

Fakulteta za tehnologijo polimerov

Funkcionalni polimeri

Povzetek predavanj

izr. prof. dr. Miroslav Huskić

2019/2020

FUNKCIONALNI POLIMERI

Izdajatelj:	Fakulteta za tehnologijo polimerov
Avtor:	izr. prof. dr. Miroslav Huskić
Tipologija/vrsta publikacije:	Drugo učno gradivo
Kraj in leto založbe:	Slovenj Gradec, 2020
Način izdaje:	Elektronska izdaja
Dostop:	http://www.ftpo.eu/o-nas/knjiznica/zalozniska-dejavnost.aspx
Format:	pdf

Katalogni zapis o publikaciji (CIP) pripravili v Narodni in univerzitetni knjižnici v Ljubljani
[COBISS.SI-ID=19379459](https://nuk.ub.uni-lj.si/COBISS.SI-ID=19379459)
ISBN 978-961-6792-11-0 (pdf)

© 2020 FTPO Vse pravice pridržane.

Kazalo

1	UVOD	1
2	NANOTEHNOLOGIJA	2
2.1	Zgodovina nanotehnologije	2
2.2	Področja razvoja nanotehnologije	4
3	NANOMATERIALI	5
3.1	Izdelava nanomaterialov	6
3.1.1	Od zgoraj navzdol (Top-down):	6
3.1.2	Od spodaj navzgor (Bottom-up).....	7
4	NANODELCI.....	9
4.1	Vrste nanodelcev	11
4.2	Nanokristali in nanokristalinični nanodelci	11
4.3	Priprava nanodelcev	13
4.3.1	Mehanska priprava nanodelcev	13
4.3.2	Pridobivanje nanodelcev iz parne faze	14
4.3.3	Pridobivanje nanodelcev iz aerosolov	14
4.3.4	Pridobivanje nanodelcev iz raztopine.....	14
4.4	Nanodelci SiO ₂	17
4.4.1	Pirogena silika (fumed silica).....	17
4.5	Ogljikovi nanodelci	18
4.5.1	Fulereni.....	18
4.5.2	Ogljikove nanocevke	21
4.5.3	Ogljikova nanovlakna	25
4.5.4	Grafen.....	26
4.5.5	Diamantni nanodelci	27
4.6	Kovinski nanodelci	28
4.6.1	Priprava kovinskih nanodelcev	28
4.6.2	Uporaba kovinskih nanodelcev	29
4.6.3	Polimerni nanokompoziti s kovinskimi nanodelci	29
4.7	Magnetni nanodelci	30
4.7.1	Priprava magnetnih nanodelcev	31
4.7.2	Uporaba magnetnih nanodelcev	32
4.8	Nanoceluloza	33
4.8.1	Priprava nanoceluloze	34
4.8.2	Lastnosti nanoceluloze	38
4.8.3	Uporaba nanoceluloze	39
4.9	Nanodelci iz sintetičnih polimerov	40
4.9.1	Priprava polimernih nanodelcev	40
4.10	Nanovlakna	45
4.10.1	Elektropredenje	45
4.10.2	Rotacijska izdelava nanovlaken	47
4.10.3	Nanokompozitna nanovlakna	48
4.10.4	Uporaba nanovlaken.....	49
5	POLIMERNI NANOKOMPOZITI.....	50
5.1	Modifikacija površine polnila.....	51
5.1.1	Priprava polimernih nanokompozitov	52
5.2	Polimerni nanokompoziti z glinenimi nanodelci	52
5.2.1	Vrste glinenih mineralov	52

5.2.2	Modifikacija glinenih mineralov	54
5.2.3	Priprava polimernih nanokompozitov z glinenimi delci	56
5.2.4	Karakterizacija nanokompozitov z glino.....	62
5.2.5	Mehanske lastnosti nanokompozitov z glinenimi delci	63
5.2.6	Termične lastnosti nanokompozitov z glinenimi delci.....	64
5.2.7	Prepustnost plinov	65
5.2.8	Druge lastnosti nanokompozitov z glinenimi delci.....	66
5.2.9	Uporaba nanokompozitov z glino	66
5.3	Polimerni nanokompoziti z ogljikovimi nanocevkami.....	68
5.3.1	Kovalentna modifikacija ogljikovih nanocevk.....	68
5.3.2	Modifikacija CNT s polimeri	69
5.3.3	Nekovalentna modifikacija ogljikovih nanocevk.....	73
5.3.4	Priprava polimernih nanokompozitov iz ogljikovih nanocevk	74
5.3.5	Lastnosti polimernih nanokompozitov s CNT	75
5.3.6	Uporaba polimer/CNT nanokompozitov.....	76
6	SOL-GEL METODA IN HIBRIDNI MATERIALI.....	77
6.1	Priprava kovinskih oksidov s sol-gel metodo.....	77
6.1.1	Priprava kovinskih oksidov s sol-gel postopkom v vodnem mediju.....	78
6.1.2	Sol-gel v organskem mediju.....	79
6.2	Nanopremazi.....	82
6.3	Polikotni oligomerni silseskvioksani – POSS	83
6.3.1	Lastnosti POSS.....	84
6.3.2	Polimerni nanokompoziti s POSS	84
6.4	Priprava poroznih materialov s sol-gel tehniko	85
6.4.1	Aerogeli.....	85
6.5	Hibridni materiali	86
6.5.1	Hibridni materiali s šibkimi vezmi.....	87
6.5.2	Hibridni materiali s kovalentno vezjo	88
7	DENDRITSKI POLIMERI.....	90
7.1	Dendrimeri.....	91
7.1.1	Sinteza dendrimerov.....	91
7.1.2	Dendrimerni blok kopolimeri.....	95
7.1.3	Struktura in lastnosti dendrimerov	95
7.1.4	Uporaba dendrimerov.....	98
7.2	Visoko razvejani polimeri	99
7.2.1	Sinteza visokorazvejanih polimerov	100
7.2.2	Sinteza VR polimerov iz AB _x monomerov	101
7.2.3	Samo-kondenzacija vinilnih AB* monomerov.....	104
7.2.4	Polimerizacija z odpiranjem obroča latentnih AB _x monomerov.....	105
7.2.5	Stopenjska polimerizacija A ₂ + B ₃ molekul.....	107
7.2.6	Sinteza VR polimerov z dvojnimi monomeri (CMM).....	108
7.2.7	Lastnosti VR polimerov	110
7.2.8	Uporaba VR polimerov	111
7.3	Komercialni dendritski polimeri.....	111
8	ELEKTROPREVODNI POLIMERI.....	112
8.1	Zgodovina elektroprevodnih polimerov	113
8.2	Električna prevodnost	114
8.3	Korelacije med kemijsko strukturo in elektroprevodnostjo	114
8.4	Dopiranje	115
8.5	Elektrokemijska sinteza elektroprevodnih polimerov	116

8.6	Poliacetileni (PA)	117
8.7	Poli(p-fenilen)-i (PPP).....	118
8.8	Polianilin (PANI).....	119
8.9	Polipiroli (PPy).....	121
8.10	Politiofeni (PT).....	123
8.11	Poli(fenilen vinilen) (PPV).....	125
8.12	Poly(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT)	126
9	TEKOČEKRYSTALNI POLIMERI	127
9.1	Tekoči kristali	127
9.1.1	Vrste tekočih kristalov	128
9.1.2	Vrste LC faz	128
9.1.3	Ureditvev molekul v LC fazi.....	130
9.1.4	Urejanje tekočerkristalnih faz.....	131
9.1.5	Karakterizacija tekočih kristalov.....	132
9.2	Vrste tekočerkristalnih polimerov (LCP).....	134
9.2.1	Glavnoverižni LC polimeri (MC-LCP).....	134
9.2.2	Stranskoverižni tekočerkristalni polimeri (SC-LCP)	136
10	INTELIGENTNI POLIMERI	140
10.1	Samoobnovljivi (self-healing) polimeri.....	140
10.1.1	Definicija, vrste in ocena samoobnovljivosti	140
10.1.2	Samoobnavljanje s sproščanjem zdravilnega sredstva.....	141
10.1.3	Reverzibilno zamreženje	144
10.2	Temperaturno odzivni polimeri	149
10.2.1	Mehanizem fazne separacije	150
10.2.2	Vrste temperaturno odzivnih polimerov	151
10.2.3	Temperaturno odzivni hidrogeli	153
10.2.4	Večkratno odzivni polimeri.....	154
10.2.5	Uporaba temperaturno odzivnih polimerov	154
10.3	pH odzivni polimeri.....	156
10.3.1	pH odzivni polimeri na osnovi kislin	156
10.3.2	pH odzivni polimeri na osnovi baz.....	157
10.3.3	pH odzivni biopolimeri	157
10.3.4	pH odzivni hidrogeli.....	158
10.3.5	Uporaba pH odzivnih polimerov	158
10.4	Polimeri s spominom oblike (shape memory polymers-SMP).....	159
10.4.1	Temperaturno odzivni SMP	159
10.4.2	Uporaba SME polimerov	160
10.5	Elektroaktivni polimeri (EAP).....	161
10.5.1	Ionski EAP	161
10.5.2	Elektronski EAP.....	161
10.6	Magnetno aktivni polimeri	162
11	BLOK KOPOLIMERI	163
11.1	Sinteza blok kopolimerov	163
11.1.1	Radikalska polimerizacija	164
11.1.2	Sklopitev homopolimerov	164
11.1.3	Anionska polimerizacija.....	164
11.1.4	Kationska polimerizacija.....	165
11.1.5	Kontrolirana radikalska polimerizacija	165
11.2	Urejanje blok kopolimerov	167
11.2.1	Blok kopolimerni filmi.....	170

11.3	Urejanje blok kopolimerov v topilu.....	172
11.4	Inteligentni blok kopolimeri	174
11.4.1	Temperaturno odzivna micelizacija	174
11.4.2	pH odzivna micelizacija	175
11.4.3	Micelizacija zaradi ionske moči	175
11.4.4	Potencialna uporaba blok kopolimernih micel in mehurčkov.....	176
12	Literatura	177

1 UVOD

Izraz »funkcionalni polimeri« se zelo pogosto napačno uporablja, tako v slovenski, kot tuji literaturi. Zato je Mednarodno združenje za čisto in uporabno kemijo (IUPAC), ki med drugim postavlja terminološke standarde na področju kemije, točneje definiralo področje funkcionalnih polimernih materialov. Med funkcionalne polimerne materiale spada 28 skupin polimerov, med katerimi je tudi skupina »funkcionalni polimeri«: Med funkcionalne polimerne materiale med drugim prištevamo:

Biorazgradljivi polimeri	Polielektroliti
Prevodni polimeri (elektronsko, ionsko-ali protonsko prevodni, fotoprevodni,)	Elektroluminiscentni polimeri (tudi mešanice z luminiscenčnimi barvili)
Funkcionalni polimeri	Tekočerkristalinični polimeri
Feroelektrični polimeri	Fotoobčutljivi polimeri
Feromagnetni polimeri	Polimeri s spominom oblike
Makroporozni polimeri	Itđ.

Funkcionalni polimerni materiali, po proizvedeni količini, predstavljajo zanemarljiv del polimerne industrije, saj predstavljajo manj kot 1 % svetovne proizvodnje polimerov. Vendar pa so ti polimeri postali nepogrešljivi na mnogih področjih, predvsem v elektroniki, energetiki, informatiki in medicini. Funkcionalne polimerne materiale so nekoč razvijali z namenom, da bi dobili boljše mehanske ali termične lastnosti, sedaj pa gre razvoj v smeri materialov z lastnostmi, ki so bile še pred 20-30 leti nepredstavljive. To niso več le posamezni polimerni materiali, pač pa se razvijajo nova raziskovalna področja. Polimerov se drži slab sloves relativno poceni materialov, iz katerih izdelujemo poceni izdelke za široko potrošnjo. Vendar smo s spremembo lastnosti polimerov in z njihovo funkcionalizacijo dosegli na nekaterih področjih bistvene spremembe kvalitete, ki počasi, a vztrajno spreminjajo miselnost. Tak primer so npr. tekstilni izdelki. Oblečila iz sintetičnih polimerov so bile nekoč znak cenenosti in slabe kvalitete. Danes so najkvalitetnejši tekstilni izdelki narejeni iz funkcionalnih ali funkcionaliziranih polimerov. Funkcionalni polimeri niso več ne ceneni, ne poceni, pač pa so to dragi materiali za posebne namene.

Izraz »funkcionalni polimeri« se uporablja precej široko, zato prihaja včasih do dvomov, ali so določeni polimeri res funkcionalni ali ne. Na trgu so npr. polimeri, ki imajo neko lastnost bistveno boljšo (manj zahtevni predelovalni pogoji, boljša adhezija, možnost izdelave izredno tankih plasti...) od konkurenčnih izdelkov, zato jim pravijo funkcionalni. Po IUPAC-ovi definiciji to marsikdaj niso.

Nekatere funkcionalne polimerne materiale najdemo v različnih skupinah, npr. poli(fenilen vinilen (PPV) spada v skupino elektroprevodnih in elektroluminiscentnih polimerov, nekateri tekočerkristalinični polimeri pa so tudi fotoobčutljivi. Zato je delitev polimerov na posamezne, ločene skupine nemogoče. V strokovni literaturi zato, poleg delitve po IUPAC-ovi shemi, uporabljamo delitev na dve glavni skupini:

1. Funkcionalni polimeri: Polimeri, ki imajo neko kemijsko skupino ali strukturo, ki jim da določeno funkcijo ali posebne lastnost (mehanske, optične, električne lastnosti...) V to skupino spadajo nanokompoziti, elektroprevodni polimeri, organokovinski polimeri...
2. Inteligentni polimeri: Na določen dražljaj okolice se odzovejo s spremembo strukture ali lastnosti. Dražljaji so lahko zelo različni, npr. električni, sprememba pH, temperature...

2 NANOTEHNOLOGIJA

Funkcionalni polimerni materiali so del večjega dela raziskovalnega področja, ki mu pravimo nanotehnologija. Izraz nanotehnologija je sestavljen iz besedice *nano*, ki v grščini pomeni *palček*, v znanstvenem žargonu pa se uporablja kot predpona za 10^{-9} , (1 nm je milijardinka metra) in *tehnologija*, ki pomeni način izdelovanja stvari. Z izrazom nanotehnologija torej opisujemo različne proizvodne procese, ki potekajo na molekularnem oziroma nanometrskem nivoju. Zato obstaja več definicij za nanotehnologijo, ki se med seboj dopolnjujejo. Na splošno lahko rečemo, da je nanotehnologija manipulacija, sinteza in kontrola snovi na ravni atomov in posameznih molekul, s ciljem priprave materialov ali naprav, z novimi lastnostmi, ki izvirajo iz majhnih dimenzij (1-100 nm) osnovnih gradnikov.

Na nanometrskem nivoju so kemijske, fizikalne ali biološke lastnosti snovi oziroma materialov bistveno drugačne od običajnih lastnosti. Nove lastnosti so včasih skorajda neverjetne in težko dojemljive.

Posebne lastnosti, ki jih ponuja nanotehnologija, izvirajo iz:

1. Velike specifične površine: To omogoča velike interakcije z okolico, kar v kompozitih vodi do velikih sprememb v mehanskih lastnostih materialov.
2. Kvantnih efektov: Mnoge lastnosti se bistveno spremenijo, ko se dimenzija materiala zmanjša na nano nivo. Zniža se temperatura tališča, spremeni se električna prevodnost, trdota, trdnost, barva itd. Odličen katalitičen učinek novih vrst katalizatorjev je posledica večjega števila reaktivnih mest in večje reaktivnosti površinskih ter predvsem robnih atomov.

Nanotehnologijo nekateri že opisujejo kot tehnologijo 21. stoletja, ki nam bo ustvarila nove produkte, izboljšala življenje in pozitivno vplivala na naše okolje.

2.1 Zgodovina nanotehnologije

Čeprav se je v širši javnosti izraz »nanotehnologija« začel pojavljati šele v začetku 21. stoletja, pa je njena zgodovina relativno dolga. Na nekaterih področjih je eno nanotehnologijo že izpodrinila druga, vendar pa se pred leti ni govorilo o nanotehnologiji.

Koncept nanotehnologije pripisujemo Nobelovemu nagrajencu Richardu Feynman-u, ki ga je podal v svojem predavanju (Na dnu (oz. spodaj) je še veliko prostora) leta 1959, v katerem je nakazal možnosti za operiranje s posameznimi atomi. Prvi pa je izraz nanotehnologija uporabil Norio Taniguchi l. 1974, ki jo je definiriral kot *proizvodno tehnologijo, s katero dosežemo izredno natančnost in ultramajhne dimenzije*¹

Feynmana nekateri opisujejo kot filozofa nanotehnologije, Erica K. Drexlerja pa za njenega preroka, ki je prek dizajniranja proteinskih molekul videl možnost izdelave molekularnih nanostrojev, ki bi bili sposobni postaviti reaktivne skupine molekul z atomsko natančnostjo, kar bi prineslo nesluten razvoj, predvsem v računalništvu in biotehnologiji. On je to tehniko definiriral z izrazom *molekularna nanotehnologija*. Drexler je izdal tudi prvo knjigo o nanotehnologiji, v kateri je nanotehnologijo definiriral kot *princip manipulacije atoma z atomom, s kontrolo strukture snovi na molekularnem nivoju*.² Dopolnjena verzija knjige, ki je izšla leta 2007, je dostopna na spletnem naslovu www.e-drexler.com.

Njegova razmišljanja sta v prakso prestavila Nobelova nagrajenca H. Rohrer in G. Binning, ki sta leta 1981 razvila rastrski elektronski mikroskop na tunelski efekt (Scanning Tunneling Microscope, STM), s katerim sta prvič lahko »videla« atome in dala možnost znanstvenikom, da so jih lahko prestavljali in tvorili strukture. Za svoje delo sta leta 1986 prejela Nobelovo nagrado za fiziko. Binning je kasneje (1986) razvil elektronski mikroskop na atomsko silo

(Atomic force microscopy, AFM), s katerim lahko dobimo posnetek topologije površine, merimo dimenzije nanodelcev, določamo modul elastičnosti na nano nivoju itd.

Z razvojem analiznih tehnik se je nanotehnologija razširila na različna področja, kar je povzročilo tudi nastanek novih izrazov, kot so molekularna nanotehnologija, (v angl. tudi molecular manufacturing) in molekularno inženirstvo.

Največji problem pri molekularni nanotehnologiji je, da z izdelavo nekaj molekularnih struktur ne naredimo praktično nič. Potrebujemo stroje, ki bodo lahko izdelovali ogromno število molekularnih struktur in izdelovali stroje tudi za njihovo izdelavo. Take stroje imenujemo monterji (ang. assemblers). Drexler je monterje opisal, kot računalniško vodene nanorobote, ki bodo lahko izdelovali nanostroje in se razmnoževali. Atome in molekule bodo lahko postavili v pravi položaj, da bo potekla kemijska reakcija. To bi omogočilo izdelavo velikih objektov z atomsko natančnostjo, in izdelavo popolnih kopij (replik) samih monterjev. Zato nanostroje, ki so sposobni izdelati kopije samih sebe, imenujemo tudi replikatorji (replicators). Uporaba velikega števila monterjev bi omogočila proizvodnjo, pri kateri ni stranskih reakcij, zato bo čistejša in cenejša.

Vse to se sliši kot znanstvena fantastika, vendar je za obstoj nanostrojov že poskrbela narava. Prvi primer so ribosomi, ki proizvajajo proteine v vseh živih bitjih na planetu. Natančna navodila, kako naj ribosomi vežejo posamezne aminokisliline pa dobijo od ribonukleinske kisline (RNA), ki ima vlogo biračunalnika. Drug primer naravnega nanostroja, ki ima sposobnost narediti kopijo samega sebe, je bakterija.

V naravi je tudi ogromno primerov sinteze nanostruktur. Lotus, zelje in nekatere druge rastline imajo samočistilen učinek, ki je posledica hrapavosti površine na nano nivoju. Gekon lahko pleza po gladkih površinah in celo po stropu. To mu omogočajo drobne dlačice, nano velikosti, ki se oprimejo površine in se z njo povežejo z van der Waalsovimi vezmi. Kosti, zobje, oklepi školjk in drugi trdni deli živali, so običajno nanokompoziti anorganskih mineralov z organskimi vezivi, največkrat proteini. Najbolj razširjen naraven nanotehnološki proces je fotosinteza, ki poteka v rastlinah in nekaterih bakterijah.

Predvidevamo, da prvi nanostroji ne bodo veliki, verjetno bodo približen posnetek naravnih in bodo veliki kot bakterije ali virusi. Pravzaprav so lahko celo virusi, kar povzroča velike skrbi. Molekularno nanotehnologijo lahko primerjamo z jedrsko energijo, s katero lahko bistveno zmanjšamo onesnaževanje okolja in tako živimo bolj zdravo, lahko pa jo uporabimo za izdelavo bomb, s katerimi uničimo svet. Zato je strah, da bi nekdo izdelal nanovirus ali stroj, ki bi za svoje razmnoževanje uporabljal meso, povsem realen. Vendar pa potencialna nevarnost nanotehnologije ni le v nanovirusih in bakterijah. V svetu se že uporabljajo nanodelci, katerih uporaba ima lahko določene posledice za zdravje, predvsem za ljudi, ki z njimi vsakodnevno delajo. Strah pred novo »azbestozo« je močan, zato v svetu potekajo številne raziskave o vplivu nanomaterialov na zdravje ljudi. Kljub vsem strahovom pa so prednosti, ki jih prinaša nanotehnologija tako velike, da je razvoj nezadržen.

2.2 Področja razvoja nanotehnologije

Nanotehnologija se pojavlja na vseh področjih obstoječe industrije od kemijske, tekstilne, računalništva in informatike, transporta, energetike, še posebej pa v avtomobilski, farmacevtski in obrambni industriji. Nanotehnologija nam že sedaj omogoča izdelavo materialov ali naprav, ki so lažje, hitrejšje, močnejše, ki imajo popolnoma nove ali pa dodatne specifične lastnosti.

Verjetno najbolj znano področje nanotehnologije je elektronika, ki je povezana tudi z zabavno elektroniko in informatiko. Med sedaj že starejše izdelke nanotehnologije lahko uvrščamo enote za optično shranjevanje podatkov, (CD, DVD) ter ink-jet tiskalnike. Razvoj poteka na povečanju hitrosti prenosa in gostoti shranjenih podatkov, kar lahko dosežemo z izdelavo 3D čipov in z novimi načini shranjevanja podatkov. Leta 2006 je prišel na trg prvi magnetni pomnilniški čip (MRAM), razvija pa se že nova generacija. Leta 2010 se je začela proizvodnja pomnilnih čipov na osnovi spremembe faz, ki izkoriščajo razliko v prevodnosti med amorfno in kristalno fazo materiala (PRAM, PCM ali PCRAM).

Močan je razvoj na področju informacijsko komunikacijskih tehnologij (ICT), predvsem na področju identifikacije (radiofrekvenčna identifikacija - RFID) za izdelke, dokumentacijo, biometrični senzorji za identifikacijo oseb (prstni odtisi, obraz, DNK), senzorji gibanja in sledenja.

Nanoporozne materiale izdelujemo že tako dolgo, da njihovo poimenovanje, na nekaterih področjih, še ne vsebuje predpone »nano«. V starejši literaturi govorimo o mikroporoznih (pore 0,2-2 nm), mesoporoznih (pore 2-50 nm) in makroporoznih (pore 50-1000 nm) materialih. Med »stare« nanoporozne materiale štejemo zeolite (naravne in sintetične), ki se že desetletja, v velikih količinah uporabljajo kot katalizatorji. Katalizatorji vse bolj postajajo nanokatalizatorji, s čimer se jim poveča učinkovitost. Že majhno izboljšanje učinkovitosti ima lahko za posledico velike prihranke v surovinah ali v zmanjšanju stroškov za nakup katalizatorja.

S pomočjo nanotehnologije smo že dosegli velik napredek na področju energetike. Nanoporozni materiali so bistvena komponenta pri izdelavi modernih baterij, protonsko prevodnih membran za gorivne celice, katalizatorjev za procese pridobivanja čistega vodika iz fosilnih in obnovljivih energetskih virov ter pri pretvorbah ogljikovodikov. Poteka hiter razvoj sončnih celic, ki so šele z uporabo nanomaterialov postale dovolj učinkovite za množično uporabo.

Prevleke iz nanomaterialov so se že uveljavile v tekstilni industriji in industriji barv. Na trgu so že izdelki iz tekstila, ki se zelo težko umaže, fasadne barve s samočistilnim učinkom, (Lotus efekt), premazi za različne površine, od betona, lesa, kovin, ki omogočajo bistveno lažje čiščenje (easy to clean). Nanodelci v barvah in lakih omogočajo boljšo zaščito pred obrabo in UV svetlobo, s čimer jim podaljšamo življenjsko dobo, ter s tem znižamo stroške obnove in pomagamo varovanju okolja.

Pomembno področje uporabe nanotehnologije je farmacija, predvsem na področju ciljane ali nadzorovane dostave učinkovin v telo, regenerativne medicine za hitro zdravljenje ran, obnavljanje udov itd. Veliko pozornosti se posveča zgodnjemu odkrivanju hudih bolezni, kot je rak, in njihovemu zdravljenju s pomočjo različnih nanodelcev. Za preprečevanje okužb uporabljamo nanodelce srebra. Odličen baktericidni učinek srebrovih nanodelcev velikosti 20-50 nm dosežemo že pri koncentraciji 0,1 %, kar je veliko manj kot pri uporabi mikrodelcev (do 5 %). Polimerne nanokompozite z nanodelci srebra že uporabljamo za izdelavo notranjosti hladilnikov, preprečujejo razvoj bakterij in nastanek smradu.

Industrija kozmetičnih izdelkov izkorišča mnoge prednosti nanomaterialov in nanotehnologije, čeprav se pojavljajo dvomi o koristnosti ter dokazi o škodljivosti nekaterih nanodelcev. Največ nanodelcev se že desetletja uporablja za pripravo zaščitnih krem za sončenje. To so predvsem nanodelci titanovega dioksida (TiO₂) in cinkovega oksida (ZnO). Vse večja je poraba srebra v obliki nanodelcev, ki se uporablja za dezodorante. V kozmetiki se vse bolj uveljavlja dostava

kozmetičnih učinkovin s pomočjo organskih nanodelcev. To so predvsem liposomi, niosomi, trdni lipidni nanodelci (SLN) ter nanostrukturni lipidni nosilci (NLC).

Avtomobilska in letalska industrija že uporabljata izdelke iz nanokompozitnih materialov, ker so lažji, kot njihovi predhodniki iz klasičnih kompozitov, istočasno pa imajo enake ali celo boljše lastnosti. To omogoča manjšo porabo goriva in s tem manjše onesnaževanje okolja. Pomembna področja, na katerih se uveljavlja nanotehnologija, so še varnost, zaščita in nadzor. Razviti so že senzori za pogled v notranjost (pod obleko, skozi zidove...), razvijajo se lahke antibalistične obleke in zaščitna sredstva. Za zaščito pred nevarnimi kemikalijami razvijajo »elektronske nosove« za detekcijo plinov ter filtre s katalitičnimi nanovlakni za filtracijo in dekontaminacijo.

3 NANOMATERIALI

Z izrazom »nanomateriali« opisujemo vse materiale, pri katerih je vsaj ena dimenzija, notranja ali površinska struktura v območju 1-100 nm. To so lahko nanodelci, ki imajo vse tri dimenzije v tem območju, ali pa tonno težka porozna kocka, v kateri so pore premera do 100 nm (nanoporozni materiali). Vendar pa so to definicijo na nekaterih področjih nekoliko razširili in med nanomaterialie uvrščajo materiale, ki imajo vsaj eno dimenzijo manjšo od 1000 nm (1 μm). Taki področji sta predvsem biomedicina (zdravila v obliki nanodelcev) in izdelava vlaken (nanovlakna).

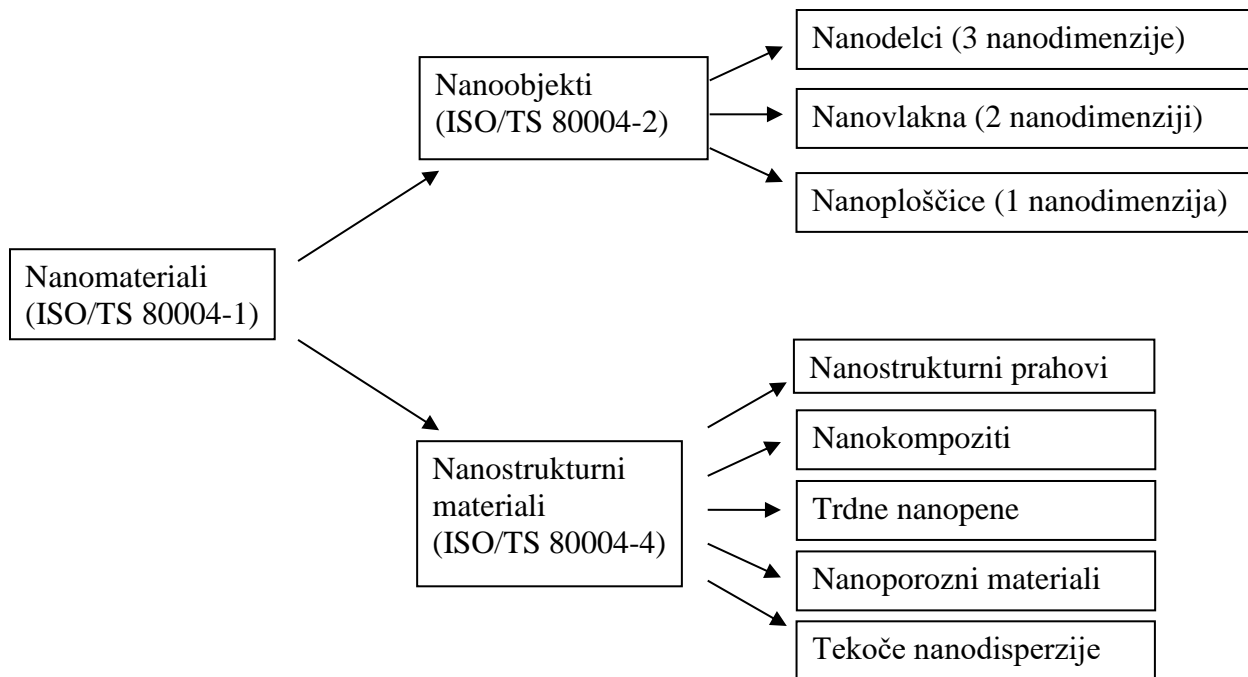
Z razvojem nanotehnologije se je pojavila velika zmešnjava na področju terminologije. Za standardizacijo na nanotehnološkem področju je bil zato leta 2005 ustanovljen tehnični odbor ISO/TC 229, ki je že sprejel nekaj deset standardov. Po standardu ISO/TS 80004-1 lahko nanomaterialie razvrstimo v dve skupini:

1. Nanoobjekti
2. Nanostrukturni materiali

Nanoobjekti so, v skladu z zgoraj omenjeno definicijo, materiali, katerih vsaj ena dimenzija je v območju 1-100 nm. Glede na obliko jih delimo v nanodelce, nanovlakna in nanoploščice.

- Nanodelci: Imajo vse tri dimenzije v nano območju in so vse približno enako velike (majhno aspektno razmerje)
- Nanovlakna: Imajo dve dimenziji v nanoobmočju, tretja je lahko tudi večja
- Nanoploščice: imajo 1 dimenzijo v nano območju, drugi dve sta lahko tudi večji.

Ker so znanstveniki sintetizirali več zelo različnih nanoobjektov, ki bi jih po standardizirani definiciji vse uvrstili med nanovlakna, se ta skupina deli še na nanocevke, nanopalčke in nanožičke (elektroprevodne nanopalčke). V znanstveni literaturi pa se vsi nanoobjekti običajno imenujejo nanodelci. Izraz nanovlakna se v glavnem uporablja le za vlakna, katerih dolžina je neprimerno večja od njihovega preseka (od več deset mikrometrov do več metrov).



Slika 1: Standardna definicija nanomaterialov

Nanostrukturni materiali so materiali, ki imajo strukturo, v notranjosti ali na površini, urejeno na nano nivoju. Nanostrukturirani prahovi so nanostrukturirani agregati ali aglomerati nanodelcev ter drugi delci z nano strukturo. Nanokompoziti so sestavljeni iz dveh ali več materialov od katerih ima eden dimenzije v nano območju. Trdne nanopene so trdni penasti materiali nizke gostote, katerih dimenzije sten so v nano območju, imajo zaprte pore, ki so manjše od 100 nm, ali oboje. Nanoporozni materiali so trdni materiali z nanoporami, katerih delež je lahko tudi majhen. Med nanopenami in nanoporoznimi materiali ni ostre ločnice in se lahko nekatere pene uvrščajo v eno ali drugo skupino. Med tekoče nanodisperzije štejemo tekoče nanopene, nanoemulzije, nanosuspenzije in nanoaerosole.

3.1 Izdelava nanomaterialov

Za pripravo nanomaterialov uporabljamo dva osnovna principa:

1. Od zgoraj navzdol: Izhajamo iz klasičnih materialov, ki jim z različnimi tehnikami zmanjšamo dimenzije in jih pretvorimo v nanomaterialne.
2. Od spodaj navzgor: Izhajamo iz atomov ali molekul, ki kemijsko reagirajo, pri čemer nastanejo nanomateriali določenih velikosti in/ali oblik.

3.1.1 Od zgoraj navzdol (Top-down):

Najbolj enostavna metoda je mletje materialov do nanodimenzij. Z mletjem, v prisotnosti površinsko aktivnih snovi, ki nastalim nanodelcem preprečujejo ponovno združevanje, so pripravili že celo vrsto nanodelcev.

Pri tehnologiji izdelave različnih elektronskih komponent z metodo »od zgoraj navzdol« se poslužujemo miniaturizacije z izredno natančnimi inženirskimi metodami. To so predvsem razne tehnike litografij ali vtiskanja (nanoimprinting).

Sem spada priprava polimernih nanokompozitov, na primer z glinenimi nanodelci, ki se v polimeru razplastijo na posamezne ploščice nanometrskih dimenzij. Iz raztopine ali taline polimera lahko pripravimo vlakna s premerom nekaj nm (nanovlakna), ali nanostrukturirano površino s samočistilnim učinkom. Raztopino lahko sušimo v obliki aerosola in nastanejo nanodelci. Priprava nanoporoznih membran prav tako poteka po metodi »od zgoraj navzdol«.

3.1.2 Od spodaj navzgor (Bottom-up)

Razvoj nanomaterialov gre v vse večji meri proti uporabi tehnik od spodaj navzgor. Sem spadajo postopki, pri katerih nanodelce ali nanostrukture gradimo iz manjših enot, atomov ali molekul. Zato jim včasih pravimo atomarno ali molekularno inženirstvo. V nadaljevanju so na kratko opisane nekatere tehnike, podrobno pa bodo predstavljene v drugih poglavjih.

3.1.2.1 Samourejanje

Samourejanje je tehnika, pri kateri izkoriščamo sposobnost nekaterih molekul ter nano- in mezo-struktur, da se urejajo in tvorijo bolj ali manj kompleksne in urejene strukture. Urejanje poteka preko različnih interakcij oziroma nekovalentnih vezi (elektrostatske interakcije, vodikove vezi, van der Waalsove sile, π - π interakcije, koordinativne vezi,...).

Gonilna sila za samourejanje je nastanek termodinamsko najbolj stabilne strukture. Pogoj za to je, da imamo v sistemu tako odbojne, kot privlačne sile. Najbolj enostaven primer so mila oziroma kvarterne amonijeve soli, ki imajo običajno vsaj eno dolgo, nepolarno alkilno verigo in polaren, ionski del. Ker se polarni in nepolarni deli med seboj odbijajo, pride do reorganizacije molekul tako, da se združujejo polarni deli med seboj in nepolarni med seboj. Na ta način lahko nastanejo okrogle, cevaste ali druge strukture. Če urejeno strukturo na kakršenkoli način (termično, mehansko...) podremo, se bo po določenem času zopet vzpostavila.

Na podoben način se urejajo blok kopolimeri, ki so sestavljeni iz blokov dveh ali več med seboj nekompatibilnih polimernih verig. S pripravo kopolimerov točno določenih molskih mas, tako posameznih segmentov kot celotne verige, lahko zelo natančno definiramo obliko in dimenzije nanostruktur, ki jih bo kopolimer tvoril.

Posebno zanimive so monoplasti, pri katerih površino materiala oblečemo v eno molekulo debelo plast. Na ta način jim s skorajda nevidno plastjo spremenimo površinske lastnosti. Tak primer je vezava tiolov na zlato ali zlate nanodelce. Vežemo lahko preproste alkil tiole ali tiole, ki imajo na koncu neko funkcionalno skupino. Podobno uporabljamo silane za vezavo na različne steklene ali keramične površine.

Monoplasti lahko pretvorimo v urejene večplastne strukture z različnimi plast-na-plast (layer-by-layer - LBL) tehnikami. Površino trdnega delca modificiramo s plastjo molekul, ki imajo na koncu električni naboj. Delec nato potopimo v raztopino z molekulami, ki imajo obraten naboj in se zato vežejo na prvo plast. Zaradi močnih elektrostatskih vezi so taki filmi običajno termično dobro obstojni in netopni v večini organskih topil.

Samourejanje je temelj širokega znanstvenega področja, ki ga imenujemo supramolekularna kemija.

3.1.2.2 Sol-gel tehnika

Metoda temelji na pretvorbi monomerov v koloidno raztopino (sol), ki jo nato prevedemo v zamreženo strukturo (gel) ali delce. Metoda je stara, saj jo že desetletja uporabljajo za sintezo SiO₂. Ponovno je postala zanimiva konec dvajsetega stoletja, ko so z njo začeli izdelovati nanopremaze, celo vrsto raznih nanodelcev, kvantnih pik itd. S sol-gel postopki so pri sobni temperaturi sintetizirali različne keramične materiale, ki so jih do tedaj lahko izdelali le pri visoki temperaturi.

3.1.2.3 Aerosolni postopki

Aerosolne postopke lahko štejemo med »od zgoraj navzdol« ter »od spodaj navzgor« tehnike, odvisno od procesa. Aerosoli so disperzije trdnih ali tekočih delcev, velikosti do 100 µm, v plinu. Tudi te metode se že desetletja industrijsko uporabljajo za izdelavo različnih delcev in nanodelcev. Tekoče prekurzorje iztisnemo skozi ozke šobe, da nastane aerosol. Nanodelce dobimo na dva načina, s sušenjem kapljic (»od zgoraj navzdol«) ali pa z njihovim zgorevanjem (»od spodaj navzgor«).

3.1.2.4 Sinteza iz plinske faze

Poznamo celo vrsto različnih postopkov, ki se uporabljajo za sintezo nanodelcev ali prevlek (nanoplasti, filmi) iz plinaste faze. V grobem jih lahko delimo na kemijsko (Chemical vapour deposition - CVD) in fizikalno naparevanje (Physical vapour deposition, PVD).

Metoda temelji na pretvorbi surovine iz plinaste faze v trdno. Procesi običajno potekajo pri visoki temperaturi, ki jo dosežemo s segrevanjem, lahko pa si pomagamo tudi z mikrovalovi ali plazmo. Nanodelci, nanoplasti, ali filmi nastajajo ob ohlajanju plinaste faze (PVD) ali s kemijsko reakcijo, običajno ob prisotnosti katalizatorja (CVD). Postopek lahko poteka pri normalnem tlaku, nizkem tlaku ali ultra-visokem vakuumu.

4 NANODELCI

Za pripravo nanokompozitov potrebujemo nanodelce. To so delci, katerih vsaj ena dimenzija meri 1-100 nm. 1 nm je milijardinka (10^{-9} m) metra. Za ponazoritev, kako majhna dimenzija je to v primerjavi z 1 m, se pogosto uporablja primerjava nogometne žoge z zemljo. Čeprav se izraz nanodelci uporablja šele zadnjih nekaj let pa je njihova uporaba veliko starejša. Kitajci in Rimljani so nanodelce (verjetno zgolj naključno) uporabljali v keramiki. Z analizo znamenite Lycurgusove čaše so ugotovili, da spreminja barvo zaradi vsebnosti ≈ 40 nm velikih delcev iz zlata in srebra.

Michael Faraday, znameniti fizik, ki je bolj poznan po svojem delu na področju elektromagnetizma, je že leta 1847 objavil delo, v katerem je opisal spremembe barve koloidne suspenzije zlata, v odvisnosti od velikosti delcev. To je bil verjetno prvi opis kvantnih pik, ki sta jih »odkrila« Alexey Ekimov v steklastih materialih in Luis E. Brus v koloidnih raztopinah, v začetku 70-ih let 20. stoletja.



Slika 2: Lycurgusova čaša, ki postane rdeča, če jo osvetlimo z notranje strani.

Tudi saje, ki jih že desetletja uporabljajo v gumarski industriji, so nanodelci. Skorajda že pozabljeni diski za shranjevanje podatkov in kasete (video in avdio) so narejeni iz magnetnih nanodelcev. Siliko (SiO_2) v obliki nanodelcev proizvajajo že od leta 1940. To so bile le posamične uporabe nanodelcev in zato se o tem ni govorilo, kot o nanotehnologiji.

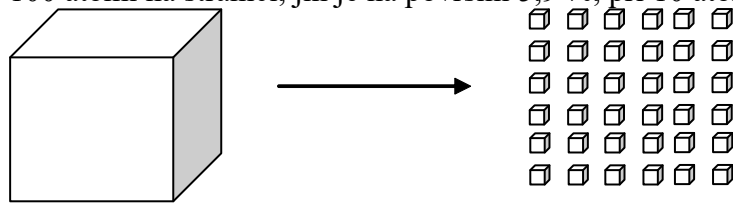
Lastnosti materiala, (npr. temperatura tališča, trdota...) so običajno konstantne in jih določimo ne glede na to ali merimo delec z maso 1 mg ali 1 kg. Pri prehodu iz mikroskopskega na nanoskopski, oziroma molekularni nivo, pa se lastnosti materialov lahko zelo spremenijo. Vzroka za to sta dva:

1. Velik delež atomov, ki se nahajajo na površini delca:

Če neko snov prelomimo, nastane nova površina. Atomom ali molekulam, ki so na površini snovi, se spremeni kemijska okolica in s tem interakcije, ki postanejo asimetrične. Površina se novemu sistemu prilagodi (relaksira) s spremembo položaja atomov. Spremenijo se dolžine vezi, njihova jakost, molekularna orientacija itd. Zato se gradientno spremeni gostota materiala, ki postane funkcija oddaljenosti od površine. Dolžina, na kateri so opazne te spremembe (λ_0), je odvisna od interakcij med atomi oziroma molekulami. Dokler so delci veliki v primerjavi z

λ_0 prevladujejo lastnosti mase materiala, ko pa se delci zmanjšajo na velikost, ki je le nekajkratnik λ_0 , pa začnejo prevladovati lastnosti površine.³

V kocki, s tisoč atomi na vsaki stranici, se 0,6 % atomov nahaja na površini kocke. V kocki s 100 atomi na stranici, jih je na površini 5,9 %, pri 10 atomih na stranici pa jih je že 48,8 %.

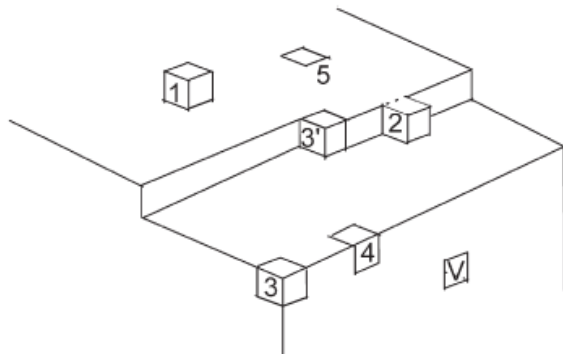


$$\begin{aligned} a &= 1 \text{ cm} \\ V &= 1 \text{ cm}^3 \\ P &= 0,0006 \text{ m}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a &= 1 \text{ nm} \\ V &= 1 \text{ cm}^3 \\ P &= 6000 \text{ m}^2 \end{aligned}$$

Slika 3: Povečanje površine z manjšanjem dimenzije kocke.

Vpliv površine si nekoliko lažje razlagamo s koordinacijskim številom, oziroma številom sosedov, kot prikazuje Slika 4. Če si molekule ali atome predstavljamo kot zložene kocke, je koordinacijsko število atomov v sredini 6, ker je vsaka kocka povezana s šestimi sosednjimi kockami. Kocke, na stranicah in robovih, imajo manj sosed ter manjše koordinacijsko število. Ker imajo manj sosed, so slabše vezane na delec in imajo višjo površinsko energijo. Zato se z večanjem števila atomov na površini spremenijo kemijske lastnosti, predvsem reaktivnost, kar izkoriščamo za pripravo boljših katalizatorjev.



Slika 4: Koordinacijsko število posameznih atomov ali molekul, prikazanih v obliki kock, ki tvorijo kristal.³

2. Kvantni efekt:

Nanodelci so majhni in gibanje elektronov je omejeno. Ko je molekularna elektronska valovna funkcija delokalizirana preko celotnega delca, ima delec, tako kot atom, točno definirane elektronske nivoje. Temu pravimo kvantni efekt, delcem pa včasih tudi »super atomi«.³

Velik delež atomov na površini nanodelca in kvantni efekt močno vplivata na lastnosti nanodelcev. Zato nanodelci zlata v raztopini tvorijo spekter barv od rdeče do črne, odvisno od njihove velikosti. Tudi tališče zlata v obliki nanodelcev se zniža celo na 300 °C (velikost 2,5 nm).⁴ Ugotovili so, da ima nanokristalinični baker ima 5x večjo trdoto od običajnega, nanokroglice iz silike velikost 40-100 nm pa se po trdoti uvrstijo med diamant in safir. Spremenijo se lahko magnetne lastnosti, opažamo superparamagnetizem, izgubo magnetnih lastnosti itd. Nanodelci ZnO so absorbirajo več UV svetlobe kot mikronski delci.

4.1 Vrste nanodelcev

Nanodelci niso le anorganski. Poznamo tudi hibridne in popolnoma organske nanodelce. Med slednje štejemo tudi liposome in različne polimerne nanodelce.

Poleg delitve na organske in anorganske nanodelce jih delimo po številu nanodimenzij. Ločimo 3-, 2- in 1-dimenzionalne nanodelce. Pri njihovi razvrstitvi pa prihaja do pomembnih razlik. Nekateri avtorji jih razvrščajo po številu dimenzij, ki so reda velikosti do 100 nanometrov in uporabljajo izraz "nanodimenzionalen", npr:

3-nanodimenzionalni nanodelci: "izotropni" nanodelci:

kovinski: zlato, srebro, platina, nikelj...

anorganski: CdS, SiO₂, feriti...

organski: polimerni, saje, fulereni...

2-nanodimenzionalni nanodelci: nanoceevke in nanovlakna:

anorganski: poligorskit, sepiolit, nanoceevke iz MoS₂...

organski: ogljikove nanoceevke, celulozna in hitinska nanovlakna,...

1-nanodimenzionalni nanodelci: enoplastni, ploščati materiali:

anorganski: nekateri alumosilikati in gline,...

organski: razplaščeni grafit, grafen...

Drugi avtorji uporabljajo bolj logičen, makroskopski pogled na delce in uporabljajo izraz "dimenzionalen", ki pove koliko dimenzij je velikih (recimo temu omembe vrednih). Pri delcih, katerih vse tri dimenzije so približno enake, ni razlike v razvrstitvi. Nanoceevke in nanovlakna so po drugi definiciji enodimenzionalne, saj je njihova dolžina bistveno večja od debeline (širine in višine). Enoplastni, ploščati materiali pa so dvodimenzionalni, saj je višina zanemarljiva v primerjavi z dolžino in širino.

(Poleg teh se uporablja tudi izraz »brezdimenzionalen«, največkrat v povezavi z kvantnimi pikami. To so polprevodniške nanostrukture, velike od 2 nm do 10 nm, z 10 do 50 atomi v preseku. Raziskave le teh potekajo v glavnem v elektroniki.)

V zgornji delitvi nanodelcev so ogljikove nanoceevke in grafit uvrščeni med organske materiale, s čimer se mnogi ne bi strinjali. Delitev med organskimi in anorganskimi materiali ni ostra in obstajajo izjeme, ne glede na to, katero definicijo vzamemo. Vzroka, za uvrstitev ogljikovih nanodelcev med organske, sta dva:

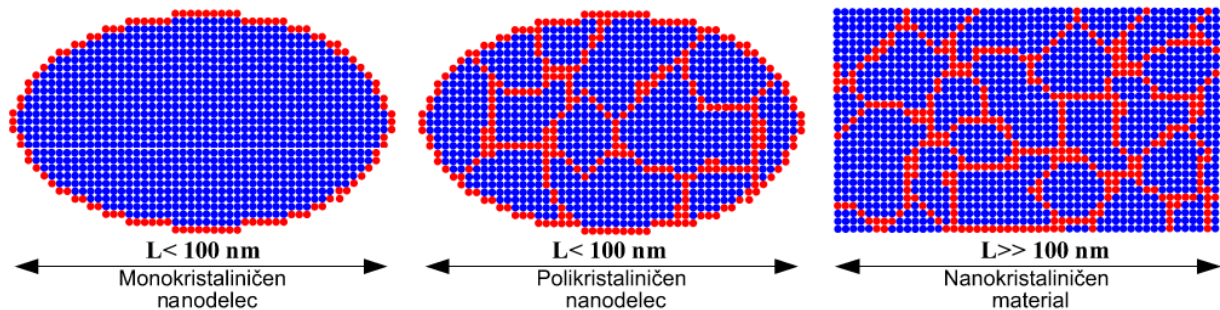
1. V knjigah, ki govorijo o anorganskih nanodelcih, običajno ne najdemo ogljikovih nanodelcev.
2. Ko na ogljikov nanodelec vezemo skupino s C-H vezjo, ta po definiciji postane organska molekula.

4.2 Nanokristali in nanokristalinični nanodelci

V literaturi pogosto naletimo tudi na izraza »nanokristali« in »nanokristalinični materiali«, ki ju ne smemo zamenjevati. Nanokristali so kristali, katerih vsaj ena dimenzija je manjša od 100 nm. To so lahko monokristali nano dimenzij, lahko pa so polikristalinični nanodelci, katerih kristalne domene so manjše od 100 nm.

Z izrazom »nanokristalinični materiali« opisujemo veliko večjo skupino materialov. To so tako nanodelci (polikristalinični nanodelci), kot tudi materiali običajnih dimenzij, ki imajo kristalno strukturo na nano nivoju.

Ker so kristali tako majhni, je zelo velik del atomov na površini nanodelca oziroma na fazni meji med kristali (Slika 5). Fazna meja med kristali ni preprosto stik robov kristalnih ploskev, pač pa vsebuje tudi amorfno strukturo različnih debelin, kar v veliki meri vpliva na lastnosti materiala. Nanokristalinični materiali imajo pogosto večjo trdnost, trdoto, žilavost, koeficient termične ekspanzije, toplotno difuzivnost, a manjšo gostoto, elastični modul, električno in termično prevodnost, kot njihovi klasični analogi.



Slika 5: Vrste nanokristaliničnih materialov

Nanokristalinični materiali niso kaka posebna novost v znanosti. Mnogi materiali, ki jih uporabljamo kot katalizatorje, so nanokristalinični, najdemo pa jih tudi v naravi. Školjke, kosti, zobje itd. so nanokristalinični materiali, ki imajo neverjetno dobre mehanske lastnosti, glede na material, iz katerega so narejeni. Zato je veliko raziskav na nanotehnološkem področju usmerjeno v posnemanje narave, oziroma v izdelavo naravnim podobnih materialov (biomimetični materiali).⁵

4.3 Priprava nanodelcev

Nanodelce pridobivamo na štiri osnovne načine:

- mehansko (mletje),
- iz parne faze,
- iz aerosolov
- s kemijsko sintezo v raztopini.

V nekaterih virih med pridobivanje nanodelcev iz parne faze prištevajo tudi aerosolne postopke. Znotraj teh načinov pa poznamo celo vrsto različnih tehnik. Nekatere tehnike so, z majhnimi spremembami, primerne tako za sintezo nanodelcev, nanokristaliničnih materialov in nanoplasti. V tem poglavju so opisane nekatere splošne značilnosti posameznih metod, podrobnosti pa bodo predstavljene pri opisu načinov priprave posameznih nanodelcev.

Peti način pridobivanja nanodelcev je izkop in separacija glinenih mineralov. Vendar pa glineni minerali običajno ne obstajajo v obliki nanodelcev, dokler jih ne modificiramo in vgradimo v polimerno matrico.

4.3.1 Mehanska priprava nanodelcev

Nanodelce lahko pripravimo z mehanskim mletjem materiala, ki je običajno pripravljen v obliki delcev mikrometrskih velikosti. Za mletje lahko uporabljamo različne vrste krogličnih mlinov, ki so sestavljeni iz posode in množice kroglic različnih velikosti. Posodice in kroglice so lahko iz jekla, pogosto pa moramo uporabiti tudi trše, keramične materiale, kot so sintrani korund, silicijev nitrid, cirkonijev oksid itd. Vedno moramo izbrati materiale z višjo trdoto, kot so tisti, ki jih želimo zmleti.⁶

Mletje poteka s trenjem vzorca med kroglicami oziroma med kroglico in posodo. Gibanje kroglic mora biti hitro, kar lahko dosežemo na več načinov. Enostavni mlini, ki se večinoma uporabljajo za pripravo manjših količin (nekaj gramov) nanoprahov, premikajo posodo s kroglicami in prahom z veliko frekvenco ($\approx 1000/\text{min}$). Gibanje ni popolnoma linearno, pač pa rahlo krožno, tako da posoda potuje v obliki številke osem.

Nekoliko večje količine (do nekaj 100 g) lahko pripravimo v planetarnih mlinih. Ti oponašajo vrtenje planetov. Posoda z vzorcem (ali več posod) je postavljena na obod rotirajočega diska, istočasno pa se vrti okoli svoje osi, v nasprotni smeri kot disk. Zaradi različnih centrifugalnih sil, del kroglic leti iz ene strani posode na drugo in tako delujejo ne le s trenjem, pač pa tudi udarno.

Največje količine (več 10 kg) lahko pripravimo na klasičnih krogličnih mlinih, ki tudi delujejo s trenjem in udarno. Poznamo horizontalne in vertikalne izvedbe. Pri horizontalni izvedbi se posoda vrti okoli horizontalne osi. Zaradi centrifugalne sile se kroglice po obodu dvigujejo, ko pa je sila težnosti večja od centrifugalne sile, padejo navzdol. Pri vertikalni izvedbi pa kroglice vrtimo z mešalom. Zaradi velike hitrosti vrtenja in različnih centrifugalnih sil se kroglice, ne le drgnejo med seboj, pač pa tudi zaletavajo.

Da preprečimo združevanje nanodelcev v agregate in aglomerate moramo dodati površinsko aktivno snov, ki se oprime površine nanodelcev.

Z istočasnim mletjem različnih kovin lahko pripravimo nanostrukturne zlitine v obliki prahu. Pri mletju prihaja do hladnega varjenja delcev med seboj in njihovega ponovnega lomljenja (angl. Mechanical alloying). Na ta način pripravimo zlitine, ki jih nebi mogli pripraviti iz taline. Z mletjem lahko pripravimo skoraj vse vrste nanodelcev, če le dovolj dolgo meljemo. Velikost delcev pada z daljšanjem časa mletja do neke končne vrednosti, ki je obratno sorazmerna s temperaturo mletja. Problem pa predstavlja onesnaženje, do katerega pride zaradi obrabe mlina in/ali atmosfere, predvsem ko meljemo reaktivne kovine ali uporabljamo dolge čase mletja.

Mletje je energetsko potratna, vendar v nekaterih primerih edina primerna metoda za pripravo tudi večjih količin nanodelcev.

4.3.2 Pridobivanje nanodelcev iz parne faze

Za pridobivanje nanodelcev iz parne faze lahko uporabimo plin ali pa trdno, oziroma tekočo snov, ki jo uplinimo. Plinasti prekursor lahko s substratom kemijsko reagira v končni produkt (Chemical vapour deposition, CVD) ali pa doseže prenasičeno koncentracijo in se izloči na hladni površini (Physical vapour deposition, PVD). Obe metodi sta bili razviti za nanos prevlek na površine, zato ju je za pripravo nanodelcev ustrezno modificirati.

S PVD običajno izdelujemo nanodelce kovin, če pa dodamo kisik, nastanejo nanodelci kovinskih oksidov. Kovino segrejemo visoko nad temperaturo tališča, a ne sme zavreti. Z regulacijo temperature reguliramo parni tlak kovine v peči. Preko taline vodimo plin, ki odvaja hlape kovine in jih ohlaja. Pri tem kovina kondenzira in nastanejo nanodelci, ki se izločijo iz toka plina. Po potrebi dodamo majhne količine stabilizatorjev, da zmanjšamo njihovo reaktivnost in preprečimo agregacijo. Dobra lastnost te metode je, da dobimo nanodelce z nizko vsebnostjo nečistoč. S spreminjanjem procesnih parametrov (temperatura, hitrost toka kovinske pare...) lahko vplivamo na velikost nanodelcev. Nanodelce lahko zbiramo tudi v toku tekočine, običajno olju (vacuum evaporation on running liquids –VERL metoda).

Iz pare sintetiziramo ogljikove nanocevke. Uparimo lahko grafit, lahko pa različne organske spojine razbijemo do ogljika, ki reagira s kovinskim katalizatorjem (CVD), kar povzroči nastanek nanocevk.

4.3.3 Pridobivanje nanodelcev iz aerosolov

Pri aerosolni metodi (aerosol spray method) tekoči prekursor razbijemo na drobne kapljice, ki jih nato prevedemo v nanodelce, lahko samo s sušenjem (spray drying) ali pa s kemijsko reakcijo, največkrat z zgorevanjem (spray pyrolysis).

Z zgorevanjem SiCl_4 sintetizirajo nanodelce SiO_2 (pirogena silika), z zgorevanjem ogljikovodikov pa sintetizirajo nanodelce saj, ki se že desetletja uporabljajo predvsem v gumarski in polimerni industriji.

Kot tekoči prekursor pogosto uporabljamo sol-gel raztopine.

Iz aerosola lahko pripravimo polne, votle in penaste kroglice, mikronskih dimenzij in nanodelce.^{7, 8}

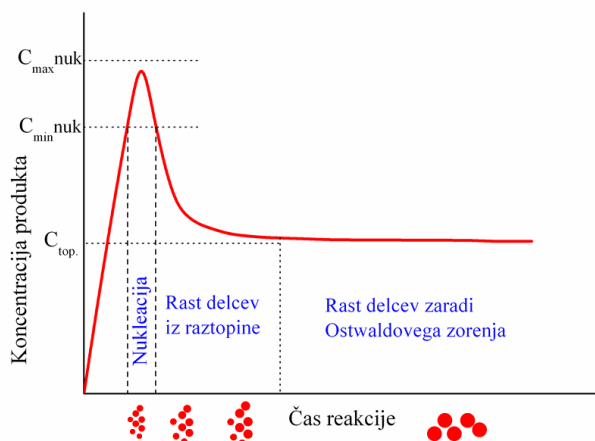
4.3.4 Pridobivanje nanodelcev iz raztopine

Pridobivanje nanodelcev iz raztopine poteka na več načinov.

- Najbolj pogost način sinteze nanodelcev je sol-gel postopek, ki je bil odkrit ob koncu 19. stoletja, industrijsko pa se je začel uporabljati okoli leta 1930. Z uporabo te tehnike lahko pripravimo različne keramične materiale, v raznih oblikah, npr. nanodelce, prahove, tanke plasti, vlakna itd.
- Ena najstarejših metod priprave nanodelcev je precipitacija oziroma koprecipitacija soli. Pri tem v raztopino eno ali več kovinskih soli, ob prisotnosti površinsko aktivnih snovi, dodajamo reagent, ki povzroči obarjanje.
- Kovinske nanodelce dobimo z redukcijo soli v raztopini. Kot reducent uporabimo borhidrid, različne alkohole, vodik itd.
- Termični razpad organokovinskih spojin (za sintezo kovinskih nanodelcev).

- Solvotermalni postopek lahko poteka v vodi (hidrotermalni) ali organskem topilu (v tem primeru se uporablja tudi izraz sol-gel v organskem mediju). Reakcije potekajo pri visoki temperaturi in tlaku.
- Mikroemulzija je uporabna za pripravo okroglih ali podolgovatih nanodelcev. Obliko delcev določa oblika micel, ki jih tvori emulgator. Micele delujejo kot nanoreaktor, v katerem poteče kemijska reakcija in rast nanodelcev.

V večini od naštetih primerov priprava nanodelcev iz raztopine poteka po La Mer-ovem modelu, ki nastanek trdnih delcev iz raztopine opiše z dvema stopnjama, nukleacijo in rastjo kristalov (Slika 6). V prvi stopnji mora poteči hitra kemijska reakcija, zato naenkrat pride do prenasičenja in nukleacije (nastanka kristalizacijskih jeder). Če želimo imeti delce čim bolj enakih dimenzij mora biti nukleacija hitra in nastati mora čimveč jeder. Pri tem koncentracija produkta pade pod točko nasičenja, zato ne morejo nastati novi kristali. Sledi druga faza, rast kristalov, pri čemer se najprej zmanjšuje koncentracija reagentov v raztopini. Ker so atomi na površini nanodelca termodinamsko manj stabilni od tistih v urejenem kristalu sledi proces Ostwaldovega zorenja, pri katerem atomi na površini manjših delcev difundirajo v raztopino in se nalagajo na večje delce.

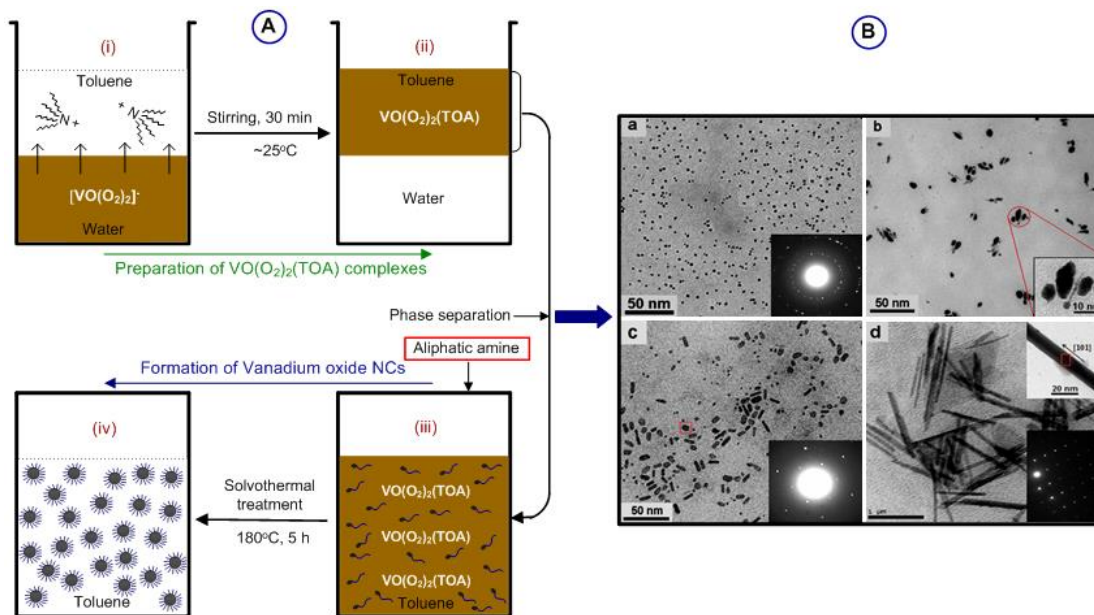


Slika 6: La Merov model nastanka in rasti monodisperznih nanodelcev pri sintezi iz raztopine.

Morfologijo, oziroma obliko nanokristalov, lahko spreminjamo z vplivanjem na obliko nukleacijskega jedra, ali pa z usmerjanjem rasti kristalov. Na obliko nukleacijskega jedra lahko vplivamo s spremembo temperature reakcije, koncentracijo reagentov ali s spremembo reakcijskega medija (Slika 7)

Ko nanodelci dosežejo željeno velikost, njihovo rast ustavimo z dodatkom različnih snovi, ki se vežejo na površino nanodelcev (angl. Capping agent), s čimer preprečujejo nadaljnjo rast. Te snovi (npr. oleinska kislina, polivinil pirolidon (PVP), tioli ali amini z dolgo alkilno verigo...) istočasno delujejo tudi kot stabilizatorji, ki preprečujejo združevanje delcev v agregate.

Snovi, ki preprečujejo prekomerno rast, lahko dodamo tudi pred sintezo nanodelcev. V tem primeru tvorijo micide, ki so lahko različnih oblik ter delujejo kot model, katerega obliko prevzamejo nanodelci.



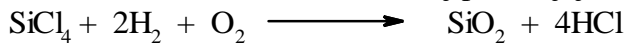
Slika 7: Vpliv razmerja voda/toluen na obliko kristalov VO₂. a) V/T=0:40, b) V/T=2:40, c) V/T=8:40, d) V/T=20:40.⁹

4.4 Nanodelci SiO₂

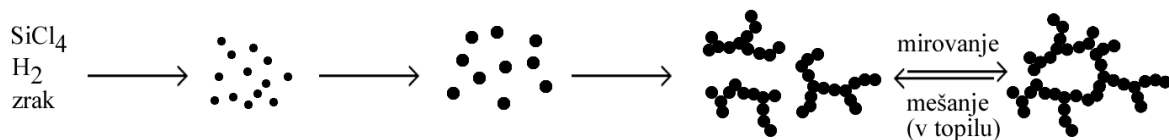
Med najstarejše komercialne nanodelce prištevamo nanodelce SiO₂, ki jih imenujemo tudi silika. Ločimo dve vrsti silike, pirogeno in koloidno. Pirogena se že desetletja proizvaja in uporablja v velikih količinah, koloidna, pa je postala zanimiva šele s koncem 20. stoletja. Koloidno siliko proizvodimo po sol-gel postopku, ki bo podrobneje opisan v šestem poglavju.

4.4.1 Pirogena silika (fumed silica)

Pirogena silika ima obliko belega, amorfnega in močno poroznega prahu. Nasipna teža komercialnih izdelkov je običajno manjša od 200 kg/m³, (kljub temu, da ima sama amorfna silika gostoto ≈2.200 kg/m³), specifična površina je 50-600 m²/g, običajno do 400 m²/g. Pirogeno siliko sintetiziramo s plamensko oksidacijo silicijevega tetraklorida v prisotnosti vodika. Temperatura, pri kateri poteka reakcija, je preko 1000 °C. Pri tem nastanejo nanodelci velikosti do 15 nm, ki se med seboj povezujejo v kratke (0,1-0,2 μm) razvejane verige.



Realno reakcija ne poteka tako idealno, saj imajo nastali delci na površini precej silanolnih (Si-OH) skupin. Ravno te skupine pa dajo siliki lastnosti, ki ji omogočajo vsestransko uporabnost. Preko vodikovih vezi, ki jih povzročajo hidroksilne skupine, se kratke verige združujejo v večje agregate in aglomerate.



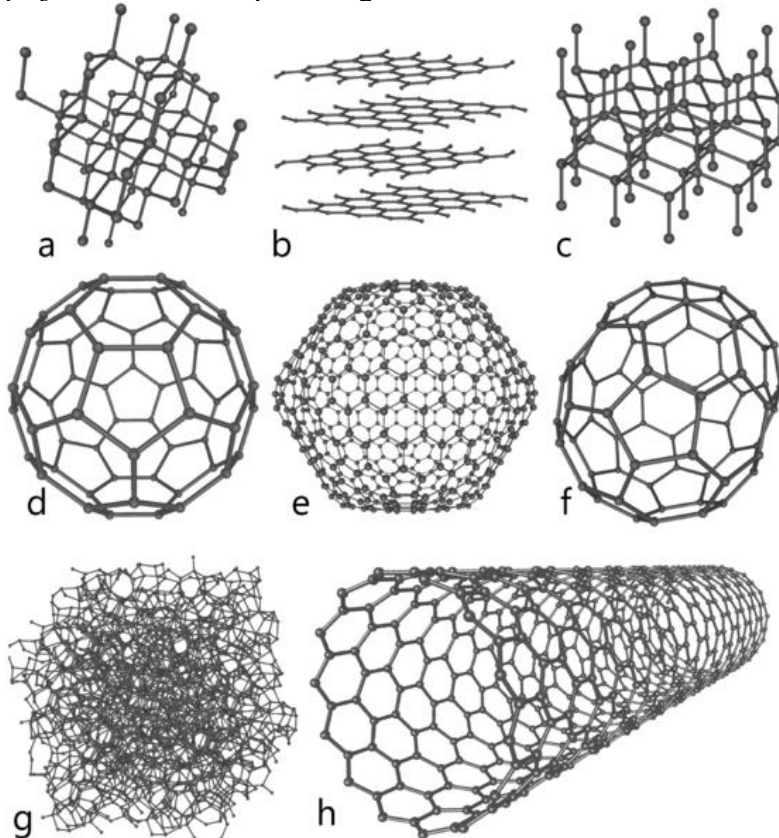
Slika 8: Shema sinteze pirogene silike in agregacija delcev. V topilu lahko agregate z mešanjem razbijemo.

Sposobnost silike, da tvori šibko vezane, in močno voluminozne agregate izkoriščamo za kontrolo reoloških lastnosti v barvah, premazih, lepilih itd. Že majhen dodatek silike tekočinam močno poveča viskoznost, lahko nastane tudi gel. Disperzija ima tiksotropne lastnosti, z mešanjem se vodikove vezi razbijejo in viskoznost se zniža. Ko prenehamo mešati, se delci ponovno povežejo v agregate in viskoznost naraste. V barvah in premazih služi tudi kot dodatek za izboljšanje abrazijske odpornosti. Siliko se dodaja za lažje tečenje prahov, na primer v gasilne aparate in v začimbe. Je dober toplotni izolator, ki ne le slabo prevaja toploto, pač pa je tudi odporna na visoke temperature. Velike količine silike uporabljajo tudi v farmaciji in kozmetiki, kjer služi kot zgoščevalo in abrazijsko sredstvo (zobne paste). Kot polnilo se veliko uporablja tudi v gumarski industriji, dodaja pa se tudi drugim polimerom. Ker je hidrofilna navzema vlago iz zraka in se lahko uporablja kot sušilno sredstvo.

Hidrofilnost silike ni vedno zaželena. Ker pa so na površini prisotne silanolne skupine reaktivne lahko površino enostavno hidrofobiziramo. V ta namen na površino vežejo polidimetilsiloksane, heksametildisilazan in različne alkil silane. Tudi hidrofobna silika se uporablja za kontrolo reoloških lastnosti, zgoščevalo (epoksidne smole), v premazih za izboljšanje abrazijske odpornosti itd.

4.5 Ogljikovi nanodelci

Še sredi 20. stoletja smo poznali le tri vrste ogljika, diamant, grafit in amorfni ogljik (saje, premog). V 60-ih letih 20. stoletja so v ostankih meteoritov odkrili ogljik s heksagonalno kristalno strukturo, ki so ga poimenovali lonsdaleit oziroma heksagonalni diamant. V 80-ih letih so odkrili fullerene, v 90-ih pa ogljikove nanocevkke. Zadnja znana oblika ogljika je grafen, ki pa je v bistvu le razplaščen grafit.



Slika 9: Osem alotropnih oblik ogljika: a – diamant; b – grafit; c – lonsdaleit; d – fuleren C₆₀; e – fuleren C₅₄₀; f – fuleren C₇₀; g – amorfni ogljik; h – ogljikova nanocevka (vir: wikimedia commons)

4.5.1 Fulereni

»Fulereni« je splošno ime za skupino ogljikovih molekul, ki imajo kletkasto strukturo. Tudi ogljikove nanocevkke imajo tako strukturo, zato jih mnogi prištevajo med fulerene. Vendar pa s tem izrazom največkrat opisujemo ogljik v obliki popolne kroglice, s 60 atomi.

Ogljik v krogličasti obliki je prvi napovedal E. Osawa leta 1970.¹⁰ Njegov obstoj so leta 1985 dokazali R.F. Curl, H.W. Kroto in R.E. Smalley, ki so leta 1996 za to odkritje prejeli Nobelovo nagrado. Pogosto mu pravimo tudi Buckminster fullerene ali skrajšano buckyball. To ime je dobil po arhitektu R. Buckminster Fullerju, ki je znan po kupolah podobne strukture (geodezične strukture).

Najprej so odkrili fuleren 60, ki je kroglica s 60 atomi ogljika v obliki nogometne žoge. Atomi so med seboj povezani v obliki 6-kotnikov (20) in 5-kotnikov (12). Sledilo je odkritje fulerena 70, ki ima obliko ragbijske žoge, nato pa še cele vrste drugih fulerenov (C₂₀, C₂₆, C₇₆, C₈₄, C₅₇₀).

4.5.1.1 Sinteza fulerenov

Prve fulerene so sintetizirali z laserskim uparivanjem grafita v toku helija.¹¹ Pri tem nastanejo ogljikove molekule z različnim številom C atomov, do 190. Vse molekule, z več kot 40 atomi ogljika imajo parno število atomov. Največ nastane fulerena C₆₀ in C₇₀. Tlak helija pomembno vpliva na razmerje posameznih molekul v produktu, vedno pa nastane največ C₆₀ in C₇₀. Pri nizkem tlaku (<10³ Pa) je vsebnost C₆₀ in C₇₀ komajda višja od ostalih molekul, pri tlaku 1 MPa pa nastane več C₆₀. Količina fulerenov C₆₀ in C₇₀, ki so jih pridobili s to metodo, je bila majhna. Kasneje so ugotovili, da količino fulerenov zelo povečamo, če grafit segrejemo na temperaturo preko 1000 °C. Z višanjem temperature imajo atomi ogljika več časa, da se povežejo v kroglasto obliko.

Večje količine fulerena sintetiziramo z obločno razelektritvijo (Krätschmer-Huffman-ova metoda).¹² V hlajeno komoro vstavimo dve elektrodi iz čistega grafita. Komoro vakuumiramo do 0,1 Pa, da odstranimo vodo in kisik, ki inhibirata nastanek fulerena. Nato s helijem povišamo tlak na 20-40 KPa in skozi elektrodi spustimo močan električni tok (100-200 A). Pri preskoku toka iz ene elektrode na drugo se razvije visoka temperatura, ki upari grafit. Elektrodi se uparevata s hitrostjo 5-10 mm/min, zato morata (vsaj ena) biti premični, da vzdržujemo enakomerno razdaljo med njima. Fulereni, skupaj z ostalimi oblikami ogljika, se naberejo na hladni steni komore. Za optimizacijo reakcije lahko reguliramo gostoto toka in tlak helija. Če reakcijo izvajamo pri tlaku ≈20 KPa nastanejo fulereni, če tlak dvignemo na 70 KPa pa nastanejo ogljikove nanocevke. Večji del produkta tvorijo saje, iz katerih izločimo fulerene z ekstrakcijo v aromatskih topilih. Največ, okoli 80 %, nastane C₆₀, ostalo pa so višji fulereni, med katerimi je največ C₇₀.

Fulerene lahko sintetiziramo z nepopolnim izgorevanjem aromatskih ogljikovodikov, predvsem benzena, kar so predstavili leta 1991.^{13, 14} Z izgorevanjem so dobili zmes C₇₀ in C₆₀, v kateri je bilo 40% C₇₀, kar je precej več kot pri obločni razelektritvi (12 %).¹² Slab izkoristek (3 g fulerena na kilogram ogljikovodika) so z optimizacijo pogojev izgorevanja (razmerje gorivo/kisik, tlak, dodatek inertnega plina močno izboljšali in v letu 2001 je stekla industrijska proizvodnja s kapaciteto 3 t/leto, v letu 2003 pa 40 t/leto (Frontier Carbon Corporation).

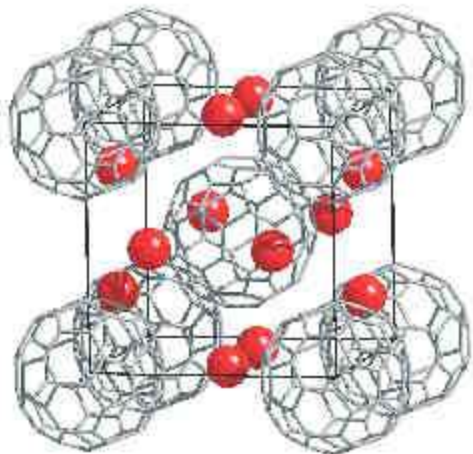
Posamezne fulerene izločimo iz zmesi z različnimi kromatografskimi tehnikami. Ločitev C₆₀ je relativno enostavna, medtem ko je C₇₀ bistveno težje ločiti od drugih fulerenov. Pri sušenju raztopin fulerenov dobimo kristale, ki pogosto vsebujejo topila, ki jih je izredno težko popolnoma odstraniti.

Kasneje so razvili še druge metode, ki temeljijo na uparjanju ogljika, predvsem z uporabo plazme. C₆₀ so sintetizirali tudi kemijsko, večinoma s pirolizo različnih cikličnih ogljikovodikov, iz metana in etana na platinastih nanodelcih, iz CO₂ in litija itd.¹⁵

4.5.1.2 Lastnosti fullerenov

V molekuli fularena C_{60} sta dva tipa C-C vezi. Vez med dvema šestkotnikoma (vez 66) je dolga 1,38 nm, vez med pet- in šestkotnikom (vez 56) pa je dolga 1,45 nm. To povzroči močno ukrivljenost, saj noben C atom nima vseh treh vezi s soslednjimi atomi v eni ravnini. Planarna sp^2 hibridizacija se spremeni v nekakšno kombinacijo sp^2 in sp^3 . To močno vpliva na lastnosti fulerena, predvsem na večjo reaktivnost in elektronsko afiniteto v primerjavi z ogljikovimi nanocevkami, grafitom, oziroma grafenom. Najbolj reaktivno je mesto 6-6, na katerem potekajo elektrofilne adicije. Pri tem se hibridizacija ogljikov na tem mestu spremeni iz sp^2 v sp^3 , kar zmanjša napetosti v molekuli in s tem nadaljnjo reaktivnost fulerena. Fuleren pod vplivom UV svetlobe razpade, reagira pa tudi z ozonom. Manjši fulereni (C_{28} , C_{36} in C_{50}) so reaktivni in se vežejo na druge fulerene ali saje.

Fuleren (C_{60}) ne prevaja električnega toka, je pa močan elektron akceptor. Ko se molekule C_{60} zložijo v kristalno strukturo, ostane med njimi veliko praznega prostora. V prostor med molekulami lahko vstavimo atome alkalijskih kovin (A_nC_{60} , $A=Li, Na, K\dots$, $n=1-6$). Alkalijske kovine pri tem oddajo svoj elektron fulerenu. Ko v kristalno strukturo vgradimo tri atome cezija postane kovinski prevodnik, če pa ga ohladimo na 20-30 K, postane celo superprevodnik.¹⁶



Slika 10: Kristalna struktura Cs_3C_{60} fulerena z atomi alkalijskih kovin. (Slika z dovoljenjem dr. Denisa Arčona, IJS, Ljubljana)

Če fulerene potopimo v raztopino soli lahko manjši atomi prodrejo v notranjost molekule in nastane kompleks. Prvi je bil $C_{60}La^+$,¹⁷ sledila pa je cela vrsta drugih ($Sc@C-82$, $Y@C-82$, $La@C-82$, $Gd@C-82$, $La-2@C-80$, $Sc-2@C-84$).¹⁸

Fuleren je edina oblika ogljika, ki je nekoliko topna v organskih topilih (ksilen, toluen, $CS_2\dots$). Različni fulereni različno obarvajo topilo. Raztopina C_{60} je vijolična, C_{70} pa rdeče-rjava. Dosedanje raziskave niso pokazale toksičnosti fullerenov, obstaja celo raziskava, v kateri so ugotovili, da C_{60} ščiti ledvice glodavcev pred prostimi radikali.¹⁹

4.5.2 Ogljikove nanocevke

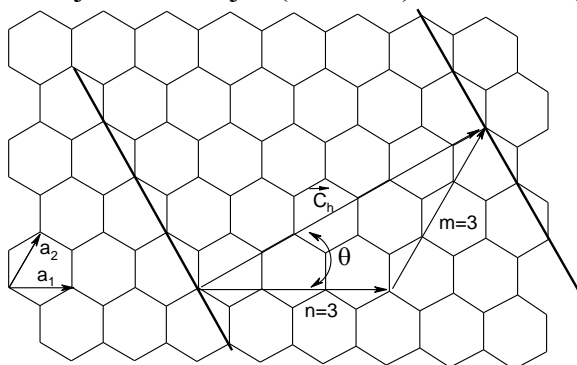
Bolj, kot fullereni so postale zanimive ogljikove nanocevke (CNT – carbon nanotubes). Obstoje CNT sta že leta 1952 objavila ruska raziskovalca L. V. Radushkevich in V. M. Lukyanovich. Ker je bil članek objavljen v ruski reviji, je to širši javnosti ostalo neznano. Sledilo je več objav in leta 1987 je HG Tennent celo patentiral način izdelave. Vendar pa za izumitelja CNT velja japonski raziskovalec Sumio Iijima, kajti šele njegova predstavitev je požela velik mednarodni uspeh.²⁰

Ogljikove nanocevke so v bistvu grafitne plasti, ki so zvite v obliko valja in na koncu zaključene s polovico fullerena. Grafitna plast se lahko zvije v nanocevko na različne načine (Slika 11), zato poznamo več vrst CNT. Njihovo strukturo opišemo s kiralnim vektorjem \vec{C}_h , ki je definiran kot:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

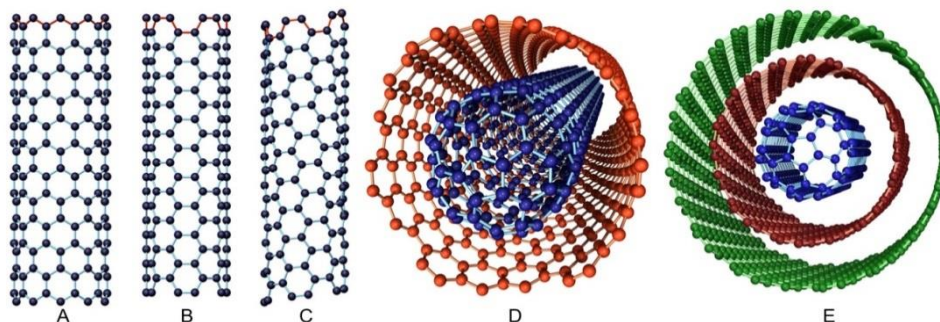
n in m sta celi števili, \vec{a}_1 in \vec{a}_2 sta lastna vektorja, odvisna od premera cevke.

Naklon, pod katerim so zasukane grafitne plasti (kot med \vec{C}_h in \vec{a}_1), imenujemo kiralni kot, ki ga označujemo s Θ , in je med 0° in 30° . Če sta n ali m enaka nič (npr. 3,0 ali 0,3), je kiralni kot enak nič in cevke imenujemo cik-cak. Če sta n in m enaka je kiralni kot enak 30° in jih imenujemo naslonjač (armchair). Vse ostale (npr. 3,5) imenujemo kiralne CNT.



Slika 11: Določevanje vrste ogljikovih nanocevk.

Nanocevke so lahko sestavljene iz ene (SWCNT ali SWNT), dveh (DWCNT ali DWNT) ali več plasti (MWCNT ali MWNT). Razdalja med plastmi je 0,34 nm, kar je podobno kot v grafitu (0,335 nm). Tudi DWNT in MWNT obstajajo v različnih kiralnih oblikah, pri MWNT so celo opazili različno kiralnost posameznih plasti.

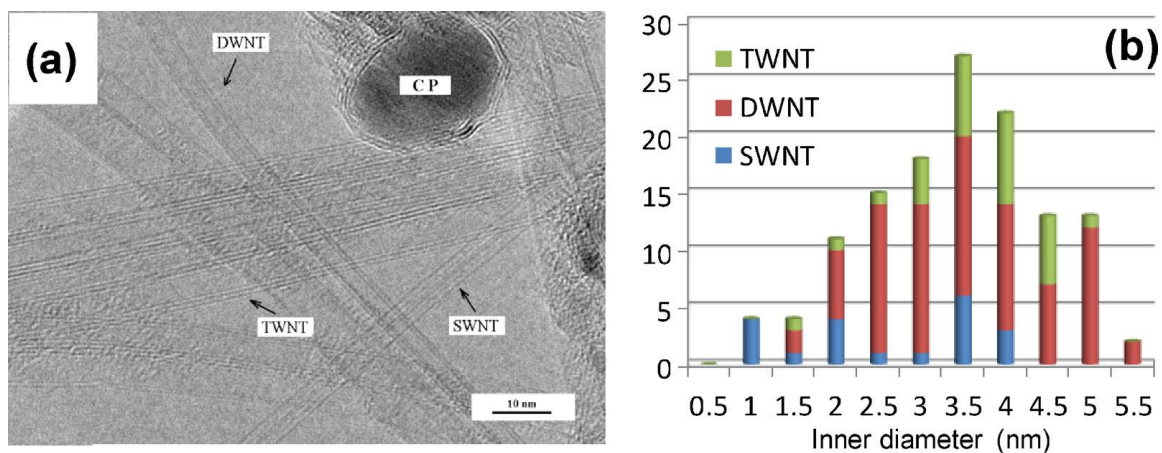


Slika 12: Različni tipi ogljikovih nanocevk. Enoplastne: A-cik-cak, B-naslonjač, C-kiralna, D-dvoplastne, E-večplastne. (Vir: H.Nakahara: <http://surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp/gallery/nanotubes/nanotubes-e.html>)

4.5.2.1 Sinteza CNT

Različne CNT sintetiziramo z različnimi metodami. V glavnem se uporabljajo 4 metode:

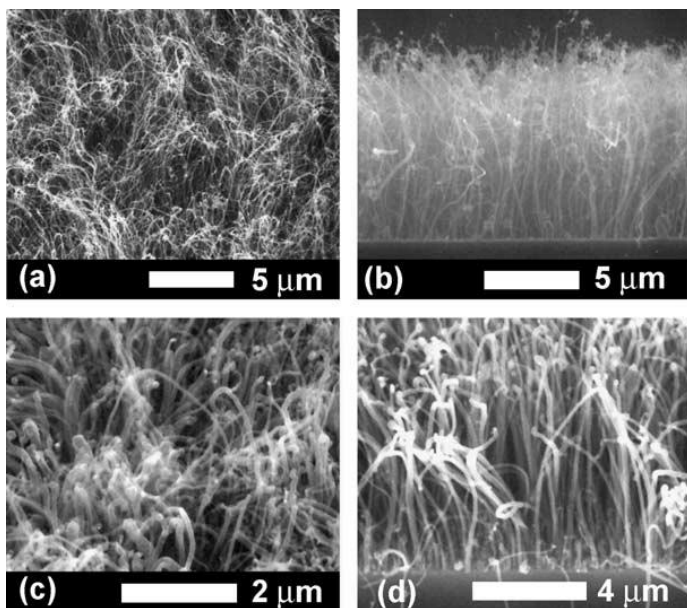
- **Obločna razelektritev** (arc discharge)²¹ Pri tem postopku v reaktor, ki je napolnjen z inertnim plinom, običajno helijem, vstavimo dve grafitni elektrodi. Ko nanju priključimo napetost, se med njima ustvari plamen, ki upari grafit. Pri združevanju pare nastanejo CNT, ki se razpršijo po celotnem volumnu. Po določenem času anoda praktično izgine, ker se pretvori v CNT. Običajno dobimo MWNT z 20-30 plastmi, dolge okoli 20 μm in premera 10 nm. Če v anodo dodamo mešani kovinski (Fe:Co, Ni:Y) katalizator, lahko pripravimo tudi SWNT.²² Z uporabo mešanice vodika in helija ter Fe katalizatorja nastane 20-30 cm dolga mreža SWNT. Dolge MWNT nastanejo, če v anodo vmešamo Bor, ki istočasno favorizira nastanek cik-cak nanocevk.²³ Pred kratkim so pripravili CNT z 1-3 plastmi v zračni atmosferi pri nizkem tlaku.²⁴
- Z obločno razelektritvijo dobimo zelo kvalitetne nanocevke, z manj napakami v strukturi, kot pri drugih postopkih. Žal pa pri tem postopku nastane tudi precej drugih oblik ogljika, poleg tega je po tem postopku težko pripraviti večje količine CNT.



Slika 13: (a) TEM mikrografija CNT z 1-3 plastmi sintetiziranih z obločno razelektritvijo v atmosferi zraka, s tlakom 8kPa. (b) Premer in delež CNT z 1, 2 in 3 plastmi.²⁴

- **Lasersko odparevanje** (laser ablation)²⁵ Iz grafitne elektrode z laserjem odparevamo grafit, ki se združuje v nanocevke. Grafit, v katerem so običajno prisotne kovine, Ni, Co ali Pt, vstavimo v ogrevano kvarčno cev ($\approx 1200\text{ }^\circ\text{C}$) ter ga prepilujemo z inertnim plinom (Ar ali He). Plin odnaša pare grafita na hlajen bakrov zbiralnik, kjer se SWNT naberejo v obliki vrvic oziroma snopičev, ki vsebujejo tudi delce kovinskega katalizatorja in amorfni ogljik. S to tehniko običajno pridobivamo SWNT, podobnih dolžin, premera in kiralnosti kot pri obločni razelektritvi. Če uporabljamo grafit brez dodanih kovin nastanejo večplastne CNT.
- **Kemijsko napajanje** (chemical vapour deposition (CVD))²⁶ Pri tem postopku ne izhajamo iz grafita, temveč iz plinastega ali vplinjeneega ogljikovodika (metan, etan ter višji ogljikovodiki), piroliziranih trdnih organskih spojin, uporabili pa so tudi ogljikov monoksid. Mešanico inertnega plina in ogljikovodika vodimo v peč, segreto na določeno temperaturo. Za nastanek CNT potrebujemo kovinske nanodelce, ki služijo kot katalizator, iz katerih zrastejo CNT. Čim večji so kovinski delci, večji bo premer CNT. Ko molekula ogljikovodika pride do katalizatorja, razpade. Nastali ogljik se s kovinskim delcem zlije v euteklično zmes. Zaradi stalnega dovoda novega ogljika se zmes s kovino prenasiči in ogljik se začne izločati v obliki CNT. Pri nižjih temperaturah ($300\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$) nastajajo

MWNT, pri višjih (600-1150 °C) in ob mešanici Ar/H₂ pa SWNT. S posebno pripravo katalizatorja pa lahko sintetiziramo DWNT, v katerih pa se nahajajo tudi eno- in troslojne CNT.²⁷ Razpad ogljikovodikov lahko pospešimo z uporabo plazme (PECVD – plasma enhanced CVD – s plazmo ojačana CVD). Reakcija se pogosto izvaja v reaktorjih s fluidiziranim slojem. Nosilci kovinskih nanodelcev so običajno kovinski oksidi, npr. zeolit, Al₂O₃, SiO₂. Postopek lahko končamo že po nekaj minutah, lahko pa pustimo teči nekaj ur, pri čemer nastanejo daljše CNT. Najdaljše, pol metra dolge CNT so dosegli s pomikanjem grelne cone reaktorja v smeri rasti.²⁸ S CVD lahko pripravimo nanocevke, ki so urejene in orientirane pravokotno na podlago. To je pomembno za različne elektronske aplikacije. Po drugi strani pa so te cevke manj kristalinične, imajo več napak in so redko popolnoma ravne. Slika 14 prikazuje CNT sintetizirane s katalizatorjem Co, iz metana v prisotnosti H₂ (a,b) N₂ (c,d).²⁹ CVD je verjetno najprimernejša metoda za industrijsko proizvodnjo CNT.



Slika 14: CNT sintetizirane s CVD postopkom, s katalizatorjem Co, iz metana v prisotnosti H₂ (a,b) N₂ (c,d).²⁹

- **Elektroliza** Pri tem postopku grafitni elektrodi potopimo v staljeno ionsko sol, npr. LiCl pri 600 °C. Po končani sintezi sol raztopimo v vodi in produkt, ki vsebuje MWNT, v ogljik oblečene kovinske delce in amorfni ogljik, prefiltriramo. Na ta način nastanejo večplastne nanocevke z 10-15 plastmi. Nastanka SWNT do sedaj še niso potrdili.

4.5.2.2 Čiščenje CNT

Pri sintezi CNT vedno nastanejo tudi saje in grafit, poleg tega pa vsebujejo kovinske nanodelce, ki lahko povzročajo težave pri njihovi uporabi. Za čiščenje CNT pogosto uporabljamo kombinacijo različnih metod. Najprej jih oksidiramo na zraku pri 300 °C, nato jih speremo z razredčeno kislino, s čimer odstranimo kovinske nanodelce, v zadnji fazi pa jih odstranimo amorfni ogljik s segrevanjem na temperaturo 700-1000 °C v atmosferi vodika. Kovinske delce so iz SWNT odstranili tudi z magnetno filtracijo.³⁰

Pogosto je potrebno ločiti prevodne SWNT od polprevodnih. To naredimo tako, da SWNT dispergiramo v zmesi THF/1-oktilamina. Kovinske SWNT adsorbirajo amin, nato pa jih ločimo s centrifugiranjem.³¹ Enako dosežemo tudi s funkcionalizacijo z azometin ilidi.

