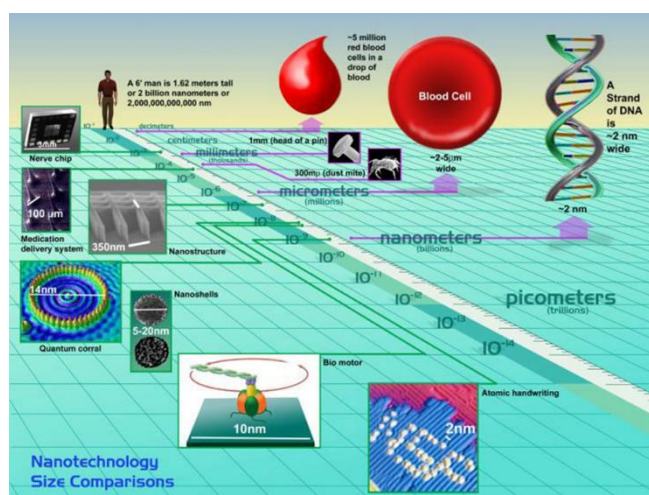


Δρ. Ευθυμιάδου Ελένη

Εισαγωγή – Ιστορική Αναδρομή

Οι φυσικές ουσίες οι οποίες έχουν τουλάχιστο τη μία από τις διαστάσεις τους μεταξύ 1 – 150 nm μπορούν να οριστούν ως νανοϋλικά. Οι ιδιότητες των νανοϋλικών μπορεί να διαφέρουν από εκείνες των ίδιων υλικών με διαστάσεις του μακρόκοσμου (μm και mm). Τα νανοϋλικά είναι οι δομικοί λίθοι της νανοτεχνολογίας και μπορούν να επεξεργαστούν με φυσικό ή με χημικό τρόπο με στόχο να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές [1].

Αναφορικά, τα υλικά τα οποία αναφέρονται ως νανοϋλικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες : Η πρώτη κατηγορία αφορά τα φουλερένια τα οποία είναι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα (φύλλα γραφίτη τα οποία διπλώνονται σχηματίζοντας σωλήνες ή σφαίρες) και η δεύτερη κατηγορία αφορά τα ανόργανα νανοσωματίδια τα οποία παρασκευάζονται από μέταλλα, ημιαγωγούς ή οξείδια μετάλλων [2].



Εικόνα 1.1 Νανοκλίμακα και Μακρόκοσμος [3].

Ο όρος νανοτεχνολογία αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1867 από τον James Clerk Maxwell όταν πρότεινε πείραμα στο οποίο μία μικρή οντότητα ήταν ικανή να χειρίζεται μεμονωμένα μόρια. Οι πρώτες παρατηρήσεις και οι μετρήσεις μεγεθών των νανοσωματιδίων επετεύχθησαν την πρώτη δεκαετία του 20ου αιώνα και οφείλονται στον Richard Adolf Zsigmondy ο οποίος έκανε εκτεταμένη έρευνα χρυσών λυμάτων (gold sols) και άλλων νανοϋλικών με μεγέθη της τάξεως των 10 nm και λιγότερο. Ο Zsigmondy ήταν ο πρώτος ο οποίος χρησιμοποίησε κατηγορηματικά τον όρο νανόμετρο για να περιγράψει το μέγεθος των σωματιδίων το οποίο όρισε ως το 1/1.000.000 του χιλιοστόμετρου.

Για την παρατήρηση και τη μέτρηση αυτών των μεγεθών χρησιμοποιήθηκε ένα υπερμικροσκόπιο (ultramicroscope) το οποίο βασίστηκε στη μέθοδο σκοτεινού πεδίου για να εντοπίσει και να μελετήσει σωματίδια μεγέθους πολύ μικρότερα του μεγέθους του μήκους κύματος φωτός. Λίγο αργότερα στα 1920 ο Irving Langmuir και η Katharine B. Blodgett εισήγαγαν την ιδέα του μονοστρώματος (monolayer) ως το στρώμα ενός υλικού με πάχος ίσο με το πάχος ενός μορίου.

Στα 1950 οι Derjaguin και Abrikosova μέτρησαν για πρώτη φορά δυνάμεις επιφανείας ενώ το 1959 ο Richard Feynman περιέγραψε μία διαδικασία με την οποία ήταν εφικτός ο χειρισμός μεμονωμένων ατόμων και μορίων. Ο όρος νανοτεχνολογία ορίστηκε πρώτη φορά από τον Norio Taniguchi του πανεπιστημίου επιστημών του Τόκιο το 1974 ως εξής : Η νανοτεχνολογία αφορά κυρίως την επεξεργασία, το διαχωρισμό και τη παραμόρφωση υλικών από ένα άτομο ή ένα μόριο. Επίσης το 1974 αναπτύχθηκε από τους Dr. Tuomo Suntola και τους συνεργάτες τους στη Φινλανδία, η μέθοδος εναπόθεσης ατομικών στρωμάτων που χρησιμοποιείται στα λεπτά υμένα. Το 1980 ο όρος νανοτεχνολογία που είχε ως αντικείμενο τη μελέτη μεμονωμένων ατόμων και μορίων εξερευνήθηκε εις βάθος από τον Dr. K. Eric Drexler ο οποίος προήγαγε την τεχνολογική σημασία των συσκευών και φαινομένων της νανοκλίμακας μέσω διαφόρων ομιλιών και βιβλίων που εξέδωσε. Στη διάδοση του όρου νανοτεχνολογία βοήθησε η γένεση της επιστήμης των cluster καθώς επίσης και η ανακάλυψη του μικροσκοπίου STM (Scanning Tunneling Microscope) που πραγματοποιήθηκε επίσης το 1980 [4]. Σήμερα ως νανοτεχνολογία ορίζεται η δυνατότητα ελέγχου ή χειρισμού υλικών σε ατομική κλίμακα με στόχο την παραγωγή δομών με πρωτότυπες ιδιότητες και λειτουργίες οι οποίες οφείλονται στο μέγεθός τους, στο σχήμα τους ή στη σύνθεσή τους [5].

1.2 Νανοσφαίρες

Οι νανοσφαίρες είναι σφαιρικά σωματίδια στην κλίμακα του νανομέτρου. Μπορεί να αποτελούνται από διάφορα υλικά όπως μέταλλα (σίδηρος, νικέλιο, κοβάλτιο, χρυσός, αλουμίνιο, τιτάνιο, πλατίνα, πυρίτιο κλπ), από κράματα μετάλλων (Νικέλιο/Κοβάλτιο, Νικέλιο/Πλατίνα) αλλά και από πολυμερή όπως πολυστυρένιο (Polystyrene), πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας (Polymethylmethacrylate-PMMA), πολυακυλκυανοκρικό (PACA). Κοινό χαρακτηριστικό, στην παρασκευή μεταλλικών νανοσφαιρών καθώς και στα κράματα τους, είναι συνήθως το ότι χρησιμοποιούν ως πυρήνα κάποιο πολυμερές.

