

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΑΦΡΙΣΜΟΥ ΣΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΠΟΡΩΔΩΝ ΔΟΜΩΝ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΟ CO₂

Ι. Μαρκόπουλος, Β. Καραντώνη, Ε. Τζιμπιλής, Ι. Τσιβιντζέλης*

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
(*tioannis@cheng.auth.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα εργασία παρήχθησαν πορώδεις δομές καθαρού και νανοσύνθετου πολυστερενίου με τη μέθοδο της ισοθερμοκρασιακής ταχείας εκτόνωσης. Τα νανοσύνθετα υλικά δημιουργήθηκαν με τη μέθοδο εναπόθεσης από διάλυμα και την προσθήκη οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη στην πολυμερική μήτρα. Μελετήθηκε η δομή των σύνθετων υλικών με περιθλασιμετρία ακτινών Χ, καθώς και η επίδραση του ενισχυτικού στις θερμικές τους ιδιότητες με τη μέθοδο της θερμοσταθμικής ανάλυσης. Η παραγωγή των πορωδών δομών έγινε χρησιμοποιώντας μίγματα υπερκρίσιμου CO₂-ατμών διαλύτη (νερό, ακετόνη ή αιθανόλη) ως παράγοντες αφρισμού. Σε όλες τις περιπτώσεις τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αυτά τα οποία επιτυγχάνονται χρησιμοποιώντας καθαρό CO₂, ως παράγοντα αφρισμού. Μελετήθηκε η επίδραση του παράγοντα αφρισμού και της πίεσης στην τελική πορώδη δομή. Σε όλες τις περιπτώσεις προέκυψαν ομοιόμορφες πορώδεις δομές, αποτελούμενες από πόρους οι οποίοι εμφάνιζαν στενή κατανομή μεγέθους. Προέκυψε ότι η εισαγωγή ατμών νερού στο σύστημα αφρισμού οδηγεί σε σημαντική αύξηση του μεγέθους των πόρων και ταυτόχρονη ελάττωση της αριθμητικής πυκνότητάς τους. Επιπροσθέτως, η εισαγωγή ατμών ακετόνης ή αιθανόλης οδηγεί σε μικρή αύξηση του μεγέθους των πόρων και αντίστοιχη ελάττωση της αριθμητικής πυκνότητάς τους, πιθανότατα, λόγω της εντονότερης πλαστικοποίησης της πολυμερικής μήτρας που προκαλείται από τη ρόφηση του οργανικού διαλύτη.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παραγωγή πορωδών δομών (αφρισμός πολυμερών) με χρήση υπερκρίσιμου CO₂ ως μέσου πορογέννησης έχει προσελκύσει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον για δύο, κυρίως, λόγους. Κατ' αρχάς, διότι επέτρεψε τη δημιουργία μικροκυψελλωτών πολυμερικών δομών, δηλαδή πορωδών δομών με μέγεθος πόρων μικρότερο από 10 μm και αριθμητική πυκνότητα πόρων μεγαλύτερη από 10⁹ πόρους ανά cm³ [1-3]. Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν ελαττωμένη πυκνότητα και μικρή θερμική αγωγιμότητα, δίχως μεγάλη ελάττωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων^[1]. Επιπροσθέτως, η χρήση υπερκρίσιμου CO₂ ως μέσου αφρισμού επέτρεψε τη δημιουργία πορωδών πολυμερών δίχως τη χρήση οργανικών διαλυτών, οι οποίοι τις περισσότερες φορές παρουσιάζουν υψηλή τοξικότητα, καθιστώντας δύσκολη τη χρήση τους για την παραγωγή υλικών με βιοϊατρικές εφαρμογές^[4].

