



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Β.Σ.Π.
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ

ΧΡΩΜΑΤΑ και ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ

ΝΙΟΒΗΣ-ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑΣ ΦΘΕΝΑΚΗ

ΑΘΗΝΑ 2021



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Β.Σ.Π.
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΛΩΣΤΟΨΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ

ΧΡΩΜΑΤΑ και ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

DYESTUFFS and ADVANCED POLYMERS

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ

ΝΙΟΒΗΣ-ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑΣ ΦΘΕΝΑΚΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

Π. Γ. Φραγκούλη

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2021



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Β.Σ.Π.
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΛΩΣΤΟΨΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ

ΧΡΩΜΑΤΑ και ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

DYESTUFFS and ADVANCED POLYMERS

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ

ΝΙΟΒΗΣ-ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑΣ ΦΘΕΝΑΚΗ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ

Π. Γ. Φραγκούλη

Α. Α. Βασιλειάδης

Σ. Αλεξιάδης



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Β.Σ.Π.

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Νιόβη-Κωνσταντίνα Φθενάκη του Νικολάου, με αριθμό μητρώου 46478, φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Μηχανικών του Τμήματος Μηχανικών Βιομηχανικής Σχεδίασης και Παραγωγής, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Η Δηλούσα

Νιόβη-Κωνσταντίνα Φθενάκη

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Μόλις ένα βήμα πριν από την ολοκλήρωση των σπουδών μου στο Τμήμα Μηχανικών Βιομηχανικής Σχεδίασης και Παραγωγής του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές του Τμήματος, με τους οποίους συμπορεύτηκα κατά τη διάρκεια των σπουδών μου, διότι συνέβαλαν όχι μόνο στην απόκτηση γνώσεων σε διαφορετικά επιστημονικά πεδία αλλά και στη δημιουργία θετικών αναμνήσεων από τη φοιτητική μου ζωή.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους καθηγητές του Τομέα Χημείας, Επιστήμης Υλικών και Κλωστοϋφαντουργίας και τον διευθυντή του, Καθηγητή κ. Α. Α. Βασιλειάδη, διότι με την καθοδήγησή τους κατάφερα να περιπλανηθώ στο θαυμαστό κόσμο της Χημείας και των Υλικών.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στην Επίκουρο Καθηγήτρια κ. Παναγιώτα Γ. Φραγκούλη που ανέλαβε την επίβλεψη της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής μου εργασίας. Η αμέριστη συμπαράστασή της καθόλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου, η ενθάρρυνση και οι οδηγίες της αποτέλεσαν για μένα έμπνευση προκειμένου να μελετήσω και να ολοκληρώσω την εργασία μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή μελετώνται η δομή, η χημική σύσταση και οι ιδιότητες των προηγμένων πολυμερών. Συζητούνται οι μέθοδοι και οι τεχνικές παραγωγής, καθώς και η επιστημονική έρευνα που οδήγησε στην ανακάλυψή τους. Παραθέτονται παραδείγματα εφαρμογής τους, αναδεικνύοντας τη συμβολή των προηγμένων πολυμερών τόσο στην ανάπτυξη άλλων επιστημονικών πεδίων (όπως της ιατρικής, των φυσικών επιστημών, της βιολογίας, της αεροναυπηγικής), όσο και στην ανακάλυψη νέων μεθόδων βιομηχανικής παραγωγής. Δίνεται έμφαση στις δυνατότητες που παρέχει η νανοτεχνολογία για τη δημιουργία καινοτόμων πολυμερών και υβριδικών οργανικών/ανόργανων ή συνθέτων υλικών.

Διερευνάται η έννοια του χρώματος, σύμφωνα με την κβαντική θεωρία και τη θεωρία μοριακών τροχιακών και διαπιστώνεται η άμεση σχέση απόχρωσης–δομής των αντικειμένων. Προσδιορίζονται οι κατηγορίες, η δομή και η χημική σύνθεση των χρωστικών ουσιών που χρησιμοποιούνται για το χρωματισμό προηγμένων πολυμερών. Περιγράφονται οι μέθοδοι δημιουργίας και οι ιδιότητες αυτοχρωματιζόμενων πολυμερών. Επισημαίνονται τα πλεονεκτήματα που παρέχει ο έλεγχος σημαντικών παραμέτρων κατά τη διαδικασία παραγωγής. Καταγράφονται παραδείγματα αυτοχρωματιζόμενων προηγμένων πολυμερών με τις αντίστοιχες εφαρμογές τους σε σημαντικούς τομείς παραγωγής και μνημονεύονται οι θετικές επιπτώσεις της χρήσης τους στην προστασία του περιβάλλοντος και των ζωντανών οργανισμών.

Λέξεις – κλειδιά: προηγμένα πολυμερή, χρώματα, αυτοχρωματιζόμενα πολυμερή.

SYNOPSIS

In this work the structure, the chemical composition and properties of advanced polymers are studied. Production methods and techniques are discussed, as well as the scientific research that led to their discovery. Examples of their application are reported, highlighting the contribution of advanced polymers both in the development of other scientific fields (such as medicine, natural sciences, biology, aeronautics), as well as in the discovery of new methods of industrial production. Emphasis is given to the possibilities provided by nanotechnology for the creation of innovative polymers and hybrid organic/inorganic or composite materials.

The concept of colour, according to the quantum theory and the theory of molecular orbitals, is investigated and the colour–structure direct relation of objects is realized. The categories, the structure and chemical composition of dyestuffs that are used to colorize advanced polymers are determined. The methods of creating self-coloured polymers and their properties are described. The advantages provided by the control of significant parameters during production procedure are pointed out. Examples of self-coloured advanced polymers and their corresponding applications in significant production sectors are listed and positive effects of their use in the protection of environment and living organisms are mentioned.

Keywords: advanced polymers, dyestuffs, self-coloured polymers.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

ΣΥΝΤΜΗΣΗ	Αγγλικός Όρος	Ελληνικός Όρος
CD	Compact Disc	Ψηφιακός Δίσκος
DNA	Deoxyribonucleic acid	Δεοξυριβονουκλεϊκό Οξύ
DVD	Digital Versatile Disc	Ψηφιακός Πολυχρηστικός Δίσκος
FOLED	Flexible Organic Lighting Emitting Diode	Εύκαμπτη Οργανική Δίοδος Εκπομπής Φωτός
ITO	Indium Tin Oxide	Οξείδιο του Ινδίου
KEVLAR®	Poly(p-phenylene terephthalamide)	Πολυ(π-Φαινυλενοτερεφθαλαμίδιο)
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission Radiation	Ενίσχυση Φωτός με Εξαναγκασμένη Εκπομπή Ακτινοβολίας
LCD	Liquid Crystal Display	Οθόνη Υγρών Κρυστάλλων
LED	Light Emitting Diode	Δίοδος Εκπομπής Φωτός
nm	Nanometer	Νανόμετρο
OLED	Organic Light Emitting Diode	Οργανική Δίοδος Εκπομπής Φωτός
PCL	Poly(ε-caprolactone)	Πολυ(ε-καπρολακτόνη)
PDA	Polydiacetylene	Πολυδιακετυλένιο
PDLCD	Polymer Disperse Liquid Crystal Display	Οθόνη Υγρών Κρυστάλλων Αιωρήματος Πολυμερούς
PE	Polyethylene	Πολυαιθυλένιο
PEG	Polyethylene Glycol	Πολυαιθυλενογλυκόλη
PET	Polyethylene Terephthalate	Πολυ(Τερεφθαλικός Αιθυλενεστέρας)
pHEMA	Polyhydroxyethylmethacrylate	Πολυ(Μεθακρυλικός Υδροξυαιθυλεστέρας)
PLA	Poly(lactic Acid)	Πολυγαλακτικό Οξύ
PLGA	Poly(Lactic-co-Glycolic Acid)	Συμπολυμερές Γαλακτικού-Γλυκολικού Οξέος
PMA	Polymethacrylate	Πολυμεθακρυλικός Εστέρας
PMMA	Poly(Methyl Methacrylate)	Πολυ(Μεθακρυλικός Μεθυλεστέρας)
PP	Polypropylene	Πολυπροπυλένιο
PPV	Polyphenylenevinylene	Πολυφαινυλενοβινυλένιο
PT	Polythiophene	Πολυθειοφαίνιο
PTCDA	Perylenetetracarboxylic Dianhydride	3,4,9,10-Τετρακαρβοξυλικός Διανυδρίτης Περυλενίου
PVA	Polyvinyl Alcohol	Πολυβινυλική Αλκοόλη
RNA	Ribonucleic Acid	Ριβονουκλεϊκό Οξύ
RPT	Rapid prototyping	Προσθετική Κατασκευή
SAM	Self-Assembled Monolayers	Αυτο-Συναθροισμένες Μονομοριακές Στοιβάδες
SAP	Superabsorbent Polymer	Υπεραπορροφητικό Πολυμερές
SGC	Solid Ground Curing	Σκλήρυνση Στερεάς Επιφάνειας (Φωτοπολυμερούς)
TOLED	Transparent OLED	Διαφανής OLED
WHOLED	White Emitting OLED	OLED Εκπομπής Λευκού Φωτός

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

	σελ.
1. Γεωμετρικά ισομερή του βουτενίου-2.	8
2. Αρχικό στάδιο πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες. Η ρίζα $R\cdot$ προκύπτει από ένα μόριο εκκινητή (π.χ. από ένα μόριο H_2O_2 προκύπτουν 2 ρίζες $HO\cdot$ υπό την επίδραση ακτινοβολίας). Η ρίζα αντιδρά με ένα μονομερές αιθενίου, προκαλώντας τη διάσπαση του διπλού δεσμού και τη σύνδεση της ρίζας στο μόριο. Το αποτέλεσμα είναι να δημιουργηθεί μια νέα ρίζα $R-C-C\cdot$, η οποία στο επόμενο στάδιο θα αντιδράσει με ένα νέο μονομερές του αιθυλενίου.	10
3. Απεικόνιση (α) του μορίου της πυρρόλης, (β) του συζυγιακού μακρομορίου της πολυπυρρόλης και (γ) το οξειδωμένο-αγώγιμο μακρομόριο, αντίστοιχα.	13
4. Σχηματική απεικόνιση διεγερμένων καταστάσεων ηλεκτρονίων που επιφέρουν εκπομπή φθορισμού ή φωσφορισμού κατά την επαναφορά τους στη θεμελιώδη κατάσταση.	15
5. Απεικόνιση του μορίου του υδροκρυσταλλικού πολυμερούς πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET).	19
6. Απεικόνιση φωτονικών κρυστάλλων με περιοδικότητα προς μια, δύο, τρεις διευθύνσεις, αντίστοιχα.	20
7. Απεικόνιση της διαδικασίας μετατροπής του μορίου του σπιροπυρανίου σε μόριο μεροκυανίνης υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.	22
8. Απεικόνιση: (α) του μορίου του διακετυλενίου (δομικής μονάδας του πολυδιακετυλενίου) και (β) του μακρομορίου του πολυθειοφαινίου, που εμφανίζει ιδιότητες αγωγιμότητας και χρωμικότητας.	24
9. Απεικόνιση του μορίου του προπυλενίου (ή προπενίου) ως δομική μονάδα του πολυπροπενίου που χρησιμοποιείται για εκτύπωση με επιλεκτική εναπόθεση τήγματος.	26
10. Απεικόνιση: (α) του μορίου του πολυαμιδίου Nylon 66 και (β) του μορίου του παρα-αμιδίου με την εμπορική ονομασία Kevlar [®] .	27
11. Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας πολυμερικού υμενίου στην επιφάνεια σταθερού υποστρώματος είτε με <i>in situ</i> πολυμερισμό είτε με τη χρήση «προπαρασκευασμένου» πολυμερούς που διαθέτει ακραίες δραστικές ομάδες, οι οποίες αντιδρούν με δραστικές ομάδες της κατάλληλα διαμορφωμένης δομής της επιφάνειας του υποστρώματος.	29
12. Απεικόνιση του μακρομορίου της σιλκόνης.	30
13. Σχηματική απεικόνιση των επιτρεπτών διεγέρσεων ηλεκτρονίων στα οργανικά μόρια και της έκτασης του ορατού φάσματος.	42
14. Ο χρωματικός κύκλος.	43
15. Σχηματική απεικόνιση (α) της διαδικασίας διαζώτωσης και σύζευξης για την παρασκευή κίτρινου αζωχρώματος και (β) των μορίων δύο χαρακτηριστικών αζωχρωμάτων: πορτοκαλί του μεθυλίου και καστανό του Bismarck.	46
16. Απεικόνιση των μορίων: (α) του ανθρακενίου και της ανθρακινόνης, (β) των	48

- παραγώγων χρωμάτων ανθρακινόνης, ερυθρού και ιώδους, αντίστοιχα.
17. Απεικόνιση των μορίων της ινδιγοτίνης, της χρωστικής indigo blue και παραγώγων μορίων χρωστικών των ινδικοειδών. **50**
 18. Απεικόνιση των ισομερών μορφών του μορίου της κινακριδόνης: (α) ευθύγραμμη *trans*- μορφή, (β) ευθύγραμμη *cis*- μορφή, (γ) γωνιακή *cis*- διαμόρφωση, (δ) γωνιακή *trans*- διαμόρφωση. **52**
 19. Απεικόνιση των μορίων: (α) της οξαζίνης, (β) της διοξαζίνης, (γ) του παραγώγου χρώματος διοξαζίνης C.I. Pigment Violet 23. **52**
 20. Απεικόνιση (α) του μορίου του τριφαινυλομεθανίου και (β) της συμπεριφοράς του μορίου της φαινολοφθαλεΐνης σε όξινο και βασικό περιβάλλον, αντίστοιχα. **54**
 21. Απεικόνιση των μορίων (α) του περυλενίου και (β) του παραγώγου του PTDCA. **55**
 22. Σχηματική απεικόνιση α) του μακρομορίου calix[4]arene με υποκαταστάτες ομάδες –OH και β) του τρόπου δέσμευσης από το μόριο calix[4]arene μορίων άζωχρωμάτων. **60**

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	3
3. ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	6
A. ΠΟΛΥΜΕΡΕΙΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	6
α. Ορισμός – Περιγραφή	6
β. Ταξινόμηση – Ιδιότητες – Χημική σύνδεση	6
γ. Γεωμετρική Ισομέρεια	8
δ. Αντιδράσεις Πολυμερισμού	9
ε. Μέσα Πληρώσεως	11
B. ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	11
α. Ορισμός – Πλεονεκτήματα	11
β. Αγωγή και Ημιαγωγή Πολυμερή – Ιδιότητες – Εφαρμογές	11
γ. Φωταυγή και Φθορίζοντα Πολυμερή – Ιδιότητες – Εφαρμογές	14
δ. Πολυμερικές Ενώσεις με Δυνατότητες Ελεγχόμενης Διέλευσης του Φωτός: Υγροί Κρύσταλλοι και Φωτονικοί Κρύσταλλοι – Ιδιότητες – Εφαρμογές	18
ε. Φωτοχρωμικά, Θερμοχρωμικά, Ηλεκτροχρωμικά, Χημειοχρωμικά Πολυμερή – Ιδιότητες – Εφαρμογές	21
στ. Πολυμερικά Υλικά για Προσθετικές Κατασκευές	25
ζ. Πολυμερικές Ενώσεις Υψηλής Αντοχής	26
η. Σύνθετα και Νανοσύνθετα Υλικά με Πολυμερές Πληρωτικό Υλικό ή / και Μήτρα	27
θ. Ανόργανες Πολυμερικές Ενώσεις	30
ι. Πολυμερικές Ενώσεις ως Συστατικό Υβριδικών Υλικών	31
ια. Πολυμερικοί Αφροί	32
ιβ. Υδρογέλες	34
ιγ. Βιοϋλικά	36
4. ΧΡΩΜΑΤΑ και ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	40
A. Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ	40
α. Η Διττή Φύση του Φωτός – Σύγχρονες Θεωρίες	40
β. Η Απορρόφηση της Ηλεκτρομαγνητικής Ακτινοβολίας στις Οργανικές Ενώσεις	41
γ. Χρωμοφόρες και Αυξόχρωμες Ομάδες	44
B. ΧΡΩΜΑΤΑ ΚΑΤΑΛΛΗΛΑ ΓΙΑ ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	45
α. Αζωχρώματα	45
β. Χρώματα Ανθρακινόνης	47

γ. Χρώματα Ινδικού	49
δ. Χρώματα Κινακριδόνης – Χρώματα Διοξαζίνης	51
ε. Τριφαινυλομεθανικά Χρώματα	53
στ. Χρώματα Περυλενίου	54
Γ. ΤΡΟΠΟΙ ΣΥΝΔΕΣΗΣ ΜΟΡΙΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ και ΧΡΩΜΑΤΟΣ	56
α. Μη Ομοιοπολική Σύνδεση	56
β. Ομοιοπολική Σύνδεση	57
Δ. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ και ΧΡΗΣΕΙΣ ΑΥΤΟΧΡΩΜΑΤΙΖΟΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	58
5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	64
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	67

1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Εάν θα έπρεπε η σύγχρονη εποχή να χαρακτηριστεί από τα υλικά που έφεραν σημαντικές αλλαγές στην καθημερινή ζωή των ανθρώπων (όπως στο παρελθόν η εποχή του λίθου, του χαλκού), τότε σίγουρα θα ονομαζόταν «εποχή των πλαστικών». Πρόκειται για μια φράση που έχει χρησιμοποιηθεί πολλές φορές, ακόμη και από εκπροσώπους της επιστημονικής κοινότητας, για να καταδείξει την εξέχουσα θέση που κατέλαβαν τα πολυμερή υλικά στην παραγωγική διαδικασία, από τον προηγούμενο αιώνα έως σήμερα. Ο όρος πλαστικά καθιερώθηκε εξαιτίας της εύκολης μορφοποίησης των πολυμερών και χρησιμοποιείται είτε με την έννοια του μείγματος πολυμερούς με άλλα υλικά είτε με την έννοια της πολυμερικής ένωσης.

Τα προηγμένα πολυμερή αποτελούν επίτευγμα των τελευταίων δεκαετιών και η ανακάλυψή τους συνδέεται με την αυξανόμενη ζήτηση υλικών με βέλτιστες προκαθορισμένες ιδιότητες, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν στους συνεχώς εξελισσόμενους τομείς που σχετίζονται, ενδεικτικά, με τις επικοινωνίες, τη μεταφορά και αποθήκευση πληροφοριών, την παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας, τη δημιουργία καινοτόμων ιατρικών μεθόδων, φαρμάκων και μοσχευμάτων.

Η έννοια του χρώματος αποτελεί ιδιότητα των αντικειμένων που συνδέεται με την αντίληψη της εικόνας τους από τον ανθρώπινο εγκέφαλο. Η διατύπωση της κβαντικής θεωρίας και της θεωρίας των μοριακών τροχιακών αποκάλυψε τη σχέση ανάμεσα στο χρώμα και τη δομή του υλικού, συμβάλλοντας στη σύλληψη και δημιουργία βελτιωμένων χρωστικών, τα μόρια των οποίων συνδέονται με το υπόστρωμα, εμφανίζοντας μεγαλύτερη σταθερότητα και αντοχή του χρωματισμού, ενώ υπάρχει δυνατότητα να προσδώσουν στο αντικείμενο κάποιες επιπλέον ιδιότητες (όπως αντιπυρική προστασία). Επιπλέον, αναπτύχθηκαν μέθοδοι παρασκευής αυτοχρωματιζόμενων πολυμερών, όπου τα μόρια του χρώματος αποτελούν δομικό στοιχείο της πολυμερικής αλυσίδας, με την οποία συνδέονται κατά το στάδιο της πραγματοποίησης των αντιδράσεων πολυμερισμού. Τα αυτοχρωματιζόμενα πολυμερή παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα αναφορικά με το κόστος, το χρόνο, τον έλεγχο και το αποτέλεσμα της διαδικασίας παραγωγής τους.

Στην παρούσα εργασία εξετάζονται οι κατηγορίες, στις οποίες ταξινομούνται τα προηγμένα πολυμερή, η χημική δομή, τα χαρακτηριστικά και οι τεχνικές δημιουργίας τους, τα πεδία εφαρμογών τους, καθώς και οι κατηγορίες χρωμάτων που χρησιμοποιούνται για το χρωματισμό τους. Διερευνώνται οι μέθοδοι δημιουργίας αυτοχρωματιζόμενων πολυμερών, παραθέτονται οι ιδιότητες αυτών, καθώς και παραδείγματα χρήσης τους σε προϊόντα που ανταποκρίνονται στις απαιτητικές ανάγκες των εξελιγμένων κοινωνιών του 21^{ου} αιώνα.

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι πολυμερικές ενώσεις υπάρχουν στο φυσικό περιβάλλον πριν ακόμη τις ανακαλύψει ο άνθρωπος και αποτελούν σημαντικό δομικό υλικό των ζωικών και φυτικών οργανισμών. Το άμυλο, η κυτταρίνη, η κερατίνη, οι πρωτεΐνες, το DNA, είναι μερικές μόνο από τις πολυμερικές ενώσεις που συνδέονται με την ύπαρξη, τις λειτουργίες και τη διατήρηση της ζωής. Η βιομηχανία παραγωγής προϊόντων με πρώτη ύλη πολυμερές υλικό ξεκίνησε το 1829 με την παρασκευή ελαστικών σβηστήρων από φυσικό καουτσούκ, ενώ το 1839 ο Αμερικανός Charles Goodyear, ασχολούμενος ερασιτεχνικά με τη διεξαγωγή χημικών πειραμάτων, ανέπτυξε το βουλκανισμένο καουτσούκ (υποβάλλοντας το φυσικό πολυμερές σε θέρμανση 140 °C με στοιχειακό θείο), πετυχαίνοντας τη βελτίωση των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων του υλικού, το οποίο χρησιμοποιήθηκε αργότερα για τη δημιουργία των ελαστικών στα οχήματα [1].

Το έτος 1860 ο Γάλλος χημικός Marcellin Berthelot (1827–1907) έκανε αναφορά σε υλικά που έχουν την ίδια χημική δομή αλλά διαφέρουν ως προς το μοριακό τους βάρος [2], όμως η έννοια του μακρομορίου εκφράστηκε για πρώτη φορά το έτος 1920 από το Γερμανό φυσικό Hermann Staudinger (1881–1965), ο οποίος αντιλήφθηκε τη χημική φύση των πολυμερών, που μέχρι τότε θεωρούνταν συσσωματώματα μικρών μορίων (κολλοειδή) [3-5]. Το έτος 1937 ο Αμερικανός χημικός Paul John Flory (1910–1985) μελέτησε, μεταξύ άλλων, τον τρόπο σύνθεσης και τη δυνατότητα υπολογισμού του πιθανού μεγέθους των μακρομορίων, καθώς και την κινητική του πολυμερισμού. Οι δύο αυτοί χημικοί θεωρούνται οι «πατέρες» της επιστήμης των πολυμερών και για τη συμβολή τους σε αυτή τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel Χημείας τα έτη 1954 και 1974 αντίστοιχα [3-6].

Η επιστήμη των πολυμερών αναγνωρίστηκε ως ξεχωριστός κλάδος της χημείας το έτος 1947 και γνώρισε ραγδαία εξέλιξη μετά το Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο, όταν η επανεκκίνηση της οικονομικής δραστηριότητας συνδέθηκε με την ανάπτυξη της βιομηχανικής παραγωγής, αλλά και όλων των τομέων της επιστήμης και της τεχνολογίας. Άλλωστε, είναι προφανές ότι η δημιουργία και μελέτη των πολυμερών

(με την ιδιότητά τους ως υλικά που βρίσκουν εφαρμογή σε διαφορετικούς τομείς παραγωγής προϊόντων), προϋποθέτουν το συνδυασμό γνώσεων διαφορετικών επιστημονικών κλάδων, όπως της φυσικής, της μηχανικής, της βιολογίας [7]. Η δημιουργία νέων πολυμερικών ενώσεων ανταποκρίθηκε στη ζήτηση για νέα υλικά που θα αντικαθιστούσαν τα συμβατικά (όπως τα μέταλλα και το γυαλί) χάρη στα πλεονεκτήματα που διέθεταν, δηλαδή δυνατότητα εύκολης μορφοποίησης, μεγαλύτερη αντοχή, μικρότερο βάρος, μικρότερο κόστος παραγωγής, δυνατότητα ταχύτερης παραγωγής και σε επιθυμητές ποσότητες. Παράλληλα, άρχισαν να εντοπίζονται και κάποια μειονεκτήματα που αφορούν, για παράδειγμα, τη χρήση τοξικών ουσιών με σκοπό την παραγωγή ορισμένων πολυμερών (π.χ. βινυλολογλωρίδιο), την έκλυση τοξικών αερίων κατά την ανάφλεξή τους (π.χ. HCN από καύση πολυουρεθάνης) και τη ρύπανση του περιβάλλοντος, εξαιτίας της δυσκολίας αποσύνθεσης των μακρομορίων [4]. Για την αντιμετώπιση των σοβαρών κινδύνων, ανάλογα με τα εκάστοτε δεδομένα, λαμβάνονται θεσμοθετημένα μέτρα σε επίπεδο διεθνούς, διακρατικού ή εθνικού δικαίου, που απαγορεύουν ή περιορίζουν τη χρήση συγκεκριμένων πολυμερικών ενώσεων.

Προηγμένα θεωρούνται τα υλικά που προορίζονται για εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας και προέκυψαν από σύγχρονες έρευνες με σκοπό την επίτευξη στοχευμένων ιδιοτήτων σε υλικά, ανάλογων με την χρήση του τελικού προϊόντος. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν είτε παραδοσιακά υλικά (όπως μέταλλα, κεραμικά) που υφίστανται «ενίσχυση» ορισμένων ιδιοτήτων τους, είτε νέας δομής ή υλικά σε νανοκλίμακα ή σύνθετα, που χαρακτηρίζονται ως υψηλής απόδοσης και χρησιμοποιούνται για να καλύψουν τις αυξημένες απαιτήσεις σε τομείς όπως: της αποθήκευσης–παραγωγής ενέργειας, της καταγραφής–αποθήκευσης μεγάλου όγκου δεδομένων, των τηλεπικοινωνιών και μεταφορών, της θεραπευτικής και προληπτικής ιατρικής. Ο όρος προηγμένα δεν είναι ταυτόσημος με τα έξυπνα ή ευφυή υλικά, τα οποία εμφανίζουν ορισμένες ιδιότητες αλληλεπιδρώντας με το περιβάλλον (όπως τα κράματα μνήμης σχήματος που αλλάζουν σχήμα–διαστάσεις υπό την επίδραση πίεσης ή θερμοκρασίας), καθώς στην τάξη των προηγμένων συμπεριλαμβάνονται πολλά υλικά που δεν χαρακτηρίζονται έξυπνα–ευφυή. Ανάμεσα στα προηγμένα σημαντική θέση κατέχουν πολυμερικά υλικά που εμφανίζουν ιδιότητες όπως: οπτικές, υγροκρυσταλλικότητας, φθορισμού, αγωγιμότητας, βιοσυμβατότητας, χρωμικότητας, αντιοξειδωτικής ικανότητας, αυξημένων μηχανικών αντοχών. Η χρήση τους παρέχει, επιπρόσθετα, όλα τα προαναφερόμενα πλεονεκτήματα των πολυμερών έναντι των

συμβατικών υλικών και δυνατότητα κατασκευής ακόμη και σε μεγέθη της μικρο- και νανοκλίμακας [8].

Το έτος 1998 παρασκευάστηκαν τα πρώτα νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά, ανοίγοντας το δρόμο και για την υλοποίηση σχεδίων δημιουργίας υβριδικών (οργανικών/ανόργανων) υλικών σε επίπεδο νανοκλίμακας, που έχουν στόχο το συνδυασμό των ιδιοτήτων ετερογενών υλικών για την επίτευξη καλύτερων επιδόσεων στα τελικά προϊόντα [9].

Τα περισσότερα πολυμερή είναι άχρωμα, αλλά σε πολλές περιπτώσεις (όπου η χρήση του τελικού προϊόντος το απαιτεί) επιβάλλεται ο χρωματισμός τους για να εξυπηρετήσει είτε αισθητικούς είτε πρακτικούς σκοπούς (π.χ. διαχωρισμό αντικειμένων). Η επιβεβαίωση με επιστημονικά στοιχεία της άμεσης σχέσης μεταξύ της δομής και του χρώματος των αντικειμένων, κατά τον περασμένο αιώνα, χρησιμοποιήθηκε γόνιμα από την επιστήμη των πολυμερών, οδηγώντας στη δημιουργία των αυτοχρωματιζόμενων μακρομορίων από το έτος 1970. Με τον τρόπο αυτό, τα μόρια του χρώματος απέκτησαν σημαντικό-δομικό ρόλο στη σύνθεση των πολυμερικών μορίων, δηλαδή να συμμετέχουν ως μονομερή στη διαδικασία πολυμερισμού και να ευθύνονται όχι μόνο για τον χρωματισμό του υλικού, αλλά και για τις επιθυμητές ιδιότητες πολλών πολυμερικών ενώσεων (π.χ. των προηγμένων φθοριζόντων ή φωταυγών πολυμερών). Είναι σημαντικό το γεγονός ότι οι μέθοδοι δημιουργίας των αυτοχρωματιζόμενων πολυμερών επιτρέπουν τον αποτελεσματικότερο έλεγχο σημαντικών παραμέτρων της διαδικασίας πολυμερισμού, προσφέροντας έτσι σημαντικά οφέλη αναφορικά με την εξοικονόμηση χρόνου, ενέργειας αλλά και τη μείωση του κόστους παραγωγής.

3. ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

A. ΠΟΛΥΜΕΡΕΙΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

α. Ορισμός – Περιγραφή

Πολυμερή ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις που προκύπτουν από την αλυσιδωτή συνένωση επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων (μορίων ή χημικών ενώσεων) και χαρακτηρίζονται από μεγάλο μοριακό βάρος. Ο αριθμός των δομικών μονάδων σε μια αλυσίδα ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού (X) και για το κάθε πολυμερές πρέπει να βρίσκεται μέσα σε καθορισμένα αριθμητικά όρια. Τα πολυμερή απαντώνται μόνο σε κρυσταλλική ή άμορφη και υγρή φάση, με χαρακτηριστικό σημείο τήξης για κάθε υλικό. Η απουσία αέριας φάσης οφείλεται στο γεγονός ότι η ενέργεια του συνόλου των διαμοριακών δυνάμεων συνοχής σε ένα μακρομόριο είναι μεγαλύτερη από το άθροισμα των επιμέρους δεσμών μέσα σε αυτό, ώστε η αύξηση της θερμοκρασίας, πέρα από ένα συγκεκριμένο όριο (για κάθε πολυμερές), να έχει ως πιθανό αποτέλεσμα την αποσύνθεση του μακρομορίου, αλλά όχι την εξαέρωση του τμήματος [5].

