

## ΑΣΚΗΣΗ 8<sup>η</sup>

### ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ-3- (ΤΡΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΟΞΥ)ΠΡΟΠΥΛΕΣΤΕΡΑ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

#### Σκοπός

Σκοπός του πειράματος αυτού είναι η τροποποίηση των επιφανειακών ιδιοτήτων του γυαλιού με την επικάλυψη του με ένα λεπτό πολυμερικό υμένιο. Αυτό επιτυγχάνεται με τη συμπύκνωση και το φωτοπολυμερισμό του μεθακρυλικού-3-(τριυδροξυ)προπυλεστέρα σε επιφάνεια οξειδίου του πυριτίου. Οι επιφάνειες χαρακτηρίζονται με μετρήσεις γωνίας επαφής πριν και μετά την τροποποίηση.

#### Εισαγωγή

Ο πολυμερισμός των βινυλικών μονομερών με τη χρήση καταλύτη και εκκινήτων δεν αποτελεί την μοναδική μέθοδο πολυμερισμού. Πολυμερισμός τέτοιων μονομερών μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί, παρέχοντας την απαιτούμενη ενέργεια εκκίνησης, μέσω ακτινοβολίας ορατού ή υπεριώδους, με τη χρήση ακτινοβολίας υψηλής ενέργειας, ή με ενέργεια ιονισμού, ή με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Η μετατροπή του μονομερούς σε πολυμερές στις παραπάνω περιπτώσεις πραγματοποιείται με τις ίδιες αντιδράσεις διάδοσης και τερματισμού, που λαμβάνουν χώρα και στους χημικά-επαγόμενους πολυμερισμούς. Η μοναδική διαφορά στους δύο αυτούς τρόπους έναρξης είναι το στάδιο της εκκίνησης.

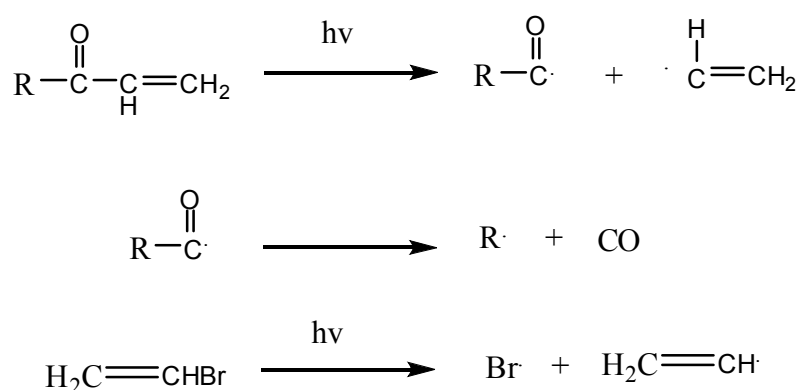
Ένα από τα πιο εμφανή πλεονεκτήματα της χρήσης ακτινοβολίας στον πολυμερισμό βινυλικών μονομερών είναι η αποφυγή της χημικής μόλυνσης με υπολείμματα εκκινήτη. Επίσης, η εκκίνηση στους φωτοπολυμερισμούς μπορεί να λάβει χώρα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και με μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε σχέση με αυτούς όπου η εκκίνηση πραγματοποιείται με θερμικούς εκκινήτες.

Ο φωτοπολυμερισμός βρίσκει εφαρμογές κυρίως στην δημιουργία πουλερικών υμενίων και πολυμερικών πλεγμάτων σε επιφάνειες. Σε ένα τέτοιο σύστημα ένα

