



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ
ΥΛΙΚΩΝ
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ
ΦΥΣΙΚΗΣ



Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»

**ΜΕΛΕΤΗ ΥΔΑΤΩΣΗΣ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΗΜΙ -
ΑΛΛΗΛΟΔΙΑΠΛΕΚΟΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΚΤΥΩΝ ΜΕ
ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Χατζηδογιαννάκη Βασιλεία

Φυσικός Ε.Κ.Π.Α.

Επιβλέπων: Π. ΠΙΣΣΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ
ΥΛΙΚΩΝ
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ
ΦΥΣΙΚΗΣ



Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»

**ΜΕΛΕΤΗ ΥΔΑΤΩΣΗΣ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΗΜΙ -
ΑΛΛΗΛΟΔΙΑΠΛΕΚΟΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΚΤΥΩΝ ΜΕ
ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Χατζηδογιαννάκη Βασιλεία

Φυσικός Ε.Κ.Π.Α.

Τριμελής εξεταστική επιτροπή: Π. ΠΙΣΣΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Α. ΚΥΡΙΤΣΗΣ, Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ε. ΚΟΝΤΟΥ, Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2013

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του διατμηματικού προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών *Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές*, του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, με θέμα *Μελέτη υδάτωσης και μοριακής δυναμικής ημι – αλληλοδιαπλεκόμενων πολυμερικών δικτύων με βάση την πολυουρεθάνη*.

Η επίβλεψη της εργασίας έγινε από τον Καθηγητή Πολύκαρπο Πίσση, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ με την ομάδα Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας, καθώς και για τη βοήθειά του σε όλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου.

Ευχαριστώ επίσης τον Επίκουρο Καθηγητή Απόστολο Κυρίτση για τη στήριξη και βοήθειά του, που φάνηκε ιδιαίτερος χρήσιμη και ουσιαστική σε ένα δύσκολο στάδιο της εργασίας μου.

Η καθοδήγηση του υποψήφιου διδάκτορα Παναγιώτη Κλώνου ήταν καθοριστική σε όλα τα στάδια της δουλειάς μου και τον ευχαριστώ θερμά για την άψογη συνεργασία και την ουσιαστική βοήθειά του.

Η συνεργασία με τη μεταδιδακτορική ερευνήτρια Ελλάδα Σπυράτου για τη λήψη και ερμηνεία συγκεκριμένων πειραματικών αποτελεσμάτων ήταν πολύτιμη για τη συνέχεια της δουλειάς μου και οφείλω να την ευχαριστήσω γι αυτό.

Τέλος, ευχαριστώ τον αδελφό μου Κωνσταντίνο Χατζηδογιαννάκη, καθώς και τους συναδέλφους και φίλους μου Μαρία Σούλη, Κωνσταντίνο Ντρέκη και Κωνσταντίνο Ρούμπο, για τη βοήθεια και στήριξή τους.

Βασιλεία Χατζηδογιαννάκη

Ιούλιος 2013

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν ημι – αλληλοδιαπλεκόμενα πολυμερικά δίκτυα (semi-InterPenetrating Networks, semi - IPNs) που βασίζονται στη σύνθεση της πολυουρεθάνης (PU) σε μορφή πλέγματος, μέσα στο οποίο παρεμβάλλεται γραμμικός πολύ(2-υδροξυαιθυλικός) μεθακρυλεστέρας (PHEMA) σε ποσοστά 17 % και 37 % κατά βάρος, καθώς και νανοσωματίδια πυριτίας (densil), σε περιεκτικότητες 3 %, 5 %, 10 % και 15 % κατά βάρος.

Μορφολογικά, τα αποτελέσματα της Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης (Atomic Force Microscopy, AFM) και της Σκέδασης Ακτινών X σε Μικρές Γωνίες (Small Angle X – Ray Scattering, SAXS) έδειξαν μερικό διαχωρισμό των δύο φάσεων των πολυμερών σε συνδυασμό με την καλή διασπορά του εγκλείσματος. Σε αυτό συνηγορούν τα αποτελέσματα της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC), στα οποία παρατηρούνται οι υαλώδεις μεταβάσεις της PU και του PHEMA. Η συσσωμάτωση του densil αυξάνεται με την κατά βάρος περιεκτικότητα σε αυτό (σε συμφωνία με τα αποτελέσματα SAXS).

Στα νανοςύνθετα η υαλώδης μετάπτωση του PHEMA μετανάστευσε προς υψηλότερες θερμοκρασίες, σε σύγκριση με την αρχική θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του PHEMA, με ταυτόχρονη μείωση του βήματος θερμοχωρητικότητας. Τα παραπάνω στοιχεία υποδεικνύουν περιορισμένη δυναμική της φάσης του PHEMA στα IPNs.

Μη προσθετική συμπεριφορά κατά την υδάτωση ελήφθη για τα νανοςύνθετα, σε σύγκριση με τις μήτρες πολυμερούς. Τα αποτελέσματα της Ισόθερμης Ρόφησης Νερού (Equilibrium Sorption Isotherms, ESI) έδειξαν ότι οι καλές ιδιότητες υδάτωσης της μήτρας των IPNs διατηρείται στα νανοςύνθετα, αν και η υδροφιλικότητα της πυριτίας (densil) κατεστάλη, πιθανότατα λόγω της δέσμευσης των επιφανειακών ομάδων σιλανόλης (-Si-OH) από τις αλυσίδες του πολυμερούς. Αυτές οι ακραίες ομάδες του densil είναι οι πλέον υπεύθυνες για την υδάτωση των συστημάτων. Ο συντελεστής διάχυσης του νερού μειώνεται με το PHEMA, παρακολουθώντας την αποπλαστικοποίηση της φάσης του PHEMA κατά τη διάρκεια της αφυδάτωσης, ενώ η μήτρα της PU περνάει από την ελαστική στην υαλώδη φάση. Ο συντελεστής διάχυσης μειώνεται, επίσης, με την προσθήκη densil, γεγονός που υποδηλώνει ότι η διάχυση των μορίων του νερού περιορίζεται από την έλξη των -Si-OH.

Τα αποτελέσματα των Θερμικώς Διεγερόμενων Ρευμάτων Αποπόλωσης (Thermally Stimulated Depolarization Currents, TSDC) και της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (Dielectric Relaxation Spectroscopy, DRS) έδειξαν, σε συμφωνία μεταξύ τους, ότι η υαλώδης μετάβαση και η τοπική δυναμική των δύο φάσεων δεν επηρεάζονται πρακτικά από την παρουσία των νανοσωματιδίων. Από την άλλη πλευρά, η τοπική δυναμική, μεταβάλλεται συστηματικά με την περιεκτικότητα σε PHEMA και νερό.

Abstract

The present work deals with the hydration study, as well as the study of molecular dynamics of semi – InterPenetrating polymer Networks (semi - IPNs), based on polyurethane (PU). Semi – IPNs were prepared from a PU network and linear poly(2-hydroxyethyl) methacrylate (PHEMA) in the weight ratios 83:17 and 63:37. Silica nanoparticles (densil) were introduced at the amounts of 3 wt%, 5 wt%, 10 wt% and 15 wt%.

Morphological (Atomic Force Microscopy - AFM, Small Angle X-Ray scattering - SAXS) results showed partial separation of the two polymer phases. Additional support to that is given by Differential Scanning Calorimetry (DSC) results, in which the glass transitions of PU and PHEMA are observed. The aggregation of filler is increasing with densil content, especially above 3 wt%, in agreement with SAXS results.

In the nanocomposites the glass transition of PHEMA immigrated towards higher temperatures, as compared to initial PHEMA, simultaneously with a ΔC_p reduction. The above facts suggest constrained dynamics of PHEMA phase in the IPNs.

Non additive hydration behaviour was obtained for the nanocomposites, as compared to the unfilled polymer matrices and the initial silica. The good hydration properties (Equilibrium Sorption isotherms, ESI) of the semi-IPN matrix are preserved in the nanocomposites, although the hydrophilicity of silica (densil) was suppressed, most probably due to the engagement of surface silanol groups ($-\text{Si-OH}$) by polymer chains. These endgroups of densil are most responsible for the hydration of the systems. The water diffusion coefficient, decreases with PHEMA, monitoring the deplasticization of PHEMA phase during its dehydration, while the matrix (of PHEMA) changes from the elastic to the glassy state. The water diffusion coefficient decreases, also, with the addition of densil, suggesting that the diffusion of water molecules is restricted from the $-\text{Si-OH}$ attraction.

Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC) and Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) results showed, in agreement with each other, that glass transition and segmental dynamics of the two phases were practically not affected by the presence of the nanoparticles. On the other hand, local dynamics, varied systematically with the amount of PHEMA and water content.

Περιεχόμενα

1. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	1
1.1. Πολυμερή [2,3,4]	1
1.1.1. Κατηγορίες Πολυμερών [5,6].....	2
1.1.2. Κρυσταλλικά και Άμορφα Πολυμερή [5].....	3
1.1.3. Κρυσταλλικότητα Πολυμερών - Βαθμός Κρυσταλλικότητας [3].....	4
1.1.4. Τήξη.....	2
1.1.5. Υαλώδης Μετάβαση – Glass Transition [1,2,3,5]	3
1.2. Πολυμερικά Νανοσύνθετα Υλικά – Νανοσωματίδια [7,8].....	2
1.2.1. Τεχνική sol – gel [7,9].....	3
1.3. Πολουρεθάνες – Polyurethanes (PU) [2,3,5]	4
2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ [3,32,34]	2
2.1. Εξισώσεις Debye – Εμπειρικές εξισώσεις.....	2
2.2. Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης τ	2
2.3. Αγωγιμότητα	2
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	2
3.1. Καμπύλες Ισόθερμης Υδάτωσης – Equilibrium Sorption Isotherms (ESI)	2
3.1.1. Πειραματική διάταξη ESI.....	2
3.2. Ισόθερμη δυναμική εκρόφηση νερού - Dynamic Desorption Isotherms (DDI)	2
3.2.1. Πειραματική διάταξη DDI	1
3.3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης – Differential Scanning Calorimetry (DSC)	2
3.3.1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης με Διαμόρφωση Θερμοκρασίας – Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry (TM – DSC)	3
3.3.2. Πειραματική διάταξη DSC.....	2
3.4. Θερμικός Διευγερόμενα Ρεύματα Αποπόλωσης - Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC).....	3
3.4.1. Πειραματική διάταξη TSDC	2
3.5. Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου – Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS)	3
3.5.1. Πειραματική διάταξη RDS	2
3.6. Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης – Atomic Force Microscopy (AFM)	3
3.6.1. Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης με Συνεχή Επαφή – AFM – Contact Mode.....	4
3.6.2. Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης με Περιοδική Επαφή – AFM Tapping Mode	5

4.	ΥΛΙΚΑ ΜΕΛΕΤΗΣ	6
4.1.	Παρασκευή των υλικών μελέτης	6
4.2.	Κωδικοποίηση ονομάτων μελετώμενων υλικών	7
4.3.1.	Μέθοδος	8
4.3.2.	Πειραματικά Αποτελέσματα SAXS	8
5.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	13
5.1.	Ισόθερμη υδάτωση – Equilibrium Sorption Isotherms (ESI).....	13
5.2.	Δυναμική εκρόφιση νερού – Dynamic water Desorption Isotherms (DDI)	6
5.3.	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης – Differential Scanning Calorimetry (DSC)	8
5.4.	Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry (TM-DSC)	10
5.5.	Θερμικώς διεγερόμενα ρεύματα αποπόλωσης – Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC).....	14
5.6.	Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου - Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS)	18
5.7.	Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης – Atomic Force Microscopy (AFM)	29
6.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	33
1	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ:	35
1.1	Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης AFM	35
1.2	Διαγράμματα ESI:.....	46
1.3	Διαγράμματα TSDC για τα δοκίμια με μήτρες PU_PHEMA(37%):	47
1.4	Dielectric Strength, $\Delta\epsilon$:	48
2	Βιβλιογραφία	50

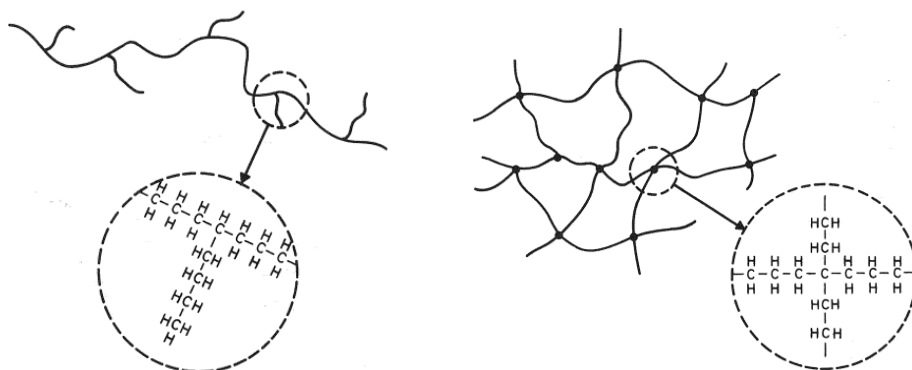
1. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

1.1. Πολυμερή [2,3,4]

Πολυμερικά μόρια ή μακρομόρια ονομάζονται τα μόρια που έχουν μεγάλη μοριακή μάζα και προκύπτουν από επαναλαμβανόμενες μονάδες μορίων μικρότερης μοριακής μάζας, που καλούνται μονομερή. Ένα μόριο θεωρείται μεγάλης μοριακής μάζας, όταν η προσθήκη ή αφαίρεση ενός μονομερούς δεν επηρεάζει τις μοριακές του ιδιότητες. Τα μόρια που αποτελούνται από το πολύ είκοσι δομικές μονάδες ονομάζονται ολιγομερή. *Πολυμερή* ονομάζονται οι ουσίες που αποτελούνται από μακρομόρια.

Μία από τις απλούστερες πολυμερικές αλυσίδες είναι αυτή του πολυαιθυλενίου με τον γενικό τύπο $[CH_2 - CH_2]_n$, το οποίο λαμβάνεται από το μονομερές του αιθυλενίου $H_2C = CH_2$. Ο αριθμός των μονάδων μονομερούς αιθυλενίου, n , μπορεί να φθάσει τιμές μεταξύ 10^3 και 10^6 . Για μεγάλο μοριακού βάρους αλυσίδες, οι πλευρικές ομάδες είναι παρούσες σε χαμηλές συγκεντρώσεις και συνεπώς θα έχουν καμία επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς. Οι πλευρικές ομάδες επηρεάζουν κυρίως τη χημική σταθερότητα του πολυμερούς.

Η πολυμερική αλυσίδα του πολυαιθυλενίου παρουσιάζει μία γραμμική δομή και μπορεί να αντιπροσωπευθεί από μία αλυσίδα με δύο άκρα. Υπάρχουν επίσης πολυμερή με μη γραμμική δομή του τύπου που φαίνεται στο Σχήμα 1.1. Τα μη γραμμικά πολυμερή ονομάζονται *διακλαδισμένα* πολυμερή, όταν έχουν πλευρικές αλυσίδες ομοιοπολικά συνδεδεμένες με την κύρια αλυσίδα. Τα πολυμερή αυτά χαρακτηρίζονται ανάλογα με τον αριθμό και το μέγεθος των διακλαδώσεων. Υπάρχουν, επίσης, μη γραμμικά πολυμερή, γνωστά ως *διασταυρωμένα πολυμερικά δίκτυα* (cross – linked interpenetrating networks, IPNs), που έχουν τρισδιάστατες δομές στις οποίες κάθε αλυσίδα συνδέεται με τις άλλες μέσω μιας αλληλουχίας χημικών δεσμών.

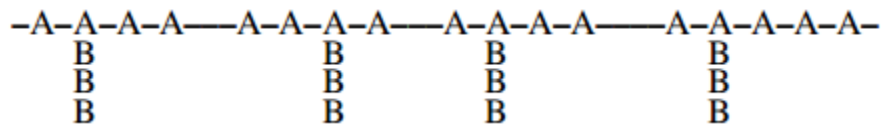


Σχήμα 1.1. Διακλαδισμένο πολυαιθυλένιο (αριστερά) και διασταυρωμένο πολυμερικό δίκτυο πολυαιθυλενίου (δεξιά).