1.2.1 Σύνθεση Νανοσφαιρών

Οι πολυμερικές νανοσφαίρες μπορούν να παρασκευαστούν με δύο γενικές μεθόδους οι οποίες εξαρτώνται από το πολυμερές το οποίο θα χρησιμοποιηθεί. Αυτές οι δύο μέθοδοι είναι :

A. ο πολυμερισμός γαλακτώματος και

B. ο διεπιφανειακός (στη μεσεπιφάνεια δύο υγρών) πολυμερισμός

Για τα προσχηματισμένα πολυμερή όπως βιοδιασπώμενοι πολυεστέρες και τα συμπολυμερή τους με πολυαιθυλενογλυκόλη (PolyEthyleneGlycole - PEG) η παρασκευή των νανοσφαιρών μπορεί να επιτευχθεί με τεχνικές όπως :

1. Γαλακτωματοποίηση/Εξάτμιση διαλύτη (Emulsification/Solvent evaporation)

2. Γαλακτωματοποίηση/Διάχυση διαλύτη (Emulsification/Solvent diffusion)

3. Διαχωρισμός με τη βοήθεια αλάτων (Salting out) και

4. Αντικατάσταση διαλύτη ή αλλιών νανοκαθίζηση (solvent displacement or nanoprecipitation)

Η Γαλακτωματοποίηση/Εξάτμιση διαλύτη περιλαμβάνει δύο στάδια εκ των οποίων το πρώτο σχετίζεται με τη γαλακτωματοποίηση του πολυμερικού διαλύματος στην υδατινή φάση ενώ

το δεύτερο αφορά την εξάτμιση του διαλύτη το οποίο οδηγεί στην καταβύθιση του πολυμερούς με τη μορφή νανοσφαιρών. Η αντικατάσταση του διαλύτη και η διεπιφανειακή εναπόθεση είναι παρόμοιες μέθοδοι οι οποίες βασίζονται στην αυτόματη γαλακτωματοποίηση της οργανικής φάσης που βρίσκεται στο εσωτερικό και περιέχει το διαλυμένο πολυμερές και η οποία περικλείεται από την υδάτινη εξωτερική φάση. Ωστόσο η αντικατάσταση του διαλύτη σχηματίζει νανοσφαίρες ή νανοκάψουλες, ενώ με τη διεπιφανειακή εναπόθεση σχηματίζονται μόνο νανοκάψουλες. Στην τεχνική της γαλακτωματοποίησης/Διάχυσης διαλύτη το πολυμερές το οποίο είναι εγκλωβισμένο στην κάψουλα διαλύεται σε έναν διαλύτη, ο οποίος διαλύεται μερικώς στο νερό, όπως το ανθρακικό προπυλένιο και διαβρέχεται με το νερό για να εξασφαλιστεί το αρχικό θερμοδυναμικό ισοζύγιο και των δύο υγρών.

1.2.2 Μαγνητικές Νανοσφαίρες

Οι μαγνητικές νανοσφαίρες αποτελούνται από έναν πυρήνα, ο οποίος είναι συνήθως ένα πολυμερικό υλικό και ένα κέλυφος το οποίο αποτελείται από μεταλλικά υλικά όπως Νικέλιο, Σίδηρος, Κοβάλτιο κ.α. ή και κράμματα αυτών τα οποία παρουσιάζουν μαγνητικές ιδιότητες. Οι μαγνητικές νανοσφαίρες μπορεί να είναι γεμάτες ή κενές. Για να επιτευχθεί ο κενός χώρος μέσα σε αυτές, υπάρχουν διάφοροι τρόποι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, όπως ο καθαρισμός των σφαιρών μέσω διαφόρων διαλυτών ή το κάψιμο των νανοσφαιρών σε υψηλές θερμοκρασίες.

1.2.3 Νανοσφαίρες Νέας Γενιάς

Οι νανοσφαίρες νέας γενιάς χρησιμοποιούνται κυρίως για ιατρικούς σκοπούς. Έχουν μικρότερο μέγεθος, είναι βιοδιασπώμενες και μη τοξικές για τον οργανισμό. Συνδυάζουν διάφορα χαρακτηριστικά όπως ευαισθησία στο pH και στη θερμοκρασία. Μπορούν χρησιμοποιηθούν ως μεταφορείς φαρμάκων με στόχο την καταπολέμηση διαφόρων ασθενειών, κυρίως του καρκίνου.

1.3 Ιδιότητες Νανοσφαιρών

Δύο από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των νανοσφαιρών είναι το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων. Οι δύο αυτές ιδιότητες καθορίζουν την κατανομή in vivo, την τοξικότητα και την ικανότητα που έχουν οι νανοσφαίρες για στοχευόμενη θεραπεία. Η απελευθέρωση των φαρμακευτικών ουσιών (drug release) εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος των σφαιρών. Οι μικρότερες σφαίρες έχουν μεγαλύτερη περιοχή επιφανείας και γι' αυτό το εγκλωβισμένο φάρμακο θα είναι κοντά ή πάνω στην επιφάνεια επιτρέποντας έτσι τη γρήγορη απελευθέρωσή του. Αντίθετα τα μεγαλύτερα μόρια τα οποία έχουν και μεγαλύτερους πυρήνες είναι ικανά να εγκλωβίσουν μεγαλύτερη ποσότητα φαρμακευτικών ουσιών και να τη διαχέουν πιο αργά στο περιβάλλον. Ένα μειονέκτημα της μείωσης του μεγέθους είναι ότι αυξάνεται η πιθανότητα δημιουργίας συσσωματωμάτων κάτι το οποίο αλλοιώνει τις ιδιότητες των νανοσφαιρών. Εκτός από το μέγεθος και την κατανομή του μεγέθους οι ιδιότητες των νανοσφαιρών σχετίζονται και με την επιφάνειά τους. Η υδροφοβικότητα της επιφανείας καθορίζει την ποσότητα των συστατικών του αίματος που απορροφώνται και κυρίως πρωτεϊνών (οψονίνες – opsonins). Αυτό με τη σειρά του επηρεάζει τη μοίρα των νανοσφαιρών μέσα στον οργανισμό. Η σύνδεση των οψονινών στην των νανοσφαιρών λειτουργεί ως συνδετικός κρίκος με τα φαγοκύτταρα με αποτέλεσμα να αναγνωρίζονται ως ξένοι οργανισμοί και να καταστρέφονται [6].

1.4 Εφαρμογές Νανοσφαιρών

Οι νανοδομές λόγω των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορους τομείς της τεχνολογίας και οι εφαρμογές τους περιγράφονται συνοπτικά στον πίνακα παρακάτω:

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1. Ιδιότητες και αντίστοιχες εφαρμογές νανοδομών [7].

Ιδιότητες	Εφαρμογή
Οπτικές	<ul style="list-style-type: none">• Επικαλύψεις μες τόχο την δημιουργία επιφανειών που δεν αντανακλούν• Κατασκευή επιφανειών με συγκεκριμένο δείκτη διάθλασης• Ανιχνευτές φωτός για τη θεραπεία του καρκίνου .
Μαγνητικές	<ul style="list-style-type: none">• Αύξηση πυκνότητας στα μέσα αποθήκευσης (σκληροί δίσκοι)• Νανομαγνητικά σωματίδια για τη δημιουργία βελτιωμένης ακρίβειας και αντίθεσης στις εικόνες MRI
Θερμικές	<ul style="list-style-type: none">• Ενίσχυση της μεταφοράς θερμότητας από ηλιακούς συλλέκτες σε αποθηκευτικούς χώρους• Βελτιστοποίηση της αποδοτικότητας των ψυκτικών στους μετασχηματιστές
Μηχανικές	<ul style="list-style-type: none">• Βελτιστοποιημένη αντίσταση στη φθορά• Νέες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες• Νέα σύνθετα υλικά ποιο ελαφριά και με μεγαλύτερες αντοχές

Ηλεκτρονικές

- Υψηλή απόδοση και μικρότερα εξαρτήματα, π.χ. πυκνωτές για συσκευές χαμηλής κατανάλωσης όπως κινητά τηλέφωνα
- Οθόνες φθηνότερες, μεγαλύτερες, φωτεινότερες και πιο αποτελεσματικές
- Υλικά υψηλής αγωγιμότητας

Ενεργειακές

- Μπαταρίες μεγαλύτερης ενέργειας και πιο ανθεκτικές
- Αποθήκευση υδρογόνου χρησιμοποιώντας μεταλλικά νανο-συστάδες (nanoclusters)
- Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, υψηλής απόδοσης ηλιακές κυψελίδες
- Ηλεκτροκαταλύτες για υψηλής απόδοσης κυψελίδες καυσίμου
- Καταλύτες για μηχανές ανάφλεξης με στόχο την βελτίωση της αποτελεσματικότητας και ως εκ τούτου και της οικονομίας