Σημαντικότερη μέθοδος για την παραγωγή πορωδών πολυμερών με χρήση αερίου ή υπερκρίσιμου CO₂ είναι η μέθοδος της ισοθερμοκρασιακής ταχείας εκτόνωσης (isothermal pressure quench)^[2,3]. Σύμφωνα με αυτή, το πολυμερές εκτίθεται σε ατμόσφαιρα του υπερκρίσιμου ρευστού υπό υψηλή πίεση και σε σταθερή θερμοκρασία. Μετά την πάροδο ικανού χρονικού διαστήματος για την επίτευξη ισορροπίας, το σύστημα εκτονώνεται απότομα. Η απότομη ελάττωση της πίεσης οδηγεί σε θερμοδυναμική αστάθεια, εμπυρήνωση και ανάπτυξη πόρων (φυσαλίδων αερίου) εντός της πολυμερικής μήτρας. Οι σημαντικότερες ιδιότητες του συστήματος πολυμερούς-υπερκρίσιμου ρευστού, οι οποίες καθορίζουν την τελική πορώδη δομή είναι η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς, η ποσότητα του ρευστού η οποία προσροφάται στην πολυμερική μήτρα, ο βαθμός υπερκορεσμού που προκαλείται από την ταχεία εκτόνωση, η ενέργεια στη διεπιφάνεια πολυμερούς – φυσαλίδας αερίου, αλλά και ο βαθμός πλαστικοποίησης της πολυμερικής μήτρας που προκαλείται από τη ρόφηση του υπερκρίσιμου ρευστού^[5]. Η χρήση CO₂ ως μέσου πορογέννησης έχει εφαρμοστεί με επιτυχία κυρίως σε άμορφα πολυμερή^[1,2]. Στα ημικρυσταλλικά πολυμερή και σε θερμοκρασίες μικρότερες του σημείου τήξης παράγονται συνήθως ασύμμετρες δομές, οι οποίες αποτελούνται από

πόρους με ανομοιόμορφα μεγέθη^[6], λόγω της αδυναμίας των μορίων του μέσου πορογέννεσης να εισχωρήσουν εντός των κρυσταλλινών.

Μίγματα υπερκρίσιμου CO₂ με ατμούς οργανικών διαλυτών έχουν χρησιμοποιηθεί ως παράγοντες αφρισμού σε περιορισμένο αριθμό εργασιών. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση μιγμάτων CO₂ με αιθανόλη για τον αφρισμό της πολυ(ε-καπρολακτόνης) οδήγησε στη δημιουργία περισσότερο ομοιόμορφων πορωδών δομών με μεγαλύτερους πόρους^[7]. Επιπροσθέτως, σύμφωνα με τον Kiran (2010), ο οποίος μελέτησε τον αφρισμό πολυ(ε-καπρολακτόνης) με μίγματα CO₂-ακετόνης, ο αφρισμός με τη παρουσία του οργανικού διαλύτη οδηγεί σε μεγαλύτερους και περισσότερο διασυνδεδεμένους πόρους^[8].

Πρόσφατα προτάθηκε η χρήση μιγμάτων CO₂ με νερό για τον αφρισμό του πολυστυρενίου (PS). Η χρήση νερού ως παράγοντα αφρισμού ενός υδρόφοβου πολυμερούς ανέδειξε πλήθος ερευνητικών ερωτημάτων^[9]. Σύμφωνα με τους Luo et al. (2013), οι αφροί πολυστυρενίου που παρασκευάστηκαν με μέσο πορογέννεσης μίγματα CO₂-H₂O παρουσίασαν αύξηση κατά 16% στο μέγεθος των πόρων και μείωση κατά 11% της πυκνότητας των πόρων εν συγκρίσει με τους αφρούς από καθαρό υπερκρίσιμο CO₂^[10].

Τα νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον. Πρόκειται για σύνθετα υλικά, στα οποία η συνεχής φάση αποτελείται από το πολυμερές και η μία τουλάχιστον διεσπαρμένη φάση βρίσκεται στη νάνο-κλίμακα, δηλαδή έχει κάποια χαρακτηριστική διάσταση μικρότερη από 100 nm. Η εισαγωγή νανοδομών γίνεται με σκοπό τη βελτίωση των μηχανικών, ηλεκτρικών, θερμικών και άλλων ιδιοτήτων των πολυμερών. Οι νανοδομές μπορεί να είναι οργανικής φύσης, όπως ενεργός άνθρακας, νανοσωλήνες άνθρακα και φύλλα γραφενίου, αλλά και ορυκτά κεραμικά υλικά (άργίλοι), με το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο τον μοντμοριλλονίτη.