Ο όρος μακρομόρια χρησιμοποιείται για να απεικονίσει το μέγεθος των πολυμερικών αλυσίδων που αποτελούνται από εκατοντάδες ως εκατοντάδες χιλιάδες μονομερή. Οι αλυσίδες μπορούν να περιστρέφονται γύρω από το δεσμό δύο ατόμων άνθρακα, υπό σταθερή γωνία, παίρνοντας τη μορφή έλικας ή τυχαίας σπείρας ή «κουβαριού» ή κυλίνδρου (αν πρόκειται για άκαμπτα πολυμερή), που μπορεί να αναδιπλώνεται με την επίδραση θερμικών αλλαγών [10].

β. Ταξινόμηση – Ιδιότητες – Χημική σύνδεση

Τα πολυμερή υλικά ταξινομούνται ανάλογα με την προέλευσή τους σε φυσικά και συνθετικά (τεχνητά και τροποποιημένα φυσικά) [5,11].

Τα συνθετικά πολυμερή επιδέχονται περαιτέρω ταξινόμηση:

α) με γνώμονα τη χημική τους δομή: σε ομοπολυμερή και συμπολυμερή.

Τα ομοπολυμερή μπορεί να είναι γραμμικά (με ή χωρίς υποκαταστάτες), κυκλικά και διακλαδισμένα. Οι διακλαδώσεις τους διατάσσονται, είτε κατά τυχαίο τρόπο, είτε

δημιουργώντας «σχηματισμούς» πλέγματος, σκάλας, χτένας, αστεριού. Τα συμπολυμερή διαχωρίζονται με βάση τη διάταξη των διαφορετικών μονομερών στη μακρομοριακή αλυσίδα σε: i) εναλλασσόμενα, ii) με διάταξη τυχαία ή βάσει στατιστικού κανόνα, iii) κατά συστάδες, iv) εμβολιασμένα.

Δεν θεωρούνται διακλαδώσεις, αλλά πλευρικές ομάδες του μακρομορίου όσες χαρακτηριστικές ομάδες υπάρχουν στα μονομερή και παραμένουν στη θέση τους και στην πολυμερική αλυσίδα.

β) με γνώμονα τη συμπεριφορά τους στη θέρμανση: σε θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα.

γ) με γνώμονα τις χαρακτηριστικές ιδιότητες που εμφανίζουν σε σχέση με τη χρήση τους: σε ελαστομερή και πλαστικά, αν και οι διαχωριστικές γραμμές ανάμεσα στις δύο κατηγορίες δεν είναι πάντα ευδιάκριτες, με αποτέλεσμα πολλά από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα πολυμερή, όπως οι πολυουρεθάνες, οι πολυσιλικόνες και το πολυβινυλοχλωρίδιο, να ανήκουν και στις δύο κατηγορίες [5,12]. Τα πλαστικά, γενικά, εμφανίζουν αυξημένες μηχανικές ιδιότητες και αντοχές σε χημικούς και θερμικούς παράγοντες, υψηλό μέτρο ελαστικότητας, αλλά μικρές επιμηκύνσεις, σε αντίθεση με τα ελαστομερή.

Οι σημαντικότερες ιδιότητες των πολυμερών, όπως οι μηχανικές αντοχές (αντοχή σε εφελκυσμό, κάμψη, ελαστικότητα), η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, η θερμοκρασία τήξης, η διαλυτότητα, είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με: α) το μέσο μοριακό τους βάρος και την κατανομή των μοριακών βαρών, γ) τους χημικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων και των μορίων, την πυκνότητα ενέργειας συνοχής και τη μακρομοριακή αρχιτεκτονική, δ) την αρχιτεκτονική, τον προσανατολισμό, τη διαμόρφωση και τη γεωμετρική ισομέρεια των μονομερών της πολυμερικής αλυσίδας [5,13].

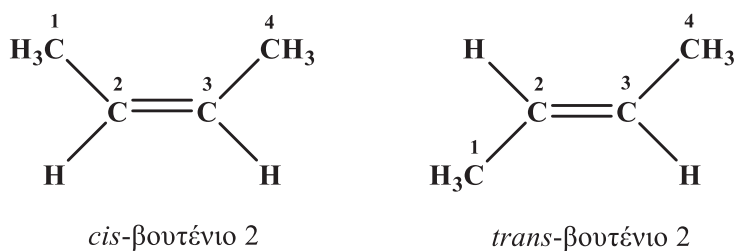
Τα άτομα του μακρομορίου συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, αλλά οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μακρομορίων ή τμημάτων τους είναι δευτερογενείς, δηλαδή δεσμοί υδρογόνου, διπόλων και London, που χαρακτηρίζονται ως δυνάμεις Van der Waals. Όταν οι διαμοριακές δυνάμεις είναι ισχυρές, το πολυμερές παρουσιάζει καλύτερες αντοχές, υψηλή θερμοκρασία τήξης και υαλώδους μετάπτωσης. Επιπλέον, όταν στην πολυμερική αλυσίδα υπάρχουν αρωματικοί δακτύλιοι με ισχυρούς δεσμούς, τότε η θερμοκρασία τήξης εμφανίζει ακόμη πιο υψηλές τιμές και μειωμένη διαλυτότητα [5]. Άμεση συνάφεια και αλληλεξάρτηση με τις δυνάμεις συνοχής των μακρομορίων έχει η διευθέτησή τους

μέσα στο χώρο, δηλαδή η διευθέτηση ή μη των ατόμων σύμφωνα με τη στερεοτακτικότητα των κρυσταλλικών πλεγμάτων Bravais. Λόγω του μεγέθους και της σπειροειδούς διαμόρφωσης των μακρομορίων, δεν είναι δυνατή η ύπαρξη ή δημιουργία ενός αμιγώς κρυσταλλικού υλικού, ώστε ο βαθμός κρυσταλλικότητας να αποτελεί την απεικόνιση της συχνότητας/ποσοστού των κρυσταλλικών περιοχών σε ένα υλικό. Τα πολυμερή με μικρό βαθμό κρυσταλλικότητας είναι κυρίως θερμοπλαστικά ή ελαστομερή [11,13].

Η έννοια της αρχιτεκτονικής συνδέεται μόνο με τα πολυμερή που έχουν ίδια χημική σύσταση αλλά διαφορετική «τοποθέτηση», σύνδεση ή σειρά των μονομερών μέσα στο μακρομόριο [5,13].

γ. Γεωμετρική ισομέρεια

Η γεωμετρική ισομέρεια αποτελεί φαινόμενο που εμφανίζεται στις περιπτώσεις ύπαρξης διπλού δεσμού μεταξύ δυο ατόμων άνθρακα, όπου σε κάθε άτομο του διπλού δεσμού υπάρχουν δύο (ή περισσότεροι) ανόμοιοι υποκαταστάτες. Όταν οι ανόμοιοι υποκαταστάτες είναι κοινοί για τα δύο άτομα του διπλού δεσμού υπάρχουν δύο περιπτώσεις διαμόρφωσης του μορίου: α) οι όμοιοι υποκαταστάτες να βρίσκονται στην ίδια πλευρά του επιπέδου, οπότε πρόκειται για ισομερή διαμόρφωση *cis*-, β) οι όμοιοι υποκαταστάτες να βρίσκονται στην αντίθετη πλευρά του επιπέδου, οπότε πρόκειται για ισομερή διαμόρφωση *trans*-. Τα γεωμετρικά ισομερή έχουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες [5,13]. Με δεδομένο ότι ο διπλός δεσμός στο οργανικό μόριο αποτελείται από ένα δεσμό π και ένα δεσμό σ , υπάρχει η δυνατότητα μετατροπής ενός μορίου με μορφή *cis*- στην ισομερή μορφή του *trans*-: με επίδραση ακτινοβολίας (διαδικασία ισομερείωσης) διασπάται ο π δεσμός, το μόριο περιστρέφεται γύρω από τον άξονα του δεσμού και επιτυγχάνεται ισομερείωση *cis*-*trans*.



Σχήμα 1. Γεωμετρικά ισομερή του βουτενίου-2.

δ. Αντιδράσεις πολυμερισμού

Η παραγωγή των συνθετικών πολυμερών πραγματοποιείται με τη βοήθεια χημικών αντιδράσεων μεταξύ των μονομερών, οι οποίες ονομάζονται αντιδράσεις πολυμερισμού και ταξινομούνται:

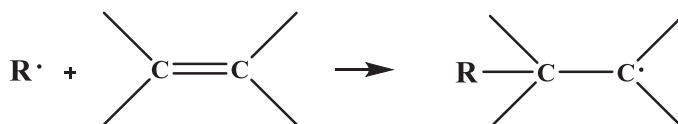
- α) ανάλογα με τα προϊόντα που παράγονται: σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης και αντιδράσεις πολυπροσθήκης (ταξινόμηση κατά Carothers, 1929). Στις αντιδράσεις πολυπροσθήκης πραγματοποιείται μόνο σύνδεση των μονομερών ενώ στις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης, εκτός από το επιθυμητό πολυμερές, σχηματίζονται και ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, όπως νερό, αμμωνία, υδροχλώριο.
- β) ανάλογα με το μηχανισμό τους: σε αλυσωτές και σταδιακές αντιδράσεις (ταξινόμηση κατά Flory, 1937), που είναι η περισσότερο ακριβής και εύχρηστη διάκριση.

Στις σταδιακές αντιδράσεις, το πολυμερές σχηματίζεται σταδιακά από αντιδράσεις δραστικών ομάδων (όπως $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-NCO$). Ανάλογα με την ομοιότητα ή μη των δραστικών μονάδων των μονομερών που συμμετέχουν, οι αντιδράσεις αυτές ταξινομούνται περαιτέρω: σε αντιδράσεις δύο μονομερών με δύο όμοιες δραστικές ομάδες και σε αντιδράσεις μονομερών με δύο διαφορετικές δραστικές ομάδες. Στην τελευταία περίπτωση, υπό ορισμένες προϋποθέσεις (που αφορούν τον αριθμό των ατόμων άνθρακα της δραστικής ομάδας, σε συνδυασμό με τον αριθμό ατόμων άνθρακα του μονομερούς), υπάρχει πιθανότητα δημιουργίας κυκλικού μορίου (δακτυλίου) στο μακρομόριο, όπως αν το μονομερές διαθέτει ένα άτομο άνθρακα και η δραστική ομάδα τέσσερα, προκύπτει πενταμελής δακτύλιος, ο οποίος χαρακτηρίζεται από μεγάλη σταθερότητα [5,11]. Με σταδιακές αντιδράσεις παράγονται πολλά γνωστά πολυμερή όπως τα πολυαμίδια, οι πολυεστέρες και οι πολυουρεθάνες (πλαστικά) καθώς και τα πολυσουλφίδια, οι πολυσιλοξάνες και οι ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΰδης (θερμοπλαστικά).

Στις αλυσωτές αντιδράσεις επιτυγχάνεται γρήγορα ο σχηματισμός του πολυμερούς με συνεχόμενες αντιδράσεις των δραστικών ομάδων, χάρη στη συμβολή ελευθέρων ριζών ή ιόντων των μονομερών, ώστε να διακρίνεται αντίστοιχα ο πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες, ο ανιοντικός και κατιοντικός. Με αλυσωτές αντιδράσεις παράγονται μεταξύ άλλων το πολυαιθυλένιο, οι πολυβινυλεστέρες, τα πολυστυρένια [5,11].

Ο πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη μέθοδος στο βιομηχανικό τομέα παραγωγής, καθώς δεν απαιτεί ιδιαίτερα πολύπλοκο ή ακριβό εξοπλισμό ή υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η διαδικασία αρχίζει και ολοκληρώνεται σχετικά γρήγορα δίνοντας τη δυνατότητα παραγωγής διαφόρων ειδών πολυμερικών υλικών. Η δημιουργία του υλικού περιλαμβάνει τρία στάδια:

- την έναρξη, όπου μια κατάλληλη χημική ένωση (=εκκινητής, όπως οργανικό υπεροξείδιο, αζωένωση), υπό την επίδραση θερμότητας ή φωτός, δίνει ελεύθερες ρίζες που αντιδρούν με κάποια μονομερή και σχηματίζουν πρωτογενείς ρίζες.
- τη διάδοση ή πρόοδο του πολυμερισμού, όπου προστίθενται μόρια μονομερούς με μεγάλη ταχύτητα και συντίθενται μακρομόρια με διάταξη κεφαλή-ουρά,
- τον τερματισμό [5].



Σχήμα 2. Αρχικό στάδιο πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες. Η ρίζα $R\bullet$ προκύπτει από ένα μόριο εκκινητή (π.χ. από ένα μόριο H_2O_2 προκύπτουν 2 ρίζες $HO\bullet$ υπό την επίδραση ακτινοβολίας). Η ρίζα αντιδρά με ένα μονομερές αιθενίου, προκαλώντας τη διάσπαση του διπλού δεσμού και τη σύνδεση της ρίζας στο μόριο. Το αποτέλεσμα είναι να δημιουργηθεί μια νέα ρίζα $R-C-C\bullet$, η οποία στο επόμενο στάδιο θα αντιδράσει με ένα νέο μονομερές του αιθυλενίου.

Οι μέθοδοι επίτευξης σταδιακού πολυμερισμού στις βιομηχανικές μονάδες διακρίνονται σε:

- α) πολυμερισμό μάζας ή τήγατος, που πραγματοποιείται σε θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη από την θερμοκρασία τήξης, με ελάττωση της πίεσης και παρουσία καταλύτη. Διαρκεί από μερικές μέρες ως μερικές ώρες και εφαρμόζεται για πολυμερή θερμοσταθερά υλικά, όπως τα πολυαμίδια.
- β) πολυμερισμό διαλύματος, που εφαρμόζεται για παρασκευή πολυμερών σε μορφή διαλύματος (όπως κόλλες). Χρησιμοποιείται ο ίδιος διαλύτης που έδρασε στην αντίδραση πολυμερισμού, ώστε δεν χρειάζεται ανακύκλωσή του.
- γ) πολυμερισμό στη μεσεπιφάνεια δύο υγρών, όπου δραστικά μονομερή διαλύονται σε δύο υγρά (μη αναμιγνυόμενα) και τα μονομερή αντιδρούν (όχι μεταξύ τους αλλά) με το μακρομόριο που αναπτύσσεται στη μεσεπιφάνεια των δύο υγρών [10,13].

Σε όλες τις αντιδράσεις πολυμερισμού, προκειμένου να παραχθεί το επιθυμητό προϊόν, είναι απαραίτητο να προσδιορίζεται και να ελέγχεται το μοριακό βάρος του πολυμερούς [5,11].

ε. Μέσα πληρώσεως

Για τη δημιουργία πλαστικών, εκτός από τα αντιδρώντα μονομερή, προστίθενται και άλλες χημικές ενώσεις (μέσα πληρώσεως), που συνδέονται στην πολυμερική αλυσίδα και έχουν στόχο τη βελτίωση και τη μείωση κόστους του τελικού προϊόντος. Τα συνηθέστερα μέσα πληρώσεως είναι: α) πλαστικοποιητές και δευτερεύοντες πλαστικοποιητές για βελτίωση των φυσικών ή μηχανικών αντοχών του τελικού προϊόντος, β) σταθεροποιητές, που προστατεύουν τις πολυμερικές αλυσίδες από την αποικοδόμηση, έναντι της υπερϊώδους ακτινοβολίας κ.ά. γ) χρωστικές ουσίες για τον χρωματισμό των άχρωμων πολυμερών, δ) διάφορα άλλα βελτιωτικά ή ενισχυτικά (όπως αντιμικροβιακές ουσίες, επιβραδυντές φλόγας) [5,11].

B. ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

α. Ορισμός – Πλεονεκτήματα

Προηγμένα θεωρούνται τα υλικά που προορίζονται για εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας και προέκυψαν από σύγχρονες έρευνες με σκοπό την επίτευξη στοχευμένων ιδιοτήτων σε υλικά, ανάλογων με τη χρήση του τελικού προϊόντος.

Ανάμεσα στα προηγμένα σημαντική θέση κατέχουν πολυμερικά υλικά που εμφανίζουν ιδιότητες οπτικές, υδροκρυσταλλικότητας, φθορισμού, αγωγιμότητας, βιοσυμβατότητας, χρωμικότητας, αντιοξειδωτικής ικανότητας, αυξημένων μηχανικών αντοχών.

β. Αγωγή και Ημιαγωγή πολυμερή – Ιδιότητες – Εφαρμογές

Η δημιουργία αγώγιμων πολυμερών συνδύασε τις προαναφερόμενες θετικές ιδιότητες των πολυμερών με τις ηλεκτρικές ιδιότητες των μετάλλων και ημιαγωγών. Η ανάπτυξή τους χάρισε το Nobel Χημείας στην ομάδα των Shirakawa, Heeger και MacDiarmid, το έτος 2000. Το ζητούμενο για τη δημιουργία αγώγιμων πολυμερών ήταν να βρεθεί η δομή που θα επιτρέπει την ελεύθερη κίνηση ηλεκτρονίων στη μακρομοριακή αλυσίδα και η λύση εντοπίστηκε στη συζυγιστική οργανική δομή [14].

Στις οργανικές ενώσεις το τετρασθενές άτομο του άνθρακα παρουσιάζει το φαινόμενο του υβριδισμού. Στο διπλό δεσμό μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα, από το συνδυασμό ενός τροχιακού s και δύο τροχιακών p προκύπτουν τρία τροχιακά sp^2 , τα οποία σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 120° στο ίδιο επίπεδο, ενώ κάθετο στο επίπεδο αυτό βρίσκεται ένα μη υβριδοποιημένο p τροχιακό. Κάθε υβριδικό τροχιακό περιλαμβάνει μέχρι δύο ηλεκτρόνια (αρχή ηλεκτρονιακής δόμησης) και έχει ενέργεια μικρότερη από το άθροισμα των ενεργειών των ατομικών τροχιακών που συνδυάστηκαν σε αυτό. Δύο υβριδοποιημένα τροχιακά sp^2 ενώνονται μεταξύ τους με ισχυρό δεσμό σ και τα ηλεκτρόνιά τους βρίσκονται ανάμεσα στους δύο ατομικούς πυρήνες, ενώ δύο μη υβριδοποιημένα p τροχιακά αλληλεπικαλύπτονται και δημιουργούν δεσμό π με τα ηλεκτρόνιά τους να βρίσκονται πάνω και κάτω από τους ατομικούς πυρήνες.

Οι συζυγιακές δομές μορίων άνθρακα διαθέτουν εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς και η διαμόρφωση αυτή οφείλεται σε ηλεκτρονικές μετατοπίσεις των π δεσμών, καθώς τα ηλεκτρόνιά τους είναι πιο ευκίνητα (σε σύγκριση με τα σ ηλεκτρόνια). Το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι η επικάλυψη των p τροχιακών, η οποία επιτρέπει στα π ηλεκτρόνια να μετακινούνται ανάμεσα στα άτομα του άνθρακα κατά μήκος της συζυγιακής οδού [15].

Η διαμόρφωση οργανικών ημιαγωγών προϋποθέτει την ύπαρξη πολυμερών με συζυγιακή δομή, όπου τα π ηλεκτρόνια αλλά και οι οπές αποτελούν το φορέα του ηλεκτρικού φορτίου, με αποτέλεσμα όταν αυξάνεται ο αριθμός των π ηλεκτρονίων να αυξάνεται και η αγωγιμότητα του υλικού [14].

Ημιαγώγιμα οργανικά υλικά δημιουργούνται:

- α) με προσθήκη («ανάμιξη») αγωγίμων υλικών (όπως μορίων μετάλλων, μεταλλικών οξειδίων, γραφίτη).
- β) με απελευθέρωση, μεταφορά ή δέσμευση ιόντων, ώστε η αγωγιμότητα να οφείλεται στη μεταφορά/κίνηση των ιόντων.
- γ) με κατάλληλη διαμόρφωση του υλικού ώστε να υπάρχουν συστοιχίες από συσσωματώματα μορίων δότη και μορίων δέκτη ηλεκτρονίων, που ευνοεί τη μεταφορά φορτίων ανάμεσά τους. Με τη μέθοδο αυτή δημιουργούνται ημιαγωγοί τύπου p.
- δ) με ανάπτυξη συζευγμένων πολυμερών που εμφανίζουν εκτεταμένη συζυγιακή δομή. Η αγωγιμότητά τους ενισχύεται με ενσωμάτωση στην κύρια πολυμερική αλυσίδα ομάδων δότη και δεκτών ηλεκτρονίων [14].

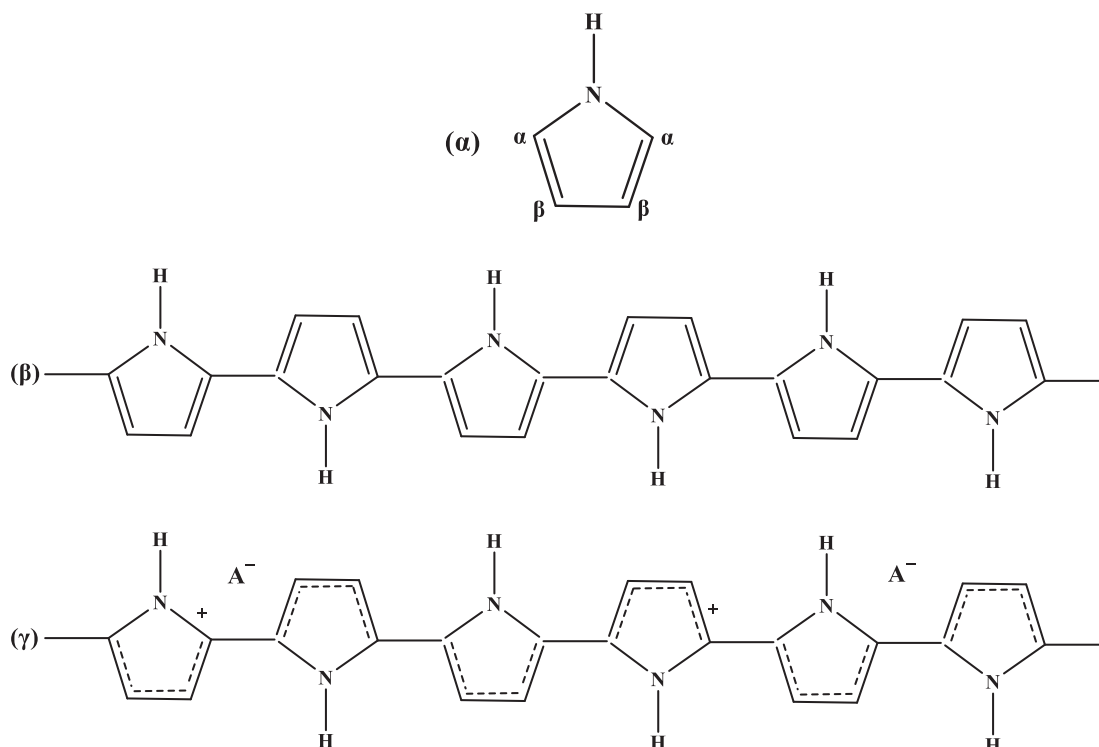
Για τη δημιουργία οργανικών αγωγών δεν επαρκεί η ύπαρξη συζυγών διπλών δεσμών, αλλά απαιτείται επιπροσθέτως η οξείδωση ή αναγωγή της πολυμερικής αλυσίδας, ώστε να δημιουργηθούν φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος.

Η κρυσταλλική δομή του πολυμερούς εξασφαλίζει, κατά κανόνα, καλύτερο επίπεδο αγωγιμότητας [14].

Ισχυρά αγώγιμα πολυμερή διαμορφώνονται:

- με ενσωμάτωση στην πολυμερική αλυσίδα νανοσωματιδίων αλλοτροπικών μορφών άνθρακα, όπως το γραφένιο [16].
- με τη συνένωση πολυμερικών υλικών με συσσωματώματα μορίων δότη και δέκτη ηλεκτρονίων, όπου λαμβάνει χώρα η μεταξύ τους μεταφορά φορτίων. Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι κάποια μοριακά σύμπλοκα μπορούν να προσδώσουν υπεραγωγιμότητα στο υλικό [14].

Στην κατηγορία των ευρύτερα χρησιμοποιούμενων αγώγιμων οργανικών υλικών κατατάσσονται το πολυαιθυλένιο (το πρώτο μη αγώγιμο πολυμερές που κατέστη φορέας ηλεκτρικού ρεύματος με οξείδωση), η πολυπυρρόλη, το πολυθειοφαίνιο, το πολυ(παρα-φαινυλένιο), το πολυ(παρα-φαινυλοβινυλένιο), η πολυανιλίνη [14].



Σχήμα 3. Απεικόνιση (α) του μορίου της πυρρόλης, (β) του συζυγιακού μακρομορίου της πολυπυρρόλης και (γ) το οξειδωμένο-αγώγιμο μακρομόριο, αντίστοιχα.

Τα αγώγιμα οργανικά υλικά χρησιμοποιούνται για την κατασκευή:

- ηλιακών κυττάρων (solar cells) και φωτοβολταϊκών συσκευών για τη μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας,
- ηλεκτρικών κυκλωμάτων,
- χημικών αισθητήρων για ερευνητικούς σκοπούς (όπως διερεύνηση pH) και τεχνικές μεθόδους (όπως διαχωρισμό αερίων, απομάκρυνση ιόντων μετάλλων),
- βιοαισθητήρων για διαγνωστικούς ή θεραπευτικούς σκοπούς (όπως σε συστήματα ελεγχόμενης χορήγησης φαρμάκων),
- βιοσυμβατών ιατρικών μοσχευμάτων,
- διόδων εκπομπής φωτός (όπως λάμπες LED),
- λεπτών οθονών (OLED, TOLEDs PLDC, LCDs, PDLCDs, πλάσματος) για ηλεκτρονικές συσκευές όπως: τηλεοράσεις, ραδιόφωνα, ηλεκτρονικούς υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα, ρολόγια, ψηφιακές κορνίζες, φωτιζόμενοι πίνακες.
- μπαταριών, όπου χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτες ή ηλεκτρόδια (όπως μπαταρίες αυτοκινήτων),
- λεπτών υμενίων για επικαλύψεις που στοχεύουν στην αντιδιαβρωτική ή αντιστατική προστασία,
- για δημιουργία επιχρισμάτων με σκοπό την ηλεκτρομαγνητική θωράκιση (όπως σε αεροσκάφη τύπου stealth ώστε να μην εντοπίζονται από radar) [4,14-16].

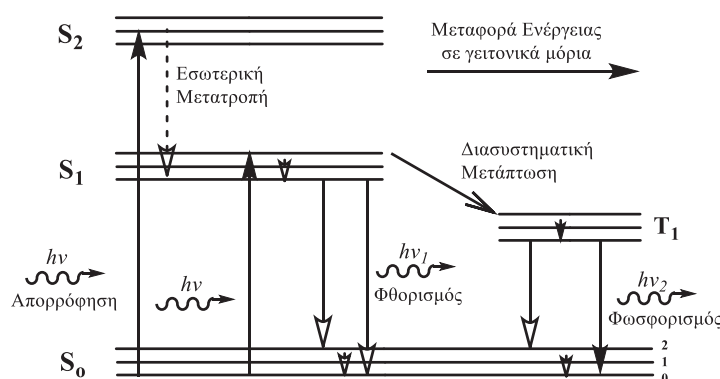
γ. Φωταυγή και φθορίζοντα πολυμερή – Ιδιότητες – Εφαρμογές

Η απορρόφηση υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας από τα οργανικά μόρια με αποτέλεσμα τη διέγερση των ελεύθερων ηλεκτρονίων τους, οφείλεται κατά κύριο λόγο στον sp^2 υβριδισμό των ατόμων άνθρακα και είναι εντονότερη σε συζυγιακές διαμορφώσεις, όπου εμφανίζονται απεντοπισμένα ηλεκτρόνια, τα οποία μπορεί να «αυξηθούν» με σύνδεση υποκαταστατών – δοτών ηλεκτρονίων στο μόριο. Όμως και η απορρόφηση ενέργειας με τη μορφή θερμότητας ή ηλεκτρικού ρεύματος προκαλεί διέγερση των ελεύθερων ηλεκτρονίων σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες.

Φωταυγή ονομάζονται τα μόρια που μπορούν να εκπέμψουν φως (με τη μορφή φωτονίων) κατά την αποδιέγερση των απεντοπισμένων ηλεκτρονίων τους, τα οποία όμως διεγέρθηκαν χωρίς να τους προσδοθεί θερμότητα [17].

Ο φθορισμός και ο φωσφορισμός είναι μορφές φωταύγειας που βασίζονται στην ίδια αρχή μετατροπής απορροφώμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε φωτοβολία, αλλά διαφέρουν στο χρόνο που απαιτείται για την εξέλιξη του

φαινομένου: το φαινόμενο του φωσφορισμού εξελίσσεται ταχύτατα, με μεσολάβηση χρόνου 10^{-9} ως 10^{-12} sec από την απορρόφηση ως την εκπομπή φωτός. Αντίθετα, η περίπτωση του φωσφορισμού χαρακτηρίζεται ως βραδεία εκπομπή φωτός με αντίστοιχο διάστημα απορρόφησης – εκπομπής από 10^{-3} ως 10^{-2} sec.



Σχήμα 4. Σχηματική απεικόνιση διεγερμένων καταστάσεων ηλεκτρονίων που επιφέρουν εκπομπή φθορισμού ή φωσφορισμού κατά την επαναφορά τους στη θεμελιώδη κατάσταση.

Στο φθορισμό μια ουσία εκπέμπει φωτόνια μόνο κατά τη διάρκεια της έκθεσής της στο φως ή σε ηλεκτρική τάση ενώ ο φωσφορισμός εξακολουθεί για κάποιο μετέπειτα χρονικό διάστημα. Επειδή το ποσό της ενέργειας που απορροφάται είναι μεγαλύτερο από εκείνο που απελευθερώνεται με τη μορφή φωτονίων, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία είναι μεγαλύτερου μήκους κύματος και, επομένως, η απορρόφηση ακτινοβολίας από το υπεριώδες φάσμα, επιφέρει εκπομπή φωτονίων στο ορατό [18].

Ανάλογα με το μήκος κύματος της απορροφώμενης ενέργειας, ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταβεί σε διεγερμένες καταστάσεις, όπως S_1 (πρώτη ενεργειακή στάθμη), S_2 (δεύτερη ενεργειακή στάθμη). Από τη στάθμη S_2 το ηλεκτρόνιο μεταπίπτει στην S_1 χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας και από εκεί στη θεμελιώδη κατάσταση, οπότε μπορεί να εμφανιστεί φθορισμός στο φάσμα του ορατού [17].

Ο φωσφορισμός εμφανίζεται κατά την αποδιέγερση από τη στάθμη S_2 αλλά στις ενδιάμεσες καταστάσεις και μέχρι τη μετάπτωση στη θεμελιώδη παρατηρούνται αλληλεπιδράσεις μεταξύ αποδιεγειρομένων ηλεκτρονίων που οδηγούν σε απώλεια ενέργειας [17].