υπόστρωμα καλύπτεται με ένα μονομερές ενώ στην περίπτωση που το μονομερές δεν απορροφάει μπορεί να χρησιμοποιηθεί και μια φωτοευαίσθητη ουσία. Στην συνέχεια έκθεση του υποστρώματος σε προεπιλεγμένη ακτινοβολία έχει ως αποτέλεσμα τον πολυμερισμό του μονομερούς στην επιφάνεια του υποστρώματος και το σχηματισμό ενός πολυμερικού υμενίου. Μια εναλλακτική διαδικασία είναι αυτή της δημιουργίας πολυμερικών πλεγμάτων με την χρήση μη διασταυρωμένων πολυμερών. Σε αυτή την περίπτωση η επιφάνεια του υποστρώματος επικαλύπτεται με ένα πολυμερικό διάλυμα. Έκθεση του υποστρώματος σε ακτινοβολία οδηγεί στο σχηματισμό πολυμερικού πλέγματος. Παρόμοιες διαδικασίες φωτοπολυμερισμού χρησιμοποιούνται στις μέρες μας στην λιθογραφία, ολογραφία, κ.α.

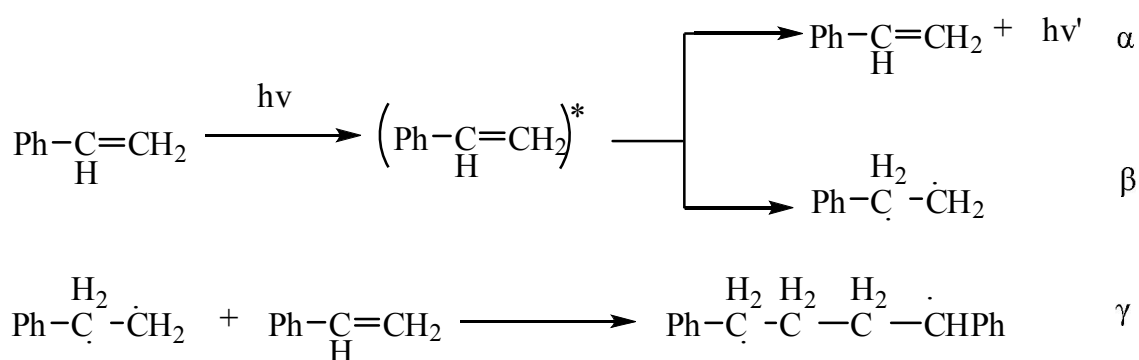
### Μονομερή που φωτοπολυμερίζονται

Οποιοδήποτε μονομερές που μπορεί να υποστεί αλυσιδωτό πολυμερισμό μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στο φωτοπολυμερισμό ή στο φωτοευαίσθητο πολυμερισμό. Το στάδιο έναρξης περιλαμβάνει την απορρόφηση ακτινοβολίας και τη συνεπακόλουθη παράγωγή ιόντων ή ριζών. Ορισμένα μονομερή, όπως οι βυνλικές άλκυλο κετόνες και το βινυλοβρωμίδιο, απορροφούν ακτινοβολία με μήκος κύματος γύρω στα 300 nm ή λίγο μεγαλύτερο και διαχωρίζονται αμέσως δίνοντας ρίζες (σχήμα 1).



**Σχήμα 1: Σχηματισμός ελευθέρων ριζών από μονομερή με την επίδραση φωτός**

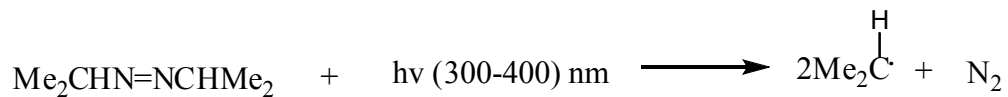
Αντίθετα άλλα μονομερή όπως για παράδειγμα το στυρένιο και ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας πολυμερίζονται με έκθεση τους σε ακτινοβολία με μήκος κύματος μικρότερο των 300 nm. Ο ακριβής μηχανισμός δημιουργίας των ριζών δεν είναι πλήρως κατανοητός. Αυτό που πιστεύεται είναι ότι η απορρόφηση ακτινοβολίας δημιουργεί μια διεγερμένη κατάσταση, η οποία στην συνέχεια είτε μετατρέπεται σε φθορισμό (Σχήμα 2, περίπτωση α) είτε σε μια τριπλή διεγερμένη κατάσταση που ουσιαστικά αντιστοιχεί σε ένα μόριο με δύο ρίζες (Σχήμα 2, περίπτωση β) το οποίο στη συνέχεια ξεκινάει τον πολυμερισμό (Σχήμα 2γ)