4.5.2.3 Lastnosti CNT

SWNT imajo premer 0,6-1,8 nm (najtanjše celo 0,4 nm) in gostoto $\approx 1,3 \text{ g/cm}^3$.

Z različnimi postopki dobimo CNT različnih premerov in dolžin. Najdaljše SWNT so dolge od nekaj centimetrov do pol metra.²⁸

SWNT so trdnješe od jekla, saj je njihov izmerjeni Joungov modul od 0,6 do 1,8 TPa, natezna trdnost pa 13-120 GPa. (Teoretične vrednosti natezne trdnosti so okoli dvakrat višje.) SWNT so bolj prožne od MWNT in jih lahko krivimo in sploščimo, ne da bi se zlomile.

MWNT lažje sintetiziramo, a imajo tudi več napak in zato nekoliko slabše lastnosti. Njihova cena je seveda nižja od SWNT. Premer MWNT je običajno 5-50 nm, dolžina do centimetra,³² njihova gostota je $\approx 1,75 \text{ g/cm}^3$. Razdalja med cevkami je približno enaka razdalji med grafenskimi plastmi v grafitu. Izmerjena natezna trdnost MWCNT je 11-150 GPa.

Električna prevodnost SWNT je odvisna tako od debeline cevke, kot tudi od konfiguracije CNT. Vse CNT v konfiguraciji naslonjača so kovinske in odlično prevajajo elektriko, druge so v glavnem le polprevodniki. Električna prevodnost kovinskih SWNT, pri sobni temperaturi, je 10^5 to 10^6 S/m , prevodnost MWNT pa 10^7 to 10^8 S/m . Izmerjena jakost električnega toka v snopiču SWNT je bila 10^7 A/cm^2 .

DWNT imajo podobne lastnosti kot SWNT, a boljše kemijsko obstojnost. Imajo električne lastnosti in termično stabilnost MWNT in elastičnost SWNT. Pri kemijski modifikaciji se modificira le zunanja lupina, zato se ohranijo lastnosti notranje nanocevke.

Toplotna prevodnost CNT pri sobni temperaturi je 2000-6000 W/mK. V vakuumu so stabilne do 2800 °C, na zraku pa do 450 °C.

Lastnosti CNT pa niso odvisne le od strukture, pač pa tudi od načina proizvodnje, količine ter vrste nečistoč. Napake v strukturi (npr. nepopolna mreža) lahko izjemno zmanjšajo tako mehanske, kot električne lastnosti.

Podatkov o škodljivosti CNT za zdravje je še premalo, a določene raziskave kažejo, da lahko prebijajo celično membrano in poškodujejo organe. Pri vdihavanju preidejo v pljuča, kjer povzročijo različne spremembe tkiva. Možen je razvoj bolezni, kot je azbestoza. Zato je pri delu z njimi potrebna izredna previdnost.

4.5.2.4 Uporaba CNT

Iz CNT ne moremo pridobiti materialov, ki bi imeli vsaj približno tako odlične mehanske lastnosti, kot jih imajo same CNT. Kljub temu je trenutno na tržišču že nekaj polimernih kompozitov s CNT. Največ se uporabljajo za izdelavo športnih rekvizitov (teniških loparjev) propelerjev vetrnih elektrarn, izdelan je prvi vojaški čoln brez posadke itd.

Ker so mehanske lastnosti kompozitov veliko boljše, če namesto majhnih delcev uporabimo vlakna, potekajo raziskave o možnostih predenja v niti.

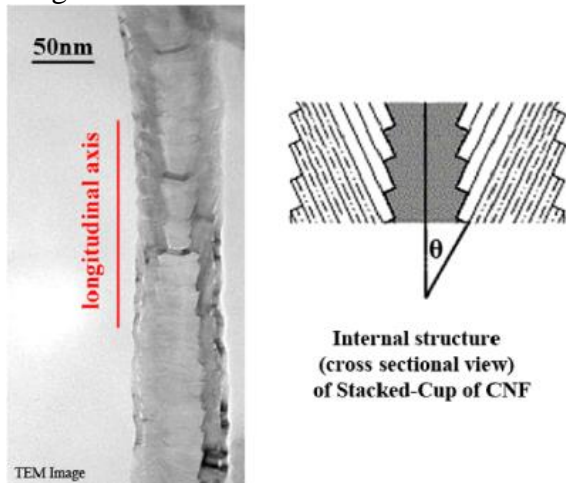
Zaradi dobrih električnih lastnosti potekajo številne raziskave na področju uporabe CNT v elektroniki. Narejeni so bili prvi tranzistorji, ki imajo dobre lastnosti, a je masovna proizvodnja trenutno še predraga. Ker emitirajo elektrone lahko CNT uporabimo za izdelavo prikazovalnikov. Prvi prikazovalnik, velik le nekaj cm, so že izdelali, a za zdaj le v laboratoriju. Izdelali naj bi tudi že prve žice, ki prevajajo elektriko bolje od bakra in aluminija.

CNT so uporabne v baterijah in superkondenzatorjih za shranjevanje električne energije.

Ker absorbirajo mikrovalovno sevanje, so iz MWNT izdelali premaz za nevidno letalo. Močna absorpcija vidne UV in NIR svetlobe pa omogoča njihovo uporabo v sončnih celicah.

4.5.3 Ogljikova nanovlakna

Ogljikova nanovlakna (CNF) so sestavljena iz grafitnih plasti idealno urejenih v smeri osi vlakna. Plasti so lahko različno orientirane, glede na os vlakna, lahko so ravne ali pa imajo obliko zloženih stožcev. Posebnost CNF je množica robov, ki so primerni za kemijsko ali fizikalno modifikacijo. Taka struktura pa jim da tudi izredno veliko površino, ki je 300-700 m²/g. Strukturo CNF v obliki zloženih stožcev prikazuje Slika 15.



Slika 15: TEM mikrografija ter shematski prikaz strukture ogljikovih nanovlaken.³³

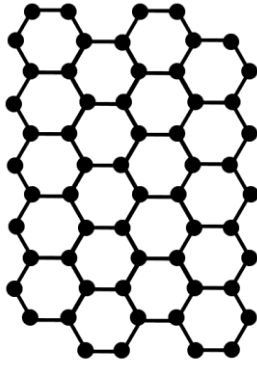
Premer nanovlaken je 70-200 nm.
dolžina 50-100 μm .
Gostota $\approx 2 \text{ g/cm}^3$.
Natezna trdnost do 7 GPa.
E modul do 600 GPa.
Toplotna prevodnost do 2000 W/mK

Tudi nanovlakna sintetiziramo z uporabo CVD metode, v prisotnosti kovinskega katalizatorja. Tega lahko dodatno aktivirajo z vodikovim sulfidom. Kot vir ogljika uporabljajo zemeljski plin v zmesi z amonijakom, lahko pa tudi druge ogljikovodike in amonijaka. Morfologija in lastnosti CNF so odvisne od reakcijskih pogojev, vira ogljika in katalizatorja. CNF sintetizirane iz propana so bile linearne, iz etilena pa zvite. Iz acetilena pa so dobili zvite ali spiralne CNF. Z uporabo Ni-Cu katalizatorja in propana so dobili CNF z največjo specifično površino, najbolj prevodne pa so dobili s kombinacijo etilena in niklja, kot katalizatorja. Produkt vsebuje precej nečistoč, predvsem policikličnih ogljikovodikov, ki jih odstranijo s pirolizo, segrevanjem na 400-600 °C v zraku ali z uporabo žveplove in dušikove kisline. Če želimo doseči res dobre električne lastnosti, jih moramo segreti tudi do 3000 °C.

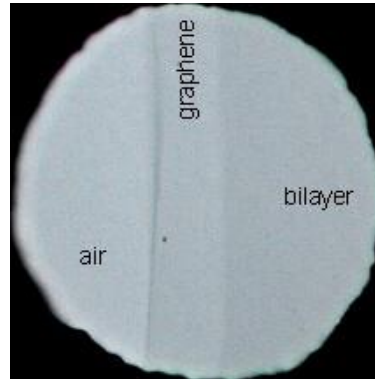
Sinteza lahko poteka s katalizatorjem na nosilcu ali v fluidiziranem sloju čistega katalizatorja. Bolj zanimiva je sinteza brez nosilca, ker ni potrebno nanovlaken odstranjevati od substrata. Prednost CNF pred CNT je predvsem nižja cena. Trenutno gre njihova uporaba v smeri priprave elektroprevodnih kompozitov, kjer z nižjim deležem, kot pri uporabi ogljikovih vlaken ali saj, lahko dosežemo enako prevodnost. Z njimi pa so dosegli tudi veliko povečanje elastičnega modula, natezne trdnosti in udarne žilavosti.³⁴

4.5.4 Grafen

Grafen je dvodimenzionalna mreža Sp^2 hibridiziranih ogljikovih atomov. Velja za najmlajšo obliko ogljika, čeprav ga poznamo toliko časa kot grafit, saj je osnovni gradnik grafita. Izraz grafen je prvi uporabil H.P. Boehm že leta 1962. Grafen dobimo z razplastitvijo grafita. Čeprav je bil prvi posnetek grafena z mikroskopom prikazan že leta 1948 in kasneje 1962, velja, da so ga prvič odcepili leta 2004.³⁵ To sta storila ruska znanstvenika Andre Geim in Kostya Novoselov, ki sta z lepilnim trakom razplastila grafit. Za ta dosežek sta leta 2010 prejela Nobelovo nagrado.



Slika 16: Struktura grafena



Slika 17: Absorpcija svetlobe ene in dveh plasti grafena (vir: <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>)

4.5.4.1 Lastnosti grafena

Nobelove nagrade seveda nista dobila zaradi enostavnosti postopka, pač pa, zato, ker sta pokazala, da ima grafen nekatere odlične lastnosti in nudi možnosti uporabe na mnogih področjih.

Gostota $2,2 \text{ g/cm}^3$
Toplotna prevodnost $\approx 3\text{-}5000 \text{ w/mK}$
Koefic. termične ekspanzije $\approx 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Električna prevodnost: vzdolž plasti – 10^7 S/m
prečno na plast – 10^2 S/m

Trdnost 130 GPa

Youngov modul 1 TPa

Močno absorbira svetlobo $2,3\%$ - ena plast. Slika 17 prikazuje razliko v prozornosti površine, če je prekrita z eno oziroma dvema plastema grafena.

4.5.4.2 Pridobivanje grafena

Še leta 2008 je bil grafen eden najdražjih materialov na svetu, do leta 2011 pa je bilo razvitih in izpopolnjenih več postopkov izdelave, kar je ceno pomembno znižalo. Na trgu je precej različnih oblik in kvalitet grafena. Mnogi komercialni grafeni niso v obliki monoplasti, pač pa so večplastni materiali, debeline do nekaj nm, ki še vedno imajo nekatere dobre lastnosti enoplastnega grafena. Najbolj znane metode pridobivanja so:

1. Mehanska razplastitev. Metoda, ki sta jo uporabila Andre Geim in Kostya Novoselov.
2. S segrevanjem silicijevega karbida na temperaturo preko $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, nastane na karbidu grafenska plast.

3. CVD na kovinah. Pri nizkih tlakih dobimo le monoplast, pri normalnem tlaku pa večplasten grafen. Prednost te metode je, da lahko pripravimo zelo velike plasti grafena.
4. Redukcija grafit oksida. Oksid hitro segrejemo, pri čemer se razplasti, nato pa ga reduciramo. Grafit oksid lahko tudi dispergiramo v vodi v grafen oksid in tega nato reduciramo. Priprava grafena iz grafit oksida je verjetno najprimernejša metoda za pripravo polimernih nanokompozitov z grafenom. Tak grafen ima strukturne napake in vsebuje še nekaj kisika, kar poslabša nekatere lastnosti.
5. Iz taline kovina-ogljik. Ogljik se topi v talinah kovin. Višja je temperatura, višja je topnost. Iz nasičene taline se ob ohlajanju na površini izloči grafen.
6. Z elektrokemijsko razplastitvijo. Pod vplivom električnega toka se grafitne elektrode, potopljene v topilo ali ionsko tekočino, razplastijo.

4.5.4.3 Uporaba grafena

Zaradi svojih mehanskih in predvsem električnih lastnosti bo grafen zagotovo postal eden od pomembnejših materialov, predvsem v elektroniki. Je izredno učinkovit kot senzor, saj se mu električna prevodnost zaradi absorpcije raznih molekul lahko zelo spremeni. Iz njega so že izdelali tranzistorje in integrirana vezja (čipe). Nadomesti lahko indijev cin oksid (ITO) v LCD displejih, sončnih celicah, organskih LED, sončnih celicah, itd. Kaže se možnost uporabe za izdelavo superkondenzatorjev.

Zaradi dobre električne prevodnosti in možnosti dispergiranja v polimerih ga lahko uporabljamo za izdelavo materialov, ki ščitijo pred elektromagnetnim in radiofrekvenčnim sevanjem. Ker ima plastovito strukturo, zmanjša prepustnost plinov, podobno kot MMT. Odkritje grafena je spodbudilo raziskave na področju sinteze policikličnih molekul, ki so sestavljene iz molekul benzena. Tudi te naj bi imele lastnosti polprevodnikov in torej široko možnost uporabe.

4.5.5 Diamantni nanodelci

Z izrazom nanodiamant označujemo skupino diamantnih materialov, katerih dimenzije so v območju do 100 nm. Največkrat so to nanodelci, ki so lahko trinanodimenzionalni, v obliki nanoploščic, nanožičk ali nanofilmov.

Posebna skupina nanodiamantov so ultrananokristalinični diamanti (UNCD). Tudi ti so lahko v obliki delcev ali filmov, katerih dimenzije, ali kristalne domene so ponavadi manjše od 5 nm.³⁶

Razvoj sinteze umetnih diamantov se je začel v 50-ih letih 20 stoletja, predvsem v ZDA, Rusiji, oziroma takratni Sovjetski zvezi, in na Švedskem. Prve umetne diamante so izdelali pri visokih tlakih in temperaturah (HPHT metoda – High Pressure, High Temperature)). Na ta način so dobili relativno velike diamante, primerne najprej za industrijsko uporabo, kasneje pa tudi za nakit.

Diamantne nanodelce sintetiziramo na različne načine, največkrat z uporabo eksploziva, ki povzroči nastanek tlaka in je vir potrebne toplote. Prve nanodiamante so sintetizirali z udarno kompresijo (shock wave ali shock compression). Zmes grafita in saj so vstavili v ampulo ter postavili v eksploziv. Ob eksploziji se zmes segreje, tlak pa v trenutku močno naraste, kar povzroči nastanek nanodiamantov. Izkoristek so izboljšali z dodatkom kovinskih delcev, predvsem bakra, h grafitu. Kasneje so ugotovili, da grafita ni potrebno vstavljati v ampulo, pač pa ga lahko vstavijo direktno v eksploziv, cilindrične oblike. Ko so uporabili zmes trotila (TNT)

in heksogena (RDX) se je povečal izkoristek, ki je posledica dejstva, da nanodiamanti nastanejo že pri eksploziji te zmesi.³⁷

Če uporabimo le zmes TNT in RDX (sinteza z detonacijo) je velikost nanodiamantov omejena na 5 nm, ker nastajajo le izredno kratek čas, med detonacijo, ko se ustvarijo pogoji za njihov nastanek.

Nanodiamante, velikosti do 100 nm, lahko dobimo tudi z mletjem mikronskih, sintetičnih ali naravnih, diamantov.

Nanodiamante sintetiziramo tudi z različnimi CVD metodami, lahko s homogeno ali heterogeno nukleacijo. S temi metodami lahko pripravimo nanodelce ali pa diamantne nanoplasti. Kot vir ogljika lahko uporabimo različne ogljikovodike, ki jih razredčimo z H₂, Ar ali O₂. Velikost nanodelcev je običajno 10-500 nm, vendar pa so izkoristki običajno nizki in razvite metode neprimerne za komercialno uporabo.

4.6 Kovinski nanodelci

Kovinske nanodelce so našli že v rimskem steklu (Lycurgusova čaša), v barvah, ki so jih uporabljali Maji (Chichen Itza), prvo metodo za uporabo zlata v talini silike, s čimer so naredili rubinsko-rdeče steklo (Ruby glass), pa naj bi razvil Johann Kunckel v 17. stoletju. Sredi 19. stoletja je sledil razvoj fotografske tehnike, s koloidnim zlatom (John Herschel), in s srebrovim kloridom (Henry Fox-Talbot in Louis Daguerre). Moderen znanstveni pristop v raziskavah koloidnega zlata je začel Michael Faraday okoli leta 1850, ki je tudi prvi ugotovil, da je zlato prisotno v rdečem steklu. Razvoj priprave in uporabe nanodelcev je potekal tudi skozi celo 20. stoletje, ko so jih začeli uporabljati kot kontrastno sredstvo v mikroskopiji, za sončne absorberje itd. V 70- in 80-ih letih 20. stoletja pa se je povečalo zanimanje za uporabo kovinskih nanodelcev v optiki, elektroniki in fotokatalizi.³⁸

Kovinski nanodelci so izredno zanimivi materiali, ker se jim mnoge lastnosti spreminjajo z velikostjo. Pri nanodelcih pridejo do izraza kvantni in površinski efekti. Gibanje prevodnih elektronov je omejeno z velikostjo (majhnostjo) delca. Elektronski energijski nivoji v nanodelcih so v točno določenih, kvantiziranih, nivojih, enako kot v atomu. Zato kovinske nanokristale imenujemo tudi umetni atomi. Vendar pa teh efektov ne opazimo le pri kovinskih nanodelcih, ampak tudi pri polprevodnikih. Zaradi omejene gibljivosti prevodnih elektronov se spremenijo magnetne in optične lastnosti kovinskih nanodelcev, pri izredno majhnih dimenzijah (≈ 2 nm) pa lahko postanejo električni in toplotni izolatorji (postanejo nekovine). Nanodelci zlata se, v odvisnosti od velikosti, talijo pri nekaj 100 °C nižjih temperaturah kot običajno zlato.

Površinski efekti so posledica velikega deleža atomov, ki se nahajajo na površini delca. Poleg tega se površinski atomi v kovinskih nanodelcih razlikujejo od tistih, na površini običajnih kovinskih delcev. Pri slednjih je večina atomov razvrščena v kristalni ravnini, medtem ko je večina zunanjih atomov pri nanodelcih na robovih in v kotih. Zato so bistveno bolj reaktivni in imajo boljše katalitične lastnosti.

4.6.1 Priprava kovinskih nanodelcev

Čeprav kemijsko enostavna, pa je sinteza kovinskih nanodelcev včasih komplicirana. Nekateri kovinski nanodelci so namreč zelo reaktivni, zaradi velike površine pa zelo radi tvorijo agregate. Ker so lastnosti kovinskih nanodelcev zelo odvisne od dimenzije, je pri sintezi zelo pomembno, da dobimo delce čimbolj enakomernih dimenzij. Zato vse metode niso primerne za nekatere aplikacije.

Kovinska nanodelce običajno ne pripravimo v čisti obliki, ampak jih površinsko modificiramo. Z modifikacijo kontroliramo velikost in obliko delcev, preprečimo oksidacijo, omogočimo dispergiranje v topilih, vezavo na biološke molekule, zmanjšamo njihovo toksičnost itd.³⁹

Najpreprostejši način priprave kovinskih nanodelcev je mletje v krogličnih mlinih. Če skupaj meljemo različne kovine, lahko pripravimo tudi zlitine, ki jih z drugimi metodami ne moremo dobiti. Nanodelci imajo tudi nanokristalinično strukturo, z velikostjo kristalov 1-10 nm.

Velik del kovinskih nanodelcev sintetiziramo z redukcijo kovinskih soli v vodi, organskih topilih, v micelah, na medfazni površini dveh tekočin ali na fazni meji voda-zrak, kjer dobimo micle v obliki Langmuir-Blodgett filmov. Za redukcijo lahko uporabimo različne alkohole, kovinske borhidride itd. Za stabilizacijo nanodelcev v raztopini uporabimo površinsko aktivne snovi, npr. amine ali tirole z dolgimi alkilnimi verigami, polivinilpirolidon itd.

Kovinske nanodelce lahko pripravimo z ohlajanjem uparjene kovine v toku inertnega plina. Kovino lahko uparimo z laserjem, segrevanjem, plazmo ali z oblačno razelektritvijo. S spreminjanjem hitrosti izparevanja, temperature, tlaka in vrste plina reguliramo velikost nanodelcev.

V zadnjem času so različne kovinske nanodelce (Ag, Cu, Ni) sintetizirali v superkritičnih tekočinah, vodi ali alkoholih. Nanodelce niklja so v superkritičnem metanolu pripravili pri temperaturi 400 °C, bakrove pri temperaturah nad 300 °C, srebrove pa nad 150 °C. Pri nižjih temperaturah so nastale zmesi kovinskih oksidov in kovin. Na velikost in morfologijo nanodelcev zelo vpliva temperatura sinteze, vendar pa so ti delci običajno večji od 100 nm.⁴⁰

4.6.2 Uporaba kovinskih nanodelcev

Potencialna uporaba kovinskih nanodelcev je izredno velika. Nanodelci zlata se uporabljajo v medicini kot sredstva za odkrivanje tumorjev, bolezni srca in različnih infekcij.

Zaradi dobre električne prevodnosti se lahko uporabljajo kot prevodna barva za izdelavo kontaktov na mikrovezjih.

Atomi na površini nanodelcev so bistveno bolj reaktivni od tistih, ki so ujeti v kristalno ravnino. Zato 2-3 nm veliki delci zlata, na keramičnem nosilcu, delujejo kot superkatalizator za oksidacijo saj iz dizelskih strojev. Nanodelci srebra delujejo kot superkatalizatorji pri izgorevanju metana. Nanodelci niklja reagirajo s CO, pri čemer nastane karbid.

4.6.3 Polimerni nanokompoziti s kovinskimi nanodelci

Pripravimo jih z »in-situ« in »ex-situ« tehnikami. In situ so tiste, pri katerih nanodelce sintetiziramo v prisotnosti polimera, pri ex situ pa jih dodamo polimeru.

- Polimerizacija v raztopini v prisotnosti kovinskih soli in redukcija.
- Kovinske soli dodamo raztopini polimera in reduciramo.
- Polimerne gele nabreknemo z raztopino soli i reduciramo.
- Napraševanje (sputtering) kovinskih nanodelcev na polimere, ali napraševanje skupaj z monomerom ali polimerom.
- S polimerizacijo organo-kovinskih monomerov in redukcijo le-teh.
- Alkoholna ali poliolna redukcija soli v prisotnosti hidrofilnih polimerov (želatina, PVOH, PAA...)
- Sintetiziramo nanodelce in jih dispergiramo v raztopini polimera, ali v monomeru, ki ga nato polimeriziramo.

4.7 Magnetni nanodelci

Magnetizem je lastnost materiala, da se odzove na magnetno polje. V bistvu se vsi materiali odzivajo na nanj, a zelo različno, nekatere močno privlači, druge manj ali pa jih celo odbija. Glede na vrsto in moč odziva ločimo tri glavne vrste magnetnih materialov: feromagnetni, paramagnetni in diamagnetni. Poleg teh pa poznamo še ferimagnetne, antiferomagnetne in superparamagnetne.

Magnetne lastnosti materialov so posledica magnetnih momentov elektronov, ki nastane zaradi kroženja po orbitalah (orbitalni magnetni moment) ter vrtenja elektronov okoli svoje osi (spinski magnetni moment). Magnetni moment atoma oziroma molekule je vektorska vsota spinskih in orbitalnih magnetnih momentov vseh elektronov. Če se magnetni momenti med seboj kompenzirajo, je material diamagnetik. Če je kompenzacija magnetnih momentov le delna, pa je material lahko feromagnet, paramagnet...

Feromagnetni materiali pod vplivom magnetnega polja postanejo magneti in ustvarijo svoje magnetno polje, ali pa jih magnet le močno privlači. Feromagnetni materiali so železo, nikelj, kobalt in nekatere zlitine.

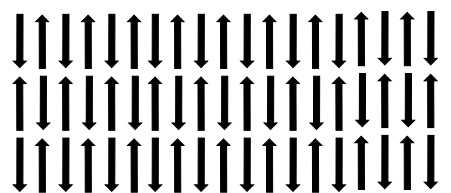
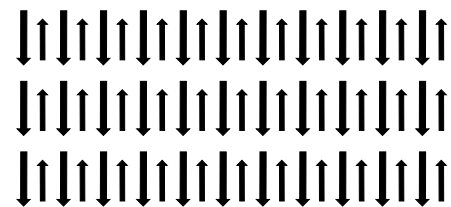
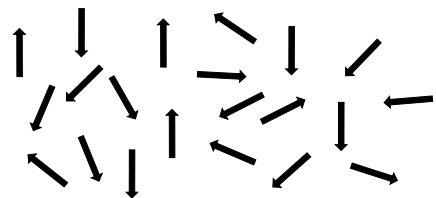
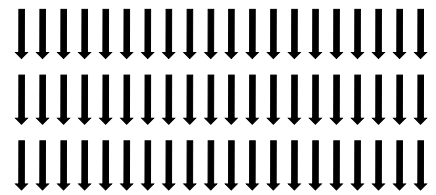
Paramagnetni materiali so tisti, ki jih magnetno polje rahlo privlači. Atomi ali molekule imajo stalne magnetne momente tudi brez magnetnega polja, vendar so poljubno orientirani. Pod vplivom magnetnega polja pa se poskušajo usmeriti v smeri polja, kar ustvari lasten magnetni moment. Ko jih odstranimo iz magnetnega polja, ne ostanejo namagneteni.

Diamagnetni materiali so tisti, ki jih magnetno polje odbija, saj se v njih ustvari magnetno polje (kot pri feromagnetih) z obratno usmerjenostjo (žlahtni plini, grafit, baker, zlato, vodik, dušik ter superprevodniki).

Ferimagnetni materiali imajo magnetni moment atomov na različnih mrežah (npr. oktaedrična tetraedrična) obrnjen v nasprotno smer. Ker je njihova jakost različna, imajo trajno magnetizacijo. Magnetni moment je odvisen od razlike v številu atomov v eni ali drugi mreži. V magnetnem polju se obnašajo podobno kot feromagnetni.

Antiferomagnetni materiali imajo magnetne momente sosednjih atomov ali molekul, urejene v nasprotno smer, zato je celotna magnetizacija enaka nič. Ta pojav opazamo pri nizkih temperaturah (pod Neelovo temperaturo: temperatura, pri kateri je termična energija dovolj velika, da uniči magnetno urejenost, s čimer antiferomagnetni material postane paramagneten.), nad tem pa so paramagnetni.

Superparamagnetni materiali so fero- ali ferimagnetiki v obliki nanodelcev. Pri velikosti nanodelcev okoli 10 nm, je velik del atomov na površini, njihovi momenti pa so poljubno usmerjeni, zato izgubijo magnetni moment. Ko jih vstavimo v magnetno polje pa zopet delujejo kot fero- ali ferimagnetni.



Poznamo zelo veliko različnih magnetnih materialov, ki jih ločimo v 3 glavne skupine:

1. Feriti ali keramični magneti: To so najstarejši znani magneti.
2. Alnico: To so različne zlitine železa z aluminijem (Al), nikljem (Ni) in kobaltom (Co). So bistveno močnejši od feritov in imajo visoko Curiejevo temperaturo (feromagnetni material postane paramagnetni) in zato visoko temperaturno območje uporabe.
3. Magnetni na osnovi redkih kovin: To so najnovejši in najmočnejši trajni magneti, ki jih delimo v dve skupini, Neodij-Železo-Bor magneti (NdFeB ali NIB) in Samarij-Kobalt magneti (SmCo). NIB magneti imajo relativno nizko Curiejevo temperaturo (310-400 °C) zato niso uporabni za uporabo pri visokih temperaturah.

Čeprav imajo feromagnetni materiali svoje magnetno polje v eni smeri pa je njihova struktura nehomogena. V materialu nastajajo domene, ki imajo svoje magnetno polje usmerjeno v poljubne smeri. Po teoriji magnetnih domen je nastanek domenske stene znotraj magnetnega delca termodinamsko oviran, ko je velikost delca manjša od kritične velikosti. Ta je običajno v območju 10-100 nm, v redkih primerih pa doseže tudi več sto nanometrov.

Magnetni materiali v obliki nanodelcev so zato običajno monodomenski, kar lahko povzroči velike spremembe magnetnih lastnosti pri prehodu iz makro- v nano-dimenzijsko področje. Magnetizacija nanodelcev je običajno manjša, zaradi velikega deleža neurejenih atomov na površini, hkrati pa je, iz enakega razloga, magnetna anizotropija večja. Opazili pa so tudi izredno velik magnetokaloričen efekt.

Glavna značilnost magnetnih nanodelcev je superparamagnetizem. Če so feromagnetni delci manjši od neke mejne vrednosti (običajno okoli 10-15 nm), izgubijo magnetni moment. Če nanodelce vstavimo v magnetno polje se zopet obnašajo kot feromagnetni materiali.

Magnetne lastnosti nanodelcev so odvisne od kemijske strukture, vrste in stopnje napak v kristalni rešetki, velikosti in oblike delcev, interakcij z okolico in drugimi magnetnimi nanodelci itd. Mnogih od naštetih lastnosti med sintezo ne moremo kontrolirati. Zato se magnetne lastnosti nanodelcev lahko precej razlikujejo, kljub približno enaki velikosti in obliki delcev.

4.7.1 Priprava magnetnih nanodelcev

Praktično vse znane magnetne lahko pripravimo v obliki nanodelcev. Prve magnetne nanodelce so pripravili z mletjem. Postopek je zamuden in drag, poleg tega nastanejo delci različnih dimenzij.

Najbolj pogosti magnetni materiali so feriti. Sinteza feritnih nanodelcev je relativno enostavna. Vodne raztopine kovinskih soli v stehiometričnem razmerju, ob močnem mešanju, vlijemo v bazo. Za preprečevanje nastanka agregatov dodamo še surfaktant (npr. maščobne kisline). Na ta način so pripravili Fe_3O_4 , MgFe_2O_4 , $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Pri sintezi iz vodne raztopine težko dobimo monodisperzne nanodelce. Te sintetiziramo z različnimi sol-gel postopki iz organske faze, ki so podrobneje razloženi v poglavju o sol-gel postopkih. Za izboljšanje stehiometrijskega razmerja kovin, lahko za sintezo uporabimo različne komplekse, ki pri visokih temperaturah razpadejo v ferite.

Kovinske magnetne nanodelce lahko pripravimo z uparjanjem kovine v toku inertnega plina. Pri ohlajanju se kovinska para združi v nanodelce kovine. Kovino lahko uparimo z laserjem, segrevanjem, plazmo ali z oblačno razelektritvijo. S spreminjanjem hitrosti izparevanja, temperature, tlaka in vrste plina reguliramo velikost nanodelcev, ki je običajno 3-100 nm. V zadnjem času kovinsko paro ohlajajo pri zelo nizkih temperaturah, včasih tudi v tekočem dušiku. Na ta način nastanejo nanodelci z zelo enakomerno sestavo in strukturo, brez por ali drugih napak.

Nanodelci imajo tudi svoje slabe lastnosti, na primer izredno veliko reaktivnost. Nekateri kovinski nanodelci že pri sobni temperaturi reagirajo s kisikom iz zraka in oksidirajo, drugi celo zagorijo. Pogosto se združujejo v večje agregate, s čimer izginejo lastnosti, ki jih nudijo nanodelci. Zato je treba magnetne nanodelce zaščititi oziroma oviti v zaščitno plast. Če morajo biti nanodelci električno prevodni jih oplaščimo z ogljikom, če pa želimo električno neprevodne nanodelce pa uporabimo bornitrid, polimere, silicijev dioksid itd. Pri sintezi magnetnih nanodelcev iz raztopine pa pogosto uporabimo površinsko aktivne snovi ali maščobne kisline, ki se s polarnim delom molekule vežejo na nanodelec.

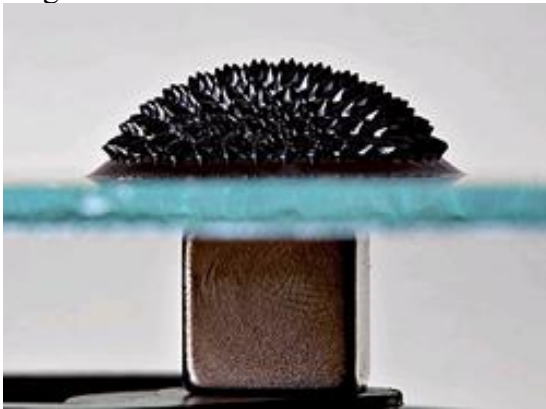
4.7.2 Uporaba magnetnih nanodelcev

Če magnetne nanodelce stabiliziramo s površinsko aktivnimi sredstvi, preprečimo njihovo združevanje in aglomeracijo. Zato jih lahko dispergiramo v raznih topilih (dekalin, silikonsko olje, voda...) in dobimo magnetne tekočine. Van der Waalove sile površinsko aktivnih sredstev so močnejše od privlačnih sil med nanodelci, zato ti ostanejo dispergirani. Poznamo tudi magnetne emulzije, pri katerih so oljne kapljice, ki vsebujejo magnetne nanodelce, dispergirane v vodi. Nanodelci morajo imeti ozko porazdelitev velikosti nanodelcev, ki je običajno 5-10 nm ter veliko magnetizacijo. Zato se za pripravo magnetnih tekočin običajno uporabljajo kovinski delci ali feriti (magnetit Fe_3O_4 , maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ itd.) Na magnetizacijo ne vpliva le vrsta, temveč tudi količina magnetnih nanodelcev.

Suspenzije magnetnih nanodelcev morajo biti stabilne, kljub dolgotrajni izpostavljenosti magnetnemu polju ali samo gravitaciji. Ko odstranimo magnetno polje, magnetizacija izgine, saj so magnetne tekočine superparamagnetne, ne feromagnetne.

Magnetne tekočine je treba ločiti od magnetoreoloških tekočin. V slednjih so magnetni delci mikronskih dimenzij, ki se zaradi teže pogosto posedejo.

Ko magnetno tekočino vstavimo v magnetno polje, se delci usmerijo v smeri magnetnih silnic, pri čemer se zelo poveča viskoznost. To imenujemo magnetoreološki učinek. Povečanje viskoznosti je odvisno od jakosti uporabljenega magnetnega polja in ga lahko reguliramo. Zato se lahko uporabljajo za regulirano dušenje vibracij, vendar se v ta namen bolj uporabljajo magnetoreološke tekočine.



Slika 18: Urejanje magnetne tekočine pod vplivom magnetnega polja. (Vir: Wikipedia.org)

Povečanje viskoznosti magnetnih tekočin pod vplivom magnetnega polja se uporablja za tesnjenje. Problem tesnjenja vrteče se osi v vakuumskem sistemu rešimo z uporabo magnetne tekočine, ki jo z magnetnim poljem zadržujemo v reži med osjo in ohišjem tesnila.

Magnetne tekočine, ki vsebujejo veliko koncentracijo nanodelcev, dobro prevajajo toploto. Zato se uporabljajo v zvočnikih za hlajenje, istočasno pa izboljšajo delovanje zvočnikov, ker dušijo vibracije.

Magnetni nanodelci se lahko uporabljajo kot absorberji elektromagnetnega valovanja, tako za zaščito ljudi, kot za izdelavo nevidnih letal.

V zadnjem času potekajo intenzivne raziskave uporabe magnetnih nanodelcev v medicini, kot kontrastna sredstva za magnetnoresonančno slikanje za odkrivanje raka. S hipertermijo (segrevanjem magnetnih delcev z visokofrekvenčnim izmeničnim magnetnim poljem) pa poskušajo zdraviti raka. Ugotovili so namreč, da so rakaste celice bolj občutljive na povišano temperaturo kot zdrave.

Magnetne nanodelce oblečemo v biokompatibilen plašč, na katerega vežemo zdravilno učinkovino za načrtno doziranje zdravil.

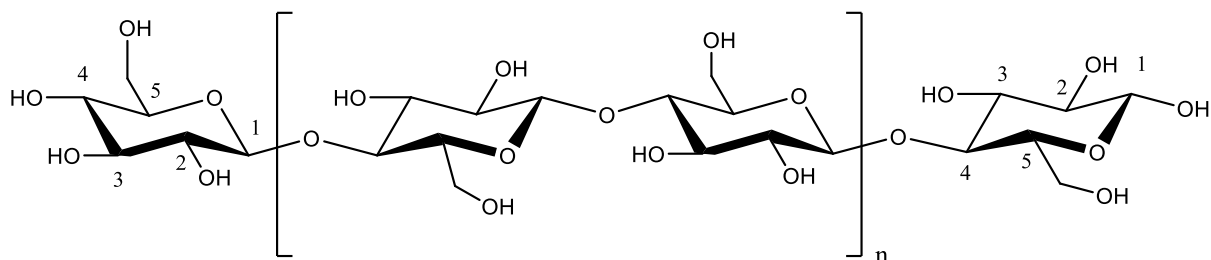
Magnetne nanodelce lahko uporabljamo za čiščenje vode. Nanodelce, na katere so vezani absorberji topnih nečistoč, dispergiramo v onesnaženo vodo. Po določenem času jih odstranimo z magnetom.

4.8 Nanoceluloza

Celuloza je eden od najbolj razširjenih in najbolj uporabljenih naravnih polimernih materialov na svetu. Največ je pridobimo iz lesa, konoplje bombaža in drugih rastlin. Pomembno količino nanoceluloze pridobimo iz raznih bakterij, alg in gliv. Celulozo pa so pridobili tudi kemijsko s polimerizacijo z odpiranjem obroča (ROP) ter encimatsko.⁴¹

Celuloza je sestavljena iz molekul D-glukoze, ki so med seboj povezane z β -1,4 vezmi, pri čemer sta sosednji molekuli glukoze obrnjeni za 180° (Slika 19). Zato kot ponavljajočo se polimerno enoto pa običajno pišemo dimerno obliko. Vsaka molekula celuloze je na enem koncu zaključena s C4-OHskupino (ne-reducirajoč konec), na drugi strani pa s C1-OH skupino, ki je v ravnotežju s svojo aldehidno strukturo (reducirajoč konec). Tehnična celuloza vsebuje karbonilne in karboksilne skupine, ki so posledica načina pridobivanja in čiščenja.

Čeprav je struktura celuloze zelo podobna strukturi škroba (α -1,4 vez), pa se polimera zelo razlikujeta v kemijsko-fizikalnih lastnostih.



Slika 19: Kemijska struktura celuloze.

Molekula celuloze ima množico hidrosilnih skupin, ki tvorijo močne vodikove vezi, tako intramolekularne, kot intermolekularne. Zaradi vodikovih vezi se molekule celuloze združujejo, kristalizirajo in orientirajo v vlaknasto strukturo. Molekule tvorijo primarne fibrile (protofibrili), ki se združujejo v večje mikrofibrile (2-20 nm), ti pa v vlakna. Celuloze iz različnih virov (različna drevesa, bombaž...) imajo seveda nekoliko različno strukturo vlaken. Celuloze iz različnih virov se ne razlikujejo le v strukturi, pač pa tudi v molski masi, oziroma stopnji polimerizacije (DP), ki pa je odvisna tudi od načina njenega pridobivanja oziroma obdelave surovine. Celuloza iz lesa ima DP 300-1700, bombaž 800-10.000, podobno tudi bakterijska celuloza.⁴¹

Celuloza ni popolnoma kristalinična, pač pa je, kot večina polimerov, sestavljena iz kristalnih in amorfni delov. Velikost kristalov ter njihov delež vplivata tako na mehanske in kemijske

lastnosti celuloze. Največjo stopnjo kristaliničnosti ima celuloza iz alg (>80 %), nekoliko manjšo bakterijska (65-79 %), ostale vrste pa imajo med 45 in 65 % kristalinične faze.⁴¹

Zaradi različnih orientacij molekul in vodikovih vezi, lahko celuloza kristalizira v različnih kristalnih oblikah. Znanih je 6 polimorfni oblik celuloze (I, II, III_I, III_{II}, IV_I, in IV_{II}), ki so posledica različnih virov celuloze, načina ekstrakcije ali kemijske obdelave.⁴²

Naravna celuloza ima obliko I, a je podrobnejša analiza pokazala, da se tudi ta struktura lahko deli na dve I_α in I_β. I_α obliko dobimo v glavnem v celulozi iz alg in bakterij, medtem ko je I_β oblika prevladujoča v ostalih rastlinah. I_α oblika je termodinamsko manj ugodna, zato pri segrevanju lahko preide v I_β obliko.

Celulozo II dobimo z raztapljanjem celuloze v topilu in obarjanjem z vodo, ali pa s postopkom Mercerizacije (obdelava z NaOH). Ta oblika celuloze je bolj primerna za uporabo v tekstilni industriji. Tudi ostale oblike dobimo s kemijsko obdelavo celuloze I ali II.

Celuloza je zaradi močnih vodikovih vezi in kristaliničnosti netopna v vodi in večini drugih topil. Topi se v zmesi dimetilacetamida in LiCl, tetrabutilamonijevega fluorida trihidrata in dimetilsulfoksida (DMSO), v bakrovem etilendiaminu in bakrov-amonijevem hidroksidu ter N-metilmorfolinu N-oksidu.^{41, 42} Večina teh topil je uporabna za karakterizacijo celuloze in njenih derivatov, medtem ko je bilo, kot industrijsko uporabno topilo, dolgo časa le raztopina NaOH, v katerem celuloza le nabreka. NaOH uporabljamo za pripravo celuloznih tekstilnih vlaken, pripravo karboksimetil celuloze, hidroksimetil celuloze, celuloznih etrov in estrov. Celuloza v koncentriranih kislinah (HCl, H₂SO₄, HNO₃...) razpada. Drugo topilo, iz katerega izdelujejo vlakna Lyocell, je N-metilmorfolin N-oksidi.

Termične lastnosti celuloze so odvisne od deleža vlage, ki je zaradi hidrofilnosti vedno prisotna in deleža kristaliničnosti. Celuloza je termično stabilna do ≈180 °C, hiter razpad pa se začne pri temperaturi nad 220 °C. Določevanje T_g celuloze je težko in v literaturi najdemo zelo različne rezultate. Medtem ko so starejše raziskave kazale, da je T_g pri okoli 250 °C, pa novejši rezultati kažejo na območje -52 do 48 °C v območju vlažnosti 20 % do 5,3 %. Vzrok za razlike je verjetno v različnem deležu vlage v analiziranih vzorcih.⁴³

4.8.1 Priprava nanoceluloze

Na področju raziskav pridobivanja, modifikacije in uporabe nanoceluloze (NC) obstaja velika zmešnjava glede njenega poimenovanja, predvsem v angleški literaturi. Najbolj pogosti izrazi so microfibril, nanofibrillar cellulose, microfibrillated cellulose (MFC), cellulose whiskers, nanowhiskers, nanofiber, nanocrystalline cellulose (NCC), itd.

Glede na strukturo nanodelcev lahko nanocelulozo, ki jo pridobivamo iz rastlin, delimo na dve skupini, MFC (ali nanofibrilirana) in NCC. MFC ima še vedno strukturo, podobno celulozi, le da so vlakna bistveno tanjša, NCC pa je visokokristalinična celuloza v obliki palic. Poleg teh se uporablja še bakterijska celuloza, ki jo odlikujejo dolga vlakna in visoka kristaliničnost.

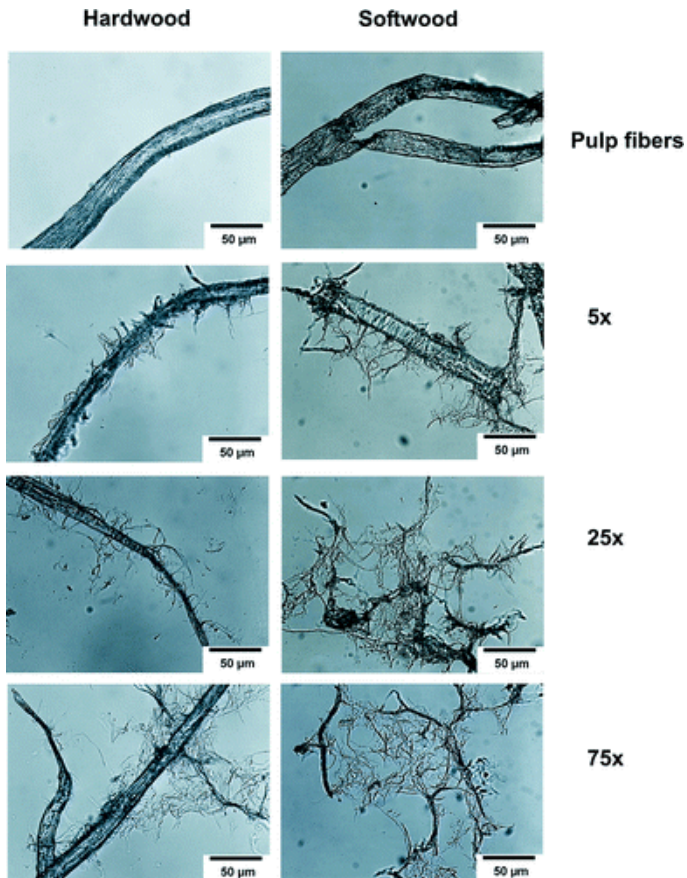
Nanocelulozo večinoma pridobivamo po postopkih »od zgoraj navzdol« (MFC in NCC) ali pa »od spodaj navzgor (bakterijska nanoceluloza, ki jo pridobivamo z biosintezo).

4.8.1.1 Priprava mikrofiblirane celuloze (MFC)

Celulozo pridobivamo iz rastlin, največ iz lesa. Les kemijsko obdelamo, pri čemer razpade lignin, ki služi kot vezivo celuloznih vlaken. Celulozna vlakna izločimo in jih nato še čistimo in belimo. Za delignifikacijo največ uporabljamo sulfatni (kraft) in sulfitni postopek.

Izraz mikrofiblirana celuloza (MFC) se je pojavil leta 1983, ko so prvič predstavili način cepljenja celuloznih vlaken s homogenizatorjem.⁴⁴ Postopek priprave MFC je relativno preprost, a energetsko potraten. Dolga celulozna vlakna najprej razrežemo na manjše (≈ 1 mm)

dele, jih dispergiramo v vodi (2 %) ter suspenzijo, pod visokim tlakom, vodimo skozi homogenizator. Ko suspenzijo iztiskamo skozi ozko šobo, se zaradi velikega padca tlaka ($\approx 500\text{--}1000\text{ atm}$) zelo povečata hitrost suspenzije ter turbulenca. Velike sile, ki pri tem nastanejo, povzročijo delaminacijo celuloznih vlaken. Produkt črpamo nazaj na homogenizator (tudi 30 krat) dokler ne dobimo nanovlaken, ki v vodi tvorijo gel. Strukturo, tako dobljene MFC, prikazuje Slika 20. Vlakna so dolga nekaj μm in debela od nekaj nm do nekaj 10 nm.



Slika 20: Sprememba celuloznih vlaken pri 5-, 25-, in 75-kratnem prehodu skozi homogenizator.⁴⁵

S sulfatnim postopkom dobimo bolj čisto celulozo, a je delaminacija lažja pri sulfitni celulozi. Dodatno pa delaminacijo izboljšamo z dodatkom hidrofilnih polimerov, kot so karboksimetil celuloza, hidroksipropil celuloza, poli(akrilna kislina) itd. Delaminacijo lahko izboljšamo tudi z vezavo ionskih skupin na vlakna. Največkrat jo karboksiliramo v karboksimetil celulozo, oziroma njeno natrijevo sol, ki v vodi nabreka. Na ta način lahko bistveno zmanjšamo količino potrebne energije za pripravo MFC.⁴¹

MFC lahko pripravimo tudi z mletjem, s tekočim dušikom zamrznjene, celuloze. Čeprav že pri tem nastanejo tudi nanodelci, je metoda pogosto le predpriprava za homogeniziranje. MFC lahko pripravimo tudi z mletjem suspenzije celuloze med hitro vrtečimi se (1.500 min^{-1}) diski. Tudi v tem primeru je potrebno večkratno mletje, tako kot pri uporabi homogenizatorja. Energija, ki je potrebna za tako pripravo MFC, je zelo visoka, ocenjena na 20-70 MW/t. S kemijsko (alkalno, oksidacija s TEMPO radikali) ali encimsko pred-obdelavo celuloze pa jo lahko znižamo na $\approx 1\text{ MW/t}$.⁴⁶

4.8.1.2 Priprava nanokristalinične celuloze (NCC)

Celuloza ni popolnoma kristaliničen material. Del celuloze je amorfen in zato kemijsko manj odporen od kristalne faze. Če vlakna segrevamo v kislem mediju (običajno HCl_{aq}) se amorfen del razgradi in ostanejo le igličasti kristali nanometrskih dimenzij. Pri sušenju kristali agregirajo in nastane celulozni prah, ki se že nekaj desetletij prodaja kot mikrokristalinična celuloza (MCC). Delci MCC so običajno veliki preko 1 μm in jih ne moremo razbiti na osnovne nanodelce, ki jih sestavljajo.

Kislinska hidroliza je najbolj pogost način priprave nanokristalinične celuloze. Proces temelji na različni kinetiki razpada amorfne in kristalinične dela celuloze pod vplivom kisline. Pri tem ne nastanejo le nanokristali, pač pa se, do določene stopnje, zelo hitro zmanjša molska masa celuloze, oziroma stopnja polimerizacije (level-off degree of polymerization, LODP). Ker je razpad kristaliničnega dela celuloze počasen, se DP pri daljših časih hidrolize relativno malo spremeni. Molska masa NCC je zato v veliki meri odvisna od velikosti kristalov matične celuloze oziroma njenega vira. LODP drevesne celuloze je 140-200, okoli 250 za bombažno ter do 6000 za celulozo pridobljeno iz morske alge *Valonia vetricosa*. Vendar pa je izmerjena LODP le poprečna vrednost zelo široke distribucije molskih mas.⁴²

Za kislinsko hidrolizo lahko uporabimo različne kisline, npr. HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , itd. NC pridobljena z različnimi kisljinami ima tudi nekoliko drugačne lastnosti. Če uporabimo HCl , dobimo NC, ki se iz vode izobori in jo težko ponovno dispergiramo. Če uporabimo H_2SO_4 pa na površini nastanejo ionski sulfatni estri, ki omogočajo dobro dispergiranje v vodi. Razlike v kemijski strukturi NCC pa vodijo tudi do razlik v termični stabilnosti NC, reoloških lastnostih itd.⁴⁷

Največji problem pri pridobivanju NCC je njena izolacija iz raztopine. Zaradi močnih vodikovih vezi se pri sušenju nanokristali združujejo v večje agregate, ki jih je kasneje težko razbiti na osnovne nanodelce.

4.8.1.3 Pridobivanje bakterijske nanoceluloze

Bakterijska nanoceluloza se od ostalih vrst razlikuje po velikosti delcev, molski masi in stopnji kristaliničnosti, kar vse vpliva na njene lastnosti in uporabnost. Posebna prednost je, da jo lahko dobimo v zelo čisti obliki, brez primesi (lignin, hemiceluloza). Zato je najbolj primerna za uporabo v medicini.

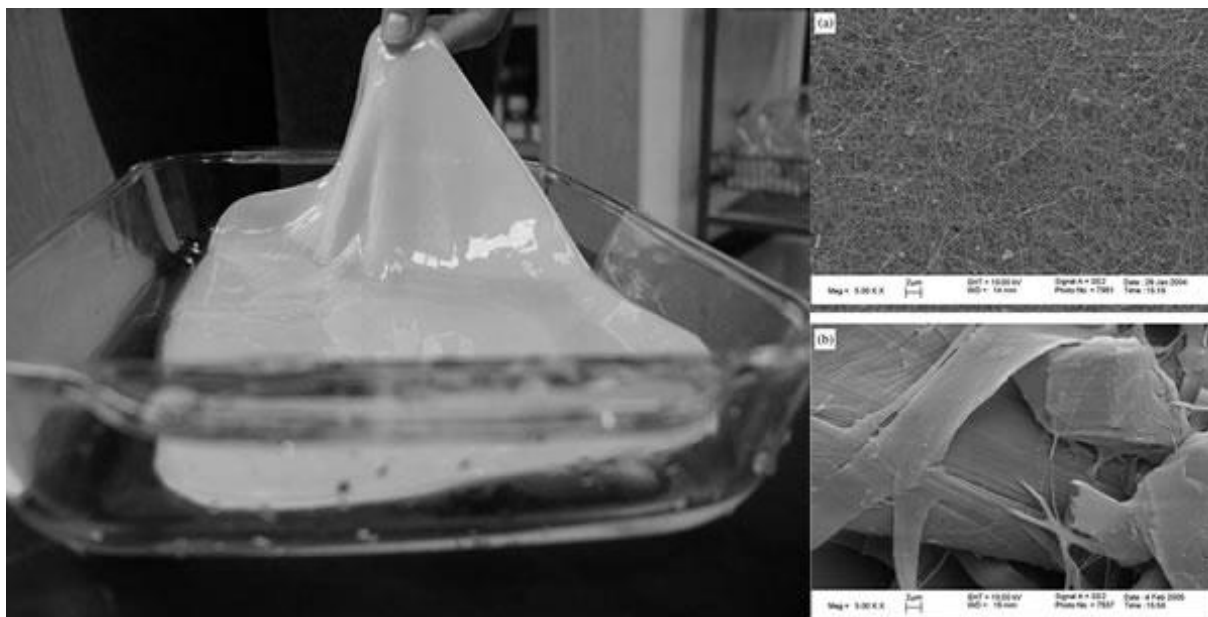
Znanih je več vrst gram negativnih in gram pozitivnih bakterij, ki proizvajajo celulozo v obliki nanovlaken (Gluconacetobacter, Acanthamoeba, Rhizobium Achromobacter spp.).⁴⁸ Med temi je najbolj raziskana uporaba bakterije Acetobacter xylinum, ki v celulozo lahko pretvori različne ogljikove spojine, kot so heksoze, glicerol, dikarboksilne kisline itd, in sicer z okoli 50-80 % izkoristkom. Biokemijska sinteza je večstopenjski proces, v katerega so vključeni številni encimi in kompleksi proteinov. Optimalna temperatura sinteze je 28-30 °C, pH pa mora biti v območju 4-6. Pri procesu nastajajo različne kisline, ki lahko pH znižajo pod 4, kar zmanjša učinkovitost sinteze. Za uspešno sintezo, oziroma rast bakterij, je potrebno dovajati kisik in odvajati CO₂.

Bakterijsko celulozo so najprej proizvajali v statičnih reaktorjih ali pa v reaktorjih z mešanjem. Pri statičnih je potrebno več ročnega dela in časa. Proizvodnja je odvisna od površine reaktorja, večja je površina, večji je donos. V reaktorjih z mešanjem pa veliko povečanje viskoznosti zmanjša dostop kisika, poleg tega pa nekatere bakterije mutirajo, postanejo neaktivne, kar zmanjša proizvodnjo. Bakterijska celuloza se ob mešanju prilepi na stene reaktorja, kar otežuje delo in tudi vpliva na zmanjšanje proizvodnje. Visoka viskoznost in lepljenje nanoceluloze na pH meter otežuje tudi vzdrževanje optimalnih pogojev.

Novejši reaktorji temeljijo na rotirajočih diskih, ki so do polovice potopljeni v reakcijsko zmes. Ob vrtenju so bakterije, nekaj časa izpostavljene zraku, nekaj časa pa reakcijski zmesi. Na ta način dobijo dovolj kisika in so izpostavljene manjšim strižnim napetostim kot v mešalnih reaktorjih.⁴⁸

Razvoj tehnike pridobivanja bakterijske nanoceluloze gre v smeri razvoja novih reaktorjev in genskih sprememb bakterij, s ciljem povečati proizvodnjo.

Pri sintezi v statičnem reaktorju nanocelulozo preprosto pobereмо s površine, saj tvori močan film, v oblike gela, z najbolj finimi vlakni.



Slika 21: Pobiranje bakterijske nanoceluloze, pridobljene po statičnem postopku in primerjava velikosti vlaken bakterijske nanoceluloze in celuloze pridobljene iz lesa (povečava 5000X)⁴⁹

4.8.2 Lastnosti nanoceluloze

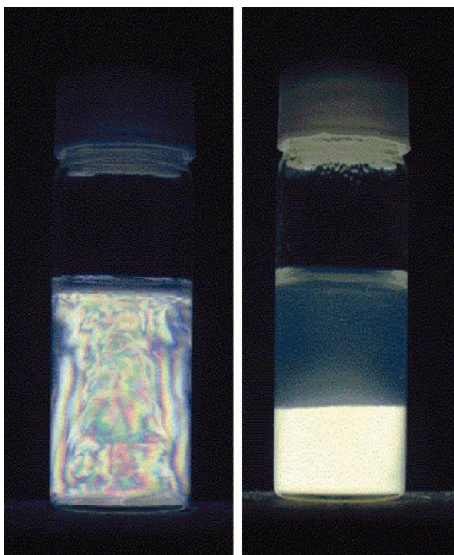
Lastnosti NC so odvisne tako od vrste NC (MFC, NCC, bakterijska) kot načina njene priprave. Tako kot vsi nanodelci ima NC zelo veliko specifično površino, ki je odvisna od velikosti nanodelcev. Celuloza, oziroma nanoceluloza je biorazgradljiva in biokompatibilna, zato predstavlja izredno zanimiv material za uporabo v medicini in kozmetiki.

Teoretični elastični modul NC (167,5 GPa) je višji od elastičnega modula jekla in primerljiv z modulom Kevlarja.⁴² Iz MFC so pripravili filme z elastičnim modulom 3-20 GPa in natezno trdnostjo 65-312 MPa.⁴⁶ Zaradi visokega elastičnega modula, velike specifične površine in nizke gostote (1,6 g/cm³ za nanokristale) je izredno primerna za pripravo polimernih nanokompozitov. Vendar pa je NC, zaradi množice hidroksilnih in/ali ionskih skupin, hidrofilna ter zato mešljiva le z vodotopnimi polimeri. Pred pripravo polimernih nanokompozitov je zato potrebno površino NC modificirati.

Zaradi velike hidrofilnosti, nanoceluloza v vodi tvori gel, v katerem je lahko tudi 100-kratna količina vode.

Nanodelci celuloze, ki jih dobimo s kislinsko hidrolizo, imajo obliko iglic, različnih dolžin (l) in širin (d). Njihova velikost je odvisna tako od vira celuloze, kot pogojev hidrolize (temperatura, čas) in je v povezavi z LODP. Najmanjše delce dobimo pri hidrolizi lesa ($l=100-200$ nm, $d=3-5$ nm), nekoliko večje lahko dobimo iz bombaža ($l=25-500$ nm, $d=5-70$ nm), največje pa iz bakterijske celuloze ($l=100-1000$ nm, $d=5-50$ nm) in morskih alg in mehkužcev ($l=100-3000$ nm, $d=10-30$ nm).⁵⁰

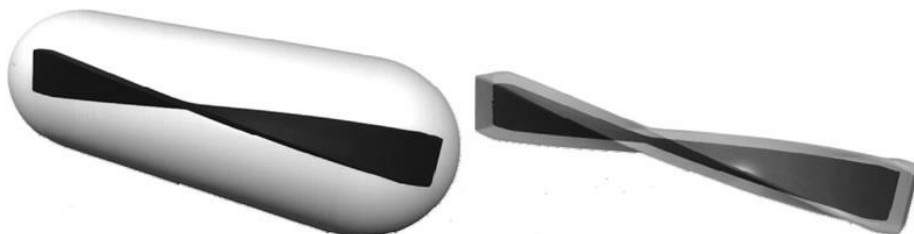
Ko NCC pridobimo s H₂SO₄, imajo delci na površini negativen naboj, zaradi katerega se v vodi odbijajo. Če suspenzijo koncentriramo se pri neki koncentraciji (običajno 1-10 %) nanodelci uredijo in tvorijo kiralno nematično tekočerkristalno fazo, ki ostane prisotna tudi po sušenju NCC.⁵¹ Višina vijačnice se zmanjšuje z višanjem koncentracije NCC in je običajno med 20 in 80 μm.



Slika 22: Vodna raztopina NC (0,63 %) pod polarizacijskim mikroskopom: a) takoj po mešanju, b) po tednu dni.⁵²

Nastanek kiralne nematične faze je presenetljiv, saj NCC nima kiralnega centra, ki je potreben za njen nastanek. Razvitih je bilo več možnih razlag tega pojava. Glede na to, da tekočerkristalne faze niso opazili pri celulozi, pripravljene s HCl, so urejanje najprej pripisali ionskim sulfatnim skupinam. Kasnejše raziskave so pokazale, da nematična ureditev ostane tudi po modifikaciji NCC s površinsko aktivnimi snovmi ali pripajanjem polimera, kar kaže na obstoj spirale v

samem kristalu NC. Z uporabo SAXS tehnike so dokazali, da ima kristal NCC obliko vijaka. Suspenzija bakterijske NC, obdelane s H_2SO_4 , brez elektrolitov tvori običajno nematično fazo, medtem ko v prisotnosti elektrolita preide v kiralno nematično fazo. To lahko razložimo z odbojnim vplivom sulfatnih skupin, zaradi katerih se navidezno poveča debelina NC, kar zakrije njeno zavitev. Ko dodamo elektrolit, se odbojne sile zmanjšajo in zavitev NC pride do izraza, kar povzroči nastanek kiralne nematične faze.



Slika 23: Oblika sulfatirane nanoceluloze: levo - brez prisotnosti elektrolita, desno - v prisotnosti NaCl.⁵²

Poskus dispergiranja NC v nepolarnih topilih, z uporabo površinsko aktivnih sredstev, je pokazal, da NC lahko tvori nematično fazo tudi v nepolarnih organskih topilih, kot je cikloheksan. Višina vijaknice je bila veliko manjša, kot v vodi, le 2-4 μm , koncentracija NC pa je bila lahko zelo visoka (36 %). Vzrok za drugačno obnašanje je v sterični stabilizaciji nanodelcev s površinsko aktivnimi sredstvi.⁵³ Precej večjo višino vijaknice (17 μm) so dobili v suspenziji NC v toluenu, pri kateri so kot stabilizator uporabili triblok kopolimer.⁵⁴

4.8.3 Uporaba nanoceluloze

Mikrokristalinično celulozo že dolgo uporabljamo v farmacevtski industriji kot vezivo za tablete, v prehrabni ter papirni industriji ter za pripravo kompozitnih materialov.

Večjo komercialno uporabo nanoceluloze, tako mikrofibrilirane, kot nanokristalinične, trenutno omejuje visoka cena. Kljub temu pa potekajo številne raziskave v smeri uporabe v farmacevtski industriji, za kontrolirano dostavo zdravil, za kontrolo reoloških lastnosti v premazni, prehrabni in farmacevtski industriji.

Prva znana komercialna uporaba bakterijske nanoceluloze, je v obliki želatinaste sladice Nata de Coco, ki jo pridobivajo s fermentacijo kokosovega mleka. Nato pa so jo začeli uporabljati v prehrabni industriji kot sredstvo za zgoščevanje, kot dodatek vlaknin ter sredstvo za zmanjšanje kalorij. V obliki hidrogelov se lahko uporablja za zdravljenje kroničnih ran, ker omogoča prenos zdravil (antibiotikov itd.) na rano, istočasno pa zaradi svoje strukture, preprečuje infekcijo. Bakterijska celuloza je biokompatibilna in so jo testno že uporabili kot podkožni implantant. Po 12 tednih niso opazili nobenih reakcij na tujek.⁵⁵

Brazilsko podjetje BioFill Produtos Bioetecnologicos je predstavilo izdelke Biofill® in Bioprocess® za zdravljenje opeklin ter Gengiflex® za zdravljenje zobnih bolezni in celjenje kosti. Pri slednjem se je izkazalo, da ne deluje tako dobro kot PTFE.

Podobne izdelke je v ZDA na trg dalo podjetje Xylos Corporation.

4.9 Nanodelci iz sintetičnih polimerov

Čeprav med nanodelce praviloma uvrščamo materiale, katerih vsaj ena dimenzija je reda velikosti 1-100 nm, pa je pri polimernih nanodelcih, neformalno, meja postavljena na 1 μm . Razvoj polimernih nanodelcev poteka predvsem na dveh področjih, farmaciji in elektroniki oziroma optoelektroniki.

Pri biomedicini gre predvsem za razvoj polimernih nanodelcev za kontrolirano doziranje zdravil. Za te namene lahko uporabljamo le biorazgradljive in biokompatibilne polimere, kot so polilaktična kislina (PLA), poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), hitosan, alginat ter različni akrilati.

V drugo skupino polimernih nanodelcev štejemo konjugirane elektroprevodne polimere, pri katerih izkoriščamo njihovo električno prevodnost (polianilin, poliacetilen) ali pa njihove elektrooptične lastnosti in fotoluminiscenco (politiofen, polifluoren, poli(p-fenilen vinilen) ter njihove derivate).⁵⁶

Polimerni nanodelci so običajno okrogli ali v obliki kroglastih kapsul, ki so lahko prazne, ali pa vsebujejo določeno snov, npr. zdravilo.

4.9.1 Priprava polimernih nanodelcev

Polimerne nanodelce lahko pripravimo na več načinov, ki jih delimo na eno- in dvostopenjske. Pri enostopenjskih procesih izhajamo iz že sintetiziranih polimerov, ki jih v nanodelce pretvorimo z nanoprecipitacijo ali sušenjem. Pri dvostopenjskih pa najprej pripravimo emulzijo, ki jo pretvorimo v nanodelce s polimerizacijo, precipitacijo ali geliranjem.⁵⁶

4.9.1.1 Enostopenjska priprava polimernih nanodelcev

Razvitih je bilo več enostopenjskih metod za pripravo polimernih delcev, pri večini pa gre za obarjanje polimerov iz raztopine, kar lahko dosežemo na različne načine.

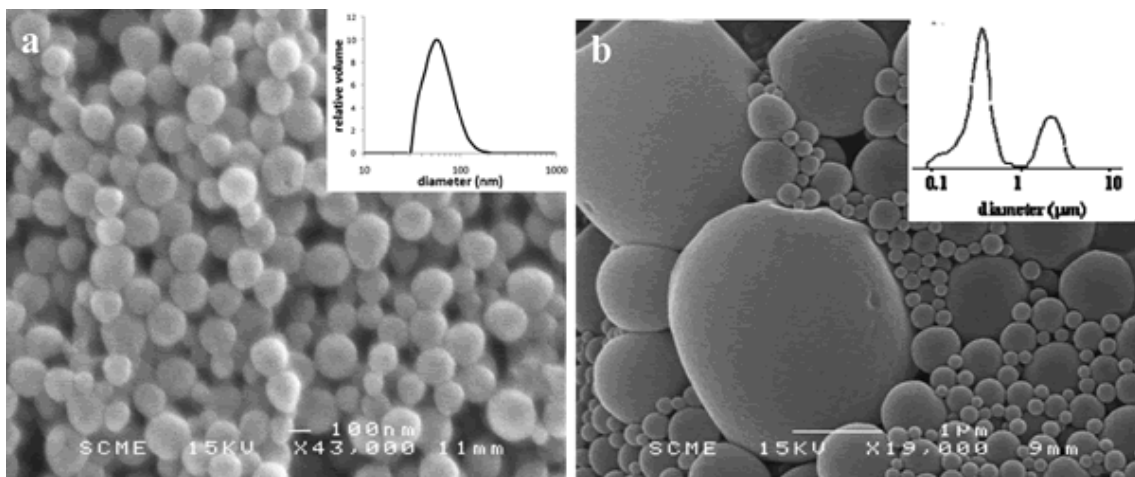
Nanoprecipitacija

Nanoprecipitacija je enostaven proces, pri katerem material (polimer, anorganski delci...) raztopimo v topilu ter ga izoborimo v netopilu, ki se meša s topilom. Čeprav so metodo uspešno uporabljali že konec 19. stoletja, je večjo pozornost dosegla šele sredi 20. stoletja, poimenovanje pa je nastalo v devetdesetih letih 20. stoletja.⁵⁷ V strokovni literaturi za nanoprecipitacijo uporabljajo tudi izraze, kot so »solvent shifting (premik topila)« ali »Ouzo effect«, po grški alkoholni pijači, ki se običajno redči z vodo, pri čemer nastane bela emulzija. Polimer raztopimo v topilu, ki je največkrat aceton, etanol, DMSO, uporabljamo pa lahko tudi bolj nepolarna topila, kot so metilenklorid, dioksan, ali mešanice različnih topil. Nato raztopino polimera izobarjamo v vodi ali drugem organskem topilu, ki polimera ne topi. Slabost postopka je, da moramo delati z raztopinami polimerov, ki vsebujejo nizko koncentracijo polimera (< 10 %), ki jo še dodatno razredčimo z dodatkom netopila.

Za vsak sistem polimer-topilo-netopilo je potrebno najti pogoje (Ouzo področje), pri katerih bodo nastali le nanodelci. Na velikost nanodelcev vpliva izbira topila in netopila, pH, koncentracija dodanih soli, surfaktantov ter koncentracija polimera. Nizka koncentracija polimera omogoča hitro mešanje topila in netopila ter nastanek nanodelcev, medtem ko pri večjih koncentracijah nastanejo tudi veliki delci. Ugotovljeno je, da se maksimalna koncentracija polimera za nastanek nanodelcev eksponentno niža z višanjem razmerja topilo/netopilo.⁵⁸

Ker je topilo popolnoma mešljivo tako s polimerom kot tudi z netopilom, je prisotno tako v izoborjenih delcih kot v tekoči fazi. Koncentracija topila v polimeru je v ravnotežju s koncentracijo topila v netopilu. Velikost nanodelcev v suspenziji je zaradi vsebnosti topila nekoliko večja kot po sušenju.

Na velikost delcev pa vpliva tudi način izobarjanja. Če raztopino polimera hitro razredčimo z netopilom, pride do velikega prenasičenja in nastane množica majhnih nukleacijskih jeder, ki se združujejo v večje skupke, dokler ne nastane koloidno stabilna suspenzija. Ta je običajno stabilizirana z adsorbiranimi ioni ali surfaktantom (mehanizem nukleacija-agregacija). Če netopilo dodajamo počasi, nastane manj nukleacijskih jeder, ki so večja in rastejo z lovljenjem drugih molekul iz raztopine (mehanizem: nukleacija-rast). Tako dobljeni delci so večji kot pri hitrem dodajanju netopila, kljub uporabi enakih količin posameznih komponent.⁵⁹



Slika 24: SEM mikrofografije PMMA nanodelcev (levo) in mikrodelcev (desno), ter njihova porazdelitev velikosti, pripravljene z obarjanjem PMMA iz različno koncentriranih raztopin PMMA v acetonu.⁵⁹

Čeprav je metoda v bistvu zelo enostavna, pa so predvsem zaradi zahtev po izredno enakomerni velikosti nanodelcev za medicinske namene, razvili več tehnik nanoprecipitacije. Počasno precipitacijo lahko izvajamo z dializo. Na eni strani porozne membrane imamo raztopljen polimer, na drugi pa netopilo. Netopilo počasi difundira skozi membrano in redči raztopino polimera ter povzroči obarjanje. Pipetiranje je tudi precej zamudna metoda, pri kateri raztopino polimera, po kapljicah, enakomernih dimenzij, dodajamo v netopilo.

Kontinuirno lahko nanodelce enakih velikosti pridobivamo v mikrofluidnih sistemih, kjer skozi kapilaro vodimo raztopino polimera in netopila.⁶⁰

Priprava nanodelcev s samozdruževanjem molekul (self-assembly)

Z izrazom »samozdruževanje« opisujemo organizacijo nekih enot (molekul, delcev) v urejeno strukturo z nekovalentnimi interakcijami. To so običajno Van der Waalove, π - π interakcije ali vodikove vezi.

Z mešanjem nasprotno nabitih polielektrolitov lahko nastanejo nanodelci. Take vrste nanodelcev so pripravili za dostavo nukleinskih kislin v telo. Nukleinske kisline imajo negativno nabite fosfatne skupine, s katerimi se vežejo polikationi, kot sta hitosan (uporablja se tudi izraz kitosan) in polilizin. Z različnim razmerjem negativnih in pozitivnih polielektrolitov vplivamo na naboj nanodelcev in njihovo koloidno stabilnost v vodi. Poleg tega se prebitni polielektrolit nabere na površini, s čimer se tvori core-shell struktura.

Podoben sistem za pripravo nanodelcev je ionsko geliranje. Raztopini negativno nabitega polielektrolita dodajo večvalentne katione. Na ta način so pripravili nanodelce kalcijevega alginata. Razredčeni raztopini alginata dodamo kalcijevo sol. Da preprečimo združevanje nanodelcev v gel dodamo še hitosan.⁶¹

Priprava nanodelcev s sušenjem

To je aerosolni postopek pridobivanja nanodelcev (spray-drying). Raztopino polimera potisnemo skozi šobo, kjer se v toku vročega zraka razbije v drobne kapljice. Vroč zrak upari topilo in nastanejo polimerni nanodelci, ki jih izločimo v obliki prahu. Velikost delcev in njihova porazdelitev je odvisna od koncentracije polimera, temperature in pretoka sušilnega zraka in količine dodanih surfaktantov.

Ker pa je včasih prisotnost tudi majhnih količin organskih topil nezaželena, včasih uporabimo sušenje v superkritičnih pogojih. Kot topilo največkrat uporabimo ogljikov dioksid. Superkritično raztopino lahko skozi šobo spustimo v zrak, ali pa v tekočino, običajno vodo. Prednost dekompresije v vodo je, da nastanejo nanodelci bolj enakomernih dimenzij, če vodi dodamo sol pa izboljšamo stabilnost suspenzije.⁶²

4.9.1.2 Dvostopenjska priprava polimernih nanodelcev

Prva stopnja priprave polimernih nanodelcev je običajno priprava emulzije monomera, ali raztopine polimera, v kontinuirni fazi, največkrat v vodi.

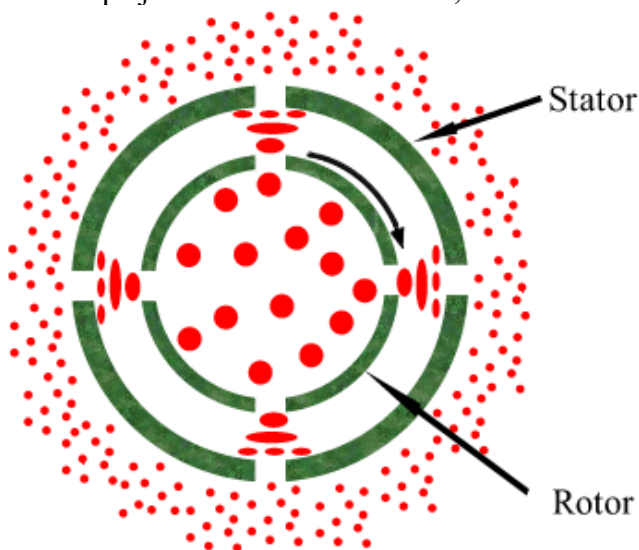
Emulzija je homogena zmes dveh (ali več) tekočin, ki se med seboj ne mešata. Ena tvori kontinuirno fazo, druga pa je v njej porazdeljena v obliki drobnih kapljic (diskontinuirna ali dispergirana faza). Poznamo pa tudi bikontinuirne emulzije, kjer nobena faza ne tvori kapljic. Pri klasični emulziji, nepolarno tekočino (olje), s pomočjo emulgatorjev, dispergiramo v vodi (kontinuirna faza). Take vrste emulzij imenujemo tudi emulzije »olje v vodi« (O/W). Kasneje so razvili inverzne, »voda v olju« (W/O) emulzije, olje v olju (O/O) emulzije ter različne večkratne emulzije (W/O/W, O/W/O, W/O/O).

Emulzije ločimo tudi glede na velikost kapljic, ki so porazdeljene v kontinuirni fazi. Tradicionalno jih delimo na mikroemulzijo, miniemulzijo in makroemulzijo. Mikroemulzija je izotropna in termodinamsko stabilen sistem iz vode olja in surfaktanta, v katerem so dimenzije dispergirane faze 1-100 nm, običajno do 50 nm. Dispergirana faza je lahko v obliki kapljic, ali pa tvori bikontinuirano fazo. Pri miniemulziji so velike 50 nm-1 μm , pri makroemulziji pa so večje kot 1 μm .⁶³

V novejši literaturi se pogosto uporablja modernejši izraz »nanoemulzija«, s katerim nekateri avtorji opisujejo vse emulzije, katerih dispergirana faza vsebuje kapljice polmera do 100 nm (mnogi avtorji pa so to razširili na emulzije, s kapljicami, manjšimi od 1 μm). Vendar pa mikroemulzije, ki nastanejo s termodinamsko pogojenim samozdruževanjem, nebi smeli prištevati k nanoemulzijam. Nanoemulzije so termodinamsko nestabilne, čeprav so lahko zelo dolgo stabilne (več mesecev). Glede na velikost delcev torej predstavljajo spodnji rob miniemulzij. Nekateri avtorji poudarjajo, da so nanoemulzije le emulzije, ki nastanejo z mehanskim mešanjem (visoko energijske metode)⁶⁴, drugi pa tudi emulzije, ki nastanejo z nizkoenergijskimi metodami.⁶⁵

Za pripravo polimernih nanodelcev so uporabili zelo različne tehnike priprave nanoemulzij. Največkrat jih pripravimo z razbijanjem makroemulzije v manjše kapljice. To lahko naredimo mehansko s strižnim mešalnikom, ki je sestavljen iz perforiranega rotorja, skozi katerega dovajamo makroemulzijo, in perforiranega statorja, skozi katerega izhaja nanoemulzija. Med rotorjem in statorjem je ozka reža, v kateri, zaradi velikih strižnih sil, poteka drobljenje kapljic.

Kapljice nanoemulzije, ki jih dobimo s strižnim mešalnikom so enakomernih dimenzij, njihova velikost pa je odvisna od strižnih sil, oziroma hitrosti vrtenja rotorja.



Slika 25: Shematski prikaz strižnega mešalnika za pripravo nanoemulzije.

Nanoemulzijo lahko pripravimo tudi z uporabo ultrazvoka (UZ). Visoka frekvenca povzroči nihanje tekočin in nastanek emulzije. Medfazna površina je ob delovanju UZ nestabilna in kapljice se trgajo v vse manjše kapljice. UZ pa nima le pozitivnega učinka, pač pa lahko, predvsem pri daljšem času soniciranja, povzroči degradacijo posameznih komponent.

V zadnjem času poteka velik napredek na področju priprave nanoemulzij z različnimi mikrofluidnimi tehnikami. Pri tem diskontinuirno fazo potiskamo skozi kapilarno ali perforiran sistem, s točno definiramo velikostjo por, v kontinuirno fazo.

Priprava emulzij za sintezo polimernih nanodelcev je v zadnjih letih izredno napredovala, predvsem z razvojem učinkovitih tehnik, ki porabijo bistveno manj energije od klasičnih in omogočajo pripravo emulzij z izredno majhnimi kapljicami. Ena od takih tehnik je »Spontana emulzifikacija« pri kateri oljno fazo (monomer, zmes monomerov itd) najprej zmešamo z vodotopnim topilom. Ko to zmes vmešamo v vodo, topilo difundira iz oljne faze v vodo in nastane emulzija. Sistem je v bistvu enak nanoprecipitaciji. Na ta način je mogoče pripraviti tudi W/O emulzije.⁵⁶

Nanoemulzija lahko nastane z razredčevanjem mikroemulzije. S spreminjanjem razmerja med vodno in oljno fazo se pojavijo medfazne nestabilnosti, termodinamsko ravnotežje mikroemulzije se poruši in nastane nanoemulzija. Metodo imenujemo »točka inverzije emulzije« (emulsion inversion point, EIP) in je primerna tako za W/O, kot O/W emulzije.

Priprava polimernih nanodelcev, za uporabo v medicini in kozmetiki, pogosto poteka z uporabo surfaktantov na osnovi polietilenoksida (PEO). To so surfaktanti, ki pri nizkih temperaturah tvorijo O/W emulzijo, pri povišani temperaturi pa pride do spremembe polarosti in nastane W/O emulzija. Temu postopku pravimo PIT (Phase inversion temperature) metoda. Pri prehodu iz O/W v W/O emulzijo pa najprej nastane bikontinuirna mikroemulzija.

Druga stopnja priprave polimernih nanodelcev je odvisna od tega, ali smo pripravili emulzijo raztopine polimera ali monomera (oziroma zmesi monomerov). Polimerne nanodelce lahko dobimo z:⁵⁶

1. odstranjevanjem topila
2. polimerizacijo v emulziji

1. Odstranjevanje topila: Topilo lahko enostavno odstranimo z odparevanjem, če ima nižje vrelišče kot voda. Če je topilo delno topno v vodi, lahko emulzijo le razredčimo

in topilo preide iz kapljic v kontinuirno fazo (solvent diffusion method). Izsoljevanje je podobna metoda, kjer je polimer raztopljen v topilu, ki se popolnoma meša z vodo, na primer aceton. Da bi lahko pripravili emulzijo acetona v vodi, mu moramo zmanjšati topnost kar dosežemo z dodatkom soli. Ko tako emulzijo razredčimo z vodo, se zmanjša količina soli, poveča se topnost acetona, ki zato difundira iz emulgiranih kapljic. Pri vseh teh metodah je velikost polimernih delcev, ki nastanejo bistveno manjša, kot je velikost kapljic v emulziji.

2. Polimerizacija v emulziji.

Klasična emulzijska polimerizacija: Ta je že desetletja ena od tehnik za industrijsko pridobivanje polimerov, predvsem PVC ter raznih lepil in veziv. V vodi raztopimo emulgator in iniciator (amonijev ali kalijev persulfat), dodamo monomer ter močno mešamo, da nastane emulzija. Pri tem ostane večji del monomera v velikih ($> 1 \mu\text{m}$) kapljicah, ki so slabo stabilizirane z emulgatorjem, manjši del pa v micelah. Polimerizacijo običajno sprožimo s segrevanjem. Polimerizacija poteka v glavnem v micelah, kamor monomer difundira iz kapljic. Velikost delcev polimera reguliramo z vrsto emulgatorja in je običajno 50-500 nm.

Emulzijska polimerizacija brez emulgatorja: Ta je uporabna predvsem za pridobivanje nanodelcev, ki ne smejo vsebovati emulgatorja. Njegovo odstranjevanje je namreč časovno in energetsko potratno. Stabilizacijo nanodelcev dosežemo z dodatkom ionskega komonomera ali iniciatorja. Polimerizacija se lahko začne v micelah ali pa v raztopini (če je monomer topen v vodi). Velikost delcev polimera reguliramo s koncentracijo monomera, večja je koncentracija, večji so delci. Nanodelci, ki jih dobimo s polimerizacijo brez emulgatorja, imajo običajno široko distribucijo velikosti, kar včasih ni zaželeno.

Miniemulzijska polimerizacija: Miniemulzija je emulzija, v kateri kapljice premera 50-1000 nm. Za pripravo miniemulzije uporabljamo mešala z močnim strižnim delovanjem ali pa ultrazvok. Poleg emulgatorja, oziroma zmesi emulgatorjev, dodamo še sredstva za stabilizacijo emulzije, ki preprečujejo Ostwaldovo zorenje (difuzijo snovi iz manjših v večje kapljice). Pri O/W emulziji so to v vodi netopne snovi, kot so višji ogljikovodiki ali alkoholi. Pri miniemulziji je ves monomer porazdeljen v majhnih kapljicah z veliko površino, ki so obkrožene z emulgatorjem. Majhnih micel praktično ni. Polimerizacija se začne, ko iniciator difundira v kapljico, lahko pa uporabljamo tudi v monomeru topne iniciatorje. Pri klasični polimerizaciji poteka iniciacija polimerizacije v micelah, lahko pa se začne tudi v kontinuirni fazi, zato se število delcev lahko spremeni. Pri miniemulziji pa iniciacija poteka le v kapljicah in je število delcev pred in po polimerizaciji nespremenjeno.

Mikroemulzijska polimerizacija: Mikroemulzija je termodinamsko stabilna zmes dveh tekočin in emulgatorja. Pri mikroemulzijski polimerizaciji uporabimo večjo količino emulgatorja, zato je praktično ves monomer v kapljicah in ne v kontinuirni fazi. Za čimboljše izrivanje monomera iz vode lahko dodamo tudi sol, ki zmanjša topnost monomera v vodi. Pri zelo velikih koncentracijah emulgatorja lahko dobimo tudi bikontinuirno emulzijo. Polimerizacijo lahko sprožimo z iniciatorjem, ki je topen v vodi ali v monomeru. Velikost polimernih delcev, ki jih dobimo z mikroemulzijsko polimerizacijo, je do 100 nm, največkrat do 50 nm.

Medfazna polimerizacija: Medfazna polimerizacija poteka na fazni meji med kontinuirno fazo in kapljicami. Polimerizacija lahko poteka na dva načina. Po prvem en monomer raztopimo v kapljicah, drugega pa dodamo v kontinuirno fazo. Ob stiku monomerov poteče polikondenzacija in na obodu kapljice nastane polimerni film. Na ta način lahko sintetiziramo poliamide. V vodi (kapljice) raztopimo amin, v organski fazi pa kislinski diklorid. Pri drugem načinu pa izkoriščamo reaktivnost monomerov (npr. alkilcianoakrilati) z vodo. Pripravimo W/O emulzijo in v kontinuirno fazo dovajamo monomer. Ko monomer doseže kapljico, poteče polimerizacija in nastane kapsula. Kritični faktor pri teh reakcijah je predvsem reaktivnost reagentov z vodo.

4.10 Nanovlakna

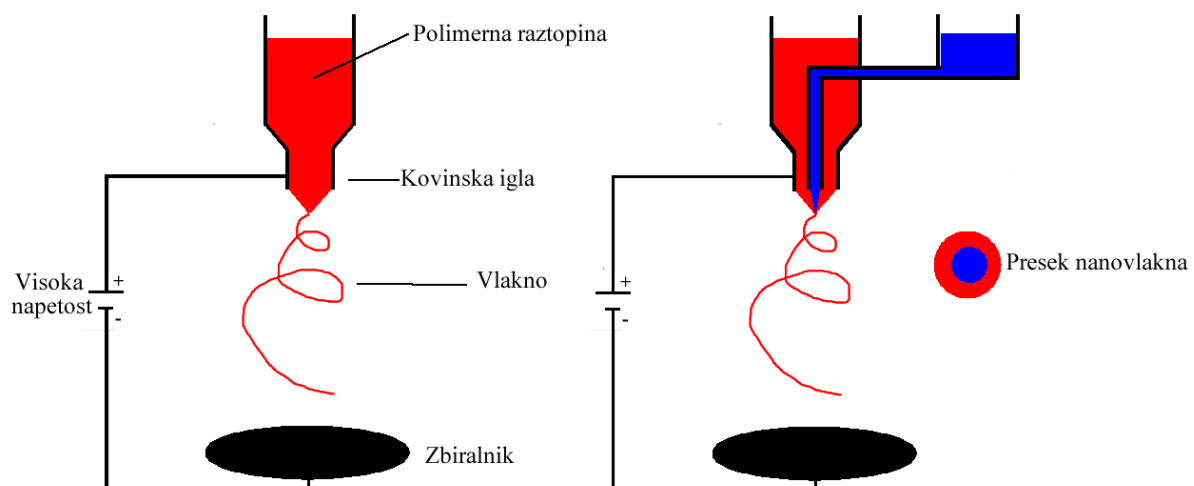
Vlakna nanometerskih dimenzij izdelujemo lahko na več načinov, med katerimi se največ uporablja elektropredenje. Za nanovlakna se štejejo vsa vlakna, ki so tanjša od 1 mikrometra, kar odstopa od definicije za nanodelce.

4.10.1 Elektropredenje

Čeprav je bil prvi patent podeljen že leta 1902, pa je zanimanje za to metodo izredno naraslo šele konec 20. stoletja.

Polimer iz rezervoarja vodimo v tanko kovinsko iglo, na katero priklopimo enosmerno električno napetost. Pri dovolj veliki napetosti se tekočina električno nabije, elektrostatični naboj nasprotuje površinski napetosti in tekočina steče proti drugemu polu, ki je priklopljen na zbiralnik. Hitrost tečenja je izredno velika, zato se molekule raztegujejo v smeri tečenja in nastane tanka nit

Nit ne potuje v ravni črti, pač pa se zvija, zato na zbiralniku, če gre za preprosto kovinsko ploščo, dobimo tkanino (Slika 26). Če želimo dobiti bolj urejena in usmerjena vlakna pa lahko kovinsko ploščo nadomestimo s celo vrsto različnih zbiralnikov, npr. rotirajoč boben, vzporedni elektrodi, tekoči trak, vodo, itd. Z elektropredanjem lahko pripravimo nanovlakna iz taline ali raztopine polimera. Zaradi nižje viskoznosti je postopek nekoliko lažji pri delu z raztopinami.⁶⁶



Slika 26: Shematski prikaz klasičnega (levo) in koaksialnega elektropredanja

Pri delu z močno viskozni raztopinami (npr. raztopina UHMWPE), ali pri uporabi lahkih toplil se vrh igle lahko zamaši. Da to preprečimo, lahko okoli igle pihamo zrak ali mešanico zraka in topila, ki dodatno vleče raztopino iz igle in jo usmeri proti zbiralniku.

Kapaciteta take naprave izredno majhna, običajno le do nekaj mililitrov na uro. Za povečanje kapacitete so najprej razvili postopek z množico igel. Kasneje so razvili dva breziglična postopka, pri katerih raztopine polimera ne dovajamo skozi šobo, pač pa na boben ali žico. Boben se vrti in ko raztopina pride najbližje zbiralniku, se pod vplivom električne napetosti, istočasno razvije množica nanovlaken, ki se prepletajo in naberejo na zbiralniku. Ta metoda je omogočila industrijsko pripravo tkanin iz nanovlaken.

Pri metodi z žico, po žici (levo-desno) potuje dozirnik z raztopino. Žica se premaže in ko se dozirnik premakne iz žice proti zbiralniku odleti množica nanovlaken.

Pomemben napredek predstavlja razvoj koaksialnega elektropredanja, ki je omogočil pripravo oplaščenih (core-sheath) vlaken nano- in mikrometerskih dimenzij iz dveh nemešljivih tekočin.⁶⁷

Na ta način so kasneje pripravili votla vlakna, polnjena vlakna, anorganska votla vlakna itd. Metoda ob ustrezni spremembi parametrov omogoča tudi pripravo okroglih core-shell (jedro-lupina) delcev.

Z elektropredenjem lahko pripravimo tudi prejo. Razvili so več metod za pobiranje vlaken, pri čemer se vlakna spletejo v prejo. Preja se lahko sprede na rotirajočem zbiralniku, od koder jo nato navijajo na tulec. Razvili so tudi različne metode, pri katerih se prepletena vlakna nabirajo na vodi, od tam pa jih vlečejo v obliki preje.⁶⁸

Čeprav je proces na videz zelo enostaven, pa imamo pri delu precej spremenljivk, ki vplivajo na potek izdelave vlaken. Te delimo na parametre raztopine, procesne ter okoljske parametre.

