιότητες των πολυμερών παρόλο που το ποσοστό τους είναι μικρό [Ajayan et al. 2003].

Ανάλογα με τον αριθμό των διαστάσεων των σωματιδίων του ενισχυτικού που βρίσκονται στη νανοκλίμακα μπορούν να προκύψουν τρεις διαφορετικοί τύποι νανوسύνθετων υλικών [Alexandre & Dubois 2000, Schmidt & Malwitz 2003]. Όταν και οι τρεις διαστάσεις του ενισχυτικού είναι της τάξεως των νανομέτρων, πρόκειται για σφαιρικά νανοσωματίδια, όπως τα νανοσωματίδια  $\text{SiO}_2$  [Thostenson et al. 2005]. Όταν οι δύο διαστάσεις είναι στη νανοκλίμακα, ενώ η τρίτη είναι μεγαλύτερη δημιουργώντας έτσι μια επιμηκυμένη δομή, αναφερόμαστε σε νανοσωλήνες ή νανοίνες, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα [Ajayan et al. 2000, Andrews & Weisenberger 2004, Barber et al. 2003] ή οι ίνες κυτταρίνης [Favier et al. 1995]. Ο τρίτος τύπος νανوسύνθετων περιλαμβάνει υλικά στα οποία έχουν διασπαρεί σωματίδια που έχουν μόνο τη μία τους διάσταση στη νανοκλίμακα. Στην περίπτωση αυτή το ενισχυτικό έχει τη μορφή στρώματος με πάχος από ένα έως μερικά νανόμετρα και διάμετρο μερικές εκατοντάδες ή χιλιάδες νανόμετρα [Carrado 2000]. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται τα σύνθετα υλικά πολυμερούς με πολυστρωματικά πυριτικά ορυκτά

[Alexandre & Dubois 2000, Giannelis 2002, Ray & Okamoto 2003]. Τα υλικά αυτά προκύπτουν από την εισχώρηση του πολυμερούς μεταξύ των στρωμάτων του ορυκτού και θα αποτελέσουν το κύριο αντικείμενο του παρόντος κεφαλαίου.

## 2.2. Δομή των νανοσύνθετων υλικών

Τα τελευταία χρόνια τα νανοσύνθετα υλικά πολυμερών με αργιλιοπυριτικά ορυκτά αποτελούν ένα ταχέως αναπτυσσόμενο πεδίο έρευνας, καθώς παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα συγκρινόμενα τόσο με τα καθαρά πολυμερή, όσο και με τα συμβατικά σύνθετα υλικά [Alexandre & Dubois 2000, Giannelis 2002, Ray & Okamoto 2003]. Στα πλεονεκτήματα αυτά περιλαμβάνεται καταρχήν το χαμηλό βάρος, καθώς η βελτίωση των ιδιοτήτων επιτυγχάνεται με χαμηλό ποσοστό ορυκτού (συνήθως 2 με 5% κβ) γεγονός που αποδεικνύεται ιδιαίτερα ενδιαφέρον και από οικονομική άποψη [Krishnamoorti et al. 1996]. Επίσης, η ενισχυμένη μηχανική συμπεριφορά που περιλαμβάνει αυξημένη αντοχή και μέτρο ελαστικότητας [Brune & Bicerano 2002, Masenelli-Varlot et al. 2002, Miyagawa et al. 2005, Shia et al. 1998, Yu et al. 2004, Zilg et al. 1999], η ιδιαίτερα μειωμένη διαπερατότητα των αερίων χωρίς να απαιτείται ο σχεδιασμός πολλών στρώσεων [Auras et al. 2003, Gorrasi et al. 2003, Lu & Mai 2005, Takahashi et al. 2006] και οι βελτιωμένες θερμικές τους ιδιότητες [Jang et al. 2005a, Jash & Wilkie 2005, Modesti et al. 2006, Pandey et al. 2005, Pramoda et al. 2003, Qin et al. 2003, Ray et al. 2007, Riva et al. 2002, Zanetti et al. 2004, Zhu & Wilkie 2000].

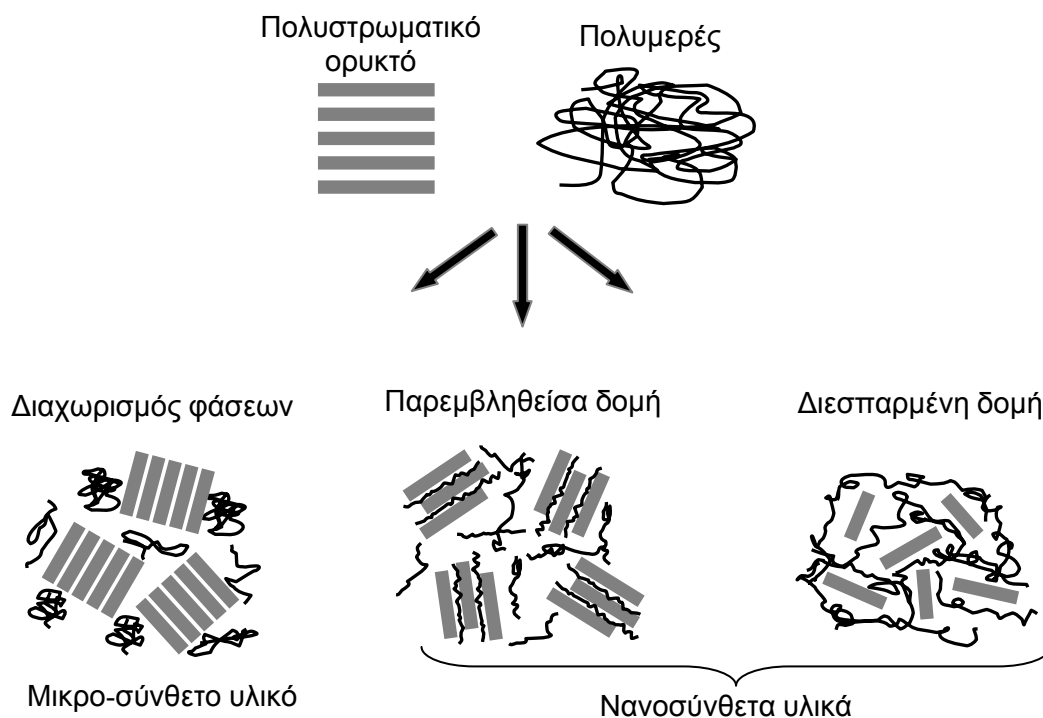
Κατά την ανάμειξη του πολυμερούς με το ανόργανο ορυκτό είναι δυνατό να προκύψουν τρεις διαφορετικές δομές ανάλογα με τη φύση των συστατικών και τη διαδικασία που ακολουθείται (Εικόνα 2.1) [Alexandre & Dubois 2000, Giannelis 1996, Ray & Okamoto 2003].

Στην πρώτη περίπτωση ο διαχωρισμός φάσεων προκύπτει, όταν η εισχώρηση του πολυμερούς μεταξύ των στρωμάτων του ενισχυτικού καθίσταται αδύνατη. Οι ιδιότητες των σύνθετων αυτών παραμένουν στην ίδια κατηγορία με τα συμβατικά μικροσύνθετα υλικά.

Στην περίπτωση της παρεμβληθείσας δομής (intercalated structure) πραγματοποιείται διείσδυση μικρής ποσότητας πολυμερούς στο χώρο μεταξύ των στρωμάτων διευρύνοντας τη μεταξύ τους απόσταση. Σε αυτόν τον τύπο των

«εμφωλιασμένων» νανοσύνθετων υλικών η είσοδος του πολυμερούς μεταξύ των φυλλιδίων λαμβάνει χώρα κατά έναν κρυσταλλογραφικά συμμετρικό τρόπο ανεξάρτητα από την αναλογία ενισχυτικού και πολυμερούς. Ως αποτέλεσμα, δημιουργείται μία καλά οργανωμένη πολυστρωματική δομή η οποία απαρτίζεται από εναλλασσόμενα στρώματα πολυμερούς.

Όταν εισχωρήσει μεγάλη ποσότητα πολυμερούς, η δομή του ορυκτού καταστρέφεται, με αποτέλεσμα την άτακτη διασπορά των στρωμάτων στην μήτρα του πολυμερούς σχηματίζοντας τη διεσπαρμένη δομή (exfoliated ή delaminated structure). Η μέση απόσταση μεταξύ στρωμάτων του ενισχυτικού είναι μεγαλύτερη από 100 Å και σε αρκετές περιπτώσεις εξαρτάται από το ποσό του ενισχυτικού. Τα νανοσύνθετα με δομή διεσπαρμένη εμφανίζουν τις πιο βελτιωμένες ιδιότητες, καθώς ο υψηλός λόγος των δύο διαστάσεων και η ειδική επιφάνεια των σωματίδιων ορυκτού αξιοποιούνται πλήρως, ενώ οι ιδιότητες του υβριδικού υλικού είναι ισοτροπικές [Ray & Okamoto 2003].



**Εικόνα 2.1.** Σχηματική απεικόνιση των διαφορετικών δομών των σύνθετων υλικών πολυμερούς με πολυστρωματικά ορυκτά.

### 2.3. Μέθοδοι παρασκευής των νανოსύνθετων υλικών

Η διαδικασία που ακολουθείται για τη δημιουργία των νανοςύνθετων υλικών επηρεάζει σημαντικά την τελική δομή του υλικού. Οι διάφορες μέθοδοι προετοιμασίας των υλικών αυτών διακρίνονται σε τρεις κύριες κατηγορίες ανάλογα με το είδος των χρησιμοποιούμενων υλικών και τη μέθοδο που εφαρμόζεται [Alexandre & Dubois 2000, Giannelis 1996, Ray & Bousmina 2005, Ray & Okamoto 2003]. Για κάθε μία από αυτές γίνεται συνοπτική αναφορά παρακάτω:

*Μέθοδος ανάμειξης τήγματος (melt intercalation):* Η μέθοδος αυτή εμπλέκει τη θερμική κατεργασία του μείγματος πολυμερούς/οργανικά τροποποιημένου ενισχυτικού, σε θερμοκρασία υψηλότερη του σημείου μαλάκυνσης του πολυμερούς, στις περισσότερες περιπτώσεις υπό την επίδραση διατμητικών τάσεων ώστε να διευκολυνθεί η διασπορά του πολυστρωματικού ορυκτού στη μήτρα του πολυμερούς. Αυτή η διαδικασία παρασκευής πρωτοπαρουσιάστηκε από τον Giannelis και τους συνεργάτες του [Vaia et al. 1993], οι οποίοι δημιούργησαν νανοςύνθετα πολυστυρενίου/οργανικά τροποποιημένου ορυκτού με δομή παρεμβληθείσα. Σύμφωνα με τους ερευνητές, ο μηχανισμός της μεθόδου αυτής βασίζεται κυρίως σε ένα συνδυασμό εντροπικών και ενεργειακών παραγόντων. Η απώλεια της εντροπίας που προκαλείται από τον περιορισμό του πολυμερούς στον ενδοστρωματικό χώρο αντισταθμίζεται από την αναδιοργάνωση των αλυσίδων του τασιενεργού συστατικού στο χώρο αυτό, ο οποίος έχει διευρυνθεί λόγω της διείδυσης του πολυμερούς. Έτσι, η συνολική μεταβολή της εντροπίας είναι σχεδόν μηδενική [Vaia & Giannelis 1997b]. Συνεπώς, η ωθούσα δύναμη για τη διείδυση του πολυμερούς παρέχεται μέσω των πολικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πολυμερούς και της επιφάνειας του ορυκτού [Vaia & Giannelis 1997a]. Μελέτες της επίδρασης των συνθηκών παραγωγής στη δομή των τελικών υβριδικών υλικών έδειξαν ότι οι διατμητικές τάσεις απλά επισπεύδουν τη διάσπαση των συσσωματωμάτων του ορυκτού. Αντίθετα, για τη διείδυση του πολυμερούς στον ενδοστρωματικό χώρο και τη διασπορά των στοιβαγμένων ανόργανων στρωμάτων καθοριστικός παράγοντας είναι η χημική συμβατότητα μεταξύ του ορυκτού και του πολυμερούς [Dennis et al. 2001, Filippi et al. 2007, Homminga et al. 2005, Lertwimolnun & Vergnes 2005, 2006, Ratinac et al. 2006, Vaia et al. 1996].

Η ανάμειξη τήγματος είναι η τεχνική που χρησιμοποιείται περισσότερο για τη δημιουργία νανοςύνθετων υλικών, καθώς είναι φιλική προς το περιβάλλον λόγω της

απουσίας διαλύτη κατά την εφαρμογή της. Επιπλέον, είναι συμβατή με τις σημερινές βιομηχανικές διαδικασίες, όπως είναι η εκβολή και η μορφοποίηση με έγχυση. Τέλος, επιτρέπει τη χρήση πολυμερών τα οποία δεν είναι δυνατό να επεξεργασθούν με βάση την εναπόθεση από διάλυμα και τον πολυμερισμό κατά τη διαδικασία παρεμβολής του μονομερούς.

*Μέθοδος εναπόθεσης από διάλυμα (solvent casting):* Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στην επιλογή διαλύτη, ο οποίος αφενός μεν θα είναι ικανός να διαλύσει το πολυμερές και αφετέρου να διογκώσει τα αντίστοιχα φυλλόμορφα ενισχυτικά. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, αρχικά, πραγματοποιείται διασπορά του ενισχυτικού σε κατάλληλο διαλύτη και στη συνέχεια προστίθεται και το πολυμερές. Με τη βοήθεια ανάδευσης, μηχανικής ή με υπέρηχους, οι πολυμερικές αλυσίδες διεισδύουν μεταξύ των στρωμάτων του ενισχυτικού δημιουργώντας ένα ομοιογενές μείγμα τριών συστατικών. Το τελικό υβριδικό υλικό προκύπτει με απομάκρυνση του διαλύτη.

Η απώλεια εντροπίας λόγω των περιορισμένων αλυσίδων του πολυμερούς μεταξύ των στρωμάτων του ορυκτού αντισταθμίζεται από την αύξηση της εντροπίας λόγω εκρόφησης μορίων του διαλύτη που είχαν προηγουμένως προσροφηθεί στην επιφάνεια του ορυκτού [Vaia et al. 1993]. Αυτά τα μόρια αντικαθίστανται από τις αλυσίδες του πολυμερούς που έχουν διεισδύσει. Έτσι, κατά τη μέθοδο αυτή, η διείσδυση του πολυμερούς στον ενδοστρωματικό χώρο εξαρτάται κυρίως από την εντροπία του συστήματος, ενώ μπορεί να πραγματοποιηθεί έστω και αν δεν ευνοείται ενεργειακά λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μακρομορίων και της επιφάνειας του ορυκτού [Filippi et al. 2007].

Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική για πολυμερή με μικρή ή καθόλου πολικότητα, ενώ διευκολύνει την παραγωγή λεπτών φιλμ νανοσύνθετων υλικών [Shen et al. 2002]. Ωστόσο, η άφθονη χρήση οργανικών διαλυτών την καθιστά οικονομικά ασύμφορη και μη φιλική προς το περιβάλλον.

*Μέθοδος επιτόπου πολυμερισμού (in situ intercalative polymerization):* Σε αυτή τη μέθοδο το φυλλόμορφο ενισχυτικό διογκώνεται κατά τη διάλυσή του στο υγρό μονομερές ή σε διάλυμα μονομερούς έτσι, ώστε η διαδικασία του πολυμερισμού να διεξαχθεί μεταξύ των στρωμάτων. Αυτή η διαδικασία είναι δυνατό να υποκινηθεί με τη βοήθεια θέρμανσης ή εκπομπής ακτινοβολίας. Επιπλέον, στη διεξαγωγή του πολυμερισμού μπορεί να βοηθήσει η εισαγωγή καταλύτη ή ουσιών που μπορούν να προκαλέσουν την έναρξη της αντίδρασης μεταξύ των στρωμάτων του ορυκτού μέσω αντίδρασης ιοντοεναλλαγής.

## 2.4. Εφαρμογές των νανοσύνθετων υλικών

Η σημαντική βελτίωση των ιδιοτήτων του πολυμερούς που παρατηρείται με την προσθήκη του ανόργανου πολυστρωματικού ορυκτού δεν άφησε αδιάφορο το χώρο της βιομηχανίας. Μερικές από τις κυριότερες εφαρμογές των νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών παρατίθενται στη συνέχεια.

### 2.4.1. Υλικά συσκευασίας

Τα νανοσύνθετα συγκρινόμενα με τα συνήθη πολυμερή εμφανίζουν χαμηλότερο βάρος και μειωμένη διαπερατότητα αερίων (οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και υγρασία), χημικών και διαφόρων οσμών. Η βελτιωμένη διαπερατότητα επιφέρει μεγαλύτερο χρόνο ζωής του προϊόντος και χαμηλότερη απορρόφηση των αρωμάτων και των βιταμινών από τη μήτρα του πολυμερούς. Επιπλέον, λόγω του χαμηλού βάρους ελαττώνεται το κόστος.

### 2.4.2. Βιομηχανία αυτοκινήτου

Το χαμηλό βάρος σε συνδυασμό με τις εξαιρετικές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες και η βελτιωμένη διαπερατότητα σε ατμούς καυσίμων καθιστούν τα νανοσύνθετα μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα επιλογή στον τομέα της μετακίνησης. Τα υλικά αυτά παρέχουν χαμηλό κόστος, μεγαλύτερη αντίσταση στα κοινά διαβρωτικά μέσα και χαμηλότερη κατανάλωση καυσίμων (λόγω του χαμηλού τους βάρους).

### 2.4.3. Υλικά κατασκευής καλωδίων

Μέχρι σήμερα τα νανοσωματίδια του ορυκτού δεν είναι ικανά να αντικαταστήσουν πλήρως τα συνήθη επιβραδυντικά ανάφλεξης. Όμως, πολύ σημαντικά αποτελέσματα έχουν προκύψει από το συνδυασμό των παραδοσιακών επιβραδυντικών με τα πολυστρωματικά ορυκτά.

Τα παραδοσιακά επιβραδυντικά συστήματα απαιτούν υψηλή περιεκτικότητα ενισχυτικού στη μήτρα του πολυμερούς, ώστε να επιτευχθεί κατάλληλη επιβράδυνση της ανάφλεξης. Στα μειονεκτήματα των συστημάτων αυτών συγκαταλέγεται η υψηλή πυκνότητα, η έλλειψη ευλυγισίας των τελικών προϊόντων, οι μειωμένες μηχανικές ιδιότητες και η προβληματική ανάμειξη με τη χρήση εκβολέα. Αντίθετα, η παρουσία χαμηλού ποσοστού ανόργανων νανοσωματιδίων επιτρέπει τη μείωση του βάρους του επιβραδυντικού συστήματος έως 30%. Η μείωση της τελικής συγκέντρωσης των



ενισχυτικών αυτών έχει ως αποτέλεσμα τις βελτιωμένες μηχανικές και ρεολογικές ιδιότητες και τη σημαντική αύξηση της θερμικής σταθερότητας [Gilman et al. 2000].

### Πορώδη βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή

#### 3.1. Πορώδη πολυμερή

Τα πορώδη πολυμερή (αφροπλαστικά) χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών λόγω του υψηλού λόγου της αντοχής προς το βάρος τους και των εξαιρετικών θερμομονωτικών και ηχομονωτικών ιδιοτήτων που εμφανίζουν καθώς και της ικανότητάς τους να αποκτούν διαφορετικές μορφολογίες ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής. Επίσης, η παρουσία πόρων μέσα στην πολυμερική μήτρα επιφέρει αξιοσημείωτη ελάττωση της πυκνότητας, κάτι που συνεπάγεται μεγάλη ελάττωση του κόστους [Zeng et al. 2003]. Ωστόσο, τα αφροπλαστικά παρουσιάζουν μειωμένη μηχανική αντοχή και θερμική σταθερότητα σε σχέση με τα συμπαγή πολυμερή καθώς το μέγεθος των πόρων τους είναι συνήθως μεγαλύτερο από 100  $\mu\text{m}$ , ενώ η κατανομή των πόρων δεν είναι ομοιόμορφη [Park et al. 1998].

Πρόσφατα, το ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη μικροκυψελωτών (microcellular) υλικών λόγω των σημαντικών ιδιοτήτων που επιδεικνύουν [Colton & Suh 1987a, c, Goel & Beckman 1993]. Ως μικροκυψελωτές χαρακτηρίζονται οι δομές με πόρους μικρότερους από 10  $\mu\text{m}$  και πυκνότητα πόρων μεγαλύτερη από  $10^9$  (πόροι/ $\text{cm}^3$ ). Τα υλικά αυτά εμφανίζουν αυξημένη αντοχή σε κρούση (έξι με επτά φορές μεγαλύτερη από τα αντίστοιχα συμπαγή πολυμερή) λόγω άμβλυνσης του άκρου της ρωγμής. Η αντοχή σε εφελκυσμό παρουσιάζεται ελαφρώς μειωμένη σε σχέση με τις συμπαγείς δομές του πολυμερούς, σε αντίθεση με τα συμβατικά πορώδη που η αντοχή τους είναι πέντε με έξι φορές μικρότερη. Λόγω του μικρού μεγέθους των πόρων είναι δυνατή η δημιουργία πορώδους δομής σε πολύ λεπτές επιφάνειες, όπως τα λεπτά προστατευτικά καλύμματα και τα υλικά συσκευασίας. Επιπλέον

πλεονεκτήματα των μικροκυψελωτών υλικών αποτελούν η αύξηση στις θερμικές και ηλεκτρικές μονωτικές ιδιότητες [Colton & Suh 1987a] και η χαμηλή διηλεκτρική σταθερά. Οι ενισχυμένες ιδιότητες που παρουσιάζουν καθιστούν τα μικροκυψελωτά υλικά ιδιαίτερα ανταγωνιστικά σε πολλές εφαρμογές, όπως στη συσκευασία τροφίμων, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στον αθλητικό εξοπλισμό, σε συσκευές διαχωρισμού, σε μικροηλεκτρονικές συσκευές, στην αεροναυπηγική, στη μόνωση και σε συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων [Park et al. 1998, Siripurapu et al. 2002].

Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια έχει ενταθεί η ερευνητική δραστηριότητα γύρω από την ανάπτυξη τεχνικών για τη δημιουργία πορωδών πολυμερών, λόγω της χρησιμότητάς τους σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Τρισδιάστατες πορώδεις πολυμερικές δομές χρησιμοποιούνται πλέον στην ιστομηχανική για την κατασκευή ικρίωμάτων για την ανάπλαση ιστών και οργάνων [Chen et al. 2001, 2002, Ma 2004]. Τα ικρίωματα αυτά παίζουν το ρόλο ενός προσωρινού εξωκυττάριου χώρου, όπως αυτός συναντάται στους διάφορους ιστούς. Ο εξωκυττάριος χώρος περιβάλλει τα κύτταρα, ενώ ταυτόχρονα υποστηρίζει την ανάπτυξη και την λειτουργικότητά τους εντός των ιστών. Πέρα από τη βιοσυμβατότητα και τη βιοαποικοδομησιμότητα, τα υλικά αυτά θα πρέπει να διαθέτουν υψηλό πορώδες, κατάλληλο μέγεθος πόρων (20-400  $\mu\text{m}$ ), υψηλό βαθμό διασύνδεσης των πόρων και μεγάλη ειδική επιφάνεια, ώστε να εξασφαλίζεται η κυκλοφορία βιολογικών υγρών καθώς και η ανάπτυξη των κυττάρων [Ho et al. 2004]. Σπουδαίος είναι και ο ρόλος της μηχανικής αντοχής, γι' αυτό θα πρέπει να επιτυγχάνεται μια ισορροπία μεταξύ πορώδους και μηχανικής αντοχής [Ma 2004].

Για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών αυτών ιδιαίτερο βάρος έχει δοθεί στην ανάπτυξη πορωδών νανოსύνθετων υλικών πολυμερών/πολυστρωματικών αργιλιοπυριτικών ορυκτών [Lee et al. 2003, Tsivintzelis et al. 2007b]. Προσθήκη ενός μικρού ποσοστού (συνήθως μικρότερου του 5% κβ) οργανικά τροποποιημένου ορυκτού μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική αύξηση των μηχανικών και φυσικών ιδιοτήτων του πολυμερούς [Ray & Okamoto 2003]. Επιπρόσθετα, τα ανόργανα νανοσωματίδια ενεργούν ως μέσα εμπυρήνωσης σε τεχνικές ανάπτυξης μικροκυψελωτών πολυμερών, με αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους των πόρων και την αύξηση της πυκνότητάς τους, βελτιώνοντας έτσι τις ιδιότητες των υλικών και διευρύνοντας το πεδίο εφαρμογών τους [Han et al. 2003, Jo & Naguib 2007b, Lee et al. 2005a, Okamoto et al. 2001, Velasco et al. 2007].

### 3.2. Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή

Βιοαποικοδομήσιμα ονομάζονται τα πολυμερή που μπορούν να υποστούν αποικοδόμηση, είτε λόγω ενζυμικής διάσπασης σε κατάλληλο οργανικό ή μικροβιακό περιβάλλον, είτε λόγω άλλων παραγόντων (όπως υδρόλυση, οξειδωση, φωτοδιάσπαση) [Ikada & Tsuji 2000, Kumar 1987]. Η διασφάλιση της βιοαποικοδομησιμότητας αυτών των πολυμερών απαιτεί ειδικές συνθήκες όσο αφορά στο pH, την υγρασία, την οξυγόνωση και την παρουσία κάποιων μετάλλων [Ray & Bousmina 2005].

Δύο είναι οι κύριες εφαρμογές των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών [Ikada & Tsuji 2000]. Η πρώτη σχετίζεται με την δυνατότητα χρήσης τους σε βιοϊατρικές εφαρμογές και η δεύτερη αφορά στην οικολογική τους πλευρά και την ιδιότητά τους να διατηρούν το περιβάλλον καθαρό.

Αρκετά βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες σε σχέση με πολλά ευρέως χρησιμοποιούμενα συμβατικά πολυμερή γεγονός που τα καθιστά ιδιαίτερα ανταγωνιστικά. Ως παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί η χρήση του βιοαποικοδομήσιμου πολυγαλακτικού οξέως ως υλικού συσκευασίας αντί πολυμερών, όπως το πολυαιθυλένιο, το πολυστυρένιο κ.α. [Drumright et al. 2000]. Ωστόσο, ορισμένα χαρακτηριστικά, όπως είναι η ψαθυρότητα, η χαμηλή θερμική σταθερότητα, η υψηλή διαπερατότητα αερίων και το χαμηλό ιξώδες του τήγματος, περιορίζουν το πεδίο εφαρμογών ορισμένων [Ray & Bousmina 2005]. Η τροποποίησή τους μέσω καινοτόμων τεχνολογιών αποτελεί έναν από τους κυριότερους στόχους της επιστήμης των υλικών, ενώ η ενίσχυση των καθαρών πολυμερών με νανοσωματίδια έχει ήδη αποδειχθεί ως ένας αποτελεσματικός τρόπος για τη βελτίωση των ιδιοτήτων αυτών [Ray & Bousmina 2005].

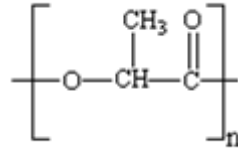
Ανάλογα με την προέλευσή τους τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή διακρίνονται σε δύο γενικές κατηγορίες: στα φυσικά πολυμερή και στα συνθετικά πολυμερή. Στα φυσικά πολυμερή ανήκουν οι πολυσακχαρίτες (άμυλο, χιτίνη, κυτταρίνη), οι πρωτεΐνες (μετάξι, κολλαγόνα), οι πολυεστέρες που παρασκευάζονται με επίδραση βακτηρίων καθώς και διάφορα άλλα πολυμερή, όπως η λιγνίνη, το φυσικό καουτσούκ κ.α. Τα πολυμερή αυτά αποικοδομούνται συνήθως με την παρουσία κατάλληλων ενζύμων προς μη τοξικά προϊόντα που μπορούν εύκολα να απορροφηθούν από τον οργανισμό. Πολλές φορές παρουσιάζουν μεγάλη συγγένεια με τους ιστούς για την ανάπλαση των οποίων χρησιμοποιούνται (π.χ. κολλαγόνο).

Ωστόσο, κύριο μειονέκτημα χρήσης αυτών των υλικών είναι οι διαφορετικοί ρυθμοί αποικοδόμησης που παρατηρούνται σε διαφορετικούς οργανισμούς λόγω των διαφορετικών επιπέδων στη συγκέντρωση ενζύμων. Ανάμεσα στα μειονεκτήματα συγκαταλέγεται και η εξάρτηση της καθαρότητας και της δομής τους (κρυσταλλικότητα, μοριακό βάρος, ισομερείς δομές) από την πηγή από την οποία προέρχονται.

Σε αντίθεση με τα φυσικά πολυμερή, τα συνθετικά βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή μπορούν να παραχθούν με καλό έλεγχο του μοριακού βάρους και της δομής τους. Κατά συνέπεια, ιδιότητες, όπως ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης, η μηχανική τους αντοχή κ.α. μπορούν, εν μέρει, να ελεγχθούν αλλάζοντας την κρυσταλλικότητα, το μοριακό βάρος και ειδικά για τα συμπολυμερή την αναλογία των διαφορετικών μονομερών. Στην πλειοψηφία τους αποικοδομούνται λόγω υδρόλυσης κάτι που εξασφαλίζει το σταθερό ρυθμό αποικοδόμησης ανάμεσα στους διαφορετικούς οργανισμούς [Gunatillake et al. 2003]. Ωστόσο, τις περισσότερες φορές στερούνται της συγγένειας που παρουσιάζουν τα φυσικά πολυμερή με τους προς ανάπλαση ιστούς. Σημαντικότερη κατηγορία συνθετικών πολυμερών είναι οι αλειφατικοί πολυεστέρες. Στη συνέχεια παρουσιάζονται δύο από τα κυριότερα πολυμερή της κατηγορίας αυτής, τα οποία είναι το πολυ(γαλακτικό οξύ) και η πολυ(εκαπρολακτόνη) που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής.

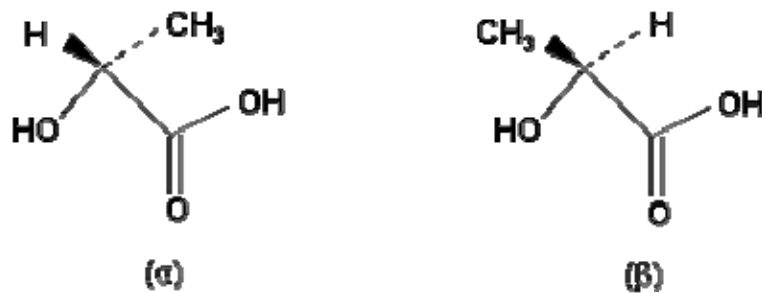
### 3.2.1. Πολυ(γαλακτικό οξύ)

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA) (Εικόνα 3.1) είναι ένα από τα δημοφιλέστερα βιοπολυμερή το οποίο προέρχεται εξ' ολοκλήρου από ανανεώσιμες πηγές, όπως το καλαμπόκι και τα ζαχαρότευτλα. Μπορεί να προκύψει, είτε από το γαλακτικό οξύ με απευθείας συμπύκνωσή του, είτε από το λακτίδιο με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου [Drumright et al. 2000]. Επειδή, όμως, η απευθείας συμπύκνωση του γαλακτικού οξέος είναι μία αμφίδρομη αντίδραση τείνουσα προς την ισορροπία, δυσκολίες απομάκρυνσης μικροποσοτήτων νερού στα τελευταία στάδια του πολυμερισμού οδηγούν σε τελικό προϊόν με περιορισμένο μοριακό βάρος και επομένως πιο επιθυμητή πορεία είναι ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου του λακτιδίου.



**Εικόνα 3.1.** Πολυ(γαλακτικό οξύ).

Το γαλακτικό οξύ συναντάται σε δύο στερεοϊσομερείς μορφές (L(+) και D(-) οπτικοί αντίποδες), όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.2. Η αναλογία τους στο παραγόμενο πολυ(γαλακτικό) οξύ (PLA) επηρεάζει και τις ιδιότητές του, όπως την κρυσταλλικότητα, το σημείο τήξης και τις μηχανικές του ιδιότητες. Το πολυ(D-γαλακτικό οξύ) (PDLA) καθώς και το πολυ(L-γαλακτικό οξύ) (PLLA) παρουσιάζουν υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, ενώ το πολυμερές που προκύπτει από το ρακεμικό μείγμα των δύο αντιπόδων (πολυ(D,L-γαλακτικό οξύ), PDLLA) είναι τελείως άμορφο. Η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης του πολυμερούς κυμαίνεται μεταξύ 50 °C και 80 °C, ενώ το σημείο τήξης του μπορεί να ποικίλλει από 130 °C έως 180 °C.

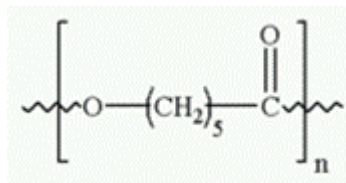


**Εικόνα 3.2.** (α) D(-) και (β) L(+) γαλακτικό οξύ.

Η αποικοδόμηση του PLA στο περιβάλλον πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο οι μεγάλοι μοριακού βάρους αλυσίδες του πολυμερούς υδρολύονται σε ολιγομερή χαμηλότερου μοριακού βάρους. Ψαθυροποίηση του πολυμερούς συμβαίνει κατά το στάδιο αυτό, όταν το μέσο κατ' αριθμόν μοριακό βάρος μειώνεται κάτω από τις 40000. Σε αυτό το σημείο οι μικροοργανισμοί συνεχίζουν τη διαδικασία αποικοδόμησης μετατρέποντας τα χαμηλού μοριακού βάρους συστατικά σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και οργανική ύλη [Drumright et al. 2000].

### 3.2.2. Πολυ(ε-καπρολακτόνη)

Η πολυ(ε-καπρολακτόνη) (PCL) προκύπτει με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου της ε-καπρολακτόνης. Η μοριακή της δομή φαίνεται στην Εικόνα 3.3. Είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές με βαθμό κρυσταλλικότητας περίπου 50%, ενώ έχει χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και σημείο τήξης [Ray & Bousmina 2005]. Η αλυσίδα της PCL είναι ιδιαίτερα εύκαμπτη και εμφανίζει μεγάλη επιμήκυνση και χαμηλό μέτρο ελαστικότητας. Το κύριο μειονέκτημα του πολυμερούς αυτού είναι το χαμηλό σημείο τήξης (65 °C) το οποίο μπορεί να ξεπεραστεί αναμειγνύοντάς το με άλλα πολυμερή [Sivalingam & Madras 2004]. Επίσης, η εισαγωγή νανοσωματιδίων μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τις μηχανικές του ιδιότητες [Di et al. 2003, Kiersnowski & Piglowski 2004, Pantoustier et al. 2002].



**Εικόνα 3.3.** Πολυ(ε-καπρολακτόνη).

### 3.3. Μέθοδοι παραγωγής πορωδών πολυμερών

Οι περισσότερες ιδιότητες των πορωδών πολυμερών, όπως η διαπερατότητα αερίων, η μηχανική αντοχή ή η διαφάνεια που διαθέτουν εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος, την αριθμητική πυκνότητα και το βαθμό διασύνδεσης των πόρων [Hentze & Antonietti 2002]. Για την παραγωγή πορωδών πολυμερών έχουν αναπτυχθεί αρκετές τεχνικές μέσα από τις οποίες καθίσταται δυνατός ο έλεγχος της αρχιτεκτονικής της πορώδους δομής με την επιβολή κατάλληλων συνθηκών παραγωγής [Lin et al. 2003]. Στις τεχνικές αυτές περιλαμβάνεται η εναπόθεση από διάλυμα/έκπλυση σωματιδίων (solvent casting/particulate leaching), ο διαχωρισμός φάσεων (phase separation) και η χρήση υπερκρίσιμου CO<sub>2</sub> ως μέσου πορογένεσης.

### 3.3.1. Εναπόθεση από διάλυμα/έκπλυση σωματιδίων

Κατά τη μέθοδο αυτή πραγματοποιείται ανάμειξη στερεών σωματιδίων, όπως κοσκινισμένων σωματιδίων χλωριούχου νατρίου με διάλυμα του πολυμερούς και η διασπορά εναποτίθεται σε ειδικά καλούπια, ώστε να δημιουργηθεί μια μεμβράνη πολυμερούς με ενσωματωμένα σωματίδια άλατος. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη ακολουθεί έκπλυση του άλατος με νερό. Η απομάκρυνση των σωματιδίων του άλατος οδηγεί στο σχηματισμό πορώδους μεμβράνης. Η διάμετρος των πόρων που σχηματίζονται κυμαίνεται από 100-500 μm και εξαρτάται τόσο από το συνολικό ποσοστό, όσο και από το μέγεθος των σωματιδίων του άλατος [Whang et al. 1995].

### 3.3.2. Διαχωρισμός φάσεων

Στην περίπτωση αυτή παράγονται πορώδεις δομές μέσω διαχωρισμού φάσεων ομογενών διαλυμάτων. Κατά τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι απαραίτητη η χρήση διαλύτη, ενώ το μέγεθος των πόρων που δημιουργούνται κυμαίνεται από 1 μm-1 mm [Hentze & Antonietti 2002]. Ο διαχωρισμός φάσεων μπορεί να προκληθεί με: α) αλλαγή της θερμοκρασίας, β) προσθήκη αντιδιαλύτη και γ) μέσω χημικής αντίδρασης (π.χ. πολυμερισμός).

Η μέθοδος παρασκευής πορωδών δομών με διαχωρισμό σε φάσεις λόγω μεταβολής της θερμοκρασίας (temperature induced phase separation, TIPS) χρησιμοποιείται κυρίως σε δυαδικά συστήματα. Κατά τη μέθοδο αυτή, πραγματοποιείται ελάττωση της θερμοκρασίας σε ομογενές διάλυμα του πολυμερούς, ώστε να επιτευχθεί διαχωρισμός φάσεων. Αρχικά προκαλείται διαχωρισμός υγρού – υγρού, εμπυρήνωση και ανάπτυξη σταγονιδίων της φτωχής σε πολυμερές φάσης μέσα στη φάση που είναι πλούσια σε πολυμερές. Το φαινόμενο αυτό, κάτω από κατάλληλες συνθήκες, είναι δυνατόν να οδηγήσει στη δημιουργία πορώδους δομής. Συνηθέστερος τρόπος με τον οποία αυτό επιτυγχάνεται είναι παγίωση της δομής των διεσπαρμένων σταγονιδίων λόγω κρυστάλλωσης και στερεοποίησης του πολυμερούς (οπότε ο διαχωρισμός πλέον εξελίσσεται ως διαχωρισμός στερεού-υγρού). Ο μηχανισμός διαχωρισμού φάσεων και συνεπώς η μορφολογία του πορώδους υλικού εξαρτάται από τη συγκέντρωση του πολυμερούς, την επιλογή του διαλύτη και το ρυθμό ψύξης [Ho et al. 2004].

Εκτός από την ελάττωση της θερμοκρασίας, θερμοδυναμική αστάθεια ενός διαλύματος μπορεί να προκληθεί λόγω της προσθήκης ενός άλλου συστατικού. Το συστατικό αυτό δεν διαλύει το πολυμερές (λειτουργεί ως αντιδιαλύτης), αλλά είναι



αναμείξιμο με τον αρχικό διαλύτη. Η μετάβαση του διαλύτη από τη φάση του διαλύματος στη φάση του αντιδιαλύτη οδηγεί σε κατακρήμνιση του πολυμερούς. Κάτω από προϋποθέσεις μπορούν μ' αυτόν τον τρόπο να παραχθούν πορώδεις πολυμερικές δομές.

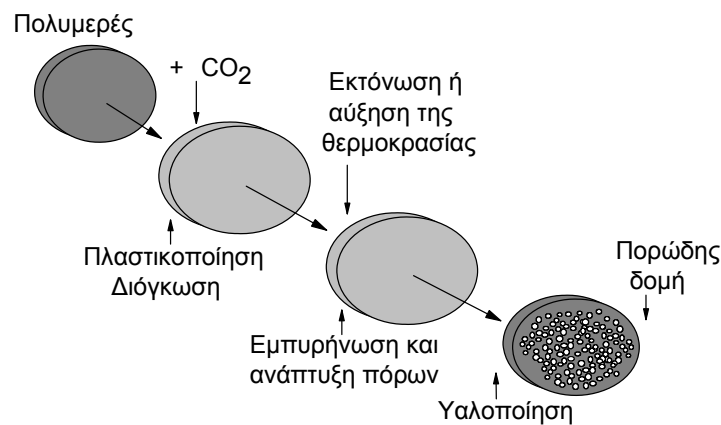
### 3.3.3. Χρήση υπερκρίσιμου CO<sub>2</sub> ως μέσου πορογέννησης

Το CO<sub>2</sub> χρησιμοποιείται σε αρκετές διεργασίες πολυμερών [Tomasko et al. 2003b] καθώς εμφανίζει τα πλεονεκτήματα των υπερκρίσιμων ρευστών, δεν επιβαρύνει το περιβάλλον, βρίσκεται σε αφθονία, ενώ έχει σχετικά χαμηλή τοξικότητα, ευφλεκτότητα και κόστος [Quirk et al. 2004, Siripurapu et al. 2004].

Υπερκρίσιμα ονομάζονται τα ρευστά που βρίσκονται σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας μεγαλύτερες από τις κρίσιμες. Κρίσιμη είναι η ανώτερη θερμοκρασία στην οποία υπάρχει ισορροπία υγρού-αερίου. Η πίεση στην οποία παρουσιάζεται η ισορροπία ονομάζεται κρίσιμη πίεση [Κατσάνος 1990]. Τα υπερκρίσιμα ρευστά παρουσιάζουν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα συμπεριφορά καθώς συνδυάζουν τις ιδιότητες υγρών και αερίων [Goel & Beckman 1994a]. Έτσι, παρουσιάζουν πυκνότητες και επομένως διαλυτική ικανότητα αντίστοιχη των υγρών, ενώ παράλληλα εμφανίζουν συντελεστές μεταφοράς (ιξώδες και συντελεστή διάχυσης) που πλησιάζουν περισσότερο με τις αντίστοιχες τιμές των αερίων. Οι ιδιότητες αυτές εξασφαλίζουν ταχύτερη διάχυση του υπερκρίσιμου ρευστού διαμέσου μιας πολυμερικής μήτρας σε σχέση με τον αντίστοιχο υγρό διαλύτη, διατηρώντας συγχρόνως μια διαλυτική ικανότητα παραπλήσια με αυτή των υγρών [Goel & Beckman 1994a]. Επίσης, στα ρευστά αυτά είναι δυνατή η ρύθμιση των ιδιοτήτων τους στις συγκεκριμένες ανάγκες μιας διεργασίας, καθώς μικρές αλλαγές στη θερμοκρασία και πίεση μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές αλλαγές στη διαχυτότητα, τη διαλυτότητα και τις διηλεκτρικές τους ιδιότητες.

Η μεγάλη ερευνητική δραστηριότητα γύρω από τη χρήση αερίου ή υπερκρίσιμου CO<sub>2</sub> ως μέσου πορογέννησης οφείλεται σε δύο λόγους: διότι κατέστη δυνατή η παραγωγή μικροκυβελωτών υλικών (υλικά με μέγεθος πόρων μικρότερο από 10 μm και πυκνότητα πόρων μεγαλύτερη από 10<sup>9</sup> πόροι cm<sup>-3</sup>) καθώς και η παραγωγή πορωδών πολυμερικών ικριωμάτων ανάπλασης ιστών χωρίς να απαιτείται η χρήση οργανικών διαλυτών [Quirk et al. 2004]. Επίσης, η δυνατότητα ρύθμισης των ιδιοτήτων του με αλλαγή των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας παρέχει τη δυνατότητα ελέγχου των πορωδών δομών που προκύπτουν [Siripurapu et al. 2004].

Στις μεθόδους παραγωγής πορωδών δομών με χρήση υπερκρίσιμου CO<sub>2</sub> ως μέσου πορογέννησης διακρίνονται τα εξής βασικά στάδια [Siripurapu et al. 2002]. Το αρχικό στάδιο απαιτεί την έκθεση του πολυμερούς σε ατμόσφαιρα του υπερκρίσιμου ρευστού σε συνθήκες υψηλής πίεσης και σταθερής θερμοκρασίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη ρόφιση του υπερκρίσιμου ρευστού στην πολυμερική μήτρα. Μετά την επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας το σύστημα οδηγείται σε θερμοδυναμική αστάθεια με απότομη ελάττωση της πίεσης ή με απότομη αύξηση της θερμοκρασίας ή με συνδυασμό των δύο, οπότε προκαλείται εμπυρήνωση και ανάπτυξη φυσαλίδων, λόγω του αρχικώς ροφημένου αερίου. Μια σχηματική απεικόνιση της διεργασίας παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.4 [Τσιβιντζέλης 2006].



**Εικόνα 3.4.** Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας παραγωγής πορώδους δομής με χρήση CO<sub>2</sub> ως μέσου πορογέννησης [Τσιβιντζέλης 2006].

Οι κύριες παραλλαγές της μεθόδου αυτής είναι δύο. Στην πρώτη, η οποία ονομάζεται και μέθοδος ανύψωσης της θερμοκρασίας, το πολυμερές εκτίθεται σε ατμόσφαιρα αερίου σε σχετικά χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, σε συνθήκες που συνήθως αντιστοιχούν στην υαλώδη κατάσταση. Μετά την πάροδο ικανού χρονικού διαστήματος για τη ρόφιση του αερίου το σύστημα εκτονώνεται απότομα και το δοκίμιο θερμαίνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του συστήματος πολυμερούς-αερίου γεγονός που επιτρέπει την ανάπτυξη των πόρων. Η μέθοδος αυτή μπορεί να οδηγήσει σε δημιουργία πόρων με διαμέτρους μικρότερες των 10 μm έως 50 μm [Goel & Beckman 1994a].

Η παραπάνω τεχνική τροποποιήθηκε από τους Goel και Beckman [Goel & Beckman 1994a, b], οι οποίοι πρότειναν τη μέθοδο ισοθερμοκρασιακής ταχείας εκτόνωσης (isothermal pressure quench) που ονομάζεται και μέθοδος διαχωρισμού σε φάσεις λόγω μεταβολής της πίεσης (pressure induced phase separation). Σύμφωνα με αυτή το πολυμερές εκτίθεται σε ατμόσφαιρα υπερκρίσιμου ρευστού ή αερίου σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, οι οποίες αντιστοιχούν στην ελαστομερή περιοχή. Μετά την επίτευξη ισορροπίας προκαλείται θερμοδυναμική αστάθεια με απότομη ελάττωση της πίεσης. Στα άμορφα πολυμερή η ανάπτυξη των πόρων σταματά και η πορώδης δομή παγιώνεται, συνήθως λόγω της μετάβασης του συστήματος από την ελαστομερή στην υαλώδη κατάσταση. Σε αυτές τις περιπτώσεις η θερμοκρασία της διεργασίας είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του καθαρού πολυμερούς, αλλά το σύστημα πολυμερούς – υπερκρίσιμου ρευστού βρίσκεται στην ελαστομερή κατάσταση, λόγω της πλαστικοποίησης της πολυμερικής μήτρας που επιφέρει η ρόφηση. Ωστόσο, κατά την εκτόνωση η απομάκρυνση του ρευστού από την πολυμερική μήτρα έχει ως συνέπεια τη μετάβαση του συστήματος στην υαλώδη κατάσταση [Goel & Beckman 1994b].

Οι κυριότερες παράμετροι που επηρεάζουν το τελικό αποτέλεσμα είναι η πίεση και η θερμοκρασία, διότι καθορίζουν τη ρόφηση του αερίου, την πλαστικοποίηση της πολυμερικής μήτρας καθώς και τη διαχυτότητα του αερίου.

### Μέθοδοι ανάλυσης και χαρακτηρισμού των υλικών

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται συνοπτικά όλες οι αναλυτικές τεχνικές και οι μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας διατριβής.

#### 4.1. Έλεγχος κολλοειδούς συμπεριφοράς

##### 4.1.1. Δυναμική σκέδαση του φωτός

Με τη δυναμική σκέδαση του φωτός (dynamic light scattering, DLS) προσδιορίζονται οι διακυμάνσεις στην ένταση του σκεδαζόμενου φωτός με το χρόνο. Αυτή η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι το αποτέλεσμα της συμβολής της ακτινοβολίας που προέρχεται από τα διάφορα διεσπαρμένα σωματίδια του κολλοειδούς, τα οποία κινούνται άτακτα (κίνηση Brown) στο διάλυμα. Η ανάλυση της έντασης των διακυμάνσεων παρέχει μια εκτίμηση για το ενεργό υδροδυναμικό μέγεθος των διεσπαρμένων σωματιδίων και την κατανομή μεγεθών τους [Cametti et al. 2003, Mori et al. 2001].

Η διάταξη DLS περιλαμβάνει μια πηγή laser και ένα φωτοπολλαπλασιαστή ο οποίος είναι συνδεδεμένος με ταχύ συσχετιστή που συσχετίζει τα ενισχυμένα σήματα που στέλνει ο φωτοπολλαπλασιαστής, καθώς δέχεται τα φωτόνια της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

Κατά τις μετρήσεις DLS, επειδή ο χρόνος δειγματοληψίας είναι πολύ μικρός, υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των σωματιδίων. Η συσχέτιση, δηλαδή, αποτελεί ένα μέτρο της ομοιότητας μεταξύ δύο μεγεθών.

Αν  $A(t)$  και  $B(t)$  είναι οι εντάσεις δύο χρονικά μεταβαλλόμενων τυχαίων σημάτων η μεταξύ τους συσχέτιση ορίζεται με τη συνάρτηση χρονικής συσχέτισης  $G(\tau)$ :

$$G(\tau) = \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \frac{1}{\Omega} \int_{t_0}^{t_0 + \Omega} A(t) \cdot B(t - \tau) dt \quad (4.1)$$

όπου  $\Omega$  είναι ο χρόνος ολοκλήρωσης,  $t_0$  είναι η αρχική χρονική στιγμή και  $\tau$  είναι η χρονική μετατόπιση ή καθυστέρηση.

Η απόσβεση μιας ισχυρά συσχετιζόμενης κίνησης των κολλοειδών σωματιδίων σε μία ασυσχέτιστη τελικά κίνηση λόγω της διάχυσης των σωματιδίων, περιγράφεται από τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της οποίας η συνήθης μορφή είναι [Παναγιώτου 1998]:

$$G(\tau) = B + |g^2(\tau)| = B + \exp(-2Dq^2\tau) \quad (4.2)$$

όπου  $B$  είναι η γραμμή αναφοράς και  $D$  είναι ο συντελεστής μεταφορικής διάχυσης του κολλοειδούς σωματιδίου. Ο συντελεστής αυτός είναι το μέγεθος που προσδιορίζεται με την τεχνική DLS.  $q$  είναι το διάνυσμα σκέδασης ή άνυσμα κύματος με μέτρο  $q=(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ , όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Στην περίπτωση των σφαιρικών διεσπαρμένων σωματιδίων ο συντελεστής διάχυσης  $D$  σχετίζεται με την υδροδυναμική ακτίνα  $r$  μέσω της εξίσωσης Stokes-Einstein [Cametti et al. 2003]:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (4.3)$$

όπου  $k$  είναι η σταθερά του Boltzmann,  $T$  είναι η θερμοκρασία και  $\eta$  το ιξώδες του μέσου.

## 4.2. Προσδιορισμός μηχανικών ιδιοτήτων

### 4.2.1. Προσδιορισμός μηχανικών ιδιοτήτων στον εφελκυσμό

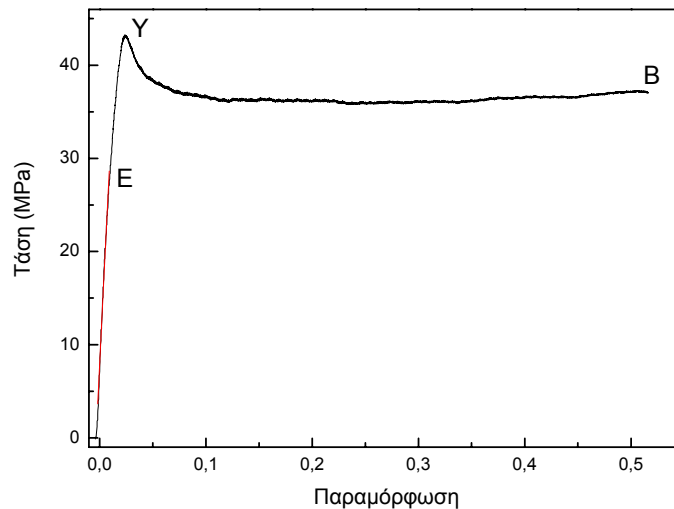
Κατά τον εφελκυσμό τα άκρα των δοκιμίων συγκρατούνται από δύο ειδικούς σφιγκτήρες οι οποίοι απομακρύνονται μεταξύ τους με επακριβώς ελεγχόμενη ταχύτητα επιβάλλοντας έτσι ελεγχόμενο ρυθμό παραμόρφωσης. Η τάση  $\sigma$  που ασκείται στο δοκίμιο κατά τον εφελκυσμό δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4.4)$$

όπου  $F$  είναι η δύναμη που ασκείται στο δοκίμιο και  $A$  η διατομή του. Η παραμόρφωση του δοκιμίου υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (4.5)$$

όπου  $l_0$  είναι το αρχικό του μήκος και  $l$  το μήκος του δοκιμίου την ώρα της θραύσης.



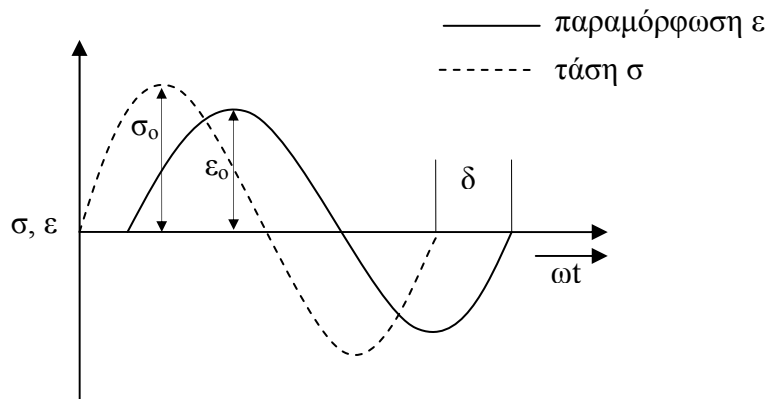
**Διάγραμμα 4.1.** Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για τα νανοσύνθετα υλικά PLLA/MMT.

Στο Διάγραμμα 4.1 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης. Μέχρι το σημείο E η καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης είναι σχεδόν ευθεία γραμμή γεγονός που οφείλεται στην ελαστική παραμόρφωση του υλικού. Το μέτρο ελαστικότητας (Young modulus) υπολογίζεται από την κλίση της γραμμής αυτής. Το σημείο Y ονομάζεται σημείο διαρροής και η τάση που αντιστοιχεί στο

σημείο αυτό ονομάζεται τάση διαρροής (yield strength). Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, μετά το σημείο διαρροής το δοκίμιο συνεχίζει να παραμορφώνεται με τάση φαινομενικά μικρότερη της τάσης διαρροής. Θραύση πραγματοποιείται στο σημείο B και η αντίστοιχη τάση ονομάζεται τάση θραύσης ή αντοχή στον εφελκυσμό [Cowie 1991, Παναγιώτου 2000].

#### 4.2.2. Δυναμική μηχανική και θερμική ανάλυση

Κατά την τεχνική της δυναμικής μηχανικής και θερμικής ανάλυσης (dynamic mechanical and thermal analysis, DMTA) επιβάλλεται στο δοκίμιο μία περιοδικά μεταβαλλόμενη τάση ή παραμόρφωση και μελετάται η απόκριση του υλικού [Cowie 1991, Perepechko 1981, Παναγιώτου 2000]. Για γραμμική ιξωδοελαστική συμπεριφορά υπάρχει διαφορά φάσης  $\delta$  ανάμεσα στην τάση  $\sigma$  και την παραμόρφωση  $\varepsilon$ , οι οποίες μεταβάλλονται ημιτονοειδώς, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.1.



**Εικόνα 4.1.** Ημιτονοειδής μεταβολή τάσης και παραμόρφωσης σε γραμμικό ιξωδοελαστικό υλικό.

Η τάση θα δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \quad (4.6)$$

ενώ η παραμόρφωση:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (4.7)$$

όπου  $\omega$  είναι η γωνιακή συχνότητα. Επομένως, το μιγαδικό μέτρο  $G^*$  περιγράφεται από τη σχέση:

$$G^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4.8)$$

$$\text{ή} \quad G^* = G' + iG'' \quad (4.9)$$

όπου το πραγματικό μέρος του  $G^*$ , δηλ. το  $G'$ , είναι το μέτρο αποθήκευσης (storage modulus) και καθορίζει την ενέργεια που εναποθηκεύεται ως ελαστική ενέργεια στο δοκίμιο λόγω της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης, ενώ το φανταστικό μέρος του  $G^*$ , δηλ. το  $G''$  είναι το μέτρο απώλειας (loss modulus) και αντιπροσωπεύει την ιξώδη απόκριση καθορίζοντας την απώλεια της μηχανικής ενέργειας σε θερμική. Η εφαπτομένη της γωνίας  $\delta$  ονομάζεται εφαπτομένη απώλειας (loss tangent) και δίνεται από τη σχέση:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (4.11)$$

### 4.3. Έλεγχος θερμικής συμπεριφοράς

#### 4.3.1. Θερμοσταθμική ανάλυση

Η θερμοσταθμική ανάλυση (thermogravimetric analysis, TGA) είναι μια μέθοδος με την οποία προσδιορίζονται οι μεταβολές στη μάζα μιας ουσίας κατά τη διάρκεια της θέρμανσής της. Βασίζεται σε μετρήσεις ακριβείας του βάρους, της θερμοκρασίας και του ρυθμού θέρμανσης.

Η διάταξη αποτελείται από ένα ζυγό ακριβείας, ένα φούρνο εξοπλισμένο και ένα σύστημα καταγραφής της μάζας του δείγματος σε συνάρτηση το χρόνο ή τη θερμοκρασία. Η θέρμανση του δείγματος γίνεται με σταθερούς ρυθμούς θέρμανσης, οι οποίοι στις περισσότερες περιπτώσεις κυμαίνονται μεταξύ 5 και 20 °C/min.

Η θερμοσταθμική καμπύλη (TG) εκφράζει την εξάρτηση της μεταβολής μάζας του δείγματος από τη θερμοκρασία ή το χρόνο. Η παράγωγος θερμοσταθμικής καμπύλης (DTG) εκφράζει το ρυθμό μεταβολής μάζας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου. Οι μεταβολές μάζας περιγράφονται καλύτερα από τις καμπύλες TG. Αντίθετα, οι καμπύλες DTG χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη διακριτικότητα σε διαδοχικές κυρίως αντιδράσεις. Επιπλέον, παρέχουν περισσότερες πληροφορίες που σχετίζονται με το σημείο στο οποίο ο ρυθμός της αντίδρασης μεγιστοποιείται καθώς και με διάφορες δευτερεύουσες μεταβολές στην κλίση που συνδέονται με αλλαγή του ρυθμού της αντίδρασης.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι το μέγεθος του δείγματος που χρησιμοποιείται ενδεχομένως να επηρεάσει τη μορφή των προαναφερόμενων καμπυλών. Ένα μεγάλο δείγμα μπορεί να αναπτύξει θερμική διαφορά στο εσωτερικό του, θερμοκρασιακή



απόκλιση από τη θερμοκρασία που έχει οριστεί λόγω ενδόθερμων ή εξώθερμων αντιδράσεων και σε ορισμένες περιπτώσεις καθυστέρηση στην απώλεια μάζας λόγω παρεμπόδισης της διάχυσης. Για τους λόγους αυτούς προτιμώνται δείγματα σε μορφή σκόνης [Gedde 1995].

Η θερμοσταθμική ανάλυση χρησιμοποιείται ευρέως στο χαρακτηρισμό υλικών όπως τα πολυμερή και ειδικότερα στην παρατήρηση ποσοτικών φαινομένων, όπως η εξάτμιση, η εξάχνωση, η διάσπαση, η οξειδωση και η εκρόφιση αερίων, καθώς και στον προσδιορισμό του ποσοστού ανόργανων και οργανικών συστατικών σε σύνθετα υλικά.

#### 4.3.2. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης

Κατά τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (differential scanning calorimetry, DSC) το δείγμα και το υλικό αναφοράς διατηρούνται στην ίδια θερμοκρασία με συνεχή και αυτόματη ρύθμιση της παροχής θερμότητας. Τα δύο υλικά θερμαίνονται ξεχωριστά με σταθερό ρυθμό και καταγράφεται η διαφορά στον απαιτούμενο ρυθμό θερμότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου [Gedde 1995].

Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στο γεγονός ότι, όταν ένα υλικό υφίσταται ένα φυσικό μετασχηματισμό, όπως η αλλαγή φάσης, εκλύει ή απορροφά θερμότητα ανάλογα, εάν η διαδικασία είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη. Παρατηρώντας τη διαφορά στη ροή θερμότητας ανάμεσα στο δείγμα και το υλικό αναφοράς είναι δυνατό να προσδιορισθεί το ποσό θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη μεταβολή αυτή.

Η ακρίβεια όσον αφορά στον προσδιορισμό της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιείται η μεταβολή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη γεωμετρία και τη μάζα του δείγματος. Το δείγμα θα πρέπει να είναι επίπεδο και να έχει καλή θερμική επαφή με το καψίδιο μέσα στο οποίο τοποθετείται κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Η θερμική διαφορά μεταξύ του δείγματος και του θερμομέτρου μπορεί να ελαχιστοποιηθεί χρησιμοποιώντας μικρά δείγματα. [Krikorian & Pochan 2003].

#### 4.4. Έλεγχος της μορφολογίας

##### 4.4.1. Περίθλαση ακτίνων X

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (X ray diffraction, XRD) βασίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ ακτίνων X και ύλης [Cullity 1978]. Όταν δέσμη ακτίνων X προσπίπτει πάνω σε ένα κρύσταλλο, διεγείρει τα άτομα αυτού που είναι περιοδικά διευθετημένα στο πλέγμα προς εκπομπή σύμφωνης ακτινοβολίας προς όλες τις κατευθύνσεις. Τα κύματα που εκπέμπονται συμβάλλουν μεταξύ τους μόνο προς ορισμένες εκλεκτικές διευθύνσεις.

Η βασική εξίσωση που περιγράφει την ανάκλαση των ακτίνων X από τους κρυστάλλους είναι η εξίσωση Bragg [Ρετζεπέρης 1985]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.12)$$

όπου  $n$  είναι η τάξη ανακλάσεως,  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας,  $d$  είναι η ισαπόσταση των δικτυωτών επιπέδων του κρυστάλλου (τα οποία χαρακτηρίζονται από τους δείκτες Miller (hkl)) που προκαλούν την ανάκλαση και  $\theta$  το συμπλήρωμα της γωνίας προσπτώσεως (γωνία Bragg).

Η τεχνική XRD παρέχει πληροφορίες σχετικά με την κρυσταλλογραφική δομή των υλικών. Επίσης, χρησιμοποιείται για την εξακρίβωση άγνωστων ουσιών συγκρίνοντας τα δεδομένα που λαμβάνονται με υπάρχουσες βάσεις δεδομένων.

##### 4.4.2. Οπτική μικροσκοπία

Η βασική λειτουργία κάθε είδους μικροσκοπίου είναι η παραγωγή μιας μεγενθυμένης εικόνας ενός αντικειμένου έτσι, ώστε να καθίσταται δυνατή η ανίχνευση πληροφοριών οι οποίες δεν είναι δυνατόν να παρατηρηθούν και να μελετηθούν με γυμνό οφθαλμό.

Ένα από τα βασικότερα χαρακτηριστικά ενός οπτικού μικροσκοπίου είναι η διακριτική του ικανότητα. Εκφράζει την ελάχιστη απόσταση δύο σημείων ενός αντικειμένου, τα οποία είναι μόλις διακριτά. Όσο μεγαλύτερη, δηλαδή, είναι η διακριτική ικανότητα, τόσο μικρότερη θα είναι η απόσταση δύο σημείων που μπορεί να διακριθούν. Η διακριτική ικανότητα  $\delta$  περιγράφεται από την παρακάτω σχέση [Παναγιώτου 1998]:

$$\delta = \frac{\lambda}{2i \sin \frac{\alpha}{2}} = \frac{\lambda}{2\Xi} \quad (4.13)$$

όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται για το φωτισμό του αντικειμένου,  $i$  είναι ο δείκτης διάθλασης,  $\alpha$  είναι το γωνιακό άνοιγμα από το αντικείμενο στον αντικειμενικό φακό και  $\Xi$  είναι το αριθμητικό άνοιγμα της φωτεινής δέσμης που προσπίπτει στον αντικειμενικό φακό. Το μέγεθος αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για ένα οπτικό σύστημα, καθώς δηλώνει τη μέγιστη διακριτική ικανότητα του αντικειμενικού φακού. Η διακριτική ικανότητα ενός οπτικού μικροσκοπίου φτάνει περίπου έως  $0.2 \mu\text{m}$ .