1.1.1. Κατηγορίες Πολυμερών [5,6]

Ο όρος *ομοπολυμερές* χρησιμοποιείται γενικά για να περιγράψει τα πολυμερή των οποίων η χημική δομή μπορεί να αντιπροσωπευτεί από την πολλαπλή επανάληψη ενός ενιαίου τύπου επαναλαμβανόμενης μονάδας, η οποία μπορεί να περιέχει ένα ή περισσότερα είδη μονομερικών μονάδων. Η χημική δομή των πολυμερών συμβολίζεται γράφοντας την επαναλαμβανόμενη μονάδα του μονομερούς μέσα σε αγκύλες. Για παράδειγμα, το ομοπολυμερές $A - A - A - A - A - A$ – συμβολίζεται ως $[A]_n$, όπου n είναι ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων μονάδων που ενώνονται για να σχηματίσουν το μακρομόριο.

Ο όρος *συμπολυμερές* χρησιμοποιείται για να περιγράψει τα πολυμερή των οποίων τα μόρια περιέχουν δύο ή περισσότερα διαφορετικά είδη επαναλαμβανόμενων μονάδων. Υπάρχουν διάφοροι τύποι συμπολυμερών, ανάλογα με το πώς είναι οργανωμένες οι επαναλαμβανόμενες μονάδες κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. Θεωρώντας συμπολυμερή που αποτελούνται μόνο από δύο είδη επαναλαμβανόμενων μονάδων, γίνεται η εξής κατηγοριοποίηση: σε *στατιστικά* συμπολυμερή, στα οποία η θέση των επαναλαμβανόμενων μονάδων A και B ακολουθεί στατιστικούς νόμους, και σε *τυχαία* συμπολυμερή, που είναι ένας ειδικός τύπος των στατιστικών συμπολυμερών στα οποία η κατανομή των επαναλαμβανόμενων μονάδων είναι τυχαία: B – B – A – B – B – A – B – A. *Εναλλασσόμενα* συμπολυμερή είναι εκείνα που αποτελούνται από μόνο δύο τύπους επαναλαμβανόμενων μονάδων τοποθετημένες εναλλάξ κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας: A – B – A – B – A – B – A – B. Τα *block* συμπολυμερή (αδρομερή) είναι γραμμικά ομοπολυμερή στα οποία η επαναλαμβανόμενη μονάδα εμφανίζεται σε blocks του ίδιου τύπου: A – A – A – A – A – B – B – B – B. Τα *graft* (εμβολιασμένα) συμπολυμερή είναι διακλαδισμένα συμπολυμερή στα οποία η χημική δομή των πλευρικών ομάδων διαφέρει από εκείνη της κύριας αλυσίδας. Στην πιο απλή τους μορφή, αποτελούνται από μακριές πλευρικές αλυσίδες ενός δεύτερου πολυμερούς χημικά συνδεδεμένου με το κύριο πολυμερές:

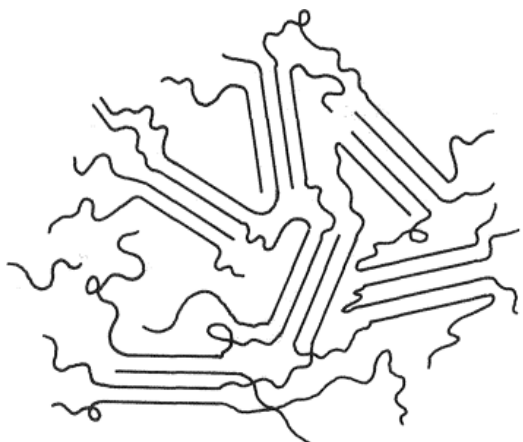


Τα πολυμερή συνήθως κατατάσσονται σε τρεις ομάδες: *θερμοπλαστικά*, *ελαστομερή* και *θερμοσκληρυνόμενα*. Αυτή η μέθοδος ταξινόμησης βασίζεται στις θερμομηχανικές ιδιότητες των πολυμερών ως συνέπεια της μοριακής δομής τους. Τα *θερμοπλαστικά* είναι γραμμικά ή διακλαδισμένα πολυμερή που τήκονται όταν θερμανθούν, ενώ αποτελούν επί του παρόντος το μεγαλύτερο ποσοστό των πολυμερών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Μπορούν να ταξινομηθούν σε *κρυσταλλικά* και *άμορφα* (βλ. §1.1.2.). Τα *ελαστομερή* είναι διασταυρωμένα πολυμερή που έχουν χαλαρούς σταυροδεσμούς και μπορούν εύκολα να παραμορφωθούν αν εφελκυστούν και να επανέλθουν ταχέως στην αρχική τους κατάσταση όταν πάψει η εφελκυστική δύναμη. Κατά τον εφελκυσμό τα τμήματα των αλυσίδων που είναι περιπλεγμένα μεταξύ των σημείων συνδέσεως μπορούν να ολισθήσουν και να εκταθούν, αλλά όχι να απομακρυνθούν

μεταξύ τους. Οι σταυροδεσμοί, δηλαδή, αποτρέπουν την πλαστική παραμόρφωση των υλικών. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι άκαμπτα υλικά με δομή πολυμερικού δικτύου ή πλέγματος. Οι κινήσεις των αλυσίδων σε αυτή την περίπτωση περιορίζονται σοβαρά λόγω της υψηλής πυκνότητας των σταυροδεσμών.

1.1.2. Κρυσταλλικά και Άμορφα Πολυμερή [5]

Τα στερεά πολυμερή μπορεί να βρίσκονται στην άμορφη ή κρυσταλλική κατάσταση. Τα πολυμερή στην άμορφη κατάσταση χαρακτηρίζονται από ένα διαταραγμένη διάταξη των μακρομοριακών αλυσίδων. Η κρυσταλλική κατάσταση χαρακτηρίζεται από μεγάλες διατάξεις που εκτείνονται σε απόσταση πολλαπλάσια κατά εκατοντάδες ή χιλιάδες φορές του μοριακού μεγέθους της επαναλαμβανόμενης μονάδας. Οι μακρομοριακές αλυσίδες σε αυτή την κατάσταση υιοθετούν σταθερές διαμορφώσεις και ευθυγραμμίζονται παράλληλα μεταξύ τους, σχηματίζοντας μία συμπαγή τρισδιάστατη διάταξη. Οι διαφορές στη διάταξη των αλυσίδων πολυμερούς στην κρυσταλλική και στην άμορφη κατάσταση φαίνονται στο Σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2. Διαφορές στη διάταξη των αλυσίδων πολυμερούς στην κρυσταλλική και στην άμορφη κατάσταση. Οι παράλληλες και οι τυχαίες γραμμές αντιπροσωπεύουν, αντίστοιχα, τμήματα των αλυσίδων στην κρυσταλλική και την άμορφη κατάσταση.

Πολλά πολυμερή έχουν την ικανότητα να κρυσταλλωθούν. Η δυνατότητα αυτή εξαρτάται βασικά από τη δομή και την κανονικότητα των αλυσίδων, καθώς και από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Υποστηρίζεται γενικά ότι ο όρος *ημικρυσταλλική* κατάσταση είναι προτιμότερος του όρου κρυσταλλική κατάσταση, επειδή οι περιοχές στις οποίες οι αλυσίδες έχουν διατεταγμένη και τακτική χωρική διάταξη συνυπάρχουν με διαταραγμένες περιοχές, που αποτελούν χαρακτηριστικό της άμορφης κατάστασης. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται από μελέτες περίθλασης ακτινών X πολυμερικών δειγμάτων που παλαιότερα θεωρούνταν κατεξοχήν άμορφα, αφού πλέον καταγράφεται και η παρουσία της κρυσταλλικής φάσης. Επιπροσθέτως, οι πυκνότητες των κρυσταλλικών πολυμερών υιοθετούν τιμές μεταξύ εκείνων των εντελώς άμορφων δειγμάτων και των θεωρητικά υπολογισμένων για 100% κρυσταλλικά δείγματα. Άρα, ακόμα και τα πιο τέλεια κρυσταλλικά υλικά, που λαμβάνονται με κρυστάλλωση από αραιά διαλύματα, μπορούν να θεωρηθούν ως ημικρυσταλλικά.