Υδρόφιλα φυλλόμορφα ορυκτά όπως ο μοντμοριλλονίτης, προκειμένου να διασπαρούν επιτυχώς σε υδρόφοβες πολυμερικές μήτρες, υφίστανται χημική τροποποίηση^[11]. Σύμφωνα με την πιο διαδεδομένη μέθοδο, τα ιόντα νατρίου της επιφάνειας των φυλλιδίων του ακατέργαστου ορυκτού αντικαθίστανται από ιόντα αλκυλαμμωνίου^[11]. Η διαδικασία της επιφανειακής τροποποίησης περιλαμβάνει μια αντίδραση ιοντοεναλλαγής με ένα επιφανειοδραστικό αντιδραστήριο, το οποίο είναι συμβατό με το πολυμερές, με σκοπό την αύξηση της διαστρωματικής απόστασης του φυλλόμορφου ορυκτού. Αυτό με τη σειρά του επιτρέπει τον εμφωλιασμό των πολυμερικών αλύσεων και κατά συνέπεια τον σχηματισμό νανοσύνθετης δομής^[12].

Κατά τον αφρισμό των νανοσύνθετων πολυμερών με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη, τα φυλλίδια του ενισχυτικού λειτουργούν ως κέντρα ετερογενούς εμπύκνωσης, συμβάλλοντας στη δημιουργία περισσότερων πόρων ανά μονάδα όγκου πολυμερούς^[11].

Στην παρούσα εργασία, παρήχθησαν νανοσύνθετα πολυμερή αποτελούμενα από πολυστυρένιο και οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη (Cloisite 10A[®]) και κατόπιν πορώδεις δομές με τη μέθοδο της ισοθερμοκρασιακής ταχείας εκτόνωσης, χρησιμοποιώντας μίγματα υπερκρίσιμου CO₂ – ατμών διαλύτη (νερό, ακετόνη ή αιθανόλη) ως παράγοντες αφρισμού. Σε όλες τις περιπτώσεις τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αυτά τα οποία επιτυγχάνονται χρησιμοποιώντας ως παράγοντα αφρισμού καθαρό CO₂.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

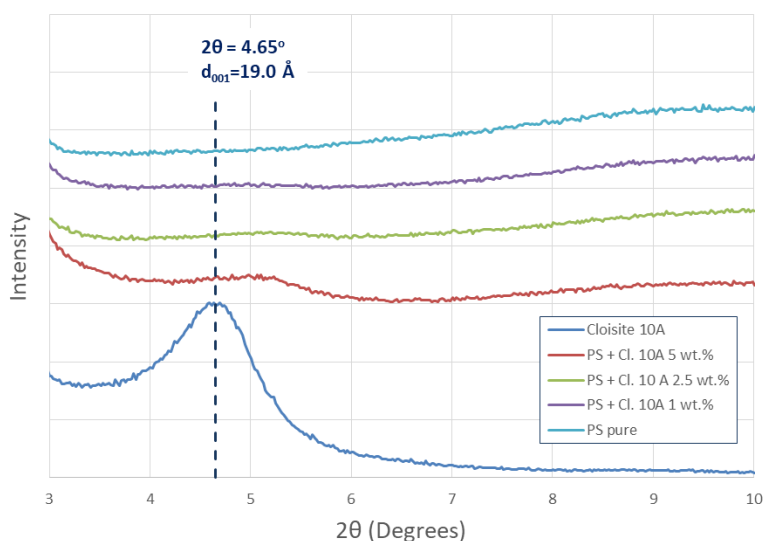
Τα νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά παρήχθησαν με τη μέθοδο εναπόθεσης από διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά παρασκευάστηκαν πρόδρομα διαλύματα πολυστυρενίου (PS, MW_n 100,000) και αιωρήματα οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 10A[®]) χρησιμοποιώντας το λουόλιο ως διαλύτη. Έπειτα από ανάμειξη και μαγνητική ανάδευση, προέκυψαν τέσσερα διαλύματα PS στα οποία βρισκόταν εν αιωρήσει σωματίδια Cloisite 10A[®]. Ακολούθησε απομάκρυνση του διαλύτη με θέρμανση στους 70 °C υπό κενό για περισσότερο από 48 h. Με αυτό τον τρόπο παρήχθησαν φιλμ νανοσύνθετου πολυστυρενίου με περιεκτικότητα σε ανόργανο ενισχυτικό 0, 1, 2.5 και 5 %wt. Η δομή των σύνθετων υλικών μελετήθηκε με περιθλασιμετρία ακτινών Χ (XRD), ενώ