#### 4.4.3. Ηλεκτρονική μικροσκοπία

Όπως προκύπτει από τη Εξίσωση 4.13, για να ενισχυθεί η διακριτική ικανότητα ενός μικροσκοπίου θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ακτινοβολία με μικρότερο μήκος κύματος από το ορατό φως. Η λύση προήλθε από τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, το οποίο χρησιμοποιεί δέσμες ηλεκτρονίων με μήκος κύματος της τάξης του  $0.01 \text{ nm}$ . Η αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στην πρόταση του Broglie ότι κινούμενο στοιχειώδες σωματίδιο με μάζα  $m$  και ταχύτητα  $v$  ισοδυναμεί με κύμα που έχει μήκος κύματος:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (4.14)$$

όπου  $h$  είναι η σταθερά του Planck. Ωστόσο, η ταχύτητα του σωματιδίου εξαρτάται από το ηλεκτροστατικό δυναμικό που χρησιμοποιείται για την επιτάχυνσή του. Συνεπώς, με αύξηση του δυναμικού μπορεί να επιτευχθεί υψηλότερη διακριτική ικανότητα, καθώς μειώνεται το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Όταν η δέσμη των ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας προσπέσει στο δείγμα, μπορούν να προκληθούν διάφορα γεγονότα μέσα από τα οποία είναι δυνατή η άντληση πληροφοριών για το δείγμα που εξετάζεται. Πολλά ηλεκτρόνια λόγω της αλληλεπίδρασής τους με το δείγμα υφίστανται σκέδαση και χάνουν μέρος της κινητικής τους ενέργειας. Έτσι, τα ηλεκτρόνια με τη μικρότερη κινητική ενέργεια θα παραμείνουν μέσα στο δείγμα, ενώ τα υπόλοιπα μπορούν να διέλθουν ακολουθώντας την ίδια πορεία της προσπίπτουσας δέσμης, να σκεδασθούν προς τα πίσω με ενέργεια της τάξης μεγέθους των ηλεκτρονίων της δέσμης (οπίσθια σκέδαση ηλεκτρονίων) ή να σκεδασθούν μη ελαστικά με αλλαγή της διεύθυνσης τους και σημαντική μείωση της ενέργειάς τους. Τα ηλεκτρόνια αυτά κατά την κρούση τους είναι δυνατό να προκαλέσουν διέγερση των ηλεκτρονίων του δείγματος. Κατά την αποδιέγερση είναι δυνατό να παραχθεί ακτινοβολία υπό μορφή ακτίνων-X ή φωτός ή να προκύψει

ιονισμένο ηλεκτρόνιο από τις εξωτερικές στοιβάδες (δευτεροταγή εκπομπή ηλεκτρονίων) [Goldstein et al. 1992]. Τα διερχόμενα, όσο και τα ανακλώμενα ηλεκτρόνια που βγαίνουν από το δείγμα, καθώς και η ακτινοβολία που εκπέμπεται από αυτό, μεταφέρουν αρκετές πληροφορίες για τη μικροδομή και τη μορφολογία της επιφάνειάς του.

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχομένης δέσμης (transmission electron microscopy, TEM) η δέσμη των ηλεκτρονίων διέρχεται μέσα από ένα δείγμα και δημιουργείται μια εικόνα, η οποία μεγεθύνεται και γίνεται ορατή σε φθορίζουσα οθόνη. Η ένταση της διερχομένης δέσμης εξαρτάται από τη φύση, το πάχος και τον ατομικό αριθμό των ατόμων του δείγματος. Για το λόγο αυτό τα οργανικά μόρια είναι σχετικά διαφανή ηλεκτρονικά και εμφανίζουν ελάχιστο contrast με το υπόστρωμα, ενώ υλικά με άτομα βαρέων μετάλλων είναι ιδανικά για παρατήρηση με TEM [Παναγιώτου 1998].

Με την τεχνική TEM μπορούν να ληφθούν πληροφορίες για τη δομή στο εσωτερικό ενός υλικού, ενώ είναι δυνατό να διερευνηθεί και η κρυσταλλική δομή με τη χρήση TEM υψηλής διακριτικής ικανότητας. Έτσι, το TEM αποδεικνύεται ιδιαίτερα σημαντικό εργαλείο στην έρευνα που σχετίζεται με τη νανοτεχνολογία. Ωστόσο, η τεχνική αυτή παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα. Πολλά υλικά για να καταστούν διάφανα στη δέσμη ηλεκτρονίων απαιτούν χρονοβόρα διαδικασία προετοιμασίας. Η δομή ορισμένων υλικών ενδεχομένως να διαφοροποιηθεί κατά τη διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος. Επιπλέον, επειδή η περιοχή παρατήρησης είναι πολύ μικρή, είναι πιθανό να μην είναι αντιπροσωπευτική για όλο το δείγμα.

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (scanning electron microscopy, SEM) το δείγμα σαρώνεται από τη δέσμη ηλεκτρονίων σε μια σειρά μέχρι και 1000 διαδοχικών παράλληλων σαρώσεων. Οι ηλεκτρονιακές αυτές σαρώσεις αλληλεπιδρούν με το δείγμα και παράγουν διάφορα σήματα, όπως δευτεροταγή εκπομπή ηλεκτρονίων, οπίσθια σκέδαση ηλεκτρονίων και ακτίνες X. Τα σήματα αυτά μπορούν να ανιχνευθούν και να εμφανισθούν σε μια οθόνη σωλήνα καθοδικών ακτίνων [Παναγιώτου 1998].

Η τεχνική SEM είναι ιδανική για τη μελέτη της τοπογραφίας των επιφανειών. Ανάλογα με τη συσκευή που χρησιμοποιείται η διακριτική ικανότητα που μπορεί να επιτευχθεί κυμαίνεται από 1 nm έως 20 nm. Σε σχέση με το TEM η διακριτική του ικανότητα είναι αρκετά μικρότερη. Ωστόσο, στα πλεονεκτήματα της τεχνικής περιλαμβάνεται η μεγάλη περιοχή παρατήρησης, καθώς και η ποικιλία αναλυτικών

μεθόδων μέσα από τις οποίες μπορεί να εξετασθεί η φύση και η σύσταση του δείγματος. Για την παρατήρηση οργανικών υλικών είναι απαραίτητη η επικάλυψη τους με άνθρακα ή χρυσό.

#### 4.4.4. Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων

Η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (atomic force microscopy, AFM) είναι μια τεχνική με την οποία μπορεί να επιτευχθεί πολύ υψηλή διακριτική ικανότητα. Η τεχνική στηρίζεται στην αλληλεπίδραση μιας λεπτής ακίδας με την επιφάνεια που πρόκειται να μελετηθεί [Παναγιώτου 1998]. Η ακίδα, συνήθως, διαμαντιού ή νιτριδίου του πυριτίου βρίσκεται προσαρμοσμένη στο άκρο προεντεταμένου ελάσματος το μήκος του οποίου είναι 100-500  $\mu\text{m}$ . Η ακτίνα καμπυλότητας της ακίδας είναι της τάξεως των νανομέτρων. Στο πάνω μέρος του ελάσματος είναι προσκολλημένος καθρέπτης στον οποίο ανακλάται μια ακτίνα laser. Καθώς η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια, το άκρο του ελάσματος ανέρχεται και κατέρχεται ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του δείγματος. Όπως και στα ελατήρια, η κατακόρυφη μετατόπιση του άκρου του ελάσματος απαιτεί την εφαρμογή μιας ανάλογης δύναμης με σταθερά αναλογίας τη σταθερά του ελατηρίου ή το ελάσματος. Οι μετακινήσεις του ελάσματος καταγράφονται με τη βοήθεια της ανακλώμενης ακτίνας laser και με τη χρήση υπολογιστή δημιουργείται ένας τοπογραφικός χάρτης της επιφάνειας του δείγματος. Γενικά, η απόσταση μεταξύ ακίδας και δείγματος καθορίζει και τον τύπο των δυνάμεων που προσδιορίζονται.

Εκτός από την περίπτωση που η ακίδα και το δείγμα βρίσκονται σε συνεχή επαφή, είναι δυνατό να καταγραφεί η μορφολογία της επιφάνειας του δείγματος μέσω μιας διακοπτόμενης επαφής (tapping mode) της ακίδας με το δείγμα. Σε αυτό τον τρόπο λειτουργίας το έλασμα ταλαντεύεται και έρχεται σε μικρή επαφή με το δείγμα κάθε φορά που βρίσκεται στο χαμηλότερο σημείο. Η μέθοδος της διακοπτόμενης επαφής εφαρμόζεται κυρίως σε μαλακά υλικά, όπως τα πολυμερή, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η ανάπτυξη πλευρικών δυνάμεων που αναπτύσσονται κατά την επαφή της ακίδας με το δείγμα και οι οποίες μπορούν να βλάψουν το δείγμα και να μειώσουν τη ευκρίνεια της απεικόνισης [Yalcin & Cakmak 2004].

#### 4.4.5. Μέτρηση πυκνότητας στερεών με τη μέθοδο της άνωσης

Η πυκνότητα πολυμερικών υλικών μπορεί να υπολογισθεί με τη μέθοδο της άνωσης σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο της αμερικανικής εταιρίας δοκιμών (ASTM-792). Κατά τη μέθοδο αυτή το δοκίμιο βυθίζεται σε υγρό γνωστής πυκνότητας και η πυκνότητα του προσδιορίζεται έμμεσα με υπολογισμό της άνωσης η οποία ασκείται σε αυτό. Το υγρό που χρησιμοποιείται θα πρέπει να εμφανίζει χαμηλή πτητικότητα και να μη διαλύει ή διογκώνει το πολυμερές.

Η πυκνότητα  $\rho$  του δοκιμίου υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\rho = \frac{w}{a - b} \rho_L \quad (4.14)$$

όπου  $w$  είναι το βάρος του δοκιμίου,  $b$  είναι το βάρος του συστήματος συγκράτησης του δοκιμίου (το οποίο περιλαμβάνει ένα λεπτό σύρμα και μια μικρή βάση συγκράτησης) όταν βυθίζεται στο υγρό,  $a$  είναι το βάρος του συστήματος συγκράτησης μαζί με το δοκίμιο, όταν βυθίζονται στο υγρό και  $\rho_L$  είναι η πυκνότητα του χρησιμοποιούμενου υγρού.

#### 4.4.6. Προσδιορισμός του μεγέθους των πόρων με ανάλυση εικόνας

Ο προσδιορισμός του μεγέθους των πόρων πραγματοποιήθηκε με ανάλυση των εικόνων που προέκυψαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού (ImageJ 1.23J). Το λογισμικό παρέχει τη δυνατότητα προσδιορισμού των ορίων των πόρων καθώς και τον υπολογισμό της ισοδύναμης διαμέτρου τους. Ο καθορισμός των ορίων των πόρων βασίζεται στις χρωματικές διαφορές μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού τμήματος των πόρων. Σε περιπτώσεις που οι χρωματικές διαφορές δεν είναι αρκετά έντονες ή όταν οι πόροι είναι μερικώς διασυνδεδεμένοι, το λογισμικό παρέχει τη δυνατότητα στο χρήστη να ορίσει τη διάμετρο των πόρων.

Το μέγεθος του κάθε πόρου προσδιορίστηκε με βάση τη μέγιστη διάμετρο η οποία ήταν παράλληλη προς μία από τις δύο διαγώνιους του παραλληλογράμμου που ορίζει τη φωτογραφία της πορώδους δομής.

#### 4.4.7. Υπολογισμός της αριθμητικής πυκνότητας των πόρων

Η αριθμητική πυκνότητα των πόρων υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα του αφρού και το μέγεθος των πόρων. Υποθέτοντας, λοιπόν, ότι όλοι οι πόροι είναι σφαιρικοί και έχουν διάμετρο ίση με τη μέση διάμετρο των πόρων, η

αριθμητική πυκνότητά τους (εκφρασμένη σε αριθμό πόρων ανά μονάδα όγκου αφρού) μπορεί να υπολογισθεί από την ακόλουθη εξίσωση [Nam et al. 2002]:

$$N_c = \frac{6}{\pi} \cdot \frac{1}{d^3} \cdot \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_p}\right) \quad (4.15)$$

όπου  $d$  είναι η μέση διάμετρος των πόρων,  $\rho_f$  η πυκνότητα του αφρού και  $\rho_p$  η πυκνότητα του πολυμερούς.

### Τροποποίηση φυσικού μοντμοριλλονίτη:

**Ο ρόλος της συγκέντρωσης του τασιενεργού συστατικού στη μορφολογία, τις θερμικές ιδιότητες και την κολλοειδή συμπεριφορά του ορυκτού**

#### 5.1. Εισαγωγή

Τα οργανικά τροποποιημένα πολυστρωματικά αργιλοπυριτικά ορυκτά παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον, καθώς λόγω της ιδιαίτερης δομής τους χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών. Τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο της διαδικασίας ροής υγρών συστημάτων, όπως οι βαφές, τα μελάνια και τα καλλυντικά διαφοροποιώντας το ιξώδες του φορέα [Patel et al. 2006]. Παράλληλα, αποτελούν έναν από τους κυριότερους υποψηφίους για τη συμμετοχή τους σε διαδικασίες καθαρισμού πετρελαίου και ιδιαίτερα στην απομάκρυνση του πετρελαίου από μείγματα με νερό [Adebajo et al. 2003]. Ιδιαίτερα χρήσιμα έχουν αποδειχθεί και στο πεδίο της ελεγχόμενης αποδέσμευσης θεραπευτικών ουσιών ενεργώντας ως φορείς χορήγησης [Dong & Feng 2005, Fejer et al. 2001]. Επιπλέον, μια μικρή ποσότητα των υλικών αυτών μπορεί να διασπαρεί σε μήτρα πολυμερούς, σε διαστάσεις της νανοκλίμακας, επιφέροντας σημαντική βελτίωση των φυσικών ιδιοτήτων του πολυμερούς [Alexandre & Dubois 2000].

Η κατανόηση των χαρακτηριστικών του οργανικά τροποποιημένου ορυκτού είναι απαραίτητη για τη βελτιστοποίηση των προαναφερόμενων εφαρμογών. Ιδιαίτερα στην περίπτωση των νανοςύνθετων πολυμερικών υλικών, ο μηχανισμός που ελέγχει τη διασπορά του ορυκτού στη μήτρα του πολυμερούς σχετίζεται με τα χαρακτηριστικά αυτά και είναι ουσιώδους σημασίας για το σχεδιασμό υλικών με επιθυμητές ιδιότητες [LeBaron et al. 1999]. Ο κύριος στόχος κατά τη δημιουργία νανοςύνθετων υλικών είναι η πλήρης διασπορά των συστοιχιών που σχηματίζουν τα



στρώματα του ορυκτού, διότι με αυτόν τον τρόπο ο υψηλός λόγος των δύο διαστάσεων και η μεγάλη επιφάνεια των στρωμάτων του ορυκτού μπορούν να έχουν πλήρη συνεισφορά στο σύνολο των ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού.

Δύο από τις κύριες τεχνικές παρασκευής των νανοσύνθετων πολυμερών με πυριτικά ορυκτά είναι η μέθοδος ανάμειξης τήγματος και η μέθοδος εναπόθεσης από διάλυμα [Ray & Okamoto 2003]. Στην πρώτη μέθοδο, το μείγμα πολυμερούς/αργίλου θερμαίνεται, στις περισσότερες περιπτώσεις με την εφαρμογή διατμητικών τάσεων, σε θερμοκρασίες υψηλότερες από το σημείο μαλάκυνσης. Εάν η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η διαδικασία είναι υψηλότερη από τη θερμική σταθερότητα του αμφίφιλου οργανικού κατιόντος, θα λάβει χώρα η αποικοδόμησή του δυσχεραίνοντας την ομοιόμορφη διασπορά του τροποποιημένου ορυκτού [Shah & Paul 2006]. Έτσι, ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας έναρξης της αποικοδόμησης του τροποποιημένου ορυκτού είναι ιδιαίτερα σημαντικός και καθορίζει τη θερμοκρασία που θα πραγματοποιηθεί η ανάμειξη.

Κατά τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα επιλέγεται ένας διαλύτης ο οποίος είναι ικανός να διογκώσει το ορυκτό και να διαλύσει το πολυμερές. Πολυμερές και άργιλος αναμειγνύονται με αποτέλεσμα την εισχώρηση των αλυσίδων του πολυμερούς στο χώρο μεταξύ των στρωμάτων του διογκωμένου ορυκτού. Στην περίπτωση αυτή η εισχώρηση των αλυσίδων του πολυμερούς και συνεπώς οι ιδιότητες του σύνθετου υλικού καθορίζονται από το βαθμό διασποράς του ορυκτού στον οργανικό διαλύτη.

Για την πληρέστερη κατανόηση των παραμέτρων που επηρεάζουν τη διασπορά των σωματιδίων της αργίλου στη μήτρα του πολυμερούς, με οποιαδήποτε από τις προαναφερόμενες μεθόδους, πραγματοποιήθηκε στο κεφάλαιο αυτό μελέτη της προσρόφησης του δεκαεξυλαμμωνίου στην επιφάνεια του νατριούχου μοντμοριλλονίτη. Συγκεκριμένα, το ορυκτό τροποποιήθηκε μέσω αντίδρασης ιοντοεναλλαγής σε επίπεδα μεταξύ 15-300% της συνολικής σε κατιόντα εναλλακτικής ικανότητας (CEC) και διερευνήθηκε ο τρόπος διευθέτησης των μορίων του ορυκτού στον ενδοστρωματικό χώρο. Για τη μελέτη των ιδιοτήτων της επιφάνειας του τροποποιημένου ορυκτού πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός του ηλεκτροκινητικού δυναμικού, ενώ ελέγχθηκε η ικανότητα διασποράς του τόσο σε υδατικά, όσο και σε οργανικά εναιωρήματα. Επιπλέον, εξετάστηκε η επίδραση του βαθμού τροποποίησης στη θερμική σταθερότητα του ορυκτού

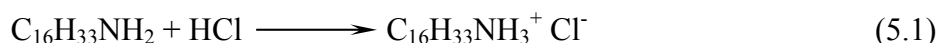
## 5.2. Πειραματικό μέρος

### 5.2.1 Υλικά

Ο νατριούχος μοντμοριλλονίτης (NaMMT) (συνολική σε κατιόντα εναλλακτική ικανότητα (CEC) =92.6 meq/100 g) αποκτήθηκε από τη Southern Clay Products (Texas, USA) και ξηράνθηκε για 24 ώρες στους 80 °C πριν από την κάθε χρήση του. Η δεκαεξυλαμίνη (HDA) και το χλωροφόρμιο (CHCl<sub>3</sub>) αγοράστηκαν από τη Sigma-Aldrich και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω κατεργασία.

### 5.2.2. Τροποποίηση του φυσικού ορυκτού

Ο οργανικά τροποποιημένος μοντμοριλλονίτης (C<sub>16</sub>MMT) προέκυψε μέσω αντίδρασης ιοντοεναλλαγής του φυσικού ορυκτού με κατιόν του δεκαεξυλαμμωνίου. Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης αυτής ποσότητα HDA αντίστοιχη με 0.3-3 φορές τη CEC του ορυκτού και ισοδύναμη ποσότητα HCl διαλύθηκαν σε 1:1 διάλυμα αιθανόλης και νερού στους 60-65 °C, οπότε έλαβε χώρα η αντίδραση:



Ταυτόχρονα, το ανόργανο ορυκτό διασπάρθηκε σε απιονισμένο νερό στους 75 °C και το υδατικό εναιώρημα (3% κβ) προστέθηκε στο διάλυμα του αλκυλαμμωνίου. Το μείγμα αναδεύτηκε έντονα για 24 h στην ίδια θερμοκρασία (~75 °C). Το ίζημα ελήφθη με τη βοήθεια φυγοκέντρησης και πλύθηκε με διάλυμα νερού και αιθανόλης αναλογίας 1:1, το οποίο είχε προθερμανθεί στους 50 °C περίπου, έως ότου η προσθήκη AgNO<sub>3</sub> να επιβεβαιώσει την απομάκρυνση του χλωρίου. Στη συνέχεια, το στερεό αφέθηκε για μερικές ημέρες σε συνθήκες περιβάλλοντος, ώστε να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος της υγρασίας και κονιορτοποιήθηκε σε ιγδίο αχάτη.

### 5.2.3. Χαρακτηρισμός του τροποποιημένου ορυκτού

Οι διαφορές στη μορφολογία της επιφάνειας των τροποποιημένων ορυκτών εξετάστηκαν με ένα Jeol JSM-5900 LV ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Τα δείγματα επικαλύφθηκαν με λεπτό υμένα άνθρακα με συσκευή της Agar.

Η δομή του απαλλαγμένου από υγρασία C<sub>16</sub>MMT διερευνήθηκε με περίθλαση ακτίνων X (XRD), με συσκευή Rich. Seifert 3003 TT. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας λ ήταν 1.54 Å (CuKα), ενώ χρησιμοποιήθηκε φίλτρο Ni. Η περιοχή

σάρωσης ( $2\theta$ ) ήταν από  $1.5^\circ$  έως  $10^\circ$  με βήμα 0.01 και χρόνο μέτρησης για κάθε βήμα τα 15 s.

Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) των τροποποιημένων ορυκτών πραγματοποιήθηκε σε συσκευή Shimadzu TGA-50 με ρυθμό θέρμανσης  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  έως τους  $900^\circ\text{C}$  υπό σταθερή ροή αζώτου ίση με  $20\text{ cm}^3/\text{min}$ .

Μέτρηση του ηλεκτροκινητικού δυναμικού ( $\zeta$ ) τόσο για το φυσικό, όσο και για το τροποποιημένο ορυκτό πραγματοποιήθηκε σε διάφορες τιμές του pH χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Smoluchowski [Luckham & Rossi 1999] με τη βοήθεια συσκευής αυτόματης ηλεκτροφόρησης (ZetaPlus, Brookhaven Instruments Corporation). Τουλάχιστον 20 μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για κάθε δείγμα και καταγράφηκε η μέση τιμή. Για την προετοιμασία των δειγμάτων συγκεκριμένη ποσότητα (2 mg/ml) ορυκτού, που είχε προηγουμένως ξηρανθεί, διασπάρθηκε σε απιονισμένο νερό και το εναιώρημα αναδεύθηκε έντονα για 24 h. Η ρύθμιση του pH έλαβε χώρα με προσθήκη διαλυμάτων HCl ή NaOH. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία  $21^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ .

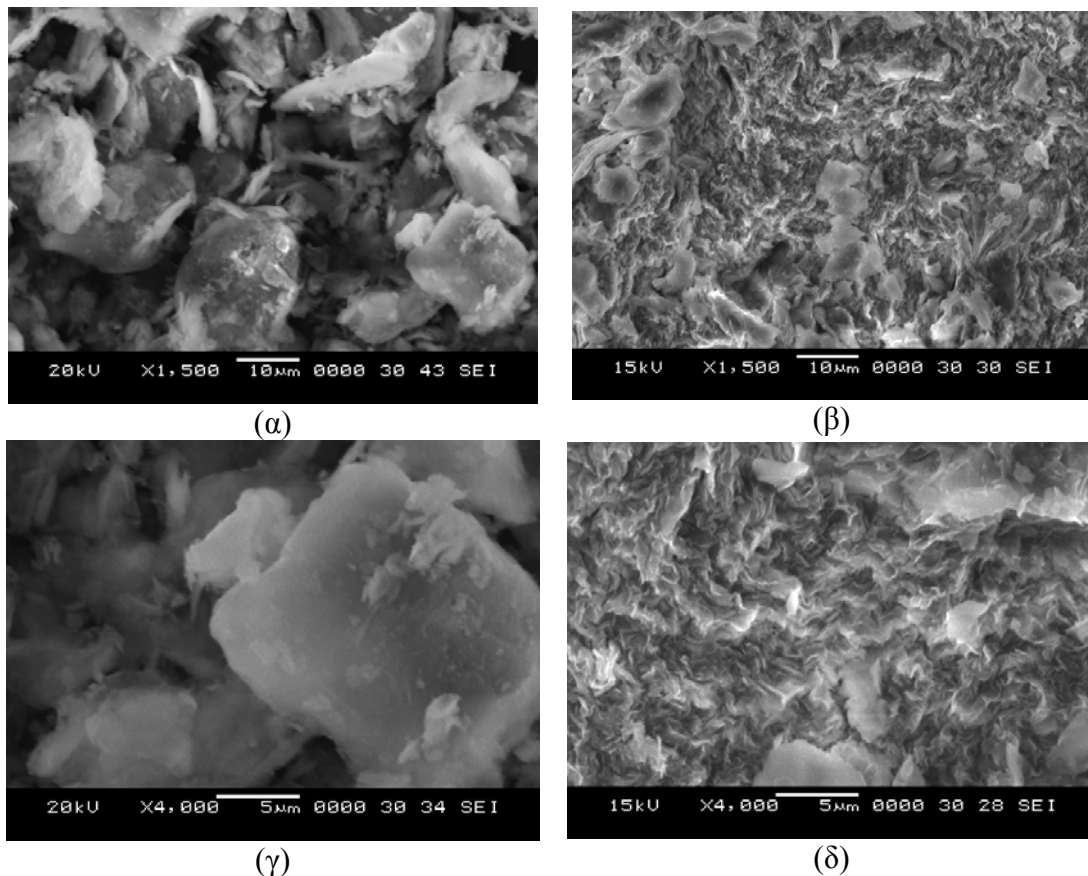
Η επίδραση της συγκέντρωσης του τασιενεργού συστατικού στο ρυθμό συσσωμάτωσης εναιωρήματος του ορυκτού σε υδατικό και οργανικό ( $\text{CHCl}_3$ ) διαλύτη μελετήθηκε με δυναμική σκέδαση του φωτός. Η συγκέντρωση των διεσπαρμένων σωματιδίων του ορυκτού ήταν ίση με 1 gr/lit. Τα εναιωρήματα του ορυκτού αναδεύτηκαν με τη βοήθεια υπερήχων για 15 min και στη συνέχεια μελετήθηκε η συσσωμάτωση των σωματιδίων με το χρόνο, με τη βοήθεια συστήματος Brookhaven Instruments BI-200SM με χρήση laser HeNe μήκους κύματος  $\lambda=632.8\text{ nm}$ . Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε γωνία σκέδασης  $90^\circ$  στους  $21 \pm 0.2^\circ\text{C}$ , ενώ υπολογίστηκε η υδροδυναμική διάμετρος των διεσπαρμένων σωματιδίων ως συνάρτηση του χρόνου.

### 5.3. Αποτελέσματα και σχολιασμός

#### 5.3.1 Μορφολογία του τροποποιημένου ορυκτού

Η μορφολογία της επιφάνειας τόσο του φυσικού, όσο και του τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη εξετάστηκαν με SEM, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.1. Οι φωτογραφίες για το  $\text{C}_{16}\text{MMT}$  αντιστοιχούν στην περίπτωση που προστέθηκε

τασιενεργός ουσία τριπλάσια της CEC του ορυκτού. Είναι φανερό ότι ο νατριούχος μοντμοριλλονίτης εμφανίζει μια συμπαγή μορφολογία, σε αντίθεση με το τροποποιημένο ορυκτό που έχει διογκωθεί λόγω της εισχώρησης του αλκυλαμμωνίου και παρουσιάζει μια πιο ανοικτή δομή, στην οποία μπορούν να διακριθούν συσσωματώματα στρωμάτων.



**Εικόνα 5.1.** Φωτογραφίες SEM για (α) και (γ) το φυσικό και (β) και (δ) το τροποποιημένο ορυκτό στο οποίο προστέθηκε ποσότητα HDA τριπλάσια της CEC του ορυκτού.

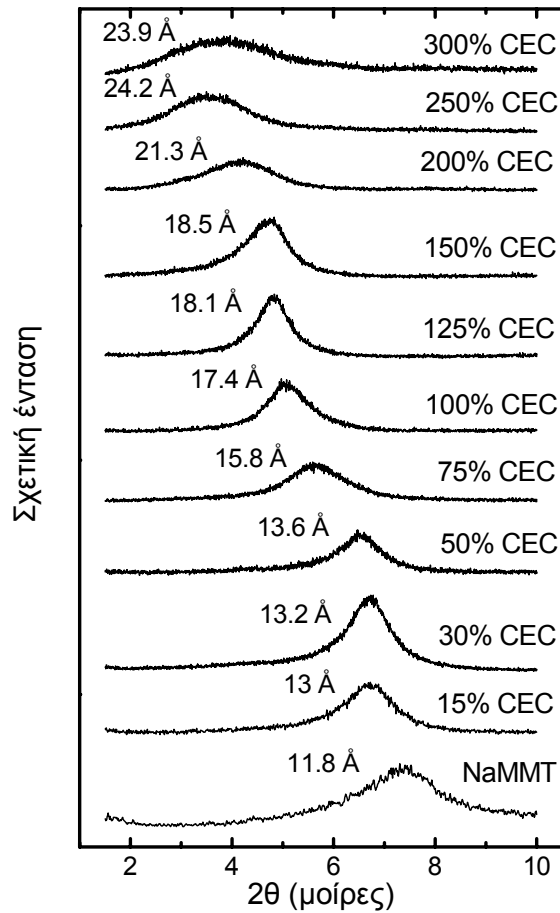
Στο Διάγραμμα 5.1 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα XRD για τα τροποποιημένα ορυκτά, τα οποία είχαν προηγουμένως ξηρανθεί. Η αλληλεπίδραση μεταξύ του ορυκτού και της αμφίφιλης ουσίας είχε ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της χαρακτηριστικής κορυφής του φυσικού ορυκτού, η οποία αντιπροσωπεύει την ισοπλεγματική του απόσταση ( $d_{(001)}$ ) σε μικρότερες τιμές  $2\theta$  υποδηλώνοντας τη διεύρυνση του ενδοστρωματικού χώρου, λόγω της εισχώρησης του αλκυλαμμωνίου. Το εύρος της ισοπλεγματικής απόστασης αντικατοπτρίζει το μέγεθος του ενδοστρωματικού χώρου που έχει καταληφθεί από την ουσία αυτή. Έτσι, η αύξηση

της απόστασης των στρωμάτων του ορυκτού εξαρτάται από το ποσό της HDA που θα αντιδράσει με το ορυκτό.

Ανάλογα με το μήκος της αλυσίδας του αλκυλίου και το πόσο πυκνά είναι στοιβαγμένο (πυκνότητα συσσώρευσης) το τασιενεργό συστατικό, τα μόρια του αλκυλαμμωνίου μπορούν να διευθετηθούν στον ενδοστρωματικό χώρο του ορυκτού κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να σχηματίζουν μονό ή διπλό μοριακό στρώμα παράλληλο προς την επιφάνεια του ορυκτού, ψευδοτριπλό μοριακό στρώμα ή μονό μοριακό στρώμα προσανατολισμένο υπό γωνία προς την επιφάνεια του ορυκτού [Lagaly 1981, 1982, 1986, Lagaly & Dekany 2005]. Αυτές οι διευθετήσεις μπορούν να προσδιοριστούν με βάση την ισοπλεγματική απόσταση του ορυκτού. Το πάχος των μεμονωμένων στρωμάτων του MMT είναι 9.4-9.6 Å [Brindley & Hoffmann 1962], ενώ το ύψος της αλυσίδας του αλκυλίου, όταν εκτείνεται παράλληλα προς την επιφάνεια του ορυκτού, κυμαίνεται ανάμεσα σε 4-4.5 Å [Xu & Boyd 1995a].

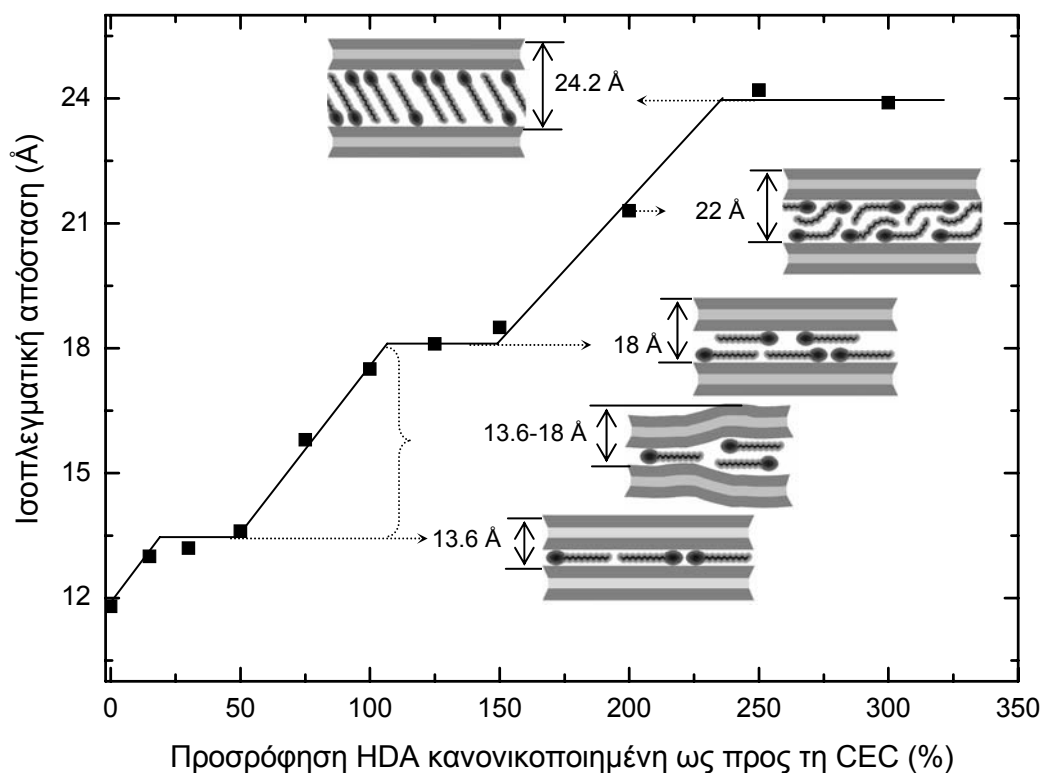
Στο Διάγραμμα 5.2 παρουσιάζεται η σχέση της απόστασης ( $d_{(001)}$ ) των στρωμάτων του MMT με τη συγκέντρωση της επιφανειοδραστικής ουσίας, κανονικοποιημένη ως προς την %CEC του φυσικού ορυκτού. Σύγκριση των δεδομένων αυτών με τους προαναφερόμενους τρόπους διευθέτησης του αλκυλαμμωνίου [Lagaly 1981] δείχνει ότι η ισοπλεγματική απόσταση του ορυκτού μεταβάλλεται κατά βήματα με την αύξηση της συγκέντρωσης της HDA. Επιπλέον, ανάμεσα σε κάθε βήμα υπάρχει μια γραμμική αύξηση της απόστασης αυτής. Για τις συγκεντρώσεις του αλκυλαμμωνίου που εξετάστηκαν (έως 300% της CEC του MMT) τα βήματα αυτά παριστάνονται στο Διάγραμμα 5.2 και αντιστοιχούν σε  $d_{(001)}$ : ~13.6 Å, ~18 Å και ~24 Å.

Προσθήκη ποσότητας HDA ισοδύναμης με 15-50% CEC έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας σχετικά σταθερής απόστασης  $d_{(001)}$  (~13.6 Å) υποδηλώνοντας τη συνύπαρξη HDA και  $\text{Na}^+$  μέσα στον ίδιο ενδοστρωματικό χώρο. Επίσης, τα μόρια του αλκυλαμμωνίου στο χώρο αυτό σχηματίζουν κυρίως μονό μοριακό στρώμα, προσανατολισμένο παράλληλα προς την επιφάνεια του ορυκτού [Lagaly 1981, Xu & Boyd 1995a].



**Διάγραμμα 5.1.** Ακτινογραφήματα XRD ξηραμένης κόνιας φυσικού και τροποποιημένου MMT με διάφορες συγκεντρώσεις HDA (με βάση τη CEC του ορυκτού).

Σε επίπεδα εναλλαγής υψηλότερα από 50% CEC και μέχρι 100% CEC η ισοπλεγματική απόσταση του ορυκτού αυξάνει γραμμικά. Αυτή η γραμμική αύξηση οφείλεται στη διαφοροποίηση του τρόπου τοποθέτησης των μορίων της αμφίφιλης ουσίας. Έτσι, το μονό μοριακό στρώμα μετατρέπεται σταδιακά σε διπλό. Αυτή η μετάβαση συνοδεύεται από τη διεύρυνση της χαρακτηριστικής κορυφής του ορυκτού στο ακτινογράφημα XRD, όπως φαίνεται στην περίπτωση που η συγκέντρωση της HDA είναι ισοδύναμη με 75% CEC (Διάγραμμα 5.1). Η ευρύτητα της κορυφής οφείλεται πιθανόν σε αλληλοεπικάλυψη ανακλάσεων που αντιστοιχούν σε ισοπλεγματικές αποστάσεις ίσες με 13.6 Å (μόνο μοριακό στρώμα HDA) και 18 Å (διπλό μοριακό στρώμα HDA). Σε παρόμοια συμπεράσματα έχουν καταλήξει και άλλοι ερευνητές [Hackett et al. 1998].



**Διάγραμμα 5.2.** Επίδραση του βαθμού τροποποίησης του MMT (με βάση τη CEC) στην ισοπλεγματική του απόσταση.

Για την ολοκληρωμένη διευθέτηση των μορίων της HDA σε διπλό μοριακό στρώμα απαιτείται ποσότητα τασιενεργού συστατικού υψηλότερη από τη CEC του ορυκτού και μέχρι 150% αυτής. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης της αμίνης διευρύνει το χώρο μεταξύ των στρωμάτων του ορυκτού, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ψευδοτριπλού μοριακού στρώματος σε ποσοστό HDA διπλάσιο της CEC. Όταν η συγκέντρωση φτάσει σε επίπεδα 250-300% CEC, η διαμόρφωση των μορίων στον ενδοστρωματικό χώρο μεταβάλλεται σε μονό μοριακό στρώμα προσανατολισμένο υπό γωνία προς την επιφάνεια του ορυκτού, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.2. Σύμφωνα με το Lagaly [Lagaly 1982] οι διευθετήσεις αυτού του τύπου πραγματοποιούνται σε ισοπλεγματικές αποστάσεις μεγαλύτερες από 22 Å. Παρόμοια ήταν η διαμόρφωση των μορίων του τασιενεργού συστατικού που αναφέρθηκε σε προηγούμενες εργασίες [Bonczek et al. 2002, Lee & Kim 2002].

Από την άλλη, πρόσφατες μελέτες [Paul et al. 2005, Suresh et al. 2003, Vaia et al. 1994, Zhu et al. 2005] αναφέρουν ότι ο τρόπος διευθέτησης των αλκυλίων του τασιενεργού συστατικού είναι περισσότερο τυχαίος, υποδηλώνοντας ότι η βηματική

μετάβαση που παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 5.2 ενδεχομένως να μην είναι τόσο ξεκάθαρη. Έτσι, προτείνεται μια γραμμική σχέση της ισοπλεγματικής απόστασης με το λόγο της μάζας του οργανικού συστατικού προς τη μάζα του ορυκτού [Connolly et al. 2006, Paul et al. 2005].

### 5.3.2 Θερμικές ιδιότητες του τροποποιημένου ορυκτού

Η εικόνα που προκύπτει σχετικά με τη διευθέτηση των μορίων στον ενδοστρωματικό χώρο του ορυκτού είναι χρήσιμη για την ερμηνεία της θερμικής συμπεριφοράς του ορυκτού.

Το φυσικό ορυκτό εμφανίζει δύο στάδια αποικοδόμησης [Xie et al. 2001a]. Το πρώτο συμβαίνει στην περιοχή θερμοκρασιών 100-350 °C, λόγω εξάτμισης τόσο της ελεύθερης υγρασίας (δηλ. της υγρασίας που έχει προσροφηθεί στην εξωτερική επιφάνεια του ορυκτού), όσο και της υγρασίας που βρίσκεται στον ενδοστρωματικό χώρο και σχηματίζει ενυδατωμένες σφαίρες γύρω από τα εναλλάξιμα κατιόντα [Brag & Redfern 1999]. Το δεύτερο στάδιο λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες (500 με 1000 °C) και οφείλεται στην αποϋδροξυλίωση των στρωμάτων του ορυκτού.

Το τροποποιημένο ορυκτό ακολουθεί μία διαδικασία αποικοδόμησης τεσσάρων σταδίων [Xie et al. 2001b]. Η εξάτμιση της ελεύθερης υγρασίας πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 200 °C, ενώ η αποικοδόμηση της επιφανειοδραστικής ουσίας γίνεται στην περιοχή θερμοκρασιών 200-500 °C. Αποϋδροξυλίωση πραγματοποιείται μεταξύ 500-800 °C, ενώ σε θερμοκρασίες 800-1000 °C λαμβάνει χώρα απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων CO<sub>2</sub>. Το CO<sub>2</sub> οφείλεται στην αντίδραση του άνθρακα, ο οποίος προέρχεται από την προσρόφηση των αερίων προϊόντων της διάσπασης του αλκυλαμμωνίου στην επιφάνεια του ορυκτού με το οξυγόνο της κρυσταλλικής δομής του MMT.

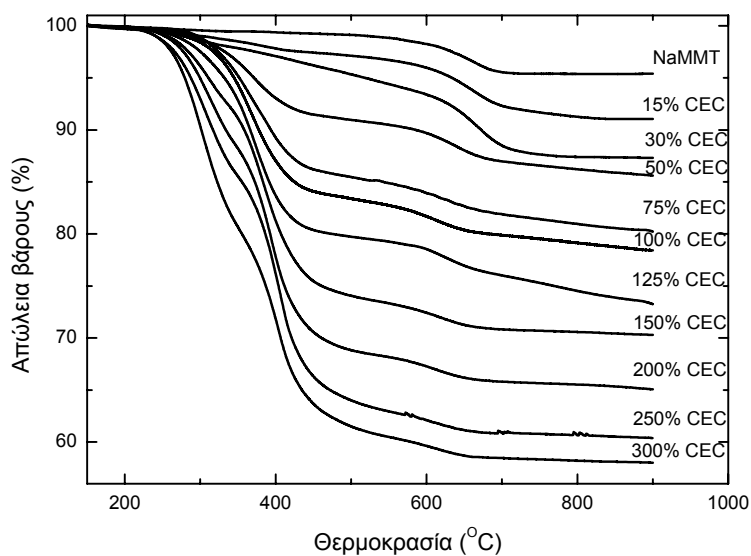
Στα Διαγράμματα 5.3α και β παρουσιάζονται οι καμπύλες TGA και η πρώτη παράγωγός τους (DTG) για το φυσικό και το οργανικά τροποποιημένο ορυκτό. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η κορυφή που παρατηρείται στα δεδομένα DTG οφείλεται στην απομάκρυνση της ελεύθερης υγρασίας και της υγρασίας που βρίσκεται στον ενδοστρωματικό χώρο. Η ένταση αυτής της κορυφής είναι ανάλογη του νερού που εμπεριέχεται. Ο NaMMT περιέχει τη μεγαλύτερη ποσότητα υγρασίας λόγω των ενυδατωμένων κατιόντων νατρίου τα οποία βρίσκονται εμφωλιασμένα ανάμεσα στα στρώματα του ορυκτού. Η ποσότητα αυτή μειώνεται σταδιακά καθώς αυξάνει η προστιθέμενη συγκέντρωση του τασιενεργού συστατικού. Παράλληλα, μειώνεται και



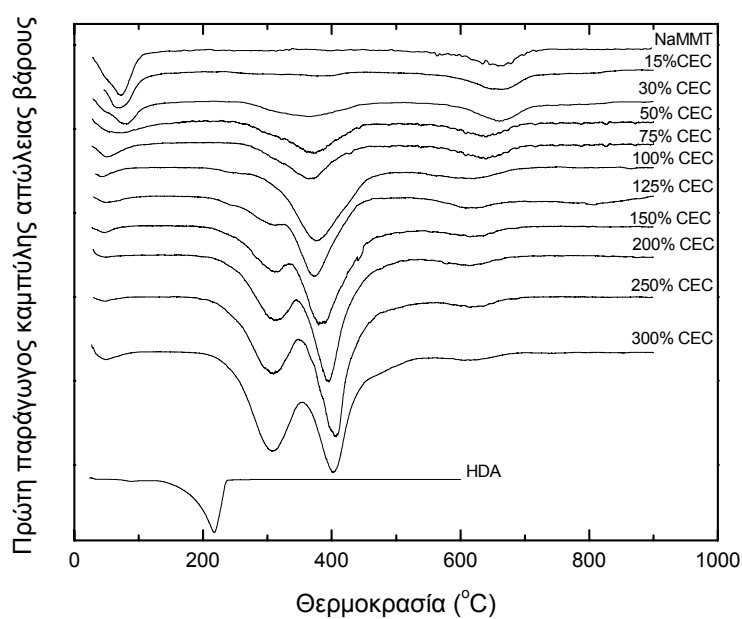
η απαιτούμενη θερμοκρασία για την πλήρη απομάκρυνση της υγρασίας. Η παρουσία του αλκυλαμμωνίου ελαττώνει την επιφανειακή ενέργεια του ορυκτού και μετατρέπει την επιφάνεια του από υδρόφιλη σε λιπόφιλη. Ποσότητα τασιενεργού μεγαλύτερη από τη CEC του ορυκτού δεν επηρεάζει περαιτέρω την ένταση της κορυφής αυτής. Η θερμοκρασία αφυδάτωσης ( $T_{H_2O}$ ) σε σχέση με το βαθμό τροποποίησης του ορυκτού παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1.

Η αποικοδόμηση της HDA πραγματοποιείται στην περιοχή θερμοκρασιών 200 με 500 °C. Σε συγκεντρώσεις τασιενεργού ισοδύναμες με 15-100% της CEC του ορυκτού η διάσπαση του αλκυλαμμωνίου που έχει διεισδύσει ανάμεσα στα στρώματα του ορυκτού συμβαίνει σε θερμοκρασίες περίπου 350 °C και περιλαμβάνει μόνο ένα στάδιο. Καθώς η συγκέντρωση της αμφίφιλης ουσίας αυξάνει, ενισχύεται και η ένταση της μετάβασης αυτής. Όταν όμως η ποσότητα της HDA υπερβεί τη CEC του ορυκτού, εμφανίζεται και μία δεύτερη κορυφή DTG σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αυτή η κορυφή σχετίζεται με την ποσότητα του τασιενεργού συστατικού που έχει προσροφηθεί στις εξωτερικές επιφάνειες του MMT. Περαιτέρω αύξηση της HDA που χρησιμοποιείται για την τροποποίηση του ορυκτού, ενισχύει την παρουσία του ελεύθερου τασιενεργού συστατικού αυξάνοντας την ένταση της κορυφής αυτής.

Η προσρόφηση της τασιενεργού ουσίας στη διεπιφάνεια MMT/υγρού περιλαμβάνει κυρίως δύο ειδών αντιδράσεις, όπως αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής και αντιδράσεις προσρόφησης του τασιενεργού συστατικού σε μη-εναλλάξιμες θέσεις [Zhang et al. 1993]. Οι τελευταίες συνδέονται με αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων των υδρογονανθράκων του τασιενεργού συστατικού καθώς και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων αυτών και της επιφάνειας του ορυκτού. Αποικοδόμηση τασιενεργού συστατικού σε δύο στάδια έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές [Xi et al. 2004].



(α)



(β)

**Διάγραμμα 5.3.** (α) Καμπύλες TGA και (β) πρώτη παράγωγος των καμπυλών αυτών (DTG) για το φυσικό και τον τροποποιημένο MMT με διάφορες συγκεντρώσεις δεκαεξυλαμμονίου (σε σχέση με τη CEC του ορυκτού).

Η θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης της HDA αποτελεί μία πολύ σπουδαία παράμετρος στην περίπτωση που η παρασκευή νανοςύνθετων πολυμερικών υλικών απαιτεί θερμική κατεργασία [Shah & Paul 2006]. Μεγαλύτερες θερμοκρασίες

από αυτές που αντιστοιχούν στη θερμική σταθερότητα του τασιενεργού συστατικού προκαλούν αποικοδόμησή του, με αποτέλεσμα τη μείωση της συγγένειας μεταξύ του πολυμερούς και της επιφάνειας των στρωμάτων του ορυκτού. Οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο αυτών συστατικών επηρεάζουν σημαντικά της θερμομηχανικές ιδιότητες του τελικού σύνθετου υλικού. Εξάλλου, οι ιδιότητες αυτές ενδεχομένως να επηρεάζονται και από τα αέρια προϊόντα που δημιουργούνται κατά την αποικοδόμηση του τασιενεργού [Xie et al. 2001b].

Ο Πίνακας 5.1 παρουσιάζει τη θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης  $T_0$  των τροποποιημένων ορυκτών. Η θερμοκρασία αυτή έχει προσδιορισθεί από τις καμπύλες TGA στην περιοχή θερμοκρασιών από 150 °C (όπου το μεγαλύτερο μέρος της υγρασίας που είναι προσροφημένη στο ορυκτό έχει απομακρυνθεί) έως τους 900 °C και είναι υπολογισμένη με βάση τη θερμοκρασία που πραγματοποιείται απώλεια βάρους ίση με 2%. Στον πίνακα αυτό φαίνεται και η θερμοκρασία ( $T_{max}$ ) που παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός απώλειας βάρους (με βάση την κορυφή στις καμπύλες DTG). Είναι φανερό, ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της επιφανειοδραστικής ουσίας ελαττώνει σημαντικά τη θερμική σταθερότητα του τροποποιημένου ορυκτού.

Η απώλεια βάρους σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 500 °C αποδίδεται στα μόρια του νερού που σχηματίζονται από τις ομάδες των υδροξυλίων, ενώ η θερμοκρασία που πραγματοποιείται αποϋδροξυλίωση ( $T_{OH}$ ), παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1. Όσο η συγκέντρωση του τασιενεργού διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, η θερμοκρασία αυτή δεν μεταβάλλεται. Όταν όμως η συγκέντρωση υπερβεί το 30% CEC, επιφέρει μείωση της  $T_{OH}$ . Επιπλέον, όσο αυξάνει η συγκέντρωση αυτή, η ένταση της αντίστοιχης κορυφής DTG εξασθενεί λόγω της μείωσης του ποσοστού του ανόργανου υλικού στο  $C_{16}$ MMT.

Το συνολικό ποσοστό του οργανικού συστατικού στο τροποποιημένο ορυκτό υπολογίσθηκε από τη συνολική απώλεια μάζας στη θερμοκρασιακή περιοχή 150-900 °C και παρουσιάζεται επίσης στον Πίνακα 5.1. Η απώλεια μάζας που προέκυψε προσαρμόστηκε με βάση την ελάττωση βάρους του NaMMT (4.6%), η οποία προκλήθηκε από αποϋδροξυλίωση του ορυκτού.

**Πίνακας 5.1.** Στάδια αποικοδόμησης για το φυσικό και τον τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη.

Βαθμός τροποποίησης του MMT (ως προς τη CEC του ορυκτού)	Οργανικό μέρος στο C <sub>16</sub> MMT (% κβ)	Αφυδάτωση		Αποικοδόμηση τασιενεργού		Απο-υδροξυλίωση
		T <sub>H2O</sub> (°C)	T <sub>o</sub> * (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	T <sub>OH</sub> (°C)	
NaNNT	0	74.5				667
15% CEC	4.4	68	387	386		665
30% CEC	8.4	78	338	367		662
50% CEC	10.1	61	322	372.5		643
75% CEC	16.3	47	316	369		642
100% CEC	18.5	46	308	375		618
125% CEC	24.7	46	290	374 (310)**		619
150% CEC	27.3	47	277	383 (311)**		617
200% CEC	31.8	45	270	394 (311)**		615
250% CEC	36.7	48	260	404 (308)**		625
300% CEC	39.2	48	256	402 (308)**		611
Καθαρή HDA				217		

\*Η θερμοκρασία στην παρατηρείται απώλεια βάρους του ορυκτού ίση με 2% κβ, στην περιοχή θερμοκρασιών 150-900 °C.

\*\* Οι τιμές στις παρενθέσεις αντιστοιχούν στη δεύτερη κορυφή DTG.

### 5.3.3. Ηλεκτροφορητική κινητικότητα

Η σπουδαιότητα του ρόλου της συγκέντρωσης του τασιενεργού συστατικού στη συμπεριφορά του τροποποιημένου ορυκτού αναδεικνύεται και μέσα από τα αποτελέσματα των πειραμάτων της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας. Στο Διάγραμμα 5.4 παρουσιάζεται το ηλεκτροκινητικό δυναμικό για τα σωματίδια του φυσικού και του τροποποιημένου MMT ως συνάρτηση του pH του υδατικού εναιωρήματος του ορυκτού.

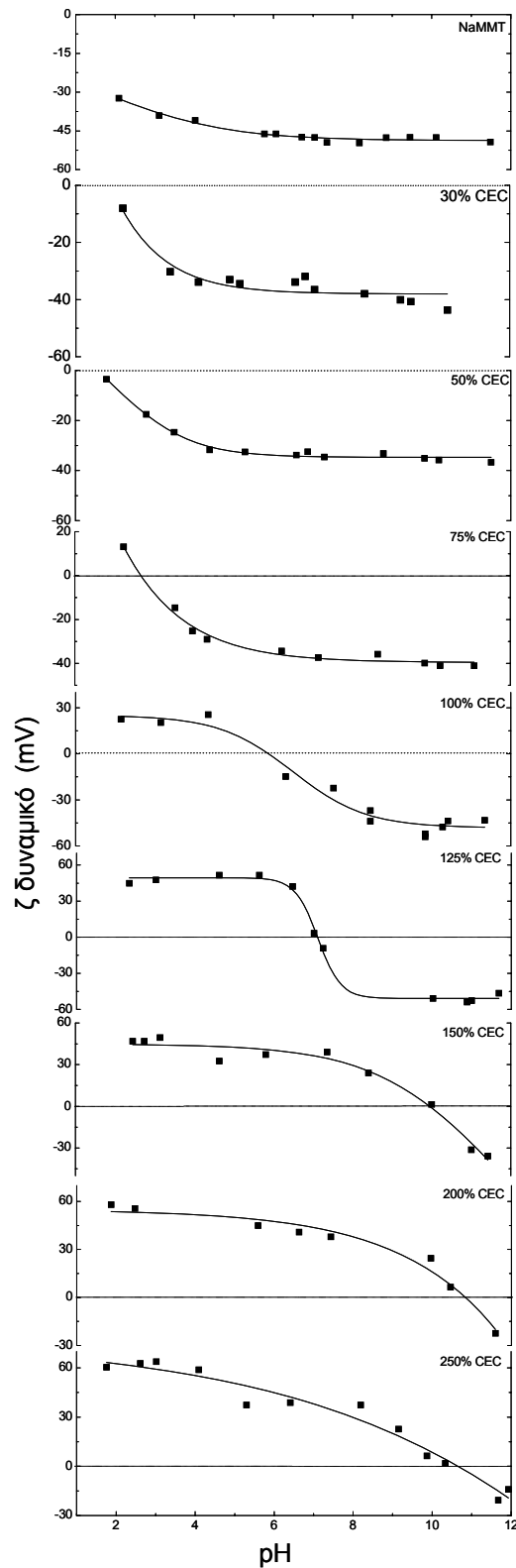
Είναι φανερό ότι τα σωματίδια του NaMMT φέρουν ένα αρνητικό φορτίο ανεξάρτητο του pH. Αυτό το αρνητικό φορτίο προέρχεται από ισόμορφη υποκατάσταση που λαμβάνει χώρα στο κρυσταλλικό πλέγμα του ορυκτού [van

Olphen 1964]. Ωστόσο, οι ακμές των στρωμάτων εξαρτώνται από το pH επιδεικνύοντας έναν επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα λόγω της παρουσίας των ομάδων Al-OH και Si-OH [Tombacz & Szekeres 2004]. Αξίζει να σημειωθεί ότι το αρνητικό φορτίο του NaMMT ενισχύεται (σε απόλυτη τιμή) με την αύξηση του pH του αιωρήματος. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την επίδραση των υδροξυλίων στη μείωση του θετικού φορτίου στις ακμές των σωματιδίων καθιστώντας τα σταδιακά αρνητικά, με αποτέλεσμα την ενίσχυση του συνολικού αρνητικού φορτίου των σωματιδίων του NaMMT.

Σε χαμηλά ποσοστά επιφανειοδραστικής ουσίας το επιφανειακό φορτίο του τροποποιημένου ορυκτού είναι αρνητικό σε όλη την περιοχή του pH που εξετάστηκε. Ωστόσο, όταν η HDA υπερβεί τη CEC του ορυκτού, πραγματοποιείται αντιστροφή του φορτίου, το οποίο είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με την τιμή του pH. Έτσι, το επιφανειακό φορτίο γίνεται θετικό για χαμηλές τιμές pH, ενώ μειώνεται για  $\text{pH} > \sim 6-7$ .

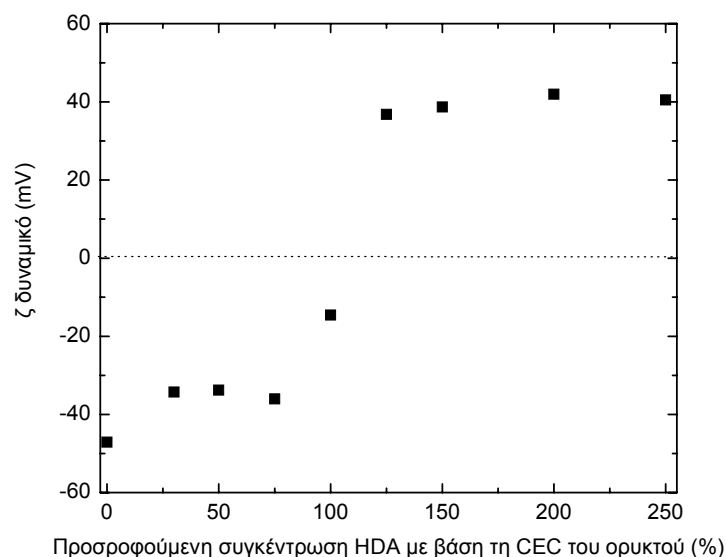
Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, η αμίνη προσροφάται στον ενδοστρωματικό χώρο μόνο μέσω αντίδρασης ιοντοεναλλαγής. Καθώς η συγκέντρωση αυξάνει, η προσρόφηση πραγματοποιείται τόσο μέσω ιοντοεναλλαγής, όσο και μέσω υδρόφοβων δεσμών. Οι υδρόφοβοι δεσμοί περιλαμβάνουν την αμοιβαία έλξη των αλκυλοαλυσίδων των μορίων του τασιενεργού συστατικού προκαλώντας σταδιακή αύξηση του θετικού φορτίου στην επιφάνεια του ορυκτού. Οι Swarzen-Allen and Matijevic [Swarzen & Matijevic 1974] ανέφεραν ότι σε επίπεδα υψηλότερα της CEC οι δεσμοί μεταξύ των αμινών, εκτός από τις δυνάμεις van der Waals, περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις ιόντος-διπόλου και ιόντος-ιόντος. Επίσης, οι δεσμοί αυτοί είναι αρκετά σταθεροί, ώστε να αντιστρέψουν το φορτίο των σωματιδίων του ορυκτού από αρνητικό σε θετικό.

Αύξηση του pH του εναιωρήματος επιφέρει μείωση του επιφανειακού φορτίου των σωματιδίων του ορυκτού. Αυτό οφείλεται στην προσρόφηση των ανιόντων OH<sup>-</sup> πάνω στις θετικά φορτισμένες θέσεις που σχηματίζονται κατά τους υδρόφοβους δεσμούς των μορίων του ορυκτού. Στην κατεύθυνση αυτή μπορεί να συνεισφέρει και η αφαίρεση πρωτονίων στις ακμές των σωματιδίων του ορυκτού λόγω της παρουσίας των υδροξυλίων.



**Διάγραμμα 5.4.** Επίδραση του pH του εναιωρήματος και της συγκέντρωσης του τασιενεργού στο ζ δυναμικό του τροποποιημένου ορυκτού. Η μαύρη γραμμή αντιπροσωπεύει σιγμοειδή προσέγγιση.

Στο Διάγραμμα 5.5 παρουσιάζονται οι τιμές του ζ δυναμικού για το φυσικό και το τροποποιημένο ορυκτό. Το pH του αιωρήματος ήταν μεταξύ 6 και 7, τιμή κατά την οποία θεωρείται ότι οι ακμές των νανοσωματιδίων του ορυκτού ουδετεροποιούνται [Delgado et al. 1986b, Tombacz & Szekeres 2004]. Συνεπώς, στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζεται ουσιαστικά το φορτίο των όψεων των στρωμάτων του ορυκτού (αν και υπάρχουν κάποιοι περιορισμοί λόγω μη ομοιόμορφου φορτίου των σωματιδίων) ως συνάρτηση του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού. Είναι φανερό ότι απαιτείται ποσότητα επιφανειοδραστικής ουσίας υψηλότερη από τη CEC του ορυκτού, ώστε να αντιστραφεί το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων του ορυκτού.



**Διάγραμμα 5.5.** ζ δυναμικό MMT, ο οποίος έχει υποστεί τροποποίηση σε διαφορετικό βαθμό, σε pH ~ 6.5.

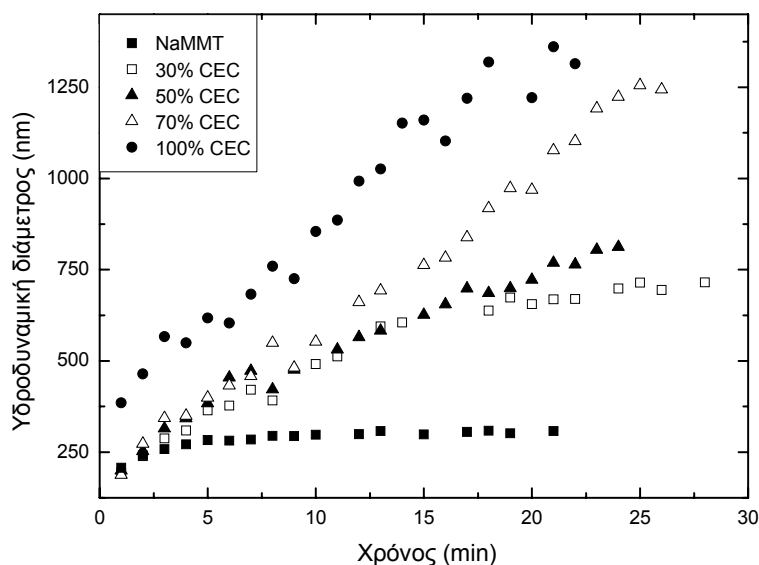
#### 5.3.4. Δυναμική σκέδαση του φωτός

Η τεχνική DLS έχει ήδη χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε αρκετές μελέτες [Berka & Rice 2004, Holthoff et al. 1996, Kretzschmar et al. 1998, Nicolai & Cocard 2001, Tombacz & Szekeres 2004] σχετικές με τον προσδιορισμό του ρυθμού συσσωμάτωσης κολλοειδών διασπορών του ορυκτού. Όμως, η επίδραση της συγκέντρωσης του τασιενεργού συστατικού στη σταθερότητα εναιωρήματος του οργανικά τροποποιημένου MMT δεν έχει διερευνηθεί επαρκώς.

Μετρήσεις στην κινητική της συσσωμάτωσης διεξήχθησαν με την τεχνική DLS με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του δεκαεξυλαμμωνίου

στη σταθερότητα κολλοειδούς εναιωρήματος MMT σε υδατικό και οργανικό ( $\text{CHCl}_3$ ) διαλύτη.

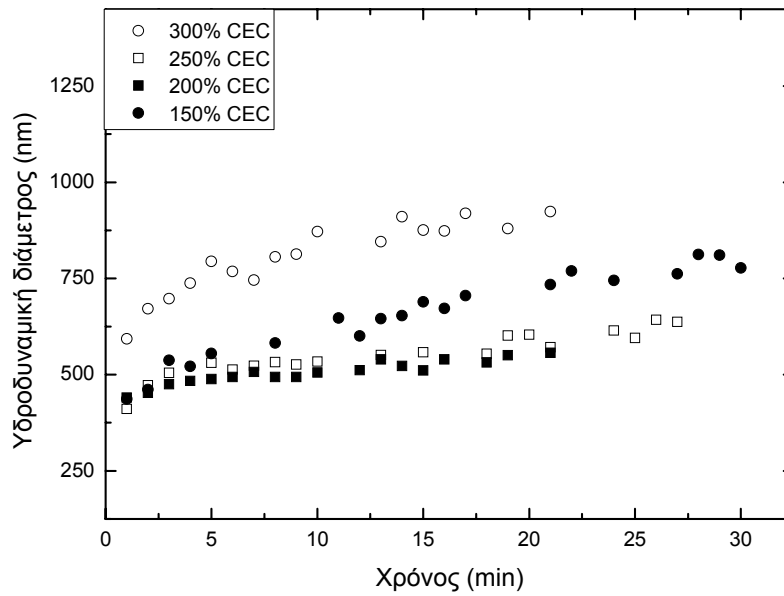
Στο Διάγραμμα 5.6 παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ της υδροδυναμικής διαμέτρου των σωματιδίων του ορυκτού, τα οποία είχαν διασπαρεί σε νερό, με το βαθμό τροποποίησης του ορυκτού. Φαίνεται ότι το πιο σταθερό εναιώρημα προκύπτει από τη διασπορά του NaMMT. Αύξηση της συγκέντρωσης του αμμωνίου αποδυναμώνει την κολλοειδή σταθερότητα προκαλώντας συσσωμάτωση των σωματιδίων, γεγονός που αντικατοπτρίζεται στην απότομη αύξηση της κλίσης στην καμπύλη της μέσης υδροδυναμικής διαμέτρου με το χρόνο. Η προσρόφηση αμφίφιλων ουσιών διαφοροποιεί σταδιακά τις ιδιότητες της επιφάνειας των σωματιδίων του ορυκτού από υδρόφιλες σε υδρόφοβες, με αποτέλεσμα την επιτάχυνση του ρυθμού συσσωμάτωσής τους.



**Διάγραμμα 5.6.** Επίδραση της συγκέντρωσης του τασιενεργού συστατικού (με βάση τη CEC του ορυκτού) στο ρυθμό συσσωμάτωσης σωματιδίων τροποποιημένου MMT, τα οποία έχουν διασπαρεί στο νερό.

Ωστόσο, η επίδραση του τασιενεργού συστατικού ήταν εντελώς αντίθετη στην περίπτωση που υπήρξε διασπορά του MMT στο  $\text{CHCl}_3$ . Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.7, συγκέντρωση επιφανειοδραστικής ουσίας υψηλότερη από τη CEC του ανόργανου ορυκτού ήταν απαραίτητη, ώστε να επιτευχθεί μια σχετικά σταθερή διασπορά των σωματιδίων του MMT.





**Διάγραμμα 5.7.** Επίδραση της συγκέντρωσης του τασιενεργού συστατικού (με βάση τη CEC του ορυκτού) στο ρυθμό συσσωμάτωσης σωματιδίων τροποποιημένου MMT τα οποία έχουν διασπαρεί στο  $\text{CHCl}_3$ .