Η φωταύγεια εννοείται όταν σε επίπεδο μορίου υπάρχει υψηλή απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ενώ η ευκαμψία του μορίου μπορεί να προκαλέσει

απώλειες (μέσω περιστροφών ή δονήσεών του) στην εκλυόμενη κατά την αποδιέγερση ενέργεια ώστε να αποτρέψει κάθε μορφής φωταύγεια.

Οι οργανικές ενώσεις που εκπέμπουν φθορισμό διαθέτουν πολλαπλούς αρωματικούς δακτυλίους ή εκτεταμένη συζυγιακή δομή, εξασφαλίζοντας έτσι δυσκαμψία στο μόριο και π ηλεκτρόνια που μπορούν να μετακινούνται με σχετική ελευθερία και με διέγερση να μεταβαίνουν σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες. Ο φθορισμός ενισχύεται με υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίων (όπως $R-NH_2$, $R-OH$) ή με το σχηματισμό χηλικών ενώσεων με μεταλλοϊόντα, ενώ οι υποκαταστάτες – δέκτες ηλεκτρονίων (όπως $R-COOH$, $-NO_2$) μειώνουν τη δυνατότητα φθορισμού [18,19].

Ο φθορισμός επηρεάζεται σημαντικά από παράγοντες όπως:

- ο διαλύτης, ο οποίος πρέπει να απορροφά ακτινοβολία και να έχει κατάλληλη πολικότητα και ιξώδες (η αύξηση των τιμών αυτών αυξάνει το φθορισμό).
- το pH, που επιδρά στο φορτίο της χρωμοφόρας ομάδας και στις μεσομερείς καταστάσεις της χημικής ένωσης (π.χ. η ανιλίνη φθορίζει σε pH 7 ή 12, αλλά όχι σε pH 2 ή όταν σε μια ένωση είναι δότης ηλεκτρονίων, αφού το κατιόν ανιλινίου δεν φθορίζει).
- η θερμοκρασία, της οποίας η αύξηση προκαλεί κινητικότητα και συγκρούσεις των μορίων με αποτέλεσμα την έκλυση θερμότητας και όχι φθορισμό.
- η συγκέντρωση των φθοριζόντων μορίων στο υλικό [19].

Στους ημιαγωγούς η απορρόφηση ακτινοβολίας ή η εφαρμογή τάσης δημιουργεί διεγερμένες καταστάσεις ζευγών ηλεκτρονίων και οπών. Σε μια διεπιφάνεια ενός ημιαγωγού τύπου n (φορέα κίνησης φορτίου ηλεκτρονίων) και ενός τύπου p (φορέα κίνησης φορτίου οπών), όπου τα φορτία κινούνται με αντίθετη φορά, λαμβάνει χώρα η επανασύνδεση των ζευγών ηλεκτρονίων και οπών κατά την αποδιέγερσή τους. Η αποδιέγερση αυτή συνοδεύεται με απελευθέρωση ενέργειας με τη μορφή εκπομπής φωτονίων.

Ηλεκτροφωταύγεια ονομάζεται η εκπομπή φωτονίων που προκαλείται από τη διέγερση ελεύθερων ηλεκτρονίων με εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης [14,17].

Η δημιουργία φωτισμού με διόδους εκπομπής φωτός (Light Emitting Diodes – LED) βασίζεται στην ηλεκτροφωταύγεια ημιαγωγικών υλικών. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται επάλληλα συστήματα ημιαγωγών: ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια, δηλαδή έναν μεταλλικό ημιαγωγό τύπου n (αλουμίνιο) και έναν ημιαγωγό τύπου p (οξειδίο του κασσιτέρου και του ινδίου – ITO) την μεσεπιφάνεια αποτελεί το αγώγιμο πολυμερές πολυ(φαινυλο-βινυλένιο) (PPV), όπου πραγματοποιείται η αποδιέγερση

ηλεκτρονίων και οπών με εκπομπή φωτός. Για την επίτευξη της μέγιστης δυνατής φωτοβολίας είναι σημαντική η επιλογή των ηλεκτροδίων και των οργανικών στρωμάτων σε μορφή λεπτών υμενίων, ώστε να επιτυγχάνεται ταυτόχρονα μείωση του βάρους και του όγκου της συσκευής (οθόνης, λαμπτήρα) [14]. Η φωτοβολία μπορεί να ενισχυθεί με doping του πολυμερούς με φθορίζοντα ή φωσφορίζοντα μόρια χρωμάτων.

Οι οθόνες OLED και PLED κατασκευάζονται σύμφωνα με την τεχνολογία των led, ώστε να παράγουν το εκπεμπόμενο φως. Οι συσκευές φωτισμού WHOLEDs (White Emitting OLEDs), αποτελούν επίπεδες διατάξεις επάλληλων πολυμερικών στρωμάτων, όπου στο ημιαγωγικό υλικό προστίθενται δυο φθορίζουσες ή φωσφορίζουσες ουσίες. Οι WHOLEDs παράγουν μόνο λευκό φως (διερευνάται η δυνατότητα προσθήκης χρωμάτων) και δίνουν δυνατότητα κάλυψης μεγάλων επιφανειών με φωτισμό σε συνδυασμό με εξοικονόμηση ενέργειας και μεγάλη διάρκεια ζωής [14].

Πλάσμα χαρακτηρίζεται το αέριο που αποτελείται από ελεύθερα ηλεκτρόνια και ιόντα. Οι λεπτές οθόνες πλάσματος αποτελούν άλλη μια εφαρμογή του φαινομένου της φωταύγειας με χρήση αγωγικών πολυμερών υλικών σε συνδυασμό με φωσφορίζοντα. Σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας τους, αέριο όπως το νέον ή το ξέρον, διοχετεύεται σε μικροσκοπικά κελιά που βρίσκονται μεταξύ δύο γυάλινων πλακών. Κάθε κελί διαθέτει χωριστά ηλεκτρόδια και επικάλυψη με φωσφορίζον υλικό. Με την εφαρμογή τάσης δημιουργούνται διεγερμένα σωματίδια που απελευθερώνουν υπεριώδη φωτόνια τα οποία αλληλοεπιδρούν με το φωσφορίζον υλικό, με αποτέλεσμα κάθε κελί να φωτίζεται χωριστά επιτυγχάνοντας ευκρίνεια, φωτεινότητα και παραγωγή χρωμάτων σε όλο το φάσμα του ορατού [14].

Ο όρος Laser αποτελεί το ακρωνύμιο των λέξεων Light Amplification by Stimulated Emission Radiation, που αποδίδεται στα ελληνικά σαν ενίσχυση φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας και περιγράφει συνοπτικά την αρχή λειτουργίας των φωτοβόλων αυτών συσκευών. Κάθε σύστημα Laser αποτελείται από την οπτική κοιλότητα (=κυλινδρικό σωλήνα) στα άκρα της οποίας τοποθετούνται δύο παράλληλα επίπεδα κάτοπτρα. Μέσα στην κοιλότητα τοποθετείται το ενεργό υλικό, τα σωματίδια του οποίου διεγείρονται από μια πηγή ενέργειας (ηλεκτρικής ή φωτεινής), ενώ μια δέσμη φωτός το διαπερνά. Κάθε διεγερμένο μόριο του υλικού ακτινοβολείται με ένα φωτόνιο και κατά την αποδιέγερσή του εκπέμπει (όχι ένα φωτόνιο αλλά) δύο φωτόνια που έχουν την ενέργεια, φάση και διεύθυνση με την

ακτινοβολία που δέχεται (εξαναγκασμένη εκπομπή φωτός). Τα εκπεμπόμενα φωτόνια προσπίπτουν στα κάτοπτρα της κοιλότητας, αλλά μόνο μερικά από αυτά καταφέρνουν να εξέλθουν από την οπή εξόδου της συσκευής δημιουργώντας μια λεπτή, σχεδόν ευθύγραμμη φωτεινή δέσμη. Το φως που παράγεται είναι μονοχρωματικό διότι: α) μόνο η συχνότητα της ακτινοβολίας που διαπερνά το ενεργό μέσο μπορεί να ενισχυθεί και β) η οπτική κοιλότητα της συσκευής κατασκευάζεται με γνώμονα την ταλάντωση φωτονίων σε συγκεκριμένη συχνότητα [20-22].

Οι συσκευές Laser ταξινομούνται ανάλογα με το ενεργό μέσο τους, όπως σε Laser υγρών, αερίων.

Τα Laser χρωστικής (dye Lasers) είναι Laser υγρών, δηλαδή διαθέτουν ως ενεργό μέσο ένα διάλυμα οργανικής χρωστικής, η οποία μπορεί να προέρχεται από την κατηγορία των πολυμεθινικών χρωμάτων (όπως οι κυανίνες, με μήκη κύματος στο ορατό και το εγγύς υπέρυθρο, 700 nm – 1500 nm), των πολυφαινολικών χρωμάτων (PP, με ένα ή περισσότερα υδροξύλια ως υποκαταστάτες, όπως οι κουμαρίνες και τα στυλβένια), των καρβονυλικών χρωμάτων (όπως οι ακριδίνες και τα ανθρακένια). Η χρωστική διαλύεται σε νερό, αιθανόλη ή μεθανόλη και τα μόρια της αποδιεγείρονται λόγω κρούσεων με τα μόρια του διαλύτη. Το πλεονέκτημα των Laser χρωστικής έγκειται στο ότι δίνουν τη δυνατότητα επιλογής του εκπεμπόμενου μήκους κύματος από μια μεγάλη φασματική περιοχή. Επιπλέον, η ίδια συσκευή (με μικρές μετατροπές) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παράγει διαφορετικά μήκη κύματος με αλλαγή της χρωστικής ουσίας. Η χρήση τους επικεντρώνεται κυρίως σε εργαστηριακές μεθόδους, όπως η φασματοσκοπική, και στον ιατρικό τομέα για τη θεραπεία δερματικών παθήσεων [20,21].

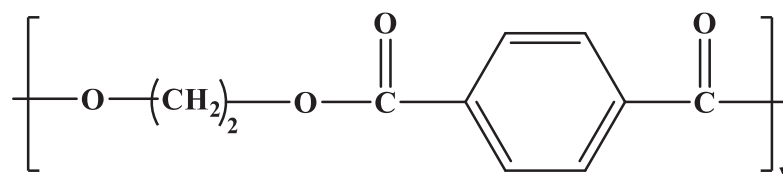
δ. Πολυμερικές ενώσεις με δυνατότητες ελεγχόμενης διέλευσης του φωτός: Υγροί κρύσταλλοι και φωτονικού κρύσταλλοι – Ιδιότητες – Εφαρμογές

Υγροί κρύσταλλοι χαρακτηρίζονται οι χημικές ενώσεις που παρουσιάζουν μια «μεσόμορφη» (υγροκρυσταλλική) κατάσταση όταν υπόκεινται σε ενδιάμεσες μεταπτώσεις από τη στερεή ως την υγρή φάση, εμφανίζοντας σχετικό προσανατολισμό των μορίων τους, αλλά όχι κρυσταλλικότητα [23].

Τα οργανικά μεσόμορφα υλικά σχηματίζονται από βενζολικούς ή άλλους αρωματικούς δακτυλίους, όπου η χημική σύσταση των μορίων και ο τρόπος

συνένωσής τους έχουν άμεση συνέπεια στην εμφάνιση της υγροκρυσταλλικής φάσης και στις ιδιότητές της. Ιδιαίτερα, τα στερεά συμπολυμερή (κρυσταλλικά ή άμορφα), αποτελούμενα από δομικά στοιχεία με διαφορετική θερμοκρασία τήξης, τήκονται σε μια περιοχή θερμοκρασιών και όχι σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, με αποτέλεσμα την έντονη υγροκρυσταλλικότητα μέχρι την πλήρη μετάβασή τους στην υγρή φάση και ονομάζονται πολυμερικοί υγροί κρύσταλλοι [23].

Οι πολυμερικοί υγροί κρύσταλλοι επηρεάζονται από το ηλεκτρικό ρεύμα εμφανίζοντας οπτικές ιδιότητες ιδιαίτερα χρήσιμες στην κατασκευή σύγχρονων οθονών για ηλεκτρονικές συσκευές (όπως τηλεοράσεις, υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα). Για να καταστεί δυνατή η απεικόνιση πρέπει οι κρύσταλλοι να επιτρέπουν τη διέλευση του φωτός και ο προσανατολισμός τους να μπορεί να μεταβληθεί με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου [14]. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται κυρίως λυοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι, δηλαδή οργανικά μόρια που εμφανίζουν τη μεσόμορφη κατάσταση σε διάλυμα με συγκεκριμένη συγκέντρωση και σε συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών [23,24].

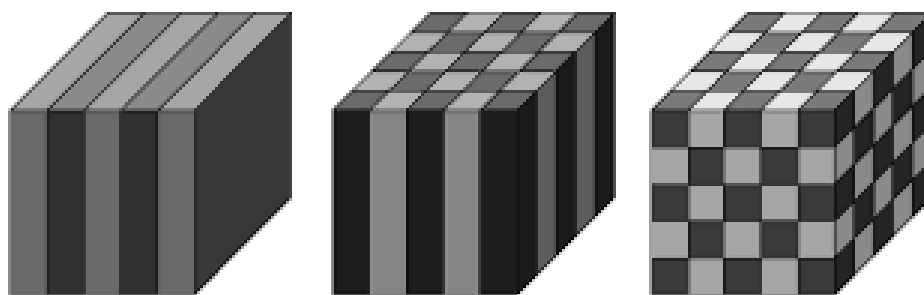


Σχήμα 5. Απεικόνιση του μορίου του υγροκρυσταλλικού πολυμερούς πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET).

Οι οθόνες, τύπου LCD, PDLCDs δεν παράγουν το εκπεμπόμενο φως (όπως οι οθόνες τύπου OLED), αλλά τροποποιούν τις ιδιότητες του φωτός (με πόλωση ή σκέδαση) μιας άλλης εκπέμπουσας πηγής. Στις οθόνες απεικόνισης LCD χρησιμοποιούνται νηματοειδείς υγροί κρύσταλλοι, οι οποίοι έχουν σχήμα «στραμμένου νήματος» και αντιδρούν προβλέψιμα στο ηλεκτρικό ρεύμα, ώστε να μπορεί να ελεγχθεί η διάδοση του φωτός. Ανάλογα με την ηλεκτρική τάση που τους επιβάλλεται, οι νηματοειδείς κρύσταλλοι «ξεδιπλώνονται» και αλλάζουν προσανατολισμό, πολώνοντας το φως της πηγής που τους διαπερνά. Στις οθόνες FOLEDs, το πολωτικό υλικό εφαρμόζεται πάνω σε εύκαμπτο υπόστρωμα (όπως PET ή λεπτό μεταλλικό φύλλο), με αποτέλεσμα τη δημιουργία εύκαμπτων οθονών. Οι οθόνες PDLCDs κατασκευάζονται βασιζόμενες στη σκέδαση του φωτός. Οι υγροί κρύσταλλοι αιωρούνται σε πολυμερική μήτρα και το φως σκεδάζεται όταν οι

κρύσταλλοι δεν είναι ευθυγραμμισμένοι, ενώ αντίθετα το φως διαπερνά το στρώμα των υγρών κρυστάλλων όταν ευθυγραμμίζονται λόγω ηλεκτρικής τάσης [14].

Κάποιοι πολύτιμοι ή ημιπολύτιμοι λίθοι εμφανίζουν ιριδίζοντα χρώματα χωρίς να έχουν εντοπιστεί στη δομή τους χρωστικές ουσίες. Η παρατήρηση τέτοιων φαινομένων στη φύση οδήγησε στη σύλληψη της έννοιας των φωτονικών υλικών, όπου η εμφάνιση του χρώματος οφείλεται αποκλειστικά στη μικροδομή τους [25].



Σχήμα 6. Απεικόνιση φωτονικών κρυστάλλων με περιοδικότητα προς μια, δύο, τρεις διευθύνσεις, αντίστοιχα [από G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch, G. A. Ozin, Bottom-up assembly of photonic crystals, *Chemical Society Reviews*, 42 (7), 2528–2554 (2013)].

Οι φωτονικοί κρύσταλλοι αποτελούν τεχνητές δομές που μπορούν να ελέγξουν και να κατευθύνουν τη διάδοση του φωτός. Η κατασκευή τους γίνεται σε επίπεδο μικρο- ή νανο- κλίμακας χρησιμοποιώντας δύο τουλάχιστον υλικά με διαφορετικό δείκτη διάθλασης τα οποία διατάσσονται στο χώρο διαμορφώνοντας μια περιοδική δομή. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζονται περιοχές – ζώνες με υψηλό και με χαμηλό δείκτη διάθλασης οι οποίες ακολουθούν μια περιοδικότητα είτε προς μία κατεύθυνση-διάσταση είτε προς δύο ή τρεις διαστάσεις, διαμορφώνοντας αντίστοιχα μονοδιάστατα, διδιάστατα ή τριδιάστατα συστήματα. Το φως που προσπίπτει σε ένα τέτοιο σύστημα αλληλεπιδρά με την περιοδική εμφάνιση των διαφορετικών δεικτών διάθλασης των υλικών, ενώ λόγω της δομής του κρυστάλλου δημιουργούνται επιτρεπτές και μη επιτρεπτές ζώνες για κάποια μήκη κύματος της φωτεινής ακτινοβολίας. Τα φωτονικά διάκενα είναι ζώνες συχνοτήτων απ' όπου η ακτινοβολία με την ίδια συχνότητα δεν μπορεί να διαδοθεί στη δομή του κρυστάλλου προς την κατεύθυνση της περιοδικότητας και γι' αυτό ανακλάται. Αντίθετα, το φως με συχνότητα διαφορετική από κείνη του διάκενου μπορεί να διαδοθεί ελεύθερα κατά την κατεύθυνση της περιοδικότητας [14].

Σημαντικό ρόλο στη λειτουργία του συστήματος έχει η γωνία πρόσπτωσης και η γωνία διάθλασης των φωτεινών ακτίνων, ενώ η ακτινοβολία που ανακλάται σε διάφορες γωνίες εμφανίζει ανάλογα χρώματα. Την απλούστερη μορφή ενός φωτονικού κρυστάλλου αποτελεί ένα πολυστρωματικό υμένιο όπου κατά μήκος ενός άξονα εναλλάσσονται στρώματα δύο υλικών με διαφορετικό δείκτη διάθλασης. Όταν φως συγκεκριμένου μήκους κύματος προσπέσει:

- κάθετα στη δομή τότε ανακλάται από το φωτεινό διάκενο, ενώ
- από διαφορετική γωνία, επειδή προς αυτήν την κατεύθυνση αλλάζει η περιοδικότητα της δομής, το φωτεινό διάκενο μετατοπίζεται ως προς το μήκος κύματος [14].

Η ένταση της ανακλώμενης δέσμης φωτός από ένα πολυστρωματικό υμένιο είναι ανάλογη του αριθμού των στρωμάτων του υμενίου και της διαφοράς των δεικτών διάθλασης μεταξύ των στρωμάτων.

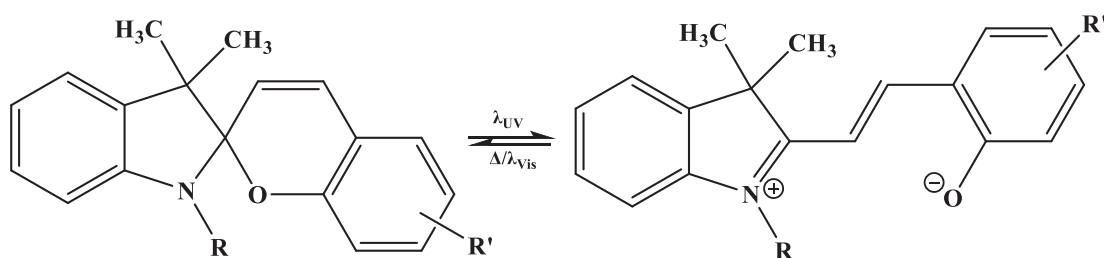
Οι φωτονικοί κρύσταλλοι χρησιμεύουν ως κυματοδηγοί (αφού το διάκενο απαγορεύει στο φως να διαδίδεται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση) και ως φίλτρα στενής ζώνης φωτός (αφού είναι δυνατό να επιλεγεί και η συχνότητα διάδοσης του φωτός μέσα στο σύστημα και η συχνότητα του φωτός που ανακλάται). Σημαντικές εφαρμογές τους αποτελούν η κατασκευή οπτικών φίλτρων (όπως για αναγνώριση ουρανίων σωμάτων) και η δημιουργία κεραιών ή φίλτρων για απομάκρυνση της ακτινοβολίας που εκπέμπουν τα κινητά τηλέφωνα, ώστε να προστατεύονται οι χρήστες [25].

Με αυτά τα δεδομένα, θεωρείται πολλά υποσχόμενη η συμβολή τους στην εξέλιξη της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας (για δέσμευση της ακτινοβολίας και γρήγορη μετατροπή της σε ηλεκτρική ενέργεια), της τεχνολογίας των συστημάτων Laser και Led, της πληροφορικής και της επικοινωνίας (με τη μετάδοση ή αποθήκευση οπτικών πληροφοριών, σε συνδυασμό με τα δίκτυα οπτικών ινών) [25,26]. Επιπλέον, εκμεταλλεύσιμες είναι οι δυνατότητές τους για τη δημιουργία αισθητήρων. Τριδιάστατοι κρύσταλλοι ως χημικοί αισθητήρες μπορούν να εντοπίσουν αλλαγές του pH σε διαλύματα με βάση τη μεταβολή στο μήκος κύματος του διαθλώμενου φωτός (σχετίζεται με την οξύτητα του περιβάλλοντος) ή να ανιχνεύσουν αέρια / ατμούς με βάση τις μεταβολές του δείκτη διάθλασης [26].

ε. Φωτοχρωμικά, Θερμοχρωμικά, Ηλεκτροχρωμικά, Χημειοχρωμικά Πολυμερή – Ιδιότητες – Εφαρμογές

Φωτοχρωμικές ονομάζονται οι χημικές ενώσεις που παρουσιάζουν αλλαγή στο χρώμα τους όταν εκτίθενται σε φωτεινή ακτινοβολία, μετά την απομάκρυνση της οποίας αποκτούν το αρχικό τους χρώμα [27]. Την ιδιότητα αυτή εμφανίζουν πολλές οργανικές ενώσεις σαν απόρροια της δυνατότητας των μορίων τους να μετατρέπονται (υπό ορισμένες συνθήκες) σε ισομερείς μορφές, οι οποίες παρουσιάζουν διαφορετικά φάσματα απορρόφησης και διαφορετικό χρώμα.

Η χρωμικότητα των πολυμερών προκύπτει με σύνδεση στο μακρομόριο φωτοχρωμικών μορίων (με ομοιοπολικό ή μη δεσμό), που ανήκουν κυρίως στις κατηγορίες των οξαζινών, των παραγώγων των αζωχρωμάτων, των ανθρακενίων και των τριφαινυλομεθανικών χρωστικών.



Σχήμα 7. Απεικόνιση της διαδικασίας μετατροπής του μορίου του σπιροπυρανίου σε μόριο μεροκυανίνης υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.

Μια χαρακτηριστική περίπτωση φωτοχρωμικών μορίων είναι τα σπιροπυράνια, δηλαδή χρωστικές της κατηγορίας των οξαζινών. Το μόριο του σπιροπυρανίου αποτελεί μια τριδιάστατη δομή, αποτελούμενη από δυο ετεροκυκλικές λειτουργικές ομάδες (μια ομάδα πυρανίου και μια ομάδα με συζευγμένους δακτυλίους που σχηματίζουν ορθογώνια επίπεδα), οι οποίες συνδέονται με ένα άτομο άνθρακα [28]. Η δομή αυτή χαρακτηρίζεται «κλειστή» και είναι άχρωμη, διότι στα δύο τμήματα του μορίου δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των π ηλεκτρονίων τους. Όμως σε διάλυμα όπου προσπίπτει υπεριώδης ακτινοβολία, προκαλείται διάσπαση του δεσμού άνθρακα μεταξύ των δύο επιμέρους ομάδων, προωθώντας έτσι τη μετατροπή του μορίου σε μεροκυανίνη, την ισομερή μορφή που οφείλει την ονομασία της στην ομοιότητά της με την κυανίνη (αν και στην κυανίνη εντοπίζεται συμμετρία στο κέντρο της αλυσίδας). Η μεροκυανίνη εμφανίζει συζυγιακή δομή (με

νέφος π ηλεκτρονίων) και έντονη απορρόφηση της ακτινοβολίας στην περιοχή του ορατού [29].

Μόρια σπιροπυρανίου και της ετεροκυκλικής ένωσης ινδολίνης (C_8H_9N) χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία φωτοχρωμικών υμενίων ρητίνης πολυεστέρα για φωτοχρωμικούς φακούς [28].

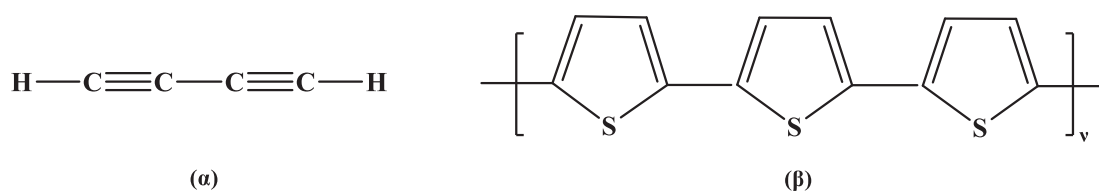
Από συμπολυμερή σπιροπυρανίων με σύμπλοκα ιόντων δημιουργούνται λεπτά υμένια για την επίστρωση μέσων αποθήκευσης δεδομένων ήχου και εικόνας (όπως εγγράφων, ταινιών, μουσικής, εικόνων), δηλαδή των CDs, DVDs, καθώς και των υπό εξέλιξη συστημάτων αποθήκευσης 3D, που αποτελούνται από επάλληλα στρώματα εγγραφής. Για την εγγραφή των δεδομένων στο φωτοευαίσθητο υλικό και τη μετέπειτα αναπαραγωγή τους χρησιμοποιούνται Laser διαφορετικών χρωμάτων – ισχύος [28,30-32]. Φωτοχρωμικά υλικά, ηλεκτροπτικοί κρύσταλλοι, ρητίνες και Laser καταγραφής χρησιμοποιούνται και ως μέσα καταγραφής μεγάλου όγκου πληροφοριών στην οπτική ολογραφία, μια σύγχρονη τεχνική τρισδιάστατης απεικόνισης αντικειμένων σε φωτοευαίσθητες επιφάνειες. Η οπτική ολογραφία βασίζεται στην καταγραφή πάνω σε φωτοευαίσθητο υλικό του πλάτους και της σχετικής φάσης ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος σε μια χρονική στιγμή, όπως αυτό προέρχεται από ένα πραγματικό αντικείμενο και κατόπιν στην πιστή αναπαραγωγή του ίδιου μήκους κύματος, επιτυγχάνοντας την ανασύνθεση της τριδιάστατης εικόνας. Τα ολογράμματα ασφαλείας σε χαρτονομίσματα, πιστωτικές κάρτες, ετικέτες προϊόντων, εισιτήρια και σε φακούς σάρωσης προϊόντων έχουν ήδη εκτενή εφαρμογή [33]. Η τεχνική αυτή προσφέρει απεικόνιση υψηλής ανάλυσης, ιδιαίτερα χρήσιμη ενδεικτικά για την ενδοσκόπηση εσωτερικών οργάνων και κοιλοτήτων του ανθρώπινου σώματος, για αποτύπωση και καταγραφή αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς, για δημιουργία μακετών ή προτύπων προϊόντων, κτιρίων, για εκπαιδευτικές διαδικασίες, παρουσιάσεις και ψυχαγωγικούς σκοπούς [33].

Γενικά, τα φωτοχρωμικά πολυμερή υλικά χρησιμοποιούνται λόγω των οπτικών ιδιοτήτων τους: στην τυπογραφία, στην κλωστοϋφαντουργία, στην κατασκευή γυαλιών οράσεως και υαλοπινάκων για δομικές – αρχιτεκτονικές εφαρμογές αλλά και ως φωτοδιακόπτες, δηλαδή αισθητήρες που ενεργοποιούνται όταν ανιχνεύσουν φως συγκεκριμένου μήκους κύματος.

Σε στερεό υπόστρωμα όπως το γυαλί, υπάρχει η δυνατότητα επικάλυψης με λεπτό υμένιο από πολυμερές υλικό συνδεδεμένο ομοιοπολικά με χρωμικό μόριο προκειμένου να προσδοθεί η επιθυμητή χρωμικότητα.

Αντίστοιχη συμπεριφορά με τα φωτοχρωμικά υλικά εμφανίζουν και τα θερμοχρωμικά, τα ηλεκτροχρωμικά και τα χημειοχρωμικά υλικά, τα οποία όμως «αντιδρούν» στην αύξηση ή μείωση της θερμοκρασίας, στην ηλεκτρική τάση και σε χημικά μέσα (όπως αλλαγή του pH), αντίστοιχα. Και σε αυτές τις περιπτώσεις το χρωμικό μόριο συνδέεται με το μόριο του πολυμερούς, ώστε να προσδίδεται στο τελικό προϊόν ομοιογένεια και σταθερότητα των οπτικών ιδιοτήτων του.

Τα θερμοχρωμικά χρησιμοποιούνται για κατασκευή αισθητήρων σε επίπεδο νανοκλίμακας, για συσκευασίες τροφίμων, σε ηλεκτρικά κυκλώματα και για ιατρικές χρήσεις. Μια χαρακτηριστική εφαρμογή είναι το θερμόμετρο μετώπου σε μορφή ταινίας, αποτελούμενης από τμήματα που αντιστοιχούν σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η θερμομετρική ταινία ενδείκνυται για βρέφη ή νήπια και ασθενείς με κινητικά προβλήματα και όσον αφορά τη μικροδομή της είναι ένα νανοσύνθετο υλικό από πολυδιακετυλένιο και πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP), που αποχρωματίζεται αναστρέψιμα [34].



Σχήμα 8. Απεικόνιση: (α) του μορίου του διακετυλένιου (δομικής μονάδας του πολυδιακετυλενίου) και (β) του μακρομορίου του πολυθειοφαίνιου, που εμφανίζει ιδιότητες αγωγιμότητας και χρωμικότητας.