1.1.3. Κρυσταλλικότητα Πολυμερών - Βαθμός Κρυσταλλικότητας [3]

Οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των πολυμερικών υλικών εξαρτώνται από το βαθμό κρυσταλλικότητας, καθώς και από την κρυσταλλική δομή και μορφολογία του υλικού. Ο όρος κρυσταλλική δομή αναφέρεται στον τρόπο με τον οποίο οι αλυσίδες είναι διατεταγμένες στις διαστάσεις του υλικού, ενώ ο όρος κρυσταλλική μορφολογία αναφέρεται στο μέγεθος και σχήμα των κρυσταλλιτών, τη διάταξή τους, καθώς και τη σχέση τους με την άμορφη φάση. Ακολουθεί η μελέτη των χαρακτηριστικών που καθορίζουν την κρυσταλλικότητα των πολυμερών, την κρυσταλλική μορφολογία, καθώς και τους παράγοντες που επηρεάζουν την κρυστάλλωση και την τήξη τους.

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας x , υποδεικνύει το ποσοστό του στερεού που είναι κρυσταλλικό. Το μέγεθος αυτό έχει μεγάλη πρακτική σημασία, αφού οι ιδιότητες του υλικού εν γένει εξαρτώνται από την κρυσταλλικότητα. Η απλούστερη μέθοδος για τον προσδιορισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς βασίζεται στη μέτρηση του ειδικού όγκου V . Η κρυστάλλωση συνεπάγεται μια συμπίεση των πολυμερών αλυσίδων, δηλαδή μία μείωση του όγκου (αύξηση της πυκνότητας) σε σχέση με το άμορφο υλικό. Αν δεχθεί κανείς το ημικρυσταλλικό μοντέλο που αναπτύχθηκε στα προηγούμενα (άμορφη φάση και κρυσταλλική φάση), τότε ο ειδικός όγκος γράφεται ως:

$$V = x_c V_c + (1 - x_c) V_a \quad (1)$$

όπου V , V_c και V_a είναι οι ειδικοί όγκοι του ημικρυσταλλικού δείγματος, του υποθετικού 100% κρυσταλλικού πολυμερούς και του άμορφου πολυμερούς, αντίστοιχα.

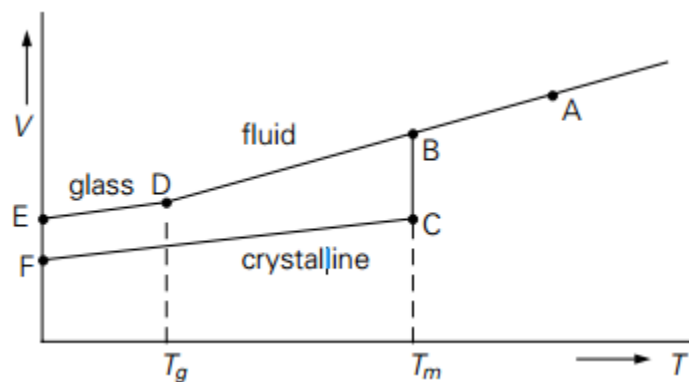
Η κρυστάλλωση δεν αποτελεί στιγμιαία διαδικασία, αλλά εξελίσσεται με το χρόνο. Όταν ένα πολυμερές κρυσταλλώνεται σε σταθερή θερμοκρασία, σχηματίζονται ελάσματα στα οποία έχουν ενσωματωθεί οι αλυσίδες του πολυμερούς. Οι αλυσίδες αναδιπλώνονται και τα ελάσματα αναπτύσσονται σε μήκος, με αποτέλεσμα την αύξηση στην ακτίνα των σφαιρουλιτών. Ο μηχανισμός είναι παρόμοιος με εκείνον της κρυστάλλωσης μικρών μορίων και αποτελείται από το στάδιο του σχηματισμού μικρών πυρήνων κρυστάλλωσης, και ένα δεύτερο στάδιο ανάπτυξής τους. Αυτός ο μηχανισμός είναι γνωστός ως *πρωτογενής* κρυστάλλωση. Δευτερογενής κρυστάλλωση μπορεί να υπάρξει όταν οι σφαιρουλίτες έρθουν σε επαφή μεταξύ τους και αρχίσει η κρυστάλλωση του υλικού που βρίσκεται μεταξύ των ελασμάτων.

Η πυρήνωση μπορεί να είναι ομοιογενής ή ετερογενής. Ετερογενείς πυρήνες δημιουργούνται γύρω από ακαθαρσίες, ενώ η ομοιογενής πυρήνωση είναι αποτέλεσμα της αυθόρμητης συσσωμάτωσης των αλυσίδων πολυμερούς σε μία θερμοκρασία κάτω από τη θερμοκρασία τήξης, προκειμένου να σχηματίσουν έναν πυρήνα.

1.1.4. Τήξη

Η τήξη είναι η αντίστροφη διαδικασία της κρυστάλλωσης, κατά την οποία η κρυσταλλικότητα καταστρέφεται και το υλικό περνά στην ιξωδοελαστική φάση, για θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία τήξεως, T_m . Η καταστροφή της κρυσταλλικότητας για τη μορφολογία και τη δομή κατά τη διάρκεια της τήξης αποδεικνύεται μέσω χαρακτηριστικών αλλαγών στις φυσικές, μηχανικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες του υλικού. Ενδιαφέρον επίσης είναι, ότι η τήξη πολυμερών παρουσιάζει ορισμένα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και διαχωρίζεται από την τήξη των χαμηλού μοριακού βάρους κρυσταλλικών στερεών. Αρχικά, η τήξη των πολυμερών δεν συμβαίνει σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία, αλλά λαμβάνει χώρα σε μία περιοχή θερμοκρασιών που εξαρτάται από τον τύπο δείγματος (μοριακό βάρος, διακλαδώσεις κ.ά.). Το δεύτερο χαρακτηριστικό της τήξης των πολυμερών είναι ότι η T_m ενός συγκεκριμένου δείγματος εξαρτάται έντονα από θερμική ιστορία του και πιο συγκεκριμένα, από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης του. Σε θερμοκρασίες μικρότερες της T_m το υλικό είναι κρυσταλλικό, ενώ πάνω από την T_m το υλικό μετατρέπεται σε άμορφο τήγμα. Η τήξη είναι μία μετάπτωση πρώτης τάξης.

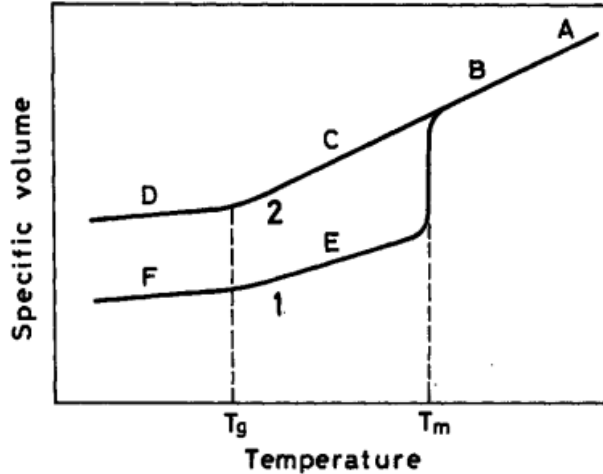
Παρακολουθώντας τη μεταβολή του ειδικού όγκου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία κατά τη θέρμανση ενός τήγματος πολυμερούς, προκύπτει το διάγραμμα του Σχήματος 1.3. Σε ορισμένα πολυμερή η κρυστάλλωση δεν μπορεί να αποφευχθεί και η διαδρομή που ακολουθείται στη στερεοποίηση είναι η καμπύλη FCBA του σχήματος. Τα άμορφα πολυμερή, και μερικά κρυσταλλικά πολυμερή, όταν θερμαίνονται γρήγορα, ακολουθούν την καμπύλη EDBA, όπου παρατηρείται μία αλλαγή στη κλίση της καμπύλης του ειδικού όγκου στο στη θερμοκρασία T_g , όπου συμβαίνει η υαλώδης μετάβαση του υλικού.



Σχήμα 1.3. Η μεταβολή του σχετικού όγκου με τη θερμοκρασία σε ένα πολυμερές.

Στα ημικρυσταλλικά πολυμερή το διάγραμμα του ειδικού όγκου ως προς τη θερμοκρασία παριστάνεται στην καμπύλη 1 του Σχήματος 1.4. Εδώ παρατηρείται και πάλι η αλλαγή της κλίσης στην περιοχή της T_g , που οφείλεται σε μεγάλης κλίμακας αναδιατάξεις της άμορφης

περιοχής, ενώ οι περιοχές κρυστάλλωσης παραμένουν σχεδόν ως έχουν. Σε υλικά με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αναμένεται να είναι δύσκολο να προσδιοριστεί. Η καμπύλη 2 του Σχήματος 1.4 παριστάνει τη μεταβολή του ειδικού όγκου με τη θερμοκρασία για υαλώδη πολυμερή, όπου παρατηρείται μόνο η αλλαγή κλίσης κοντά στην T_g .