**Σχήμα 2: Φωτοπολυμερισμός του στυρενίου απουσία εκκινητή**

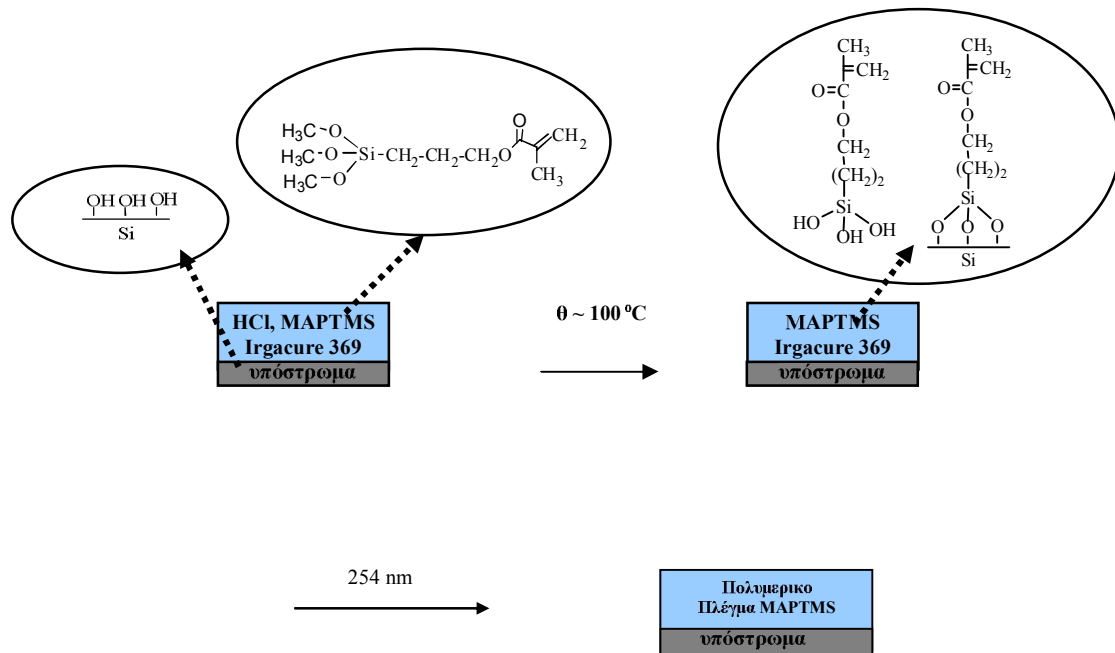
Επίσης, υπάρχουν και μονομερή που με την επίδραση της ακτινοβολίας παράγουν ιόντα, όπως για παράδειγμα το ισοβουτυλένιο το οποίο με έκθεση του σε ακτινοβολία με μήκος κύματος 117 nm και 123 nm δίνει κατιόντα.

Παρόλα αυτά, λίγα από τα γνωστά μονομερή απορροφούν ακτινοβολία με μήκος κύματος από 250-500 nm που είναι το πιο κατάλληλο εύρος για τις πειραματικές διαδικασίες. Για όλα τα υπόλοιπα μονομερή που δεν απορροφούν ακτινοβολία σε αυτό το εύρος χρησιμοποιούνται φωτοευαίσθητες ουσίες. Οι φωτοευαίσθητες ουσίες είναι ενώσεις που απορροφούν ακτινοβολία στο ενδεδειγμένο εύρος μήκους κύματος και στη συνέχεια διασπώνται σε ρίζες ή μεταφέρουν την ενέργεια στα μονομερή. Συνήθως ως φωτοευαίσθητες ουσίες μπορεί να χρησιμοποιηθούν οι ίδιες ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως θερμικοί εκκινητές. Για παράδειγμα το αζωδιισοπροπάνιο, που χρησιμοποιείται ως θερμικός εκκινητής όταν εκτεθεί σε ακτινοβολία με μήκος κύματος μεταξύ 300-400 nm διασπάται σε ρίζες σύμφωνα με την αντίδραση του σχήματος 3.