Από τα αγώγιμα πολυμερή μπορούν (με κατάλληλη τροποποίηση των μακρομορίων τους) να προκύψουν ηλεκτροχρωμικά αλλά και χημειοχρωμικά υλικά, με προεπιλεγμένες αποχρώσεις, ώστε να επιτυγχάνεται ένα ευρύ φάσμα χρωμάτων. Το πολυθειοφαίνιο (PT) είναι αγώγιμο πολυμερές το οποίο εμφανίζει έντονο φθορισμό, αλλά μπορεί με χημικές τροποποιήσεις στην πολυμερική αλυσίδα (όπως εισαγωγή πλευρικών ομάδων ή εισαγωγή υποκαταστατών – φωτοχρωμικών ομάδων) να παρουσιάσει ευρύ φάσμα φωτοχρωμίας και επειδή το μόριό του είναι δυσδιάλυτο είναι δυνατή η εισαγωγή υποκαταστατών – ομάδων που ευνοούν τη διαλυτότητα. Το πολυθειοφαίνιο παρέχει τη δυνατότητα δημιουργίας ημιδιαφανών λεπτών υμενίων χρώματος ερυθρού που χρησιμοποιούνται ως καθοδικό ηλεκτρόδιο σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, όπου γίνεται ανταλλαγή ηλεκτρονίων προκαλώντας οξειδωση του πολυμερικού υλικού, το οποίο αποκτά κυανό χρώμα (στην οξειδωμένη

κατάσταση). Τέτοια ηλεκτροχημικά συστήματα χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ηλεκτροχρωμικών οθονών [35]. Το πολυδιακετυλένιο (PDA), ένα συζυγιακό πολυμερές με διπλούς και τριπλούς δεσμούς που εμφανίζει έντονη εκπομπή φθορισμού, χρησιμοποιείται για τη δημιουργία αισθητήρων ανίχνευσης θερμοκρασίας ή pH, καθώς και για τον εντοπισμό βακτηρίων και τοξινών σε τρόφιμα. Οι χρωματικές του μεταβάσεις είναι εύκολα ορατές με γυμνό οφθαλμό και καλύπτουν την περιοχή από το βαθύ κυανό μέχρι το ερυθρό [34].

Η χρωμικότητα κάποιων υλικών, ιδιαίτερα όταν εμφανίζεται λόγω επιβολής ακτινοβολίας ή ηλεκτρικής τάσης, μπορεί να υλοποιηθεί και με την αναστρέψιμη αλλαγή (όχι του χρώματος, αλλά) άλλων οπτικών χαρακτηριστικών όπως η διαφάνεια, η ημιδιαφάνεια, η διαύγεια [34]. Σε έναν κενό οπτικό δίσκο αποθήκευσης, η φωτοχρωμική πολυανθρακική επιφάνεια είναι ημιδιαφανής, αλλά μετά την αποθήκευση δεδομένων μετατρέπεται σε αδιαφανή [32].

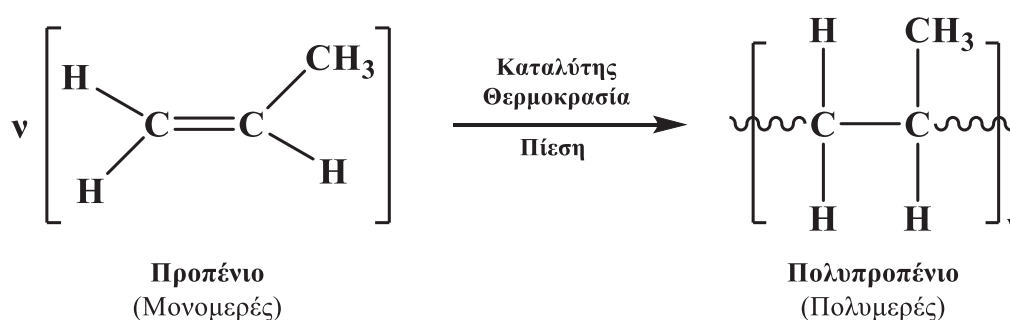
στ. Πολυμερικά υλικά για προσθετικές κατασκευές

Η μείωση του χρόνου και του κόστους παραγωγής με ποιοτικά αποτελέσματα υπήρξαν η αιτία αναζήτησης μεθόδων ταχείας παραγωγής με σκοπό να υιοθετηθούν από σημαντικούς βιομηχανικούς κλάδους, όπως για την κατασκευή εξαρτημάτων αυτοκινήτων ή αεροπλάνων, τυπωμένων ηλεκτρικών κυκλωμάτων για ηλεκτρονικές συσκευές, τεχνητών ανθρωπίνων μελών ή απλών αντικειμένων καθημερινής χρήσης. Ο όρος προσθετικές κατασκευές (RPT, Rapid Prototyping) χρησιμοποιείται για να περιγράψει όλες τις νέες τεχνολογίες κατασκευής μοντέλων μόνο με πρόσθεση υλικών, οι οποίες επιτυγχάνουν ταχεία παραγωγή με μικρότερο κόστος.

Σχεδόν σε όλες αυτές τις τεχνικές παραγωγής χρησιμοποιούνται πολυμερικά υλικά ως πρώτη ύλη.

- Στη στερεολιθογραφία, απαιτείται διάλυμα φωτοπολυμερούς υλικού (αποτελείται από μονομερή με χρωμοφόρα στο μόριό τους ή από μονομερή και χρωμοφόρα μόρια), όπως εποξειδικό πολυμερές, βινυλαιθέρας, ακρυλικό πολυεστέρων, το οποίο τοποθετείται σε δεξαμενή. Υπεριώδεις ακτίνες Laser σαρώνουν την επιφάνεια του διαλύματος, στερεοποιώντας το πολυμερές τμηματικά, σε επάλληλα επίπεδα από πάνω προς τα κάτω, ακολουθώντας τις εντολές ειδικού προγράμματος και ειδικού αρχείου ηλεκτρονικού υπολογιστή (όπου περιέχονται όλες οι πληροφορίες-εντολές για τα χαρακτηριστικά δημιουργίας του υπό κατασκευή αντικειμένου) [36].

- Στη διαδικασία Solid Ground Curing (SGC), που εμφανίζει πολλά κοινά στοιχεία με τη στερεολιθογραφία, ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται εποξειδική ρητίνη [36].
- Στην επιλεκτική σύντηξη απαιτείται θερμοπλαστικό πολυμερές (κυρίως πολυαμίδιο) σε μορφή κόκκων. Κύλινδρος «στρώνει» ποσότητα κόκκων σε σταθερή επιφάνεια και μια ακτίνα Laser δίνει σχήμα, πάλι σύμφωνα με τις εντολές υπολογιστή. Η επιφάνεια κατέρχεται και η διαδικασία ξαναρχίζει έτσι ώστε η μια επιφάνεια να ακουμπά πάνω στην άλλη. Κάθε φορά που η ακτίνα Laser δίνει το σχήμα, ταυτόχρονα στερεοποιεί την τελευταία επιφάνεια πάνω στην προηγούμενη [36].



Σχήμα 9. Απεικόνιση του μορίου του προπυλενίου (ή προπενίου) ως δομική μονάδα του πολυπροπενίου που χρησιμοποιείται για εκτύπωση με επιλεκτική εναπόθεση τήγματος.

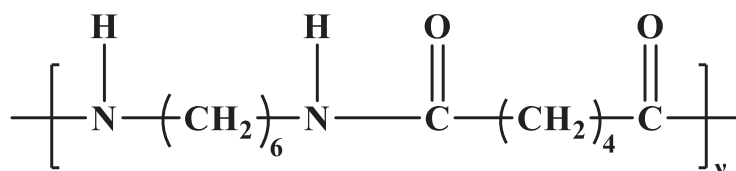
- Στην εκτύπωση με επιλεκτική εναπόθεση τήγματος, η πολυμερική πρώτη ύλη (πολυαμίδιο, πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο) βρίσκεται σε νηματώδη μορφή, τυλιγμένη σε καρούλι. Το νήμα θερμαίνεται και εξωθείται από κεφαλή που κινείται σε επίπεδο $\chi-\psi$, πάνω σε επιφάνεια (βάση) από αφρώδες υλικό με θερμοκρασία μικρότερη από εκείνη του υλικού, γεγονός που βοηθά στη γρήγορη στερεοποίηση του στρώματος του πολυμερούς. Επαναλαμβάνοντας την ίδια διαδικασία δημιουργούνται επάλληλα στρώματα, μέχρι την ολοκλήρωση του επιθυμητού αντικειμένου [36].

Τέλος, έχουν χρησιμοποιηθεί τεχνικές εκτύπωσης για τη δημιουργία τυπωμένων κυκλωμάτων με πρώτη ύλη αγώγιμα πολυμερή.

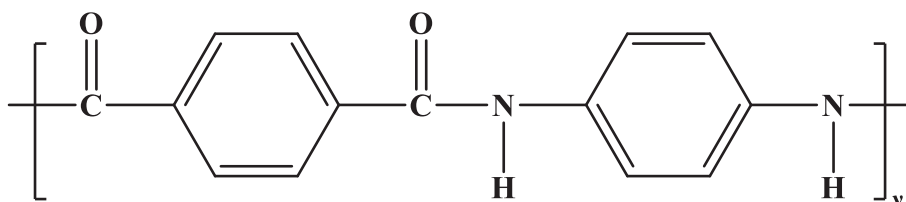
ζ. Πολυμερικές ενώσεις υψηλής αντοχής

Η έρευνα για τη δημιουργία υλικών υψηλής αντοχής ξεκίνησε στα μέσα περίπου του 20^{ου} αιώνα για να καλύψει απαιτήσεις των κλάδων της αυτοκινητοβιομηχανίας, της αεροναυπηγικής, της αεροδιαστημικής και της

ηλεκτρονικής, οι οποίοι ήταν τότε αναπτυσσόμενοι και μέσα στις επόμενες δεκαετίες ταχύτερα εξελισσόμενοι. Στην έννοια της υψηλής αντοχής περιλαμβάνονται: οι αυξημένες μηχανικές αντοχές, η θερμική σταθερότητα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (χωρίς το ενδεχόμενο ευφλεκτότητας), η σταθερότητα σε χημικά μέσα και η ακτινοβολία [4,37].



(α) Nylon-66



(β) Kevlar®

Σχήμα 10. Απεικόνιση: (α) του μορίου του πολυαμιδίου Nylon 66 και (β) του μορίου του παρα-αμιδίου με την εμπορική ονομασία Kevlar®.

Σημαντικότερος εκπρόσωπος αυτής της κατηγορίας υλικών είναι τα αραμίδια, δηλαδή τα αρωματικά συνθετικά πολυαμίδια που προκύπτουν από αρωματικά οξέα και αμίνες. Η σταθερότητα των αρωματικών δακτυλίων τους, σε συνδυασμό με τους αμιδικούς δεσμούς, προσδίδει μεγάλη αντοχή στον εφελκυσμό και στην υψηλή θερμοκρασία. Τα παρα-αραμίδια παρουσιάζουν ακόμη μεγαλύτερες τιμές αντοχής, που οφείλονται στην εκτεταμένη συζυγιακή δομή, τη γραμμικότητα και τον προσανατολισμό των μακρομορίων τους [4,37].

Τα αραμίδια και παρα-αραμίδια διατίθενται και με τη μορφή ινών υψηλής αντοχής για την κατασκευή υφασμάτων ειδικών χρήσεων και υψηλών απαιτήσεων, όπως οι στολές αστροναυτών και οι αλεξίσφαιροι θώρακες αντίστοιχα [4,37].

η. Σύνθετα και νανοσύνθετα υλικά με πολυμερές πληρωτικό υλικό ή / και μήτρα

Τα σύνθετα αποτελούν συνδυασμό δύο ή περισσότερων υλικών (συστατικών μερών), όπου:

- ορισμένες ιδιότητες ενός συστατικού είναι σημαντικά καλύτερες (τουλάχιστον πενταπλάσιες) σε σύγκριση με τα άλλα συστατικά και η κατά όγκο περιεκτικότητά του είναι μεγαλύτερη από 10%.
- τα συστατικά μέρη είναι μη αναμιγνύομενα, με συγκεκριμένη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ τους.

Ενισχυτικό ή πληρωτικό υλικό ενός συνθέτου καλείται το συστατικό με τη μικρότερη περιεκτικότητα που προσδίδει στο σύνθετο βελτιωμένες ιδιότητες (κυρίως μηχανικές) και εισάγεται με τη μορφή ινών, κόκκων σφαιριδίων κλπ., ενώ μήτρα καλείται το συστατικό με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα που εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων του πληρωτικού υλικού [38]. Οι οργανικές μήτρες γνωρίζουν εκτεταμένη χρήση στην παραγωγή συνθέτων υλικών, (ιδιαίτερα όταν το ζητούμενο είναι οι αυξημένες μηχανικές ιδιότητες), προερχόμενες είτε από την κατηγορία των θερμοπλαστικών (με μόρια-γραμμικές αλυσίδες, όπως πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο), είτε από την κατηγορία των θερμοσκληρυνόμενων (με τριδιάστατη δομή πλέγματος, όπως εποξειδικές ή φαινολικές ρητίνες).

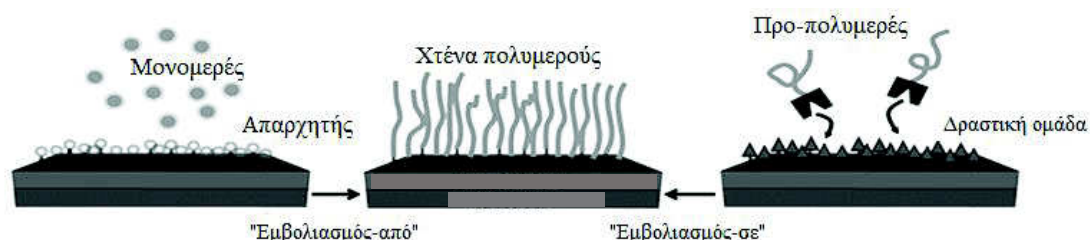
Σύνθετα υλικά παρασκευάζονται με στόχο την υψηλή αντοχή αλλά μπορεί να στοχεύουν και σε άλλες συγκεκριμένες ιδιότητες ή λειτουργίες (όπως αντοχή στη διάβρωση).

Τα ανθρακονήματα ή ίνες άνθρακα που χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση συνθέτων υλικών υψηλής αντοχής είναι κι αυτά σύνθετα, προερχόμενα από πολυακριλονιτρίλιο ή αναγεννημένη κυτταρίνη (rayon) και πίσσα. Όμως, ως ενίσχυση με τις υψηλότερες επιδόσεις αντοχής θεωρούνται οι ίνες γραφίτη. Η αντοχή τους οφείλεται στους ισχυρούς δεσμούς που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων του άνθρακα, τα οποία διατάσσονται με τη μορφή εξαγωνικών επιπέδων, με αποτέλεσμα την έντονη κρυσταλλικότητα, με τους κρυσταλλίτες να προσανατολίζονται παράλληλα προς το διαμήκη άξονα της ίνας [38].

Νανοσύνθετα ονομάζονται τα υλικά στα οποία ένα τουλάχιστον συστατικό του πληρωτικού υλικού έχει διαστάσεις νανοκλίμακας και μορφή κόκκου (σωματιδίου) ή νανοσωλήνα ή λεπτού υμένιου επίστρωσης ή τριδιάστατου δικτύου

[39]. Η ενσωμάτωση μικρού ποσοστού πληρωτικού υλικού σε πολυμερική μήτρα βελτιώνει την απόδοσή της χωρίς να αλλοιώνει τις ιδιότητές της. Με τη διαδικασία παραγωγής των νανοσυνθέτων παράγονται πολύ λεπτά υμένια, ακολουθώντας κάποια από τις εξής τεχνικές:

- διάλυμα του πληρωτικού υλικού και διάλυμα της πολυμερικής μήτρας (με χρήση του ίδιου διαλύτη) αναμιγνύονται, και μετά την εξάτμιση του διαλύτη σχηματίζεται νανοσύνθετο υμένιο.
- ανάμιξη θερμοπλαστικού υλικού (σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο τήξης του) με πληρωτικό υλικό, θραύση του υμενίου που σχηματίζεται και επανάληψη της όλης διαδικασίας, ώστε να γίνει καλύτερη διασπορά του πληρωτικού υλικού στη μήτρα.



Σχήμα 11. Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας πολυμερικού υμενίου στην επιφάνεια σταθερού υποστρώματος είτε με *in situ* πολυμερισμό είτε με τη χρήση «προπαρασκευασμένου» πολυμερούς που διαθέτει ακραίες δραστικές ομάδες, οι οποίες αντιδρούν με δραστικές ομάδες της κατάλληλα διαμορφωμένης δομής της επιφάνειας του υποστρώματος.

- πολυμερισμό βινυλικών μονομερών με την παρουσία του πληρωτικού υλικού (*in situ* polymerization), με αποτέλεσμα να παράγεται εμβολιασμένο πολυμερές (διαθέτει ένα μέρος εμβολιασμένο και ένα μέρος ελεύθερο) πάνω στην επιφάνεια του πληρωτικού υλικού, που χαρακτηρίζεται από μεγάλη ομοιογένεια και περιεκτικότητα σε πληρωτικό υλικό [39].
- εμβολιασμό πολυμερούς σε επιφάνεια. Δημιουργείται ένα σύνολο πολυμερικών αλυσίδων εμβολιασμένες από το ένα άκρο (πολυμερική χτένα) πάνω σε μια επιφάνεια ή διεπιφάνεια. Οι πολυμερικές χτένες έχουν αρκετή επιφανειακή πυκνότητα και μπορούν να επεκταθούν σε κάθετη διεύθυνση ως προς την επιφάνεια. Για τη διαδικασία χρησιμοποιείται: διάλυμα πολυμερούς με λειτουργικές ομάδες στα άκρα της αλυσίδας, εκκινητής και σταδιακή προσθήκη μονομερών για τον εμβολιασμό [39].

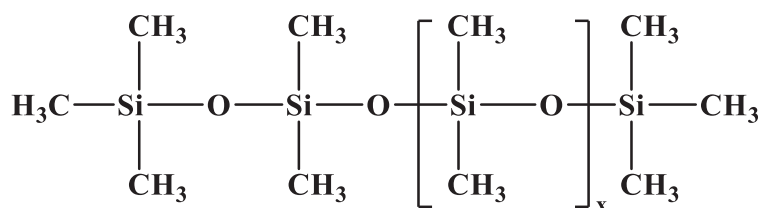
Τα πληρωτικά υλικά σε νανοκλίμακα επιλέγονται ανάλογα με την επιθυμητή τελική χρήση του προϊόντος όπου θα ενσωματωθεί το νανοσύνθετο. Μερικά παραδείγματα πληρωτικών υλικών σε νανοσύνθετα με τις αντίστοιχες ιδιότητες που προσδίδουν είναι: σωματίδια Au για οπτικές ιδιότητες, σωματίδια Ag ως καταλύτες, σωματίδια SiO₂ για μονωτικές ιδιότητες, οξείδια μετάλλων (όπως Mg, Ca, Mn, Fe, Cu) για μαγνητικές ιδιότητες (όπως χρήση σε ηλεκτρονικά συστήματα).

Οι αλλοτροπικές μορφές άνθρακα αποτελούν, επίσης, σημαντικών ιδιοτήτων πληρωτικά υλικά νανοσυνθέτων, όπως το φουλλερένιο που είναι φωταυγές, κρυσταλλικό, αγωγίμο, χημικά σταθερό με υψηλή αντοχή στην πίεση και την πολύ υψηλή θερμοκρασία (500 °C) [39].

Τα νανοσύνθετα πολυμερή κατέχουν εξέχουσα θέση στη σύγχρονη διαγνωστική και θεραπευτική ιατρική.

θ. Ανόργανες πολυμερικές ενώσεις

Ανόργανα ονομάζονται τα πολυμερή που πιθανόν να περιέχουν άτομα άνθρακα σε πλευρικές αλυσίδες αλλά όχι στην κεντρική αλυσίδα τους. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα πολυσιλοξάνια και τα πολυσιλάνια (με κύριο στοιχείο το πυρίτιο), τα πολυγερμάνια, τα πολυκασσιτερικά, τα πολυφωσφαζένια (με κύρια στοιχεία το φώσφορο και το άζωτο), τα οργανομεταλλικά πολυμερή. Μερικά από αυτά παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως η πολυκασσιτερική κεντρική αλυσίδα η οποία περιλαμβάνει μόνο άτομα μετάλλου, εμφανίζοντας αξιόλογη αγωγιμότητα [40].



Σχήμα 12. Απεικόνιση του μακρομορίου της σιλκόνης.

Η σιλκόνη ή πολυσιλοξάνιο είναι το γνωστότερο ανόργανο πολυμερές, με πλήθος εφαρμογών, ως υλικό στεγανοποίησης – αδιαβροχοποίησης, ηλεκτρικής μόνωσης, συγκόλλησης, κατασκευής στυλπνωτικών προϊόντων για αυτοκίνητα, όπως επίσης ως συστατικό καλλυντικών, διαλυτών, προσθετικών ενθεμάτων στην πλαστική χειρουργική, ενίσχυσης διαστημικών στολών.

Η κεντρική αλυσίδα του μορίου της σιλικόνης αποτελείται από εναλλασσόμενα άτομα πυριτίου και οξυγόνου, μεταξύ των οποίων αναπτύσσεται ισχυρός ομοιοπολικός δεσμός, παρουσιάζοντας μια δομή που θυμίζει τα οργανικά αλκάνια. Οι φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς καθορίζονται από το βαθμό πολυμερισμού του και από το είδος των οργανικών μορίων που περιέχει, αλλά οι κυριότερες ιδιότητες που καθιστούν τη σιλικόνη εύχρηστο υλικό είναι η ευκαμψία και η αντοχή στη θερμοκρασία [40].

ι. Πολυμερικές ενώσεις ως συστατικό υβριδικών υλικών

Τα υβριδικά είναι κατηγορία υλικών που προκύπτει από το συνδυασμό οργανικών και ανόργανων υλικών σε επίπεδο νανοκλίμακας και στοχεύουν στη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων ή στο συνδυασμό των δυνατοτήτων ορισμένων υλικών στις μικρότερες δυνατές διαστάσεις. Η καλή απόδοση του τελικού προϊόντος, η προστασία του περιβάλλοντος και η εξοικονόμηση ενέργειας καθορίζουν τη φιλοσοφία της δημιουργίας των υλικών αυτών [41]. Τα υβριδικά υλικά δεν είναι σύνθετα με τη στενή έννοια του όρου (όπως αναφέρεται παραπάνω) διότι δεν ακολουθούν τους κανόνες αναλογίας των συστατικών μερών των συνθέτων ούτε κατασκευάζονται με τις ίδιες τεχνικές μεθόδους.

Ο κυριότερος και πιο εύκολος τρόπος δημιουργίας των υβριδικών υλικών είναι η φυσική ανάμιξη ανόργανων σωματιδίων με τήγμα ή διάλυμα πολυμερούς. Υπάρχει δυνατότητα επιλογής του πολυμερούς που θα χρησιμοποιηθεί κάθε φορά ανάμεσα στα θερμοπλαστικά (όπως πολυστυρένιο, πολυπροπυλένιο, πολυαμίδιο, πολυουρεθάνη, πολυεστέρας), στα ελαστομερή (σιλικόνη, πολυισοπρένιο) και τα θερμοσκληρυνόμενα (εποξειδική ρητίνη) [42].

Ανάλογα με την αλληλεπίδραση της οργανικής με την ανόργανη φάση διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες: στα υλικά που οι δυο φάσεις είναι σταθερά συνδεδεμένες με ομοιοπολικούς ή ιοντικούς δεσμούς και σε εκείνα που οι δύο φάσεις αλληλεπιδρούν με ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις ή δυνάμεις Van der Waals [41,42].

Η οργανική φάση καθορίζει την υδρόφοβη συμπεριφορά, τη βιοσυμβατότητα, τη διαλυτότητα, την ευκολία στη διαμόρφωση, τις οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες, το βασικό ή όξινο χαρακτήρα του υβριδικού, ενώ η ανόργανη φάση επηρεάζει την πυκνότητα, το δείκτη διάθλασης, τη μηχανική, μαγνητική,

οξειδοαναγωγική συμπεριφορά, καθώς και τη μηχανική ή τη θερμική σταθερότητα [41].

Ένα ενδεικτικό παράδειγμα υβριδικών υλικών προκύπτει από την ανάμιξη πολυμερούς με οξείδια μετάλλων. Ανάλογα με το είδος των συστατικών που χρησιμοποιούνται μπορεί να προκύψουν: ανθεκτικό και σταθερό χρώμα αυτοκινήτων (από πολυ(βινυλο οξικό άλας) και διοξείδιο του τιτανίου), καλλυντικά για καλλωπισμό προσώπου (πολυβινυλοπυρρολιδόνη και οξείδιο μετάλλου επιλεγμένο ανάλογα με το επιθυμητό χρώμα), αντιηλιακά προϊόντα (πολυβινυλοπυρρολιδόνη και νανοσωματίδια διοξειδίου του ψευδαργύρου διεσπαρμένα σε νερό).

Η χρήση υβριδικών υλικών ξεκίνησε και επεκτάθηκε γρήγορα στον τομέα παραγωγής οχημάτων, αλλά εξυπηρετεί πλέον τις ανάγκες πολλών και διαφορετικών κλάδων παραγωγής όπως της δημιουργίας φωτοβολταϊκών συσκευών, κυψελών καυσίμου, ηλεκτρονικών συσκευών, φωτονικών συστημάτων, οδοντιατρικών μοσχευμάτων. Επίσης, αποτελούν πολλά υποσχόμενο είδος υλικών για τη θεραπευτική ιατρική, όπου ήδη βρίσκουν εφαρμογή (όπως στη μέθοδο ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων) [42].

ια. Πολυμερικοί αφροί

Ο πολυμερικός αφρός αποτελεί διφασικό μίγμα αερίου/στερεού που δημιουργείται από ένα πυκνό συνεχές μέσον (πολυμερές) μέσα στο οποίο βρίσκονται διασπαρμένα σφαιρικά αέρια εγκλείσματα. Ο αφρισμός, δηλαδή η δημιουργία φυσαλίδων, επιτυγχάνεται όταν το πολυμερές βρίσκεται σε υγρή φάση (τήγμα) και απαιτεί τη συνδρομή ενός παράγοντα διόγκωσης, δηλαδή είτε αερίου ή πτητικού διαλύτη που ωθείται με πίεση στο τήγμα, είτε μιας εκρηκτικής ουσίας που διασπείρεται στο τήγμα και παράγει αέριο ως προϊόν της αποσύνθεσής της (συμβαίνει όταν η θερμοκρασία του τήγατος ξεπεράσει τη θερμοκρασία αποσύνθεσης της ουσίας). Ειδική περίπτωση αφρισμού συνιστά η παραγωγή αερίου ως προϊόν της αντίδρασης σε πολυμερισμό συμπύκνωσης, όπως για παράδειγμα κατά την παραγωγή πολυουρεθάνης, όπου δημιουργείται αέριο από την ατμοποίηση του παραγόμενου νερού [43].

Κατά τη διαδικασία αφρισμού, οι φυσαλίδες που προκύπτουν έχουν σφαιρικό σχήμα εξαιτίας της τάσης της ασθενούς αέριας φάσης να διατηρηθεί μέσα στην πυκνή φάση του υγρού τήγατος, υιοθετώντας τη χαμηλότερη δυνατή επιφανειακή ενέργεια σε σχέση με τον όγκο της φυσαλίδας. Στη συνέχεια, το τήγμα στερεοποιείται με ψύξη,

πριν προκύψει συμπύκνωση των φυσαλίδων ή επαναυγροποίησή τους. Μετά τη στερεοποίηση του πολυμερικού τήγματος, οι φυσαλίδες παραμένουν σαν πόροι στο υλικό (δίνοντάς του μια σπογγώδη μορφή) [43].

Αφρώδη υλικά παράγονται από θερμοπλαστικά ή θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, με συνηθέστερη τη χρήση των θερμοπλαστικών: πολυαιθυλενίου, πολυπροπυλενίου, πολυστυρενίου, πολυουρεθάνης, πολυβινυλοχλωριδίου, οξικού βινυλοαιθυλενίου. Από θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή παράγονται άκαμπτοι αφροί, όπου η κρυσταλλικότητα της δομής σε συνδυασμό με το υψηλό ιξώδες αποτρέπει την κίνηση του αερίου μέσα στο τήγμα, διατηρώντας ακέραια τη φυσαλίδα. Αντίθετα, από θερμοπλαστικά παράγονται εύκαμπτοι αφροί, όπου λόγω του χαμηλού βαθμού κρυσταλλικότητας και ιξώδους, το αέριο μπορεί να διαχυθεί από την επιφάνεια του υλικού (καθώς το συσσωμάτωμα προσπαθεί να φτάσει σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα) και να αντικατασταθεί στις κυψελίδες από αέρα [43].

Μια νέα μέθοδος δημιουργίας αφρωδών πολυμερών είναι η χρήση διογκούμενων μικροσφαιριδίων αποτελούμενων από κέλυφος κατασκευασμένο από συμπολυμερές που περιέχει πτητικό υδρογονάνθρακα. Οι μικροσφαίρες παράγονται με πολυμερισμό αιωρήματος, όπου αναμιγνύονται και διασπείρονται σε νερό τόσο τα μονομερή για τη δημιουργία του κελύφους όσο και ο πτητικός υδρογονάνθρακας. Η διασπορά θερμαίνεται και υπό συνεχή ανάδευση σχηματίζονται σφαιρίδια που ενθυλακώνουν τον υδρογονάνθρακα και μπορούν να εισαχθούν σε τήγμα πολυμερούς, υπό την προϋπόθεση η θερμοκρασία του τήγματος να μην είναι πολύ υψηλή ώστε να προκληθεί ρήξη του κελύφους (συνήθως το όριο κυμαίνεται μεταξύ 100 °C έως 200 °C). Η θερμοκρασία του τήγματος μαλακώνει το κέλυφος και αυξάνει την πίεση του αερίου υδρογονάνθρακα, ώστε οι σφαίρες να διογκώνονται σαράντα ως εβδομήντα φορές σε σχέση με τον αρχικό τους όγκο [43].

Ο αφρισμός ή η εισαγωγή διογκούμενων μικροσφαιριδίων μπορεί να εφαρμοστεί και σε σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας (όπως με ενίσχυση νανοσωματιδίων), μειώνοντας τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς (όπως αντοχή στον εφελκυσμό, στο σκίσιμο) και την πυκνότητα του υλικού (με αποτέλεσμα τη μείωση του βάρους και του κόστους), αυξάνοντας όμως τον όγκο, με αποτέλεσμα τα αφρώδη πολυμερή να αποκαλούνται «διογκωμένα πλαστικά», τα οποία διαθέτουν ιδιότητες θερμομονωτικές, ηχομονωτικές και απορρόφησης κραδασμών. Εξαιτίας αυτών των χαρακτηριστικών, χρησιμοποιούνται ως μονωτικά υλικά σε δομικά έργα, θαλάσσια σκάφη και ψυγεία, για την κατασκευή σωσιβίων και ιστιοσανίδων,

επενδύσεων του εσωτερικού αμαξώματος και των προφυλακτικών οχημάτων, επενδύσεων σε προστατευτικά κράνη, προστατευτικών μερών επίπλων, στρωμάτων, μαξιλαριών, πελμάτων για υποδήματα, υλικών συσκευασίας (ιδιαίτερα για εύθραυστα αντικείμενα), ορθοπεδικών βοηθητικών (όπως υποστηρίγματα λαιμού, επιγονατίδες), ιατρικών επιθεμάτων (εμποτισμένων ή μη με αντισηπτικές, επουλωτικές και άλλες ουσίες) [43].