Είναι φανερό, λοιπόν, ότι, για να υπάρξει ικανοποιητική διασπορά του ορυκτού σε οργανικό μέσο, απαιτείται ποσότητα επιφανειοδραστικής ουσίας υψηλότερη από τη CEC του ορυκτού. Η παρατήρηση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική για την περίπτωση παρασκευής νανοσύνθετων υλικών πολυμερούς/MMT με τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα. Για να είναι, λοιπόν, η παρασκευή αυτή επιτυχής είναι απαραίτητη η τροποποίηση του ορυκτού με επαρκή ποσότητα τασιενεργού συστατικού.

### Μορφολογία και θερμομηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών πολυ(L-γαλακτικού οξέος)/μοντμοριλλονίτη: Ο ρόλος του βαθμού τροποποίησης του ενισχυτικού

#### 6.1. Εισαγωγή

Τα νανοσύνθετα υλικά πολυμερών με φυλλόμορφα πυριτικά ορυκτά χρήζουν σημαντικού επιστημονικού και τεχνολογικού ενδιαφέροντος λόγω των ιδιαίτερα βελτιωμένων ιδιοτήτων που παρουσιάζουν [Giannelis 1996]. Ωστόσο, η ενίσχυση αυτών των ιδιοτήτων προϋποθέτει την ικανοποιητική διασπορά του ενισχυτικού μέσου, ώστε ο υψηλός λόγος των δύο διαστάσεων και η ιδιαίτερα μεγάλη ειδική επιφάνεια που τα νανοσωματίδια του πολυστρωματικού ορυκτού διαθέτουν να αξιοποιηθούν πλήρως. Αυτό καθίσταται δυνατό μόνο, όταν υπάρχει "συγγένεια" ανάμεσα στο πολυμερές και στο ανόργανο ορυκτό [Ray & Okamoto 2003].

Καθώς τα πολυστρωματικά ορυκτά περιέχουν στην αρχική τους κατάσταση ενυδατωμένα κατιόντα, όπως  $K^+$  ή  $Na^+$ , μπορούν να αναμειχθούν μόνο με υδρόφιλα πολυμερή. Για να καταστούν συμβατά και με άλλες πολυμερικές μήτρες πρέπει η αρχικά υδρόφιλη επιφάνειά τους να μετατραπεί σε υδρόφοβη. Γενικά, αυτό επιτυγχάνεται μέσω αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής με κατιοντικές επιφανειοδραστικές ουσίες, όπως τα κατιόντα αλκυλαμμωνίου [Lagaly 1981].

Η μοριακή δομή της επιφανειοδραστικής ουσίας [Fornes et al. 2002], η παράμετρος διαλυτότητας [Jang et al. 2005b] καθώς και το επιφανειακό φορτίο των στρωμάτων του ορυκτού [Lan et al. 1995] μπορούν να παίξουν καθοριστικό ρόλο στο βαθμό διασποράς του ορυκτού στη μήτρα του πολυμερούς καθώς, επίσης, και στο διεπιφανειακό τους δεσμό, ο οποίος επηρεάζει σημαντικά τις φυσικές και μηχανικές

ιδιότητες του τελικού σύνθετου υλικού. Σπουδαίο ρόλο στην ικανότητα διασποράς του ανόργανου ενισχυτικού παίζει και ο βαθμός της οργανικής του τροποποίησης. Ωστόσο, η ακριβής επίδραση της συγκέντρωσης της επιφανειοδραστικής ουσίας στην τελική δομή των νανοσύνθετων υλικών παραμένει ασαφής.

Μερικοί ερευνητές πιστεύουν ότι, όταν η ποσότητα της αμφίφιλης ουσίας είναι μεγαλύτερη από τη CEC του ορυκτού, τότε περιορίζει την αναμειξιμότητα του πολυμερούς με το ανόργανο ορυκτό. Για παράδειγμα, οι Panek και συνεργάτες [Panek et al. 2006] ισχυρίζονται ότι η χρήση περίσσειας τασιενεργού συστατικού σε σχέση με τη CEC του ορυκτού υποβαθμίζει την τάση του πολυστυρενίου (PS) να εισχωρήσει ανάμεσα στα στρώματα του ορυκτού κατά τη μέθοδο ανάμειξης τήγματος. Ο Garcia-Lopez και οι συνεργάτες του [Garcia-Lopez et al. 2005] μελέτησαν την επίδραση της τροποποίησης του ορυκτού στη δημιουργία νανοσύνθετων υλικών με πολυαμίδιο 6 (PA6) με τη χρήση εκβολέα. Διαπίστωσαν ότι η απομάκρυνση της περίσσειας της επιφανειοδραστικής ουσίας διευκολύνει τη διάχυση των αλυσίδων του πολυμερούς στον ενδοστρωματικό χώρο. Για το ίδιο σύστημα ο Paul και οι συνεργάτες του [Fornes et al. 2002] ανέφεραν ότι η χρήση συγκέντρωσης τασιενεργού συστατικού μεγαλύτερης από τη CEC του ορυκτού έχει αρνητική επίδραση στη διασπορά του ορυκτού κατά την ανάμειξη με εκβολή. Παρόμοιες παρατηρήσεις αναφέρθηκαν από τον Lee και τους συνεργάτες του [Lee et al. 2001] σχετικά με τη δημιουργία νανοσύνθετων υλικών συμπολυμερούς πολυστυρενίου με πολυακρυλονιτρίλιο. Οι Zhao και συνεργάτες [Zhao et al. 2003] διερεύνησαν τη διασπορά μονιμοριλλονίτη σε μήτρα πολυπροπυλενίου (PP) τροποποιημένου με μηλεϊνικό ανυδρίτη, ως συνάρτηση της ποσότητας της επιφανειοδραστικής ουσίας που χρησιμοποιήθηκε για την τροποποίηση του ορυκτού, η οποία κυμαίνονταν από 0.625-2.5 φορές τη CEC του ορυκτού. Παρατήρησαν ότι η αύξηση στην πυκνότητα συσσώρευσης της τασιενεργού ουσίας στις επιφάνειες του ορυκτού εξασθενίζει το βαθμό αλληλεπίδρασης πολυμερούς/ορυκτού δημιουργώντας, με βάση την εντροπία του συστήματος, μια μη ευνοϊκή κατάσταση για τη διείσδυση του πολυμερούς. Οι Aphiwantakul και συνεργάτες [Aphiwantakul et al. 2005] μελέτησαν την επίδραση της τροποποίησης του ορυκτού στην παρασκευή νανοσύνθετων υλικών PS/πολυστρωματικών πηλών με επιτόπου πολυμερισμό. Διαπίστωσαν ότι η χρήση μικρής ποσότητας αμφίφιλης ουσίας για την τροποποίηση του ανόργανου ενισχυτικού είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία νανοσύνθετων τα

οποία εμφάνιζαν διεσπαρμένη δομή, ενώ με τη χρήση μεγάλης ποσότητας αυτής προέκυψαν νανοσύνθετα με παρεμβληθείσα δομή.

Από την άλλη πλευρά, οι Morgan και Harris [Morgan & Harris 2003] ανέφεραν ότι η περίσσεια τασιενεργού είναι απαραίτητη για την εισχώρηση PS στον ενδοστρωματικό χώρο του ορυκτού. Όμοια ο Ratinaç και οι συνεργάτες του [Ratinaç et al. 2006] πιστεύουν ότι το οργανικά τροποποιημένο ορυκτό με την πιο "ανοικτή" δομή, το οποίο προκύπτει με τη χρήση περίσσειας τασιενεργού συστατικού, βελτιώνει σημαντικά το βαθμό διασποράς της αργίλου στη μήτρα πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMMA). Οι Mandalia και Bergaya [Mandalia & Bergaya 2006] μελέτησαν το ρόλο του ποσοστού της επιφανειοδραστικής ουσίας στη δημιουργία νανοσύνθετων πολυολεφίνης/πολυστρωματικών πηλών με τη μέθοδο ανάμειξης τήγματος. Παρατήρησαν ότι η βέλτιστη διασπορά του ενισχυτικού μέσου επιτυγχάνεται με ενδιάμεσες πυκνότητες συσσώρευσης του τασιενεργού συστατικού στον ενδοστρωματικό χώρο. Επιπρόσθετα, ο Shah και οι συνεργάτες του [Shah et al. 2005] ισχυρίζονται ότι η χρήση περίσσειας αμφίφιλης ουσίας κατά την τροποποίηση του ορυκτού διευκολύνει την πλήρη διασπορά του σε μήτρα συμπολυμερούς πολυαιθυλενίου με πολυ(μεθακρυλικό οξύ) κατά τη διαδικασία της εκβολής.

Αυτές οι αντικρουόμενες απόψεις προέρχονται πιθανόν από τα διαφορετικά συστήματα που χρησιμοποιούνται και κατά συνέπεια από τις διαφορετικές συνεργικές σχέσεις μεταξύ του τροποποιημένου ορυκτού και του πολυμερούς που χρησιμοποιείται στην εκάστοτε περίπτωση. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο παίζει και η διαδικασία που ακολουθείται για την παρασκευή του σύνθετου υλικού. Οι προαναφερόμενες μελέτες αφορούν στη δημιουργία νανοσύνθετων, είτε με ανάμειξη τήγματος, είτε με επιτόπου πολυμερισμό. Ωστόσο, παρόλο που η επίδρασης της συγκέντρωσης της τασιενεργού ουσίας στις ιδιότητες νανοϋβριδικού υλικού παρασκευασμένου με τη μέθοδο διασποράς από διάλυμα είναι, επίσης, εξαιρετικής σημασίας για το σχεδιασμό υλικών με επιθυμητές ιδιότητες, δεν έχει μελετηθεί ακόμα.

Όσα παρουσιάζονται στο παρόν κεφάλαιο στοχεύουν στη μελέτη της επενέργειας του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού στη δημιουργία νανοσύνθετων υλικών από διάλυμα πολυ(L-γαλακτικού οξέος) (PLLA). Για το σκοπό αυτό νατριούχος μονιμοριλλονίτης τροποποιήθηκε με κατιόν δεκαεξυλαμμωνίου με ποσότητες ισοδύναμες με 30-300% της CEC του ορυκτού, ενώ διερευνήθηκε η

ύπαρξη συσχέτισης ανάμεσα στα χαρακτηριστικά του τροποποιημένου ορυκτού και τις τελικές θερμομηχανικές ιδιότητες που τα νανοσύνθετα υλικά εμφανίζουν .

## **6.2. Πειραματικό μέρος**

### *6.2.1 Υλικά*

Το πολυ(L-γαλακτικό οξύ) (μέσο κατ' αριθμόν μοριακό βάρος 81000, συντελεστή πολυδιασποράς 1,9 και 0% περιεκτικότητα σε D-στερεοϊσομερές) αποκτήθηκε από τη Galactic S.A. (Belgium), ενώ ο νατριούχος μοντμοριλλονίτης (NaMMT) (CEC=92.6 meq/100 g) από τη Southern Clay Products (Texas, USA). Η δεκαεξυλαμίνη (HDA) και το χλωροφόρμιο ( $\text{CHCl}_3$ ) αγοράσθηκαν από τη Sigma-Aldrich. Όλα τα υλικά χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω κατεργασία.

### *6.2.2. Τροποποίηση του ορυκτού*

Η τροποποίηση του φυσικού μοντμοριλλονίτη πραγματοποιήθηκε με αντίδραση ιοντοεναλλαγής με κατιόν του δεκαεξυλαμμωνίου. Οι συγκεντρώσεις του τασιενεργού συστατικού ήταν ισοδύναμες με 30-300% της CEC του ορυκτού. Λεπτομέρειες για τις συνθήκες της αντίδρασης και για τη διαφοροποίηση των ιδιοτήτων της αργίλου, λόγω της παρουσίας της αμφίφιλης ουσίας, παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 5. Το ακριβές ποσοστό του ανόργανου υλικού στο τροποποιημένο ορυκτό προσδιορίστηκε με θερμοσταθμική ανάλυση.

### *6.2.3. Παρασκευή των υβριδικών υλικών*

Τα σύνθετα υλικά παρασκευάσθηκαν με τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα. Αρχικά, έγινε διασπορά του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη ( $\text{C}_{16}\text{MMT}$ ) στο χλωροφόρμιο και το εναιώρημα αναδεύτηκε για ½ h με τη βοήθεια υπερήχων (με συσκευή της εταιρίας Heat Systems-Ultrasonics, mod. W-375). Το πολυμερές διαλύθηκε, επίσης, στο χλωροφόρμιο και αναδεύθηκε κατά τον ίδιο τρόπο για ½ h. Η άνοδος της θερμοκρασίας του διαλύματος αποφεύχθηκε με χρήση της παλμικής (διακοπτόμενης) λειτουργίας των υπερήχων. Στη συνέχεια, το διάλυμα του πολυμερούς προστέθηκε στο εναιώρημα του ορυκτού και το προκύπτων μείγμα αναδεύτηκε περαιτέρω για 1 h ακόμη με υπερήχους και ταυτόχρονη μαγνητική

ανάδευση. Η συνολική συγκέντρωση του στερεού (πολυμερές και ενισχυτικό) στο τελικό διάλυμα ήταν 5% κβ.

Έπειτα, το μείγμα τοποθετήθηκε σε τριβλία και αφέθηκε για 2 ημέρες σε ατμόσφαιρα διαλύτη, ώστε να επιτευχθεί αργή και ομοιόμορφη εξάτμιση του χλωροφορμίου. Έτσι, αποφεύχθηκε ο σχηματισμός φλοιού (skin formation) κατά την απομάκρυνση του διαλύτη, ο οποίος προκαλείται από την αυξημένη συγκέντρωση του πολυμερούς κοντά στην επιφάνεια του διαλύματος που έρχεται σε επαφή με τον αέρα, γεγονός το οποίο συχνά συνοδεύεται από εγκλωβισμό μικρής ποσότητας διαλύτη και ως εκ τούτου σχηματισμό μικρών πόρων στη μεμβράνη [Strawhecker et al. 2001]. Το χλωροφόρμιο επιλέχθηκε αντί του διχλωρομεθανίου λόγω της χαμηλής τάσης ατμών που παρουσιάζει εξασφαλίζοντας, έτσι, το σχηματισμό περισσότερο ομογενών μεμβρανών [Mikos et al. 1994]. Μ' αυτό τον τρόπο ελήφθησαν πολυμερικά φιλμ πάχους 100-150  $\mu\text{m}$ , τα οποία στη συνέχεια ξηράνθηκαν σε κλίβανο κενού στους 50 °C για περαιτέρω εξάτμιση του διαλύτη και απομάκρυνση τυχόν υγρασίας. Η παραπάνω διαδικασία ακολουθήθηκε κατά την παρασκευή όλων των σύνθετων υλικών. Θα πρέπει να τονιστεί ότι σε όλα τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν η περιεκτικότητα σε ανόργανο ενισχυτικό ήταν σταθερή και ίση με 3% κβ.

#### *6.2.4. Χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών*

Η επίδραση της περιεκτικότητας του κατιόντος του δεκαεξυλαμμωνίου στη δομή των υβριδικών υλικών εξετάστηκε με XRD με τη βοήθεια του περιθλασιμέτρου 3003 TT της εταιρίας Rich. Seifert. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας ήταν  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$  (CuK $\alpha$ ), ενώ χρησιμοποιήθηκε φίλτρο Ni. Η περιοχή 2 $\theta$  που διερευνήθηκε ήταν από 1.5° έως 10° με βήμα 0.01 και χρόνο μέτρησης για κάθε βήμα 15 s.

Εξέταση των μορφολογικών χαρακτηριστικών στην επιφάνεια των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με ένα στερεο-μικροσκόπιο Leica MZ125, το οποίο ήταν συνδεδεμένο με μία πηγή ψυχρού φωτός (Leica CLS100) και μια βίντεο κάμερα (JVC TK-C621)

Ο βαθμός διασποράς των στρωμάτων του ορυκτού μελετήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) Jeol 120CX, το οποίο λειτουργεί στα 120 kV. Αρχικά πραγματοποιήθηκε μηχανική εκλέπτυνση των δειγμάτων έως τα 10  $\mu\text{m}$ . Επιπλέον εκλέπτυνση έγινε με τη χρήση ιόντων Ar, ενώ η γωνία προσπτώσεως ήταν ίση με 5°.

Οι θερμικές ιδιότητες των σύνθετων που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) με συσκευή Scimadzu DSC-50. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ήταν ίσος με 10 °C/min, ενώ υπήρχε και σταθερή ροή αζώτου (20 cm<sup>3</sup>/min) καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Τα δείγματα (βάρους 3 mg) θερμάνθηκαν έως τους 200 °C, παρέμειναν στη θερμοκρασία αυτή για 5 min, ώστε να αποδεσμεύσουν το θερμικό τους ιστορικό και στη συνέχεια ψύχθηκαν απότομα στους -5 °C. Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση ( $T_c$ ), της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) και του σημείου τήξης ( $T_m$ ) έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια της δεύτερης θέρμανσης.

Η θερμική σταθερότητα των υλικών ελέγχθηκε με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) με συσκευή Shimadzu, TGA-50, σε ατμόσφαιρα αζώτου, με ρυθμό ροής 20 cm<sup>3</sup>/min και σε στάσιμο αέρα. Το βήμα θέρμανσης ήταν 10 °C/min, ενώ η τελική θερμοκρασία ήταν ίση με 750 °C. Το βάρος των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για όλα τα σύνθετα υλικά ήταν περίπου 2 mg. Μετρήσεις TGA διεξήχθησαν και σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (260 °C) με την παρουσία αέρα.

Οι μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών εξετάστηκαν σε εφελκυστικές συνθήκες φόρτισης με συσκευή εφελκυσμού Thumler GmbH Z3-500 σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D1708. Η ταχύτητα απομάκρυνσης των σφυγκτήρων ήταν 5 mm/min. Τουλάχιστον 5 μετρήσεις ελήφθησαν για το κάθε σύνθετο υλικό και υπολογίστηκε ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων.

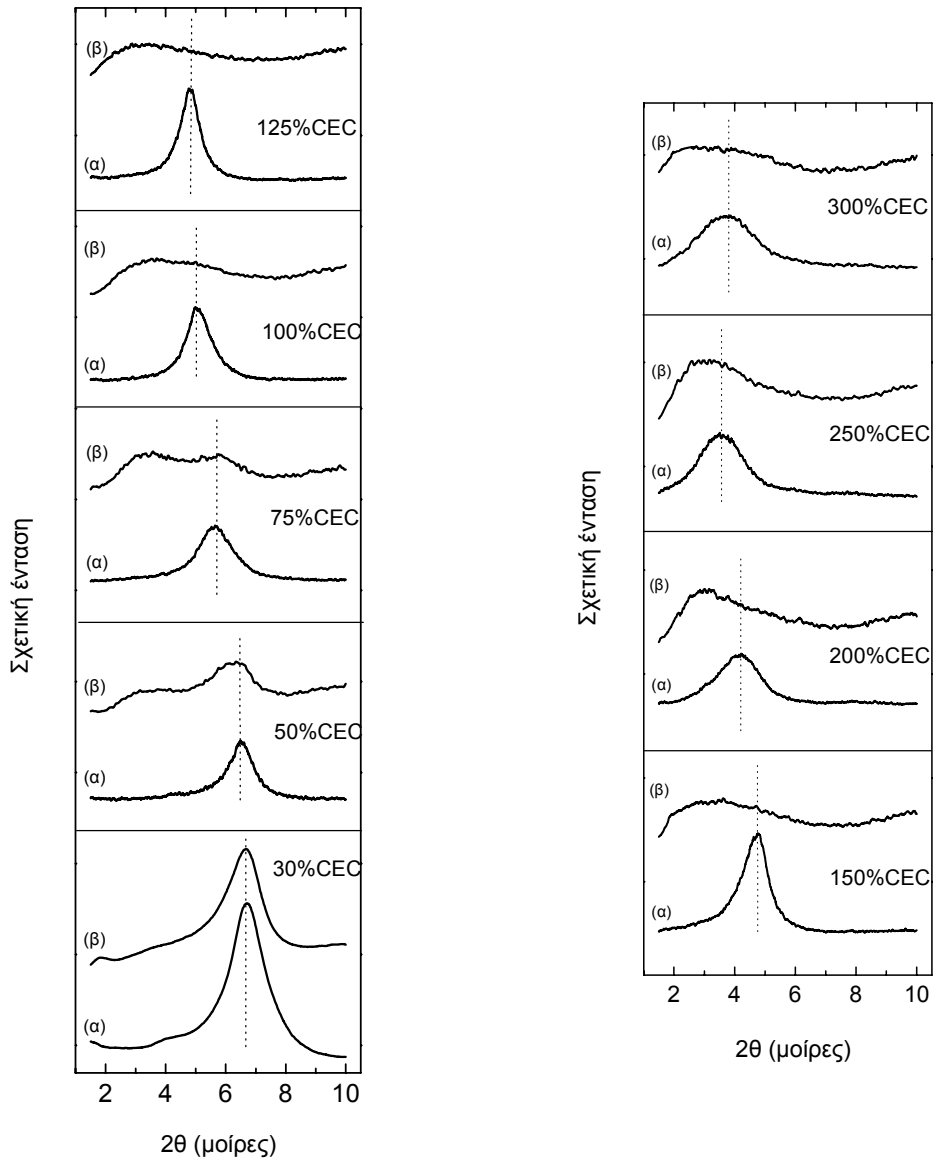
Η μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμίων που υπέστησαν παραμόρφωση εξετάστηκε με ένα Jeol JSM-5900 LV ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Τα δείγματα είχαν προηγουμένως υποστεί επικάλυψη με λεπτό υμένα άνθρακα με συσκευή της Agar.

### **6.3. Αποτελέσματα και σχολιασμός**

#### *6.3.1. Μορφολογία των υβριδικών υλικών*

Η επίδραση του βαθμού τροποποίησης του ενισχυτικού στη δομή του υβριδικού παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 6.1. Για χαμηλή συγκέντρωση τασιενεργού συστατικού (30% της CEC) η ανάμειξη του πολυμερούς με το οργανικά τροποποιημένο ορυκτό δεν κατέληξε στη δημιουργία νανοσύνθετου υλικού καθώς δεν παρατηρήθηκε μετατόπιση της χαρακτηριστικής κορυφής του ορυκτού. Σε αυτό

το επίπεδο τροποποίησης τα κατιόντα αλκυλαμμωνίου σχηματίζουν μονό μοριακό στρώμα παράλληλο προς την επιφάνεια του ορυκτού και αυτά του  $\text{Na}^+$  συνυπάρχουν στον ίδιο ενδοστρωματικό χώρο με τα τελευταία να κυριαρχούν. Έτσι, λόγω της υδροφιλικότητας του ανόργανου ορυκτού, το πολυμερές δεν ήταν ικανό να διεισδύσει ανάμεσα στα στρώματα και να τα διασπείρει.



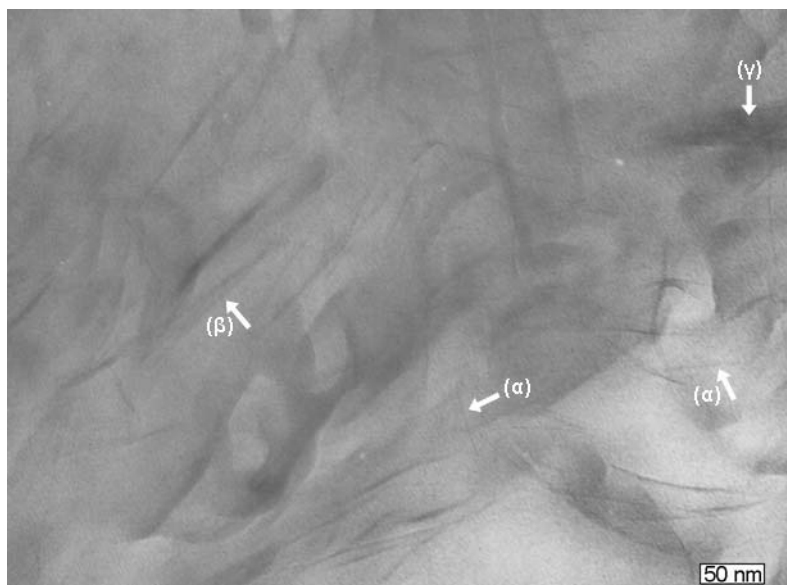
**Διάγραμμα 6.1.** Ακτινογραφήματα XRD για (α) το τροποποιημένο ορυκτό και (β) το σύνθετο που προέκυψε.

Αύξηση της συγκέντρωσης της αμφίφιλης ουσίας (50% CEC) δεν άλλαξε σημαντικά την ισοπλεγματική απόσταση  $d_{(001)}$  του ορυκτού (από 13.3 Å σε 13.6 Å) γεγονός που φανερώνει ότι η διευθέτηση των μορίων της HDA δεν διαφοροποιήθηκε.



Το σύνθετο υλικό που προέκυψε παρουσιάζει δύο χαρακτηριστικές κορυφές για το ανόργανο υλικό, υποδηλώνοντας ότι έλαβε χώρα ανομοιογενής διασπορά της τροποποιημένης αργίλου στη μήτρα του πολυμερούς. Η πρώτη έντονη κορυφή δείχνει ότι για ένα μεγάλο μέρος του ορυκτού δεν υπήρξε διασπορά, καθώς η ισοπλεγματική του απόσταση δεν άλλαξε. Όμως, η δεύτερη, χαμηλότερης έντασης κορυφή, η οποία παρουσιάστηκε σε μικρότερες τιμές  $2\theta$  ( $d_{(001)} = 25.2 \text{ \AA}$ ), υποδεικνύει ότι πραγματοποιήθηκε διείσδυση πολυμερικών αλυσίδων σε μια μικρή μερίδα των πολυστρωματικών σωματιδίων επιφέροντας τη διόγκωση αυτών.

Η αύξηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού συστατικού σε επίπεδο της τάξεως του 75% CEC διεύρυνε την ισοπλεγματική απόσταση του τροποποιημένου ορυκτού υποδηλώνοντας μια μεταβολή του τρόπου διεύθυνσης των μορίων του τασιενεργού από μονό σε διπλό μοριακό στρώμα παράλληλο προς την επιφάνεια του ορυκτού. Η ανάλυση XRD για το σύνθετο υλικό που προέκυψε από την ανάμειξη με το πολυμερές παρουσίασε δύο ισοδύναμης έντασης κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε  $d_{(001)}$  15.8  $\text{\AA}$  και 26.3  $\text{\AA}$ . Αυτό σημαίνει ότι υπήρξε διόγκωση μιας μεγαλύτερης ποσότητας του ορυκτού λόγω της διάχυσης του PLLA. Ωστόσο, σε ένα μεγάλο μέρος του ορυκτού δεν επήλθε απομάκρυνση των στρωμάτων.



**Εικόνα 6.1.** Φωτογραφία TEM σύνθετων υλικών PLLA/τροποποιημένου MMT στην οποία είναι εμφανής η συνύπαρξη (α) διεσπαρμένων, (β) εμφωλιασμένων και (γ) μη διεσπαρμένων φυλλιδίων του ορυκτού. Η περιεκτικότητα του τασιενεργού ήταν ισοδύναμη με τη CEC του ορυκτού.

Η χρήση στοιχειομετρικής με τη CEC ποσότητας αλκυλαμμωνίου του μοντμοριλλονίτη διευκολύνει τη διείσδυση του πολυμερούς στον ενδοστρωματικό χώρο ενισχύοντας την ένταση της κορυφής, που παρατηρείται μετατοπισμένη σε χαμηλές τιμές  $2\theta$ . Όμως, η παρουσία μιας μικρής έντασης ευρείας κορυφής σε μεγαλύτερες γωνίες υπογραμμίζει την αδυναμία ενός πολύ μικρού ποσοστού του ορυκτού να διασπαρεί. Για την περαιτέρω διερεύνηση της προέλευσης της τελευταίας κορυφής, η δομή του συγκεκριμένου δείγματος εξετάστηκε με TEM, όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.1. Οι σκούρες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα ανόργανα φυλλίδια σε εγκάρσια τομή, ενώ η γκρίζα περιοχή αντιστοιχεί στη μήτρα του πολυμερούς. Προσεκτική παρατήρηση της εικόνας αυτής φανερώνει τη συνύπαρξη διεσπαρμένων (α) και εμφωλιασμένων (β) στρωμάτων του ορυκτού, καθώς συσσωματώματα στρωμάτων τα οποία δεν κατόρθωσαν να διογκωθούν (γ), επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD.

Σε ποσοστά HDA της τάξεως του 1.25 με 1.5 φορές τη CEC του ορυκτού τα μόρια του αλκυλαμμωνίου διευθετούνται σε μορφή διπλού μοριακού στρώματος παράλληλου προς τα φυλλίδια (βλέπε παράγραφο 5.3.1.). Στις περιπτώσεις αυτές τα αντίστοιχα νανοσύνθετα επιδεικνύουν μία μόνο ευρεία κορυφή, η οποία είναι μετατοπισμένη σε μικρές γωνίες σε σχέση με τη χαρακτηριστική κορυφή του αντίστοιχου τροποποιημένου ορυκτού. Οι ευρείες κορυφές οφείλονται πιθανόν σε αλληλοεπικάλυψη ανακλάσεων που αντιστοιχούν σε διαφορετικές ισοπλεγματικές αποστάσεις, υποδηλώνοντας μερική διατάραξη της παράλληλης διευθέτησης των φυλλιδίων του ορυκτού και ίσως πλήρη διασπορά μιας μερίδας αυτών.

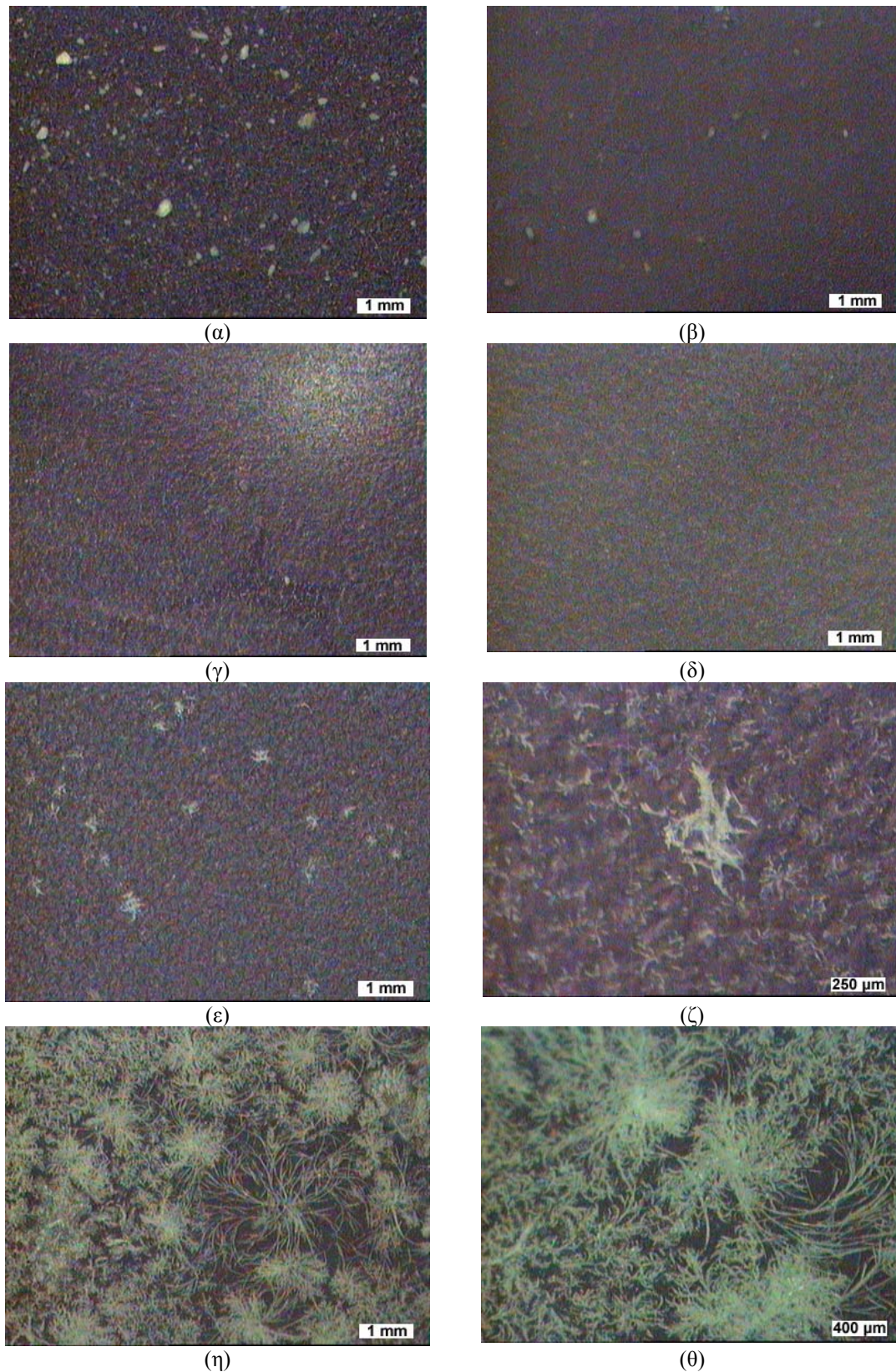
Επιπλέον αύξηση του ποσοστού διαφοροποιεί τον τρόπο διευθέτησης των μορίων του αλκυλαμμωνίου στον ενδοστρωματικό χώρο. Τα ακτινογραφήματα XRD υποδηλώνουν ότι η επικρατέστερη δομή των νανοσύνθετων υλικών είναι η παρεμβληθείσα. Ωστόσο, η διεύρυνση της ισοπλεγματικής απόστασης του τροποποιημένου ορυκτού, λόγω της εισχώρησης του πολυμερούς, τείνει να περιορισθεί με αύξηση της συγκέντρωσης του τασιενεγού συστατικού.

Οι Lan και συνεργάτες [Lan et al. 1995] ανέφεραν ότι συσσώρευση μεγάλης ποσότητας κατιόντος του δεκαεξυλαμμωνίου στον ενδοστρωματικό χώρο περιορίζει τη διείσδυση του πολυμερούς και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία νανοσύνθετων με δομή παρεμβληθείσα αντί διεσπαρμένη. Αντίθετα, μικρή ποσότητα τασιενεγού παρέχει περισσότερο ενδοστρωματικό χώρο διευκολύνοντας την εισχώρηση του πολυμερούς. Οι Mandalia και Bergaya [Mandalia & Bergaya 2006] διαπίστωσαν ότι η

χαμηλή συγκέντρωση επιφανειοδραστικής ουσίας βοηθάει στη διάχυση του πολυμερούς πιθανόν λόγω μεγαλύτερης κινητικότητας των αλυσίδων του τασιενεργού. Επίσης, συμπέραναν ότι ο υψηλότερος βαθμός διασποράς της τροποποιημένης αργίλου μπορεί να επιτευχθεί, όταν η συγκέντρωση του τασιενεργού συστατικού είναι ισοδύναμη με 1.2 έως 1.5 φορές τη CEC του ορυκτού. Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Οι Vaia και Giannelis [Vaia & Giannelis 1997b] ισχυρίζονται ότι η εντροπία του συστήματος ευνοεί τη δημιουργία νανοσύνθετων με τη μέθοδο της ανάμειξης τήγματος, όταν χρησιμοποιούνται τροποποιημένα ορυκτά με μέση πυκνότητα συσσώρευσης τασιενεργού συστατικού.

Στη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα η απώλεια εντροπίας, λόγω των περιορισμένων αλυσίδων του πολυμερούς μεταξύ των φυλλιδίων, αντισταθμίζεται από την αύξηση της εντροπίας λόγω εκρόφησης μορίων του διαλύτη που είχαν προηγουμένως προσροφηθεί στην επιφάνεια του ορυκτού [Vaia et al. 1993]. Επομένως, η εισχώρηση του πολυμερούς στον ενδοστρωματικό χώρο εξαρτάται κατά ένα μεγάλο βαθμό από τη διασπορά του τροποποιημένου ορυκτού στον οργανικό διαλύτη. Μελέτη του ρυθμού συσσωμάτωσης του C<sub>16</sub>MMT στο χλωροφόρμιο (βλέπε παράγραφο 5.3.4) έδειξε ότι για ικανοποιητική διασπορά του τροποποιημένου ορυκτού απαιτείται συγκέντρωση τασιενεργού μεγαλύτερη από τη CEC του ορυκτού. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD που προαναφέρθηκαν αποδεικνύουν ότι η εισχώρηση του πολυμερούς είναι ισχυρά συνδεδεμένη με την ικανότητα του ορυκτού να σχηματίζει σταθερές διασπορές, καθώς βρέθηκε ότι για την επιτυχημένη δημιουργία του νανοσύνθετου είναι απαραίτητη η τροποποίηση του ορυκτού με ποσότητα HDA μεγαλύτερη από τη CEC του MMT.

Οι πληροφορίες που προέκυψαν από την ανάλυση XRD επιβεβαιώθηκαν εξετάζοντας τα δείγματα με οπτικό μικροσκόπιο. Στην Εικόνα 6.2 φαίνεται η μορφολογία της επιφάνειας των σύνθετων που προέκυψαν με διάφορες συγκεντρώσεις τασιενεργού συστατικού. Στην περίπτωση που η συγκέντρωση του ήταν ισοδύναμη του 30% της CEC, στην επιφάνεια του υβριδικού υλικού διακρίνονται συσσωματώματα MMT, όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.2α. Προφανώς, η ποσότητα του τασιενεργού συστατικού που χρησιμοποιήθηκε δεν ήταν αρκετή, ώστε να μετατρέψει την υδρόφιλη επιφάνεια του ορυκτού σε υδρόφοβη. Συνεπώς, υπήρχε έλλειψη "συγγένειας" του ορυκτού με το υδρόφοβο πολυμερές καθιστώντας τη διασπορά των σωματιδίων του ορυκτού στη μήτρα του πολυμερούς αδύνατη.



**Εικόνα 6.2.** Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου από τη μορφολογία της επιφάνειας υβριδίων PLLA/τροποποιημένου MMT, όπου η συγκέντρωση της αμφίφιλης ουσίας ήταν ισοδύναμη με (α) 30%, (β) 50%, (γ) 75%, (δ) 100%, (ε), (ζ) 250% και (η), (θ) 300% της CEC του ορυκτού.

Αύξηση της συγκέντρωσης της επιφανειοδραστικής ουσίας μειώνει την επιφανειακή ενέργεια του ορυκτού ενισχύοντας τη συμβατότητά του με τη μήτρα του πολυμερούς. Έτσι, το ποσοστό των μη αναμειξίμων σωματιδίων του ορυκτού μειώνεται σημαντικά (Εικόνες 6.2β και γ)

Σε συγκεντρώσεις αλκυλαμμωνίου μεγαλύτερες από το 75% της CEC (Εικόνα 6.2δ) η επιφάνεια του υβριδικού υλικού παρουσιάζεται χωρίς σωματίδια ορυκτού ευδιάκριτα από το οπτικό μικροσκόπιο. Όμως, σε πολύ υψηλούς βαθμούς τροποποίησης του ορυκτού, η περίσσεια της αμφίφιλης ουσίας συσσωματώνεται σχηματίζοντας διακλαδωτές φρακταλικές δομές (Εικόνες 6.2ε και ζ). Οι δομές αυτές γίνονται πιο έντονες για συγκεντρώσεις 300% CEC, όπως φαίνεται στις Εικόνες 6.2η και θ.

### *6.3.2. Μηχανική συμπεριφορά των υβριδικών υλικών*

Η επίδραση του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού στις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.1. Είναι φανερό ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του αλκυλαμμωνίου ενισχύει τόσο την αντοχή, όσο και την επιμήκυνση του υβριδικού υλικού.

Χαμηλές συγκεντρώσεις τασιενεργού συστατικού προκαλούν περιορισμένη διασπορά των σωματιδίων του MMT και ασθενή προσκόλληση του πολυμερούς στην επιφάνεια του ορυκτού. Κατά συνέπεια σχηματίζονται μεγάλα συσσωματώματα των σωματιδίων του ορυκτού τα οποία δρουν ως συγκεντρωτικά τάσεων προωθώντας την ανάπτυξη ρωγμών, με αποτέλεσμα τη μείωση της αντοχής υλικού καθώς και της δυνατότητάς του να παραμορφώνεται πλαστικά. Η διασπορά σε επίπεδο της νανοκλίμακας που επιτυγχάνεται με μεσαίες συγκεντρώσεις HDA ενισχύει σημαντικά την ελατότητα του υλικού. Ωστόσο, όταν η συγκέντρωση του αλκυλαμμωνίου υπερβεί το 150% της CEC, παρατηρείται μια απότομη μείωση στην αντοχή του υλικού, η οποία συνοδεύεται με αύξηση της ψαθυρότητάς του.

Παρόμοια είναι η επίδραση της τροποποίησης του MMT και στο μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου. Τα φυλλίδια του ορυκτού, λόγω της ιδιαίτερης δομής τους, η οποία περιλαμβάνει υψηλό λόγο των δύο διαστάσεων και μεγάλη επιφάνεια, βελτιώνουν σημαντικά το μέτρο ελαστικότητας του ορυκτού. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού συστατικού ενισχύεται η συνεισφορά των στρωμάτων του ορυκτού, καθώς αυξάνεται η διασπορά των δύο συστατικών. Παράλληλα, η διασπορά των ανόργανων στρωμάτων συνδέεται με την αύξηση του ενεργού όγκου

των σωματιδίων επιφέροντας αύξηση της δυσκαμψίας του υλικού [Kornmann et al. 2002]. Επιπρόσθετα, η αύξηση της συγκέντρωσης της HDA ενισχύει τον διεπιφανειακό δεσμό ανάμεσα στο πολυμερές και το ορυκτό συντελώντας στην αποτελεσματικότερη μεταφορά των τάσεων στο ανόργανο ενισχυτικό. Έτσι, η ενίσχυση του μέτρου ελαστικότητας του υλικού πιθανόν απορρέει από τη συνεργική σχέση ανάμεσα στο πολυμερές και το τροποποιημένο ορυκτό. Ωστόσο, υψηλά ποσοστά περίσσειας αλκυλαμμωνίου επιφέρουν σημαντική μείωση της δυσκαμψίας του υλικού.

**Πίνακας 6.1.** Επίδραση της συγκέντρωσης του τασιενεργού συστατικού στις μηχανικές ιδιότητες σύνθετων υλικών PLLA/οργανικά τροποποιημένου MMT.

Βαθμός τροποποίησης του ανόργανου ενισχυτικού (κανονικοποιημένος ως προς το % CEC)	Τάση διαρροής (MPa)	Τάση θραύσης (MPa)	Επιμήκυνση στο σημείο θραύσης (%)	Μέτρο ελαστικότη- τας (GPa)
0 (NaMMT)	48.2±1.8	42±1.2	5.1±1.2	2.5±0.1
30	49±2.2	41.5±2	5.5±1	2.63±0.09
50	49±2	41±2.5	6.8±1.5	2.71±0.1
75	50±2.7	41.7±3.2	8.2±2	2.78±0.14
100	50.5±2.2	42.2±2	33±4.2	2.93±0.12
125	52.5±2	44.5±1.8	49±5.2	3.12±0.15
150	51.5±2.5	44±2.2	44±6	3.15±0.12
200	45±1.5	41±1	19±3.3	2.91±0.12
250	39±1	38.5±1	4.2±1	2.58±0.1
300	-	23±1	1.5±0.2	1.95±0.06

Για να αποκτήσουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα σχετικά με την επίδραση της περίσσειας του ενισχυτικού στη μηχανική απόκριση του πολυμερούς, δημιουργήθηκαν σύνθετα υλικά μόνο από PLLA και διάφορα ποσοστά HDA (χωρίς την παρουσία του ανόργανου ορυκτού). Οι μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων αυτών υλικών σε εφελκυστικές συνθήκες φόρτισης παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2.

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις τα μόρια του τασιενεργού συστατικού βρίσκονται διεσπαρμένα στη μήτρα επιφέροντας πλαστικοποίηση στις ιδιότητες του πολυμερούς.

Για αυτό το λόγο, το σύνθετο που παρασκευάστηκε με προσθήκη 0.25% κβ HDA εμφάνισε εξαιρετική αύξηση της επιμήκυνσης, η οποία ήταν υπερδιπλάσια σε σχέση με αυτή του καθαρού πολυμερούς. Καθώς, όμως, η συγκέντρωση του τασιενεργού αυξάνει, λαμβάνει χώρα συσσωμάτωση των μορίων του. Έτσι, κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού φορτίου, τα συσσωματώματα αυτά συγκεντρώνουν τις τάσεις που αναπτύσσονται, με αποτέλεσμα να παρατηρείται πρόωρη αστοχία του υλικού.

**Πίνακας 6.2.** Επίδραση της συγκέντρωσης του τασιενεργού συστατικού στις μηχανικές ιδιότητες του PLLA.

Δείγμα	Τάση διαρροής (MPa)	Τάση θραύσης (MPa)	Επιμήκυνση στο σημείο θραύσης (%)	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)
Pure PLLA	46.2±0.8	35.2±1.1	62±4	2.05±0.05
PLLA + 0.25% κβ HDA	42±1.5	36.6±2	140±22	1.85±0.08
PLLA + 1% κβ HDA	-	34.2±2.5	10±1.5	1.65±0.1
PLLA + 2% κβ HDA	-	41.7±3.2	1.5±0.2	1.54±0.1

Οι Ratinaç και συνεργάτες [Ratinaç et al. 2006] ανέφεραν ότι σε υψηλούς βαθμούς τροποποίησης του ορυκτού είναι πιθανό κάποια ποσότητα από την περίσσεια της επιφανειοδραστικής ουσίας να μεταβεί από το τροποποιημένο ορυκτό στη μήτρα του πολυμερούς προκαλώντας πλαστικοποίηση, με αποτέλεσμα τη μείωση των μηχανικών του ιδιοτήτων. Οι Morgan και Harris [Morgan & Harris 2003] παρατήρησαν μία αύξηση του μέτρου κάμψης, όταν απομακρύνθηκε η περίσσεια της οργανικής τροποποίησης. Οι Fornes και συνεργάτες [Fornes et al. 2002] συσχέτισαν το μειωμένο μέτρο ελαστικότητας που παρατήρησαν σε σύνθετα PA6/τροποποιημένου MMT όχι μόνο με τις επιπτώσεις της πλαστικοποίησης, αλλά και με την ασταθή διεπιφάνεια πολυμερούς-ενισχυτικού που προκύπτει από τη χρήση υψηλών συγκεντρώσεων τασιενεργού συστατικού.

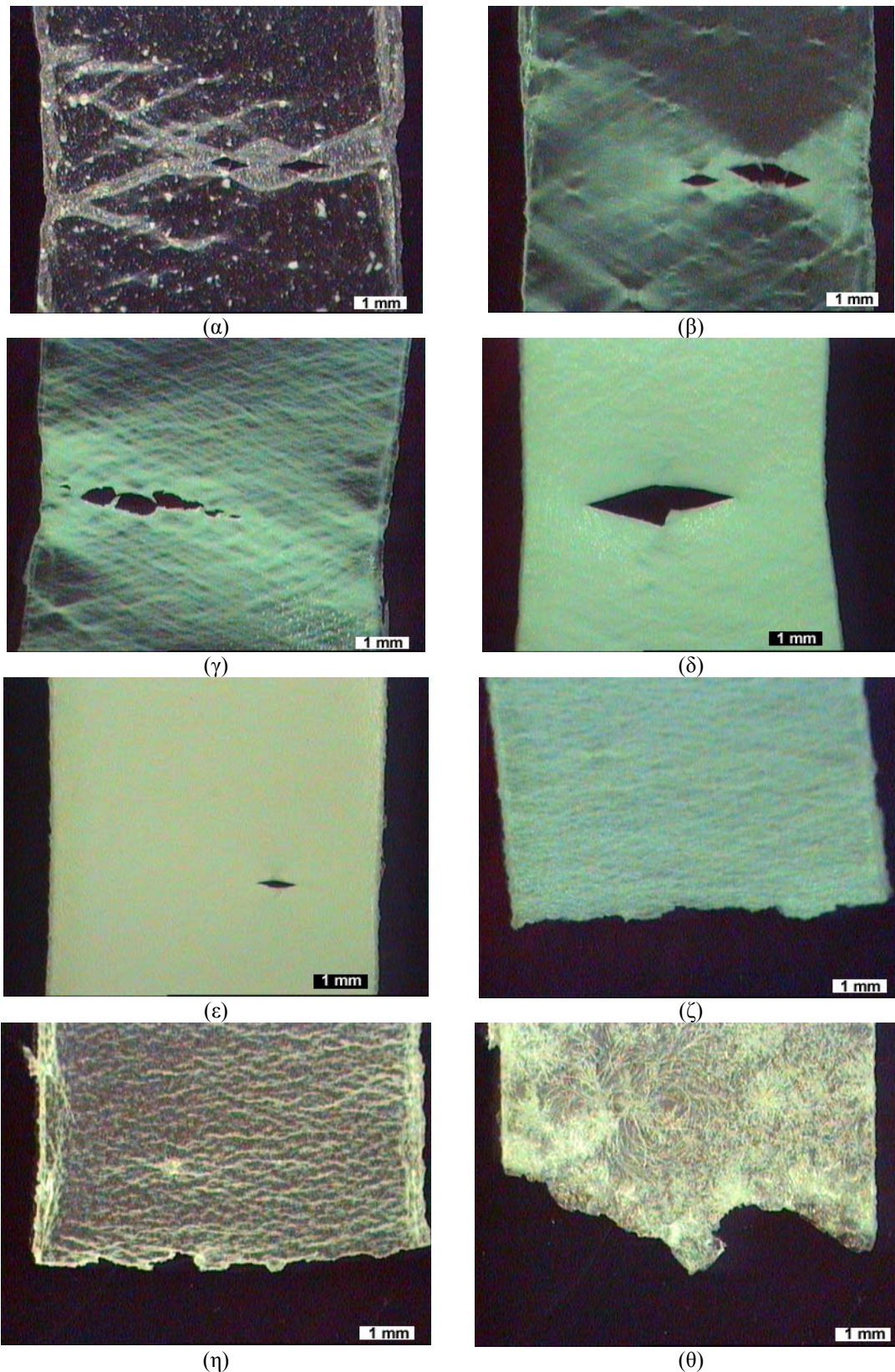
Αντίθετα, οι Mandalia και Bergaya [Mandalia & Bergaya 2006] κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι πιο βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες προέκυψαν για συγκεντρώσεις αλκυλαμμωνίου ισοδύναμες με 1.5-2 φορές τη CEC του ορυκτού. Ομοίως, νανοσύνθετα που προέκυψαν από την προσθήκη MMT, ο οποίος είχε τροποποιηθεί με 45% (με βάση τη CEC) περίσσεια επιφανειοδραστικής ουσίας,

εμφάνισαν πιο βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με αυτά στα οποία χρησιμοποιήθηκε στοιχειομετρική ποσότητα τασιενεργού [Shah et al. 2005].

Γενικά, θα μπορούσε να υποστηριχτεί ότι, ενώ αρχικά η αύξηση της συγκέντρωσης της αμφίφιλης ουσίας βελτιώνει τη διασπορά του ορυκτού στη μήτρα του πολυμερούς ενισχύοντας τις μηχανικές του ιδιότητες, ποσότητες αλκυλαμμωνίου μεγαλύτερες από το 150% της CEC του ορυκτού ενδεχομένως να έχουν αρνητικές επιπτώσεις στις ιδιότητες αυτές.

Η μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμίων που υπέστησαν εφελκυσμό διερευνήθηκε με οπτική μικροσκοπία. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.3, αύξηση του βαθμού τροποποίησης του ενισχυτικού ενισχύει την τάση του σύνθετου να αποκτά ένα λευκό χρώμα στην επιφάνειά του (stress whitening), λόγω της εφελκυστικής φόρτισης που υφίσταται. Αυτή η λεύκανση της επιφάνειας οφείλεται σε φαινόμενα σκέδασης του φωτός από μικρο-ρωγμές ή πορώδεις ρωγμές (crazes) που δημιουργούνται κατά την παραμόρφωση του υλικού [Misra et al. 2004]. Στην παρούσα περίπτωση, η αύξηση της συγκέντρωσης του αλκυλαμμωνίου διευκολύνει την αναμειξιμότητα των δύο συστατικών. Τα πλήρως διεσπαρμένα σωματίδια του ορυκτού ευνοούν τη δημιουργία μικρο-ρωγμών ή πορωδών ρωγμών [Chen et al. 2004] ενισχύοντας το φαινόμενο της σκέδασης. Σε μεγάλα φορτία, τα χαρακτηριστικά που προκαλούν σκέδαση είναι αυξημένα καθιστώντας την περιοχή της επιφάνειας που υπέστη βλάβη πιο ευδιάκριτη. Στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκαν μέσες συγκεντρώσεις τασιενεργού, τα δείγματα υπέστησαν πλαστική παραμόρφωση σε μεγάλο βαθμό και παρουσίασαν λεύκανση σε ένα μεγάλο μέρος της επιφάνειάς τους. Αυξημένες ποσότητες HDA αποδυναμώνουν το υλικό και μειώνουν την ελατότητα και τις βλάβες της επιφάνειάς του, με αποτέλεσμα τη μείωση των περιοχών που υφίστανται λεύκανση λόγω επιβολής τάσης.



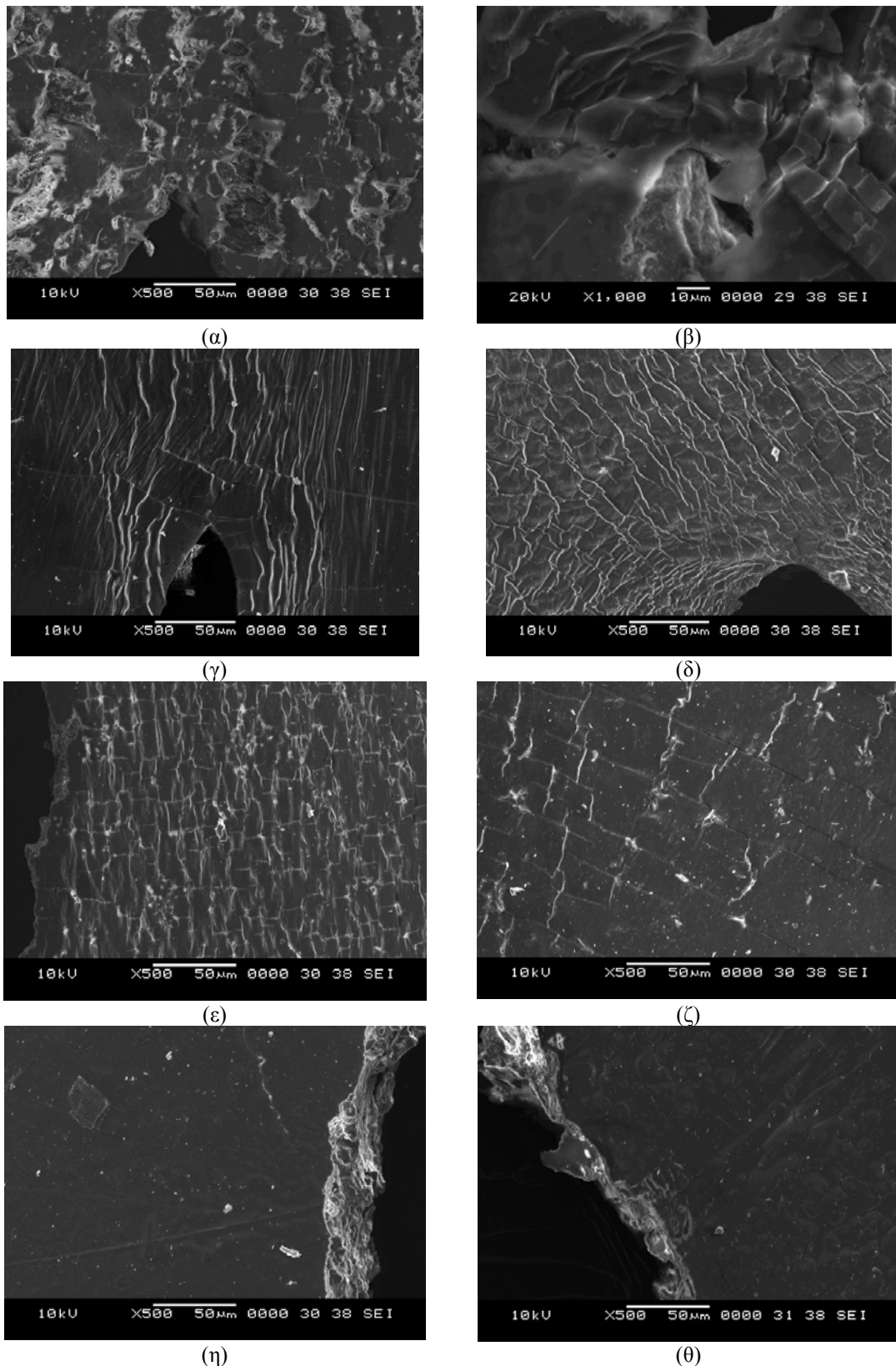


**Εικόνα 6.3.** Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου από τη μορφολογία της επιφάνειας γύρω από τη ρωγμή σύνθετων υλικών PLLA/C<sub>16</sub>MMT, όπου η συγκέντρωση του τασιενεργού συστατικού ήταν ισοδύναμη με το (α), 30%, (β) 50%, (γ) 75%, (δ) 100%, (ε) 125%, (ζ) 200%, (η) 250% και (θ) 300% της CEC του ορυκτού.

Λεπτομερέστερη διερεύνηση της επιφάνειας παραμόρφωσης γύρω από το άκρο της ρωγμής με τη χρήση SEM έδειξε ότι ο μηχανισμός παραμόρφωσης του σύνθετου εξαρτάται άμεσα από το βαθμό τροποποίησης του ορυκτού (Εικόνα 6.4). Ειδικότερα, σε χαμηλή συγκέντρωση αλκυλαμμωνίου σχηματίζονται μεγάλες κοιλότητες στην παραμορφωμένη επιφάνεια υπογραμμίζοντας τον ασθενή δεσμό μεταξύ των μη διεσπαρμένων σωματιδίων του ορυκτού και της μήτρας. Αύξηση της συγκέντρωσης της HDA ενισχύει τη συμβατότητα ανάμεσα στα δύο συστατικά και βελτιώνει το διεπιφανειακό τους δεσμό. Έτσι, κατά τη διαδικασία του εφελκυσμού σχηματίζονται μικρο-αυλακώσεις στην επιφάνεια των δειγμάτων. Οι αυλακώσεις αυτές χάνονται σταδιακά σε υψηλές περιεκτικότητες τασιενεργού συστατικού.

Η ανεπαρκής τροποποίηση του ορυκτού, λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης HDA, δυσχεραίνει το διαχωρισμό των στρωμάτων της αργίλου. Έτσι, κατά τη διάρκεια της φόρτισης, η τάση συγκεντρώνεται γύρω από τα συσσωματώματα του ορυκτού λόγω της διαφοράς στο μέτρο ελαστικότητας μεταξύ του ενισχυτικού και της μήτρας. Ωστόσο, η απουσία χημικού δεσμού προωθεί τη δημιουργία κοιλοτήτων στη διεπιφάνεια των σωματιδίων του ορυκτού με το πολυμερές (Εικόνες 6.4α και β). Τα μεγαλύτερα συσσωματώματα συγκεντρώνουν αυξημένες τάσεις και έτσι μεγαλύτερες κοιλότητες σχηματίζονται γύρω τους. Αυτές οι κοιλότητες αποτελούν τη βάση για τη δημιουργία ρωγμών στην παραμορφωμένη επιφάνεια (Εικόνες 6.3α και β). Αύξηση της παραμόρφωσης οδηγεί σε συνένωση των ρωγμών και τελικά σε θραύση του υλικού. Παρόμοιος ήταν ο μηχανισμός θραύσης που παρατηρήθηκε σε μικροσύνθετα από PLLA και φυσικό MMT, όπως παρουσιάζεται στην παράγραφο 7.3.4.

Με αύξηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού στην παραμορφωμένη επιφάνεια παρατηρούνται ασυνέχειες ή αυλακώσεις υποδηλώνοντας μία διαφοροποίηση του μηχανισμού παραμόρφωσης. Η εξαιρετική διασπορά του ανόργανου ενισχυτικού σε συνδυασμό με την προσρόφηση της μήτρας στην επιφάνεια των φυλλιδίων [Shi et al. 1996], λόγω της συγγένειας μεταξύ των δύο συστατικών, αποτρέπουν διαχωρισμό στη διεπιφάνεια C<sub>16</sub>MMT/PLLA.



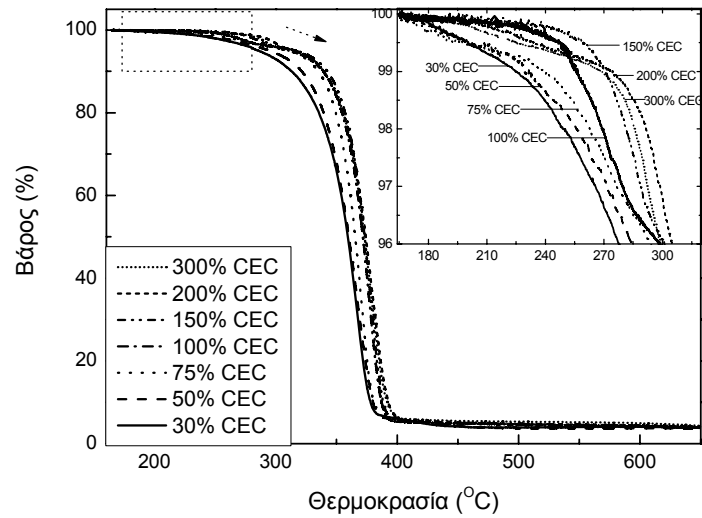
**Εικόνα 6.4.** Εικόνες SEM από τη μορφολογία της επιφάνειας γύρω από τη ρωγμή σύνθετων υλικών PLLA/C<sub>16</sub>MMT, όπου η συγκέντρωση του τασιενεργού συστατικού ήταν ισοδύναμη με το (α), (β) 30%, (γ) 75%, (δ) 100%, (ε) 150%, (ζ) 200%, (η) 250% και (θ) 300% της CEC του ορυκτού.

Αρκετές έρευνες [Dasari et al. 2005, Kim et al. 2001, Wang et al. 2005] ανέφεραν ότι στα νανοσύνθετα παρατηρείται ανάπτυξη μικρορωγμών στον ενδοστρωματικό χώρο λόγω των ασθενών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα στρώματα του ανόργανου ορυκτού [Dasari et al. 2005]. Παράλληλα, σπουδαίο ρόλο παίζει το γεγονός ότι, όταν το πολυμερές περιορίζεται σε χώρο του οποίου το μέγεθος είναι μικρότερο από μερικές δεκάδες νανόμετρα, οι ιδιότητες του εμφανίζουν σημαντικές αποκλίσεις από αυτές της κύριας μάζας του [Alcoutlabi & McKenna 2005, Anastasiadis et al. 2000, Schonhals et al. 2005, Vaia et al. 1997, Zax et al. 2000]. Οι Chen και συνεργάτες [Chen et al. 2004] παρατήρησαν ότι ο σχηματισμός μικρο-ρωγμών ή πορωδών ρωγμών ενισχύεται από την καλή διασπορά των σωματιδίων του ορυκτού.

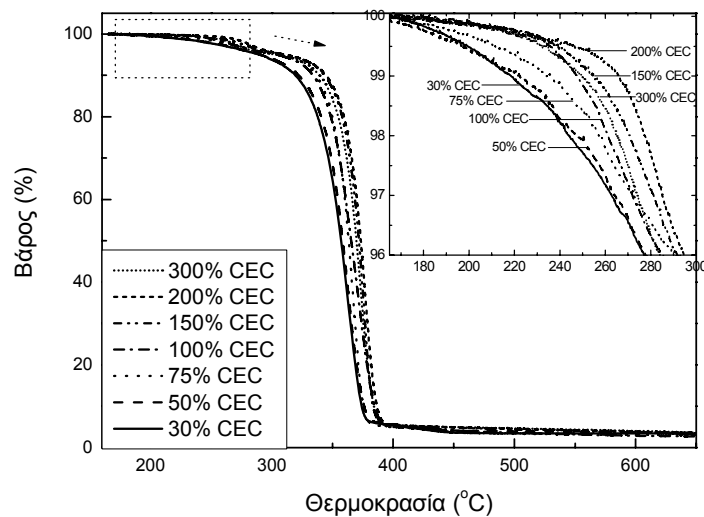
Όταν η συγκέντρωση του αλκυλαμμωνίου υπερβεί το 150% CEC, οι ασυνέχειες της επιφάνειας που οφείλονται στη διαδικασία παραμόρφωσης μειώνονται σημαντικά, όπως φαίνεται στις Εικόνες 6.4ζ, η και θ. Η συσσωμάτωση των μορίων του αλκυλαμμωνίου που βρίσκεται σε περίσσεια περιορίζει την πλαστική παραμόρφωση του υλικού επιφέροντας απότομη μείωση της επιμήκυνσης του σύνθετου υλικού. Επιπλέον, θα πρέπει να αναφερθεί ότι στην περίπτωση που η συγκέντρωση της HDA ήταν ισοδύναμη με 300% CEC δεν παρατηρήθηκε σημείο διαρροής υπογραμμίζοντας το βαθμό ψαθυρότητας του υλικού.

### *6.3.3.Θερμικά χαρακτηριστικά των υβριδικών υλικών*

Στο Διάγραμμα 6.2α φαίνονται οι καμπύλες TGA των σύνθετων υλικών, οι οποίες ελήφθησαν σε ατμόσφαιρα αζώτου από τους 165 °C (όπου το μεγαλύτερο μέρος της υγρασίας είχε απομακρυνθεί) έως τους 650 °C. Η έναρξη της θερμικής αποικοδόμησης του υλικού για χαμηλές συγκεντρώσεις τασιενεργού συστατικού (30% CEC) πραγματοποιείται στους 250 °C περίπου. Αύξηση του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού ενισχύει τη συμβατότητά του με το πολυμερές και διευκολύνει τη διασπορά του στη μήτρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας του σύνθετου, καθώς παρατηρείται ουσιαστική αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης της αποικοδόμησής του (υπολογισμένη σε απώλεια βάρους 2%). Τα διεσπαρμένα φυλλίδια, λόγω της ιδιαίτερης δομής τους, παρεμποδίζουν τη διαφυγή των αερίων προϊόντων της αποικοδόμησης [Berta et al. 2006]. Ωστόσο, σε συγκεντρώσεις HDA υψηλότερες από 200% CEC το νανοσύνθετο υλικό εμφανίζει μειωμένη θερμική σταθερότητα.