Βιοιατρικές

- Αντιβακτηριδιακές επικαλύψεις ασημιού σε γάζες
- Αισθητήρες για την ανίχνευση ασθενειών (κβαντικές τελείες)
- Συστήματα μεταφοράς φαρμάκων ελεγχόμενης αποδέσμευσης

Περιβαλλοντικές

- Καθαρισμός των ρύπων του εδάφους και της μόλυνσης, π.χ. λάδι

- Βιοδιασπώμενα πολυμερή

Βασικές έννοιες

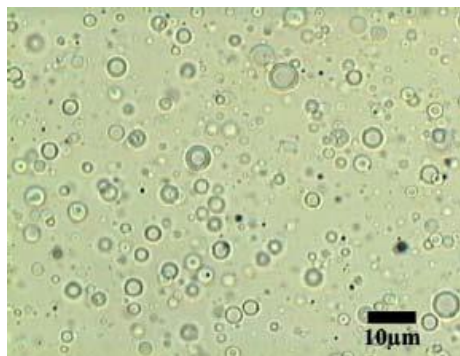
Ως κολλοειδές ορίζεται ένα εναιώρημα, στο οποίο η διάσπαρτη φάση είναι μικρή της τάξης 1-1000 του nm όπου οι βαρυτικές δυνάμεις είναι αμελητέες και οι αλληλεπιδράσεις κυριαρχούνται από μικρής εμβέλειας δυνάμεις, όπως έλξεις van der Waals και επιφανειακές φορτίσεις.

Λύμα (Sol) : Είναι ένα κολλοειδές αιώρημα στερεών σωματιδίων μέσα σε υγρό διαλύτη.

Γέλη – Πηκτή (Gel) : Είναι ένα διφασικό σύστημα το οποίο περιλαμβάνει ένα στερεό πορώδες δίκτυο, εμποτισμένο με υγρό.

2.1.2 Γαλακτώματα

Ο όρος γαλάκτωμα περιγράφει ένα σύστημα δύο μη αναμίξιμων ουσιών όπου η μία φάση (διάσπαρτη ή εσωτερική φάση), είναι διασπαρμένη με τη μορφή σταγόνων μέσα στην άλλη φάση (συνεχής ή εξωτερική φάση) [8, 9]. Τα γαλακτώματα ανάλογα με τις διαστάσεις των διεσπαρμένων σταγονιδίων χωρίζονται σε απλά γαλακτώματα, σε μικρογαλακτώματα [10] και σε νανογαλακτώματα [11,12,13,14]. Στο Σχήμα 2.1 παρατηρούμε ένα μικρογαλάκτωμα σε οπτικό μικροσκόπιο. Μπορούμε να διακρίνουμε τις δύο φάσεις, οι οποίες διαχωρίζονται μεταξύ τους από ένα λεπτό υμένιο, το γαλακτωματοποιητή. Ο γαλακτωματοποιητής αποτελείται από αμφιφιλικά μόρια και περικυκλώνει τη διάσπαρτη σταγόνα, χωρίς όμως να προσκολλάται σε αυτήν [15]. Τα γαλακτώματα, ανάλογα με τη σύσταση της κάθε φάσης, διακρίνονται σε O/W (oil in water: 'λάδι σε νερό') και σε W/O (water in oil: 'νερό σε λάδι').



Σχήμα 2.1 : Εικόνα μικρογαλακτώματος από οπτικό μικροσκόπιο, όπου η διάσπαρτη φάση αποτελείται από νερό και 10% PVP.

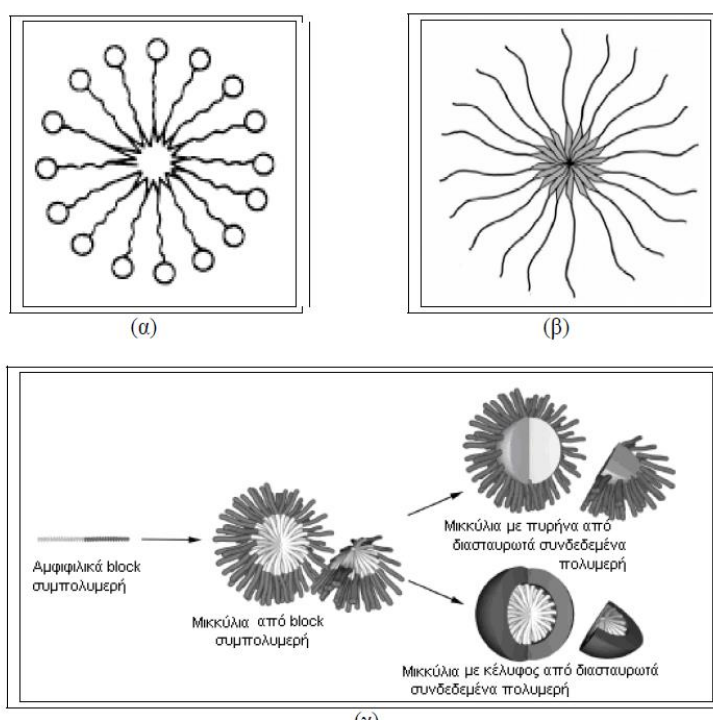
Για το σχηματισμό των γαλακτωμάτων πρέπει :

☒ Τα δύο υγρά πρέπει να μην μπορούν να αναμιχθούν και να είναι αδιάλυτα το ένα μέσα στο άλλο. ☒ Να υπάρχει ισχυρή και επαρκής ανάδευση ώστε να επιτευχθεί η διασπορά του ενός υγρού μέσα στο άλλο. Να υπάρχει τουλάχιστον ένας γαλακτωματοποιητής ή συνδυασμός γαλακτωματοποιητών για τη σταθεροποίηση του γαλακτώματος. [16] Κύριο χαρακτηριστικό ενός γαλακτώματος είναι η σταθερότητά του. Λέγοντας σταθερότητα ενός γαλακτώματος, εννοούμε την αντίσταση των διάσπαρτων σταγόνων απέναντι στη συσσωμάτωση και όπως προαναφέραμε, εξαρτάται από την παρουσία ή απουσία γαλακτωματοποιητή όπως επίσης και από τα, ιξώδες, ειδικό βάρος, περιεκτικότητα σε νερό και ηλικία του γαλακτώματος.

Σημαντικό ρόλο στη γαλακτωματοποίηση παίζει επίσης ο χρόνος ανάδευσης, καθώς και ο λόγος 'νερού'/ 'λάδι' [16, 17]. Για την καλύτερη κατανόηση του σχηματισμού των γαλακτωμάτων, είναι απαραίτητο να εξετάσουμε το μηχανισμό με τον οποίο σχηματίζεται το υμένιο του γαλακτωματοποιητή γύρω από τη διάσπαρτη σταγόνα.