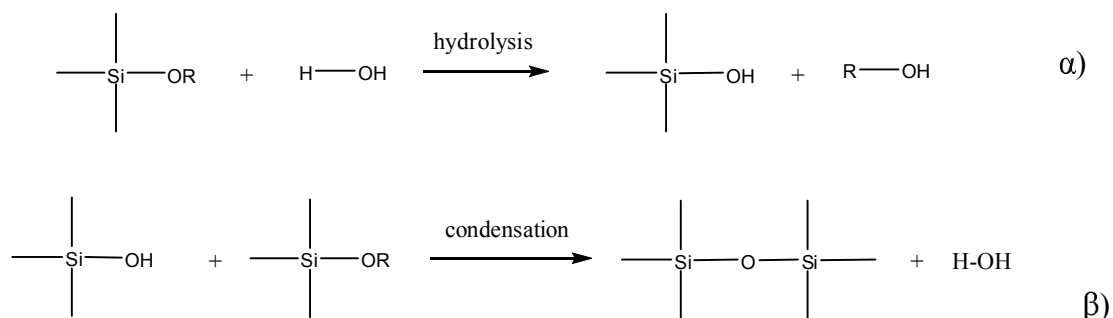
**Σχήμα 3: Διάσπαση του αζωδιϋσοπροπανίου σε ρίζες με την επίδραση φωτός**

Στο συγκεκριμένο πείραμα παρασκευάζεται πολυμερικό πλέγμα του μεθακρυλικού-3-(τριμεθυλοσιλοξυ)προπυλεστέρα (MAPTMS) σε επιφάνεια οξειδίου του πυριτίου. Για το λόγο αυτό αρχικά ο μεθακρυλικός-3-(τριμεθυλοσιλοξυ)προπυλεστέρας (MAPTMS) υδρολύεται παρουσία καταλύτη οξέος προς μεθακρυλικό-3-(τριυδροξυ)προπυλεστέρα και κατόπιν ένα λεπτό υμένιο του μονομερούς αυτού συμπυκνώνεται πάνω σε ένα υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου (Σχήμα 4). Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα μέρος του υδρολύμενου MAPTMS συμπυκνώνεται και άρα προσδένεται στην επιφάνεια του οξειδίου του πυριτίου ενώ τα υπόλοιπα μόρια συμπυκνώνονται στη φάση του υμενίου και σχηματίζουν ένα ανόργανο δίκτυο. Στη συνέχεια οι μεθακρυλικές ομάδες του MAPTMS φωτοπολυμερίζονται στην επιφάνεια του γυαλιού σχηματίζοντας το πολυμερικό πλέγμα. Ο φωτοπολυμερισμός πραγματοποιείται παρουσία του φωτοεκκινητή Irgacure 369 με έκθεση του υποστρώματος σε υπεριώδη ακτινοβολία.



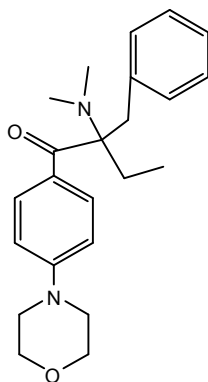
**Σχήμα 4: Σχηματισμός υμενίου του MAPTMS πάνω σε ένα υπόστρωμα γυαλιού**

Στο παρακάτω σχήμα 5 παρουσιάζονται αναλυτικά οι αντιδράσεις α) υδρόλυσης και β) συμπύκνωσης που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του υποστρώματος του οξειδίου του πυριτίου.