Τα αφρώδη βιοπολυμερή με φυσαλίδες διοξειδίου του άνθρακα ερευνώνται ιδιαίτερα στον τομέα της βιοτεχνολογίας και εφαρμόζονται ήδη για την αντικατάσταση ιστών, τη δημιουργία ικριωμάτων και αιμοστατικών υλικών που σταματούν την αιμορραγία (ακόμη και κατά τη διάρκεια χειρουργικής επέμβασης) [43,44].

ιβ. Υδρογέλες

Υδρογέλη ή υδροπήκτωμα καλείται το διφασικό σύστημα που αποτελείται από στερεό πορώδες δίκτυο εμποτισμένο με υγρό. Το τριδιάστατο πολυμερικό δίκτυο (πλέγμα) προκύπτει από τη σταυροσύνδεση (crosslinking) μακρομορίων, τα οποία μπορεί να είναι μόνο συνθετικά ή μόνο φυσικά ή συνδυασμός συνθετικών–φυσικών [45-47].

Η σταυροσύνδεση των πολυμερικών αλυσίδων ονομάζεται χημική όταν οφείλεται σε ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ των αλυσίδων, οπότε και επέρχεται ισχυρή συγκράτηση του πλέγματος. Αντίθετα η φυσική σταυροσύνδεση οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μακρομορίων, ιοντικούς ή δεσμούς υδρογόνου, οπότε και επέρχεται χαλαρότερη σύνδεση των πλεγμάτων, με πιθανότητα αποσύνδεσή τους υπό ορισμένες συνθήκες (όπως αλλαγές θερμοκρασίας, πίεσης, pH) [45-49]. Η διαμόρφωση του σπειροειδούς πλέγματος του DNA συνιστά ένα παράδειγμα «αυτοσυναρμολογούμενου» βιολογικού πλέγματος με συγκεκριμένη αλληλουχία σύνδεσης δύο διακλαδισμένων μακρομορίων.

Η ικανότητα των υδρογελών να απορροφούν νερό οφείλεται στις υδρόφιλες λειτουργικές ομάδες που συνδέονται στις διακλαδώσεις των μακρομορίων. Οι διασταυρούμενοι δεσμοί μεταξύ των αλυσίδων παρέχουν την απαραίτητη αντοχή για τη διατήρηση–συγκράτηση του «ελαστικού» πολυμερικού δικτύου, το οποίο σε επαφή με νερό ή υδατικό διάλυμα αυξάνει τον όγκο του, συγκρατώντας νερό διατηρώντας τη δομή του [45-47].

Η συνολική ποσότητα του δεσμευμένου στο πλέγμα νερού μπορεί να είναι πολύ μεγάλη σε σχέση με τη μάζα όλων των μακρομορίων του δικτύου, ενώ έχουν παρασκευαστεί υπεραπορροφητικά (SAPs, Super Absorbent Polymers) συστήματα με τη μορφή μικροσκοπικών κόκκων, τα οποία μπορούν να απορροφήσουν νερό μάζας έως και 500 φορές του βάρους τους (ή 30 έως 60 φορές του όγκου τους), στην περίπτωση που πρόκειται για απιονισμένο ή αποσταγμένο νερό. Στο νερό που συγκρατείται στο πλέγμα υδρογέλης είναι δυνατό να περιέχονται διαλυμένες ουσίες [45,47-49].

Απλές υδρογέλες παράγονται με τη διαδικασία sol gel, δηλαδή με τη δημιουργία ενός κολλοειδούς εναιωρήματος πολυμερικών διακλαδισμένων αλυσίδων μέσα σε υγρό διαλύτη (λύμα, sol), το οποίο μετατρέπεται σε γέλη με τη σταδιακή διασύνδεση των πολυμερικών αλυσίδων σε ένα ενιαίο πλέγμα (gel). Ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση της διαδικασίας εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το pH του εναιωρήματος, τη φύση των αντιδρώντων και τη συγκέντρωση κάθε συστατικού [45,46].

Όταν όμως πρόκειται για την παρασκευή υδρογελών με αυξημένες ή στοχευμένες ιδιότητες, η διαδικασία παρασκευής τους απαιτεί την επιλογή μεθόδων όπως:

- ψύξη/απόψυξη, συσσωμάτωση με θερμότητα κ.λπ., όταν πρόκειται για φυσική δικτύωση σε υδροπηκτές με πολυμερικές αλυσίδες πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA), χιτοζάνης, υαλουρονικού οξέος, πολυαιθυλενογλυκόλης, κυκλοδεξτρίνης, PVA/αμύλου, PVA/χιτοζάνης κ.ά.
- πολυμερισμό με ακτινοβόληση, αντίδραση συμπύκνωσης, ενζυματική αντίδραση κλπ, όταν πρόκειται για χημική διασύνδεση πολυμερικών αλυσίδων πολυ-ε-καπρολακτόνης, χιτοζάνης, χιτοζάνης/κυτταρίνης κλπ. [45,49].

Οι υδρογέλες παρουσιάζουν μηχανικές ιδιότητες που μπορούν να συγκριθούν με εκείνες των φυσικών ιστών, ενώ η ελαστικότητα και μαλακή υφή τους επιτρέπουν τη χρήση τους ως βιοϋλικών. Για παράδειγμα, υδρογέλη (σε επίπεδο νανοκλίμακας) από βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή με εγκλωβισμένα κύτταρα ιστών, τοποθετείται στη θέση κατεστραμμένων ιστών του οργανισμού και, με την πάροδο του χρόνου, επιτρέπει στα κύτταρα να αναπτύσσονται μέχρι να δημιουργηθεί νέος ιστός, που θα αντικαταστήσει τον φθαρμένο, ενώ παράλληλα το πολυμερικό πλέγμα θα αποβάλλεται από τον οργανισμό. Ιδιαίτερα αποτελεσματικά για τέτοιου είδους χρήση είναι τα φυσικά μακρομόρια της χιτοζάνης ή του υαλουρονικού οξέος και τα

συνθετικά του πολυγαλακτικού οξέος και της πολυαιθανογλυκόλης. Οι νανοσύνθετες υδρογέλες βιοσπαιοδομήσιμων μακρομορίων αποδεικνύονται ιδιαίτερα αποτελεσματικές για τη μεταφορά φαρμάκων ή αντιγόνων στον οργανισμό, προσφέροντας αποτελεσματικότητα και στοχευμένη δράση, χωρίς παρενέργειες για τον υπόλοιπο οργανισμό.

Επίσης, από βιοσυμβατά συστήματα υδρογελών δημιουργούνται οδοντικά υλικά, ενέσιμα ιατρικά προϊόντα, σταγόνες ματιών, μαλακοί φακοί επαφής για βελτίωση της όρασης (π.χ. από υδρογέλη σιλικόνης), καλλυντικά, επίδεσμοι για απορρόφηση υγρών (κρατούν στεγνή την περιοχή φθαρέντος δέρματος), για σταδιακή απελευθέρωση φαρμάκου σε πληγές ή για αντιμικροβιακή προστασία [45-49].

Οι εφαρμογές των υδρογελών δεν περιορίζονται μόνο στον ιατρικό τομέα, καθώς συνιστούν σημαντικό δομικό υλικό για: α) βρεφικές πάνες, συναφή προσωπικά είδη και μαξιλάρια υγιεινής (όπου συγκρατούν τα σωματικά υγρά, αφήνοντας το δέρμα στεγνό), β) συστήματα απορρόφησης υδραργύρου, ιόντων μετάλλων, χρωστικών ή άλλων ανεπιθύμητων ή επικίνδυνων ουσιών, ώστε να απομακρύνονται προστατεύοντας το περιβάλλον, γ) αισθητήρες που αποκρίνονται σε μεταβολές του περιβάλλοντος (π.χ. θερμοκρασίας, pH), παρουσιάζοντας αλλαγές στη διάγκωση της δομής τους, δ) δημιουργία υλικού αντιπυρικής προστασίας (πρόκειται για γέλη η οποία μπορεί να καλύψει για παράδειγμα ένα σπίτι όπου έχει ξεσπάσει πυρκαγιά και ο ψεκασμός της με νερό εμποδίζει την καταστροφή του σπιτιού), ε) σταδιακή απελευθέρωση νερού σε φυτά, είτε σε γλάστρες είτε σε γεωργικές καλλιέργειες, ώστε τα φυτά να ποτίζονται επαρκώς ακόμη και σε περίοδο ξηρασίας. Στην περίπτωση αυτή, χρησιμοποιούνται υπεραπορροφητικοί κόκκοι και δίνεται η δυνατότητα να περιέχονται στο δεσμευμένο νερό διαλυμένα φυτοφάρμακα ή λιπάσματα. Οι υπεραπορροφητικοί κόκκοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικά για την κατακράτηση της υγρασίας του εδάφους και την απελευθέρωση του νερού όταν το χώμα γίνεται «στεγνό» [45].

ιγ. Βιοϋλικά

Υλικά φυσικής ή συνθετικής προέλευσης που χρησιμοποιούνται για προσθετικές, διαγνωστικές, θεραπευτικές εφαρμογές σε ζωντανούς οργανισμούς, τα οποία μετά την τοποθέτησή τους στον οργανισμό βρίσκονται σε συνεχή επαφή με τους ιστούς, το αίμα και τα βιολογικά υγρά ονομάζονται βιοϋλικά. Λόγω της ένθεσής

τους στον οργανισμό, τα υλικά αυτά πρέπει να χαρακτηρίζονται από βιοσυμβατότητα, δηλαδή:

- να προσαρμόζονται στο βιολογικό υποδοχέα ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος αποβολής τους,
- να διαθέτουν φυσικές ιδιότητες παρόμοιες με τους ιστούς που θα αντικαταστήσουν,
- να μην είναι αλλεργιογόνα ή τοξικά,
- να μην προκαλούν μεταλλάξεις κυττάρων (καρκινογενέσεις).

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν καρδιολογικά, ορθοπεδικά, οδοντιατρικά, οφθαλμολογικά εμφυτεύματα, συστήματα αιμοκάθαρσης και βιοαισθητήρες (για παρακολούθηση συγκεκριμένων λειτουργιών ή για ελεγχόμενη χορήγηση φαρμάκων ή σαν νευροδιαβιβαστές) [44,50].

Οι πρωτεΐνες (όπως ελαστίνη, ζελατίνη, κερατίνη, φιβροΐνη, κολλαγόνο), οι πολυσακχαρίτες (χιτίνη, κυτταρίνη κ.ο.κ.) και τα πολυνουκλεοτίδια (DNA, RNA) είναι φυσικά πολυμερή που διαθέτουν το πλεονέκτημα της βιοσυμβατότητας λόγω της προέλευσής τους. Επιπλέον:

- περιέχουν πολλές ομάδες $-OH$ και $-NH$ που αυξάνουν τη δυνατότητα δημιουργίας δεσμών υδρογόνου με τα βιολογικά μόρια,
- σχηματοποιούνται εύκολα εμφανίζοντας όλες τις ιδιότητες των πολυμερών,
- είναι ανθεκτικά στις διαβρωτικές συνθήκες του βιολογικού περιβάλλοντος [44,51].

Ενδεικτικό παράδειγμα πρωτεΐνης με πληθώρα εφαρμογών (ως βιοϋλικό) είναι το κολλαγόνο, που συναντάται στο δέρμα, τους τένοντες και τα οστά του ανθρώπινου οργανισμού. Με το «πακετάρισμα» εκατοντάδων μακρομορίων του φυσικού πολυμερούς δημιουργούνται ίνες κολλαγόνου, ενδεικτικά για αναγέννηση του δέρματος ή νευρώνων, για επούλωση πληγών ή εγκαυμάτων, για εμφυτεύματα πλαστικής χειρουργικής.

Συνθετικά πολυμερή που πληρούν τις προϋποθέσεις της βιοσυμβατότητας είναι: το πολυαιθυλένιο (για αγγειακά, ορθοπεδικά εμφυτεύματα), οι πολυαιθυλενιμίμες (για μεταφορά γονιδίων, επιδιόρθωση ιστών), τα πολυαμίδια (για επικάλυψη τραυμάτων), οι πολυεστέρες (για ράμματα, επικαλύψεις αγγειακών βαλβίδων), οι πολυαμιδοαμίμες (για βιο-ιατρική απεικόνιση), το πολυγλυκολικό οξύ (για απορροφήσιμα ράμματα), ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (για οστικά τσιμέντα, φακούς επαφής, ενδοφθαλμίους φακούς, οδοντιατρικά εμφυτεύματα), το

πολυπροπυλένιο (για αγγειακά εμφυτεύματα, καθετήρες ουροποιητικού συστήματος), το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (για αγγειακά εμφυτεύματα, καρδιακές βαλβίδες, καθετήρες, τεχνητούς συνδέσμους και τένοντες), οι σιλικόνες (για εμφυτεύματα μαλακών ιστών) [44,51].

Από φυσικά και τεχνητά βιοπολυμερή είναι δυνατόν να επιτευχθεί ακόμη:

- η δημιουργία λεπτών υμενίων, δηλαδή επιστρώσεων (όπως από πολυαιθυλενογλυκόλη ή πολυακρυλαμίδια) σε διαστάσεις νανοκλίμακας, για να εμποδιστεί η μόλυνση, η προσκόλληση πρωτεϊνών, λιπιδίων, σακχάρων και βακτηρίων (π.χ. στρεπτόκοκκου) ή για να σχηματιστεί βιοϋμένιο στην επιφάνεια συσκευών όπως οι καθετήρες, οι σύριγγες, οι συλλέκτες ούρων ή αίματος,
- η παραγωγή ινών για τη δημιουργία ιατρικών προϊόντων (π.χ. επιδέσμων) ή βιο-υφασμάτων για αναγέννηση ιστών, αγγειακά εμφυτεύματα κ.ά. [51],
- η κατασκευή βιοαισθητήρων για ανίχνευση μεταβολών σε σημαντικές βιολογικές λειτουργίες,
- η στοχευμένη χορήγηση φαρμάκων στον ανθρώπινο οργανισμό.

Στην τελευταία περίπτωση, είναι εφικτό να δημιουργηθούν: α) νανοσφαίρες, δηλαδή σφαίρες από δενδριμερή κυρίως μόρια, όπου το φάρμακο προσροφάται στην επιφάνειά τους (διαθέτουν μεγάλη, σφαιρική λειτουργική επιφάνεια) ή εγκλείεται στη δομή τους, β) νανοκάψουλες, δηλαδή μεμβράνες σαν «κέλυφος» από φυσικό (πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες) ή βιοαποικοδομήσιμο (PLGA, PCL) συνθετικό πολυμερές, μέσα στις οποίες «εγκλωβίζεται» φάρμακο. Η χορήγηση ινσουλίνης σε πάσχοντες από σακχαρώδη διαβήτη αποτελεί χαρακτηριστική περίπτωση χρήσης νανοκάψουλας κατάλληλου μεγέθους (για να μπορεί να διοχευτευθεί στη ροή του αίματος), με κέλυφος-μεμβράνη φτιαγμένη από γέλη ευαίσθητη στο pH, το οποίο περιέχει ινσουλίνη και το ένζυμο οξειδάση της γλυκόζης. Όταν το αίμα του ασθενή περιέχει υψηλά επίπεδα γλυκόζης, η οξειδάση αντιδρά με τη γλυκόζη και παράγεται οξύ που χαμηλώνει το pH με αποτέλεσμα η υδρογέλη να διογκώνεται και η ινσουλίνη να διαχέεται στο αίμα μέσω των κενών που δημιουργούνται (λόγω της διόγκωσης) μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς [42,45,52].

Από τα βιοϋλικά κάποια είναι βιοαδρανή (αντιδρούν ελάχιστα με τους ιστούς και τα υγρά του οργανισμού), κάποια βιοδραστικά (αντιδρούν αμέσως με ιστούς και υγρά σχηματίζοντας επιφανειακούς ή εσωτερικούς δεσμούς) ή βιοαπορροφήσιμα / βιοδιασπώμενα (αντιδρούν χημικά με το βιολογικό περιβάλλον, διαλύονται σταδιακά

και αποβάλλονται από τον οργανισμό, αντικαθιστώμενα από αναπτυσσόμενους ιστούς). Βιοαπορροφήσιμα / βιοδιασπώμενα πολυμερή είναι το πολυ-γαλακτικό οξύ (PLA, κατάλληλο για την κατασκευή ικριωμάτων ιστών), το πολυγαλακτικό-πολυγλυκολικό οξύ (PLGA, κατάλληλο για οστεοσύνθεση), η πολυ ε-καπρολακτόνη (PCL, αλειφατικός πολυεστέρας κατάλληλος για θεραπεία εγκαυμάτων και ελεγχόμενη μεταφορά φαρμάκων), η πολυαιθυνογλυκόλη (PEG, κατάλληλη για τη δημιουργία λεπτών προστατευτικών υμενίων και ικριωμάτων), ο πολυ(μεθακρυλικός υδροξυαιθυλεστέρας) (pHEMA, κατάλληλος για φακούς επαφής, εμφυτεύματα κερατοειδούς, καθοδήγηση νευρικών ινών στην ιστική μηχανική) [44,53].

Ως βιοϋλικά θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν κάποιες φθορίζουσες χρωστικές (φλουορεσίνη, παράγωγα της ροδαμίνης, κουμαρίνη, κυανίνη) οι οποίες συνδέονται ομοιοπολικά με βιομόρια πρωτεΐνες, πεπτίδια, αντισώματα, νουκλεϊκά οξέα, βακτήρια), τα οποία έτσι γίνονται ορατά με απεικόνιση φθορισμού. Η στοχευμένη απεικόνιση των επιλεγμένων κυττάρων επιτρέπει την παρακολούθησή τους *in vitro* (στο εργαστήριο) και *in vivo* (στο ζώντα οργανισμό). Επιπλέον, η χρήση διαφορετικών χρωστικών μπορεί να επιτρέψει την παρατήρηση πολλών διαφορετικών βιομορίων ταυτόχρονα [54].

4. ΧΡΩΜΑΤΑ και ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

A. Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

α. Η διττή φύση του φωτός – Σύγχρονες θεωρίες

Το χρώμα αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα ενός υλικού αντικειμένου, η οποία συνδέεται με την ικανότητα της ανθρώπινης όρασης να αντιλαμβάνεται το περιβάλλον. Η αντίληψη των χρωμάτων προϋποθέτει την ύπαρξη: μιας φωτεινής πηγής που εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, ενός έγχρωμου υλικού αντικειμένου όπου προσπίπτει η ακτινοβολία και ενός παρατηρητή, ο οποίος μπορεί να ανταποκριθεί στο οπτικό ερέθισμα.

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα στο οποίο αναλύεται το ηλιακό φως εκτείνεται από ακτινοβολίες υψηλής ενέργειας αλλά μικρού μήκους κύματος έως ακτινοβολίες πολύ μεγάλου μήκους κύματος (αλλά χαμηλής ενέργειας), από τις οποίες μόνο εκείνες που βρίσκονται στην περιοχή των 400 nm έως περίπου 800 nm αποτελούν οπτικό ερέθισμα για τον άνθρωπο και για το λόγο αυτό ονομάζονται ορατό φάσμα. Οι ακτινοβολίες που ανήκουν στο ορατό φάσμα γίνονται αντιληπτές με χρώμα ερυθρό, πορτοκαλί, κίτρινο, πράσινο, κυανό, βαθύ κυανό και ιώδες, ενώ το λευκό χρώμα προκύπτει από τη σύνθεση δια προσθέσεως όλων των ακτινοβολιών του ορατού φάσματος.

Τα μήκη κύματος αυτών των ακτινοβολιών ελαττώνονται σταδιακά από την περιοχή του ερυθρού (δηλαδή από περίπου 800 nm) προς την περιοχή του ιώδους (δηλαδή ως 400 nm), ενώ η συχνότητα αυξάνεται σταδιακά από την περιοχή του ερυθρού προς την περιοχή του ιώδους. Ο διαχωρισμός των επτά χρωμάτων–μονοχρωματικών ακτινοβολιών προέκυψε απ' την πρισματική ανάλυση του λευκού φωτός (κατά Newton), αλλά δεν είναι απολύτως ακριβής διότι στο ορατό φάσμα εντοπίζονται πολλές ενδιάμεσες ακτινοβολίες–αποχρώσεις [20,55]

Το 1868 διατυπώθηκε η θεωρία που υποστήριζε ότι η εμφάνιση χρώματος συνδέεται με την ύπαρξη ακόρεστων ομάδων στα μόρια του έγχρωμου υλικού, ενώ λίγα χρόνια αργότερα έγινε ο διαχωρισμός των ομάδων αυτών σε χρωμοφόρες και

αυξόχρωμες. Το 1935 η απορρόφηση της φωτεινής ακτινοβολίας συνδέθηκε με την ύπαρξη χρωμοφόρων ομάδων σε μόρια που εμφανίζουν το συζυγιακό φαινόμενο. Οι έρευνες και παρατηρήσεις για τη σχέση που υπάρχει ανάμεσα στο χρώμα και τη δομή του υλικού συνεχίστηκαν και συμπληρώθηκαν τον 20^ο αιώνα, με την ανάπτυξη της κβαντικής θεωρίας καθώς και της θεωρίας των μοριακών τροχιακών.

Με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών έγινε κατανοητό ότι η ύπαρξη δεσμού (σ ή π) μεταξύ δύο ατόμων επιφέρει τη «συγχώνευση» δύο ατομικών τροχιακών δημιουργώντας ένα τροχιακό το οποίο είναι πιο σταθερό από ενεργειακή άποψη, περιέχει τα ηλεκτρόνια που αντιστοιχούν στο δεσμό με αντιπαράλληλο spin, αντιστοιχεί σε ιδιαίτερη κυματοσυνάρτηση.

Διαπιστώθηκε, επίσης, ότι η απορρόφηση ακτινοβολίας με μήκη κύματος από την υπεριώδη και ορατή περιοχή του φάσματος επιφέρει ανύψωση ενός ηλεκτρονίου από τη δεσμική του κατάσταση σε μια υψηλότερη – διεγερμένη – αντιδεσμική κατάσταση, ενώ απορρόφηση ακτινοβολίας από την περιοχή του άπω υπεριώδους (με μήκη κύματος μικρότερα από τα 160 nm) επιφέρει διέγερση του ηλεκτρονίου σε ακόμη υψηλότερη αντιδεσμική κατάσταση. Ανάμεσα στη διεγερμένη και την αρχική κατάσταση υπάρχει διαφορά ενέργειας που δίνεται από τη σχέση Bohr:

$$\Delta E = h \times c / \lambda,$$

όπου h = η σταθερά του Planck, c = η ταχύτητα του φωτός και λ = το μήκος κύματος της απορροφώμενης ακτινοβολίας.

Από τη σχέση αυτή είναι εμφανές ότι η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στις δύο καταστάσεις είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Με την κβαντική θεωρία εισήχθη η έννοια των φωτονίων (κβάντα φωτός), σύμφωνα με την οποία διευκρινίστηκε ότι η «ποσότητα» ακτινοβολίας που απορροφά ένα μόριο (προκαλώντας τη διέγερσή του) ισούται με ένα φωτόνιο.

β. Η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στις οργανικές ενώσεις

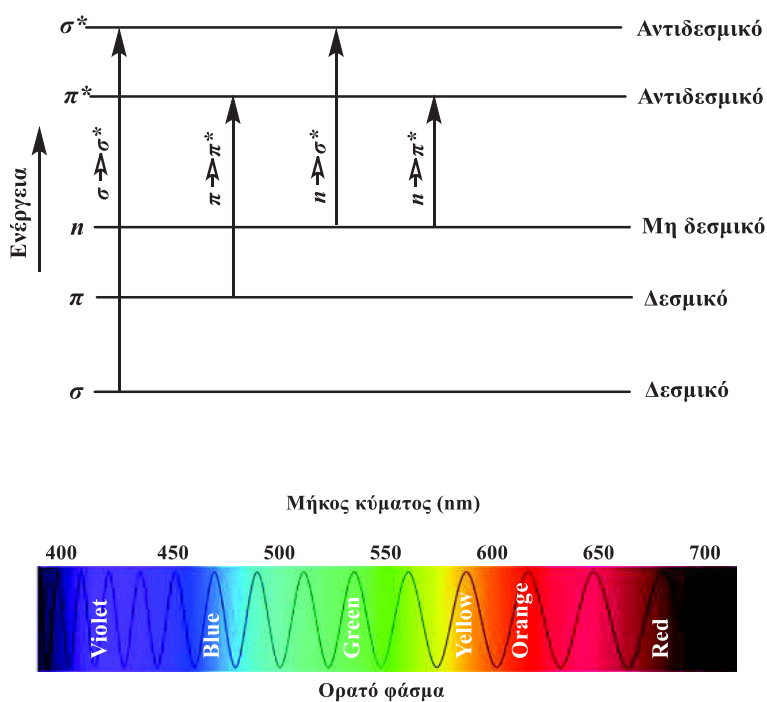
Στις οργανικές ενώσεις η απορρόφηση ακτινοβολίας από την ορατή και υπεριώδη περιοχή έχει ως αποτέλεσμα την ανύψωση ηλεκτρονίων που ανήκουν σε σ ή π δεσμούς ή είναι αδεσμικά (n ηλεκτρόνια) σε μια αντιδεσμική κατάσταση σ* ή π*. Ειδικότερα, για τους υδρογονάνθρακες υπάρχουν οι εξής δυνατές μεταβάσεις–διεγέρσεις:

α) για τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες, δυνατή είναι η μετάβαση από μια δεσμική κατάσταση σ σε μια αντιδεσμική σ^* .

Η διέγερση αυτή οφείλεται σε απορρόφηση ακτινοβολίας από την περιοχή του άπω υπεριώδους. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο αυτών καταστάσεων είναι μεγάλη, και εμφανίζεται σε μικρά μήκη κύματος με αποτέλεσμα οι ενώσεις αυτές να είναι άχρωμες.

β) για τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες, συνηθέστερη είναι η μετάβαση από μια δεσμική κατάσταση π σε μια αντιδεσμική π^* .

Η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στις δύο καταστάσεις είναι μικρότερη σε σχέση με την προαναφερόμενη (α) διέγερση και η απορρόφηση εμφανίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος [20].

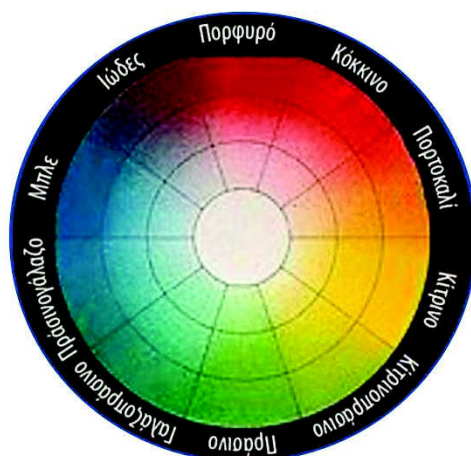


Σχήμα 13. Σχηματική απεικόνιση των επιτρεπτών διεγέρσεων ηλεκτρονίων στα οργανικά μόρια και της έκτασης του ορατού φάσματος.

Όταν η ακόρεστη οργανική ένωση παρουσιάζει εκτεταμένο συζυγιακό φαινόμενο, τότε προκαλείται περαιτέρω μείωση της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ της δεσμικής και της αντιδεσμικής ενεργειακής στάθμης και η μέγιστη απορρόφηση μετατοπίζεται σε ακόμη μεγαλύτερα μήκη κύματος (φαινόμενο της βαθυχρωμίας), τα οποία ανήκουν στην περιοχή του ορατού. Η μετατόπιση της απορροφώμενης ακτινοβολίας ακολουθεί τη φορά: κίτρινο \rightarrow πορτοκαλί \rightarrow ερυθρό \rightarrow ιώδες \rightarrow

κυανό. Αποτέλεσμα αυτών των μεταβάσεων είναι η απορρόφηση μέρους της ακτινοβολίας του ορατού από την ακόρεστη ένωση και ο τελικός χρωματισμός της με απόχρωση συμπληρωματική της μετατοπισμένης ακτινοβολίας που απορρόφησε, ή έχει απορροφήσει [20].

Συμπληρωματικά ονομάζονται δύο χρώματα που εμφανίζονται σε αντιδιαμετρική θέση στον χρωματικό κύκλο, ο οποίος δημιουργήθηκε για πρακτικούς λόγους και παρουσιάζει το ορατό φάσμα διαχωρισμένο σε επτά τομείς, λαμβάνοντας υπόψη τα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στις μονοχρωματικές ακτινοβολίες. Στον κύκλο περιλαμβάνονται κατά σειρά το ιώδες, το κυανό, το πράσινο, το κίτρινο το πορτοκαλί και το ερυθρό, καθώς και το κυανοπράσινο και πρασινοκύανο, το κιτρινοπράσινο, το πορφυρό (ανάμεσα στο ερυθρό και το ιώδες), το οποίο δεν είναι χρώμα του ορατού φάσματος και προκύπτει με ανάμιξη των δύο ακραίων χρωμάτων του ορατού (ερυθρού + ιώδους) [20].



Σχήμα 14. Ο χρωματικός κύκλος [20].

γ) για τις καρβονυλικές ενώσεις και για τις αρωματικές που περιέχουν στο δακτύλιο άτομο αζώτου (όπως ιμίνες $C=N-$) ως ετεροάτομο, δυνατή είναι η μετάβαση ενός μονήρους ηλεκτρονίου n σε μια αντιδεσμική–διεγερμένη κατάσταση π^* .

Επειδή τα μονήρη n ηλεκτρόνια βρίσκονται σε επίπεδο κάθετο σε σχέση με τα ηλεκτρόνια π , η διέγερση αυτή εμφανίζεται με πολύ μικρή ένταση (με μήκος κύματος περίπου 300 nm).

δ) για τις καρβονυλικές και όλες τις ενώσεις που περιέχουν άτομα με μονήρη ηλεκτρόνια (όπως αμίνες, αλκυλαλογονίδια), δυνατή είναι η μετάβαση ενός μονήρους ηλεκτρονίου n σε μια αντιδεσμική–διεγερμένη κατάσταση σ^* .

Η διέγερση αυτή εμφανίζεται σε μήκη απορρόφησης ανάλογα περίπου με κείνα που συναντώνται στη μετάβαση $\pi \rightarrow \pi^*$ [20].

γ. Χρωμοφόρες και αυξόχρωμες ομάδες

Με δεδομένη την άμεση εξάρτηση που υπάρχει μεταξύ της μοριακής δομής μιας ένωσης και του χρώματός της, ως χρωμοφόρο ή χρωμοφόρα ομάδα χαρακτηρίζεται κάθε ηλεκτρονικό σύστημα που είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση ορισμένης ακτινοβολίας. Τέτοια συστήματα είναι η βινυλομάδα ($> C = C <$), η καρβονυλομάδα ($> C = O$), η αζωομάδα ($-N = N -$), η νιτροδομάδα ($-N = O$), η νιτρομάδα ($-NO_2$), η ιμινομάδα ($-N = C <$) [20,55].