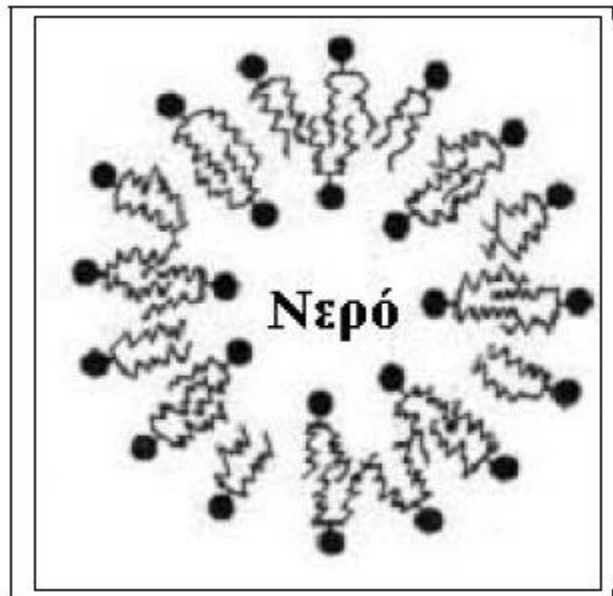
2.1.3 Μικκύλια – Επιφανειοδραστικοί παράγοντες (surfactants)

Οι επιφανειοδραστικοί παράγοντες είναι αμφιφιλικά μακρομόρια δομημένα από υδρόφιλες κεφαλές και υδρόφοβες ουρές τα οποία αποτελούνται από, τυχαία (random), κατά συστάδες (block) και διακλαδιζόμενα (graft) συμπολυμερή όπως φαίνεται στην σχήμα 2.2 [18, 19, 20]. Οι επιφανειοδραστικοί παράγοντες ή αλλιώς surfactants (surface active agents), είναι μια κατηγορία μορίων που έχουν την ικανότητα να αυτοσυναρμολογούνται σε μια μεγάλη ποικιλία μορφολογικά διαφορετικών δομών, (σφαιρικές, ραβδόμορφες, φύλλα μεμβράνης κ.α.) όταν βρεθούν στο κατάλληλο περιβάλλον [21]. Γενικότερα, παρατηρείται ότι σε μικρές συγκεντρώσεις τα μόρια των επιφανειοδραστικών παραγόντων υπάρχουν ανεξάρτητα μεταξύ τους μέσα στο διάλυμα. Με αύξηση της συγκέντρωσής τους, αρχίζουν να συσσωματώνονται δίνοντας τα μικκύλια τα οποία έχουν συνήθως σφαιρικές δομές [15,22]. Τα μικκύλια μπορεί να είναι κανονικά ή αντίστροφα, μη διασταυρωμένα ή διασταυρωμένα είτε στον πυρήνα είτε στο κέλυφος (Σχήμα 2.2). Στα κανονικά μικκύλια οι υδρόφοβες ουρές είναι στο εσωτερικό ενώ οι υδρόφιλες κεφαλές στο εξωτερικό. Το αντίθετο συμβαίνει στα αντίστροφα μικκύλια [22,23,24].



Σχήμα 2.2 : Μικκύλια : (α) κανονικά, (β) αντίστροφα, (γ) διασταυρωμένα στον πυρήνα και στο κέλυφος .

Η ύπαρξη δύο διαφορετικών ειδών επιφανειοδραστικών παραγόντων, έχει ως αποτέλεσμα την οργάνωση σε δομές οι οποίες χαρακτηρίζονται ως κυψελίδες (vesicles). Η μορφολογία μιας κυψελίδας φαίνεται στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3 : Επιφανειοδραστικοί παράγοντας οι οποίοι αυτοσυναρμολογούνται και δημιουργούν μία κυψελίδα.

Οι κυψελίδες είναι δομημένες με τρόπο τέτοιο, ώστε να φέρουν σε επαφή τις υδρόφοβες ουρές των διαφορετικών επιφανειοδραστικών παραγόντων μέσω αμφιφιλικών αντιδράσεων, σχηματίζοντας με αυτόν τον τρόπο ένα υμένιο που διαχωρίζει τα δύο διαφορετικής πυκνότητας υγρά. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται τα γαλακτώματα. Το στρώμα των επιφανειοδραστικών παραγόντων παίζει το ρόλο του γαλακτωματοποιητή αφού σχηματίζει υμένιο γύρω από τη σταγόνα της διάσπαρτης φάσης του γαλακτώματος [25, 26].

2.2 Πολυμερισμός

2.2.1 Πολυμερισμός Γενικά

Ο πολυμερισμός είναι μία διαδικασία κατά την οποία τα μόρια μίας ουσίας που ονομάζονται μονομερή αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας γιγαντιαία μόρια ή αλλιώς μακρομόρια τα οποία ονομάζονται πολυμερή. Οι μηχανισμοί αντιδράσεων οι οποίοι διέπουν έναν πολυμερισμό ποικίλουν εξαιτίας των δραστικών ομάδων που υπάρχουν στα αντιδραστήρια και των έμφυτων στερικών φαινομένων (steric effects) [27].

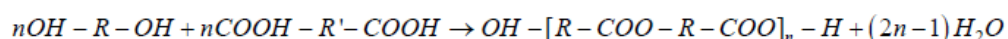
2.2.2 Αντιδράσεις πολυμερισμού

Ο Carothers το 1929 ταξινόμησε τις αντιδράσεις πολυμερισμού ανάλογα με τα προϊόντα τους σε δύο μεγάλες κατηγορίες :

1. Σε αντιδράσεις συμπύκνωσης ή πολυσυμπύκνωσης και
2. Σε αντιδράσεις προσθήκης ή πολυπροσθήκης

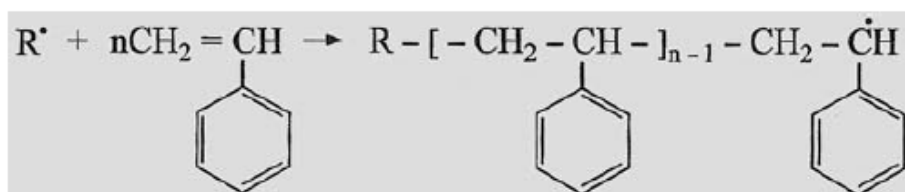
Στις αντιδράσεις συμπύκνωσης τα πολυμερή σχηματίζονται από διάφορα πολυλειτουργικά μονομερή και κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων αυτών έχουμε αποβολή μικρών μορίων,

όπως πχ το νερό. Ένα τυπικό παράδειγμα αντιδράσεως πολυμερισμού συμπυκνώσεως είναι μεταξύ ενός δικαρβοξυλίου οξέος και μίας διόλης (Σχήμα 2.4)



Σχήμα 2.4. Τυπικό παράδειγμα αντίδρασης συμπυκνώσεως

Από την άλλη χαρακτηριστικό γνώρισμα των αντιδράσεων προσθήκης είναι η παρουσία όλων των ατόμων του μονομερούς στη μακρομοριακή αλυσίδα (μη αποβολή μορίων μικρού μοριακού βάρους). Τυπικό παράδειγμα αντιδράσεως προσθήκης είναι ο πολυμερισμός στυρενίου μέσω ελευθέρων ριζών.



Σχήμα 2.5. Τυπικό παράδειγμα αντίδρασης προσθήκης

Αργότερα ο Flory και οι συνεργάτες του κατέταξαν τις αντιδράσεις πολυμερισμού σε δύο ομάδες βασισμένοι στο μηχανισμό τους. Την πρώτη ομάδα ονόμασε ομάδα σταδιακών αντιδράσεων (step reactions) και την άλλη ομάδα των αλυσωτών αντιδράσεων (chain reactions).

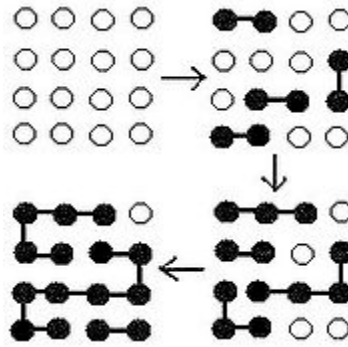
☐ Πολυμερισμός Σταδιακών αντιδράσεων

Ο πολυμερισμός σταδιακής ανάπτυξης ή αλλιώς σταδιακός πολυμερισμός δημιουργεί πολυμερή μέσω των αντιδράσεων μεταξύ δραστικών ομάδων των μονομέρων (-COCl, -OH, -NH₂, -COOH, -NCO κλπ). Στο σταδιακό πολυμερισμό έχουμε συνένωση δύο μορίων με άλλα δύο ή τρία μόρια και αυτά με άλλα δύο ή τρία κ.ο.κ. Τα περισσότερα μονομερή τα οποία πολυμερίζονται με σταδιακό πολυμερισμό ονομάζονται και πολυμερή συμπύκνωσης (condensation polymers). Χαρακτηριστικό των συγκεκριμένων πολυμερών είναι ότι αυξάνεται το μοριακό τους βάρος ανάλογα με το χρόνο αντιδράσεως. Για να έχουμε μεγάλα μοριακά βάρη κατά τις σταδιακές αντιδράσεις, η αντίδραση θα πρέπει να λαμβάνει χώρα σε αρκετό χρονικό διάστημα.