Σχήμα 1.4. Η μεταβολή του σχετικού όγκου με τη θερμοκρασία σε ημικρυσταλλικά υλικά.

1.1.5. Υαλώδης Μετάβαση – Glass Transition [1,2,3,5]

Το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης παρουσιάζεται στα άμορφα τμήματα των ημικρυσταλλικών υλικών, στα οποία παρατηρείται μετάβαση μεταξύ της υαλώδους και ιξωδοελαστικής κατάστασης. Η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει αυτή η μετάβαση λέγεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g . Σε θερμοκρασίες μικρότερες της T_g το υλικό είναι άμορφο με ακινητοποιημένα μόρια, ενώ πάνω από την T_g τμήματα των μορίων αρχίζουν να συστρέφονται. Η υαλώδης μετάβαση προσεγγίζεται ως θερμοδυναμικό και ως κινητικό φαινόμενο.

Η θερμοδυναμική προσέγγιση του φαινομένου καταλήγει στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για μία ως φαινομενική μετάβαση δεύτερης τάξης, που αιτιολογείται ως εξής: Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs δίνεται από τη σχέση:

$$G = U - TS + pV \quad (2)$$

όπου U η εσωτερική ενέργεια, T η θερμοκρασία, S η εντροπία, p η πίεση και V ο όγκος. Για κάθε τύπο μετάβασης ισχύει $\Delta G = 0$, αφού οι καμπύλες $G(T)$ για τις δύο φάσεις τέμνονται και κοντά στη θερμοκρασία της μετάβασης οι ενθαλπίες $H = U + pV$ εξισώνονται, παρουσιάζοντας όμως ασυνέχειες στις παραγώγους τους. Αυτό συμβαίνει στις μεταβάσεις πρώτης τάξης, όπως είναι η

τήξη, όπου παρουσιάζονται ασυνέχειες και στις πρώτες παραγώγους της G , όπως ο V και η H . Αντίθετα, η υαλώδης μετάβαση δεν παρουσιάζει απότομες αλλαγές στα μεγέθη V , S και H , αλλά στις παραγώγους τους, δηλαδή στις δεύτερες παραγώγους της ελεύθερης ενέργειας G . Για αυτό το λόγο η υαλώδης μετάβαση θεωρείται μετάβαση δεύτερης τάξης.

Η τιμή της T_g για τα διάφορα πολυμερή επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Την αύξηση της T_g μπορεί να προκαλέσει η ύπαρξη μεγάλων πλευρικών ομάδων, που καθυστερούν την εμφάνιση του φαινομένου. Το αντίθετο αποτέλεσμα, δηλαδή τη μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης μπορεί να προκαλέσει η ύπαρξη ελεύθερου όγκου μέσα στο πολυμερές, διευκολύνοντας την κίνηση των αλυσίδων και ταυτόχρονα διευκολύνοντας την εμφάνιση του φαινομένου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Μείωση της T_g προκαλεί η μεγάλη ευκαμψία των αλυσίδων, η εισαγωγή διαλυτών ή πλαστικοποιητών στο πολυμερές, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων, το μήκος των αλυσίδων και η χρονική κλίμακα ψύξης ή θέρμανσης του υλικού.

Στην περίπτωση της ανάμειξης πολυμερών (polymer blends) παρατηρείται μία μόνο T_g , η οποία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το βαθμό αναμειξιμότητας των πολυμερών, ο οποίος είναι δυνατόν να επιφέρει μεταβολές στην τιμή της. Επειδή στην πράξη, όμως, δεν είναι εύκολη η πολύ καλή ανάμειξη των πολυμερών, έχει παρατηρηθεί ότι είναι δυνατόν να καταγραφούν οι επιμέρους T_g των πολυμερών του μίγματος. Προκειμένου να υπολογιστεί η αναμενόμενη T_g σε αυτές τις περιπτώσεις έχουν προταθεί κάποιες εξισώσεις για τον υπολογισμό της, με κυριότερες τις:

$$T_g = w_1 T_{g,1} + w_2 T_{g,2} \quad (3)$$

που ονομάζεται κανόνας αθροιστικότητας, όπου w η κατά βάρος περιεκτικότητα σε πολυμερές, και η σχέση Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}} \quad (4)$$

1.2. Πολυμερικά Νανოსύνθετα Υλικά – Νανοσωματίδια [7,8]

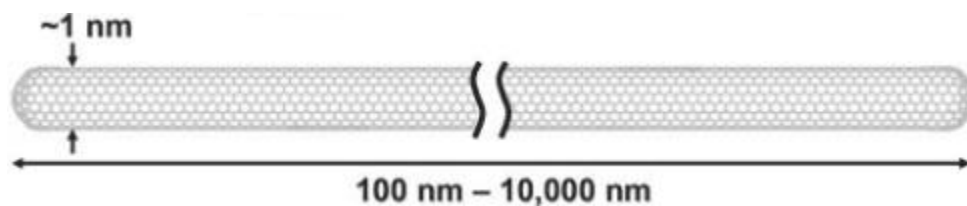
Τα νανοϋλικά εν γένει ταξινομούνται σε νανοδομημένα υλικά και σε υλικά nanophase - nanoparticle. Τα πρώτα συνήθως αναφέρονται σε bulk υλικά που είναι κατασκευασμένα από συσσωματώματα, με μέγεθος των κόκκων της τάξης του νανομέτρου, ενώ τα δεύτερα είναι συνήθως υλικά στα οποία έχουν διασπαρθεί νανοσωματίδια. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων

(τουλάχιστον η μία από τις διαστάσεις τους) καλύπτει ένα ευρύ φάσμα, από 1 έως και 200 nm. Τα νανοϋλικά έχουν πλέον γίνει πολύ σημαντικό κομμάτι του τομέα της επιστήμης και τεχνολογίας και οι μοναδικές ιδιότητές τους τα ξεχωρίζουν από τα bulk υλικά.

Η εισαγωγή των νανოსωματιδίων σε πολυμερικά συστήματα (θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα, ή ελαστομερή) έχει οδηγήσει στα λεγόμενα πολυμερικά νανοσύνθετα (polymer nanocomposites, PNs), που παρουσιάζουν μεγάλη βελτίωση στα χαρακτηριστικά των πολυμερικών μητρώων, ενισχύοντας κατά πολύ τις ιδιότητές τους. Η ανάπτυξη αυτών των νέων υλικών επιτρέπει επίσης και την ανάπτυξη νέων ιδιοτήτων των υλικών, που προκαλούνται από τη συνύπαρξη και συνεργασία του πολυμερούς με το έγκλεισμα. Τέτοιες βελτιωμένες ιδιότητες αποτελούν οι βελτιωμένη θερμική αντίσταση, η αντοχή στην υγρασία, η διάχυση φορτίου, η χημική αντίσταση κ.ά. Ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα που προσφέρει η προσθήκη νανοςωματιδίων σε πολυμερικές μήτρες είναι η μεγάλη αύξηση της διεπιφάνειας, η οποία οφείλεται σε μεγάλο βαθμό για τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα δύο μέρη του νανοσύνθετου.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι νανοςωματιδίων, κάποιοι από τους οποίους αναφέρονται παρακάτω:

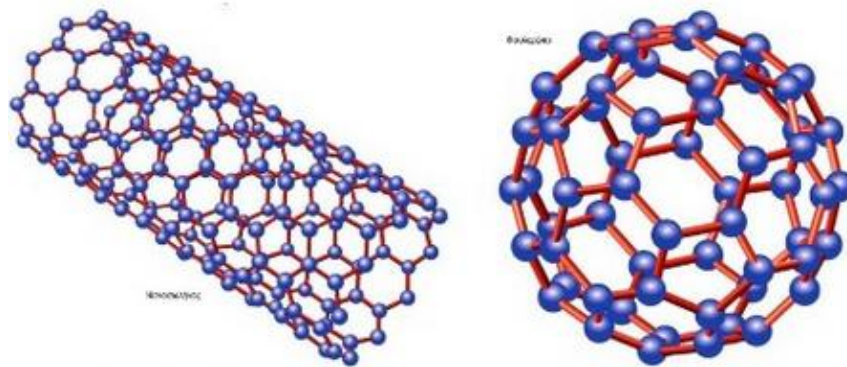
- *Νανοςωλήνες άνθρακα* (Carbon NanoTubes, CNTs): Αποτελούν ένα από τα πιο ενδιαφέροντα πεδία της σύγχρονης επιστήμης, αφού παρουσιάζουν εξαιρετικές δομικές, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, μεταξύ των οποίων είναι η σκληρότητα και αντοχή τους, η εξαιρετικά υψηλή θερμική αγωγιμότητα κ.ά., που καθιστούν τους CNTs κατάλληλους για ένα ευρύτατο φάσμα εφαρμογών.