**Σχήμα 5: α) Αντίδραση υδρόλυσης, β) αντίδραση συμπύκνωσης**

Το Irgacure 369 είναι μια φωτοευαίσθητη ένωση η οποία ανήκει στην κατηγορία των αμινοκετονών (σχήμα 6). Το Irgacure 369, σε διάλυμα μεθανόλης, παρουσιάζει δύο μέγιστα απορρόφησης στα 233 nm και στα 324 nm και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ευρέως στους φωτοπολυμερισμούς.



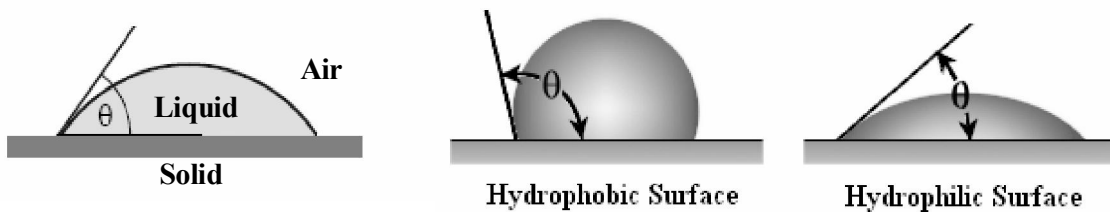
**Σχήμα 6: Συντακτικός τύπος του Irgacure 369**

### Μέτρηση Γωνίας επαφής

Ένας τρόπος προσδιορισμού της υδροφιλικότητας ή της υδροφοβικότητας μιας επιφάνειας είναι ο προσδιορισμός της ικανότητας διαβροχής της από το νερό. Με τον όρο ικανότητα διαβροχής μια επιφάνειας εννοούμε την ικανότητα ενός υγρού να καλύψει

την επιφάνεια. Η ικανότητα αυτή εξαρτάται από την ομοιογένεια και τη τραχύτητα της επιφάνειας. Επίσης, εξαρτάται από την πολικότητα της και άρα από τη χημική σύσταση του υλικού της επιφάνειας (υδρόφοβο/υδρόφιλο).

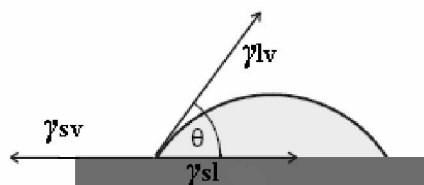
Ένας τρόπος προσδιορισμού της ικανότητας διαβροχής είναι η μέτρηση της γωνίας επαφής. Η γωνία επαφής είναι η γωνία στην οποία η διεπιφάνεια υγρού/ατμού συναντά την επιφάνεια (στερεό). Η γωνία επαφής περιγράφει το σχήμα μια σταγόνας υγρού που βρίσκεται πάνω σε μια στερεή επιφάνεια. Η γωνία επαφής ουσιαστικά καθορίζεται από τη γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της εφαπτόμενης ευθείας της σταγόνας που συναντάει την επιφάνεια και της επιφάνειας (σχήμα 7). Για παράδειγμα μια σταγόνα νερού με γωνία επαφής μεγαλύτερη των  $90^\circ$ , υποδηλώνει χαμηλή ικανότητα διαβροχής και άρα υδρόφοβη επιφάνεια. Ενώ αντίθετα μια σταγόνα με γωνία επαφής μικρότερη των  $90^\circ$  δείχνει καλύτερη ικανότητα διαβροχής και άρα υδρόφιλη επιφάνεια (η σταγόνα έλκεται από την επιφάνεια).