Parametri raztopine:

1. Molska masa ter polidisperznost polimera,
2. Struktura polimera (linearen razvejan)
3. Koncentracija polimera v topilu ter s tem povezane viskoznost (predvsem elongacijska), električna prevodnost in površinska napetost.
4. pH raztopine
5. Parni tlak raztopine

Procesni parametri

1. Pretok raztopine (do nekaj ml/h)
2. Razdalja med kapilaro in zbiralnikom
3. Napetost, ki je običajno 10-30 kV
4. Geometrija oziroma premer šobe
5. Vrsta zbiralnika

Okoljski parametri (vplivajo na hitrost izhlapevanja, površinsko napetost in elektrostaticne sile)

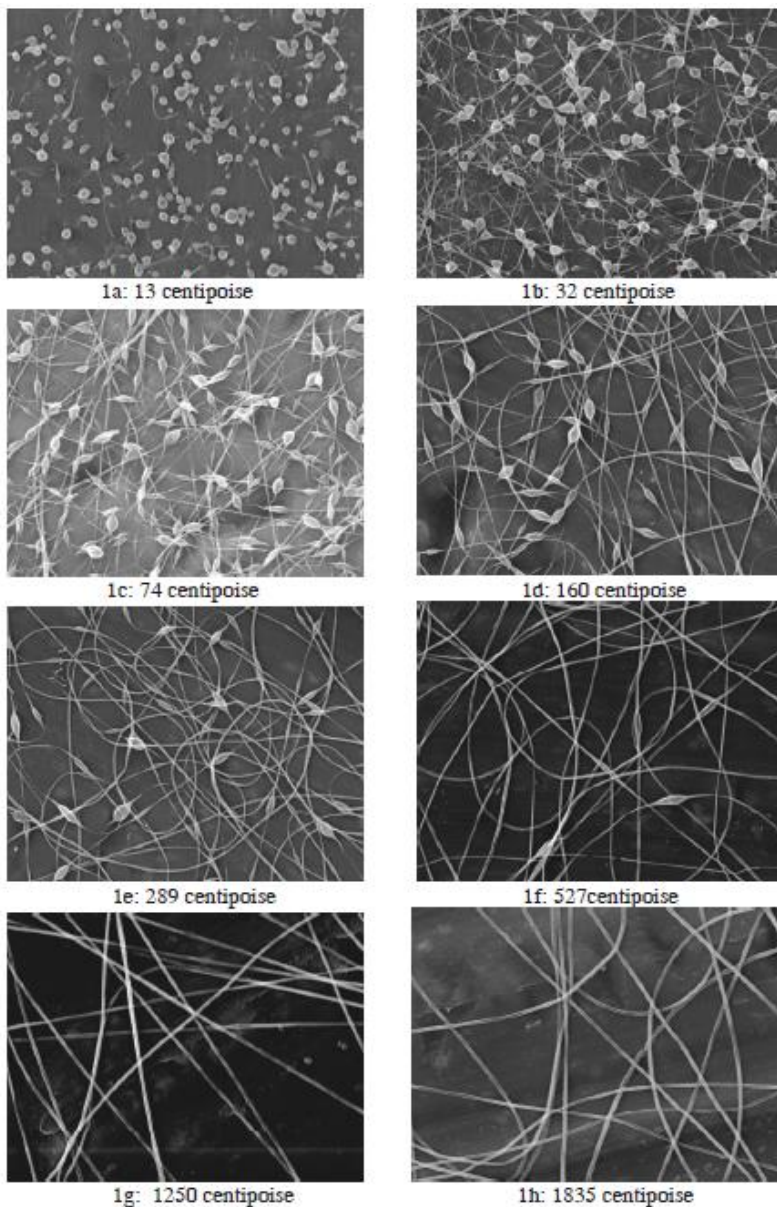
1. Temperatura
2. Vlaga oziroma atmosfera

Za pripravo nanovlaken določene debeline je potrebno optimizirati pogoje. Če uporabljamo polimere z višjo molsko maso, dobimo, ob enakih drugih pogojih, debelejša vlakna. Iz razvejanih polimerov bomo dobili tanjša vlakna kot iz linearnih polimerov iste molske mase. Vzrok za to je manjša prepletenost razvejanih molekul, zato imajo nižjo viskoznost. Viskoznost lahko nižamo le do določene stopnje, ki ji pravimo kritična stopnja prepletanja (critical chain entanglement concentration – C_e). To je koncentracija, pri kateri so polimerne molekule prepletene med seboj in je odvisna od vrste in molske mase polimera. Če je koncentracija polimerne raztopine nižja od C_e nastanejo kroglice, z višanjem koncentracije pa najprej nanovlakna s kapljicami, nato pa nanovlakna. (Procesu izdelave kroglic, s pomočjo elektrike, bi slovensko lahko rekli elektrobrizganje (electrospraying)).

Raztopine ali taline polimerov pogosto niso dovolj polarne, oziroma elektroprevodne, za elektropredenje. Zato jim moramo dodati dodatke, kot so različne soli, ogljikove nanocevke itd. S pravilno izbiro topila ali zmesi topil, ter delovnih pogojev lahko pripravimo porozna nanovlakna. V ta namen moramo zmanjšati hitrost odhlapevanja topila. V tem primeru iz površine vlakna topilo izhlapi, v notranjosti pa ga lahko še nekaj ostane. Vlakno je v neravnotežnem stanju, ker pa je premer vlaken majhen, v nekaj sekundah ali minutah topilo izhlapi tudi iz notranjost. Ker je površina že utrjena, se vlakno ne more krčiti, in vlakna postanejo porozna.

Z elektropredenjem lahko izdelamo vlakna iz mešanic polimerov in nanokompozitna vlakna. Veliko raziskav poteka na področju uporabe nanovlaken za farmacevtsko industrijo, saj v njih

lahko enostavno vgradimo različne zdravilne učinkovine, antibakterijska sredstva, ali izdelamo nosilce za rast celic.



Slika 27: Vpliv viskoznosti na debelino in kvaliteto nanovlaken polietilenoksida.⁶⁹

4.10.2 Rotacijska izdelava nanovlaken

Pomanjkljivosti elektropredenja sta predvsem uporaba visoke napetosti in nizka proizvodna kapaciteta. Te pomanjkljivosti odpravlja nov postopek, pri katerem namesto elektrostatične sile uporabljamo centrifugalno.⁷⁰ Rastopino polimera vodimo skozi rotacijsko os v rotirajoč zbiralnik. Hitrost vrtenja je do 12000 min^{-1} . Centrifugalna sila potiska rastopino skozi dve ozki šobi v zbiralnik. Ob izhodu se vlakno raztegne, zato se zmanjša njegov premer, topilo pa izhlapi. Vlakna, ki jih dobimo s tem postopkom, so urejena in ne prepletena, kot pri elektropredenju.



Slika 28: Shema rotacijske izdelave nanovlaken.⁷⁰

Lastnosti vlaken so tudi v tem primeru odvisne od vrste parametrov. Predvsem je treba optimizirati viskoelastične lastnosti raztopine, površinsko napetost in hlapnost topila ter hitrost vrtenja. Če topilo prehitro izhlapi, nastanejo debelejša vlakna. Pri nižjih hitrostih vrtenja se ob nanovlaknih pojavljajo kapljice, čim višja je hitrost, tanjša in bolj enakomerno debela so vlakna.

4.10.3 Nanokompozitna nanovlakna

Z razvojem polimernih nanokompozitov se je povečalo tudi zanimanje za nanokompozitna nanovlakna. V večini primerov z dodatkom nanopolnil izboljšamo mehanske lastnosti vlaken. Polnila morajo biti primerno majhnih dimenzij, dobro kompatibilna z polimerom in homogeno dispergirana v raztopini ali talini polimera. Največ nanokompozitnih nanovlaken so pripravili s CNT, montmorilonitom in kovinskimi nanodelci.

Poznamo dve vrsti nanokompozitnih nanovlaken:

1. Z vgrajenimi nanodelci
2. Z nanodelci na površini nanovlaken

Z vgradnjo nanodelcev v vlakno izboljšamo predvsem mehanske lastnosti in, ob dodatku CNT ali kovinskih nanodelcev, električno prevodnost. Z vgradnjo kovinskih nanodelcev, v vlakno ali na površino, pripravimo materiale za razne senzorske, električne in optične aplikacije ter za katalizo. Katalizatorji delujejo le na površini, zato je pomembno, da je le-ta čim večja.

Z elektropredenjem izdelujemo keramične katalizatorje. V tem primeru raztopino polimera in keramičnega prekursorja z elektropredenjem oblikujemo v vlakno, oziroma tkanino. To potem segrejemo na visoko temperaturo, pri čemer polimer razpade, ostane pa amorfen ali kristaliničen katalizator z izredno veliko specifično površino.

4.10.4 Uporaba nanovlaken

Komercialno se zaenkrat uporabljajo nanovlakna pridobljena z elektro-predenjem, ki se izdelujejo v obliki tkanin. Imajo zelo veliko specifično površino in poroznost. Po drugi strani pa so pore (prostor med vlakni) majhne, kar pomeni, da so to odlični materiali za filtriranje zraka oziroma plinov.

Zelo uporabni so tudi za filtriranje tekočin, npr. olj, pijač, itd. Ker nano-tkanina nima dobrih mehanskih lastnosti jo običajno uporabljamo v kombinaciji z nekim nosilnim materialom.

Tekstil, ki omogoča dobro prepustnost vlage, ob neprepustnosti za vodo, se uporablja za izdelavo vrhunskih oblačil (zimske jakne, vetrovke...) ter obutve.

Vlakna izdelana z elektro-predenjem imajo vzdolžno usmerjene molekule, kar pomeni, da imajo dobre mehanske lastnosti. Zato so zanimiva za izdelavo kompozitnih materialov. Vendar je na tem področju kar nekaj težav, predvsem z izdelavo dovolj velikih količin vlaken in preje. Veliko je raziskav uporabe nanovlaken na področju medicine (tkivno inženirstvo, izdelava implantantov, načrtovana dostava zdravilnih učinkovin, zavoji za rane, ...)

Ker imajo zelo veliko površino, na katero se lahko vežejo kemikalije, so uporabna za izdelavo zaščitnih sredstev pred kemijskim in biološkim orožjem ter izdelavo senzorjev za taka orožja.

Membrane iz nanovlaken preizkušajo za uporabo v energetiki pri izdelavi baterij, fotovoltaičnih in gorivnih celic.

5 POLIMERNI NANOKOMPOZITI

Kompoziti so naravni ali umetni materiali, ki so sestavljeni iz vsaj dveh materialov. Eden predstavlja kontinuirno fazo ali matrico, drugi pa je v njej bolj ali manj homogeno porazdeljen in ga, glede na funkcijo, ki jo ima, imenujemo polnilo ali armirno sredstvo.

Polimerni kompoziti so skupina kompozitnih materialov, pri katerih je matrica iz polimera, polnilo pa so običajno razni organski ali anorganski delci, vlakna itd. Z mešanjem polimerov in polnil lahko pridobimo materiale s kombinacijo lastnosti enih in drugih, včasih pa dobimo tudi popolnoma nove lastnosti. Anorganski materiali so pogosto zelo trdi in krhki, polimeri pa so relativno mehki in se plastično deformirajo. S kombinacijo dobimo plastične materiale z višjim elastičnim modulom, natezno trdnostjo in večjo trdoto. Anorganski materiali so večinoma temperaturno veliko bolj stabilni od organskih ter ne gorijo. Ko jih vgradimo v polimer, pogosto izboljšajo temperaturno stabilnost in zmanjšajo gorenje ter preprečujejo kapljanje gorljivega polimera. Polimeri se enostavno predelujejo z ekstrudiranjem, brizganjem itd, tudi če jim dodamo anorganske materiale.

Možnosti kombiniranja materialov, oziroma priprave novih materialov s specifičnimi lastnostmi, so skorajda neomejene. Že samo s spreminjanjem razmerja med organsko in anorgansko fazo, ali velikosti posameznih faz, lahko močno vplivamo, ne le na mehanske, pač pa tudi optične, magnetne, termične, itd. lastnosti nastalega materiala.

Čeprav o polimernih kompozitih govorimo šele kakih sto let, pa jih uporabljamo že tisočletja. Najbolj znan polimerni kompozit je les. Nekoliko poenostavljeno lahko rečemo, da je les kompozit, sestavljen iz dveh polimerov. Matrica je iz lignina, polnilo pa so celulozna vlakna. Celulozna vlakna imajo sicer relativno dobre mehanske lastnosti, vendar šele v kombinaciji z ligninom tvorita močan in vsestransko uporaben material.

V 20. stoletju se je začela masovna proizvodnja polimerov. Med prvimi so bile fenolformaldehidne smole, ki se ne ponašajo s posebno dobrimi mehanskimi lastnostmi. Vsestransko uporabne so postale šele, ko jim je L. H. Baekeland dodal polnilo in naredil znameniti Bakelit. Polnila ne dodajamo le zaradi izboljšanja mehanskih lastnosti. Drug, nič manj pomemben razlog, je znižanje cene. Polnila so namreč običajno cenejša od polimerov. Vendar, ko potrebujemo izdelek z odličnimi mehanskimi lastnostmi, posežemo po polnilih, ki so lahko tudi bistveno dražja od polimera (steklena, aramidna, ogljikova vlakna...).

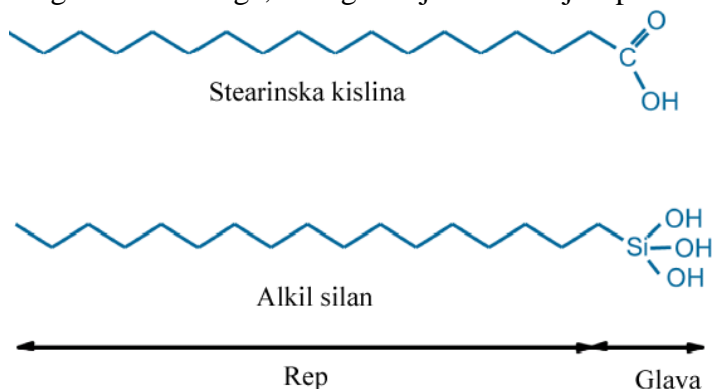
V zadnjih letih postaja prevladujoč razlog za pripravo kompozitov izboljšanje lastnosti polimera ob čim manjši masi izdelka. Izkazalo se je, da se elastični modul in trdnost kompozita večata z večanjem medfazne površine med polnilom in polimerno matrico. To je vodilo v raziskave hibridnih, organsko-anorganskih materialov, pri katerih obstaja mešljivost na molekularnem nivoju. Glavni način priprave takih materialov je sol-gel postopek. Iz teh raziskav se je kasneje razvilo področje priprave polimernih nanokompozitov. Področji se sedaj prepletata in pogosto se tudi za hibridne materiale uporablja izraz nanokompozit, kar je bolj stvar mode. Nanokompoziti se od hibridnih materialov ločijo po načinu vgradnje nanodelcev v polimerno matrico. Če anorganski nanodelci nastanejo med sintezo materiala (*in situ*) govorimo o hibridnih materialih, če pa vgradimo že formirane nanodelce, govorimo o nanokompozitih.

Začetek razvoja priprave polimernih nanokompozitov sega v drugo polovico 80-ih let 20. stoletja, ko so raziskovalci Toyote objavili rezultate raziskav, ki so kazali velike spremembe lastnosti polimera, pri dodatku majhnega deleža glinenega polnila. V tistih časih še niso uporabljali izraza nanokompozit, pač pa »hibrid« oziroma »molekularni kompozit«.⁷¹ Prednost priprave polimernih nanokompozitov pred hibridnimi materiali je v tem, da uporabljamo že formirane nanodelce, z definiranimi lastnostmi, ki se pri mešanju s polimerom v glavnem ne spremenijo. Tako lažje predvidimo lastnosti nanokompozitov, saj je manj parametrov, ki se spreminjajo. Za optimizacijo lastnosti lahko nanodelce tudi modificiramo, s čimer jim spremenimo površinske lastnosti, in jih naredimo kompatibilne s točno določenim polimerom.

Za modifikacijo nanodelcev pogosto uporabljamo enake metode, kot za modifikacijo običajnih polnil.

5.1 Modifikacija površine polnila

Na lastnosti kompozitnega materiala ne vpliva samo velikost površine polnila, pač pa predvsem interakcije med polnilom in polimerom. Te so običajno slabe, zato moramo površino polnila modificirati. Spojine, ki jih uporabljamo za modificiranje površine, imajo običajno strukturo, ki jo opišemo z glava-rep. Glava je reaktivna skupina, ki se veže na polnilo, rep pa je običajno dolga alkilna veriga, ki zagotavlja interakcije s polimerno matrico.



Slika 29: Struktura spojin, ki jih običajno uporabljamo za modifikacijo površine polnil.

Glava modifikatorja se običajno veže na polnilo. Ne glede na to, ali se modifikator veže kemijsko ali fizikalno, mora biti vez s polnilom močna. V nasprotnem primeru lahko pride med predelavo, zaradi visoke temperature ali strižnih sil, do desorpcije, kar lahko povzroči več težav; modifikator ne opravlja svoje funkcije, lahko povzroči degradacijo polimera, obarvanje, modifikator lahko migrira na površino, kar je še posebno nezaželeno, če kompozit uporabljamo v stiku s hrano.

Za dobro delovanje modifikatorja pa ni pomembna samo vez s polnilom (glava), pač pa tudi vrsta repa. Ta mora biti kompatibilna s polimerno matrico, saj le tako lahko dobimo močne interakcije in posledično dobre mehanske lastnosti kompozita. Za dobro delovanje polnila je potrebno optimizirati tako vrsto glave, kot repa.

Včasih že dodatek 0,5-1% površinsko aktivnega sredstva občutno izboljša mehanske lastnosti kompozitov. Za pripravo kompozitov s CaCO_3 pogosto dodajamo stearinsko kislino, za kompozite s steklenimi vlakni ali siliko pa dodajamo silane. Uporaba silanov s CaCO_3 ali stearinske kisline s siliko nam ne da želenega učinka.

Dobro dispergiranje polnila in močne interakcije s polimerno matrico zmanjšajo mobilnost polimera, zato se zviša temperatura steklastega prehoda (T_g) in poveča se temperaturno območje uporabe. Mehanske lastnosti se izboljšajo, ker se razpoke, nastale pri deformaciji, ne morejo enostavno širiti.

5.1.1 Priprava polimernih nanokompozitov

Vse nanokompozite, ne glede na vrsto nanodelcev, pripravljamo na tri osnovne načine:

1. Priprava nanokompozitov iz raztopine: Polimer raztopimo v topilu ter v raztopino dispergiramo nanodelce. Nanokompozit izločimo tako, da ga oborimo z dodatkom netopila, ali pa topilo odparimo. Slabost te metode je, da je večina polimerov topna v organskih topilih, ki so pogosto zdravju škodljiva. Zato je metoda v glavnem uporabna le v industriji barv in premazov.
2. Priprava nanokompozitov v talini: Je najprimernejša metoda za pripravo velikih količin nanokompozitnih materialov. Za pripravo termoplastičnih nanokompozitov običajno uporabljamo dvopolžni ko-rotirajoči ekstruder z velikim L/D razmerjem. Pri tem je pomembno izbrati ustrezno konfiguracijo polžnih vijakov, temperaturni profil, hitrost vrtljajev polžev itd. Elastomerne nanokompozite večinoma pripravimo v gnetilniku, kjer lahko reguliramo temperaturo, število vrtljajev rotorjev, čas gnetenja itd.
3. Priprava nanokompozitov z "in-situ" polimerizacijo: Pripravljamo lahko tako termoplastične kot duromerne nanokompozite. Nanodelce dispergiramo v monomeru ali zmesi več monomerov in sprožimo polimerizacijo. Polimerizacijo lahko izvajamo v masi, raztopini, emulziji ali suspenziji. Nanodelci so lahko dispergirani v polimeru, lahko pa polimerne molekule vežemo na nanodelce. Poznamo dva pristopa, grafitiranje na delec (grafting to) ali grafitiranje od delca (grafting from). Pri »grafting to« načinu vežemo že formirano makromolekulo na nanodelec, pri »grafting from« pa polimerna molekula raste iz nanodelca.

Podrobneje bodo metode priprave nanokompozitov predstavljene pri posameznih tipih nanokompozitov.

5.2 Polimerni nanokompoziti z glinenimi nanodelci

Glina je skupno ime za več vrst plastovitih mineralov, katerih debelina ene plasti je okoli 1 nm. Plasti so med seboj relativno močno povezane in tvorijo skladovnice, zato glineni nanodelci ne obstajajo. Izjema je nekaj mineralov, ki se razplastijo v vodi, a se pri sušenju spet združijo. Nanodelce glin dobimo, ko jih ustrezno vmešamo v polimer, tako da se skladovnice razplastijo.

Raziskave, pri katerih so glinene materiale uporabili kot polnilo za polimere, so se začele že v prvi polovici prejšnjega stoletja. Prvi patent je bil izdan že leta 1950 (US 2,531,396), vendar lastnosti teh kompozitov niso bile tako dobre, da bi spodbudile intenzivnejši razvoj. Ta se je začel šele na začetku devetdesetih let prejšnjega stoletja, potem ko so raziskovalci Toyote pripravili prvi polimerni nanokompozit z izrednimi lastnostmi. Z dodatkom le 5% glinenega minerala montmorilonita (MMT) so dosegli 40% višjo natezno trdnost, 68% višji modul elastičnosti, 60% višjo upogibno trdnost, 126% višji upogibni modul in povišanje temperature deformacije (HDT) za 90°C. Da bi podobno izboljšanje lastnosti dosegli s klasičnimi polnili, bi morali uporabiti bistveno več polnila. Najbolj zanimivo pa je, da sta se izboljšala tako trdnost kot žilavost, saj se običajno ob izboljšanju ene lastnosti poslabša druga.⁷¹

5.2.1 Vrste glinenih mineralov

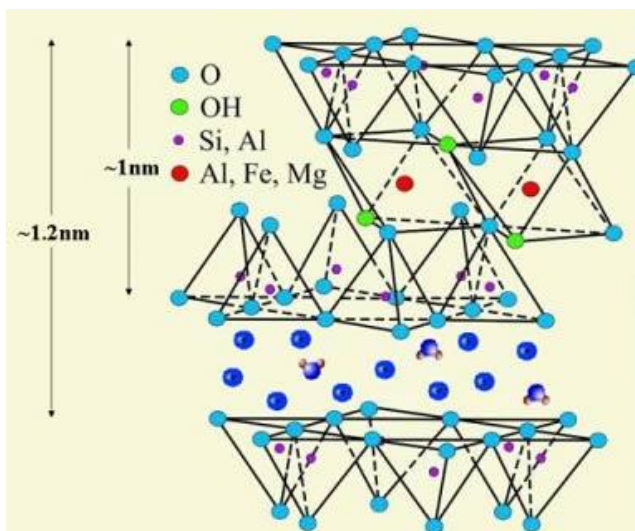
Glina je splošno ime za različne vrste naravnih mineralov, ki se od drugih razlikujejo po tem, da jih mokre lahko oblikujemo, obliko pa zadržijo tudi v suhem stanju. Najpogosteje imajo

kristalno strukturo in obliko ploskev, lahko pa tudi cevki ter zvitkov. Poznamo tudi amorfne gline, ki niso zaželeni in jih običajno poskušamo odstraniti, kar pa ni enostavno. Gline so silikati z aluminijem, železom ali magnezijem. Pri alumosilikatih je del Al^{3+} atomov pogosto zamenjan z Mg^{2+} atomi, zato je površina alumosilikatne plasti negativno nabita. Negativni naboj je običajno kompenziran z natrijevimi ali kalcijevimi kationi. Te katione lahko zamenjamo tudi z drugimi kationi, njihovo število pa je definirano s kationsko izmenjevalno kapaciteto (CEC) in se podaja v mili ekvivalentih na 100 g minerala (meq/100 g). Ekvivalent je kemiji že skorajda pozabljena enota, ki je enaka enemu molu pri enovalentnih ionih, polovici mola pri dvovalentnih itd. Gline se razlikujejo po kemijski sestavi, kristalni strukturi, vrsti in številu nabojev na površini, ločimo pa tudi naravne in umetne gline.

Glede na strukturo plasti ločimo 1:1 in 2:1 gline. Pri 1:1 glinah je plast sestavljena iz ene plasti tetraedrično koordiniranega SiO_2 in ene plasti oktaedrično koordiniranega Al_2O_3 . Pri 2:1 glinah pa tetraedri in oktaedri tvorijo približno 1 nm debelo plast v obliki sendviča, sestavljenega iz dveh plasti tetraedrov, med katerima je plast oktaedrov.

Za pripravo polimernih nanokompozitov se največ uporabljajo smektiti, oziroma mineral montmorilonit. Smektiti so 2:1 glineni minerali, ki imajo nekatere Al^{3+} zamenjane z Mg^{2+} ali Fe^{2+} , kar povzroči nastanek negativnega naboja na površini plasti, ki se izenači z ioni Na^+ , Li^+ , ali Ca^{2+} , vrinjenimi med alumosilikatne plasti. Najmanjša debelina alumosilikatne plasti, ki so jo izmerili z XRD, je 0,92 nm. Najbolj značilna predstavnika te skupine sta montmorilonit (MMT) in hektorit. MMT je v obliki ploskev, hektorit pa je paličast. Smektiti močno nabrekajo v vodi in alkoholih.

MMT, pogosto imenovan tudi bentonit, ima kemijsko formulo $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})$. Običajno ga prodajajo v obliki prahu z velikostjo delcev 8-20 μm . Alumosilikatne plasti tvorijo skladovnico z okoli 3000 plastmi. Debelina plasti je odvisna od vrste kationa in količine vode, ki je običajno prisotna med plastmi. CEC je običajno 80-120 mekv./100 g gline. Specifična površina MMT je do 750-800 m^2/g . Barva MMT je odvisna od nahajališča, oziroma primesi, ki so v njem (bledo rumen, rdeč, sivkasto moder).



Slika 30: Struktura MMT.⁷²

Hidrirana oblika ima debelino plasti $\approx 1,45$ nm ter gostoto $\approx 2,39$ g/ml. Pri segrevanju na 150 °C se izloči voda, debelina plasti se zmanjša, gostota pa se poveča na $\approx 3,14$ g/ml.

5.2.2 Modifikacija glinenih mineralov

Ker je ta struktura glinenih materialov hidrofilna, so v glavnem neprimerni za pripravo nanokompozitov z večino polimerov. Priprava polimernih nanokompozitov z glino, zato običajno poteka v dveh stopnjah. V prvi stopnji delce gline modificiramo, nato pa modificirano glino vmešamo v polimer. Modifikacija ima dvojni učinek. Prvič, površina glinenih plasti postane bolj nepolarna in zato kompatibilna s polimeri. Drugič, poveča se razdalja med plastmi, s čimer se zmanjša privlačna sila med njimi in olajša vrivanje polimernih molekul ter razplastitev. Za pripravo polimernih nanokompozitov se najpogosteje uporablja MMT, zato bo v nadaljevanju poudarek na tem mineralu. Vsi postopki, ki so opisani za MMT, so uporabni tudi za pripravo nanokompozitov z večino drugih glinenih mineralov.

5.2.2.1 Modifikacija MMT z amonijevimi solmi

Ker so kationi šibko vezani na površino plasti, jih lahko zamenjamo z organskimi kationi npr. s kvarternimi amonijevimi solmi (KAS). Z uporabo različnih amonijevih ionov lahko povečamo kompatibilnost gline z različnimi polimeri.

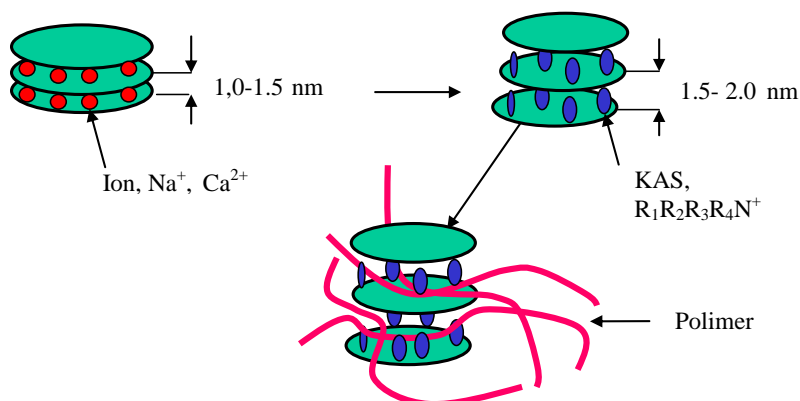
MMT najprej v vodi nabreknemo pri temperaturi ≈ 70 °C. Uporabljamo nizke koncentracije (<10 %) saj je disperzija sicer zelo viskozna. Nato, ob močnem mešanju, dodamo raztopino amonijeve soli ali aminskega hidroklorida. Ker je reakcija izmenjave reverzibilna, moramo uporabiti prebitke amonijeve soli. Hitrost kationske izmenjave je odvisna od vrste MMT, medija (voda, alkohol), pH, temperature in predvsem od vrste kationa.

MMT, ki med alumosilikatnimi plastmi vsebuje Na^+ ali Li^+ se v vodi popolnoma razplasti, kar omogoči hitro izmenjavo. Če vsebuje H^+ , K^+ ali celo dvovalentne katione (Ca^{2+} , Mg^{2+}) je izmenjava bistveno počasnejša. Kationska izmenjava običajno poteka hitreje v vodnem mediju kot v zmesi vode in organskega topila ali v samem organskem topilu.

Večina komercialno dostopnih modificiranih MMT je modificirana s KAS, ker moč vezave dušikovega atoma na MMT raste v zaporedju:

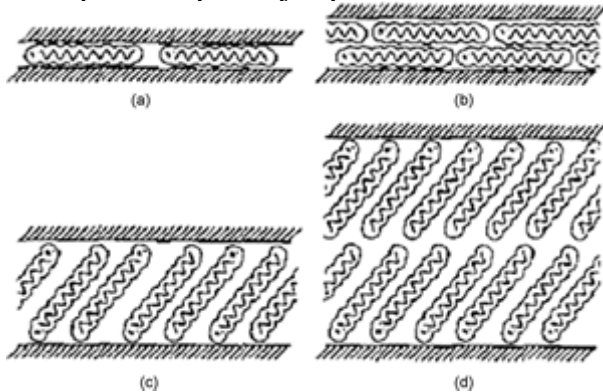


Ob kationski izmenjavi postane površina hidrofobna, zato se modificiran MMT iz vode obori. Oborino prefiltriramo, po potrebi spiramo z destilirano vodo ter posušimo. Komercialni modificirani MMT običajno vsebujejo različne količine (tudi do 10 ut.%) prebitnega modifikatorja.



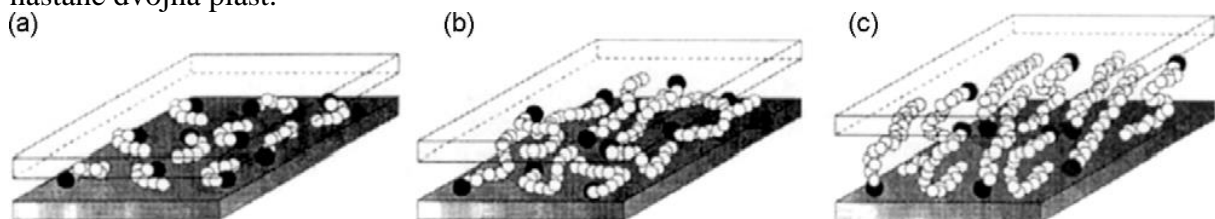
Slika 31: Modifikacija MMT s kvarterno amonijevo soljo in priprava polimernega nanokompozita.

Debelina plasti modificiranega MMT je odvisna od dolžine alkilne verige amonijeve soli in gostote naboja na površini MMT. Čim daljša je veriga, in čim večja je gostota naboja, tem večja je debelina plasti. Pri tem pa je pomembno tudi, kako se alkilne verige orientirajo med alumosilikati. Prve analize z rentgensko difrakcijo (XRD) so nakazovale, da orientacija verig lahko poteka vzdolž alumosilikatne plasti ali pa prečno nanjo. Pri tem pa lahko nastaneta še monoplast, ali pa dvojna plast.



Slika 32: Orientacija dolgih alkilnih verig amonijevih soli med alumosilikati, določena z XRD.⁷³

Kasnejše raziskave z infrardečo spektroskopijo (FTIR) so dale bolj realističen model urejanja. Ugotovili so, da se z daljšanjem verige povečuje urejenost in verige prehajajo iz tekočega stanja v trdno stanje. Manjše verige se porazdelijo po površini alumosilikata in nastane monoplast. Z daljšanjem verige pa se molekule na površini najprej bolj urejajo, nato pa prostora zmanjka in nastane dvojna plast.



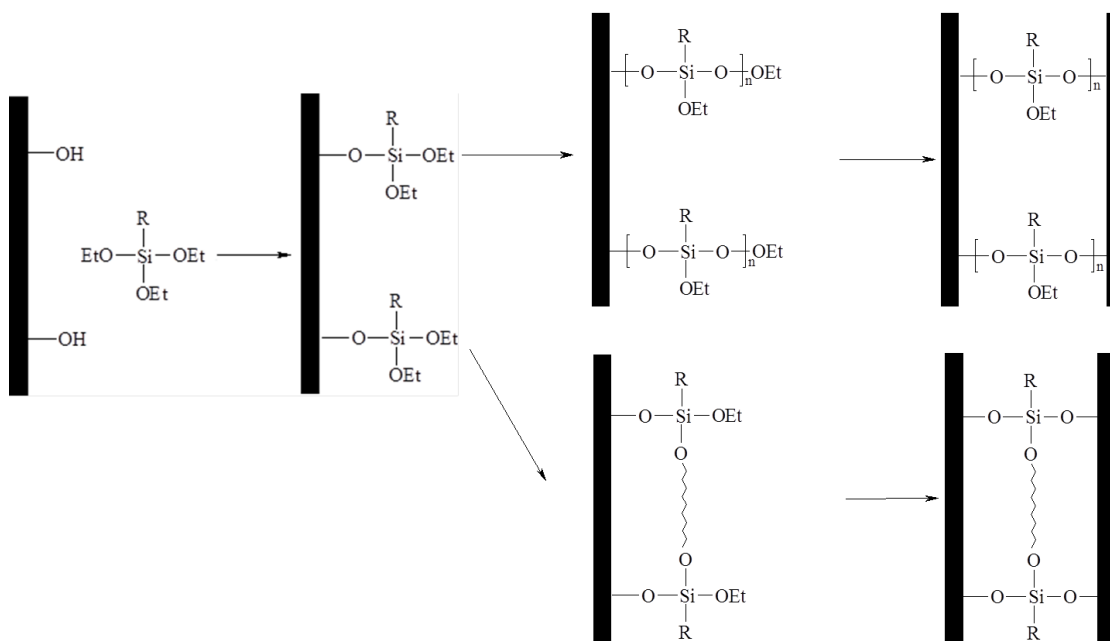
Slika 33: Orientacija dolgih alkilnih verig amonijevih soli med alumosilikati, določena z FTIR.⁷⁴

Modifikacija z amonijevimi solmi pa ima tudi veliko pomanjkljivost. Tako modificirani MMT so običajno toplotno nestabilni in razpadajo pri temperaturah nad 200 °C, kjer poteka predelava večine termoplastov. Kot posledico razpada lahko opazimo deinterkalacijo (zmanjšanje debeline plasti), obarvanje ter poslabšanje mehanskih lastnosti. Zato je uporaba pogosto omejena na pripravo elastomernih ali duromernih nanokompozitov, ki se predelujejo pri nižjih temperaturah. Pri pripravi nanokompozitov iz termoplastov pa je potrebno, čim bolj zmanjšati čas toplotne obdelave.

Trenutno je na svetu nekaj večjih proizvajalcev modificirane gline. Med najpomembnejšimi so Southern Clay Products, ZDA (Cloisite®), Nanocor, Inc. ZDA (Nanomer®), Laviosa Chimica Mineraria, Italija (Dellite®), Rockwood Additives, VB, (Nanofil®) (Prej Sud-Chemie, Nemčija).

5.2.2.2 Modifikacija gline s silani

Silani so organske molekule na osnovi silicija, ki se že desetletja uporabljajo za modifikacijo površine polnil, predvsem silike (SiO_2) in steklenih vlaken. Reaktivno mesto za modifikacijo s silani so hidroksilne skupine na površini polnil, ki reagirajo z alkoksi skupino silana. Reakcijo modifikacije površine polnila s trifunkcionalnim silanom prikazuje Slika 34.



Slika 34: Modifikacija površine glinenih mineralov s silani.

Preostale alkoksi skupine ($\text{-OR}'$) so prav tako reaktivne in lahko reagirajo tako z OH skupinami na polnilu, kot med seboj. Slabost silaniziranja je, da lahko pride do povezave sosednjih plasti gline, kar onemogoča kasnejše vrivanje polimera oz. interkalacijo. Če modifikacijo izvajamo v topilu, v katerem gline ne nabrekajo, lahko modificiramo le površino alumosilikatnih skladovnic.

5.2.2.3 Drugi načini modifikacije MMT

1. Robovi alumosilikatnih plasti imajo nekaj pozitivnih nabojev, ki privlačijo negativno nabite ione oziroma molekule. Ko na ta mesta vežemo negativno nabito organsko molekulo, postane MMT bolj hidrofoben, medplastna razdalja pa se ne poveča.
2. Nekatero organske skupine (npr. crown etri) se lahko vrinejo med alumosilikatne plasti in tvorijo kompleks s kationi. Pri tem se poveča medplastna razdalja.
3. Podobno kot amonijeve soli lahko uporabimo tudi sulfonijeve (SR_3^+) ali fosfonijeve (PR_4^+) soli.^{75, 76}

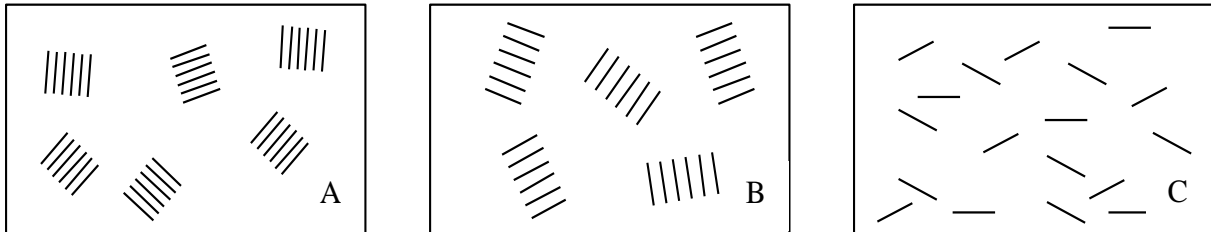
5.2.3 Priprava polimernih nanokompozitov z glinenimi delci

Za pripravo nanokompozitov največkrat uporabimo modificirano glino, redkeje tudi nemodificirano. V glavnem nanokompozite pripravljamo na tri, prej omenjene načine:

1. Priprava nanokompozitov iz raztopine
2. Priprava nanokompozitov v talini

3. Priprava nanokompozitov z “*in-situ*” polimerizacijo

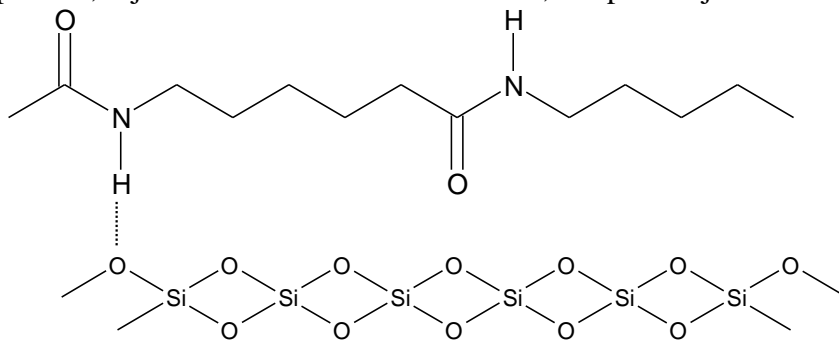
Ne glede na metodo priprave, lahko nastanejo tri vrste kompozitov. Polimeri se lahko vrinejo med plasti gline (interkaliran nanokompozit), lahko pride do popolne razplastitve (razplaščen ali eksfoliiran nanokompozit), lahko pa dobimo tudi klasičen mikrokompozit. To je odvisno od vrste modifikacije gline in medsebojnih interakcij vseh komponent (gline, polimera in modifikatorja).



Slika 35: Shematičen prikaz različnih kompozitov: Klasičen kompozit (A), interkaliran (B) in razplaščen oz. eksfoliiran (C) nanokompozit.

Nekateri avtorji omenjajo še flokuliran nanokompozit, ki je v bistvu interkaliran nanokompozit, pri katerem se zaradi interakcij na robovih skladovnice alumosilikata postavijo ena poleg druge.⁷⁷ Drugi pa delijo razplaščene nanokompozite na orientirane (plasti so urejene v eno smer) in neorientirane.

Pri pripravi nanokompozitov PA6 z modificiranim MMT so ugotovili, da so bolj učinkoviti modifikatorji z eno dolgo alkilno verigo, kot tisti z dvema.⁷⁸ To lahko razložimo z močnejšimi interakcijami med delno polarnim PA6 in silikatnimi plastmi, kot pa so interakcije med samimi plastmi, saj PA6 lahko tvori vodikove vezi, kot prikazuje Slika 36.



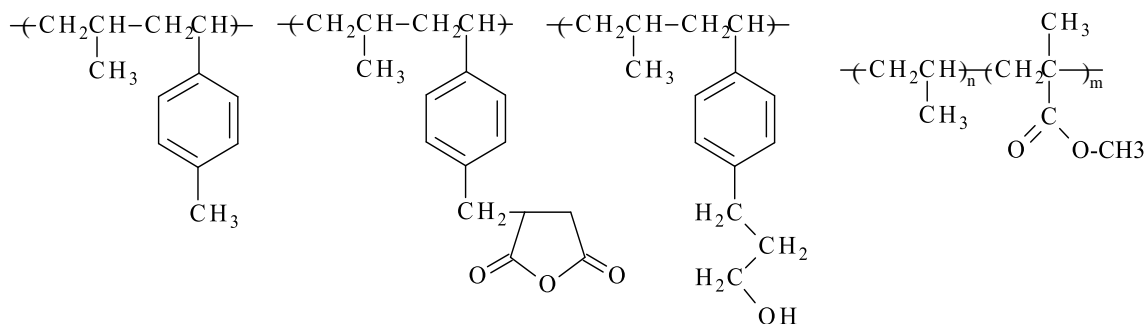
Slika 36: Tvorba vodikovih vezi med silikatnimi plastmi gline in PA6.

Obratno pa so opazili pri pripravi nanokompozitov z nepolarnimi polimeri (LLDPE). V tem primeru so boljše razplastitev in mehanske lastnosti dobili z uporabo MMT, ki je bil modificiran z amonijevo soljo, ki je imela dve alkilni skupini.⁷⁹

Kakšen kompozit bo nastal, je odvisno od termodinamike sistema, oziroma od entalpije in entropije sistema. Do vrivanja velikih polimernih molekul lahko pride le, če je prosta energija sistema (ΔG) manjša od nič.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Gibanje polimerne molekule med plastmi silikata je oteženo, kar negativno vpliva na entropijo in torej interkalacijo. Po drugi strani se z večanjem razdalje med plastmi, poveča gibljivost alifatskih verig modifikatorja. To entropijo poveča in torej kompenzira negativno vrednost za polimerno molekulo. Entropijski del enačbe je zato zelo blizu nič. Do interkalacije torej pride le, če imamo negativno entalpijo mešanja. To je mogoče le, če so privlačne interakcije polimer-MMT večje od interakcij polimer-modifikator.⁸⁰⁻⁸² Za večino polarnih ali polarizabilnih polimerov alkilamonijeve soli omogočajo take interakcije in s tem interkalacijo. Za nepolarne polimere pa to ne velja, zato je razplaščene nanokompozite iz PE in PP izredno težko pripraviti, ne glede na vrsto modifikatorja gline. Za pripravo teh nanokompozitov moramo uporabiti drug pristop in poleg modificirane gline dodati še modificiran polimer. Največkrat uporabimo polimer, na katerega je cepljen malein anhidrid (PE-g-MA, PP-g-MA). Anhidridne skupine so polarne in omogočijo privlačne interakcije polimera z alumosilikatnimi plastmi, kar omogoči interkalacijo polimera in včasih tudi razplastitev. V ta namen lahko uporabimo tudi različne kopolimere (Slika 37). Komonomer mora v tem primeru imeti močne interakcije z glino ali z modifikatorjem, da lahko povzroči vrivanje celotnega kopolimera med plasti.



Slika 37: Primeri naključnih in blok kopolimerov, ki se uporabljajo kot kompatibilizatorji.

5.2.3.1 Priprava nanokompozitov iz raztopine

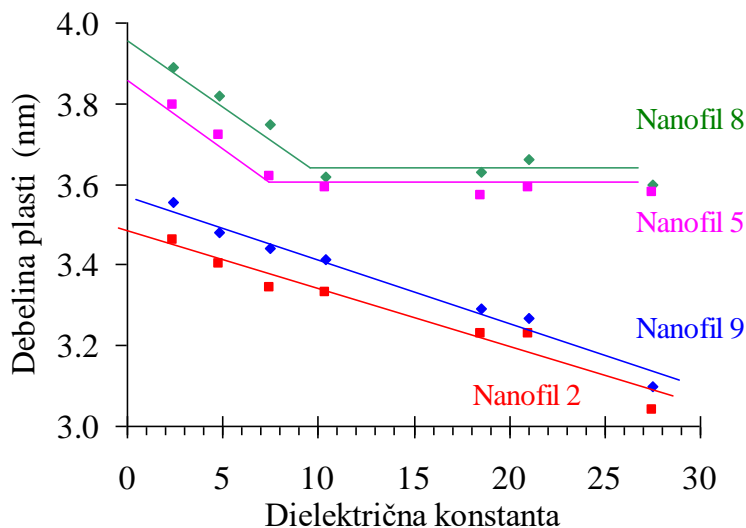
Nanokompozit pripravimo v topilu, v katerem je polimer topen, glina pa močno nabreka. Pripravimo raztopino polimera in suspenzijo gline ter ju zmešamo. Med mešanjem se polimerne molekule vrinejo med plasti gline. Nanokompozit lahko oborimo z dodatkom netopila ali odparimo topilo. Glede na vrsto polimera lahko kot topilo uporabljamo vodo (za PVOH, PEO, PAA) ali organska topila npr. ksilen/benzonitril (HDPE), kloroform (PCL, PLA), DMF (nitrilni kopolimeri), itd. Kljub temu, da je glina v topilu pogosto popolnoma razplaščena, v večini primerov nastane interkaliran, ali pa delno razplaščen nanokompozit. Interkalacija oziroma debelina plasti MMT v nanokompozitu, je odvisna od vrste topila in vrste modifikatorja. (Slika 38)

Kakšen kompozit bo nastal, je odvisno tudi od načina izolacije nanokompozita. V nekaterih primerih so opazili zmanjšanje debeline plasti pri izobarjanju v primerjavi s sušenjem, v drugih povečanje.

Ta metoda ima majhno praktično uporabnost, saj bi za pripravo večine nanokompozitov morali uporabiti velike količine organskih topil, kar je ekološko sporno in večinoma ekonomsko nesprejemljivo. Glavno področje potencialne uporabe je industrija barv in lakov, kjer so topila običajno prisotna. Že z majhnim deležem (do 1 %) MMT v premazu lahko dosežemo bistveno izboljšanje korozijske zaščite.

Metoda pa je uporabna za pripravo nanokompozitov iz polimerov, ki so netopni in netaljivi. Taki polimeri so na primer poliimidi ion konjugirani polimeri. Pri pripravi poliimidnih

nanokompozitov izhajamo iz topnih prekurzorjev, ki jih zmešamo z raztopino modificirane gline. Po sušenju nastane interkaliran film, ki ga segrejemo na 300 °C, s čimer prekurzor prevedemo v poliimid.⁸³ Enak postopek so uporabili za pripravo nanokompozitov poliimida z različnimi glinenimi materiali. Pri pripravi nanokompozitov z MMT in sintetično sljudo so nastali razplaščeni nanokompoziti. Pri uporabi hektorita je nastal interkaliran nanokompozit, pri saponitu pa so opazili celo zmanjšanje debeline plasti.⁸⁴

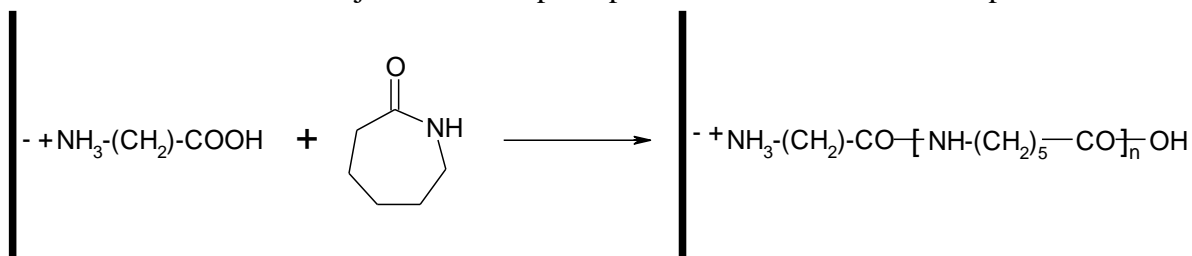


Slika 38: Vpliv polarnosti topila na debelino plasti MMT v nanokompozitu.

5.2.3.2 Priprava nanokompozitov z in-situ polimerizacijo

Nanokompozite pripravljamo z in situ polimerizacijo tako, da modificirano glino najprej nabreknemo v monomeru ali raztopini monomera. Inicijator ali katalizator lahko dodamo pred polimerizacijo, lahko pa je, kot modifikator, tudi že vezan na glino. Polimerizacijo sprožimo s toploto ali obsevanjem.

Čeprav je bila metoda že dolgo znana, je postala pomembna šele, ko so raziskovalci Toyote z njo pripravili nanokompozit PA6/MMT, ki je imel nepredstavljivo boljše mehanske lastnosti, kot sam PA-6. MMT so modificirali z ω -aminokislinami različnih dolžin (2-18 C atomov) ter ga vmešali v ϵ -kaprolaktam. Proton na COOH skupini deluje kot inicijator za polimerizacijo kaprolaktama v PA6. Najboljše rezultate so dosegli z MMT, ki je bil modificiran s C12 aminokislino. Že leta 1989 je ta nanokompozit postal tudi komercialno dostopen.



Slika 39: Sinteza prvega komercialnega nanokompozita na osnovi MMT.

Podobno kot pri sintezi PA6/MMT nanokompozita, lahko MMT modificiramo z aminom, na katerega je vezana nitroksidna skupina, ki se uporablja za sintezo polimerov z živo radikalno polimerizacijo. Modificiran MMT so dispergirali v stirenu ter zmes segreli na 125 °C, s čimer

so sprožili polimerizacijo. Nastal je razplaščen nanokompozit PS/MMT z aktivnim koncem verige, ki se lahko uporabi tudi za pripravo blok kopolimerov.⁸⁵

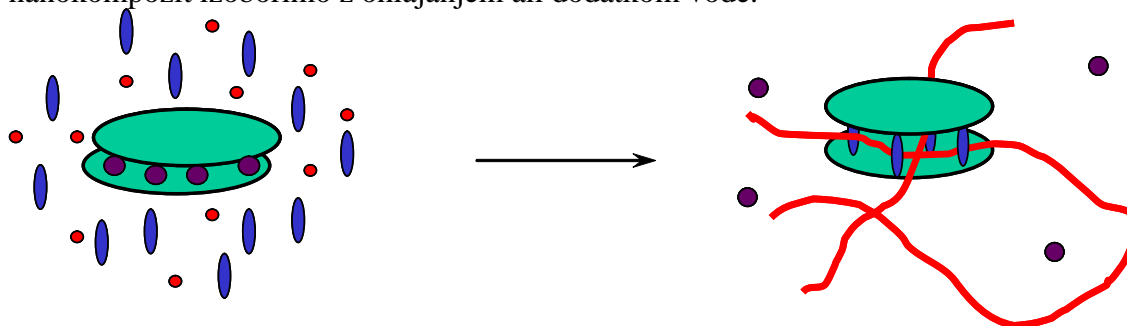
Za pripravo nanokompozitov iz poliolefinov in glinenih materialov lahko uporabimo metalocenske katalizatorje. V tem primeru moramo najprej odstraniti vse kisle skupine v glini, kar naredimo z metilaluminoksanom ($-(\text{CH}_3)\text{-Al-O})_n-$). Ta se pogosto tudi sicer uporablja v kombinaciji z metaloceni za nastanek koordinativnih katalizatorjev. Ko dodamo ionski metalocenski katalizator ($[\text{Zr}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}(\text{THF})]^+$), pride do kationske zamenjave in debelina plasti se poveča. Tako modificiran hektorit so uporabili za pripravo nanokompozita iz polipropilena. Na podoben način so pripravili tudi interkalirane in delno razplaščene nanokompozite polietilena z Ziegler-Natta katalizatorji.⁸⁶

Nanokompozite PE so pripravili tudi z MMT, ki so ga modificirali z običajnimi KAS, v prisotnosti koordinativnih katalizatorjev na osnovi cirkonija, niklja in paladija. Izkazalo se je, da KAS izredno poslabša delovanje cirkonijevih katalizatorjev, nekoliko manj pa nikljevih in paladijevih. Vzrok za to je velika občutljivost, predvsem cirkonijevih katalizatorjev, na polarne skupine.

MMT lahko modificiramo tudi z amonijevimi solmi, ki imajo poleg alkilnih, še vinilno ali akrilno skupino. Ti skupini lahko pri polimerizaciji sodelujeta kot ko-monomer. Pri tem se lahko več polimernih verig veže na iste alumosilikatne plasti, kar povzroči premreženje, zato je topnost takšnih nanokompozitov v organskih topilih bistveno manjša.⁸⁷

Modifikacija MMT z amonijevimi solmi je energijsko in časovno potraten proces, ki sicer poceni MMT močno podraži. Zato se veliko pozornosti posveča iskanju načinov priprave nanokompozitov z uporabo nemodificiranega MMT. Dobre rezultate pogosto dosežemo z uporabo emulzijske ali suspenzijske polimerizacije. V tem primeru najprej izvedemo polimerizacijo, nato pa nastali suspenziji polimera dodamo v vodi razplaščen nemodificiran MMT. Pri tem, kot modifikator za izmenjavo Na^+ ionov v MMT, nastopi emulgator iz suspenzije polimera. V večini primerov pa so tudi pri teh polimerizacijah uporabili modificiran MMT.

Poseben primer je enostopenjska in-situ polimerizacija v raztopini, pri kateri prav tako uporabljamo nemodificiran MMT. Primerna je za pripravo nanokompozitov iz polimerov, ki so topni v zmesi organskega topila z vodo ali v vodi (polimetil metakrilat, fenolne smole, melaminske smole...). Polimerizacijo izvedemo ob prisotnosti kvarternih amonijevih soli in MMT. Pri tem istočasno potekata modifikacija MMT in polimerizacija. Ob koncu reakcije nanokompozit izoborimo z ohlajanjem ali dodatkom vode.⁸⁷



Slika 40: Priprava nanokompozitov z insitu polimerizacijo v eni stopnji.

Interkalacija z in situ polimerizacijo je običajen način za pripravo nanokompozitov iz duromernih materialov, kot so epoksidne, fenolne, itd smole. Modificiran MMT dispergiramo v smoli, po potrebi dodamo iniciator ali zamreževalo in segrejemo. Razplastitev glinenih mineralov lažje dosežemo, če so modificirani s KAS, ki je sposobna reagirati z duromerno smolo.

5.2.3.3 Priprava nanokompozitov v talini

Pri tej metodi modificirano glino in polimer zmešamo pri povišani temperaturi, tako da se polimer zmešča oziroma stali. Zaradi povečane gibljivosti polimernih molekul se te začnejo vrivati med plasti. Vrivanje olajšamo z mešanjem, oziroma vnosom strižnih sil. Glavna prednost te metode je, da za pripravo nanokompozitov lahko uporabljamo obstoječo industrijsko opremo za predelavo polimerov. Interkalacijo lahko izvajamo v gnetilniku (elastomeri in termoplasti) ali v ekstruderju (termoplasti).

Najprimernejši je dvopolžni ekstruder, ki se uporablja tudi za pripravo klasičnih kompozitov z mikrometrskimi delci ali krajšimi vlakni. Pri tem lahko spreminjamo temperaturo, število vrtljajev polža in obliko polžnih vijakov, s čimer spreminjamo strižne napetosti in hitrosti ter zadrževalni čas zmesi v ekstruderju.

Prvi nanokompozit so na ta način pripravili iz PA6 in modificiranega MMT.⁸⁸ Pri koncentraciji MMT do 10 % so nastali razplaščeni nanokompoziti, pri višjih koncentracijah pa interkalirani. MMT je deloval kot nukleacijsko jedro za kristalizacijo, pri čemer je PA6 kristaliziral tudi v γ -kristalni obliki, za razliko od čistega PA6, ki običajno kristalizira v α -kristalni obliki.

Nanokompozit iz PA6 in Cloisite 30B (C30B, MMT modificiran z dihidroksietil metil alkilaminom) so pripravili v dvopolžnem mini ekstruderju. Pri nizko viskozem PA6 je nastal razplaščen nanokompozit, pri visoko viskozem pa le delno razplaščen. Pri ekstrudiranju nizko molekularnega PA6 in MMT, modificiranega s soljo na osnovi alkildietanolamina, je nastal interkaliran nanokompozit, pri visokomolekularnem PA6 pa je nastal razplaščen nanokompozit.⁸⁹ Če predvidevamo, da je nizkomolekularen PA6 tudi nizkoviskozen, je rezultat nasproten od prej omenjenega. Rezultati kažejo na velik vpliv vrste modifikatorja na interkalacijo polimera med plasti MMT.

Isti avtorji so kasneje ugotovili, da je za pripravo razplaščenih nanokompozitov PA6/MMT, z večjo trdnostjo in togostjo potrebno uporabiti modifikatorje z:

1. Eno dolgo alkilno verigo
2. Metilne skupine namesto hidroksietilnih
3. Ekvivalentno količino modifikatorja, ne presežek.⁹⁰

Vpliv procesnih parametrov pri ekstrudiranju v dvopolžnem ekstruderju so ugotavljali s pripravo nanokompozitov na osnovi PA6, v katerega so vmešali Cloisite 30B ter Cloisite 15A (C15A, modificiran z dimetil dialkilaminom). Nanokompozite so pripravili v štirih različnih dvopolžnih ekstruderjih, z različnimi polžnimi vijaki ter določili razplastitev in mehanske lastnosti nastalih kompozitov. Nanokompoziti s C15A so bili slabo razplaščeni, kljub temu se jim je elastični modul povečal iz 2,7 GPa na 3,3-4,0 GPa. C30B je bolj kompatibilen s PA6, natezni modul je bil celo 4,4 GPa, so pa ti nanokompoziti imeli slabšo udarno žilavost in manjši raztezek pri pretrgu od nanokompozitov s C15A. Ugotovili so, da daljši zadrževalni čas izboljša interkalacijo, večja strižna napetost in povratni tok taline pa jo poslabšata.⁹¹

Nekoliko drugačne rezultate pa so dobili pri pripravi nanokompozita PP/MMT. Pri ekstrudiranju pri nižjih temperaturah so večje strižne napetosti in dobili so bolj razplaščen nanokompozit. Zadrževalni čas se ni pokazal za pomembnega. Pripravili so nanokompozite z in brez kompatibilizatorja PP-g-MA, najboljše mehanske lastnosti so dosegli z uporabo kompatibilizatorja.⁹²

Nanokompozit so v ekstruderju pripravili tudi iz PA6 in vodne suspenzije Na-MMT. Kljub temu, da je bil nanokompozit razplaščen pa so bile mehanske lastnosti enake, kot so jih dobili pri običajnem ekstrudiranju PA6 in MMT v prahu.⁹³

Nanokompozite z elastomeri največkrat pripravimo v gnetilniku ali dvovaljčniku. Izvedene so bile tudi primerjave strojev za pripravo istih nanokompozitov, a so bili rezultati nasprotujoči. Nekateri avtorji so dobili boljše nanokompozite v gnetilniku, drugi na dvovaljčniku.

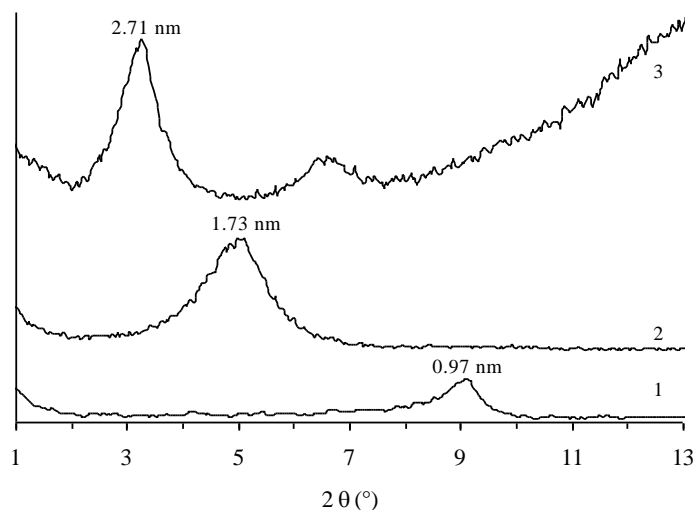
Tudi pri teh strojih lahko spreminjamo temperaturo, hitrost vrtenja lopatic ali valjev in čas gnetenja. Vendar pa so ti vplivi manj pomembni. Gumeni izdelki so narejeni iz mešanice elastomerov, polnil, mehčal, zamreževal, pospeševalcev in drugih sestavin. Praktično vsaka od teh snovi lahko vpliva na pripravo nanokompozita. Elastomere na koncu še zamrežimo, kar lahko precej spremeni strukturo.

Tako kot pri termoplastih tudi tu velja, da relativno enostavno pripravimo razplaščene nanokompozite iz polarnih kavčukov (npr. NBR), težko pa iz nepolarnih (npr. EPDM). Za pripravo slednjih tudi tu uporabimo kot kompatibilizatorje elastomere grafitirane z MA (npr. EPDM-MA).

5.2.4 Karakterizacija nanokompozitov z glino

Za določitev vrste nanokompozitov iz glinenih materialov se najpogosteje uporabljata le dve metodi, rentgenska difrakcija (XRD) in presevalni elektronski mikroskop (transmission electron microscope, TEM). Ostale metode (NMR v trdnem stanju, FTIR in Raman spektroskopija) se redkeje uporabljajo.

Najenostavnejša in hitra analiza je rentgenska difrakcija. Plastovite, urejene strukture imajo v rentgenskem difraktogramu eno ali več difrakcij, katerih položaj je odvisen od debeline plasti. Tem difrakcijam pravimo tudi Braggove difrakcije prvega, drugega itd reda. Debelejša je plast, pri nižjih kotih so difrakcije. Pomik difrakcije z modifikacijo in interkalacijo proti nižjim kotom prikazuje Slika 41.



Slika 41: Rentgenski difraktogrami: (1) MMT, (2) modificirani MMT, (3) interkalirani nanokompozit PMMA/modificirani MMT.⁸⁷

Debelino plasti izračunamo iz Braggove enačbe:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

n – red difrakcije (1, 2, ...)

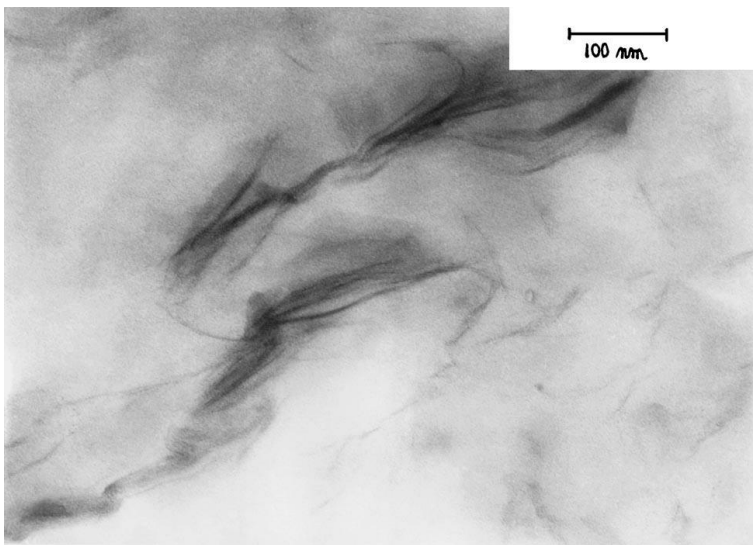
λ - valovna dolžina rentgenskih žarkov (običajno $0,154 \text{ nm}$)

d – debelina plasti

θ – kot difrakcije

Pri pripravi glinenih nanokompozitov želimo, da bi prišlo do popolne razplastitve alumosilikatnih plasti. Če uspemo, v rentgenskem difraktogramu izginejo difrakcije pri nizkih kotih, saj ni več nobene urejenosti med plastmi. Vendar pa dejstvo, da ne vidimo difrakcij, ne pomeni, da je res nastal razplaščen nanokompozit. Na pojav difrakcij namreč vplivata količina glinenih delcev in širina difrakcij. Če je koncentracija gline majhna, difrakcije pa so zaradi razlik v interkalaciji, široke, lahko dobimo difraktogram brez difrakcij. Lahko pa se zgodi tudi obratno. Če imamo razplaščen nanokompozit, v katerem so plasti orientirane v eni smeri, lahko opazimo difrakcije.^{94, 95} Te napake so se pojavljale predvsem v začetku raziskav na področju priprave nanokompozitov z glinenimi nanodelci. Pogosto pa imamo v nanokompozitu tako razplaščene kot interkalirane delce gline.

Za popolno karakterizacijo nanokompozita je potrebno uporabiti presewni elektronski mikroskop (transmission electron microscope, TEM). Z njim lahko pogledamo strukturo materiala na nanometriškem nivoju. Vidimo lahko, ali kompozit vsebuje večje agregate trdnih delcev, interkalirane delce in posamezne plasti v razplaščenem nanokompozitu (Slika 42). Metoda pa je za opazovanje polimernih nanokompozitov precej zahtevna, saj elektronski žarek pogosto uniči polimerno matrico. Poleg tega je priprava vzorcev zahtevna in dolgotrajna. Običajno moramo polimer vliti v epoksidno smolo in nato narezati le nekaj 10 nm debele rezine.



Slika 42: TEM mikrografija delno interkaliranega delno razplaščenega nanokompozita MMT v EVA kopolimeru.⁹⁶

5.2.5 Mehanske lastnosti nanokompozitov z glinenimi delci

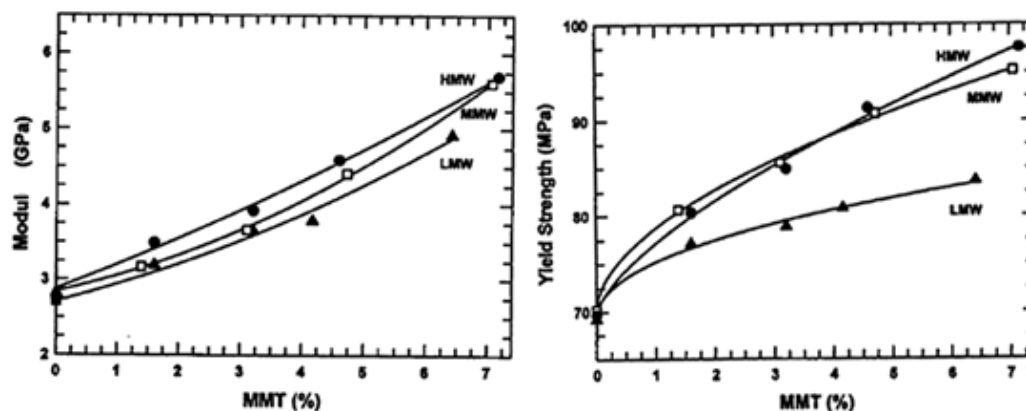
Glavni razlog za pripravo polimernih nanokompozitov je v tem, da lahko že z majhnim deležem polnila zelo spremenimo mehanske lastnosti polimera. Največkrat opažamo bistveno povišanje elastičnega modula, ki pa je pogosto povezano z zmanjšanjem raztezka pri pretrgu, oziroma povečano krhkostjo.

Elastični modul PA6 se z dodatkom majhnega deleža modificirane gline lahko izredno poveča. Vzrok za to so relativno močne vodikove vezi, ki nastanejo med N-H skupino PA6 in kisikovim atomom alumosilikata.

Povečanje elastičnega modula je odvisno od velikosti alumosilikatnih plasti oziroma aspektnega razmerja (dolžina ploskve proti debelini alumosilikatne plasti). Čim večja je plast, večji je ojačevalni učinek glinenih nanodelcev. Podobno so ugotovili tudi za vpliv molske mase, višja je molska masa, večji je ojačevalni učinek, kar prikazuje Slika 43.

Pri pripravi nanokompozitov PA6/MMT z in situ polimerizacijo so kot katalizator uporabili različne kisline. Na ta način so pripravili razplaščene in interkalirane nanokompozite. Ojačevalni učinek je bil velik le pri razplaščenih nanokompozitih. Pri interkaliranih so opazili, da je ojačevalni učinek obratno sorazmeren intenziteti difrakcije v rentgenskem difraktogramu.⁹⁷ To kaže, da je razplastitev ključnega pomena za pripravo materiala z visokim elastičnim modulom in trdnostjo. Podobne rezultate so dosegli tudi pri pripravi nanokompozitov PA6/MMT z ekstrudiranjem.⁸⁸ Pri tem je pomembno še dejstvo, da pri nanokompozitih dosežemo največje spremembe mehanskih lastnosti pri nizkih koncentracijah, pod 5%, z nadaljnjim višanjem koncentracije pa so spremembe običajno bistveno manjše.

Dodatek glinenih delcev polimeru običajno zmanjša prožnost in postane bolj krhek, kar se kaže v zmanjšanju raztezka pri pretrgu. Za PA6 so ugotovili, da je povečanje krhkosti izrazito predvsem pri nizkih molskih masah.



Slika 43: Vpliv molske mase PA6 in koncentracije MMT na elastični modul in natezno trdnost nanokompozita.⁹⁸

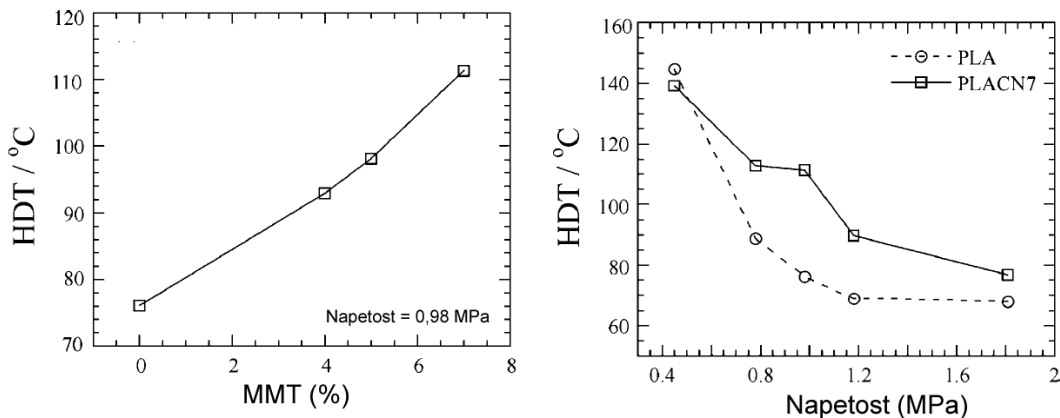
Vendar pa dodatek modificiranih glinenih delcev ne vodi vedno v močno povečanje nateznih lastnosti polimerov. Pogosto so spremembe lastnosti tudi relativno majhne. Predvsem, ko pripravljamo nanokompozite z in situ polimerizacijo se lahko zgodi, da glineni mineral ali amonijeve sol vpliva na potek polimerizacije, strukturo polimera in s tem na mehanske lastnosti polimerov.

5.2.6 Termične lastnosti nanokompozitov z glinenimi delci

Termične lastnosti polimerov so zelo pomembne, saj pogosto omejujejo njihovo še bolj množično uporabo. Eden od najpomembnejših parametrov je HDT (heat distortion (ali deflection) temperature). To je temperatura, pri kateri se material, ob določeni sili, znatno deformira (ASTM D-648, ISO 75). Ta podatek je pomemben tako za predelavo polimernih materialov (npr. izmet pri injekcijskem brizganju), kot za uporabo materiala pri povišani temperaturi. Prvi nanokompozit PA6/MMT je imel, pri le 4,7 % MMT, HDT 152 °C, kar je okoli 90 °C več od samega PA6. Nad to koncentracijo MMT se HDT ni več spreminjala.

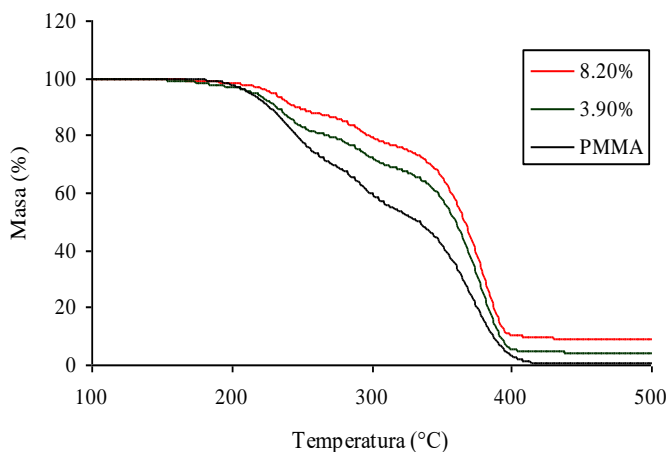
Nekoliko manjše zvišanje HDT so opazili tudi pri PP/MMT. Različno modificirani MMT so HDT povišali od 109 na 140 – 153 °C pri 6 % MMT.⁹⁹ Tudi za PLA so določili praktično linearno višanje HTD s koncentracijo modificiranega MMT od 76 °C na 111 °C (7 %). Vendar

pa so ugotovili tudi, da je povišanje največje pri srednjih obremenitvah. Pri nizkih in visokih obremenitvah so vrednosti za nanokompozit večje, a je razlika manjša (Slika 44).



Slika 44: Odvisnost HDT od koncentracije modificiranega MMT (levo) in obremenitve nanokompozita s 7 % modificiranega MMT.¹⁰⁰

Termično stabilnost materialov običajno določamo s termično gravimetrijo (TGA), lahko v oksidativni (kisikovi) ali inertni atmosferi (običajno dušik). Na splošno lahko rečemo, da glineni minerali izboljšajo termično stabilnost polimerov. Delujejo na dva načina, in sicer kot toplotni izolatorji ter ovira za prehod plinov.



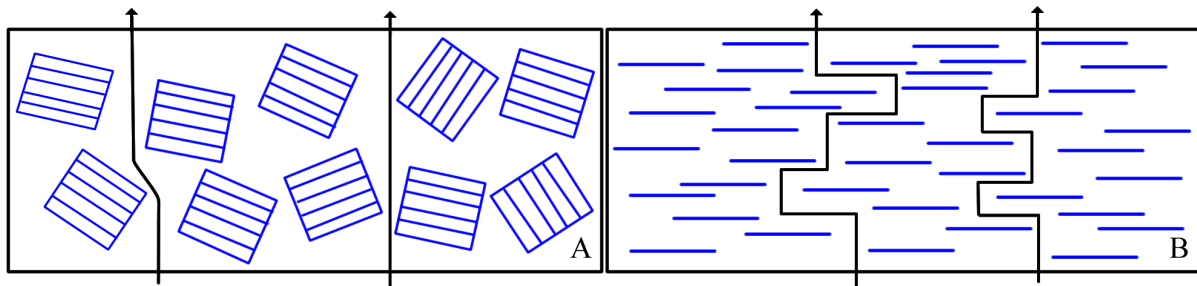
Slika 45: Termična analiza PMMA in nanokompozitov z različnim deležem modificiranega MMT.

5.2.7 Prepustnost plinov

Prepustnost plinov skozi polimerno membrano je kompleksen proces, ki je odvisen od kemijske sestave polimera, stopnje kristaliničnosti ter deleža in oblike polnil. Pri kristaliničnih polimerih je prepustnost plinov odvisna tudi od velikosti in oblike kristalov ter kristalne strukture. Kristali delujejo kot neprepustna pregrada, ki podaljšujejo difuzijsko pot plina, istočasno pa lahko, glede na strukturo polimera, potisnejo stranske verige v amorfno fazo s čimer zmanjšajo prazen volumen.

Glineni nanodelci v polimernem nanokompozitu ovirajo difuzijo podobno kot kristali. Njihov učinek je odvisen od volumskega deleža glinenih nanodelcev, njihove orientacije glede na smer

difuzije, velikosti plasti in stopnje razplastitve. Popolnoma razplaščeni nanodelci bistveno bolj podaljšajo difuzijsko pot plina kot interkalirani. Razlika med potjo plina skozi običajen kompozit in nanokompozit prikazuje Slika 46. Pri filmih iz razplaščenih nanokompozitov je pomembno tudi, ali so alumosilikatne plasti urejene (kot na sliki), ali naključno usmerjene.



Slika 46: Razlika v poti plina skozi kompozit (A) in orientiran razplaščen nanokompozit (B).

5.2.8 Druge lastnosti nanokompozitov z glinenimi delci

Zmanjšanje gorljivosti: Razpršene alumosilikatne plasti zelo zmanjšajo gorljivost polimerov.¹⁰¹ Za razliko od mehanskih lastnosti, je delovanje boljše pri interkaliranih, kot razplaščenih nanokompozitih. Njihovo delovanje je posledica nastanka saj na površini, ki preprečujejo gorenje, istočasno pa delujejo kot toplotni izolator. Glineni nanodelci tudi preprečujejo kapljanje gorečega polimera in s tem širjenje gorenja.

Zmanjšanje topnosti: Alumosilikatne plasti pa ne preprečujejo le difuzije plinov, pač pa tudi topil. Zato se zmanjša topnost v topilih, oziroma se podaljša čas, ki je potreben, da se polimer raztopi.

Prepustnost svetlobe: Čeprav so glineni minerali veliki tudi nekaj mikrometrov, pa je njihova debelina le 1 nm. Zato so, predvsem pri manjših koncentracijah prozorni. Vidno svetlobo prepuščajo, preprečujejo pa prehod UV svetlobe, ki ima manjšo valovno dolžino.

Povišana trdota: Nanokompoziti z glinenimi delci imajo izboljšano površinsko trdoto, oziroma odpornost na razenje od čistih polimerov.

5.2.9 Uporaba nanokompozitov z glino

Prvi komercialni nanokompozit je bil narejen iz PA6 in MMT. Izboljšanje mehanskih in termičnih lastnosti z dodatkom le nekaj % MMT je omogočilo uporabo tega materiala v avtomobilski industriji. Različne polimerne nanokompozite, predvsem poliamide in PP, uporabljajo v Toyoti, General Motorsu (Hummer H2), Seatu itd.

Pomembno področje, kjer se bodo polimerni nanokompoziti z glino zagotovo uveljavili, je embalaža v prehranski industriji. Z zmanjševanjem difuzije kisika skozi polimerni film močno podaljšamo življenjsko dobo raznih živil.

Vendar pa prepustnost plina ni pomembna le pri embalaži. Prepustnost zraka in vode komercialnega nanokompozita iz butilnega kavčuka je okoli 100-krat manjša od prepustnosti samega butilnega kavčuka. Ta nanokompozit uporabljajo pri izdelavi žogic za tenis (Wilson, DoubleCore). Notranja plast žoge je narejena iz tanke plasti nanokompozita. Njihova življenjska doba je zaradi manjše prepustnosti zraka dvakrat daljša od običajne. Zmanjšanje prepustnosti plinov pa odpira možnosti uporabe tudi v gumarski industriji.

Na trg so že prišle steklenice za pivo iz PA6 z 2 % glinenih nanodelcev. Prepustnost kisika je, v primerjavi s čistim PA6, zmanjšana za trikrat, istočasno pa se ohranjajo prozornost, žilavost ter odpornost na toploto in masti oziroma olja.

Zaradi povečane odpornosti na kemikalije so nanokompoziti z glinenimi delci uporabni za izdelavo osebnih zaščitnih sredstev (rokavice, zaščitne obleke), saj so ta lahko izdelana iz tanjših in lažjih materialov.

Pri izdelavi negorljive izolacije za električne kable so le manjši del aluminijevega hidroksida, ki se uporablja kot sredstvo proti gorenju, nadomestili z modificiranim MMT. Zaradi manjše količine polnila v polimeru se zniža viskoznost pri predelavi, kar pozitivno vpliva na povečanje proizvodnje, istočasno pa kabli dosegajo ustrezno negorljivost.

5.3 Polimerni nanokompoziti z ogljikovimi nanocevkami

Zaradi odličnih mehanskih lastnosti, lahko ogljikove nanocevke (CNT) uporabimo kot izredno močno armirno sredstvo v polimernih materialih. O pripravi prvega nanokompozita s CNT so prvič poročali leta 1994.¹⁰² Razvoj nanokompozitov s CNT pa ni šel le v smeri izboljšanja mehanskih lastnosti. Izredno pomembne so tudi električne lastnosti in toplotna prevodnost nanokompozitov.

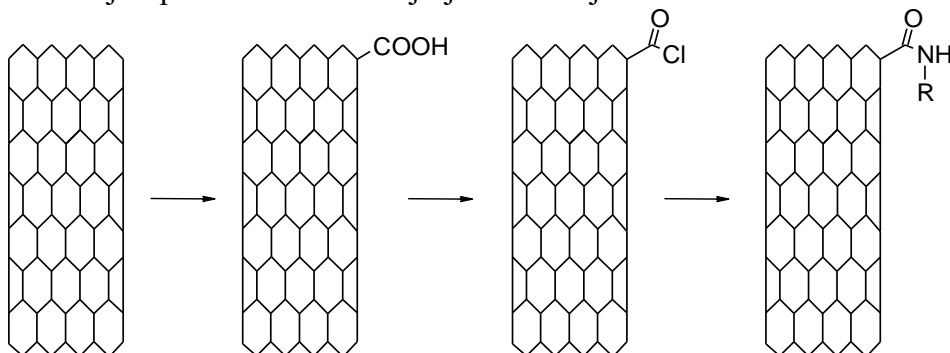
Za pripravo nanokompozitov so predvsem zanimive SWNT, ki pa so, predvsem, če so zelo čiste, bistveno dražje od MWNT. Poleg tega, ker so izredno tanke (≈ 2 nm) imajo veliko specifično površino in se z Van der Waalsovimi silami povezujejo v obliko snopičev. MWNT so manj agregirane, nimajo pa tako dobrih mehanskih, lastnosti, termične in električne prevodnosti. Vendar se, z manjšanjem premera, lastnosti teh približujejo lastnostim SWNT.

Pri uporabi CNT za pripravo nanokompozitov naletimo na podoben problem, kot pri uporabi glinenih delcev. Nanocevke so v obliki snopičev, ki jih med seboj držijo Van der Waalsove sile. Z vmešavanjem v polimer snopičev ne moremo razbiti, zato namesto nanokompozita dobimo kompozit z majhnimi skupki CNT. Interakcije med CNT in polimerom so običajno slabe, zato ne dobimo ojačevalnega učinka. Poleg tega CNT lahko drsijo ena ob drugi, kar lahko še dodatno poslabša mehanske lastnosti. Zato moramo pred pripravo nanokompozitov izvesti modifikacijo CNT, kar lahko storimo fizikalno ali kemijsko.

5.3.1 Kovalentna modifikacija ogljikovih nanocevk

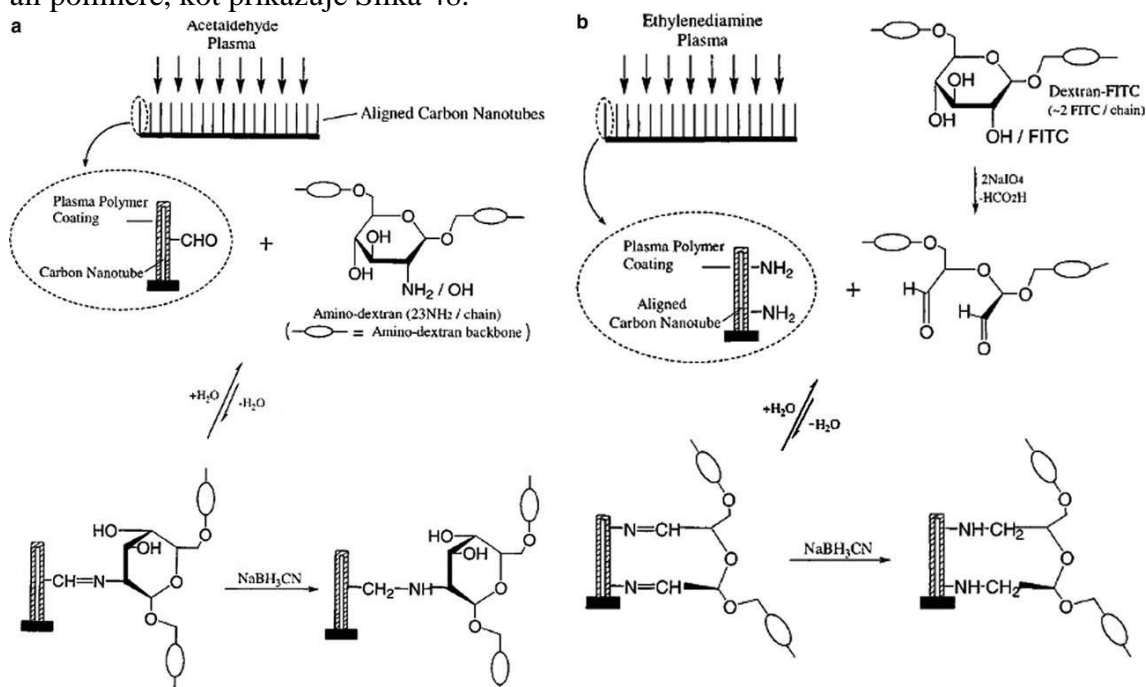
S kovalentno modifikacijo CNT lahko izboljšamo učinkovitost prenosa mehanskih napetosti v kompozitu, vendar istočasno poškodujemo strukturo nanocevk. To lahko poslabša njihove mehanske lastnosti in s tem ojačevalni učinek, predvsem pa zmanjša njihovo električno prevodnost. Z modifikacijo torej vedno večamo jakost medfaze na račun jakosti polnila. Funkcionalne skupine, ki jih vežemo na CNT so lahko majhne molekule ali pa polimeri.^{103, 104} Do modifikacije CNT pride že pri njihovem čiščenju. To običajno poteka z dušikovo kislino, ki ji sledi zmes dušikove in žveplene kisline. Pri tem poteče oksidacija, odpre se vrh nanocevk in nastane karboksilna (-COOH) skupina. Če uporabimo zmes koncentrirane HNO₃ in H₂SO₄ lahko pride do cepitve dolgih CNT na manjše segmente. Zaradi karboksilnih skupin lahko CNT suspendiramo v vodi, pri čemer nastane stabilna suspenzija.

Karboksilno skupino lahko pretvorimo v kislinski klorid, ki lahko reagira z aminskimi ali OH skupinami, vezanimi na večjo molekulo ali celo polimer. S kemijsko vezavo dolgih organskih molekul na površino CNT pa lahko pripravimo nanocevke, ki so topne v organskih topilih. Tako modificirane nanocevke so bistveno bolj mešljive s polimeri, saj organske molekule povečajo interakcije s polimerom in zmanjšajo interakcije med samimi nanocevkami.



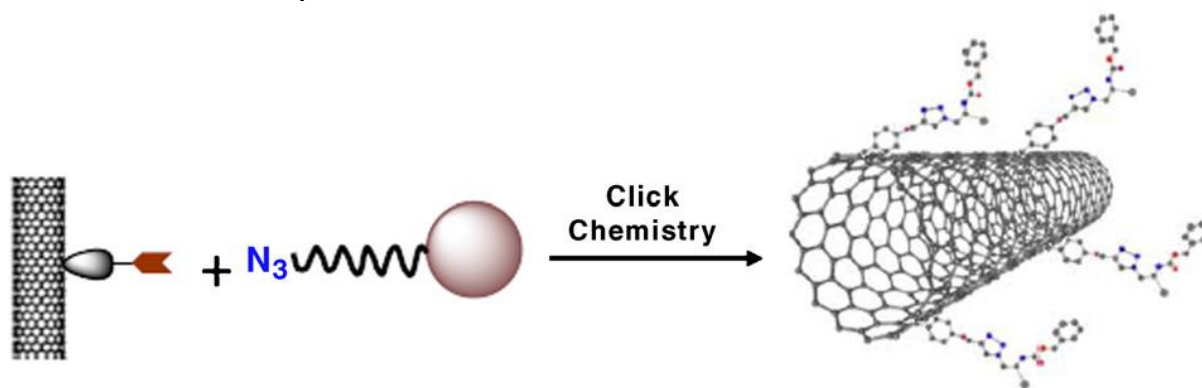
Slika 47: Modifikacija CNT s kovalentno vezavo organskih molekul.

Na nanocevkke lahko uvedemo reaktivne skupine tudi z uporabo plazme. Z različno atmosfero plazme, uvedemo različne skupine. Z uporabo acetaldehida uvedemo aldehydno, z etilendiaminom pa amsko skupino.¹⁰⁵ Na te skupine lahko vežemo druge majhne molekule ali polimere, kot prikazuje Slika 48.



Slika 48: Modifikacija CNT s plazmo in vezava polimerov na modificirano površino.¹⁰⁵

Poleg teh dveh načinov lahko CNT modificiramo tudi z različnimi reakcijami (Pratova, Binglova reakcija), ki so bile prvotno razvite za modifikacijo fulerena. Veliko različnih modifikacij je bilo izvedenih s klik kemijo (Huisgenove (3+2) cikloadicije,...). Na ta način niso vezali le manjših molekul pač pa tudi polimere, ki so imeli na koncu verige ustrezno reaktivno skupino.¹⁰⁶



Slika 49: Modifikacija CNT s klik kemijo.¹⁰⁶

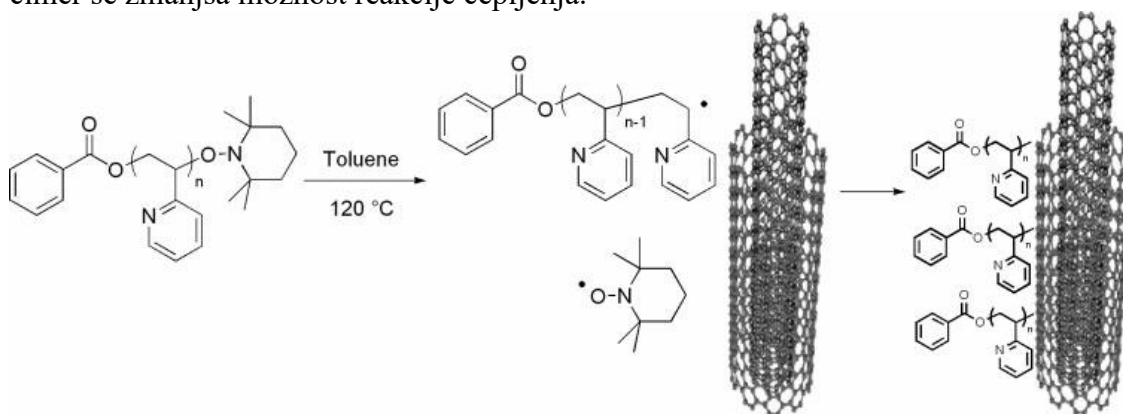
5.3.2 Modifikacija CNT s polimeri

Z vezavo polimerov na CNT ne izvedemo le modifikacije površine, pač pa pripravimo polimerni nanokompozit. Polimere lahko vežemo na dva načina, ki se imenujeta »graftiranje na« (grafting to) in »graftiranje od« (grafting from).

5.3.2.1 Modifikacija CNT s polimeri: »graftiranje na«

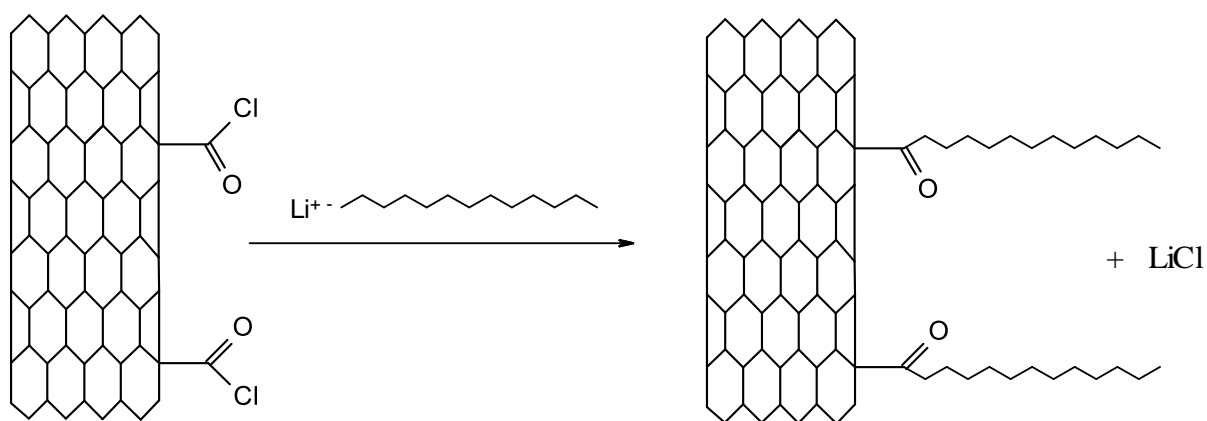
Metoda »graftiranje na« pomeni, da polimere z reaktivnimi končnimi skupinami vežemo na funkcionalne skupine modificiranih CNT. Polimere s končnimi amino in hidoksilnimi skupinami so vezali na CNT, ki so imele -COOH ali -COCl skupine. Na ta način so na CNT vezali polipropioniletilenimin-co-etilenimin (PPEI-EI), poli(stiren-co-aminometilstiren), polietilenoksid z amsko končno skupino, polivinilalkohol in mnoge druge.^{107, 108}

Na CNT so vezali žive polimere z radikalsko reakcijo. Polistiren in poli(3-kaprolakton) ter njuni blok kopolimeri, ki so jih pripravili z TEMPO iniciatorjem, reagirajo z nemodificiranimi nanocevkami.¹⁰⁹ Poleg TEMPO-a so uporabili tudi druge alkoksiamine in ugotovili, da ne vplivajo na graftiranje polimerov na CNT. Na delež cepljenja na CNT pa vpliva dolžina polimerne verige. To razložijo s tem, da daljše verige lahko prekrijejo večji del površine, s čimer se zmanjša možnost reakcije cepljenja.