Σχήμα 1.5. Ο νανοςωλήνας άνθρακα είναι υλικό με εξαιρετικές ιδιότητες.

- *Πυριτία* (nanosilica): Είναι σφαιρικά νανοςωματίδια, τα οποία, ανάλογα με τον τύπο τους έχουν διάμετρο από 7 nm μέχρι 40 nm. Τα σωματίδια αυτά σχηματίζουν μικρά συσσωματώματα, που με τη σειρά τους ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν μεγαλύτερα συσσωματώματα (agglomerates). Η ενεργός επιφάνειά τους (S ή Sbet) κυμαίνεται μεταξύ 50 και 380 m²/g, ενώ στις ιδιότητές τους συγκαταλέγεται η ιδιαίτερη υδροφιλικότητα, η ικανότητα χρήσης τους ως παράγοντα πάχυνσης συστημάτων, η ικανότητα ρύθμισης των ρεολογικών ιδιοτήτων των εποξειδικών ρητινών κ.ά.

- *Αλουμίνα, τιτανία, ζirkονία κ.ά.*: Πρόκειται για κεραμικά νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά μέσα των πολυμερικών μητρών και χαρακτηρίζονται από μεγάλη ενεργό επιφάνεια, θερμική σταθερότητα κ.ά. Παρασκευάζονται με την τεχνική sol – gel και διασπείρονται πολύ καλά στις μήτρες.
- *Φυλλόμορφοι πηλοί*: Είναι φυσικά ή τεχνητά υλικά που αποτελούνται από φύλλα πάχους 1 nm, που διατάσσονται σε στοιβάδες με κατιόντα νατρίου στα διάκενά τους
- *Φουλερένια*: Τα φουλερένια είναι ανθρακικές δομές με σφαιρικό σχήμα. Το πιο γνωστό φουλερένιο είναι αυτό το οποίο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα αλλά επίσης κοινά είναι αυτά με 70, 76 και 84 άτομα άνθρακα. Η διάμετρος ενός φουλερένιου κυμαίνεται μεταξύ 0,7 και 1,5 nm. Είναι γενικά σταθερά μόρια και απαιτούν θερμοκρασίες τάξεως 1000°C και άνω για να διασπαστούν οι δεσμοί μεταξύ των ανθράκων οι οποίοι το αποτελούν. Η επιφάνειά τους αποτελείται από πενταμελείς και εξαμελείς δακτυλίους άνθρακα. Τα φουλερένια είναι πολύ ανθεκτικά στην πίεση, υποβοηθούν δύσκολες χημικές αντιδράσεις, ενώ παρουσιάζουν και ιδιαίτερες ηλεκτρικές ιδιότητες.



Σχήμα 1.6. Σχηματισμός γραφενίου σε νανοσωλήνα και φουλερένιο.

1.2.1. Τεχνική sol – gel [7,9]

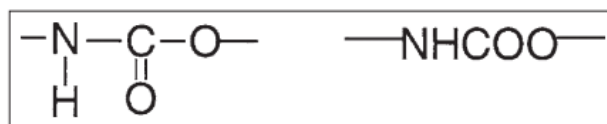
Στην επιστήμη υλικών, η τεχνική sol-gel είναι μία μέθοδος που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των μεταλλικών οξειδίων, ιδίως τα οξείδια του πυριτίου και τιτανίου (πυριτία και τιτανία). Η μέθοδος περιλαμβάνει τη μετατροπή των μονομερών σε ένα κολλοειδές διάλυμα

(sol) που αποτελεί τη βάση για το σχηματισμό ενός ολοκληρωμένου δικτύου (ή gel) διακριτών σωματιδίων ή τα πολυμερών. Το διάλυμα αυτό, δηλαδή, εξελίσσεται σταδιακά προς το σχηματισμό ενός διαφασικό συστήματος. Στη συνέχεια μία ποσότητα του ρευστού μπορεί να χρειαστεί να αφαιρεθεί, πράγμα το οποίο μπορεί να επιτευχθεί με πολλούς τρόπους. Η απλούστερη μέθοδος είναι να δοθεί χρόνος για την καθίζηση, και στη συνέχεια να προστεθεί το υπόλοιπο υγρό, ενώ άλλη μέθοδο αποτελεί η φυγοκέντριση, που δύναται να επιταχύνει τη διαδικασία του διαχωρισμού φάσεων. Απομάκρυνση του διαλύτη μπορεί να επιτευχθεί και μέσω μίας διαδικασίας ξήρανσης. Ο ρυθμός με τον οποίο ο διαλύτης μπορεί να αφαιρεθεί τελικά καθορίζεται από την πορωσιμότητα του πηκτώματος. Στη συνέχεια, μία θερμική επεξεργασία, ή διαδικασία ψησίματος, είναι συχνά αναγκαία για να ευνοηθεί η περαιτέρω συμπύκνωσης και να ενισχυθούν οι μηχανικές ιδιότητες και η δομική σταθερότητα του υλικού μέσω της ανάπτυξης κόκκων. Ένα από τα ευδιάκριτα πλεονεκτήματα της χρήσης αυτής της μεθόδου, σε αντίθεση με τις πιο παραδοσιακές τεχνικές επεξεργασίας είναι ότι η πύκνωση επιτυγχάνεται συχνά σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία.

Η τεχνική sol-gel χρησιμοποιείται για την κατασκευή υαλωδών και κεραμικών υλικών. Στη διαδικασία αυτή, το κολλοειδές διάλυμα εξελίσσεται σταδιακά προς το σχηματισμό ενός δικτύου που περιέχει μία υγρή φάση και μία στερεά φάση. Τυπικά οι ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι οξείδια μετάλλων, τα οποία υποβάλλονται σε υδρόλυση για να σχηματίσουν το κολλοειδές. Η βασική δομή ή τη μορφολογία της στερεάς φάσεως μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ αυτής διακριτών σωματιδίων και συνεχών πολυμερικών δικτύων.

1.3. Πολυουρεθάνες – Polyurethanes (PU) [2,3,5]

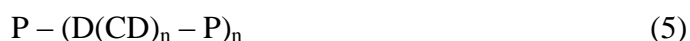
Τα περισσότερα από τα πολυμερή που κατασκευάζονται στη βιομηχανία έχουν μια αρκετά απλή χημική δομή, καθώς συντίθενται από ένα ή δύο μονομερή και συνεπώς οδηγούν στο σχηματισμό ομοπολυμερών ή συμπολυμερών. Παραδείγματα αυτών των πολυμερών είναι τα πολυ-τετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), πολυ-στυρένιο, πολυ-αιθυλέν), πολυ-προπυλένιο, πολυ-βουταδιένιο κλπ. Αντίθετα, οι πολυουρεθάνες έχουν πιο σύνθετες χημικές δομές που τυπικά περιλαμβάνουν τρία μονομερή: ένα δι-ισοκυανικό, κάποια μακρογλυκόλη και έναν επιμηκυντή αλυσίδας. Τα συνθετικά αυτά συμπολυμερή περιέχουν τη χαρακτηριστική ομάδα της ουρεθάνης ως επαναλαμβανόμενη δομή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.7.



Σχήμα 1.7. Σύνδεση ουρεθάνης.