Ανάλογα με τη δομή της χρωμοφόρου ομάδας τους, τα έγχρωμα οργανικά μόρια διακρίνονται σε μόρια που διαθέτουν:

- χρωμοφόρα ομάδα με μονήρη ηλεκτρόνια που εμφανίζουν διέγερση τύπου $n \rightarrow \pi^*$ (όπως αζωομάδα, νιτρομάδα, νιτροδομάδα, καρβονυλομάδα, ιμίνη),
- χρωμοφόρα ομάδα δότη ηλεκτρονίων (όπως $-NH_2$) ή δέκτη ηλεκτρονίων (όπως $-NO_2$),
- χρωμοφόρα άκυκλα ή κυκλικά πολυένια, δηλαδή οργανικές ενώσεις με αλυσίδα συζυγιακών δεσμών (μεθινικές ομάδες),
- χρωμοφόρα τύπου κυανίνης. Η κυανίνη είναι μόριο χρώματος, που ανήκει στην κατηγορία των συνθετικών πολυμεθινικών χρωμάτων, τα οποία στο μόριό τους φέρουν ως υποκαταστάτες μια ομάδα-δότη και μια ομάδα-δέκτη ηλεκτρονίων στα άκρα της μεθινικής αλυσίδας [20].

Σε συζυγιακή θέση με τα χρωμοφόρα υπάρχουν συνήθως κορεσμένες ομάδες με μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων, οι οποίες ονομάζονται αυξόχρωμες και ευθύνονται για την ένταση απορρόφησης της ακτινοβολίας (υπερχρωμία), τη μετατόπιση της απορρόφησης ακτινοβολίας από τα χρωμοφόρα σε άλλα μήκη (μικρότερα ή μεγαλύτερα), καθώς και για τη συγκράτηση του χρώματος σε υπόστρωμα που υπόκειται σε βαφή. Οι γνωστότερες αυξόχρωμες ομάδες είναι η υδροξυλομάδα ($-OH$), η αμινομάδα ($-NH_2$), η καρβοξυλομάδα ($-COOH$), η σουλφονομάδα ($-SO_3H$) και η κυανομάδα ($-CN$), η μεθυλομάδα ($-CH_3$), η αλκυλαμινομάδα ($-NHR$), η διαλκυλαμινομάδα ($-NR_2$) [20,55].

Στην ελληνική ορολογία, ο όρος χρώμα χρησιμοποιείται σαν ευρύτερη έννοια για να περιγράψει: α) το φυσικό μέγεθος – ιδιότητα των υλικών αντικειμένων (colour), β) το υλικό-μίγμα που χρησιμοποιείται για βαφή (dye), αλλά και γ) την

ουσία που περιέχει χρωμοφόρα και χρησιμοποιείται για να προσδώσει χρωματισμό, η οποία αποδίδεται κατά κυριολεξία με τον όρο χρωστική (colorant).

Στη σύγχρονη εποχή, οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται είναι συνθετικές και (για πρακτικούς λόγους) ένας τρόπος ταξινόμησής τους είναι ο διαχωρισμός τους ανάλογα με τα χαρακτηριστικά δομικά στοιχεία της χημικής τους ένωσης, ενδεικτικά σε αζωενώσεις, νιτροενώσεις, νιτροδοενώσεις, καρβονυλικές ενώσεις.

B. ΧΡΩΜΑΤΑ ΚΑΤΑΛΛΗΛΑ ΓΙΑ ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

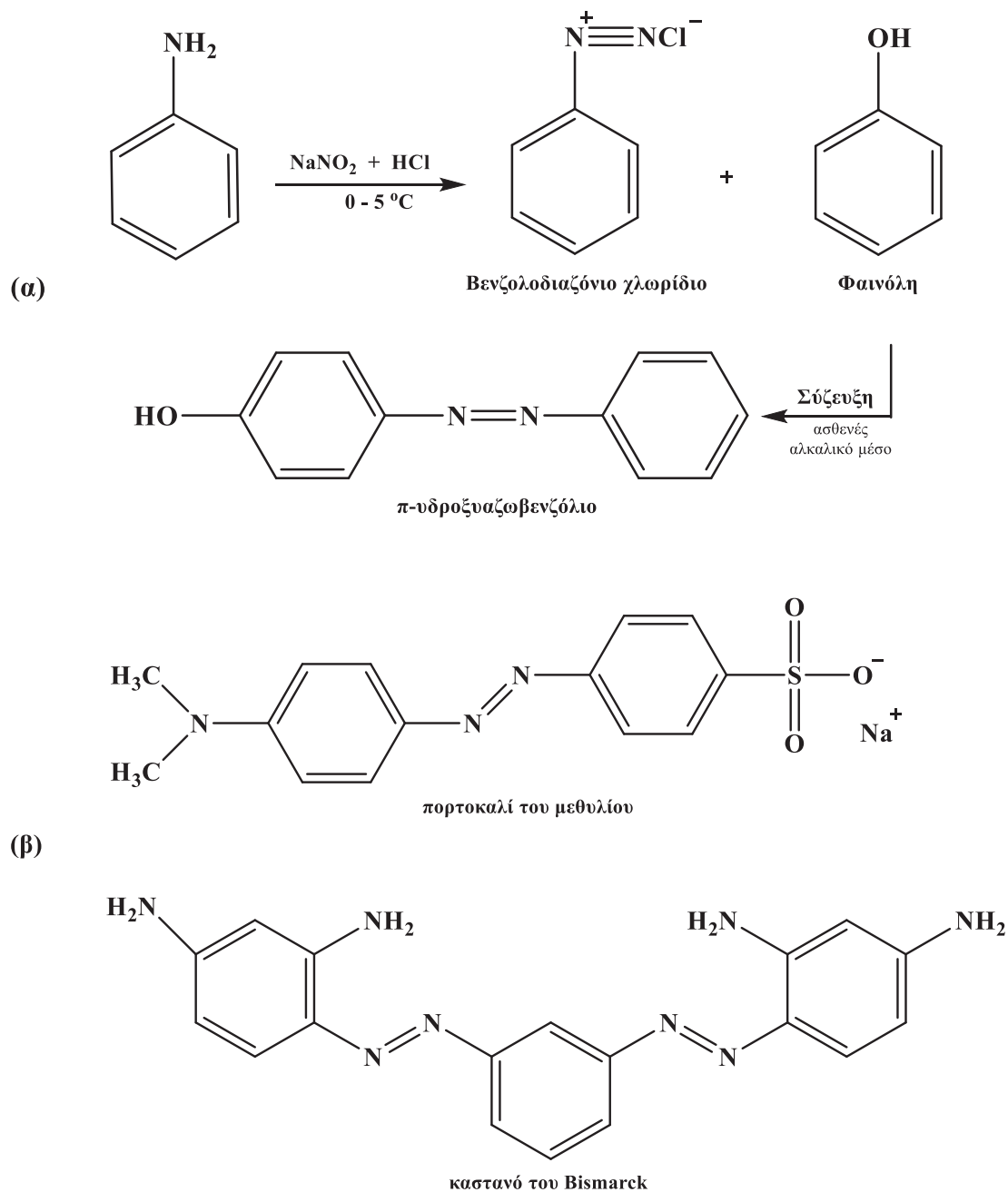
α. Αζωχρώματα

Τα αζωχρώματα αποτελούν τη μεγαλύτερη και σημαντικότερη κατηγορία συνθετικών χρωμάτων. Κατέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό (άνω του 50%) της παγκόσμιας παραγωγής χρωμάτων και έχουν μεγάλη ποικιλία εφαρμογών στο βιομηχανικό, ιατρικό και τεχνικό τομέα, παρουσιάζοντας μια μεγάλη ποικιλία χρωματικών αποχρώσεων. Πρόκειται για οργανικές χημικές ενώσεις που περιέχουν χρωμοφόρες αζωομάδες ($-N=N-$), συνδεδεμένες με υβριδισμένα sp^2 άτομα άνθρακα, τα οποία ανήκουν σε αρωματικό δακτύλιο (όπως βενζόλιο, ναφθαλένιο) ή σε ετεροκυκλικό αρωματικό δακτύλιο (όπως πυραζόλιο). Σε αυτούς τους αρωματικούς δακτυλίους υπάρχουν ως υποκαταστάτες αμινομάδες ($-NH_2$), χλωρομάδες ($-Cl$), μεθυλομάδες ($-CH_3$), νιτρομάδες ($-NO_2$), ομάδες αλάτων νατρίου σουλφονικού οξέος ($-SO_3$) ή και συνδυασμός μερικών από τις παραπάνω ομάδες. Ανάλογα με τον αριθμό των αζωομάδων που διαθέτουν, τα αζωχρώματα διακρίνονται σε μονοαζωχρώματα, δισαζωχρώματα κ.ο.κ. πολυαζωχρώματα [20].

Στις αζωομάδες δημιουργούνται υβριδοποιημένα τροχιακά από τα οποία μόνο ένα είναι συμπληρωμένο (δε συμμετέχει σε δεσμό), ένα συμμετέχει σε σχηματισμό π δεσμού μεταξύ των αζωομάδων, ενώ τα υπόλοιπα σχηματίζουν σ δεσμούς με τα γειτονικά sp^2 υβριδισμένα άτομα άνθρακα. Με αυτόν τον τρόπο ευνοείται η ύπαρξη συζυγίας διπλών δεσμών [20].

Οι αζωενώσεις, λόγω της ύπαρξης διπλού δεσμού, παρουσιάζουν το φαινόμενο της γεωμετρικής ισομέρειας, η οποία εμφανίζεται στις περιπτώσεις που σε κάθε άτομο του διπλού δεσμού υπάρχουν δύο (ή περισσότεροι) ανόμοιοι υποκαταστάτες. Επειδή η μορφή *trans*- παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα,

υπάρχει δυνατότητα της χρήσης ακτινοβολίας για να μετατραπεί η μορφή *cis*- σε *trans*- [20].



Σχήμα 15. Σχηματική απεικόνιση (α) της διαδικασίας διαζώωσης και σύζευξης για την παρασκευή κίτρινου αζωχρώματος και (β) των μορίων δύο χαρακτηριστικών αζωχρωμάτων: πορτοκαλί του μεθυλίου και καστανό του Bismarck.

Η ύπαρξη ηλεκτρονιόφιλων ορθο- υποκαταστατών προσδίδει στα μόρια των αζωχρωμάτων πολικότητα και προκαλεί βαθυχρωμία. Από την αναγωγική διάσπαση των αζωδεσμών προκύπτουν ανιλίνες, ενώ από την οξείδωση των αζωενώσεων

προκύπτουν αζωξενώσεις, οι οποίες μπορούν να διασπαστούν περαιτέρω υπό την επίδραση ισχυρών οξειδωτικών [20].

Η επικρατέστερη μέθοδος παρασκευής των αζωχρωμάτων περιλαμβάνει δύο στάδια: τη διαζώτωση και τη σύζευξη. Κατά το στάδιο της διαζώτωσης πραγματοποιείται αντίδραση μιας αρωματικής αμίνης (κυρίως ανιλίνης με μοριακό τύπο $C_6H_5NH_2$ ή $PhNH_2$) με υδατικό διάλυμα νιτρώδους νατρίου ($NaNO_2$) σε όξινο περιβάλλον (με προσθήκη υδροχλωρικού οξέος), υπό ψύξη ($0\text{ }^\circ\text{C} - 5\text{ }^\circ\text{C}$) για ν' αποφευχθεί η διάσπαση (υδρόλυση) του διαζωνιακού άλατος που θα προκύψει. Επειδή οι πρωτοταγείς αλειφατικές αμίνες δεν εμφανίζουν συζυγιακό φαινόμενο (λόγω έλλειψης διπλού δεσμού), δε δίνουν σταθερά διαζωνιακά άλατα και για το λόγο αυτό προτιμώνται οι αρωματικές αμίνες, απ' τις οποίες η ανιλίνη (φαινυλαμίνη ή αμινοβενζόλιο) αποτελεί την απλούστερη μορφή. Κατά το στάδιο της αζωσύζευξης, το προϊόν του προηγούμενου σταδίου αντιδρά με ενώσεις όπως φαινόλες, ναφθόλες, ενόλες, αρωματικές αμίνες, σε χαμηλή θερμοκρασία και υπό ανάδευση. Τα αντιδρώντα συμμετέχουν στην αντίδραση υπό μορφή διαλύματος και η ταχύτητα της σύζευξης εξαρτάται από το pH [20,55].

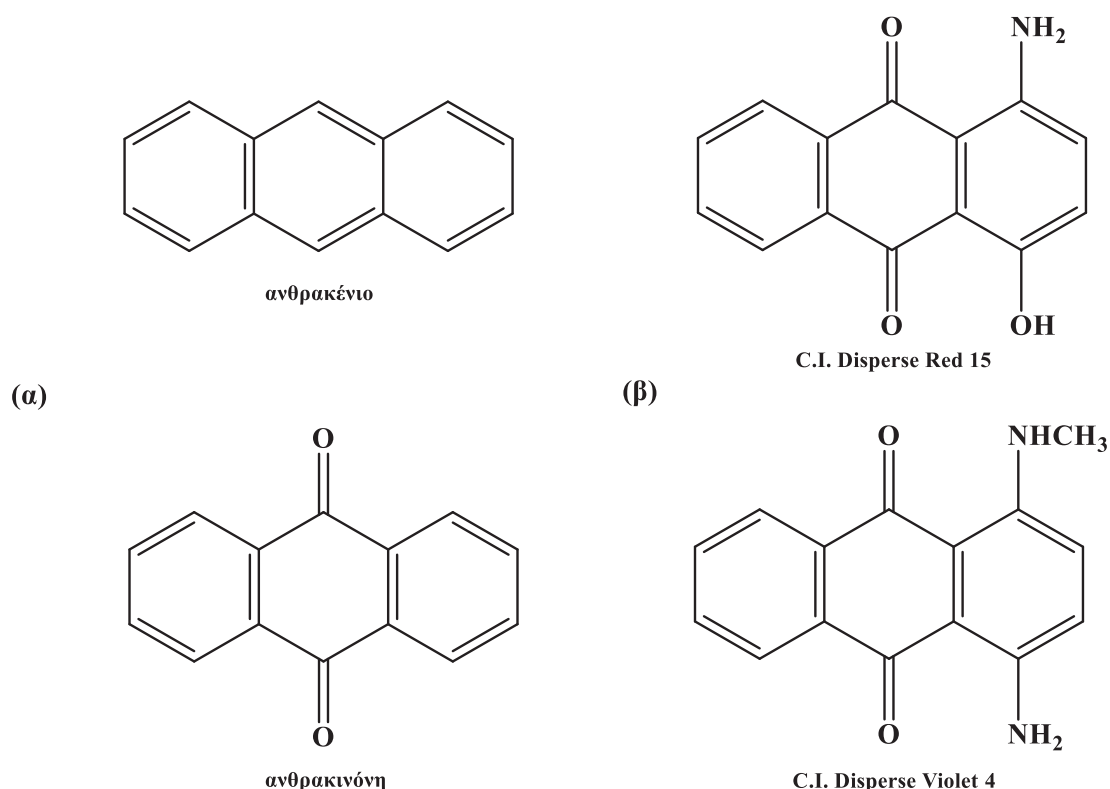
Σημαντική υποκατηγορία των αζωχρωμάτων αποτελούν τα ανιονικά αζωχρώματα, τα οποία χαρακτηρίζονται από ανιονικές ομάδες στο μόριό τους (κυρίως σουλφοομάδες) που συμβάλλουν στη δυνατότητα διάλυσης των χρωμάτων αυτών στο νερό [20,55].

β. Χρώματα ανθρακινόνης

Η ανθρακινόνη είναι χημική ένωση με κιτρινωπή χροιά, αλλά δεν είναι χρωστική ουσία. Η φυσική πηγή ανθρακινόνης είναι το σπάνιο, ημιδιαφανές, οργανικό ορυκτό hoelite ($C_{14}H_8O_2$) [56] αλλά η παραγωγή της γίνεται τεχνητά με οξείδωση του ανθρακενίου. Παράγωγα της ανθρακινόνης (όπως η ανθρόνη που προκύπτει με αναγωγή του μορίου ανθρακινόνης) και κυρίως τα παράγωγα με γλυκόζη, συναντώνται στη φύση και χρησιμοποιούνται σε μίγματα φυσικών ουσιών με σκοπό την παρασκευή φαρμάκων και καλλυντικών. Η αναγωγή των παραγώγων της ανθρακινόνης επιφέρει μετατόπιση στο φάσμα απορρόφησης προς σκοτεινότερες αποχρώσεις [20,57,58].

Η ανθρακινόνη αποτελεί την κύρια ένωση από την οποία μπορούν να εξαχθούν διάφορα παράγωγα χρώματα, τα οποία χαρακτηρίζονται καρβονυλικά διότι έχουν στο μόριό τους τουλάχιστον δύο καρβονυλικές ομάδες ($>C=O$) σε συζυγιακή

θέση με ένα άτομο άνθρακα που παρουσιάζει sp^2 υβριδισμό. Τα συζυγιακά καρβονύλια συμβάλλουν στην αναγωγή των παραγώγων της αδιάλυτης ανθρακινόνης σε υδατοδιαλυτές ενώσεις, με αποτέλεσμα τα διαλύματα αυτά να χρησιμοποιούνται για βαφή κυτταρινικών υποστρωμάτων, όπου και οξειδώνονται σε επαφή με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και αποκτούν το αρχικό τους αδιάλυτο χρώμα. Ανάλογα με τη θέση των καρβονυλικών ομάδων το μόριο μπορεί να έχει τη μορφή *trans*- ή *cis*- [20].



Σχήμα 16. Απεικόνιση των μορίων: (α) του ανθρακενίου και της ανθρακινόνης, (β) των παραγώγων χρωμάτων ανθρακινόνης, ερυθρού και ιώδους, αντίστοιχα.

Τα χρώματα ανθρακινόνης, όπως και άλλα καρβονυλικά, παρουσιάζουν υψηλού μήκους κύματος απορρόφηση ακτινοβολίας, παρ' όλο που το συζυγιακό τους σύστημα είναι σχετικά μικρό, ενώ η δομή τους είναι συνήθως απλούστερη από εκείνη των αζωχρωμάτων, γεγονός που τους προσδίδει ιδιαίτερη σημασία σαν κατηγορία χρωμάτων.

Τα παράγωγα της ανθρακινόνης δημιουργούνται με εισαγωγή στο μόριό της (σε κατάλληλες θέσεις) κάποιων υποκαταστατών – ομάδων που είναι δότες ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα την απορρόφηση ακτινοβολίας σε όλες τις περιοχές του ορατού φάσματος (από 400 έως 620 nm). Ρόλο υποκαταστατών έχουν αυξόχρωμες

ομάδες, δηλαδή υδροξυλομάδα, αμινομάδα, μεθυλομάδα και αμινομάδα, μεθυλαμινομάδα, αμινομάδα και υδροξυλομάδα, δυο ή τέσσερις αμινομάδες, φαινυλομάδα και αμινομάδα, με τους συνδυασμούς που αναφέρονται αντίστοιχα. Η υδροξυλομάδα και η αμινομάδα εμφανίζουν τη μεγαλύτερη ηλεκτρονική ισχύ από τους υπόλοιπους υποκαταστάτες. Η θέση των υποκαταστατών, εκτός από το μήκος απορρόφησης της ακτινοβολίας, επιφέρει και το σχηματισμό ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου (μεταξύ υποκαταστατών και καρβονυλικών ομάδων της ανθρακινόνης), οι οποίοι αυξάνουν τη σταθερότητα και την αντοχή του χρώματος στο φως και τις υγρές κατεργασίες [20].

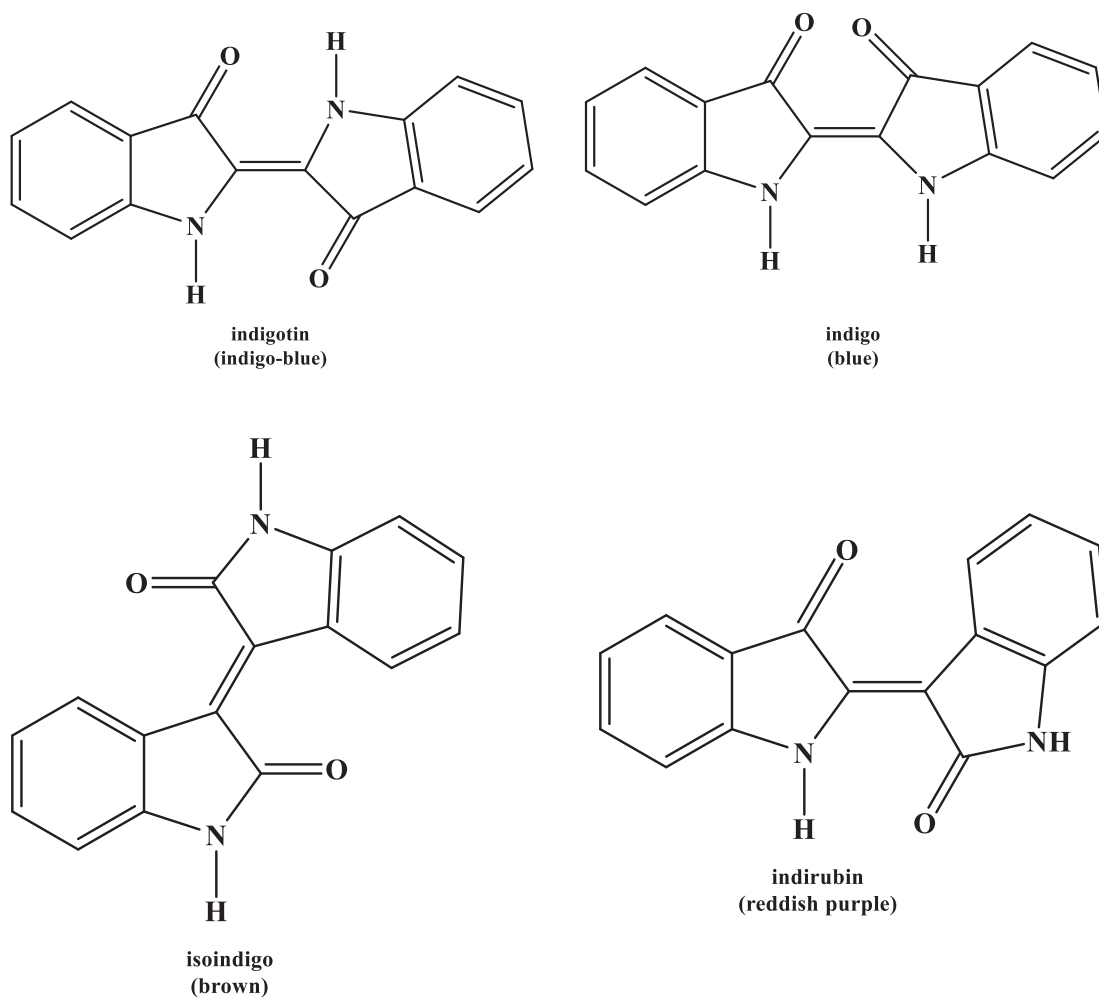
Τα ιονικά ανθρακινονικά χρώματα έχουν μια ή περισσότερες ομάδες που μέσα σε υδατικό διάλυμα μετατρέπονται: είτε σε ανιόντα (π.χ. αν περιέχουν σουλφονικές ιονιζόμενες ομάδες), οπότε ονομάζονται ανιονικά χρώματα, είτε σε κατιόντα (π.χ. αν περιέχουν ιονιζόμενες ομάδες τεταρτοταγούς αμμωνίου) οπότε ονομάζονται κατιονικά χρώματα. Με την κατάλληλη προσθήκη υποκαταστατών, ορισμένες τέτοιες βαφές έχουν βιολογική / ιατρική δράση (όπως αντιμυκητιακή, μεταλλαξιγόνα, καθαρτική) [20,57,58].

γ. Χρώματα ινδικού

Το ινδικό είναι η πιο γνωστή βαφή φυσικής προέλευσης που χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο πάνω από πέντε χιλιετίες. Ανήκει στην κατηγορία των καρβονυλικών χρωμάτων (όπως και η ανθρακινόνη), διαθέτοντας τα ανάλογα χαρακτηριστικά. Η φυσική προέλευση του ινδικού είναι τα φύλλα του φυτού *indigofera tinctorum*, όπου περιέχεται το χρωμοφόρο ινδιγοτίνη (δακτύλιοι $C_{16}H_{10}N_2O_2$), ενώ τα παράγωγα χρώματά του (τα ινδικοειδή), όπως η ινδιρουμπίνη συναντώνται σε ζωντανούς οργανισμούς. Η εκτεταμένη χρήση του από το 19^ο αιώνα, λόγω της άνθησης της κλωστοϋφαντουργικής βιομηχανίας, οδήγησε σε έρευνα για τη διαπίστωση της χημικής του δομής και για την εργαστηριακή σύνθεσή του, η οποία επιτεύχθηκε το 1890. Το χαρακτηριστικό κυανό χρώμα του χρησιμοποιείται ως σήμερα ευρύτατα για τη βαφή κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων με κύριο παράδειγμα τα blue jeans [20,57,58].

Το βασικό μόριο του ινδικού είναι η ινδιγοτίνη, το οποίο παρουσιάζει *trans*-διαμόρφωση, συζυγιακό φαινόμενο και διαθέτει δύο καρβονυλομάδες καθώς και δύο αμινομάδες (αυξόχρωμες). Το ινδικό στη στερεή του μορφή είναι αδιάλυτο στο νερό και σε αραιά οξέα, ενώ παρουσιάζει μέτρια διαλυτότητα σε άλλους διαλύτες και

πυκνά οξέα. Κάθε μόριο στερεού ινδικού περιβάλλεται από ακόμη τέσσερα μόριά του που συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου, οι οποίοι ανυψώνουν το σημείο τήξης του στους 390 °C. Τα διαλύματα του ινδικού σε πολικούς διαλύτες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, διότι εκτός από το κυανό χρώμα εμφανίζουν και το φαινόμενο της σύζευξης των μορίων του, τα οποία δημιουργούν συσσωματώματα.



Σχήμα 17. Απεικόνιση των μορίων της ινδιγοτίνης, της χρωστικής indigo blue και παραγώγων μορίων χρωστικών των ινδικοειδών.

Το φαινόμενο της σύζευξης:

- οφείλεται σε διαμοριακές πολικές δυνάμεις και δεσμούς υδρογόνου,
- εξαρτάται από την πολικότητα του διαλύτη, το μοριακό βάρος του χρώματος, την ύπαρξη πολικών ομάδων (π.χ. σουλφοομάδων) στο μόριο, την προσθήκη ηλεκτρολυτών και τη θερμοκρασία.

Όμως σε μη πολικούς διαλύτες δεν παρουσιάζεται το φαινόμενο της σύζευξης και το μόριο του ινδικού λαμβάνει μονομοριακή μορφή, ενώ το διάλυμα εμφανίζει χρώμα

ερυθρό-ιώδες. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι το χρώμα των διαλυμάτων σχετίζεται τόσο με την εμφάνιση ή μη σύζευξης των μορίων του, όσο και με την πολικότητα του διαλύτη [20].

Το ινδικό και τα παράγωγά του χρώματα παρασκευάζονται πλέον τεχνητά. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται η ανιλίνη που μετατρέπεται σε φαινυλο-γλυκίνη, με κυκλοποίηση. Η γλυκίνη είναι ένα μη κυκλικό αμινοξύ που διαθέτει στο μόριό του 2 άτομα άνθρακα (συνδεδεμένα με απλό δεσμό), μια καρβονυλική ομάδα, μια αμινομάδα και μια υδροξυλομάδα. Παράγωγα του ινδικού (όπως ιντιρουμπίνη, ιντιγγο-καρμίνη), χρησιμοποιούνται για να προσδώσουν χρώμα σε πολλά βιομηχανικά προϊόντα αλλά και σαν αντικαρκινικά φάρμακα.

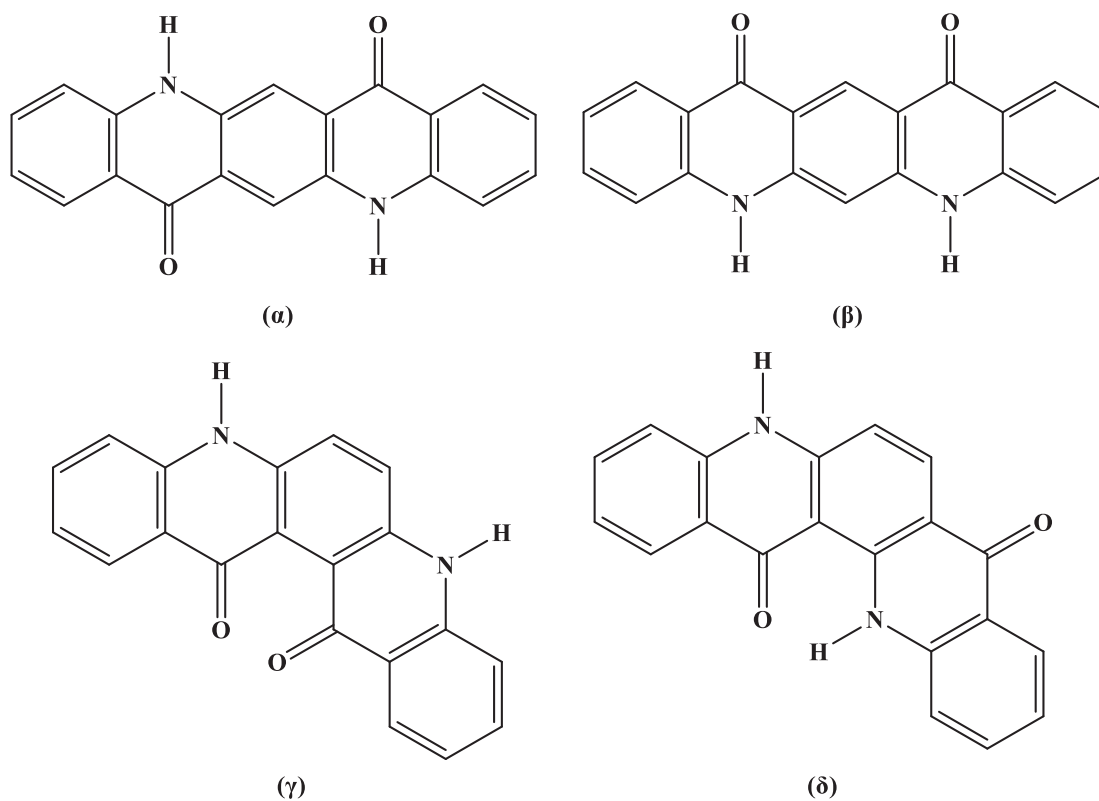
Η εισαγωγή υποκαταστατών στους αρωματικούς δακτυλίους μπορεί να αυξήσει την απορρόφηση της φωτεινής ακτινοβολίας σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η θέση εισαγωγής του υποκαταστάτη επιλέγεται ανάλογα με το αν πρόκειται για μόριο-δότη ή μόριο-δέκτη ηλεκτρονίων. Μεγαλύτερο μήκος απορρόφησης επιτυγχάνεται με την εισαγωγή των υποκαταστατών σε συγκεκριμένες θέσεις στο μόριο.