(α)



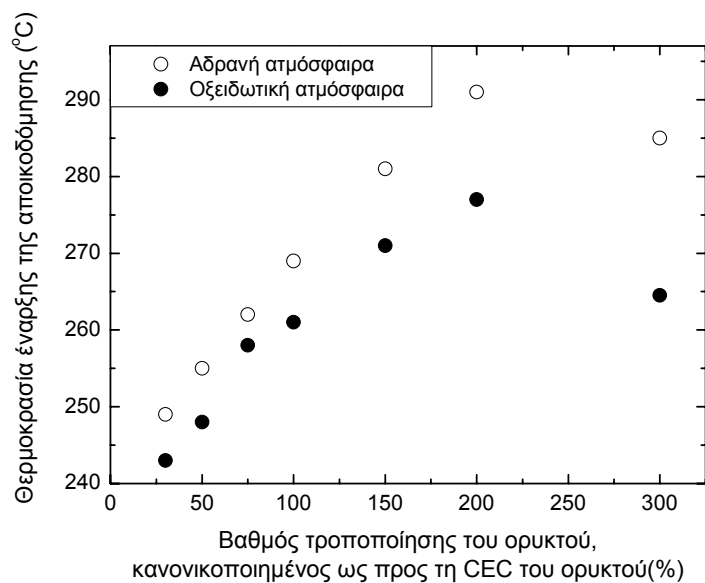
(β)

**Διάγραμμα 6.2.** Καμπύλες TGA για τα σύνθετα PLLA/C<sub>16</sub>MMT τροποποιημένου με διάφορες συγκεντρώσεις HDA, (α) σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> και (β) στον αέρα.

Έλεγχος της θερμικής αποικοδόμησης των τροποποιημένων ορυκτών έδειξε ότι η αύξηση του βαθμού τροποποίησης ελαττώνει τη θερμοκρασία στην οποία ξεκινά η αποικοδόμησή τους (δες παράγραφο 5.3.2.) Έτσι, η παρουσία πολύ αυξημένης ποσότητας αλκυλαμμωνίου στο σύνθετο επισπεύδει την αποικοδόμησή του. Οι Morgan και Harris [Morgan & Harris 2003] παρατήρησαν ότι, παρόλο που η περίσσεια του τασιενεργού ήταν απαραίτητη για τη δημιουργία των νανοσύνθετων με

βάση το PP, αυτή δεν επηρέασε σημαντικά τη θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης.

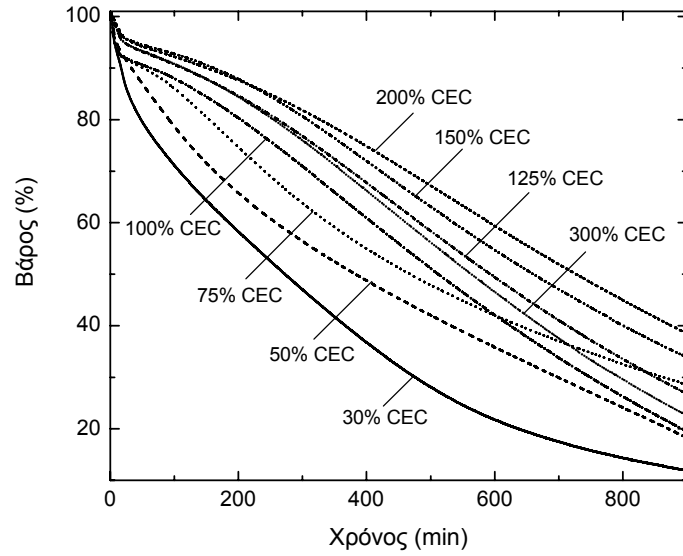
Η επίδραση της συγκέντρωσης της HDA στις θερμικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών, σε οξειδωτικές συνθήκες, περιγράφεται στο Διάγραμμα 6.2.β. Αύξηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού συστατικού έως 200% CEC ενισχύει τη θερμική σταθερότητα των υβριδικών υλικών μετατοπίζοντας τη θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές αρχίζει να χάνει το βάρος του σε υψηλότερες τιμές. Η εισαγωγή του φυλλόμορφου ορυκτού προωθεί τη δημιουργία ενός ανθρακοποιημένου στρώματος στην επιφάνεια του υλικού, το οποίο εμποδίζει τη ροή των αερίων προϊόντων της αποσύνθεσης [Gilman et al. 2000] και περιορίζει την πρόσβαση του οξυγόνου στο υπόλοιπο υλικό. Εξάλλου, η αποικοδόμηση του κατιόντος του αλκυλαμμωνίου ενδεχομένως να λειτουργεί καταλυτικά στη διαδικασία ανθρακοποίησης [Zanetti et al. 2002].



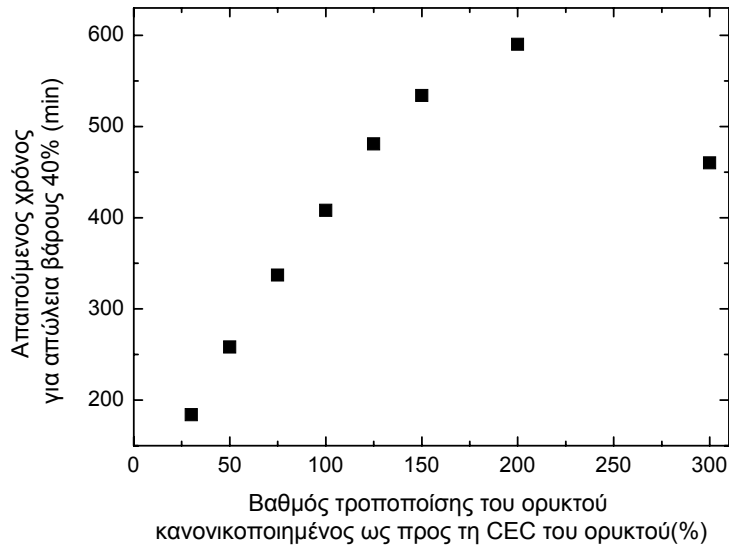
**Διάγραμμα 6.3.** Επίδραση του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού στη θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης (υπολογισμένη σε απώλεια βάρους 2%) του σύνθετου υλικού.

Η σχέση μεταξύ του βαθμού τροποποίησης του MMT και της θερμοκρασίας που απαιτείται για απώλεια μάζας 2% του υλικού τόσο σε αδρανή, όσο και σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 6.3. Είναι φανερό ότι και στις δύο περιπτώσεις η επίδραση της συγκέντρωσης του τασιενεργού συστατικού είναι

παρόμοια. Επιπλέον, η παρουσία του οξυγόνου προκαλεί αποσύνθεση του σύνθετου υλικού σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με την περίπτωση που υπάρχει ροή αζώτου ειδικά, όταν η συγκέντρωση του αλκυλαμμωνίου είναι υψηλή.



(α)

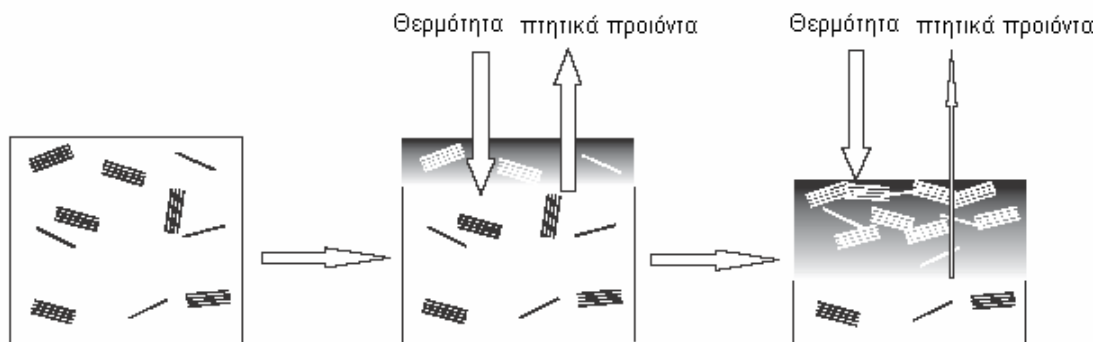


(β)

**Διάγραμμα 6.4.** (α) Επίδραση του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού στο ρυθμό απώλειας μάζας του σύνθετου υλικού σε οξειδωτική ατμόσφαιρα και ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (260 °C). (β) Χρόνος που απαιτείται για 40% αποικοδόμηση του σύνθετου υλικού.

Η θερμική σταθερότητα των σύνθετων υλικών εξετάστηκε και σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (260 °C) με την παρουσία αέρα. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6.4α, τα σύνθετα υλικά στα οποία το ορυκτό τροποποιήθηκε με μεσαία επίπεδα περίσσειας τασιενεργού εμφάνισαν τους πιο αργούς ρυθμούς εξαέρωσης. Για παράδειγμα, το σύνθετο που παρασκευάστηκε με συγκέντρωση τασιενεργού 200% CEC απαιτεί σχεδόν τριπλάσιο χρόνο για να χάσει το 40% του βάρους του σε σχέση με το χρόνο που χρειάζεται αυτό που περιέχει ποσότητα αλκυλαμμωνίου ισοδύναμη με 30% CEC (Διάγραμμα 6.4β).

Η περίσσεια της επιφανειοδραστικής ουσίας ενδυναμώνει την αλληλεπίδραση μεταξύ του ορυκτού και του πολυμερούς και κατα συνέπεια ευνοεί τη δημιουργία του ανθρακοποιημένου στρώματος στην επιφάνεια του υλικού με την παρουσία οξυγόνου. Αυτό το στρώμα λειτουργεί ως εξαιρετικό μονωτικό και ως φράγμα στη μεταφορά μάζας, το οποίο αφ' ενός μειώνει τη διαπερατότητα του O<sub>2</sub> από την ατμόσφαιρα στο εσωτερικό του πολυμερούς, αφετέρου παρεμποδίζει τη διάχυση των αερίων προϊόντων της καύσης του πολυμερούς προς τον αέρα [Zanetti et al. 2004, Zanetti et al. 2001b]. Η διάχυση του οξυγόνου και των αερίων προϊόντων επιβραδύνεται ακόμη περισσότερο με την εξαέρωση του υλικού καθώς πραγματοποιείται συνάθροιση των στρωμάτων στην επιφάνεια του πολυμερούς [Zanetti et al. 2001a], όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.5. Ωστόσο, συγκεντρώσεις HDA μεγαλύτερες από 200% CEC προωθούν την αποικοδόμηση του υλικού επιταχύνοντας το ρυθμό απώλειας της μάζας του.



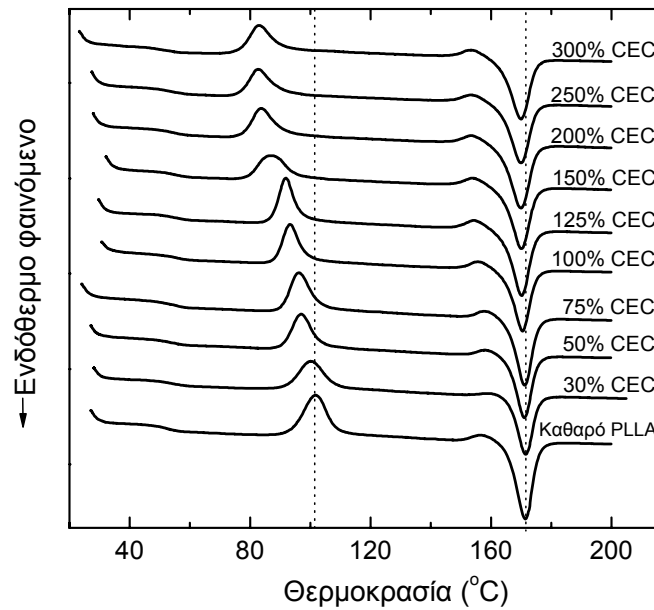
**Εικόνα 6.5.** Μηχανισμός συνάθροισης της ανόργανης ύλης κατά τη σταδιακή απώλεια των πτητικών προϊόντων της καύσης σε ένα νανοσύνθετο υλικό. Η συνάθροιση αυτή επιβραδύνει την περαιτέρω εξαέρωση του υλικού [Zanetti et al. 2004].



Οι Mandalia και Bergaya [Mandalia & Bergaya 2006] παρατήρησαν ότι σύνθετα PE εμφάνισαν την πιο αυξημένη θερμική σταθερότητα, όταν για την τροποποίηση του ορυκτού χρησιμοποιήθηκε ποσότητα τασιενεργού ισοδύναμη με 1.5 CEC.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η επίδραση της τροποποίησης του ορυκτού στη θερμική σταθερότητα των σύνθετων δεν είναι άμεση. Αυξημένα ποσοστά τασιενεργού βελτιώνουν τη διασπορά του MMT. Ωστόσο, έχει αναφερθεί [Gilman et al. 2000] ότι τα εμφωλιασμένα νανοσύνθετα επιδεικνύουν πιο ενισχυμένες θερμικές ιδιότητες σε σχέση με τα διεσπαρμένα. Από την άλλη, το αλκυλαμμώνιο διασπάται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το καθαρό πολυμερές και ως εκ τούτου μεγάλα ποσοστά τασιενεργού πιθανόν να επιφέρουν ανεπιθύμητες επιπτώσεις στη θερμική σταθερότητα του πολυμερούς. Επιπρόσθετα, η περιεκτικότητα του τασιενεργού στο τελικό σύνθετο ίσως επηρεάζει τη διαδικασία δημιουργίας του προστατευτικού ανθρακοποιημένου στρώματος στην επιφάνεια του υλικού σε οξειδωτική ατμόσφαιρα. Είναι φανερό, λοιπόν, ότι η σχέση μεταξύ του βαθμού τροποποίησης της αργίλου με τη θερμική σταθερότητα του πολυμερούς περιλαμβάνει αρκετές παραμέτρους-συνδέσμους που συνεισφέρουν με διαφορετικό τρόπο. Η χρησιμοποιημένη ποσότητα τασιενεργού θα πρέπει να επιτυγχάνει μια ισορροπία των παραμέτρων αυτών, δημιουργώντας τις βέλτιστες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο τροποποιημένο ορυκτό και τη μήτρα του πολυμερούς.

Στο Διάγραμμα 6.5 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα DSC των σύνθετων υλικών μετά από απότομη ψύξη τους. Σε θερμοκρασία 50–55 °C πραγματοποιείται η υαλώδης μετάβαση του πολυμερούς. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.3, η  $T_g$  του καθαρού PLLA είναι 52 °C περίπου. Αύξηση του βαθμού τροποποίησης του MMT ευνοεί τη διείδυση του πολυμερούς μεταξύ των στρωμάτων επιφέροντας μία μικρή αύξηση στην τιμή της  $T_g$  του σύνθετου υλικού. Η αύξηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στον περιορισμό της κίνησης των αλυσίδων του πολυμερούς που βρίσκονται στον ενδοστρωματικό χώρο καθώς και στο διεπιφανειακό δεσμό ανάμεσα στο πολυμερές και το ορυκτό [Messersmith & Giannelis 1994]. Όταν, όμως, η συγκέντρωση του τασιενεργού συστατικού είναι αρκετά μεγάλη, τότε ενεργεί ως πλαστικοποιητής διευκολύνοντας τη μετακίνηση των αλυσίδων και συνεπώς προκαλώντας ταπείνωση της  $T_g$ .



**Διάγραμμα 6.5.** Θερμογραφήματα DSC σύνθετων υλικών PLLA με MMT, ο οποίος είχε υποστεί τροποποίηση σε διαφορετικό βαθμό (σε σχέση με τη CEC του ορυκτού) μετά από απότομη ψύξη τους.

Σε θερμοκρασία 80-105 °C παρατηρείται μία εξώθερμη κορυφή λόγω της κρυστάλλωσης του πολυμερούς. Τα στρώματα του ορυκτού, εξαιτίας του μικρού μεγέθους τους, παρέχουν μεγάλη επιφάνεια και δρουν ως κέντρα εμπυρήνωσης επιταχύνοντας την κρυστάλλωση του PLLA κατά τη θέρμανση [Nam et al. 2003]. Έτσι, η αύξηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού ενισχύει την αναμειξιμότητα του PLLA και του C<sub>16</sub>MMT επιφέροντας μείωση στη θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (T<sub>c</sub>).

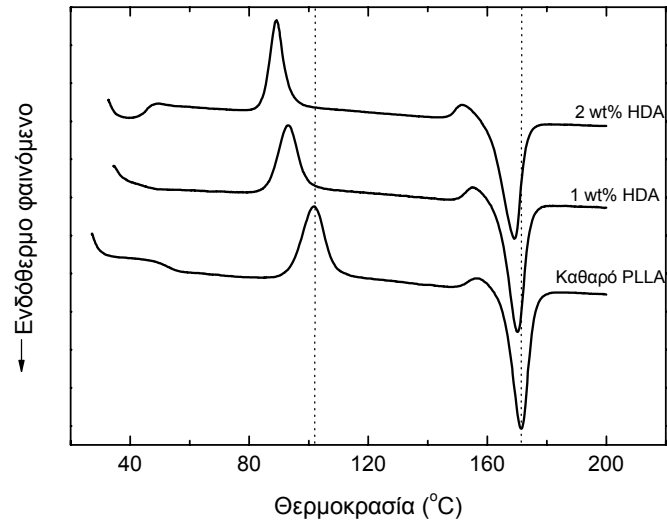
Σε μεγάλες συγκεντρώσεις HDA τα συσσωματώματα της περίσσειας του τασιενεργού συστατικού ενεργούν ως επιπρόσθετα κέντρα εμπυρήνωσης βοηθώντας στην κρυστάλλωση του πολυμερούς. Όταν όμως η συγκέντρωση του αλκυλαμμωνίου υπερβεί το 2.5 CEC, τα νανοσωματίδια του ορυκτού καθώς και τα συσσωματώματα της περίσσειας της HDA δυσχεραίνουν τη συνολική κινητική της κρυστάλλωσης ενεργώντας ως φυσικά εμπόδια, παρεμποδίζοντας τη διάχυση των μορίων του πολυμερούς. Επιπλέον, η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ του πολυμερούς και του τροποποιημένου ορυκτού περιορίζει σημαντικά την κίνηση των αλυσίδων του πρώτου, αποτρέποντας τη συμμετοχή τους στη διαδικασία ανάπτυξης του σφαιρουλίτη. Η αύξηση της συγκέντρωσης, του τασιενεργού συστατικού έχει μικρή

επίδραση και στο σημείο τήξης του πολυμερούς, το οποίο παρουσιάζει ισχνή ταπείνωση.

**Πίνακας 6.3.** Επίδραση του βαθμού τροποποίησης του MMT στα θερμικά χαρακτηριστικά ( $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_m$ ) σύνθετων υλικών με PLLA.

Επίπεδο τροποποίησης (ως προς τη CEC του ορυκτού του προστιθέμενου ορυκτού)	Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $^{\circ}\text{C}$ )	Θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $^{\circ}\text{C}$ )	Σημείο τήξης ( $^{\circ}\text{C}$ )
Καθαρό PLLA	52.5	102	171.4
30% CEC	53.2	100.5	171.5
50% CEC	53.7	97.2	171.2
75% CEC	53.9	96.2	171.2
100% CEC	55.5	93.2	170.5
125% CEC	55.4	91.9	170.3
150% CEC	55.3	86.9	170.2
200% CEC	54.3	83.6	169.9
250% CEC	53.3	82.6	169.9
300% CEC	51.6	83.1	169.9

Για την πληρέστερη κατανόηση του ρόλου της περίσσειας της επιφανειοδραστικής ουσίας στα θερμικά χαρακτηριστικά του πολυμερούς διεξήχθησαν πειράματα DSC και σε σύνθετα PLLA με διάφορες περιεκτικότητες HDA (χωρίς την προσθήκη ορυκτού). Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6.6, αύξηση της περιεκτικότητας σε αλκυλαμμώνιο οδηγεί σε ταπείνωση τόσο της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση, όσο και του σημείου τήξης του πολυμερούς.



**Διάγραμμα 6.6.** Θερμογραφήματα DSC σύνθετων υλικών PLLA με διάφορες περιεκτικότητες HDA (χωρίς την προσθήκη ορυκτού) μετά από απότομη ψύξη.

### **Επίδραση της συγκέντρωσης του ενισχυτικού στη μορφολογία και τις θερμομηχανικές ιδιότητες υβριδικών υλικών πολυ(L-γαλακτικού οξέος)/μοντμοριλλονίτη: Σύγκριση μικροδομής – νανοδομής**

#### **7.1. Εισαγωγή**

Τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στα βιοποικοδομήσιμα και βιοσυμβατά πολυμερή τα οποία είναι φιλικά προς το περιβάλλον, καθώς αποικοδομούνται υπό την επίδραση φυσικοχημικών και βιολογικών παραγόντων [Kumar 1987], ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βιοϊατρικές και φαρμακευτικές εφαρμογές, όπως ικριώματα ανάπλασης ιστών [Chen et al. 2002, Ma 2004] και συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων [Hentze & Antonietti 2002, Malafaya et al. 2002]. Το πολυ(γαλακτικό οξύ) είναι ένα από τα σημαντικότερα βιοπολυμερή, καθώς προέρχεται εξ' ολοκλήρου από ανανεώσιμους πόρους [Drumright et al. 2000, Ikada & Tsuji 2000].

Για τη βελτίωση της απόδοσης των υλικών αυτών ιδιαίτερο βάρος έχει δοθεί στην ανάπτυξη νανოსύνθετων πολυμερών με πολυστρωματικά ορυκτά της αργίλου, όπου μικρό ποσοστό ανόργανου ενισχυτικού μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική βελτίωση των ιδιοτήτων του πολυμερούς. Νανοςύνθετα υλικά από PLLA και MMT έχουν παρασκευασθεί με διάφορες μεθόδους, όπως με ανάμειξη τήγματος [Di et al. 2005, Lewitus et al. 2006, Maiti et al. 2002, Nam et al. 2003, Nam et al. 2006, Paul et al. 2003, Pluta et al. 2002, Ray et al. 2002a, Ray et al. 2002b, 2003] και με εναπόθεση από διάλυμα [Chang et al. 2003, Krikorian & Pochan 2003, Lee et al. 2003]. Ωστόσο, αρκετοί παράμετροι που αφορούν στη σχέση της δομής με την ιδιότητα του υλικού δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως. Η κατανόηση των παραμέτρων αυτών έχει ιδιαίτερη σημασία όσον αφορά στη δημιουργία υλικών με επιθυμητές ιδιότητες. Η

επίδραση του ποσοστού του ορυκτού καθώς και της μορφολογίας του υβριδικού υλικού στις τελικές του ιδιότητες είναι δύο σημαντικά ζητήματα στην κατεύθυνση αυτή.

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζεται η παρασκευή μικρο- και νανοσύνθετων υλικών πολυ(L-γαλακτικού οξέος) (PLLA) με διάφορες συγκεντρώσεις φυσικού και τροποποιημένου ορυκτού με τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα. Στόχος είναι η διερεύνηση του ρόλου της νανοδομής στις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του υβριδικού υλικού μέσα από σύγκριση των ιδιοτήτων των νανοσύνθετων υλικών με τα αντίστοιχα μικροσύνθετα.

## 7.2. Πειραματικό μέρος

### 7.2.1 Υλικά

Το πολυ(L-γαλακτικό οξύ) (μέσο κατ' αριθμόν μοριακό βάρος 81000, συντελεστή πολυδιασποράς 1,9 και 0% περιεκτικότητα σε D-στερεοϊσομερές) αποκτήθηκε από τη Galactic S.A. (Belgium), ενώ ο νατριούχος μοντμοριλλονίτης (NaMMT) (CEC=92.6 meq/100 g) από τη Southern Clay Products (Texas, USA). Η δεκαεξυλαμίνη (HDA) και το χλωροφόρμιο ( $\text{CHCl}_3$ ) αγοράστηκαν από τη Sigma-Aldrich. Όλα τα υλικά χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω κατεργασία.

### 7.2.2. Τροποποίηση του ορυκτού

Η τροποποίηση του φυσικού μοντμοριλλονίτη πραγματοποιήθηκε με αντίδραση ιοντοεναλλαγής με ποσότητα κατιόντος του δεκαεξυλαμμωνίου ισοδύναμη με 140% CEC του ορυκτού. Λεπτομέρειες για τις συνθήκες της αντίδρασης παρουσιάζονται στην παράγραφο 5.2.2. Η ποσότητα της HDA επιλέχθηκε με βάση τη διερεύνηση της επίδρασης του βαθμού τροποποίησης του MMT στα χαρακτηριστικά του σύνθετου υλικού (παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 6), όπου προέκυψε ότι οι πιο βελτιωμένες θερμομηχανικές ιδιότητες εμφανίζονται σε συγκέντρωση αλκυλαμμωνίου ισοδύναμη με 1.5 φορές περίπου τη CEC του ορυκτού.

### 7.2.3. Παρασκευή των υβριδικών υλικών

Τα νανοσύνθετα υλικά παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα (βλέπε παράγραφο 6.2.3). Τελικά, δημιουργήθηκαν φιλμ νανοσύνθετου

υλικού με περιεκτικότητες σε C<sub>16</sub>MMT οι οποίες κυμαίνονταν από 1 έως 30% κβ, ενώ το πάχος τους ήταν 100-150 μm.

Όπως προαναφέρθηκε, για την πληρέστερη κατανόηση της επίδρασης της νανοδομής στις θερμομηχανικές ιδιότητες των υβριδικών υλικών παρασκευάστηκαν, επίσης, μικροσύνθετα υλικά με βάση την διαδικασία που ακολουθήθηκε στα νανοσύνθετα. Ωστόσο, ως ενισχυτικό χρησιμοποιήθηκε φυσικός μοντμοριλλονίτης. Στην περίπτωση αυτή, δημιουργήθηκε ένας μικρότερος αριθμός δειγμάτων (η περιεκτικότητα του ορυκτού ήταν ίση με 1-9% κβ) απλά για τις απαιτούμενες συγκρίσεις.

#### *7.2.4. Χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών*

Μέτρηση του ηλεκτροκινητικού δυναμικού ( $\zeta$ ) τόσο για το φυσικό, όσο και για το τροποποιημένο ορυκτό, πραγματοποιήθηκε σε διάφορες τιμές του pH με τη χρήση συσκευής αυτόματης ηλεκτροφόρησης ZetaPlus, Brookhaven Instruments Corporation (βλέπε παράγραφο 5.2.3).

Η δομή των υβριδικών υλικών εξετάστηκε με περίθλαση ακτίνων X με τη βοήθεια περιθλασιμέτρου Siemens D 500 με ακτινοβολία  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$  (CuK $\alpha$ ), ενώ χρησιμοποιήθηκε φίλτρο Ni. Η περιοχή 2 $\theta$  που διερευνήθηκε ήταν από 2° έως 30° με βήμα 0.01 και χρόνο μέτρησης για κάθε βήμα 15 s.

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά στην επιφάνεια των δειγμάτων εξετάστηκαν με ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Jeol JSM-5900 LV. Τα δείγματα είχαν προηγουμένως επικαλυφθεί με λεπτό υμένα άνθρακα με συσκευή της Agar.

Ο βαθμός διασποράς των στρωμάτων του ορυκτού ελέγχθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης Jeol 120CX, το οποίο λειτουργεί στα 120 kV και μικροσκοπίου υψηλής διακριτικής ικανότητας, Jeol 2011, το οποίο λειτουργεί στα 200 kV. Αρχικά πραγματοποιήθηκε μηχανική εκλέπτυνση των δειγμάτων έως τα 10 μm, ενώ περαιτέρω εκλέπτυνση έγινε με τη χρήση ιόντων Ar με γωνία προσπτώσεως 5°.

Μετρήσεις με μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων πραγματοποιήθηκαν σε ένα μικροσκόπιο SPM της Veeco, CP-II. Ο τρόπος λειτουργίας του μικροσκοπίου ήταν αυτός της διακοπτόμενης επαφής, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι πλευρικές δυνάμεις οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν βλάβη στο δοκίμιο ή στην ακίδα και να μειώσουν την ανάλυση της απεικόνισης. Η δημιουργία απεικονίσεων διαφοράς ύψους και φάσης πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Χρησιμοποιήθηκε μια ακίδα

πυριτίου με σταθερά ελατηρίου 20-80 N/m, συχνότητα συντονισμού 200-400 Hz και ακτίνα καμπυλότητας μικρότερη των 10 nm. Στα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν πραγματοποιήθηκε εγκάρσια τομή, σε θερμοκρασία δωματίου, με τη χρήση ειδικής μικροτόμου. Συνήθως, όταν η τομή των δειγμάτων γίνεται απλά, χωρίς την βοήθεια μικροτόμου, η επιφάνεια που προκύπτει είναι πολύ τραχιά, γεγονός που καθιστά την απεικόνιση των μικρών λεπτομερειών ιδιαίτερα δύσκολη.

Η θερμική σταθερότητα των υλικών ελέγχθηκε με θερμοσταθμική ανάλυση με συσκευή Shimadzu, TGA-50, σε ατμόσφαιρα αζώτου, με ρυθμό ροής 20 cm<sup>3</sup>/min και σε στάσιμο αέρα. Ο ρυθμός θέρμανσης ήταν 10 °C/min, ενώ η τελική θερμοκρασία ήταν ίση με 750 °C. Το βάρος των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για όλα τα σύνθετα υλικά ήταν περίπου 2 mg. Μετρήσεις TGA διεξήχθησαν και σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (280 °C) με την παρουσία αέρα.

Οι θερμικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών μελετήθηκαν με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης. Περιγραφή του τρόπου διεξαγωγής των μετρήσεων φαίνεται στην παράγραφο 6.2.4.

Οι μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών εξετάστηκαν σε εφελκυστικές συνθήκες φόρτισης με συσκευή εφελκυσμού Thumler GmbH Z3-500 σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D1708. Η ταχύτητα απομάκρυνσης των σφυγκτήρων ήταν 5 mm/min. Τουλάχιστον 5 μετρήσεις ελήφθησαν για το κάθε σύνθετο υλικό και υπολογίστηκε ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων. Η επιφάνεια παραμόρφωσης των υλικών καθώς και η επιφάνεια θραύσης εξετάστηκαν με SEM.

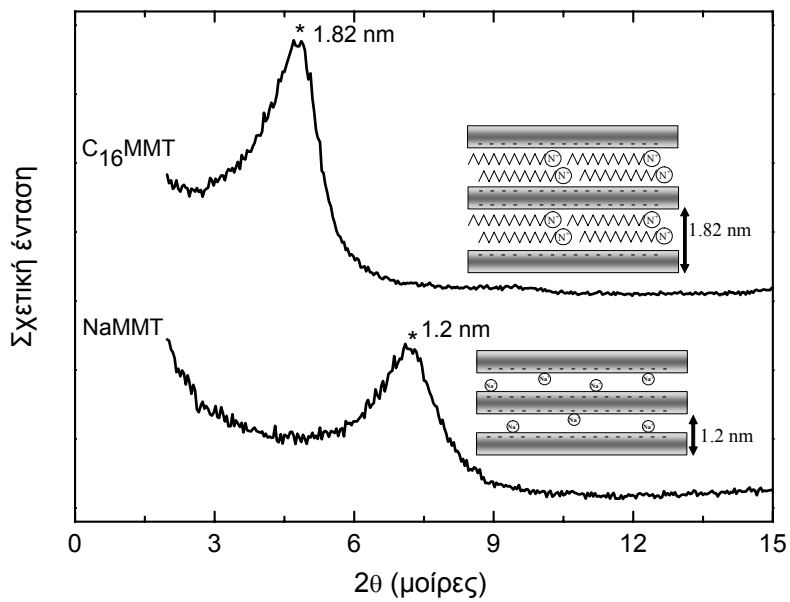
### 7.3. Αποτελέσματα και σχολιασμός

#### 7.3.1 Χαρακτηριστικά του τροποποιημένου ορυκτού

Το κρυσταλλικό πλέγμα του μονιμοριλλονίτη αποτελείται από συστοιχίες στρωμάτων. Η ισοπλεγματική απόσταση (δηλαδή, η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών στρωμάτων) τόσο για το νατριούχο, όσο και για το οργανικά τροποποιημένο ορυκτό, διερευνήθηκε με περίθλαση ακτίνων X. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 7.1, η ισοπλεγματική απόσταση του φυσικού ορυκτού είναι περίπου 1.2 nm. Κατά την αντίδραση ιοντοεναλλαγής πραγματοποιήθηκε εισχώρηση του κατιόντος του δεκαεξυλαμμωνίου στον ενδοστρωματικό χώρο διευρύνοντας την ισοπλεγματική απόσταση του φυσικού ορυκτού στα 1.82 nm, υποδεικνύοντας

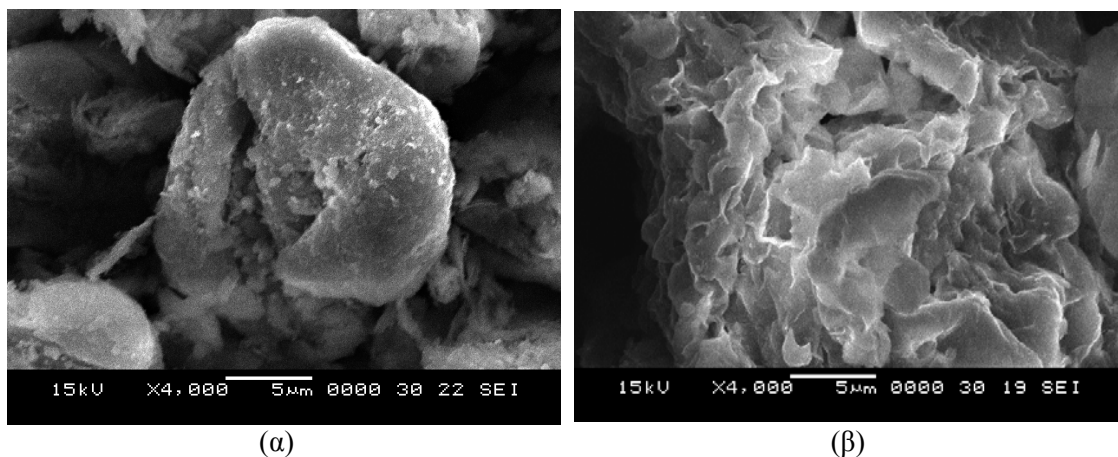


διευθέτηση των μορίων του τασιενεργού σε μορφή διπλού μοριακού στρώματος προσανατολισμένου παράλληλα προς τα ανόργανα στρώματα.



**Διάγραμμα 7.1.** Ακτινογραφήματα XRD για το φυσικό και τον τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη.

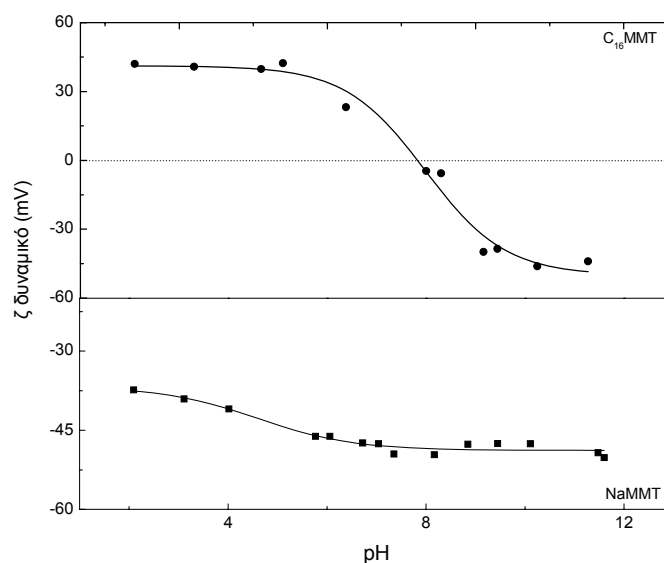
Οι φωτογραφίες στην Εικόνα 7.1 περιγράφουν χαρακτηριστικά της επιφάνειας των NaMMT και C<sub>16</sub>MMT. Είναι φανερό ότι το τροποποιημένο ορυκτό παρουσιάζει μια πιο ανοικτή δομή, καθώς είναι δυνατό να διακριθούν σε αυτό συσσωματώματα στρωμάτων.



**Εικόνα 7.1.** Φωτογραφίες SEM για (α) τον φυσικό και (β) τον τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη.

Στο Διάγραμμα 7.2 φαίνεται το δυναμικό ζ των δύο ορυκτών ως συνάρτηση του pH του διαλύματος. Το δυναμικό ζ του φυσικού ορυκτού είναι αρνητικό σε όλο το εύρος των τιμών του pH. Επιπλέον, δεν μεταβάλλεται σημαντικά με μεταβολή του pH. Αυτές οι παρατηρήσεις συμφωνούν με τα αποτελέσματα των Swartzen και συνεργατών του [Swartzen & Matijevic 1974], που ισχυρίζονται ότι το επιφανειακό φορτίο του NaMMT σε υδατικά διαλύματα είναι πάντα αρνητικό και ανεξάρτητο από το pH λόγω ισόμορφης υποκατάστασης των  $Al^{3+}$  από  $Mg^{2+}$  στο οκταεδρικό φύλλο και αυτών του  $Si^{4+}$  από  $Al^{3+}$  στο τετραεδρικό φύλλο. Ωστόσο, στις ακμές των σωματιδίων, όπου τα φύλλα διακόπτονται, υπάρχει μια πολικότητα λόγω της διάσπασης των δεσμών. Τα σημεία που εμφανίζουν την πολικότητα μπορούν να φορτιστούν θετικά ή αρνητικά με απευθείας μεταφορά  $H^+$  ή  $OH^-$  από την υδατική φάση ανάλογα με την τιμή του pH.

Προσθήκη HDA οδηγεί σε αύξηση του επιφανειακού φορτίου του MMT, το οποίο αποκτά θετική τιμή σε όξινα διαλύματα και μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των υδροξυλίων. Οι Xu και Boyd [Xu & Boyd 1995b] ανέφεραν ότι το κατιόν του δεκαεξυλαμμωνίου αρχικά προσροφάται στον ενδοστρωματικό χώρο με ιοντοεναλλαγή γεγονός που προκαλεί συσσωμάτωση του ορυκτού. Καθώς η συγκέντρωση του κατιόντος αυξάνεται αυτό προσροφάται στις εξωτερικές επιφάνειες τόσο με ιοντοεναλλαγή, όσο και μέσω υδρόφοβων δεσμών. Οι δεσμοί προέρχονται από την αμοιβαία έλξη των αλκυλοαλυσίδων του τασιενεργού συστατικού και συμβάλλουν στην ανάπτυξη θετικού φορτίου στην επιφάνεια του ορυκτού. Δύο τύποι αντιδράσεων προσρόφησης της αμίνης στο μοντμοριλλονίτη επισημάνθηκαν και από άλλους ερευνητές [Zhang et al. 1993]. Οι αντιδράσεις αυτές περιλαμβάνουν αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής και προσρόφηση σε θέσεις στις οποίες η εναλλαγή δεν είναι εφικτή. Ο πρώτος τύπος των αντιδράσεων είναι ο επικρατέστερος όταν η συγκέντρωση της αμίνης είναι χαμηλότερη από τη συνολική σε κατιόντα εναλλακτική ικανότητα του ορυκτού. Οι απόψεις αυτές συμφωνούν και επεξηγούν τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 7.2., το οποίο αποτελεί μέρος του Διαγράμματος 5.4.



**Διάγραμμα 7.2.** Δυναμικό ζ φυσικού και τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη συνάρτηση με το pH του διαλύματος.

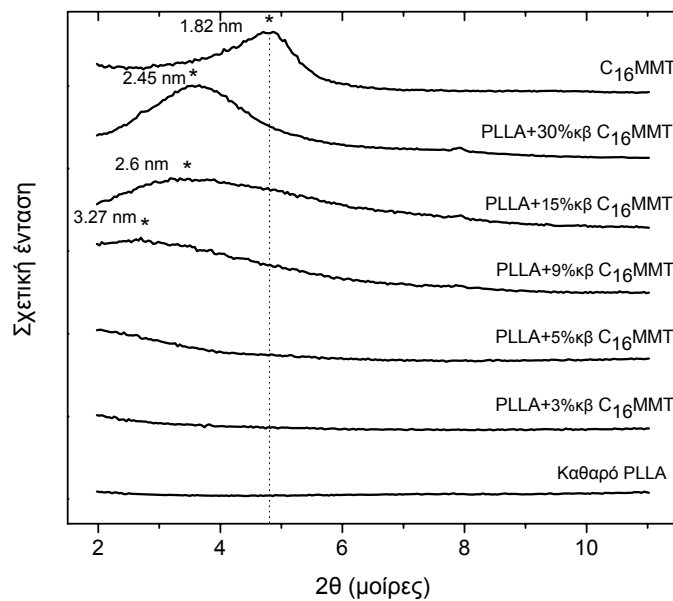
### 7.3.2 Μορφολογία των σύνθετων υλικών

Η δομή των σύνθετων υλικών, όπως προέκυψε από την ανάλυση XRD, παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 7.3. Όπως προαναφέρθηκε, η μέση ενδοστρωματική απόσταση για το C<sub>16</sub>MMT είναι 1.82 nm. Από τα ακτινογραφήματα των σύνθετων υλικών προκύπτει ότι η χαρακτηριστική κορυφή, η οποία αναφέρεται στην ισοπλεγματική απόσταση του τροποποιημένου ορυκτού ( $d_{(001)}$ ), έχει διευρυνθεί και είναι μετατοπισμένη σε μικρότερες τιμές 2θ υποδηλώνοντας ότι οι αλυσίδες του πολυμερούς έχουν διεισδύσει ανάμεσα στα στρώματα διογκώνοντας τη δομή του ορυκτού. Οι αποστάσεις  $d_{(001)}$  των νανοσύνθετων υλικών που προέκυψαν είναι αντιστρόφως ανάλογες της περιεκτικότητας του C<sub>16</sub>MMT στο τελικό σύνθετο. Δηλαδή, χαμηλές περιεκτικότητες τροποποιημένου ορυκτού διευκολύνουν τη διείσδυση του πολυμερούς διευρύνοντας την ενδοστρωματική απόσταση. Έτσι, καθώς η ποσότητα του πολυμερούς στον ενδοστρωματικό χώρο αυξάνει, τα στρώματα του ορυκτού είναι δυνατό να χάσουν την παράλληλη διεύθεσή τους.

Οι ευρείες κορυφές οφείλονται πιθανόν σε αλληλοεπικάλυψη ανακλάσεων που αντιστοιχούν σε διαφορετικές ισοπλεγματικές αποστάσεις. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις ορυκτού εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο μεγαλύτερες ποσότητες πολυμερούς και προκαλούν απομάκρυνση των στρωμάτων σε τέτοιο

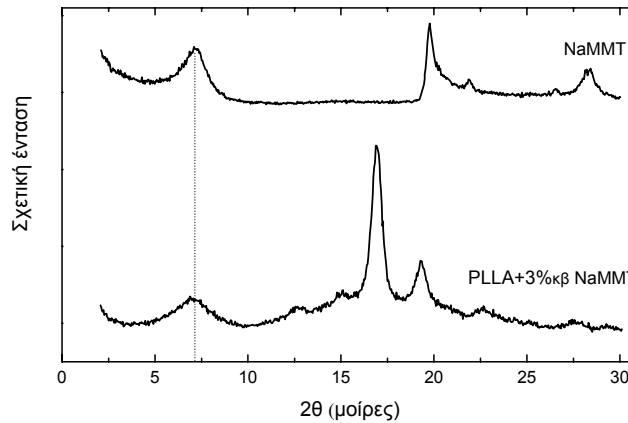
βαθμό που ξεπερνούν την ευαισθησία της συσκευής XRD. Η αδυναμία εντοπισμού κορυφής για περιεκτικότητες του ορυκτού χαμηλότερες από 5% κβ μπορεί να αποδοθεί στην πλήρη διασπορά των στρωμάτων του ορυκτού.

Η ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής του ορυκτού ενισχύεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του C<sub>16</sub>MMT στο τελικό σύνθετο υλικό γεγονός που αποδίδεται στην αύξηση του αριθμού των σωματιδίων του ορυκτού που έχουν διογκωθεί και συνεπώς ο αριθμός των ακτίνων X που υφίστανται περίθλαση είναι πολύ μεγαλύτερος.



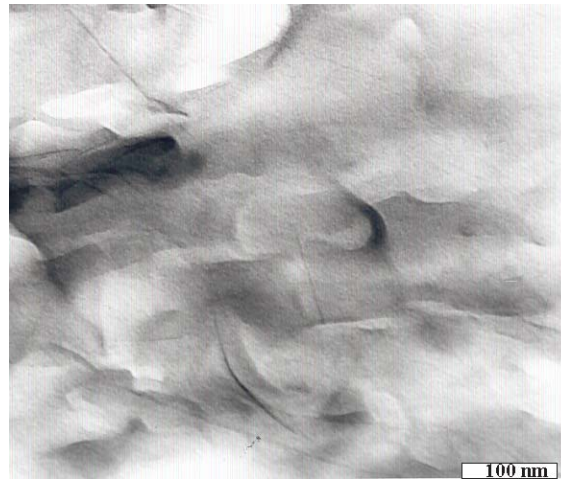
**Διάγραμμα 7.3.** Ακτινογραφήματα XRD για τα νανοσύνθετα υλικά από PLLA και διάφορες περιεκτικότητες C<sub>16</sub>MMT.

Η ανάμειξη του πολυμερούς με το μη τροποποιημένο ορυκτό δεν κατέληξε σε δημιουργία νανοσύνθετου, καθώς δεν παρατηρήθηκε μετατόπιση της χαρακτηριστικής κορυφής του ορυκτού (Διάγραμμα 7.4). Συνήθως, η ενσωμάτωση του NaMMT σε μήτρα πολυμερούς οδηγεί στη δημιουργία συμβατικού σύνθετου υλικού, καθώς η εισχώρηση του πολυμερούς στον ενδοστρωματικό χώρο του ορυκτού καθίσταται αδύνατη λόγω της υδροφοβικότητάς του [LeBaron et al. 1999].



**Διάγραμμα 7.4.** Ακτινογραφήματα XRD για το φυσικό ορυκτό και το σύνθετο που προέκυψε από ανάμειξη PLLA με 3% κβ του NaMMT.

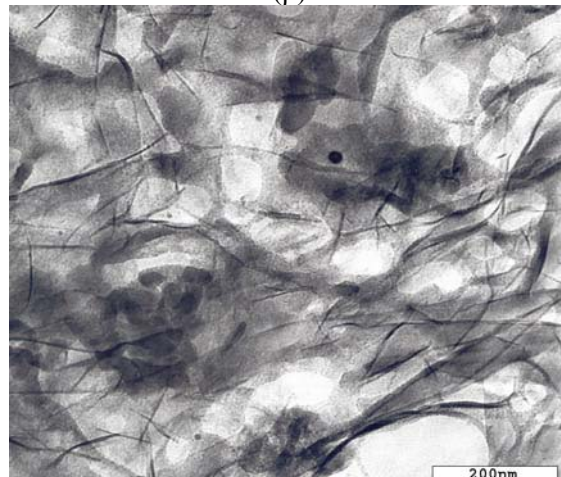
Η διασπορά του ανόργανου ενισχυτικού εξετάστηκε και με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης. Στην Εικόνα 7.2 φαίνονται τα νανοσύνθετα που προέκυψαν από την προσθήκη 3% κβ, 5% κβ και 9% κβ C<sub>16</sub>MMT, ενώ το υλικό που δημιουργήθηκε με την εισαγωγή 15% κβ ορυκτού παρουσιάζεται στην Εικόνα 7.3α. Οι μαύρες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα ανόργανα στρώματα σε εγκάρσια τομή, ενώ η γκρίζα περιοχή αντιστοιχεί στη μήτρα του πολυμερούς. Σε όλες τις περιπτώσεις τα νανοσωματίδια του ορυκτού είναι σχετικά ομοιόμορφα διεσπαρμένα στη μήτρα του πολυμερούς. Διερεύνηση του τελευταίου δείγματος (με 15% κβ C<sub>16</sub>MMT) με τη βοήθεια TEM υψηλής διακριτικής ικανότητας αποκάλυψε τη συνύπαρξη περιοχών, όπου η δομή του νανοσύνθετου υλικού είναι παρεμβληθείσα (Εικόνα 7.3β), και άλλων περιοχών, όπου τα στρώματα του ορυκτού είναι άτακτα διεσπαρμένα στη μήτρα του πολυμερούς (Εικόνα 7.3γ).



(α)

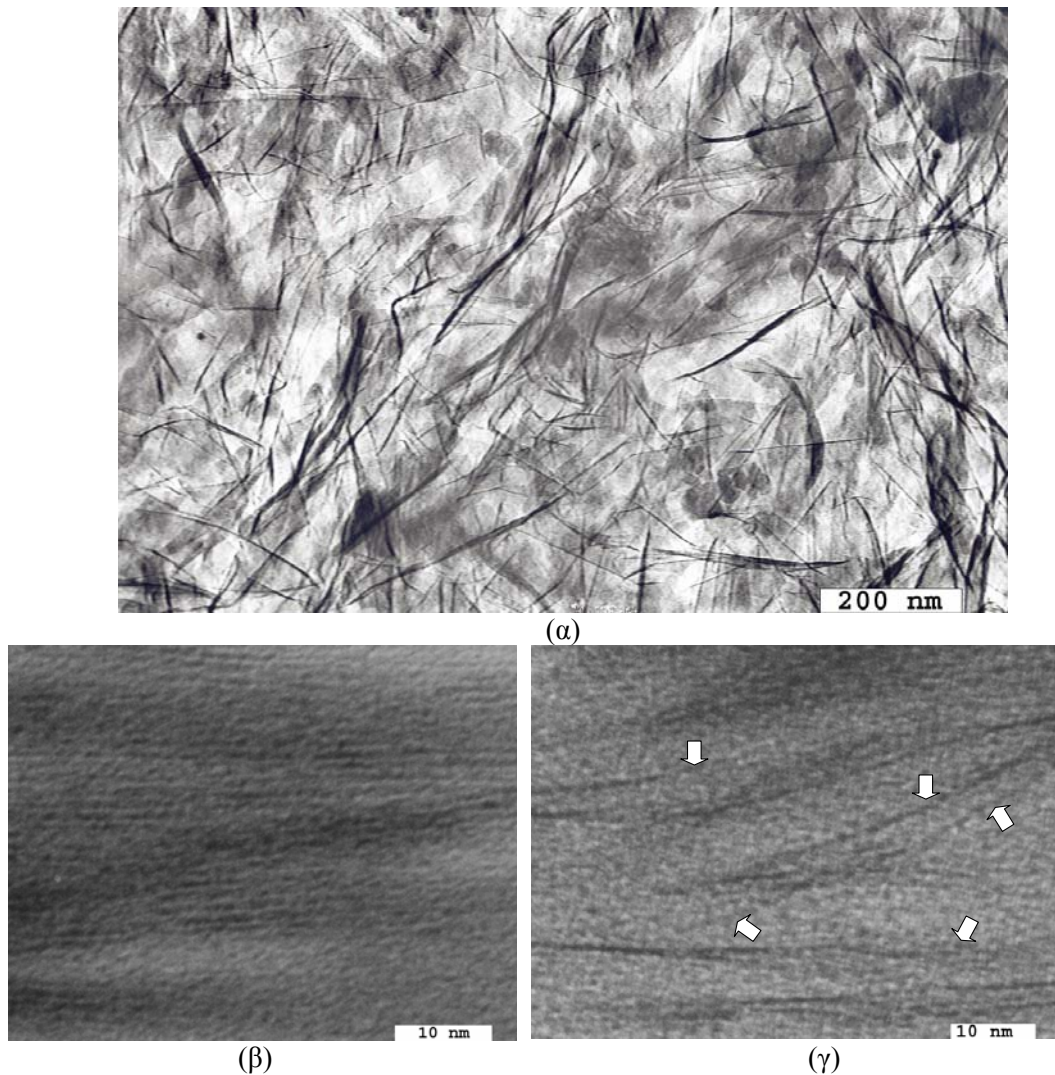


(β)



(γ)

**Εικόνα 7.2.** Φωτογραφίες TEM νανοσύνθετων υλικών PLLA με (α) 3% κβ, (β) 5% κβ και (γ) 9% κβ C<sub>16</sub>MMT.



**Εικόνα 7.3.** (α) Φωτογραφίες TEM νανοσύνθετων υλικών PLLA με 15% κβ C<sub>16</sub>MMT. Φωτογραφίες TEM υψηλής ανάλυσης από το ίδιο δείγμα, στις οποίες διακρίνονται περιοχές με δομή (β) παρεμβληθείσα και (γ) διεσπαρμένη.

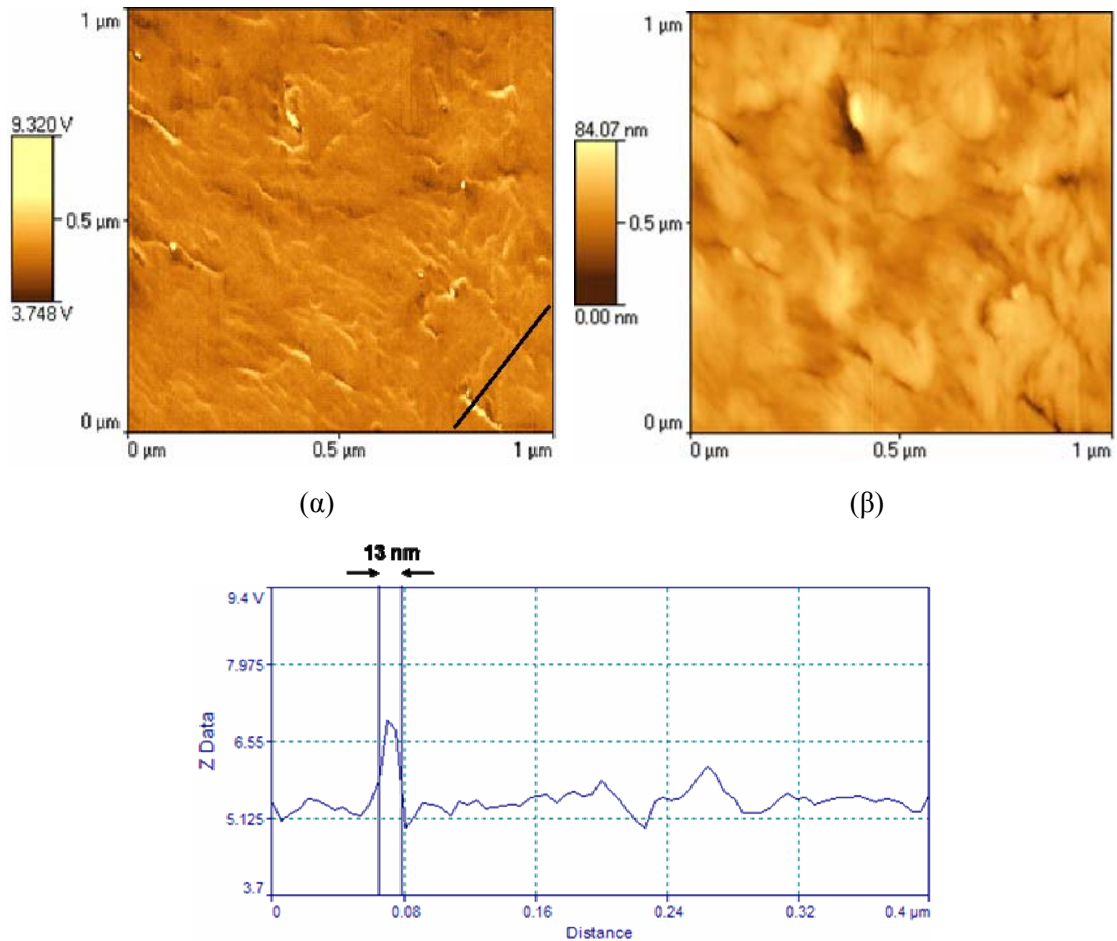
Εξέταση της δομής του υλικού που προέκυψε με την προσθήκη φυσικού ορυκτού με TEM έδειξε ότι υπάρχουν συσσωματώματα ανόργανων στρωμάτων με διαστάσεις μερικών μικρών (Εικόνα 7.4). Η έλλειψη συγγένειας μεταξύ του υδρόφιλου ορυκτού και του υδρόφοβου πολυμερούς επιφέρει διαχωρισμό φάσεων των δύο συστατικών.



**Εικόνα 7.4.** Φωτογραφία TEM μικροσύνθετου υλικού PLLA με 3% κβ NaMMT.

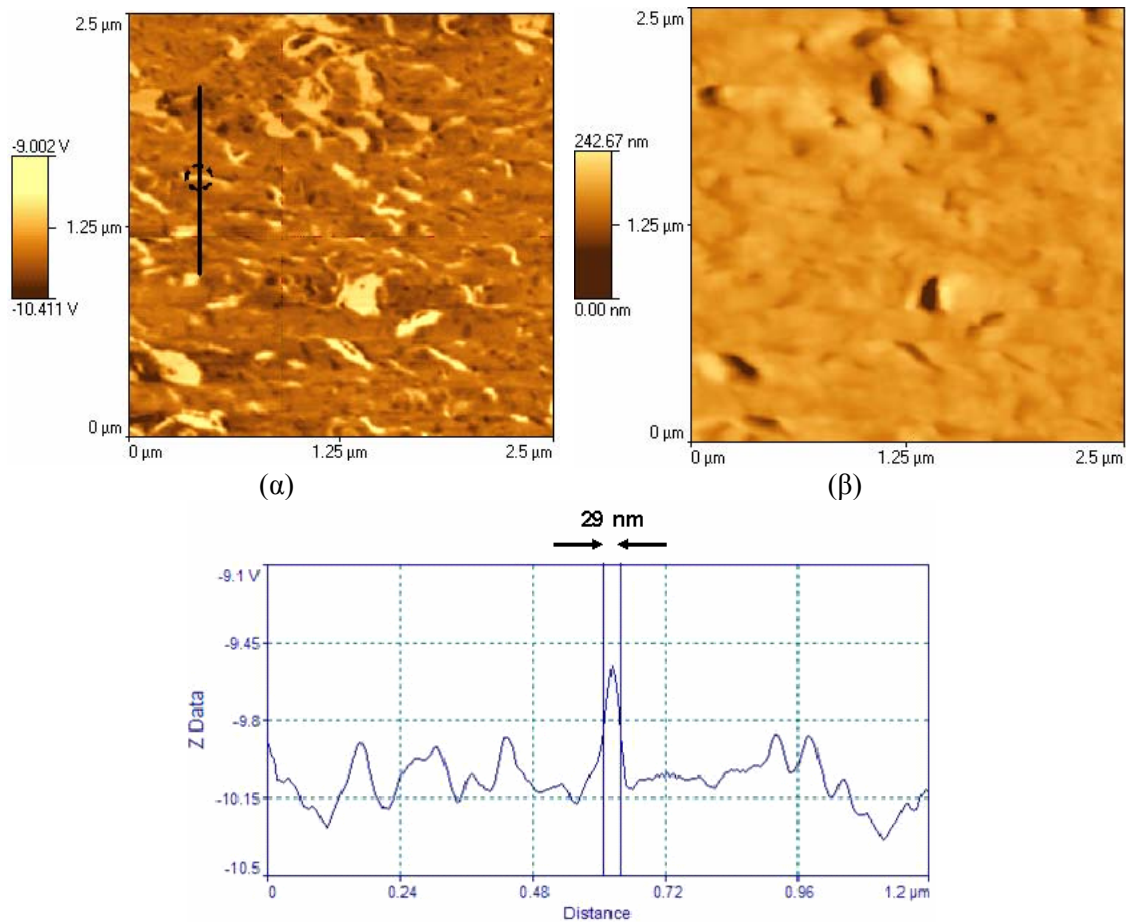
Διερεύνηση της μορφολογίας των υβριδικών υλικών πραγματοποιήθηκε, επίσης, με τη χρήση AFM. Στην Εικόνα 7.5 παρουσιάζονται απεικονίσεις των φάσεων (α) και της τοπογραφίας (β) της επιφάνειας του νανοσύνθετου που προήλθε από ενσωμάτωση 3% κβ C<sub>16</sub>MMT σε μήτρα από PLLA. Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των σωματιδίων που εμφανίζονται ως ανοιχτόχρωμες περιοχές στην Εικόνα 7.5α πραγματοποιήθηκε ανάλυση του προφίλ μιας γραμμής που δημιουργείται πάνω στην εικόνα. Όπως προέκυψε, το πάχος της λεπτής ανοιχτόχρωμης περιοχής που διατρέχεται από τη γραμμή είναι περίπου 13 nm. Θεωρώντας ότι η ακίδα που χρησιμοποιήθηκε έχει ακτίνα καμπυλότητας περίπου 6 nm (από τον κατασκευαστή δίνεται ότι η ακτίνα καμπυλότητας είναι μικρότερη από 10 nm), προκύπτει ότι το πραγματικό πάχος του συγκεκριμένου σωματιδίου είναι της τάξης του 1 nm, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι ανοιχτόχρωμες περιοχές που εμφανίζονται στην Εικόνα 7.5α προέρχονται από στρώματα του ορυκτού τα οποία έχουν διασπαρεί πλήρως στη μήτρα του πολυμερούς. Από την άλλη, οι εικόνες φάσης και τοπογραφίας για το σύνθετο με 9% κβ C<sub>16</sub>MMT έδειξαν ότι η δομή του νανοσύνθετου υλικού είναι παρεμβληθείσα (Εικόνα 7.6), καθώς παρατηρήθηκαν εμφωλιασμένα συσσωματώματα στρωμάτων του ορυκτού.





**Εικόνα 7.5.** Επάνω: Απεικονίσεις AFM (α) φάσης και (β) τοπογραφίας νανοσύνθετου υλικού PLLA με 3% κβ C<sub>16</sub>MMT, το οποίο εμφανίζει διεσπαρμένη δομή. Κάτω: Επιφανειακή μορφολογία κατά μήκος της μαύρης γραμμής στην Εικόνα (α).

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις ορυκτού πραγματοποιείται πλήρης διασπορά του στη μήτρα του πολυμερούς. Αύξηση της ποσότητας του ενισχυτικού αυξάνει και τον αριθμό των πλήρως διεσπαρμένων σωματιδίων. Ωστόσο, όταν η περιεκτικότητα το ορυκτού υπερβεί το 5% κβ, η πλήρης διασπορά των στρωμάτων, τα οποία διαθέτουν εξαιρετικά υψηλό λόγο των δύο διαστάσεων, δυσχεραίνεται λόγω του περιορισμένου χώρου που παραμένει διαθέσιμος στη μήτρα του πολυμερούς και συνεπώς τα σύνθετα εμφανίζουν παρεμβληθείσα δομή [Paul et al. 2003].



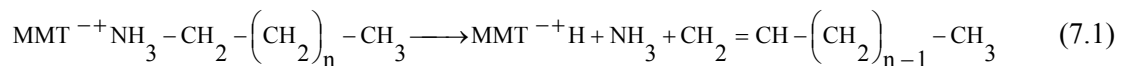
**Εικόνα 7.6.** Επάνω: Απεικονίσεις AFM (α) φάσης και (β) τοπογραφίας νανοσύνθετου υλικού PLLA με 9% κβ C<sub>16</sub>MMT, το οποίο εμφανίζει δομή παρεμβολής. Κάτω: Επιφανειακή μορφολογία κατά μήκος της μαύρης γραμμής στην εικόνα (α). Οι ανοιχτόχρωμες περιοχές αντιπροσωπεύουν εμφωλιασμένα σωματίδια ορυκτού.

### 7.3.3. Θερμικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών

Οι καμπύλες TGA για το καθαρό PLLA και τα υβριδικά υλικά, οι οποίες ελήφθησαν σε αδρανή ατμόσφαιρα και στην περιοχή θερμοκρασιών 165 °C (όπου θεωρείται ότι τα δείγματα δεν περιέχουν υγρασία) έως 750 °C, παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 7.5. Με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min το καθαρό πολυμερές εξαερώνεται πλήρως σε ένα στάδιο που ξεκινά στους 270 °C περίπου. Η εισαγωγή του τροποποιημένου ορυκτού βελτιώνει σημαντικά τη θερμική σταθερότητα του πολυμερούς αυξάνοντας τη θερμοκρασία στην οποία το υλικό αρχίζει να αποικοδομείται, ιδιαίτερα, όταν το ποσοστό του ορυκτού είναι μικρό. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην πεπλατυσμένη δομή των ανόργανων στρωμάτων. Έτσι, όταν βρίσκονται διεσπαρμένα στη μήτρα του πολυμερούς παρεμποδίζουν την

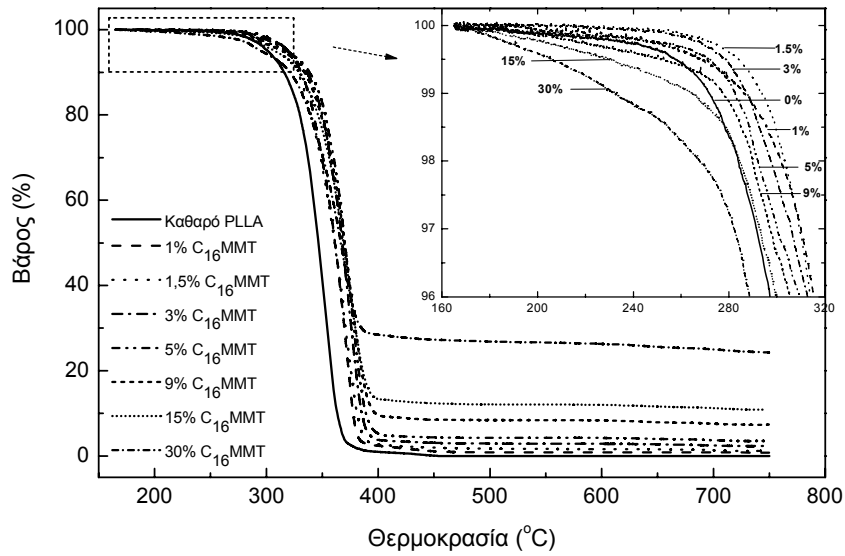
απομάκρυνση των αερίων προϊόντων της διάσπασης από το εσωτερικό του πολυμερούς [Zanetti et al. 2001a].