Slika 50: Modifikacija CNT z živimi polimeri.¹⁰⁹

Na CNT lahko vežemo tudi polimere, sintetizirane z živo anionsko polymerizacijo. Na ta način so na CNT vezali polivinilkarbazol, polibutadien, polistiren itd. Ti polimeri imajo na koncu verige anion na katerega je vezan litij. Pri reakciji s CNT, ki so modificirane s -COCl se anion veže na -CO- skupino, kot kaže Slika 51.



Slika 51: Vezava živega polimera na CNT.

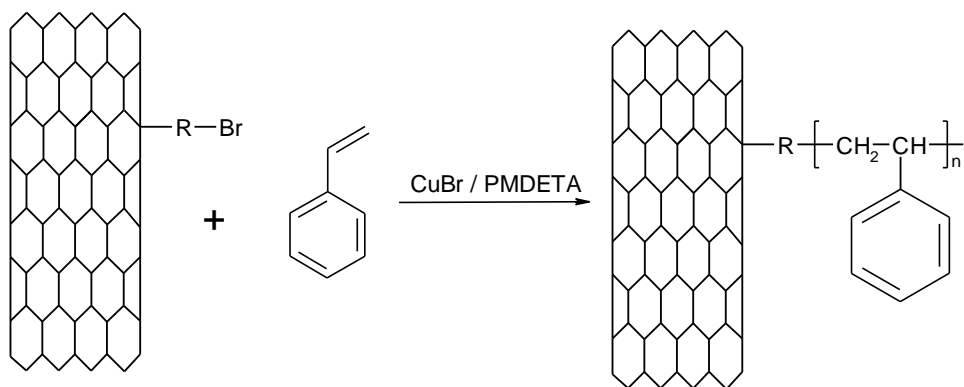
Slabost metode »graftiranje na« je, da je število polimernih molekul, ki se vežejo na CNT relativno majhno. Vzrok za to so sterične ovire med makromolekulami, ki preprečujejo združitev reakcijskih centrov. Njena prednost pa je, da za vezavo na CNT lahko uporabimo polimere, ki imajo dobro definirano strukturo, molsko maso in disperznost.

5.3.2.2 Modifikacija CNT s polimeri: »graftiranje od«

Metoda »graftiranje od« pomeni, da so reaktivne skupine (iniciatorji) kovalentno vezane na površino CNT in polimerne verige rastejo s tega mesta. Na ta način nimamo steričnih ovir in lažje vežemo tudi visokomolekularne polimere. Poleg tega lahko na vsako nanocevko vežemo večje število polimernih verig, kot pri metodi »graftiranje na«.

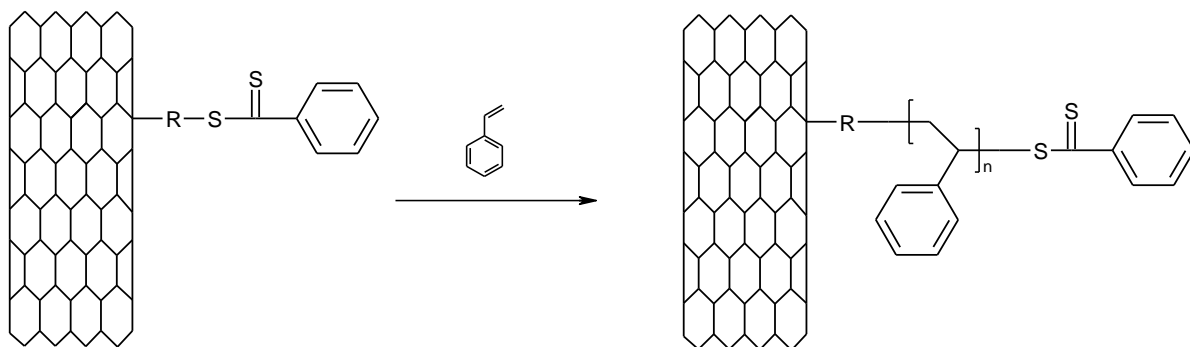
Za pripravo, s polimeri modificiranih CNT, so posebno primerne metode žive ali kontrolirane polimerizacije. Na CNT so vezali TEMPO ter polymerizirali stiren, ki so ga nato prevedli v blok kopolimer PS-*b*-P4VP.

Več različnih polimerov, predvsem PS in akrilate, so vezali na CNT z uporabo ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) polimerizacijske tehnike. Priprava CNT iniciatorja za ATRP polimerizacijo poteka po shemi, ki jo prikazuje Slika 52. Z ATRP so na CNT pripeli tudi visokorazvejene polimere.



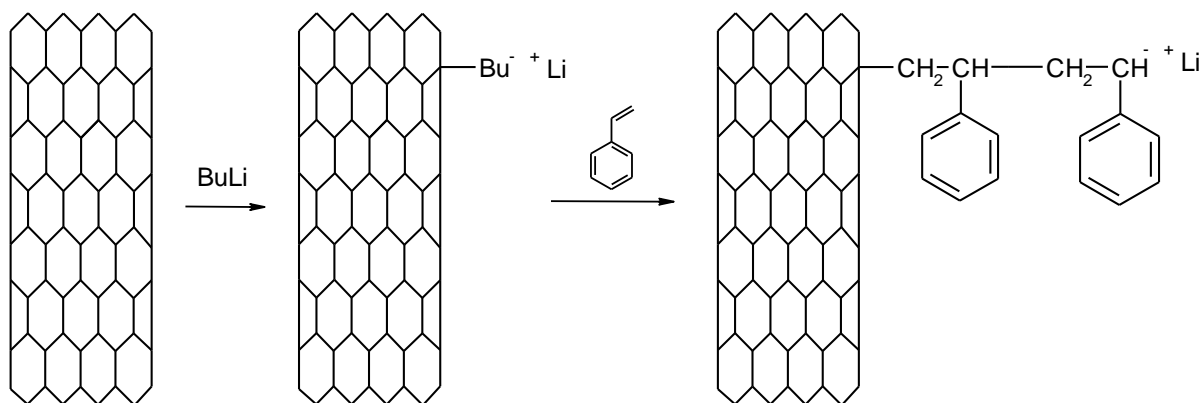
Slika 52: Priprava CNT-iniciatorja za ATRP polimerizacijo.

Z RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) polimerizacijo so CNT modificirali s PS. Na CNT s karboksilnimi skupinami so vezali tiokarbonilno skupino, dodali stiren in iniciator AIBN (Slika 53). Na podoben način so na CNT vezali tudi blok kopolimere PS-PMMA, ter mnoge vodotopne polimere.



Slika 53: Vezava polimera na CNT z živo RAFT polimerizacijo.

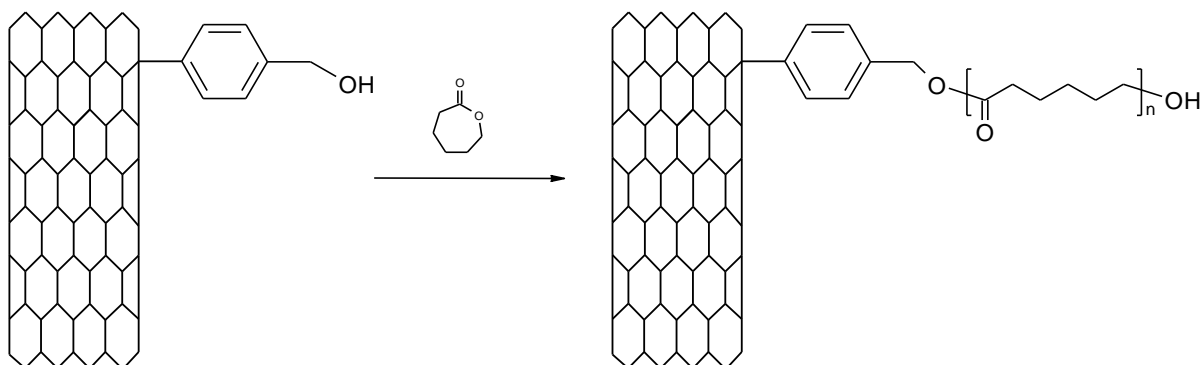
Polistiren in PMMA so na CNT vezali tudi z anionsko živo polimerizacijo. Proces poteka v dveh stopnjah. Najprej se na dvojno vez CNT veže *sec*-butillitij, pri čemer nastane karboanion. Ta napade dvojno vez stirena ter prenese negativni naboj na monomer. Tako dobimo CNT, na katere so vezane žive makromolekule PS.



Slika 54: Vezava polimera na CNT z anionsko živo polimerizacijo

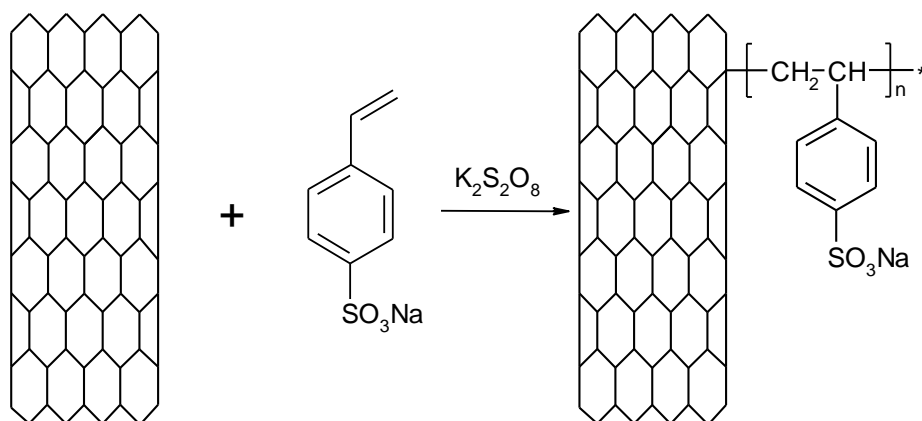
Na podoben način poteka tudi vezava polimerov s kationsko polimerizacijo. To so uporabili za vezavo PEI in politetrametilen etra na CNT. V prvem primeru so izhajali iz amsko funkcionaliziranih CNT, v drugem pa iz acilkloridnih.

Tudi polimerizacija z odpiranjem obroča (ring opening polymerization, ROP) je bila uporabljena za vezavo polimera na CNT. V prvi stopnji so na CNT vezali molekulo s hidroksilno skupino, ki služi kot iniciator. Na ta način so vezali poli(p-dioksanon), polikaprolakton itd.^{110, 111}



Slika 55: Vezava polikaprolaktona na CNT z ROP.

Vezava polimera na CNT pa poteka tudi pri običajni radikalski polimerizaciji, ki jo sprožimo s peroksidnimi iniciatorji. Primarni radikali, ki nastanejo pri razpadu iniciatorja, se vežejo na CNT. Na nanocevkki nastane radikal, ki se veže na monomer, s čimer sproži polimerizacijo. Čim večja je koncentracija CNT v reakcijski zmesi, več primarnih radikalov se veže na CNT. Ti radikali ne sodelujejo v terminaciji polimerizacije, zato molska masa polimernih verig narašča z višanjem koncentracije CNT.¹⁰⁷



Slika 56: Vezava polimera na CNT z radikalsko polimerizacijo.

S polikondenzacijo so pripravili CNT modificirane s poliestri, poliuretani, poliureami in drugimi polimeri. Na SWNT so vezali tudi ROMP iniciator na osnovi pirena ter polimerizirali nonbornen, s čimer so dobili homogen polinonbornenski premaz.¹¹²

5.3.3 Nekovalentna modifikacija ogljikovih nanocevk

Nekovalentna modifikacija ne služi le modifikaciji površine, pač pa za dispergiranje v topilih in v nekaterih primerih za ločevanje CNT po vrsti in kiralnosti.

Prednost nekovalentne modifikacije pred kovalentno je predvsem v tem, da ostane struktura nanocevk, in s tem njihove lastnosti, nespremenjena. Slaba stran nekovalentne vezave je, da je vez med CNT in nekovalentno vezano molekulo lahko šibka. Zato je lahko tudi prenos napetosti med matrico in polnilom slab, s čimer se izgubi ojačevalni učinek polnila. Za nekovalentno modifikacijo se največ uporabljajo različni polimeri, ki CNP ovijejo ali pa oplaščijo.

Nekovalentna modifikacija CNT je pogojena z termodinamskimi pogoji.¹¹³ Pri tem pride do interakcij med CNT in molekulami, oziroma polimeri, ki so večje kot so π - π interakcije med samimi CNT.

Za ustvarjanje interakcij CNT z drugimi molekulami sta pomembni kiralnost in premer CNT. Nanocevk z večjim premerom so manj ukrivljene in zato v nekaterih primerih geometrijsko ustreznejše za tvorbo fizikalnih vezi kot tanjše.

Prve vodne raztopine CNT so pripravili s polistiren sulfonatom in polivinil pirolidonom. Ta dva polimera razbijeta skupke nanocevk z ovijanjem polimera okoli posameznih SWNT. Če zamenjamo topilo, pa se polimer odvijne in nanocevk se izoborijo. Ker imajo CNT močno delokalizirane π elektrone, ki so zmožni tvoriti π - π interakcije z drugimi elektronsko bogatimi spojinami, so za ovijanje zelo primerni konjugirani, elektroprevodni polimeri in nekateri semi-konjugirani polimeri. Še boljše razbijanje skupkov SWNT so dosegli z uporabo stilbenskih visokorazvejanih polimerov. Medtem, ko se CNT ovijejo s polimeri, pa se grafit in ostale nečistoče izločijo. Zato na ta način dobimo izredno čiste in nepoškodovane CNT.^{108, 114}

CNT lahko funkcionaliziramo z biološkimi molekulami, npr. proteini in nukleinskimi kislinami. DNK molekula se zaradi van der Waalsovih interakcij s CNT lahko ovije okoli ali pa ugnezdi znotraj CNT. Amfifilične peptide, ki tvorijo α -vijačnico, so uspešno uporabili za ovijanje in raztapljanje CNT v vodi.

Za dispergiranje CNT v vodi so uspešno uporabili tudi polisaharide, kot so škrob, krompirjev in koruzni amilopektin, ter gumi arabika.

S polimeri oplašene (polymer-encapsulated) MWNT so uspešno pripravili z in situ polimerizacijo n-butyl akrilata (BA) in metil metakrilata (MMA) v prisotnosti MWNT, ki so jo iniciirali z ultrazvokom. Drug način nekovalentne modifikacije je vgradnja CNT v zamrežene amfifilne kopolimerne micle. SWNT so dispergirali v raztopino blok kopolimera polistirena in akrilne kisline (PS-b-PAA). Ob dodatku vode je kopolimer tvoril micle, v katere je oplašil CNT. PAA bloke so nato zamrežili z dodatkom vodotopnega diamina in karbodiimidnega aktivatorja. Tak način oplaščenja omogoča odlično dispergiranje CNT v različnih, tako polarnih kot nepolarnih topilih in polimerih. Ker je ovoj zamrežen tudi ni mogoče izločanje CNT in njihova ponovna agregacija pri predelavi. MWNT so raztopili v vodi in različnih organskih topilih z uporabo polimerov, ki vsebujejo piren.

5.3.4 Priprava polimernih nanokompozitov iz ogljikovih nanocevk

Da bi odlične mehanske lastnosti CNT izkoristili za pripravo nanokompozitov z odličnimi mehanskimi lastnostmi, moramo snopiče CNT razbiti v posamezne nanocevkke, jih dispergirati v polimer in preprečiti nastanek agregatov. Nanokompozite lahko pripravimo iz raztopine, taline ali z in situ polimerizacijo. Tudi pri modifikacijah CNT s polimeri, ki so opisane v prejšnjih poglavjih v bistvu dobimo nanokompozit.^{106, 107}

5.3.4.1 Priprava nanokompozitov polimer/CNT iz raztopine

Običajno polimer raztopimo v ustreznem topilu in ob močnem mešanju dodamo suspenzijo CNT. Za boljše dispergiranje pogosto uporabimo tudi ultrazvok. Po določenem času nanokompozit izoborimo z netopilom, ali pa topilo odparimo, lahko tudi pri znižanem tlaku ali vakuumu.

Problem pri tem načinu priprave nanokompozita je, da se CNT ob odparevanju topila, lahko zopet združijo v agregate. V nekaterih primerih se temu lahko izognemo z obarjanjem nanokompozita v netopilo. Ko raztopina polimera in CNT pride v netopilo, npr. vodo, v trenutku koagulira in CNT ostanejo ujete v matrici polimera. Koagulacijo lahko uporabimo tudi za pripravo nanokompozitnih vlaken. Raztopino brizgamo skozi ozko šobo v netopilo, kjer nastane vlakno z usmerjenimi CNT. Razvitih je bilo še več podobnih metod.

Koagulacija v vročem pa se imenuje metoda, s katero so pripravili nanokompozite s PE. PE so raztopili v vročem topilu, dodali vročo disperzijo CNT v istem topilu ter jih dobro dispergirali z uporabo ultrazvoka. Nato so raztopino ohladili pod temperaturo kristalizacije polimera. CNT delujejo kot nukleacijsko jedro, zato kristali rastejo na njihovi površini.¹⁰⁷

5.3.4.2 Priprava nanokompozitov polimer/CNT iz taline

Nanokompozite iz termoplastov in CNT je najceneje pripraviti v talini. Najprimernejši je dvopolžni ekstruder, s katerim lahko zagotovimo visoke strižne sile, ki so potrebne za razbitje snopičev CNT. Pri tem pa je potrebno optimizirati pogoje ekstrudiranja, temperaturni profil vzdolž ekstruderja in obliko polžnih vijakov. Čeprav je ekstrudiranje najbolj enostavna in ponavadi zelo učinkovita metoda za pripravo kompozitov, pa so dobro dispergiranje CNT v polimeru dosegli tudi v gnetilniku. Velik problem pri ekstrudiranju predstavlja veliko povečanje viskoznosti že pri majhnem dodatku CNT.

Ekstrudiranje je odlična metoda za pripravo nanokompozitov v obliki vlaken ali filmov. Pri vlečenju vlaken se CNT orientirajo v smeri vlečenja, kar prispeva k izboljšanju lastnosti.

5.3.4.3 Priprava nanokompozitov polimer/CNT z in situ polimerizacijo

V ta način priprave nanokompozitov lahko prištevamo vse načine modifikacije CNT s polimeri, ki so bili omenjeni v prejšnjih poglavjih. Različne polimerne nanokompozite so pripravili s polimerizacijo v masi, raztopini, suspenziji ali emulziji. Za dobro in homogeno dispergiranje CNT v monomeru lahko uporabimo ultrazvok, dvo- in trovaljčnik ter močna, dispergirna mešala.

Veliko raziskav je bilo narejeno na področju priprave nanokompozitov z epoksidnimi smolami, ki se uporabljajo za izdelke, ki morajo imeti odlične mehanske lastnosti. Epoksidne smole so običajno preveč viskozne, da bi v njih dobro dispergirali CNT. Zato lahko pripravimo zmes smole, zamreževala in CNT v topilu, z ultrazvokom razbijemo snopiče in agregate, odparimo topilo in zmes segrejemo na temperaturo zamreževanja.

Polimerizacijo epoksidne smole so izvajali tudi v električnem ali magnetnem polju, pri čemer so se CNT orientirale v smeri polja. Nastali kompoziti so imeli boljše termične in električne lastnosti od neorientiranih. Podobne rezultate so dobili tudi pri polimerizaciji stirena v magnetnem polju.

Pri radikalski polimerizaciji MMA in stirena v prisotnosti CNT so opazili, da so se monomeri vezali na CNT. Pri polimerizaciji fenilacetilena z radikalsko polimerizacijo niso zasledili vezave polimera na CNT, pač pa so ugotovili, da se polimer, zaradi π - π interakcij, ovije okoli nanocevke. Nastali kompozit je bil topen v organskih topilih. Podobno prekrivanje površine CNT so opazili tudi pri sintezi drugih elektroprevodnih polimerov.¹⁰⁷

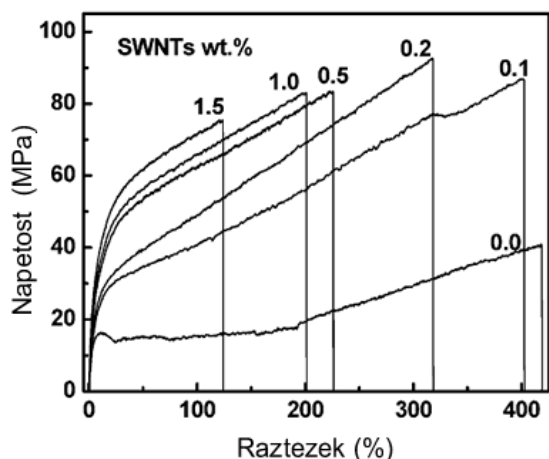
5.3.5 Lastnosti polimernih nanokompozitov s CNT

Zaradi vlaknaste strukture, nizke gostote in odličnih mehanskih lastnosti predstavljajo CNT idealno ojačevalno sredstvo za različne polimere. Elastični modul in trdnost polimernih nanokompozitov običajno raste z večanjem deleža CNT v polimeru, z boljším dispergiranjem in usmerjenostjo CNT. Vendar pa je trdnost nanokompozitov bistveno manjša, kot so teoretični izračuni. Največjo trdnost, 1,8 GPa, so dosegli pri pripravi vlakna iz PVAL s 60 % CNT. Elastični modul PE pa so z dodatkom le 5 % CNT povečali iz 0,65 na 1,25 GPa.¹¹⁵ Z višanjem koncentracije CNT pa se trdnost le malo poveča. Vzrok za to je verjetno v povečani viskoznosti in nastanku napak, ki so posledica aglomeracije. Med CNT v skupku so le šibke privlačne sile, zato pri napetosti lahko pride do zdrsa cevke ob cevki.

Z vezavo organskih skupin na CNT se izboljša prenos napetosti med polimerom in CNT. Z dodatkom le 1% fluoriranih CNT so dosegli 145 % višji elastični modul in trikrat višjo natezno trdnost polietilenoksida.¹¹⁶ Spremembe mehanskih lastnosti nanokompozita s CNT, na katere so cepili molekule PA6 prikazuje Slika 57. Pri le 0,5 % CNT se podvoji natezna trdnost, a se raztezek pri pretrgu prepolovi. To je predvsem pomembno pri uporabi CNT v elastomerih, npr. avtomobilskih gumah, tesnilih, itd.

Zaradi visoke električne prevodnosti in same oblike oz. dimenzij CNT se že pri majhnem dodatku CNT močno poveča električna prevodnost polimerov. V nekaterih primerih so dosegli nekaj redov velikosti večjo prevodnost že z dodatkom 0,1 %. Pri tako majhnem dodatku se ne spremenijo druge pomembne lastnosti polimera, npr. prozornost, viskoznost taline, mehanske lastnosti. Največkrat postanejo polimeri že z dodanim 1 % CNT toliko elektroprevodni, da preprečujejo nastanek statične elektrike. Pregled rezultatov pa kaže da so različni avtorji dobili zelo različne rezultate, kar je lahko posledica razlik v lastnostih CNT, načinu priprave nanokompozitov, procesnih parametrov itd.

Na električno prevodnost lahko vplivamo z urejanjem CNT s pomočjo električnega toka. Električna prevodnost epoksi/MWCNT se bistveno poveča, če zamreževanje izvedemo, tako v izmeničnem kot enosmernem električnem polju, boljše rezultate pa so dobili v izmeničnem.



Slika 57: Natezni test nanokompozitov PA6/CNT z različnim deležem CNT.¹¹⁷

Polimeri so običajno slabi prevodniki toplote, kar včasih omejuje njihovo uporabo. Zaradi odlične toplotne prevodnosti CNT so bila pričakovanja, da bo z mešanjem s CNT mogoče narediti toplotno prevodne polimere. Kljub temu, da so dosegli že z 1-3 % CNT nekajkrat višjo toplotno prevodnost, pa je bila ta še vedno veliko pod pričakovanimi in izračunanimi vrednostmi. Vzrok za to naj bi bil v izredno slabi toplotni prevodnosti medfazne površine CNT/polimer. Ena od možnosti izboljšanja toplotne prevodnosti medfaze je kovalentna modifikacija CNT. Vendar pa taka modifikacija poslabša toplotno prevodnost same CNT. Funkcionalizacija izboljša toplotno prevodnost le pri krajših nanocevkah ($L/D < 1000$). Opazili so tudi, da toplotno prevodnost izboljša orientacija CNT v isto smer.¹¹⁸

CNT izboljšajo toplotno stabilnost in zmanjšajo gorljivost polimerov. Razlag za to, da že z majhnim deležem CNT dosežemo močno zmanjšanje gorljivosti, je več. CNT slabo gorijo in zato predstavljajo oviro izhajanju razpadnih produktov. Na površini zato nastajajo saje, ki preprečuje gorenje. CNT pa tudi dobro prevajajo toploto, zato na ta način hladijo mesto gorenja. Boljši učinek imajo SWNT kot MWNT, opazili pa so tudi sinergistični učinek delovanja z glinenimi minerali. Zmanjšanje gorenja je večje pri daljših in bolj dispergiranih CNT.

5.3.6 Uporaba polimer/CNT nanokompozitov

Uporaba polimer/CNT nanokompozitov je še vedno relativno majhna. Vzrok za to je visoka cena CNT, ki pa se je, z začetkom industrijske proizvodnje, že močno znižala.

Mnogo se pričakuje na področju priprave polimer/CNT nanokompozitov, s katerimi naj bi pripravili bistveno lažje in močnejše izdelke. Na trgu je več športnih artiklov, kjer cena ni tako pomembna. Izdelano je prvo dirkalno kolo z okvirjem, ki vsebuje CNT, tenis loparji itd. Električno prevodnost nanokompozitov izkoriščajo za izdelavo cevi in rezervoarjev za gorivo, saj se na njih ne razvije statična elektrika.

Izdelani so že električni kabli, ki imajo na površini izolacije plast nanokompozita s CNT. Ob gorenju te plasti se tvori plast saje, ki prepreči gorenje notranje plasti kabla.

V kombinaciji CNT s prevodnimi polimeri so izdelali tudi superkondenzatorje, ki lahko shranijo velike količine energije, katero lahko tudi zelo hitro sprejemajo in oddajajo.

Kompoziti s prevodnimi polimeri so uporabni tudi za sintezo različnih senzorjev, od pH do različnih biosenzorjev (DNK senzorji).

Njihova električna prevodnost se lahko izrablja za zaščito pred elektromagnetnim sevanjem.

Mnogo raziskav poteka na področju dostave zdravilnih učinkovin. CNT zelo enostavno prebijejo celično membrano in dostavijo peptide, proteine itd. Ta njihova lastnost pa je lahko tudi škodljiva, zato je z njimi treba izredno previdno ravnati.

6 SOL-GEL METODA IN HIBRIDNI MATERIALI

Sol-gel je sintezna metoda, katere začetki segajo v sedemdeseta leta 19. stoletja. Takrat so študirali pripravo SiO_2 iz tetraetil ortosilikata (tetraetoksi silana) (TEOS) v kisljih pogojih. Njeno uporabnost za pripravo delcev, keramike, premazov, itd. pa so spoznali šele na koncu 20. stoletja.

Sol-gel metoda je anorganska polimerizacija, pri kateri organokovinske monomere pretvorimo v koloidno raztopino (sol), ki jo nato prevedemo v zamreženo strukturo (gel) ali delce. Izhodne surovine za sol-gel procese so kovinski alkoksidi ali kloridi, ki lahko hidrolizirajo in kondenzirajo. Z izrazom gel pa si ne smemo predstavljati gel, kakršnega običajno dobimo pri zamreženju polimerov. Pogosto je koncentracija gela tako nizka, da je tekočina nizko viskozna in torej lahko tekoča. Če gel posušimo, nastane porozen keramičen material, ki ga lahko s sintranjem prevedemo v neporozno keramiko. Nanodelce iz gela dobimo s sušenjem v spreju ali centrifugiranjem. Gel lahko preoblikujemo tudi v keramična vlakna.

Iz začetnih raziskav na področju priprave keramike in kovinskih oksidov s sol-gel metodo se je področje razširilo na pripravo organsko-anorganskih materialov, oziroma hibridnih materialov.

6.1 Priprava kovinskih oksidov s sol-gel metodo

Kovinski oksidi postajajo vse pomembnejši materiali na mnogih tehnološko pomembnih področjih. Uporabljajo se v mikroelektroniki, optoelektroniki, za proizvodnjo in shranjevanje energije, kot katalizatorji za različne kemijske reakcije, nosilci zdravilnih učinkovin, za izdelavo senzorjev, itd. Sol-gel metoda omogoča sintezo kovinskih oksidov v obliki prahov, nanodelcev, nanofilmov, monolitov in vlaken različnih dimenzij, oblik, poroznosti ter z različnimi površinskimi lastnostmi.

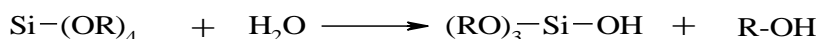
Klasična metoda priprave kovinskih oksidov poteka s segrevanjem zmesi prahov pri visokih temperaturah. Na ta način dobimo termodinamsko stabilne oblike kovinskih oksidov, ne moremo pa kontrolirati velikosti delcev ali njihove oblike. Za pripravo majhnih delcev moramo uporabiti mletje, ki pa je včasih, zaradi velike trdote, težavno in energijsko potratno. Za spremembo površinskih lastnosti delcev je potrebna še naknadna modifikacija površine.

Če želimo pripraviti delce kontroliranih dimenzij, moramo izhajati iz tekočih prekurzorjev. Razvitih je več sinteznih metod (sol-gel, hidrotermalna, termični razpad organokovinskih spojin...), s skupnim imenom mehka kemija (originalno »chimie douce«, sedaj bolj znana kot Soft chemistry), ki omogočajo sintezo pri relativno nizkih temperaturah in dobro kontrolo reakcije. Med njimi ima zelo velik potencial sol-gel metoda, ki omogoča tako izdelavo delcev, nanodelcev, filmov, vlaken in pen. Najprej se je razvila sol-gel metoda v vodnem mediju, ki ima za pripravo nanodelcev določene slabosti. Nato so se razvile razne metode brez uporabe vode, izključno v organskem mediju, ki ima pred vodnim sistemom vrsto prednosti. Te so uporabne predvsem, ko želimo pripraviti kristalinične nanodelce točno določene in enakomerne velikosti.¹¹⁹

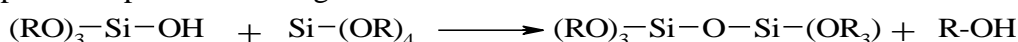
6.1.1 Priprava kovinskih oksidov s sol-gel postopkom v vodnem mediju

Praktično vsi sol-gel postopki za pripravo tako kovinskih oksidov, kot hibridnih materialov, temeljijo na preko sto let stari reakciji priprave SiO_2 s kislinsko hidrolizo TEOS. Poleg kovinskih alkoksidov se lahko uporabljajo tudi kovinski kloridi, ki prav tako reagirajo z vodo, pri čemer nastane HCl . V nekaterih primerih lahko uporabimo tudi druge anorganske soli, nitrate, sulfate, itd.

Prva stopnja reakcije je hidroliza silana, pri kateri na Si atomu dobimo vezano OH skupino.



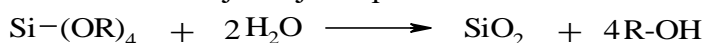
Druga stopnja je kondenzacija, pri kateri reaktivna hidroksilna skupina reagira z drugo molekulo alkoksisilana, ali hidroksilno skupino. Nastanejo siloksani, v katerih so atomi silicija povezani preko kisikovega atoma.



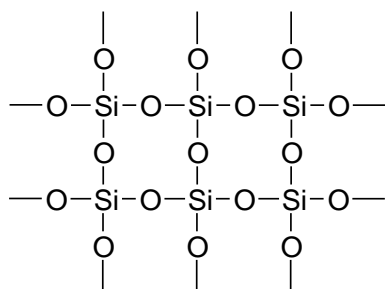
Če je vode dovolj, se reakcija nadaljuje do nastanka SiO_2 .



Zato lahko reakcijo krajše napišemo kot:



Struktura SiO_2 pa ni molekula Si z dvema atomoma kisika, pač pa so na vsak Si atom vezani štiri kisikovi atomi. Nastane zamrežena struktura



Slika 58: Struktura silicijevega dioksida.

Na enak način, kot v predstavljenih reakcijah lahko sintetiziramo tudi druge anorganske okside, kot so TiO_2 , Al_2O_3 , ter mešane okside PbTiO_3 , SrTiO_3 in hibridne, organsko-anorganske materiale.

Priprava kovinskih oksidov v vodnem mediju je razmeroma enostavna, če želimo sintetizirati večje delce ali filme. Priprava nanodelcev pa, zaradi velike reaktivnosti prekurzorjev, tako halidov kot alkoksidov ter velikega števila parametrov, ki jih moramo regulirati (koncentracija, pH, temperatura, mešanje...) ni enostavna. Že majhna sprememba kateregakoli parametra lahko povzroči velike spremembe v morfologiji nanodelcev. Reakcije so zato pogosto slabo ponovljive.

Druga slabost sinteze v vodnem mediju je, da so nastali nanodelci običajno amorfni in jih moramo v kristalno obliko pretvoriti s segrevanjem, pogosto na več $100\text{ }^\circ\text{C}$. Pri tem se lahko spremenita tako velikost kot oblika nanodelcev.

6.1.2 Sol-gel v organskem mediju

Kovinski oksidi v obliki nanodelcev postajajo vse bolj pomembni na različnih tehnoloških področjih, kjer ni pomembno le, da uporabimo nanodelce, pač pa morajo ti nanodelci imeti točno določeno dimenzijo, vsi delci pa morajo biti enakih dimenzij, v ozkih mejah tolerance. Priprava monodisperznih magnetnih nanodelcev je nujna za proizvodnjo multi-terabitnih trdih diskov, barva polprevodnikov za optične aplikacije pa je zelo odvisna od velikosti in monodisperznosti nanodelcev. S sol-gel postopkom v vodi je to pogosto težko doseči, saj je reakcija zelo hitra in občutljiva na manjše spremembe reakcijskih pogojev. Poleg tega, določene kovinske okside, s sol-gel metodo v vodnem mediju, lahko pripravimo le v amorfni, ne pa tudi kristalni obliki. Tem težavam se izognemo s pripravo nanodelcev v organskem mediju, kjer so reakcije bistveno počasnejše in jih zato lažje kontroliramo. Sinteza je zato bolj ponovljiva, lažji pa je tudi prehod na sintezo večjih količin. Morfologija kovinskih oksidov, ki jih sintetiziramo v organskem mediju, je zelo odvisna od vrste izhodne spojine in vrste topila. S spreminjanjem organskega medija lahko vplivamo na velikost nanodelcev, njihovo obliko, površinske lastnosti, včasih pa tudi kristalno strukturo. Reakcije v organskem mediju so počasne, zato lahko dobimo visoko kristalinične nanodelce.

Sol-gel reakcije v organskem mediju lahko v grobem razdelimo na dve skupini:¹²⁰

1. Sol-gel metoda s površinsko aktivnimi sredstvi
2. Sol-gel metoda s topilom

Pri tem je treba tudi povedati, da mnogi procesi, ki so opisani, ne spadajo med sol-gel procese v striktnem pomenu besede. Ker pa iz organskih prekurzorjev nastanejo kovinski oksidi, tako kot pri sol-gel metodi, pa se je uveljavil nekoliko širši pogled na to tematiko. Drug izraz, ki se uporablja za nekatere od teh reakcij, je solvotermalna sinteza.

6.1.2.1 Sol-gel metoda s površinsko aktivnimi sredstvi

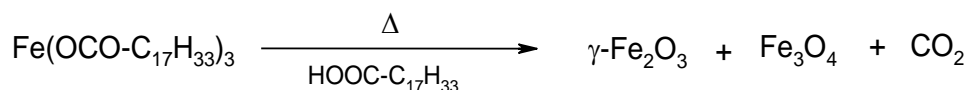
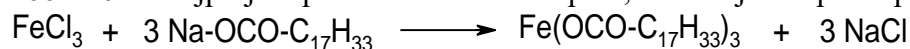
Površinsko aktivne snovi (PAS) imajo strukturo »rep-glava«, kjer je rep iz nepolarne alifatske verige, glava pa je polarna. Metoda največkrat temelji na segrevanju reagenta v vroči raztopini PAS, oziroma vbrizganju reagenta v PAS, ki ima več funkcij. Služi za stabiliziranje nanodelcev v topilu, oziroma preprečuje aglomeracijo, omogoča kontrolo rasti delcev, distribucijo velikosti delcev in morfologijo. Pogosto pri sintezi uporabljamo zmesi različnih PAS, ki imajo različno funkcijo med sintezo. Običajne temperature za sintezo so 250-350 °C.

Glavni parametri, ki vplivajo na potek reakcije in obliko, ter velikost delcev so koncentracija reagentov, čas reakcije, temperatura ter vrsta PAS (oziroma zmesi PAS).

Slaba stran te metode je, da nanodelci vsebujejo precej velik delež organskih nečistoč, ki so pogosto tudi toksični, kar ni problem, če jih ne uporabljamo v medicinske namene. Dobra sposobnost redispergiranja nanodelcev, ki je posledica PAS, vezanih na nanodelce, onemogoča dostopnost do površine in s tem uporabo teh delcev za senzorje in katalizatorje.

S to metodo pogosto dobimo monodisperzne nanodelce, ki se lahko urejajo v dvodimenzionalne superkristale. Kot monodisperzne delce štejemo tiste, katerih velikost ne odstopa za več kot 5 %. Sinteza velikih količin nanodelcev v tako ozkem območju dimenzij je še vedno težavna in pogosto lahko sintetiziramo le gram ali manj. Na ta način so pripravili nanodelce ZnO, TiO₂, ZrO₂, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄ itd. Največkrat uporabljena površinsko aktivna sredstva so trioktilfosfinoksid, laurinska kislina, tributilfosfin oksid, 1,2-heksdekandiol, oleinska kislina in oleilamin. Prekurzorji pa so običajno kloridi (WCl₄, FeCl₃), acetati (Zn(OOCCH₃)₂), alkoholati (Ti-(O-iPr)₄, Zr-(O-iPr)₄) in karbonili (Fe(CO)₅, W(CO)₆).¹¹⁹

Večjo količino (40 g), magnetnih nanodelcev, so sintetizirali iz železovega klorida v dveh stopnjah.¹²¹ Najprej so sintetizirali železov oleat, ki so ga raztopili v 1-oktadekenu in oleinski kislini. Reakcijsko zmes so nato počasi segreli na 320 °C. Pri tej temperaturi hitro poteče reakcija, kar se opazi s spremembo barve, ki postane rjavo črna. Pri segrevanju Fe-oleata, pri 200-240 °C najprej razpade ena oleatna skupina, naslednji dve pa razpadeta pri ≈300 °C.

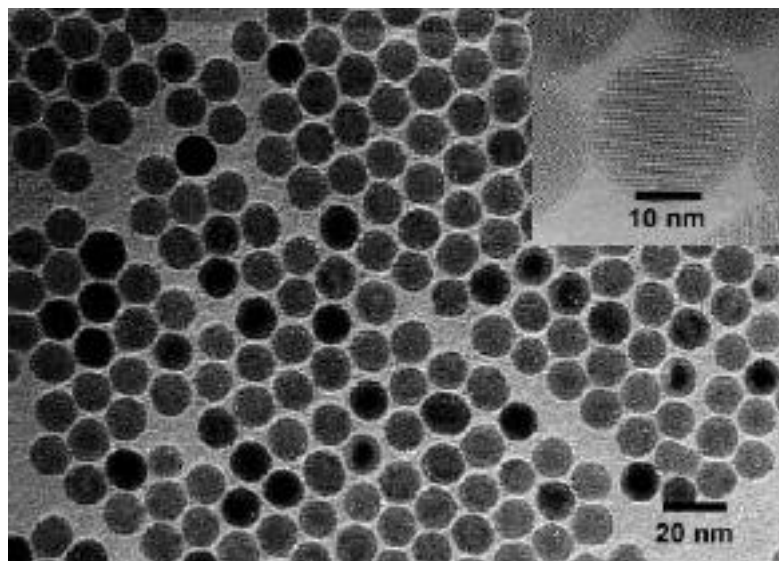


Nanodelce so oborili z dodatkom etanola in jih odstranili s centrifugiranjem. Tako sintetizirani nanodelci niso agregirani in jih lahko redispergiramo v različnih organskih topilih.

Velikost delcev lahko reguliramo s spreminjanjem koncentracije oleinske kisline in temperature. Višje je bilo vrelišče topila, večji delci so nastali. Opazna pa je tudi razlika v kemijski sestavi železovega oksida. Manjši nanodelci (≈5 nm) so vsebovali v glavnem $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, z večanjem do 22 nm pa se je večala vsebnost Fe_3O_4 .

Na podoben način so iz Zn oleata in Zn stearata pripravili večje količine nanodelcev ZnO, velikih 3-5 nm, ki so jih lahko posušili in ponovno redispergirali v organskih topilih.¹²²

Če v prisotnosti oleinske kisline segrevamo Fe-pentakarbonil nastanejo nanodelci kompleksa železa in oleinske kisline. Železo pretvorimo v $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ z dodatkom blagega oksidanta, trimetilamin oksida. Nastanejo visokokristalinični in monodisperzni nanodelci, ki jih prikazuje Slika 59.



Slika 59: TEM in HR-TEM 13 nm velikih delcev $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.¹²³

6.1.2.2 Sol-gel metoda kontrolirana s topilom

Uporaba topil ima v primerjavi z uporabo PAS nekatere prednosti. Reakcije običajno potekajo pri temperaturah 50-200 °C, kar je nižje kot pri PAS, produkti pa so bistveno čistejši, ker niso oviti s PAS. To je predvsem pomembno, ko pripravljamo nanodelce za katalizatorje in senzorje. Nekatera organska topila delujejo kot reagent, istočasno pa kontrolirajo rast kristalov. Največkrat so to topila, ki vsebujejo kisik, lahko pa tudi amini in nitrili s kratkimi alkilnimi

verigami, celo toluen in mesitilen. Topila brez kisika lahko uporabimo le, če je kisik prisoten v izhodni spojini.

Organska topila in/ali organski produkti reakcije se lahko vežejo na nastali kristal in s tem preprečujejo njegovo rast (capping agent). Včasih kažejo tudi večjo afiniteto do določene plasti v kristalu in s tem omejujejo rast le v določeni smeri, s čimer vplivajo na morfologijo delcev. Privlačne sile med nanodelci in organskimi nepolarnimi molekulami so bistveno manjše, kot pri uporabi PAS, zato včasih pride do agregacije nanodelcev. Temu se lahko izognemo z dodatkom manjših količin PAS ali z naknadno modifikacijo površine.

V glavnem se uporabljajo naslednje kombinacije reagentov in topil:¹¹⁹

Kovinski halid z alkoholi

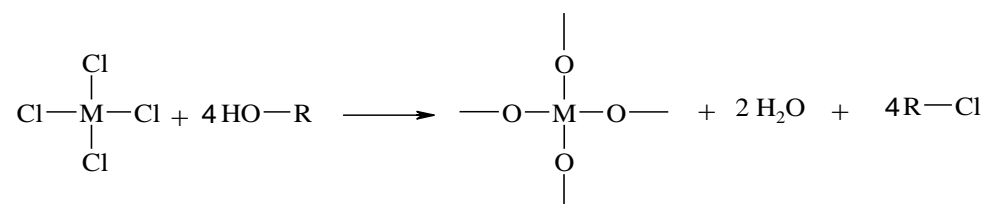
Kovinski alkoksid z alkoholi

Kovinski alkoksid s ketoni ali aldehidi

Kovinski acetilacetonati z alkoholi, amini in nitrili.

6.1.2.2.1 Kovinski halid z alkoholi

Ta metoda je verjetno najbolj raziskana, predvsem reakcija TiCl_4 z različnimi alkoholi. Mnogi kovinski halidi zelo hitro reagirajo z alkoholi, zato reakcije potekajo že pri nizkih temperaturah. Kot najboljši alkohol velja benzilni alkohol, ki omogoča sintezo različnih nanodelcev kovinskih oksidov in dobro kontrolo velikosti nanodelcev. Reakcija poteka pri relativno nizkih temperaturah (100-200 °C), kar nam omogoča tudi funkcionalizacijo nanodelcev z drugimi organskimi spojinami. Če uporabimo dopamin ali 4-t-butilkatehol, lahko delce po sušenju ponovno dispergiramo v vodi ali organskem topilu.

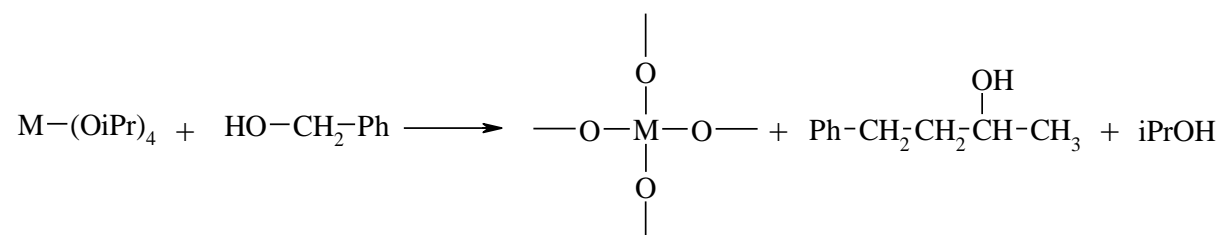


6.1.2.2.2 Kovinski alkoksid z alkoholi

Pri uporabi kovinskih halidov, kot prekursorjev za sintezo oksidov, halidi ostanejo kot nečistoča v končnem produktu. Zato so nanodelci včasih neuporabni za aplikacije, kot so izdelava senzorjev ali katalizatorjev. Temu se izognemo z uporabo kovinskih alkoksidov, ki reagirajo z alkoholi ali glikoli. Ta metoda je predvsem uporabna za sintezo TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_3 , In_2O_3 itd.

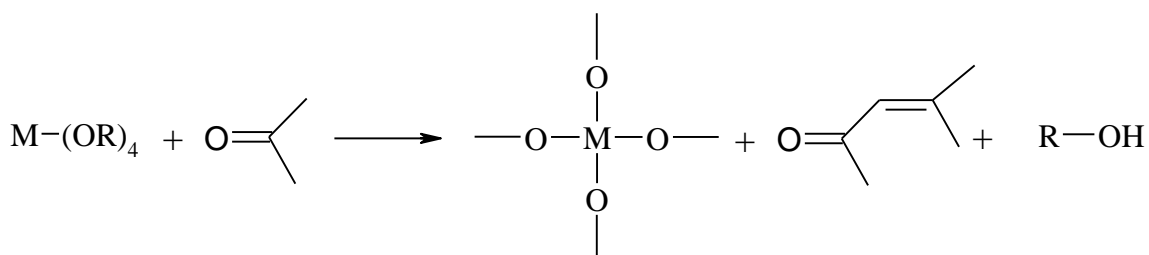
Na ta način lahko sintetiziramo tudi mešane kovinske okside. BaTiO_3 so sintetizirali tako, da so kovinski Ba raztopili v benzilnem alkoholu in dodali titanov tetraizopropiloksid. Reakcija poteka 48 ur pri 220 °C. Nastanejo nanodelci dimenzij 5-8 nm.

Pri tej metodi običajno nastanejo sferični nanodelci., bolj poredko pa lamelarni (itrijev oksid) ali pa nanožičke (wolframov oksid).



6.1.2.2.3 Kovinski alkoksid s ketoni ali aldehidi

Glavna težava pri reakcijah z benzilnim alkoholom je, da deluje kot reducent. Zato se v nekaterih primerih ne nastanejo oksidi, ampak kovine (npr. Pb, Cu). Temu se izognemo s pripravo v topilih, ki nimajo reducirnih lastnosti, ketoni in aldehidi. Na ta način so pripravili ZnO, TiO₂, In₂O₃, PbTiO₃, PbZrO₃, BaSnO₃,

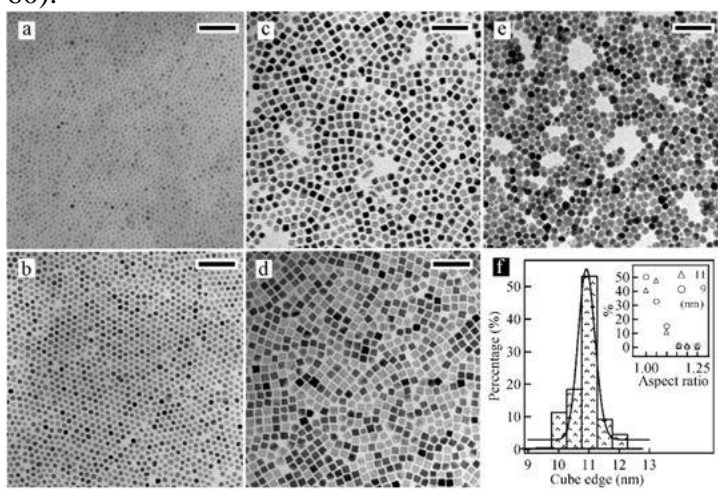


6.1.2.2.4 Kovinski acetilacetonati z alkoholi, amini in nitrili

Kovinski acetilacetonati imajo pred drugimi prekurzorji določene prednosti, predvsem so stabilni na zraku in vlagi. Poleg tega so tudi cenovno dostopni.

S to metodo so pripravili nanodelce ZnO, γ -Ga₂O₃, In₂O₃ SnO₂.

Pripravimo lahko tudi nanodelce mešanih oksidov, npr. CoFe₂O₄, ki so ga pripravili iz zmesi kobaltovega in železovega acetilacetonata, v prisotnosti oleinske kisline, z oleilaminom (Slika 60).



Slika 60: TEM mikrofografije CoFe₂O₄ in porazdelitev velikosti delcev sintetiziranih iz Fe(III) in Co(II) acetilacetonata.¹²⁴

6.2 Nanopremazi

Z besedo nanopremazi označujemo več vrst premazov. To so lahko klasični premazi, ki vsebujejo nanodelce in/ali imajo površino strukturirano na nano nivoju. Lahko pa so tanki, nevidni, praktično enoplastni premazi. Ti so običajno narejeni s sol-gel postopkom iz razredčenih (običajno 2-5 %) raztopin organosilanov v vodi ali alkoholu. Uporabljajo se kot zaščitni premazi, ki ščitijo površino pred umazanijo in omogočajo lahko čiščenje (Easy-to-clean).

Silani, ki se uporabljajo v te namene, imajo običajno eno dolgo alkilno verigo in tri alkoksi (metoksi ali etoksi) skupine. Za boljšo vodo-in oljeodbojnost lahko uporabimo tudi fluorirane silane, ki naredijo površino podobno teflonu. Ko jih naneseemo na material, alkoksi skupine reagirajo s hidroksilnimi skupinami (steklo, keramika, les, beton, bombaž) na površini. Vež je močna, zato so ti premazi, kljub temu da jih praktično ne vidimo, močno vezani na površino. Površina postane hidrofobna in oleofobna, zato odbija vodno in drugo umazanijo. Odbojni učinek je dolgotrajen, leto ali več, če ni mehanske obremenitve. Nekoliko slabše in manj trajno pa je delovanje na kovinah in plastičnih izdelkih, ki nimajo OH skupin, na katera bi se silani vezali.

Na zaščiteneh površinah se voda, ali druga umazanija, ne razlije, pač pa tvori kapljice (Slika 61). Uporaba teh premazov omogoča čiščenje brez uporabe detergentov, čiščenje je hitrejše in lažje.

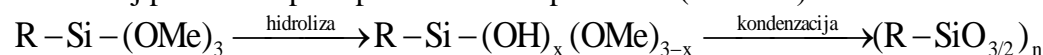


Slika 61: Nevidna zaščita pred vlago in umazanijo. Olje in vino se na zaščiteni površini betona in lesa oblikujeta v kapljice in ne moreta prodreti v notranjost.

S klasičnimi premazi, v katere vgradimo nanodelce in imajo površino strukturirano na nano nivoju, lahko pripravimo samočistilne premaze. Na trgu so fasadne barve s takoimenovanim »Lotus efektom«. Zaradi hrapavosti na nano nivoju je površina stika med umazanijo in zaščiteno površino izredno majhna. Zato so zelo majhne tudi privlačne sile. Dežne kaplje zato poberejo in odstranijo vso umazanijo, ki se nabere na fasadi.

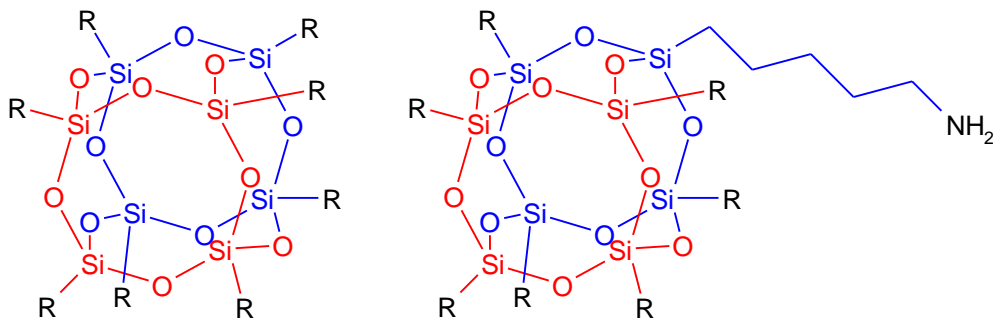
6.3 Polikotni oligomerni silseskvioksani – POSS

S sol-gel polimerizacijo trialkoksi silana ali triklorosilana lahko nastajajo silseskvioksani s splošno formulo $(\text{RSiO}_{3/2})_n$. Pri tem je seveda potrebno optimizirati pogoje, da nam ne nastane zamrežen produkt. Reakcije običajno potekajo v topilu, kar otežuje zamreževanje. Ob sintezi POSSov nastajajo tudi druge spojine, delno odprti obroči, lestvaste itd. Delež POSS-a v reakcijskem produktu je odvisen od koncentracije monomera v topilu, vrste monomera, vrste topila, količine in vrste katalizatorja itd. POSS kletke s 4 ali 6-imi Si atomi lahko dobimo pri temperaturi 0-20 °C v nepolarnih ali šibkopolarnih topilih, kletke z osmimi Si atomi pa dobimo tudi v bolj polarnih topilih pri visokih temperaturah (≈ 100 °C).¹²⁹



R je lahko alkilna, arilna ali druga organska skupina. Če je reaktivna (epoksidna, dvojna vez) se taki silseskvioksani imenujejo funkcionalni silseskvioksani.

Silseskvioksani imajo lahko naključno, lestvasto, delno ali popolno kletkasto strukturo. Slednje imenujemo polikotni oligomerni silseskvioksani (POSS).



Slika 62: Shema običajnega POSS-a in POSS-a z eno funkcionalno skupino.

POSS-i so majhne molekule, velike le nekaj nm, ki jih v literaturi včasih opisujejo kot nanodelce.. Imajo trdno in termično stabilno anorgansko kletko, ki ima lahko 6, 8, 10 ali 12 Si atomov. Najbolj pogosti in komercialno dostopni imajo 8 Si atomov. Na vsak silicijev atom je vezan proton ali organska skupina. To so lahko običajne alkilne verige (metil, etil, oktil in daljše) lahko pa imajo na alkilno verigo vezane različne funkcionalne skupine (amino, hidroksi, epoksi, fenol...). Organske skupine so lahko vse enake, lahko pa imamo dve različni. Pogosto se uporabljajo POSS-i z eno reaktivno in sedmimi nereaktivnimi skupinami.

6.3.1 Lastnosti POSS

Lastnosti POSS-ov so zelo odvisne od vrste in dolžine organske skupine. Lahko so trdni, pastozni ali tekoči. Gostota POSS-ov (0,9 do 1,82 g/cm³) je precej nižja od gostote SiO₂ (2,6 g/cm³). Večina POSS-ov je topnih v organskih topilih in jih lahko dobro dispergiramo v topilih ali polimerih. Termično so stabilni do 250-350 °C, nekateri celo do 400 °C.

6.3.2 Polimerni nanokompoziti s POSS

SiO₂ je, tako kot tudi drugi keramični materiali nemešljiv s polimeri in ima z njimi slabe interakcije. POSS-i imajo na silikatno kletko vezane organske skupine, zato so kompatibilni z organskimi snovmi in jih lahko vmešamo v različne polimere. POSS-i nam omogočajo, da anorgansko fazo izredno homogeno dispergiramo v polimer. Za dobro dispergiranje POSS-a v polimeru moramo le uporabiti POSS z ustrezno organsko skupino, ki omogoča dobre interakcije s polimerom. Kljub vsemu v nanokompozitih pogosto opazimo agregate.

Nanokompozite POSS-termoplast pripravimo v dvopolžnem ekstruderju, veliko termoplastičnih nanokompozitov je bilo pripravljeno v obliki kopolimerov s POSS-i. Pri tem so uporabili POSS-e z eno reaktivno (akrilno, vinilno...) skupino. Iz večfunkcionalnih POSS-ov pa so pripravili različne zvezdaste polimere in blok kopolimere.

POSS-e so pogosto uporabili za pripravo duromerov, predvsem epoksidov. Pri tem so uporabili večfunkcionalne POSS-e, katerih sinteza je lažja in cenejša.

Nanokompoziti s POSS-i imajo običajno višjo površinsko trdoto, izboljšano temperaturno in oksidacijsko stabilnost in zmanjšano gorljivost. Elastični modul in natezna trdnost, se lahko povečata ali zmanjšata. To je odvisno od vrste organskih skupin in vpliva, ki ga ima POSS na kristalizacijo polimera. Temperatura deformacije (HDT) nanokompozitov s POSS-i in s tem temperatura uporabe, je običajno višja od čistih polimerov.

Pri nanokompozitih s POSS, ki imajo dolgo alkilno verigo, ali fluorirano alkilno verigo, lahko toliko znižamo površinsko napetost polimera, da se približa vrednosti za teflon. To so uporabili za vezavo na različna tekstilna vlakna. Take POSS-e lahko dodamo tudi kot drsna sredstva, ker zmanjšujejo trenje, vendar pa je njihova cena za to aplikacijo previsoka.

6.4 Priprava poroznih materialov s sol-gel tehniko

S sol-gel tehniko pripravimo tri vrste poroznih materialov iz kovinskih oksidov, aerogele, kserogele in kriogele. Osnovne surovine in sintezni postopki so enaki za vse tri tipe pen. Hidrolizo in kondenzacijo kovinskih spojin vodimo do nastanka gela, nato pa odstranimo topilo. Različne vrste penastih materialov dobimo z različnimi načini odstranjevanja topila.

1. Kserogel: Nastane s klasičnim sušenjem gela, lahko s povišano temperaturo ali s pomočjo vakuuma
2. Kriogel: Gel zamrznemo, s čimer zamrznemo in ohranimo tudi polimerno strukturo kovinskega oksida. Topilo odstranimo s sušenjem ali s pomočjo vakuuma.
3. Aerogel: Topilo, običajno v več stopnjah, zamenjamo s CO₂ pod superkritičnimi pogoji. Nato odstranimo CO₂ in nastane pena. Namesto superkritičnega CO₂, v nekaterih primerih, lahko uporabimo tudi druga topila ali pline.

6.4.1 Aerogeli

S sušenjem gela pri superkritičnih pogojih preprečimo njegovo krčenje, zato lahko pripravimo pene z izredno nizko gostoto, katerih poroznost je preko 90 %. Zaradi nizke gostote, ki je včasih blizu gostote zraka, se imenujejo aerogeli.

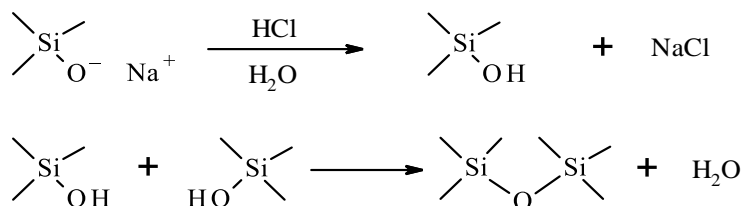
Prve aerogele, tako anorganske kot organske, so sintetizirali v ZDA že leta 1931. Kot topila, ki so jih odpareli pod superkritičnimi pogoji, so uporabili etanol, eter in propan.¹³⁰ Večje zanimanje za te materiale pa se je začelo šele koncem 20. stoletja.

Leta 2004 so pripravili aerogel iz SiO₂ z gostoto 1,9 kg/m³, kar je malo več od gostote zraka (1,2 kg/m³). Leta 2011 so pripravili aerogel na osnovi niklja z gostoto 0,9 kg/m³, leta 2013 pa so v Guinnessovo knjigo rekordov vpisali aerogel iz CNT in grafena z gostoto le 0,16 kg/m³. Vrednosti, ki so manjše od gostote zraka, so določene za vakuumirane vzorce.

Čeprav poznamo celo vrsto kemijsko različnih gelov, pa je najbolj pogost aerogel iz SiO₂, ki ga lahko dobimo s sol-gel postopkom. Kot reaktanta uporabimo tetraetoksi- ali tetrametoksi silan in vodo. Ker pa sta silana nemešljiva z vodo reakcijo izvedemo v topilu, (etanol, aceton, THF, dioksan), ki se meša tako z vodo, kot s silani. Kot katalizator lahko uporabimo različne baze in kisline. S spreminjanjem razmerja voda/silan, pH, časa reakcije ter uporabo različnih katalizatorjev vplivamo na velikost primarnih delcev, s tem pa tudi na strukturo in lastnosti posušenega aerogela. S sol-gel postopkom sintetizirani aerogeli so kvalitetni in imajo relativno dobre mehanske lastnosti, vendar so, zaradi visoke cene silanov, tudi dragi.

Cenejše aerogele sintetiziramo iz natrijevih silikatov, ki jim rečemo tudi vodno steklo. Na-silikati so rahlo bazični in hidrolizirajo ob dodatku kisline. Tudi v tem primeru nastanejo silanolne (Si-OH) skupine, ki kondenzirajo med seboj v nanodelce SiO₂. Ti se počasi povežejo med seboj in nastane gel.

Gele iz vodnega stekla je pred sušenjem potrebno očistiti soli, sicer ostane po sušenju sol v porah, kar zmanjša trdnost, prozornost in veže vlago. Čiščenje sicer predstavlja dodaten strošek, kljub temu je proizvodnja še vedno cenejša. Vendar pa so aerogeli iz vodnega stekla pogosto bolj krhki in na splošno slabše kakovosti.



Slika 63: Shema sinteze aerogela iz vodnega stekla.

Lastnosti aerogelov so odvisne od njihove gostote in lahko močno variirajo. Primarni delci so amorfni, največkrat veliki le 2-3 nm, specifična površina je 500-1000 m²/g, velikost por pa je od 20 do preko 100 nm, povprečno 20-40 nm.

Lastnosti aerogela so odvisne tudi od načina priprave. Če sušenje izvajamo v superkritičnem alkoholu, vsebuje več alkoksi skupin in aerogeli so bolj hidrofobni. Po sušenju s superkritičnim CO₂, vsebuje precej OH skupin, zato so hidrofilni ter vežejo vlago iz zraka. S tem se jim poslabšata predvsem svetlobna propustnost in trdnost. Ker so silanolne skupine reaktivne jih lahko precej enostavno hidrofobiramo. Aerogeli z zelo nizko gostoto so prozorni, absorbirajo IR svetlobo in so nekoliko modrikaste barve, ker sipajo svetlobo. Imajo izredno nizko toplotno prevodnost (< 0,01 W/mK), so tudi odlični zvočni izolatorji.

6.4.1.1 Uporaba aerogelov

Komercialno dostopni so (trenutno) večinoma aerogeli na osnovi SiO₂, v obliki delcev in plošč. Poleg njih pa se izdelujejo tudi aerogeli iz drugih kovinskih oksidov, polimerov (fenolformaldehidni, poliamidni, poliimidni...), ogljikovi in kovinski.

Prva znana uporaba je bila v vesoljski tehniki. Ker odlično absorbirajo kinetično energijo, so jih uporabili za lovilce vesoljskega prahu. Z aerogelom so pred velikimi temperaturnimi razlikami zaščitili elektroniko v vozilih, ki so jih uporabili za raziskovanje Marsa. V aerogelih os opazili Čerenkovo sevanje, modrikasto svetlobo, ki nastane, ko nabiti delci potujejo hitreje od svetlobe. Zato aerogele uporabljajo v pospeševalnikih kot detektorje nabitih delcev.

Aerogeli s hidrofobno površino zelo dobro vpijajo olja in druge hidrofobne organske tekočine. Zato se v obliki prahu ali odev uporabljajo za sanacijo izlivov nevarnih snovi.

Izdelali so že okna z vgrajenim aerogelom, ki ima odlično toplotno zaščito. Vendar pa je cena takih oken zelo visoka, kar je povezano tudi s težavno izdelavo velikih ravnih plošč.

Novejši materiali imajo v aerogelno strukturo vgrajena vlakna, in precej višjo gostoto (0,15 g/cm³). Kljub temu so to še vedno najboljši izolativni materiali, in imajo približno 3-krat nižjo toplotno prevodnost od penjenega polistirena. Ti materiali so gibki in se lahko ovijajo okoli cevi, uporabljajo za zimske bunde in podobno. Ker pa vsebujejo polimerna vlakna, je njihova temperaturna obstojnost omejena.

Aerogeli se uporabljajo v različnih kozmetičnih izdelkih, kamor jih večinoma dodajajo za regulacijo viskoznosti.

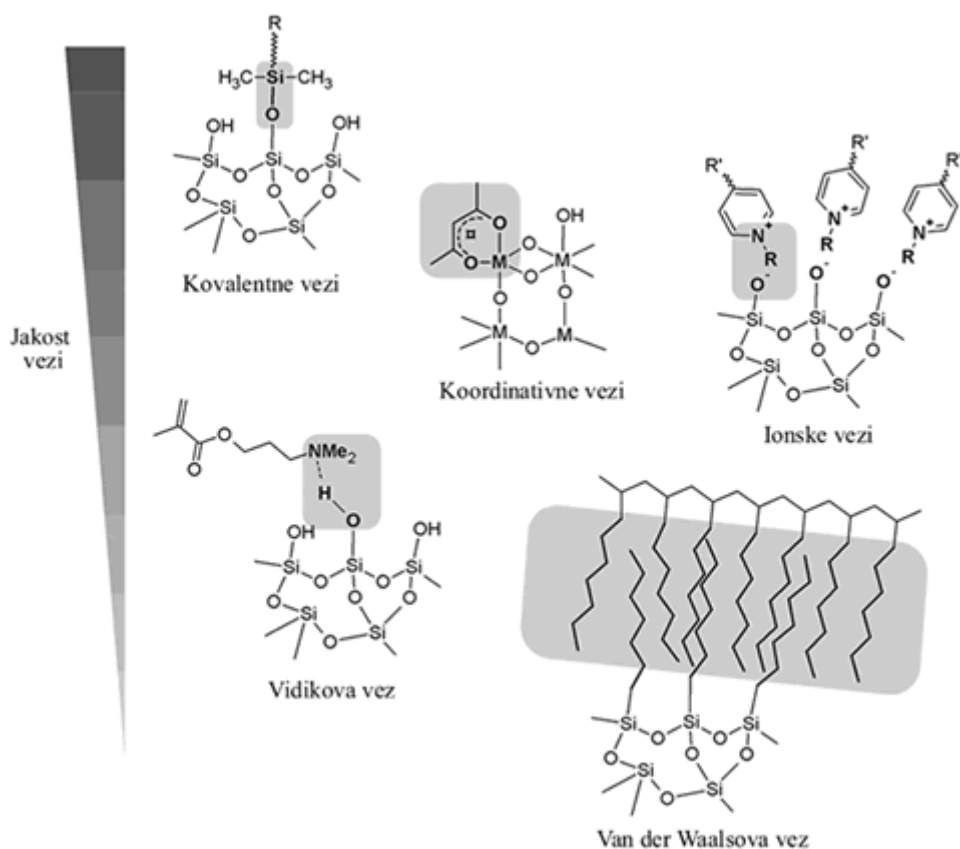
Potencialnih uporab aerogela je še veliko. Ker je biokompatibilen, potekajo raziskave za uporabo v medicini, predvsem za kontrolirano dostavo zdravil. Ker ima veliko specifično površino in veliko število Si-OH skupin, na katere se lahko vežejo, ali le adsorbirajo, različni atomi ali molekule so lahko uporabni za čiščenje tekočin, izdelavo katalizatorjev, senzorjev in podobno.

6.5 Hibridni materiali

Tako kot nanokompoziti so tudi hibridni materiali mešanice organskih in anorganskih snovi na molekularnem nivoju. Od nanokompozitov se ločijo po tem, da anorgansko fazo, oziroma nanodelce, *in situ* sintetiziramo. Ločimo dve skupini hibridnih materialov:¹²⁵

- I. skupina: Hibridni materiali s šibkimi vezmi med anorgansko in organsko komponento.
- II. skupina: Hibridni materiali z močnimi, kovalentnimi vezmi med organsko in anorgansko komponento.

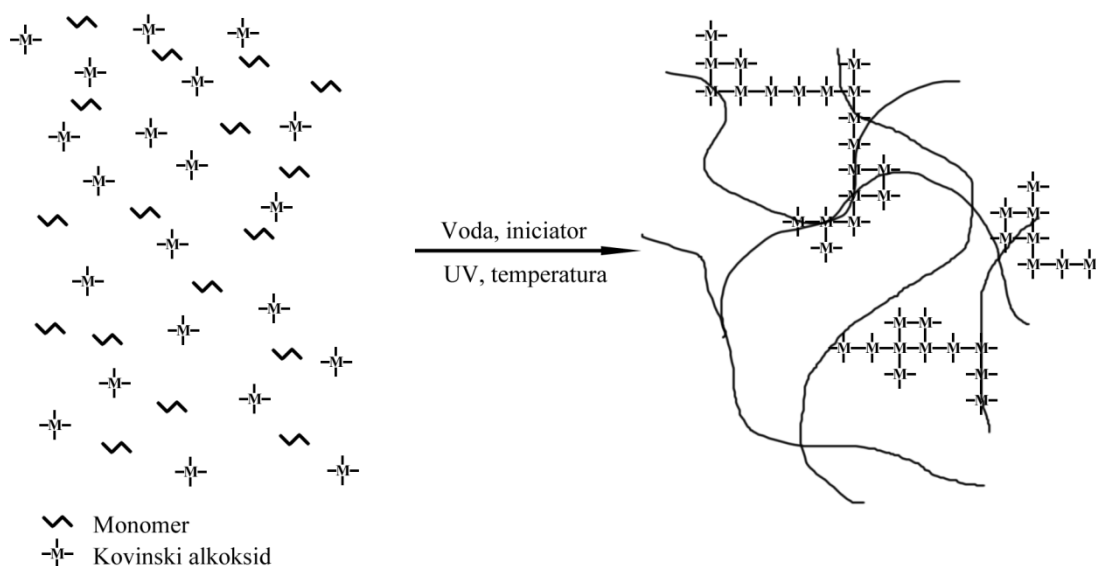
Hibridni materiali so običajno bistveno dražji od klasičnih materialov, zato se uporabljajo predvsem v tržnih nišah (optične aplikacije, biomateriali, inteligentni materiali...). Pogosto se uporabljajo v obliki premazov, s katerimi izboljšamo lastnosti cenejših materialov, na primer barv in lakov. Keramiko ali steklo lahko iz hidrofilne pretvorimo v hidrofobne materiale, plastičnim izdelkom povečamo obstojnost na razenje itd.



Slika 64: Hibridni materiali z različnimi vezmi med organsko in anorgansko komponento.¹²⁵

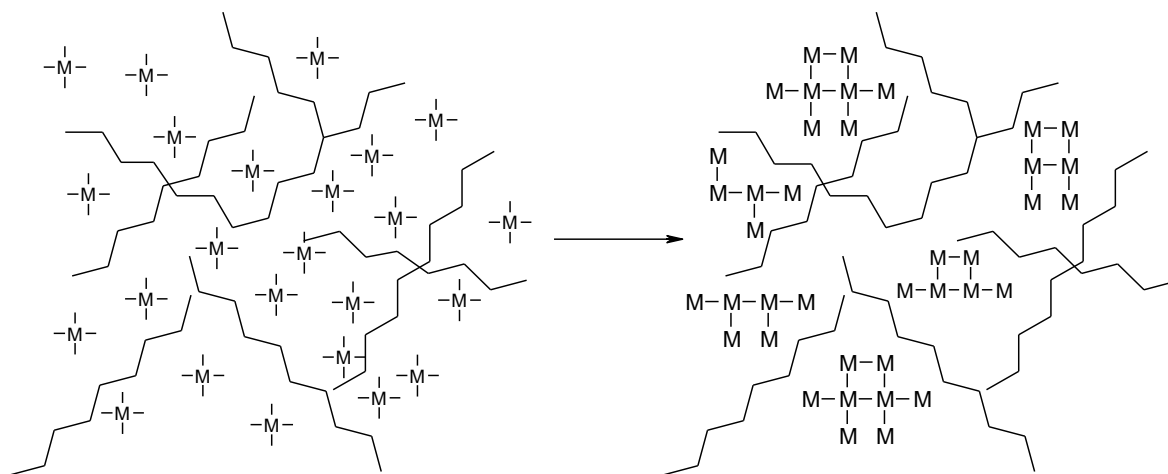
6.5.1 Hibridni materiali s šibkimi vezmi

Sinteza organsko-anorganskih hibridov I skupine je lahko eno- ali dvostopenjska. Če so organski monomeri topni v alkoksidu, lahko reakcijo vodimo v eni stopnji (Slika 65). Pri tem istočasno potekata polimerizacija organskih monomerov in polikondenzacija alkoksidov. Da bi sinteza res bila enostopenjska, je potrebno regulirati hitrosti obeh reakcij.¹²⁶



Slika 65: Shema sinteze hibridnega materiala I skupine

Pri dvostopenjski reakciji pa imamo več možnosti. Najprej sintetiziramo organski polimer, ki ga nabreknemo v alkoksidu. Nato sprožimo hidrolizo in kondenzacijo, pri čemer nastane silikatna mreža znotraj polimerne matrice.¹²⁷ Taki hibridi se imenujejo sekvenčne organsko-anorganske interpenetrirajoče mreže. Nastali SiO_2 deluje v bistvu kot polnilo, ker pa so delci nanometrskih dimenzij, lahko napravimo tudi prozorne materiale.



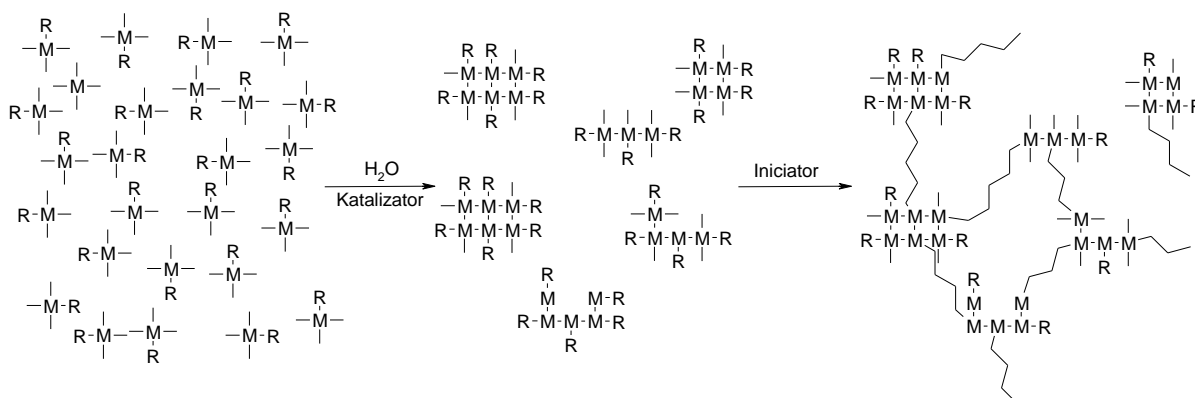
Slika 66: Shema sinteze hibridnega materiala I skupine z in situ kondenzacijo alkoksida.

Druga možnost je impregniranje predhodno pripravljene xerogela z organskim monomerom, ki nato polimerizira. Ta tip hibridnega materiala lahko imenujemo tudi nanokompozit, ker je anorganska faza predhodno pripravljena.

6.5.2 Hibridni materiali s kovalentno vezjo

Hibridni materiali II skupine so še posebej zanimivi, ker kovalentne vezi zmanjšujejo termodinamično težnjo dveh faz po ločitvi, kar omogoča pripravo prozornih materialov. Za pripravo teh hibridov običajno uporabljamo modificirane alkoksidge $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ ali polimere s silicij-alkoksidnimi skupinami. Vez C-Si je stabilna in ne more hidrolizirati.

Če skupina R vsebuje reaktivno mesto, ki lahko polimerizira poteče reakcija v dveh stopnjah. Najprej izvedemo polikondenzacijo alkoksidov, nato pa še polimerizira reaktivna skupina in nastane polimerna mreža. Pri tem nastane prepletena organsko-anorganska mreža.



Slika 67: Shema priprave hibridnega polimernega materiala s kovalentnimi vezmi.

Obe reakciji lahko sprožimo tudi istočasno, a je običajno ena reakcija hitrejša, tako da vedno poteče ena reakcija v matrici že formirane polimerne faze. Zato vse reaktivne skupine nikoli ne morejo popolnoma zreagirati. Struktura in lastnosti takih hibridnih materialov se regulirajo z razmerjem organske in anorganske faze, z dodajanjem nemodificiranega alkoksida ali organskega monomera, lahko pa dodajamo tudi alkoksidge drugih kovin.

Če uporabimo bifunkcionalne alkoksidge ($R'R''Si(OR)_2$), ne more nastati silikatna mreža, saj lahko nastanejo le linearne in ciklične molekule. Če želimo, da kondenzirajo jim moramo dodati silane s tremi ali štirimi alkoksi skupinami. Dvofunkcionalni alkoksidge se uporabljajo za povečanje fleksibilnosti oksidne mreže. Kako fleksibilna bo oksidna mreža, je odvisno od razmerja med alkoksidge skupinami in silicijem. Če je razmerje manjše od 2,3, nastanejo viskozne tekočine, pri razmerju 2,3-2,8 nastanejo mehki, pri večjem pa trdni geli.

Če je skupina R' nereaktivna, nastanejo le Si-O-Si vezi, zato so ti materiali bolj trdi in podobni SiO_2 . Ker organske skupine modificirajo površino teh gelov, jih imenujemo tudi ormogeli (organsko modificirani geli). V literaturi pa najdemo še nekatere izraze za različne organsko modificirane silikatne gele: Ormocer[®] Ceramer in Polyceram.

Poleg običajnih modificiranih alkoksidge se uporabljajo še tako imenovani premosteni polisilsekvioksani (angl. *bridged polysilsesquioxanes*) $((OR)_3Si-R'-Si(OR)_3)$.¹²⁸ Z njihovo kondenzacijo nastanejo porozni hibridni materiali, katerih strukturo in lastnosti močno določa vrsta organskega mosta.

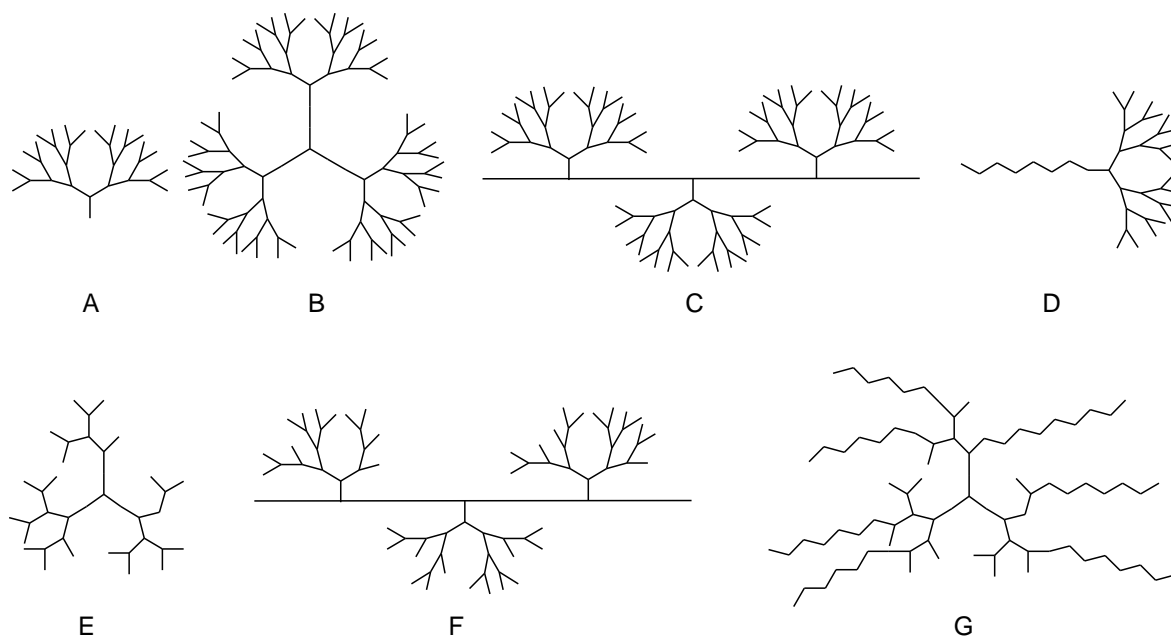
7 DENDRITSKI POLIMERI

Polimere običajno delimo na linearne, razvejane in zamrežene. V zadnjih letih pa se povečuje zanimanje za dendritske polimere. To so visoko razvejani polimeri, z velikim številom končnih skupin.

Prvi predstavniki te skupine polimerov so bili »visoko razvejani« polimeri, ki so jih sintetizirali že v 19. stoletju, čeprav takrat niso imeli tega imena. To so bili različni poliestri na osnovi glicerola, sem pa spadajo tudi fenolformaldehidne smole tipa rezol, preden zamrežijo.¹³¹ Sledil je razvoj zvezdastih polimerov in kopolimerov, pri katerih linearne verige rastejo iz enega centra.

Razvoj na področju sinteze dendritskih polimerov se je začel v 70-ih let prejšnjega stoletja, ko je Fritz Vögtle s sodelavci objavil sintetizo prvih polipropilenaminskih (PPI) dendrimerov, ki so jih imenovali »kaskadni polimeri«.¹³² Prvi razcvet sinteze dendrimerov pa se je začel sredi 90-ih let, po objavah Donalda Tomalie, ki je sintetiziral poliamidoamine in jih poimenoval dendrimere¹³³ ter Georga R. Newkoma, ki je sintetiziral prve linearno-dendritske micerle in jih poimenoval arboroli (latinsko drevesa)¹³⁴

Od vseh treh izrazov, se je najbolj uveljavila beseda dendrimer, ki izhaja iz grške besede "dendros" in pomeni drevo. Tako kot drevo imajo tudi te molekule neko jedro, iz katerega izhajajo veje, ki se dalje cepijo, do končnih skupin. Ker pa je sinteza dendrimerov precej komplicirana in draga, je razvoj stekel tudi v smer nepopolnih dendrimerov, ki jim pravimo visoko razvejani (VR) polimeri (hyper-branched polymers). Razlika med dendrimeri in VR polimeri je v tem, da ima vsaka dendrimerna molekula točno določeno dolžino verig in molsko maso, pri VR polimerih pa imamo širšo porazdelitev, tako dolžin verig, kot molskih mas. Ker so nekatere lastnosti obeh vrst polimerov podobne, sinteza VR polimerov pa bistveno cenejša, zato na nekaterih področjih uspešno nadomeščajo dendrimere. Sledil je razvoj linearno-dendritskih, dendroniziranih (dendrigrafted), multi-zvezdastih in hiper-graftiranih (hypergrafted) polimerov. Razlike v strukturi različnih dendritskih polimerov prikazuje Slika 68.

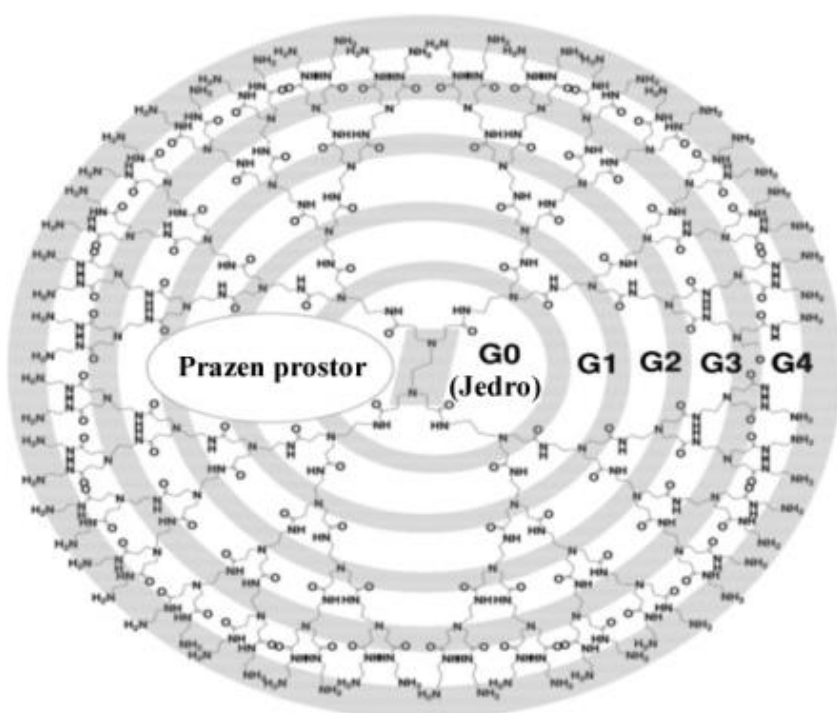


Slika 68: Različne vrste dendritskih polimerov: (A) Dendron, (B) Dendrimer, (C) Dendroniziran polimer, (D) linearno-dendritski, (E) visokorazvejani, (F) hiper-cepljeni, (G) večkraki-zvezdasti.

7.1 Dendrimeri

Dendrimeri so monodisperzni visoko razvejani polimeri. Sestavljeni so iz jedra in 2-4 dendronov. Dendroni so sestavljeni iz monomera tipa AB_x ($X=2$ ali 3), ki v dendrimeru tvorijo koncentrične plasti okoli jedra. Vsaki plasti pravimo generacija. V strokovni literaturi pa ni enotnega pogleda na to, kaj je dendrimer prve generacije. Na začetku je veljalo, da, ko na jedro vežemo prve AB_x monomere nastane dendrimer 1. generacije (G_1),¹³³ sedaj pa nekateri to imenujejo dendrimer nulte generacije. V novejši literaturi tako zasledimo tako prvo kot drugo poimenovanje.¹³⁵ Slika 69 prikazuje dendrimer, ki je sestavljen iz jedra in štirih dendronov, nekateri bi rekli četrte, drugi pa pete generacije. V tem učbeniku je uporabljeno originalno pojmovanje, kjer se generacije štejejo po mestih razvejanja.

Ker sinteza dendrimerov pogosto poteka z vezavo dveh molekul, ki tvorijo eno generacijo, uporabljamo tudi polovične generacije, npr. $G_{1,5}$; $G_{2,5}$;... Končne skupine teh dendrimerov niso dvofunkcionalne, imajo pa lahko tudi zato zanimive lastnosti.



Slika 69: Poliamidoaminski (PAMAM) dendrimer.¹³⁵

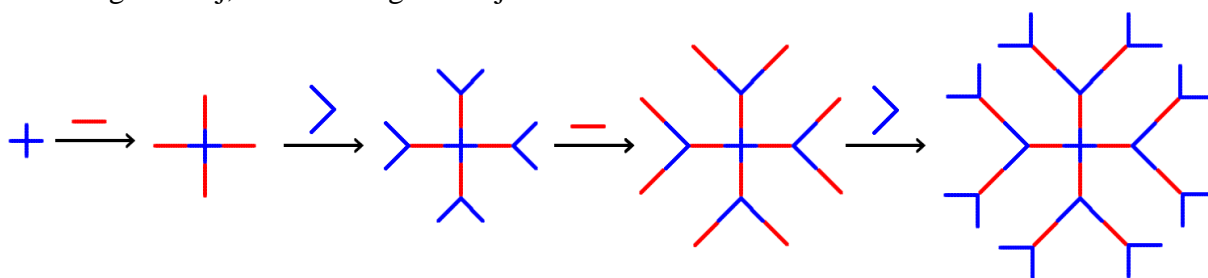
7.1.1 Sinteza dendrimerov

Večino dendrimerov sintetiziramo po dveh postopkih, divergentnem ali konvergentnem. Obstaja še nekaj postopkov, ki imajo svoje poimenovanje, a so pogosto le kombinacija teh dveh, ali pa je njihova uporaba omejena z majhnim številom možnih reaktantov.

Ne glede na postopek, pa je sinteza dendrimerov še vedno zahtevna in draga. Čim višja je generacija, ki jo želimo sintetizirati, večje so težave pri sintezi. Molekule postanejo ne le velike, pač pa so končne skupine utesnjene, zato so reakcije sterično ovirane. Nastane več nepopolnih dendrimerov, težje je odstranjevanje nezreagiranih reaktantov, potekajo lahko stranske reakcije itd.

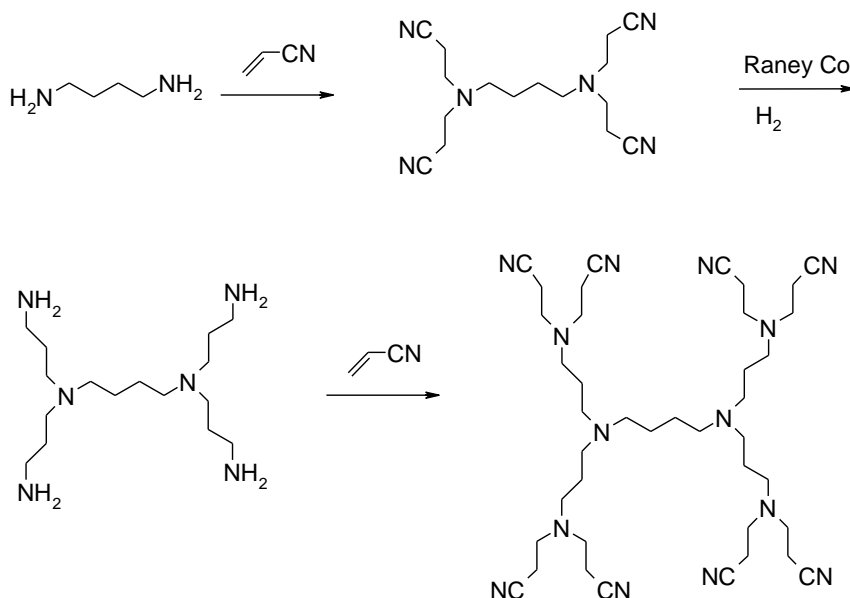
7.1.1.1 "Divergentna" metoda sinteze dendrimerov

To je postopek, pri katerem molekulo gradimo iz jedra navzven. Na jedro najprej vežemo prvo molekulo, ki ima na koncu eno reaktivno skupino (dendrimer G_{0,5}). Na to skupino vežemo drugo molekulo, z dvema ali tremi reaktivnimi mesti, ki so običajno enaka kot na jedru. Nastane dendrimer prve generacije (Slika 70). Namesto vezave druge molekule lahko le končno skupino prve molekule spremenimo v dvofunkcionalno, npr. $-C\equiv N$ prevedemo v $-NH_2$. Nato postopek ponavljamo, dokler ne dobimo dendrimerične želene generacije. Teoretično lahko obe stopnji ponavljamo v neskončnost, praktično pa po nekaj stopnjah naletimo na sterične ovire, ki onemogočajo nadaljnjo rast. Na ta način so pripravili nekaj precej velikih dendrimerov, saj se njihova molska masa v vsaki stopnji praktično podvoji. Vendar pa reakcije pogosto ne potečejo kvantitativno, ali pa potekajo stranske reakcije, zato dendrimeri, pridobljeni z divergentnim postopkom, pogosto nimajo popolne strukture. Prisotne so tudi nečistoče, ki jih, zaradi kemijske podobnosti z dendrimeri, ne moremo odstraniti. Metoda pa je primerna za sintezo dendrimerov visokih generacij, tudi do 10. generacije.



Slika 70: Mehanizem divergentnega postopka priprave dendrimerov.