☐ Αλυσωτός Πολυμερισμός

Στον αλυσωτό πολυμερισμό ή αλλιώς στον πολυμερισμό προσθήκης πραγματοποιείται η συνένωση μορίων με διπλούς ή τριπλούς δεσμούς. Η προσθήκη επιτυγχάνεται μέσω διανοίξεως του διπλού ή τριπλού δεσμού τον οποίο φέρουν στο μόριο τους τα μονομερή. Στον αλυσωτό πολυμερισμό το πρώτο μόριο συνδέεται με το δεύτερο, το δεύτερο με το τρίτο κ.ο.κ., δημιουργώντας έτσι μία μεγαλύτερη αλυσίδα. Μία ειδική περίπτωση του πολυμερισμού προσθήκης είναι ο «ζωντανός» πολυμερισμός (living polymerization). Στον αλυσωτό πολυμερισμό η ποσότητα του μονομερούς διαρκώς ελαττώνεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Σε σχέση με το χρόνο πολυμερισμού το μοριακό βάρος αυξάνει ελάχιστα, ενώ αυξάνει η απόδοση της αντίδρασης.

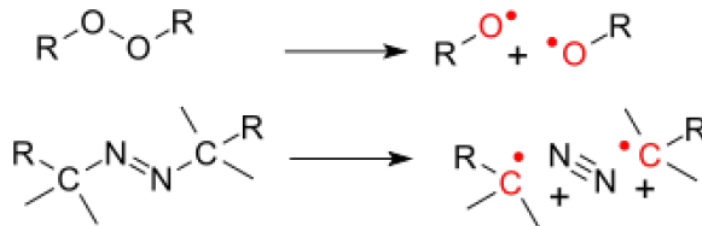
Άλλοι τύποι πολυμερισμού προσθήκης είναι ο κατιοντικός πολυμερισμός, ο ανιοντικός πολυμερισμός και ο ριζικός πολυμερισμός. (27, 28, 29, 30).



Σχήμα 2.6. Σταδιακός πολυμερισμός

2.2.3 Ριζικός Πολυμερισμός

Ο ριζικός πολυμερισμός είναι ένα είδος πολυμερισμού στον οποίο το ενεργό κέντρο της πολυμερικής αλυσίδας αποτελείται από μία ρίζα. Η αντίδραση του πολυμερισμού μπορεί να ξεκινήσει με τρεις τρόπους από εκινητές ελευθέρων ριζών: Συστατικά όπως τα οργανικά υπεροξειδία (benzoyl peroxide) και οι αζωτούχες ενώσεις (AIBN) μπορούν να σπάσουν σε δύο ρίζες σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 2.7. Παράδειγμα ριζικού πολυμερισμού

☐ Φωτοευαίσθητα μόρια τα οποία υπό την επίδραση του φωτός μπορεί να αντιδράσουν με άλλα μόρια και να σχηματίσουν ρίζες.

☐ Όξειδο-αναγωγικά συστήματα (redox-system) τα οποία μεταφέρουν ένα ηλεκτρόνιο κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Αυτό περιλαμβάνει συνήθως ένα μεταλλικό ιόν στο οποίο σχηματίζεται μία ελεύθερη ρίζα υδροξυλίου.

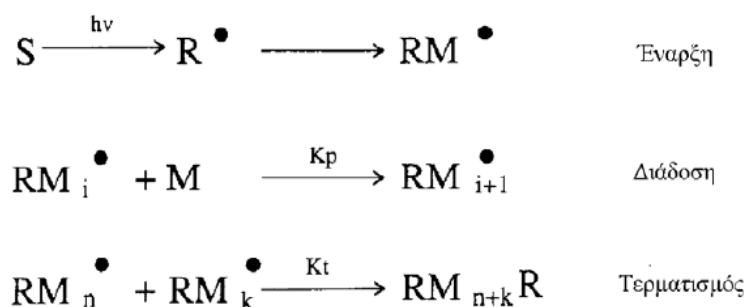
Ο μηχανισμός της αντίδρασης του ριζικού πολυμερισμού μπορεί να χωριστεί σε τρία στάδια :

- Έναρξη (Initiation)
- Διάδοση (Propagation)
- Τερματισμός (Termination)

Το πρώτο στάδιο του πολυμερισμού είναι η έναρξη. Η έναρξη πολυμερισμού μπορεί να γίνει με τη βοήθεια ορισμένων χημικών ενώσεων που δίνουν ελεύθερες ρίζες (απαρχητές, initiators) οι οποίες είναι υπεύθυνες για το δεύτερο στάδιο το οποίο είναι η διάδοση της αλυσίδας [31]. Στο στάδιο της διάδοσης μόρια μονομερούς προστίθενται, με πολύ μεγάλη ταχύτητα στις ρίζες που δημιουργήθηκαν στο προηγούμενο στάδιο. Οι ρίζες μπορούν να

δημιουργηθούν από ριζικούς εκκινητές, όπως μόρια οργανικών υπεροξειδίων όπως προαναφέρθηκε ή άλλα μόρια τα οποία περιέχουν απλό δεσμό μεταξύ ατόμων οξυγόνου (O-O). Τα προϊόντα τα οποία δημιουργούνται είναι ασταθή και μπορεί εύκολα να σπάσουν σε δύο ρίζες [31].

Το τρίτο στάδιο το οποίο είναι ο τερματισμός, συμβαίνει όταν μία ρίζα αντιδρά με τέτοιο τρόπο ώστε να σταματάει η ανάπτυξη της αλυσίδας. Η πιο συνήθης μέθοδος είναι η *συνένωση* (combination), όπου δύο ρίζες ενώνονται και σχηματίζουν ένα μόριο. Η *ανακατανομή* (disproportionation) είναι μία άλλη μέθοδος τερματισμού στην οποία οι δύο ρίζες συναντιούνται αλλά δε συνδέονται για να σχηματίσουν ένα μόριο αλλά μόνο ανταλλάσσουν ένα πρωτόνιο το οποίο δίνει δύο αλυσίδες τερματισμού, εκ των οποίων η μία είναι κορεσμένη και η άλλη έχει έναν τερματικό διπλό δεσμό [31].



Σχήμα 2.8. Στάδια αντίδρασης ριζικού πολυμερισμού

2.2.3.1 Μηχανισμός ριζικού πολυμερισμού

Οι Smith – Ewart – Harkins και οι συνεργάτες τους ήταν οι πρώτοι που μελέτησαν το ριζικό πολυμερισμό και οδηγήθηκαν στην παραπάνω σκέψη. Ένα μονομερές διαλύεται ή γαλακτωματοποιείται σε ένα διάλυμα ενός επιφανειοδραστικού παράγοντα με νερό, σχηματίζοντας σχετικά μεγάλα σταγονίδια μονομερούς στο νερό. Όταν οι επιφανειοδραστικοί παράγοντες ξεπεράσουν μία συγκεκριμένη συγκέντρωση μέσα στο νερό τότε δημιουργούν δομές οι οποίες ονομάζονται μικύλλια. Μικρές ποσότητες μονομερούς εισέρχονται καλύτερα μέσω του νερού στα μικύλλια. Ένας εκκινητής ευδιάλυτος στο νερό προστίθεται στην επόμενη φάση και αντιδρά με το μονομερές μέσα στα μικύλλια (στάδιο 1 κατά Smith – Ewart). Η συνολική επιφάνεια των μικυλλίων είναι πολύ μεγαλύτερη από την ολική επιφάνεια των λιγότερων αλλά μεγαλύτερων σταγόνων του μονομερούς και έτσι τυπικά ο εκκινητής αντιδρά μέσα στο μικύλλιο και όχι στη σταγόνα του μονομερούς.