Ωστόσο, η αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού αποσταθεροποιεί θερμικά το υλικό. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην αυξημένη παρουσία του αμμωνίου, το οποίο διασπάται σύμφωνα με το μηχανισμό Hofmann [Zanetti et al. 2001a] και παράγει αμμωνία και την αντίστοιχη ολεφίνη.

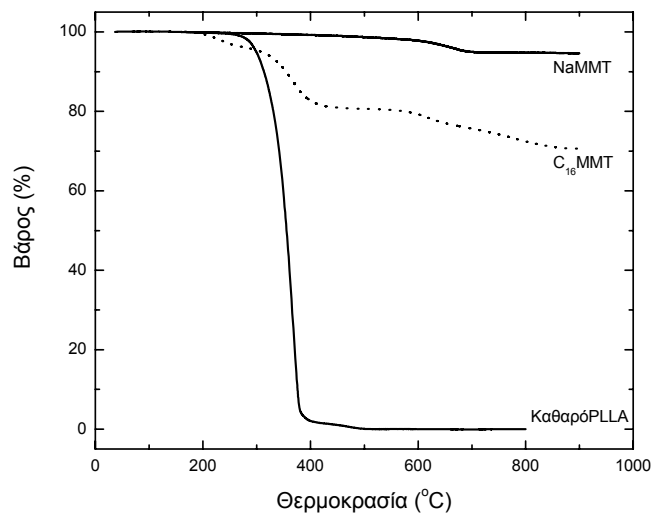


Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 7.6, το τροποποιημένο ορυκτό παρουσιάζει χαμηλότερη θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης τόσο από το φυσικό ορυκτό, όσο και από το καθαρό πολυμερές, λόγω της προσθήκης του κατιόντος του αμμωνίου. Έτσι, όταν η περιεκτικότητα του τροποποιημένου ορυκτού γίνει υψηλότερη από 9% κβ, η θερμοκρασία στην οποία το τελικό σύνθετο υλικό αρχίζει να διασπάται εμφανίζεται μειωμένη σε σχέση με το καθαρό πολυμερές λόγω της διάσπασης του αμφίφιλου κατιόντος.

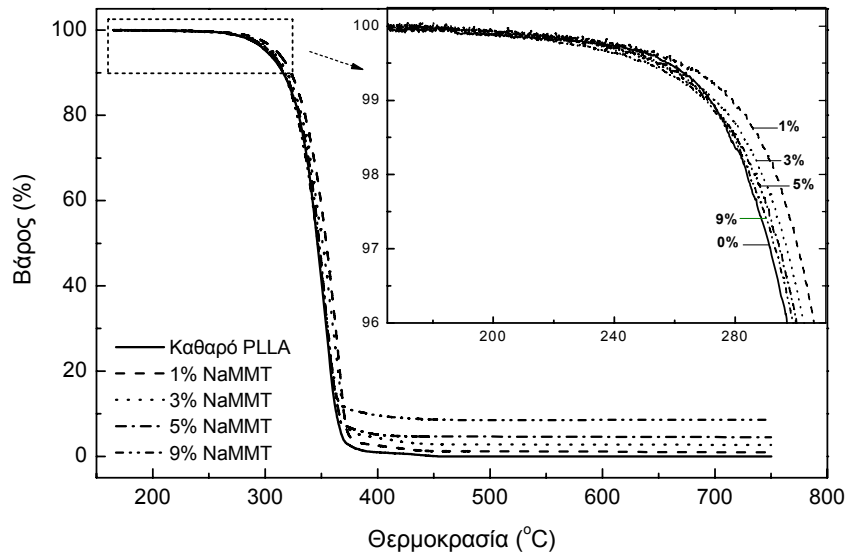
Για την απόκτηση μιας πιο ολοκληρωμένης εικόνας σχετικά με το ρόλο της νανοδομής στη θερμική σταθερότητα του σύνθετου υλικού πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις TGA και στα μικροσύνθετα υλικά, εφαρμόζοντας τις ίδιες ακριβώς συνθήκες με αυτές των νανοσύνθετων. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 7.7, η προσθήκη του φυσικού ορυκτού στη μήτρα του πολυμερούς δεν επηρέασε σημαντικά τη θερμική σταθερότητα του υλικού. Στο Διάγραμμα 7.8 παρουσιάζεται η σχέση της θερμοκρασίας στην οποία το ορυκτό χάνει το 1% του βάρους του, με το ποσοστό, τόσο του τροποποιημένου, όσο και του φυσικού ορυκτού με την παρουσία αζώτου. Είναι φανερό ότι τα νανοσύνθετα υλικά με περιεκτικότητες 1-3% κβ εμφανίζουν την πιο βελτιωμένη θερμική σταθερότητα.



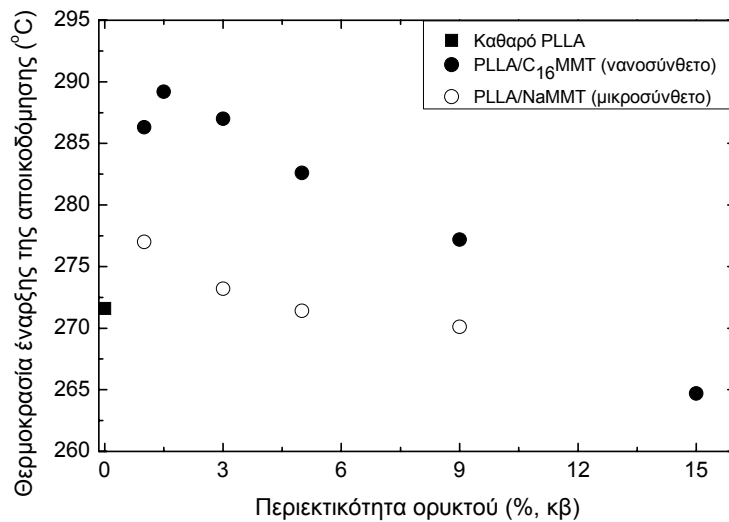
**Διάγραμμα 7.5.** Καμπύλες TGA για τα νανοσύνθετα υλικά από PLLA και διάφορες συγκεντρώσεις C<sub>16</sub>MMT σε αδρανή (N<sub>2</sub>) ατμόσφαιρα.



**Διάγραμμα 7.6.** Καμπύλες TGA για το καθαρό πολυμερές, το φυσικό και το τροποποιημένο ορυκτό σε αδρανή ατμόσφαιρα.



**Διάγραμμα 7.7.** Καμπύλες TGA για τα μικροσύνθετα υλικά από PLLA και διάφορες συγκεντρώσεις NaMMT σε αδρανή (N<sub>2</sub>) ατμόσφαιρα.

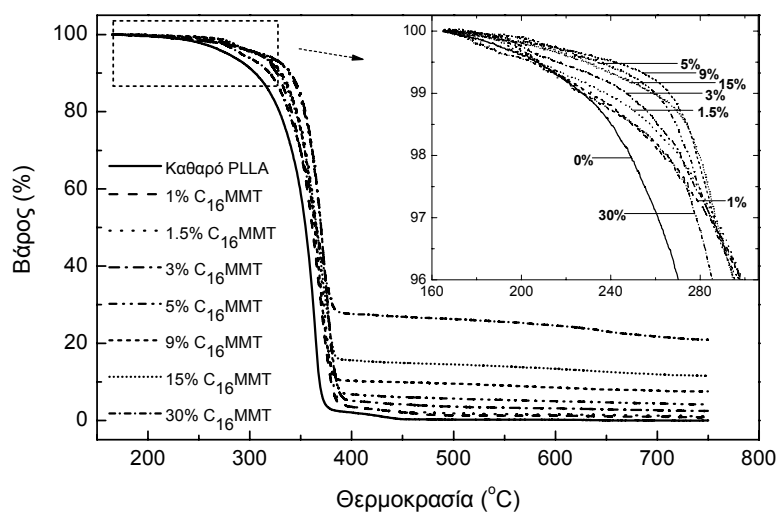


**Διάγραμμα 7.8.** Επίδραση του είδους και της περιεκτικότητας του ορυκτού στη θερμοκρασία, στην οποία το σύνθετο χάνει το 1% του βάρους του σε αδρανή ατμόσφαιρα.

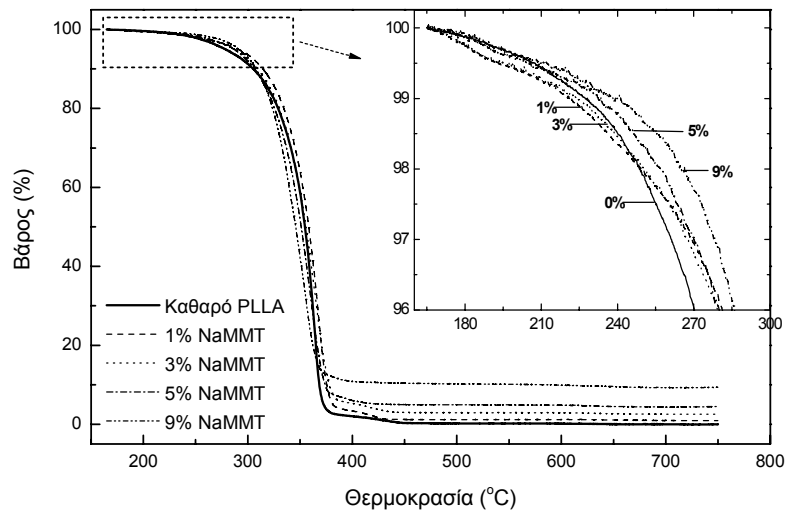
Η θερμική σταθερότητα των νανοσύνθετων υλικών εξετάστηκε και σε συνθήκες οξείδωσης, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 7.9. Το οξυγόνο προκαλεί

θερμική διάσπαση του πολυμερούς σε θερμοκρασία χαμηλότερη σε σχέση με το άζωτο. Όμως, η εισαγωγή του τροποποιημένου ορυκτού καθυστερεί σημαντικά την απώλεια μάζας του πολυμερούς, αυξάνοντας τη θερμοκρασία αποικοδόμησης του υβριδικού υλικού. Στην πραγματικότητα, η εισαγωγή του C<sub>16</sub>MMT ευνοεί τη δημιουργία ενός ανθρακοποιημένου στρώματος στην επιφάνεια του υλικού, ενώ δυσχεραίνει τη διαφυγή των αερίων προϊόντων της διάσπασης του σύνθετου [Zanetti et al. 2001a]. Επιπλέον, τα στρώματα του ορυκτού λειτουργούν ως ένα επιπρόσθετο εμπόδιο ενάντια στη διάχυση του οξυγόνου προς το εσωτερικό του υλικού [Gilman et al. 2000].

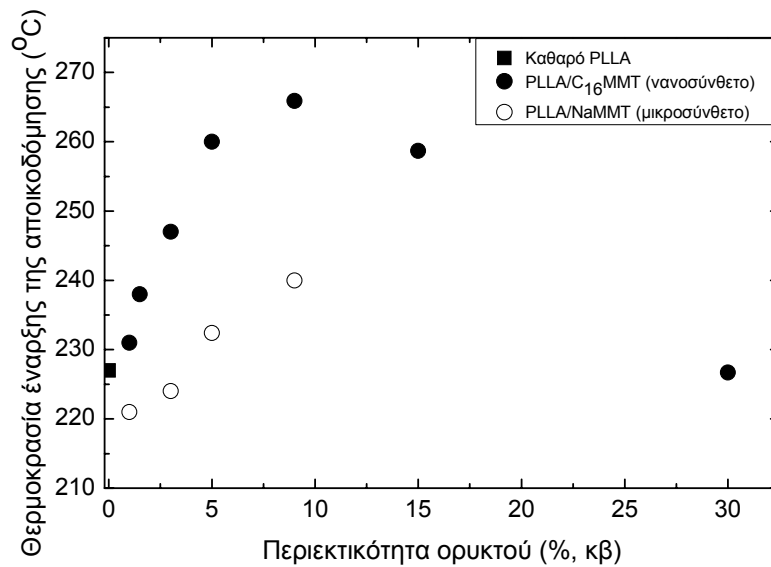
Όσον αφορά στη θερμική σταθερότητα των μικροσύνθετων υλικών σε συνθήκες οξείδωσης (Διάγραμμα 7.10), μετρήσεις έδειξαν ότι η ανεπαρκής διασπορά του NaMMT στη μήτρα του πολυμερούς επέφερε μικρή ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας του υλικού. Η επίδραση του είδους και της περιεκτικότητας του ορυκτού στη θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης (δηλαδή, στη θερμοκρασία που πραγματοποιείται 1% απώλεια βάρους) του σύνθετου υλικού, παρουσία αέρα, φαίνεται στο Διάγραμμα 7.11. Είναι φανερό, ότι μόνο τα νανοσύνθετα υλικά παρουσίασαν βελτιωμένη θερμική σταθερότητα. Εξάλλου, αυξημένη θερμική σταθερότητα σε συνθήκες οξείδωσης για το σύστημα PLLA/MMT έχουν αναφερθεί και από άλλους ερευνητές [Pluta et al. 2002].



**Διάγραμμα 7.9.** Καμπύλες TGA για τα νανοσύνθετα υλικά από PLLA και διάφορες συγκεντρώσεις C<sub>16</sub>MMT σε περιβάλλον οξείδωσης.

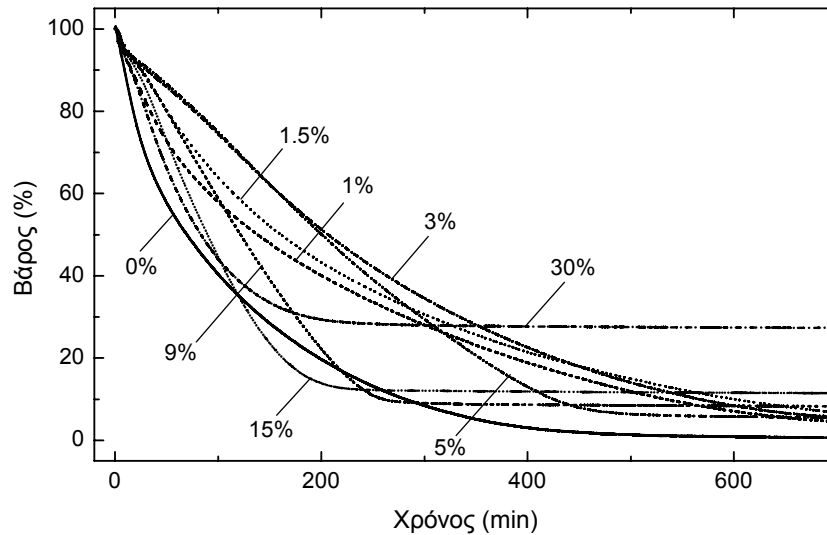


**Διάγραμμα 7.10.** Καμπύλες TGA για τα μικροσύνθετα υλικά από PLLA και διάφορες συγκεντρώσεις C<sub>16</sub>MMT σε περιβάλλον οξείδωσης.

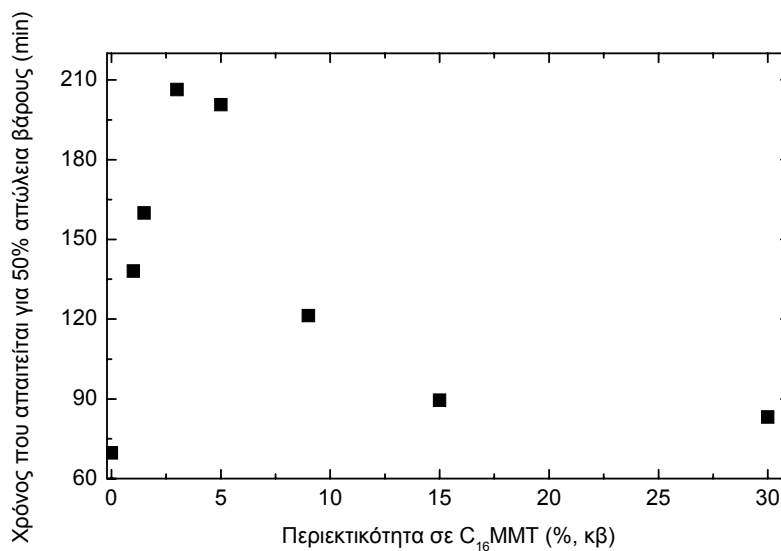


**Διάγραμμα 7.11.** Επίδραση του είδους και της περιεκτικότητας του ορυκτού στη θερμοκρασία κατά την οποία το σύνθετο χάνει το 1% του βάρους του σε περιβάλλον οξείδωσης.

Σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, παρουσία αέρα, τα σύνθετα υλικά πολυμερούς με οργανικά τροποποιημένο ορυκτό παρουσίασαν απώλεια βάρους με μειωμένο ρυθμό σε σχέση με το καθαρό πολυμερές (Διάγραμμα 7.12α).



(α)

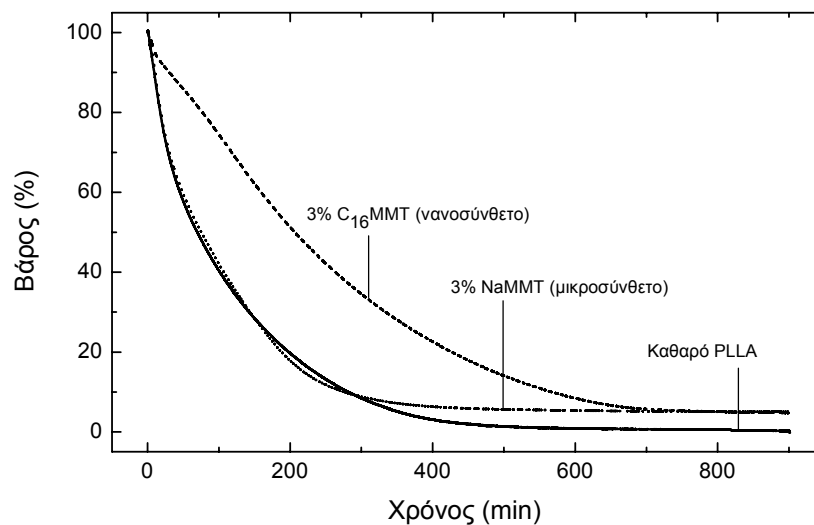


(β)

**Διάγραμμα 7.12.** (α) Επίδραση της περιεκτικότητας του C<sub>16</sub>MMT στο ρυθμό απώλειας βάρους των νανοσύνθετων υλικών σε περιβάλλον οξείδωσης και ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (280 °C). (β) Επίδραση της περιεκτικότητας του C<sub>16</sub>MMT στο χρόνο που απαιτείται για 50% απώλεια βάρους των νανοσύνθετων υλικών.



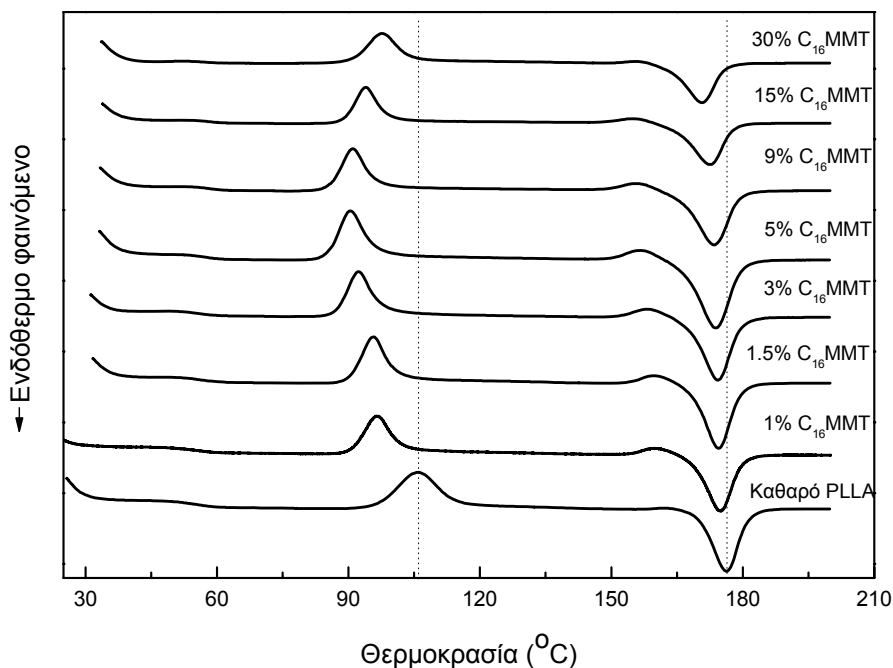
Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 7.12β, τα νανοσύνθετα τα οποία δημιουργήθηκαν με την ενσωμάτωση 3-5% κβ C<sub>16</sub>MMT απαιτούν σχεδόν τριπλάσιο χρόνο από αυτό που χρειάζεται το οργανικά τροποποιημένο ορυκτό, ώστε να επιτευχθεί απώλεια μάζας ίση με 50%. Η σημαντική αυτή καθυστέρηση στην διάσπαση του υλικού οφείλεται πιθανώς στο σχηματισμό ενός ανθρακοποιημένου στρώματος στην επιφάνεια του υλικού κατά την καύση. Η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ του πολυμερούς και των στρωμάτων του ορυκτού ευνοεί τη δημιουργία αυτού του στρώματος, παρουσία οξυγόνου, το οποίο λειτουργεί ως εξαιρετικό μονωτικό και ως τροχοπέδη στη μεταφορά μάζας, αφ' ενός μεν μειώνοντας τη διαπερατότητα του O<sub>2</sub> από την ατμόσφαιρα στο εσωτερικό του πολυμερούς, αφετέρου δε παρεμποδίζοντας τη διάχυση των αερίων προϊόντων της καύσης του πολυμερούς προς τον αέρα [Zanetti et al. 2004, Zanetti et al. 2001b]. Η διάχυση του οξυγόνου και των αερίων προϊόντων επιβραδύνεται ακόμη περισσότερο με την εξαέρωση του υλικού, καθώς πραγματοποιείται συνάθροιση των στρωμάτων στην επιφάνεια του πολυμερούς [Zanetti et al. 2001a], όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.5.



**Διάγραμμα 7.13.** Καμπύλες TGA σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (280 °C) και περιβάλλον οξείδωσης για τα νανοσύνθετα (με 3% κβ C<sub>16</sub>MMT) και τα μικροσύνθετα υλικά (με 3% κβ NaMMT).

Οι συνέπειες της ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ του πολυμερούς και του διεσπαρμένου οργανικά τροποποιημένου ορυκτού στη θερμική σταθερότητα των σύνθετων υλικών, μπορούν να επιβεβαιωθούν ερευνώντας τη θερμική συμπεριφορά

των μικροσύνθετων υλικών στις συνθήκες που προαναφέρθηκαν (περιβάλλον οξείδωσης και 280 °C). Στην περίπτωση αυτή δεν υπήρξε επιβράδυνση στο ρυθμό απώλειας βάρους λόγω της εισαγωγής του NaMMT στη μήτρα του πολυμερούς. Αυτό οφείλεται στη φτωχή διασπορά του ορυκτού καθώς και στο χαμηλό βαθμό αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα δύο συστατικά. Σύγκριση ανάμεσα στο νανοσύνθετο (με 3% κβ C<sub>16</sub>MMT) και το μικροσύνθετο υλικό (με 3% κβ NaMMT) παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 7.13, στο οποίο είναι φανερό ότι μόνο το νανοσύνθετο εμφανίζει μειωμένο ρυθμό απώλειας μάζας.



**Διάγραμμα 7.14.** Θερμογραφήματα DSC νανοσύνθετων υλικών PLLA με διάφορα ποσοστά C<sub>16</sub>MMT μετά από απότομη ψύξη.

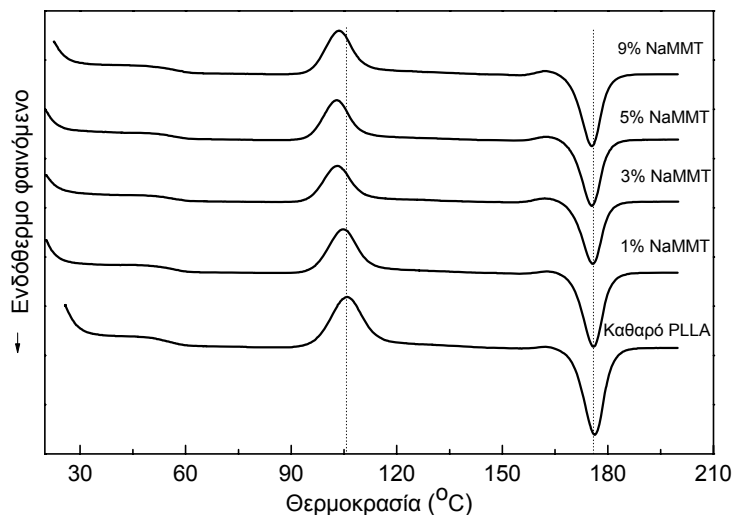
Στο Διάγραμμα 7.14 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα DSC των νανοσύνθετων υλικών μετά από απότομη ψύξη. Σε όλα τα δείγματα παρατηρείται μια ενδόθερμη κορυφή στην περιοχή θερμοκρασιών 95-120 °C, η οποία αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T<sub>c</sub>) του πολυμερούς. Το καθαρό PLLA κρυσταλλώνεται σε θερμοκρασία 107 °C. Εισαγωγή των νανοσωματιδίων του ορυκτού διευκολύνει τη διαδικασία κρυστάλλωσης, με αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης του πολυμερούς. Τα νανοσωματίδια του ορυκτού, λόγω της ιδιαίτερης δομής τους, παρέχουν μεγάλη επιφάνεια και λειτουργούν ως

επιπρόσθετα κέντρα εμπυρήνωσης επιταχύνοντας το ρυθμό κρυστάλλωσης των μορίων του πολυμερούς [Di et al. 2005, Lee et al. 2003, Nam et al. 2003]. Το φαινόμενο αυτό γίνεται πιο έντονο με αύξηση του ποσοστού του τροποποιημένου ορυκτού καθώς αυξάνεται ο αριθμός των κέντρων εμπυρήνωσης. Το ναοσύνθετο με 5% κβ τροποποιημένου ορυκτού εμφανίζει τη χαμηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του C<sub>16</sub>MMT επιβραδύνει την διαδικασία ανάπτυξης του κρυστάλλου προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση [Fornes & Paul 2003].

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις C<sub>16</sub>MMT η απόσταση μεταξύ των διασπαρμένων στρωμάτων του ορυκτού είναι αρκετά μεγάλη, ώστε οι επιπρόσθετες θέσεις εμπυρήνωσης που προκύπτουν με την αύξηση της περιεκτικότητας του ορυκτού να έχουν τη δυνατότητα να ενσωματώσουν το πολυμερές που βρίσκεται κοντά στις θέσεις αυτές. Ωστόσο, όταν το ποσοστό του ορυκτού αυξηθεί αρκετά, τα ναοσωματίδια της αργίλου μπορούν να επιβραδύνουν τη διαδικασία κρυστάλλωσης ενεργώντας ως φυσικά εμπόδια και παρεμποδίζοντας τη διάχυση των μορίων του πολυμερούς. Επιπλέον, ο υψηλός βαθμός αναμειξιμότητας της μήτρας του πολυμερούς και του τασιενεργού συστατικού που χρησιμοποιείται για την τροποποίηση του ορυκτού και συνεπώς η ισχυρή αλληλεπίδραση που αναπτύσσεται μεταξύ τους περιορίζει σημαντικά την κίνηση των αλυσίδων του πολυμερούς, οι οποίες είναι προσκολλημένες στα στρώματα της αργίλου, αποτρέποντας τη συμμετοχή τους στη διαδικασία ανάπτυξης του σφαιρουλίτη [Di et al. 2005]. Όσο η συγκέντρωση του τροποποιημένου ορυκτού αυξάνει, τόσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του πολυμερούς που αλληλεπιδρά με την επιφανειοδραστική ουσία.

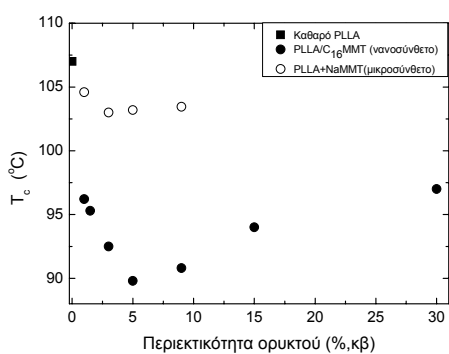
Η προσθήκη του ανόργανου υλικού επηρέασε και το σημείο τήξης του πολυμερούς ( $T_m$ ), το οποίο παρουσίασε μικρή ταπείνωση με αύξηση του ποσοστού του ορυκτού. Όμως, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) του PLLA δεν επηρεάστηκε σημαντικά από την παρουσία του ανόργανου ενισχυτικού. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σύμφωνο με προηγούμενες εργασίες [Pluta et al. 2002] που αναφέρουν ότι η  $T_g$  του πολυμερούς είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του ορυκτού.

Σε αντίθεση με την προσθήκη του τροποποιημένου ορυκτού, η εισαγωγή του φυσικού MMT δεν επηρέασε σημαντικά τις προαναφερθείσες θερμικές παραμέτρους, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 7.15. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει την ασθενή αλληλεπίδραση του NaMMT με τη μήτρα του πολυμερούς.

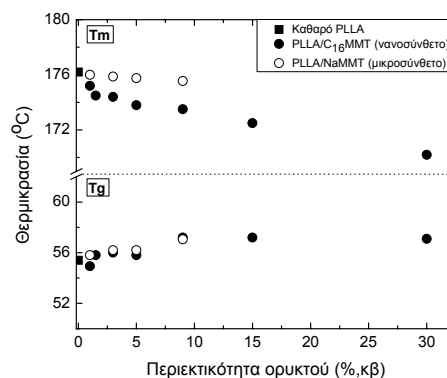


**Διάγραμμα 7.15.** Θερμογραφήματα DSC μικροσύνθετων υλικών PLLA με διάφορα ποσοστά NaMMT μετά από απότομη ψύξη.

Στο Διάγραμμα 7.16 παρουσιάζονται οι θερμικές ιδιότητες ( $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_m$ ) του PLLA σε συνάρτηση, τόσο με το είδος, όσο και με την περιεκτικότητα της αργίλου στο τελικό σύνθετο υλικό. Φαίνεται ότι η παρουσία του τασιενεργού συστατικού παίζει πολύ σπουδαίο ρόλο ενισχύοντας τη συμβατότητα ανάμεσα στο ανόργανο ορυκτό και το πολυμερές, προκαλώντας ταπείνωση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και του σημείου τήξης του πολυμερούς.



(α)



(β)

**Διάγραμμα 7.16.** Επίδραση του είδους και της περιεκτικότητας του ορυκτού (α) στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση ( $T_c$ ) και (β) στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) και στο σημείο τήξης ( $T_m$ ) του πολυμερούς.

#### 7.3.4. Μηχανική συμπεριφορά των σύνθετων υλικών

Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζεται η επίδραση του είδους και της περιεκτικότητας του ενισχυτικού στη μηχανική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού. Η εισαγωγή του τροποποιημένου ορυκτού ενισχύει σημαντικά την αντοχή του υβριδικού υλικού, η μέγιστη τιμή της οποίας παρατηρείται σε ποσοστό ορυκτού ίσο με 3% κβ. Περαιτέρω αύξηση του ποσοστού αυτού δυσχεραίνει τη διασπορά των ανόργανων στρωμάτων στη μήτρα του πολυμερούς ευνοώντας την πρόωρη αστοχία του υλικού. Αξίζει να αναφερθεί ότι το σύνθετο που προέκυψε με την προσθήκη του μη τροποποιημένου ορυκτού παρουσίασε υψηλότερη τάση θραύσης σε σχέση με το καθαρό πολυμερές. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρθηκαν από τους Cho και Paul [Cho & Paul 2001], οι οποίοι μελέτησαν τις ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών PA6/MMT.

Η επιμήκυνση του υβριδικού υλικού δεν αλλάζει σημαντικά με την ενσωμάτωση πολύ μικρών ποσοστών τροποποιημένου ορυκτού (περίπου 1% κβ). Όμως, η αύξηση της συγκέντρωσης του ενισχυτικού περιορίζει την ελατότητα του πολυμερούς, με αποτέλεσμα την απότομη μείωση της επιμήκυνσης. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις C<sub>16</sub>MMT (<5% κβ) το μεγαλύτερο μέρος των στρωμάτων του ορυκτού είναι πλήρως διεσπαρμένα στη μήτρα του πολυμερούς. Η παρουσία των ανόργανων νανοσωματιδίων ενδεχομένως περιορίζει την κινητικότητα των μορίων του πολυμερούς που τα περιβάλλει ενισχύοντας την ψαθυρότητα του ορυκτού [Gam et al. 2003]. Η αύξηση της επιφάνειας των σωματιδίων του ορυκτού, λόγω μείωσης του μεγέθους τους, ενισχύει την ανθεκτικότητα του ορυκτού εφόσον η διεπιφάνεια πολυμερούς/ορυκτού είναι αρκετά ισχυρή. Έτσι, όσο μικραίνει το μέγεθος του ενισχυτικού, ενισχύεται η πλαστική παραμόρφωση που μπορεί να υποστεί το σύνθετο υλικό [Nair et al. 2002]. Καθώς η ποσότητα του ενισχυτικού αυξάνεται, το ποσοστό των πλήρως διεσπαρμένων στρωμάτων του ορυκτού μειώνεται. Όμως, η παρουσία εμφωλιασμένων στρωμάτων ορυκτού οδηγεί σε σημαντική μείωση της επιμήκυνσης του υλικού.

Στην περίπτωση των συμβατικών σύνθετων, η επιμήκυνση εμφανίζεται σημαντικά μειωμένη. Το χαμηλό επίπεδο αλληλεπίδρασης μεταξύ του ανόργανου ορυκτού και της μήτρας επιφέρει φτωχή διασπορά του ενισχυτικού καθώς και ασθενή προσκόλληση των αλυσίδων του πολυμερούς σε αυτό. Συνεπώς, τα μεγάλα συσσωματώματα του ορυκτού ενεργούν ως συγκεντρωτικά τάσεων συντελώντας στην ουσιαστική μείωση της ελατότητας του υλικού. Επιπλέον, τα συσσωματώματα

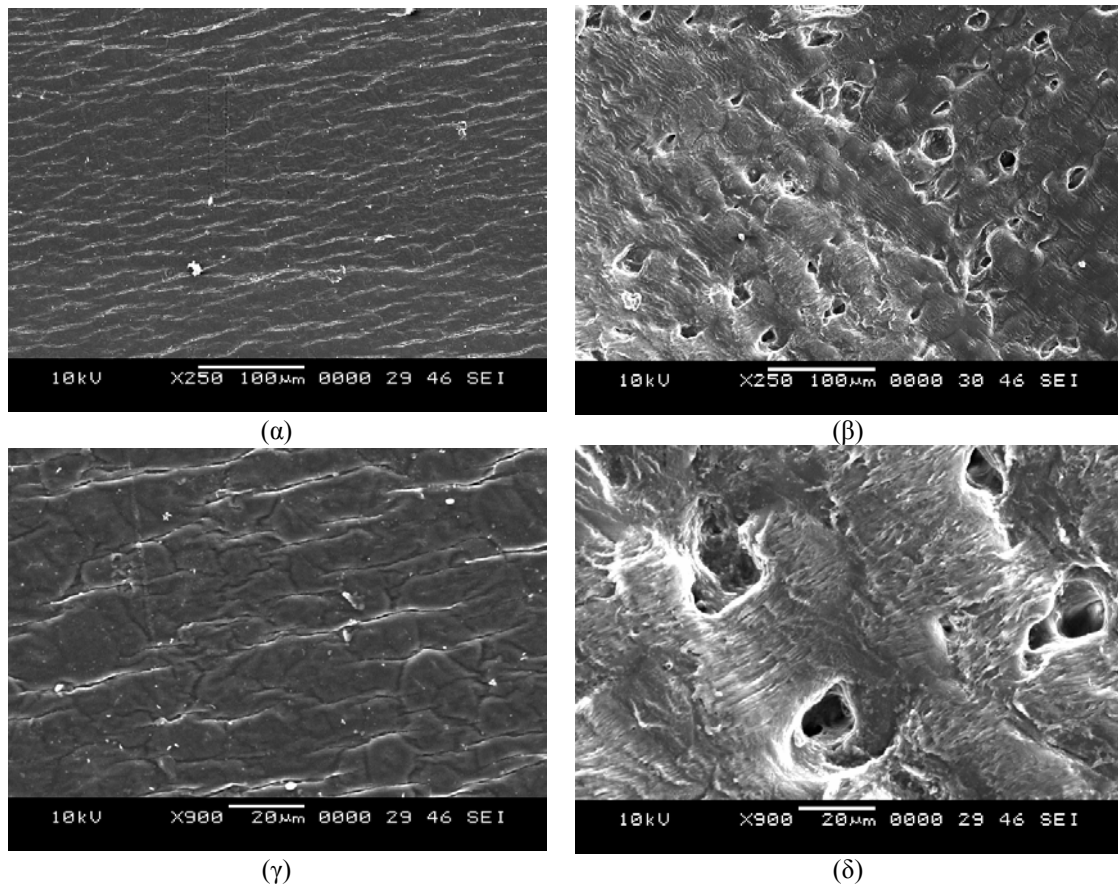
αυτά ευνοούν τον εγκλωβισμό του αέρα κατά την προετοιμασία του δείγματος, ενώ τα κενά που σχηματίζονται μπορούν να αποτελέσουν τη βάση για την ανάπτυξη ρωγμών [Singh et al. 2002].

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.1, η παρουσία του τροποποιημένου ορυκτού βελτιώνει σημαντικά το μέτρο ελαστικότητας του υβριδικού υλικού, η τιμή του οποίου ενισχύεται με αύξηση της συγκέντρωσης του ενισχυτικού. Έτσι, παρατηρείται μία άνοδος του μέτρου ελαστικότητας του σύνθετου υλικού της τάξεως του 50%, όταν η συγκέντρωση της αργίλου είναι ίση με 9% κβ. Αυτό οφείλεται κυρίως στη δομή των στρωμάτων του ορυκτού, τα οποία εμφανίζουν πολύ υψηλό λόγο των δύο διαστάσεων και ιδιαίτερα μεγάλη επιφάνεια. Οι Strawhecker and Manias [Strawhecker & Manias 2000] ισχυρίζονται ότι η δυσκαμψία του πολυμερούς αυξάνει μέσω της συγγένειας και της ισχυρής αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια του ορυκτού. Επιπλέον, η αύξηση στον ενεργό όγκο των σωματιδίων, η οποία προκαλείται από την διεύρυνση της ενδοστρωματικής τους απόστασης, πιθανώς παίζει σημαντικό ρόλο στην ενίσχυση της δυσκαμψίας του πολυμερούς [Kornmann et al. 2002, Sheng et al. 2004].

**Πίνακας 7.1.** Επίδραση του είδους και της περιεκτικότητας του ορυκτού στις μηχανικές ιδιότητες των υβριδικών υλικών.

Δείγμα	Τάση διαρροής (MPa)	Τάση θραύσης (MPa)	Επιμήκυνση (%)	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)
Καθαρό PLLA	46.2±0.75	35.2±1.1	62±4	2.05±0.05
Νανοςύνθετο PLLA				
1% C <sub>16</sub> MMT	49.7±0.9	41.6±0.6	66±9	2.29±0.07
3% C <sub>16</sub> MMT	52,5±1	44±0.53	52±5	2.55±0.06
5% C <sub>16</sub> MMT	50±0.6	43.1±0.7	34±2	2.81±0.09
9% C <sub>16</sub> MMT	48.5±1.1	42.2±0.8	6.5±0.3	3.18±0.11
Μικροσύνθετο PLLA				
1% NaMMT	48.2±0.8	39±0.7	50±5	2.23±0.1
3% NaMMT	49±1.2	42±0.9	30±3	2.38±0.1
5% NaMMT	48.4±0.6	41.2±0.3	10±1	2.5±0.06
9% NaMMT	45.4±0.5	39.5±0.5	4.5±0.02	2.51±0.08

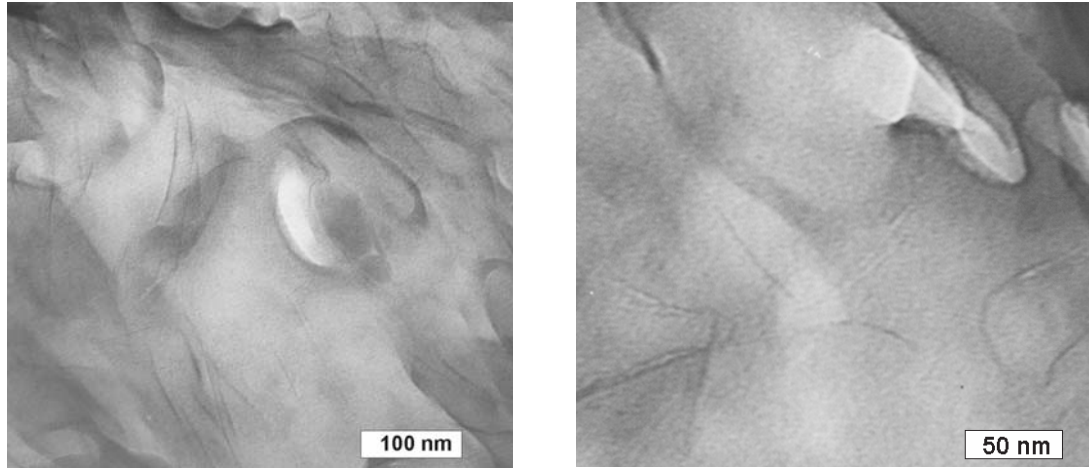
Η εισαγωγή του φυσικού ορυκτού επέφερε πολύ μικρότερη βελτίωση στο μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με το τροποποιημένο. Τα συμβατικά σύνθετα παρουσίασαν περιορισμένη ενίσχυση του μέτρου ελαστικότητας με αύξηση του ποσοστού του ορυκτού έως 5% κβ. Σε υψηλότερα ποσοστά, τα επιπρόσθετα σωματίδια του ορυκτού εισήχθησαν σε περιοχές του πολυμερούς οι οποίες είχαν ήδη επηρεαστεί από άλλα συσσωματώματα του MMT και συνεπώς η συνεισφορά τους στην αύξηση του μέτρου ελαστικότητας ήταν ακόμη μικρότερη.



**Εικόνα 7.7.** Φωτογραφίες SEM από τη μορφολογία της επιφάνειας παραμόρφωσης στην περιοχή γύρω από τη ρωγμή για τα υβριδικά υλικά με PLLA και την προσθήκη 9% κβ C<sub>16</sub>MMT ((α) και (γ)) και 9% κβ NaMMT ((β) και (δ)).

Η μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμών που υπέστησαν παραμόρφωση εξετάστηκε με SEM και αποκάλυψε την ύπαρξη διαφορετικού μηχανισμού παραμόρφωσης ανάμεσα στους δύο τύπους των σύνθετων υλικών. Στην περίπτωση των νανοσύνθετων υλικών (Εικόνες 7.7α και γ) "μικρο" ρωγμές σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του υλικού λόγω της υψηλής αναμειξιμότητας και του ισχυρού διεπιφανειακού δεσμού των τροποποιημένων σωματιδίων με το πολυμερές. Αντίθετα,

τα συμβατικά σύνθετα (Εικόνες 7.7α και γ) εμφάνισαν μεγάλες κοιλότητες στην επιφάνεια, υποδεικνύοντας την ασθενή προσκόλληση του πολυμερούς στην επιφάνεια του ορυκτού.



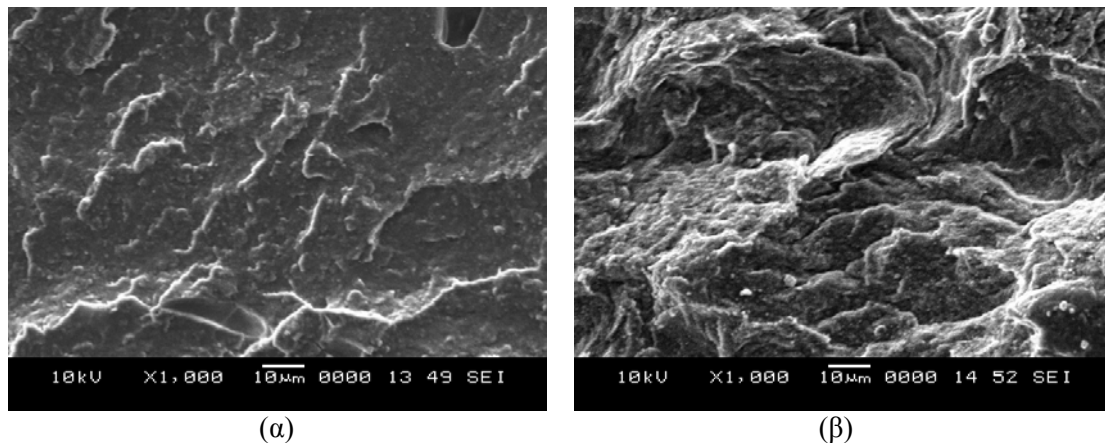
**Εικόνα 7.8.** Φωτογραφίες TEM από το νανοσύνθετο υλικό που προέκυψε με την προσθήκη 5% κβ C<sub>16</sub>MMT. Οι λευκές περιοχές αντιπροσωπεύουν κενά τα οποία σχηματίστηκαν ανάμεσα στα στρώματα του ορυκτού κατά τη διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος.

Στα νανοσύνθετα, η ενδοστρωματική απόσταση του ορυκτού είναι παρόμοια ή μικρότερη του πάχους των φυλλιδίων του σφαιρουλίτη και συνεπώς η κρυστάλλωση του πολυμερούς ανάμεσα σε διαδοχικά στρώματα είναι συνήθως μη εφικτή [Kim et al. 2001]. Έτσι, τα μόρια του πολυμερούς τα οποία έχουν εισχωρήσει ανάμεσα στα στρώματα του ορυκτού εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες σε σχέση με την κύρια μάζα του πολυμερούς [Alcoutlabi & McKenna 2005, Anastasiadis et al. 2000, Schonhals et al. 2005, Vaia et al. 1997, Zax et al. 2000]. Επιπλέον, η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα στρώματα του ορυκτού είναι σχετικά μικρότερη από αυτή του διεπιφανειακού δεσμού του PLLA/MMT. Έτσι, κατά τη διαδικασία της παραμόρφωσης η θραύση ξεκινά ανάμεσα στα ασθενώς προσκολλημένα στρώματα του ορυκτού [Dasari et al. 2005, Gam et al. 2003, Kim et al. 2001, Wang et al. 2005]. Η διάδοση της ρωγμής πραγματοποιείται με διαχωρισμό των στρωμάτων του ορυκτού, διάσπαση των συνδέσμων της μήτρας και συνένωση των μικρο-ρωγμών. Οι παραπάνω ισχυρισμοί ενισχύονται από το γεγονός ότι σε κάποια δείγματα, κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας τους για TEM, σχηματίστηκαν μικρο-κενά ανάμεσα στα στρώματα του ορυκτού, όπως φαίνεται στην Εικόνα 7.8. Παρόμοιες παρατηρήσεις



αναφέρθηκαν από τους Nair και συνεργάτες [Nair et al. 2002]. Επίσης, ο Chan και οι συνεργάτες του [Chan et al. 2002] ανέφεραν ότι σε νανοσύνθετα πολυπροπυλενίου/ $\text{CaCO}_3$  η έναρξη της αστοχίας του υλικού πραγματοποιήθηκε στην άμορφη περιοχή του πολυμερούς, το οποίο βρισκόταν περιορισμένο ανάμεσα στα σωματίδια του  $\text{CaCO}_3$ .

Από την άλλη, όταν ένα συμβατικό πολυμερές υποβάλλεται σε ένα φορτίο, η τάση συγκεντρώνεται γύρω από συσσωματώματα των σωματιδίων του ορυκτού λόγω της διαφοράς στο μέτρο ελαστικότητας ανάμεσα στο ορυκτό και το πολυμερές. Όταν η συγκεντρωμένη τάση αποκτήσει ένα κρίσιμο φορτίο, τότε σχηματίζονται κενά πιθανόν, λόγω αποκόλλησης της διεπιφάνειας ανάμεσα στο μη τροποποιημένο ορυκτό και το πολυμερές. Αυτός ο διαχωρισμός οφείλεται κυρίως στην απουσία ισχυρής αλληλεπίδρασης ή χημικού δεσμού στην διεπιφάνεια αυτή. Μεγαλύτερες ανομοιογένειες συγκεντρώνουν υψηλότερες τάσεις και συνεπώς μεγαλύτερα κενά σχηματίζονται γύρω τους. Διαχωρισμός της διεπιφάνειας NaMMT/πολυμερές έχει αναφερθεί πρόσφατα [Masenelli-Varlot et al. 2002, Xie et al. 2005] σε μελέτες σχετικές με τις ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών με βάση το PA6.



**Εικόνα 7.9.** Φωτογραφίες SEM από τη μορφολογία της επιφάνειας θραύσης των υβριδικών υλικών με PLLA και την προσθήκη (α) 1% κβ και (β) 9% κβ  $\text{C}_{16}\text{MMT}$ . Τα δείγματα θραύστηκαν χρησιμοποιώντας υγρό άζωτο.

Η επιφάνεια θραύσης των νανοσύνθετων υλικών που προέκυψε με τη χρήση υγρού αζώτου εξετάστηκε με SEM. Όπως προκύπτει από την Εικόνα 7.9, αύξηση του ποσοστού του  $\text{C}_{16}\text{MMT}$  προκαλεί αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας θραύσης. Όταν μια ρωγμή συναντά στρώματα του ορυκτού τα οποία είναι προσανατολισμένα

κάθετα προς την κατεύθυνση διάδοσής της, μπορεί να αποκλίνει από την πορεία της και να κινηθεί κατά μήκος της περιοχής δίπλα από τη διεπιφάνεια πολυμερούς/ορυκτού. Καθώς η συγκέντρωση του ορυκτού στο τελικό σύνθετο αυξάνει, η απόσταση μεταξύ των διεσπαρμένων ή εμφωλιασμένων στρωμάτων της αργίλου μειώνεται, με αποτέλεσμα η διαδρομή που ακολουθεί η ρωγμή να περιλαμβάνει περισσότερες αποκλίσεις [Lee & Yee 2000, Wang et al. 2005, Zerda & Lesser 2001] από την κύρια κατεύθυνσή της. Συνεπώς, η τραχύτητα της επιφάνειας που προκύπτει θα είναι, επίσης, αυξημένη, όπως προέκυψε και από τη διερεύνηση με SEM.

### Μορφολογία και θερμομηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών πολυ(ε-καπρολακτόνης) με πολυστρωματικά ορυκτά

#### 8.1. Εισαγωγή

Στο προηγούμενο κεφάλαιο διερευνήθηκε ο βαθμός διασποράς διαφορετικών συγκεντρώσεων τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη στο PLLA, ενώ η δομή του υβριδικού υλικού που προέκυψε συσχετίστηκε με τις θερμομηχανικές του ιδιότητες. Ωστόσο, τόσο η δομή, όσο και οι ιδιότητες ενός υβριδικού υλικού εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη συγγένεια μεταξύ των δύο συστατικών [Ratinac et al. 2006]. Σε διαφορετικά συστήματα εμφανίζονται διαφορετικές συνεργικές ιδιότητες μεταξύ του πολυμερούς και του ανόργανου ενισχυτικού, γεγονός που έχει σημαντική επίδραση στις ιδιότητες του τελικού υβριδικού υλικού. Γι' αυτό το λόγο στο παρόν κεφάλαιο δημιουργούνται νανοσύνθετα υλικά χρησιμοποιώντας ως μήτρα ένα διαφορετικό πολυμερές, την πολυκαπρολακτόνη (PCL).

Η πολυκαπρολακτόνη είναι ένας γραμμικός, αλειφατικός πολυεστέρας, ο οποίος ανήκει στην κατηγορία των βιοαποικοδομήσιμων και βιοσυμβατών υλικών. Λόγω της αργής αποικοδόμησής του, συχνά χρησιμοποιείται ως εμφύτευμα μακράς διάρκειας σε εφαρμογές ελεγχόμενης αποδέσμευσης [Ma 2004]. Επιπλέον, ο βραδύς ρυθμός αποικοδόμησης έχει ως αποτέλεσμα τη διατήρηση των ιδιοτήτων του πολυμερούς για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα γεγονός που καθιστά την πολυκαπρολακτόνη ως ένα από τα σημαντικότερα υποψήφια πολυμερή στον τομέα της ιστομηχανικής, όπου τα ικριώματα του πολυμερούς θα πρέπει να διατηρούν τις φυσικές και μηχανικές τους ιδιότητες για τουλάχιστον έξι μήνες [Taddei et al. 2005].

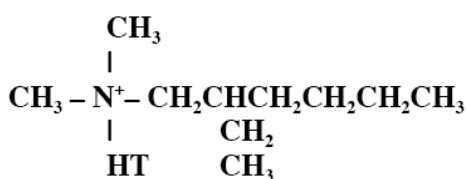
Συχνά, στις εφαρμογές που προαναφέρθηκαν, απαιτείται η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων του πολυμερούς [Tsvintzelis et al.]. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί

με την προσθήκη νανοσωματιδίων, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα ή τα πολυστρωματικά αργιλιοπηριτικά ορυκτά [Chrissafis et al. 2007]. Εισαγωγή μικρών ποσοτήτων νανοσωματιδίων (συνήθως κάτω του 5% κβ) επιφέρει σημαντική βελτίωση των ιδιοτήτων του πολυμερούς, η οποία είναι συγκρίσιμη με αυτή που επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας παραδοσιακά ενισχυτικά με συγκεντρώσεις 30-50%.

Νανοσύνθετα υλικά PCL με πολυστρωματικά ορυκτά έχουν δημιουργηθεί τόσο με τη μέθοδο ανάμειξης τήγματος [Di et al. 2003, Gorrasi et al. 2003, Homminga et al. 2006, Lepoittevin et al. 2002a], όσο και με επιτόπου πολυμερισμό [Gorrasi et al. 2003, Lepoittevin et al. 2002b, Pantoustier et al. 2002]. Ωστόσο, τα χαρακτηριστικά των νανοσύνθετων παρασκευασμένων από διάλυμα δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως [Luduena et al. 2007]. Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζεται η δημιουργία νανοσύνθετων υλικών πολυκαπρολακτόνης με διάφορα ποσοστά οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το διχλωρομεθάνιο, ενώ διερευνήθηκε η μορφολογία, οι θερμικές και οι μηχανικές ιδιότητες των υβριδικών υλικών που προέκυψαν.

## 8.2. Πειραματικό μέρος

### 8.2.2. Υλικά



**Εικόνα 8.1.** Μοριακή δομή της επιφανειοδραστικής ουσίας που χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία του τροποποιημένου MMT (Cl 25A). HT είναι αλυσίδα υδρογονανθράκων (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14).

Η πολυ(ε-καπρολακτόνη) ήταν της εταιρείας Aldrich (PCL 440744). Είχε κατά βάρος μέσο μοριακό βάρος 80000. Ο οργανικά τροποποιημένος μοντμοριλλονίτης, Cloisite 25A (Cl 25A), αποκτήθηκε από την εταιρία Southern Clay Products, Inc. Προήλθε από αντίδραση ιοντοεναλλαγής μεταξύ του φυσικού ορυκτού

και άλατος του τεταρτοταγούς αμμωνίου (Εικόνα 8.1). Το ποσοστό του οργανικού μέρους στο τροποποιημένο ορυκτό είναι ίσο με 32-33%.

### *8.2.2. Παρασκευή των νανοσύνθετων υλικών*

Τα νανοσύνθετα υλικά παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το διχλωρομεθάνιο. Η ακριβής διαδικασία έχει περιγραφεί στην παράγραφο 6.2.3. Τα σύνθετα υλικά που δημιουργήθηκαν είχαν περιεκτικότητα σε ορυκτό ίση με 1, 3, 5, 9 και 15% κβ.

### *8.2.3. Χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων υλικών*

Ο υπολογισμός του ηλεκτροκινητικού δυναμικού για το τροποποιημένο ορυκτό πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στην παράγραφο 5.2.3.

Η μορφολογία του υβριδικού υλικού εξετάστηκε με XRD (βλέπε παράγραφο 6.2.4.).

Η θερμική σταθερότητα των υλικών ελέγχθηκε με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) με συσκευή Shimadzu, TGA-50, σε ατμόσφαιρα αζώτου, με ρυθμό ροής 20 cm<sup>3</sup>/min. Το βήμα θέρμανσης ήταν 10 °C/min, ενώ η τελική θερμοκρασία ήταν ίση με 750 °C. Μετρήσεις TGA διεξήχθησαν και σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (260 °C) με την παρουσία αέρα. Οι θερμικές τους ιδιότητες μελετήθηκαν με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) με συσκευή Scimadzu DSC-50. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ήταν ίσος με 10 °C/min, ενώ υπήρχε και σταθερή ροή αζώτου (20 cm<sup>3</sup>/min) καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.

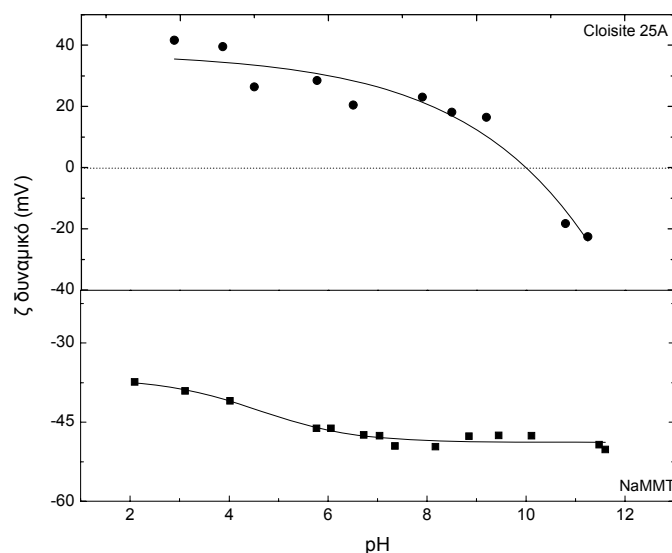
Οι μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών εξετάστηκαν σε εφελκυστικές συνθήκες φόρτισης με συσκευή εφελκυσμού Thumler GmbH Z3-500 σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D1708. Η ταχύτητα απομάκρυνσης των σφυγκτήρων ήταν 5 mm/min. Τουλάχιστον 5 δοκίμια ελέγχθηκαν για το κάθε δείγμα και υπολογίστηκε ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων.

Δυναμική μηχανική και θερμική ανάλυση (DMTA) ορθογωνίων δειγμάτων με διαστάσεις (μήκος x πλάτος x πάχος = 30x10x1 mm<sup>3</sup>) πραγματοποιήθηκε σε συσκευή της Polymer Laboratories (Model PL-MKII) σε κάμψη. Το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε ήταν από -85 έως 45°C με συχνότητα 10 Hz. Τουλάχιστον τέσσερα δείγματα από κάθε υλικό εξετάστηκαν.

### 8.3. Αποτελέσματα και σχολιασμός

#### 8.3.1. Ηλεκτροκινητικές ιδιότητες του τροποποιημένου ορυκτού

Στο Διάγραμμα 8.1 φαίνεται η επίδραση του pH στο φορτίο της επιφάνειας των σωματιδίων του φυσικού και του τροποποιημένου ορυκτού. Είναι φανερό ότι η κινητικότητα των αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων του φυσικού ορυκτού μεγαλώνει με την αύξηση της συγκέντρωσης των υδροξυλίων. Αντίθετα, στο τροποποιημένο ορυκτό τα σωματίδια εμφανίζουν θετικό φορτίο στο μεγαλύτερο εύρος του pH λόγω υδρόφοβων δεσμών των τασιενεργών ουσιών [Xu & Boyd 1995b]. Σε υψηλές τιμές pH η αλληλεπίδραση των ιόντων  $\text{OH}^-$  με τις ακμές του ορυκτού οδηγούν σε μείωση του φορτίου των σωματιδίων του Cl 25A [Delgado et al. 1986a, Swartzen & Matijevic 1974].

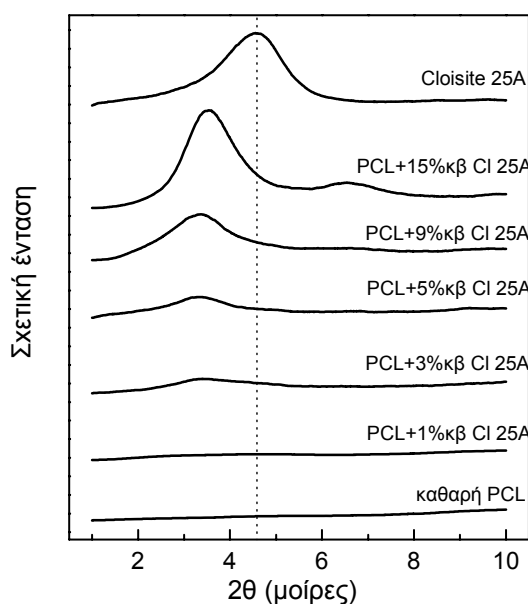


**Διάγραμμα 8.1.** Δυναμικό ζ για το φυσικό και το τροποποιημένο ορυκτό σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος.

#### 8.3.2. Μορφολογία των νανοσύνθετων υλικών

Οι αλλαγές στην ενδοστρωματική απόσταση του ορυκτού μετά την ανάμειξή του με το πολυμερές εξετάστηκαν με περίθλαση ακτίνων X. Στο Διάγραμμα 8.2 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα του τροποποιημένου ορυκτού και των νανοσύνθετων υλικών. Όπως φαίνεται, το τροποποιημένο ορυκτό παρουσιάζει μια χαρακτηριστική κορυφή, η οποία αντιστοιχεί σε ισοπλεγματική απόσταση ( $d_{(001)}$ ) ίση

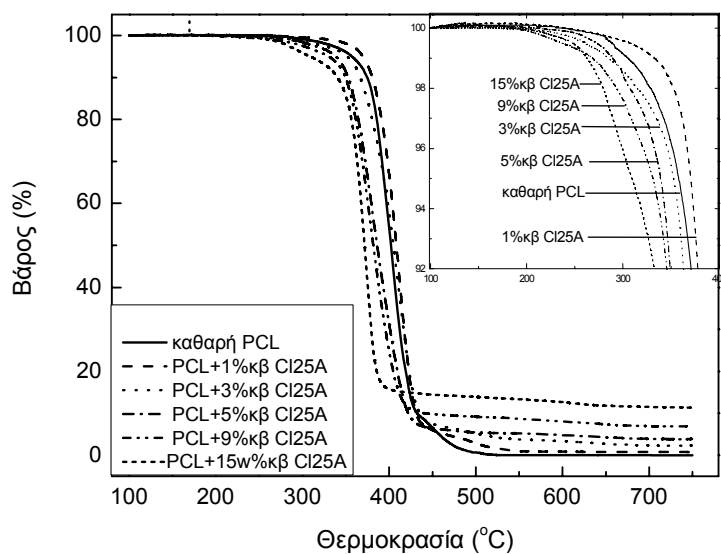
με 18.6 Å. Με την εισαγωγή του πολυμερούς η κορυφή αυτή μετατοπίζεται σε μικρότερες τιμές 2θ υποδεικνύοντας ότι οι αλυσίδες του πολυμερούς έχουν εισχωρήσει μεταξύ των στρωμάτων του ορυκτού διογκώνοντας τη δομή του. Η παρουσία της κορυφής αυτής υποδηλώνει ότι η δομή των νανοσύνθετων υλικών είναι παρεμβληθείσα, χωρίς να αποκλείεται η συνύπαρξη πλήρως διεσπαρμένων στρωμάτων. Αύξηση της συγκέντρωσης του CI 25A προκαλεί ενίσχυση της έντασης της χαρακτηριστικής κορυφής. Σε αντίθεση με τα νανοσύνθετα από PLLA (Διάγραμμα 7.3), στα οποία η ισοπλεγματική απόσταση του ορυκτού ήταν άρρηκτα συνδεδεμένη με τα συγκέντρωση του τροποποιημένου μοντιμοριλλονίτη, στα νανοσύνθετα με PCL η  $d_{(001)}$  δεν επηρεάστηκε από τη συγκέντρωση του ορυκτού.



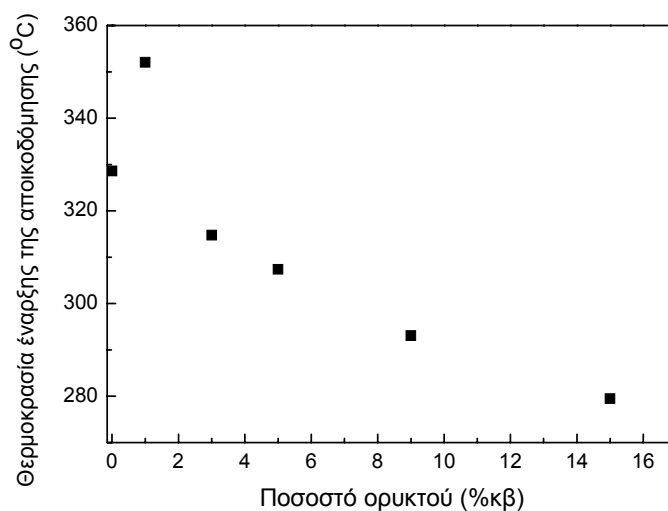
**Διάγραμμα 8.2.** Ακτινογραφήματα XRD των νανοσύνθετων υλικών PCL με διάφορες περιεκτικότητες οργανικά τροποποιημένου ορυκτού.