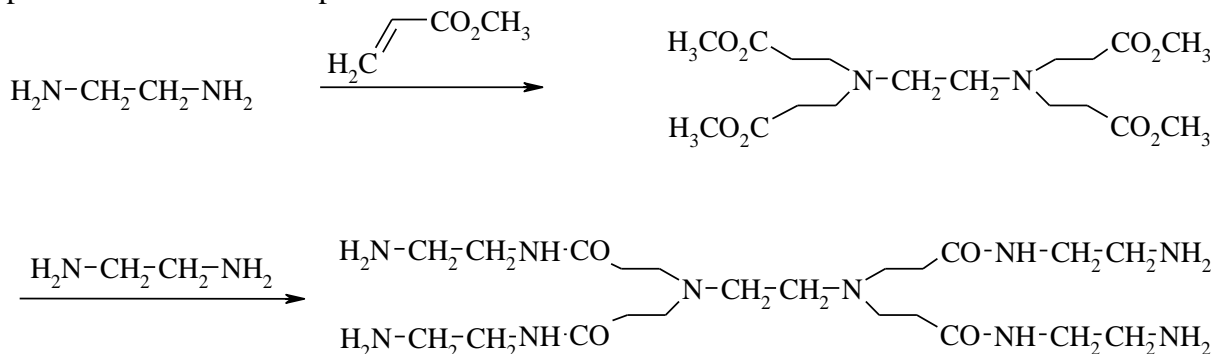
Med najbolj raziskane dendrimerične spadajo poli(propilen imini) (PPI), ki so tudi komercialno dostopni v velikih količinah. Sintetiziramo jih z Michaelovo adicijo akrilnitrila na diaminsko jedro (etilendiamin, propilendiamin...). V drugi stopnji nitrilno skupino pretvorimo v amsko.¹³⁶



Slika 71: Postopek sinteze PPI dendrimerov.

Prvi komercialno uspešno sintetizirani dendrimeri z divergentno metodo so bili poliamidoamini (PAMAM).¹³³ V prvi stopnji so na amonijak ali etilendiamin (jedro) z Michaelovo adicijo vezali metilakrilat. Tako je nastal dendrimer 0,5-te generacije. V drugi stopnji so dodali velik prebitek

etilendiamina in estrsko skupino akrilata prevedli v amidno. Nastal je dendrimer prve generacije z -NH₂ končno skupino. Reakciji so ponavljali in na ta način pripravili dendrimere do G7, sedaj pa so komercialno dostopni dendrimeri do G10.



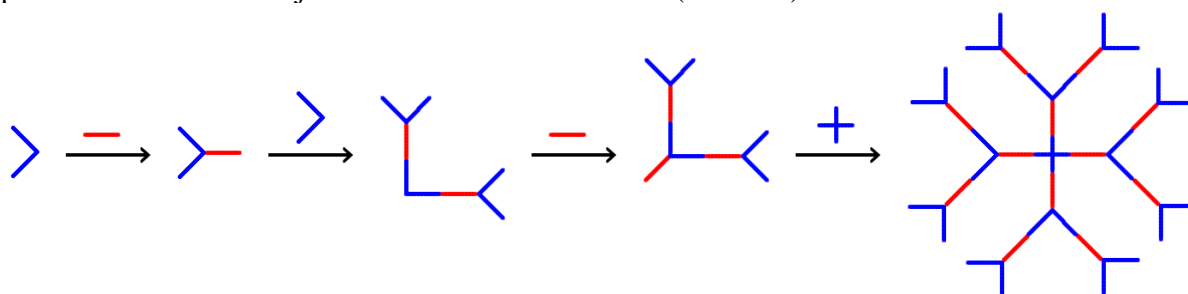
Slika 72: Postopek sinteze PAMAM dendrimerov.

Med sintezo lahko nastajajo neidealni dendrimeri, kar je posledica nepopolne Michaelove adicije, intramolekularne ciklizacije, fragmentacije zaradi retro-Michaelove reakcije in solvolize končnih skupin. Z modelnimi reakcijami so ugotovili, da Michaelova reakcija poteče v metanolu kvantitativno, medtem ko brez topila ali v neprotičnem topilu nastanejo tri in tetra-adirani produkti. Triadirani produkti so ciklizirali že pri temperaturi nad 50 °C, zato je reakcije treba voditi pri temperaturi 25-50°C.

Za pripravo idealnih molekul je treba delati s prebitkom kemikalij, tako metilakrilata, kot etilendiamina. Medtem ko je prebitek metilakrilata le ≈10 mol.%, pa je dietilenamina potrebno dodati 15-250-kratno količino (več pri višjih generacijah). Pred vsako naslednjo stopnjo je treba ta prebitek popolnoma odstraniti, kar so dosegli z azeotropno destilacijo. Ostanek, tudi majhnih količin diamina, v naslednji stopnji deluje kot jedro, kar pomeni, da nastanejo dendrimeri z visoko polidisperznostjo.

7.1.1.2 "Konvergentna" metoda sinteze dendrimerov

Konvergentni postopek so razvili nekaj let po divergentnem, leta 1990.¹³⁷ Tudi pri tem postopku sta potrebni dve reakciji za vsako generacijo. V prvi stopnji sintetiziramo končne skupine, nato izmenično vežemo notranje molekule. Ko sintetiziramo dendrone želene generacije, jih povežemo z ustreznim jedrom in dobimo dendrimer (Slika 73).



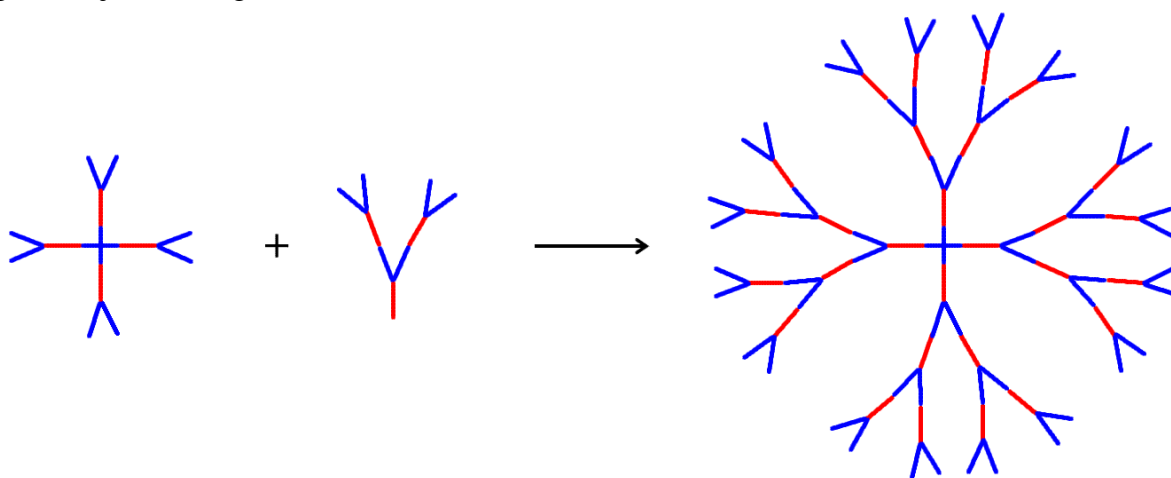
Slika 73: Mehanizem konvergentnega postopka priprave dendrimerov.

Glavna prednost konvergentnega postopka v primerjavi z divergentnim je lažje čiščenje, saj se produkti stranskih reakcij in nepopolnih reakcij razlikujejo od produktov in jih lažje odstranimo. Zato lažje sintetiziramo popolne dendrimere. Ker ni potrebe po popolnem (100 %) poteku reakcij, lahko pripravimo dendrimere iz veliko večjega števila izhodnih reagentov, tudi takih, ki so za divergenten način popolnoma neuporabni. Konvergentni postopek pa ima tudi

slabosti. Določene reakcije potekajo ob majhnem izkoristku, predvsem pri večjih strukturah, težavna pa je tudi sinteza dendrimerov visokih generacij (nad 6).

7.1.1.3 Ostale metode sinteze dendrimerov

Konvergentni postopek je olajšal delo, a je še vedno ostalo precej stopenj reakcij, ki jih je bilo treba ponavljati, in vmesnih čiščenj. Razvoj se je zato nadaljeval v smeri zmanjševanja števila reakcij in večanja izkoristka. Prva rešitev je bila sinteza s hiper-jedri. Metoda vsebuje dobre elemente tako konvergentne kot divergentne metode. S konvergentno metodo pripravimo manjše razvejane dendrone, z divergentno pa jedra v obliki dendrimera prve generacije. Ko jih združimo, dobimo dendrimer. Tako iz veje druge generacije in hiper-jedra prve, dobimo dendrimer tretje generacije (Slika 74). Sterične interakcije so pri reakciji dendrona s hiper-jedrom bistveno manjše, kot če uporabimo eno generacijo večji dendron in jedro nulte generacije (konvergentna metoda).



Slika 74: Mehanizem priprave dendrimerov s hiper-jedrom.

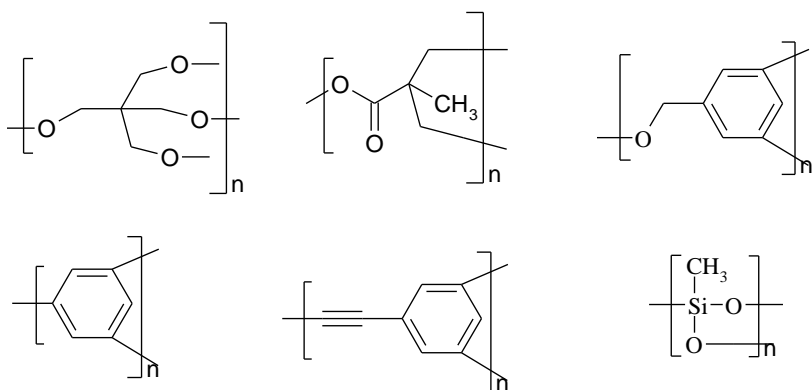
Prvič so to metodo predstavili l. 1991, ko so sintetizirali jedro v obliki dendrimera prve generacije iz 4,4-bis(4'-hidroksifenil)pentanola, dendrone pa iz drugega monomera, 3,5-dihidroksibenzil alkohola, z benzil bromidom na konici klina. Na ta način so dobili dendrimerne z mehkim jedrom in togo površino.¹³⁸

Napredek na področju sinteze dendrimerov predstavlja mehanizem, ki ga imenujemo »dvojna eksponentna rast« (double exponential growth), Pri katerem dendron raste v obe smeri, proti fokalni točki in v smeri končnih skupin. Pri tem mehanizmu uporabimo AB_2 monomer, pri katerem so A in B skupine zaščitene. Delu monomera odstranimo zaščito na mestu A, drugemu delu pa na mestu B. Ko ta dva reagirata med seboj, nastane zaščiten trimer. Postopek odstranjevanja zaščite nato ponovimo, da dobimo višje stopnje.¹³⁹ Na ta način iz monomera z dvema B skupinama dobimo v prvi stopnji enoto s 4 B skupinami, v drugi pa s 16 B skupinami. Na koncu dendrone vežemo na jedro.

Posebej zanimiv je postopek priprave dendrimerov s samozdruževanjem. Sintetizirali so polietrske dendrone, ki so bili vezani na večjo aromatsko skupino z dvema izoftalnima kislinama. Ko so te dendrone raztopili v kloroformu se šest dendronov, z vodikovimi vezmi med COOH skupinami poveže v dendrimer. Vezava seveda ni trajna in dendrimer, s spremembo topila (THF) lahko zopet razdelimo v dendrone.¹⁴⁰

V dvajsetih letih je bilo sintetiziranih več deset različnih tipov dendrimerov. Večinoma so to organske molekule, nekaj pa je tudi hibridnih, anorgansko organskih dendrimerov, na osnovi

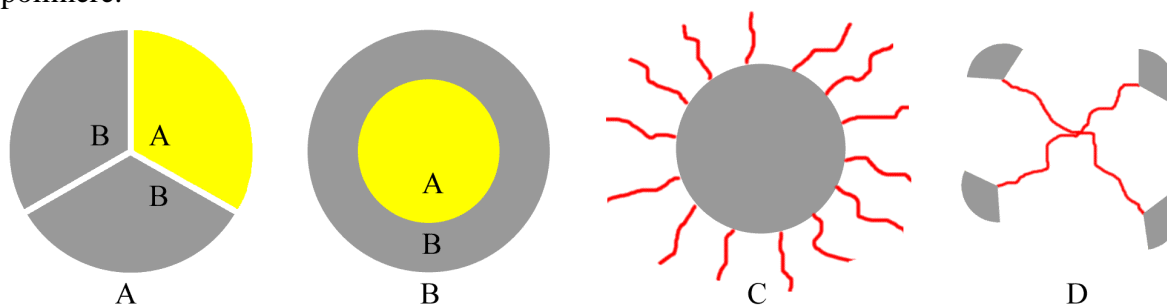
Si, P, B, Ge in Bi.¹⁴¹ Slika 75 prikazuje nekaj ponavljajočih se enot v verigah sintetiziranih dendrimerov.



Slika 75: Ponavljajoče se skupine v nekaterih, do sedaj sintetiziranih, dendrimerih.

7.1.2 Dendrimerni blok kopolimeri

Velik razvoj poteka na področju sinteze dendrimernih blok kopolimerov. Med te lahko štejemo prej omenjene dendronizirane polimere in linearno-dendritske blok kopolimere. Poleg teh poznamo še segmentne, plastne in zvezdaste blok kopolimere različnih struktur. Prve plastne kopolimere so sintetizirali že 1985, ko so šele razvijali metode sinteze dendrimerov.¹³⁴ Prve segmentne dendrimere, z enim etrskim dendronom in dvema estrskima so sintetizirali leta 1992.¹⁴² Nato so se pojavile različne zvezdaste strukture. Končne skupine dendrimerov so uporabili kot iniciatorska mesta za pripajanje linearnih polimerov, na zvezdaste polimere so vezali dendrone itd.¹⁴³ Slednje so uporabili kot makroiniciatorje in na dendrone vezali nove polimere.¹⁴⁴



Slika 76: Dendrimerni kopolimeri: (A) Segmentni, (B) plastni in (C,D) zvezdasti (star block copolymers)

7.1.3 Struktura in lastnosti dendrimerov

Čprav dendrimere rišemo kot okrogle molekule, to dejansko niso. Dendrimeri nižjih generacij so še vedno precej odprte, bolj linearne molekule, z višanjem generacije pa postajajo bolj zaprte in kompaktne, a še vedno ne okrogle. V notranjosti molekul se pojavljajo prazni prostori med dendroni.

Strukturo dendrimerov delimo na tri dele: jedro, notranja dendritska struktura in zunanja lupina, v kateri so končne skupine. S spreminjanjem velikosti jedra (etilendiamin, butilendiamin) in njihove funkcionalnosti (3, 4... funkcionalni) spreminjamo razdaljo med dendroni, velikost prostorov med njimi, število in gostoto končnih skupin. Število molekul v dendrimeru se

namreč z vsako generacijo podvoji ali potroji, premer molekule pa se poveča le za okoli 1-2 nm (Tabela 1). Zato so končne skupine na površini dendrimera vse bolj utesnjene.

Molsko maso dendrimera lahko izračunamo po enačbi:¹⁴⁵

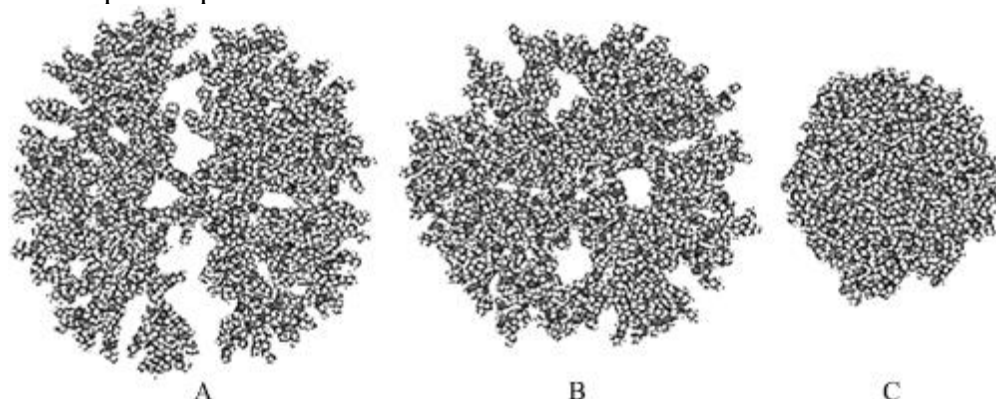
$$M_G = M_c + N_c \left[M_{bc} \left(\frac{N_b^G - 1}{N_b - 1} \right) + M_t N_b^G \right]$$

M_G je molska masa dendrimera generacije G , M_c je molska masa jedra (c-core), M_{bc} je molska masa razvejane enote (bc-branched cell), M_t je molska masa končne skupine. N_c je število razvejanja jedra (število dendronov) in N_b število mest razvejanja v ponavljajoči enoti.

Tabela 1: Spreminjanje molske mase, premera molekule in števila končnih skupin z višanjem generacije dendrimera PAMAM. (vir: <http://dendritech.com/pamam.html>, avtorji z GO označujejo G1 z etilendiaminskim jedrom)

Generacija PAMAM	Molska masa (g/mol)	Premer molekule (nm)	Število končnih skupin
0	517	1,5	4
1	1.430	2,2	8
2	3.256	2,9	16
3	6.909	3,6	32
4	14.215	4,5	64
5	28.826	5,4	128
6	58.048	6,7	256
7	116.493	8,1	512
8	233.383	9,7	1.024
9	467.162	11,4	2.048
10	943.720	13,5	4.096

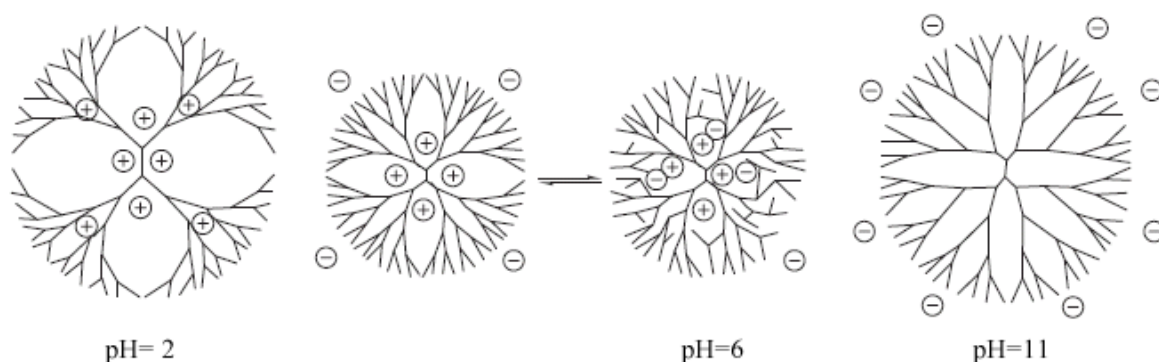
Ne glede na generacijo dendrimera, končne skupine predstavljajo dobro polovico molske mase molekule. Končne skupine so lahko razporejene po površini, lahko pa se obrnejo v notranjost (back-folding) in se razporedijo po notranjosti dendrimera. Kakšno konformacijo bodo imele verige, je odvisno tako od generacije dendrimera, njihove kemijske strukture, kot okolice, npr. vrste topila ali pH vrednosti.



Slika 77: Shema spremembe oblike molekule G6-PAMAM dendrimera s spreminjanjem pH okolice. (A) kislo, (B) nevtravno (C) bazično.¹⁴⁶

Izračuni, ki jih potrjujejo tudi eksperimentalni podatki, kažejo, da je vpliv pH in ionske moči na konformacijo molekul večji pri dendrimernih srednjih generacij (G5-G7), kot pri višjih generacijah. Vzrok za to je bolj ovirano gibanje segmentov v zunanji lupini višje generacije.¹⁴⁷

Vpliv topila na konformacijo je odvisen tako od kemijske strukture notranjih razvejanih verig, kot tudi kemijske strukture končnih skupin. Z modifikacijo končnih skupin zato lahko pomembno vplivamo na konformacijo in s tem obnašanje dendrimera, kar je izjemno pomembno pri določenih aplikacijah. PPI dendrimer ima enako odvisnost od pH kot PAMAM (Slika 77). Če pa na končne skupine vežemo molekulo s karboksilno skupino pa se njegov odziv na spremembe pH zelo spremeni. Pri pH=2 se dušikovi atomi v dendronih protonirajo, pozitivno nabiti atomi se odbijajo in verige zavzamejo največji možni prostor. Z višanjem pH se število protoniranih dušikovih atomov manjša, število neprotoniranih pa se izenačuje s številom negativnih karboksilnih končnih skupin. Pri pH=6 je izoelektrična točka, kjer je število obeh izenačeno. Zaradi privlačnih interakcij med negativnimi končnimi skupinami in dušikovimi atomi v dendronih se del končnih skupin obrne v notranjost in molekula zavzame najmanjši možni volumen. Pri nadaljnjem višanju pH se povečujejo odbojne sile med negativno nabitimi končnimi skupinami in molekula se zopet širi in doseže največjo velikost pri pH=11, a je struktura drugačna kot pri pH=2.



Slika 78: Vpliv pH na konformacijo PPI dendrimera s karboksilnimi končnimi skupinami.¹⁴⁸

Podoben vpliv kot pH imajo tudi topila. V dobrih topilih se dendrimeri, zaradi močnih interakcij, solvatirajo, zato v njih zavzamejo konformacijo, v kateri imajo največji možen volumen. V slabih topilih se del končnih skupin obrne v notranjost in molekula se skrči. To je še posebej opazno pri dendrimernih nižjih generacij, ki imajo bolj gibljive dendrone.

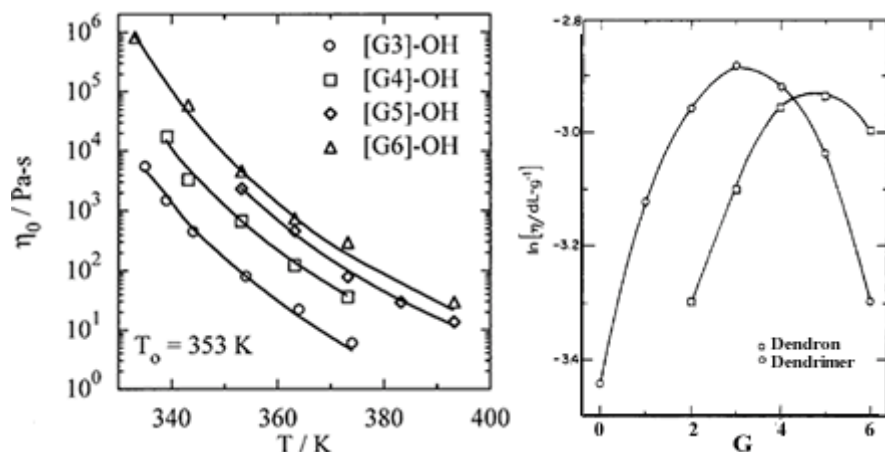
Dendrimeri so veliko bolj topni v topilih kot njihovi linerani analogi. Topnost dendrimerov je v največji meri odvisna od vrste končnih skupin. Če so te hidrofilne, so topni v polarnih topilih, če so nepolarne pa v nepolarnih topilih. Ionske končne skupine omogočijo raztapljanje v vodi. Dendrimeri so amorfní polimeri, katerih temperatura steklastega prehoda je odvisna tako od generacije (molske mase), vrste dendrimera in končnih skupin. Z višanjem generacije se manjša gibljivost verig in T_g narašča, vendar običajno le do G4, nato je konstantna. T_g PPI dendrimerov G4 in G5 se razlikujeta le za 1 °C (-65 oz -66 °C). PPI dendrimeri z nitrilnimi končnimi skupinami imajo okoli 50 °C višji T_g , kot njihovi analogi z NH_2 skupinami. Vezava metil akrilata na PPI G4 (G4PPI/MA) poviša T_g na -57 °C, benzilakrilata (G4PPI/BA) pa na -39 °C.¹⁴⁹

Viskoznost dendrimerov je bistveno nižja kot viskoznost njihovih linearnih analogov. Vzrok za to je v vse manjšem prepletanju verig z višanjem generacije, saj se vse večji del končnih skupin obrne v notranjost, molekula postane manjša, površina pa zato bolj polna in nedostopna za druge molekule. Taline dendrimerov, za razliko od linearnih polimerov, v glavnem kažejo Newtonsko obnašanje v širokem razponu strižnih deformacij. Pri visokih strižnih hitrostih pa lahko opazimo tudi nižanje viskoznosti, oziroma psevdoplastično obnašanje. Viskoznost taline raste z višanjem G oziroma molsko maso, a je rast vse manjša.^{149, 150}

Na viskoznost ima velik vpliv vrsta končne skupine, saj je meritev tesno povezana s T_g . Če primerjamo viskoznosti G4PPI ($T_g = -65$ °C) in G4PPI/BA ($T_g = -39$ °C), merjene pri 0°C, je

viskoznost G4PPI/BA okoli 6,5x višja, če pa viskoznost merimo pri temperaturi T_g+50 °C pa je viskoznost G4PPI/BA 3-4x nižja.¹⁵⁰

Viskoznost raztopin nekaterih polietrskih dendronov in dendrimerov narašča le do G3 (dendrimer) oziroma G5 (dendron), nato pa se začne zniževati.¹⁵¹ Če generacije pretvorimo v molske mase se izkaže, da je prevoj pri obeh dendritskih molekulah pri isti molski masi.



Slika 79: Odvisnost viskoznosti taline¹⁵⁰ in raztopine¹⁵¹ od generacije benziletrskega dendrimera

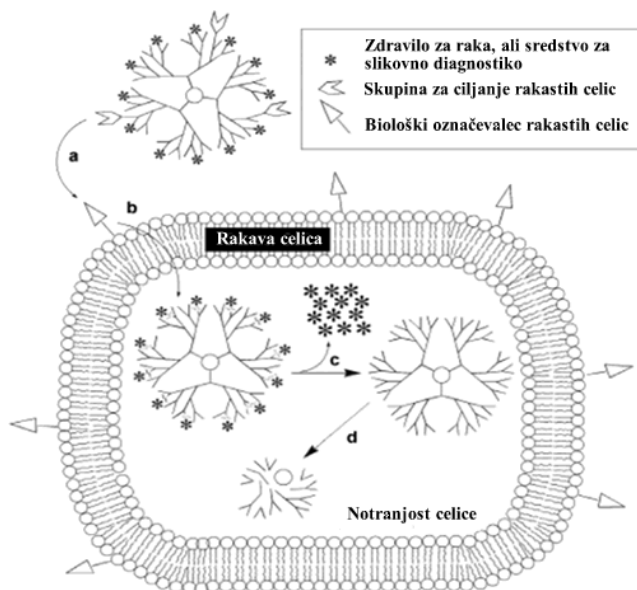
7.1.4 Uporaba dendrimerov

Uporabnost dendrimerov so testirali na mnogih področjih, vendar so za večino potencialnih aplikacij dendrimeri predragi. Ker je sinteza dendrimerov zahtevna, cena ne bo bistveno nižja niti, ko se bo začela bolj množična proizvodnja. Že sedaj pa so na trgu dendrimeri »tehnične« kvalitete in kvalitetni dendrimeri. Slednji imajo točno definirano strukturo, ne vsebujejo stranskih produktov in zelo visoko ceno, ki pri visokih (G7-G10) generacijah doseže nekaj tisoč €/g.

Največ raziskav poteka na področju biologije, farmacije in medicine. Sposobnost dendrimerov, da v svojo strukturo ujamejo manjše molekule, predstavlja velik potencial za kontrolirano dostavo zdravil. Veliko število končnih skupin pa predstavlja množico mest za vezavo molekul, ki lahko poskrbijo, da bo to zdravilo prišlo točno tja, kjer ga potrebujemo.

Dendrimeri za bio-medicinske aplikacije morajo biti biorazgradljivi in nestrupeni. Največ se v raziskavah uporablja PAMAM dendrimeri in PPI, ki sicer niso popolnoma neoporečni. Testi in vitro so pokazali, da so nemodificirani dendrimeri (PAMAM in PPI), z aaminskimi končnimi skupinami, hemolitični in citotoksični že pri majhnih koncentracijah. Če so karboksilirani pa niso ne hemolitični, ne citotoksični.¹⁵² Za izboljšanje njihove biokompatibilnosti in vodotopnosti jih pogosto modificiramo tudi s PEG-i. Končne aminske skupine lahko tudi kvarterniziramo, s čimer prav tako povečamo topnost, dendrimeru pa dodamo nove funkcionalnosti, saj dobi antibakterijski in antiglivne lastnosti.

Princip uporabe dendrimerov za diagnostiko ali zdravljenje raka prikazuje Slika 80. Na dendrimer (ali v dendrimer) vežemo zdravilo ali sredstvo za slikovno diagnostiko (imaging agent) in molekulo, ki se lahko veže le na biološki označevalec rakastih celic, ki vsebuje folno kislino ali antitelesa specifična za rakaste antigene (Tumor-associated antigens, TAAs). Ko se dendrimer veže na rakavo celico, se s pomočjo folne kisline prebije v notranjost, kjer izpusti zdravilo in razpade.



Slika 80: Shematski prikaz možnosti zdravljenja raka.¹³⁵

Nekatera zdravila poškodujejo želodčno sluznico ali povzročajo neželene stranske učinke, če jih jemljemo oralno. Mnoga so hidrofobna in zato malo topna v vodi. Če jih vgradimo v dendrimerne s polarnimi končnimi skupinami, jih lahko doziramo skozi kožo.

Dendrimeri v obliki monomolekularne micele delujejo, kot topilo za v vodi netopna zdravila in povečajo njihov transport v telo pri oralnem jemanju.

Mnogo raziskav poteka na področju dostave genskega materiala, pri čemer največji problem predstavlja, kako dostaviti genski material v celico, ne da bi izgubili aktivnost DNK. PPI in PAMAM dendrimeri tvorijo kompleks z DNK, in ga dostavijo v celico.

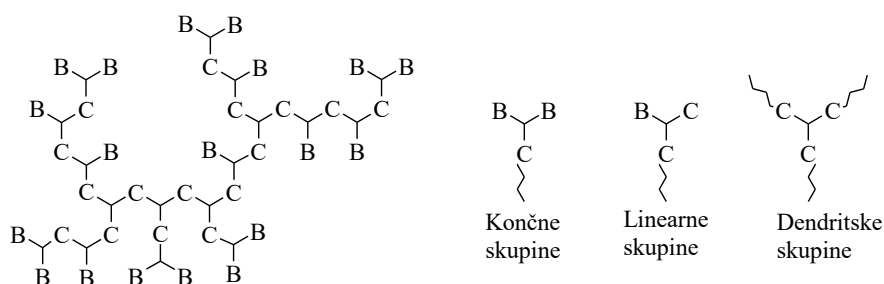
Veliko število končnih skupin in atomov v notranjosti molekule omogoča njihovo uporabo za kemijske in elektrokemijske senzorje, detektorje in lovilce težkih kovin. Mnogo raziskav poteka za uporabo v kozmetiki, za katalizatorje v kemijski procesni tehniki in še na mnogih drugih področjih.

7.2 Visoko razvejani polimeri

Sinteza dendrimerov je zamudna in draga. Določene dobre lastnosti, ki izhajajo iz visoko razvejane strukture, kot sta npr. nizka viskoznost taline in raztopine ter visoka funkcionalnost, je zaradi visoke cene nemogoče izkoristiti. Zato je nadaljnji razvoj tekkel v smeri iskanja cenejših materialov, ki bi imeli vsaj nekatere dobre lastnosti dendrimerov. Nastali so visokorazvejani (VR) (hyperbranched) polimeri, ki jih sintetiziramo zgolj v eni stopnji, nimajo globularne oblike in imajo visoko disperznost. Pri sintezi se pogosto ne moremo izogniti stranskim reakcijam, zato so lahko tudi kemijsko heterogeni.

Tako kot dendrimeri so tudi VR polimeri bolj topni v topilih od njihovih linearnih analogov, imajo nizko viskoznost taline in raztopine, močan vpliv končnih skupin na fizikalne in kemijske lastnosti itd.

Čprav VR polimeri nimajo plastovite strukture, se tudi ti pogosto delijo na generacije. V tem primeru generacija predstavlja teoretičen dendrimer, ki bi nastal pri danem razmerju reaktantov. Strukturo VR polimerov sestavljajo linearne (L) dendritske (D) in končne (K) skupine.



Slika 81: Struktura visokorazvejanega polimera.

Stopnjo razvejanja (Degree of branching), ki je pomemben parameter pri določanju strukture VR polimerov izračunamo po eni od enačb, ki sta jih izpeljala Fréchet¹⁵³ in Frey¹⁵⁴:

$$DB_{(\text{Fréchet})} = \frac{D + K}{D + L + K}$$

$$DB_{(\text{Frey})} = \frac{2D}{2D + L}$$

D - dendritske, L- linearne, K - končne skupine

Pri velikih molskih masah je rezultat obeh enačb praktično enak in je v večini primerov blizu 0,5.

7.2.1 Sinteza visokorazvejanih polimerov

Razvitih je veliko tehnik, s katerimi sintetiziramo VR polimere. Delimo jih lahko na sinteze iz enega monomera (single monomer methodology-SMM) in sinteze iz dveh monomerov (double monomer methodology-DMM). DMM se dalje delijo na sinteze z $A_2 + B_3$ monomeri, kjer so vse A in B skupine enako reaktivne in sinteze z dvofunkcionalnimi monomeri (Couple-monomer methodology, CMM).¹³¹

Sinteze iz enega monomera (SMM):

- s stopenjsko polimerizacijo molekul tipa AB_x , kjer je $X \geq 2$.
- s samo-kondenzacijo vinilnih AB^* monomerov
- s polimerizacijo z odpiranjem obroča latentnih AB_x monomerov

Sinteze iz dveh monomerov (DMM):

- s stopenjsko polimerizacijo molekul tipa $A_2 + B_3$.
- CMM
 - $A_2 + BB'_2$
 - $A_2 + B_2 + BB'_2$
 - $A_2 + CB_n$
 - $AB + CD_n$
 - $A^* + B_n$
 - $AA^* + B_2$
 - $A^* + CB_2$

7.2.2 Sinteza VR polimerov iz AB_x monomerov

Polikondenzacija AB_x monomerov poteče v eni stopnji in sledi vsem zakonitostim običajne polikondenzacije. Z raziskavami teh tipov reakcij se je ukvarjal že Flory okoli leta 1950. Ugotovil je, da pri tem nastanejo visokorazvejani polimeri ter da nastanek nezaželenega gela ni mogoč. V praksi pa se je izkazalo, da je pojav zamrežene strukture precej pogost, a vzrok za to ni v napaki teorije, pač pa v pojavu stranskih reakcij. Polimeri, sintetizirani s to metodo, imajo zelo široko porazdelitev molskih mas. Temu se lahko izognemo z dodatkom eno ali več-funkcionalnih molekul z B reaktivno (B_f) skupino.

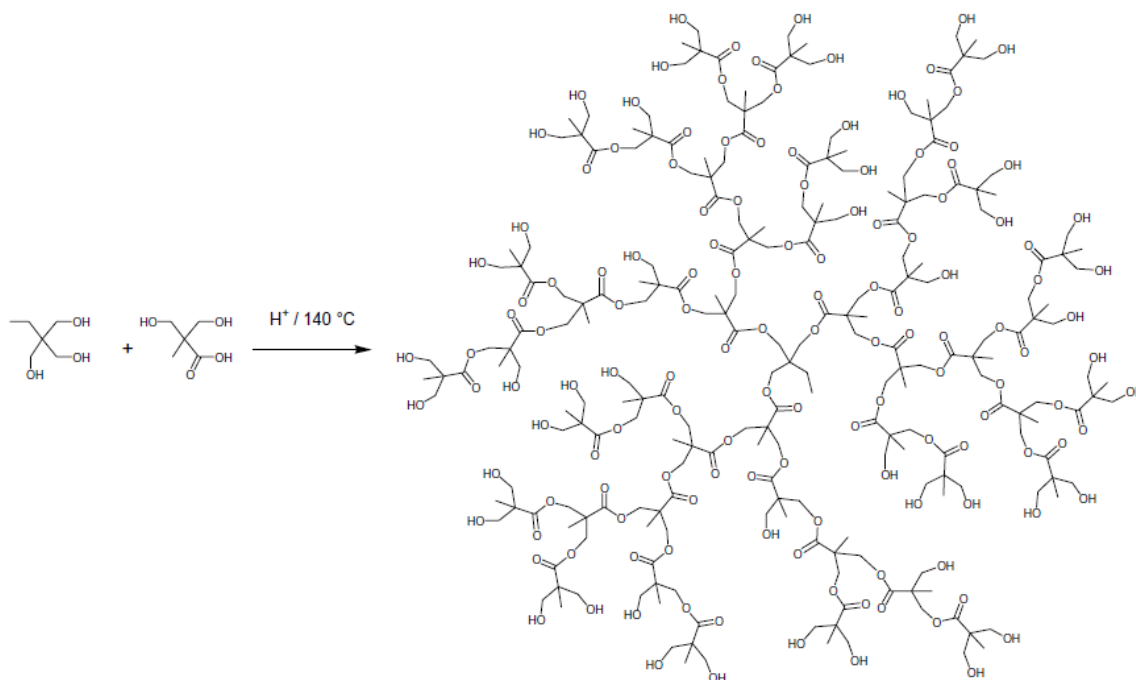
Vrsta in število tako sintetiziranih polimerov je omejena z relativno majhnim številom komercialno dostopnih AB_x monomerov, sinteze novih pa so pogosto zahtevne in drage.

Največkrat uporabljamo AB₂ monomere, ki so komercialno dostopni, AB₃ ter dendrone AB₄, AB₆, in AB₈ pa je običajno potrebno sintetizirati. Slednje lahko dodamo tudi kot komonomer k AB₂ polimerizaciji s čimer povečamo stopnjo razvejanja polimera.

7.2.2.1 Sinteza visoko razvejanih poliestrov

V literaturi najdemo precejšnje število različnih, tako alifatskih, kot aromatskih VR poliestrov. Med njimi so tudi alifatski VR poliestri Boltorn, ki se proizvajajo v industrijskem merilu. Sintetizirani so iz AB₂ monomera, 2,2-bis(hidroksimetil)propionske kisline in jedra, ki je 2-etil-2-(hidroksimetil)-1,3-propandiol (TMP).¹⁵⁵ Jedro preprečuje nastanek zamreženega poliestra, predvsem pri visoki konverziji. Reakcija poteka pri 140 °C ob uporabi p-TSA kot katalizatorja (Slika 82). Kot jedro pa lahko uporabimo tudi druge 3- in 4-funkcionalne glikole.

Komercialno se proizvajajo Boltorn poliestri od druge do četrte generacije, s 6 do 64 končnih OH skupin. Te skupine pa lahko tudi delno ali popolnoma pretvorimo v druge končne skupine, s čimer lahko močno vplivamo na termične lastnosti, topnost itd.



Slika 82: Shema sinteze VR poliestra Boltorn.¹⁵⁵

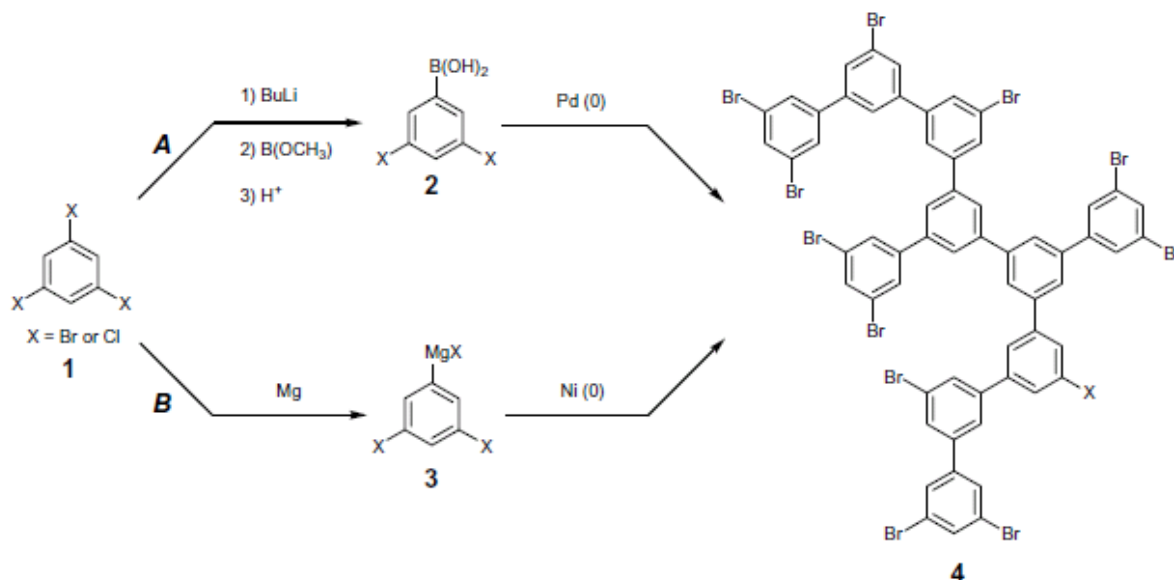
7.2.2.2 Sinteza visoko razvejanih polifenilenov

Prvi VR polifenilen so sintetizirali okoli leta 1990.¹⁵⁶ Reakcijo so izvedli po dveh postopkih (Slika 83). Izhodna surovina je bil 1,3,5-tribromo benzen, ki so ga prevedli v 3,5-dibromofenilborovo kislino (postopek A) ali pa v Grignardov reagent (postopek B). S postopkom A so dobili polifenilen, katerega molska masa (2.000-32.000 g/mol) in disperznost (1,13-2,02) sta bila močno odvisna od topila. Najvišjo molsko maso ob najnižji disperznosti so dosegli z uporabo nitrobenzena. Višje molske mase so dobili tudi z dvigom temperature, ki je bilo do okoli 100 °C. Izkoristek reakcije je bil okoli 65 %.

S postopkom B pa so dosegli nižjo molsko maso (3.900-7.600 g/mol) in višjo disperznost (1,8-2,3). Prednost te metode je lažje delo, predvsem pri večjih šaržah.

Sintetizirani VR polifenileni so imeli dobro termično stabilnost (do 500 °C, daljši ča do 350°C) in bili dobro topni v nekaterih organskih topilih (THF, tetrakloretoan, diklorobenzen...).

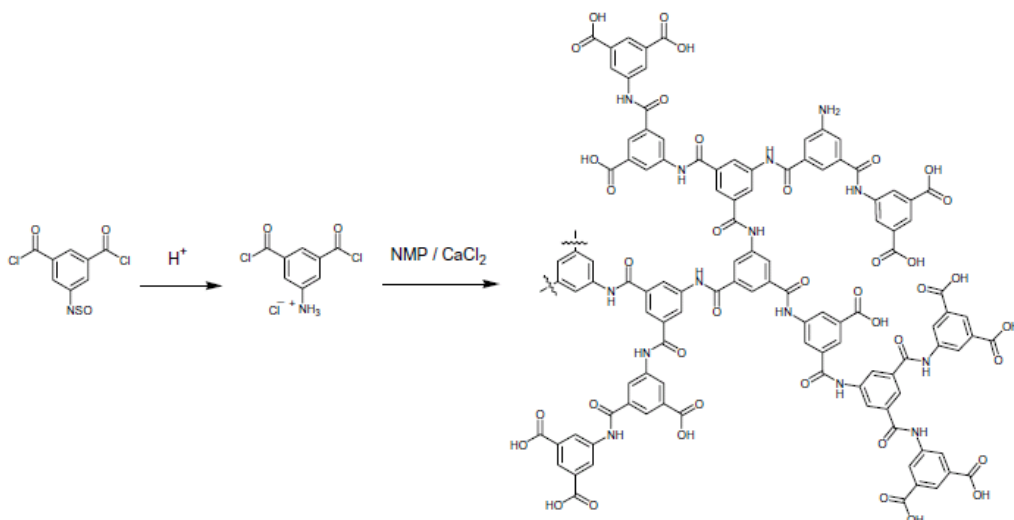
Iz teh VR polifenilenov so pripravili mešanice s PS in ugotovili močno znižanje viskoznosti taline in bistveno izboljšanje termične stabilnosti PS.



Slika 83: Sinteza VR polifenilenov iz AB₂ monomera s pomočjo kovinskih katalizatorjev.¹⁵⁶

7.2.2.3 Sinteza visoko razvejanih poliamidov

VR poliamide, tako kot linearne poliamide, lahko sintetiziramo z nizkotemperaturno kondenzacija amina s kislinskim kloridom, ali z polikondenzacija amina s karboksilno kislino, ob prisotnosti katalizatorja. Primer nizkotemperaturne kondenzacije prikazuje Slika 84.¹⁵⁷

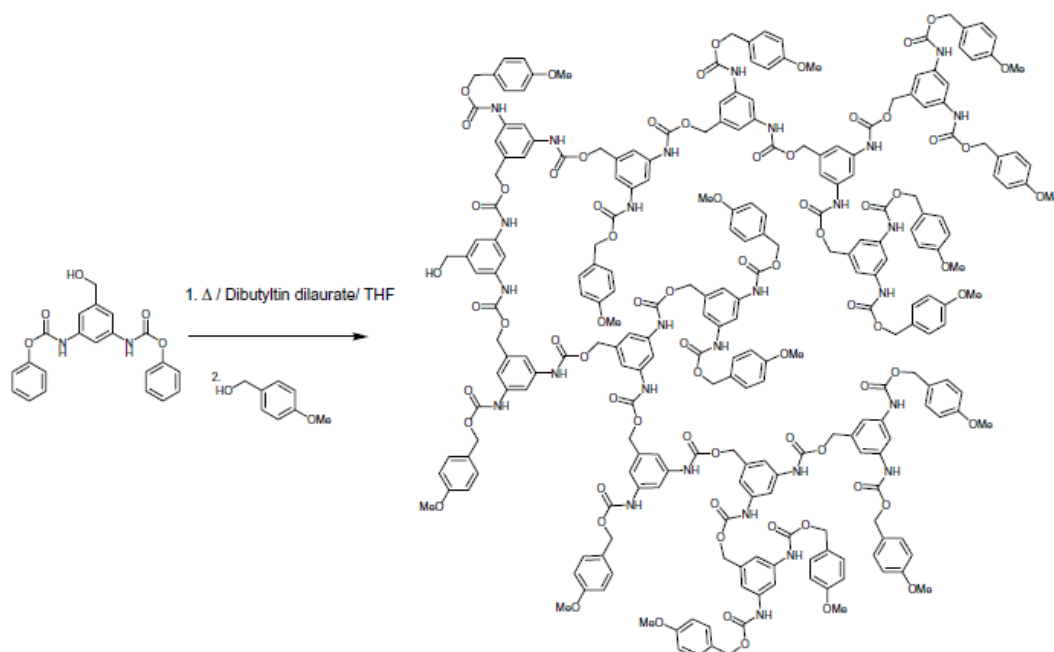


Slika 84: Sinteza VR poliamida iz AB₂ monomera.

Na ta način dobljeni VR poliamidi so bili topni le v amidnih topilih, kot so DMAC, DMF itd. Pri izredno visokih molskih masah (>700.000) so opazili liotropne tekočerkristalne lastnosti.

7.2.2.4 Sinteza visoko razvejanih poliuretanov

Poliuretani se veliko uporabljajo v industriji visoko kvalitetnih premazov in lepil. Zato je velik interes tudi za proizvodnjo VR poliuretanov. Prve VR poliuretane so sintetizirali 1993. Uretansko vez so naredili s termičnim razpadom fenilkarbamata, pri čemer nastane izocianat, ki v prisotnosti katalizatorja takoj reagira s hidroksilno skupino (Slika 85). Pri 1M koncentraciji je nastal poliuretan z molsko maso 34.000 g/mol. Pri 2M koncentraciji pa je produkt zamrežil. Da bi preprečili zamreženje, so dodali p-metoksi benzil alkohol, ki pa je pomembno vplival na fizikalne lastnosti poliuretana.¹⁵⁸



Slika 85: Sinteza VR poliuretana.¹⁵⁸

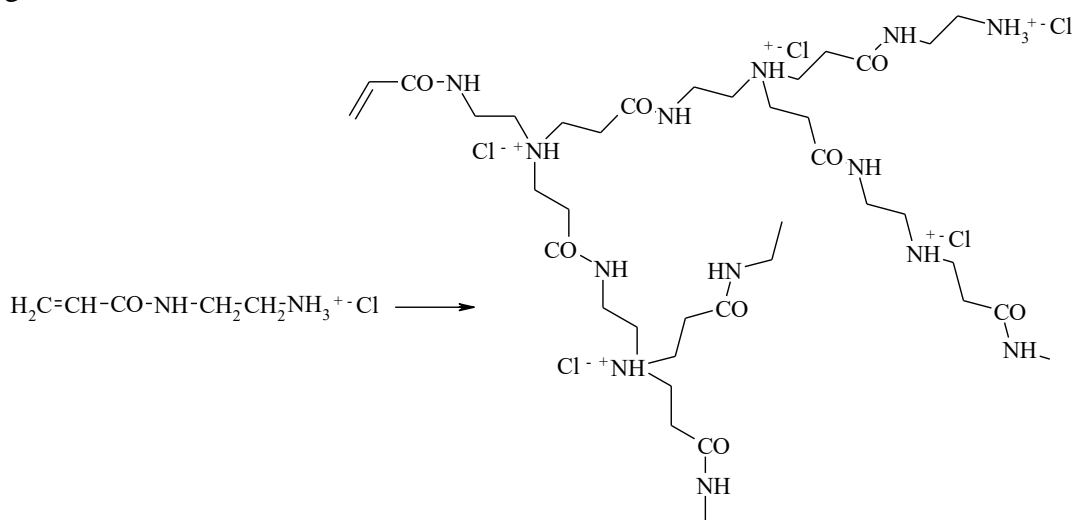
7.2.3 Samo-kondenzacija vinilnih AB* monomerov

Pri tem sistemu uporabljamo monomere, ki imajo eno vinilno, in eno iniciatorsko skupino. Aktivno mesto je lahko radikal, kation ali karbanion. Najbolje je, da reakcija poteka po živem mehanizmu, da ne pride do zamreženja, ki je posledica dimerizacije ali reakcij prenosa verige (chain transfer reaction).¹⁵⁹

7.2.3.1 Sinteza visoko razvejanih poliamidoaminov

Alifatske poliamidoamine, ki so VR verzija PAMAM dendrimerov, so pripravili iz N-akriloil- α,ω -diaminoalkan hidroklorida z Michaelovo adicijo pri 210 °C. Značilnost teh VR poliamidov je, da viskoznost raztopine z višanjem molske mase, podobno kot pri dendrimerih, najprej narašča, nato pada. Hidrokloridi teh poliamidov so topni v vodi in metanolu, netopni pa so v večini organskih topil (Slika 86).¹⁶⁰ Reaktivnost in lastnosti nastalega polimera so odvisne od dolžine alkilne verige amina. Najbolj reaktiven je bil amin s -C₂H₄- skupino, nastali polimer pa je imel zelo visoko stopnjo razvejanja (DB=0,9)

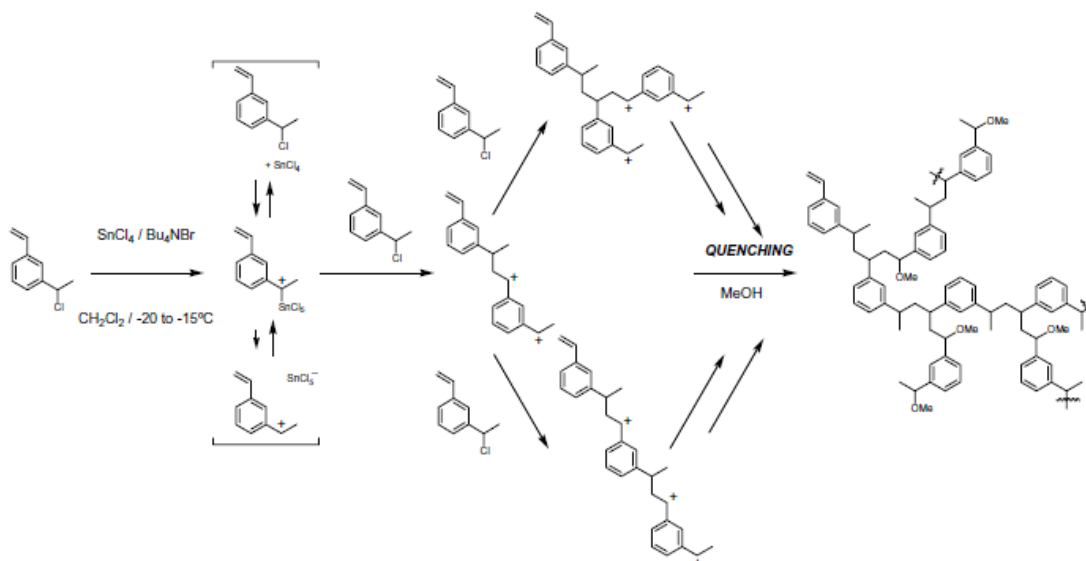
Pri segrevanju N-akriloil-1,6-diaminoheksana ni potekla Michaelova adicija, pač pa je nastal gel.



Slika 86: Sinteza VR poliamidoaminskih hidrokloridov.

7.2.3.2 Sinteza VR polistirena

Prvi VR PS so sintetizirali iz 3-(1-kloroetil)-etenilbenzena.¹⁶¹ 1-kloroetilbenzen je pod kationskimi pogoji latentna iniciatorska skupina (Slika 87).



Slika 87: Sinteza VR polistirena.

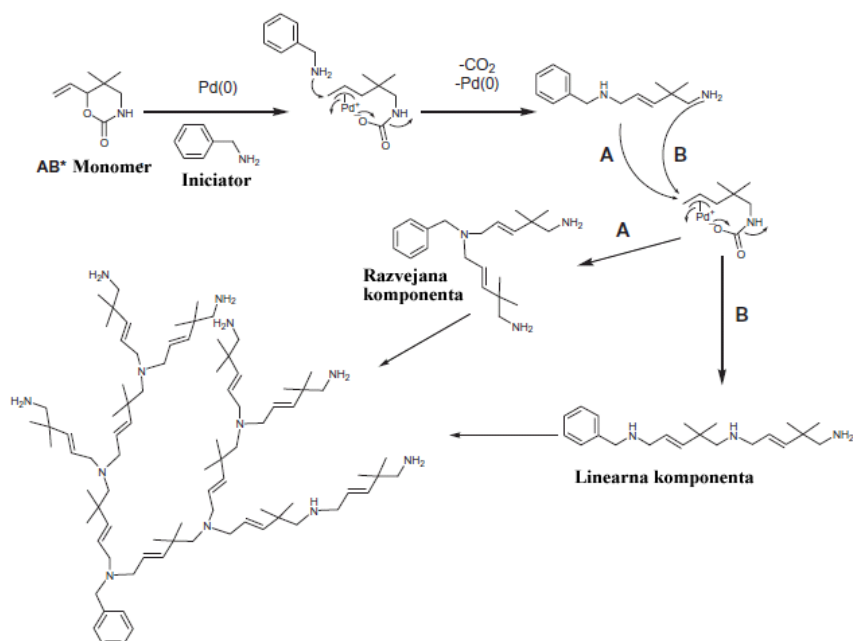
Reakcija poteka v suhem diklormetanu, pri nizkih temperaturah (-20°C), VR PS pa ima veliko molsko maso (240.000) in polidisperznost 2-5. Kinetiko reakcije so spremljali z GPC in ugotovili, da poteka po polikondenzacijskem mehanizmu. Zato tej reakciji pravimo samokondenzacijska vinilna polimerizacija (self-condensing vinyl polymerisation - SCVP). Podobne VR PS so pripravili tudi z živo radikalsko polimerizacijo.

7.2.4 Polimerizacija z odpiranjem obroča latentnih AB_x monomerov

Pri tej metodi polimeriziramo latentne AB_2 monomere, ki nimajo mesta razvejanja. Le-to nastane šele med reakcijo.

7.2.4.1 Sinteza VR poliaminov

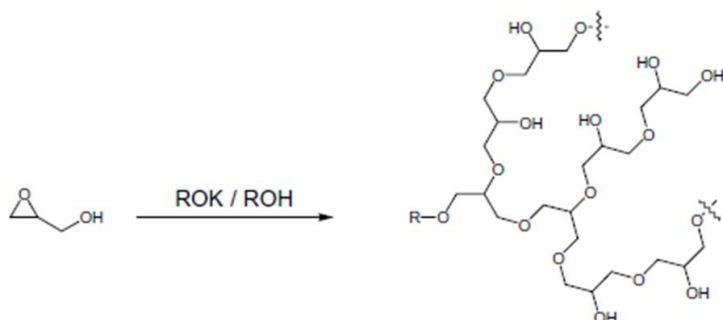
Prvič so polimerizacijo z odpiranjem obroča latentnih AB_x polimerov uporabili za sintezo VR poliaminov.¹⁶² Reakcija se začne z adicijo benzilamina na dvojno vez, pri čemer nastane diamin z primarno in sekundarno aminske skupino, sprosti pa se CO_2 . Obe amino skupini lahko nadaljujeta reakcijo, pri čemer nastaneta dva tipa triaminov, linearni in razvejani. Reakcija se nato nadaljuje in nastanejo VR poliamini.



Slika 88: Sinteza VR poliaminov.

7.2.4.2 Sinteza VR polietrov

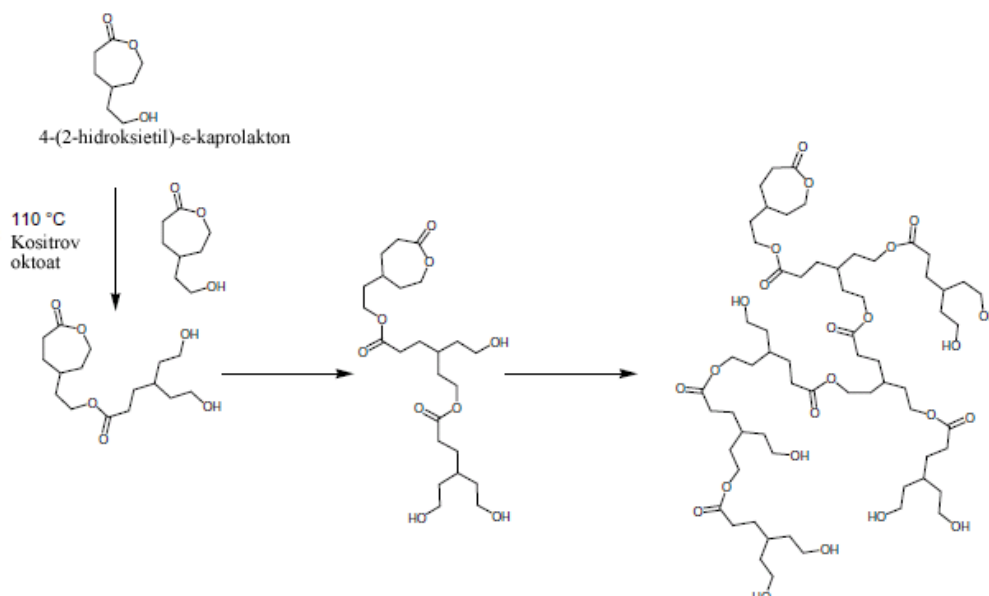
V prvi sintezi VR polietrov z metodo odpiranja obroča latentnih AB* monomerov so kot monomer uporabili glicidol, reakcija pa je potekala po anionskem mehanizmu.¹⁶³ Z dodatkom alkoksida so kontrolirali število reaktivnih mest v zmesi. Poleg tega so morali monomer počasi dodajati, da so preprečili nastanek cikličnih spojin in omogočili kontrolo molskih mas in polidisperznosti.



Slika 89: Sinteza VR polietrov iz glicidola.

7.2.4.3 Sinteza VR poliestrov

Polimerizacijo ϵ -kaprolaktona lahko sprožimo z množico različnih katalizatorjev, v večini primerov pa je iniciator alkohol, oziroma OH skupina. Za sintezo VR poliestrov so na ϵ -kaprolakton vezali hidroksietilno skupino (4-(2-hidroksietil)- ϵ -kaprolakton) (Slika 90). Polimerizacija je potekala pri 120°C ob prisotnosti katalizatorja kositrovega oktoata. Nastali VR poliestri so tekoči, molska masa se je nižala z višanjem koncentracije katalizatorja. Poliestri so bili topni v polarnih topilih (DMSO, DMF, metanol), netopni pa v nepolarnih topilih.¹⁶⁴



Slika 90: Sinteza VR poliestra iz 4-(2-hidroksietil)-ε-kaprolaktona.

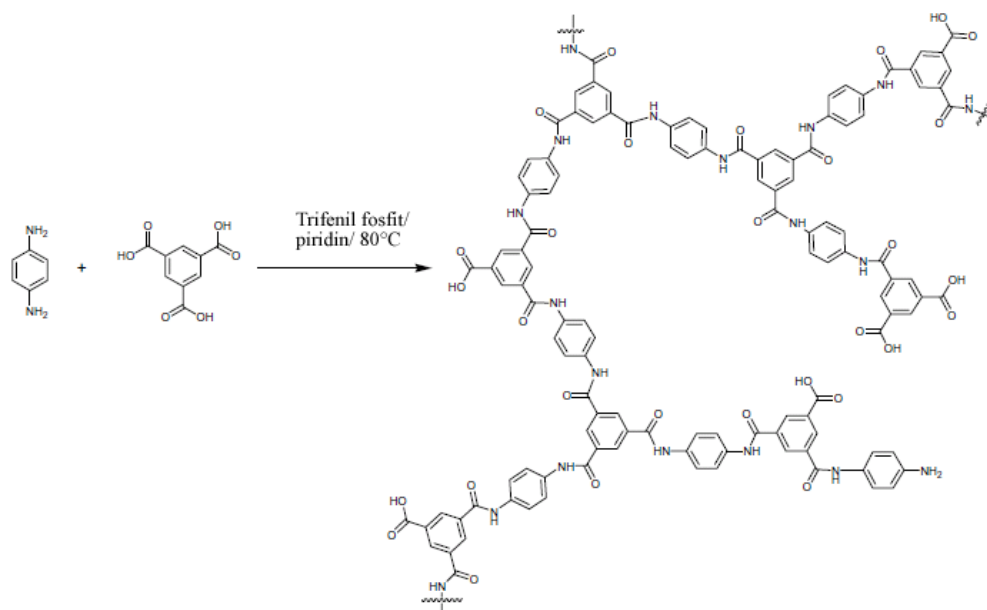
7.2.5 Stopenjska polimerizacija $A_2 + B_3$ molekul

Ker je na trgu relativno malo AB_2 monomerov, so se raziskovalci usmerili v pripravo VR polimerov iz množice A_2 in B_3 monomerov. Produkt polikondenzacije tega tipa je pogosto zamrežen produkt. Bliže, ko smo razmerju reaktivnih skupin 1:1, večja je verjetnost, da bomo dobili zamrežen produkt. Da preprečimo zamreženje, moramo počasi dodajati drugi monomer v reaktor, delati z nizkimi koncentracijami, reakcijo pravočasno prekiniti z obarjanjem ali pa dodati monofunkcionalen monomer. Na ta način so sintetizirali različne poliamide, polikarbonate, poliuree itd.

7.2.5.1 Sinteza aromatskega VR poliamida

Aromatske poliamide so sintetizirali iz aromatskih diaminov in trifunkcionalne kisline. Reakcija poteka brez zamreženja pri 80 °C, v prisotnosti trifenilfosfata in piridina. Ko ena aminska skupina reagira s kislino, se drugi zmanjša reaktivnost. Tako najprej nastane AB_2 monomer, ki polimerizira v poliamid.¹⁶⁵

Primer sinteze VR poliamida prikazuje Slika 91.



Slika 91: Sinteza VR poliamida iz A₂ in B₃ monomera.

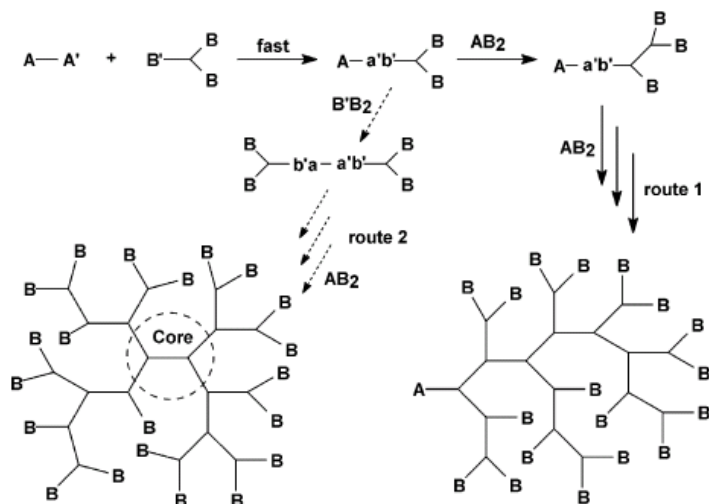
7.2.6 Sinteza VR polimerov z dvojnimi monomeri (CMM)

Floryjeva teorija želiranja za idealno polimerizacijo A₂ in B₃ monomerov predvideva nastanek gela pod tremi pogoji.

1. Vse A in B skupine imajo enako reaktivnost
2. Poteka le kondenzacija, brez stranskih reakcij
3. Ciklizacija ali kak drug način zaključevanja verige ne poteka.

Če prva točka ne velja, nastane razvejan, a ne želiran polimer. Zato so raziskave sinteze VR polimerov stekle v smer uporabe monomerov z različno reaktivnostjo skupin. Pri reakciji dveh osnovnih monomerov nastane nov monomer tipa AB_x, zato so ta mehanizem poimenovali kot CMM.¹³¹

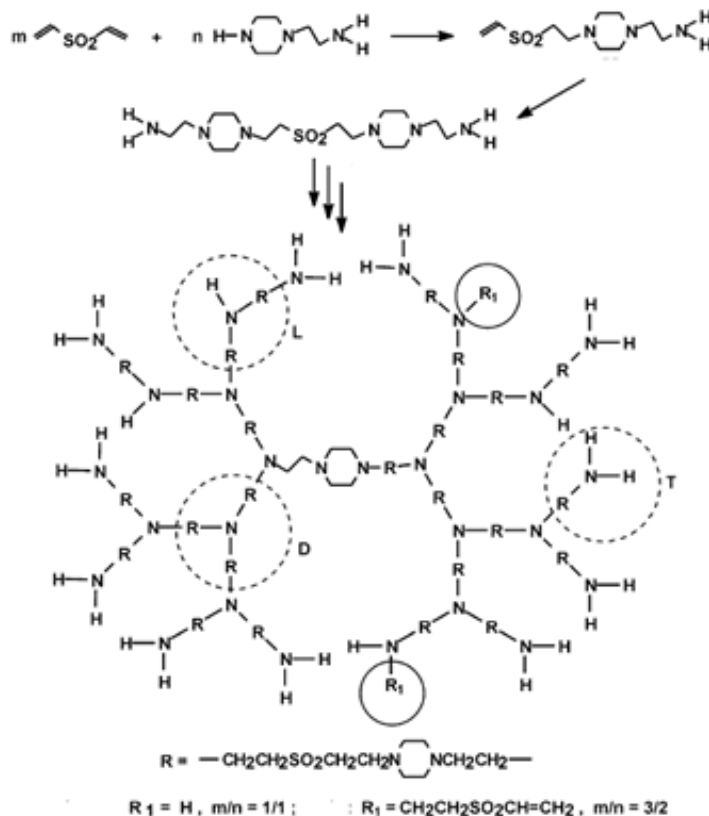
Princip CMM metode, z uporabo A-A' in B'-B₂, kjer sta A' in B' bolj reaktivna ko A in B, prikazuje Slika 92. Pogosto pa ne uporabljamo monomerov z enakimi skupinami in različno reaktivnostjo, temveč uporabimo monomere z različnimi skupinami. Glede na različne reaktivnosti in vrste posameznih skupin lahko dobimo sisteme A-A' + B₃, A-A' + B'-B₂, A₂ + B'-B₂, A₂ + CB₂, AC + DB₂. V vseh teh primerih nastane AB₂ monomer, ki nadalje polimerizira brez zamreženja.



Slika 92: Shema sinteze VR polimerov iz monomerov z različno reaktivnostjo skupin.¹³¹

7.2.6.1 Sinteza polisulfonamina z $A_2 + B'B_2$ metodo

Reakcija divinilsulfona z 1-(2-aminoetil)piperazinom poteka brez zamreženja le v raztopini, pri temperaturi do 60 °C in koncentraciji monomerov do 7 mol/l. Pri višjih koncentracijah se reakcijska zmes, zaradi sproščene toplote, lahko preveč segreje in nastane zamrežen produkt.¹⁶⁶

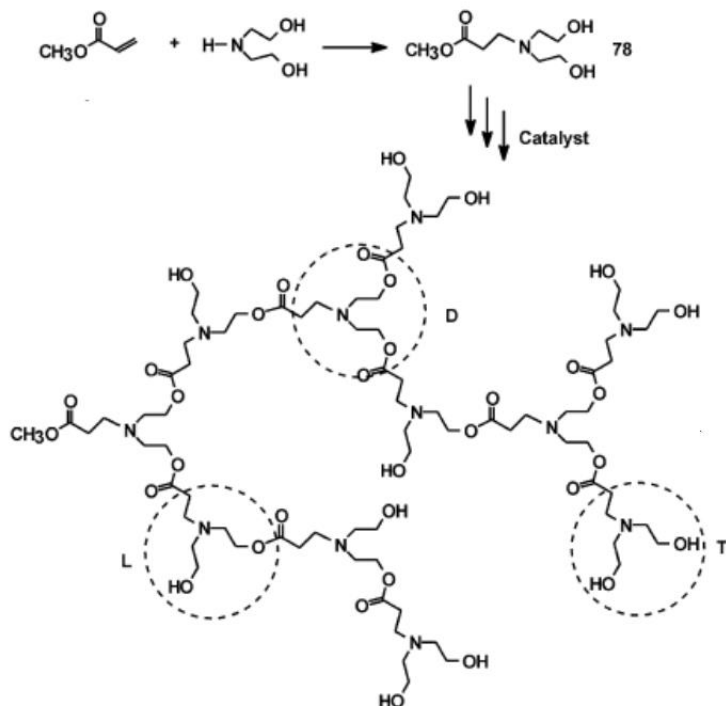


Slika 93: Shema sinteze polisulfonamina z $A_2 + B'B_2$ metodo.

7.2.6.2 Sinteza poli(amin estrov) z AB + CD_n metodo

Pri tej metodi reaktivni skupini na eni molekuli (A in B oz. C in D) ne smeta reagirati med seboj, reakcija med B in C pa mora biti hitrejša od reakcije A z D.

Poli(ester amin) sintetiziramo iz metilakrilata in dietanolamina. Da preprečimo zamrežene, do katerega pride zaradi reakcije med metoksi skupino s hidroksilno skupino ali s protonom na dušiku, moramo reakcijo, v prvi fazi, izvajati v metanolu pri temperaturi do 40 °C.



Slika 94: Shema sinteze poli(ester amina) z AB + CD₂ metodo.

7.2.7 Lastnosti VR polimerov

Lastnosti VR polimerov so v veliki meri podobne dendrimernim. Ena od najbolj značilnih lastnosti je njihova nizka viskoznost v primerjavi z linearnimi analogi. Viskoznost se jim z višanjem molske mase povečuje, a ne tako hitro, kot linearnim analogom. Razvejanje preprečuje urejanje molekul v kristalno strukturo, zato so VR polimeri večinoma amorfni, četudi njihovi linearni analogi kristalizirajo. Sintetiziranih pa je nekaj VR polimerov, ki imajo tekočokristalne lastnosti.

VR polimer so bistveno bolj topni v različnih topilih od svojih linearnih analogov. Poleg tega kažejo, vsaj v nekaterih primerih, dobro kompatibilnost z drugimi polimeri. Ker imajo veliko končnih skupin, jih lahko, tako kot dendrimere, na različne načine funkcionaliziramo ter jim spremenimo tako lastnosti kot njihovo uporabo. Npr., hidroksilne skupine lahko zaestrmo s maščobnimi kislinami in polimer ni več topen v polarnih ampak le v nepolarnih topilih. S tem znižamo tudi viskoznost, elastični modul in T_g. Z modifikacijo končnih skupin lahko reguliramo T_g v širokem področju temperatur.

Tako kot pri dendrimerih lahko tudi na VR polimere vežemo druge polimere in dobimo zvezdaste blok kopolimere. Posebno zanimivi so blok kopolimeri s PEO, PPO in PCL, ki se lahko uporabljajo v medicini.

7.2.8 Uporaba VR polimerov

VR polimeri za zdaj še niso dosegli večjega preboja v industrijo oziroma je do podatkov o tem težko priti. Znano je, da nekaj VR polimerov uporabljajo predvsem v industriji premazov. Zaradi nizke viskoznosti, tako taline kot raztopin so primerni za izdelavo praškastih premazov in premazov z visoko vsebnostjo trdnih snovi (high solids coatings)

Potekajo pa raziskave na številnih drugih področjih. Velik potencial je na področju medicine za doziranje zdravilnih učinkovin, izdelave senzorjev, katalizatorjev itd.

7.3 Komerercialni dendritski polimeri

Trenutno je nekaj izdelkov, ki so dosegli komercialni uspeh. V tonskih količinah izdelujejo Boltorn VR poliestre, ki jih proizvaja podjetje Perstorp. Uporabljajo se za sintezo PUR pen, elastomerov ter za premaze z nizko vsebnostjo topil.

Podjetje DSM je na trg dalo VR poliester amid z imenom Hybrane. Uporaba naj bi bila na mnogih področjih, znana pa je v glavnem uporaba za premaze z nizko vsebnostjo topil. Polimer je biorazgradljiv in le rahlo strupen za vodno okolje.

DSM proizvaja tudi PPI dendrimere, z aaminskimi končnimi skupinami, pod imenom Atramol, ki se dodajajo lepilom in premazom. Tudi Atramol CN PPI dendrimeri, do G4, z nitrilnimi končnimi skupinami, se prav tako uporabljajo za lepila. Vsi Atramoli se uporabljajo, kot zamenjava za amine, v aplikacijah, kjer ne sme biti vonja.

Podjetje Dendritech proizvaja PAMAM dendrimere različnih generacij (do G10), z različnimi končnimi skupinami (-NH₂, -OH, -COONa, -C₁₂H₂₅,...) ter PAMAMOS polimere, s silikonskimi končnimi skupinami.

VR poliester akrilate so predstavili kot nov izdelek v podjetju Sartomer Company, Inc. Njihova uporaba naj bi bila predvsem v industriji premazov.

VR poliglicerole in polietileimine ponuja podjetje Hyperpolymers. Količine so še vedno na nivoju nekaj kilogramov, temu primerne pa so cene, ki se začnejo pri 1500 € za kilogram.

8 ELEKTROPREVODNI POLIMERI

Polimeri na splošno veljajo za električne izolatorje. Pogosto pa bi bilo zaželeno, da bi imeli vsaj minimalno prevodnost, saj ta zmanjša pojav nastajanja statične elektrike ali štiti pred elektromagnetnimi sevanji.

Prevodne polimere lahko razdelimo v 4 skupine:

1. polimerni kompoziti s prevodnim polnilom
2. ionsko prevodni polimeri
3. polimeri s prenosom naboja (charge transfer polymers)
4. elektroprevodni polimeri

Prevodni polimerni kompoziti so sestavljeni iz neprevodnih polimerov, ki so jim dodani prevodniki npr. grafit, saje, kovinski delci ali kovinski oksidi. To so poceni materiali, ki se uporabljajo že kakih 80 let.

Ionsko prevodni polimeri se imenujejo tudi ionomeri ali polielektroliti. Ti polimeri imajo potencialno uporabnost za izdelavo akumulatorskih baterij, gorivnih celicah, in polimernih LED. Njihova slabost je občutljivost na vlago.

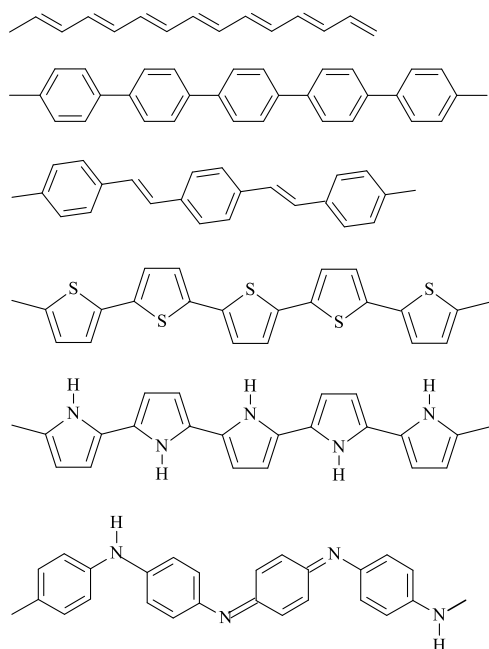
Materiale s prenosom naboja (Charge transfer materials) so raziskovali v 50-ih letih prejšnjega stoletja, ko so z njimi dosegli prevodnosti do 10^3 S/cm v molekularnih kompleksih. Kasneje so enak učinek dobili v polivinilkarbazolu dopiranim z jodom. Ko so mu dodali oksidant (npr. SbCl_5) je nastal kompleks oz. polimer s prenosom naboja. Ti polimeri imajo dobro lastnost, da jim lahko električne lastnosti zvezno spreminjamo s spreminjanjem razmerja oksidanta in dopanta. Slaba lastnost pa je, da je dosežena električna prevodnost nizka, le okoli 10^{-5} S/cm.

Elektroprevodni polimeri so konjugirani polimeri z delokaliziranimi π elektroni (Slika 95). Lahko so popolni izolatorji ali polprevodniki, ki jih z dopiranjem pretvorimo v prevodnike. Nekateri konjugirani polimeri vsebujejo le C-atome, v drugih pa so prisotni atomi s prostimi elektronskimi pari, ki zagotavljajo konjugacijo. Taka atoma sta predvsem dušik in žveplo.

Konjugirana struktura daje tem polimerom paličasto obliko in slabo gibljivost polimernih segmentov. Ti polimeri so zato netopni ali slabo topni v topilih in netaljivi, kar omejuje njihovo uporabnost. Topnost se jim nekoliko izboljša z dopiranjem, običajno pa jo močno izboljšamo z vgradnjo različnih organskih skupin na konjugirano verigo.

Električne lastnosti so odvisne od načina sinteze, vrste dopanta, urejenosti kristalne strukture, stranskih verig itd. Zato v literaturi najdemo veliko različnih vrednosti. Najbolj običajne so navedene v tabeli:

El. prev. polim.	Prevodnost (S/cm)
PA	$10^3 - 10^5$
PPy	$10^2 - 10^3$
PANI	$10 - 10^2$
PPP	$10^2 - 10^3$
PPV	$10^3 - 10^4$
PEDOT	do 10^3



Slika 95: Sheme nekaterih osnovnih konjugiranih elektroprevodnih polimerov.

8.1 Zgodovina elektroprevodnih polimerov

Razvoju področja elektroprevodnih polimerov je botrovalo srečno naključje. Študent prof. Shirakawe je po pomoti polimeriziral aceten s 1000-kratno količino iniciatorja. Dobljeni poliaceten je bil v obliki srebrnega filma, kovinskega izgleda in ne črn prah, kot ponavadi. Kljub temu pa ni bil prevoden. Do prevodnega poliacetilena je Shirakawa prišel med kasnejšim sodelovanjem z ameriški kolegi. Leta 1977 so H. Shirakawa, A.J. Heeger in A. MacDiarmid objavili prvi članek o elektroprevodnem poliacetilen. Z dopiranjem poliacetilena z jodom so dosegli 10^8 -kratno povečanje prevodnosti.¹⁶⁷ Rezultat je bil izjemen in raziskovalci so za ta dosežek, leta 2000, prejeli Nobelovo Nagrado.

Ti trije raziskovalci pa niso prvi, ki so odkrili elektroprevodne polimere, so le prvi, ki so pripravili dobro prevodne polimere. Že leta 1862 je H. Letheby, iz College of London Hospital, z anodno oksidacijo anilina v žvepleni kislini dobil rahlo prevoden material, ki je bil najverjetneje polianilin. Na začetku 20. stoletja so nemški kemiki industrijsko uporabljali nekatere kemikalije, ki so jih poimenovali "anilin črno" ali "pirol črno", ki so bili verjetno tudi že prevodni polimeri. V 1950-ih so odkrili, da policiklične aromatske spojine tvorijo polprevodne kompleksne soli s halogeni. To odkritje je nakazalo možnost, da organske snovi lahko prevajajo električni tok. Nobelov Nagrajenec Natta je s sodelavci leta 1958 sintetiziral poliaceten, ki je bil črn, visokokristaliničen, občutljiv na zrak, netopen in netaljiv. Leta 1963 so avstralski raziskovalci objavili, da so pripravili elektroprevoden dopiran polipirol. Upornost njihovega polipirola je bila $0,03 \Omega\text{cm}$, kar ustreza vrednostim, ki jih še danes dosegajo v različnih laboratorijih. V začetku 70-ih let so odkrili, da je eksplozivni polimer poli(žveplov nitrid) $(\text{SN})_x$ superprevoden pri izredno nizkih temperaturah ($T_c=0.26 \text{ K}$).

Leta 2000 je bilo na trgu že nekaj komercialnih elektroprevodnih polimerov, za katere so našli uporabnost na različnih področjih.

V nadaljevanju bodo predstavljeni nekateri najpomembnejši polimeri, oziroma skupine prevodnih polimerov. Treba je omeniti, da se je v kemiji elektroprevodnih polimerov pojavila praksa, da ko vežemo na npr. poliaceten neko skupino, govorimo o substituiranem

poliacetilenu, čeprav bi, gledano s kemijskega stališča to moral biti popolnoma drug polimer. (Za polistiren ne rečemo, da je z benzenom substituiran polietilen.)

8.2 Električna prevodnost

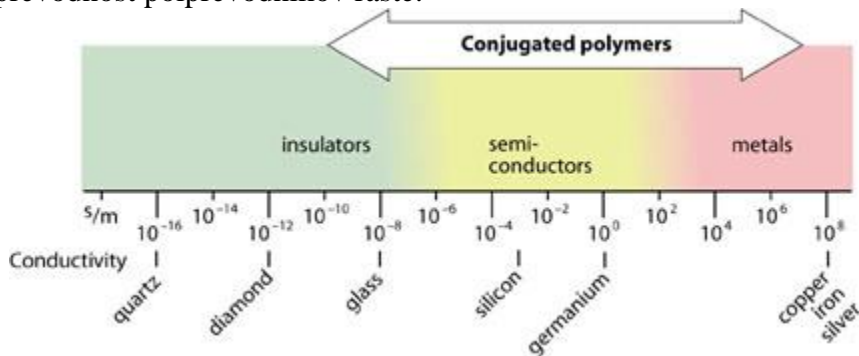
Električna prevodnost, oziroma specifična električna prevodnost, je sposobnost materiala, da prevaja električni tok. Označujemo jo s » σ «, enota je S/m ali $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$.

$$I = \sigma U$$

U – napetost na električnem uporniku

I – tok, ki teče skozi upornik

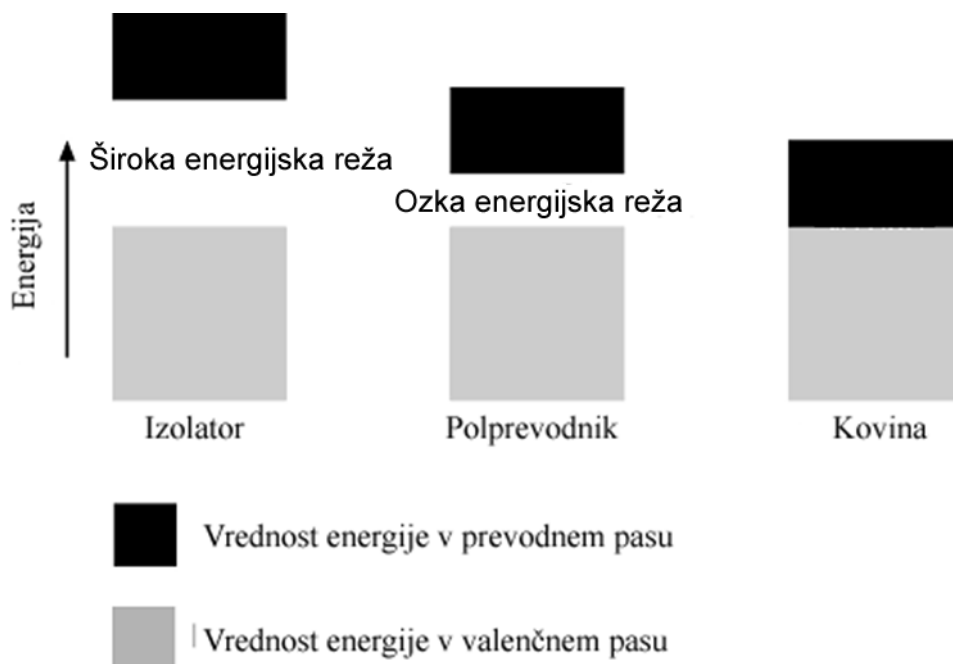
Glede na električno prevodnost materiale ločimo na kovinske elektroprevodnike, polprevodnike in izolatorje (Slika 96). Električna prevodnost je odvisna od temperature. Na splošno lahko rečemo, da z višanjem temperature prevodnost kovin znižuje, medtem ko prevodnost polprevodnikov raste.



Slika 96: Električna prevodnost raznih materialov.

8.3 Korelacije med kemijsko strukturo in elektroprevodnostjo

Prevodnost materialov je odvisna od elektronske strukture energijskih nivojev. Poznamo valenčni in prevodni energijski nivo. Valenčni pas predstavlja najvišjo energijo, ki bi jo elektroni imeli pri absolutni ničli. Temu pravimo Fermijev nivo. V valenčnem pasu so elektroni vezani na posamezen atom. Nad valenčnim pasom je prevodni pas, v katerega lahko pride del elektronov pri temperaturi nad absolutno ničlo. Višja je temperatura, več energije imajo elektroni in več jih preskoči v prevodni pas, kar vodi v povečanje električne prevodnosti. Oba pasova sta ločena z energijsko režo, katere velikost odloča o električni prevodnosti materiala. V prevodnikih se oba pasova prekrivata, ni energijske reže, zato elektroni prosto prehajajo iz valenčnega v prevodni nivo. V polprevodnikih je reža relativno majhna (0,1-3 eV) in elektrone lahko spodbudimo, da prehajajo med nivoji. V izolatorjih je energijska reža velika (>3 eV), zato so elektroni le v področju valenčnega nivoja. (Slika 97).



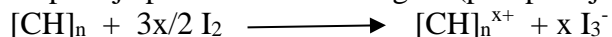
Slika 97: Razlike med izolatorjem, polprevodnikom in prevodnikom s stališča elektronskih nivojev.

8.4 Dopiranje

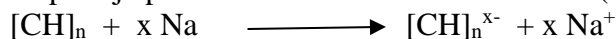
V običajnih polimerih so atomi v glavni verigi med seboj povezani z elektroni v sp^3 hibridiziranih kovalentnih vezeh (sigma vezi). Ti elektroni imajo nizko mobilnost in zato ne morejo doprinesiti k električni prevodnosti. Prevodni polimeri imajo v glavni verigi sp^2 hibridizirane ogljikove atome. En valenčni elektron na vsakem C atomu je v p_z orbitali, ki je pravokotno nad ostalimi tremi sigma vezmi. Ti elektroni omogočajo elektroprevodnost, vendar je ne zagotavljajo. Da bi polimeri postali prevodni jih moramo "dopirati". Dopiranje je proces, pri katerem dodamo neko snov, ki spremeni elektronsko strukturo polprevodnika. Dopiranje lahko izvedemo z oksidacijo, kar pomeni, da odstranimo nekaj delokaliziranih elektronov. Mesto iz katerega se izlušči elektron imenujemo vrzel. Materiale lahko dopiramo tudi z redukcijo, kar pomeni, da dodamo elektron, vendar se v praksi več uporablja oksidacija. Vrzeli in elektroni so nosilci električne prevodnosti.

Glede na vrsto dopiranja ločimo materiale p-tipa (oksidirani) in n-tipa (reducirani).

Dopiranje poliacetilena s halogeni (p-dopiranje):



Dopiranje poliacetilena z alkalnimi kovinami (n-dopiranje):



Za p-tip dopiranja lahko uporabimo tudi PF_5 , BF_3 , AsF_5 , itd., za n-tip pa K, Li, Ca, itd. Dopiranje, pri katerem pride do spremembe oksidacijskega stanja dopanta, imenujemo tudi redoks dopiranje.

Konjugirane polimere lahko dopiramo tudi s kislinami, tako anorganskimi kot organskimi. Tej vrsti dopiranja rečemo tudi nevtralno dopiranje. Ta vrsta dopiranja je posebej primerna za polimere z močno bazičnimi centri, kot je polianilin, uporablja pa se tudi pri drugih polimerih.

Prednost dopiranja s kisljinami je predvsem v relativno lahkem in reverzibilnem dopiranju-dedopiranju.

Majhne molekule, s katerimi dopiramo konjugirane polimere, se lahko pod vplivom vlage in temperature odstranijo iz polimera, kar spremeni njihovo prevodnost. Temu se izognemo z uporabo polimernih dopantov, predvsem kislin (poliakrilna kislina, polistirensulfonska kislina...) Dopiranje s polimernimi kisljinami pogosto omogoča tudi izdelavo prevodnih filmov in na splošno izboljša procesiranje prevodnih polimerov. Slabost dopiranja s polimernimi kisljinami je predvsem majhna prevodnost, saj slaba gibljivost polimera onemogoča hiter prenos naboja iz enega mesta na drugega. Za izboljšanje prevodnosti lahko uporabimo kombinacijo polimernega dopanta z nizkomolekularnim.

Samo-dopiranje: Konjugirane polimere lahko dopiramo s kovalentno vezavo ionizirajočih, največkrat kislinskih, skupin. Samo-dopiranim polimerom se izboljša topnost v topilih ali vodi. Predvsem povečana hidrofilnost pa je lahko tudi problematična za določene aplikacije, saj vlaga lahko poškoduje napravo.

Če iz ogljikovega atoma odstranimo elektron, nastane radikal-kation oziroma polaron, ki zaradi Coulombove privlačnosti in spremembe geometrije molekule ni popoloma gibljiv, pač pa je lokaliziran na protiion (npr. I_3^-). Mobilnost protiiona je majhna, zato je potrebno močno dopiranje, da dosežemo veliko gibljivost elektronov in dobro električno prevodnost. Vendar pa pri vsakem prevodnem polimeru obstaja neka meja stopnje dopiranja, do katere prevodnost raste. Ko odstranimo drug elektron iz polimerne verige, lahko nastane drug polaron, ali pa bipolaron, če odstranimo nesparjen elektron prvega polarona. Nastanek bipolarona je teoretično bolj energetsko ugoden kot nastanek dveh polaronov.

Pri dopiranju se močno poveča mobilnost elektronov in polimer postane elektroprevoden. Prevodnost polimerov pa ni odvisna le od dopiranja. Energijska reža v prevodnih polimerih je sestavljena iz dveh komponent, energije, ki je potrebna za prehod elektrona v polimerni verigi, in energije, ki je potrebna za prehod elektrona z verige na verigo. Prvi del je odvisen od energijske razlike med valenčnim in prevodnim nivojem, drugi pa od konformacije verige in njihovega urejanja v kristalno strukturo. Čim bolj je polimerna veriga urejena, lažje kristalizirajo in manjša je energijska reža.

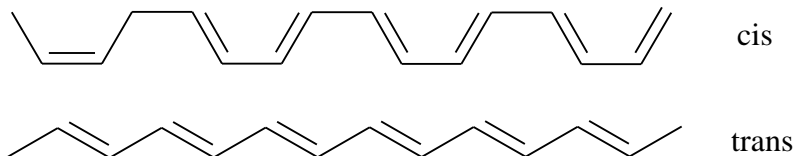
8.5 Elektrokemijska sinteza elektroprevodnih polimerov

Elektroprevodne polimere lahko sintetiziramo kemijsko ali elektrokemijsko. Kemijsko sintetizirani polimeri so običajno v obliki delcev oziroma prahu. Taka oblika je pogosto neuporabna za mnoge aplikacije. Včasih jih lahko raztopimo v organskem topilu in pripravimo v obliki filma, pogosto pa to ni mogoče ali pa ni uporabno. Topnost elektroprevodnih polimerov je namreč zelo nizka. Če želimo dobiti polimer v obliki filma, uporabimo elektrokemijsko sintezo. Na ta način lahko dobimo tudi debele filme, ki jih enostavno odluščimo od elektrode. Z elektrokemijsko oksidativno polimerizacijo lahko pripravimo polianilin, polipirol, politiofen in njihove substituirane derivate. Polimer se izloči na pozitivni elektrodi, ki je lahko kovinska (običajno platina) ali pa prevodnega stekla (ITO – indij cin oksid). Elektrodo lahko tudi oblikujemo, tako da se elektroprevodni polimer izloči tam, kjer želimo in v obliki, ki jo želimo. Monomer raztopimo v topilu, ki je lahko voda ali organski ionski prevodnik (propilen karbonat, skupaj s kislino in/ali soljo z anionom, ki bo služil kot dopant).