οι θερμικές τους ιδιότητες με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) η οποία περιλάμβανε θέρμανση έως τους 600 °C με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 10 °C min⁻¹, σε ατμόσφαιρα αζώτου.

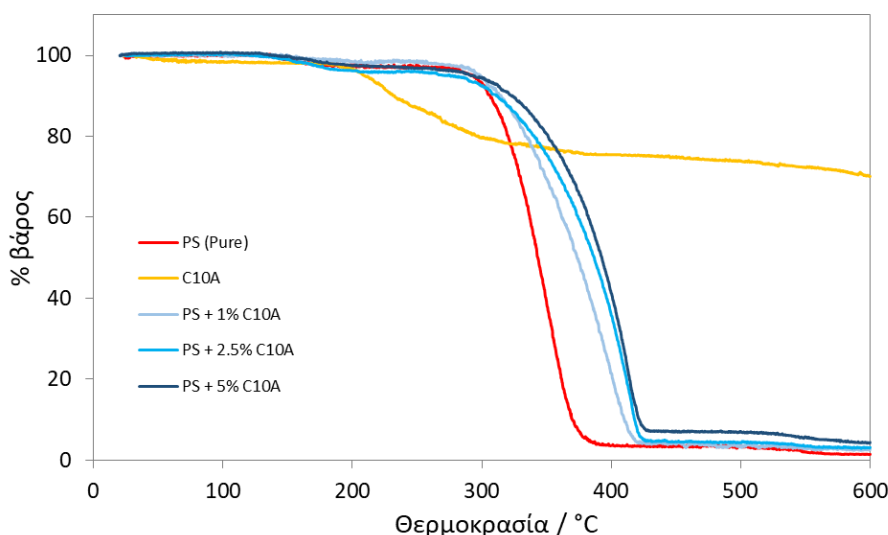
Οι πορώδεις δομές παρήχθησαν με βάση τη μέθοδο της ταχείας εκτόνωσης^[1-5]. Δοκίμια πολυμερούς διαμέτρου 2 cm και πάχους 1.75 mm, τοποθετούνταν σε κελί υψηλής πίεσης, μαζί με κατάλληλες ποσότητες υγρού συνδιαλύτη (αιθανόλη, ακετόνη, νερό). Στις περιπτώσεις που ως συνδιαλύτης χρησιμοποιήθηκε η ακετόνη ή η αιθανόλη προστίθετο 0.07 mol αιθανόλης και 0.06 mol ακετόνης ανά γραμμάριο πολυμερούς. Η ακετόνη και η αιθανόλη είναι πλήρως αναμίξιμες με το CO₂ στις συνθήκες των πειραμάτων. Στις περιπτώσεις που ως συνδιαλύτης χρησιμοποιήθηκε το νερό, εισαγόταν στο κελί ισορροπίας 5 mL υγρού νερού. Επειδή το CO₂ δεν είναι πλήρως αναμίξιμο με το νερό στις συνθήκες των πειραμάτων και εμφανίζεται ισορροπία υγρού-αερίου, εκτιμήθηκε ότι το γραμμομοριακό κλάσμα του νερού στην αέρια φάση (παράγοντας αφρισμού) ήταν ίσο με 0.029, το οποίο παραμένει σχεδόν σταθερό σε πιέσεις από 200 έως 500 bar. Μετά την προσθήκη CO₂, το σύστημα παρέμενε στις προκαθορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των τριών ωρών. Κατόπιν, για τη δημιουργία της πορώδους δομής, ακολούθησε ταχεία εκτόνωση του συστήματος (χρόνος εκτόνωσης μικρότερος από 10 s). Όλες οι πορώδεις δομές που επιτεύχθηκαν υπέστησαν θραύση σε υγρό άζωτο και μελετήθηκε η επιφάνεια θραύσης (διατομή των δισκίων) με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (ηλεκτρονικό μικροσκόπιο: JEOL, model JSM-840A). Για να γίνει αυτό δυνατό, η επιφάνεια των δοκιμίων επικαλύφθηκε με άνθρακα. Η κατανομή μεγέθους των πόρων υπολογίστηκε από τις εικόνες που προέκυψαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μέσω κατάλληλου λογισμικού ανάλυσης εικόνων.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Αρχικά μελετήθηκε η δομή των νανოსύνθετων υλικών με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1, η χαρακτηριστική κορυφή του Cloisite 10A[®] εμφανίζεται σε $2\theta=4.65^\circ$, η οποία αντιστοιχεί σε απόσταση φυλλιδίων $d_{001}=19.0 \text{ \AA}$, και είναι σε συμφωνία με την αναμενόμενη τιμή, η οποία ισούται με 19.2 \AA ^[12]. Αυτή η κορυφή είναι ευρεία και αντιστοιχεί σε εύρος από 2θ περίπου ίσο με 7° έως 3.5° . Αυτή η χαρακτηριστική κορυφή δεν εμφανίζεται στα σύνθετα υλικά, εύρημα που δηλώνει την αύξηση της απόστασης των φυλλιδίων του ορυκτού λόγω της εισαγωγής πολυμερικών αλυσίδων.