Ενδιαφέρον για τις πρακτικές εφαρμογές τους παρουσιάζουν τα αλογονωμένα και κάποια μεθυλο-, μεθοξυ- και βενζο- παράγωγα ινδικοειδή χρώματα. Η αναγωγή των παραγώγων του ινδικού επιφέρει μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης σε ανοιχτότερες αποχρώσεις [20].

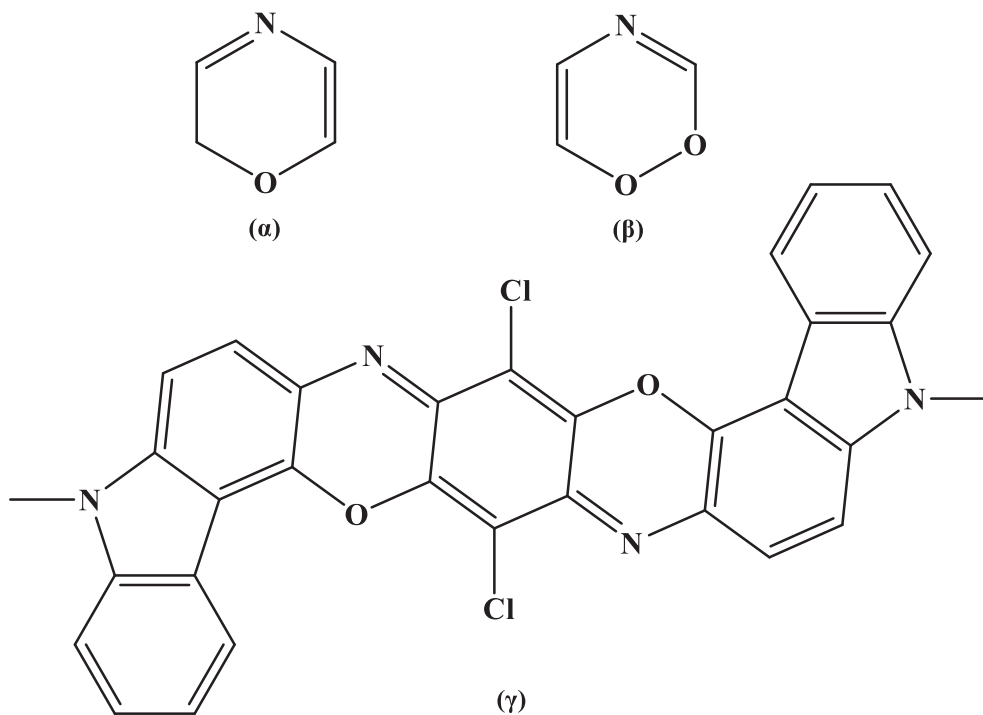
δ. Χρώματα κιν ακριδόνης – Χρώματα διοξαζίνης

Τα χρώματα αυτών των δύο ομάδων ανήκουν στην κατηγορία των τεχνητών καρβονυλικών χρωμάτων [20].

Η κιν ακριδόνη ($C_{20}H_{12}N_2O_2$) αποτελεί το μητρικό μόριο της πρώτης ομάδας, το οποίο παρασκευάστηκε το 1984 και αποτελείται από αλυσίδα πέντε αρωματικών δακτυλίων. Στη στερεή της μορφή η χημική ένωση έχει κόκκινο χρώμα. Η τοποθέτηση των δακτυλίων στο χώρο δίνει διαφορετικές ισομερείς μορφές, καθώς και τις αντίστοιχες *cis*- και *trans*- ισομερείς. Η κιν ακριδόνη και τα παράγωγά της (π.χ. με υποκαταστάτες ανιλίνες), ανάλογα με την κρυσταλλική μορφή του μορίου τους εμφανίζουν έντονα χρώματα από την περιοχή του πορτοκαλί ως την περιοχή του ιώδους. Ως χρώματα επίστρωσης είναι αδιάλυτα στο νερό, διαλυτά σε ελάχιστους διαλύτες (όπως πυκνό H_2SO_4) και παρουσιάζουν υψηλό σημείο τήξης [20,59].



Σχήμα 18. Απεικόνιση των ισομερών μορφών του μορίου της κινακριδόνης: (α) ευθύγραμμη *trans*- μορφή, (β) ευθύγραμμη *cis*- μορφή, (γ) γωνιακή *cis*- διαμόρφωση, (δ) γωνιακή *trans*- διαμόρφωση.



Σχήμα 19. Απεικόνιση των μορίων: (α) της οξαζίνης, (β) της διοξαζίνης, (γ) του παραγώγου χρώματος διοξαζίνης C.I. Pigment Violet 23.

Οι διοξαζίνες είναι ετεροκυκλικές ενώσεις που αποτελούν παράγωγα της οξαζίνης. Χρωστικές της κατηγορίας των οξαζινών (όπως προαναφέρθηκε) είναι τα σπιροπυράνια, που παρουσιάζουν φωτοχρωμικές ιδιότητες. Ο εξαμελής ακόρεστος αρωματικός δακτύλιος της οξαζίνης περιέχει ένα άτομο οξυγόνου και ένα άτομο αζώτου, που προκύπτει με συμπύκνωση της τετραχλωρο-1,4-βενζοκινόνης ($C_6Cl_4O_2$, κοινώς χλωρανιλ, χαρακτηριζόμενο από αντιμυκητιακές ιδιότητες) με αρωματικές ή ετεροκυκλικές αμίνες. Οι διοξαζίνες προκύπτουν από δύο μόρια οξαζίνης και το πιο χαρακτηριστικό χρώμα της ομάδας αυτής είναι το C.I. Pigment Violet 23 [60–62].

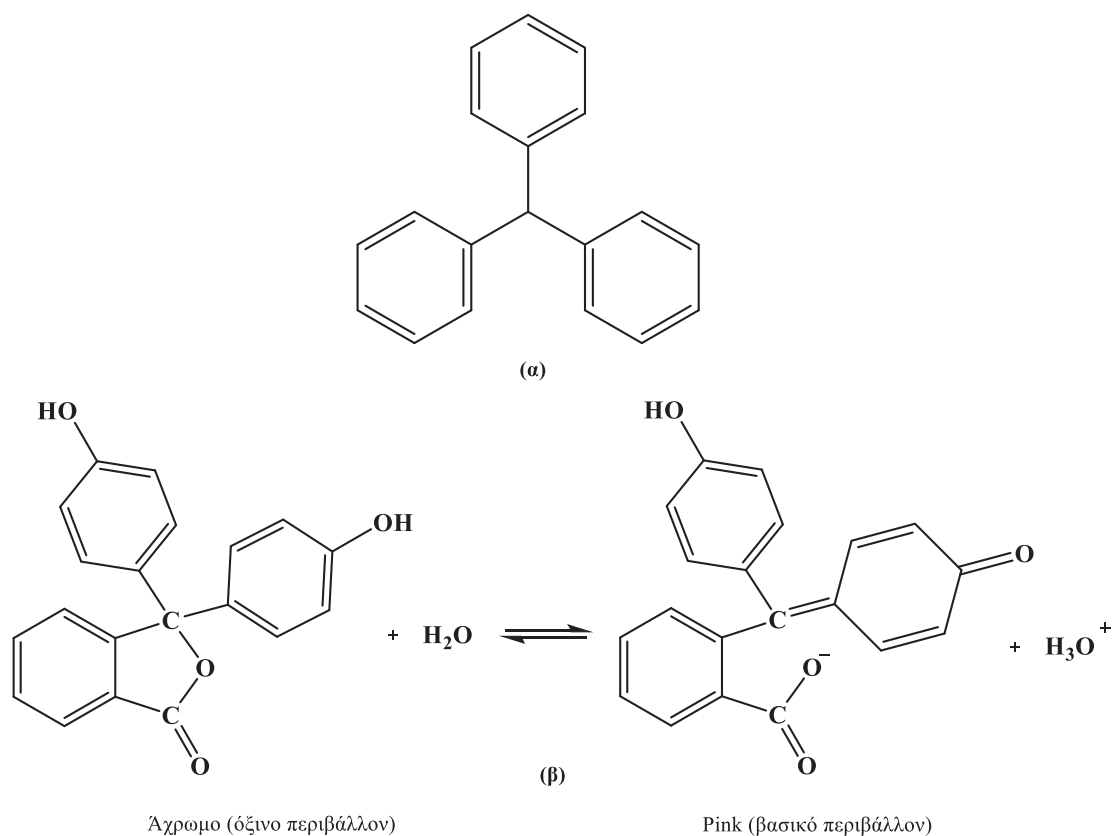
ε. Τριφαινυλομεθανικά χρώματα

Ανήκουν στην κατηγορία των τεχνητών πολυμεθανικών, αρυλο-μεθανικών χρωμάτων που έλκουν το όνομά τους από το μεθάνιο, στο οποίο τρία άτομα υδρογόνου έχουν αντικατασταθεί με αρυλο-ομάδες (συνήθως είναι φαινυλομάδες). Το συνθετικό μόριο του τριφαινυλομεθανίου είναι άχρωμο και μετασχηματίζεται σε χρώμα με εισαγωγή υποκαταστατών στους δακτυλίους δύο ή τριών ηλεκτρονιοδοτών ομάδων (αμινομάδων ή υδροξυλομάδων). Η κετόνη του Michler είναι ένα διφαινυλομεθανικό χρώμα που μπορεί να θεωρηθεί ως το απλούστερο μόριο της σειράς, στο οποίο αν προστεθεί άλλο ένα μόριο διμεθυλανιλίνης προκύπτει το τριφαινυλομεθανικό χρώμα με την ονομασία κρυσταλλικό ιώδες [20].

Η φαινολοφθαλεΐνη ανήκει σε αυτήν την κατηγορία, όμως δε χρησιμοποιείται ως χρώμα βαφής αλλά ως δείκτης οξύμετρίας. Παρασκευάζεται από ένα μόριο φθαλικού ανυδρίτη και δύο μόρια φαινόλης που υφίστανται πολυσυμπύκνωση με υδροχλωρικό οξύ. Σε όξινο περιβάλλον ή σε πολύ αλκαλικό είναι άχρωμη και σε λακτονική μορφή (δηλαδή στους δυο δακτυλίους ο υποκαταστάτης είναι υδροξυλομάδα και στον τρίτο καρβονυλική ομάδα. Το άτομο άνθρακα της καρβονυλομάδας και το μονο-άτομο άνθρακα του μορίου ενώνονται με απλό δεσμό με άτομο Ο σχηματίζοντας έτσι μη αρωματικό δακτύλιο που προστίθεται στο μόριο της ένωσης, ενώ σε περιβάλλον με $pH = 9$ σχηματίζεται ερυθρό ανιόν [20,57,58].

Στην κατηγορία των τριφαινυλομεθανικών ανήκουν ακόμη η φλουορεσκεΐνη με κίτρινο χρώμα και ανάλογη σύνταξη, που χρησιμοποιείται για το χρωματισμό φθορίζοντων πινακίδων και η ροδαμίνη που είναι επίσης φθορίζουσα.

Γενικότερα, στα αρυλομεθανικά χρώματα ομάδες δότες ηλεκτρονίων μπορεί να είναι: διμεθυλο-, αμινο-, υδροξυλικές ομάδες και οι συζυγείς βάσεις τους με δότες ηλεκτρονίων άτομα οξυγόνου.



Σχήμα 20. Απεικόνιση (α) του μορίου του τριφαινυλομεθανίου και (β) της συμπεριφοράς του μορίου της φαινολοφθαλεΐνης σε όξινο και βασικό περιβάλλον, αντίστοιχα.

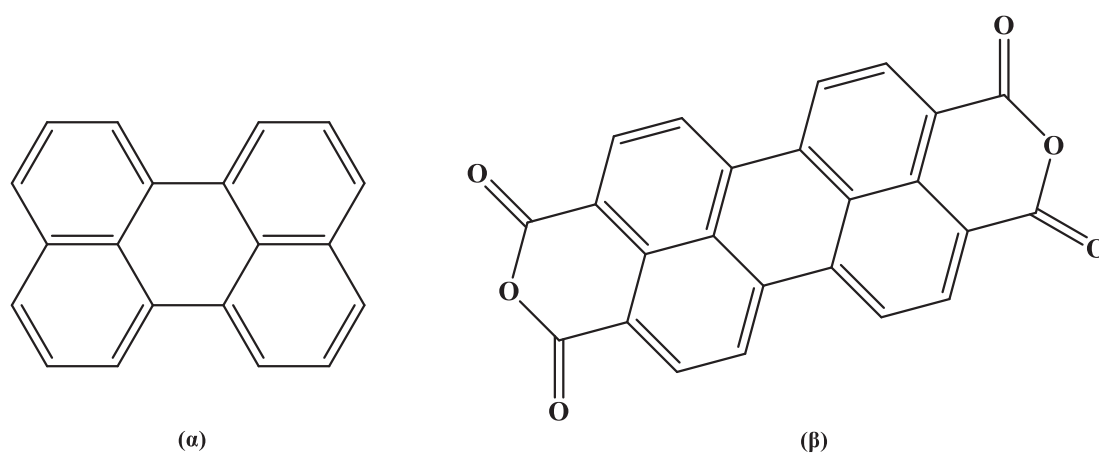
Τα τριφαινυλομεθανικά χρώματα παρουσιάζουν μεγάλη βαφική ικανότητα, καλή αντοχή στο φως και είναι φτηνά. Οι χαρακτηριστικές τους αποχρώσεις είναι το ερυθρό, το κυανό, το ιώδες και το πράσινο που παρουσιάζουν μεγάλη φωτεινότητα. Χρησιμοποιούνται για τη βαφή πολυαμιδίων, πρωτεϊνικών και κυτταρινικών υποστρωμάτων [20,57,58].

στ. Χρώματα περυλενίου

Το περυλένιο ανήκει στους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες που δημιουργούνται από τουλάχιστον τρεις αρωματικούς δακτυλίους, ενωμένους μεταξύ τους με τρόπο ώστε ορισμένα άτομα άνθρακα ανήκουν σε δυο ή τρεις δακτυλίους, οι οποίοι μπορεί να είναι ευθυγραμμισμένοι ή να σχηματίζουν γωνίες ή συστάδες. Τα μόρια των ενώσεων αυτών παρουσιάζουν σταθερότητα, χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, ενώ η διαλυτότητά τους σε οργανικούς διαλύτες μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των δακτυλίων που τα αποτελούν. Όλα τα άτομα άνθρακα των δακτυλίων παρουσιάζουν sp^2 υβριδισμό [57,58].

Το μόριο του περυλενίου ($C_{20}H_{12}$) είναι, επιπλέον, περισυμπυκνωμένο πολυκυκλικό μόριο, διότι αποτελείται από πέντε δακτυλίους-ναφθαλίνια, η διάταξη των οποίων είναι τέτοια ώστε κάποια άτομα άνθρακα να μη βρίσκονται στην «περιφέρεια» του μορίου. Επομένως, στο «εσωτερικό» ναφθαλίνιο δεν μπορούν να συνδεθούν υποκαταστάτες.

Τα μόρια του περυλενίου είναι δέκτες ηλεκτρονίων και συνιστούν τα βασικά χρωμοφόρα των βαφών αυτής της κατηγορίας. Από τη συνένωση των μορίων αυτών προκύπτουν μεγαλύτερα χρωμοφόρα (π.χ. Terylene), ενώ έχει υπολογιστεί ότι η προσθήκη ενός ναφθαλινίου στο βασικό μόριο μετατοπίζει την απορρόφηση της ακτινοβολίας κατά 100 nm [63].



Σχήμα 21. Απεικόνιση των μορίων (α) του περυλενίου και (β) του παραγώγου του PTDCA.

Τα παράγωγα του περυλενίου, αλλά κυρίως τα παράγωγα του περυλενο-3,4,9,10-τετρα-καρβοξυλικού διανυδρίτη (PTCDA) αντιδρούν με αμίνες παράγοντας διιμίδια του περυλενίου, τα οποία κατατάσσονται στις βιομηχανικές χρωστικές υψηλής ποιότητας, αλλά παράλληλα η εφαρμογή τους επεκτείνεται λόγω των σημαντικών ιδιοτήτων τους. Τα διιμιδικά παράγωγα όπως και τα παράγωγα με υποκατεστημένη μια αλκυλομάδα στην ιμιδομάδα (NR) εμφανίζουν σχετικά βελτιωμένη διαλυτότητα [63,64].

Ήδη από το 1950 παρατηρήθηκε ότι τα μόρια του περυλενίου παρουσίαζαν ηλεκτρική αγωγιμότητα τύπου p, αλλά αργότερα ανακαλύφθηκε ότι παράγωγά του αποτελούν οργανικούς ημιαγωγούς τύπου η που δίνουν πολλές δυνατότητες για βιομηχανικές και τεχνικές εφαρμογές τους. Ανάλογης σπουδαιότητας θεωρείται η ιδιότητα φθορισμού που παρουσιάζουν τα μόριά του [63].

Τα χρώματα περυλενίου, λόγω της σταθερότητάς τους, χρησιμοποιήθηκαν ευρέως για τη βαφή αυτοκινήτων, αλλά η μελέτη και η χρήση τους επεκτάθηκε σε πολλούς τομείς λόγω των σημαντικών ιδιοτήτων τους, ώστε να θεωρούνται οι πλέον διερευνούμενες ενώσεις της τελευταίας δεκαετίας ανάμεσα στους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες [63].

Γ. ΤΡΟΠΟΙ ΣΥΝΔΕΣΗΣ ΜΟΡΙΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ και ΧΡΩΜΑΤΟΣ

Παλαιότερα, για τον χρωματισμό των πολυμερών χρησιμοποιούνταν δύο πρακτικές μέθοδοι, που οδηγούσαν ουσιαστικά στην «απορρόφηση» του χρώματος από το υλικό. Με τις μεθόδους αυτές γινόταν: είτε ανάμιξη του χρώματος με το τήγμα του πολυμερούς (πριν τη μορφοποίησή του), είτε εφαρμογή μιας βαφικής διεργασίας που θα είχε ικανοποιητικά αποτελέσματα για το έτοιμο πολυμερικό υλικό, ανάλογα με τη σύστασή του.

Σήμερα, οι τρόποι χρωματισμού των πολυμερικών υλικών έχουν εξελιχθεί και συνδέονται με την τελική χρήση του κάθε υλικού. Η δημιουργία προηγμένων πολυμερών, όπου απαιτείται αυστηρά ελεγχόμενο μοριακό βάρος, εμφάνιση συγκεκριμένων ιδιοτήτων στη μεγαλύτερη δυνατή κλίμακα και διατήρηση του χρώματος για μέγιστο χρονικό διάστημα, οδήγησαν στην υιοθέτηση νέων τρόπων σύνδεσης των μορίων του χρώματος με τις πολυμερικές αλυσίδες. Έτσι, έγινε εφικτή η ενσωμάτωση των μορίων του χρώματος στο πολυμερικό υλικό ώστε να διαδραματίζει πλέον σημαντικό ρόλο όχι μόνο στην καλύτερη απόδοση της επιλεγμένης χρωματικής απόχρωσης αλλά και να συμβάλλει στην εμφάνιση άλλων επιθυμητών ιδιοτήτων του υλικού. Με αυτά τα δεδομένα, από το 1970 δημιουργούνται τα ονομαζόμενα αυτοχρωματιζόμενα πολυμερή [57,58].

Ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης μακρομορίων-μορίων χρώματος, οι μέθοδοι παρασκευής τους μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής [57,58]:

α. Μη ομοιοπολική σύνδεση

Μεταξύ μακρομορίων και μορίων χρώματος αναπτύσσονται ηλεκτροστατικές δυνάμεις, δυνάμεις διπόλου - διπόλου ή δεσμοί υδρογόνου, π.χ. ανάμεσα σε πολυμερή βασισμένα σε πολυσακχαρίτες (όπως η κυτταρίνη) και σε μόρια αζωχρωμάτων αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ υδροξυλίων και αμινομάδων

του μακρομορίου – σουλφομάδων των αζωχρωμάτων. Αντίθετα, τα συνθετικά πολυμερή απορροφούν μόρια χρώματος με ιονικές δυνάμεις ή δυνάμεις διπόλου-διπόλου. Επιπλέον, η φαινολική άχρωμη μορφή ενός χρώματος μπορεί να σταθεροποιηθεί χάρη στους αναπτυσσόμενους δεσμούς υδρογόνου [57,58].

Σε αυτές τις περιπτώσεις, τα συνδεδεμένα μόρια πρέπει να εμφανίζουν κάποια συνάφεια, η οποία ενισχύεται από την ύπαρξη στο μόριο του χρώματος γραμμικής μοριακής δομής καθώς και συζυγιακών δεσμών ή ομάδων που σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου [20].

β. Ομοιοπολική σύνδεση

Σύνδεση με ομοιοπολικούς δεσμούς, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί με μια από τις παρακάτω διαδικασίες:

- με συμπολυμερισμό (=ομοπολυμερισμό) μορίων χρώματος

Παράγωγα μόρια ενός χρώματος, δηλαδή ένα είδος μονομερών συμπολυμερίζονται και δημιουργούνται έγχρωμες πολυμερικές αλυσίδες. Αν πρόκειται για αζωχρώματα, η διαδικασία του πολυμερισμού ακολουθεί το στάδιο της διαζώτωσης. Η κύρια μέθοδος για τη δημιουργία αυτών των πολυμερών είναι ο ριζικός πολυμερισμός ελευθέρων ριζών στη μάζα του πολυμερούς.

Με τη μέθοδο αυτή δημιουργούνται μακρομόρια μικρού μοριακού βάρους, χωρίς να επέρχεται αλλαγή στις ιδιότητες απορρόφησης της ακτινοβολίας [57,58].

- με πολυσυμπύκνωση και αντιδράσεις σύζευξης (δημιουργία σταυροδεσμών) μεταξύ επαρκούς αριθμού μορίων χρωμάτων και πολυμερικών αλυσίδων.

Με τη μέθοδο αυτή παράγονται μόρια μεγαλύτερου μοριακού βάρους και επέρχονται αλλαγές στις ιδιότητες απορρόφησης της ακτινοβολίας (όπως μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης). Για παράδειγμα μόρια φαινολοφθαλεΐνης υπόκεινται σε πολυσυμπύκνωση με μίγμα πολυμερούς που περιέχει ομάδες υδροξυλίου και παράγεται πολυφωσφορικός εστέρας [57,58].

- με μόρια πολυμερούς που συνδέονται σε μόρια χρώματος.

Προϋπόθεση για να επιτευχθεί η σύνδεση χρώματος – πολυμερούς είναι η ύπαρξη λειτουργικών πλευρικών ομάδων στην πολυμερική αλυσίδα, οι οποίες θα αντιδράσουν είτε με επαρκή μόρια χρώματος είτε με δομικά στοιχεία που θα επιτρέψουν τη δημιουργία και σύνδεση χρωμοφόρων στην πολυμερική αλυσίδα. Πρέπει να σημειωθεί, ότι οι λειτουργικές ομάδες χρώματος – πολυμερούς αντιδρούν

μεταξύ τους όταν διαθέτουν ηλεκτρονιόφιλο και πυρηνόφιλο χαρακτήρα αντίστοιχα, ώστε να επιτευχθεί η δημιουργία ομοιοπολικού δεσμού [57,58].

Ανάλογα με τη μοριακή δομή του χρώματος και τη φύση της λειτουργικής πλευρικής ομάδας του πολυμερούς, το χρωμοφόρο σύστημα που θα δημιουργηθεί μπορεί να παρουσιάζει αξιοσημείωτες διαφορές. Εκτός από το διαφορετικό φάσμα απορρόφησης, το υλικό που θα προκύψει από αυτή τη διαδικασία μπορεί να παρουσιάζει και κάποιες άλλες ιδιότητες. Για παράδειγμα, παράγωγα χρώματα ανθρακινόνης που δεν είναι ευδιάλυτα στο νερό, αν συνδεθούν με θειούχο βινύλιο (sulfonate vinyl), μετατρέπονται από υδρόφοβα σε υδατοδιαλυτά [57,58].

- με δημιουργία παραγώγων χρωμάτων μεγάλου μοριακού βάρους

Η διαδικασία πολυμερισμού συνίσταται στον εμβολιασμό πολυμερικών μορίων με μόρια ενός χρώματος, με αποτέλεσμα να προκύπτουν χρώματα μεγάλου μοριακού βάρους, τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως για βιομηχανικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, παράγωγα χρωμάτων μεγάλου μοριακού βάρους με την εμπορική ονομασία “Versatint” χρησιμοποιούνται για το χρωματισμό κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων και προσφέρουν πολύ καλά και μόνιμα αποτελέσματα βαφής [57,58].

Δ. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ και ΧΡΗΣΕΙΣ ΑΥΤΟΧΡΩΜΑΤΙΖΟΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα χρώματα που χρησιμοποιούνται για το χρωματισμό των προηγμένων πολυμερών επιλέγονται λαμβάνοντας υπόψη:

- την ικανότητά τους για αποτελεσματική απόδοση της επιθυμητής απόχρωσης, τις φωτοχημικές/φωτοφυσικές τους ιδιότητες αλλά και τη συμμετοχή τους στη δομική διαμόρφωση του τελικού υλικού,
- τα δεδομένα που αφορούν τη μείωση της τοξικότητας του προϊόντος, τη μείωση του κόστους παραγωγής και τη δυνατότητα επιλογής διαδικασιών και υλικών που είναι φιλικά προς το περιβάλλον.

Τα πλεονεκτήματα των αυτοχρωματιζόμενων συστημάτων συνίστανται στις δυνατότητες που παρέχουν για τον έλεγχο παραμέτρων, όπως:

- η διαλυτότητα του υλικού, π.χ. η σύνδεση των μορίων χρώματος–πολυμερούς με ομοιοπολικούς δεσμούς δεν επιφέρει αλλαγές στη διαλυτότητα του πολυμερούς,
- η σταθερότητα του συστήματος, π.χ. με επιλογή κατάλληλου γεωμετρικού ισομερούς, πολυκυκλικών ενώσεων,

- ο έλεγχος του μοριακού βάρους, επιλέγοντας την κατάλληλη μέθοδο δημιουργίας του πολυμερούς, σε συνδυασμό με την επιλογή των κατάλληλων μονομερών και χρήση επαρκούς αριθμού μορίων χρώματος.
- η επίτευξη στοχευμένων ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος. Για παράδειγμα: με την εισαγωγή μορίων χρώματος στην πολυμερική αλυσίδα, εφόσον δεν επέλθει αλλαγή στη δομή του χρωμοφόρου, δεν επέρχεται και αλλαγή του φάσματος απορρόφησής του. Επίσης, οι μηχανικές ιδιότητες του τελικού υλικού είναι ίδιες με αυτές του χρησιμοποιηθέντος πολυμερούς εφόσον η περιεκτικότητα των μορίων χρώματος δεν είναι πολύ μεγάλη.
- η σταθερότητα του χρώματος, η οποία είναι μεγαλύτερη όταν τα μόρια του χρώματος ενσωματώνονται στην πολυμερική αλυσίδα. Η σταθερότητα εξαρτάται άμεσα και από το είδος του χρωμοφόρου, όπως η συνένωση πολυαμιδίων με μονομερή περυλενίου, λόγω της πολυκυκλικής δομής του μορίου του χρώματος, επιφέρει μεγαλύτερη σταθερότητα-αντοχή του χρώματος, προστατεύοντάς το από την υπεριώδη ακτινοβολία. Αντίθετα η συνένωση δακτυλίων ανθρακίνωσης στο πολυμερές δίνει υλικό με πολύ μικρότερη σταθερότητα χρώματος [57,58].

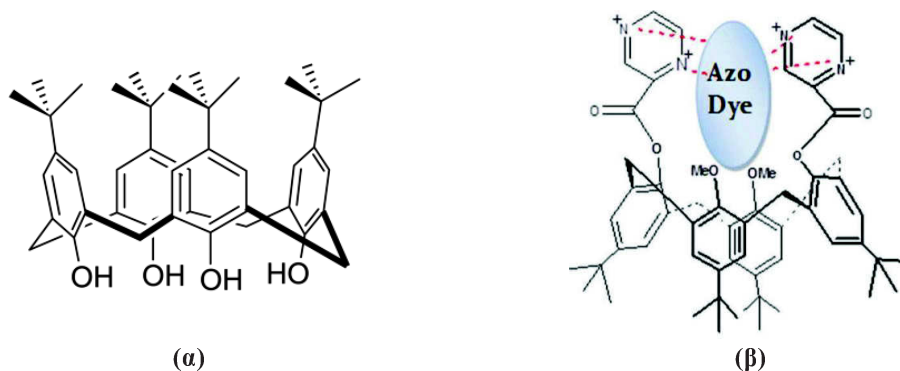
Τα αυτοχρωματιζόμενα πολυμερή ενδείκνυνται για τεχνικές και ιατρικές χρήσεις λόγω του μικρού μοριακού τους βάρους, της χαμηλής τοξικότητας, της δυνατότητας διαχωρισμού χρώματος-πολυμερούς με πιθανότητα επαναχρησιμοποίησής τους, την υψηλή ποιότητα και αντοχή του χρώματος σε σχέση με τα συμβατικά αντίστοιχα υλικά [57,58].

Σημαντικό είναι το γεγονός ότι δεν απαιτείται η ύπαρξη ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ πολυμερούς και χρώματος, διότι οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μακρομορίων παίζουν εξίσου σημαντικό ρόλο. Επιπροσθέτως, η απουσία ομοιοπολικής σύνδεσης σε συνδυασμό με την ύπαρξη συγγένειας μεταξύ μορίων χρώματος και πολυμερούς αποβαίνει πολύ χρήσιμη σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως οι διεργασίες καθαρισμού νερού. Αυτοχρωματιζόμενα πολυμερή χρησιμοποιούνται για καθαρισμό και ανακύκλωση του νερού υγρών αποβλήτων από βιομηχανίες βαφής: κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων, καλλυντικών, τροφίμων, ιατρικών και βιολογικών ειδών [57,58]. Τα απόβλητα αυτά μολύνουν το περιβάλλον και έχουν τοξική επίδραση στους ζωικούς οργανισμούς και τον άνθρωπο, με την τοξικότητά τους να οφείλεται στις μεγάλες ποσότητες διαλυμένων χρωστικών και ουσιών – βοηθητικών της βαφής. Από την άλλη πλευρά, η ανακύκλωση των μεγάλων ποσοτήτων νερού που χρησιμοποιούνται στη βαφική διαδικασία αποτελεί σημαντική

συνεισφορά στην εξοικονόμηση των φυσικών πόρων αλλά και στη μείωση του λειτουργικού κόστους των βαφείων.