**Σχήμα 7: Γωνίες επαφής σε διαφορετικές επιφάνειες**

Το σχήμα της σταγόνας και άρα η γωνία επαφής, εξαρτάται από τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των τριών φάσεων (υγρό, στερεό και αέριο) (Σχήμα 8). Στην περίπτωση μιας υγρής σταγόνας πάνω σε μια επίπεδη επιφάνεια η ικανότητα διαβροχής υπολογίζεται από την ελεύθερη ενέργεια της επιφάνειας ενός στερεού υποστρώματος, που δίνεται από την σχέση Young-Laplace:

$$\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv}$$



**Σχήμα 8: Δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των τριών φάσεων**

όπου,  $\gamma_{sv}$  είναι η ελεύθερη ενέργεια της διεπιφάνειας στερεού-αέρα,  $\gamma_{sl}$ , είναι η ελεύθερη ενέργεια της διεπιφάνειας στερεού-υγρού,  $\gamma_{lv}$  η ελεύθερη ενέργεια της διεπιφάνειας υγρού-αέρα και  $\theta$  η γωνία επαφής.

## **Πειραματικό μέρος**

### **Αντιδραστήρια**

Μεθακρυλικός-3-(τριμεθυλοσιλόξυ)προπυλεστέρας (MAPTMS)

Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) 0,01 M

Irgacure 369

### **Διαλύτες**

Ακετόνη

Αιθανόλη

Απιονισμένο νερό

Μεθανόλη

### **Πειραματική διαδικασία**

Αρχικά το υπόστρωμα του οξειδίου του πυριτίου, πάνω στο οποίο θα πραγματοποιηθεί ο φωτοπολυμερισμός του μεθακρυλικού-3-(τριυδροξυ)προπυλεστέρα καθαρίζεται πολύ καλά με διάλυμα ακετόνης και αιθανόλης και στεγνώνεται με αέριο άζωτο. Στη συνέχεια, σε ένα ποτήρι ζέσεως προστίθεται 1 g μεθακρυλικού-3-(τριμεθυλοσιλόξυ)προπυλεστέρα (MAPTMS) και διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (0,01 M) σε αναλογία (1:2). Αφού αναμειχθούν τα δύο διαλύματα, προστίθεται 0,01 g φωτοεκκινητή Irgacure 369 και αναδεύεται έως ότου διαλυθεί. Το παραπάνω διάλυμα εναποτίθεται στο υπόστρωμα του οξειδίου του πυριτίου σε μορφή λεπτού υμένιου, με την μέθοδο περιστροφικής επικάλυψης (spin coating). Το δείγμα τοποθετείται σε φούρνο και ψήνεται στους 100 °C για 1 h. Στη συνέχεια το υμένιο εκτίθεται σε ακτινοβολία λάμπας UV (υπεριώδους) στα 254 nm για 15 λεπτά. Κατόπιν, το υπόστρωμα ξεπλένεται με νερό και μεθανόλη για την απομάκρυνση των αντιδραστηρίων που δεν έχουν αντιδράσει και

στεγνώνεται με αέριο άζωτο. Τέλος πραγματοποιείται μέτρηση της γωνίας επαφής στο επικαλυμμένο με MAPTMS υπόστρωμα και στο αρχικό υπόστρωμα του οξειδίου του πυριτίου.

### **Ερωτήσεις**

1. Γράψτε την αντίδραση υδρόλυσης του MAPTMS με καταλύτη HCl.
2. Σχεδιάστε τη δομή του πολυμερικού πλέγματος του MAPTMS που σχηματίζεται πάνω στην επιφάνεια του οξειδίου του πυριτίου.
3. Ερμηνέυστε τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις μέτρησεις γωνίας επαφής στο επικαλυμμένο με MAPTMS υπόστρωμα και στην αρχική επιφάνεια του οξειδίου του πυριτίου.
4. Πως επηρεάζει η τραχύτητα μιας επιφάνειας την υδροφιλικότητα και υδροφοβικότητα της αντίστοιχα;

### **Βιβλιογραφία**

1. Allcock, H.R.; Lampe, F.W. *Contemporary Polymer Chemistry*, 2nd ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1990.
2. Farsari, M., Ovsianikov, A., Vamvakaki, M., Sakellari, I., Gray, D., Chichkov, B.N., Fotakis, C.