Σχήμα 1. Διάγραμμα XRD για το ενισχυτικό (Cloisite 10 A[®]), το καθαρό πολυστυρένιο και τα νανοσύνθετα υλικά.

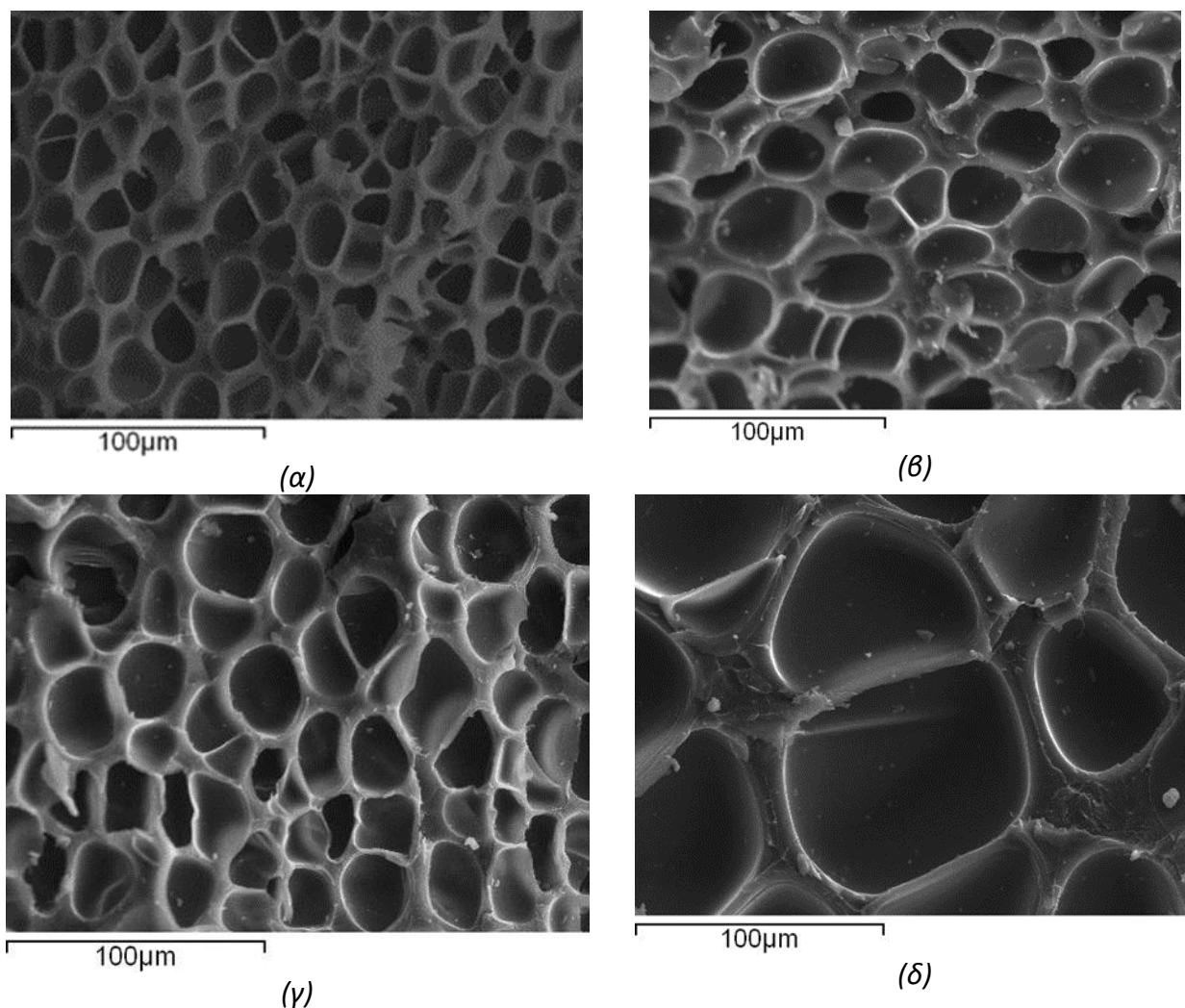


Σχήμα 2. Διάγραμμα TGA για το ενισχυτικό (Cloisite 10 A[®]), το καθαρό πολυστυρένιο και τα νανοσύνθετα υλικά.

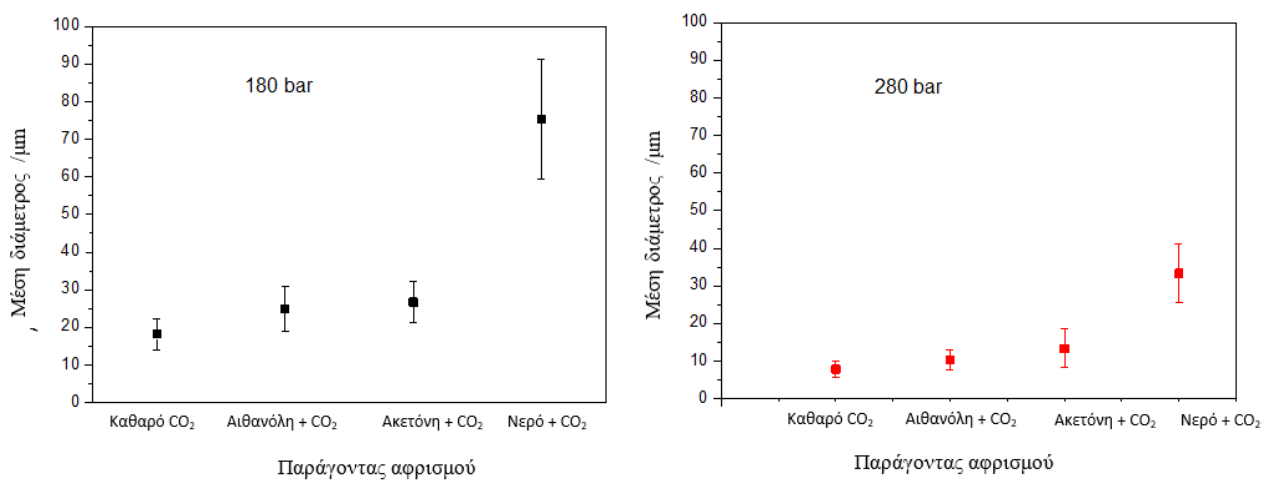
Η θερμική σταθερότητα των νανοσύνθετων υλικών μελετήθηκε με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA). Οι χαρακτηριστικές καμπύλες απώλειας βάρους παρουσιάζονται στο Σχήμα 2. Σε όλες τις περιπτώσεις των νανοσύνθετων υλικών, παρατηρείται απώλεια βάρους (2-4% wt.) σε χαμηλές θερμοκρασίες (130-160 °C) λόγω απομάκρυνσης του διαλύτη (τολουόλιο), ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους. Τα νανοσύνθετα υλικά και το καθαρό PS παρουσιάζουν ένα κύριο στάδιο αποικοδόμησης σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 270 °C. Η θερμοκρασία που παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός αποικοδόμησης είναι 350 °C για το καθαρό πολυμερές και αυξάνει στους 401 °C για το νανοσύνθετο με 1% wt. περιεκτικότητα σε ανόργανο ενισχυτικό, στους 413 °C για το νανοσύνθετο με 2.5% wt. και στους 415 °C για το νανοσύνθετο υλικό με 5% wt.