Sinteza lahko poteka pri konstantnem toku, konstantni napetosti ali s ponavljajočim spreminjanjem napetosti med dvema določenima potencialoma, dokler ne nastane film zelene debeline. Pri različnih eksperimentalnih pogojih in/ali različnih ionih dopanta lahko nastanejo polimeri z različnimi lastnostmi ali strukturo.¹⁶⁸

8.6 Poliacetileni (PA)

Poliaceten je polimer s $(C_2H_2)_n$ ponavljajočo enoto in eden od najbolj raziskanih EPP. Poznamo cis- in trans- poliaceten, pri čemer je cis nestabilen in že pri sobni temperaturi prehaja v trans obliko. Nedopirani trans-PA je polprevodnik, cis-PA pa izolator, kljub temu pa je cis boljši prevodnik v dopiranem stanju. Za dopiranje največkrat uporabljamo jod.

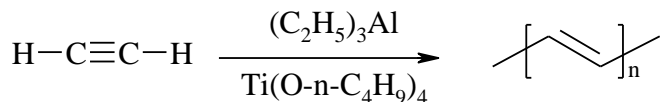


Slika 98: Struktura cis in trans poliacetilena.

Polimerizacija acetilena poteka podobno kot polimerizacija etena, po radikalskem, kationskem ali anionskem mehanizmu.

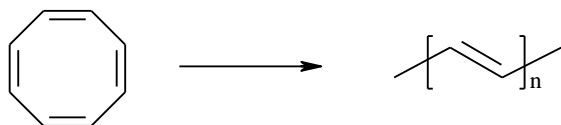
Shirakawa postopek:

Reakcija poteka na filmu iz Ziegler-Natta katalizatorja, ki je sestavljen iz $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ in $(C_2H_5)_3Al$. Katalizator je dobro topen v organskih topilih in zelo učinkovit katalizator za polimerizacijo acetilena. Po tem postopku lahko dobimo PA v obliki filma. Pri sintezi vedno nastaneta tako cis, kot trans PA. Razmerje med njima pa je odvisno od temperature, pri kateri poteka sinteza. Pri $-78\text{ }^\circ\text{C}$ nastane 95 % cis-PA, pri $150\text{ }^\circ\text{C}$ pa trans-PA. Cis-PA je bakrene barve, trans pa srebrne.



Veliko izboljšanje sinteze predstavlja postopek z uporabo Ziegler Natta katalizatorja v tekočokristalnem topilu, ki tvori nematično fazo. Pri tem nastane orientiran film v trans konfiguraciji in z dobro prevodnostjo (10^4 S/cm), ne da bi ga bilo treba raztegovati ali termično obdelati.

Vendar pa je aceten zelo vnetljiv in pri večjih koncentracijah nekontrolirano oligomerizira. Zato se za sintezo bolj uporablja polimerizacija z odpiranjem obroča (ROMP). Kot monomer uporabimo ciklooktatetraen, benzvalen ali njune derivate.^{169, 170} Reakcija pogosto poteka preko intermediata, v dveh stopnjah, pri čemer do PA pridemo s segrevanjem vmesnega produkta.



Slika 99: Shema sinteze poliacetilena z ROMP postopkom.

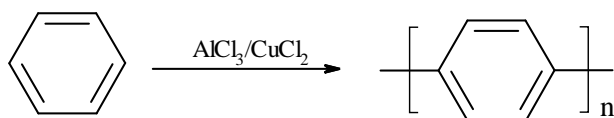
Ker pa je PA netopen in netaljiv, je bilo sintetiziranih veliko derivatov PA, pri katerih so vodikovi atomi zamenjani z organskimi skupinami (alkil, aril, estri, etri...)

Čeprav je poliaceten najbolj elektroprevoden in najbolj raziskan elektroprevoden polimer pa je praktično neuporaben. Poliaceten je namreč občutljiv na vlago in kisik v zraku. Trans-PA že po nekaj dnevih na zraku tvori eksplozivne perokside, medtem ko oksidacija cis-PA traja nekaj mesecev.¹⁷¹

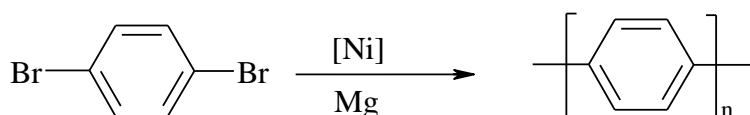
8.7 Poli(p-fenilen)-i (PPP)

PPP lahko sintetiziramo z direktnimi metodami, pri katerih uporabimo monomer s fenilensko skupino, ki postane ponavljajoča se skupina v glavni verigi, ali pa indirektnimi metodami, pri katerih najprej sintetiziramo prekursor, ki ga nato termično prevedemo v PPP. Ne glede na uporabljeno metodo pa dobimo PPP z napakami v strukturi in zamrežene produkte.

Prvo sintezo PPP so izvedli z oksidacijo benzena z zmesjo AlCl_3 in CuCl_2 že leta 1962.¹⁷²

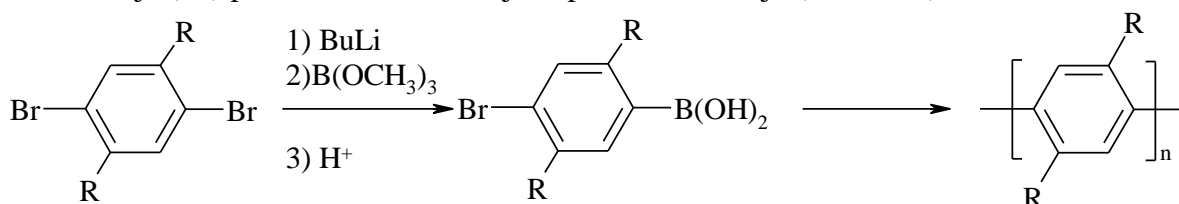


Z direktno sintezo lahko PPP sintetiziramo tudi iz p-dibromo benzena z Grignardovo sklopitvijo z enim ekvivalentom magnezija, ob prisotnosti katalizatorja v THF. Molska masa PPP, ki ga sintetiziramo po tej metodi, je običajno nizka.



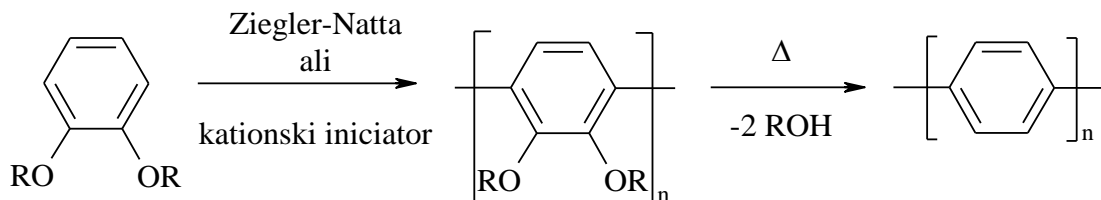
Slika 100: Sinteza PPP iz p-dibromobenzena z Grignardovim reagentom.

Razvitih je bilo tudi več alternativnih metod, s katerimi so poskušali povečati molsko maso in topnost PPP. Verjetno najbolj uspešen način sinteze topnega PPP so predstavili 1988. Po tej metodi dibromofenilen reagira z borno kislino ali njenim estrom. Nastali produkt pa s pomočjo katalizatorja (Pd) polimerizira s Suzukijevo polikondenzacijo (Slika 101).



Slika 101: Sinteza topnega PPP s Suzukijevo polikondenzacijo

Indirektna metoda temelji na polimerizaciji derivata cikloheksa 1,3-diena ter termičnem razpadu nastalega polimera. (Slika 102)

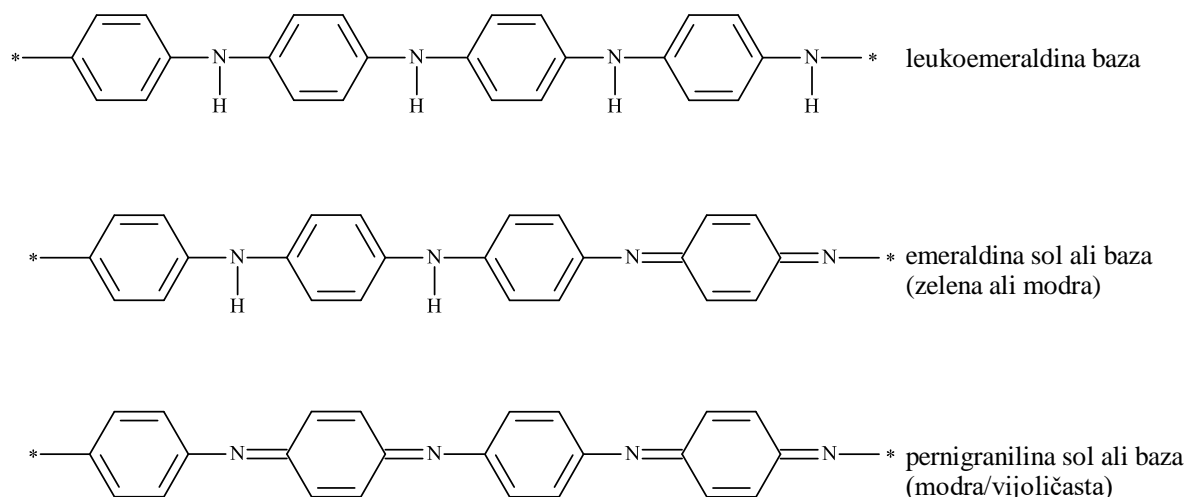


Slika 102: Indirektna metoda sinteze PPP.

8.8 Polianilin (PANI)

Polianilin (PANI) je med prevodnimi polimeri posebej zanimiv zaradi enostavne sinteze, cenenosti ter termične in okoljske stabilnosti v dopiranem in nedopiranem stanju. Njegovo prevodnost lahko reguliramo s stopnjo dopiranja. Kljub njegovim dobrim lastnostim pa je njegova slaba stran, da je netopen in netaljiv. Zaradi tega je njegova predelava zelo otežena in uporaba omejena. Različne substituentne na PANI verigi izboljšajo njegovo topnost v organskih topilih, v primeru kislinskih substituentov pa je topen tudi v vodi.

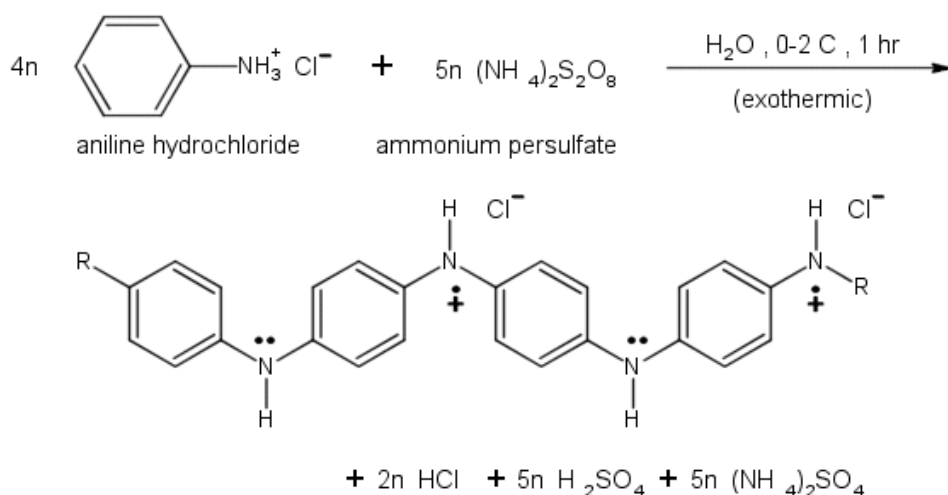
PANI nastopa v treh oksidacijskih oblikah, ki se ločijo po razmerju med aminskimi in iminskimi dušikovimi atomi:



Slika 103: Polianilin v različnih oksidacijskih stanjih

Leukoemeraldina baza je popolnoma reducirana oblika PANI, pernigranilina je popolnoma oksidirana oblika, emeraldina baza pa je delno reducirana oblika. Emeraldino bazo z dopiranjem pretvorimo v prevodno emeraldino sol (Slika 104), pri kateri so iminski dušikovi atomi protonirani. Leukoemeraldinska in pernigranilinska oblika PANI sta slaba prevodnika, tudi če ju dopiramo s kislino.

PANI sintetiziramo iz kisle ($\text{pH} < 4$) vodne rastopine anilina z dodatkom oksidanta, ki je običajno amonijev persulfat (APS) ali FeCl_3 . Tega dodajamo počasi, saj je reakcija eksotermna. Temno zelen produkt (emeraldina sol) nato odfiltriramo, speremo in posušimo. Če želimo dobiti emeraldino bazo, dispergiramo sol v vodi, dodamo amonijev hidroksid in pustimo mešati nekaj ur.

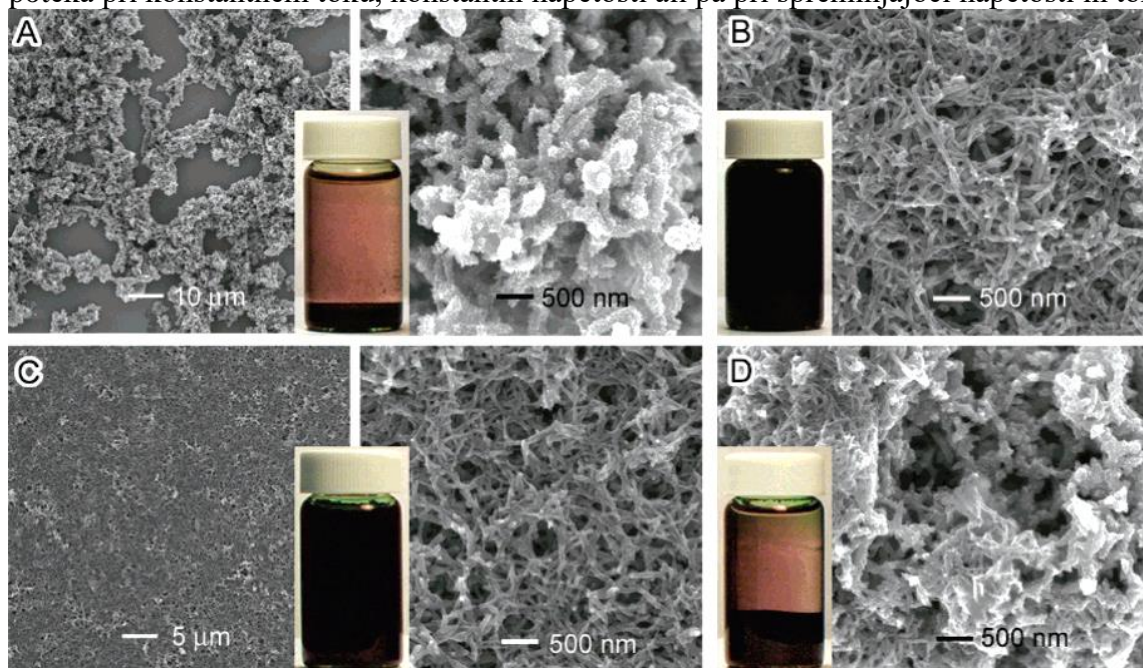


Slika 104: Sinteza emeraldine soli, prevodne oblike PANI.

Produkt je po sintezi običajno v obliki agregatov, ki jih je težko ponovno razbiti. Združevanje delcev je posledica mešanja oziroma heterogene nukleacije. Če zmesi ne mešamo, nastanejo nanovlakna, ki ostanejo dispergirana v vodi (Slika 105). Tudi ko jih posušimo jih pri kasnejši predelavi bistveno lažje dispergiramo.¹⁷³

Na morfologijo PANI pa lahko vplivamo tudi z dodatkom ionskih tekočin. 1-butil-3-metilimidazoljev klorid, deluje kot mehki templat za pripravo PANI nanodelcev, pri čemer imata začetna koncentracija anilina in molsko razmerje anilin : ionska tekočina bistven vpliv na nastalo morfologijo. Rezultati analiz so pokazali, da dodatek ionske tekočine pri polimerizaciji anilina ne vpliva na kemijsko strukturo ter na povprečja in porazdelitev molskih mas PANI.

PANI lahko sintetiziramo tudi elektrokemijsko iz kisle vodne raztopine anilina. Sinteza lahko poteka pri konstantnem toku, konstantni napetosti ali pa pri spreminjajoči napetosti in toku.



Slika 105: SEM mikrografije PANI pripravljene: A: počasno dodajanje APS in mešanje, B: počasno dodajanje APS brez mešanja, C: hitro zmešanje reaktantov nato brez mešanja, D: hitro zmešanje reaktantov nato mešanje (1100 rpm).

Uporaba PANI

Največji potenciala ima uporaba pani v protikorozijskih premazih, kjer lahko nadomesti težke kovine. Izkazalo se je, da za zaščito železa pred rjavenjem lahko uporabimo praktično katerokoli vrsto PANI, prevodno ali neprevodno. Na splošno moramo PANI raztopiti v topilu, ga nanesti na površino in posušiti. Največ se za te namene uporablja PANI v obliki emeraldine baze, ki je bolj topna. Topila, ki se uporabljajo pa so DMSO, N-metilpirolidon in tetrametilurea. Ko je površina izpostavljena korozivnemu kislemu mediju poteče dopiranje PANI v elektroprevodno obliko.

Pri uporabi PANI soli za protikorozijsko zaščito so ugotovili, da je ta odvisna od vrste kisline, ki se uporablja za dopiranje. Boljšo zaščito so dosegli z uporabo fosfonske kisline kot sulfonske. Poleg tega pa PANI pasivizira tudi na mestih, kjer pride do manjših napak v premazu npr. prask in luknjic.

Drug način zaščite je z elektrokemijskim nanašanjem PANI. Glavni problem pri elektrokemijskem nanašanju PANI na jeklo je raztapljanje kovine na začetku polimerizacije, med tako imenovanim indukcijskim časom, ki je posledica uporabe relativno visokega potenciala 0.4 V do 1.0 V. Do sedaj so našli le nekaj elektrolitov, ki so primerni za elektrokemijsko nanašanje PANI na jeklo.

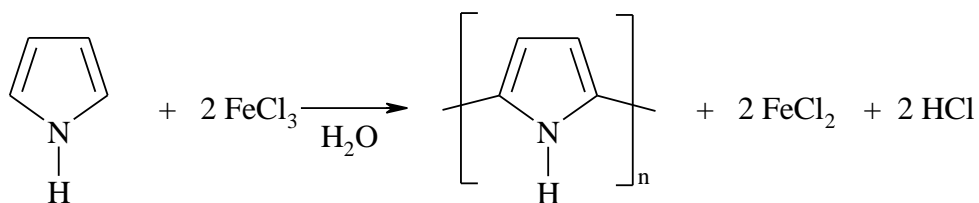
Protikorozijska zaščita samo s PANI je običajno nanešana kot osnovna zaščita (prajmer) na katero se nanese še končni premaz. Vendar pa so raziskave korozijske zaščite s premazi, ki so vsebovali PANI dodan kot pigment, pokazale, da tudi v tej obliki dobro deluje in ščiti jeklo pred korozijo v kislem in nevtralnem mediju.

PANI se uporablja za izdelavo antistatičnih premazov. Velik potencial je na področju senzorjev in elektrokromnih premazov, ker se lastnosti (barva prevodnost) spreminjajo s pH in napetostjo...

8.9 Polipirol (PPy)

Polipirol (PPy) je prvi prevodni polimer, pri katerem so ugotovili visoko prevodnost. Z jodom dopirani PPy je dosegel prevodnost do 1 S/cm. Poleg dobre električne prevodnosti ga odlikujejo tudi dobre mehanske lastnosti, odpornost na kisik, nestrupenost in biokompatibilnost.

Tako kot druge elektroprevodne polimere tudi PPy sintetiziramo kemijsko ali elektrokemijsko.



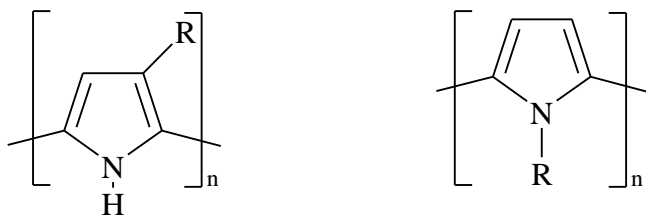
Slika 106; Kemijska sinteza polipirola.

PPy so prvič sintetizirali že leta 1916 s kemijsko oksidacijo pirola z vodikovim peroksidom. Ker ima pirol v primerjavi z drugimi monomeri nizek oksidacijski potencial, lahko za oksidacijo uporabimo še vrsto različnih oksidantov (PbO_2 , železov klorid, ozon, dušikovo kislino...). Pri kemijski sintezi z železovim kloridom (Slika 106) je najboljše molsko razmerje med FeCl_3 in pirolom 2,25-2,33.¹⁷⁴

S kislinami ali peroksidom sintetizirani PPy pa ima običajno zelo nizko prevodnost ($10^{-10} - 10^{-11}$ S/cm), pri dopiranju z jodom pa so dosegli 10^{-5} S/cm. Vzrok za to je verjetno vezava kisika

ali vodika na dvojno vez. Pri uporabi železovih soli (FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \dots$) so dosegli prevodnosti v območju 10^{-5} do 200 S/cm.

Tako kot ostali konjugirani polimeri je tudi PPy netopen in netaljiv. Topnost lahko izboljšamo tako, da na mesto 3, ali pa na dušikov atom vežemo organsko skupino. Vendar pa se z izboljšano topnostjo poslabša prevodnost.



Slika 107: Topni obliki PPy.

Oksidacijski potencial pirola je zelo nizek (0,8 V), kar je nižje od vode. To omogoča, da ga lahko sintetiziramo iz vodne raztopine, ali pa iz organskega topila. Če želimo pripraviti film iz PPy uporabimo inertne platinaste elektrode, lahko pa ga naneseemo tudi na druge kovine. Če namesto platine uporabimo drugo kovino se poveča oksidacijski potencial pirola in zmanjša tok. Vzrok za to je nastanek tankega oksidnega filma na elektrodi. Na nastanek PPy na elektrodi vplivajo tudi kislost medija ter vrsta elektrolita. PPy, ki so ga pripravili iz vodne raztopine oksalne kisline, je imel dobre mehanske lastnosti in dobro adhezijo na jekleno površino. Kvaliteta PPy pa je padala z višanjem pH.

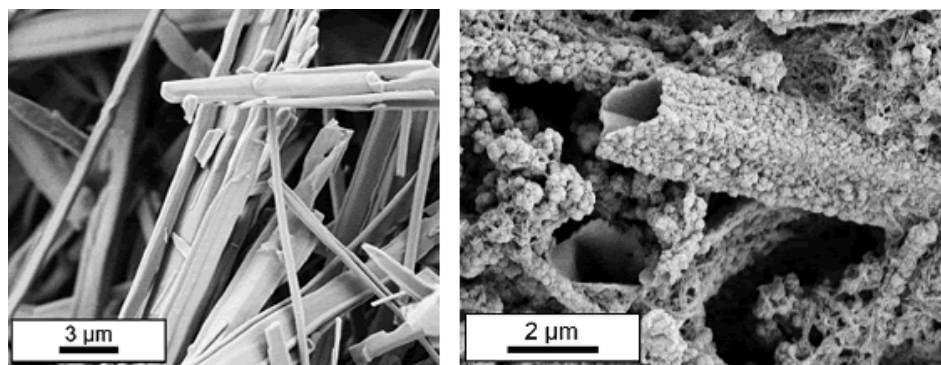
Drug način priprave filma je z medfazno polimerizacijo. V vodi raztopimo FeCl_3 , pirol pa v organskem topilu, ki se z vodo ne meša. Pri tem na debelino filma in njegovo prevodnost vplivata čas reakcije in vrsta topila.

Kemijska sinteza se uporablja za pripravo PPy v različnih oblikah. Za to se lahko uporabljajo templat, ki so lahko trdi (membrane, porozni materiali, razne površine) ali mehki (micele, medfaze). Polimerizacija v porah usmerja rast molekul, zato nastanejo nanocevke ali nanovlakna, ki imajo večjo električno prevodnost

Pri uporabi micel kot templatov, polimerizacija poteka znotraj micel. Zato ima polimer obliko micel, če je ta okrogla, so delci polimera okrogli, če je cevasta, pa dobimo nanovlakna.

Tudi nekateri dopanti delujejo kot templati, a je razlika v tem, da po polimerizaciji ni potrebno odstranjevanje templata.

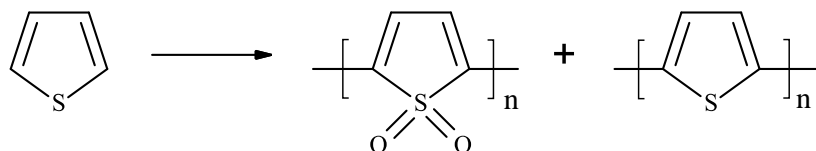
Cevaste in vlaknaste strukture PPy nastanejo pri oksidaciji pirola v vodnem mediju ob prisotnosti raznih sulfonskih kislin (p-toluensulfonska kislina...) Vzrok za to je, da ob mešanju pirola in sulfonske kisline nastanejo paličasti kristali, ki delujejo kot template za polimerizacijo. Ko produkt speremo z vodo se kristali raztopijo in dobimo PPy v obliki cevk.¹⁷⁵



Slika 108: Kristali, ki nastanejo ob mešanju pirola s p-TSE (levo) in PPy, ki je nastal na kristalih, po spiranju z vodo (desno).

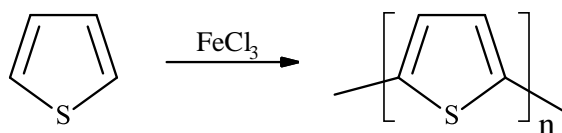
8.10 Politiofeni (PT)

Elektrokemijska sinteza PT ni tako enostavna, saj je oksidacijski potencial tiofena in nekaterih monomerov višji, od oksidacijskega potenciala polimera. Zato poleg polimerizacije poteka tudi oksidacija polimera, kar seveda uniči prevodnost. To imenujemo tudi »politiofenov paradoks«. Alkilirani tiofeni imajo višji oksidacijski potencial, zato se jih relativno enostavno sintetizira.



Slika 109: Shema elektrokemijske sinteze, pri kateri pride do »politiofenskega paradoksa«.

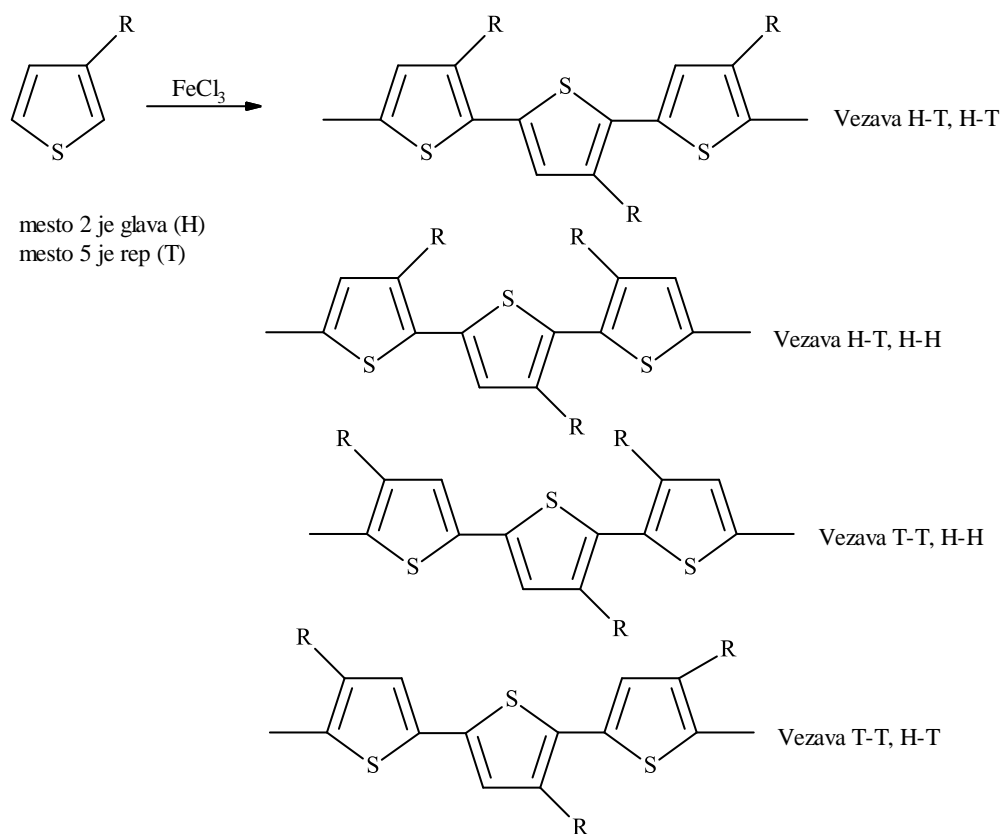
Kemijsko politiofen sintetiziramo z oksidacijo tiofena, petčlenskega obroča z žveplovim atomom. Reakcija poteka v organskem topilu npr. (acetonitril), kot oksidant lahko uporabimo FeCl_3 , bakrov perklorat ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$) itd. Bakrov perklorat ne deluje le kot oksidant, pač pa tudi kot dopant, zato dobimo dobro prevoden PT.



Slika 110: Sinteza politiofena z oksidacijo tiofena.

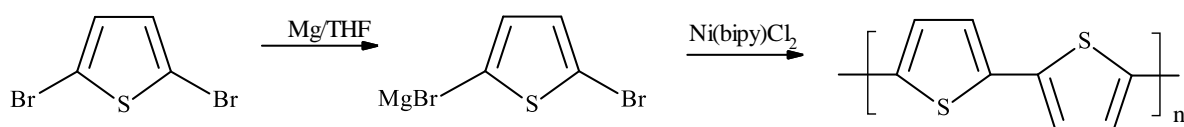
Tudi PT je netopen v organskih topilih, zato pogosto sintetiziramo PT s substituentom na mestu 3 in/ali 4. Vezava substituenta na mesto 3 močno vpliva na samo strukturo polimera, saj omogoča polimerizacijo glava-glava, rep-rep in glava-rep, oziroma kombinacijo le-teh. To vpliva na kristaliciteto polimerne verige in s tem na elektroprevodnost. Najboljšo prevodnost imajo PT z urejeno strukturo glava-rep-glava....

Ne le konfiguracija glavne verige, pač pa tudi stranska veriga vpliva na kristalizacijo. Kratke verige, npr. metilna skupina, jo preprečujejo in s tem dodatno slabšajo prevodnost. Dolge verige (npr. C12 ali več) pa lahko kristalizacijo celo izboljšajo in povečajo prevodnost.



Slika 111: Možni načini vezave tiofena v politiofen.

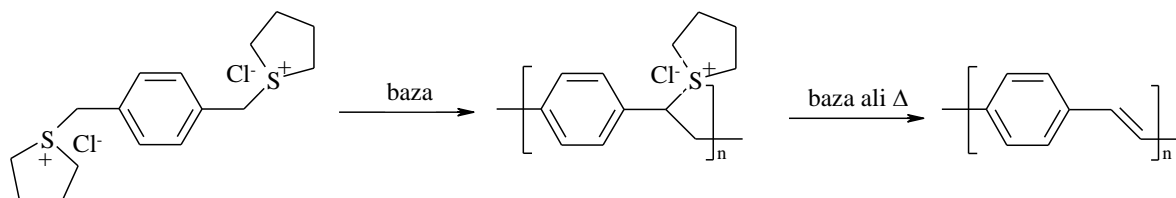
Prvi PT s kontrolirano strukturo so sintetizirali leta 1992.¹⁷⁶ Različne tiofene so prevedli v Grignardov reagent, nato pa s kovinskimi kompleksi (Fe, Co, Ni, Pd, acetalacetoni, bipyridil kloridi) izvedli sklopitev v PT.



Slika 112: Sinteza politiofena preko Grignardovega reagenta.

8.11 Poli(fenilen vinilen) (PPV)

PPV je eden od komercialno najbolj zanimivih elektroprevodnih polimerov. Razvitih je bilo več postopkov sinteze, katerih končni produkti se razlikujejo po molski masi, deležu nečistoč in obliki (filmi, prah). PPV z visoko molsko maso lahko sintetiziramo z indirektno metodo. Najprej sintetiziramo topen pred-polimer, raztopino nanesemo na želeno površino, posušimo in ga nato s segrevanjem pretvorimo v PPV. Največkrat se uporablja Wessling Zimmermanova metoda, ki jo prikazuje Slika 113.



Slika 113: Sinteza PPV po Wessling Zimmermanovi metodi.

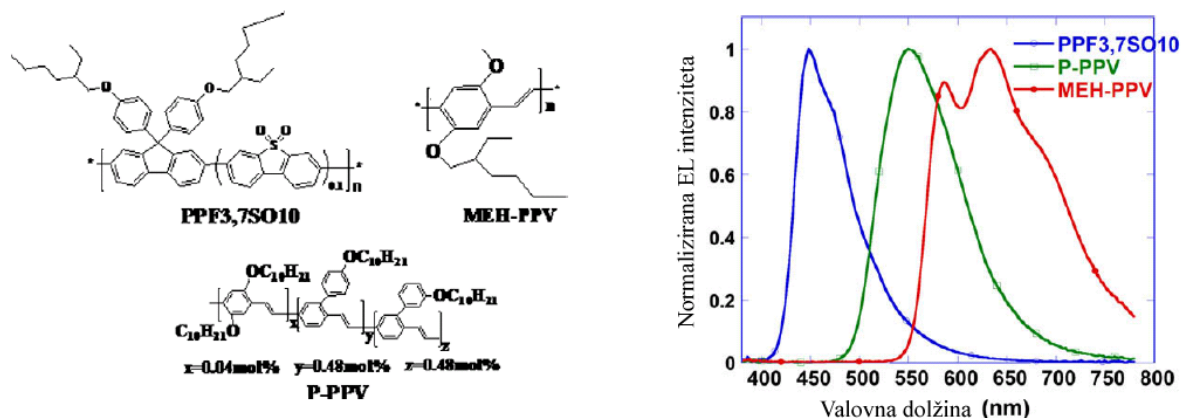
Poleg te so razvili še več drugih metod, ki pa običajno ne dajo dovolj čistega produkta, nastanejo le nizkomolekularni polimeri, ali pa je sinteza izhodnih monomerov zahtevna in draga.

PPV lahko, tako kot ostale prevodne polimere, polymeriziramo tudi elektrokemijsko.

Nedopiran PPV je izolator katerega prevodnost znaša le okoli 10^{-13} S/cm.

Zanimanje za PPV je naraslo po letu 1990, ko so ugotovili, da pod vplivom električnega toka emitira svetlobo (elektroluminiscenca). Tako se je začel razvoj polimernih LED. Za izdelavo LED nanesemo PPV na ITO (indij-cin oksid) prozorno elektrodo, ki je nanešana na steklo, kar ji da potrebno mehansko trdnost. Nato na PPV nanesemo še kovinsko katodo (Al, Ca, Mg).

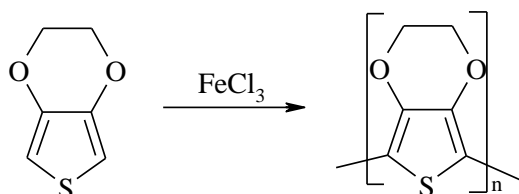
V ta namen lahko uporabimo različno substituirane PPV, ki emitirajo svetlobo različnih barv. Z ustrezno kombinacijo elektroluminiscentnih polimerov lahko dobimo belo svetlobo.¹⁷⁷ S substituentami pa tudi izboljšamo topnost PPV in razširimo možnost uporabe.



Slika 114: Z ustrezno kombinacijo elektroluminiscentnih polimerov lahko dobimo belo svetlobo.¹⁷⁷

8.12 Poly(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT)

PEDOT je elektroprevoden polimer, ki ga odlikujejo optična prozornost v prevodnem stanju, dobra stabilnost in nizek redoks potencial. Zaradi prozornosti ga uporabljamo kot elektrodo za LCD in solarne celice. Nepogrešljiv je postal v proizvodnji baterij za mobilne telefone in računalnike. Iz njega izdelujejo antistatične premaze za plastične izdelke. Sintetiziramo ga z oksidacijo etilendioksitiofena s FeCl_3 .

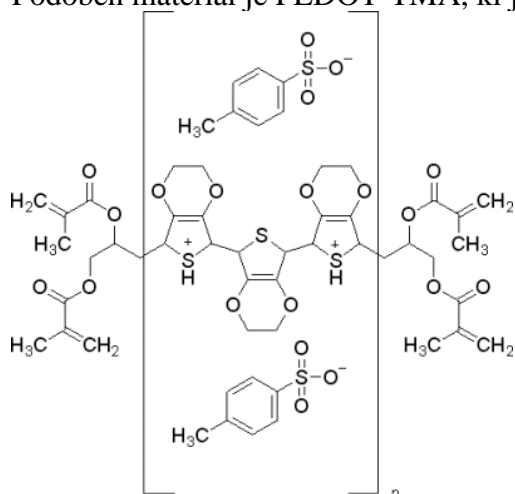


Slika 115: Sinteza PEDOT.

Tako kot ostali EPP je tudi PEDOT netopen. Če pa ga zmešamo z natrijevim polistiren sulfonatom pa nastane kompleks (PEDOT-PSS), ki je topen v nekaterih topilih, dispergiramo pa ga lahko tudi v vodi. Ta mešanica se je veliko uporabljala na fotografskih filmih kot antistatični premaz, ki ni bil občutljiv na spremembe vlažnosti.

Če PEDOT-PSS dodamo topilo z visokim vreliščem (metil pirolidon, DMSO) se mu zelo poveča električna prevodnost in je uporaben kot prozorna elektroda v organskih LED (OLED) ter zaslonih na dotik namesto ITO.

Podoben material je PEDOT-TMA, ki je modificiran PEDOT.



Slika 116: Struktura PEDOT-TMA

Prednost PEDOT-TMA pred PEDOT in PEDOT-PSS je, da ga lahko dispergiramo v organskih topilih ter da ni koroziven. Čeprav je bil prvič predstavljen leta 2004, je postal uporaben za ionsko selektivne membrane in izdelavo OLED.

9 TEKOČEKRISTALNI POLIMERI

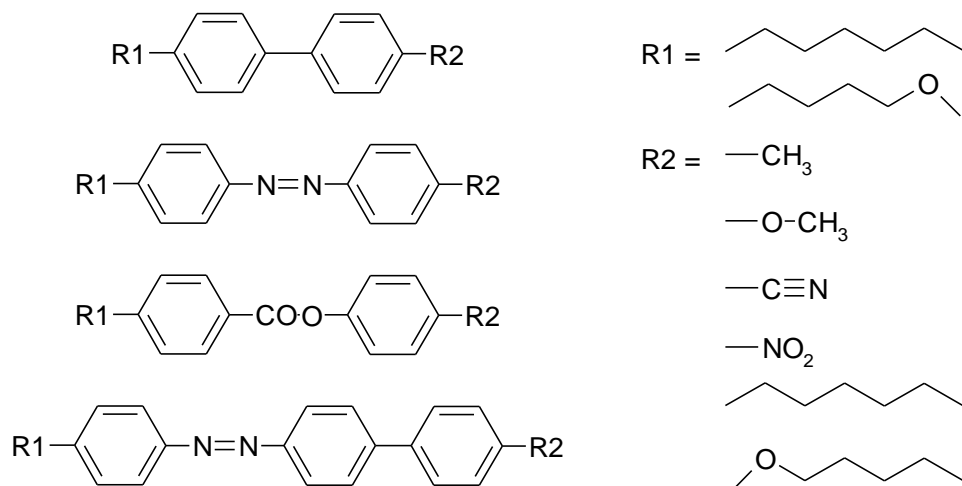
9.1 Tekoči kristali

Tekoči kristali (liquid crystals- LC) so snovi, ki imajo v tekoči fazi urejeno, kristalno strukturo. Leta 2015 je bilo v bazi Liqcryst® več kot 107.000 LC snovi. Ko za neko snov rečemo, da je tekoči kristal, to ne pomeni, da je snov v pri sobni temperaturi tekoča, pač pa, da je tekoča pod določenimi pogoji. Večina tekočerkristalnih snovi je tekoča pri povišani temperaturi, polimerni tekoči kristali celo pri $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tekoče kristale je prvi predstavil avstrijski botanik Friedrich Reinitzer leta 1988, sistematično pa jih je začel študirati njegov sodobnik Otto Lehman. Največji napredek na tem področju je na začetku 20. stoletja naredil D. Vorländer, ki je sintetiziral veliko novih LC molekul. Nato se je zanimanje za tekoče kristale zelo zmanjšalo, ponovno pa je oživel po letu 1968, ko so izdelali prvi prikazovalnik na tekoče kristale (LCD). Le ta je deloval pri povišani temperaturi, saj so šele naslednjega leta sintetizirali prvo snov, ki je bila v obliki tekočega kristala že pri sobni temperaturi. Leta 1991 je bila Pierre-Gilles de Gennes-u podeljena Nobelova nagrada, za njegov prispevek na področju raziskav urejanja tekočih kristalov in polimerov.

Tekočerkristalnost omogoča struktura molekul, za katere je značilno, da so sestavljene iz osrednjega togega dela (mezogene enote), ki je običajno paličaste oblike. Ta omogoča molekulam orientacijo in jim da težnjo po kristalizaciji. Na obeh koncih mezogene skupine sta vezani manjši skupini. Ena je običajno daljša alkilna ali alkoksi veriga, ki daje molekuli gibljivost in omogoča, da molekula lahko ostane, kljub težnji mezogene enote po kristalizaciji, v tekočem stanju. Na drugi strani je lahko prav tako alkilna oziroma alkoksi skupina, največkrat pa je le kratka končna skupina. Vrsta končne skupine pogosto odloča o tem, kakšna vrsta tekočega kristala bo nastala.

Poleg paličastih poznamo tudi ploščate, oziroma diskaste mezogene enote ter LC molekule, ki nimajo mezogene enote, le dolgo alkilno skupino, a je obojih bistveno manj. Nekatere vrste paličastih mezogenih enot, gibljivih in končnih skupin prikazuje Slika 117.



Slika 117: Tipična struktura mezogenih molekul.

9.1.1 Vrste tekočih kristalov

Poznamo termotropne, liotropne in metalotropne tekoče kristale.

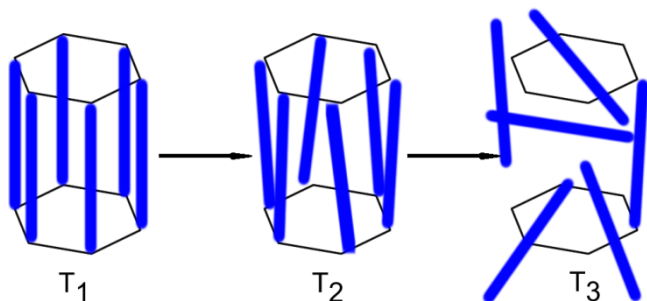
Termotropni tekoči kristali so tiste molekule, ki preidejo v LC fazo pri določeni temperaturi. LC faza je lahko ena, lahko pa pri različnih temperaturah preidejo v različne LC faze.

Liotropni tekoči kristali tvorijo LC fazo v raztopini. Pri njih lahko nastanek LC faze reguliramo s spremembo koncentracije snovi v topilu in s temperaturo. Liotropne LC najdemo v naravi, saj so mnogi proteini in celične membrane LC. Bolj znani liotropni LC pa so detergenti.

Metalotropni LC so zmesi anorganskih soli z nizkim tališčem ($ZnCl_2$, $MnCl_2$, $CoCl_2$) in površinsko aktivnih snovi. Pri njih je temperatura prehoda v LC fazo odvisna od temperature, koncentracije in razmerja med anorgansko in organsko komponento.

9.1.2 Vrste LC faz

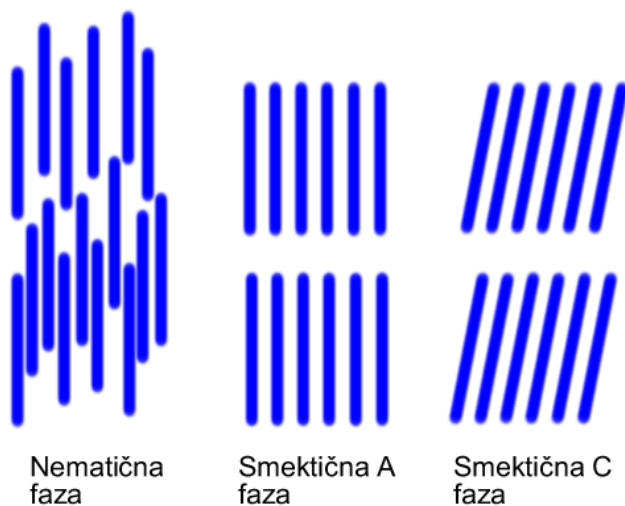
Kristali so periodična prostorska razporeditev atomov ali molekul. Molekule, ki so urejene v kristal, imajo pri zelo nizki temperaturi (absolutni ničli, ali blizu nje), točno določen položaj. Molekule imajo pozicijsko urejenost (molekule so urejene v neko urejeno mrežo) in orientacijsko urejenost (urejenost molekul v določeni smeri). Ureditve je lahko kratkega dosega (le med molekulami, ki so v bližini) ali dolgega dosega (včasih do makroskopskih dimenzij). Lastnosti takih snovi (optične, mehanske...) se razlikujejo glede na smer merjenja. Pri višjih temperaturah so molekule še vedno vezane v kristalno rešetko, a nihajo okoli svoje ravnovesne lege. Čim višja je temperatura, tem večja je kinetična energija molekul, močnejše gibanje in večji so odmiki od položaja v kristalni rešetki. Pri temperaturi tališča se molekule prosto gibljejo v vseh smereh in med njimi ni več nobene urejenosti. Lastnosti taline so zato v vseh smereh enake (izotropno stanje).¹⁷⁸



Slika 118: Vpliv povišanja temperature na gibanje molekul

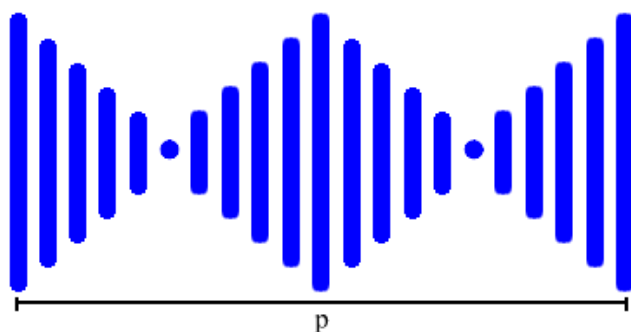
Pri tekočih kristalih je proces nekoliko drugačen, saj molekule med kristalno fazo in izotropno talino preidejo v vmesno, tekočokristalno fazo. Taka snov je tekoča, molekule niso več povezane in se prosto gibljejo, vendar so še vedno orientirane. V tej fazi lahko ohranijo le orientacijsko, lahko pa delno tudi pozicijsko urejenost. Najbolj pogoste LC faze so nematična (N) in smektična (plastovita), ki nastopa v dveh oblikah, smektična A (S_mA) in smektična C (S_mC). Urejenost teh LC faz prikazuje Slika 119.

V nematični fazi molekule nimajo pozicijske urejenosti, imajo pa orientacijsko urejenost, saj so vse molekule obrnjene v eno smer. V smektičnih fazah imajo molekule pozicijsko in orientacijsko urejenost, saj so molekule urejene v vzporedne plasti. V smektični A fazi so molekule orientirane pravokotno na plast, v smektični C pa so nagnjene pod določenim kotom, običajno do 30° .



Slika 119: Najbolj pogoste LC faze.

Če ima molekula kiralni center, se smer ureditvenega vektorja \vec{n} , zvezno spreminja, tako da opisuje vijačnico. Razdalja, na kateri pride do zasuka za 360° , imenujemo hod ali perioda vijačnice p . Vendar pa se struktura vijačne nematične faze ponovi že na polovici p . Običajno je velika 0,1 do 10 μm . Poznamo nematične in smektične vijačne LC faze. Za nematično smektično fazo se je uveljavil naziv holesterična, ker so jo najprej opazili pri derivatih holesterola.



Slika 120: Struktura vijačne nematične faze.

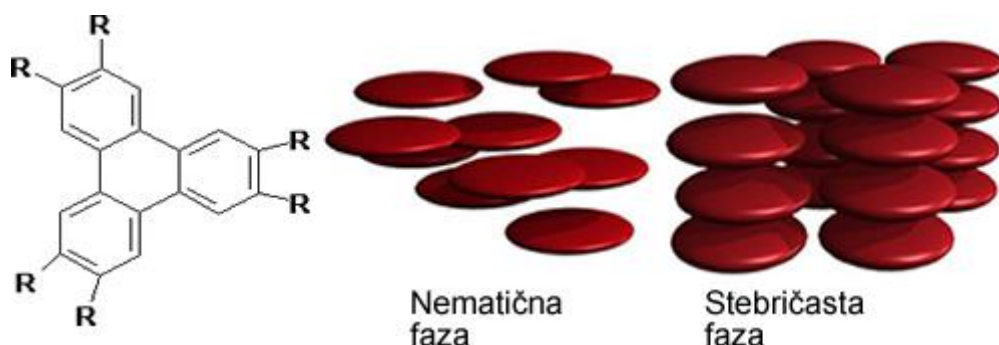
Kiralne tekoče kristale odlikujejo mavrične barve, ki se spreminjajo v odvisnosti od temperature, ali kota gledanja. Če osvetlimo plast vijačnega nematičnega tekočega kristala z belo svetlobo, bo odbil svetlobo, katere valovna dolžina je odvisna od periode vijačnice, lomnega količnika tekočega kristala (\bar{n}) in kota vpadne svetlobe.

$$\lambda_o = p \cdot \bar{n} \quad (\text{če gledamo pod pravim kotom})$$

$$\lambda_o = p \cdot \bar{n} \cdot \cos \beta \quad (\text{če gledamo pod kotom } \beta)$$

Sprememba temperature vpliva na gostoto LC materiala, urejenost in periodo vijačnice, zato se s spremembo temperature spreminja tudi barva tekočega kristala. Pri višji temperaturi je dolžina vijačnice krajša, zato vidimo barvo z nižjo valovno dolžino. Temperaturno območje, v katerem kristal odbija vidno svetlobo, je običajno široko le nekaj stopinj. Če ga želimo povečati, moramo uporabiti mešanico kiralnih tekočih kristalov. V ta namen se največ uporabljajo derivati holesterola.

Posebno skupino tvorijo ploščati oziroma diskasti tekoči kristali. Tudi ti imajo tog osrednji del in gibljive verige na obrobju. Tvorijo lahko nematično ali stebričasto (uporablja se tudi izraz kolumnarno) fazo.



Slika 121: Struktura diskastih tekočih kristalov ter shema nematične in stebričaste faze, ki ju tvorijo.

Poleg teh imamo še LC smektično B fazo, pri kateri imajo molekule znotraj plasti heksagonalno ureditev, ter njene nagnjene analoge S_mF in S_mI .

Večina LC molekul pa pri nižjih temperaturah kristalizira v smektične kristale (smektični B (kristal ne LC!!!), J, G, E, H, K).

Pri segrevanju lahko LC molekule prehajajo skozi več LC faz (Slika 126), vedno od bolj stabilne proti manj stabilni ($S_mC \rightarrow S_mA \rightarrow N$).

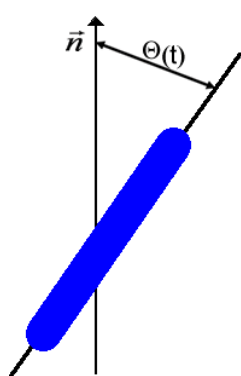
Glavni lastnosti termotropnih LC molekul sta temperatura prehoda iz ene faze v drugo fazo in vrsta nastale faze, kar opisujemo na način:

Hipotetična LC snov: K 100 S_C 150 S_A 200 N 250 i

Snov je v kristalni obliki. Pri 100 °C preide v smektično C fazo, pri 150 °C v smektično A fazo, pri 200 °C v nematično fazo, pri 250 °C pa nastane izotropna talina.

9.1.3 Ureditev molekul v LC fazi

Ureditev molekul v LC fazi ni tako popolna, kot kaže Slika 119. Molekule niso vzporedne, pač pa zaradi Brownovega gibanja naključno opletajo vzdolž osi. Da bi opisali orientacijsko urejenost, potrebujemo dve količini: ureditveni parameter S , ki je skalarna količina (število) in pove stopnjo urejenosti, ter enotski vektor \vec{n} , ki podaja smer urejenosti. Med stanjema, ki ju podajata ureditvena vektorja \vec{n} in $-\vec{n}$, ni v nematični fazi nobene razlike.



Če ima ureditveni vektor povsod v vzorcu isto smer, pravimo, da ima homogeno strukturo.

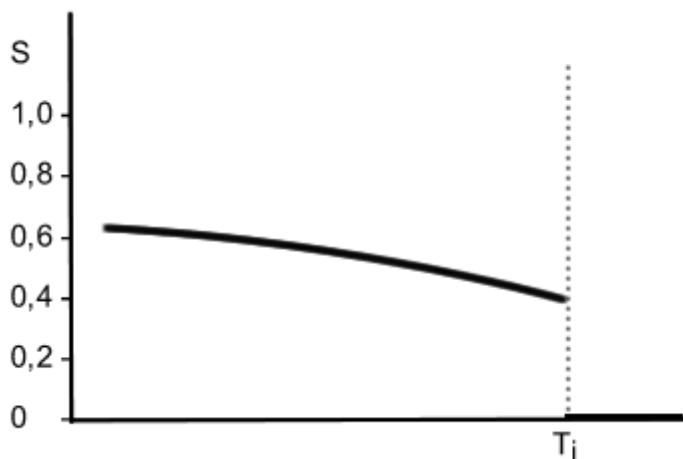
Ureditveni parameter S je definiran kot:¹⁷⁸

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \Theta(t) - 1 \rangle$$

Θ – kot med trenutno smerjo osi molekule (v času t) in njeno povprečno smerjo (\vec{n}). Znak $\langle \rangle$ pomeni, da gre za povprečje po času.

Slika 122: Odklon nematične molekule od smeri ureditvenega vektorja, ki je posledica Brownovega gibanja..

Vrednost ureditvenega parametra je med 0 in 1. Vrednost je 1, ko so vse molekule vzporedne in je kot Θ enak nič. Izotropne tekočine imajo vrednost ureditvenega parametra enako nič, ker so molekule naključno obrnjene v vse smeri. Vrednost ureditvenega parametra za nematično fazo je odvisna od temperature in je običajno okoli 0,3-0,6, za smektično A fazo pa je 0,6-0,9.¹⁷⁸



Slika 123: Odvisnost ureditvenega parametra nematične faze od temperature (T_i – temperatura izotropizacije).¹⁷⁸

9.1.4 Urejanje tekočokristalnih faz

Urejenost LC faz je običajno le na molekularnem nivoju in velikost urejenih domen ne presega nekaj mikrometrov. To jih loči od kristalov, ki so lahko tudi zelo veliki. Prehod med dvema domenama z različnim \vec{n} je lahko zvezen ali pa nezvezen. V tem primeru govorimo o strukturalni napaki oziroma defektu. Te napake so značilne le za nematično fazo in so pod polarizacijskim optičnim mikroskopom (POM) opazne kot črna nit. Od tod tudi ime za nematično fazo, ki izhaja iz grške besede za nit (nema).

Če želimo LC fazo urediti, oziroma usmeriti na večjem nivoju, to lahko storimo tako, da tekoči kristal damo pod dovolj veliko magnetno ($\approx 1T$) ali električno polje (≈ 100 V/mm). Nematične LC lahko usmerimo tudi mehansko. Tanko plast poliamida podrgnemo v eni smeri z mehko krpo. Na tako obdelani površini se nematični LC orientirajo v smeri drgnjenja.

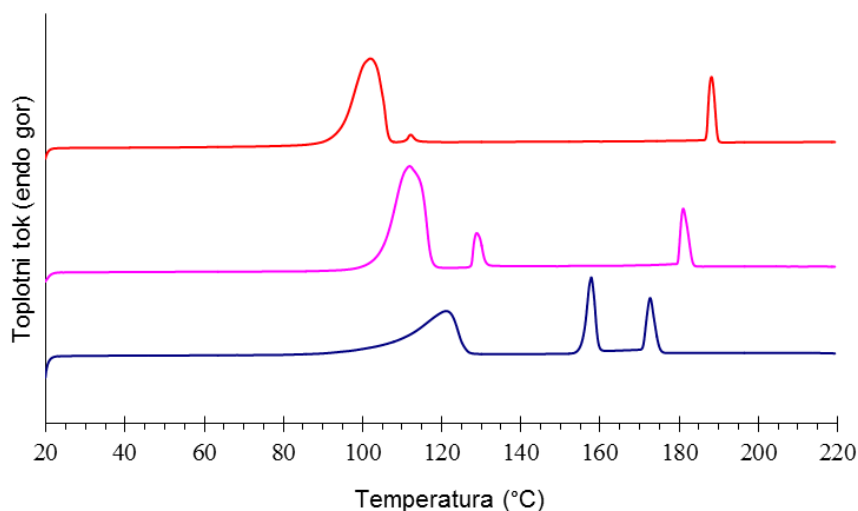
Vzrok za orientacijo v električnem polju je dipolni moment v molekulah, ki se v električnem polju dodatno ojača, kar obrne molekule v smeri električnega polja. Spremembo orientacije

imenujemo Freederickszov prehod, do nje pa pride, šele ko velikost električnega polja preseže določeno vrednost. Prehod je reverzibilen, ko elektriko izključimo, se takoj vzpostavi prvotno stanje. Za uporabo je zelo pomembno, da je kritična jakost električnega polja čim manjša.

9.1.5 Karakterizacija tekočih kristalov

Prvi znak, da snov tvori LC fazo je motnost taline. Ali snov tvori eno ali več LC faz pa določimo z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC), polarizacijskim optičnim mikroskopom (POM) ali z rentgensko difrakcijo (XRD)

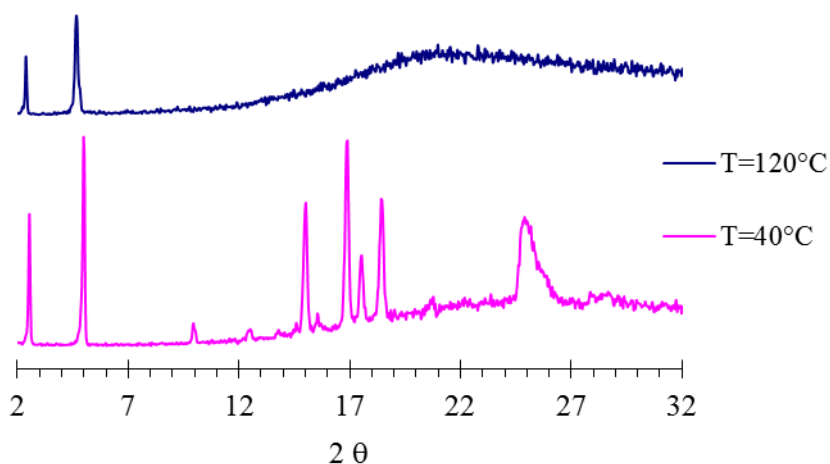
Z DSC lahko določimo temperaturo in entalpijo tališča in LC prehodov snovi. Talilna entalpija snovi je običajno nekaj 10x višja od entalpije LC prehodov in končne izotropizacije. Pri amorfni LC polimerih je prehod v LC fazo iz steklastega prehoda. Slika 124 prikazuje DSC termograme treh snovi. Vse tri snovi so kristalinične, po taljenju pa imajo še dva termična prehoda. Prvi je prehod iz ene LC faze v drugo, drugi pa je izotropizacija. Različne snovi imajo različno temperaturno območje stabilnosti posamezne LC faze.



Slika 124: DSC termogrami tekočokristalnih snovi s tališčem, LC₁-LC₂ prehodom in prehodom iz LC₂ v izotropno talino.

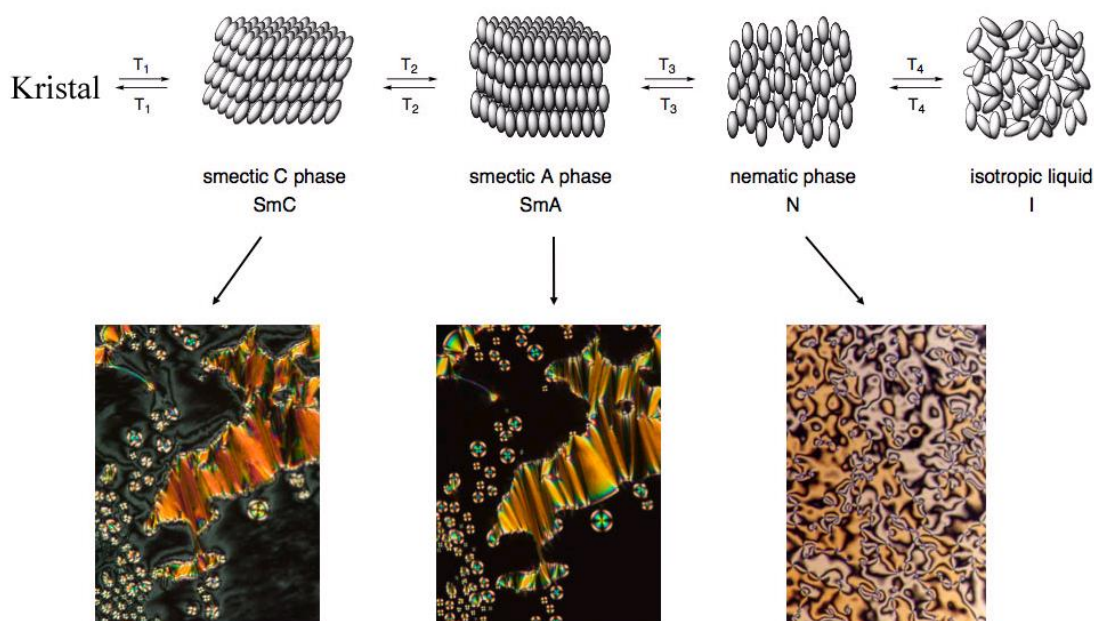
Iz DSC termogramov lahko določimo, koliko LC faz imamo in pri katerih temperaturah se fazne spremembe dogajajo. Da bi lahko določili vrsto LC faze, moramo uporabiti POM ali XRD. Slika 125 prikazuje spremembo rentgenskega difraktograma pri prehodu iz kristalne v LC fazo. Za kristale je značilno, da imajo v difraktogramu več difrakcij, katerih položaj je odvisen od razdalj v kristalni rešetki. Difraktogram LC faze ima 2 difrakciji v področju nizkih kotov in širok »amorfni halo« pri visokih kotih. To je značilen difraktogram smektične LC faze. Difrakciji pri nizkih kotih sta Braggovi difrakciji prvega in drugega reda. Braggovih difrakcij je lahko tudi več, včasih se ne vidijo vse (npr. le 1. in 3.) Iz njenega položaja lahko z Braggovo enačbo izračunamo debelino smektične plasti. Debelino nato primerjamo z dolžino molekule in če je ta večja od debeline smektične plasti, vemo, da imamo SmC fazo.

Če je LC faza nematična, je difraktogram precej podoben izotropni, amorfni fazi. V difraktogramu sta dve široki difrakciji, katerih položaj približno ustreza debelini in dolžini molekule.



Slika 125: Rentgenski difraktogram kristala pri 40 °C in smektične LC faze te snovi pri 120 °C.

Če LC pogledamo pod polarizacijskim optičnim mikroskopom (POM) opazimo, da imajo različno teksturo (Slika 126). Nematično fazo relativno lahko ločimo od smektične, ker ima svetlo površino, ki jo delijo temne niti. Za določitev smektične faze pa potrebno veliko izkušenj, saj razlike pogosto niso velike. Najlažje je, če ima snov dve smektični fazi, saj vemo, da je pri nižji temperaturi SmC, pri višji pa SmA. POM je zelo primeren za karakterizacijo malih LC molekul, njegova uporaba za karakterizacijo polimerov pa je omejena, saj teksture, zaradi visoke viskoznosti in majhne gibljivosti polimernih verig, pogosto niso tako razločne.



Slika 126: Segrevanje LC molekule od kristalne oblike, do izotropne taline ter teksture posameznih faz, kot jih vidimo s POM.

9.2 Vrste tekočerkristalnih polimerov (LCP)

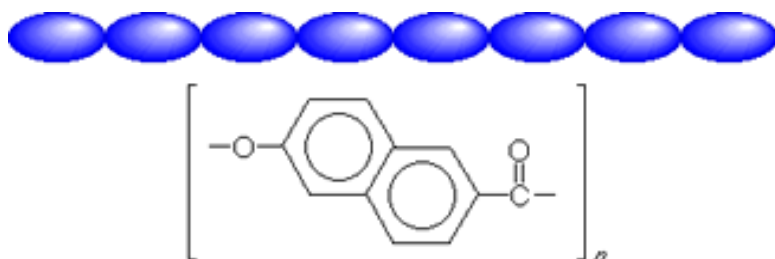
Tekočerkristalni polimeri so polimeri, ki imajo sposobnost urejanja polimernih molekul v LC fazo, kar največkrat dosežemo z vezavo mezogenih skupin v polimerno molekulo. Tudi LC polimeri so lahko termotropni ali liotropni. V grobem lahko LCP delimo glede na položaj mezogene enote na glavnoverižne, strankoverižne in mešane LCP. Pri glavnoverižnih je mezogena enota v glavni verigi, pri strankoverižnih je na glavno verigo vezana z (običajno) alkilno verigo, pri mešanih pa se mezogene enote nahajajo tako v glavni, kot v stranski verigi. Sintetizirali so tudi visokorazvejane in dendrimerne LCP, o katerih tu ne bo govora. Tekočerkristalne polimere lahko, tako kot običajne polimere, delimo na termoplaste, duromere in elastomere.

9.2.1 Glavnoverižni LC polimeri (MC-LCP)

Linearne glavnoverižne LC polimere odlikuje visoka temperatura uporabe, visok modul in natezna trdnost, termična in oksidacijska stabilnost. Ker imajo pri predelavi zelo majhne skrčke, omogočajo izdelavo tankostenskih izdelkov izredno natančnih dimenzij. Uporabljajo se v elektroniki in zdravstvu, kjer zamenjujejo določene jeklene in keramične izdelke, ker so odporni na razne načine sterilizacije.

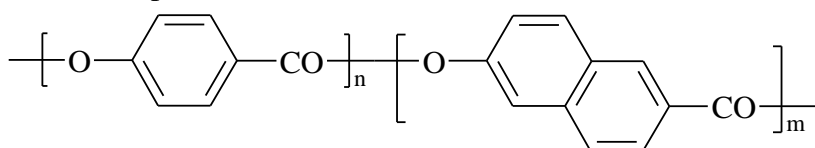
Komercialni izdelki so: Vectra (Ticona), Zenite (Du Pont), Sumikasuper LCP (Sumitomo), Sepaz (E-Polymers), Xydar (Solvay) itd.

Glavnoverižni LC polimeri so sestavljeni iz para orientiranih cikličnih aromatskih obročev, med katerimi so vezne skupine. Vezne skupine definirajo vrsto polimera npr. poliesterske, amidne itd. Homopolimeri, ki so sestavljeni le iz togih, mezogenih elementov imajo ponavadi izredno visoko tališče in se zato težko predelujejo (Slika 127).



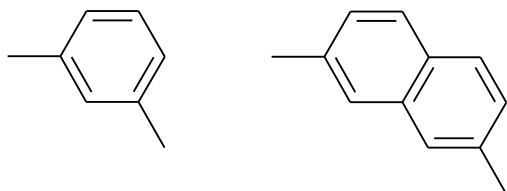
Slika 127: Glavnoverižni LC poliestere sestavljen le iz togih segmentov.

Tališče lahko znižamo na več načinov. Prvi način je, da pripravimo kopolimere, ki lahko prav tako vsebujejo le toge mezogene enote. Ker pa se s kopolimerizacijo zmanjša periodičnost, je oteženo zlaganje molekul, zato se zniža temperatura tališča. Tak primer je komercialni LCP Vectra A, ki je kopoliester p-hidroksibenzojske kisline in 6-hidroksi-2-naftenske kisline z molarnim razmerjem 73:27. Temperatura tališča Vectre A je 280°C, kar je precej nižje od tališč samih homopolimerov.



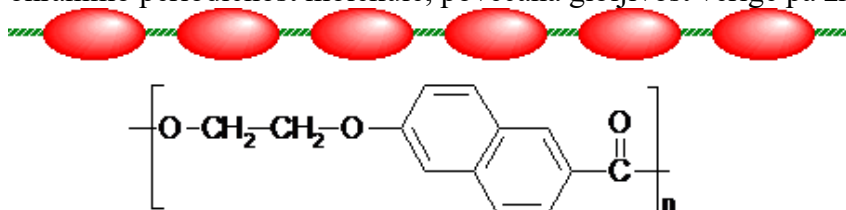
Slika 128: Struktura LCP Vectra A.

Drug način zmanjševanja rigidnosti makromolekule je vstavljanje molekul, ki preusmerijo linearno rast molekule. Taka molekula je npr. izoftalna kislina, ki ima med vezmi kot 120° . Vendar pa take molekule poslabšajo termično stabilnost in lahko izničijo LC fazo.



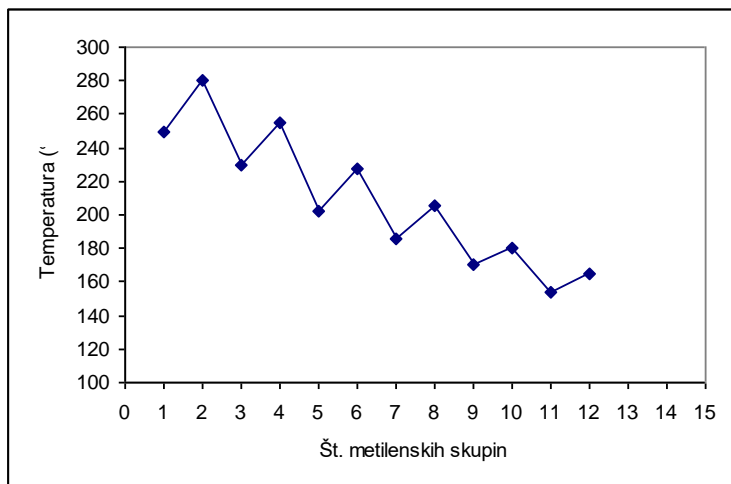
Slika 129: Skupine, ki preusmerijo molekule iz linearne smeri.

Tretji način je vgraditev gibljive alkilne verige (spacerja oz. distančnika) med obroče. S tem ohranimo periodičnost molekule, povečana gibljivost verige pa zniža temperaturo tališča.



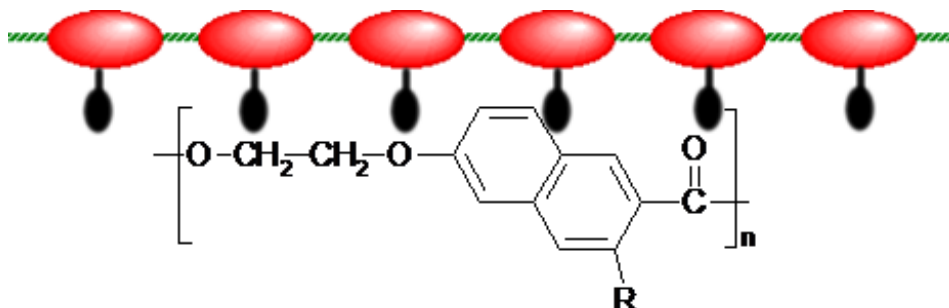
Slika 130: Glavnoverižni LCP z gibljivo verigo med obroči.

Vgradnja distančnikov zniža tako temperaturo tališča, kot temperaturo izotropizacije. Na splošno velja, da daljši je distančnik, nižji sta obe temperaturi. Vendar pa je potrebno upoštevati še cik-cak učinek lihega in sodega števila metilenskih skupin v distančniku. Če ima distančnik sodo število metilenskih skupin se mezogene enote lahko postavijo v trans položaj, ki jih usmeri linearno in omogoči lažje urejanje. Če pa je število liho, so mezogene enote usmerjene nelinearno, kar onemogoča urejanje LC faze, zato imajo nižje tališče.



Slika 131: Shematični prikaz cik-cak učinka dolžine distančnika na temperaturo tališča oz. izotropizacije.

Naslednji način zniževanja temperature tališča je vezava stranskih verig. S tem povečamo razdaljo med verigami in zmanjšamo privlačne sile med njimi. Učinek še povečamo, če stranske verige naključno porazdelimo po molekulah. Stranske verige zmanjšujejo tudi sposobnost urejanja v LC fazi.



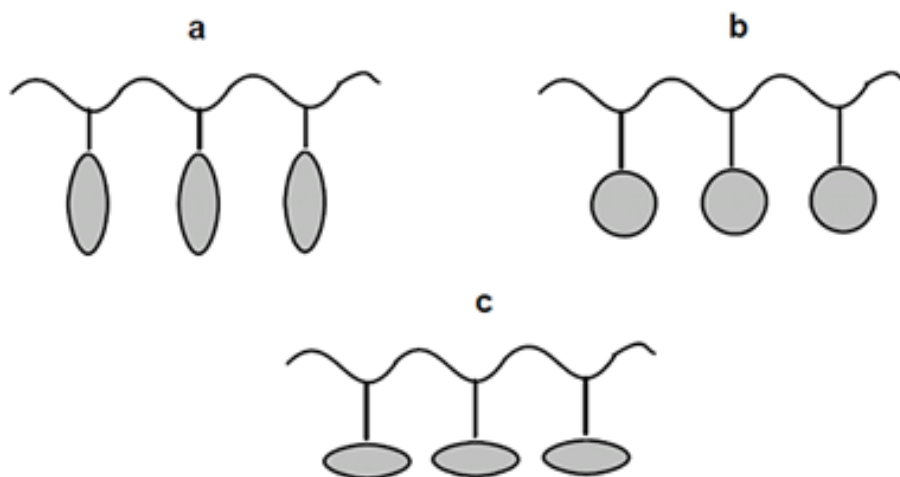
Slika 132: Znižanje tališča z vezavo stranskih skupin.

Nekatere lastnosti linearnih glavnoverižnih LCP polimerov (brez polnil):

Gostota	1,38-1.82 g/cm ³
Natezna trdnost	128 – 182 MPa
Razt. pri pretrgu	0,5 – 3,4 %
Elast, modul	10,6 – 20,7 GPa
Upog. modul	9,1 – 16,5 GPa
Linearni skrček	0 – 0,004 cm/cm
Absorbcija vode	0,01 – 0,04 %
Temperatura predelave	225 – 370 °C

9.2.2 Strankoverižni tekočkristalni polimeri (SC-LCP)

Strankoverižni LCP imajo na monomerne molekule glavne verige pripete mezogene skupine. Za pripravo SC-LCP lahko uporabimo obe vrsti mezogenih skupin, paličasto in diskasto. Paličaste mezogene skupine so lahko vezane pravokotno na glavno verigo, ali pa vzporedno. Vrste SC-LCP, glede na vrsto in orientacijo mezogene skupine, prikazuje Slika 133.

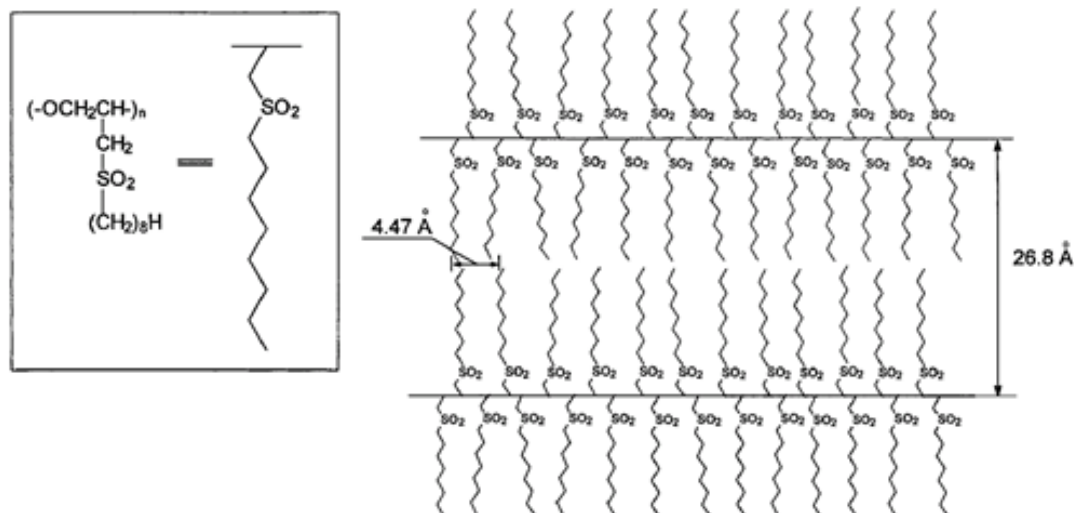


Slika 133: Vrste SC-LCP glede na vrsto in položaj mezogene enote.¹⁷⁹

Poznamo le nekaj SC-LCP, ki imajo mezogeno skupino direktno vezano na glavno verigo. Pri večini pa je vmes distančnik, ki razdvoji gibanja mezogene enote in glavne verige, in tako pomaga usmerjati in urediti mezogeno skupino v LC fazo. Distančnik je običajno alkilna,

alkiletrska ali siloksanska skupina, s 6 do 12 C-atomi, redkeje pa so uporabljene krajše, s 3-5 C-atomi.

Poleg SC-LCP s togimi mezogenimi enotami poznamo tudi take, ki nimajo mezogene enote. Med temi so različni organosilikonski polimeri¹⁸⁰ in polietilenoksidi z n-alkylsulfonilmetilno skupino.^{181, 182} Pri slednjih so vzrok za nastanek LC faze močne dipol-dipol interakcije sulfonskih skupin.



Slika 134: Primer urejanja polimera brez mezogene enote v smektično fazo.

9.2.2.1 Sinteza SC-LCP

Na lastnosti SC-LCP vplivajo vrsta glavne verige, dolžina in vrsta distančnika, vrsta mezogene skupina, vrsta končne skupine, in kako je mezogena enota orientirana glede na glavno verigo. Kombinacij teh spremenljivk je skorajda neskončno, zato je bilo sintetiziranih ogromno število SC-LCP.

Glavna veriga pri SC-LCP je največkrat poliakrilatna, polimetakrilatna, polisiloksanska in poliestrska. Vendar pa najdemo praktično vse tipe polimerov modificirane tudi v LC obliko. Prva stopnja sinteze SC-LCP polimera je sinteza monomera, ki ima vezano mezogeno skupino. Običajno najprej sintetiziramo mezogeno skupino z eno končno in eno reaktivno skupino. Na reaktivno skupino nato vežemo distančnik, ki ima na drugem koncu reaktivno skupino. To nato vežemo na monomerno molekulo.

Polimerizacijo teh monomerov izvajamo lahko praktično z vsemi tehnikami polimerizacije, ki jih poznamo (klasična radikalska polimerizacija, ATRP, živa ionska, polikondenzacija, polimerizacija z odpiranjem obroča, itd.), v masi, raztopini, emulziji in suspenziji.

Poleg termoplastičnih poznamo tudi duromerne (epokside, poliuretane itd.) ter elastomerne SC-LC.

9.2.2.2 Korelacije med strukturo in lastnostmi SC-LCP

Ko govorimo o lastnostih SC-LCP, običajno govorimo o temperaturah in vrstah faznih prehodov. Mehanske lastnosti sicer niso nepomembne, so pa bistveno manj raziskane, saj potencialne aplikacije teh polimerov običajno ne zahtevajo posebne trdnosti.

Natančno določiti korelacije med strukturo in LC lastnostmi je skorajda nemogoče, saj na lastnosti poleg omenjenih elementov vplivajo še molske mase, disperznost in taktičnost glavne verige. Kljub temu pa lahko definiramo neke splošne zaključke.¹⁸³

Višanje stopnje polimerizacije, oziroma molske mase, poviša temperaturo steklastega prehoda in temperaturo izotropizacije, a je vpliv bolj opazen le pri nižjih molskih masah.

Z večanjem gibljivosti glavne verige, ob isti stranski verigi, se niža T_g , večja pa se območje stabilnosti LC faze ($T_g - T_i$). Vendar pa se z nižanjem T_g običajno niža tudi T_i , vendar nekoliko manj. Siloksanska veriga je veliko bolj gibljiva od akrilatnih, kar se kaže tudi v nižjih T_g in T_i SC-LCP polimerov, z enako stransko verigo.

Večanje dolžine distančnika, oz. stranske verige, niža T_g . Tudi pri tem opazimo par-nepar efekt. Krajše verige lahko povzročijo nastanek nematične faze, medtem ko daljše favorizirajo nastanek smektične faze in v nekaterih primerih tudi kristalizacijo.

Pri distančniku ni pomembna le dolžina, pač pa tudi, kako je vezan na mezogeno enoto. Čeprav sta distančnika $-(CH_2)_4-$ in $-(CH_2)_3-O-$ približno enako dolga se termične lastnosti SC-LCP, z enako mezogeno enoto, precej razlikujejo.

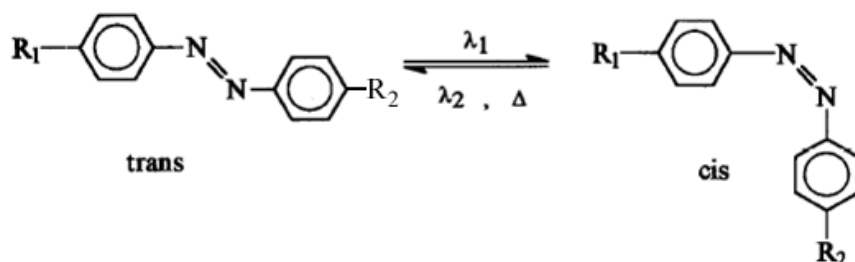
Mezogena enota vpliva na LC lastnosti tako s svojo dolžino (dolžina rigidnega dela z obroči), kot z dolžino in vrsto končne skupine. Če je na koncu mezogene enote alkilna skupina, se z daljšanjem le-te nižata tako T_g kot T_i . Tudi v tem primeru opazimo večje nižanje T_g in par-nepar efekt. Bolj nepolarne kratke končne skupine (CH_3 , $O-CH_3$) favorizirajo nastanek nematične faze, bolj polarne (CN , NO_2) pa favorizirajo nastanek smektične faze.

Na lastnosti SV-LCP pa lahko vplivamo tudi s kopolimerizacijo. Pri tem lahko kombiniramo monomere z različnimi mezogenimi enotami, različno dolgimi distančniki ali pa dodamo monomer, ki nima mezogene enote.

9.2.2.3 Uporaba SC-LCP

SC-LCP nimajo visokih trdnosti in modulov kot glavnoverižni, zato pa omogočajo mnoge druge uporabe, pri katerih z malo materiala lahko dobimo velike dodane vrednosti. V glavnem se uporabljajo (ali testirajo) v elektroniki za LCD monitorje in prikazovalnike, za reverzibilno shranjevanje podatkov, kot stacionarna faza v plinski in tekočinski kromatografiji visoke ločljivosti, za separacijske membrane, kot trdni elektroliti, polarizatorji svetlobe, optični filtri itd.

Prva demonstracija uporabe SC-LCP, za reverzibilno shranjevanje podatkov, je bila že leta 1983. Njihova prednost pred nizkomolekularnimi LCP naj bi bila predvsem relativno visoka T_g , kar omogoča, da se stanje zamrzne in ohrani. Razvila sta se dva načina shranjevanja, toplotno in foto-radiacijsko oz. hologramsko. Toplotno shranjevanje podatkov je kmalu zamrlo zaradi počasnosti sistema in nizke resolucije. Razvila pa se je hologramska metoda, pri kateri uporabljamo polimere z azobenzensko mezogeno enoto, ki omogočajo shranjevanje in brisanje podatkov. Ta je lahko v trans ali cis obliki, pretvorba iz trans v cis pa poteka z lasersko svetlobo. LC film najprej orientirajo v zunanjem polju, nato pa ga obsevajo s polarizirano lasersko svetlobo. Pri tem se material segreje, zmehča in izomerizira. Nastala cis oblika ni mezogena, kar vodi do lokalne spremembe v orientaciji LC matrice. Ko se laser izklopi se sprememba zamrzne in ostane v tem stanju, tudi če se mezogena enota pretvori nazaj v trans obliko. Informacije izbrišemo s ponovnim segrevanjem in orientacijo LCP faze.¹⁸⁴



Slika 135: Cis-trans transformacija azo skupine pod vplivom svetlobe ali temperature.

Stranskoverižni LCP, ki imajo elektron-donorske in elektron-akceptorske skupine na π -konjugiranih skupinah, so zanimivi zaradi nelinearnih optičnih efektov, ki se lahko uporabijo za izdelavo optičnih stikal, modulatorjev svetlobe, optičnih logičnih sklopov itd. V te namene se običajno uporabljajo različni anorganski kristali, ki pa jih je težje preoblikovati na željeno dimenzijo in obliko. Po drugi strani pa so anorganski materiali bistveno bolj stabilni, kar je pomembno za dolgotrajno delovanje naprav.¹⁸⁴

Stranskoverižni LCP, pa tudi LC molekule, so uporabni kot stacionarna faza za različne kromatografske tehnike (plinska, superkritična in tekočinska kromatografija). Njihova prednost pred drugimi stacionarnimi fazami je v tem, da molekule ločujejo po obliki, ne po razlikah v topnosti, interakcijah in podobno. Majhne razlike v obliki molekule lahko povzročijo relativno velike razlike v zadrževalnih časih. Za izboljšanje učinkovitosti LC kolon včasih tudi mešajo klasične stacionarne faze s tekočerkristalnimi, ali pa dve različni tekočerkristalni stacionarni fazi. Kljub nekaterim izrednim uspehom pri separaciji pa obstajajo tudi snovi, ki se bolje ločujejo na klasičnih stacionarnih fazah.^{184, 185}

10 INTELIGENTNI POLIMERI

Inteligentni polimeri so polimerni materiali, ki pod vplivom zunanjega dražljaja spremenijo neko svojo lastnost. Sprememba naj bi bila reverzibilna in predvsem hitra. Dražljaji, ki povzročijo spremembo, so lahko sprememba temperature, pH, ionske moči, prisotnost določenih kemikalij, magnetnega oz. električnega polja. Odziv se lahko kaže kot sprememba oblike, mehanskih lastnosti, površinskih lastnosti, električne prevodnosti, topnosti itd.

S kombinacijo materialov, z različnimi odzivi lahko pripravimo multiodzivne materiale. Najbolj pogosti multiodzivni materiali spremenijo topnost pod vplivom spremembe pH in temperature.

10.1 Samoobnovljivi (self-healing) polimeri

Vsi materiali, tako naravni kot umetni, so podvrženi različnim škodljivim vplivom (temperatura, svetloba...), ki povzročajo njegov razpad, kemijski ali fizikalni. Vendar pa se narava pogosto obnavlja. Rane na telesu se zaprejo, kosti se zacelijo in v nekaterih primerih se obnovi tudi del telesa. Ti procesi samoobnavljanja so seveda zelo kompleksni in za umetne materiale pogosto neuporabni in nedosegljivi. Vendar pa obstajajo mehanizmi, ki se lahko (vsaj teoretično) uporabijo za samopopravljanje napak v plastičnih materialih.

Raziskave na področju samoobnovljivih polimerov so se začele na koncu dvajsetega stoletja, zato na trgu še ni veliko uporabnih izdelkov. Prvi komercialni izdelek je *SCRATCH SHIELD* barva, ki so jo razvili v japonskem podjetju Nissan. Manjše praske naj bi pri tej barvi izginile v le tednu dni. Čeprav naj bi jo uporabili na avtomobilih, pa je na internetu več informacij o uporabi te barve na mobilnih telefonih.

Tudi podjetje Bayer je predstavilo dvokomponentni poliuretanski lak za avtomobile, ki naj bi bil tudi okolju prijazen. Temperatura steklastega prehoda te barve je okoli 55 °C, zato se na soncu zmehča in manjše praske se zalijejo.

10.1.1 Definicija, vrste in ocena samoobnovljivosti

Samoobnovljivost definiramo kot sposobnost materiala, da avtomatično in avtonomno obnovi poškodovano mesto. (V angleški literaturi se, poleg »self-healing« pojavljajo tudi drugi izrazi za samoobnovljivost, in sicer: self-repairing, autonomic-healing, autonomic repairing.) Vendar pa se v praksi samoobnavljanje pogosto ne more začeti avtonomno, oziroma brez zunanje spodbude. Zato te materiale delimo v dve skupini:

- avtonomne (brez posredovanja)
- neavtonomne (potrebuje človeško ali zunanje aktiviranje)

Za različne tipe materialov (polimeri, kovine, keramika...) razvijamo različne metode samoobnavljanja. Pri polimernih materialih se najpogosteje uporabljajo:

- sproščanje zdravilnega sredstva
- reverzibilno zamreženje
- prevodnost
- pomnjenje oblike (shape memory effect)

Za oceno učinka obnavljanja lahko uporabljamo različne metode, ki ustrezajo različnim deformacijam in različnim materialom. Največkrat se učinek izrazi v odstotkih, kar izračunamo iz razmerja med neko lastnostjo materiala pred in po obnovitvi.

$$\eta = \frac{K^{Obnovljen}}{K^0} \times 100$$

η – učinek samoobnovitve

K^0 vrednost originalnega materiala.

Merimo lahko lomno žilavost, natezno trdnost, raztezek, površino napake (npr. praske) itd.

10.1.2 Samoobnavljanje s sproščanjem zdravilnega sredstva

Tekoča aktivna sredstva, kot so monomeri, barve, katalizatorji in trdilci, vgradimo v mikrokapsule ali votla vlakna (rezervoarji) in jih dodamo polimeru. Če pride do mehanske poškodbe polimera, se poškoduje tudi rezervoar in zaradi kapilarnih sil iz njega izteče aktivno sredstvo. Ta proces je avtonomen, ker ne potrebuje človeškega posredovanja.

10.1.2.1 Samoobnavljanje z mikrokapsulami

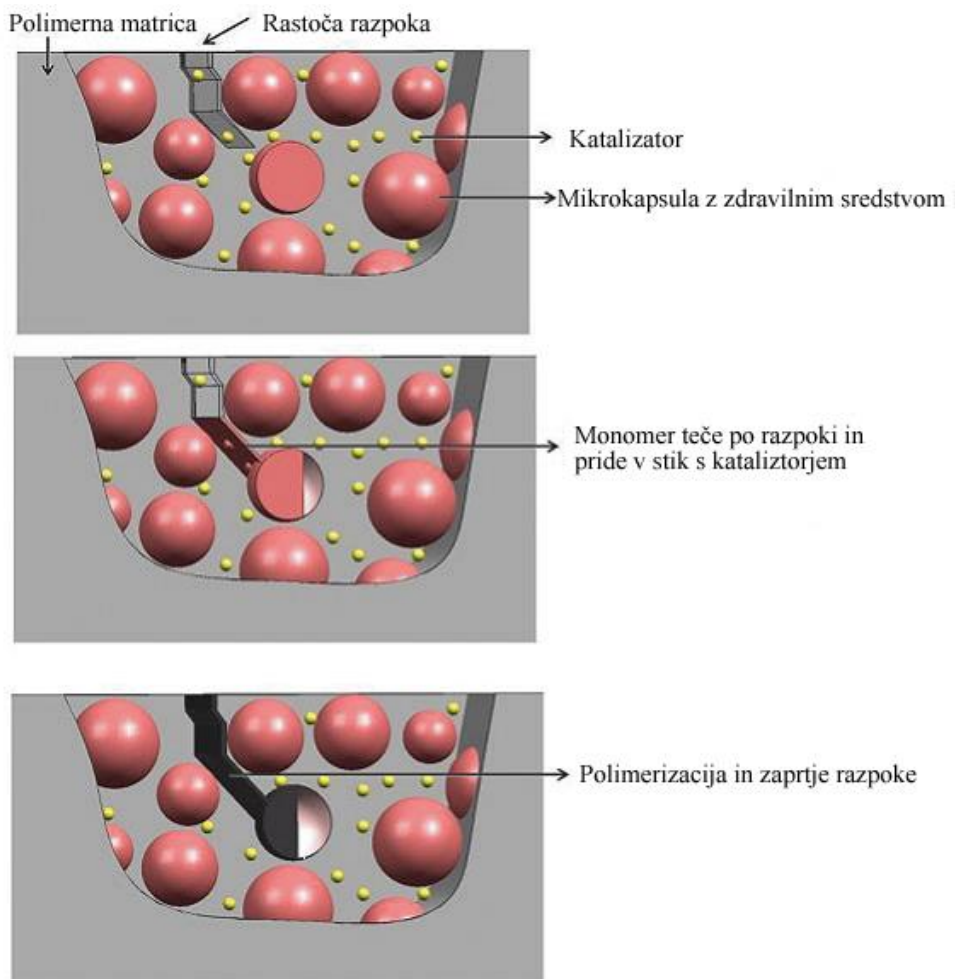
Mikroenkapsulacija je proces, pri katerem mikronske delčke trdnih snovi, tekočin ali plina oblečemo v inertno lupino. Mikrokapsule se industrijsko izdelujejo že dolga leta in uporabljajo za izdelavo kopirnega papirja, lepil, v kozmetiki, farmaciji, kmetijstvu (počasno sproščanje insekticidov) itd. Konec dvajsetega stoletja so jih prvič uporabili za samoobnavljanje kompozitov iz nenasičenega poliestra, vendar niso bili preveč uspešni.