Λόγω των τριών βαθμών ελευθερίας που είναι διαθέσιμοι κατά τη μελέτη της σύνθεσης μιας πολυουρεθάνης, μπορεί κανείς να αποκτήσει έναν σχεδόν άπειρο αριθμό υλικών με διάφορα φυσικοχημικά και μηχανικά χαρακτηριστικά. Λόγω αυτής της μοναδικής σύνθεσης, η δομή των πολυουρεθάνων είναι αρκετά διαφορετική από εκείνη των άλλων πολυμερών. Τα PU ελαστομερή παρουσιάζουν συνήθως δομή δύο φάσεων, στην οποία το σκληρό τμήμα είναι εμπλουτισμένο με σκληρούς τομείς, ενώ το μαλακό τμήμα είναι μήτρα που αποτελείται από μια ακολουθία τμημάτων μακρογλυκόλης. Για το λόγο αυτό, οι πολυουρεθάνες αναφέρονται συχνά ως block συμπολυμερή. Αυτή η συγκεκριμένη μοριακή αρχιτεκτονική, καθώς και οι εγγενείς ιδιότητες του κάθε συστατικού που χρησιμοποιείται για την σύνθεσή τους, εξηγούν τα μοναδικά χαρακτηριστικά αυτής της κατηγορίας των υλικών σε σύγκριση με άλλα πολυμερή.

Οι πολυουρεθάνες αντιπροσωπεύονται από τρία βασικά συστατικά με την ακόλουθη γενική μορφή:



όπου P η πολυόλη, D το δι-ισοκυανικό και C ο επιμηκυντής αλυσίδας. Η πολυόλη αποτελεί το μαλακό τμήμα και είναι ένα ολιγομερές που αποτελεί την εύκαμπτη αλυσίδα και έχει ακραίες υδροξυλικές (-OH) ομάδες. Η προέκταση αλυσίδας είναι συνήθως είτε υδροξύλιο ή κάποια αμινομάδα. Ο δι-ισοκυανικός εστέρας είναι μια ένωση χαμηλού μοριακού βάρους που αντιδρά είτε με τη πολυόλη είτε με το επεκτατικό αλυσίδας.

Οι πολυουρεθάνες καταλαμβάνουν εξέχουσα θέση στον τομέα της βιοϊατρικής κυρίως λόγω των μηχανικών ιδιοτήτων τους, που τις καθιστούν υλικά βιοσυμβατά, ενώ αρκετές δημοσιεύσεις έχουν δείξει σαφώς ότι οι PUs αποικοδομούνται στο ανθρώπινο σώμα, που τις καθιστά χρήσιμες για drug delivery. Χρησιμοποιούνται ευρέως στην ορθοπεδική, στην πλαστική χειρουργική και στην οδοντιατρική. Πέραν της βιοϊατρικής, οι PUs χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία αυτοκινήτων, στη θερμομόνωση θαλάμων, στην κατασκευή σωλήνων κλιματισμού κλπ.

2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ [3,32,34]

Τα διηλεκτρικά είναι υλικά στα οποία συμβαίνουν μικροσκοπικές μετατοπίσεις φορτίου εξαιτίας της προσκόλλησης των ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένα άτομα ή μόρια. Αυτές οι ανακατανομές φορτίου είναι ασήμαντες μπροστά σε αυτές που συμβαίνουν στους αγωγούς, ενώ εξηγούν την συμπεριφορά των διηλεκτρικών.

Τα ηλεκτρικά δίπολα χαρακτηρίζονται από ένα διάνυσμα, το οποίο καλείται ηλεκτρική διπολική ροπή p , έχει φορά από το αρνητικό στο θετικό φορτίο του δίπολου και μέτρο

$$\vec{p} = q\vec{d} \quad (6)$$

όπου q το φορτίο σε κάθε πόλο του δίπολου και d η μεταξύ τους απόσταση. Πολικά λέγονται τα μόρια που εμφανίζουν μόνιμη διπολική ροπή ακόμη και όταν δεν υφίστανται την επίδραση κάποιου ηλεκτρικού πεδίου, αφού η ροπή αυτή εμφανίζεται λόγω της ασύμμετρης κατανομής ηλεκτρονίων και ατομικών πυρήνων σε αυτά. Η μόνιμη διπολική ροπή των πολικών μορίων μεταβάλλεται όταν αυτά βρεθούν σε ηλεκτρικό πεδίο. Η συνολική μακροσκοπική διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου που παρουσιάζει το υλικό ονομάζεται πόλωση P και ισούται με:

$$\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i \quad (7)$$

Η πόλωση εμφανίζεται με τις εξής μορφές:

- *Μόνιμα δίπολα* που δημιουργούνται από την ανακατανομή φορτίων και δίνουν μηδενική συνολική διπολική ροπή, ενώ κάποια από αυτά προσανατολίζονται με την εισαγωγή του πεδίου.
- *Επαγόμενα δίπολα* που εμφανίζονται μόνο κατά την εφαρμογή του πεδίου και διαχωρίζονται σε ηλεκτρονιακά και ιοντικά.
- *Δίπολα φορτίου χώρου – διεπιφανειών*. Είναι επαγόμενα δίπολα που δημιουργούνται από ελεύθερα φορτία, τα οποία παγιδεύονται σε επιφάνειες με διαφορετική αγωγιμότητα. Η πιο διαδεδομένη πόλωση αυτού του τύπου ονομάζεται μηχανισμός Maxwell – Wagner – Sillars, κατά τον οποίο τα φορτία παγιδεύονται λόγω της ανομοιογένειας των φάσεων του υλικού. Στην ίδια κατηγορία ανήκει και η πόλωση ηλεκτροδίων, στην οποία τα φορτία παγιδεύονται στα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται για την εφαρμογή του πεδίου.

Η πόλωση απορρέει συνήθως από ένα ηλεκτρικό πεδίο E που επάγει και προσανατολίζει τα δίπολα και είναι ανάλογη του πεδίου:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (8)$$

όπου χ_e η ηλεκτρική επιδεκτικότητα του μέσου και ϵ_0 η διαπερατότητα του κενού.

Η ηλεκτρική μετατόπιση για γραμμικό μέσο δίδεται από την σχέση:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} \Rightarrow \vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (9)$$

όπου $\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi_e)$. Η ε ονομάζεται ηλεκτρική διαπερατότητα του υλικού. Διαιρώντας την ε με ε_0 παίρνουμε την αδιάστατη ποσότητα που ονομάζεται διηλεκτρική σταθερά.

Η εφαρμογή συνεχούς ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί την μόνιμη πόλωση του υλικού, ενώ στην περίπτωση που το πεδίο μεταβάλλεται η πόλωση το ακολουθεί. Ο προσανατολισμός των δίπολων, όμως, δεν γίνεται ακαριαία, συνεπώς το πόσο γρήγορα ακολουθεί η πόλωση το πεδίο εξαρτάται από την μοριακή δομή και την θερμοκρασία.

Η μιγαδική μορφή του εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου είναι:

$$\vec{E}^*(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad (10)$$

οπότε η ηλεκτρική μετατόπιση θα είναι

$$\vec{D}^*(t) = \varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega) \vec{E}^*(t) \quad (11)$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} e^{i\delta} \quad (12)$$

Η $\varepsilon^*(\omega)$ καλείται μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση και παίρνει τη μορφή

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (13)$$

Το πραγματικό μέρος της σχετικής διηλεκτρικής συνάρτησης $\varepsilon'(\omega)$ σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό και αυξάνει με την ποσότητα των δίπολων που προσανατολίστηκαν ή των φορτίων και ιόντων που μετακινήθηκαν, ανάλογα με το ποιοι μηχανισμοί συμμετέχουν στην πόλωση. Το φανταστικό μέρος $\varepsilon''(\omega)$ σχετίζεται με την απώλεια (κατανάλωση) ενέργειας στο διηλεκτρικό και μεγιστοποιείται στην περιοχή συχνοτήτων όπου ο χαρακτηριστικός χρόνος της κίνησης των μόνιμων μοριακών δίπολων είναι συγκρίσιμος με την περίοδο του πεδίου, οπότε και έχουμε μέγιστη απορρόφηση ενέργειας λόγω του συγκεκριμένου μηχανισμού και μετατροπή της σε θερμότητα. Συμπεραίνει κανείς, λοιπόν, ότι η κλίμακα χρόνου αποκατάστασης του κάθε μηχανισμού παίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό των $\varepsilon'(\omega)$ και $\varepsilon''(\omega)$. Ο λόγος

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (14)$$

λέγεται εφαπτομένη απωλειών και εκφράζει την ενέργεια που μετατρέπεται σε θερμότητα προς αυτήν που αποθηκεύεται.