### 8.3.3. Θερμικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών

Οι καμπύλες TGA των υβριδικών υλικών σε αδρανή ατμόσφαιρα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 8.3α, ενώ στο Διάγραμμα 8.3β περιγράφεται η επίδραση του ποσοστού του ορυκτού στη θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης του υλικού ( $T_0$ ). Ως  $T_0$  θεωρείται η θερμοκρασία στην οποία το απαλλαγμένο από υγρασία υλικό χάνει το 2% του αρχικού του βάρους.



(α)



(β)

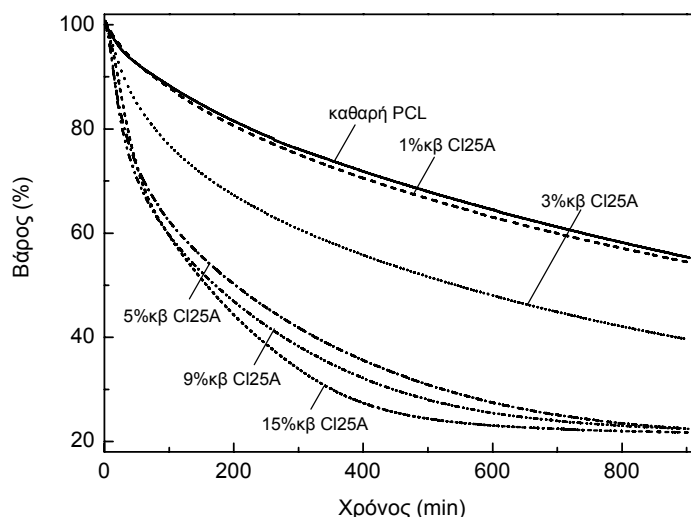
**Διάγραμμα 8.3.** (α) Καμπύλες TGA των υβριδικών υλικών από PCL με διάφορες συγκεντρώσεις οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη σε αδρανή ατμόσφαιρα. (β) Επίδραση του ποσοστού του ορυκτού στη θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης του υβριδικού υλικού.

Η καθαρή PCL αρχίζει να διασπάται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 300 °C. Προσθήκη πολύ μικρής ποσότητας τροποποιημένου ορυκτού (περίπου 1% κβ) βελτιώνει τη θερμική σταθερότητα του υλικού καθυστερώντας την απώλεια βάρους



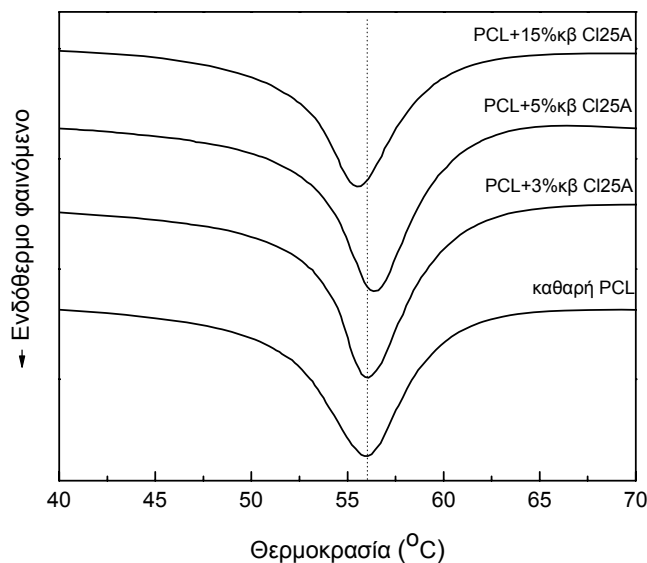
του. Ωστόσο, αύξηση του ποσοστού αυτού αποσταθεροποιεί το πολυμερές προκαλώντας μείωση της  $T_0$ . Αυτό μπορεί να οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης του αμμωνίου, το οποίο αποικοδομείται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες σε σχέση με το καθαρό πολυμερές [Zanetti et al. 2001a].

Διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας των υβριδικών υλικών πραγματοποιήθηκε και σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (250 °C) υπό την παρουσία αέρα. Αν και συνήθως η παρουσία του διογκωμένου ορυκτού καθυστερεί την διείσδυση του οξυγόνου από τον αέρα στη μάζα του πολυμερούς, ενώ παράλληλα δυσχεραίνει και τη διαφυγή των αερίων προϊόντων της αποικοδόμησης [Gilman et al. 2000, Zanetti et al. 2001a], στην παρούσα περίπτωση η εισαγωγή των αργιλοπυριτικών στρωμάτων επέφερε αύξηση του ρυθμού εξαέρωσης των πολυμερών, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 8.4.



**Διάγραμμα 8.4.** Επίδραση της συγκέντρωσης του τροποποιημένου ορυκτού στην απώλεια βάρους των υβριδικών υλικών σε συνθήκες οξείδωσης και ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (250 °C).

Στο Διάγραμμα 8.5 παρουσιάζεται η συμπεριφορά του υλικού κατά την τήξη. Το σημείο τήξης του καθαρού πολυμερούς δεν διαφοροποιείται σημαντικά με την παρουσία του πολυστρωματικού ορυκτού. Παρόμοιες διαπιστώσεις αναφέρθηκαν και από τους Di και συνεργάτες [Di et al. 2003] που μελέτησαν τις ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών PCL/αργιλοπυριτικών ορυκτών, τα οποία δημιουργήθηκαν με ανάμειξη τήγματος.



**Διάγραμμα 8.5.** Ενδόθερμες καμπύλες τήξης για το καθαρό πολυμερές και τα υβριδικά υλικά.

#### 8.3.4. Μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών

Οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Είναι φανερό ότι η ενσωμάτωση του ανόργανου υλικού ενισχύει το μέτρο ελαστικότητας του πολυμερούς. Τα στρώματα του μοντμοριλλονίτη, λόγω του μικρού μεγέθους τους, παρέχουν μεγάλη επιφάνεια περιορίζοντας την κινητικότητα των αλυσίδων του πολυμερούς και αυξάνοντας τη δυσκαμψία του. Οι Kornmann και συνεργάτες [Kornmann et al. 2002] ανέφεραν ότι η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας σχετίζεται με την αύξηση στον ενεργό όγκο των σωματιδίων του μοντμοριλλονίτη, η οποία προκαλείται από τη διόγκωση των ανόργανων σωματιδίων. Η προσρόφηση του πολυμερούς στα στρώματα του ορυκτού ίσως συνεισφέρει, επίσης, στην ενίσχυση της ιδιότητας αυτής [Shi et al. 1996]. Οι Usuki και συνεργάτες [Usuki et al. 1995] αποδίδουν το φαινόμενο αυτό στην ιοντική αλληλεπίδραση ανάμεσα στο πολυμερές και στο ορυκτό, η οποία επηρεάζει την κρυσταλλικότητα της μήτρας γύρω από τα διεσπαρμένα ανόργανα στρώματα.

Η PCL διατηρεί ένα αρκετά υψηλό επίπεδο ελατότητας ακόμη και μετά την προσθήκη των ανόργανων σωματιδίων λόγω του εξαιρετικού διεπιφανειακού δεσμού μεταξύ των δύο συστατικών. Το νανοσύνθετο υλικό εμφανίζει επιμήκυνση που φτάνει το 500% σε υψηλά ποσοστά ορυκτού (15% κβ). Έτσι, τα υβριδικά υλικά

συνδυάζουν την αυξημένη δυσκαμψία με ικανοποιητική ελατότητα διευρύνοντας το πεδίο εφαρμογών του πολυμερούς.

Αν και η προσθήκη του ορυκτού ενισχύει σε μικρό βαθμό την τάση διαρροής του πολυμερούς, η τάση θραύσης παρουσιάζει μείωση με την αύξηση της συγκέντρωσης του ανόργανου ενισχυτικού. Μειωμένη αντοχή σε νανοσύνθετα PCL με πολυστρωματικά ορυκτά παρατηρήθηκε και από άλλους ερευνητές [Lepoittevin et al. 2002a]. Ο Wang και οι συνεργάτες του [Wang et al. 2005] ισχυρίζονται ότι η μειωμένη αντοχή σε νανοσύνθετα υλικά οφείλεται πιθανόν σε διάφορες ατέλειες που υπάρχουν στη μορφολογία τους. Αυτές οι ατέλειες μπορούν να περιλαμβάνουν την παγίδευση του αέρα κατά τη δημιουργία του υλικού, με αποτέλεσμα το σχηματισμό κενών, τα οποία είναι υπεύθυνα για την αστοχία του υλικού [Singh et al. 2002]. Επίσης, μπορεί να οφείλεται στην ανομοιογενή κατανομή του ορυκτού στο δείγμα [Zilg et al. 1999].

**Πίνακας 8.1.** Επίδραση του ποσοστού του τροποποιημένου ορυκτού στις μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών.

Δείγμα	Τάση διαρροής (MPa)	Τάση θραύσης (MPa)	Επιμήκυνση (%)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)
Καθαρή PCL	14.5±1	26.5±2.5	702±28	305±17
1% κβ Cl25A	16.6±0.7	23.8±1.7	632±37	321±15
3% κβ Cl25A	16.9±1.2	22.7±1.2	588±24	342±21
5% κβ Cl25A	18±1.2	21±2	561±30	394±28
9% κβ Cl25A	16.3±1.5	20.3±2	532±28	467±18
15% κβ Cl25A	14.9±1.7	18.1±2.3	494±32	563±40

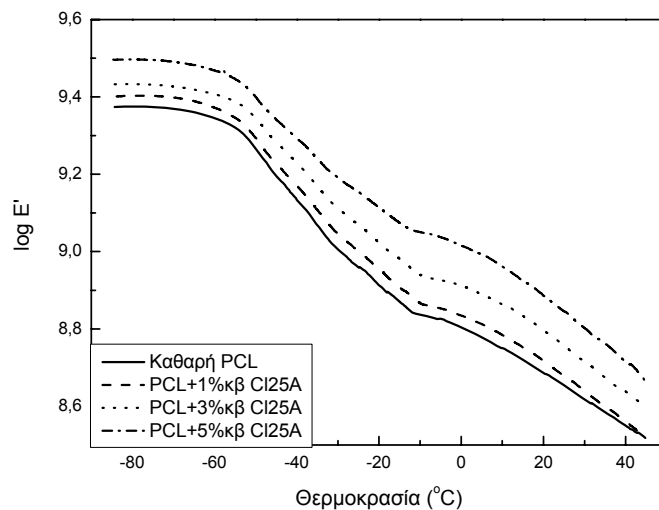
#### 8.3.5. Δυναμικές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών

Στο Διάγραμμα 8.6α παρουσιάζεται η εξάρτηση του μέτρου αποθήκευσης ( $E'$ ) των υλικών από τη θερμοκρασία. Φαίνεται ότι τα νανοσύνθετα υλικά εμφανίζουν υψηλότερες τιμές  $E'$  σε σχέση με το καθαρό πολυμερές, σε ολόκληρη την περιοχή θερμοκρασιών που εξετάστηκε. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στον υψηλό λόγο των δύο διαστάσεων που διαθέτουν τα διασπαρμένα στρώματα του ορυκτού, καθώς, επίσης, και στις συνεργικές τους ιδιότητες με το πολυμερές. Το μέτρο αποθήκευσης είναι

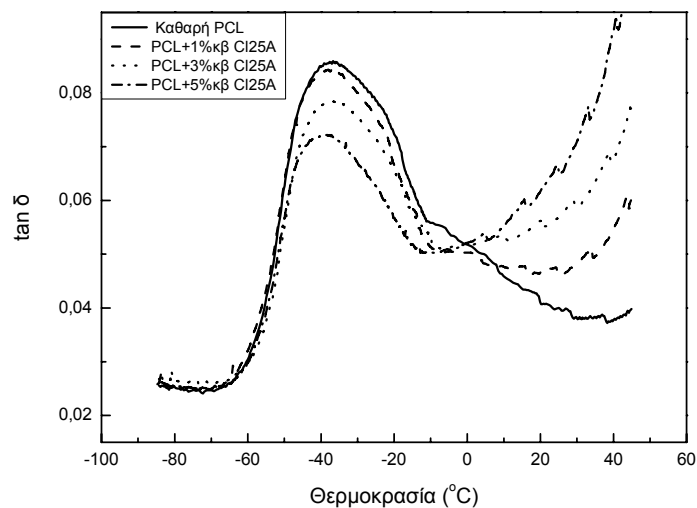
ανάλογο με την συγκέντρωση του ορυκτού, ενώ καθώς η θερμοκρασία ανυψώνεται, η αύξηση της ιδιότητας αυτής γίνεται εντονότερη. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει ενίσχυση της θερμομηχανικής σταθερότητας των υλικών σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Η εφαπτομένη απωλείας ( $\tan\delta$ ) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 8.6β. Στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης η κορυφή της καμπύλης  $\tan\delta$  των νανοσύνθετων υλικών έχει ελαφρώς μετατοπισθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες γεγονός που υποδηλώνει ότι τα νανοσωματίδια του ορυκτού επηρεάζουν τις κινήσεις του πολυμερούς που έχει εισχωρήσει ανάμεσά τους. Αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού μειώνει την ένταση της κορυφής αυτής.

Στην πραγματικότητα, η δυναμική του πολυμερούς που βρίσκεται περιορισμένο σε περιοχή με μέγεθος μικρότερο από μερικές δεκάδες νανομέτρα παρουσιάζει έντονες διαφοροποιήσεις από το κύριο μέρος του [Alcoutlabi & McKenna 2005, Mundra et al. 2007]. Τέτοια συμπεριφορά μπορεί να παρατηρηθεί σε πολυμερή που είναι περιορισμένα σε πόρους [Jackson & McKenna 1991], σε στρώματα ξένων υλικών [Lu & Nutt 2003, Rittigstein & Torkelson 2006] ή άλλων φάσεων (όπως κρυστάλλων) του ίδιου υλικού ή σε λεπτά υμένα [Forrest & Dalnoki-Veress 2001, Kim et al. 2000, Roth & Dutcher 2005]. Αρκετές έρευνες [Anastasiadis et al. 2000, Maiti et al. 2002, Vaia et al. 1993, Zax et al. 2000] των επιπτώσεων του περιορισμού του πολυμερούς στο χώρο μεταξύ των στρωμάτων του μοντμοριλλονίτη έδειξαν ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι είτε υπερβολικά αδύναμη, γεγονός που καθιστά τον εντοπισμό της ανέφικτο, είτε έχει υποστεί ταπείνωση. Η άτακτη διευθέτηση των αλυσίδων του πολυμερούς στον ενδοστρωματικό χώρο μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της πυκνότητας του πολυμερούς και συνεπώς σε ταπείνωση της  $T_g$  [Jackson & McKenna 1991]. Οι Masenelli-Varlot και συνεργάτες [Masenelli-Varlot et al. 2002] απέδωσαν την ταπείνωση της  $T_g$  στην παρουσία του τασιενεργού συστατικού το οποίο αυξάνει την κινητικότητα των αλυσίδων του πολυμερούς (συνέπεια πλαστικοποίησης). Οι Rittigstein και Torkelson [Rittigstein & Torkelson 2006] ανέφεραν ότι η  $T_g$  των νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών μπορεί, είτε να αυξηθεί, είτε να μειωθεί, ρυθμίζοντας τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς/ενισχυτικού. Οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να οδηγήσουν σε αύξηση της τιμής της  $T_g$  σε σχέση με την τιμή που παρουσιάζει το πολυμερές στη κύρια μάζα του [Keddie et al. 1994].



(α)



(β)

**Διάγραμμα 8.6.** Επίδραση του ποσοστού του τροποποιημένου ορυκτού (α) στο μέτρο αποθήκευσης και (β) στην εφαπτομένη απωλείας των υβριδικών υλικών.

### Παραγωγή νανοσύνθετων υλικών πολυ(L-γαλακτικού οξέος)/μοντμοριλλονίτη με τη χρήση διαλύτη και την εφαρμογή διάτμησης: Συγκριτική μελέτη

#### 9.1. Εισαγωγή

Πολλές πορείες παραγωγής νανοσύνθετων υλικών έχουν δοκιμασθεί στο εργαστήριο. Όλες αυτές οι πορείες χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: Τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα και τη μέθοδο τήγματος [Alexandre & Dubois 2000]. Στην πρώτη επιλέγεται ένας διαλύτης, ο οποίος διαλύει το πολυμερές και διογκώνει το ορυκτό και με ανάδευση δημιουργείται ένα ομοιογενές μείγμα τριών συστατικών. Το τελικό προϊόν προκύπτει με την απομάκρυνση του διαλύτη. Στη δεύτερη, το νανοσύνθετο υλικό σχηματίζεται, όταν τήγμα πολυμερούς και το φυλλόμορφο ορυκτό έρχονται σε στενή επαφή στατικά ή με την εφαρμογή διατμητικών τάσεων. Οι δύο αυτές τεχνικές παρουσιάστηκαν αναλυτικά στο κεφάλαιο 2.

Παρόλο που η διαδικασία που ακολουθείται για τη δημιουργία του νανοσύνθετου υλικού είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη διασπορά του πολυστρωματικού ορυκτού στη μήτρα του πολυμερούς, πολύ λίγες είναι οι εργασίες στις οποίες τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων που προαναφέρθηκαν συγκρίνονται μεταξύ τους [Filippi et al. 2007, Finnigan et al. 2004, Shen et al. 2002, Valsecchi et al. 2006], ενώ καμία δεν αναφέρεται σε νανοσύνθετα πολυ(γαλακτικού οξέος).

Στο κεφάλαιο αυτό διερευνάται η παρασκευή υβριδικών υλικών πολυ(L-γαλακτικού οξέος) τόσο με την μέθοδο εναπόθεσης από διάλυμα, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το  $\text{CHCl}_3$ , όσο και με τη χρήση ενός μικροεκβολέα που μπορεί να λειτουργήσει και ως αναμείκτης. Σκοπός είναι η μελέτη της επίδρασης της

διαδικασίας παρασκευής στη δομή και τις θερμικές ιδιότητες των τελικών υβριδικών υλικών PLLA/C<sub>16</sub>MMT.

## 9.2. Πειραματικό μέρος

### 9.2.1 Υλικά

Λεπτομέρειες για τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν (PLLA, NaMMT, CHCl<sub>3</sub>, HDA) φαίνονται στο κεφάλαιο 6. Η διαδικασία τροποποίησης του φυσικού ορυκτού περιγράφεται στο κεφάλαιο 5.

### 9.2.2. Παρασκευή των υβριδικών υλικών

Τα νανοσύνθετα υλικά παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το CHCl<sub>3</sub> (η διαδικασία περιγράφεται στο κεφάλαιο 6), καθώς και με τη χρήση μικροεκβολέα-αναμείκτη (Minilab της ThermoHaake) σε θερμοκρασία 190°C. Η ταχύτητα περιστροφής των κοχλιών ήταν 200 rpm, ενώ ο χρόνος ανάμειξης 10 min. Κατά τη διάρκεια της ανάμειξης υπήρχε σταθερή ροή αερίου N<sub>2</sub>.

Δημιουργήθηκαν δύο σειρές δειγμάτων. Στην πρώτη σειρά ο μοντμοριλλονίτης τροποποιήθηκε με ποσότητα αλκυλαμμωνίου ισοδύναμη με 140% της CEC του ορυκτού και το ποσοστό του στο τελικό νανοσύνθετο υλικό διέφερε από 1 έως 9% κβ. Στη δεύτερη ο μοντμοριλλονίτης τροποποιήθηκε με συγκεντρώσεις αλκυλαμμωνίου ισοδύναμες με 30-300% της CEC του ορυκτού και η περιεκτικότητα σε ανόργανο συστατικό στα τελικά νανοσύνθετα ήταν σταθερή και ίση με 3% κβ.

### 9.2.3. Χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών

Η δομή των σύνθετων υλικών εξετάστηκε με περίθλαση ακτίνων X με τη βοήθεια περιθλασιμέτρου 3003 TT της εταιρίας Rich. Seifert. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας ήταν  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$  (CuK $\alpha$ ), ενώ χρησιμοποιήθηκε φίλτρο Ni. Η περιοχή 2 $\theta$  που διερευνήθηκε ήταν από 2° έως 30° με βήμα 0.01 και χρόνο μέτρησης για κάθε βήμα 15 s.

Τα θερμικά χαρακτηριστικά των σύνθετων υλικών μελετήθηκαν με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης. Περιγραφή του τρόπου διεξαγωγής των μετρήσεων φαίνεται στην παράγραφο 6.2.4.

Η θερμική σταθερότητα των υλικών ελέγχθηκε με θερμοσταθμική ανάλυση με συσκευή Shimadzu, TGA-50, σε ατμόσφαιρα αζώτου, με ρυθμό ροής 20 cm<sup>3</sup>/min και σε στάσιμο αέρα. Ο ρυθμός θέρμανσης ήταν 10 °C/min, ενώ η τελική θερμοκρασία ήταν ίση με 750 °C. Το βάρος των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για όλα τα σύνθετα υλικά ήταν περίπου 2 mg. Μετρήσεις TGA διεξήχθησαν και σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (260 °C) με την παρουσία αέρα.

### 9.3. Αποτελέσματα και σχολιασμός

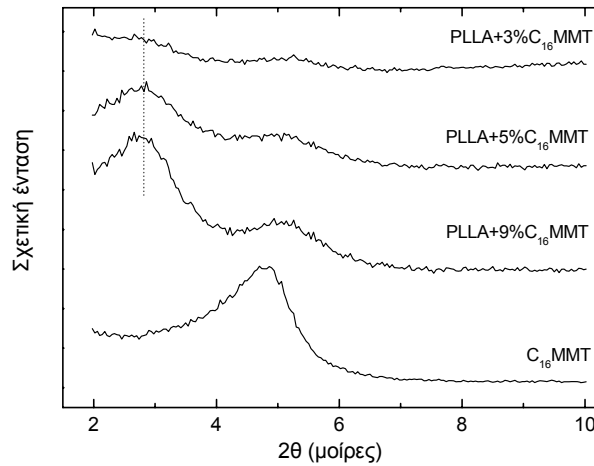
#### 9.3.1. Διαφοροποίηση του ποσοστού του ορυκτού

##### 9.3.1.1. Μορφολογία των νανοσύνθετων υλικών

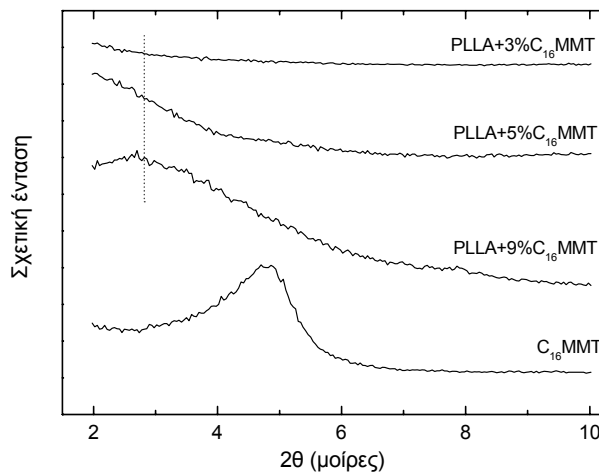
Στο Διάγραμμα 9.1 φαίνονται τα ακτινογραφήματα XRD των υβριδικών υλικών με διάφορα ποσοστά C<sub>16</sub>MMT τα οποία προέκυψαν με τη μέθοδο ανάμειξης τήγματος (α) και εναπόθεσης από διάλυμα (β). Από το διάγραμμα προκύπτει ότι η ενδοστρωματική απόσταση του ορυκτού στα σύνθετα που παρασκευάστηκαν με την πρώτη μέθοδο παραμένει σταθερή ανεξάρτητα από το ποσοστό του ανόργανου ενισχυτικού. Αντίθετα, η αντίστοιχη απόσταση στα υλικά που παρασκευάστηκαν από διάλυμα αυξάνεται με αύξηση του ποσοστού του πολυμερούς. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και από άλλους ερευνητές, οι οποίοι μελέτησαν τη δημιουργία σύνθετων PEO/MMT με τις παραπάνω μεθόδους [Shen et al. 2002].

Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει, επίσης, ότι, ενώ τα νανοσύνθετα που προέρχονται από τήγμα εμφανίζουν δομή κυρίως παρεμβληθείσα, στα υλικά που προέκυψαν από διάλυμα επιτυγχάνεται καλύτερη διασπορά του ανόργανου συστατικού στη μήτρα του πολυμερούς. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι στα υλικά με ποσοστό ορυκτού χαμηλότερο από 5 % δεν διακρίνεται η κορυφή του ορυκτού στο ακτινογράφημα υποδηλώνοντας ότι η δομή των υλικών είναι κυρίως διεσπαρμένη.





(α)



(β)

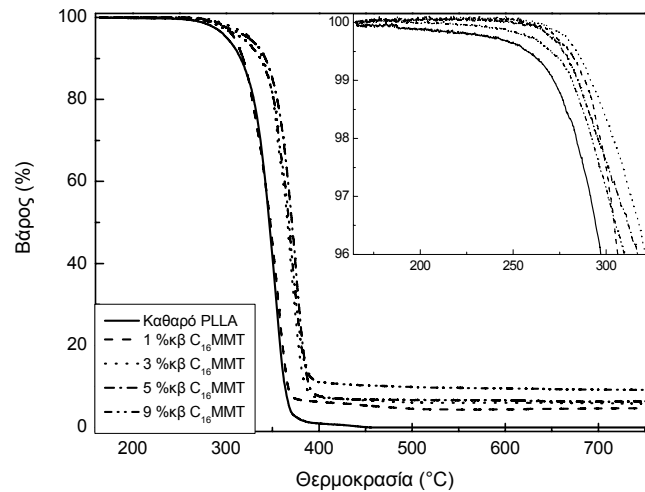
**Διάγραμμα 9.1.** Ακτινογραφήματα XRD υβριδικών υλικών τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο (α) τήγματος και (β) εναπόθεσης από διάλυμα.

Ο βαθμός διασποράς του ορυκτού διερευνήθηκε και σε νανοσύνθετα φθοροελαστομερούς/MMT προερχόμενα με τις παραπάνω μεθόδους [Valsecchi et al. 2006]. Προέκυψε ότι διεσπαρμένη δομή εμφάνισαν μόνο τα υβριδικά υλικά που παρασκευάστηκαν από διάλυμα πολυμερούς και στα οποία πραγματοποιήθηκε βραδεία εξάτμιση του διαλύτη. Αντίθετα, οι Finnigan και συνεργάτες [Finnigan et al. 2004] ανέφεραν ότι σε συστήματα πολυουρεθάνης/MMT ελαφρώς καλύτερη αναμειξιμότητα των δύο συστατικών επιτυγχάνεται με τη χρήση διατμητικών τάσεων. Οι Filippi και συνεργάτες [Filippi et al. 2007] που μελέτησαν την επίδραση των δύο μεθόδων στη δημιουργία νανοσύνθετων συμπολυμερούς αιθυλενίου και ακρυλικού οξέος με πολυστρωματικά ορυκτά διαπίστωσαν ότι μόνο η μέθοδος τήγματος ήταν επιτυχημένη. Επίσης, συμπέραναν ότι η δομή των εμφωλιασμένων νανοσύνθετων που

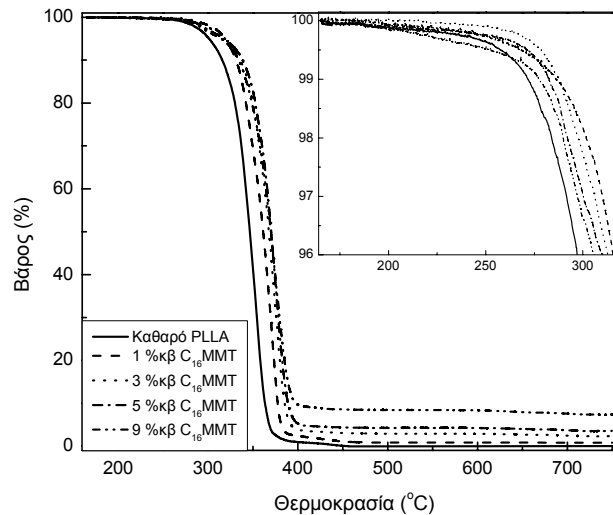
προέκυψαν ήταν ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του ακρυλικού οξέος στο συμπολυμερές, την περίσσεια του τασιενεργού συστατικού που χρησιμοποιήθηκε για την τροποποίηση του ορυκτού, το ποσοστό του ορυκτού, την εφαρμογή διατμητικών τάσεων κατά τη θέρμανση και των διαστάσεων των αρχικών σωματιδίων του ορυκτού.

#### 9.3.1.2. Θερμική συμπεριφορά των νανοσύνθετων υλικών

Στα Διάγραμματα 9.2 και 9.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης σε αδρανή ατμόσφαιρα και οι συνθήκες οξείδωσης αντίστοιχα για τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν με τις δύο μεθόδους, ενώ στο Διάγραμμα 9.4 φαίνεται η επίδραση της διαδικασίας παρασκευής στη θερμοκρασία κατά την οποία το σύνθετο χάνει το 2% του βάρους του. Είναι φανερό ότι τόσο σε αδρανή ατμόσφαιρα, όσο και σε συνθήκες οξείδωσης, τα νανοσύνθετα που προέκυψαν από τήγμα εμφανίζουν πιο ενισχυμένη θερμική σταθερότητα, καθώς η θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησής τους είναι αυξημένη. Το γεγονός αυτό οφείλεται πιθανότατα στην δομή των υβριδικών. Όπως προέκυψε από την ανάλυση ακτίνων X, η δομή των νανοσύνθετων που προέκυψαν από τήγμα PLLA είναι κυρίως παρεμβληθείσα, ενώ στα υλικά που δημιουργήθηκαν από διάλυμα ο βαθμός διασποράς του ορυκτού είναι μεγαλύτερος και συνεπώς το ποσοστό των πλήρως διεσπαρμένων στρωμάτων είναι αυξημένο. Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί [Gilman et al. 2000, Preston et al. 2004] ότι τα νανοσύνθετα με δομή παρεμβληθείσα εμφανίζουν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα συγκρινόμενα με αυτά που εμφανίζουν διεσπαρμένη δομή. Επιπρόσθετα, η τεχνική που ακολουθείται για την παρασκευή των νανοσύνθετων ενδεχομένως να επηρεάζει τη διαδικασία δημιουργίας ενός μονωτικού ανθρακοποιημένου στρώματος στην επιφάνεια του υλικού, όταν αυτό θερμαίνεται σε ατμόσφαιρα οξείδωσης.



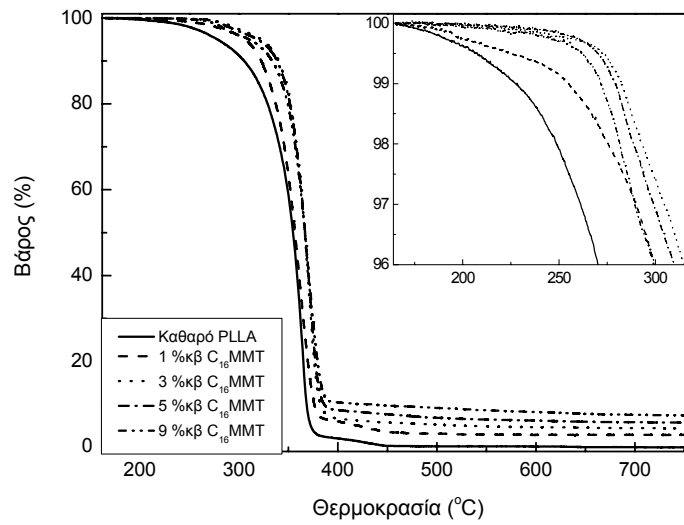
(α)



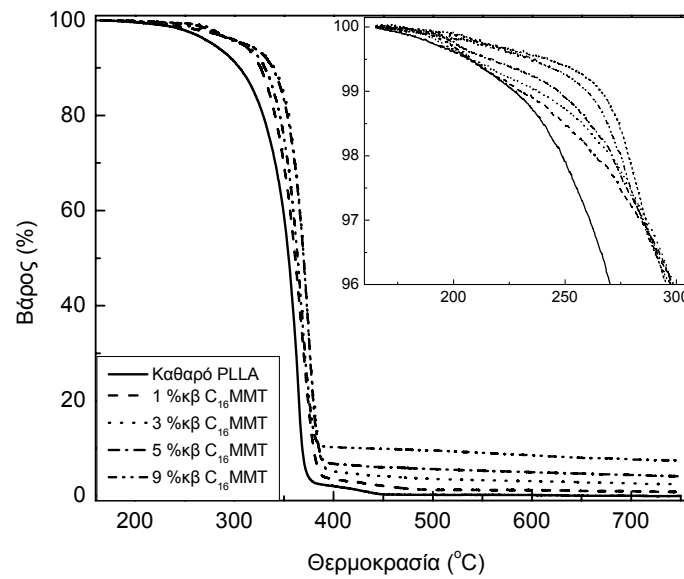
(β)

**Διάγραμμα 9.2.** Καμπύλες TGA υβριδικών υλικών τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο (α) τήγματος και (β) εναπόθεσης από διάλυμα σε αδρανή ατμόσφαιρα.

Στο Διάγραμμα 9.4α παρουσιάζεται η επίδραση της περιεκτικότητας του ενισχυτικού στη θερμική σταθερότητα των υλικών σε αδρανή ατμόσφαιρα. Τα υλικά παρουσίασαν μέγιστη θερμική σταθερότητα με προσθήκη χαμηλού ποσοστού ενισχυτικού, ενώ σε συγκεντρώσεις  $C_{16}MMT$  μεγαλύτερες από 3% κβ η αποικοδόμηση του υλικού επιταχύνθηκε.



(α)

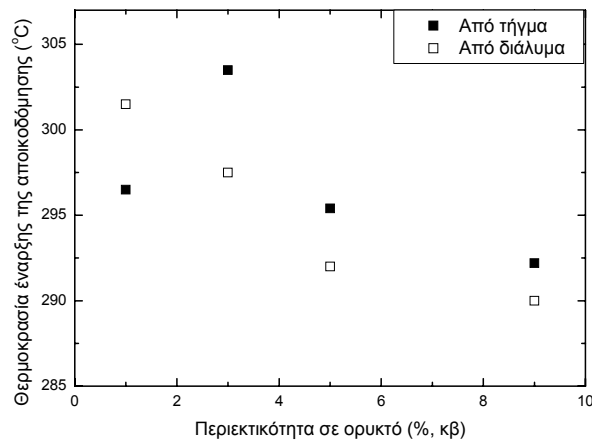


(β)

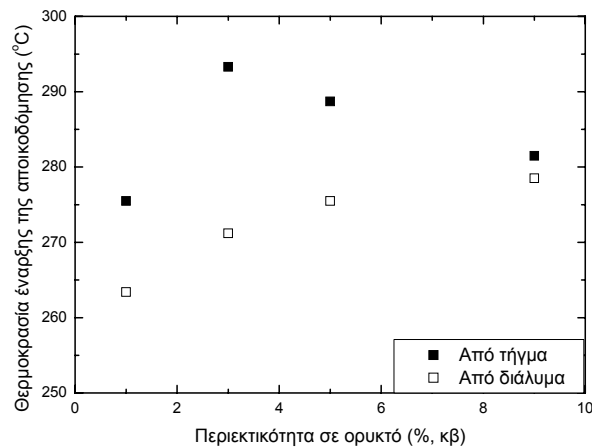
**Διάγραμμα 9.3.** Καμπύλες TGA υβριδικών υλικών τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο (α) τήγματος και (β) εναπόθεσης από διάλυμα σε συνθήκες οξείδωσης.

Αντίθετα, με την παρουσία αέρα (Διάγραμμα 9.4β), η διαφοροποίηση της ποσότητας του ενισχυτικού είχε διαφορετική επίδραση στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τις δύο μεθόδους. Έτσι, ενώ στα υλικά που προέκυψαν από διάλυμα η θερμοκρασία στην οποία ξεκινά η αποικοδόμηση αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας του ορυκτού, στα σύνθετα που δημιουργήθηκαν με ανάμειξη

τήγματος η θερμική σταθερότητα μειώνεται, όταν η προσθήκη του ορυκτού ξεπεράσει το 3% κβ. Είναι γεγονός ότι η αύξηση του ποσοστού του ενισχυτικού έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της περιεκτικότητας του τασιενεργού συστατικού στο σύνθετο. Όμως, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που απαιτείται για την παρασκευή του νανοσύνθετου με τη μέθοδο τήγματος, η παρουσία του αλκυλαμμωνίου συντελεί στην υδρόλυση των αλυσίδων του πολυμερούς, με αποτέλεσμα τη μείωση του μοριακού του βάρους και ως εκ τούτου τη θερμική του αποσταθεροποίηση [Nam et al. 2006, Paul et al. 2003].

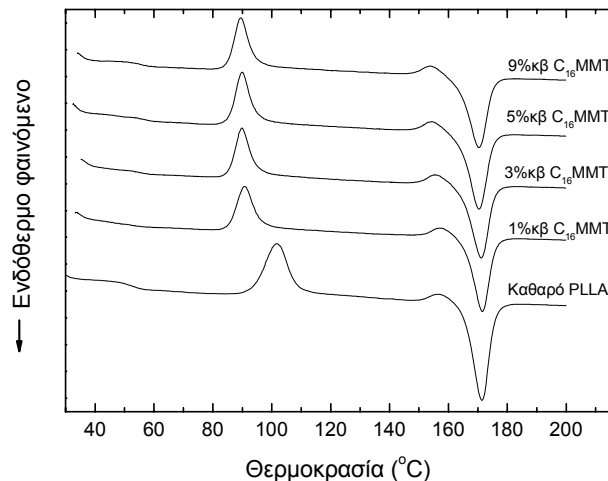


(α)

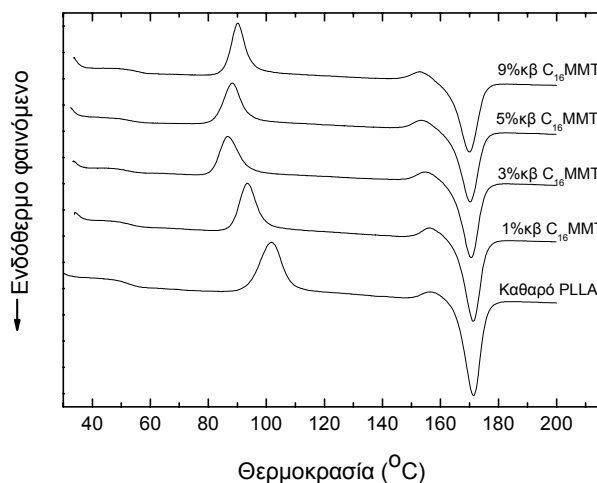


(β)

**Διάγραμμα 9.4.** Επίδραση της διαδικασίας παρασκευής των υβριδικών υλικών καθώς και της περιεκτικότητάς τους σε ενισχυτικό στη θερμοκρασία που πραγματοποιείται ελάττωση της μάζας τους κατά 2% (α) σε αδρανή ατμόσφαιρα (N<sub>2</sub>) και (β) σε συνθήκες οξείδωσης (αέρας).



(α)

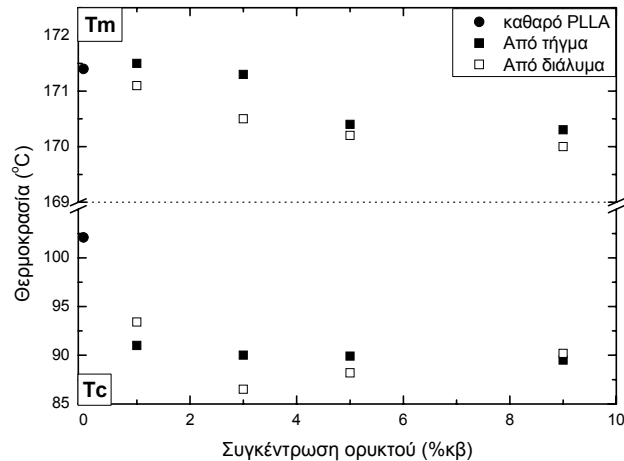


(β)

**Διάγραμμα 9.5.** Θερμογραφήματα DSC των νανοσύνθετων υλικών PLLA με διάφορα ποσοστά C<sub>16</sub>MMT, τα οποία προέκυψαν με τη μέθοδο (α) ανάμειξης τήγατος και (β) εναπόθεσης από διάλυμα.

Τα θερμικά χαρακτηριστικά των υβριδικών υλικών εξετάστηκαν και με DSC και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 9.5. Η επίδραση της μεθόδου που ακολουθείται για τη δημιουργία των νανοσύνθετων στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση ( $T_c$ ) και το σημείο τήξης ( $T_m$ ) του πολυμερούς φαίνεται στο Διάγραμμα 9.6. Και στις δύο περιπτώσεις η προσθήκη των νανοσωματιδίων διευκολύνει τη διαδικασία κρυστάλλωσης επιφέροντας ταπείνωση της  $T_c$ . Τα στρώματα του ορυκτού, λόγω του μικρού μεγέθους του και του υψηλού λόγου των δύο διαστάσεων που διαθέτουν, παρέχουν μεγάλη επιφάνεια και δρουν ως

κέντρα εμπυρήνωσης συμβάλλοντας θετικά στη κρυστάλλωση του πολυμερούς [Ray et al. 2003]. Παρόμοια είναι και η επίδραση της περίσσειας του αμμωνίου το ποσοστό της οποίας αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του τροποποιημένου ορυκτού.



**Διάγραμμα 9.6.** Επίδραση της διαδικασίας παραγωγής στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_c$ ) και στο σημείο τήξης ( $T_m$ ) των νανοςύνθετων υλικών.

Ωστόσο, στα υλικά που προέκυψαν από διάλυμα παρατηρείται αύξηση της  $T_c$ , όταν η συγκέντρωση του τροποποιημένου ορυκτού ξεπεράσει το 3% κβ. Υψηλές συγκεντρώσεις ανόργανου συστατικού και περίσσειας αμμωνίου μπορούν να επιβραδύνουν τη διαδικασία ανάπτυξης των σφαιρουλιτών ενεργώντας ως φυσικά εμπόδια και παρεμποδίζοντας τη διάχυση των μορίων του πολυμερούς [Di et al. 2005]. Αντίθετα, η ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών κατά την παρασκευή των σύνθετων με τη μέθοδο τήγματος οδηγεί σε διάσπαση μέρους της επιφανειοδραστικής ουσίας που βρίσκεται σε περίσσεια. Η μειωμένη συγκέντρωση του τασιενεργού συστατικού και ο χαμηλότερος βαθμός διασποράς του ανόργανου συστατικού, όπως προέκυψε από την ανάλυση XRD, έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία λιγότερων κέντρων εμπυρήνωσης, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να ενσωματώσουν το πολυμερές που βρίσκεται κοντά στις θέσεις αυτές ακόμα και στην περίπτωση που το ποσοστό του  $C_{16}MMT$  είναι 9% κβ.

Η ενσωμάτωση του ανόργανου ορυκτού προκαλεί μικρή ταπείνωση του σημείου τήξεως και στους δύο τύπους των νανοςύνθετων. Η ταπείνωση αυτή είναι ελαφρώς πιο έντονη στα σύνθετα που παρασκευάστηκαν μέσω διαλύματος πιθανόν λόγω της καλύτερης αναμειξιμότητας μεταξύ των δύο συστατικών.

### 9.3.2. Διαφοροποίηση του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού

#### 9.3.2.1. Μορφολογία των νανοσύνθετων υλικών

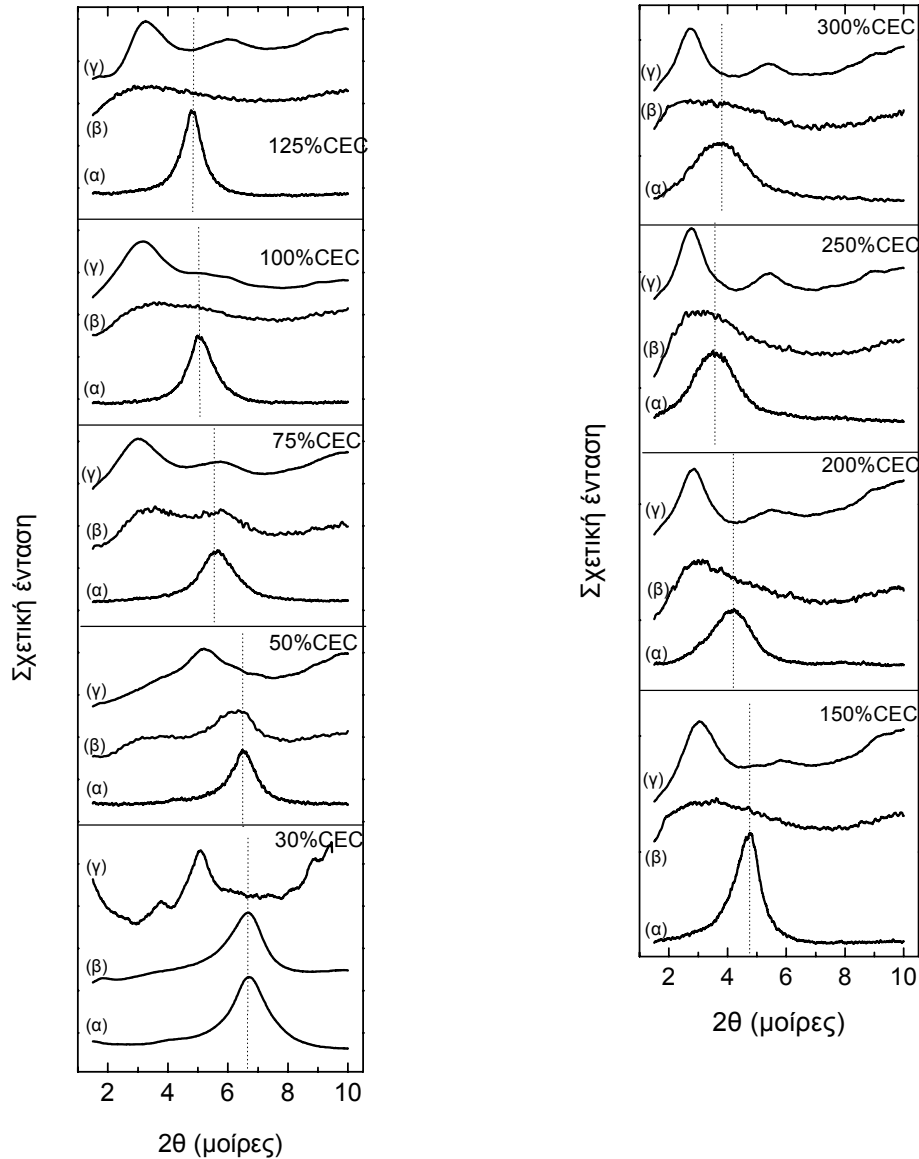
Η μορφολογία των δειγμάτων που προέκυψαν με τις δύο τεχνικές διερευνήθηκε με ανάλυση XRD και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 9.7. Σε επίπεδα τροποποίησης χαμηλότερα από τη CEC του ορυκτού το υβριδικό ορυκτό που δημιουργήθηκε από διάλυμα εμφανίζει δύο κορυφές, η μία εκ των οποίων ακριβώς στις ίδιες μοίρες με το τροποποιημένο ορυκτό. Αυτό σημαίνει ότι η ποσότητα του τασιενεργού συστατικού που χρησιμοποιήθηκε για την τροποποίηση δεν ήταν επαρκής, καθώς ένα μέρος του ορυκτού υπέστη διόγκωση λόγω της εισχώρησης των αλυσίδων του πολυμερούς, ενώ στο υπόλοιπο η ισοπλεγματική απόσταση του ορυκτού δεν μεταβλήθηκε. Αντίθετα στα υλικά που προέκυψαν από τήγμα υπήρξε μετατόπιση της χαρακτηριστικής κορυφής του τροποποιημένου MMT σε μικρότερες τιμές  $2\theta$  γεγονός που υποδηλώνει ότι πραγματοποιήθηκε διείσδυση του PLLA ανάμεσα στα στρώματα του  $C_{16}$ MMT, ακόμα και σε πολύ χαμηλά επίπεδα τροποποίησης. Διόγκωση ορυκτού με χαμηλό βαθμό τροποποίησης αναφέρθηκε και σε νανοσύνθετα PP τροποποιημένου με μηλεϊνικό ανυδρίτη, τα οποία δημιουργήθηκαν με ανάμειξη τήγματος [Zhao et al. 2003].

Στην περίπτωση που το ορυκτό τροποποιήθηκε με ποσότητα επιφανειοδραστικής ουσίας μεγαλύτερη από τη CEC του MMT και οι δύο μέθοδοι οδήγησαν στη δημιουργία νανοσύνθετου. Ωστόσο, η διασπορά του ορυκτού ήταν καλύτερη στα σύνθετα που προέκυψαν από διάλυμα, καθώς στο ακτινογράφημα η χαρακτηριστική κορυφή του ορυκτού εμφανίζεται σε μικρότερες γωνίες, ενώ είναι διευρυμένη σε σχέση με την αντίστοιχη κορυφή των υλικών που παρήχθησαν από τήγμα. Η διεύρυνση των κορυφών οφείλεται σε διατάραξη της τάξης στον τρόπο διεύθυνσης των στρωμάτων του ορυκτού και επομένως σε αλληλοεπικάλυψη ανακλάσεων που αντιστοιχούν σε διαφορετικές ισοπλεγματικές αποστάσεις.

Κατά τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα η απώλεια εντροπίας, λόγω των περιορισμένων αλυσίδων του πολυμερούς μεταξύ των στρωμάτων του ορυκτού, αντισταθμίζεται από την αύξηση της εντροπίας λόγω εκρόφησης μορίων του διαλύτη που είχαν προηγουμένως προσροφηθεί στην επιφάνεια του ορυκτού [Vaia et al. 1993]. Αυτά τα μόρια αντικαθίστανται από τις αλυσίδες του πολυμερούς που έχουν διεισδύσει. Έλεγχος της επίδρασης του βαθμού τροποποίησης στην κολλοειδή



συμπεριφορά του ορυκτού (βλέπε κεφάλαιο 5) έδειξε ότι στις περιπτώσεις που το ορυκτό είχε τροποποιηθεί με συγκέντρωση τασιενεργού συστατικού μικρότερη της CEC του ορυκτού, η διασπορά του στο  $\text{CHCl}_3$  δεν ήταν δυνατή. Για το λόγο αυτό δεν πραγματοποιήθηκε ολοκληρωμένη διείσδυση του πολυμερούς στον ενδοστρωματικό χώρο της αργίλου.

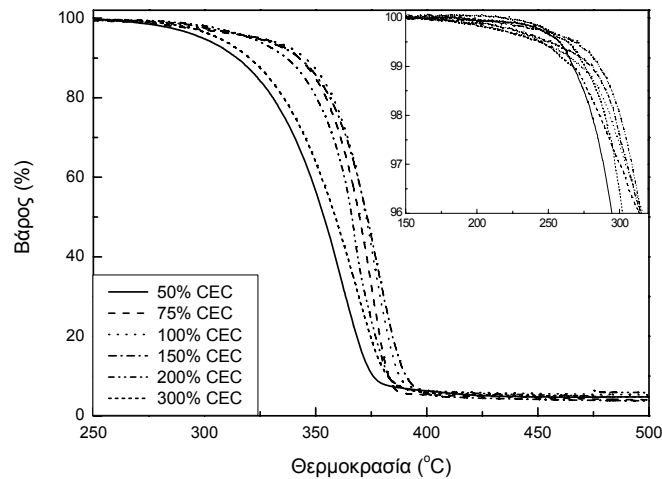


**Διάγραμμα 9.7.** Ακτινογραφήματα XRD για (α) το τροποποιημένο ορυκτό και τα υβριδικά υλικά που προέκυψαν με τη μέθοδο (β) εναπόθεσης από διάλυμα και (γ) ανάμειξης τήγματος.

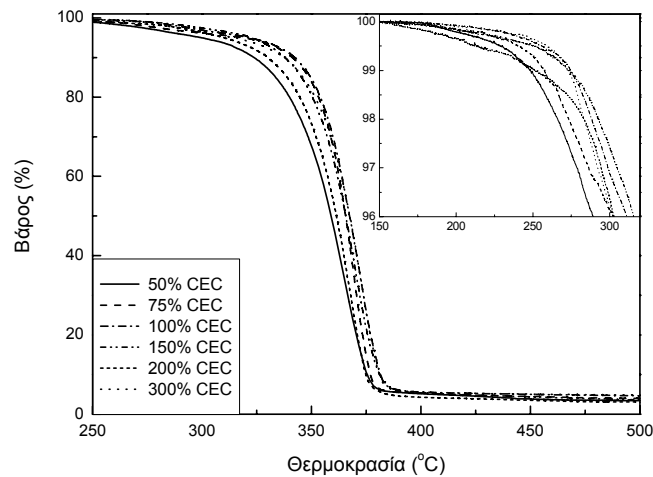
Αντίθετα, στη μέθοδο της ανάμειξης τήγματος η ωθούσα δύναμη για τη διείδυση του πολυμερούς παρέχεται μέσω των πολικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πολυμερούς και της επιφάνειας του ορυκτού [Vaia & Giannelis 1997a], καθώς η συνολική μεταβολή της εντροπίας είναι σχεδόν μηδενική (η απώλεια της εντροπίας που προκαλείται από τον περιορισμό του πολυμερούς στον ενδοστρωματικό χώρο αντισταθμίζεται από την αναδιοργάνωση των αλυσίδων του τασιενεργού συστατικού στο χώρο που έχει διευρυνθεί, λόγω της διείδυσης του πολυμερούς) [Vaia & Giannelis 1997b]. Μελέτες της διαδικασίας παραγωγής των υβριδικών υλικών με τη μέθοδο τήγματος έδειξαν ότι ο βαθμός διείδυσης του πολυμερούς μεταξύ των στρωμάτων του ορυκτού εξαρτάται κυρίως από τη συμβατότητα μεταξύ του τροποποιημένου ορυκτού και του πολυμερούς και όχι τόσο από τις διατμητικές τάσεις που εφαρμόζονται ή την περιεκτικότητα σε ορυκτό [Dennis et al. 2001, Homminga et al. 2005, Lertwimolnun & Vergnes 2005, 2006].

#### 9.3.2.2. Θερμική συμπεριφορά τω νανοσύνθετων υλικών

Στο Διάγραμμα 9.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης για τα σύνθετα που δημιουργήθηκαν με ανάμειξη τήγματος σε αδρανή και οξειδωτική ατμόσφαιρα, ενώ τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τα υλικά που προέκυψαν από διάλυμα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.2. Σε όλα τα υλικά που εξετάστηκαν το ποσοστό του ανόργανου συστατικού ήταν σταθερό (3% κβ). Η επίδραση των μεθόδων παραγωγής στη θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης του υλικού (υπολογισμένη σε απώλεια βάρους 2%) παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 9.9. Όπως και στην περίπτωση που υπήρχε διαφοροποίηση στο ποσοστό του ενισχυτικού, τα υλικά που δημιουργήθηκαν με ανάμειξη τήγματος εμφανίζουν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα, λόγω της παρεμβληθείσας δομής που παρουσιάζουν [Gilman et al. 2000]. Επίσης, η επίδραση του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού στη θερμική σταθερότητα των υλικών ήταν ανεξάρτητη της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε.



(α)

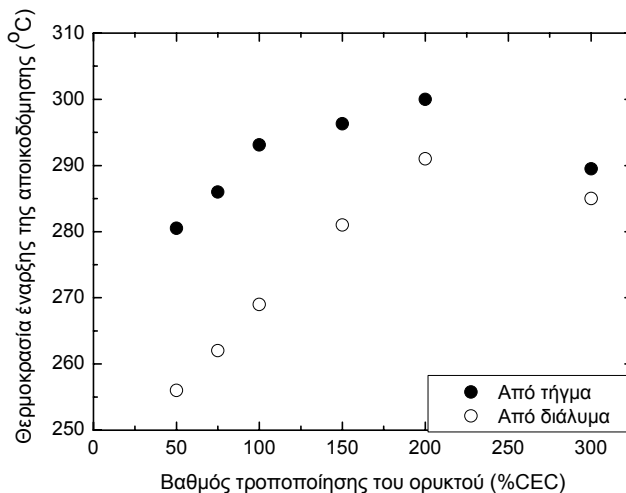


(β)

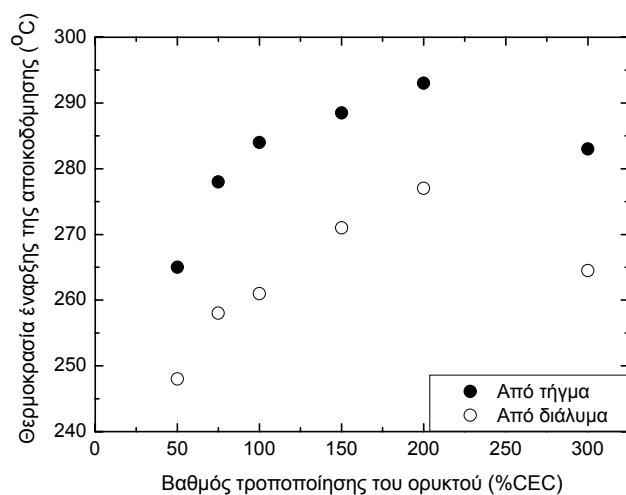
**Διάγραμμα 9.8.** Καμπύλες TGA για τα σύνθετα PLLA/C<sub>16</sub>MMT τροποποιημένου με διάφορες συγκεντρώσεις HDA (α) σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> και (β) στον αέρα.

Η θερμική σταθερότητα των υβριδικών υλικών ελέγχθηκε και σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (260°) με την παρουσία αέρα. Ο ρυθμός ελάττωσης βάρους του σύνθετου που προέκυψε από τήγμα παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 9.10, ενώ ο χρόνος που απαιτείται για 40% απώλεια μάζας και για τους δύο τύπους των σύνθετων φαίνεται στο Διάγραμμα 9.11. Ενώ σε χαμηλά επίπεδα τροποποίησης του ορυκτού τα σύνθετα που προέκυψαν από τήγμα εμφανίζουν ελαφρώς χαμηλότερο ρυθμό απώλειας βάρους, σε συγκεντρώσεις HDA μεγαλύτερες από 150% της CEC του ορυκτού παρατηρείται σημαντική επιτάχυνση της αποικοδόμησής τους. Αυτό

ενδεχόμενα απορρέει από την παρουσία της υψηλής θερμοκρασίας κατά τη δημιουργία των υλικών, η οποία σε συνδυασμό με την περίσσεια της επιφανειοδραστικής ουσίας προωθούν την υδρόλυση των αλυσίδων του πολυμερούς με αποτέλεσμα τη μείωση του μοριακού του βάρους [Nam et al. 2006, Paul et al. 2003].

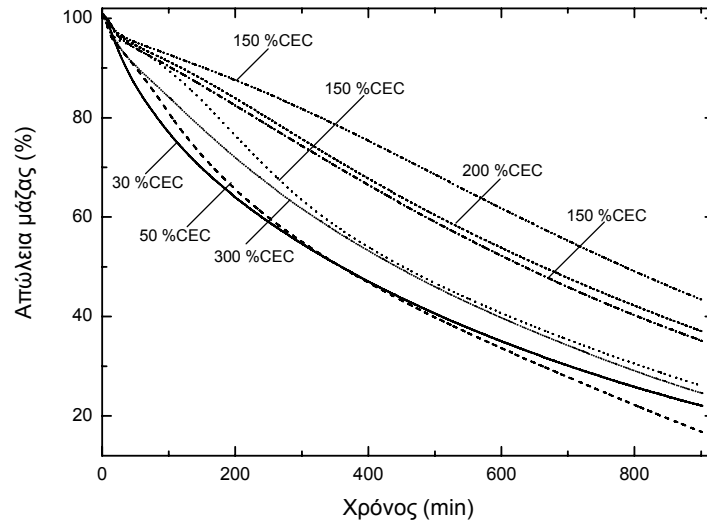


(α)

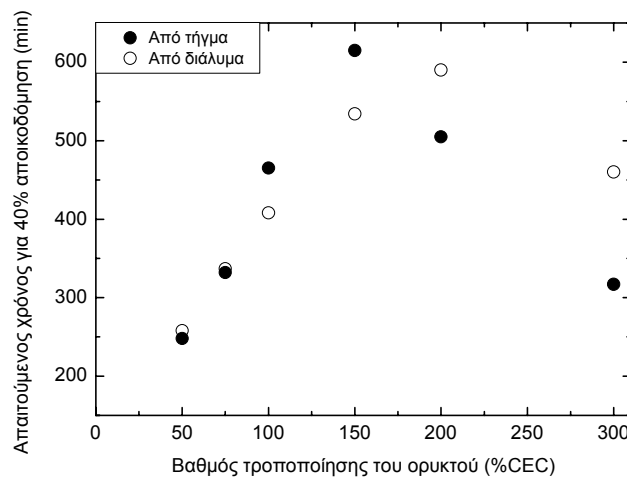


(β)

**Διάγραμμα 9.9.** Επίδραση της διαδικασίας παρασκευής και του βαθμού τροποποίησης του ουρικού στη θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης (υπολογισμένη σε απώλεια βάρους 2%) του νανοσύνθετου υλικού σε (α) αδρανή και (β) οξειδωτική ατμόσφαιρα.

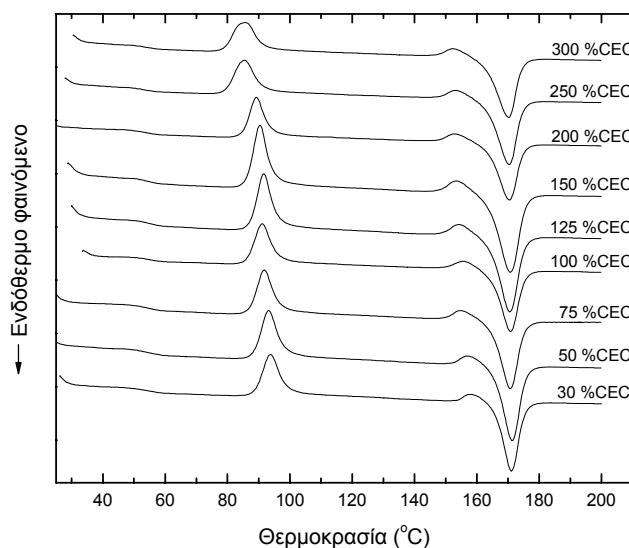


**Διάγραμμα 9.10.** Ρυθμός απώλειας μάζας του σύνθετου υλικού που παρασκευάστηκε με ανάμειξη τήγματος ως συνάρτηση του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού σε οξειδωτική ατμόσφαιρα και ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (260 °C).



**Διάγραμμα 9.11.** Επίδραση της διαδικασίας παρασκευής στο χρόνο που απαιτείται για 40% αποικοδόμηση του νανοσύνθετου υλικού

Στο Διάγραμμα 9.12 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα DSC των σύνθετων υλικών που δημιουργήθηκαν με ανάμειξη τήγματος, ενώ τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τα υλικά που προέκυψαν από διάλυμα φαίνονται στο Διάγραμμα 6.5. Η επίδραση της διαδικασίας παρασκευής στα θερμοκά χαρακτηριστικά ( $T_g$ ,  $T_c$  και  $T_m$ ) των νανοσύνθετων υλικών παρατίθεται στον Πίνακα 9.1.



**Διάγραμμα 9.12.** Θερμογραφήματα DSC σύνθετων υλικών PLLA με MMT που είχε υποστεί τροποποίηση σε διαφορετικό βαθμό (σε σχέση με τη CEC του ορυκτού) μετά από απότομη ψύξη τους. Τα υλικά παρασκευάστηκαν με ανάμειξη τήγματος.

Όπως προκύπτει από τον πίνακα αυτό η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη μέθοδο που ακολουθείται για τη δημιουργία του σύνθετου. Δεν συμβαίνει, όμως, το ίδιο και για την θερμοκρασία κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση, η τιμή της οποίας έχει άμεση σχέση με τον τρόπο παρασκευής του υλικού. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις τασιενεργού συστατικού ο βαθμός διασποράς του τροποποιημένου ορυκτού είναι υψηλότερος στα σύνθετα που προέκυψαν από τήγμα. Έτσι, δημιουργούνται αυξημένα κέντρα εμπυρήνωσης διευκολύνοντας την κρυστάλλωση του πολυμερούς, γεγονός που προκαλεί ταπείνωση της  $T_c$ . Όταν, όμως, η τροποποίηση του μοντμοριλλονίτη περιλαμβάνει συγκέντρωση τασιενεργού υψηλότερη από CEC του ορυκτού, τα νανοσύνθετα προερχόμενα από διάλυμα εμφανίζουν καλύτερη διασπορά του ορυκτού. Τα διεσπαρμένα στρώματα του ορυκτού και τα συσσωματώματα του τασιενεργού που βρίσκεται σε περίσσεια λειτουργούν ως επιπρόσθετα κέντρα εμπυρήνωσης με αποτέλεσμα τα νανοσύνθετα αυτά να εμφανίζουν χαμηλότερη τιμή της  $T_c$ .

Η μέθοδος παρασκευής δεν είχε κάποια σημαντική επίδραση στο σημείο τήξης, όπως προκύπτει από τον Πίνακα 9.1.

**Πίνακας 9.1.** Θερμικά χαρακτηριστικά σύνθετων υλικών που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους ανάμειξης τήγματος και εναπόθεσης από διάλυμα.