Prvi zares uspešen primer samoobnavljanja, so prikazali leta 2001 (Slika 136). Mikrokapsule z diciklopentadienom (DCPD) in Grubbsov katalizator (bis(tricikloheksilfosfin) benzilidil rutenijev (IV) diklorid), so dispergirali v epoksidni smoli. Monomer je relativno poceni in ima dolgo življenjsko dobo. Ker je DCPD nizko viskozen, se lepo razlije po razpoki, pride v stik z Grubbsovim katalizatorjem, kar sproži polimerizacijo (ring opening *metathesis polymerization* - ROMP). Pri tem nastane visoko zamrežen in žilav policiklopentadien, ki zapolni razpoko. Na ta način so dosegli 75 % obnovitev trdnosti materiala.

Isti avtorji so kasneje uporabili obratno tehniko. Enkapsulirali so poliuretan s katalizatorjem di-n-dibutylkositer dilauratom. V vinilestersko matrico pa so vmešali monomer (polidimetilsiloksan ali polidietoksisilan), funkcionaliziran s hidroksilnimi skupinami. Ta dva monomera nista topna v matrici, zato sta v njej razpršena v obliki mikrokapljič. Ob deformaciji se iz mikrokapljič razlije monomer, iz kapsule izteče katalizator in sproži polimerizacijo.

Kasneje so objavili tudi način priprave samoobnovljivega polimernega kompozita brez uporabe katalizatorja. V ta namen so uporabili mikrokapsule z izoforon diizocianatom, ki reagira z zračno vlago.

Za samoobnavljanje lahko uporabimo tudi topila. Topila, ki se razlijejo po razpoki, omočijo površino in nabreknejo polimer. Makromolekule se zato lahko zopet prepletejo in zaprejo nastalo razpoko. Za obnovo PMMA so uporabili etanol in metanol, za polikarbonat pa ogljikov tetraklorid. Ker pa topila povzročajo nabrekanje, polimeri ne morejo doseči svoje originalne trdnosti. Ta princip popravljanja napak so z uporabo mikroenkapsuliranih topil spremenili v samozdravilen sistem za epoksidne materiale. S testiranjem raznih topil brez kapsul so ugotovili, da je učinek zdravljenja odvisen od polarnosti topila. Najboljši učinek so imela aprotična polarna topila, kot so nitrobenzen, N-metil pirolidon, dimetilacetamid, DMF, in DMSO, z dielektričnimi konstantami 32 do 47. Protična polarna topila niso imela učinka. Na žalost pa se je izkazalo, da dobrih topil ni mogoče enkapsulirati. Edino topilo, ki so ga enostavno enkapsulirali je bil klorbenzen. Učinkovitost zdravljenja s temi kapsulami (20 ut.%) je bila 82%.



Slika 136: Mehanizem samoobnavljanja z uporabo mikrokapsul.

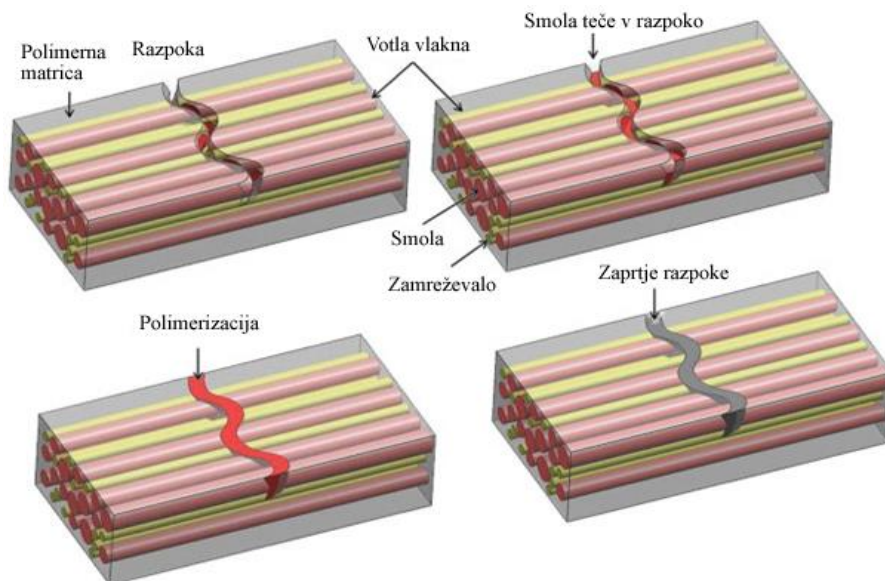
Za uspešno pripravo samoobnovljivih materialov z mikrokapsulami moramo upoštevati veliko dejavnikov. Monomer ne sme reagirati s plaščem mikrokapsule. Plašč mora biti šibak, da lahko pri deformaciji počne, a dovolj močan, da ne počne že pod manjšimi obremenitvami. Mora biti kompatibilen s polimerno matrico in z njo imeti močne interakcije. Monomer mora biti nizko viskozen in nehlapen, da ne izhlapi, še predno bi potekla polimerizacija. Polimerizacija mora potekati pri sobni temperaturi, hitro in brez, ali s čim manj, krčenja materiala. Katalizator mora biti topen v monomeru in ne sme aglomerirati v polimerni matrici. Prisotnost mikrokapsul v polimeru ne sme močno negativno vplivati na njegove mehanske in fizikalne lastnosti, debelina matrice pa mora biti večja od premera mikrokapsul. Poleg vsega sistem ne sme biti predrag.

10.1.2.2 Samoobnavljanje z votlimi vlakni

Slabost samoobnavljanja na osnovi mikrokapsul je v negotovosti doseganja popolnega in/ali večkratnega obnavljanja. Večkratno obnavljanje je možno le, če po obnovitvi ostane še dovolj zdravilnega sredstva, kar lahko dosežemo z uporabo votlih vlaken. Tudi v tem primeru so avtorji dosegli le omejen uspeh, kljub uporabi različnih vlaken in zdravilnih snovi.

Dober rezultat so dosegli z optimizacijo proizvodnje votlih vlaken, premera 30-100 μm in praznim volumnom okoli 55 %, iz borosilikatnega stekla. Del vlaken so napolnili z epoksidno smolo, drugi del z zamreževalom, dodali pa so še barvila in jih nato vgradili v epoksidni

kompozit, skupaj z običajnimi steklenimi vlakni. Ko vlakna počijo, iz njih izteče smola, iz drugih zamreževalo, zapolnita razpoko in povrneto do 97 % prvotne upogibne trdnosti (Slika 137).



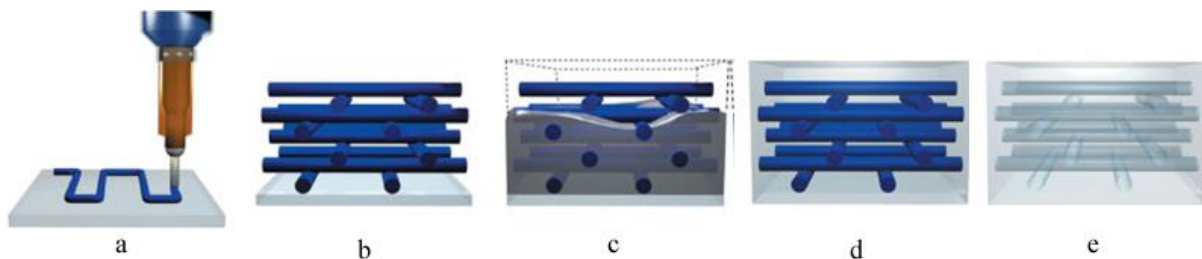
Slika 137: Samoobnovljivi kompozit z votlimi vlakni in princip delovanja.

Prednost tega načina samoobnavljanja je predvsem velik volumen zdravilnega sredstva, ki lahko služi za večkratno obnavljanje. Uporabimo lahko različna zdravilna sredstva in aktivatorje, a smo pri tem omejeni na materiale z nizko viskoznostjo. Dodatek barvila k monomeru nam omogoča vizualno opazovanje nastalih napak.

Čeprav so bili rezultati dobri pa ima ta sistem tudi slabosti. Predvsem je izdelava takih kompozitov precej zahtevna. Vlakna so relativno trda in se morajo zlomiti, da bi se sprostilno zdravilno sredstvo. Če jih kombiniramo z ogljikovimi vlakni prihaja, zaradi različnih koeficientov termične ekspanzije, do napetosti v materialu.

10.1.2.3 Mikrožilni samoobnovljivi sistem

Da bi premagali težave s pomanjkanjem zdravilnega sredstva v sistemih z mikrokapsulami so uporabili različne sisteme, ki posnemajo naraven žilni sistem v rastlinah in živalih. Ta pristop temelji na kontinuirani mreži mikro kanalov za distribucijo zdravilnega sredstva. Izdelava takega sistema je zahtevna, saj je izredno težko pripraviti polimerni material s tako mrežo.



Slika 138: Priprava mikrožilnega sistema z brizganjem mase.

Eden od bolj preprostih sistemov, ki omogoča izdelavo tudi večjih mikrožilnih sistemov temelji na principu 3D-tiskanja. Z brizganjem mase naredimo 2D vzorec, nato dvignemo iglo in na prvi

vzorec nanese naslednjega. To ponavljamo, tako da naredimo skladovnico zelenih dimenzij. Maso nato zalijemo s polimerom, običajno z epoksidno smolo in jo zamrežimo. Po zamreženju maso odstranimo in dobimo prepletено 3D mikrožilno mrežo.

Masa za pripravo takega mikrožilnega sistema mora ustrezati vrsti kriterijev. Mora biti močno psevdoplastično (nizka viskoznost pri tečenju, trdna v mirovanju), dovolj trdna, da se ne posede pri nanašanju več plasti. Ohraniti mora obliko med zalivanjem z epoksidno smolo. Imeti mora nizko tališče, da jo lahko stalimo in odstranimo iz matrice.

Na ta način so pripravili skladovnice z več kot stotimi mikrožilnimi povezanimi plastmi, s premerom žil od 10-200 μm . Še tanjše mikrožilne plasti (0,5-5 μm) so dosegli s koagulacijo vodnih raztopin polielektrolitov v zmesi alkohol/voda.

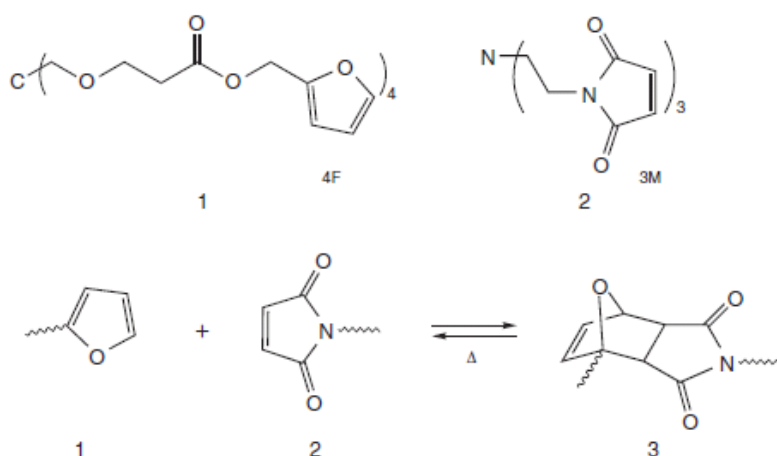
Taki sistemi pa niso uporabni samo za samobnavljanje, pač pa tudi v biotehnologiji, mikroelektroniki, za senzorje itd.

10.1.3 Reverzibilno zamreženje

Samoobnavljanje z reverzibilnim zamreženjem ni avtonomno, saj potrebuje neko zunanjo spodbudo, kar lahko naredimo termično, s svetlobo ali s kemijsko aktivacijo. Možnih je več mehanizmov reverzibilnega zamreženja.

10.1.3.1 Diels-Alder (DA) in retro-DA reakcije

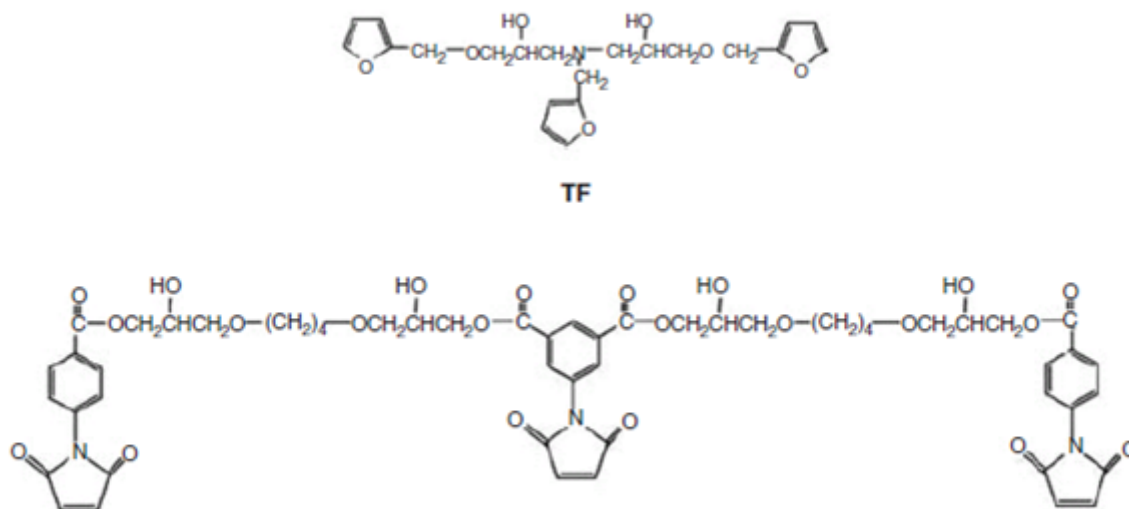
Največji del termično reverzibilnih polimerov je pripravljenih z DA reakcijo. Primer take reakcije je zamreženje furanskih polimerov z maleimidom, ali s polimeri, ki vsebujejo maleimid kot stransko verigo, pri nizkih temperaturah. Retro-DA reakcija poteče pri povišani temperaturi, pri čemer se razbijejo nastale vezi. Čeprav so reverzibilne reakcije tega tipa že dolgo znane, so šele leta 2003 prvič objavili možnost njihove uporabe za izdelavo samoobnovljivih polimerov. S prvim polimerom (Slika 139) so uspeli doseči povrnitev 53 % začetne trdnosti. Samoobnovljiv material so pripravili z mešanjem oligomerov s štirimi furanskimi enotami z oligomeri s tremi maleimidnimi enotami.



Slika 139: Prikaz prvega sistema za samoobnavljanje polimerov.

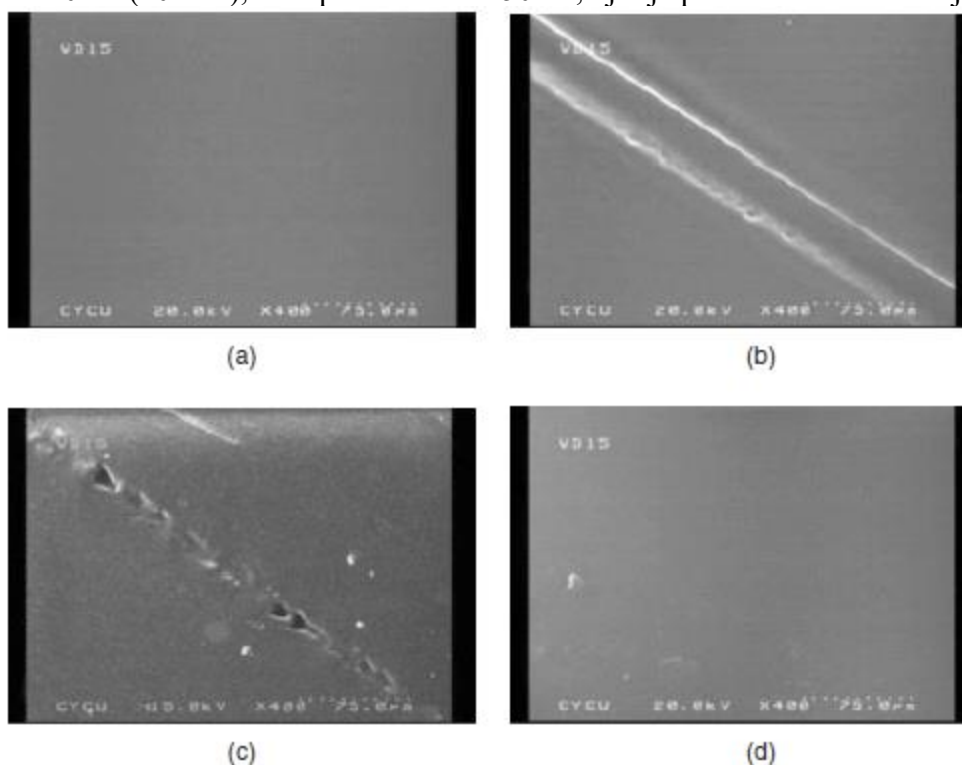
Ta sistem so izboljšali tako, da so maleimidne in furanske skupine vezali na epoksidno smolo (Slika 140). Ti prekursorji imajo nekatere dobre lastnosti epoksidov, kot so kemijska odpornost,

termične in električne lastnosti ter dobro adhezijo zamreženega polimera. Poleg tega sta oba prekurzorja topna v običajnih polarnih topilih (acetone, metanol, etanol...)



Slika 140: Sistem za reverzibilno zamreženje na temelju epoksidne smole.

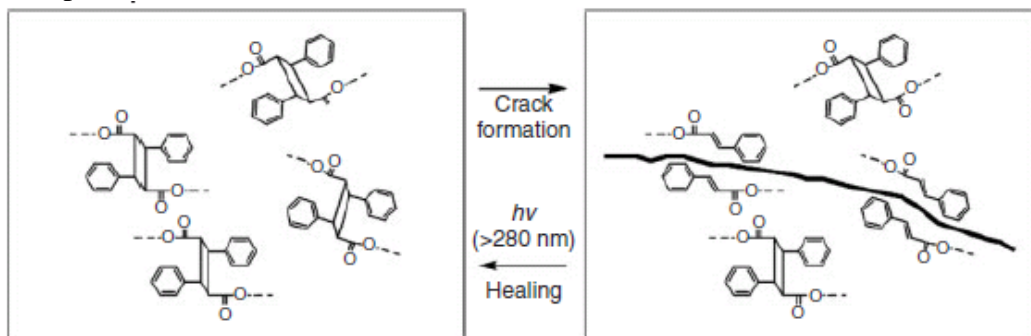
Enaki količini monomerov so raztopili v acetone, naredili film in odpareli acetone. Zamreženje je potekalo 12 ur pri 50 °C, pri čemer je nastal trden film. Film so zarezali z nožem in ga segreli na 120 °C (20 min), nato pa ohladili na 50 °C, kjer je potekalo samoobnavljanje (Slika 141).



Slika 141: SEM mikrografija zamreženega filma (a), z nožem poškodovanega filma (b), termično samoobnovljenega filma, 12 h pri 50 °C (c) in 24 h pri 50 °C.

10.1.3.2 Samoobnavljanje z UV svetlobo

Za samoobnavljanje z reverzibilnim zamreževanjem lahko uporabimo tudi UV svetlobo. V ta namen so uporabili fotozamrežljiv cinamatni monomer, 1,1,1-tris(cinamoiloksimetil)etan (TCE). Pri mehanski deformaciji se pretrgajo vezi med molekulami in nastanejo dvojne vezi. Pod vplivom UV svetlobe se te dvojne vezi zopet povežejo z bližnjimi cinamatnimi molekulami. Fotokemično obnavljanje poteka hitro in ne zahteva katalizatorja, drugih aditivov ali toplote (Slika 142).



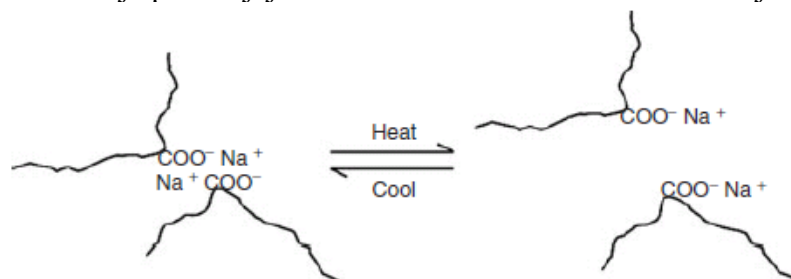
Slika 142: Samoobnavljanje polimera z UV svetlobo.

10.1.3.3 Zamreženje z ionomeri

Ionomeri so posebna skupina polimernih materialov, ki imajo ogljikovodikovo glavno verigo, na katero so pripete stranske, običajno kislinske skupine, ki so lahko delno ali popolnoma nevtralizirane. Molski delež ionskih enot v polimeru je lahko zelo različen, običajno do 15 %. Ionomere sintetiziramo na dva načina:

1. S kopolimerizacijo
2. Z naknadno funkcionalizacijo polimera.

V ionomerih običajno nastopajo elektrostatske interakcije med anioni (karboksilati, sulfonati) in kovinskimi kationi. Polarne skupine v ionomerih imajo tendenco aglomeracije, njihove interakcije pa delujejo kot reverzibilno fizikalno zamreženje (Slika 143).



Slika 143: Reverzibilno zamreženje z ionomeri.

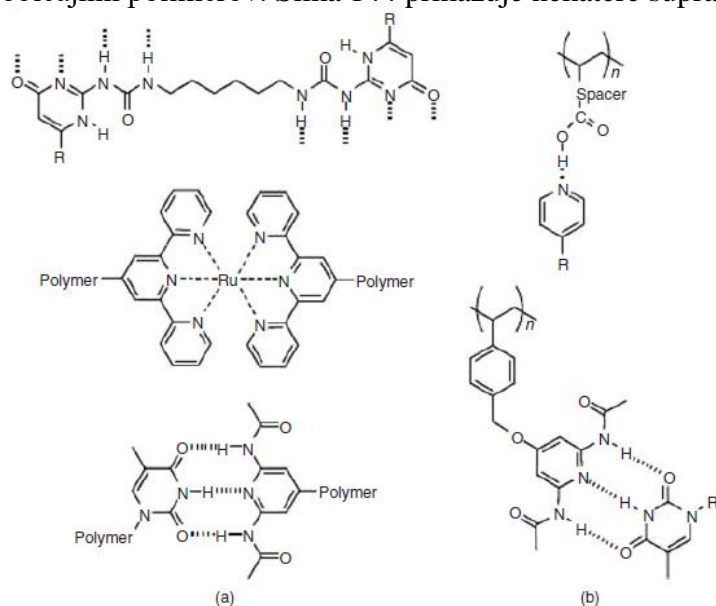
Vgradnja majhnih količin ionskih skupin izredno izboljša nekatere lastnosti polimerov, predvsem natezno trdnost, udarno žilavost in abrazijsko odpornost. Ker je zamreženje zgolj fizikalno, jih še vedno lahko predelujemo z običajnimi stroji za predelavo termoplastov. Zato je njihova uporaba zelo široka, a jih do pred kratkim niso obravnavali kot potencialne kandidate za samoobnavljanje polimerov.

Za samoobnavljanje ionomerov je potrebna povišana temperatura. Te materiale so do sedaj testirali le z balistično deformacijo. Ko krogla (ali vroč bat) prebije ionomer, se ta zaradi

elastičnosti povrne v prvotno stanje in luknja se zapre. Zaradi toplote krogle se material na robu deformacije stali, zaradi česar se ob zaprtju odprtine, molekule povežejo in luknjo tudi fizično zaprejo. Za uspešno samoobnavljanje pa mora biti material, razen na mestu preboja, hladen, saj je le tako omogočen ustrezen elastičen odziv, ki povrne material v prvotno stanje in omogoči interdifuzijo polimernih verig. Ko so isti material testirali pri višjih temperaturah, se zaradi viskoznega odziva luknja ni fizično zaprla. Hitrost deformacije je izredno pomembna za samoobnavljanje ionomerov. Pri veliki hitrosti kovine, ki prodre skozi ionomer, se zaradi trenja razvije dovolj veliko toplote, da se material stali. Zato so samoobnavljanje opazili tudi pri -30°C .

10.1.3.4 Zamreženje s supramolekularnimi polimeri

Polimeri imajo svoje lastnosti zahvaljujoč dolžini in prepletanju verig, ki so sestavljene iz kovalentno povezanih monomerov. Podobne lastnosti pa lahko dosežemo, če male molekule povežemo med seboj z reverzibilnimi nekovalentnimi interakcijami, ki so v termodinamičnem ravnotežju. Takim sistemom pravimo supramolekularni polimeri. Pred običajnimi polimeri imajo nekaj prednosti, kot so lažja predelava in samoobnovljive lastnosti. Supramolekularne polimere v grobem delimo na glavnoverižne in stranskoverižne. Pri stranskoverižnih supramolekularnih polimerih uporabimo male molekule za spremembo ali funkcionalizacijo običajnih polimerov. Slika 144 prikazuje nekatere supramolekularne polimere.



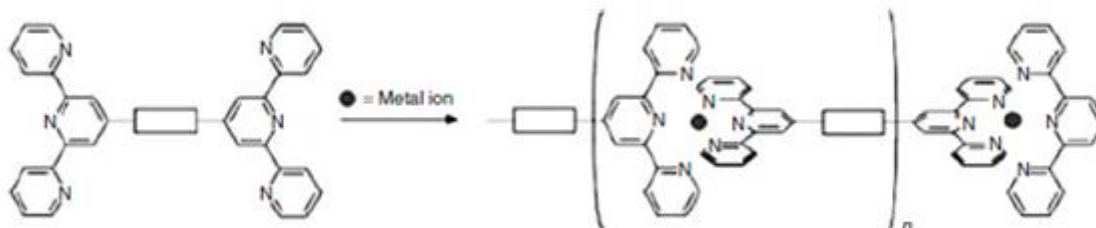
Slika 144: Glavnoverižni (a) in stranskoverižni (b) supramolekularni polimeri.

Interakcije v supramolekularnih polimerih so lahko zelo različne: kovina-ligand, π - π , hidrofobne, elektrostatične in vodikova vez. med njimi se največ uporablja vodikova vez. Glavni problem pri pripravi supramolekularnih polimerov je, najti ustrezno konstanto asociacije. Večja je konstanta asociacije, boljše so mehanske lastnosti polimera (ter obratno), a se material težje popravi.

Prvi monomeri, ki so jih s štirikratnimi vodikovimi vezmi povezali v polimer, so bili ureidopirimidoni (Upy) Material je imel podobne mehanske lastnosti kot nekateri tradicionalni polimeri. Upy spojine so poceni in jih lahko vgradimo v druge polimerne sisteme za izboljšanje predelovalnih lastnosti ali dodajanje drugih funkcionalnosti. Te vodikove vezi so uporabili kot podaljševala verige za različne polimere (polisiloksane, polietre, poliestre...) s funkcionalnimi

skupinami na koncih verig (telechelic polymers). Nekateri sistemi so tudi komercialno dostopni (<http://www.suprapolix.com/>)

Pred kratkim so objavili dvostopenjsko pripravo samoobnovljivega kavčuka. V prvi stopnji so dvobazne in tribazne kisline naravnega izvora kondenzirali z dietilen triaminom. V drugi stopnji pa so produkt kondenzacije reagirali s sečnino. Nastali material je podoben kavčukom in ima samoobnovljive lastnosti. Odrezani kosi tega materiala se zlepijo, če ju takoj stisnemo skupaj, tudi brez segrevanja. Če pa sta kosa dalj časa ločena, je potrebno več časa, da se zlepita skupaj. Poleg vodikove vezi se veliko izkoriščajo supramolekularne interakcije kovina-ligand. Kovinskim kompleksom lahko spreminjamo lastnosti s spreminjanjem kovinskega iona. Na tem področju se vse več pozornosti namenja kompleksom s terpiridini (Slika 145).

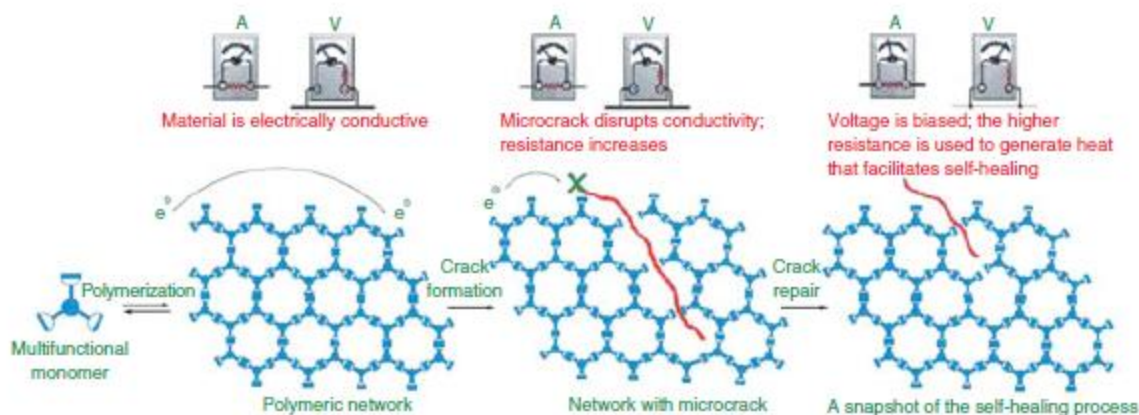


Slika 145: Supramolekularni polimer z bis-terpiridin kovinskim kompleksom.

10.1.3.5 Samoobnavljanje z elektriko

Polimeri so večinoma električni izolatorji. Če jim dodamo elektroprevodne snovi, postanejo električni prevodniki. Prevodnost takih polimerov je odvisna od povezav med prevodnimi delci. Če se pojavi razpoka, se spremeni tudi prevodnost. Ta princip so uporabili za opazovanja napredovanja napak v epoksidni smoli, kateri so dodali 0,1 ut.% MWNT. Z merjenjem električnega toka so lahko določili začetek, naravo in napredovanje deformacije.

Kot samoobnovljivi polimer so pripravili organokovinski polimer na osnovi N-heterocikličnega karbena. Ti polimeri imajo dobre predelovalne lastnosti in prevodnost 10^{-3} S/cm. Delovanje samozdravljenja z elektriko prikazuje Slika 146. Ko v materialu nastane razpoka, se poveča električna upornost. Če povečamo napetost, se material na razpoki začne segrevati, kar privede do reorganizacije molekul in vzpostavitve prejšnjega stanja. Avtorji so predlagali vezavo večjih N-alkilnih skupin na karbene, ki zmanjšajo viskoznost pri depolimerizaciji, kar poveča tečenje v razpoko. Za praktično uporabo je potrebno doseči prevodnost vsaj 1 S/cm.

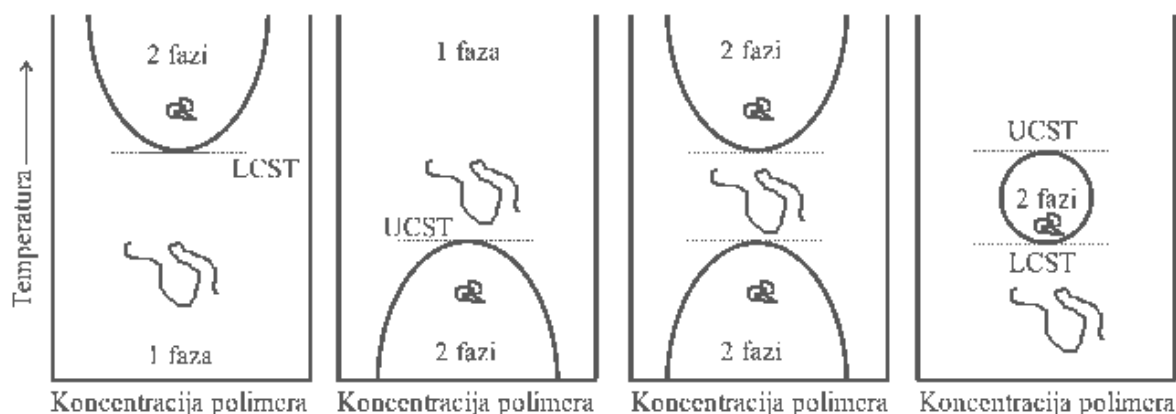


Slika 146: Shematični prikaz samoobnavljanja z elektriko.

10.2 Temperaturno odzivni polimeri

Poznamo več vrst polimernih materialov, ki se zelo različno odzivajo na spremembo temperature (sprememba barve, oblike,...). Z izrazom »temperaturno odzivni polimeri«, označujemo polimere, pri katerih se s spremembo temperature, v neki točki zmanjša njihova topnost v topilu in pride do fazne separacije. Takrat polimerna molekula preide iz oblike odprtega naključnega klobčiča v majhno kroglico. Kot topilo najpogosteje uporabljamo vodo, saj so ti materiali izredno uporabni v biokemiji in medicini.

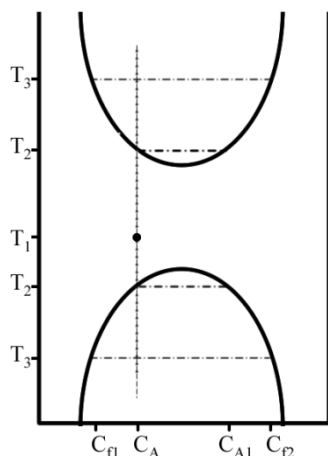
Temperaturno odzivne polimere delimo na polimere, ki se pri segrevanju v topilu raztopijo, in polimere, ki se pri segrevanju izločijo iz topila. Temperatura, pri kateri pride do fazne separacije, je odvisna od koncentracije polimera v topilu. Obstaja neka koncentracija polimera, pri kateri je prehod pri najnižji ali pri najvišji temperaturi. Pri polimerih, ki postanejo netopni pri povišani temperaturi, to točko imenujemo spodnja kritična temperatura topnosti (lower critical solution temperature (LCST)). Pri polimerih, ki postanejo topni pri povišani temperaturi, pa govorimo o zgornji kritični temperaturi topnosti (upper critical solution temperature UCST). Nekateri polimeri imajo tako UCST kot LCST. V redkih primerih je UCST celo pri višji temperaturi kot LCST. Potek fazne separacije običajno prikažemo na diagramu odvisnosti od temperature (Y os) in koncentracije (X os) (Slika 147). Krivuljo, ki meji dvofazni sistem od enofaznega, imenujemo bimodala. Slika prikazuje idealne sisteme, s simetričnimi bimodalami, v realnosti pa so večinoma asimetrične.



Slika 147: Fazni diagrami raztopin temperaturno odzivnih polimerov z LCST, UCST ter obema prehodoma.

Temperaturo faznega prehoda določamo turbidimetrično, z merjenjem svetlobne prepustnosti. LCST polimer pri določeni temperaturi raztopimo, nato raztopino počasi (običajno $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) segrevamo, dokler ne postane rahlo motna (cloud point), kar je znak, da so nastali delci. Majhni delci se nato združujejo v večje agregate in raztopina počasi postaja vse bolj motna. Ob ohlajanju se delci ponovno raztopijo, vendar običajno pri nekoliko nižji temperaturi. Temperaturna histereza je lahko le $2\text{-}3\text{ }^{\circ}\text{C}$, lahko pa tudi preko $10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Potek fazne separacije prikazuje Slika 148. Če raztopino polimera, s koncentracijo C_A in temperaturo T_1 , segrevamo/ohlajamo, dosežemo temperaturo T_2 , kjer pride do fazne separacije. Nastane nova faza s koncentracijo polimera C_{A1} . Pri nadaljnjem segrevanju/ohlajanju se spreminjata koncentraciji polimera v obeh fazah, ena postaja vse bolj bogata s polimerom, druga s topilom. Koncentracijo obeh faz razberemo iz položaja bimodale pri določeni temperaturi. Pri temperaturi T_3 imamo dve fazi s koncentracijami polimera C_{f1} , in C_{f2} .¹⁸⁶



Slika 148: Potek fazne separacije pri segrevanju ali ohlajanju temperaturno odzivnih polimerov.

Med temperaturno odzivne polimere uvrščamo tudi temperaturno odzivne hidrogelne, ki niso topni, pač pa pri določeni temperaturi nabreknejo, oziroma se skrčijo. Zato pri hidrogelih uporabljamo podobno izrazoslovje, oziroma govorimo o spodnji in zgornji kritični temperaturi geliranja (lower (upper) gel transition temperature LGTT oz. UGTT).

10.2.1 Mehanizem fazne separacije

Čeprav so temperaturno odzivnost opazili tudi pri raztapljanju polimerov v organskih topilih, so tehnološko veliko bolj zanimivi vodni sistemi. Fazna separacija temperaturno odzivnih polimerov v vodnem mediju je posledica ravnovesja med hidrofobnim in hidrofilnim delom molekule, ter vodikovih vezi, ki jih voda tvori s polimerom. Zato temperaturo prehoda lahko reguliramo s spreminjanjem razmerja med hidrofilnim in hidrofobnim delom monomera.

Do raztapljanja snovi v vodi pride, ko je Gibbsova prosta energija (ΔG_m) sistema manjša ali enaka nič. To najboljše opisuje Flory-Hugginsova enačba:

$$\Delta G_m = RT[n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_{12}]$$

R – univerzalna plinska konstanta

n_1, ϕ_1 – število molov in volumski delež topila

n_2, ϕ_2 – število molov in volumski delež polimera

χ je Flory-Hugginsov parameter, ki opiše interakcije polimer-polimer, topilo-topilo in topilo-polimer. χ je odvisen od temperature (T).

Za kvalitativno razlago fazne separacije lahko uporabimo tudi poenostavljeno enačbo, ki sicer zanemara vpliv koncentracijske odvisnosti entalpije in entropije ter temperature.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Fazna separacija pri povišanju temperature (LCST) je entropijsko voden proces. Hidrofilni deli polimera tvorijo z vodo vodikove vezi, kar vodi k raztapljanju, saj je entalpija negativna. Hidrofobni deli polimera se pri tem združujejo, s čimer se manjša entropija sistema (negativen ΔS), kar negativno vpliva na raztapljanje. Z višanjem temperature se manjša jakost vodikovih vezi s kopolimerom. Ko je entalpijski prispevek vodikove vezi manjši od prirastka entropijskega dela, ΔG postane pozitivna in pride do fazne separacije.

Fazna separacija pri ohlajanju vodne raztopine polimera (UCST) je entalpijsko voden proces. Pri teh polimerih sta pozitivni tako ΔH_m kot ΔS_m . Pri nizkih temperaturah je ΔH_m večji od $T\Delta S_m$, zato je ΔG_m pozitiven in polimer je netopen. Z naraščanjem temperature se $T\Delta S_m$ veča in ko ΔG_m postane negativna se polimer raztopi. Pri teh polimerih so interakcije polimer-polimer in topilo-topilo večje od interakcij polimer-topilo. UCST polimerov je v vodnih sistemih veliko manj kot LCST.

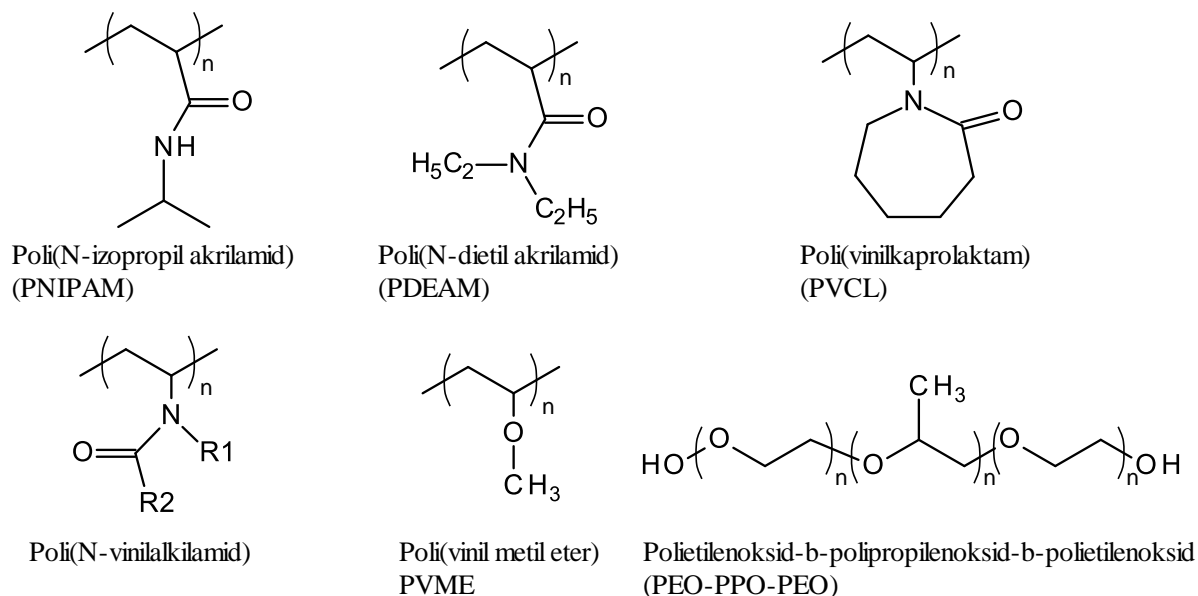
V organskih topilih, za razliko od vodnih sistemov, je mnogo kombinacij polimer/nepolarno topilo, ki imajo UCST. Tudi v teh sistemih je pomembno, da so interakcije polimer-polimer močnejše, od interakcij polimera s topilom. S segrevanjem se te interakcije zrahljajo, polimer se začne gibati, kar poveča entropijo sistema in polimer se raztopi v topilu.

LCST obnašanje polimerov v organskih topilih je zelo neobičajno. Največkrat so te prehode opazili pri visokih tlakih in temperaturah nad temperaturo vrelišča topila.

10.2.2 Vrste temperaturno odzivnih polimerov

Temperaturno odzivne polimere delimo glede na vrsto prehodov (LCST ali UCST), glede na medij, v katerem potekajo prehodi (voda ali organska topila) in kemijsko sestavo. Poleg homopolimerov pa poznamo še celo vrsto kopolimerov. Tehnološko so najbolj pomembni temperaturno odzivni polimeri z LCST, ki imajo fazne prehode v vodi, zato bodo ti bolj podrobno predstavljeni.

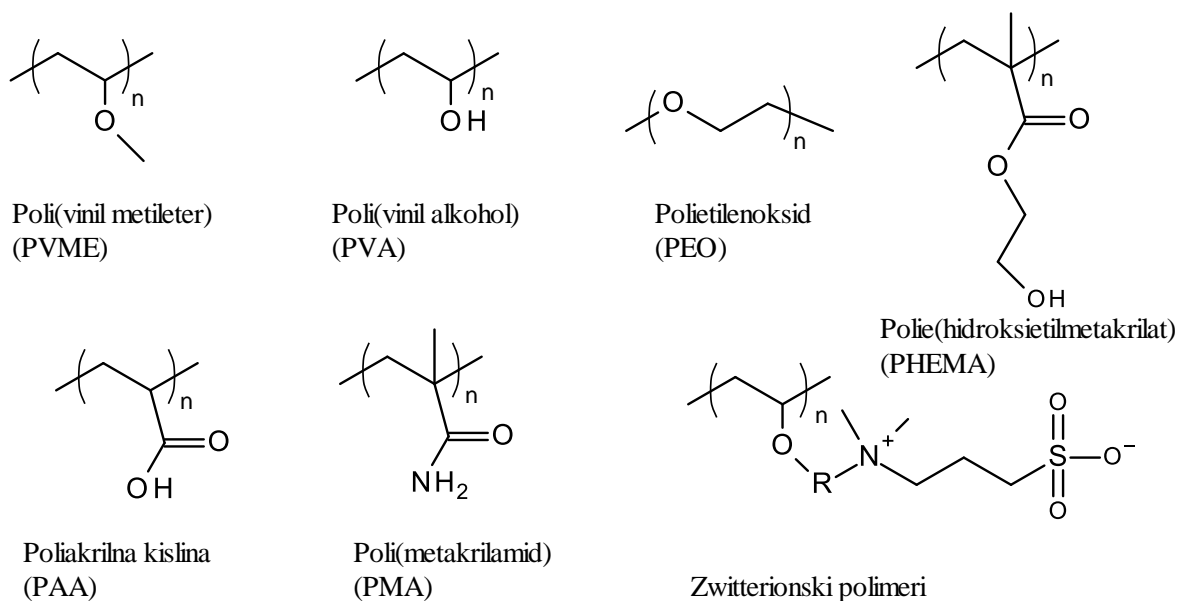
Nekatere LCST polimere, s faznim prehodom v vodi, prikazuje Slika 149.



Slika 149: Strukture nekaterih LCST polimerov.

UCST polimeri, s faznim prehodom v vodi, so bolj redki, pa še pri teh je pogosto fazni prehod pri temperaturah, ki so višje kot 100 °C, ali nižje od 0 °C. Polimeri z UCST imajo običajno tudi LCST, ki je lahko višje ali nižje od UCST.¹⁸⁶

UCST polimere, s faznim prehodom v vodi, prikazuje Slika 150.

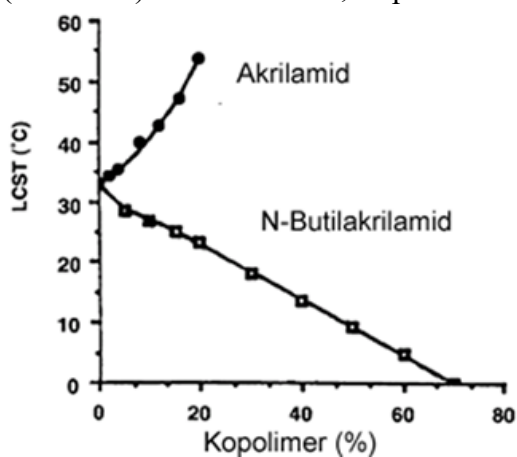


Slika 150: Struktura nekaterih UCST polimerov.

Temperatura prehoda ni odvisna le od koncentracije, pač pa tudi od molske mase ter od raznih dodatkov, predvsem soli, ki ustvarjajo svoje interakcije s polimerom. Npr. poliakrilna kislina ima UCST v prisotnosti soli, ne pa v čisti vodi. Zato ima praktično vsak polimer neko temperaturno območje, v katerem prihaja do fazne separacije.

Za biomedicinske aplikacije je posebno pomembno, da poznamo vplive soli, površinsko aktivnih sredstev (PAS) in ko-topil. Posebno pomembna so PAS, saj takoj ko se vežejo na polimer, spremenijo hidrofilno/hidrofobno ravnotežje. To lahko zelo spremeni temperaturo prehoda ali pa celo spremeni način agregacije in nastanejo micle.

Na LCST lahko vplivamo s kopolimerizacijo. Če dodajamo bolj hidrofilen monomer (akrilamid) se LCST zviša, če pa dodamo bolj hidrofobnega, se zniža (Slika 151).¹⁸⁷



Slika 151: Vpliv deleža kopolimera na UCST PNIPAM.¹⁸⁷

10.2.3 Temperaturno odzivni hidrogeli

Zamreženi polimeri, ki v vodi le nabrekajo, se imenujejo hidrogeli. Sintetiziramo jih iz istih monomerov, kot so bili predhodno omenjeni, na dva načina:

1. Polimerizacija v prisotnosti majhne količine zamreževala
2. Zamreženje že formiranega polimera

S spreminjanjem stopnje zamreženja spreminjamo stopnjo ter hitrost nabrekanja, s tem pa tudi mehanske lastnosti. Manjši delež zamreževala poveča stopnjo nabrekanja, a so ti geli mehansko manj odporni. Stopnja nabrekanja pa ni odvisna le od strukture polimera, pač pa tudi od vsebnosti ionov v vodi. Geli bistveno bolj nabrekajo v čisti vodi kot v raztopini soli.

LCST gela je običajno nekoliko višja od temperature polimera, iz katerega je sintetiziran. Na lastnosti gela lahko vplivamo s spremembo temperature polimerizacije, količine zamreževala (gostota zamreženja), z dodatkom komonomera (količina in vrsta) in drugih snovi (silikagel, glina...), ki jih dodamo z namenom vplivanja na mehanske in druge lastnosti.

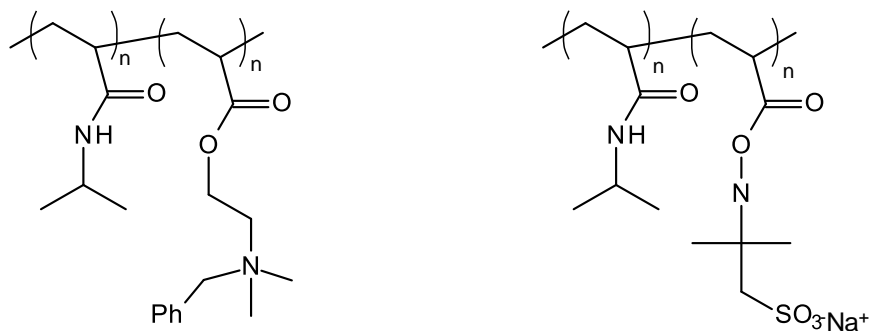
Geli imajo veliko počasnejši fazni prehod od čistih polimerov, kar je včasih nezaželeno. Hitrost nabrekanja in krčenja lahko povečamo z izdelavo bolj porozne makrostrukture (makroporozni hidrogeli) ali pa z dodatkom hidrofilnih monomerov. Makroporozne hidrogele so dosegli s polimerizacijo PNIPAM v vodni, pri 50 °C, oziroma nad LCST.¹⁸⁸

Hidrofilni komonomeri zmanjšajo agregacijo hidrofobnih delov na površini gela in s tem omogočijo lažji pretok vode iz gela ali v gel. Veliko povečanje hitrosti fazne separacije so opazili, če so PNIPAM kopolimerizirali z akrilno kislino. Največjo hitrost so dosegli pri dodatku več kot 1,3 ut.% akrilne kisline. Pri višjem deležu se je hitrost začela zmanjševati, saj je akrilna kislina dolge PNIPAM verige razdelila na krajše, kar je oviralo združevanje hidrofobnih delov.

Izredno povečanje hitrosti prehoda pa so dosegli s pripravo glavnikaste strukture PNIPAM, kar so dosegli s kopolimerizacijo z monomerom, ki je imel vezano krajšo linearno verigo PNIPAM ali PEO. Ko se gel začne krčiti, hidrofilne verige PEO delujejo kot kanal, skozi katerega odteka voda.¹⁸⁹

Za določene aplikacije potrebujemo gele v obliki majhnih delcev. V ta namen so z emulzijsko polimerizacijo sintetizirali mikro in nanogele. Tudi tem so lastnosti spreminjali s kopolimerizacijo s hidrofilnimi, hidrofobnimi in ionskimi komonomeri.¹⁸⁹

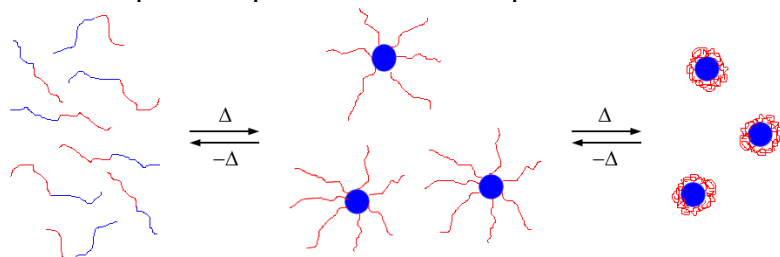
Mikrogele so pripravili tudi z mešanjem kationskih in anionskih kopolimerov s PNIPAM-om. Nastali so delci, veliki okoli 100 nm, ki se v vodi popolnoma raztopijo pri 25 °C, izločijo pa pri temperaturi do 50 °C.¹⁹⁰



Slika 152: Ionski kopolimeri za pripravo LCST mikrogelov v obliki poliionskih kompleksov.

10.2.4 Večkratno odzivni polimeri

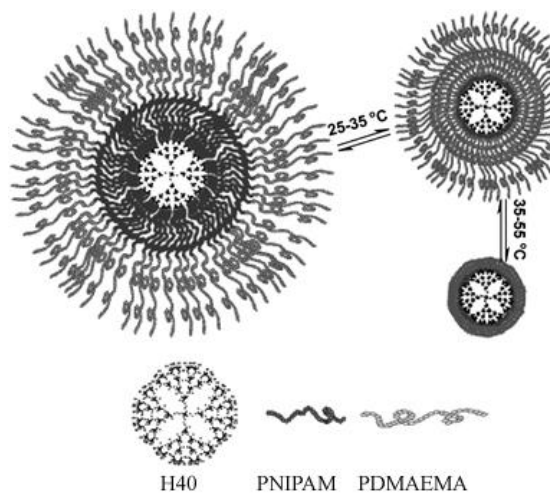
S kopolimerizacijo monomerov, ki imajo različne termoodzivne lastnosti, lahko pripravimo polimere, ki imajo dva ali več faznih prehodov. To lahko dosežemo s sintezo blok kopolimerov, naključnih kopolimerov ali core-shell mikrogelov. Blok kopolimeri v prvem prehodu običajno preidejo iz topnega stanja v micelarno obliko, pri čemer ostaja korona micela hidratizirana v vodi. V drugem prehodu se korona dehidratizira in kopolimeri se izoborijo v obliki delcev. Nekateri kopolimeri pa so imeli tudi več prehodov.¹⁹¹



Slika 153: Shema fazne separacije blok kopolimera z dvema faznima prehodom.

V nekaterih primerih je potrebno imeti mehansko stabilne micela, ki se razbijejo ob mešanju ali pretoku pri visokih strižnih silah. To lahko dosežemo z zamreženjem enega bloka kopolimera, ali pa s pripravo monomolekularnih micel. Te sintetiziramo z grafitanjem enega ali več monomerov na visokorazvejane dendriidske molekule.

Slika 154 prikazuje monomolekularno micelo, ki so jo sintetizirali z RAFT polimerizacijo NIPAM in DMAEMA na visokorazvejani poliester Boltorn 40. Micela ima dva fazna prehoda. Pri 25-30 °C se dehidrirajo PNIPAM bloki, pri višjih temperaturah pa PDMAEMA. Temperature prehodov so odvisne od molske mase blokov, opazili pa so tudi dva prehoda v primeru, ko je bil grafitan le PNIPAM.



Slika 154: Monomolekularna micela z dvojnimi faznimi prehodi.¹⁹²

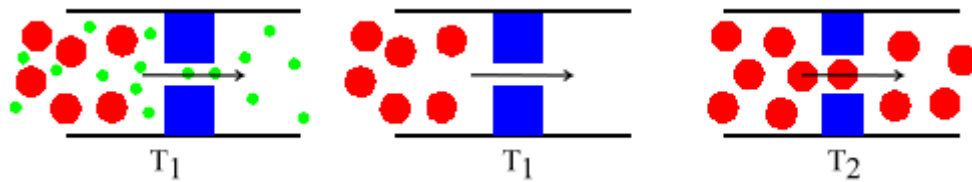
Notranji del PNIPAM molecule se je skrčil pri temperaturi pod 30 °C, bolj odmaknjen del pa pri višji.

10.2.5 Uporaba temperaturno odzivnih polimerov

Trenutna komercialna uporaba je relativno majhna in omejena v glavnem na posodice za gojenje celic ter za čiščenje in separacijo molekul, predvsem bioloških molekul iz vode. Ob faznem prehodu se bolj nepolarne snovi zadržijo v polimeru, polarne pa v vodi. V ta namen se pogosto na temperaturno odzivni polimer vežejo različne skupine, katerih naloga je, da selektivno vežejo določene beljakovine, kovine in podobno. Beljakovine se nato izločijo z znižanjem temperature pod LCST.

Temperaturno odzivni polimeri in predvsem hidrogeli imajo velik potencial v medicini, predvsem za kontrolirano doziranje zdravil, ciljano doziranje zdravil in gensko zdravljenje.

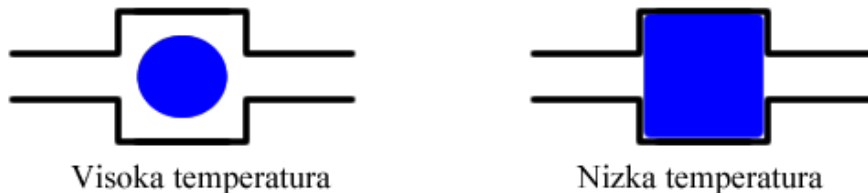
Iz gelov lahko pripravimo filtrirne membrane, ali pa gel nanesemo na membrane iz drugih materialov. Z regulacijo temperature lahko reguliramo nabrekanje gela ter s tem prostor za pretok snovi. Na ta način lahko ločimomo manjše molekule ali delce od večjih. Podobno lahko naredimo s čistimi polimeri, ki jih vežemo na površino poroznega materiala. S spreminjanjem temperature spreminjamo velikost por in s tem reguliramo možnost prehoda različno velikih molekul.



Slika 155: Ločevanje molekul s temperaturno odzivnimi polimeri nanešenimi na površino.

Geli se lahko uporabljajo kot stacionarna faza v kromatografiji. S spreminjanjem temperature reguliramo interakcije molekul z gelom in omogočimo bistveno boljšo ločitev.

Geli lahko služijo kot ventili za kontrolo pretoka v mikrofluidnih napravah za različne biološke in kemijske aplikacije. Pri nabrekanju gela se pretok ustavi (Slika 156).

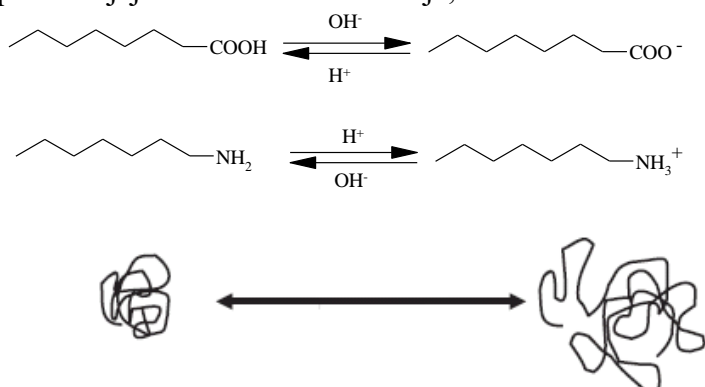


Slika 156: Kontrola pretoka s temperaturno odzivnim gelom.

10.3 pH odzivni polimeri

Z izrazom »pH odzivni polimeri« označujemo polimere, ki so topni v določenem območju pH in netopni v drugem območju. Prehod iz topne v netopno obliko se običajno zgodi v zelo ozkem območju pH, največkrat 0,2-0,3 pH.

Gonilni mehanizem za pH odzivnost je protonacija/deprotonacija polimernih molekul. Sintetiziramo jih iz monomerov, ki vsebujejo karboksilne ali aminske skupine. To so šibke kisline ali baze, katerih prehod iz ionizirane v neionsko obliko je v območju pH=4-8. Polionska oblika polimerne verige ima dobre interakcije z vodo, zato se polimerna veriga hidratizira, pri čemer se poveča njen navidezen volumen in polimer se raztopi. Pri prehodu v neionsko obliko prevladujejo hidrofobne interakcije, molekula se skrči in polimer se izloči iz vode.

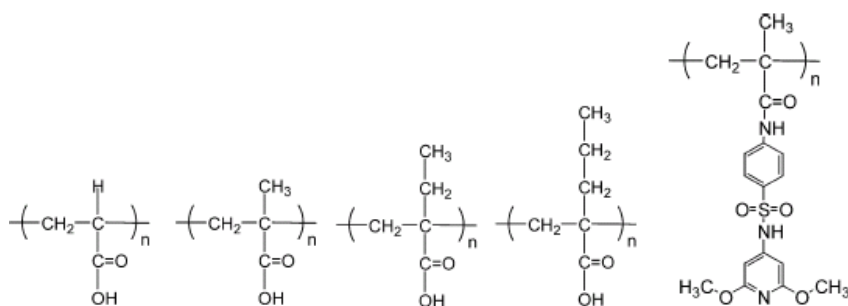


Slika 157: Mehanizem delovanja pH odzivnih polimerov.

Fazni prehod se, tako kot pri temperaturno odzivnih polimerih, določa turbidimetrično. Raztopino polimera v vodi titiramo s kislino ali bazo, merimo pH in opazujemo zmanjšanje svetlobne prepustnosti. pH, pri katerem se zgodi fazni prehod, je odvisen od sestave polimera, v manjši meri pa tudi od molske mase, predvsem pri nizkih molskih masah.

10.3.1 pH odzivni polimeri na osnovi kislin

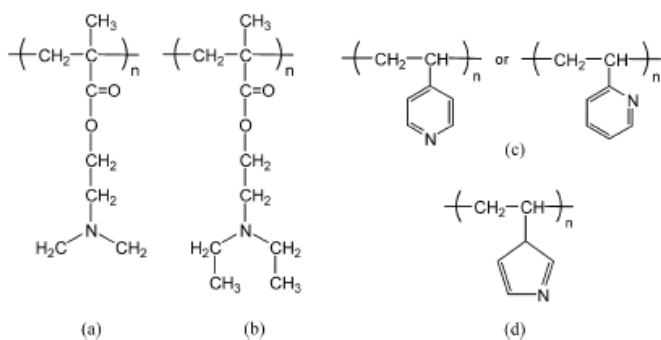
Med največkrat uporabljenimi sta predvsem poliakrilna kislina (PAA) in polimetakrilna kislina (PMAA). PAA ima fazni prehod v relativno širokem območju, medtem ko ima PMAA, zaradi večje hidrofobnosti glavne verige, prehod v zelo ozkem področju. Poleg teh dveh uporabljamo tudi polimere in kopolimere z drugimi organskimi kislinami, sulfonamidnimi skupinami itd. Pri polimerizaciji lahko dodamo tudi zamreževalo in dobimo pH odzivne hidrogele.



Slika 158: Struktura nekaterih pH odzivnih polimerov na osnovi akrilne kisline in sulfonamida.

10.3.2 pH odzivni polimeri na osnovi baz

Za sintezo teh polimerov uporabljamo monomere z amsko skupino v stranski verigi. Večinoma so to akrilati in metakrilati (poli(N,N'-dimetilaminoetil metakrilat), (PDMAEMA), poli(4 ali 2-vinilpiridin), poli(vinilimidazol) in različni amino estri. S kopolimerizacijo in zamreževanjem polimerov so pripravili polimere in hidrogel, ki imajo fazne prehode v zelo različnih območjih pH.

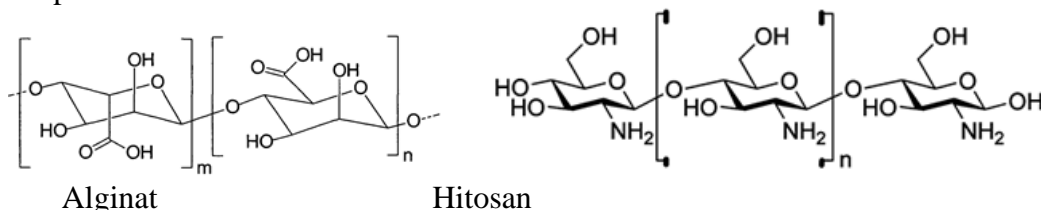


- a) Poli(N,N'-dimetil aminoetil metakrilat) – tudi temperaturno odziven
- b) Poli(N,N'-dietil aminoetil metakrilat)
- c) Poli(4 ali 2- vinilpiridin)
- d) Poli(vinilimidazol)

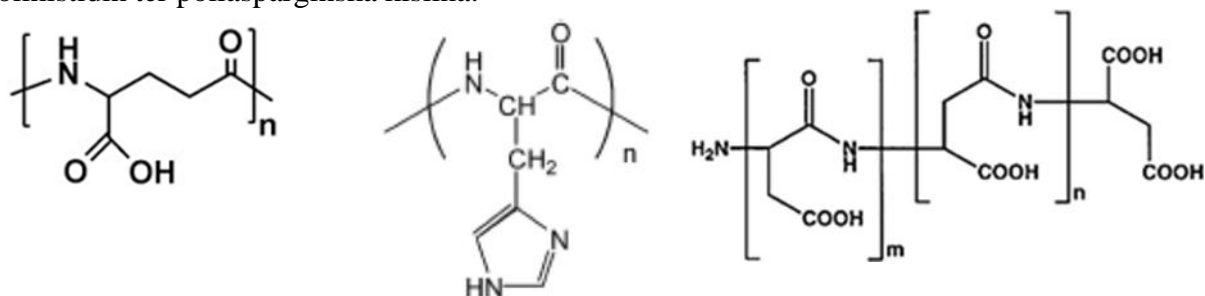
Slika 159: Struktura nekaterih polibazičnih, pH odzivnih, polimerov.

10.3.3 pH odzivni biopolimeri

V zadnjih letih se vse več raziskav usmerja v uporabo hidrogelov na osnovi naravnih ali sintetičnih biopolimerov. Med naravnimi se največ uporabljata alginat in hitosan (slovensko tudi kitosan). To sta polisaharida s kislinso (alginat) oziroma amsko (hitosan) stransko skupino.



Poleg naravnih pa so uporabni tudi sintetični polipeptidi, kot so poliglutamska kislina, polihistidin ter poliasparginska kislina.



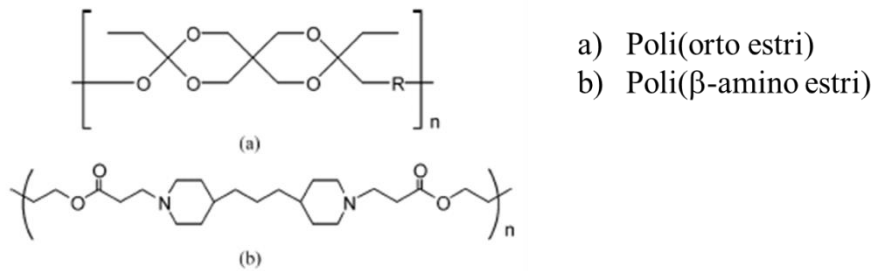
Poliglutamska kislina

polihistidin

poliasparginska kislina

Za uporabo v medicinske namene so primerni tudi pH odzivni degradabilni polimeri, kot so poli(orto estri) in njihovi kopolimeri (poli(orto ester uretani), poli(orto ester amidi) itd.) ter poli(β -amino estri). Poli(orto estri) hitro hidrolizirajo pod rahlo kislimi pogoji, so pa stabilni pri fiziološkem pH ($\approx 7,4$).¹⁸⁹

Poli(β -amino estri), odvisno od strukture pa lahko hidrolizirajo v rahlo kislem ali rahlo bazičnem pH. Njihova posebnost je, da z DNA tvorijo komplekse, pri čemer nastanejo pozitivno nabiti nanodelci, ki jih lahko uporabimo za gensko terapijo.¹⁸⁹



Vsi ti polimeri so biorazgradljivi in biokompatibilni ter zato uporabni za različne medicinske in biomedicinske namene (dostava zdravil, tkivno inženirstvo, gensko zdravljenje, senzorji glukoze itd.).

10.3.4 pH odzivni hidrogeli

pH odzivne gele dobimo z zamreževanjem pH odzivnih polimerov. Ti geli v vodi, pri določenem pH, nabreknejo oziroma se skrčijo. Velikost nabrekanja in pH transformacije lahko spreminjamo z gostoto zamreženja, vrsto zamreževala, ter vrsto in količino komonomera.

S kopolimerizacijo lahko pripravimo tudi polimere ali hidrogelne, ki so pH in temperaturno odzivni. pH odzivni del kopolimera vpliva na hidrofilitnost oziroma hidrofobnost sistema in s tem tudi na LCST ali UCST.

10.3.5 Uporaba pH odzivnih polimerov

pH odzivni polimeri se uporabljajo predvsem v medicini. Eden od komercialnih izdelkov se imenuje Eudragit[®], ki je skupno ime za več različnih tipov polimerov na osnovi metakrilne kisline, in se uporablja za načrtovano doziranje zdravilnih učinkovin. Med temi so tudi pH odzivni polimeri, ki učinkovine ne sprostijo v želodcu, kjer je nizek pH, pač pa šele v črevesju, kjer je visok pH.

Uporabljajo se za gensko terapijo, pri čemer DNK običajno vežejo na kationski polimer.

Uporabljajo se za čiščenje proteinov in imobilizacijo encimov. Biološke molekule se pri tem vežejo na polimere.

pH odzivni polimeri se lahko uporabljajo tudi kot ventili in sprožila tudi v mikrofluidnih sistemih, ter kot biosenzorji. Razvili so biosenzorje za glukozo, ki se lahko uporabljajo za merjenje glukoze v krvi, kot tudi za avtomatsko doziranje insulina sladkornim bolnikom.

pH odzivne, včasih v kombinaciji s temperaturno odzivnimi polimeri, lahko grafitiramo na različne površine ali membrane, s čimer dobimo odzivne oziroma multiozivne filme ali filtre.

10.4 Polimeri s spominom oblike (*shape memory polymers-SMP*)

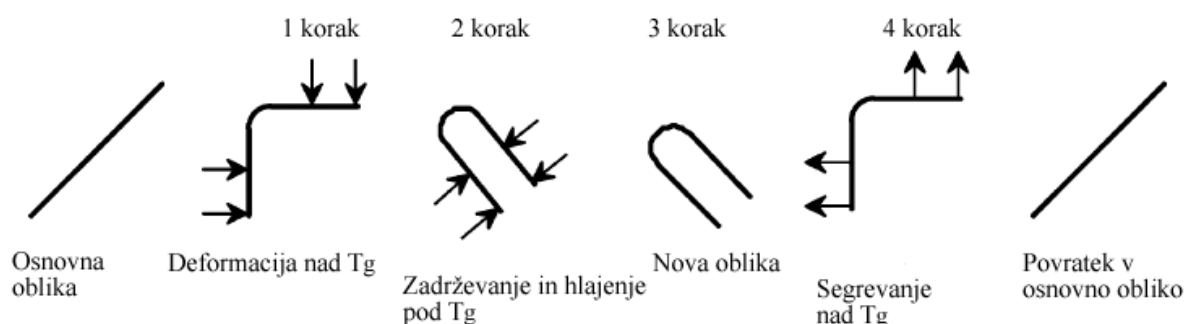
Sposobnost materiala, da pod vplivom dražljaja spremeni obliko (*shape memory effect – SME*) so najprej opazili v kovinskih zlitinah. Najbolj znana je zlitina niklja in titana, ki se imenuje Nitinol. Poleg Nitinola je na trgu še več zlitin na osnovi bakra (Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni). SME so opazili tudi v keramiki, cirkonijskem oksidu mikrometerskih dimenzij.¹⁹³

SMP imajo pred kovinskimi SME materiali določene prednosti. Omogočajo velike spremembe dimenzije (tudi več 100 %), ozko temperaturno območje delovanja, ki ga lahko tudi spreminjamo, nizka masa izdelkov itd. Poleg tega pri SMP lahko obliko spreminjamo z različnimi dražljaji, ne le s temperaturo (električna napetost, UV svetloba itd.)

10.4.1 Temperaturno odzivni SMP

V to skupino prištevamo polimerne materiale, ki se jim oblika spremeni zaradi spremembe temperature okolice. Prvi primer polimera s spominom oblike je bila termoskrčljiva folija, ki so jo začeli izdelovati okoli leta 1960. Folijo še danes na veliko uporabljajo za embalaranje izdelkov.

Pri polimerih s spominom oblike imamo začetno in končno obliko, ki se ju mora polimer nekako zapomniti. Pomnjenje prve, oziroma osnovne oblike zagotovimo s kemijskim ali fizikalnim (prepletanje verig, kristali) premreženjem. Pomnjenje začasne oblike pa s kristali ali steklastim stanjem. Osnovni postopek delovanja, ki ga uporabljajo tudi za izdelavo termoskrčljive, folije prikazuje Slika 160. Polimer segrejemo nad temperaturo steklastega prehoda, ga oblikujemo in v novo obliko ohladimo. Ko ga ponovno segrejemo, se povrne v prvotno stanje. Če za zadrževanje osnovne oblike uporabljamo le prepletanje polimernih verig moramo postopek preoblikovanja in ohlajanja izvesti hitro.

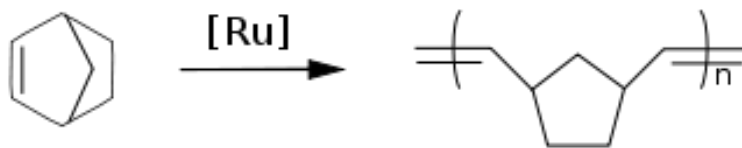


Slika 160: Shematski prikaz polimera s spominom oblike.

Za sproženje mehanizma lahko uporabljamo temperaturo, UV svetlobo in električno polje. Pri taljenju je proces običajno hitrejši in v ožjem temperaturnem območju, kot pri segrevanju nad T_g .

Sintetizirali so različne polimere s spominom oblike. Poliuretani z dioli na osnovi polikaprolaktona se v PUR stalijo pri temperaturah 45-55°C, odvisno od molske mase diola in deleža v PUR. Učinek je obratno sorazmeren z raztežkom. Delež PUR trdih segmentov mora biti večji od 10 %.

Polinorboren ima 70-80 % trans vezanih obročev in T_g pri 35-45 °C. SME je posledica fizikalne prepletenosti dolgih verig. Material moramo segreti malo nad T_g , ga hitro preoblikovati in ohladiti.

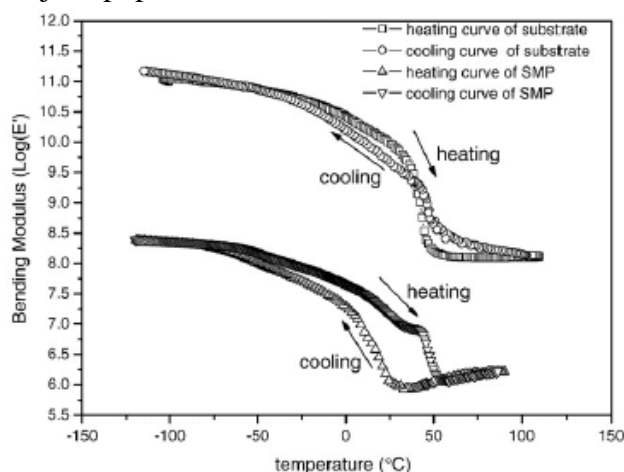


Slika 161: Sinteza polinonbornena.

Delovanje dvofaznih polimerov s spominom oblike, pri katerih kot sprožilo uporabljamo povišanje temperature, je odvisno od morfologije sistem. Najboljše delovanje dosežemo, če sta obe fazi kontinuirni.

Večina polimerov s spominom oblike deluje le v eni smeri in enkratno. S pripravo dvoplastnega kompozita iz poliuretana (PU) in PU s spominom oblike, so pripravili material, ki obliko spreminja tako ob segrevanju kot ohlajanju. Proces poteka zaradi različnega spreminjanja mehanskih lastnosti obeh materialov pri segrevanju in ohlajanju. Upogibni modul čistega PU se spreminja, pri segrevanju in ohlajanju, skoraj enako, medtem ko modul SME PU tvori histerezno zanko (Slika 162).

Tudi kompozitne materiale lahko pripravimo v obliki SME polimerov. Nanokompozit iz epoksidne smole in silicijevega karbida (SiC) se je pri vsebnosti SiC do 30 % hitreje povrnil v osnovno stanje, kot čista epoksidna smola. Pri večji koncentraciji pa je bil povratek v osnovno stanje nepopoln.



Slika 162: Odvisnost upogibnega modula od temperature za PU in SME PU.

10.4.2 Uporaba SME polimerov

Čeprav v literaturi najdemo ogromno število potencialnih uporab, pa je dejanska uporaba v te namene pogosto omejena z drugimi lastnostmi, ki jih morajo materiali imeti (mehanske lastnosti, biorazgradljivost, biokompatibilnost, kemijska obstojnost...)

Termoskrčljive folije se že desetletja uporabljajo v velikih količinah, največ za pakiranje, veliko pa tudi v elektrotehniki za izolacijo in zaščito spojev.

V medicini namene so izdelali vsadke, ki jim lahko prilagajamo dimenzije. Izdelujejo se kirurške niti, ki se skrčijo pod vplivom UV svetlobe. S tem omogočijo izdelavo lepših in bolj natančnih šivov. Možna je uporaba za avtomatično in kontrolirano dostavo zdravil.

Velik potencial je v optičnih aplikacijah za modularanje svetlobe in izdelavo gibkih LED. Lahko se uporabljajo kot temperaturni senzorji in ventili v mikrožilnih sistemih. Velik razvoj poteka na področju robotike, kjer jih uporabljajo kot umetne mišice.

10.5 Elektroaktivni polimeri (EAP)

Elektroaktivni polimeri so polimerni materiali, ki pod vplivom električnega toka spremenijo obliko, včasih tudi barvo. Lahko pa je tudi obratno, da pod vplivom mehanske sile sprostito električni tok. Temu pravimo tudi piezoelektrični efekt. Na splošno jih delimo v dve kategoriji ionske EAP in elektronske EAP.¹⁹⁴ Uporabljajo se predvsem za izdelavo različnih senzorjev in aktuatorjev (aktuator: pretvornik, ki sprejme signal in ga pretvori v mehansko gibanje), elektromehanske lastnosti nekaterih EAP pa omogočajo tudi njihovo uporabo tako za senzorje kot aktuatorje. Čeprav je podaljšanje gumijastega traku pod vplivom elektrike opazil že Roentgen konec 19. stoletja, se je velik razvoj na področju teh materialov začel šele konec 20. stoletja. Čeprav je bil napredek v zadnjih letih izjemen, pa so ti materiali še vedno bolj v razvojni fazi, saj sta njihovi slabosti predvsem trajnost in ponovljivost delovanja. Njihova potencialna uporaba pa je predvsem v biomimetiki in robotiki, kjer lahko služijo kot umetne mišice. Njihovo delovanje pa so že preizkusili pri izdelavi zvočnikov, kamer v mobilnih telefonih (fokusiranje), membran za črpalke, raznih mikro prijemalk itd.¹⁹⁵

10.5.1 Ionski EAP

Elektro-mehanska odzivnost ionskih EAP je posledica migracije ionov ali topila in jo običajno dosežemo že pri nizkih napetostih (<5V). Ker pa je migracija počasna, je počasen tudi njihov odziv na električno napetost (sekunde). Čeprav delujejo pri nizki napetosti pa je za delovanje potrebna visoka gostota toka. Pogosto delujejo v vodnem mediju, zato so občutljivi na spremembo vlage.

Med ionske EAP štejemo elektroprevodne polimere, kompozite kovin in ionskih polimerov, suspenzije CNT v elektrolitih ter polimerne ionske gele.

Elektroprevodne konjuguirane polimere lahko reduciramo ali oksidiramo, pri čemer pride do prehajanja kationov ali anionov in s tem do spremembe oblike. Raztezanje elektroprevodnega polimera, ki je, skupaj s kontraelektrodo, potopljen v ionsko raztopino, povzroči spremembo v strukturi, gibanje ionov in s tem nastanek napetosti med elektrodo in kontraelektrodo. Napetost je sorazmerna uporabljeni sili oziroma raztežku.

Kompoziti kovin in ionskih polimerov so pripravljani v obliki sendviča, kjer je med kovinski elektrodi vstavljen ionski polimer. Ob priključitvi na električni tok se gibljivi ioni začnejo premikati proti eni elektrodi, s čimer se poveča volumen ob njej in zmanjša na drugi, kar povzroči ukrivljanje.

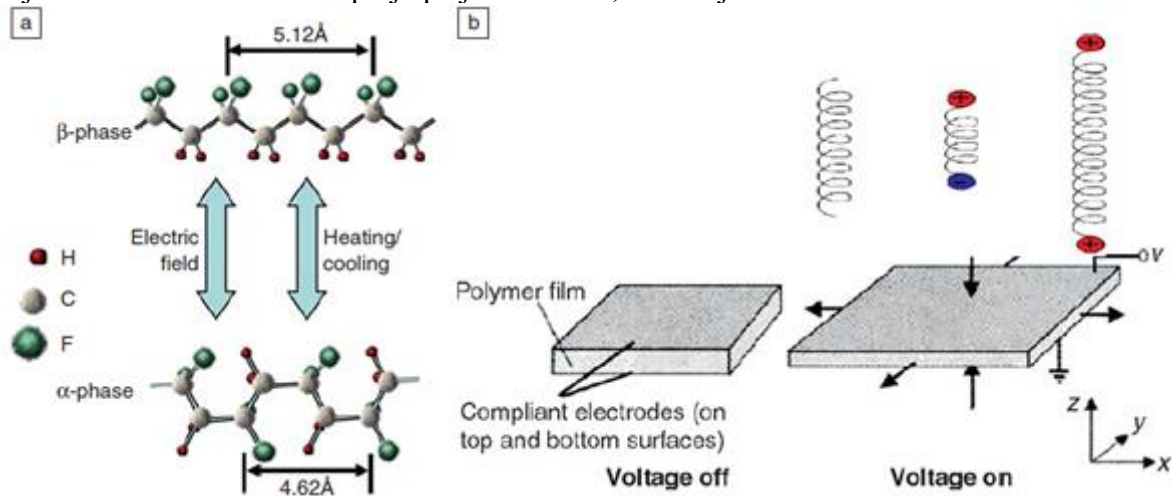
Ob priključitvi CNT na električno napetost nastane na njih naboj, ki vpliva na dolžino C-C vezi, to pa povzroči spremembe v obliki materiala.

Pri kislinskih hidrogelih, ob priključitvi na električno napetost pride na katodi do ionizacije kislinske skupine, kar poveča topnost in privleče vodo. Na anodi pa se ionizacija zmanjša, voda se umakne. Sprememba mase vode ob katodah povzroči upogib elektrod.

10.5.2 Elektronski EAP

Elektro-mehanska odzivnost elektronskih EAP je posledica Coulombovih interakcij (elektrostatičnih sil), ki jih ustvari električno polje. Sprememba oblike (največkrat dolžine materiala) je običajno posledica spremembe konformacije molekul zaradi urejanja dipolov vzdolž električnega polja. Med elektronske EAP štejemo dielektrične elastomere, feroelektrične, piezoelektrične in elektrostriktivne polimere ter tekočokristalne elastomere. Ker imajo polimeri večinoma nizko dielektrično konstanto, za delovanje običajno potrebujemo

visoke napetosti, tudi več $100 \text{ V}/\mu\text{m}$, kar včasih predstavlja težavo zaradi možnosti degradacije. Njihov odziv na električno polje pa je zelo hiter, le nekaj milisekund.



Slika 163: a) Spreminjanje konformacije PVDF pod vplivom električnega polja. b) Polimer pred in po priključitvi na električno napetost.

10.6 Magnetno aktivni polimeri

Magnetno aktivni polimeri so večinoma polimerni kompoziti, z magnetnim polnilom, ki v magnetnem polju spremenijo dimenzijo (oblika ali volumen) in/ali imajo spremenljive mehanske lastnosti (togost). razvoj teh materialov se je začel z razvojem magnetoreoloških tekočin.

Magnetne delce ali nanodelce, vgradimo v polimer z in situ polimerizacijo ali pa z mešanjem polimera in delcev v ekstruderju. Dobra lastnost teh magnetnih materialov je, da jih lahko enostavno preoblikujemo z injekcijskim stiskanjem.

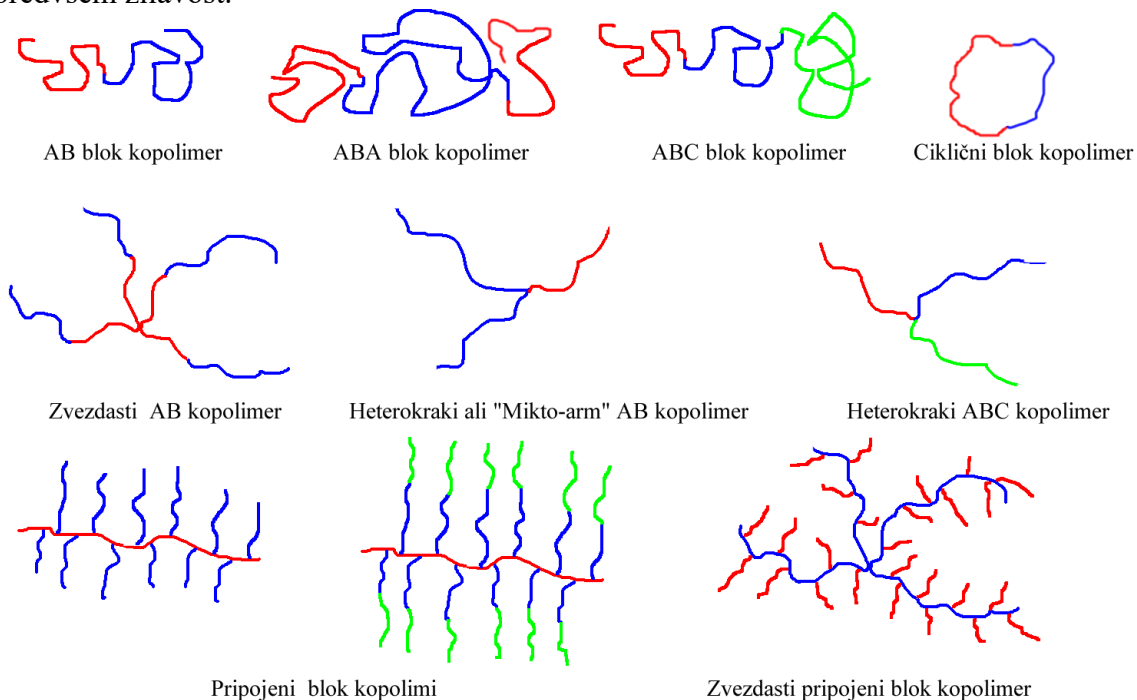
Poleg kompozitov so pripravili tudi polimerne magnete. Tak primer je magnet iz elektroprevodnega PANI in tetracianokuino dimetana.

Iz tetraciano etilena in mangana pa so pripravili polimerni magnet, katerega magnetizem lahko spreminjamo s svetlobo. Žal pa deluje le pri zelo nizkih temperaturah ($< -200 \text{ }^\circ\text{C}$).

11 BLOK KOPOLIMERI

Blok kopolimeri so polimeri, ki so sestavljeni iz dveh ali več kovalentno vezanih različnih polimerov. Čeprav jih poznamo že desetletja, je zanimanje za njih poraslo v zadnjih 20 letih, ko so odkrili možnosti njihove uporabe na različnih področjih nanotehnologije, predvsem v medicini, elektroniki, energetiki (gorivne celice, baterije), fotoniki itd. Pri tem niso pomembne njihove mehanske lastnosti, pač pa sposobnost urejanja v točno določene strukture.

Razvoj blok kopolimerov je šel od preprostih linearnih kopolimerov iz dveh polimerov (AB, ABA), treh polimerov (ABC), preko zvezdastih, razvejanih, pripojenih (graft) do vse bolj kompliciranih struktur. Nekaj bolj enostavnih primerov prikazuje Slika 164, k tem pa lahko prištejemo še blok kopolimere, ki so omenjeni pri dendritskih polimerih. Večina komercialnih blok kopolimerov spada med inženirske polimere, ker imajo dobre mehanske lastnosti, predvsem žilavost.



Slika 164: Shema linearnih in razvejanih blok kopolimerov.

11.1 Sinteza blok kopolimerov

Poznamo več postopkov sinteze blok kopolimerov, pri vseh pa najprej poteče polimerizacija enega monomera, pri čemer mora biti polimerna molekula zaključena z iniciatorsko skupino. Ko dodamo drug monomer, se ta veže na polimer. Na področju nanotehnologije, kjer je interes usmerjen v pridobivanje ustreznih nanostruktur, se največ uporabljajo tehnike »žive« ali kontrolirane polimerizacije, s katerimi lahko zelo dobro reguliramo molske mase obeh blokov.

11.1.1 Radikalna polimerizacija

Klasična radikalna polimerizacija običajno ni primerna za sintezo blok kopolimerov, predvsem ne za uporabo v nanotehnologiji.

Z radikalno polimerizacijo lahko pripravimo blok kopolimere, če uporabimo dvojne iniciatorje, ki imajo dve iniciatorski mesti, ki delujeta po drugačnem mehanizmu ali pri različnih temperaturah. Polimerizaciji lahko potekata zaporedno, lahko pa tudi istočasno, pod pogojem, da vsak monomer lahko polimerizira le po enem mehanizmu.

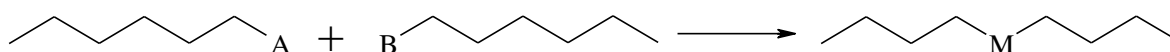
Mnogo kopolimerov je bilo pripravljenih iz diazo makroiniciatorjev. To so polimeri, ki imajo na vsako stran diazo skupine (-N=N-) vezano polimerno molekulo (PEG, PDMS).

Z radikalno polimerizacijo pripravljamo predvsem polielektrolitne blok kopolimere, ker monomeri z nabojem ne polimerizirajo po ionskem mehanizmu.

Radikalne polimerizacije se lahko zaključijo s sklopitvijo dveh radikalov ali disproporcionacijo. Zato pogosto nastane zmes AB in ABA blok kopolimerov, s široko porazdelitvijo molskih mas.¹⁹⁶ Taki blok kopolimeri običajno niso primerni za uporabo na različnih nanotehnoloških področjih.

11.1.2 Sklopitev homopolimerov

Polimeri, ki imajo na koncu reaktivno skupino, se lahko povežejo z drugim polimerom.



Ta metoda se pogosto uporablja za pripravo blok kopolimerov iz polimerov, ki jih pripravimo s stopenjsko polimerizacijo.

Na ta način so pripravili tudi blok kopolimere z mešanjem homopolimerov, ki so jih pripravili, enega s kationsko živo polimerizacijo, drugega pa z anionsko živo polimerizacijo.¹⁹⁷ Različni polimerni molekuli lahko povežemo tudi z dvofunkcionalnim sklopitvenim reagentom. Če homopolimer A povežemo s homopolimerom B, ki ima dve funkcionalni skupini, dobimo ABA kopolimer.

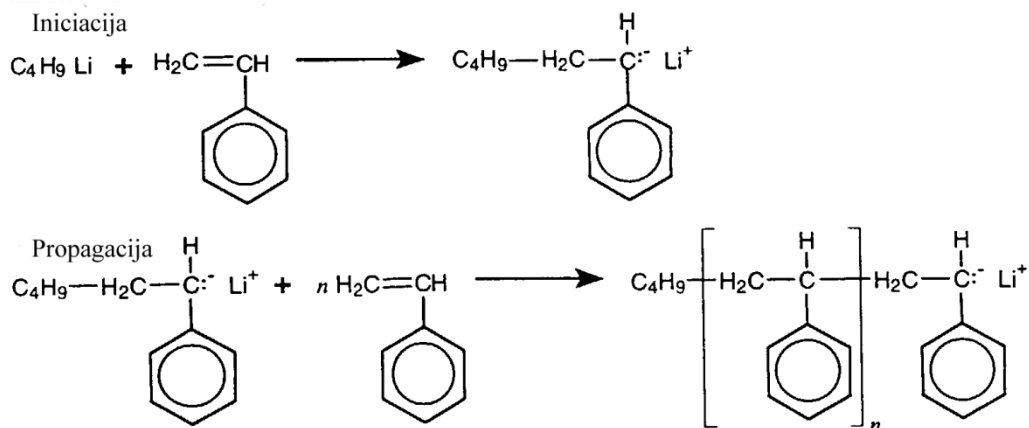
11.1.3 Anionska polimerizacija

Anionska polimerizacija je izredno primerna metoda za pripravo različnih blok kopolimerov. Reakcija poteka zelo hitro, pri nizkih temperaturah, a zahteva izredno čiste monomere. Njena uporabnost je omejena z manjšim številom monomerov, ki lahko polimerizirajo po tem postopku. Z anionsko polimerizacijo ne moremo direktno polimerizirati monomerov z hidroksilno, karboksilno, aaminsko, merkapto ali ionsko skupino. Tudi poliakrilate je težko polimerizirati, ker reaktivni center lahko reagira s C=O skupino, pri čemer se reakcija zaključi. Pri sintezi blok kopolimerov moramo upoštevati različno reaktivnost anionov. Praviloma najprej sintetiziramo polimer, ki ima bolj reaktiven anion, nato dodamo manj reaktivnega. Če želimo sintetizirati blok kopolimer polistirena s polietilenoksidom, moramo najprej sintetizirati PS in mu dodati etilenoksid. V obratni smeri reakcija kopolimerizacije ne steče.

Polimerizacijo običajno sprožimo na dva načina:

S prenosom elektrona. Uporabljamo aromatske radikale, ki nastanejo npr. iz natrijevega naftalenida. V polarnem topilu se prenese elektron iz natrija na naftalen. Nastane anion-radikal, ki prenese elektron na monomer.

Z močnimi nukleofili. To so kovalentni ali ionski kovinski amidi, amini, alkoksidi, hidroksidi, alkil litij in Grignardovi reagenti.