Μεγαλύτερη δυσκολία στην «απόσπαση» του χρωμάτων από το νερό παρουσιάζουν τα συνθετικά χρώματα, ιδιαίτερα αυτά που περιέχουν αρωματικές ενώσεις παρουσιάζοντας μεγάλη σταθερότητα και μικρές δυνατότητες διάσπασής τους. Παρά την ύπαρξη διαφόρων μεθόδων (όπως με χρήση όζοντος, ενεργού άνθρακα, φίλτρων) που έχουν αναπτυχθεί τις τελευταίες δεκαετίες, η προσρόφηση και η δημιουργία συμπλόκων που δεσμεύονται από κατάλληλα διαμορφωμένα υλικά είναι η πιο φθηνή και αποτελεσματική μέθοδος. Τα πολυμερή υλικά που χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό επιλέγονται κάθε φορά ανάλογα με τις ουσίες που πρόκειται να απομακρύνουν και πρέπει να διαθέτουν σταθερότητα, να είναι ανανεώσιμα και μη τοξικά, να έχουν την ικανότητα σύνδεσης με μόρια χρωστικών (προκειμένου να τις απομακρύνουν). Παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι:

- τα πολυμερή calix[4]arenes, με χαρακτηριστική τριδιάστατη μοριακή διαμόρφωση (σε μορφή σχεδόν κωνική), αποτελούνται από φαινολικούς δακτυλίους με υποκατεστημένες υδροξυλομάδες. Ουσιαστικά αποτελούν πολυσακχαρίτες, οι οποίοι διαθέτουν την ικανότητα να απομακρύνουν τα αζωχρώματα.
- παράγωγα βιοπολυμερών, όπως η χιτοζάνη (παράγωγο της χιτίνης), τα οποία συνδέονται (με σταυροδεσμούς) με παράγωγα της αιθυναλογλυκόλης και έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν αζωχρώματα, χρώματα ανθρακινόνης και ινδικοειδή [57,58].



Σχήμα 22. Απεικόνιση (α) του μακρομορίου calix[4]arene με υποκαταστάτες ομάδες -OH και (β) του τρόπου δέσμευσης από το μόριο calix[4]arene μορίων αζωχρωμάτων [65].

Εκτός από την απομάκρυνση μορίων χρωμάτων, αυτοχρωματισμένα πολυμερή χρησιμοποιούνται και για την απομάκρυνση μεταλλοϊόντων από βιομηχανικά απόβλητα, όπως μεμβράνες που δημιουργούνται από τον

συμπολυμερισμό ανθρακινόνης και πολυβινιλοχλωριδίου απομακρύνουν κατιόντα μολύβδου [57,58].

Ένα πεδίο χρήσης πολυμερικών αισθητήρων είναι ο διαχωρισμός αερίων, όπου αποβαίνει χρήσιμος ο συνδυασμός χρώματος τριφαινυλομεθανίου με ρητίνες πολυστυρενίου που μπορεί να δεσμεύσει το χλωρομεθυλένιο απελευθερώνοντας οξυγόνο.

Στον τομέα της ιατρικής ο ρόλος των αυτοχρωματιζόμενων πολυμερών είναι ιδιαίτερα σημαντικός, διότι η επαφή ή εισχώρησή τους στον ανθρώπινο οργανισμό απαιτεί να μην εμφανίζουν τοξικότητα, σκοπός που επιτυγχάνεται με τη χρήση μικρών μορίων χρώματος συνδεδεμένων στην πολυμερική αλυσίδα. Ενδεικτικά πεδία της εφαρμογής τους αποτελούν:

- ο εντοπισμός καρκινικών κυττάρων με χρωματισμό της κυτταρικής μεμβράνης (μέθοδος χρωματογραφίας), χάρη σε πολυμερικό υλικό από μια μόνο αλυσίδα οξειδίου του πολυαιθυλενίου με συνδεδεμένα μόρια παραγώγων του περυλενίου. Ο εντοπισμός γίνεται εξαιτίας της ιδιότητας του υλικού να παρουσιάζει υψηλό φθορισμό σε μη πολικά διαλύματα, ενώ σε μέτρια πολικά διαλύματα το φαινόμενο του φθορισμού είναι ηπιότερο.
- η θεραπεία της ρευματοειδούς αρθρίτιδας με τη βοήθεια φθορίζοντων χρωμάτων. Στην περίπτωση αυτή, συμπολυμερίζονται δύο μονομερή με φαρμακευτική δράση και το προϊόν του πολυμερισμού τροποποιείται και συνδέεται με τα μόρια του φθορίζοντος χρώματος, το οποίο βοηθά στην αντίχνευση του φαρμάκου μέσα στο ανθρώπινο σώμα. Επειδή το τελικό προϊόν είναι υδρόφιλο, διογκώνεται ανάλογα με την κυκλοφορία του αίματος, ειδικά στις περιοχές των φλεγμονών. Πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους διαθέτουν πολύ καλή βιοσυμβατότητα και σταθερότητα, δίνοντας τη δυνατότητα αντίχνευσής τους στον ανθρώπινο οργανισμό μέχρι και είκοσι τέσσερις ώρες μετά την έγχυση.
- η δημιουργία τεχνητής ίριδας για εμφύτευση στο ανθρώπινο μάτι με σκοπό τη βελτίωση της διαύγειας στην όραση. Η δημιουργία ίριδας απαιτεί μεγάλη ακρίβεια και η επιλογή του μονομερούς-μορίου χρώματος είναι ιδιαίτερα σημαντική, με δεδομένο ότι πρέπει να διαθέτει ευρύ φάσμα απορρόφησης στο ορατό, ανάλογο με τις δυνατότητες του ανθρώπινου ματιού. Συνήθως χρησιμοποιούνται μεθακρυλοποιημένα χρώματα ανθρακινόνης, με δυνατότητα ανάμιξης διαφορετικών μονομερών ανθρακινόνης για την αναπαραγωγή του χρώματος της ίριδας του ματιού [57,58].

Τα αζωχρώματα αποτελούν τη σημαντικότερη κατηγορία χρωμάτων που εμφανίζουν σημαντικές ιδιότητες οπτικές υδροκρυσταλλικές και χρωμικές, υπό την προϋπόθεση να διαθέτουν την ισομερή μορφή *cis*- (η οποία μπορεί να προκύψει από μετατροπή της *trans*- με ακτινοβολία). Η συνένωσή τους στην πολυμερική αλυσίδα γίνεται με ενσωμάτωσή τους στην κύρια ή πλευρική αλυσίδα του μακρομορίου, με αποτέλεσμα να προκύπτουν υλικά που βρίσκουν εφαρμογές στη δημιουργία μέσω οπτικής αποθήκευσης, για ολογραφική ή ψηφιακή απεικόνιση των αποθηκευμένων δεδομένων. Στην κύρια αλυσίδα χρησιμοποιούνται πολυμερή με ιδιότητες υδροκρυσταλλικές, όπως πολυεστέρες με πλευρικές αλυσίδες εστέρες, πολυεστέρες, αμίδια ή φωσφαζάνες.

Επειδή οι κάρτες μνήμης αποτελούν μια μορφή αποθήκευσης δεδομένων με αυξανόμενη χρήση, παρασκευάστηκαν διάφορα κατάλληλα υλικά με μεγάλη αποτελεσματικότητα. Μια τέτοια περίπτωση είναι η δημιουργία ενεργού υποστρώματος μνήμης με δυνατότητα επανεγγραφής (*rewritable flash memory*) από συμπολυμερισμό στυρενίου με μαλεμεϊδικό μόριο αζωχρώματος.

Η φαινολοφθαλεΐνη είναι άχρωμη σε pH 0,0 – 8,2 αλλά γίνεται ιώδης σε τιμές pH > 8,2. Είναι αδιάλυτη στο νερό αλλά όταν συμπολυμερίζεται με ακρυλικό δημιουργείται παράγωγο χρώμα που εμφανίζει διαλυτότητα. Παράγωγα διακρυλικών και φαινολοφθαλεΐνης δημιουργούν αδιάλυτα πολυμερή που εμφανίζουν απορροφητικότητα, διατηρώντας έτσι την ιδιότητα του δείκτη στις αλλαγές του pH. Γενικά, πολυμερή συνδεδεμένα με φαινολοφθαλεΐνη χρησιμοποιούνται για ερευνητικούς – αναλυτικούς σκοπούς.

Τα χρωμικά υλικά έχουν την ιδιότητα να ανταποκρίνονται σε αλλαγές της θερμοκρασίας (θερμοχρωμικά ή κρυοχρωμικά), στη φωτεινή ακτινοβολία (φωτοχρωμικά) ή σε μηχανικές τάσεις (μηχανοχρωμικά) αλλάζοντας χρώμα. Μηχανοχρωμικά υλικά τα οποία βρίσκουν εφαρμογές σε αισθητήρες (όπως για μέτρηση της τάσης) ή σε συσκευές αποθήκευσης δεδομένων είναι πολυμερή φαινοβινυλικά ή στυλβενίου με διμείδια του περυλενίου ή τριφαινολομεθανικά παράγωγα μόρια [57,58].

Στα μηχανοχρωμικά και φωτοχρωμικά υλικά η αλλαγή του χρώματος οφείλεται σε δομική αλλαγή του χρωμοφόρου που είναι συνδεδεμένο σε πλευρική αλυσίδα πολυμερικού μορίου. Η επίδραση της ακτινοβολίας ή της μηχανικής τάσης επιφέρει στο μόριο του χρώματος την εμφάνιση του φαινομένου της ισομέρειας ή της διάνοιξης αρωματικού δακτυλίου. Για παράδειγμα, στα σπιροπυράνια η μηχανική

καταπόνηση επιφέρει διάνοιξη του δακτυλίου και το μόριο αποκτά μορφή μεροκυανίνης, ενώ αντίστοιχα το υλικό από άχρωμο γίνεται ροζ, με διαδικασία που είναι αντιστρεπτή. Στο σύστημα αυτό επιτυγχάνεται μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα όταν τα μόρια σπυροπυρανίου τοποθετούνται ανάμεσα σε δύο πολυμερικές αλυσίδες πολυμεθακρυλικού εστέρα (PMA) ή πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMMA). Τα σπυροπυράνια αλλάζουν χρώμα και με την επίδραση της θερμοκρασίας αλλά και στα διαλύματά τους σε πολικούς διαλύτες (solvatochromism) [57,58].

Πολλά αυτοχρωματιζόμενα πολυμερή παρουσιάζουν αγωγίμες ιδιότητες. Για παράδειγμα, τα πολυ-ανθρακινονικά σουλφίδια χρησιμοποιούνται σαν καθοδικά ηλεκτρόδια προσφέροντας καλή λειτουργία και σταθερότητα, μη διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες και μη οξειδωσή τους. Σε άλλες περιπτώσεις λεπτά υμένα δημιουργούνται για επικάλυψη ηλεκτροδίων ή την κατασκευή ανιχνευτών ιόντων, όπως υμένα πολυπυρρόλης με ενσωμάτωση ινδικοειδών μορίων (όπως indigo carmine). Επίσης, ηλεκτροχρωμικά υλικά που αναταποκρίνονται στην εφαρμογή τάσης χρησιμοποιούνται για επικάλυψη (σε πολύ λεπτά στρώματα) των οθονών OLED και PLEDs. Στις συσκευές αυτές, η χρήση πολυμερών συνδεδεμένων με μόρια χρώματος (που είναι φθορίζοντα ή φωσφορίζοντα) οδηγεί στη δημιουργία έγχρωμων λεπτών οθονών με χαμηλότερο κόστος αλλά μεγάλη χημική και ηλεκτρική σταθερότητα. Αλλάζοντας τα δομικά στοιχεία του πολυμερούς μπορεί να αλλάζουν οι οπτικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες [57,58].

5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ανάπτυξη των πολυμερικών ενώσεων επισφράγισε την επιστημονική και τεχνολογική πρόοδο του περασμένου αιώνα εισάγοντας τα πολυμερή στη ζωή των ανθρώπων και δίνοντας την ευκαιρία να υλοποιηθούν παράτολμα και εντυπωσιακά επιτεύγματα. Οι εφαρμογές των πολυμερών κάλυψαν τομείς παραγωγής που εκτείνονται από τα προϊόντα καθημερινής χρήσης (όπως είδη ένδυσης, υπόδησης και οικιακής χρήσης) μέχρι τα ιατρικά είδη και την αεροναυπηγική. Είναι αξιοσημείωτο γεγονός ότι το έτος 1969, στην επανδρωμένη αποστολή του Apollo A7L στο διάστημα, οι στολές του πληρώματος ήταν εξ ολοκλήρου κατασκευασμένες από πολυμερικά υλικά!

Τις τελευταίες δεκαετίες, η δημιουργία προηγμένων πολυμερικών ενώσεων ανταποκρίθηκε αποτελεσματικά στην απαίτηση για υλικά προκαθορισμένων-στοχευμένων ιδιοτήτων και έδωσε την ευκαιρία να υλοποιηθούν σημαντικά προϊόντα και συστήματα, όπως τυπωμένα-εύκαμπτα ηλεκτρικά κυκλώματα, συστήματα laser για τεχνολογικές και ιατρικές εφαρμογές, υλικά υψηλής αντοχής για δομικά έργα ή στολές προστασίας υψηλών απαιτήσεων, βιοϋλικά για αποκατάσταση φθαρέντων μελών ή ιστών του οργανισμού, υβριδικά οχήματα με καλύτερες επιδόσεις.

Από τις πλέον πρόσφατες εξελίξεις της επιστήμης, φαίνεται ότι τα πολυμερικά υλικά καλούνται να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο και στο μέλλον. Το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και ιδιαίτερα της χημείας έχει ήδη στραφεί προς τη μελέτη των υπερμοριακών συστημάτων. Υπερμόριο καλείται μια οργανωμένη σύνθετη οντότητα (σύστημα), που προκύπτει από την ένωση δύο ή περισσότερων χημικών ειδών με διαμοριακές επιδράσεις κατά τρόπο αντιστρεπτό. Ουσιαστικά, πρόκειται για συσσωματώματα μορίων ή/και ιόντων που συγκρατούνται με δυνάμεις Van der Waals, ηλεκτροστατικές ή ιοντικές δυνάμεις (διπόλου-διπόλου, ιόντος-διπόλου), με αλληλεπιδράσεις υδρόφοβων-υδρόφιλων τμημάτων ή/και δεσμούς υδρογόνου (που αποτελούν τη σημαντικότερη αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου μεταξύ ενός δέκτη και ενός δότη πρωτονίων) [42,44].

Τα υπερμοριακά συστήματα θεωρείται πρακτικά χρήσιμο να διακριθούν σε δύο μορφές: i) τη μορφή “host-guest”, όπου ένα μικρότερο μόριο ή ιόν («φιλοξενούμενο»–guest) περιβάλλεται από ένα μεγαλύτερο («ξενιστή»–host), ii) τη μορφή αυτοοργάνωσης–αυτοδόμησης, όπου γίνεται σύνδεση δύο ή περισσότερων μορίων για να σχηματιστεί ένα συσσωμάτωμα μορίων μη ομοιοπολικά συνδεδεμένων [42]. Η απουσία ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών συνιστά σημαντικό πλεονέκτημα για τα συστήματα αυτά, διότι καθιστά ευκολότερο το διαχωρισμό των συστατικών τους στοιχείων, όταν αυτό είναι επιθυμητό.

Στη δημιουργία υπερμοριακών συστημάτων, σημαντικό ρόλο παίζουν τα δενδριτικά πολυμερή, δηλαδή πολυμερικά μόρια που αναπτύχθηκαν τις τελευταίες δεκαετίες και διαθέτουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και ιδιότητες σε διαστάσεις νανοκλίμακας. Το όνομά τους προδίδει ότι η τριδιάστατη εικόνα τους παραπέμπει στις ρίζες και τα κλαδιά των ανώτερων φυτικών οργανισμών και κατ’ επέκταση στη διάρθρωση του νευρικού και κυκλοφορικού συστήματος των ζώων. Τα δενδριτικά μακρομόρια διαθέτουν πολλές δραστικές επιφανειακές ομάδες, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν δυνατότητα σύνδεσης με άλλα μόρια. Ο έλεγχος της συμπεριφοράς των δενδριτικών νανομορίων επιτυγχάνεται με τη ρύθμιση εξωτερικών παραγόντων (όπως η θερμοκρασία, το pH, το μέσο διάλυσης) και οι εφαρμογές τους στην βιοϊατρική, αλλά και σε τομείς όπως της προστασίας του περιβάλλοντος (καθαρισμός λυμάτων, συλλογή μεταλλικών ιόντων) ή της βιομηχανίας τροφίμων, θεωρούνται ιδιαίτερα αποτελεσματικές και επιτυχείς. Τα δενδριμερή και διακλαδισμένα είναι οι δύο μορφές, υπό τις οποίες συναντώνται τα τριδιάστατα δενδριτικά πολυμερή: τα δενδριμερή έχουν σχεδόν σφαιρική (πολυδιακλαδισμένη) διάταξη, χάρη στην οποία υπερτερούν ως προς τις ιδιότητες σε σύγκριση με τα διακλαδισμένα, τα οποία εμφανίζουν ασυμμετρία (σχεδόν τυχαία διακλάδωση), αλλά έχουν το πλεονέκτημα ότι παρασκευάζονται ευκολότερα [42].

Η τεχνική διαμόρφωσης υπερμοριακών συστημάτων σε επίπεδο μικρο- και νανοκλίμακας οδήγησαν στη συνεχώς εξελισσόμενη μέθοδο δημιουργίας αυτοϊάσιμων πολυμερικών υλικών, κατά την οποία: σε ορισμένες περιοχές του υλικού εισάγονται μικροκάψουλες που περιέχουν μονομερή, ενώ σε άλλες περιοχές του υλικού εισάγονται ποσότητες καταλύτη. Όταν το υλικό παρουσιάσει ρωγμή θραύονται οι μικροκάψουλες, διαχέονται τα μονομερή και «συναντούν» τον καταλύτη, οπότε λαμβάνει χώρα πολυμερισμός και επιδιόρθωση της ρωγμής [4].

Μεγάλης σπουδαιότητας για την ερευνητική και διαγνωστική ιατρική, τη μικροβιολογία και τη βιολογία συνιστά η χρήση ορισμένων φυσικών ή συνθετικών μορίων χρώματος που μπορούν να συνδεθούν με βιολογικά μόρια, επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο την «οπτικοποίησή» τους. Η σύνδεση των μορίων χρώματος στο βιολογικό υπόστρωμα επιτυγχάνεται διαμέσου αλληλεπιδράσεων ή δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ τους και παραπέμπουν στον τρόπο σύνδεσης ινών-χρώματος στις βαφικές διεργασίες των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων.

Χρώματα, παράγωγα της ανθρακινόνης, χρησιμοποιούνται για την απομόνωση και μελέτη ενζύμων από κυτταρικό εκχύλισμα με την τεχνική της εκλεκτικής χρωματογραφίας, κατά τη διάρκεια της οποίας ένα μόνο ένζυμο σχηματίζει σύμπλοκο με μόριο χρώματος, λόγω της «συγγενείας» του με λειτουργική ομάδα του έγχρωμου μορίου [20].

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. C. Goodyear, Specification of a Patent for an Improvement in the Manufacture of Gum Elastic Shoes. Granted to Charles Goodyear, Roxbury, Norfolk county, Massachusetts July 24th, 1838. *Journal of the Franklin Institute, of the State of Pennsylvania, for the Promotion of the Mechanic Arts; Devoted to Mechanical and Physical Science, Civil Engineering, the Arts and Manufactures, and the Recording of American and Other Patent Inventions (1828–1851)*, **24** (1), 24 (1839).
2. M. Berthelot, *Chimie Organique Fondée sur la Synthèse, 1*, Mallet-Bachelier (1860).
3. H. Staudinger, Über Polymerization, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A, B)*, **53** (6), 1073–1085 (1920).
4. N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, H. Iatrou, Polymers with complex architecture by living anionic polymerization, *Chemical Reviews*, **101** (12), 3747–3792 (2001).
5. N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, J. Mays, Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations, *Progress in Polymer Science*, **31** (12), 1068–1132 (2006).
6. P. J. Flory, Kinetics of Polyesterification: A Study of the Effects of Molecular Weight and Viscosity on Reaction Rate, *Journal of the American Chemical Society*, **61** (12), 3334–3340 (1939).
7. Γ. Καραγιαννίδης, Ε. Σιδερίδου, «Χημεία Πολυμερών», Εκδόσεις Ζήτη (2006).
8. G. E. Luckachan, C. K. S. Pillai, Biodegradable polymers-a review on recent trends and emerging perspectives, *Journal of Polymers and the Environment*, **19** (3), 637–676 (2011).
9. J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharaf, I. Jasiuk, Experimental trends in polymer nanocomposites-a review, *Materials Science and Engineering: A*, **393** (1-2), 1–11 (2005).
10. Ν. Χατζηρησιτίδης, Ε. Ιατρού, Μ. Πιτσικάλης, «Επιστήμη Πολυμερών», Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα (2009).
11. Π. Γ. Φραγκούλη, «Χημεία Κλωστοϋφαντουργικών Πολυμερών – Σημειώσεις Εργαστηρίου», Τμήμα Κλωστοϋφαντουργών Μηχανικών, Α.Ε.Ι. Πειραιά Τ.Τ., Αθήνα (2016).
12. P. Krol, Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers, *Progress in Materials Science*, **52** (6), 915–1015 (2007).
13. Π. Γ. Φραγκούλη, «Χημεία Κλωστοϋφαντουργικών Πολυμερών», Τμήμα

- Κλωστοϋφαντουργών Μηχανικών, Α.Ε.Ι. Πειραιά Τ.Τ., Αθήνα (2016).
14. A. Diacon, Polymers functionalized with chromophores for applications in photovoltaics, photonics and medicine, *Organic Chemistry*, Université d'Angers (2011).
 15. L. Zhao, Effect of the second chromophore energy gap on photoinduced electron injection in di-chromophoric porphyrin-sensitized solar cells, *Royal Society Open Science*, **5**, 181218 (2018).
 16. K. S. Lee, Y. Lee, J. Y. Lee, J. H. Ahn, J. H. Park, Flexible and platinum-free dye-sensitized solar cells with conducting-polymer-coated graphene counter electrodes, *ChemSusChem*, **5** (2), 379–382 (2012).
 17. O. Bertrand, J. F. Gohy, Photo-responsive polymers: synthesis and applications, *Polymer Chemistry*, **8** (1), 52–73 (2017).
 18. D. R. Askeland, W. J. Wright, Υλικά. Δομή, Ιδιότητες και Τεχνολογικές Εφαρμογές, 7^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα (2018).
 19. W. D. Callister, Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, 9^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα (2016).
 20. Ι. Ελευθεριάδης, Ε. Τσατσαρώνη, Ν. Νικολαΐδης, «Χημεία και Τεχνολογία του Χρώματος», Ελληνικά Ακαδημαϊκά Συγγράμματα και Βοηθήματα (2015).
 21. F. P. Schäfer (Ed.), *Dye Lasers*, **1**, Springer Science and Business Media (2013).
 22. Β. Ζασπάλης, «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Ιδιότητες και Συμπεριφορά Ανόργανων Στερεών», Τόμος Β', Εκδόσεις Τζιόλα (2015).
 23. Μ. Κουή, «Υγροί κρύσταλλοι - Η μεσόμορφη κατάσταση της ύλης», ΕΜΠ, Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλίων (2017).
 24. *Liquid Crystals: Applications and Uses*, **1**, B. Bahadur, Ed., World Scientific (1990).
 25. H. Kim, J. Ge, J. Kim, S. E. Choi, H. Lee, H. Lee, W. Park, Y. Yin, S. Kwon, Structural colour printing using a magnetically tunable and lithographically fixable photonic crystal, *Nature Photonics*, **3** (9), 534–540 (2009).
 26. M. Boroditsky, T. F. Krauss, R. Coccioli, R. Vrijen, R. Bhat, E. Yablonovitch, Light extraction from optically pumped light-emitting diode by thin-slab photonic crystals, *Applied Physics Letters*, **75** (8), 1036–1038 (1999).
 27. J. Zhang, Q. Zou, H. Tian, Photochromic materials: more than meets the eye, *Advanced Materials*, **25** (3), 378–399 (2013).
 28. R. Klajn, Spiropyran-based dynamic materials. *Chemical Society Reviews*, **43** (1), 148–184 (2014).
 29. N. A. Murugan, S. Chakrabarti, H. Ågren, Solvent dependence of structure, charge distribution, and absorption spectrum in the photochromic merocyanine–spiropyran pair, *The Journal of Physical Chemistry B*, **115** (14), 4025–4032 (2011).
 30. G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, Spiroyrans and spirooxazines for memories and switches, *Chemical Reviews*, **100** (5), 1741–1754 (2000).
 31. B. Seefeldt, R. Kasper, M. Beining, J. Mattay, J. Arden-Jacob, N. Kemnitzer, K. H. Drexhage, M. Heilemann, M. Sauer, Spiroyrans as molecular optical switches, *Photochemical and Photobiological Sciences*, **9** (2), 213–220 (2010).

32. K. H. Fries, J. D. Driskell, S. Samanta, J. Locklin, Spectroscopic Analysis of Metal Ion Binding in Spiropyran Containing Copolymer Thin Films, *Analytical Chemistry*, **82** (8), 3306–3314 (2010).
33. *Optical Holography*, R. Collier, Ed., Elsevier (2013).
34. A. Kamphan, C. Khanantong, N. Traiphol, R. Traiphol, Structural thermochromic relationship of polydiacetylene (PDA)/polyvinylpyrrolidone (PVP) nanocomposites: Effects of PDA side chain length and PVP molecular weight, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **46**, 130–138 (2017).
35. M. G. Kanatzidis, Special Report, *Chemical and Engineering News*, **68** (49), 36–50 (1990).
36. J. Z. Manapat, Q. Chen, P. Ye, R. C. Advincula, 3D printing of polymer nanocomposites via stereolithography, *Macromolecular Materials and Engineering*, **302** (9), 1600553 (2017).
37. F. Herold, A. Schneller, “High-Performance Materials”, *Advanced Materials*, **3**, 143–151 (1992).
38. P. Morgan, *Carbon Fibers and their Composites*, CRC press (2005).
39. J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharaf, I. Jasiuk, Experimental trends in polymer nanocomposites-a review, *Materials Science and Engineering: A*, **393** (1-2), 1–11 (2005).
40. Γ. Π. Καραγιαννίδης, Ε. Δ. Σιδερίδου, Δ. Σ. Αχιλιάς, Δ. Ν. Μπικιάρης, *Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Ζήτη (2000).
41. P. Gomez-Romero, C. Sanchez, *Functional Hybrid Materials*, Wiley (2006).
42. P. C. Hiemenz, T. P. Lodge, «Χημεία Πολυμερών», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης (2014).
43. S. T. Lee, C. B. Park, N. S. Ramesh, *Polymeric Foams: Science and Technology*, CRC press (2006).
44. Ι. Αναστασοπούλου, Β. Δρίτσα, Θ. Θεοφανίδης, Δ. Υφαντής, Κ. Υφαντής, «Χημεία και Δομή των Βιοϋλικών» (2015).
45. A. L. Waham, H. Shahrir, I. N. Akos, Polymer Hydrogels: A Review, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **50**, 14, 1475–1486 (2011).
46. F. Ullah, M. B. H. Othman, F. Javed, Z. Ahmad, H. M. Akil, Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering: C*, **57**, 414–433 (2015).
47. E. S. Dragan, Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review. *Chemical Engineering Journal*, **243**, 572–590 (2014).
48. E. Ruel-Gariepy, J. C. Leroux, In situ-forming hydrogels-review of temperature-sensitive systems. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **58** (2), 409–426 (2004).
49. E. Caló, V. V. Khutoryanskiy, Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *European Polymer Journal*, **65**, 252–267 (2015).
50. Γ. Θεοδωρίδης, «Βιοαναλυτική Χημεία», Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών (2015).
51. S. S. Mark, *Bioconjugation Protocols*, Humana Press (2011).

52. T. Webster, H. Yazici, *Biomedical Nanomaterials: from Design to Implementation*, The Institution of Engineering and Technology (2016).
53. Π. Γ. Φραγκούλη, «Νανοτεχνολογικές Εφαρμογές Βιοπολυμερών», Αθήνα (2016).
54. F. Ciardelli, G. Ruggeri, A. Pucci, Dye-containing polymers: methods for preparation of mechanochromic materials, *Chemical Society Reviews*, **42** (3), 857–870 (2013).
55. Α. Α. Βασιλειάδης, «Σημειώσεις Τεχνολογίας Βαφικής και Φινιρίσματος», 4^η έκδοση, Αθήνα (1993).
56. J. Jehlička, V. Žáček, H. G. M. Edwards, E. Shcherbakova, T. Moroz, Raman spectra of organic compounds kladnoite (C₆H₄(CO)₂NH) and hoelite (C₁₄H₈O₂)-Rare sublimation products crystallising on self-ignited coal heaps, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **68** (4), 1053–1057 (2007).
57. C. Fleischmann, M. Lievenbrück, H. Ritter, Polymers and Dyes: Developments and Applications. *Polymers*, **7** (4), 717–746 (2015).
58. E. Marechal, Polymeric dyes—Synthesis, Properties and Uses, *Progress in Organic Coatings*, **10** (3), 251–287 (1982).
59. K. Ye, J. Wang, H. Sun, Y. Liu, Z. Mu, F. Li, S. Jiang, J. Zhang, H. Zhang, Y. Wang, C. M. Che, Supramolecular structures and assembly and luminescent properties of quinacridone derivatives, *The Journal of Physical Chemistry B*, **109** (16), 8008–8016 (2005).
60. G. Hallas, A. D. Towns, *Phenazine, oxazine, thiazine and sulphur dyes. Supplements to the 2nd Edition of Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, 193–221 (1975).
61. M. Beija, M. T. Charreyre, J. M. Martinho, Dye-labelled polymer chains at specific sites: Synthesis by living/controlled polymerization, *Progress in Polymer Science*, **36** (4), 568–602 (2011).
62. F. Nsib, N. Ayed, Y. Chevalier, Selection of dispersants for the dispersion of CI Pigment Violet 23 in organic medium, *Dyes and Pigments*, **74** (1), 133–140 (2007).
63. Y. Zagranyarski, L. Chen, D. Jänsch, T. Gessner, C. Li, K. Müllen, Toward perylene dyes by the hundsdiecker reaction. *Organic Letters*, **16** (11), 2814–2817 (2014).
64. F. Würthner, Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures, *Chemical Communications*, **14**, 1564–1579 (2004).
65. Ö. Güngör, Efficient removal of carcinogenic azo dyes by novel pyrazine-2-carboxylate substituted calix [4,8] arene derivatives, *Supramolecular Chemistry*, **31** (12), 776–783 (2019).