☐ Το μονομερές πολυμερίζεται ταχύτατα μέσα στο μικύλλιο και η αναπτυσσόμενη αλυσίδα τερματίζεται με την πάροδο του χρόνου. Σε αυτό το σημείο το μικύλλιο το οποίο περιέχει το μονομερές έχει μετατραπεί σε ένα μόριο πολυμερούς (στάδιο 2 κατά Smith – Ewart). Περισσότερο μονομερές από τις σταγόνες διέρχεται στο αναπτυσσόμενο μόριο, εκεί όπου θα αντιδράσουν περισσότεροι εκκινητές. Στο τέλος τα σταγονίδια του μονομερούς που θα έχουν απομείνει θα έχουν εγκλωβιστεί μέσα στα σωματίδια (στάδιο 3 κατά Smith – Ewart). Το τελικό προϊόν θα είναι ένα διάλυμα διασκορπισμένων πολυμερικών μορίων στο νερό το οποίο είναι γνωστό ως κολοειδές διάλυμα [32].

2.2.4 Πολυμερισμός Γαλακτώματος

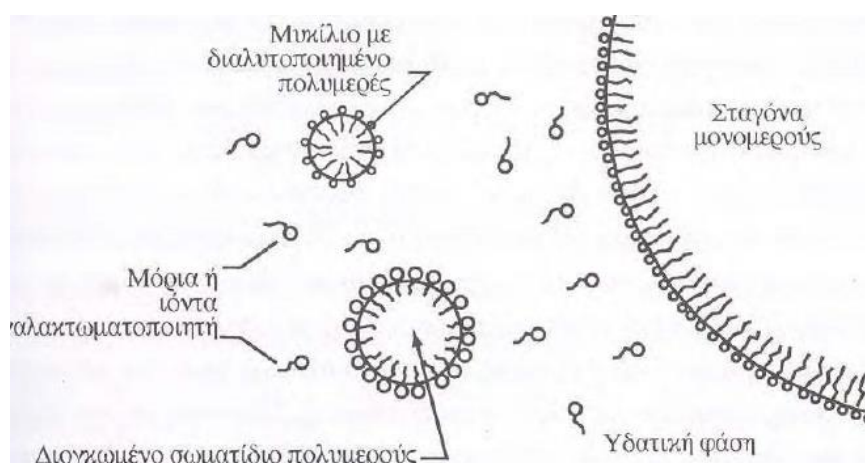
Ο πολυμερισμός γαλακτώματος (είδος ριζικού πολυμερισμού) είναι μία τεχνική που παρέχει τη δυνατότητα αύξησης του μοριακού βάρους του λαμβανόμενου πολυμερούς

χωρίς μείωση του ρυθμού πολυμερισμού, όπως στις υπόλοιπες τεχνικές πολυμερισμού (αιωρήματος, διαλύματος κλπ.) [26].

Τα βασικά συστατικά ενός συστήματος πολυμερισμού γαλακτώματος είναι :

1. το μονομερές ή τα μονομερή για την περίπτωση του συμπολυμερισμού (βουταδιένιο, χλωροπρένιο, στυρένιο, βινυλοχλωρίδιο, κλπ)
2. ο υδατοδιαλυτός απαρχητής (υπερθειικά άλατα, άλατα Fe^{++} και H_2O_2 , κλπ),
3. ο γαλακτωματοποιητής, συνήθως σαπούνι (δωδεκυλσουλφονικό νάτριο - SDS)
4. νερό

Τα μονομερή τα οποία χρησιμοποιούνται στον πολυμερισμό σε γαλάκτωμα πρέπει να είναι αδιάλυτα στο νερό και να πολυμερίζονται μέσω ελευθέρων ριζών. Ο εκκινητής ή καταλύτης πρέπει να είναι, αντίθετα, διαλυτός μόνο στην υδατική φάση. Το τρίτο υλικό του πολυμερισμού σε γαλάκτωμα είναι οι αμφίφιλες ενώσεις ή σάπωνες οι οποίοι σχηματίζουν μικκύλια μέσα στο νερό. Το νερό σαν τέταρτο συστατικό, αποτελεί τη συνεχή φάση του χώρου του πολυμερισμού. Το μονομερές μέσα στο νερό σχηματίζει σταγονίδια με διάμετρο από 0.1–5 nm τα οποία περιβάλλονται από μόρια της αμφίφιλης ενώσεως τα οποία έχουν το υδρόφιλο τμήμα τους προς τα έξω. Το μεγάλο μέρος της αμφίφιλης ένωσης σχηματίζει μικύλια, σφαιρικά ή με μορφή στρώσεων (βλ. Σχήμα 2.8). Με τη συνεχή ανάδευση, και λόγω διαχύσεως, μόρια του μονομερούς μεταφέρονται μέσα στα μικύλια (το μονομερές είναι αδιάλυτο στο υδρόφοβο ή οργανικό τμήμα των μικυλίων), τα οποία διογκώνονται και παίρνουν σφαιρική κυρίως δομή. Το μέγεθος των μικυλίων δεν υπερβαίνει σε διάμετρο τα 50 nm λόγω των ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των ηλεκτρικά φορτισμένων τμημάτων της αμφίφιλης ενώσεως (υδρόφιλο τμήμα). Ο υδατοδιαλυτός εκκινητής δίνει ελεύθερες ρίζες, οι οποίες αρχίζουν τον πολυμερισμό στην επιφάνεια των μικυλίων, και ο οποίος κατόπιν συνεχίζεται στο εσωτερικό των μικυλίων.



Σχήμα 2.9. Διαδικασία πολυμερισμού γαλακτώματος

Ο υδατοδιαλυτός εκκινητής δε μπαίνει μέσα στα σταγονίδια του μονομερούς και έτσι αν σταματήσουμε τον πολυμερισμό, πριν από την πλήρη εξαφάνιση των σταγονιδίων του μονομερούς, διαπιστώνουμε ότι μόνο το 0.1% του σχηματισθέντος πολυμερούς βρίσκεται στα σταγονίδια. Κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού τα μικύλια αυτά, περιέχουν μονομερές και πολυμερές και αυξάνουν σε όγκο ενώ ο αριθμός τους παραμένει πρακτικά ο ίδιος.