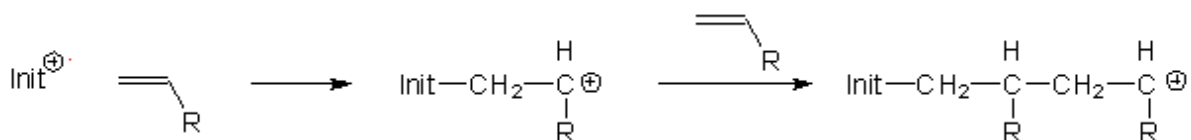


Slika 165: Polimerizacija stirena z anionsko polimerizacijo.

Na reaktivni center lahko vežemo nove in nove monomere, pri čemer pa moramo paziti, da so monomeri čisti. Vsaka prisotnost vlage, kisika ali CO₂ uniči reaktivni center. Če želimo reakcijo končati, to naredimo z dodatkom vode ali alkohola.

11.1.4 Kationska polimerizacija

S kationsko polimerizacijo lahko polimeriziramo monomere, ki imajo elektron-donorsko skupino ob dvojni vezi (npr. stiren, vinileter, izobutilen). Tudi ta polimerizacija poteka v polarnih topilih, ki stabilizirajo karbonijev ion. Inicijatorji so Brønstedove kisline (ocetna kislina, HCl...), ali Lewisove kisline (BF₃, AlCl₃). Lewisove kisline potrebujejo še proton donor, (običajno voda ali alkohol) ali donor karbokationov (t-butil klorid). Polimerizacija poteka hitreje kot anionska, pogosto s stranskimi reakcijami, polimeri pa imajo večjo disperznost.



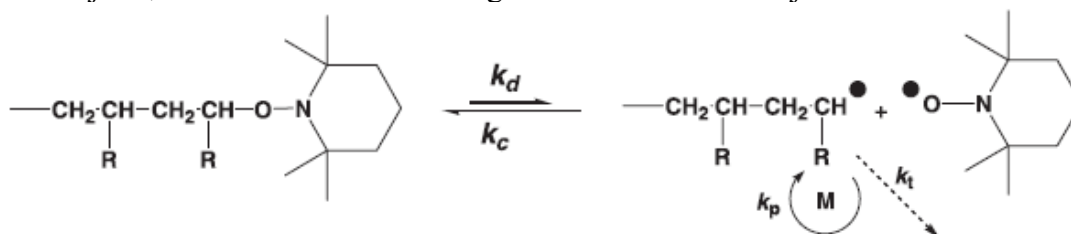
Slika 166: Kationska polimerizacija stirena.

11.1.5 Kontrolirana radikalska polimerizacija

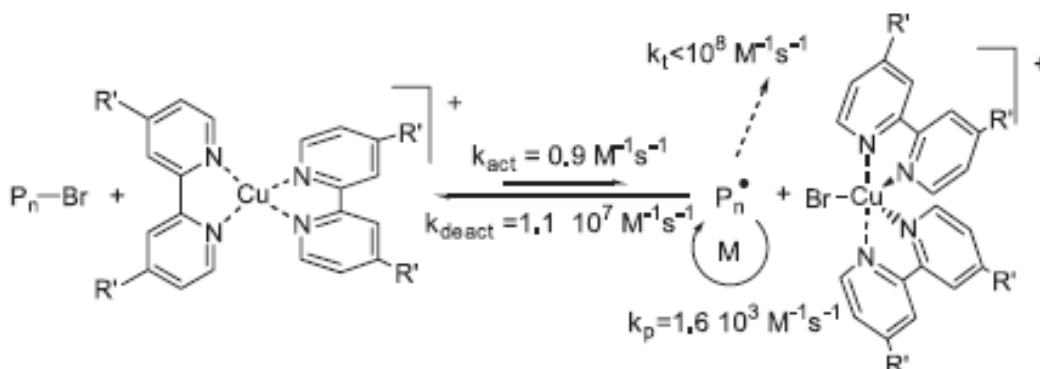
Slabost klasične radikalske polimerizacije je, da radikali reagirajo med seboj, pri čemer pride do terminacije rasti verige. Porazdelitev molskih mas je zato široka. Pri kontrolirani radikalski polimerizaciji, pa radikal na verigi reagira z delom iniciatorja, pri čemer nastane nov reaktivni center. Nove monomerne molekule se praktično vrivajo med konec polimerne verige in iniciator. Poznamo več načinov kontrolirane radikalske polimerizacije, najpogostejše pa so:

1. Polimerizacija s stabilnimi radikali (nitroksidni, trifenilmetanski) Te reakcije potekajo pri višjih temperaturah, kot običajne radikalske polimerizacije, njihova uporabnost pa je omejena s številom monomerov, ki lahko na ta način polimerizirajo. Največ se uporabljajo nitroksidni radikali (TEMPO, DEPN). To so stabilni radikali, ki se v organski kemiji uporabljajo za lovljenje radikalov, ki nastajajo pri reakcijah. Polimerizacijo sprožimo z enim od običajnih peroksidnih ali azo iniciatorjev. Rast verige poteka, dokler se ne

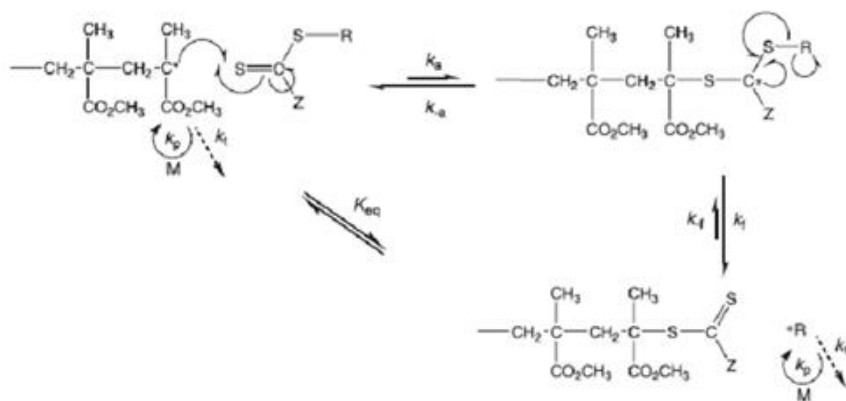
zaključiti z nitroksidnim radikalom. Vez med nitroksidno skupino in polimerno verigo je šibka, zato se pri višji temperaturi cepi, pri čemer zopet nastane reaktiven radikal na verigi, ki veže nove molekule monomera, dokler se ponovno ne zaključiti z nitroksidnim radikalom. Reakcija cepljenja in vezave nitroksida se ponavlja. Ko zmanjka monomera, dodamo drugega in dobimo blok kopolimere. Pri reakciji pa lahko pride tudi do terminacije s sklopitvijo dveh rastočih verig. Da to preprečimo, oziroma čim bolj omejimo, moramo dati več stabilnega radikala kot iniciatorja.



- Polimerizacija s prenosom atoma (ATRP). To metodo polimerizacije sta neodvisno druga od druge odkrili dve raziskovalni skupini leta 1995.^{198, 199} Kot iniciator uporabljamo kovinske komplekse, največkrat bakrov (I) kompleks in alkilhalid. Cu(I) se z alkilhalidom oksidira v Cu(II) pri čemer nastane reaktivni alkilni radikal, ki sproži polimerizacijo. Rastoča polimerna veriga se zaključiti tako, da se baker reducira in na konec verige se veže halid. Reakcija se ponavlja in molekula raste. Ker oksidirani kompleks deluje kot radikal, je verjetnost združitve dveh rastočih verig, oziroma terminacije, majhna. Uporaba metode za industrijsko proizvodnjo pa je omejena zaradi vsebnosti kovin, ki jih je treba odstraniti.



- Polimerizacija z reverzibilnim adicijsko-fragmentacijskim prenosom verige (RAFT). Pri tej reakciji uporabljamo žveplove spojine (ditio estri, ditiokarbamati, ksantati...), ki delujejo kot prenašalec radikala. Polimerizacijo sprožimo z enim od klasičnih iniciatorjev (AIBN, BPO...) Rastoča veriga reagira z žveplovno spojino in se z njo zaključiti, pri čemer nastane nov radikal. Ta sproži novo polimerizacijo, ki teče, dokler radikal ne naleti na novo molekulo RAFT reagenta, ali molekulo, ki je zaključena z RAFT reagentom. V tem primeru nastane radikalski intermediat z dvema verigama, od katerih se ena odcepi in dalje polimerizira. Za dobro kontrolo reakcije moramo imeti nekoliko več RAFT reagenta kot iniciatorja. Težava pri uporabi te metode sta predvsem obarvanost in neprijeten vonj žveplovih spojin.



11.2 Urejanje blok kopolimerov

Znano je, da so polimeri večinoma nemešljivi med seboj. Pri mešanju dveh polimerov (A, B) se polimera ločita v dve fazi. Fazno separacijo polimerov lahko opišemo s Flory-Hugginsovo teorijo raztopin polimerov nizke molske mase. V raztopini polimerov je prosta energija mešanja (ΔG_m) določena z Gibbsovo enačbo:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

ΔH_m – Entalpija mešanja

ΔS_m – Entropija mešanja

T – temperatura

Prosta energija mešanja je odvisna od deležev topila (ϕ_1) in polimera (ϕ_2) ter interakcij med njima, kar opisuje Flory-Hugginsova enačba.

$$\Delta G_m = RT[n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_{12}]$$

χ je Flory-Hugginsov parameter, ki je odvisen od temperature (T)

$$\chi = a + b/T$$

a in b sta konstanti za določen sistem. Če je χ negativen so v sistemu privlačne interakcije, če je pozitiven, so odbojne.

Polimeri so mešljivi le, če je prosta energija mešanja negativna. Ker so molekule velike, je sprememba entropije zelo majhna in jo lahko zanemarimo. Zato lahko zapišemo:

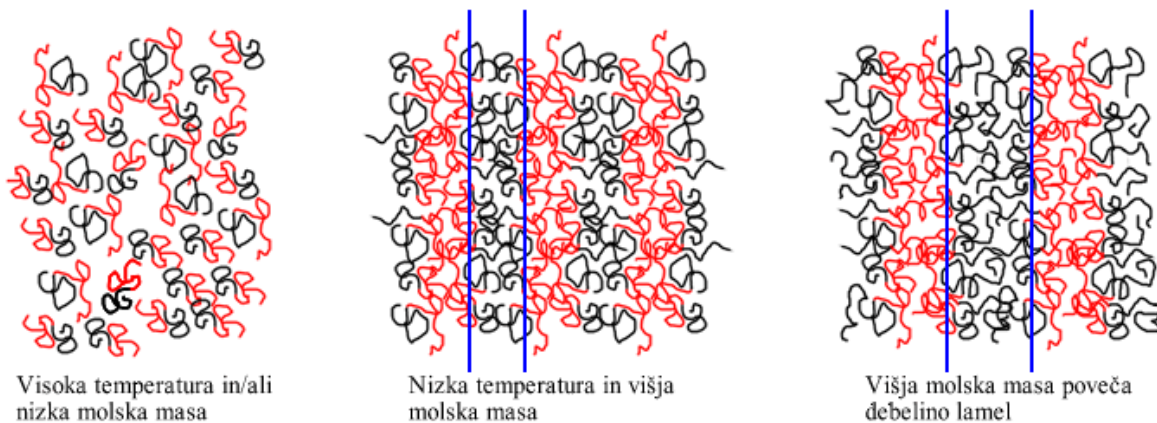
$$\Delta G_m = \Delta H_m$$

Ker pa je mešanje polimernih molekul v večini primerov endotermno (pozitivno), je mešljivost molekul bolj izjema.

Prav tako kot polimeri, so nemešljivi tudi polimerni segmenti v blok kopolimeru. Pri segrevanju blok kopolimerov nastane relativno homogena talina, ki se pri ohlajanju loči v posamezne domene bloka A in B. Urejanje poteka na nanometrskem nivoju, saj kovalentna vez med blokoma preprečuje separacijo na makroskopskem nivoju.

Fazna separacija je odvisna od stopnje polimerizacije kopolimera (N), vrste A in B bloka, oziroma interakcij med njimi, ki jih opisuje Flory-Hugginsov parameter (ki je odvisen od temperature) ter molskih mas, oziroma volumskih delov (f_A in f_B) blokov A in B. Če je N nizka

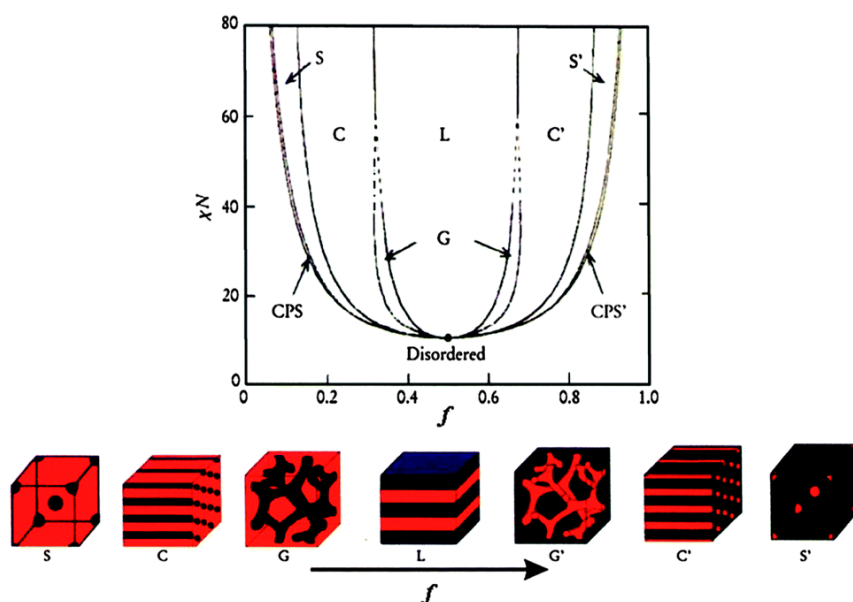
ali temperatura dovolj visoka so blok kopolimeri mešljivi. Z višanjem N , ali nižanjem temperature prihaja do fazne separacije (Slika 167).



Slika 167: Urejanje blok kopolimera z bloki enakih dolžin ($f_A = f_B = 0,5$).

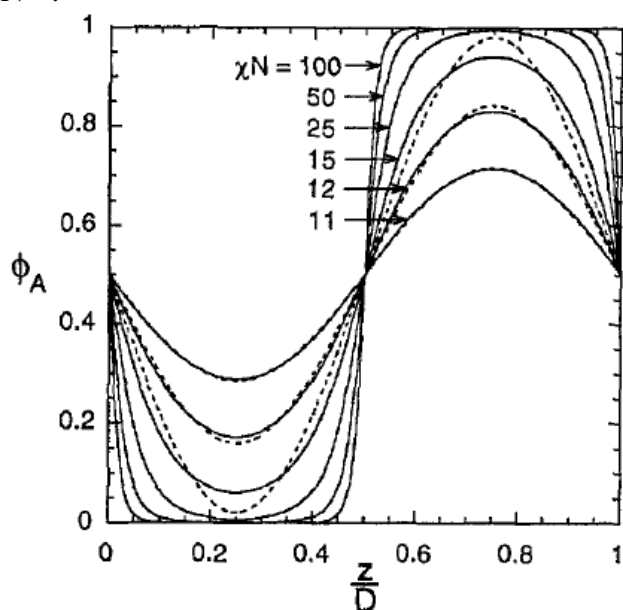
Pri fazni separaciji kopolimerov bloki tvorijo različne strukture, ki jih teoretično izračunamo s teorijo samousklajenega polja (self-consistent field theory). Stopnjo nekompatibilnosti oziroma fazne separacije linearnih kopolimerov opisuje produkt $N\chi$. Običajno nastajajo dvofazni sistemi, ki v primeru linearnega AB blok kopolimera tvorijo štiri strukture, ki jih prikazuje Slika 168. Če je delež obeh blokov enak ($f \approx 0,5$), je prehod iz neurejene v urejeno strukturo pri vrednosti $N\chi = 10,5$, pri čemer nastane laminarna (L) struktura. Z višanjem razmerja med blokoma nastaneta lahko bikontinuirna giroidna (G) struktura ali pa se manjši blok uredi v heksagonalno urejene cilindre (C). Z nadaljnjim večanjem pa se manjši bloki uredijo v kroglice (S), s prostorsko centrirano kubično rešetko. Poleg teh so našli tudi perforirano lamelarno strukturo (PL), pri kateri en blok tvori tako lamele kot cilindre, ki ležijo pravokotno na lamele. Na meji med urejeno in neurejeno fazo pa se lahko pojavijo ozko področje z gosto pakiranimi kroglicami (close-packed spheres (CPS)).

Stopnjo nekompatibilnosti delimo na tri področja, ki pa niso strogo definirana. Če je $N\chi$ 10,5 do ≈ 12 je to področje nizke segregacije (weak-segregation limit, oz. WSL). Pri $12 < N\chi < 50$ je področje srednje segregacije (intermediate segregation region, oz. ISR), pri $N\chi > 50$ pa je področje močne segregacije (strong segregation limit, oz. SSL). Po eni od definicij je področje nizke segregacije tam, kjer se volumski delež blokov A in B sinusno spreminja po periodi, področje močne segregacije pa tam, kjer sredina posamezne domene vsebuje le A ali le B (Slika 169).²⁰⁰



Slika 168: Fazni diagram AB blok kopolimera, z bloki enakih dolžin, ter morfologija.²⁰¹

Dolžino periode spreminjamo s spreminjanjem stopnje polimerizacije. V področju močne segregacije se perioda spreminja sorazmerno z $N^{2/3}\chi^{1/6}$, v področju nizke segregacije pa z $N^{1/2}$.²⁰²



Slika 169: Sprememba deleža bloka A (Φ_A) lamelarne faze simetričnega ($f=0,5$) blok kopolimera vzdolž ene periode (D), v odvisnosti od $N\chi$.

Največ aplikativnih raziskav poteka na področju urejanja AB in ABA blok kopolimerov, pri katerih dobimo relativno enostavne strukture. Pri linearnih ABC kopolimerih, ter pri ostalih blok kopolimerih, bolj kompliciranih oblik, je možnih veliko več različnih nanostruktur. Pri ABC kopolimerih moramo upoštevati tri Flory-Hugginsove parametre (χ_{AB} , χ_{BC} , χ_{AC}), ter dolžino, oziroma volumen posameznih blokov. Do sedaj je znanih vsaj 12 ravnotežnih struktur. Razvejani blok kopolimeri (npr. AB_2) običajno ne tvorijo laminarne faze niti, ko je $f_A=0,5$. Nastanejo cilindrične ali sferične strukture, saj dva B bloka zavzameta več prostora ob spoju z blokom A.

11.2.1 Blok kopolimerni filmi

Blok kopolimerni tanki filmi so postali izredno zanimivi z razvojem mikroelektronike in fotovoltaike. Z njimi lahko cenovno ugodno pripravimo tanke filme, z urejeno strukturo, točno določenih velikosti na relativno velikih površinah.

Blok kopolimerne filme največkrat pripravljamo na dva načina.

1. Spin coating: Raztopino kopolimera naneseemo na hitro vrteči se substrat. Centrifugalna sila razporedi raztopino po celotni površini, pri čemer topilo izhlapi in se tvori tanek film. Debelino filma določamo s količino in koncentracijo kopolimera ter hitrostjo vrtenja. Kvaliteta filma (hrapavost) je odvisna od vrste topila.

2. S potapljanjem (dip coating): Substrat potopimo v raztopino kopolimera in ga z enakomerno hitrostjo vlečemo iz nje. Debelino filma določamo s hitrostjo vleka (večja hitrost, debelejši film) in koncentracijo kopolimera (viskoznost, površinska napetost, gostota). Sledi sušenje in (včasih) zamreženje.

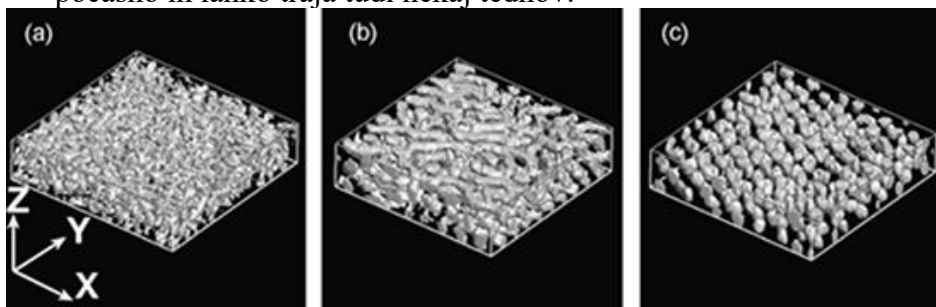
Tanki kopolimerni filmi so podvrženi površinskim napetostim kopolimer-substrat in kopolimer-zrak (ali drug medij). Te napetosti povzročijo, da se polimerni bloki urejajo glede na interakcije s površinami (Slika 170).



Slika 170: Načini urejanja blok kopolimerov v obliki tankega filma: (A) Močne interakcije substrata z enim blokom in medija z drugim. (B) Blok kopolimer je nevtralen do obeh površin. (C) Substrat je nevtralen do obeh delov blokov, medij pa favorizira enega.

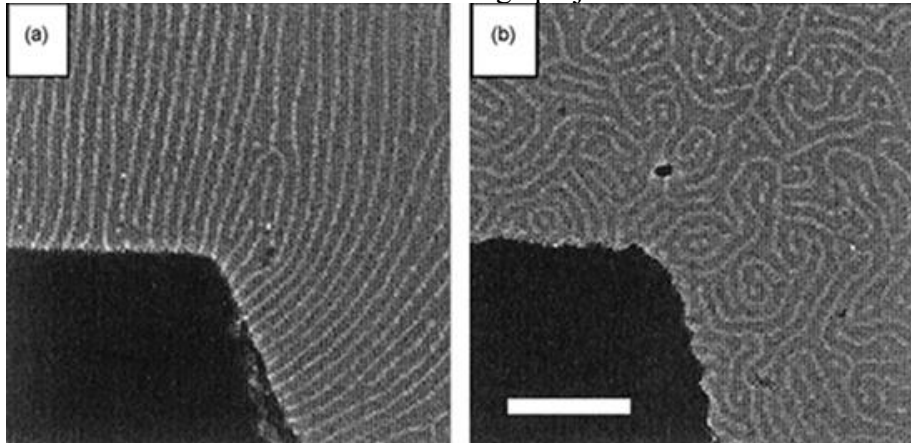
Pri uporabi blok kopolimerov v obliki filmov običajno želimo dobiti strukturo B, laminarno ali cilindrično. Vendar pa ni le površinska napetost na obeh straneh filma tista, ki definira nastalo strukturo in njeno kvaliteto. Pomemben parameter je hitrost izhlapevanja topila. Če je izhlapevanje počasno, se gibljivost molekul počasi zmanjšuje in se lahko uredijo. Če je izhlapevanje topila hitro, se bloki ločijo, a so lamele ali cilindri usmerjeni v vseh smereh. Makroskopsko gledano dobimo neurejeno strukturo, ki jo moramo naknadno urediti. Za urejanje lahko uporabimo več metod.

1. Največkrat moramo film starati (annealing) pri povišani temperaturi. Film, v inertni atmosferi ali vakuumu, segrejemo nad temperaturo steklastega prehoda. Urejanje je počasno in lahko traja tudi nekaj tednov.



Slika 171: Sprememba strukture blok kopolimera pri staranju: (a) po sušenju, (b) 48 h na 120 °C, (c) 150 h na 120 °C.

2. Urejanje lahko izvajamo v atmosferi dobrega topila. Topilo difundira v polimer, ga zmečka ter tako olajša gibanje molekul in pospeši fazno separacijo. Za urejanje so primerna le topila, ki dobro topijo oba polimera. Če topilo deluje le na en blok nastanejo različne neravnotežne strukture.^{203, 204}
3. Ker substrat običajno nima enakih interakcij z obema blokoma, ga prekrijemo z naključnim kopolimerom, iz enakih monomerov.
4. Blok kopolimere PS-PMMA so uredili s segrevanjem ob uporabi visoke napetosti (več kot 30 kV/cm). Električna napetost inducira dipole v polarizabilnih polimerih, zaradi česar se molekule uredijo vzporedno z električnim poljem. PMMA domene v obliki cilindrov ali lamel so nastale v smeri električnega polja.



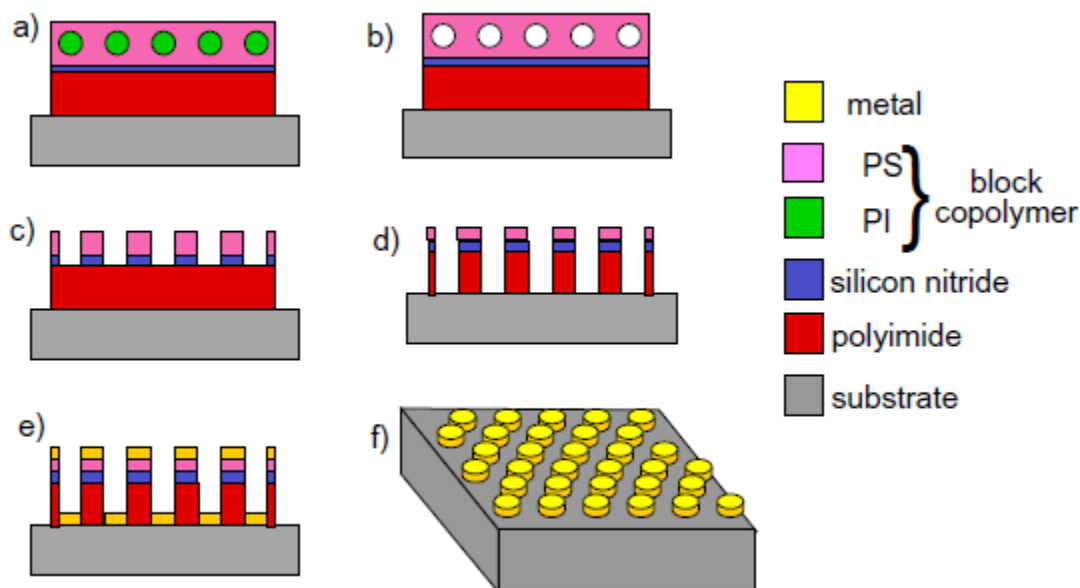
Slika 172: Struktura PS-PMMA blok kopolimera pri segrevanju ob uporabi električnega toka (a) in brez (b).

- Mehansko urejanje nam omogoči, da uredimo domene v točno določeni smeri. Film segrejemo nad T_g in ga drgnemo v eni smeri, lahko s trdnim materialom, ali pa oljem. Tako urejanje ima pogosto tudi napake.

11.2.1.1 Blok kopolimerna litografija

Pri izdelavi polprevodniških vezij se že desetletja uporablja predvsem fotolitografija, s katero so uspešno zmanjševali velikost mikroprocesorjev in povečevali njihovo zmogljivost. Z izboljševanjem tehnike se je ta tudi močno podražila, zato potekajo raziskave v smeri iskanja enostavnejših priprav urejenih struktur. Eno od možnih rešitev za masovno proizvodnjo predstavlja uporaba blok kopolimerov, saj z njimi lahko pripravimo urejene strukture velikosti od nekaj nanometrov do nekaj sto nanometrov.

Blok kopolimerne filme bi lahko uporabljali v proizvodnji polprevodnikov, kot maske za jedkanje. Blok kopolimer na substratu uredimo v željeno strukturo, točno definirane velikosti domen. Nato en blok odstranimo z UV svetlobo ali drugo selektivno metodo (plazemskim jedkanjem, ozonolizo, hidrolizo itd). Substrat nato odjedkamo in na koncu odstranimo še ostanek polimernega filma (Slika 173).



Slika 173: Shematični prikaz priprave kovinskih nanopik.

Z urejanjem blok kopolimera in selektivnim uničenjem ene od komponent pripravljamo tudi urejene porozne membrane. Te se uporabljajo kot templatice za izdelavo nanodelcev (nanožičk, nanotrakov).

Veliko raziskav poteka na področju izdelave fotovoltaičnih celic. V ta namen so sintetizirali različne blok kopolimere iz elektron-donorskih in elektron akceptorskih polimerov (D-A kopolimeri). En blok je običajno iz konjugiranega, elektroprevodnega polimera, (npr. PPV, PPy, poli(3-alkiltiofen), itd) ki ima obliko trdne ravne palice, drugi pa je gibek polimer, ki tvori klobčič. Taki kopolimeri tvorijo laminarne domene že pri majhnih molskih masah. Sintetizirali pa so tudi kopolimere iz dveh konjugiranih elektroprevodnih polimerov, ki so jih povezali z gibljivo molekulo.²⁰⁵

11.3 Urejanje blok kopolimerov v topilu

Amfifilni blok kopolimeri (hidrofoben in hidrofilen blok) se v topilih lahko urejajo. Če tak blok kopolimer raztopimo v vodi, se hidrofobni deli molekul združujejo, medtem ko se hidrofilni solvratirajo in odbijajo. Nastanejo micelle ali dvojne plasti oziroma mehurčki. Pojav je enak nastanku micel in mehurčkov majhnih amfifilnih molekul, katerih združevanje opišemo s »kritičnim parametrom urejanja« (P_c)

$$P_c = V/a_0l$$

V = volumen hidrofobne molekule

l = dolžina hidrofobnega dela molekule

a₀ = površina, ki jo zavzame hidrofilna skupina

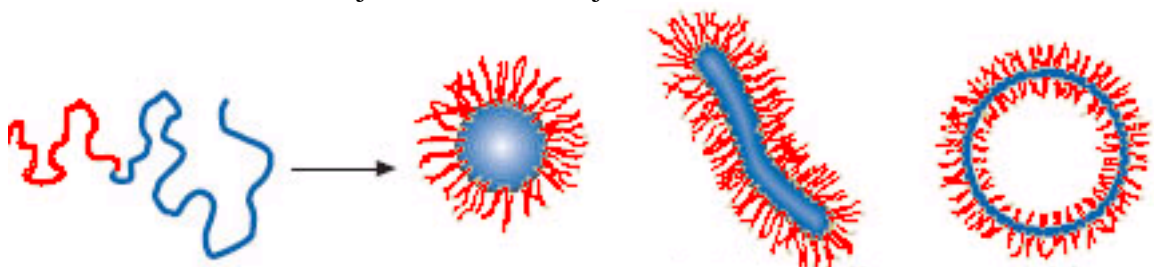
Če je P_c manjši od 0,3 nastanejo sferične micelle

Če je P_c 0,3 - 0,5 nastanejo cilindrične micelle

Če je P_c 0,5 - 1 nastanejo dvojne plasti ali mehurčki.

Pri blok kopolimerih ne govorimo o velikosti hidrofilne skupine, pač pa o deležu hidrofilnega bloka (f_A) v polimerni molekuli. Tudi pri blok kopolimerih se z manjšanjem hidrofilnega dela,

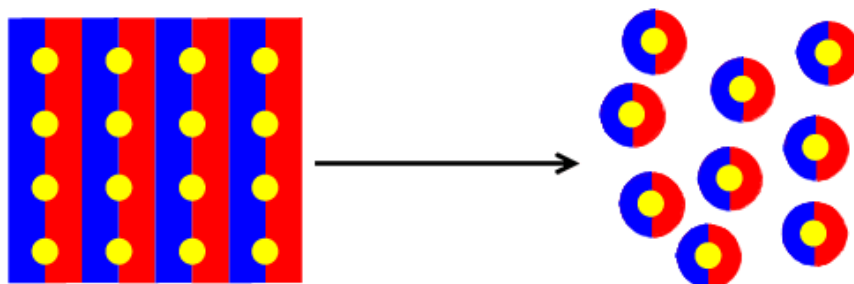
ob nespremenjenem hidrofobnem delu, manjša ukrivljenost strukture, kar vodi do prehoda iz okrogle micelne strukture, preko paličaste do nastanka mehurčkov (Slika 174). Mehurčkom, narejenim iz majhnih molekul, pravimo liposomi, zato se je za polimerne mehurčke oblikovalo analogno ime: polimersomi. Velikost polimersomov je od nekaj 10 nm do par mikronov, medtem ko so micelle običajno velike od nekaj nm do 100 nm.



Slika 174: Urejanje blok kopolimera v micelle, palice in mehurčke.

Blok kopolimere v obliki micel ali mehurčkov pripravimo na dva osnovna načina:^{196, 206}

1. Z raztapljanjem v topilu, ki topi le en blok: Blok kopolimer namočimo v večjo količino topila (največkrat je to voda) ter mešamo na ustrezni temperaturi. Metoda pogosto ni najbolj uporabna, saj je morfologija micel precej odvisna od morfologije trdnega vzorca, predvsem kopolimerih, katerih en del ima visoko T_g ali kristalno strukturo. Temu se izognemo z uporabo topila, ki nabreka tudi drugi blok, ali mešanico topil. Po drugi strani pa s to metodo, ravno zaradi pomnjenja morfologije v trdnem, pripravimo paličaste in Janus micelle.



Slika 175: Priprava Janus micel iz ABC blok kopolimera.

- Metoda s ko-topilom: Raztopino blok kopolimera v vodotopnem topilu, ob močnem mešanju, vlijemo v vodo (ali obratno). Organsko topilo odstranimo z dializo ali liofilizacijo. Metoda je primerna za pripravo večjih količin mehurčkov, za kopolimere z visoko T_g ali s kristaliničnim hidrofobnim blokom.

Različne micelle in mehurčke so pripravili iz PS-*b*-PAA kopolimera z uporabo alkoholov pri visokih temperaturah ($>100\text{ }^\circ\text{C}$) in povišanem tlaku. Z višanjem temperature nad T_g zmečamo PS, istočasno pa spreminjamo χ polimer-topilo, s čimer se povečata gibljivost in topnost. Ob ohladitvi raztopine so nastale strukture zamrzile.²⁰⁷

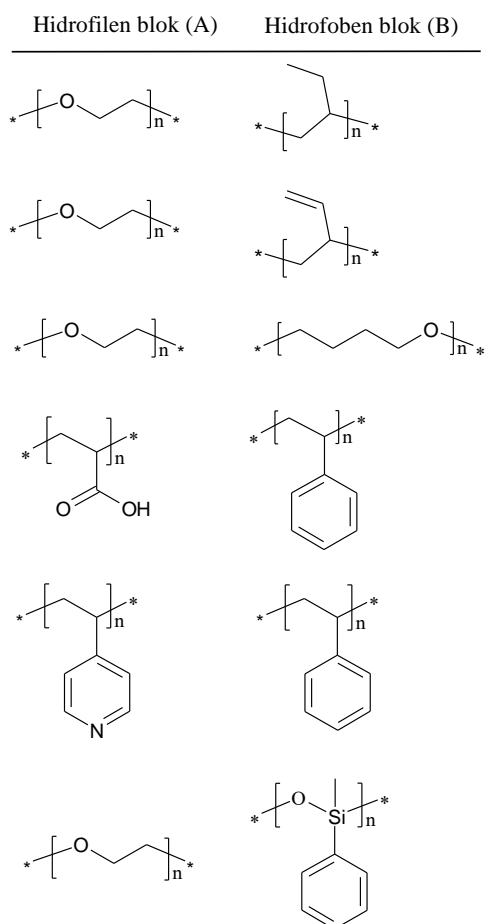
Urejanje lahko reguliramo, ne le z molskimi masami posameznih blokov, pač pa tudi z dodatki različnih ionov (NaOH, NaOH, CaCl₂, HCl, ...) Z višanjem koncentracije ionov so se micelle spremenile v paličaste micelle, mehurčke in večmicelne agregate (large compound vesicles).²⁰⁸ Sintetiziranih je bilo mnogo kopolimerov, z različnimi kombinacijami hidrofilnih (A) in hidrofobnih (B) blokov, ki tvorijo micelle ali mehurčke, od katerih jih le nekaj prikazuje

Tabela 2. Micele pa tvorijo tudi BAB kopolimeri, ki pa se ne morejo urediti v kroglico pač pa nastanejo cvetovom podobne micele (flower-like micelles).

Čeprav je največ raziskav narejenih na pripravi in uporabi micel in mehurčkov iz AB in ABA blok kopolimerov pa so jih pripravili tudi iz ABC²⁰⁹ in ABCA²¹⁰ blok kopolimerov.

Mnogi blok kopolimeri tvorijo mehurčke tudi v organskih topilih.²⁰⁶

Tabela 2: Primeri blok kopolimerov, ki tvorijo micele ali mehurčke v vodnem mediju.



11.4 Inteligentni blok kopolimeri

V to skupino prištevamo kopolimere, ki se na dražljaj iz okolice odzovejo z določeno spremembo. O tem je že bilo nekaj govora v poglavju 10. Da bi bili blok kopolimeri inteligentni, morajo imeti vsaj en blok iz inteligentnega polimera. Tudi pri blok kopolimerih poznamo pH odzivne in temperaturno odzivne materiale. Mnogi blok kopolimeri so tudi multiozivni, saj se lahko odzivajo na več različnih dražljajev.

11.4.1 Temperaturno odzivna micelizacija

Med prvimi temperaturno odzivnimi blok kopolimeri so bili polietilenoksid-b-polipropilenoksid (PEO-PPO) ter PEO-PPO-PEO kopolimeri, ki so tudi komercialno dostopni. Ker so biokompatibilni, so zanimivi za različne biomedicinske aplikacije. Oba bloka kopolimera sta hidrofilna (PPO manj), zato je kopolimer topen v vodi. Ob višanju temperature poteka dehidracija PPO bloka, ki postaja vse bolj hidrofoben. Pri LCST se hidrofobni deli

začnejo združevati in nastanejo micelle. Kritična micelna temperatura (CMT) teh kopolimerov je 20-50°C, kar je odvisno od razmerja PPO in PEO blokov. Pri višjih temperaturah poteče tudi dehidracija PEO, zato se celoten polimer izobori. Če želimo doseči nižje CMT lahko namesto PPO, uporabimo polibutilenoksid (PBO).

Poleg teh so razvili še kopolimere PEO s poli(N-izopropil akrilamidom), poli(metil viniletrom) polilaktično kislino, itd.

Če povežemo blok z LCST, in blok z UCST, dobimo kopolimer, ki tvori micelle pri dveh temperaturah, v vmesnem področju pa je topen. Pod UCST je v jedru micelle en blok, nad LCST pa drugi.²¹¹

11.4.2 pH odzivna micelizacija

pH odzivni blok kopolimeri imajo dva vodotopna bloka, od katerih je eden šibko kisel ali šibko bazičen. Tak primer je kopolimer PEO-poli(2-vinilpiridin) (P2VP), ki je topen pri pH <5, pri višjem pa postane netopen.²¹²

Pri tem kopolimeru so s spreminjanjem razmerja PEO/P2VP uspeli dobiti tudi paličaste micelle in mehurčke.

Poseben primer so blok kopolimeri PEO s poliakrilno ali metakrilno kislino (PEO-P(M)AA). Ti tvorijo vodikove vezi med PMAA in PEO bloki pri pH<5, pri višjem pa se kislina ionizira in micela razpade. Poleg tega se ti kopolimeri lahko vedejo kot temperaturno odzivni materiali, saj tudi temperatura razbije vodikove vezi. Istočasno pa PMAA bloki dosežejo svojo LCST v vodi zaradi česar se tvori nov tip micel, ki so sestavljene iz PMAA jedra in PEO kolobarja.

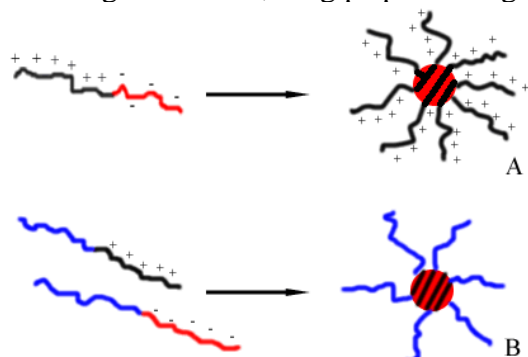
pH odzivna micelizacija se pojavlja tudi v blok kopolimerih iz dveh blokov, ki se lahko ionizirata. Tak primer je kopolimer polistiren sulfonat-b-polistiren karboksilat (PSS-PSC), ki je, pri nizkem pH, protoniziran in zato netopen.

11.4.3 Micelizacija zaradi ionske moči

Kopolimeri, ki so sestavljeni iz pozitivno in negativno nabitih blokov tvorijo interpolielektrolitne komplekse (IPEC), ki so lahko netopni v vodnem mediju. Če pa vodi dodamo sol, ta zmanjša interakcije med blokoma in kopolimer postane topen.

Micelizacija je mogoča, ko je eden od blokov večji. Jedro micelle je sestavljeno iz ionskega kompleksa, stabilizirano pa je s kolobarjem iz prebitnih ionov.

IPEC lahko tvorim tudi tako, da zmešamo dva neionsko-ionska blok kopolimera, od katerih ima eden negativen blok, drug pa pozitivnega (h).



Slika 176: Shema nastanka micel zaradi ionske moči. (A) Iz asimetričnih poliamfotičnih blok kopolimerov. (B) Iz neionsko-ionskih blok kopolimerov.

11.4.4 Potencialna uporaba blok kopolimernih micel in mehurčkov

Največ raziskav na področju uporabe blok kopolimernih micel in mehurčkov poteka v farmaciji in biomedicini. Prve raziskave so potekale na področju kontrolirane dostave zdravil. Zdravila so v kopolimerne micelle vgradili na tri načine:²¹³

- Zdravilo kovalentno vežemo na enega od blokov kopolimera
- Zdravilo nekovalentno vgradimo v micelo (micelarni mikrokontejnerji)
- Polielektrolitski kompleksi med zdravilom in ionskim delom blok kopolimera

Mehurčke in micelle lahko opremimo s sredstvi za opazovanje (imaging agents) kot so paramagnetna kontrastna sredstva, fluorescentna barvila in ciljanje (targeting, sredstva, ki najdejo določene proteine, npr. rakaste celice). Na ta način bi lahko dobili učinkovita sredstva za zgodnjo detekcijo raka. Za biomedicinske namene se največ uporabljajo micelle in mehurčki s PEG hidrofilnim delom, ki ga imunski sistem ne zazna kot tujka.

Kopolimerni mehurčki bi lahko zamenjali liposome, ki se precej uporabljajo v kozmetiki in medicini. Imajo namreč tršo hidrofobno lupino, ki se lahko tudi modificira, na primer zamreži. S tem se spremenijo fizikalne in mehanske lastnosti, prepustnost itd. Votlino mehurčka zapolnimo s snovjo, ki se samo pod določenimi pogoji lahko sprosti v okolico.

Ena od bolj uporabnih lastnosti blok kopolimernih micel je njihova sposobnost, da v vodi »raztopijo« hidrofobne snovi, ki so sicer netopne. Te snovi se skoncentrirajo v hidrofobnem jedru micelle. Zato so blok kopolimeri uporabni kot emulgatorji, za čiščenje vode (odstranjevanje olj in organskih topil) in druge separacijske procese.

V zadnjem času so blok kopolimeri postali zanimivi kot mikroreaktorji, predvsem za pripravo kovinskih nanodelcev. Blok kopolimer v micelo enkapsulira kovinske soli, ki jih nato reduciramo v kovino. V te namene se uporabljajo blok kopolimeri z aaminskimi skupinami (P2VP, P4VP, PEI) Micelizacijo pH odzivnega polietilen oksid-g-polietilen imin (PEO-PEI) kopolimera so izvedli z dodatkom soli dragih kovin, saj kovinski ioni tvorijo kompleks s PEI. Z redukcijo teh kovinskih kompleksov so pripravili kovinske nanodelce enakomernih dimenzij. Njihovo spreminjanje dimenzije s temperaturo izkoriščajo v motornih oljih za reguliranje viskoznosti. Uporabni so v kemijski procesni tehniki kot katalizatorji in še na mnogih drugih področjih.

12 Literatura

1. Taniguchi, N., On the Basic Concept of 'NanoTechnology'. Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II ed.; Japan Society of Precision Engineering: Tokyo, 1974.
2. Drexler, E., Engines of creation, The coming era of nanotechnology. Anchor book: New York, 1986.
3. Roduner, E., *Nanosopic Materials Size-dependent Phenomena*. RSC Publishing: Cambridge, 2006; p 285.
4. Buffat, P.; Borel, J. P. Size effect on melting temperature of gold particles. *Physical Review A* **1976**, 13 (6), 2287-2298 DOI: 10.1103/PhysRevA.13.2287.
5. Suryanarayana, C.; Koch, C. Nanocrystalline materials - Current research and future directions. *Hyperfine Interactions* **2000**, 130 (1-4), 5-44 DOI: 10.1023/A:1011026900989.
6. De Castro, C. L.; S., M. B., Nanoparticles from Mechanical Attrition. In *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles*, Baraton, M. I., Ed. American Scientific Publishers: Valencia, California 91381-0751, USA, 2002.
7. Che, S.; Sakurai, O.; Shinozaki, K.; Mizutani, N. Particle structure control through intraparticle reactions by spray pyrolysis. *Journal of Aerosol Science* **1998**, 29 (3), 271-278 DOI: 10.1016/S0021-8502(97)10012-X.
8. Messing, G.; Zhang, S.; Jayanthi, G. Ceramic Powder Synthesis By Spray-Pyrolysis. *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, 76 (11), 2707-2726 DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb04007.x.
9. Nguyen, T.-D.; Do, T.-O., Size- and Shape-Controlled Synthesis of Monodisperse Metal Oxide and Mixed Oxide Nanocrystals. In *Nanocrystals*, Masuda, Y., Ed. InTech (<http://www.intechopen.com/books/nanocrystal/size-and-shape-controlled-synthesis-of-monodisperse-metal-oxide-and-mixed-oxide-nanocrystals>): Rijeka, Croatia, 2011.
10. Osawa, E. *Kagaku* **1970**, 25, 854-863.
11. Kroto, H.; Heath, J.; O'Brien, S.; Curl, R.; Smalley, R. C-60 - Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, 318 (6042), 162-163 DOI: 10.1038/318162a0.
12. Kratschmer, W.; Lamb, L.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. Solid C-60 - A New Form Of Carbon. *Nature* **1990**, 347 (6291), 354-358 DOI: 10.1038/347354a0.
13. Howard, J. B.; McKinnon, J. T.; Makarovskiy, Y.; Lafleur, A. L.; Johnson, M. E. Fullerenes C60 And C70 In Flames. *Nature* **1991**, 352 (6331), 139-141 DOI: 10.1038/352139a0.
14. McKinnon, J. T.; Bell, W. L.; Barkley, R. M. Combustion Synthesis Of Fullerenes. *Combustion and Flame* **1992**, 88 (1), 102-112 DOI: 10.1016/0010-2180(92)90010-m.
15. Mojica, M.; Alonso, J.; Mendez, F. Synthesis of fullerenes. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2013**, 26 (7), 526-539 DOI: 10.1002/poc.3121.
16. Takabayashi, Y.; Ganin, A. Y.; Jeglič, P.; Arčon, D.; Takano, T.; Iwasa, Y.; Ohishi, Y.; Takata, M.; Takeshita, N.; Prassides, K.; Rosseinsky, M. J. The Disorder-Free Non-BCS Superconductor Cs3C60 Emerges from an Antiferromagnetic Insulator Parent State. *Science* **2009**, 323 (5921), 1585-1590 DOI: 10.1126/science.1169163.
17. Cox, D. M.; Trevor, D. J.; Reichmann, K. C.; Kaldor, A. C60LA - A Deflated Soccer Ball. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108 (9), 2457-2458 DOI: 10.1021/ja00269a060.
18. Liu, S. Y.; Sun, S. Q. Recent progress in the studies of endohedral metallofullerenes. *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, 599 (1), 74-86 DOI: 10.1016/s0022-328x(99)00756-1.
19. Gharbi, N.; Pressac, M.; Hadchouel, M.; Szwarc, H.; Wilson, S. R.; Moussa, F. 60 Fullerene is a powerful antioxidant in vivo with no acute or subacute toxicity. *Nano Letters* **2005**, 5 (12), 2578-2585 DOI: 10.1021/nl051866b.
20. Iijima, S. Helical Microtubules Of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, 354 (6348), 56-58 DOI: 10.1038/354056a0.
21. Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M. Large-Scale Synthesis Of Carbon Nanotubes. *Nature* **1992**, 358 (6383), 220-222 DOI: 10.1038/358220a0.
22. Journet, C.; Maser, W. K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; delaChapelle, M. L.; Lefrant, S.; Deniard, P.; Lee, R.; Fischer, J. E. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature* **1997**, 388 (6644), 756-758.

23. Blase, X.; Charlier, J. C.; De Vita, A.; Car, R.; Redlich, P.; Terrones, M.; Hsu, W. K.; Terrones, H.; Carroll, D. L.; Ajayan, P. M. Boron-mediated growth of long helicity-selected carbon nanotubes. *Physical Review Letters* **1999**, 83 (24), 5078-5081 DOI: 10.1103/PhysRevLett.83.5078.
24. Su, Y.; Zhou, P.; Zhao, J.; Yang, Z.; Zhang, Y. Large-scale synthesis of few-walled carbon nanotubes by DC arc discharge in low-pressure flowing air. *Materials Research Bulletin* **2013**, 48 (9), 3232-3235 DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.04.092.
25. Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H. J.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C. H.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tomanek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science* **1996**, 273 (5274), 483-487 DOI: 10.1126/science.273.5274.483.
26. Dai, H., Nanotube growth and characterisation. In *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and application.*, Dresselhouse MS, Dresselhouse G, P, A., Eds. Springer: New York, 2001; pp 29-54.
27. Flahaut, E.; Bacsá, R.; Peigney, A.; Laurent, C. Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications* **2003**, (12), 1442-1443 DOI: 10.1039/b301514a.
28. Zhang, R. F.; Zhang, Y. Y.; Zhang, Q.; Xie, H. H.; Qian, W. Z.; Wei, F. Growth of Half-Meter Long Carbon Nanotubes Based on Schulz-Flory Distribution. *Acs Nano* **2013**, 7 (7), 6156-6161 DOI: 10.1021/nn401995z.
29. Lin, C.; Lee, S.; Hsu, C.; Kuo, C. Comparisons on properties and growth mechanisms of carbon nanotubes fabricated by high-pressure and low-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials* **2004**, 13 (11-12), 2147-2151 DOI: 10.1016/j.diamond.2004.06.033.
30. Kim, Y.; Luzzi, D. Purification of pulsed laser synthesized single wall carbon nanotubes by magnetic filtration. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109 (35), 16636-16643 DOI: 10.1021/jp0522359.
31. Maeda, Y.; Kimura, S.; Kanda, M.; Hirashima, Y.; Hasegawa, T.; Wakahara, T.; Lian, Y.; Nakahodo, T.; Tsuchiya, T.; Akasaka, T.; Lu, J.; Zhang, X.; Gao, Z.; Yu, Y.; Nagase, S.; Kazaoui, S.; Minami, N.; Shimizu, T.; Tokumoto, H.; Saito, R. Large-scale separation of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (29), 10287-10290 DOI: 10.1021/ja051774o.
32. Wang, H.; Xu, Z.; Eres, G. Order in vertically aligned carbon nanotube arrays. *Applied Physics Letters* **2006**, 88 (21), DOI: 10.1063/1.2206152.
33. Guadagno, L.; Raimondo, M.; Vittoria, V.; Vertuccio, L.; Lafdi, K.; De Vivo, B.; Lamberti, P.; Spinelli, G.; Tucci, V. The role of carbon nanofiber defects on the electrical and mechanical properties of CNF-based resins. *Nanotechnology* **2013**, 24 (30), DOI: 10.1088/0957-4484/24/30/305704.
34. Al-Saleh, M. H.; Sundararaj, U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. *Carbon* **2009**, 47 (1), 2-22 DOI: 10.1016/j.carbon.2008.09.039.
35. Novoselov, K.; Geim, A.; Morozov, S.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.; Grigorieva, I.; Firsov, A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **2004**, 306 (5696), 666-669 DOI: 10.1126/science.1102896.
36. Shenderova, O.; McGuire, G., Nanocrystalline Diamond. In *Carbon nanomaterials*, Gogotsi, Y., Ed. Taylor and Francis Group, LLC: Boca Raton, USA, 2006; pp 175-209.
37. Danilenko, V. On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. *Physics of the Solid State* **2004**, 46 (4), 595-599 DOI: 10.1134/1.1711431.
38. Feldheim, D. L.; Foss, C. A., Overview. In *Metal nanoparticles, Synthesis, Characterization and Applications*, Feldheim, D. L., Foss, C. A., Eds. Marcel Dekker, Inc.: USA, 2002.
39. de Dios, A.; Diaz-Garcia, M. Multifunctional nanoparticles: Analytical prospects. *Analytica Chimica Acta* **2010**, 666 (1-2), 1-22 DOI: 10.1016/j.aca.2010.03.038.
40. Choi, H.; Veriansyah, B.; Kim, J.; Kim, J.; Kang, J. Continuous synthesis of metal nanoparticles in supercritical methanol. *Journal of Supercritical Fluids* **2010**, 52 (3), 285-291 DOI: 10.1016/j.supflu.2010.01.015.
41. Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.; Bohn, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, 44 (22), 3358-3393 DOI: 10.1002/anie.200460587.
42. Habibi, Y.; Lucia, L.; Rojas, O. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemical Reviews* **2010**, 110 (6), 3479-3500 DOI: 10.1021/cr900339w.
43. Szczesniak, L.; Rachocki, A.; Tritt-Goc, J. Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder. *Cellulose* **2008**, 15 (3), 445-451 DOI: 10.1007/s10570-007-9192-2.

44. FW, H.; RL, C.; JK, H.; KR, S. Microfibrillated Cellulose: Morphology and accessibility. *Journal of Applied Polymer Science, Applied Polymer Symposium* **1983**, 37, 797-813.
45. Stelte, W.; Sanadi, A. R. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, 48 (24), 11211-11219 DOI: 10.1021/ie9011672.
46. Siro, I.; Plackett, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* **2010**, 17 (3), 459-494 DOI: 10.1007/s10570-010-9405-y.
47. Roman, M.; Winter, W. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules* **2004**, 5 (5), 1671-1677 DOI: 10.1021/bm034519+.
48. Chawla, P.; Bajaj, I.; Survase, S.; Singhal, R. Microbial Cellulose: Fermentative Production and Applications. *Food Technology and Biotechnology* **2009**, 47 (2), 107-124.
49. Czaja, W.; Krystynowicz, A.; Bielecki, S.; Brown, R. Microbial cellulose - the natural power to heal wounds. *Biomaterials* **2006**, 27 (2), 145-151 DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.07.035.
50. Atalla, R.; Vanderhart, D. Native Cellulose - A Composite Of 2 Distinct Crystalline Forms. *Science* **1984**, 223 (4633), 283-285 DOI: 10.1126/science.223.4633.283.
51. Revol, J.; Bradford, H.; Giasson, J.; Marchessault, R.; Gray, D. Helicoidal Self-Ordering Of Cellulose Microfibrils In Aqueous Suspension. *International Journal of Biological Macromolecules* **1992**, 14 (3), 170-172 DOI: 10.1016/S0141-8130(05)80008-X.
52. Araki, J.; Kuga, S. Effect of trace electrolyte on liquid crystal type of cellulose microcrystals. *Langmuir* **2001**, 17 (15), 4493-4496 DOI: 10.1021/la0102455.
53. Heux, L.; Chauve, G.; Bonini, C. Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents. *Langmuir* **2000**, 16 (21), 8210-8212 DOI: 10.1021/la9913957.
54. Zhou, Q.; Brumer, H.; Teeri, T. Self-Organization of Cellulose Nanocrystals Adsorbed with Xyloglucan Oligosaccharide-Poly(ethylene glycol)-Polystyrene Triblock Copolymer. *Macromolecules* **2009**, 42 (15), 5430-5432 DOI: 10.1021/ma901175j.
55. Helenius, G.; Backdahl, H.; Bodin, A.; Nannmark, U.; Gatenholm, P.; Risberg, B. In vivo biocompatibility of bacterial cellulose. *Journal of Biomedical Materials Research Part a* **2006**, 76A (2), 431-438 DOI: 10.1002/jbm.a.30570.
56. Allouche, J., Synthesis of Organic and Bioorganic Nanoparticles: An Overview of the Preparation Methods. In *Nanomaterials: A Danger or a Promise?*, Brayner, R., Fiévet, F., Coradin, T., Eds. Springer-Verlag: London, 2013; pp 27-74.
57. Schubert, S.; Delaney, J.; Schubert, U. Nanoprecipitation and nanoformulation of polymers: from history to powerful possibilities beyond poly(lactic acid). *Soft Matter* **2011**, 7 (5), 1581-1588 DOI: 10.1039/c0sm00862a.
58. Stainmesse, S.; Orecchioni, A.; Nakache, E.; Puisieux, F.; Fessi, H. Formation And Stabilization Of A Biodegradable Polymeric Colloidal Suspension Of Nanoparticles. *Colloid and Polymer Science* **1995**, 273 (5), 505-511 DOI: 10.1007/BF00656896.
59. Aubry, J.; Ganachaud, F.; Addad, J.; Cabane, B. Nanoprecipitation of Polymethylmethacrylate by Solvent Shifting: 1. Boundaries. *Langmuir* **2009**, 25 (4), 1970-1979 DOI: 10.1021/la803000e.
60. Karnik, R.; Gu, F.; Basto, P.; Cannizzaro, C.; Dean, L.; Kyei-Manu, W.; Langer, R.; Farokhzad, O. Microfluidic platform for controlled synthesis of polymeric nanoparticles. *Nano Letters* **2008**, 8 (9), 2906-2912 DOI: 10.1021/nl801736q.
61. Sarmiento, B.; Ferreira, D.; Veiga, F.; Ribeiro, A. Characterization of insulin-loaded alginate nanoparticles produced by ionotropic pre-gelation through DSC and FTIR studies. *Carbohydrate Polymers* **2006**, 66 (1), 1-7 DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.02.008.
62. Meziani, M.; Pathak, P.; Hurezeanu, R.; Thies, M.; Enick, R.; Sun, Y. Supercritical-fluid processing technique for nanoscale polymer particles. *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43 (6), 704-707 DOI: 10.1002/anie.200352834.
63. Slomkowski, S.; Aleman, J.; Gilbert, R.; Hess, M.; Horie, K.; Jones, R.; Kubisa, P.; Meisel, I.; Mormann, W.; Penczek, S.; Stepto, R. Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry* **2011**, 83 (12), 2229-2259 DOI: 10.1351/PAC-REC-10-06-03.

64. Mason, T. G.; Wilking, J. N.; Meleson, K.; Chang, C. B.; Graves, S. M. Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2006**, 18 (41), R635-R666 DOI: 10.1088/0953-8984/18/41/r01.
65. Gupta, A.; Eral, H.; Hatton, T.; Doyle, P. Nanoemulsions: formation, properties and applications. *Soft Matter* **2016**, 12 (11), 2826-2841 DOI: 10.1039/c5sm02958a.
66. Teo, W. E.; Ramakrishna, S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology* **2006**, 17 (14), R89-R106 DOI: 10.1088/0957-4484/17/14/r01.
67. Loscertales, I. G.; Barrero, A.; Guerrero, I.; Cortijo, R.; Marquez, M.; Ganan-Calvo, A. M. Micro/nano encapsulation via electrified coaxial liquid jets. *Science* **2002**, 295 (5560), 1695-1698 DOI: 10.1126/science.1067595.
68. Teo, W.-E.; Inai, R.; Ramakrishna, S. Technological advances in electrospinning of nanofibers. *Science and Technology of Advanced Materials* **2011**, 12 (1), DOI: 10.1088/1468-6996/12/1/013002.
69. Fong, H.; Chun, I.; Reneker, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer* **1999**, 40 (16), 4585-4592 DOI: 10.1016/s0032-3861(99)00068-3.
70. Badrossamay, M.; McIlwee, H.; Goss, J.; Parker, K. Nanofiber Assembly by Rotary Jet-Spinning. *Nano Letters* **2010**, 10 (6), 2257-2261 DOI: 10.1021/nl101355x.
71. Okada, A.; Usuki, A. Twenty years of polymer-clay nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291 (12), 1449-1476 DOI: 10.1002/mame.200600260.
72. Galimberti, M., Rubber Clay Nanocomposites. In *Advanced Elastomers – Technology, Properties and Applications*, Boczkowska, A., Ed. Intech, <http://www.intechopen.com/books/advanced-elastomers-technology-properties-and-applications/rubber-clay-nanocomposites>; 2012.
73. Lagaly, G. Interaction Of Alkylamines With Different Types Of Layered Compounds. *Solid State Ionics* **1986**, 22 (1), 43-51 DOI: 10.1016/0167-2738(86)90057-3.
74. Vaia, R. A.; Teukolsky, R. K.; Giannelis, E. P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chemistry of Materials* **1994**, 6 (7), 1017-1022 DOI: 10.1021/cm00043a025.
75. Zanetti, M.; Lomakin, S.; Camino, G. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* **2000**, 279 (6), 1-9 DOI: 10.1002/1439-2054(20000601)279:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-Q.
76. Manias, E.; Touny, A.; Wu, L.; Strawhecker, K.; Lu, B.; Chung, T. Polypropylene/Montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties. *Chemistry of Materials* **2001**, 13 (10), 3516-3523 DOI: 10.1021/cm0110627.
77. Ray, S.; Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science* **2003**, 28 (11), 1539-1641 DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002.
78. Fornes, T.; Yoon, P.; Paul, D. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer* **2003**, 44 (24), 7545-7556 DOI: 10.1016/j.polymer.2003.09.034.
79. Hotta, S.; Paul, D. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. *Polymer* **2004**, 45 (22), 7639-7654 DOI: 10.1016/j.polymer.2004.08.059.
80. Vaia, R.; Giannelis, E. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment. *Macromolecules* **1997**, 30 (25), 8000-8009 DOI: 10.1021/ma9603488.
81. Vaia, R.; Giannelis, E. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. *Macromolecules* **1997**, 30 (25), 7990-7999 DOI: 10.1021/ma9514333.
82. Balazs, A.; Singh, C.; Zhulina, E. Modeling the interactions between polymers and clay surfaces through self-consistent field theory. *Macromolecules* **1998**, 31 (23), 8370-8381 DOI: 10.1021/ma980727w.
83. YANO, K.; USUKI, A.; OKADA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYIMIDE CLAY HYBRID. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1993**, 31 (10), 2493-2498 DOI: 10.1002/pola.1993.080311009.
84. Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1997**, 35 (11), 2289-2294 DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(199708)35:11<2289::AID-POLA20>3.0.CO;2-9.
85. Weimer, M.; Chen, H.; Giannelis, E.; Sogah, D. Direct synthesis of dispersed nanocomposites by in situ living free radical polymerization using a silicate-anchored initiator. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121 (7), 1615-1616 DOI: 10.1021/ja983751y.

86. Dubois, P.; Alexandre, M.; Hindryckx, F.; Jerome, R. Polyolefin-based composites by polymerization-filling technique. *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, C38 (3), 511-565.
87. Huskić, M.; Žigon, M. PMMA/MMT nanocomposites prepared by one-step in situ intercalative solution polymerization. *European Polymer Journal* **2007**, 43 (12), 4891-4897 DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2007.09.009.
88. Liu, L.; Qi, Z.; Zhu, X. Studies on nylon 6 clay nanocomposites by melt-intercalation process. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 71 (7), 1133-1138 DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19990214)71:7<1133::AID-APP11>3.0.CO;2-N.
89. Fornes, T.; Yoon, P.; Keskkula, H.; Paul, D. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. *Polymer* **2001**, 42 (25), 9929-9940 DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00552-3.
90. Fornes, T.; Yoon, P.; Hunter, D.; Keskkula, H.; Paul, D. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polymer* **2002**, 43 (22), 5915-5933 DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00400-7.
91. Dennis, H.; Hunter, D.; Chang, D.; Kim, S.; White, J.; Cho, J.; Paul, D. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer* **2001**, 42 (23), 9513-9522 DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00473-6.
92. Modesti, M.; Lorenzetti, A.; Bon, D.; Besco, S. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites. *Polymer* **2005**, 46 (23), 10237-10245 DOI: 10.1016/j.polymer.2005.08.035.
93. Hasegawa, N.; Okamoto, H.; Kato, M.; Usuki, A.; Sato, N. Nylon 6/Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon 6 with Na-montmorillonite slurry. *Polymer* **2003**, 44 (10), 2933-2937 DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00215-5.
94. Morgan, A.; Gilman, J. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 87 (8), 1329-1338 DOI: 10.1002/app.11884.
95. Eckel, D.; Balogh, M.; Fasulo, P.; Rodgers, W. Assessing organo-clay dispersion in polymer nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 93 (3), 1110-1117 DOI: 10.1002/app.20566.
96. Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science & Engineering R-Reports* **2000**, 28 (1-2), 1-63 DOI: 10.1016/S0927-796X(00)00012-7.
97. KOJIMA, Y.; USUKI, A.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. ONE-POT SYNTHESIS OF NYLON-6 CLAY HYBRID. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1993**, 31 (7), 1755-1758 DOI: 10.1002/pola.1993.080310714.
98. Fornes, T. D.; Yoon, P. J.; Keskkula, H.; Paul, D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. *Polymer* **2001**, 42 (25), 9929-9940 DOI: 10.1016/s0032-3861(01)00552-3.
99. Nam, P.; Maiti, P.; Okamoto, M.; Kotaka, T.; Nakayama, T.; Takada, M.; Ohshima, M.; Usuki, A.; Hasegawa, N.; Okamoto, H. Foam processing and cellular structure of polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer Engineering and Science* **2002**, 42 (9), 1907-1918 DOI: 10.1002/pen.11083.
100. Ray, S. S.; Yamada, K.; Okamoto, M.; Ueda, K. New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. *Polymer* **2003**, 44 (3), 857-866.
101. Gilman, J. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science* **1999**, 15 (1-2), 31-49 DOI: 10.1016/S0169-1317(99)00019-8.
102. Ajayan, P.; Stephan, O.; Colliex, C.; Trauth, D. Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed By Cutting A Polymer Resin-Nanotube Composite. *Science* **1994**, 265 (5176), 1212-1214 DOI: 10.1126/science.265.5176.1212.
103. Kooi, S.; Schlecht, U.; Burghard, M.; Kern, K. Electrochemical modification of single carbon nanotubes. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, 41 (8), 1353-1355 DOI: 10.1002/1521-3773(20020415)41:8<1353::AID-ANIE1353>3.0.CO;2-I.
104. Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Georgakilas, V.; Prato, M. Soluble carbon nanotubes. *Chemistry-a European Journal* **2003**, 9 (17), 4001-4008 DOI: 10.1002/chem.200304800.
105. Chen, Q.; Dai, L.; Gao, M.; Huang, S.; Mau, A. Plasma activation of carbon nanotubes for chemical modification. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105 (3), 618-622 DOI: 10.1021/jp003385g.

106. Sahoo, N. G.; Rana, S.; Cho, J. W.; Li, L.; Chan, S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science* **2010**, 35 (7), 837-867 DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.03.002.
107. Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science* **2010**, 35 (3), 357-401 DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003.
108. Liu, P. Modifications of carbon nanotubes with polymers. *European Polymer Journal* **2005**, 41 (11), 2693-2703 DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.05.017.
109. Lou, X.; Detrembleur, C.; Sciannamea, V.; Pagnouille, C.; Jerome, R. Grafting of alkoxyamine end-capped (co)polymers onto multi-walled carbon nanotubes. *Polymer* **2004**, 45 (18), 6097-6102 DOI: 10.1016/j.polymer.2004.06.050.
110. Yoon, K.; Kim, W.; Choi, I. Functionalization of shortened single-walled carbon nanotubes with poly(p-dioxanone) by "Grafting-From" approach. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, 205 (9), 1218-1221 DOI: 10.1002/macp.200400077.
111. Buffa, F.; Hu, H.; Resasco, D. Side-wall functionalization of single-walled carbon nanotubes with 4-hydroxymethylaniline followed by polymerization of epsilon-caprolactone. *Macromolecules* **2005**, 38 (20), 8258-8263 DOI: 10.1021/ma050876w.
112. Gomez, F.; Chen, R.; Wang, D.; Waymouth, R.; Dai, H. Ring opening metathesis polymerization on non-covalently functionalized single-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications* **2003**, (2), 190-191 DOI: 10.1039/b211194b.
113. O'Connell, M.; Boul, P.; Ericson, L.; Huffman, C.; Wang, Y.; Haroz, E.; Kuper, C.; Tour, J.; Ausman, K.; Smalley, R. Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. *Chemical Physics Letters* **2001**, 342 (3-4), 265-271 DOI: 10.1016/S0009-2614(01)00490-0.
114. Hirsch, A.; Vostrowsky, O. Functionalization of carbon nanotubes. *Functional Molecular Nanostructures* **2005**, 245, 193-237.
115. Haggemueller, R.; Zhou, W.; Fischer, J.; Winey, K. Production and characterization of polymer nanocomposites with highly aligned single-walled carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2003**, 3 (1-2), 105-110 DOI: 10.1166/jnn.2003.173.
116. Geng, H.; Rosen, R.; Zheng, B.; Shimoda, H.; Fleming, L.; Liu, J.; Zhou, O. Fabrication and properties of composites of poly(ethylene oxide) and functionalized carbon nanotubes. *Advanced Materials* **2002**, 14 (19), 1387-1390 DOI: 10.1002/1521-4095(20021002)14:19<1387::AID-ADMA1387>3.0.CO;2-Q.
117. Gao, J. B.; Itkis, M. E.; Yu, A. P.; Bekyarova, E.; Zhao, B.; Haddon, R. C. Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube-nylon composite fiber. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (11), 3847-3854 DOI: 10.1021/ja0446193.
118. Huang, H.; Liu, C.; Wu, Y.; Fan, S. Aligned carbon nanotube composite films for thermal management. *Advanced Materials* **2005**, 17 (13), 1652-+ DOI: 10.1002/adma.200500467.
119. Niederberger, M.; Pinna, N., Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry. In *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*, Springer: 2009; pp 7-18.
120. Niederberger, M. Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles. *Accounts of Chemical Research* **2007**, 40 (9), 793-800 DOI: 10.1021/ar600035e.
121. Park, J.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J.; Noh, H.; Kim, J.; Park, J.; Hwang, N.; Hyeon, T. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nature Materials* **2004**, 3 (12), 891-895 DOI: 10.1038/nmat1251.
122. Ehlert, S.; Lunkenbein, T.; Breu, J.; Forster, S. Facile large-scale synthetic route to monodisperse ZnO nanocrystals. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, 444, 76-80 DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.12.034.
123. Hyeon, T.; Lee, S.; Park, J.; Chung, Y.; Bin Na, H. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123 (51), 12798-12801 DOI: 10.1021/ja016812s.
124. Song, Q.; Zhang, Z. J. Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126 (19), 6164-6168 DOI: 10.1021/ja049931r.
125. Kikelbick, G., Introduction to Hybrid Materials. In *Hybrid Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2007; pp 1-48.

126. Marica, I.; Hrvoje, I.; Jasna, M. H. Priprava i karakterizacija epoksi-aminskih i SiO₂ interpenetriranih mreža. *Polimeri* **1999**, *4*, 217-225.
127. Ivanković, M.; Macan, J.; Ivanković, H.; Mencer, H. J. Preparation of Organic-Inorganic Hybrids Epoxide/SiO₂ by the Sol-Gel Process. *Polimeri* **2002**, *23*, 5-9.
128. Shea, K. J.; Loy, D. A. Bridged polysilsesquioxanes. Molecular-engineered hybrid organic-inorganic materials. *Chemistry of Materials* **2001**, *13* (10), 3306-3319 DOI: 10.1021/cm011074s.
129. Li, G. Z.; Wang, L. C.; Ni, H. L.; Pittman, C. U. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: A review. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **2001**, *11* (3), 123-154 DOI: 10.1023/a:1015287910502.
130. S.S., K. Coherent expanded aerogels and jellies. *Nature* **1931**, *127* (3211), 741.
131. Gao, C.; Yan, D. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications. *Progress in Polymer Science* **2004**, *29* (3), 183-275 DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2003.12.002.
132. Buhleier, E.; Wehner, W.; Vogtle, F. Cascade-Chain-Like And Nonskid-Chain-Like Syntheses Of Molecular Cavity Topologies. *Synthesis-Stuttgart* **1978**, (2), 155-158.
133. Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. A New Class Of Polymers - Starburst-Dendritic Macromolecules. *Polymer Journal* **1985**, *17* (1), 117-132 DOI: 10.1295/polymj.17.117.
134. Newkome, G. R.; Yao, Z. Q.; Baker, G. R.; Gupta, V. K. Micelles .1. Cascade Molecules - A New Approach To Micelles - A 27 -ARBOROL. *Journal of Organic Chemistry* **1985**, *50* (11), 2003-2004 DOI: 10.1021/jo00211a052.
135. Abbasi, E.; Aval, S. F.; Akbarzadeh, A.; Milani, M.; Nasrabadi, H. T.; Joo, S. W.; Hanifehpour, Y.; Nejati-Koshki, K.; Pashaei-Asl, R. Dendrimers: synthesis, applications, and properties. *Nanoscale Research Letters* **2014**, *9*, DOI: 10.1186/1556-276x-9-247.
136. Debrabandervandenberg, E. M. M.; Meijer, E. W. Poly(Propylene Imine) Dendrimers - Large-Scale Synthesis By Heterogeneously Catalyzed Hydrogenations. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1993**, *32* (9), 1308-1311 DOI: 10.1002/anie.199313081.
137. Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. Preparation Of Polymers With Controlled Molecular Architecture - A New Convergent Approach To Dendritic Macromolecules. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (21), 7638-7647 DOI: 10.1021/ja00177a027.
138. Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. Hyperbranched Macromolecules Via A Novel Double-Stage Convergent Growth Approach. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113* (11), 4252-4261 DOI: 10.1021/ja00011a031.
139. Kawaguchi, T.; Walker, K. L.; Wilkins, C. L.; Moore, J. S. Double Exponential Dendrimer Growth. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (8), 2159-2165 DOI: 10.1021/ja00113a005.
140. Zimmerman, S. C.; Zeng, F. W.; Reichert, D. E. C.; Kolotuchin, S. V. Self-assembling dendrimers. *Science* **1996**, *271* (5252), 1095-1098 DOI: 10.1126/science.271.5252.1095.
141. Majoral, J. P.; Caminade, A. M. Dendrimers containing heteroatoms (Si, P, B, Ge, or Bi). *Chemical Reviews* **1999**, *99* (3), 845-880 DOI: 10.1021/cr970414j.
142. Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. Unusual Macromolecular Architectures - The Convergent Growth Approach To Dendritic Polyesters And Novel Block Copolymers. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (22), 8405-8413 DOI: 10.1021/ja00048a009.
143. Yuan, W. Z.; Yuan, J. Y.; Zhou, M.; Sui, X. F. Synthesis, characterization, and thermal properties of dendrimer-star, block-comb copolymers by ring-opening polymerization and atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2006**, *44* (22), 6575-6586 DOI: 10.1002/pola.21731.
144. Hedrick, J.; Trollsas, M.; Hawker, C.; Atthoff, B.; Claesson, H.; Heise, A.; Miller, R.; Mecerreyes, D.; Jerome, R.; Dubois, P. Dendrimer-like star block and amphiphilic copolymers by combination of ring opening and atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **1998**, *31* (25), 8691-8705 DOI: 10.1021/ma980932b.
145. Tomalia, D.; Naylor, A.; Goddard, W. Starburst Dendrimers - Molecular-Level Control Of Size, Shape, Surface-Chemistry, Topology, And Flexibility From Atoms To Macroscopic Matter. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1990**, *29* (2), 138-175 DOI: 10.1002/anie.199001381.
146. Lee, I.; Athey, B. D.; Wetzal, A. W.; Meixner, W.; Baker, J. R. Structural molecular dynamics studies on polyamidoamine dendrimers for a therapeutic application: Effects of pH and generation. *Macromolecules* **2002**, *35* (11), 4510-4520 DOI: 10.1021/ma010354q.

147. Terao, T.; Nakayama, T. Molecular dynamics study of dendrimers: Structure and effective interaction. *Macromolecules* **2004**, *37* (12), 4686-4694 DOI: 10.1021/ma030349h.
148. Rietveld, I. B.; Bouwman, W. G.; Baars, M.; Heenan, R. K. Location of the outer shell and influence of pH on carboxylic acid-functionalized poly(propyleneimine) dendrimers. *Macromolecules* **2001**, *34* (23), 8380-8383 DOI: 10.1021/ma010363z.
149. Tande, B. M.; Wagner, N. J.; Kim, Y. H. Influence of end groups on dendrimer rheology and conformation. *Macromolecules* **2003**, *36* (12), 4619-4623 DOI: 10.1021/ma020801h.
150. Farrington, P. J.; Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J.; Mackay, M. E. The melt viscosity of dendritic poly(benzyl ether) macromolecules. *Macromolecules* **1998**, *31* (15), 5043-5050 DOI: 10.1021/ma970198g.
151. Mourey, T. H.; Turner, S. R.; Rubinstein, M.; Frechet, J. M. J.; Hawker, C. J.; Wooley, K. L. Unique Behavior Of Dendritic Macromolecules - Intrinsic-Viscosity Of Polyether Dendrimers. *Macromolecules* **1992**, *25* (9), 2401-2406 DOI: 10.1021/ma00035a017.
152. Malik, N.; Wiwattanapatapee, R.; Klopsch, R.; Lorenz, K.; Frey, H.; Weener, J. W.; Meijer, E. W.; Paulus, W.; Duncan, R. Dendrimers: Relationship between structure and biocompatibility in vitro, and preliminary studies on the biodistribution of I-125-labelled polyamidoamine dendrimers in vivo. *Journal of Controlled Release* **2000**, *65* (1-2), 133-148 DOI: 10.1016/s0168-3659(99)00246-1.
153. Hawker, C. J.; Lee, R.; Frechet, J. M. J. One-Step Synthesis Of Hyperbranched Dendritic Polyesters. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113* (12), 4583-4588 DOI: 10.1021/ja00012a030.
154. Holter, D.; Burgath, A.; Frey, H. Degree of branching in hyperbranched polymers. *Acta Polymerica* **1997**, *48* (1-2), 30-35 DOI: 10.1002/actp.1997.010480105.
155. Malmstrom, E.; Johansson, M.; Hult, A. Hyperbranched Aliphatic Polyesters. *Macromolecules* **1995**, *28* (5), 1698-1703 DOI: 10.1021/ma00109a049.
156. Kim, Y. H.; Webster, O. W. Hyperbranched Polyphenylenes. *Macromolecules* **1992**, *25* (21), 5561-5572 DOI: 10.1021/ma00047a001.
157. Kim, Y. H. Lyotropic Liquid-Crystalline Hyperbranched Aromatic Polyamides. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (12), 4947-4948 DOI: 10.1021/ja00038a093.
158. Spindler, R.; Frechet, J. M. J. Synthesis And Characterization Of Hyperbranched Polyurethanes Prepared From Blocked Isocyanate Monomers By Step-Growth Polymerization. *Macromolecules* **1993**, *26* (18), 4809-4813 DOI: 10.1021/ma00070a013.
159. Jikei, M.; Kakimoto, M. Hyperbranched polymers: a promising new class of materials. *Progress in Polymer Science* **2001**, *26* (8), 1233-1285 DOI: 10.1016/S0079-6700(01)00018-1.
160. Hobson, L. J.; Kenwright, A. M.; Feast, W. J. A simple 'one pot' route to the hyperbranched analogues of Tomalia's poly(amidoamine) dendrimers. *Chemical Communications* **1997**, (19), 1877-1878.
161. Frechet, J.; Henmi, M.; Gitsov, I.; Aoshima, S.; Leduc, M.; Grubbs, R. Self-Condensing Vinyl Polymerization - An Approach To Dendritic Materials. *Science* **1995**, *269* (5227), 1080-1083 DOI: 10.1126/science.269.5227.1080.
162. Suzuki, M.; Ii, A.; Saegusa, T. Multibranching Polymerization - Palladium-Catalyzed Ring-Opening Polymerization Of Cyclic Carbamate To Produce Hyperbranched Dendritic Polyamine. *Macromolecules* **1992**, *25* (25), 7071-7072 DOI: 10.1021/ma00051a055.
163. Sunder, A.; Hanselmann, R.; Frey, H.; Mulhaupt, R. Controlled synthesis of hyperbranched polyglycerols by ring-opening multibranching polymerization. *Macromolecules* **1999**, *32* (13), 4240-4246 DOI: 10.1021/ma990090w.
164. Liu, M.; Vladimirov, N.; Frechet, J. A new approach to hyperbranched polymers by ring-opening polymerization of an AB monomer: 4-(2-hydroxyethyl)-epsilon-caprolactone. *Macromolecules* **1999**, *32* (20), 6881-6884 DOI: 10.1021/ma990785x.
165. Jikei, M.; Chon, S.; Kakimoto, M.; Kawauchi, S.; Imase, T.; Watanebe, J. Synthesis of hyperbranched aromatic polyamide from aromatic diamines and trimesic acid. *Macromolecules* **1999**, *32* (6), 2061-2064 DOI: 10.1021/ma980771b.
166. Yan, D.; Gao, C. Hyperbranched polymers made from A(2) and BB'(2) type monomers. 1. Polyaddition of 1-(2-aminoethyl)piperazine to divinyl sulfone. *Macromolecules* **2000**, *33* (21), 7693-7699 DOI: 10.1021/ma000438j.
167. Shirakawa, H.; Louis, E.; Macdiarmid, A.; Chiang, C.; Heeger, A. Synthesis Of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives Of Polyacetylene, (Ch)X. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1977**, (16), 578-580 DOI: 10.1039/c39770000578.

168. Huang, W.; Humphrey, B.; Macdiarmid, A. Polyaniline, A Novel Conducting Polymer - Morphology And Chemistry Of Its Oxidation And Reduction In Aqueous-Electrolytes. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1986**, 82, 2385-& DOI: 10.1039/f19868202385.
169. Jozefiak, T. H.; Ginsburg, E. J.; Gorman, C. B.; Grubbs, R. H.; Lewis, N. S. Voltammetric Characterization Of Soluble Polyacetylene Derivatives Obtained From The Ring-Opening Metathesis Polymerization (Romp) Of Substituted Cyclooctatetraenes. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115 (11), 4705-4713 DOI: 10.1021/ja00064a035.
170. Gorman, C. B.; Ginsburg, E. J.; Grubbs, R. H. Soluble, Highly Conjugated Derivatives Of Polyacetylene From The Ring-Opening Metathesis Polymerization Of Monosubstituted Cyclooctatetraenes - Synthesis And The Relationship Between Polymer Structure And Physical-Properties. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115 (4), 1397-1409 DOI: 10.1021/ja00057a024.
171. Kleist, F. D.; Byrd, N. R. Preparation and properties of polyacetylene. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1969**, 7 (12), 3419-3425 DOI: 10.1002/pol.1969.150071216.
172. Kovacic, P.; Kyriakis, A. Polymerization of benzene to p-polyphenyl. *Tetrahedron letters* **1962**, 3 (11), 467-469 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)70494-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039(00)70494-1).
173. Li, D.; Kaner, R. B. Shape and aggregation control of nanoparticles: Not shaken, not stirred. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128 (3), 968-975 DOI: 10.1021/ja056609n.
174. Ansari, R. Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies. *E-Journal of Chemistry* **2006**, 3 (13), 186-201.
175. Schulz, B.; Orgzall, I.; Diez, I.; Dietzel, B.; Tauer, K. Template mediated formation of shaped polypyrrole particles. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, 354 (1-3), 368-376 DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.11.034.
176. McCullough, R. D.; Lowe, R. D. Enhanced Electrical-Conductivity In Regioselectively Synthesized Poly(3-Alkylthiophenes). *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1992**, (1), 70-72 DOI: 10.1039/c39920000070.
177. Zou, J.; Liu, J.; Wu, H.; Yang, W.; Peng, J.; Cao, Y. High-efficiency and good color quality white light-emitting devices based on polymer blend. *Organic Electronics* **2009**, 10 (5), 843-848 DOI: 10.1016/j.orgel.2009.04.007.
178. Vilfan, M.; Muševič, I., *Tekoči kristali*. DMFA - Založništvo: Ljubljana, 2002; p 1-110.
179. Ganicz, T.; Stanczyk, W. Side-chain Liquid Crystal Polymers (SCLCP): Methods and Materials. An Overview. *Materials* **2009**, 2 (1), 95-128 DOI: 10.3390/ma2010095.
180. Ganicz, T.; Stanczyk, W. A. Organosilicon mesomorphic polymer systems. *Progress in Polymer Science* **2003**, 28 (2), 303-329 DOI: 10.1016/s0079-6700(02)00020-5.
181. Lee, J. C.; Litt, M. H.; Rogers, C. E. Synthesis and properties of liquid crystalline polymers containing an oxyethylene backbone and n-octylsulfonylmethyl side groups. *Macromolecules* **1998**, 31 (8), 2440-2446 DOI: 10.1021/ma971361a.
182. Park, S. Y.; Farmer, B. L.; Lee, I. C. Effects of the alkyl side-chain length on the structures of poly oxy(N-alkylsulfonylmethyl) ethylene s. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2004**, 42 (10), 1868-1874 DOI: 10.1002/polb.20011.
183. Simmonds, D. J., Thermotropic Side chain liquid crystal polymers. In *Liquid crystal polymers: From structure to applications*, Collyer, A. A., Ed. Elsevier Science Publishers LTD: Essex, 1992; pp 349-406.
184. Hsu, C. The application of side-chain liquid-crystalline polymers. *Progress in Polymer Science* **1997**, 22 (4), 829-871 DOI: 10.1016/S0079-6700(97)00008-7.
185. Witkiewicz, Z.; Oszczudlowski, J.; Repelewicz, M. Liquid-crystalline stationary phases for gas chromatography. *Journal of Chromatography a* **2005**, 1062 (2), 155-174 DOI: 10.1016/j.chroma.2004.11.042.
186. Seuring, J.; Agarwal, S. Polymers with Upper Critical Solution Temperature in Aqueous Solution. *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, 33 (22), 1898-1920 DOI: 10.1002/marc.201200433.
187. Hoffman, A. S.; Stayton, P. S.; Bulmus, V.; Chen, G. H.; Chen, J. P.; Cheung, C.; Chilkoti, A.; Ding, Z. L.; Dong, L. C.; Fong, R.; Lackey, C. A.; Long, C. J.; Miura, M.; Morris, J. E.; Murthy, N.; Nabeshima, Y.; Park, T. G.; Press, O. W.; Shimoboji, T.; Shoemaker, S.; Yang, H. J.; Monji, N.; Nowinski, R. C.; Cole, C. A.; Priest, J. H.; Harris, J. M.; Nakamae, K.; Nishino, T.; Miyata, T. Really smart bioconjugates of smart polymers and receptor proteins. *Journal of Biomedical Materials Research* **2000**, 52 (4), 577-586 DOI: 10.1002/1097-4636(20001215)52:4<577::aid-jbm1>3.0.co;2-5.

188. Wu, X. S.; Hoffman, A. S.; Yager, P. Synthesis And Characterization Of Thermally Reversible Macroporous Poly(N-Isopropylacrylamide) Hydrogels. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1992**, 30 (10), 2121-2129 DOI: 10.1002/pola.1992.080301005.
189. Gil, E. S.; Hudson, S. M. Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates. *Progress in Polymer Science* **2004**, 29 (12), 1173-1222 DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.08.003.
190. Dautzenberg, H.; Gao, Y. B.; Hahn, M. Formation, structure, and temperature behavior of polyelectrolyte complexes between ionically modified thermosensitive polymers. *Langmuir* **2000**, 16 (23), 9070-9081 DOI: 10.1021/la000368+.
191. Dimitrov, I.; Trzebicka, B.; Muller, A. H. E.; Dworak, A.; Tsvetanov, C. B. Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities. *Progress in Polymer Science* **2007**, 32 (11), 1275-1343 DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.07.001.
192. Xu, J.; Luo, S. Z.; Shi, W. F.; Liu, S. Y. Two-stage collapse of unimolecular micelles with double thermoresponsive coronas. *Langmuir* **2006**, 22 (3), 989-997 DOI: 10.1021/la0522707.
193. Lai, A.; Du, Z.; Gan, C. L.; Schuh, C. A. Shape Memory and Superelastic Ceramics at Small Scales. *Science* **2013**, 341 (6153), 1505-1508 DOI: 10.1126/science.1239745.
194. Wang, T. S.; Farajollahi, M.; Choi, Y. S.; Lin, I. T.; Marshall, J. E.; Thompson, N. M.; Kar-Narayan, S.; Madden, J. D. W.; Smoukov, S. K. Electroactive polymers for sensing. *Interface Focus* **2016**, 6 (4), 19 DOI: 10.1098/rsfs.2016.0026.
195. Bar-Cohen, Y.; Zhang, Q. M. Electroactive polymer actuators and sensors. *Mrs Bulletin* **2008**, 33 (3), 173-181 DOI: 10.1557/mrs2008.42.
196. Riess, G. Micellization of block copolymers. *Progress in Polymer Science* **2003**, 28 (7), 1107-1170 DOI: 10.1016/S0079-6700(03)00015-7.
197. Berger, G.; Levy, M.; Vofsi, D. Mutual termination of anionic and cationic living polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters* **1966**, 4 (3), 183-186 DOI: DOI: 10.1002/pol.1966.110040305.
198. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. Polymerization Of Methyl-Methacrylate With The Carbon-Tetrachloride Dichlorotris(Triphenylphosphine)Ruthenium(Ii) Methylaluminum Bis(2,6-Di-Tert-Butylphenoxide) Initiating System - Possibility Of Living Radical Polymerization. *Macromolecules* **1995**, 28 (5), 1721-1723 DOI: 10.1021/ma00109a056.
199. Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. Controlled Living Radical Polymerization - Atom-Transfer Radical Polymerization In The Presence Of Transition-Metal Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117 (20), 5614-5615 DOI: 10.1021/ja00125a035.
200. Matsen, M.; Bates, F. Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories. *Macromolecules* **1996**, 29 (4), 1091-1098 DOI: 10.1021/ma951138i.
201. Mai, Y.; Zhang, F.; Feng, X. Polymer-directed synthesis of metal oxide-containing nanomaterials for electrochemical energy storage. *Nanoscale* **2014**, 6 (1), 106-121 DOI: 10.1039/c3nr04791a.
202. Bates, C.; Maher, M.; Janes, D.; Ellison, C.; Willson, C. Block Copolymer Lithography. *Macromolecules* **2014**, 47 (1), 2-12 DOI: 10.1021/ma401762n.
203. Elbs, H.; Drummer, C.; Abetz, V.; Krausch, G. Thin film morphologies of ABC triblock copolymers prepared from solution. *Macromolecules* **2002**, 35 (14), 5570-5577 DOI: 10.1021/ma011734e.
204. Chen, Y.; Huang, H. Y.; Hu, Z. J.; He, T. B. Lateral nanopatterns in thin diblock copolymer films induced by selective solvents. *Langmuir* **2004**, 20 (9), 3805-3808 DOI: 10.1021/la0360815.
205. Sun, S. S.; Brooks, J.; Nguyen, T.; Zhang, C. Design, Synthesis, and Characterization of a Novel c-Donor-nc-Bridge-c-Acceptor Type Block Copolymer for Optoelectronic Applications. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2014**, 52 (8), 1149-1160 DOI: 10.1002/pola.27098.
206. Napoli, A.; Sebök, D.; Senti, A.; Meier, W., Block Copolymers Vesicles. In *Block copolymers in nanoscience*, Lazzari, M., Liu, G., Lecommandoux, S., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2006; pp 39-72.
207. Desbaumes, L.; Eisenberg, A. Single-solvent preparation of crew-cut aggregates of various morphologies from an amphiphilic diblock copolymer. *Langmuir* **1999**, 15 (1), 36-38 DOI: 10.1021/la980632n.
208. Zhang, L. F.; Eisenberg, A. Morphogenic effect of added ions on crew-cut aggregates of polystyrene-b-poly(acrylic acid) block copolymers in solutions. *Macromolecules* **1996**, 29 (27), 8805-8815 DOI: 10.1021/ma961376t.
209. Stoenescu, R.; Meier, W. Vesicles with asymmetric membranes from amphiphilic ABC triblock copolymers. *Chemical Communications* **2002**, (24), 3016-3017 DOI: 10.1039/b209352a.

210. Brannan, A. K.; Bates, F. S. ABCA tetrablock copolymer vesicles. *Macromolecules* **2004**, *37* (24), 8816-8819 DOI: 10.1021/ma048858m.
211. Arotcarena, M.; Heise, B.; Ishaya, S.; Laschewsky, A. Switching the inside and the outside of aggregates of water-soluble block copolymers with double thermoresponsivity. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (14), 3787-3793 DOI: 10.1021/ja012167d.
212. Martin, T.; Prochazka, K.; Munk, P.; Webber, S. pH-dependent micellization of poly(2-vinylpyridine)-block-poly(ethylene oxide). *Macromolecules* **1996**, *29* (18), 6071-6073 DOI: 10.1021/ma960629f.
213. AV, K.; VY, A., Micelles of amphiphilic block copolymer as vesicles for drug delivery. In *Amphiphilic block copolymers: self assembly and applications*, Alexandridis, P., Lindman, B., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2000; pp 347-376.