Η μορφολογία των πορωδών δομών μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Χαρακτηριστικές εικόνες της εγκάρσιας διατομής των πορωδών δοκιμίων παρουσιάζονται στο Σχήμα 3, ενώ η μέση διάμετρος των πόρων για δύο σειρές πειραμάτων (που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 100 °C και πίεση κορεσμού 180 και 280 bar, αντίστοιχα) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4. Όπως γίνεται φανερό τόσο από τις εικόνες που προέκυψαν από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Σχήμα 3), αλλά και από το Σχήμα 4, μεγαλύτερη διάμετρος πόρων παρατηρείται όταν χρησιμοποιείται μίγμα CO₂-νερού ως παράγοντας αφρισμού, ακολουθεί η περίπτωση χρήσης μίγματος CO₂-ακετόνης, ενώ οι μικρότερες διαμέτροι εμφανίζονται στην περίπτωση που χρησιμοποιείται καθαρό CO₂ ως παράγοντας αφρισμού. Αξίζει να σημειωθεί πως αυτή η παρατήρηση διαπιστώθηκε και για τις τρεις διαφορετικές συνθήκες πίεσεως κορεσμού (180, 230 και 280 bar - μόνο οι δύο παρουσιάζονται εδώ). Σε σχέση με το καθαρό CO₂, η χρήση ακετόνης και αιθανόλης στον παράγοντα αφρισμού οδηγεί σε αύξηση της μέσης τιμής της διαμέτρου, διότι η ρόφηση των ατμών των οργανικών διαλυτών εντός της πολυμερικής μήτρας, οδηγεί σε μεγαλύτερη πλαστικοποίησή της και συνεπώς στην ευκολότερη διόγκωσή της κατά τη διάρκεια του αφρισμού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ευκολότερη αύξηση του μεγέθους των πόρων, μιας και αυτοί διογκώνονται σε μια πολυμερική μήτρα χαμηλότερου ιξώδους^[7,8]. Παρατηρείται ότι όσο καλύτερος διαλύτης είναι η οργανική ουσία για το πολυστυρένιο (η διαλυτική ικανότητα ακετόνης είναι μεγαλύτερη από αυτή της αιθανόλης), τόσο μεγαλύτεροι πόροι σχηματίζονται. Ωστόσο, το πολυστυρένιο είναι ένα υδρόφοβο πολυμερές και συνεπώς δεν αναμένεται ιδιαίτερη ρόφηση ατμών νερού εντός της πολυμερικής μήτρας. Η αύξηση του μεγέθους των πόρων που παρατηρείται πειραματικά (σε σχέση με τη χρήση καθαρού CO₂) πιθανότατα οφείλεται στην ελάττωση της μερικής πίεσης του CO₂ στην αέρια φάση και κατά συνέπεια στην ελάττωση του κλάσματος μάζας που έχει ροφηθεί στο πολυμερές.