Προστιθέμενη ποσότητα HDA (%CEC)	Θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης (°C)		Θερμοκρασία κρυστάλλωσης (°C)		Σημείο τήξης (°C)	
	Από τήγμα	Από διάλυμα	Από τήγμα	Από διάλυμα	Από τήγμα	Από διάλυμα
	30	53.8	53.2	93.8	100.5	171.2
50	54.1	53.7	93.2	97.2	171.2	171.2
75	54.4	53.9	92	96.2	170.8	171.2
100	55.1	55.5	91.5	93.2	170.7	170.5
125	55.2	55.4	91.5	91.9	170.5	170.3
150	55.5	55.3	90.5	86.9	170.6	170.2
200	53.2	54.3	89.2	83.6	170.4	169.9
250	53.1	53.3	85.4	82.6	170.3	169.9
300	53.8	51.6	85.2	83.1	170.2	169.9

### Παραγωγή μικροκυψελωτών δομών νανοσύνθετων βιοαποικοδομήσιμων πολυμερικών υλικών

#### 10.1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφορες διεργασίες στις οποίες χρησιμοποιούνται υπερκρίσιμα ρευστά για τη δημιουργία αφρών, μικροσωματιδίων, μεμβρανών και ινών με βάση τα πολυμερή [Tomasko et al. 2003b]. Κυψελωτά (πορώδη) πολυμερή μπορούν να δημιουργηθούν με τη χρήση υπερκρίσιμου ρευστού ως μέσου πορογέννησης. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή το πολυμερές εκτίθεται σε ατμόσφαιρα του υπερκρίσιμου ρευστού (συνήθως CO<sub>2</sub> ή N<sub>2</sub>) σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Στη συνέχεια το σύστημα οδηγείται σε θερμοδυναμική αστάθεια, είτε με ταχεία εκτόνωση, είτε με απότομη αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία προκαλεί εμπυρήνωση και ανάπτυξη των πόρων στη μήτρα του πολυμερούς [Goel & Beckman 1994a]. Στα άμορφα πολυμερή η ανάπτυξη των πόρων συνεχίζεται μέχρι το πολυμερές να περάσει στην υαλώδη κατάσταση [Aroga et al. 1998, Goel & Beckman 1995].

Ωστόσο, λόγω της παρουσίας κενών στη μήτρα του πολυμερούς, οι αφροί συνήθως εμφανίζουν μειωμένη μηχανική αντοχή. Πρόσφατα, προτάθηκε η χρήση κυψελωτών υλικών με πόρους διαμέτρου μικρότερης από 10 μm και πυκνότητα πόρων 10<sup>9</sup> πόρους/cm<sup>3</sup> [Baldwin et al. 1996]. Τα υλικά αυτά καλούνται μικροκυψελωτά και εμφανίζουν υψηλή αντοχή σε κρούση, μεγάλη δυσθραυστότητα, υψηλό λόγο δυσκαμψίας προς βάρος, μεγάλη αντοχή σε συνθήκες κόπωσης καθώς, επίσης, και χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με τα συμβατικά πορώδη πολυμερή [Baldwin et al. 1996]



Τα μικροκυψελωτά πολυμερή, συνήθως, παράγονται με χρήση υπερκρίσιμου CO<sub>2</sub> ως μέσου πορογέννεσης σε υψηλές πιέσεις και όχι πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Ορισμένες φορές για την επίτευξη δομών με ομοιόμορφους πόρους και αυξημένη αριθμητική πυκνότητα (αριθμό πόρων σε συγκεκριμένο όγκο), χρησιμοποιούνται μέσα εμπυρήνωσης, όπως ορυκτά του μαγνησίου, στεατικός ψευδάργυρος, στεατικό ασβέστιο και ανθρακικό ασβέστιο [Shen et al. 2005, Yang & Han 1984].

Την τελευταία δεκαετία η χρήση πολυστρωματικών πυριτιούχων ορυκτών έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητών καθώς βελτιώνουν σημαντικά τις ιδιότητες του πολυμερούς [Alexandre & Dubois 2000]. Σε σχέση με τα ενισχυτικά, οι διαστάσεις των οποίων είναι στην κλίμακα των μικρομέτρων, τα νανοσωματίδια αργιλιοπυριτικών ορυκτών προσφέρουν μοναδικές ιδιότητες. Λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και του υψηλού λόγου διαμέτρου προς πάχος που διαθέτουν, αλλά και της συγγένειας των σωματιδίων αυτών με τη μήτρα του πολυμερούς, μπορούν να διαφοροποιήσουν τη διαδικασία εμπυρήνωσης και την ανάπτυξη των πόρων [Di et al. 2005, Ito et al. 2006, Lee et al. 2005a, Lee et al. 2007, Mitsunaga et al. 2003, Tomasko et al. 2004, Zeng et al. 2003].

Ειδικότερα, κατά την παραγωγή πορωδών δομών με χρήση μέσων πορογέννεσης τα ανόργανα νανοσωματίδια συνήθως ενεργούν ως κέντρα εμπυρήνωσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους των πόρων και την αύξηση της αριθμητικής τους πυκνότητας. Έτσι, μικροκυψελωτές δομές μπορούν να παραχθούν ρυθμίζοντας την αλληλεπίδραση μεταξύ του πολυμερούς, των στρωμάτων ορυκτού και του CO<sub>2</sub> σε συνδυασμό με τις συνθήκες της διεργασίας. Παράλληλα, το γεγονός ότι τα σωματίδια του ορυκτού ενεργούν ως ενισχυτικό μέσο, μπορεί να διευρύνει το εύρος των ιδιοτήτων των υλικών αυτών και συνεπώς και το πεδίο εφαρμογών τους.

Ο Okamoto και οι συνεργάτες του [Okamoto et al. 2001] κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι κατά τη διαδικασία δημιουργίας πόρων σε νανοσύνθετα πολυπροπυλενίου (PP)/μοντμοριλλονίτη πραγματοποιείται προσανατολισμός των στρωμάτων του ορυκτού περιμετρικά των πόρων ενισχύοντας το τοίχωμά τους. Σε πορώδη νανοσύνθετα πολυ(καρβονικής διφαινόλης Α) (PC)/τροποποιημένου πολυστρωματικού ορυκτού βρέθηκε ότι η παρουσία του ορυκτού αυξάνει την αριθμητική πυκνότητα των πόρων και οδηγεί στην ομοιόμορφη ανάπτυξή τους [Zhai et al. 2006]. Αυξημένη αριθμητική πυκνότητα πόρων παρατηρήθηκε και σε νανοσύνθετα αφροπλαστικά πολυουρεθάνης [Cao et al. 2005, Mondal & Khakhar

2007]. Τα υλικά αυτά εμφάνισαν και ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες. Ο Ema με τους συνεργάτες του [Ema et al. 2006] δημιούργησαν πορώδη υλικά πολυ(γαλακτικού οξέος) με τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη και διαπίστωσαν ότι το σύστημα πολυμερούς/τροποποιημένου ορυκτού εμφανίζει μικρότερη επιφανειακή τάση σε σχέση με το καθαρό πολυμερές. Αυτό έχει ως συνέπεια την ελάττωση του ενεργειακού φράγματος για τη δημιουργία ενός σταθερού αρχικού πυρήνα πορογένεσης και την επικράτηση της ετερογενούς εμπυρήνωσης. Οι Jo και Naguib [Jo & Naguib 2007a, b, c] μελέτησαν την επίδραση της παρουσίας του τροποποιημένου ορυκτού στις μηχανικές ιδιότητες πορώδων υλικών με βάση το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE). Βρήκαν ότι η εισαγωγή του πολυστρωματικού ορυκτού ενισχύει τις μηχανικές ιδιότητες των αφροπλαστικών στον εφελκυσμό, ενώ αποκτούν τη μέγιστή τους τιμή σε ποσοστό ίσο με 0.5% κβ. Για το ίδιο πολυμερές, ο Velasco και οι συνεργάτες του [Velasco et al. 2007] αναφέρουν ότι η μείωση στη διάμετρο των πόρων λόγω της εισαγωγής εκτορίτη οφείλεται στον περιορισμό του πολυμερούς μεταξύ των στρωμάτων του εκτορίτη. Επίσης, σημειώνουν ότι η διαδικασία δημιουργίας της πορώδους δομής διαφοροποιεί τη μορφολογία του νανοσύνθετου υλικού αυξάνοντας το ποσοστό των πλήρως διεσπαρμένων ανόργανων σωματιδίων.

Είναι φανερό, λοιπόν, ότι η εισαγωγή των σωματιδίων του ανόργανου ενισχυτικού επηρεάζει σημαντικά τη διεργασία παραγωγής πορώδων δομών. Γι' αυτόν το λόγο η διερεύνηση της επίδρασης των νανοσωματιδίων στη μορφολογία και τις ιδιότητες της τελικής πορώδους δομής παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον. Στο κεφάλαιο αυτό παρασκευάστηκαν νανοσύνθετα υλικά πολυ(D,L-γαλακτικού οξέος)/οργανικά τροποποιημένου MMT με τη χρήση μικροεκβολέα (μέθοδος τήγματος) και τα υλικά που προέκυψαν εξετάστηκαν ως προς τη μορφολογία και τη θερμική τους σταθερότητα. Στη συνέχεια, δημιουργήθηκαν πορώδεις δομές καθαρού, αλλά και νανοσύνθετου πολυμερούς με τη μέθοδο της ισοθερμοκρασιακής ταχείας εκτόνωσης με τη χρήση υπερκρίσιμου CO<sub>2</sub> ως μέσου πορογένεσης και μελετήθηκε ο ρόλος του πολυστρωματικού ορυκτού στην τελική πορώδη δομή.

## 10.2. Θεωρία εμπυρήνωσης

Η δημιουργία αρχικών πυρήνων πορογέννεσης κατά τη διάρκεια της εκτόνωσης μπορεί να οφείλεται, είτε σε ομογενή, είτε σε ετερογενή εμπυρήνωση. Κατά την ομογενή εμπυρήνωση οι πυρήνες πορογέννεσης δημιουργούνται λόγω της αυθόρμητης συγκέντρωσης μορίων του αρχικώς ροφημένου αερίου εντός της πολυμερικής μήτρας. Αντίθετα, κατά την ετερογενή εμπυρήνωση οι φυσαλίδες δημιουργούνται στη διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων (π.χ. του πολυμερούς και του ενισχυτικού). Συναντάται κυρίως σε σύνθετα πολυμερικά υλικά, όπου οι φυσαλίδες δημιουργούνται ευκολότερα στη διεπιφάνεια μεταξύ της πολυμερικής φάσης και του προσθέτου. Ωστόσο, η παρουσία της ετερογενούς εμπυρήνωσης δεν αποκλείει την ομογενή. Συνήθως, οι δύο διαφορετικές μορφές πορογέννεσης εξελίσσονται ταυτόχρονα. Ακόμα και σε περιπτώσεις που η ετερογενής ευνοείται θερμοδυναμικά (όταν δηλαδή έχει χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης) είναι δυνατό να συμβεί ομογενής εμπυρήνωση σε θέσεις που δεν επηρεάζονται από την ετερογενή [Colton & Suh 1987c].

Κατά την ομογενή εμπυρήνωση, ο ρυθμός με τον οποίο δημιουργούνται σταθεροί πυρήνες (εκφρασμένος σε αριθμό πυρήνων ανά μονάδα όγκου και ανά μονάδα χρόνου) δίνεται από τη σχέση [Colton & Suh 1987a, Goel & Beckman 1994a, Gunton 1999]:

$$N_{\text{hom}} = C_o f_o \exp\left(\frac{-\Delta G^*_{\text{hom}}}{kT}\right) \quad (10.1)$$

όπου  $C_o$  είναι η συγκέντρωση του αερίου στο πολυμερές,  $k$  η σταθερά του Boltzman και  $T$  η θερμοκρασία. Ο παράγοντας  $f_o$  ονομάζεται παράγοντας συχνότητας των μορίων του αερίου και εκφράζει τη συχνότητα με την οποία πυρήνες με κρίσιμη ακτίνα μετατρέπονται σε σταθερούς πόρους. Ο όρος  $\Delta G^*_{\text{hom}}$  εκφράζει το ενεργειακό φράγμα (energy barrier) που πρέπει να ξεπεραστεί για τη δημιουργία ενός σταθερού αρχικού πυρήνα της νέας φάσης και δίνεται από την εξίσωση:

$$\Delta G^*_{\text{hom}} = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta P^2} \quad (10.2)$$

όπου  $\gamma$  είναι η διεπιφανειακή τάση ανάμεσα στο πολυμερές και το αέριο και  $\Delta P$  είναι η ελάττωση της πίεσης κατά την εκτόνωση.

Στην ετερογενή εμπυρήνωση [Colton & Suh 1987b, c], ο ρυθμός με τον οποίο δημιουργούνται σταθεροί πυρήνες δίνεται από τη σχέση:

$$N_{\text{het}} = C_1 f_1 \exp\left(\frac{-\Delta G^*_{\text{het}}}{kT}\right) \quad (10.3)$$

όπου  $f_1$  είναι ο παράγοντας συχνότητας παρόμοιος με τον παράγοντα  $f_0$  και  $C_1$  είναι η συγκέντρωση των κέντρων ετερογενούς εμπυρήνωσης, ενώ το ενεργειακό φράγμα ( $\Delta G^*_{\text{het}}$ ) στην περίπτωση αυτή περιγράφεται από τη σχέση:

$$\Delta G^*_{\text{het}} = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta P^2} S(\theta) \quad (10.4)$$

όπου  $S(\theta)$  είναι ο συντελεστής μείωσης της απαιτούμενης ενέργειας, ο οποίος είναι συνάρτηση της γωνίας επαφής  $\theta$  στη διεπιφάνεια σύνθετου υλικού-αερίου και δίνεται από την εξίσωση [Zeng et al. 2003]:

$$S(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad (10.5)$$

### 10.3. Πειραματικό μέρος

#### 10.3.1. Υλικά

Το πολυ(D,L-γαλακτικό οξύ) (PDLLA) ήταν της εταιρείας Galactic, είχε κατά βάρος μέσο μοριακό βάρος 189000, συντελεστή πολυδιασποράς 2.8, ενώ ο οργανικά τροποποιημένος μοντμοριλλονίτης, Cloisite 25A (Cl 25A), αποκτήθηκε από την εταιρία Southern Clay Products, Inc.. Ο χημικός τύπος της επιφανειοδραστικής ουσίας που χρησιμοποιήθηκε για την τροποποίηση φαίνεται στην Εικόνα 9.1. Το CO<sub>2</sub> ήταν της εταιρείας Air Liquid Mediterranée και είχε καθαρότητα μεγαλύτερη από 99.98 % και η τριαιθυλενογλυκόλη ήταν της εταιρείας Aldrich με καθαρότητα >99%.

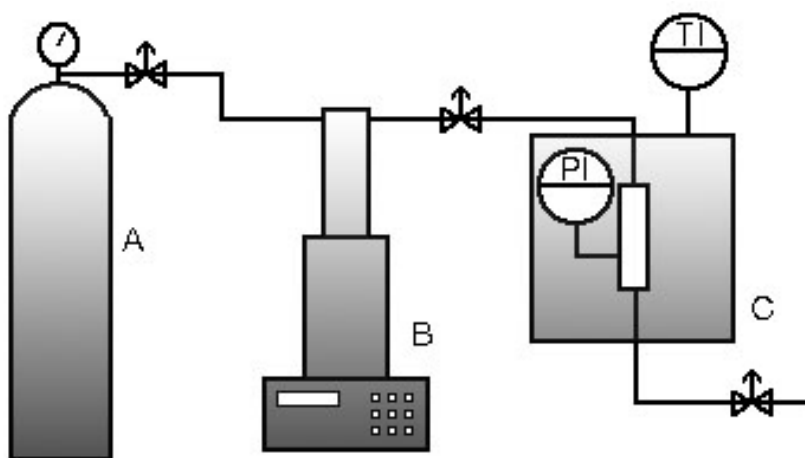
#### 10.3.2. Παραγωγή των νανοσύνθετων υλικών

Τα νανοσύνθετα υλικά παρασκευάστηκαν με ανάμειξη τήγματος του πολυμερούς με διάφορα ποσοστά οργανικά τροποποιημένου ορυκτού, σε μικρο-εκβολέα (ThermoHaake, Minilab). Η ανάμειξη πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 130°C, η ταχύτητα περιστροφής των κοχλιών ήταν 250 rpm, ενώ ο χρόνος ανάμειξης ήταν 25min. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας υπήρχε σταθερή ροή αερίου N<sub>2</sub>.

## 10.3.3. Παραγωγή των πορωδών δομών

Η δημιουργία των πορωδών δομών πραγματοποιήθηκε με την πειραματική διάταξη που παρουσιάζεται στην Εικόνα 10.1 [Τσιβιντζέλης 2006]. Είναι της εταιρείας ISCO<sup>®</sup> και αποτελείται από μία αντλία σύριγγας (syringe pump, ISCO 100DX) για τη συμπίεση του CO<sub>2</sub>, η οποία είναι συνδεδεμένη με θερμοστατούμενο κελί υψηλής πίεσης (ISCO SFX 2-10).

Ο έλεγχος της θερμοκρασίας γίνεται μέσω θερμομέτρου αντίστασης (Pt-100) και η θερμοστάτηση του δοχείου πραγματοποιείται μέσω κατάλληλου PID ρυθμιστή. Ο προσδιορισμός της σχετικής θερμοκρασίας γίνεται με ακρίβεια της τάξης του 0.1%, ενώ η διακύμανση της θερμοκρασίας γύρω από το σημείο ρύθμισης στις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων δεν ξεπερνά τους 0.2 K. Η συσκευή φέρει κατάλληλο μεταλλάκτη πίεσης. Η ακρίβεια στον προσδιορισμό της πίεσης είναι 0.1 bar. Η ρύθμιση της πίεσης γίνεται με μεταβολή της παροχής της αντλίας μέσω κατάλληλου ρυθμιστή. Η διακύμανση της πίεσης γύρω από το σημείο ρύθμισης στις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων δεν ξεπερνά τα  $\pm 0.2$  bar.



**Εικόνα 10.1.** Πειραματική διάταξη παραγωγής πορωδών δομών με τη μέθοδο της ισοθερμοκρασιακής ταχείας εκτόνωσης: (A) οβίδα CO<sub>2</sub>, (B) αντλία σύριγγας, (C) κελί υψηλής πίεσης [Τσιβιντζέλης 2006].

Ιδιαίτερα σπουδαίο χαρακτηριστικό της συσκευής είναι ότι το κελί υψηλής πίεσης καθώς και ένα μεγάλο μέρος από τις γραμμές εισόδου και εξόδου του CO<sub>2</sub> βρίσκονται εντός μεγάλης μεταλλικής μάζας, η οποία λειτουργεί ως θερμική αντίσταση, αυξάνοντας έτσι τη θερμική σταθερότητα του συστήματος. Αυτή η ιδιαιτερότητα είναι πολύ σημαντική καθώς για την παραγωγή πορωδών δομών

θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση, ενώ η απότομη ελάττωση της πίεσης του CO<sub>2</sub> οδηγεί σε ψύξη του συστήματος.

Τα νανοσύνθετα πολυμερή μορφοποιήθηκαν σε δισκία με διάμετρο 15 mm και πάχος 0.75 mm. Η μορφοποίηση έγινε με τη βοήθεια θερμαινόμενης πρέσας στους 80 °C. Το πολυμερές παρέμεινε σε αυτή τη θερμοκρασία για διάστημα 5 min και κατόπιν ψύχθηκε αργά μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Για την παραγωγή πορωδών δομών τα δισκία τοποθετήθηκαν εντός του κελιού υψηλής πίεσης. Στη συνέχεια προστέθηκε CO<sub>2</sub> μέχρι την επιθυμητή πίεση. Το σύστημα παρέμεινε σε σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας για διάστημα τουλάχιστον 4 ωρών, ώστε το CO<sub>2</sub> να διαλυθεί εντός της πολυμερικής μήτρας και να επέλθει κορεσμός. Κατόπιν το σύστημα εκτονώθηκε απότομα και ελήφθησαν οι πορώδεις δομές. Παρήχθησαν πορώδεις δομές καθαρού και νανοσύνθετου πολυ(D,L γαλακτικού οξέως) σε θερμοκρασία 45 °C και πιέσεις 120 και 150 bar. Σε όλες τις περιπτώσεις η εκτόνωση έγινε πολύ γρήγορα σε διάστημα μικρότερο των 15 s.

#### 10.3.4. Χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων υλικών και των πορωδών δομών

Ο βαθμός διασποράς του ενισχυτικού στο εσωτερικό της πολυμερικής μήτρας διερευνήθηκε με περίθλαση ακτίνων X, ενώ η θερμική σταθερότητα των υλικών με θερμοσταθμική ανάλυση. Λεπτομέρειες για τις συνθήκες διεξαγωγής των μετρήσεων παρουσιάζονται στην παράγραφο 6.2.4.

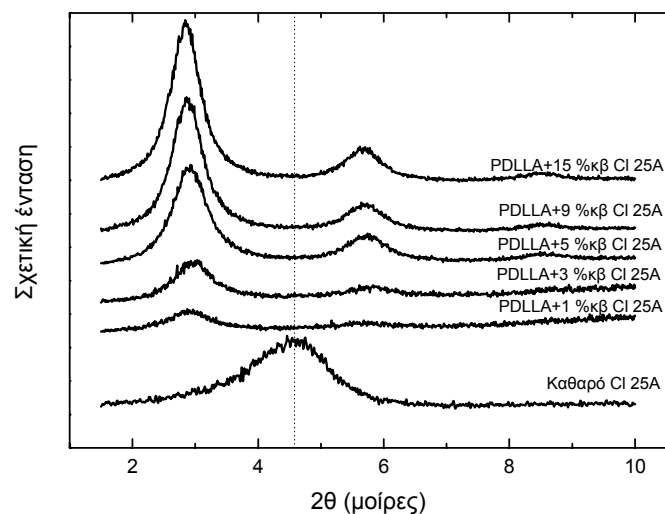
Όλες οι πορώδεις δομές που επιτεύχθηκαν υπέστησαν θραύση σε υγρό άζωτο και μελετήθηκε η επιφάνεια θραύσης (διατομή των δισκίων) με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (ηλεκτρονικό μικροσκόπιο: JEOL, model JSM-840A). Για να γίνει αυτό δυνατό η επιφάνεια των δοκιμίων επικαλύφθηκε με άνθρακα.

Η κατανομή μεγέθους των πόρων υπολογίστηκε από τις εικόνες που προέκυψαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μέσω κατάλληλου λογισμικού (ImageJ 1.32J). Σε όλες τις περιπτώσεις μετρήθηκε το μέγεθος πόρων οι οποίοι απεικονίζονται σε περισσότερες από μία εικόνες. Όλες οι κατανομές καθώς και χαρακτηριστικές τιμές θέσης και διασποράς (μέση τιμή, τυπική απόκλιση, μέση απόλυτη απόκλιση από τη μέση τιμή) παρουσιάζονται στο Παράρτημα Α. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η μέση τιμή της διαμέτρου. Τα χαρακτηριστικά διαστήματα γύρω από τη μέση τιμή που εμφανίζονται στα διαγράμματα μεταβολής της μέσης διαμέτρου των πόρων αντιστοιχούν στη μέση απόλυτη απόκλιση της κατανομής.

Οι πυκνότητες των πορωδών δοκιμίων μετρήθηκαν με τη μέθοδο της άωσης (ASTM D-792), όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.4.4. Ως ρευστό γνωστής πυκνότητας χρησιμοποιήθηκε τριαιθυλενογλυκόλη. Η μέτρηση των πυκνοτήτων με τη μέθοδο της άωσης κατέστη δυνατή, διότι όλα τα πορώδη δοκίμια που παρασκευάστηκαν καλύπτονται από χαρακτηριστική συμπαγή (δίχως πόρους) επιφάνεια, η οποία εμποδίζει την εισχώρηση του ρευστού μέσα στους πόρους. Εφόσον υπολογίστηκε η μέση διάμετρος πόρων καθώς και η πυκνότητα των πορωδών δομών, η αριθμητική πυκνότητα των πόρων υπολογίστηκε με τη μέθοδο που περιγράφεται στην παράγραφο 4.4.6.

## 10.4. Αποτελέσματα και σχολιασμός

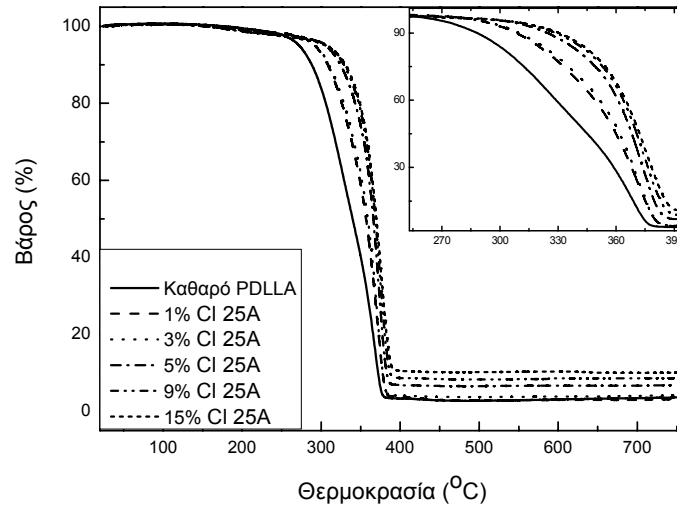
### 10.4.1. Χαρακτηριστικά των νανοσύνθετων υλικών



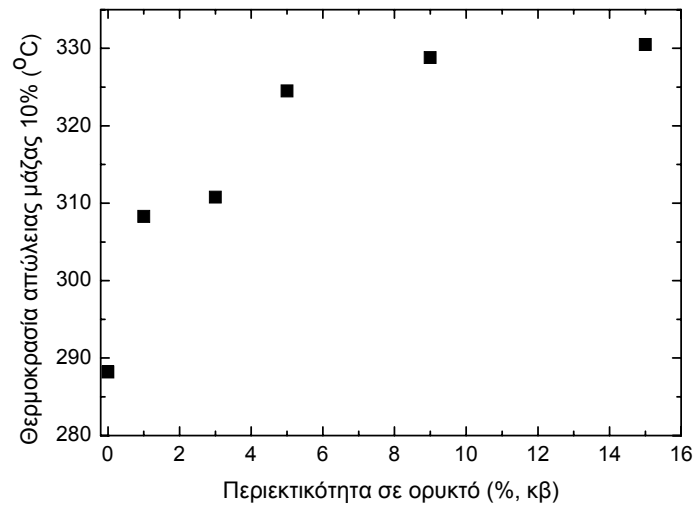
**Διάγραμμα 10.1.** Ακτινογραφήματα XRD νανοϋβριδικών υλικών PDLLA με διάφορες συγκεντρώσεις CI 25A.

Στο Διάγραμμα 10.1 φαίνονται τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X στην περιοχή  $1.5^{\circ} \leq 2\theta \leq 10^{\circ}$ . Η ανάμειξη του πολυμερούς με το φυλλόμορφο ορυκτό είχε ως αποτέλεσμα τη διείσδυση του πολυμερούς στον ενδοστρωματικό χώρο του τελευταίου, διευρύνοντας την απόσταση των στρωμάτων. Γι' αυτό το λόγο παρατηρήθηκε μετατόπιση των κορυφών που αντιστοιχούν στην απόσταση των (001)

επιπέδων ( $d_{(001)}$ ) του ορυκτού σε περιοχές μικρότερων τιμών  $2\theta$ , όπως φαίνεται και στο διάγραμμα. Η ένταση των κορυφών αυτών ενισχύεται με άνοδο του ποσοστού του ενισχυτικού, γεγονός που αποδίδεται στην αύξηση του αριθμού των σωματιδίων του ορυκτού που έχουν διογκωθεί και συνεπώς στην αύξηση του αριθμού των ακτίνων X που έχουν υποστεί περίθλαση.



(α)



(β)

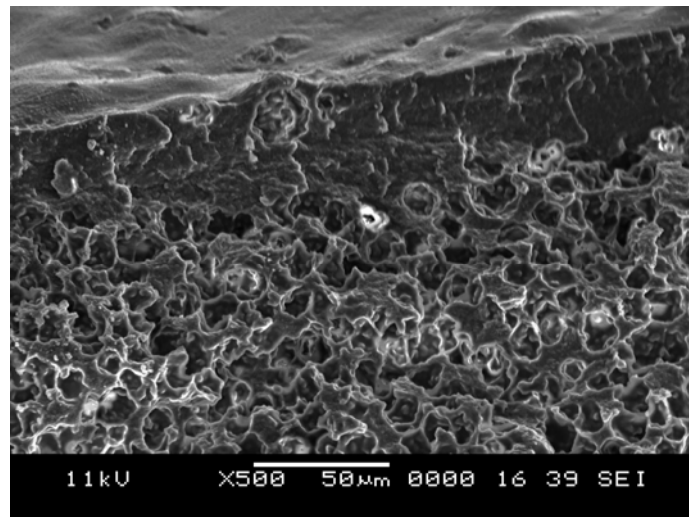
**Διάγραμμα 10.2.** (α) Καμπύλες TGA για το καθαρό πολυμερές και τα νανοσύνθετα υλικά. (β) Επίδραση της συγκέντρωσης της ανόργανης ουσίας στη θερμοκρασία όπου πραγματοποιείται 10% απώλεια μάζας του σύνθετου υλικού.



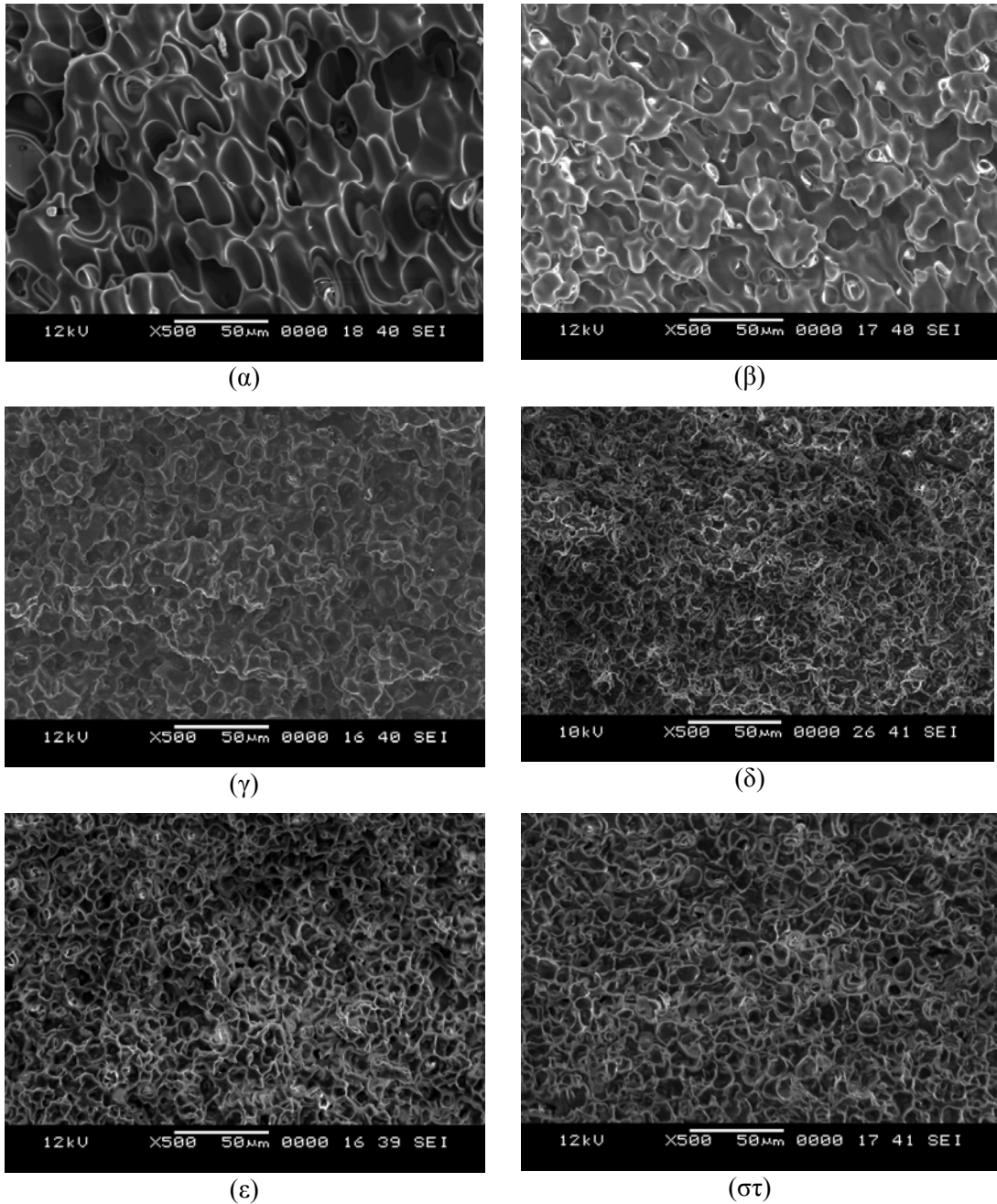
Στο Διάγραμμα 10.2α παρουσιάζονται οι καμπύλες TGA για το καθαρό πολυμερές και τα νανοσύνθετα υλικά, με θέρμανση έως τους 750°C, σε αδρανή ατμόσφαιρα. Η προσθήκη του ανόργανου ορυκτού ενισχύει σημαντικά τη θερμική σταθερότητα του πολυμερούς καθώς αυξάνει μέχρι και 40°C τη θερμοκρασία κατά την οποία το υλικό χάνει το 10% του βάρους του (Διάγραμμα 10.2β). Αυτό οφείλεται στη δομή των διεσπαρμένων στρωμάτων του ορυκτού, τα οποία διαθέτουν ιδιαίτερα υψηλό λόγο των δύο διαστάσεων με αποτέλεσμα την επιβράδυνση των αερίων προϊόντων της αποικοδόμησης μέσα στο νανοσύνθετο υλικό [Gilman et al. 2000].

#### 10.4.2. Χαρακτηριστικά των πορώδων δομών

Οι κυψελωτές δομές που δημιουργήθηκαν αποτελούνται από πορώδες σώμα γύρω από το οποίο υπάρχει συμπαγής επιφάνεια δίχως πόρους. Η συμπεριφορά αυτή είναι τυπική για τις δομές που δημιουργούνται με τη μέθοδο της ταχείας εκτόνωσης [Agora et al. 1998, Goel & Beckman 1994a, Siripurapu et al. 2004]. Οφείλεται στο γεγονός ότι τα μόρια του αρχικώς διαλυμένου αερίου διαφεύγουν εύκολα από τα όρια της πολυμερικής μήτρας [Goel & Beckman 1994a]. Μία χαρακτηριστική πορώδης δομή στην οποία διακρίνεται περιοχή χωρίς πόρους στην άνω επιφάνεια του δοκιμίου παρουσιάζεται στην Εικόνα 10.2.



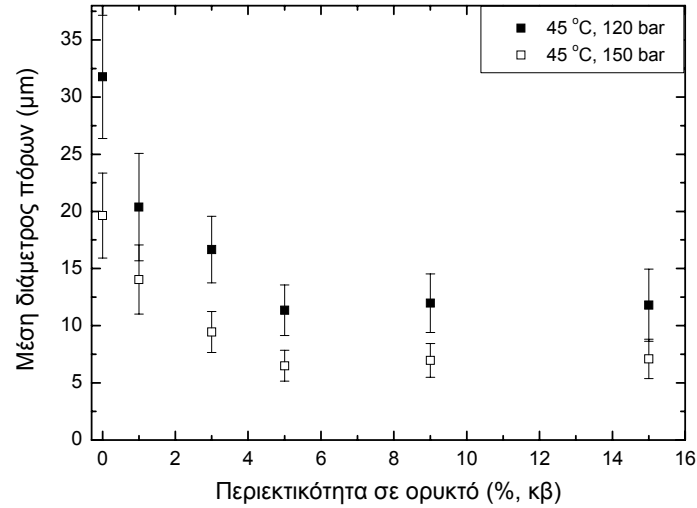
**Εικόνα 10.2.** Χαρακτηριστική πορώδης δομή νανοσύνθετου πολυ(D,L-γαλακτικού οξέως) με περιεκτικότητα 5% κβ σε ανόργανο ενισχυτικό (150 bar, 50 °C).



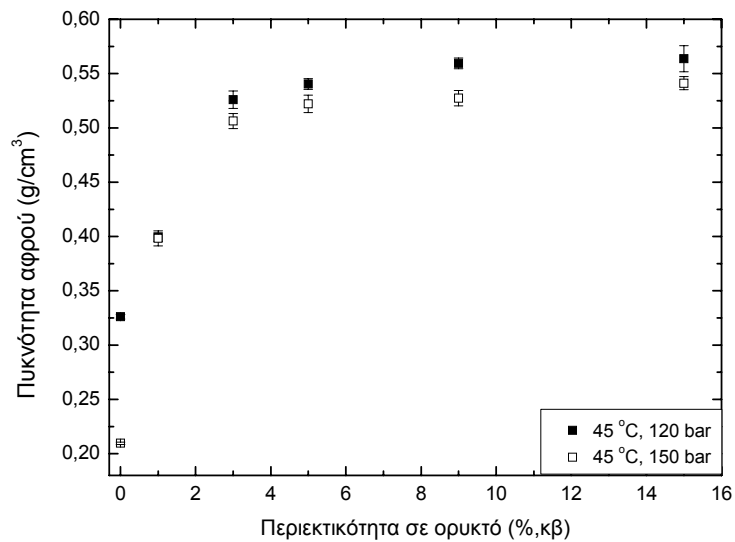
**Εικόνα 10.3.** Πορώδεις δομές πολυ(D,L-γαλακτικού οξέως): 45 °C, 150 bar. Περιεκτικότητα σε ενισχυτικό (α) 0% κβ, (β) 1% κβ, (γ) 3% κβ, (δ) 5% κβ, (ε) 9% κβ και (στ) 15% κβ.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του ανόργανου ενισχυτικού στην τελική πορώδη δομή. Για το σκοπό αυτό διενεργήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων στις οποίες κρατήθηκε σταθερή η πίεση, η θερμοκρασία και ο ρυθμός εκτόνωσης. Παρήχθησαν πορώδεις δομές καθαρού και νανοσύνθετου πολυ(D,L-γαλακτικού οξέως) σε θερμοκρασία 45 °C και πιέσεις 120 και 150 bar. Η εκτόνωση

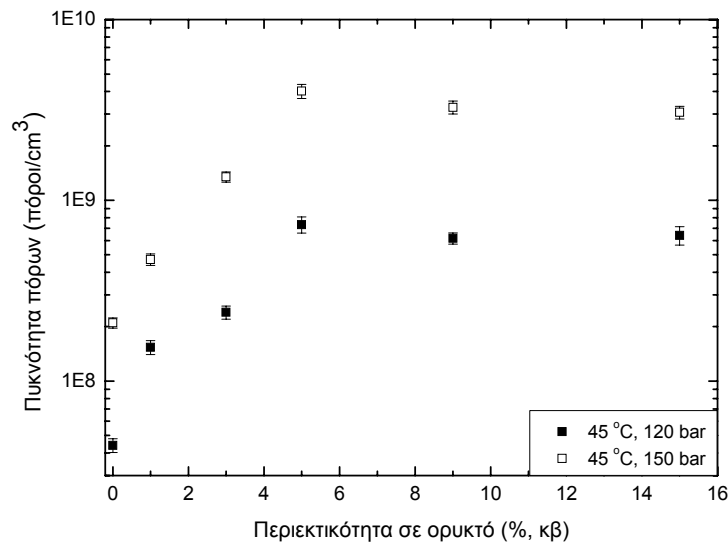
γίνονται πολύ γρήγορα σε διάστημα μικρότερο από 15 s. Χαρακτηριστικές φωτογραφίες από τις δομές που δημιουργήθηκαν παρουσιάζονται στην Εικόνα 10.3.



**Διάγραμμα 10.3.** Εξάρτηση της μέσης διαμέτρου των πόρων από την περιεκτικότητα σε ανόργανο ενισχυτικό.



**Διάγραμμα 10.4.** Επίδραση της συγκέντρωσης του ανόργανου ενισχυτικού στην πυκνότητα του αφρού.



**Διάγραμμα 10.5.** Επίδραση της συγκέντρωσης του ανόργανου ενισχυτικού στην αριθμητική πυκνότητα των πόρων.

Η εξάρτηση της μέσης διαμέτρου των πόρων από τη συγκέντρωση του ανόργανου ενισχυτικού παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 10.3, ενώ στα Διαγράμματα 10.4. και 10.5 παρουσιάζεται η εξάρτηση της πυκνότητας του παραγόμενου αφρού και της αριθμητικής πυκνότητας των πόρων (εκφρασμένη σε αριθμό πόρων ανά κυβικό εκατοστό αφρού) αντίστοιχα.

#### 10.4.2.1. Επίδραση της συγκέντρωσης του ενισχυτικού

Όπως φαίνεται στα Διαγράμματα 10.3-10.5, η μέση διάμετρος των πόρων μειώνεται, ενώ η πυκνότητα του αφρού και η αριθμητική πυκνότητα των πόρων αυξάνονται, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη έως 5% κβ. Επιπλέον αύξηση της περιεκτικότητας του ενισχυτικού έως 15% κβ δεν είχε κάποια σημαντική επίδραση στα παραπάνω χαρακτηριστικά των πόρων. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρθηκαν και από άλλους ερευνητές [Zhai et al. 2006], οι οποίοι μελέτησαν την ανάπτυξη πόρων σε νανοσύνθετα υλικά PC/πολυστρωματικών ορυκτών.

Η παραγωγή πορωδών δομών επιτυγχάνεται μέσω της ταχείας εκτόνωσης του συστήματος, η οποία προκαλεί θερμοδυναμική αστάθεια και έχει ως αποτέλεσμα την εμπυρήνωση και την ανάπτυξη πόρων στη μήτρα του πολυμερούς. Σύμφωνα με τη θεωρία εμπυρήνωσης το ενεργειακό φράγμα για τη δημιουργία πυρήνων

πορογέννεσης είναι συνάρτηση της ελάττωσης της πίεσης και της διεπιφανειακής τάσης ανάμεσα στη φυσαλίδα αερίου και της πολυμερικής φάσης. Όσο μικρότερη είναι η διεπιφανειακή τάση, τόσο χαμηλότερο είναι το ενεργειακό φράγμα εμπυρήνωσης και επομένως τόσο περισσότεροι πυρήνες αερίου θα δημιουργηθούν, οι οποίοι τελικά θα μετατραπούν σε πόρους [Ema et al. 2006, Lee et al. 2005a, Zhai et al. 2006].

Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η διασπορά ανόργανων νανοσωματιδίων του ορυκτού στη μήτρα του πολυμερούς ευνοεί την ετερογενή εμπυρήνωση [Ema et al. 2006]. Με άλλα λόγια, η εμπυρήνωση στην επιφάνεια των στρωμάτων του ορυκτού ευνοείται ενεργειακά σε σχέση με την εμπυρήνωση στο τοπικά ομογενές μέρος του πολυμερούς. Αυτό επιφέρει δημιουργία πορωδών δομών με μεγαλύτερη αριθμητική πυκνότητα πόρων, τουλάχιστον σε περιεκτικότητες μέχρι 5% κβ, όπως παρουσιάζεται στη Διάγραμμα 10.5.

Το τελικό μέγεθος των πόρων εξαρτάται από τον αρχικό αριθμό των πυρήνων που δημιουργήθηκαν στο σύστημα κατά τη διάρκεια της εκτόνωσης, το ρυθμό ανάπτυξής τους και το βαθμό συσσωμάτωσης γειτονικών πόρων. Η εισαγωγή του ορυκτού μειώνει το ενεργειακό φράγμα για τη δημιουργία ενός σταθερού πυρήνα πορογέννεσης και ευνοεί το σχηματισμό περισσότερων πόρων στο σύστημα. Επιπρόσθετα, αυξάνει το ιξώδες της μήτρας του πολυμερούς το οποίο εμποδίζει τόσο την ανάπτυξη των πόρων, όσο και τη συνένωση γειτονικών πυρήνων [Lee et al. 2005b]. Τα φαινόμενα αυτά ευνοούν το σχηματισμό μικρών πόρων. Από την άλλη, η παρουσία των διεσπαρμένων ανόργανων στρωμάτων εξαναγκάζει το αέριο μέσο να ακολουθεί μεγαλύτερη διαδρομή μέσα από τη μήτρα του πολυμερούς ελαττώνοντας τη διαχυτότητά του [Lu & Mai 2005], γεγονός που επιβραδύνει την ανάπτυξη των πόρων, ενώ ταυτόχρονα παρεμποδίζει τη διάχυση του CO<sub>2</sub> έξω από το πολυμερές. Το συνολικό αποτέλεσμα των παραγόντων που προαναφέρθηκαν είναι η μείωση στη μέση διάμετρο των πόρων με αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού έως 5% κβ, όπως φαίνεται στην Διάγραμμα 10.3.

Θεωρώντας ότι σε όλες τις περιπτώσεις είναι διαθέσιμη η ίδια ποσότητα ρευστού για το σχηματισμό και την ανάπτυξη των πόρων, η αύξηση στην πυκνότητα του υλικού με την εισαγωγή του ανόργανου ενισχυτικού μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση του ιξώδους, καθώς περιορίζει την ανάπτυξη των πόρων και συνεπώς τη διόγκωση του υλικού [Okamoto et al. 2001].

Όπως φαίνεται στα Διαγράμματα 10.3-10.5, αύξηση του ποσοστού του ορυκτού από 5 έως 15% κβ δεν επηρεάζει σημαντικά τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής. Σύμφωνα με το Lee και τους συνεργάτες του [Lee et al. 2005a] στις περισσότερες περιπτώσεις δημιουργίας πόρων σε νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά παρατηρείται μια πολύ χαμηλή πυκνότητα πόρων σε σχέση με την πιθανή πυκνότητα των κέντρων πορογέννησης υποδηλώνοντας, είτε ότι αυτά τα κέντρα δεν είναι ενεργά, είτε ότι ο αριθμός τους έχει περιορισθεί λόγω της χαμηλής διασποράς του ανόργανου υλικού. Συνήθως, σε νανοσύνθετα πολυμερή παρατηρείται συνύπαρξη της πλήρως διεσπαρμένης δομής με την παρεμβληθείσα με την πρώτη να κυριαρχεί σε χαμηλές συγκεντρώσεις ορυκτού [Paul et al. 2003]. Η απόσταση μεταξύ των πλήρως διεσπαρμένων στρωμάτων είναι μεγαλύτερη από την ενεργή γυροσκοπική ακτίνα του πολυμερούς και κατά συνέπεια πολύ περισσότερα σωματίδια του ορυκτού είναι σε άμεση επαφή με τη μήτρα του πολυμερούς και το διαλυμένο σε αυτή CO<sub>2</sub> παρέχοντας πολύ μεγαλύτερη διεπιφάνεια επάνω στην οποία ευνοείται η εμπυρήνωση [Zeng et al. 2003]. Έτσι, στην περίπτωση της διεσπαρμένης δομής, η ενεργή συγκέντρωση του ορυκτού είναι υψηλότερη επιφέροντας αυξημένο αριθμό κέντρων εμπυρήνωσης και κατά συνέπεια δημιουργία δομών με μεγαλύτερη πυκνότητα πόρων.

Ωστόσο, καθώς η ποσότητα του ορυκτού αυξάνεται, η πλήρης διασπορά των στρωμάτων, τα οποία διαθέτουν πολύ υψηλό λόγο διαμέτρου προς πάχος, δυσχεραίνεται λόγω του περιορισμένου χώρου που παραμένει διαθέσιμος στη μήτρα του πολυμερούς και συνεπώς τα σύνθετα εμφανίζουν παρεμβληθείσα δομή, ενώ είναι δυνατό να υπάρχουν και συσσωματώματα ορυκτού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η αύξηση του ποσοστού του ενισχυτικού να μην συνεπάγεται αντίστοιχη αύξηση του αριθμού των δυνητικών κέντρων εμπυρήνωσης. Για αυτό το λόγο η αριθμητική πυκνότητα των πόρων δεν αυξάνει, αλλά τείνει σε μία σταθερή τιμή με αύξηση του ποσοστού του ενισχυτικού από 5 έως 15% κβ όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 10.5. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και σε πορώδη νανοσύνθετα PS/τροποποιημένου MMT [Han et al. 2003]. Επιπρόσθετα, ο Ito και οι συνεργάτες του [Ito et al. 2006] παρατήρησαν ότι σε περιεκτικότητες ανόργανου ενισχυτικού υψηλότερες από 5% κβ, η δυσκαμψία της πολυμερικής μήτρας δυσχέρανε τη δημιουργία πορωδών δομών σε νανοσύνθετα PC/πολυστρωματικών ορυκτών.

#### 10.4.2.2. Επίδραση της πίεσης

Όπως φαίνεται στα Διαγράμματα 10.3-10.5, η μέση διάμετρος των πόρων μειώνεται, ενώ η πυκνότητα του αφρού και η αριθμητική πυκνότητα των πόρων αυξάνονται, καθώς αυξάνεται η πίεση από 120 σε 150 bar.

Σε σταθερή θερμοκρασία, καθώς αυξάνεται η πίεση, αυξάνεται και η διαλυτότητα του ρευστού στη μήτρα του πολυμερούς μειώνοντας το ιξώδες του συστήματος. Το γεγονός αυτό διευκολύνει την ανάπτυξη των πόρων και τείνει να οδηγήσει σε αύξηση του μεγέθους τους [Tsivintzelis et al. 2007a]. Ωστόσο, σύμφωνα με τα αποτελέσματα το φαινόμενο αυτό δεν είναι καθοριστικό για το τελικό μέγεθος των πόρων. Σύμφωνα με τη θεωρία της εμπυρήνωσης, η αύξηση της πίεσης προκαλεί ελάττωση του ενεργειακού φράγματος που πρέπει να υπερνικηθεί, ώστε να δημιουργηθεί ένας σταθερός πυρήνας. Με άλλα λόγια σε υψηλότερες πιέσεις δημιουργούνται ευκολότερα αρχικοί πυρήνες, οι οποίοι τελικά μετατρέπονται σε πόρους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αριθμητικής πυκνότητας των πόρων που παρατηρείται στις τελικές πορώδεις δομές [Agora et al. 1998]. Επιπρόσθετα, σε υψηλότερες πιέσεις η διαθέσιμη ποσότητα αερίου για τη δημιουργία και την ανάπτυξη των πόρων διαμοιράζεται σε πολύ περισσότερους πόρους με συνέπεια την μικρότερη ανάπτυξή τους (ελάττωση του μεγέθους τους). Τέλος, η μείωση στην πυκνότητα του υλικού μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της διαλυτότητας του αερίου στη μήτρα του πολυμερούς [Tsivintzelis et al. 2007a].

### Σύνοψη – Συμπεράσματα – Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

#### 11.1. Σύνοψη

Στόχος της παρούσας διατριβής ήταν η δημιουργία νανοσύνθετων υλικών με πολυστρωματικά ορυκτά της αργίλου τα οποία είχαν προηγουμένως υποστεί οργανική τροποποίηση, όπως, επίσης, και η παραγωγή μικροκυψελωτών υλικών με τη χρήση CO<sub>2</sub>. Η μελέτη επικεντρώθηκε σε τρεις κατευθύνσεις. Η πρώτη αφορούσε στην τροποποίηση και το χαρακτηρισμό του ορυκτού, η δεύτερη στην ανάπτυξη νανοσύνθετων υλικών καθώς και στη μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν τη δομή και τις θερμομηχανικές ιδιότητες των υλικών αυτών και η τρίτη στην παραγωγή μικροπορωδών δομών νανοσύνθετων υλικών και στη διερεύνηση της επίδρασης του ανόργανου ορυκτού στην τελική πορώδη δομή.

Αρχικά, μελετήθηκε η τροποποίηση του νατριούχου μοντμοριλλονίτη μέσω αντίδρασης ιοντοεναλλαγής με κατιόν του δεκαεξυλαμμωνίου. Οι συγκεντρώσεις του αλκυλαμμωνίου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ισοδύναμες με 15 έως 300% της συνολικής σε κατιόντα εναλλακτικής ικανότητας του ορυκτού. Ο τρόπος διεύθησης του τασιενεργού συστατικού στον ενδοστρωματικό χώρο του MMT διερευνήθηκε με XRD και SEM, ενώ η θερμική σταθερότητα του τροποποιημένου ορυκτού ελέγχθηκε με TGA. Οι διαφοροποιήσεις στην κολλοειδή συμπεριφορά του ορυκτού λόγω της παρουσίας της επιφανειοδραστικής ουσίας μελετήθηκαν με μετρήσεις του δυναμικού ζ ως συνάρτηση του pH του διαλύματος, ενώ διερευνήθηκε και ο ρυθμός συσσωμάτωσης διασπορών του τροποποιημένου MMT σε οργανικά (CHCl<sub>3</sub>) και υδατικά μέσα με τη μέθοδο DLS.



Στη συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση του βαθμού τροποποίησης του MMT στα μορφολογικά, θερμικά και μηχανικά χαρακτηριστικά νανοσύνθετων υλικών PLLA, τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το  $\text{CHCl}_3$ . Διερεύνηση της δομής των υβριδικών υλικών με XRD και TEM έδειξε ότι για να επιτευχθεί ικανοποιητική διασπορά του μοντμοριλλονίτη στη μήτρα του πολυμερούς απαιτείται, κατά την τροποποίηση του ορυκτού, συγκέντρωση επιφανειοδραστικής ουσίας μεγαλύτερη από τη CEC του ορυκτού. Ωστόσο, υψηλά επίπεδα τροποποίησης περιορίζουν τη διείσδυση του πολυμερούς στον ενδοστρωματικό χώρο.

Σημαντική ήταν η επίδραση του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού και στις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών σε εφελκυστικές συνθήκες φόρτισης. Αρχικά, η αύξηση της συγκέντρωσης της HDA βελτιώνει την αναμειξιμότητα του πολυμερούς με το ορυκτό με αποτέλεσμα την ενίσχυση των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Σε υψηλά επίπεδα τροποποίησης είναι πιθανό κάποια ποσότητα από την περίσσεια της επιφανειοδραστικής ουσίας να μεταβεί από το τροποποιημένο ορυκτό στη μήτρα του πολυμερούς προκαλώντας πλαστικοποίηση, με αποτέλεσμα τη μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Ιδιαίτερα σημαντική ήταν η επίδραση της συγκέντρωσης του αλκυλαμμωνίου και στο διεπιφανειακό δεσμό μεταξύ του πολυμερούς με το ορυκτό, γεγονός που διαφοροποιεί σημαντικά τη διαδικασία παραμόρφωσης του υβριδικού υλικού.

Μελέτη της θερμικής αποικοδόμησης των νανοσύνθετων υλικών έδειξε ότι χαμηλά επίπεδα περίσσειας τασιενεργού συστατικού βελτιώνουν τη θερμική σταθερότητα του πολυμερούς αυξάνοντας τη θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης του. Από τις μετρήσεις DSC προέκυψε ότι ο βαθμός τροποποίησης του ορυκτού επηρεάζει τις τιμές των  $T_g$  και  $T_c$  του πολυμερούς.

Κατόπιν, παρασκευάστηκαν μικρο- και νανοσύνθετα υλικά PLLA με διάφορα ποσοστά φυσικού και τροποποιημένου MMT με τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα και διερευνήθηκε ο ρόλος της νανοδομής στις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του υβριδικού υλικού. Μελέτη της δομής των νανοσύνθετων υλικών με XRD, TEM και AFM έδειξε ότι σε χαμηλές περιεκτικότητες τροποποιημένου ορυκτού υπερέχει η διεσπαρμένη δομή. Όταν όμως η συγκέντρωση του ορυκτού υπερβεί το 5% κβ, η πλήρης διασπορά των στρωμάτων, τα οποία διαθέτουν εξαιρετικά υψηλό λόγο των δύο διαστάσεων, δυσχεραίνεται λόγω του περιορισμένου

χώρου που παραμένει διαθέσιμος στη μήτρα του πολυμερούς. Έτσι, παρατηρείται μία συνύπαρξη διεσπαρμένων και εμφωλιασμένων στρωμάτων.

Μετρήσεις TGA έδειξαν ότι τα νανოსύνθετα εμφανίζουν ενισχυμένη θερμική σταθερότητα σε σχέση με τα μικροσύνθετα και το καθαρό πολυμερές. Τα διεσπαρμένα στρώματα του ορυκτού ευνοούν τη δημιουργία ενός ανθρακοποιημένου στρώματος στην επιφάνεια του υλικού, το οποίο λειτουργεί ως εξαιρετικό μονωτικό, ενώ δυσχεραίνει τη διαφυγή των αερίων προϊόντων της διάσπασης του πολυμερούς. Από τη μελέτη DSC προέκυψε ότι η προσθήκη του τροποποιημένου ορυκτού προκαλεί μείωση στις τιμές των  $T_c$  και  $T_m$ . Τα διεσπαρμένα νανοσωματίδια ενεργούν ως μέσα εμπυρήνωσης διευκολύνοντας την κρυστάλλωση του πολυμερούς. Ωστόσο, υψηλές περιεκτικότητες ορυκτού δυσχεραίνουν τη διαδικασία ανάπτυξης των σφαιρουλιτών παρεμποδίζοντας την κινητικότητα των αλυσίδων του πολυμερούς. Από την άλλη, η ενσωμάτωση του φυσικού MMT δεν επηρέασε σημαντικά τις τιμές των  $T_c$  και  $T_m$  υπογραμμίζοντας τη φτωχή αλληλεπίδραση ανάμεσα στο μη τροποποιημένο ορυκτό και το πολυμερές.

Η προσθήκη του  $C_{16}$ MMT βελτίωσε σημαντικά την αντοχή και το μέτρο ελαστικότητας του πολυμερούς. Στα μικροσύνθετα η βελτίωση ήταν περιορισμένη. Έλεγχος της επιφάνειας παραμόρφωσης με SEM έδειξε ότι υπάρχει διαφορετικός μηχανισμός παραμόρφωσης ανάμεσα στα νανοςύνθετα και τα μικροσύνθετα. Στην πρώτη περίπτωση παρατηρήθηκαν μικρορωγμές πιθανόν λόγω απομάκρυνσης των στρωμάτων του ορυκτού, ενώ στην περίπτωση των μικροσύνθετων στην επιφάνεια σχηματίστηκαν μεγάλες κοιλότητες λόγω αποκόλλησης της διεπιφάνειας ανάμεσα στο μη τροποποιημένο ορυκτό και το πολυμερές.

Εκτός από το PLLA, ως μήτρα για τη δημιουργία των νανοςύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκε και η PCL. Το πολυμερές αυτό αναμείχθηκε με διάφορα ποσοστά τροποποιημένου MMT με τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το  $CH_2Cl_2$ , ενώ διερευνήθηκε η μορφολογία, οι θερμικές και οι μηχανικές ιδιότητες των υβριδικών υλικών που προέκυψαν. Μετρήσεις TGA έδειξαν ότι μόνο μικρά ποσοστά (της τάξεως του 1% κβ) τροποποιημένου ορυκτού μπορούν να ενισχύσουν τη θερμική σταθερότητα του πολυμερούς. Έλεγχος των μηχανικών ιδιοτήτων του υβριδικού υλικού σε εφελκυστικές συνθήκες φόρτισης αποκάλυψε ότι η προσθήκη των νανοσωματιδίων ενισχύει σημαντικά τη δυσκαμψία του, ενώ παράλληλα διατηρείται η ελατότητα του πολυμερούς. Η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων επιβεβαιώθηκε και με ανάλυση DMTA, ενώ παρατηρήθηκε μικρή μείωση

στην τιμή της  $T_g$  του πολυμερούς με αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού, η οποία ενδεχομένως να οφείλεται στην πλαστικοποίηση που προκαλείται λόγω της περίσσειας του τασιενεργού συστατικού.

Στην συνέχεια της διατριβής μελετήθηκε η επίδραση της διαδικασίας παρασκευής στη δομή και τις θερμικές ιδιότητες των υβριδικών υλικών, ενώ τα αποτελέσματα συσχετίστηκαν τόσο με το βαθμό τροποποίησης, όσο και με την περιεκτικότητα του τροποποιημένου ορυκτού στο τελικό σύνθετο. Νανοσύνθετα υλικά PLLA/ $C_{16}$ MMT δημιουργήθηκαν τόσο με την μέθοδο εναπόθεσης από διάλυμα χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το  $CHCl_3$ , όσο και με τη χρήση ενός μικροεκβολέα που μπορεί να λειτουργήσει και ως αναμείκτης.

Έλεγχος της δομής των υβριδικών με XRD έδειξε ότι σε χαμηλά επίπεδα τροποποίησης του ορυκτού μόνο η μέθοδος ανάμειξης τήγματος οδήγησε στη δημιουργία νανοσύνθετου. Ωστόσο, όταν η συγκέντρωση του τασιενεργού ξεπεράσει τη CEC του ορυκτού, μεγαλύτερος βαθμός διασποράς του ορυκτού επιτυγχάνεται με τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα. Στην περίπτωση που υπήρχε μεταβολή της συγκέντρωσης του ορυκτού, τα σύνθετα προερχόμενα από τήγμα εμφάνισαν παρεμβληθείσα δομή, ενώ η ενδοστρωματική απόσταση ήταν ανεξάρτητη της περιεκτικότητας του ορυκτού. Αντίθετα, τα υλικά που δημιουργήθηκαν από διάλυμα εμφάνισαν διεσπαρμένη δομή σε χαμηλά ποσοστά τροποποιημένου ορυκτού.

Διερεύνηση της θερμικής αποικοδόμησης των υλικών με TGA έδειξε ότι τα νανοσύνθετα που προέρχονται από τήγμα εμφανίζουν ελαφρώς καλύτερη θερμική σταθερότητα, η οποία πιθανόν να οφείλεται στην παρεμβληθείσα δομή που παρουσιάζουν. Η σταθερότητα αυτή εμφανίζεται μειωμένη σε υψηλά ποσοστά  $C_{16}$ MMT και σε υψηλούς βαθμούς τροποποίησης, καθώς η περίσσεια του τασιενεργού συστατικού σε συνδυασμό με τις υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται κατά τη δημιουργία των υβριδικών υλικών με τη μέθοδο τήγματος προωθεί την υδρόλυση των αλυσίδων του πολυμερούς, με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της αποικοδόμησής του.

Τέλος, δημιουργήθηκαν νανοσύνθετα υλικά PDLLA/οργανικά τροποποιημένου MMT με τη χρήση μικροεκβολέα και τα υλικά που προέκυψαν εξετάστηκαν ως προς τη μορφολογία και τη θερμική τους σταθερότητα. Στη συνέχεια, παρήχθησαν μικροπορώδεις δομές καθαρού, αλλά και νανοσύνθετου πολυμερούς με τη μέθοδο της ισοθερμοκρασιακής ταχείας εκτόνωσης με τη χρήση υπερκρίσιμου  $CO_2$  ως μέσο πορογέννησης και μελετήθηκε ο ρόλος του

πολυστρωματικού ορυκτού στην τελική πορώδη δομή. Προέκυψε ότι με την παρουσία του ανόργανου ορυκτού διευκολύνεται η εμπυρήνωση και ο σχηματισμός φυσαλίδων αερίου κατά τη διάρκεια της εκτόνωσης (ετερογενής εμπυρήνωση), γεγονός που προκαλεί μείωση στη μέση διάμετρο των πόρων, ενώ η πυκνότητα του αφρού και η αριθμητική πυκνότητα των πόρων αυξάνονται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη έως 5% κβ. Επιπλέον αύξηση της περιεκτικότητας του ενισχυτικού έως 15% κβ δεν είχε κάποια σημαντική επίδραση στα παραπάνω χαρακτηριστικά των πόρων. Παρατηρήθηκε, επίσης, ότι το μέγεθος των πόρων μπορεί να ελαττωθεί και η αριθμητική πυκνότητά τους να αυξηθεί με αύξηση της πίεσης.

## 11.2. Ανακεφαλαίωση βασικών συμπερασμάτων

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα διατριβή είναι τα εξής:

### *Χαρακτηριστικά οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη*

- Ο τρόπος διευθέτησης των μορίων της επιφανειοδραστικής ουσίας στον ενδοστρωματικό χώρο του ορυκτού εξαρτάται άμεσα από την ποσότητα του αλκυλαμμωνίου που χρησιμοποιείται για την τροποποίηση του μοντμοριλλονίτη.
- Αύξηση του βαθμού τροποποίησης οδηγεί σε μείωση της θερμικής σταθερότητας του ορυκτού.
- Συγκέντρωση τασιενεργού συστατικού μεγαλύτερη από τη CEC του ορυκτού μπορεί να αντιστρέψει το επιφανειακό φορτίο του ορυκτού από αρνητικό σε θετικό.
- Η συγκέντρωση του τασιενεργού συστατικού που χρησιμοποιείται για την τροποποίηση επηρεάζει σημαντικά την ικανότητα του ορυκτού να σχηματίζει σταθερές διασπορές σε οργανικά ή υδατικά μέσα. Αύξηση της ποσότητας του αλκυλαμμωνίου διευκολύνει τη διασπορά του μοντμοριλλονίτη στο  $\text{CHCl}_3$ , ενώ ελαττώνει το βαθμό διασποράς του στο νερό.

### *Χαρακτηριστικά νανοσύνθετων υλικών*

#### Επίδραση του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού

- Για να επιτευχθεί ικανοποιητική διασπορά του MMT στο PLLA με τη μέθοδο της εναπόθεσης από διάλυμα απαιτείται, κατά την τροποποίηση του ορυκτού, συγκέντρωση επιφανειοδραστικής ουσίας μεγαλύτερη από τη CEC του ορυκτού. Ωστόσο, υψηλά επίπεδα τροποποίησης περιορίζουν τη διείσδυση του πολυμερούς στον ενδοστρωματικό χώρο.
- Η ιδανική ισορροπία ανάμεσα στις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων επιτυγχάνεται με συγκέντρωση επιφανειοδραστικής ουσίας ισοδύναμη με 150% της CEC του ορυκτού.

#### Επίδραση της περιεκτικότητας του τροποποιημένου ορυκτού

- Η δομή των νανοσύνθετων υλικών που προέκυψαν από διάλυμα PLLA εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση του ορυκτού. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις

υπερέχει η διεσπαρμένη δομή, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις κυριαρχεί η παρεμβληθείσα δομή. Αντίθετα, στα σύνθετα PCL/MMT η δομή είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του ενισχυτικού.

- Η προσθήκη του τροποποιημένου ενισχυτικού βελτιώνει σημαντικά τη θερμική σταθερότητα του PLLA, ιδιαίτερα σε συνθήκες οξείδωσης. Παράλληλα, προκαλεί ταπείνωση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση και του σημείου τήξης του πολυμερούς.
- Τα νανοσύνθετα PLLA/MMT παρουσιάζουν τις καλύτερες θερμομηχανικές ιδιότητες σε ποσοστό ορυκτού 3 με 5% κβ.
- Η προσθήκη των νανοσωματιδίων ενισχύει σημαντικά τη δυσκαμψία της PCL, ενώ παράλληλα διατηρείται η ελατότητα του πολυμερούς.