Διαπιστώνουμε ότι μετά την μετατροπή του 15% του μονομερούς σε πολυμερές, η γαλακτοματοποιός ουσία βρίσκεται όλη στην επιφάνεια των σωματιδίων τα οποία περιέχουν μονομερές και πολυμερές. Λίγο μετά την έναρξη της αντιδράσεως, έως και την κατανάλωση και του 60% του μονομερούς, η ταχύτητα πολυμερισμού παραμένει η ίδια. Προς το τέλος της αντίδρασης δεν υπάρχει απόθεμα μονομερούς και η ταχύτητα του πολυμερισμού ελαττώνεται. Στο τέλος της αντιδράσεως το γαλάκτωμα αποτελείται από σωματίδια πολυμερούς με διάμετρο της τάξης 10⁻⁶ έως και 10⁻⁵ cm (10 έως 100 nm) [29]

Τα πλεονεκτήματα του πολυμερισμού γαλακτώματος περιλαμβάνουν :

☒ Ταχεία ανάπτυξη πολυμερών υψηλού μοριακού βάρους

☒ Το νερό είναι εξαιρετικός αγωγός της θερμότητας και επιτρέπει σε αυτή να απομακρύνεται από το σύστημα, επιτυγχάνοντας με αυτό τον τρόπο την αύξηση του ρυθμού πολυμερισμού σε πολλές μεθόδους

☒ Το ιξώδες παραμένει σχεδόν το ίδιο με αυτό του νερού εξαιτίας του ότι τα μόρια του πολυμερούς είναι εγκλωβισμένα μέσα στα σωματίδια

☒ Το προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει χωρίς περαιτέρω επεξεργασία

Τα μειονεκτήματα του πολυμερισμού γαλακτώματος περιλαμβάνουν :

☒ Οι επιφανειοδραστικοί παράγοντες και άλλες ακαθαρσίες του μονομερούς παραμένουν στο πολυμερές και είναι δύσκολο να απομακρυνθούν

☒ Για ξηρά (dry) πολυμερή η αφαίρεση του νερού είναι μία διαδικασία η οποία απαιτεί ενέργεια

☒ Στον πολυμερισμό γαλακτώματος έχουμε μετατροπή υψηλού ποσοστού μονομερούς σε πολυμερές και αυτό μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα το φαινόμενο μεταφοράς αλυσίδας στο πολυμερές [33].

2.2.5 Συμπολυμερισμός

Ως συμπολυμερή μπορούμε να ορίσουμε τα μακρομόρια τα οποία έχουν δημιουργηθεί από το συνδυασμό δύο ή περισσότερων διαφορετικών μονομερών. Τα προϊόντα των αντιδράσεων ενός συμπολυμερισμού εμφανίζουν συχνά βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με εκείνες των αντίστοιχων ομοπολυμερών και μπορούμε να τα διακρίνουμε σε 5 κατηγορίες :

1. Στατιστικά συμπολυμερή σχηματίζονται όταν οι δομικές μονάδες ενσωματώνονται στη μακροαλυσίδα με τυχαίο τρόπο. Η δομή τους είναι της μορφής

– ABBAABABAABBBA –

2. Εναλλασσόμενα συμπολυμερή λαμβάνονται όταν ίσος αριθμός των δύο μονομερών ενσωματώνονται στη μακροαλυσίδα με έναν κανονικά εναλλασσόμενο τρόπο όπως – ABABABAB –

3. Συσταδικά συμπολυμερή (block copolymers) προκύπτουν όταν τα μονομερή εισέρχονται στη μακροαλυσίδα ως συστάδες (blocks) των μονομερών A και B και η δομή τους είναι (AAA...A)-(BBB...B)-...-(AAA...A)-... Στις περισσότερες περιπτώσεις οι συστάδες είναι δύο

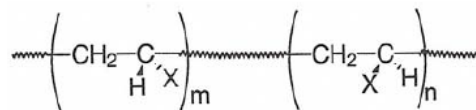
ή τρεις οπότε τα συμπολυμερή ονομάζονται δισταδικά (diblocks) ή τρισταδικά (triblocks) αντίστοιχα.

4. Τα διακλαδισμένα (graft) συμπολυμερή είναι επίσης συσταδικά ή ανδρομερή συμπολυμερή με τη διαφορά ότι οι συστάδες του ενός μονομερούς διευθετούνται ως διακλαδώσεις κατά μήκος της ομοπολυμερικής αλυσίδας του άλλου μονομερούς, δηλαδή :



Σχήμα 2.10. Διάφορα είδη συμπολυμερών : 1) Ομοπολυμερές, 2) Εναλλασόμενο, 3) Τυχαίο, 4) Συσταδικό, 5) Διακλαδισμένο

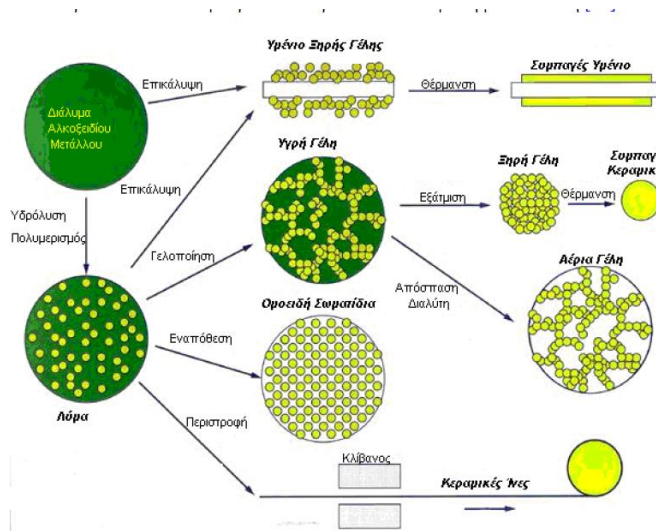
5. Τα στερεοσυσταδικά συμπολυμερή είναι μία ειδική κατηγορία συσταδικών συμπολυμερών, τα οποία σχηματίζονται από ένα μονομερές και η διαφορά της κάθε συστάδας είναι η τακτικότητά τους [29].



Σχήμα 2.11. Συσταδικό πολυμερές

2.3 Μέθοδος Sol-Gel

Η μέθοδος μετατροπής κolloειδούς διαλύματος σε πήκτωμα (gel) είναι μία τεχνική η οποία μπορεί να οδηγήσει στην παρασκευή πηκτωμάτων υάλων καθώς και κεραμικών υλικών. Η τεχνική συνίσταται στην παρασκευή ενός λύματος (sol) το οποίο με την πάροδο του χρόνου μετασχηματίζεται σε πήκτωμα μέσω διαφόρων αντιδράσεων, μεταξύ πρόδρομων οργανικών ή ανόργανων ουσιών, των οξειδίων και οργανικών διαλυτών/νερό [19]. Το Σχήμα 2.12 παρουσιάζει τη διαδικασία λύματος πηκτής, καθώς επίσης και πιθανά προϊόντα τα οποία μπορούν να παρασκευαστούν με τη μέθοδο αυτή [12].



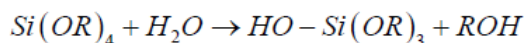
Σχήμα 2.12. Μέθοδος λύματος – πηκτής

Η τεχνική μπορεί να αναλυθεί στις επιμέρους διαδικασίες :

- ☒ Αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία λύματος
- ☒ Γελοποίηση – Δημιουργία γέλης ή πηκτής
- ☒ Ωρίμανση – Γήρανση των γελών
- ☒ Ξήρανση
- ☒ Πυροσυσσωμάτωση

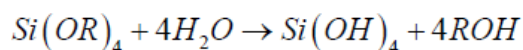
2.3.1 Αντιδράσεις Υδρόλυσης - Συμπύκνωσης

Τα μεταλλικά αλκοξείδια χρησιμοποιούνται συχνά ως εκκινητές επειδή αντιδρούν εύκολα με το νερό και η αντίδραση η οποία πραγματοποιείται ονομάζεται υδρόλυση. Πιο συγκεκριμένα *υδρόλυση* είναι η διαδικασία κατά την οποία ένα μόριο μίας ουσίας αφού αντιδράσει με ένα μόριο νερού χωρίζεται σε δύο μέρη. Το ένα από τα δύο μέρη συνδέεται με το ιόν υδροξυλίου (OH-) ενώ το άλλο συνδέεται με το πρωτόνιο (H+) όπως δείχνει και η παρακάτω αντίδραση.