Παλιότερες μελέτες έδειξαν ότι, όσο ελαττώνεται η ρόφηση του CO₂ δημιουργούνται λιγότεροι πόροι, μεγαλύτερων διαστάσεων^[3,5].



Σχήμα 3. Πορώδεις δομές πολυουρετανίου, οι οποίες παρήχθησαν στους 100 °C και πίεση 180 bar με χρήση (α) καθαρού CO₂, (β) μίγματος CO₂-αιθανόλης, (γ) μίγματος CO₂-ακετόνης, (δ) μίγματος CO₂-νερού ως μέσων πορογέννησης.



Σχήμα 4. Μέση διάμετρος πόρων συναρτήσει του παράγοντα αφρισμού σε πιέσεις 180 και 280bar

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν νανοσύνθετα υλικά πολυστυρενίου και οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 10A[®]). Με αύξηση της συγκέντρωσης του ανόργανου ενισχυτικού, παρατηρείται αισθητή βελτίωση της θερμικής σταθερότητας των νανοσύνθετων υλικών. Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση του μέσου πορογέννεσης στην τελική πορώδη δομή των δοκιμίων πολυστυρενίου. Διαπιστώθηκε ότι τα μίγματα CO₂-αιθανόλης και CO₂-ακετόνης οδηγούν στον σχηματισμό πόρων υψηλότερης μέσης διαμέτρου εν συγκρίσει με το καθαρό CO₂, και πως όσο αυξάνεται η διαλυτική ικανότητα του οργανικού διαλύτη, τόσο αυξάνεται και η μέση διάμετρος των πόρων. Η χρήση μιγμάτων CO₂-νερού οδηγεί σε μεγάλη αύξηση του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το τη χρήση καθαρού CO₂ ως μέσου πορογέννεσης πιθανότατα λόγω της ελάττωσης της μερικής πίεσης του CO₂ στην αέρια φάση και της συνεπαγόμενης ελάττωσης του κλάσματος μάζας που προσροφάται εντός της πολυμερικής μήτρας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] V.Kumar, N.P Suh. Polym. Eng. Sci. 30 (1990) 1323-1329.
- [2] S. Goel, E. Beckman. Polym. Eng. Sci. 34 (1994) 1137-1147.
- [3] I. Tsvintzelis, A.G. Angelopoulou, C. Panayiotou. Polymer 48 (2007) 5928-5939.
- [4] P.X. Ma, R. Zhang. J. Biomed. Mater. Res. 46 (1999) 60-72.
- [5] I. Tsvintzelis, G. Sanxaridou, E. Pavlidou, C. Panayiotou. J. Supercritical Fluids 110 (2016) 240-250.
- [6] S. Doroudiani, C.B. Park, M.T. Kortschot. Polym. Eng. Sci. 36 (1996) 2645-2662.
- [7] I. Tsvintzelis, E. Pavlidou, C. Panayiotou. J. Supercritical Fluids, 42(2) (2007) 265-272.
- [8] E. Kiran. J. Supercritical Fluids, 54 (2010) 296–307.
- [9] H. Wu, Z. Du, H. Zhou, X. Wang, J. Mi. Fluid Phase Equilibr. 449 (2017) 83-90.
- [10] Y. Luo, C. Xin, J. Sun, B. Yan, Y. He. 748 (2013) 112-116.
- [11] A. Tsimpliaraki, I. Tsvintzelis, S. Marras, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou. J. Supercritical Fluids, 57(3) (2011) 278-287.
- [12] S. Hwang, Y. Joo, S. Lee. J. Appl. Polym. Sci. 110(3) (2008) 1441-1450.