#### Επίδραση της διαδικασίας δημιουργίας του νανοσύνθετου

- Τα υλικά που προέκυψαν από τήγμα εμφανίζουν κυρίως παρεμβληθείσα δομή, η οποία είναι ανεξάρτητη από την περιεκτικότητα του ορυκτού. Αντίθετα, τα σύνθετα προερχόμενα από διάλυμα PLLA παρουσιάζουν διεσπαρμένη δομή σε χαμηλές συγκεντρώσεις ορυκτού.
- Σε χαμηλά επίπεδα τροποποίησης του ορυκτού νανοσύνθετα υλικά είναι δυνατό να δημιουργηθούν μόνο με τη μέθοδο ανάμειξης τήγματος.
- Τα σύνθετα που προήλθαν από τήγμα εμφανίζουν ελαφρώς καλύτερη θερμική σταθερότητα.

#### *Χαρακτηριστικά πορώδους δομής των νανοσύνθετων υλικών*

- Η αύξηση της συγκέντρωσης του πολυστρωματικού ορυκτού έως 5% κβ προκαλεί μείωση στη μέση διάμετρο των πόρων, ενώ αυξάνει την πυκνότητα του αφρού και την αριθμητική πυκνότητα των πόρων.
- Η αύξηση της πίεσης ελαττώνει τη μέση διάμετρο των πόρων και αυξάνει την αριθμητική τους πυκνότητα.

### 11.3. Δημοσίευση των αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής δημοσιεύτηκαν σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά και ανακοινώθηκαν σε επιστημονικά συνέδρια. Ο κατάλογος των δημοσιεύσεων και των ανακοινώσεων σε επιστημονικά συνέδρια παρουσιάζεται παρακάτω:

#### Δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά

- S.I. Marras, A. Tsimpliaraki, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou, "Morphology and Thermomechanical Response of Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: The Role of Filler Modification Level, submitted to *Polymer Engineering and Science*.
- S.I. Marras, K.P. Kladi, I. Tsvintzelis, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou "Biodegradable Polymer Nanocomposites: The Role of Nanoclays on the Thermomechanical Characteristics and the Electrospun Fibrous Structure", *Acta Biomaterialia*, in press.
- I. Tsvintzelis, S.I. Marras, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou "Porous Poly(L-Lactic Acid) Nanocomposite Scaffolds Prepared by Phase Inversion Using Supercritical CO<sub>2</sub> as Antisolvent", *Polymer*, **48**(21), 6311-6318, 2007.
- S.I. Marras, A. Tsimpliaraki, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou " Thermal and Colloidal Behavior of Amine-Treated Clays: The role of Amphiphilic Organic Cations Concentration", *Journal of Colloid and Interface Science*, **315**(2), 520-527, 2007.
- S.I. Marras, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou "Nanostructure vs Microstructure: Morphological and Thermomechanical Characterization of Poly(L-lactic acid)/Layered Silicate Hybrids" *European Polymer Journal*, **43**(6), 2191-2206, 2007.
- S.I. Marras, A. Tsimpliaraki, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou "Surfactant-Induced Morphology and Thermal Behavior of Polymer Layered Silicate Nanocomposites", *Journal of Physics: Conference Series*, **61**(1), 1366-1370, 2007.

#### Ανακοινώσεις σε πρακτικά συνεδρίων

- C. Panayiotou, S. Marras, I. Tsvintzelis, K. Kladi, and I. Zuburtikoudis, "Electrospinning of Poly(ε-caprolactone) Clay Nanocomposites", in 2007 AIChE Annual Meeting, Salt Lake City, USA 4-9/11/2007
- Σ. Ι. Μαρράς, Ι. Ζουμπουρτικούδης, Α.Τ. Τσιμπλιαράκη και Κ. Παναγιώτου, "Ο Ρόλος του Τασιενεργού Συστατικού στη Δομή και τις Θερμικές Ιδιότητες Νανοσύνθετων Υλικών Πολυ(L-γαλακτικού οξέος) με Πολυστρωματικά Ορυκτά", Πρακτικά του 6<sup>ου</sup> Πανελληνίου Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 31/5-2/6-2007, σελ. 237-240.

- S.I. Marras, I. Zuburtikudis, S. Kokkou and C. Panayiotou, "Influence of Nanostructure on the Thermo-Mechanical Response of Poly(L-lactic acid) Clay Nanocomposites", in Proceedings of the 3rd Workshop Nanosciences & Nanotechnologies, Thessaloniki, 10-12/7/2006, pp 102.
- S. Marras, I. Tsivintzelis, E. Pavlidou, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou, "Morphology and Thermal Behaviour of Poly(l-lactic acid) Nanocomposite Scaffolds" in Proceedings of the 3rd Workshop Nanosciences & Nanotechnologies, Thessaloniki, 10-12/7/2006, pp 98.
- S. Marras, A. Tsimpliaraki, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou, "Morphology and Thermal Behavior of Polymer Layered Silicate Nanocomposites", in Book of Abstracts of International Conference on Nanoscience and Technology, Basel/Switzerland, 30/7-4/8/2006 pp 305.
- Ι. Τσιβιντζέλης, Σ.Ι. Μαρράς, Ι. Ζουμπουρτικούδης και Κ. Παναγιώτου, "Παραγωγή πορωδών δομών νανοσύνθετων βιοαποικοδομήσιμων πολυμερικών υλικών" Βιβλίο Περιλήψεων του XXII Πανελληνίου Συνεδρίου Φυσικής Στερεάς Κατάστασης & Επιστήμης Υλικών, Πάτρα, 24-27/9/2006, σελ. 181.
- Σ. Ι. Μαρράς, Ι. Ζουμπουρτικούδης, Α.Τ. Τσιμπλιάρη και Κ. Παναγιώτου, "Επίδραση του βαθμού τροποποίησης φυλλόμορφων ορυκτών στη δομή και τις θερμομηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών με πολυ(γαλακτικό οξύ)" Βιβλίο Περιλήψεων του XXII Πανελληνίου Συνεδρίου Φυσικής Στερεάς Κατάστασης & Επιστήμης Υλικών, Πάτρα, 24-27/9/2006, σελ. 158.
- S.I. Marras, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou "A Comparison between the Thermo-Mechanical Properties of Poly(L-lactic acid)/Montmorillonite Nanocomposites and Those of the Corresponding Conventional Composites" in Book of Abstracts of the 6<sup>th</sup> Hellenic Conference on Polymers, Patras, 3-5/11/2006, pp.293-295.
- Κ. Κλάδη, Ι. Τσιβιντζέλης, Σ.Ι. Μαρράς, Ι. Ζουμπουρτικούδης και Κ. Παναγιώτου, "Παραγωγή Ινωδών Δομών Νανοσύνθετων Βιοαποικοδομήσιμων Πολυμερών με τη Μέθοδο της Ηλεκτροστατικής Ινοποίησης" 1<sup>η</sup> Δημερίδα Ελληνικής Εταιρίας Βιοϋλικών με θέμα "Τα Βιοϋλικά Σήμερα", Αθήνα, 7-8/10/2006.
- Ι. Τσιβιντζέλης, Σ.Ι. Μαρράς, Ι. Ζουμπουρτικούδης και Κ. Παναγιώτου, "Παραγωγή Νανοσύνθετων Κυψελωτών Δομών για Βιοϊατρικές Εφαρμογές", 1<sup>η</sup> Δημερίδα Ελληνικής Εταιρίας Βιοϋλικών με θέμα "Τα Βιοϋλικά Σήμερα", Αθήνα, 7-8/10/2006.
- Σ. Ι. Μαρράς, Ι. Ζουμπουρτικούδης, Κ. Παναγιώτου, "Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Νέων Βιοαποικοδομήσιμων και Βιοσυμβατών Πολυμερικών Υλικών με Πολυστρωματικά Πυριτιούχα Ορυκτά" 1<sup>η</sup> Δημερίδα Ελληνικής Εταιρίας Βιοϋλικών με θέμα "Τα Βιοϋλικά Σήμερα", Αθήνα, 7-8/10/2006.
- Κ. Kladi, S.I. Marras, I. Tsivintzelis, and C. Panayiotou "Fibrous Scaffolds by Electrospinning of Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/Layered Silicate Nanocomposites", in Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Nanomanufacturing 2005 (ISMN2005), Cyprus, 3-5/11/2005, CD-Rom.



- S.I. Marras, I. Zuburtikudis, N. Vouroutzis, N. Frangis, C. Panayiotou "Thermal Degradation and Mechanical Properties of Biodegradable and Biocompatible Polymer Clay Nanocomposites", in Proceedings of the 7<sup>th</sup> Medeterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (MEDICTA 2005), Thessaloniki, 2-6/7/2005, pp. 68-73
- I. Tsivintzelis, S.I. Marras, I. Zuburtikudis, E. Pavlidou, C. Panayiotou "Morphology and Thermal Characteristics of Poly(L-Lactic Acid)/Layered Silicate Nanocomposite Scaffolds for Tissue Engineering", in Proceedings of the 7<sup>th</sup> Medeterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (MEDICTA 2005), Thessaloniki, 2-6/7/2005, pp.103-108
- S.I. Marras, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou, "Nanostructure effect on thermo-mechanical behavior of poly(L-lactic acid)/layered silicate nanocomposites", in EuroPolymer Conference 2005 (EUPOC 2005) titled "Polymers in Nanoscience and Nanotechnology", Gargnano (Brescia), Italy 29/5– 3/6/2005.
- I. Zuburtikudis, S.I. Marras, C. Panayiotou, "Preparation of polymer nanocomposites through solvent casting and melt extrusion: A comparative study in the case of biodegradable and biocompatible polymer matrices", in book of Book of Abstracts of the 2<sup>nd</sup> International Conference in Nanomaterials and Nanotechnologies, Crete, Greece, 14-18/6/2005.
- S.I. Marras, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou, "Thermo-mechanical and morphological properties of biodegradable and biocompatible inorganic/organic nanohybrid materials", in book of Book of Abstracts of the 2<sup>nd</sup> International Conference in Nanomaterials and Nanotechnologies, Crete, Greece, 14-18/6/2005.
- Σ.Ι. Μαρράς, Ι. Ζουμπουρτικούδης, Ν. Βουρουτζής, Ν. Φράγκης και Κ. Παναγιώτου, "Μορφολογία και Θερμομηχανικές Ιδιότητες Νανοσύνθετων Βιοαποικοδομήσιμων Πολυμερικών Υλικών με Φυλλόμορφα Πυριτιούχα Υλικά", Πρακτικά του 5<sup>ου</sup> Πανελληνίου Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, 26-28/5/2005, σελ. 765-768.
- Ι. Τσιβιντζέλης, Σ.Ι. Μαρράς, Α.Γ. Αγγελούπου, Ε. Παυλίδου και Κ. Παναγιώτου, "Παραγωγή Πορωδών Νανοσύνθετων Πολυμερικών Υλικών με Υπερκρίσιμο Διοξείδιο του Άνθρακα", Πρακτικά του 5<sup>ου</sup> Πανελληνίου Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, 26-28/5/2005, σελ. 405-408.
- Σ.Ι. Μαρράς, Ι. Ζουμπουρτικούδης, Ν. Βούρδας, Β. Κωνσταντούδης, Α. Τσερέπη, Ε. Γογγολίδης, Κ. Παναγιώτου, "Νέα Νανοσύνθετα Υλικά με Μήτρα Βιοαποικοδομήσιμο Πολυμερές κι Ενισχυτικό Φυλλόμορφα Πυριτιούχα Ουκτά: Θερμομηχανικός Χαρακτηρισμός κι Αποκάλυψη της Δομής με Κατεργασία σε Πλάσμα O<sub>2</sub>", Πρακτικά 2<sup>ου</sup> Πανελληνίου Συνεδρίου Πλαστικών, Αθήνα, 20-21/3/2005, CD-Rom.
- Ι.Τσιβιντζέλης, Σ.Ι. Μαρράς Ι. Ζουμπουρτικούδης, Ε. Παυλίδου και Κ. Παναγιώτου, "Παραγωγή Νανοσύνθετων Πορωδών Υλικών για Βιοϊατρικές Εφαρμογές", Πρακτικά 2<sup>ου</sup> Πανελληνίου Συνεδρίου Πλαστικών, Αθήνα, 20-21/3/2005, CD-Rom.

- Σ.Ι. Μαρράς, Ι. Ζουμπουρτικούδης, Κ. Καρατάσος, Κ. Σικαλίδης και Κ. Παναγιώτου, "Ανάπτυξη Νέων Νανοσύνθετων βιοαποικοδομήσιμων και Βιοσυμβατών Πολυμερικών Υλικών με Ορυκτά της Αργίλου", Βιβλίο Περιλήψεων του XX Πανελληνίου Συνεδρίου Φυσικής Στερεάς Κατάστασης & Επιστήμης Υλικών, Ιωάννινα, 26-29/9/2004, σελ. 14
- Ι.Τσιβιντζέλης, Σ.Ι. Μαρράς, Α.Γ. Αγγελοπούλου, Ε. Παυλίδου και Κ. Παναγιώτου, "Παραγωγή Μικροκυψελωτών Νανοσύνθετων Πολυμερικών Υλικών με Διοξείδιο του Άνθρακα", Βιβλίο Περιλήψεων του XX Πανελληνίου Συνεδρίου Φυσικής Στερεάς Κατάστασης & Επιστήμης Υλικών, Ιωάννινα, 26-29/9/2004, σελ. 19

#### 11.4. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Για τη συνέχεια της παρούσας εργασίας προτείνονται τα ακόλουθα αντικείμενα μελέτης:

- Διερεύνηση της επίδρασης του βαθμού τροποποίησης του μοντμοριλλονίτη στην επιφανειακή ενέργεια του ορυκτού με ανάστροφη αέρια χρωματογραφία, ώστε να αποκτηθεί μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα σχετικά με την επίδραση της συγκέντρωσης του αλκυλαμμωνίου στα χαρακτηριστικά της επιφάνειας των σωματιδίων του ορυκτού.
- Διερεύνηση του ρόλου του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού και της διαδικασίας παρασκευής σε άλλες ιδιότητες, όπως η διαπερατότητα και η βιοαποικοδομησιμότητα των νανοσύνθετων υλικών.
- Μελέτη άλλων μηχανικών ιδιοτήτων, όπως η αντοχή σε κάμψη, αντοχή σε κρούση, κόπωση κτλ, ώστε να διευρυνθεί το πεδίο εφαρμογών των υλικών που δημιουργήθηκαν.
- Τροποποίηση του ορυκτού με αμίνες των οποίων τα αλκύλια θα περιέχουν διαφορετικό αριθμό ανθράκων και διερεύνηση των χαρακτηριστικών του τροποποιημένου ορυκτού. Δημιουργία νανοσύνθετων υλικών, ώστε να μελετηθεί ο ρόλος της αλκυλοαλυσίδας στις τελικές ιδιότητες των υλικών.
- Δημιουργία νανοσύνθετων υλικών PLLA/MMT με τη χρήση υπερκρίσιμου CO<sub>2</sub>. Σύγκριση της μεθόδου αυτής με τις προηγούμενες τεχνικές, με βάση τις ιδιότητες των νανοϋβριδικών υλικών.
- Η τροποποίηση του ορυκτού μεταβάλλει σημαντικά την επιφανειακή του ενέργεια και συνεπώς και την αλληλεπίδρασή του με το πολυμερές. Κατά τη δημιουργία πορωδών δομών με τη χρήση υπερκρίσιμου CO<sub>2</sub> ο ρόλος της επιφανειακής ενέργειας των νανοσωματιδίων του ορυκτού είναι ιδιαίτερα σημαντικός, καθώς επηρεάζει τη διαδικασία της ετερογενούς εμπυρήνωσης. Κατά συνέπεια, θα ήταν χρήσιμο να μελετηθεί η επίδραση του βαθμού τροποποίησης του ορυκτού στην τελική πορώδη δομή των νανοσύνθετων υλικών.

## Βιβλιογραφία

---

---

- Adebajo, M.O., Frost, R.L., Klopogge, J.T., Carmody, O. and Kokot, S., 2003. Porous materials for oil spill cleanup: A review of synthesis and absorbing properties. *Journal of Porous Materials*, 10(3): 159-170.
- Ajayan, P.M., Schadler, L.S. and Braun, P.V. (Editors), 2003. *Nanocomposite Science and Technology*. WILEY-VCH, Weinheim.
- Ajayan, P.M., Schadler, L.S., Giannaris, C. and Rubio, A., 2000. Single-walled carbon nanotube-polymer composites: Strength and weakness. *Advanced Materials*, 12(10): 750-+.
- Alcoutlabi, M. and McKenna, G.B., 2005. Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 17(15): R461-R524.
- Alexandre, M. and Dubois, P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 28(1-2): 1-63.
- Anastasiadis, S.H., Karatasos, K., Vlachos, G., Manias, E. and Giannelis, E.P., 2000. Nanoscopic-confinement effects on local dynamics. *Physical Review Letters*, 84(5): 915-918.
- Andrews, R. and Weisenberger, M.C., 2004. Carbon nanotube polymer composites. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 8(1): 31-37.
- Aphiwantrakul, S., Sriksirin, T., Triampo, D., Putiworanat, R., Limpanart, S., Osotchan, T. and Udomkichdecha, W., 2005. Role of the cation-exchange capacity in the formation of polystyrene-clay nanocomposites by in situ intercalative polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 95(4): 785-789.
- Arora, K.A., Lesser, A.J. and McCarthy, T.J., 1998. Preparation and characterization of microcellular polystyrene foams processed in supercritical carbon dioxide. *Macromolecules*, 31(14): 4614-4620.
- Auras, R.A., Harte, B., Selke, S. and Hernandez, R., 2003. Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactide) films. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 19(2): 123-135.
- Baldwin, D.F., Park, C.B. and Suh, N.P., 1996. A microcellular processing study of poly(ethylene terephthalate) in the amorphous and semicrystalline states .1. Microcell nucleation. *Polymer Engineering and Science*, 36(11): 1437-1445.
- Barber, A.H., Cohen, S.R. and Wagner, H.D., 2003. Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength. *Applied Physics Letters*, 82(23): 4140-4142.
- Berka, M. and Rice, J.A., 2004. Absolute Aggregation Rate Constants in Aggregation of Kaolinite Measured by Simultaneous Static and Dynamic Light Scattering. *Langmuir*, 20(15): 6152-6157.
- Berta, M., Lindsay, C., Pans, G. and Camino, G., 2006. Effect of chemical structure on combustion and thermal behaviour of polyurethane elastomer layered silicate nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 91(5): 1179-1191.
- Bonczek, J.L., Harris, W.G. and Nkedi-Kizza, P., 2002. Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 50(1): 11-17.
- Borden, D. and Giese, R.F., 2001. Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Cation exchange capacity measurements by the ammonia-electrode method. *Clays and Clay Minerals*, 49(5): 444-445.
- Bray, H.J. and Redfern, S.A.T., 1999. Kinetics of dehydration of Ca-montmorillonite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 26(7): 591-600.

- Brindley, G.W. and Hoffmann, R.W., 1962. Orientation and packing of aliphatic chain molecules on montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 9(1): 546-556.
- Brownawell, B.J., Chen, H., Collier, J.M. and Westall, J.C., 1990. Adsorption of Organic Cations to Natural Materials. *Environmental Science & Technology*, 24(8): 1234-1241.
- Brune, D.A. and Bicerano, J., 2002. Micromechanics of nanocomposites: comparison of tensile and compressive elastic moduli, and prediction of effects of incomplete exfoliation and imperfect alignment on modulus. *Polymer*, 43(2): 369-387.
- Cametti, C., D'Amato, R., Furlani, A. and Russo, M.V., 2003. Dynamic light scattering and optical absorption study of poly(monosubstituted)acetylene polymers and copolymers. *Chemical Physics Letters*, 370(5-6): 602-608.
- Cao, X., Lee, L.J., Widya, T. and Macosko, C., 2004. Structure and properties of polyurethane/clay nanocomposites and foams, Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings, pp. 1896-1900.
- Cao, X., Lee, L.J., Widya, T. and Macosko, C., 2005. Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties. *Polymer*, 46(3): 775-783.
- Carrado, K.A., 2000. Synthetic organo- and polymer-clays: preparation, characterization, and materials applications. *Applied Clay Science*, 17(1-2): 1-23.
- Chan, C.M., Wu, J.S., Li, J.X. and Cheung, Y.K., 2002. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Polymer*, 43(10): 2981-2992.
- Chang, J.H., An, Y.U., Cho, D.H. and Giannelis, E.P., 2003. Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica(II). *Polymer*, 44(13): 3715-3720.
- Chen, G.P., Ushida, T. and Tateishi, T., 2001. Development of biodegradable porous scaffolds for tissue engineering. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 17(1-2): 63-69.
- Chen, G.P., Ushida, T. and Tateishi, T., 2002. Scaffold design for tissue engineering. *Macromolecular Bioscience*, 2(2): 67-77.
- Chen, L., Wong, S.C., Liu, T.X., Lu, X.H. and He, C.B., 2004. Deformation mechanisms of nanoclay-reinforced maleic anhydride- modified polypropylene. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 42(14): 2759-2768.
- Cho, J.W. and Paul, D.R., 2001. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer*, 42(3): 1083-1094.
- Chrissafis, K., Antoniadis, G., Paraskevopoulos, K.M., Vassiliou, A. and Bikiaris, D.N., 2007. Comparative study of the effect of different nanoparticles on the mechanical properties and thermal degradation mechanism of in situ prepared poly(E-caprolactone) nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 67(10): 2165-2174.
- Colton, J.S. and Suh, N.P., 1987a. Nucleation of Microcellular Foam - Theory and Practice. *Polymer Engineering and Science*, 27(7): 500-503.
- Colton, J.S. and Suh, N.P., 1987b. The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives .1. Theoretical Considerations. *Polymer Engineering and Science*, 27(7): 485-492.
- Colton, J.S. and Suh, N.P., 1987c. The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives .2. Experimental Results and Discussion. *Polymer Engineering and Science*, 27(7): 493-499.
- Connolly, J., van Duijneveldt, J.S., Klein, S., Pizzey, C. and Richardson, R.M., 2006. Effect of surfactant and solvent properties on the stacking behavior of non-aqueous suspensions of organically modified clays. *Langmuir*, 22(15): 6531-6538.
- Cowie, J.M.G., 1991. *Polymers: Chemistry and physics of modern materials*. Blackie, New York.

- Cullity, B.D., 1978. Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley publishing company, Inc., USA.
- Dasari, A., Yu, Z.Z., Mai, Y.W., Hu, G.H. and Varlet, J.L., 2005. Clay exfoliation and organic modification on wear of nylon 6 nanocomposites processed by different routes. *Composites Science and Technology*, 65(15-16): 2314-2328.
- Delgado, A., Gonzalez-Caballero, F. and Bruque, J.M., 1986a. On the Zeta-Potential and Surface-Charge Density of Montmorillonite in Aqueous-Electrolyte Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 113(1): 203-211.
- Delgado, A., Gonzalez-Caballero, F. and Bruque, J.M., 1986b. On the zeta potential and surface charge density of montmorillonite in aqueous electrolyte solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 113(1): 203-211.
- Dennis, H.R., Hunter, D.L., Chang, D., Kim, S., White, J.L., Cho, J.W. and Paul, D.R., 2001. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, 42(23): 9513-9522.
- Di, Y.W., Iannace, S., Di Maio, E. and Nicolais, L., 2003. Nanocomposites by melt intercalation based on polycaprolactone and organoclay. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 41(7): 670-678.
- Di, Y.W., Iannace, S., Di Maio, E. and Nicolais, L., 2005. Poly(lactic acid)/organoclay nanocomposites: Thermal, rheological properties and foam processing. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 43(6): 689-698.
- Dong, Y. and Feng, S.-S., 2005. Poly(d,l-lactide-co-glycolide)/montmorillonite nanoparticles for oral delivery of anticancer drugs. *Biomaterials*, 26(30): 6068-6076.
- Drumright, R.E., Gruber, P.R. and Henton, D.E., 2000. Polylactic acid technology. *Advanced Materials*, 12(23): 1841-1846.
- Ema, Y., Ikeya, M. and Okamoto, M., 2006. Foam processing and cellular structure of polylactide-based nanocomposites. *Polymer*, 47(15): 5350-5359.
- Favier, V., Chanzy, H. and Cavaille, J.Y., 1995. Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers. *Macromolecules*, 28(18): 6365-6367.
- Fejer, I., Kata, M., Eros, I., Berkesi, O. and Dekany, I., 2001. Release of cationic drugs from loaded clay minerals. *Colloid and Polymer Science*, 279(12): 1177-1182.
- Filippi, S., Marnetti, E., Marazzato, C. and Magagnoli, P., 2007. Comparison of solution-blending and melt-intercalation for the preparation of poly(ethylene-co-acrylic acid)/organoclay nanocomposites. *European Polymer Journal*, 43(5): 1645-1659.
- Finnigan, B., Martin, D., Halley, P., Truss, R. and Campbell, K., 2004. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates. *Polymer*, 45(7): 2249-2260.
- Fornes, T.D., Hunter, D.L. and Paul, D.R., 2004. Nylon-6 nanocomposites from alkylammonium-modified clay: The role of alkyl tails on exfoliation. *Macromolecules*, 37(5): 1793-1798.
- Fornes, T.D. and Paul, D.R., 2003. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*, 44(14): 3945-3961.
- Fornes, T.D., Yoon, P.J., Hunter, D.L., Keskkula, H. and Paul, D.R., 2002. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polymer*, 43(22): 5915-5933.
- Forrest, J.A. and Dalnoki-Veress, K., 2001. The glass transition in thin polymer films. *Advances in Colloid and Interface Science*, 94(1-3): 167-196.
- Gam, K.T., Miyamoto, M., Nishimura, R. and Sue, H.J., 2003. Fracture behavior of core-shell rubber-modified clay-epoxy nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 43(10): 1635-1645.

- Garcia-Lopez, D., Gobernado-Mitre, I., Fernandez, J.F., Merino, J.C. and Pastor, J.M., 2005. Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposite properties. *Polymer*, 46(8): 2758-2765.
- Gedde, U.W., 1995. *Polymer Physics*. Chapman & Hall, London.
- Giannelis, E.P., 1996. Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced Materials*, 8(1): 29-35.
- Giannelis, E.P., 2002. Clay-polymer nanocomposites. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 223: 212-PMSE.
- Gilman, J.W. et al., 2000. Flammability properties of polymer - Layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 12(7): 1866-1873.
- Goel, S.K. and Beckman, E.J., 1993. Generation of Microcellular Polymers Using Supercritical Co<sub>2</sub>. *Cellular Polymers*, 12(4): 251-274.
- Goel, S.K. and Beckman, E.J., 1994a. Generation of Microcellular Polymeric Foams Using Supercritical Carbon-Dioxide .1. Effect of Pressure and Temperature on Nucleation. *Polymer Engineering and Science*, 34(14): 1137-1147.
- Goel, S.K. and Beckman, E.J., 1994b. Generation of Microcellular Polymeric Foams Using Supercritical Carbon-Dioxide .2. Cell-Growth and Skin Formation. *Polymer Engineering and Science*, 34(14): 1148-1156.
- Goel, S.K. and Beckman, E.J., 1995. Nucleation and Growth in Microcellular Materials - Supercritical Co<sub>2</sub> as Foaming Agent. *Aiche Journal*, 41(2): 357-367.
- Goldstein, J. et al., 1992. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum press, New York.
- Gorrasi, G., Tortora, M., Vittoria, V., Pollet, E., Lepoittevin, B., Alexandre, M. and Dubois, P., 2003. Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion. *Polymer*, 44(8): 2271-2279.
- Gunatillake, P.A., Adhikari, R. and Gadegaard, N., 2003. Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering. *European Cells and Materials*, 5: 1-16.
- Gunton, J.D., 1999. Homogeneous nucleation. *Journal of Statistical Physics*, 95(5-6): 903-923.
- Hackett, E., Manias, E. and Giannelis, E.P., 1998. Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates. *Journal of Chemical Physics*, 108(17): 7410-7415.
- Han, X.M., Zeng, C.C., Lee, L.J., Koelling, K.W. and Tomasko, D.L., 2003. Extrusion of polystyrene nanocomposite foams with supercritical CO<sub>2</sub>. *Polymer Engineering and Science*, 43(6): 1261-1275.
- Hentze, H.P. and Antonietti, M., 2002. Porous polymers and resins for biotechnological and biomedical applications. *Reviews in Molecular Biotechnology*, 90(1): 27-53.
- Ho, M.H., Kuo, P.Y., Hsieh, H.J., Hsien, T.Y., Hou, L.T., Lai, J.Y. and Wang, D.M., 2004. Preparation of porous scaffolds by using freeze-extraction and freeze-gelation methods. *Biomaterials*, 25(1): 129-138.
- Holthoff, H., Egelhaaf, S.U., Borkovec, M., Schurtenberger, P. and Sticher, H., 1996. Coagulation rate measurements of colloidal particles by simultaneous static and dynamic light scattering. *Langmuir*, 12(23): 5541-5549.
- Homminga, D., Goderis, B., Dolbnya, I. and Groeninckx, G., 2006. Crystallization behavior of polymer/montmorillonite nanocomposites. Part II. Intercalated poly (epsilon-caprolactone)/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 47(5): 1620-1629.
- Homminga, D., Goderis, B., Hoffman, S., Reynaers, H. and Groeninckx, G., 2005. Influence of shear flow on the preparation of polymer layered silicate nanocomposites. *Polymer*, 46(23): 9941-9954.

- Ikada, Y. and Tsuji, H., 2000. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 21(3): 117-132.
- Ito, Y., Yamashita, M. and Okamoto, M., 2006. Foam processing and cellular structure of polycarbonate-based nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(7): 773-783.
- Jackson, C.L. and McKenna, G.B., 1991. The Glass-Transition of Organic Liquids Confined to Small Pores. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 131: 221-224.
- Jang, B.N., Costache, M. and Wilkie, C.A., 2005a. The relationship between thermal degradation behavior of polymer and the fire retardancy of polymer/clay nanocomposites. *Polymer*, 46(24): 10678-10687.
- Jang, B.N., Wang, D.Y. and Wilkie, C.A., 2005b. Relationship between the solubility parameter of polymers and the clay dispersion in polymer/clay nanocomposites and the role of the surfactant. *Macromolecules*, 38(15): 6533-6543.
- Jash, P. and Wilkie, C.A., 2005. Effects of surfactants on the thermal and fire properties of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 88(3): 401-406.
- Jo, C. and Naguib, H.E., 2007a. Constitutive modeling of HDPE polymer/clay nanocomposite foams. *Polymer*, 48(11): 3349-3360.
- Jo, C. and Naguib, H.E., 2007b. Effect of nanoclay and foaming conditions on the mechanical properties of HDPE-clay nanocomposite foams. *Journal of Cellular Plastics*, 43(2): 111-121.
- Jo, C. and Naguib, H.E., 2007c. Processing, characterization, and modeling of polymer/clay nanocomposite foams. *Journal of Physics: Conference Series*, 61(1): 861-868.
- Keddie, J.L., Jones, R.A.L. and Cory, R.A., 1994. Interface and Surface Effects on the Glass-Transition Temperature in Thin Polymer-Films. *Faraday Discussions*(98): 219-230.
- Kiersnowski, A. and Piglowski, J., 2004. Polymer-layered silicate nanocomposites based on poly(epsilon-caprolactone). *European Polymer Journal*, 40(6): 1199-1207.
- Kim, G.M., Lee, D.H., Hoffmann, B., Kressler, J. and Stoppelmann, G., 2001. Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide-12 nanocomposites. *Polymer*, 42(3): 1095-1100.
- Kim, J.H., Jang, J. and Zin, W.C., 2000. Estimation of the thickness dependence of the glass transition temperature in various thin polymer films. *Langmuir*, 16(9): 4064-4067.
- Klapyta, Z., Fujita, T. and Iyi, N., 2001. Adsorption of dodecyl- and octadecyltrimethylammonium ions on a smectite and synthetic micas. *Applied Clay Science*, 19(1-6): 5-10.
- Kornmann, X., Thomann, R., Mulhaupt, R., Finter, J. and Berglund, L., 2002. Synthesis of amine-cured, epoxy-layered silicate nanocomposites: The influence of the silicate surface modification on the properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(10): 2643-2652.
- Kozak, M. and Domka, L., 2004. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2-3): 441-445.
- Kretzschmar, R., Holthoff, H. and Sticher, H., 1998. Influence of pH and humic acid on coagulation kinetics of kaolinite: A dynamic light scattering study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 202(1): 95-103.
- Krikorian, V. and Pochan, D.J., 2003. Poly (L-lactic acid)/layered silicate nanocomposite: Fabrication, characterization, and properties. *Chemistry of Materials*, 15(22): 4317-4324.
- Krishnamoorti, R., Vaia, R.A. and Giannelis, E.P., 1996. Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 8(8): 1728-1734.
- Kumar, S.G., 1987. *Biodegradable polymers: Prospects and progress*. Marcel Dekker, Inc, New York and Basel.



- Lagaly, G., 1981. Characterization of Clays by Organic-Compounds. *Clay Minerals*, 16(1): 1-21.
- Lagaly, G., 1982. Layer Charge Heterogeneity in Vermiculites. *Clays and Clay Minerals*, 30(3): 215-222.
- Lagaly, G., 1986. Interaction of Alkylamines with Different Types of Layered Compounds. *Solid State Ionics*, 22(1): 43-51.
- Lagaly, G. and Dekany, I., 2005. Adsorption on hydrophobized surfaces: Clusters and self-organization. *Advances in Colloid and Interface Science*, 114: 189-204.
- Lagaly, G. and Malberg, R., 1990. Disaggregation of Alkylammonium Montmorillonites in Organic-Solvents. *Colloids and Surfaces*, 49(1-2): 11-27.
- Laird, D.A., Scott, A.D. and Fenton, T.E., 1989. Evaluation of the Alkylammonium Method of Determining Layer Charge. *Clays and Clay Minerals*, 37(1): 41-46.
- Lan, T., Kaviratna, P.D. and Pinnavaia, T.J., 1995. Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 7(11): 2144-2150.
- LeBaron, P.C., Wang, Z. and Pinnavaia, T.J., 1999. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, 15(1-2): 11-29.
- Lee, J. and Yee, A.F., 2000. Fracture of glass bead/epoxy composites: on micro-mechanical deformations. *Polymer*, 41(23): 8363-8373.
- Lee, J.H., Park, T.G., Park, H.S., Lee, D.S., Lee, Y.K., Yoon, S.C. and Nam, J.D., 2003. Thermal and mechanical characteristics of poly(L-lactic acid) nanocomposite scaffold. *Biomaterials*, 24(16): 2773-2778.
- Lee, L.J., Zeng, C.C., Cao, X., Han, X.M., Shen, J. and Xu, G.J., 2005a. Polymer nanocomposite foams. *Composites Science and Technology*, 65(15-16): 2344-2363.
- Lee, S.S. et al., 2001. Specific interaction governing the melt intercalation of clay with poly(styrene-co-acrylonitrile) copolymers. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 39(20): 2430-2435.
- Lee, S.Y. and Kim, S.J., 2002. Delamination behavior of silicate layers by adsorption of cationic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 248(2): 231-238.
- Lee, Y.H., Park, C.B., Wang, K.H. and Lee, M.H., 2005b. HDPE-clay nanocomposite foams blown with supercritical CO<sub>2</sub>. *Journal of Cellular Plastics*, 41(5): 487-502.
- Lee, Y.H., Wang, K.H., Park, C.B. and Sain, M., 2007. Effects of clay dispersion on the foam morphology of LDPE/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(4): 2129-2134.
- Lepoittevin, B. et al., 2002a. Poly(epsilon-caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties. *Polymer*, 43(14): 4017-4023.
- Lepoittevin, B. et al., 2002b. Poly(epsilon-caprolactone)/clay nanocomposites by in-situ intercalative polymerization catalyzed by dibutyltin dimethoxide. *Macromolecules*, 35(22): 8385-8390.
- Lertwimolnun, W. and Vergnes, B., 2005. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. *Polymer*, 46(10): 3462-3471.
- Lertwimolnun, W. and Vergnes, B., 2006. Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder. *Polymer Engineering and Science*, 46(3): 314-323.
- Lewitus, D., McCarthy, S., Ophir, A. and Kenig, S., 2006. The effect of nanoclays on the properties of PLLA-modified polymers Part 1: Mechanical and thermal properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 14(2): 171-177.

- Lin, A.S.P., Barrows, T.H., Cartmell, S.H. and Guldberg, R.E., 2003. Microarchitectural and mechanical characterization of oriented porous polymer scaffolds. *Biomaterials*, 24(3): 481-489.
- Lu, C.S. and Mai, Y.W., 2005. Influence of aspect ratio on barrier properties of polymer-clay nanocomposites. *Physical Review Letters*, 95(8): art. no.-088303.
- Lu, H.B. and Nutt, S., 2003. Restricted relaxation in polymer nanocomposites near the glass transition. *Macromolecules*, 36(11): 4010-4016.
- Luckham, P.F. and Rossi, S., 1999. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82(1-3): 43-92.
- Ludueno, L.N., Alvarez, V.A. and Vazquez, A., 2007. Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 460: 121-129.
- Ma, P.X., 2004. Scaffolds for tissue fabrication. *Materials Today*, 7(5): 30-40.
- Maiti, P., Yamada, K., Okamoto, M., Ueda, K. and Okamoto, K., 2002. New polylactide/layered silicate nanocomposites: Role of organoclays. *Chemistry of Materials*, 14(11): 4654-4661.
- Malafaya, P.B., Silva, G.A., Baran, E.T. and Reis, R.L., 2002. Drug delivery therapies I - General trends and its importance on bone tissue engineering applications. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 6(4): 283-295.
- Mandalia, T. and Bergaya, F., 2006. Organo clay mineral-melted polyolefin nanocomposites - Effect of surfactant/CEC ratio. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(4): 836-845.
- Masenelli-Varlot, K., Reynaud, E., Vigier, G. and Varlet, J., 2002. Mechanical properties of clay-reinforced polyamide. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 40(3): 272-283.
- Messersmith, P.B. and Giannelis, E.P., 1994. Synthesis and Characterization of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 6(10): 1719-1725.
- Mikos, A.G., Thorsen, A.J., Czerwonka, L.A., Bao, Y., Langer, R., Winslow, D.N. and Vacanti, J.P., 1994. Preparation and Characterization of Poly(L-Lactic Acid) Foams. *Polymer*, 35(5): 1068-1077.
- Misra, R.D.K., Nathani, H., Dasari, A., Wanjale, S.D. and Jog, J.P., 2004. The determining role of clay particles on mechanically induced surface damage and associated stress whitening in polybutene- clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 386(1-2): 175-185.
- Mitsunaga, M., Ito, Y., Ray, S.S., Okamoto, M. and Hironaka, K., 2003. Intercalated polycarbonate/clay nanocomposites: Nanostructure control and foam processing. *Macromolecular Materials and Engineering*, 288(7): 543-548.
- Miyagawa, H., Foo, K.H., Daniel, I.M. and Drzal, L.T., 2005. Mechanical properties and failure surface morphology of amine- cured epoxy/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(2): 281-287.
- Modesti, M., Lorenzetti, A., Bon, D. and Besco, S., 2006. Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 91(4): 672-680.
- Mondal, P. and Khakhar, D.V., 2007. Rigid polyurethane-clay nanocomposite foams: Preparation and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(5): 2802-2809.
- Moraru, V.N., 2001. Structure formation of alkylammonium montmorillonites in organic media. *Applied Clay Science*, 19(1-6): 11-26.
- Morgan, A.B. and Harris, J.D., 2003. Effects of organoclay Soxhlet extraction on mechanical properties, flammability properties and organoclay dispersion of polypropylene nanocomposites. *Polymer*, 44(8): 2313-2320.

- Mori, Y., Togashi, K. and Nakamura, K., 2001. Colloidal properties of synthetic hectorite clay dispersion measured by dynamic light scattering and small angle X-ray scattering. *Advanced Powder Technology*, 12(1): 45-59.
- Mundra, M.K., Donthu, S.K., Dravid, V.P. and Torkelson, J.M., 2007. Effect of spatial confinement on the glass-transition temperature of patterned polymer nanostructures. *Nano Letters*, 7(3): 713-718.
- Muzny, C.D., Butler, B.D., Hanley, H.J.M., Tsvetkov, F. and Peiffer, D.G., 1996. Clay platelet dispersion in a polymer matrix. *Materials Letters*, 28(4-6): 379-384.
- Nair, S.V., Goettler, L.A. and Lysek, B.A., 2002. Toughness of nanoscale and multiscale polyamide-6,6 composites. *Polymer Engineering and Science*, 42(9): 1872-1882.
- Nam, J.Y., Ray, S.S. and Okamoto, M., 2003. Crystallization behavior and morphology of biodegradable polylactide/layered silicate nanocomposite. *Macromolecules*, 36(19): 7126-7131.
- Nam, P.H. et al., 2002. Foam processing and cellular structure of polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 42(9): 1907-1918.
- Nam, P.H., Ninomiya, N., Fujimori, A. and Masuko, T., 2006. Crystallization characteristics of intercalated poly(L- lactide)/organo-modified montmorillonite hybrids. *Polymer Engineering and Science*, 46(1): 39-46.
- Nicolai, T. and Cocard, S., 2001. Dynamic light-scattering study of aggregating and gelling colloidal disks. *Journal of Colloid and Interface Science*, 244(1): 51-57.
- Nishimura, S., Scales, P.J., Biggs, S. and Healy, T.W., 2000. An electrokinetic study of the adsorption of dodecyl ammonium amine surfactants at the muscovite mica-water interface. *Langmuir*, 16(2): 690-694.
- Nishimura, S., Scales, P.J., Tateyama, H., Tsunematsu, K. and Healy, T.W., 1995. Cationic Modification of Muscovite Mica - an Electrokinetic Study. *Langmuir*, 11(1): 291-295.
- Okamoto, M. et al., 2001. Biaxial flow-induced alignment of silicate layers in polypropylene/clay nanocomposite foam. *Nano Letters*, 1(9): 503-505.
- Pandey, J.K., Reddy, K.R., Kumar, A.P. and Singh, R.P., 2005. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 88(2): 234-250.
- Panek, G., Schleidt, S., Mao, Q., Wolkenhauer, M., Spiess, H.W. and Jeschke, G., 2006. Heterogeneity of the surfactant layer in organically modified silicates and polymer/layered silicate composites. *Macromolecules*, 39(6): 2191-2200.
- Pantoustier, N., Lepoittevin, B., Alexandre, M., Kubies, D., Calberg, C., Jerome, R. and Dubois, P., 2002. Biodegradable polyester layered silicate nanocomposites based on poly(epsilon-caprolactone). *Polymer Engineering and Science*, 42(9): 1928-1937.
- Park, C.B., Behraves, A.H. and Venter, R.D., 1998. Low density microcellular foam processing in extrusion using CO<sub>2</sub>. *Polymer Engineering and Science*, 38(11): 1812-1823.
- Patel, H.A., Somani, R.S., Bajaj, H.C. and Jasra, R.V., 2006. Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment. *Bulletin of Materials Science*, 29(2): 133-145.
- Paul, D.R., Zeng, Q.H., Yu, A.B. and Lu, G.Q., 2005. The interlayer swelling and molecular packing in organoclays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292(2): 462-468.
- Paul, M.A., Alexandre, M., Degee, P., Henrist, C., Rulmont, A. and Dubois, P., 2003. New nanocomposite materials based on plasticized poly(L- lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study. *Polymer*, 44(2): 443-450.
- Perepechko, I.I., 1981. An introduction to polymer physics. Mir Publishers, Moscow.

- Pluta, M., Galeski, A., Alexandre, M., Paul, M.A. and Dubois, P., 2002. Polylactide/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: Structure and some physical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(6): 1497-1506.
- Pramoda, K.P., Liu, T.X., Liu, Z.H., He, C.B. and Sue, H.J., 2003. Thermal degradation behavior of polyamide 6/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 81(1): 47-56.
- Preston, C.M.L., Amarasinghe, G., Hopewell, J.L., Shanks, R.A. and Mathys, Z., 2004. Evaluation of polar ethylene copolymers as fire retardant nanocomposite matrices. *Polymer Degradation and Stability*, 84(3): 533-544.
- Qin, H., Su, Q., Zhang, S., Zhao, B. and Yang, M., 2003. Thermal stability and flammability of polyamide 66/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 44(24): 7533-7538.
- Quirk, R.A., France, R.M., Shakesheff, K.M. and Howdle, S.M., 2004. Supercritical fluid technologies and tissue engineering scaffolds. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 8(3-4): 313-321.
- Ratinac, K.R., Gilbert, R.G., Ye, L., Jones, A.S. and Ringer, S.P., 2006. The effects of processing and organoclay properties on the structure of poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposites. *Polymer*, 47(18): 6337-6361.
- Ray, S. and Bhowmick, A.K., 2001. Synthesis, characterization and properties of montmorillonite clay-polyacrylate hybrid material and its effect on the properties of engageclay hybrid composite. *Rubber Chemistry and Technology*, 74(5): 835-845.
- Ray, S.S., Bandyopadhyay, J. and Bousmina, M., 2007. Thermal and thermomechanical properties of poly[(butylene succinate)-co-adipate] nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, 92(5): 802-812.
- Ray, S.S. and Bousmina, M., 2005. Biodegradable polymers and their layered silicate nano composites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, 50(8): 962-1079.
- Ray, S.S., Maiti, P., Okamoto, M., Yamada, K. and Ueda, K., 2002a. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization, and properties. *Macromolecules*, 35(8): 3104-3110.
- Ray, S.S. and Okamoto, M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28(11): 1539-1641.
- Ray, S.S., Yamada, K., Okamoto, M. and Ueda, K., 2002b. Polylactide-layered silicate nanocomposite: A novel biodegradable material. *Nano Letters*, 2(10): 1093-1096.
- Ray, S.S., Yamada, K., Okamoto, M. and Ueda, K., 2003. Biodegradable polylactide/montmorillonite nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3(6): 503-510.
- Rittigstein, P. and Torkelson, J.M., 2006. Polymer-nanoparticle interfacial interactions in polymer nanocomposites: Confinement effects on glass transition temperature and suppression of physical aging. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 44(20): 2935-2943.
- Riva, A., Zanetti, M., Braglia, M., Camino, G. and Falqui, L., 2002. Thermal degradation and rheological behaviour of EVA/montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 77(2): 299-304.
- Roth, C.B. and Dutcher, J.R., 2005. Glass transition and chain mobility in thin polymer films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 584(1): 13-22.
- Schmidt, G. and Malwitz, M.M., 2003. Properties of polymer-nanoparticle composites. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8(1): 103-108.
- Schonhals, A., Goering, H., Schick, C., Frick, B. and Zorn, R., 2005. Polymers in nanoconfinement: What can be learned from relaxation and scattering experiments? *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(33-36): 2668-2677.

- Shah, R.K., Hunter, D.L. and Paul, D.R., 2005. Nanocomposites from poly(ethylene-co-methacrylic acid) ionomers: Effect of surfactant structure on morphology and properties. *Polymer*, 46(8): 2646-2662.
- Shah, R.K. and Paul, D.R., 2006. Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites. *Polymer*, 47(11): 4075-4084.
- Shen, J., Zeng, C.C. and Lee, L.J., 2005. Synthesis of poly styrene-carbon nanofibers nanocomposite foams. *Polymer*, 46(14): 5218-5224.
- Shen, Z.Q., Simon, G.P. and Cheng, Y.B., 2002. Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites. *Polymer*, 43(15): 4251-4260.
- Sheng, N., Boyce, M.C., Parks, D.M., Rutledge, G.C., Abes, J.I. and Cohen, R.E., 2004. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. *Polymer*, 45(2): 487-506.
- Shi, H.Z., Lan, T. and Pinnavaia, T.J., 1996. Interfacial effects on the reinforcement properties of polymer- organoclay nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 8(8): 1584-&.
- Shia, D., Hui, C.Y., Burnside, S.D. and Giannelis, E.P., 1998. An interface model for the prediction of Young's modulus of layered silicate-elastomer nanocomposites. *Polymer Composites*, 19(5): 608-617.
- Sikalidis, C.A. and Minopoulos, P.A., 1998. Chemical, mineralogical and technological characteristics of Natural Clays from Macedonia (N.Greece) and their evaluation for Ceramics. *Mineral Wealth*, 107: 47-54.
- Sikalidis, C.A., Misaelides, P. and Alexiades, C.A., 1988. Caesium selectivity and fixation by vermiculite in the presence of various competing cations. 52: 67-69.
- Singh, R.P., Zhang, M. and Chan, D., 2002. Toughening of a brittle thermosetting polymer: Effects of reinforcement particle size and volume fraction. *Journal of Materials Science*, 37(4): 781-788.
- Siripurapu, S., Coughlan, J.A., Spontak, R.J. and Khan, S.A., 2004. Surface-constrained foaming of polymer thin films with supercritical carbon dioxide. *Macromolecules*, 37(26): 9872-9879.
- Siripurapu, S., Gay, Y.J., Royer, J.R., DeSimone, J.M., Spontak, R.J. and Khan, S.A., 2002. Generation of microcellular foams of PVDF and its blends using supercritical carbon dioxide in a continuous process. *Polymer*, 43(20): 5511-5520.
- Sivalingam, G. and Madras, G., 2004. Thermal degradation of binary physical mixtures and copolymers of poly(epsilon-caprolactone), poly(D, L-lactide), poly(glycolide). *Polymer Degradation and Stability*, 84(3): 393-398.
- Slabaugh, W.H. and Kupka, F., 1958. Organic Cation Exchange Properties of Calcium Montmorillonite. *J. Phys. Chem.*, 62(5): 599-601.
- Strawhecker, K.E., Kumar, S.K., Douglas, J.F. and Karim, A., 2001. The critical role of solvent evaporation on the roughness of spin-cast polymer films. *Macromolecules*, 34(14): 4669-4672.
- Strawhecker, K.E. and Manias, E., 2000. Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na<sup>+</sup> montmorillonite nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 12(10): 2943-2949.
- Suresh, R., Vasudevan, S. and Ramanathan, K.V., 2003. Dynamics of methylene chains in an intercalated surfactant bilayer by solid-state NMR spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 371(1-2): 118-124.
- Swartzen, S.I. and Matijevi, E., 1974. Surface and Colloid Chemistry of Clays. *Chemical Reviews*, 74(3): 385-400.
- Swartzenallen, S.L. and Matijevic, E., 1975. Colloid and Surface Properties of Clay Suspensions .2. Electrophoresis and Cation Adsorption of Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 50(1): 143-153.

- Taddei, P., Tinti, A., Reggiani, M. and Fagnano, C., 2005. In vitro mineralization of bioresorbable poly(epsilon-caprolactone)/apatite composites for bone tissue engineering: a vibrational and thermal investigation. *Journal of Molecular Structure*, 744: 135-143.
- Takahashi, S., Goldberg, H.A., Feeney, C.A., Karim, D.P., Farrell, M., O'Leary, K. and Paul, D.R., 2006. Gas barrier properties of butyl rubber/vermiculite nanocomposite coatings. *Polymer*, 47(9): 3083-3093.
- Thostenson, E.T., Li, C.Y. and Chou, T.W., 2005. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, 65(3-4): 491-516.
- Tomasko, D.L., Han, X.M., Liu, D.H. and Gao, W.H., 2003a. Supercritical fluid applications in polymer nanocomposites. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 7(4-5): 407-412.
- Tomasko, D.L., Han, X.M., Liu, D.H., Gao, W.H., Koelling, K.W. and Lee, L.J., 2004. Supercritical fluid applications in polymer nanocomposites (vol 7, pg 407, 2003). *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 8(3-4): 323-323.
- Tomasko, D.L., Li, H.B., Liu, D.H., Han, X.M., Wingert, M.J., Lee, L.J. and Koelling, K.W., 2003b. A review of CO<sub>2</sub> applications in the processing of polymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(25): 6431-6456.
- Tombacz, E. and Szekeres, M., 2004. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science*, 27(1-2): 75-94.
- Tsivintzelis, I., Angelopoulou, A.G. and Panayiotou, C., 2007a. Foaming of polymers with supercritical CO<sub>2</sub>: An experimental and theoretical study. *Polymer*, 48(20): 5928-5939.
- Tsivintzelis, I., Marras, S.I., Zuburtikudis, I. and Panayiotou, C., Porous poly(L-lactic acid) nanocomposite scaffolds prepared by phase inversion using supercritical CO<sub>2</sub> as antisolvent. *Polymer in press*.
- Tsivintzelis, L., Marras, S.I., Zuburtikudis, L. and Panayiotou, C., 2007b. Porous poly(L-lactic acid) nanocomposite scaffolds prepared by phase inversion using supercritical CO<sub>2</sub> as antisolvent. *Polymer*, 48(21): 6311-6318.
- Usuki, A., Koiwai, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O., 1995. Interaction of Nylon-6 Clay Surface and Mechanical-Properties of Nylon-6 Clay Hybrid. *Journal of Applied Polymer Science*, 55(1): 119-123.
- Vaia, R.A. and Giannelis, E.P., 1997a. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. *Macromolecules*, 30(25): 7990-7999.
- Vaia, R.A. and Giannelis, E.P., 1997b. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment. *Macromolecules*, 30(25): 8000-8009.
- Vaia, R.A., Ishii, H. and Giannelis, E.P., 1993. Synthesis and Properties of 2-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates. *Chemistry of Materials*, 5(12): 1694-1696.
- Vaia, R.A., Jandt, K.D., Kramer, E.J. and Giannelis, E.P., 1996. Microstructural evolution of melt intercalated polymer- organically modified layered silicates nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 8(11): 2628-2635.
- Vaia, R.A., Sauer, B.B., Tse, O.K. and Giannelis, E.P., 1997. Relaxations of confined chains in polymer nanocomposites: Glass transition properties of poly(ethylene oxide) intercalated in montmorillonite. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 35(1): 59-67.
- Vaia, R.A., Teukolsky, R.K. and Giannelis, E.P., 1994. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. *Chemistry of Materials*, 6(7): 1017-1022.

- Valsecchi, R., Vigano, M., Levi, M. and Turri, S., 2006. Dynamic mechanical and rheological behavior of fluoroelastomer-organoclay nanocomposites obtained from different preparation methods. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(5): 4484-4487.
- van Olphen, H., 1964. Internal mutual flocculation in clay suspensions. *Journal of Colloid Science*, 19: 313-322.
- Velasco, J.I. et al., 2007. Foaming behaviour and cellular structure of LDPE/hectorite nanocomposites. *Polymer*, 48(7): 2098-2108.
- Wang, K., Chen, L., Wu, J.S., Toh, M.L., He, C.B. and Yee, A.F., 2005. Epoxy nanocomposites with highly exfoliated clay: Mechanical properties and fracture mechanisms. *Macromolecules*, 38(3): 788-800.
- Whang, K., Thomas, C.H., Healy, K.E. and Nuber, G., 1995. A Novel Method to Fabricate Bioabsorbable Scaffolds. *Polymer*, 36(4): 837-842.
- Williams, D.J.A. and Williams, K.P., 1978. Electrophoresis and Zeta Potential of Kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 65(1): 79-87.
- Xi, Y.F., Ding, Z., He, H.P. and Frost, R.L., 2004. Structure of organoclays - an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1): 116-120.
- Xie, S.B., Zhang, S.M., Zhao, B., Qin, H.L., Wang, F.S. and Yang, M.S., 2005. Tensile fracture morphologies of nylon-6/montmorillonite nanocomposites. *Polymer International*, 54(12): 1673-1680.
- Xie, W., Gao, Z.M., Liu, K.L., Pan, W.P., Vaia, R., Hunter, D. and Singh, A., 2001a. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Thermochimica Acta*, 367: 339-350.
- Xie, W., Gao, Z.M., Pan, W.P., Hunter, D., Singh, A. and Vaia, R., 2001b. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. *Chemistry of Materials*, 13(9): 2979-2990.
- Xu, S.H. and Boyd, S.A., 1995a. Cationic Surfactant Adsorption by Swelling and Nonswelling Layer Silicates. *Langmuir*, 11(7): 2508-2514.
- Xu, S.H. and Boyd, S.A., 1995b. Cationic Surfactant Sorption to a Vermiculitic Subsoil Via Hydrophobic Bonding. *Environmental Science & Technology*, 29(2): 312-320.
- Yalcin, B. and Cakmak, A., 2004. The role of plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay particles in PVC matrix: a comprehensive morphological study. *Polymer*, 45(19): 6623-6638.
- Yang, H.H. and Han, C.D., 1984. The Effect of Nucleating-Agents on the Foam Extrusion Characteristics. *Journal of Applied Polymer Science*, 29(12): 4465-4470.
- Yu, Z.Z., Yan, C., Yang, M.S. and Mai, Y.W., 2004. Mechanical and dynamic mechanical properties of nylon 66/montmorillonite nanocomposites fabricated by melt compounding. *Polymer International*, 53(8): 1093-1098.
- Yukselen, Y. and Kaya, A., 2003. Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions. *Water Air and Soil Pollution*, 145(1): 155-168.
- Zanetti, M., Bracco, P. and Costa, L., 2004. Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 85(1): 657-665.
- Zanetti, M., Camino, G., Reichert, P. and Mulhaupt, R., 2001a. Thermal behaviour of poly(propylene) layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications*, 22(3): 176-180.
- Zanetti, M., Camino, G., Thomann, R. and Mullhaupt, R., 2001b. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites. *Polymer*, 42(10): 4501-4507.
- Zanetti, M., Kashiwagi, T., Falqui, L. and Camino, G., 2002. Cone calorimeter combustion and gasification studies of polymer layered silicate nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 14(2): 881-887.

- Zax, D.B., Yang, D.K., Santos, R.A., Hegemann, H., Giannelis, E.P. and Manias, E., 2000. Dynamical heterogeneity in nanoconfined poly(styrene) chains. *Journal of Chemical Physics*, 112(6): 2945-2951.
- Zeng, C.C., Han, X.M., Lee, L.J., Koelling, K.W. and Tomasko, D.L., 2003. Polymer-clay nanocomposite foams prepared using carbon dioxide. *Advanced Materials*, 15(20): 1743-+.
- Zerda, A.S. and Lesser, A.J., 2001. Intercalated clay nanocomposites: Morphology, mechanics, and fracture behavior. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 39(11): 1137-1146.
- Zhai, W.T., Yu, J., Wu, L.C., Ma, W.M. and He, J.S., 2006. Heterogeneous nucleation uniformizing cell size distribution in microcellular nanocomposites foams. *Polymer*, 47(21): 7580-7589.
- Zhang, Z.Z., Sparks, D.L. and Scrivner, N.C., 1993. Sorption and Desorption of Quaternary Amine Cations on Clays. *Environmental Science & Technology*, 27(8): 1625-1631.
- Zhao, Z.F., Tang, T., Qin, Y.X. and Huang, B.T., 2003. Effects of surfactant loadings on the dispersion of clays in maleated polypropylene. *Langmuir*, 19(18): 7157-7159.
- Zheng, W. and Park, C.B., 2005. Clay exfoliation and content effect on nylon nanocomposite foams, Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings, pp. 171-176.
- Zhu, J. and Wilkie, C.A., 2000. Thermal and fire studies on polystyrene-clay nanocomposites. *Polymer International*, 49(10): 1158-1163.
- Zhu, J.X., He, H.P., Zhu, L.Z., Wen, X.Y. and Deng, F., 2005. Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and C-13 NMR. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1): 239-244.
- Zilg, C., Mulhaupt, R. and Finter, J., 1999. Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200(3): 661-670.
- Αλεξιάδης, Κ.Α., 1967. Φυσική και χημική ανάλυσις του εδάφους, Θεσσαλονίκη.
- Αλεξιάδης, Κ.Α., 1970. Άργιλλος: Ανόργανα και οργανικά κolloειδή του εδάφους, Θεσσαλονίκη.
- Καββαδάς, Μ., 2004. Στοιχεία εδαφομηχανικής. Ε.Μ. Πολυτεχνείου, Αθήνα.
- Κατσάνος, Ν.Α., 1990. Φυσικοχημεία, βασική θεώρηση. Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα.
- Παναγιώτου, Κ., 1998. Δεπιφανειακά Φαινόμενα & Κolloειδή Συστήματα. Ζήτη.
- Παναγιώτου, Κ., 2000. Επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών. Πήγασος 2000, Θεσσαλονίκη.
- Ρετζεπέρης, Π.Ι., 1985. Εισαγωγή στην κρυσταλλοδομή και τη φυσική των ακτίνων Χ. Εκδόσεις Γιαχούδη-Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη.
- Τσιβιντζέλης, Ι., 2006. Παραγωγή βιοαποικοδομήσιμων και βιοσυμβατών μικροκυψελωτών υλικών, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη.



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

### Κατανομές μεγέθους των πόρων

#### A.1. Εξισώσεις

Η κατανομή μεγέθους των πόρων περιλαμβάνει τον υπολογισμό της μέσης τιμής της διαμέτρου, της τυπικής απόκλισης, της μέσης απόλυτης απόκλισης, του τυπικού σφάλματος της μέσης τιμής καθώς και τον αριθμό των πόρων που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της κατανομής.

Η τυπική απόκλιση είναι η θετική τετραγωνική ρίζα της διακύμανσης και ορίζεται από τη σχέση:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n-1}} \quad (\text{A.1})$$

όπου  $d$  είναι η διάμετρος,  $\bar{d}$  η μέση τιμή της διαμέτρου,  $n$  το πλήθος των πόρων του δείγματος.

Η μέση απόλυτη απόκλιση, η οποία εκφράζει τη μέση τιμή των απόλυτων αποκλίσεων από τη μέση διάμετρο, ορίζεται από τη σχέση:

$$D = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i - \bar{d}|}{n} \quad (\text{A.2})$$

Τέλος, το τυπικό σφάλμα της μέσης τιμής ορίζεται από τη σχέση:

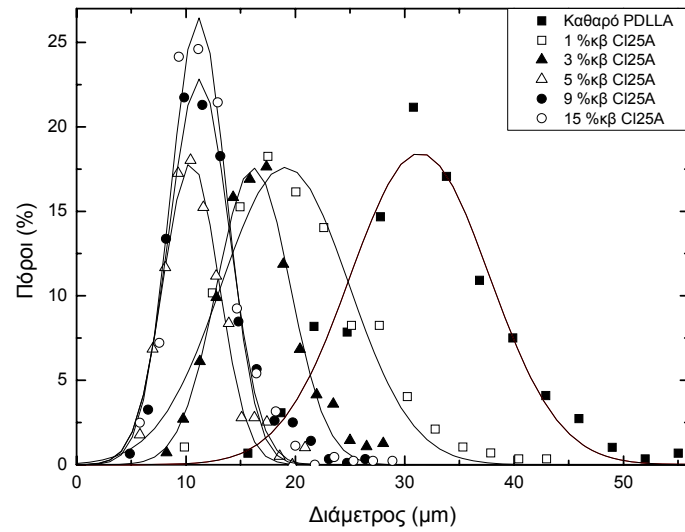
$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{A.3})$$

## Α.2. Πορώδεις δομές νανοσύνθετων πολυ(D,L-γαλακτικού οξέως)

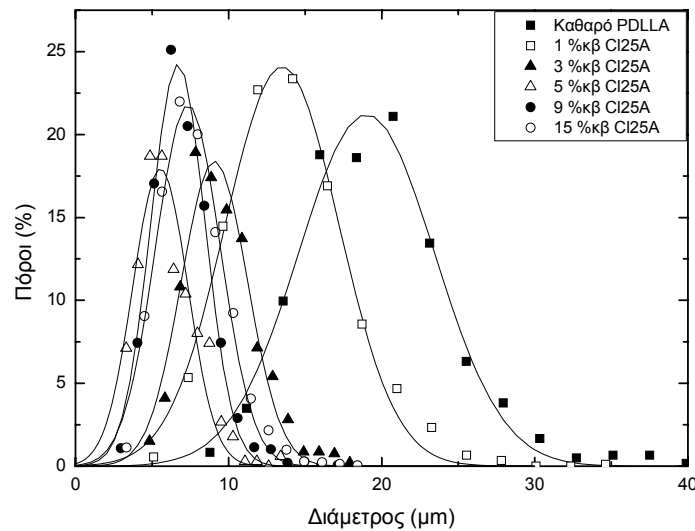
Παρακάτω, παρουσιάζονται όλες οι κατανομές μεγέθους των πόρων και οι αντίστοιχες χαρακτηριστικές τιμές θέσης και διασποράς για κάθε πορώδη δομή.

**Πίνακας Α.1.** Χαρακτηριστικές τιμές θέσης και διασποράς των κατανομών μεγέθους των πόρων για τα νανοσύνθετα πολυ(D,L-γαλακτικού οξέως)/μοντμοριλλονίτη.

Περιεκτικότητα ορκτού (% κβ)	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (bar)	Χρόνος εκτόνωσης (s)	$\bar{d}$ (μm)	s (μm)	D (μm)	$s_{\bar{x}}$ (μm)	Αριθμός πόρων
0	45	120	< 15	31.77	6.95	0.41	5.39	293
	45	150	< 15	19.64	4.82	0.20	3.71	602
1	45	120	< 15	20.38	5.88	0.25	4.70	570
	45	150	< 15	14.04	3.91	0.13	3.02	899
3	45	120	< 15	16.66	3.75	0.16	2.91	556
	45	150	< 15	9.45	2.27	0.07	1.79	925
5	45	120	< 15	11.36	2.83	0.16	2.22	295
	45	150	< 15	6.50	1.69	0.07	1.35	672
9	45	120	< 15	11.97	3.36	0.11	2.57	920
	45	150	< 15	6.97	1.91	0.05	1.48	1478
15	45	120	< 15	11.80	3.16	0.15	2.34	443
	45	150	< 15	7.07	2.18	0.05	1.72	2133



(α)



(β)

**Διάγραμμα Α.1.** Κατανομές μεγέθους πόρων των νανοςύνθετων υλικών πολυ(D,L-γαλακτικού οξέος) με διάφορες συγκεντρώσεις τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, σε θερμοκρασία 45°C και πίεση (α) 120 και (β) 150 bar.