Γενική Αντίδραση Υδρόλυσης

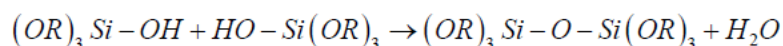
Το R αντιπροσωπεύει ένα αλκύλιο και η ομάδα -OR αντιπροσωπεύει την ομάδα των αλκοξειδίων ενώ το ROH μία αλκοόλη. Η υδρόλυση μπορεί να είναι πλήρης ή μερική ανάλογα με την ποσότητα του νερού και του καταλύτη οι οποίοι συμμετέχουν. Η πλήρης υδρόλυση χαρακτηρίζεται από την αντίδραση (2.2) ενώ η μερική από την (2.1)



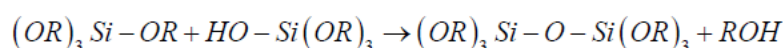
Πλήρης Υδρόλυση

Η υδρόλυση ευνοείται σε υψηλές συγκεντρώσεις νερού και διευκολύνεται από την παρουσία διαλυτών όπως ακετόνης και αλκοολών. Σημαντικό ρόλο παίζουν και οι καταλύτες οι οποίοι μπορεί να είναι είτε όξινοι είτε βασικοί. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι η συγκέντρωσή τους επηρεάζει πολύ την ταχύτητα της αντίδρασης [10].

Η συμπύκνωση είναι η αντίδραση κατά την οποία έχουμε συνένωση δύο μορίων τα οποία έχουν προηγουμένως υδρολυθεί. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν τη συμπύκνωση ακολουθούν (2.3 και 2.4)



Συμπύκνωση H₂O



Συμπύκνωση Αλκοόλης

Παρατηρούμε ότι κατά τη συμπύκνωση απελευθερώνεται ένα μικρό μόριο, όπως νερό ή αλκοόλη. Ακολουθώντας την αντίδραση του πολυμερισμού οδηγούμαστε σε διμερή, γραμμικά τριμερή, κυκλικά τριμερή, κυκλικά τετραμερή και καταλήγουμε στη δημιουργία δακτυλίων υψηλής τάξης. Αυτοί οι δακτύλιοι αποτελούν το σκελετό για τη δημιουργία διακριτών κolloειδών σωματιδίων και άρα αποτελούν το σκελετό για τη δημιουργία λύματος (sol).

2.3.2 Δημιουργία Γέλης – Πηκτής (Γελοποίηση)

Οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης οι οποίες αναφέρθηκαν προηγουμένως έχουν ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη συσσωματωμάτων (clusters). Η αύξηση του μεγέθους των συσσωματωμάτων οδηγεί στη σύγκρουση μεταξύ τους με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός εκτεταμένου συσσωματώματος το οποίο αποκαλείται γέλη (gel). Στο στάδιο σχηματισμού της γέλης πολλά συσσωματώματα βρίσκονται ακόμα “μπερδεμένα” στη φάση του λύματος αλλά κανένα δεν συνδέεται με το εκτεταμένο συσσωμάτωμα. Με την πάροδο του χρόνου τα συσσωματώματα που βρίσκονται στη φάση του λύματος αρχίζουν σιγά – σιγά να συνενώνονται με το δίκτυο με αποτέλεσμα την αύξηση της ακαμψία της γέλης. Ο σχηματισμός της γέλης πραγματοποιείται όταν σχηματίζεται ο τελευταίος δεσμός μεταξύ δύο μεγάλων συσσωματωμάτων με άμεσο αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός τεράστιου μορίου. Η χρονική στιγμή που προαναφέρθηκε στην οποία σχηματίζεται το γιγαντιαίο μόριο ονομάζεται σημείο γελοποίησης. Ο τελευταίος δεσμός δεν διαφέρει σε τίποτε από τους υπόλοιπους οι οποίοι σχηματίζονται πριν και μετά το σημείο γελοποίησης, παρά μόνο στο ότι είναι υπεύθυνος για την ελαστικότητα του δικτύου, μέσω δημιουργίας ενός συνεχούς στερεού δικτύου. Ο χρόνος που χρειάζεται για την ολοκλήρωση της παραπάνω διαδικασίας εξαρτάται από κάποιες παραμέτρους, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν τις παραπάνω αντιδράσεις, οι παράμετροι αυτές είναι: η θερμοκρασία, το pH του διαλύματος, η φύση των αντιδρώντων του συστήματος και οι σχετικές συγκεντρώσεις κάθε συστατικού. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι η διαδικασία μετατροπής κolloειδούς διαλύματος σε πήκτωμα μπορεί να διαρκέσει από λίγα λεπτά έως μερικούς μήνες [10,18].

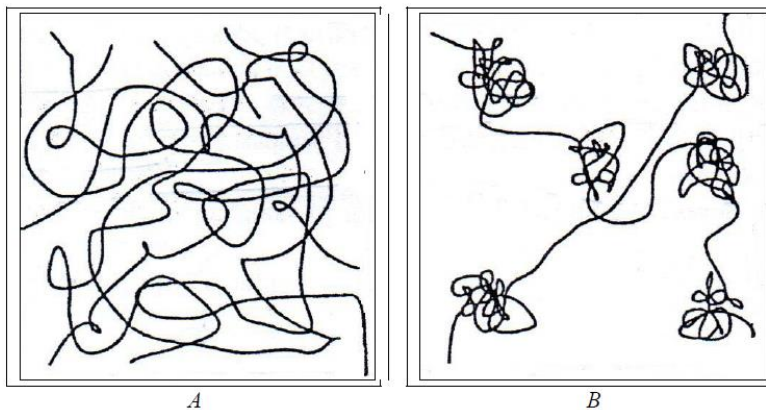
2.3.3 Ωρίμανση – Γήρανση

Όπως προαναφέρθηκε η γελοποίηση είναι η μετατροπή ενός διαλύματος σε ένα στερεό με ελαστικές ιδιότητες. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι αντιδράσεις δε σταματούν στο σημείο γελοποίησης αλλά συνεχίζονται, έχοντας ως αποτέλεσμα την αλλαγή κάποιων ιδιοτήτων της γέλης όπως για παράδειγμα η ελαστικότητα και η ακαμψία. Η παραπάνω διαδικασία περιγράφεται με τον όρο ωρίμανση ή γήρανση των γελών. Κατά την ωρίμανση των γελών έχουμε ενδυνάμωση και σκλήρυνση του δικτύου εξαιτίας διαφόρων αντιδράσεων όπως συμπύκνωση, διάλυση και επανακαθίζηση των μονομερών ή και των ολιγομερών, καθώς επίσης και μετασχηματισμό φάσης ανάμεσα στη στερεή και την υγρή. Το στάδιο της ωρίμανσης αποτελείται από τρία επιμέρους στάδια

- I. Τον Πολυμερισμό
- II. Τη Σκλήρυνση (coarsening or ripening)
- III. Το Μετασχηματισμό Φάσης

I. Πολυμερισμός

Κατά τη διάρκεια της γήρανσης έχουμε αύξηση της συνεκτικότητας του δικτύου η οποία δημιουργείται εξαιτίας των αντιδράσεων συμπύκνωσης. Αποτέλεσμα των αντιδράσεων συμπύκνωσης είναι το φαινόμενο της συναίρεσης. Η συναίρεση διαχωρίζεται στη μακρό – συναίρεση και στη μικρό – συναίρεση. Η μακρό – συναίρεση ή απλά συναίρεση είναι η διαδικασία που μόλις αναφέραμε ενώ η μικρό – συναίρεση είναι μία διαδικασία η οποία χαρακτηρίζεται από διαχωρισμό φάσεων, στην οποία τα συσσωματώματα των πολυμερών δημιουργούν περιοχές ελεύθερου υγρού. Η κινητήρια δύναμη είναι η μεγαλύτερη έλξη του πολυμερούς για τον εαυτό του παρά για το υγρό των πόρων.



Σχήμα 2.13 Σχηματική απεικόνιση μικροσυναίρεσης : Ομοιόμορφη κατανομή πολυμερούς σε δ/τη, Β) Διαχωρισμός φάσης δικτύου με ομαδοποιημένα πολυμερή