2.1. Εξισώσεις Debye – Εμπειρικές εξισώσεις

Η χρονική μεταβολή της πόλωσης που προκαλείται από αρμονικά εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο δίνεται από την:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P_s - P(t)}{\tau} \quad (15)$$

όπου P_s είναι η πόλωση στην κατάσταση ισορροπίας και τ ο χρόνος διηλεκτρικής αποκατάστασης, που είναι ο χρόνος που χρειάζεται μετά την απομάκρυνση του πεδίου για να μειωθεί η πόλωση στο $1/e$ της τιμής ισορροπίας της. Θεωρώντας ότι δεν υπάρχει πόλωση φορτίων χώρου και ότι η ατομική και ηλεκτρονική πόλωση ακολουθούν το πεδίο χωρίς καθυστέρηση (σε αντίθεση με τη διπολική πόλωση), η $\epsilon^*(\omega)$ γίνεται:

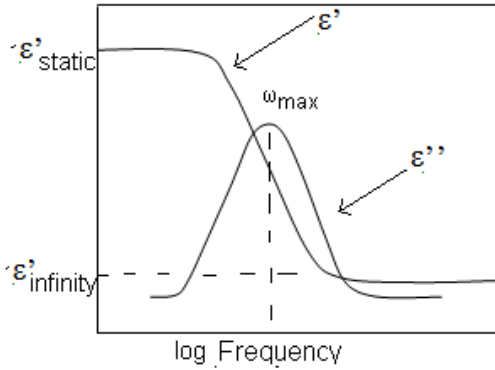
$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (16)$$

όπου ϵ_∞ η διηλεκτρική σταθερά σε πολύ μεγάλες συχνότητες, δηλαδή αυτή που οφείλεται στην ατομική και ηλεκτρονική πόλωση. Για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης προκύπτουν οι εξισώσεις Debye:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (17)$$

$$\epsilon''(\omega) = \omega\tau \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (18)$$

Η γραφική απεικόνιση των παραπάνω σχέσεων φαίνεται στο Σχήμα 2.1. Από την τιμή μέγιστου του ϵ'' , που αντιστοιχεί σε συχνότητα ω_{max} , υπολογίζονται οι χρόνοι αποκατάστασης των μηχανισμών, αφού στην περιοχή αυτή μεγιστοποιούνται οι απώλειες ενέργειας λόγω του συντονισμού των δίπολων με το πεδίο. Το σκαλοπάτι στο ϵ' οφείλεται στο ότι σε συχνότητες μικρότερες της μέγιστης τα δίπολα προλαβαίνουν να προσανατολισθούν με βάση το πεδίο ενώ σε μεγαλύτερες συχνότητες η κίνησή τους δεν προλαβαίνει να συγχρονιστεί με το πεδίο και δε συνεισφέρει στην πόλωση. Ορίζεται επίσης η ένταση του μηχανισμού $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$, η οποία είναι ανάλογη του εμβαδού που περικλείεται από την κορυφή της καμπύλης του ϵ'' .



Σχήμα 2.1. Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης για ένα μηχανισμό Debye.

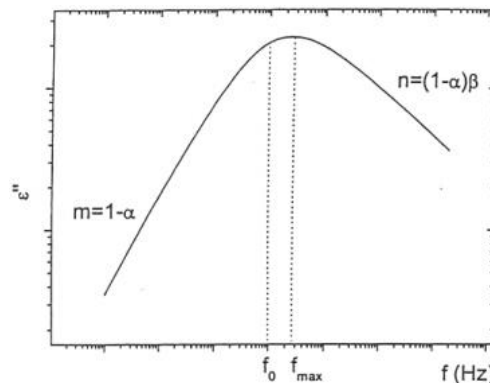
Επειδή στην πραγματικότητα δεν υπάρχει ένας μόνο χρόνος διηλεκτρικής αποκατάστασης τ , όπως αναφέρθηκε για την εξαγωγή των εξισώσεων Debye, έχουν προταθεί διάφορες εμπειρικές εξισώσεις που συμβαδίζουν περισσότερο με τα πειραματικά αποτελέσματα. Οι πιο διαδεδομένες από αυτές είναι οι εξής:

- *Εξίσωση Cole – Cole:* $\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-a}}$ (19)

- *Εξίσωση Cole – Davidson:* $\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)]^\beta}$ (20)

- *Εξίσωση Havriliak - Negami:* $\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^{1-a}]^\beta}$ (21)

Σε όλες τις παραπάνω εξισώσεις οι παράμετροι α και β σχετίζονται με το πόσο διευρυμένος και πόσο συμμετρικός είναι ο μηχανισμός, αντίστοιχα.



Σχήμα 2.2. Το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ως προς τη συχνότητα για την εξίσωση Havriliak – Negami.

2.2. Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης τ

Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία του υλικού τα μόρια αποκτούν περισσότερη κινητική ενέργεια, με αποτέλεσμα να μπορούν να προσανατολιστούν πιο εύκολα και πιο γρήγορα με το ηλεκτρικό πεδίο. Επομένως ο χρόνος αποκατάστασης τ μειώνεται. Οι σχέσεις που περιγράφουν αυτή την εξάρτηση του τ από τη θερμοκρασία είναι οι εξής:

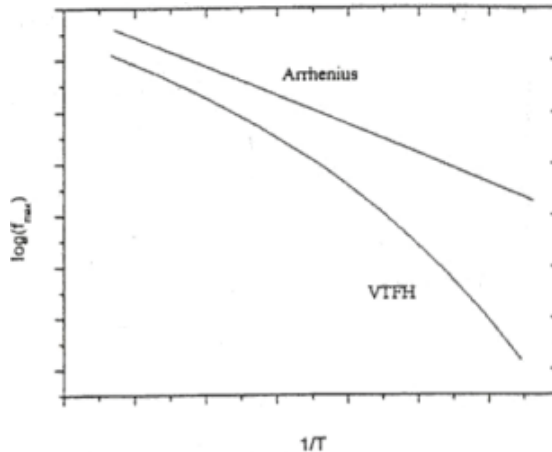
- Σχέση Arrhenius: $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$ (22)

όπου E η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού, τ_0 ένας προσθετικός παράγοντας και k σταθερά του Boltzmann. Η σχέση αυτή αναφέρεται αφορά σε δίπολα που επηρεάζονται μόνο από την παρουσία του ηλεκτρικού πεδίου.

- Σχέση Vogel – Tammann - Fulcher – Hesse (VTFH): $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right)$ (23)

όπου B , τ_0 και T_0 παράγοντες ανεξάρτητοι της θερμοκρασίας. Η σχέση VTFH περιγράφει μηχανισμούς που οφείλονται σε συνεργατικές κινήσεις των δίπολων. Τέτοιος μηχανισμός είναι η υαλώδης μετάβαση.

Ένα θεωρητικό διάγραμμα $\tau(T)$ παριστάνεται στο Σχήμα 2.3 και ονομάζεται διάγραμμα Arrhenius.



Σχήμα 2.3. Θεωρητικό διάγραμμα Arrhenius.

2.3. Αγωγιμότητα

Η μετατόπιση φορτίων συνεισφέρει στο φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ε'' και εμφανίζεται ως φαινόμενο dc αγωγιμότητας, σ_0 . Αν ε''_{μ} η συνεισφορά από τους μηχανισμούς πόλωσης, τότε:

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon''_{\mu}(\omega) + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} \quad (24)$$

Τα δέσμια φορτία προσανατολίζονται κατά τη διεύθυνση του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου και ακολουθούν τις εναλλαγές του. Δημιουργείται, έτσι, και μία αγωγιμότητα εναλλασσόμενου $\sigma(\omega)$, που αντιστοιχεί στην πυκνότητα ρεύματος λόγω της κίνησης προσανατολισμού των δέσμιων φορτίων.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

3.1. Καμπύλες Ισόθερμης Υδάτωσης – Equilibrium Sorption Isotherms (ESI)

Πρόκειται για μέθοδο μελέτης της συμπεριφοράς της υδάτωσης των υλικών κάτω από περιβάλλοντα με διαφορετικές συνθήκες σχετικής υγρασίας (relative humidity – rh). Πιο συγκεκριμένα, περιγράφει τη ρόφηση ενός αερίου (στην περίπτωση μας του νερού) σε κάποιο υλικό ως συνάρτηση της σχετικής πίεσης ατμών του νερού που περιβάλλουν το υλικό, που εκφράζεται από τη σχετική υγρασία (relative humidity – rh).

Έχουν προταθεί αρκετά μοντέλα ισόθερμης υδάτωσης, τα οποία, λαμβάνοντας υπόψη τη δομή του υλικού μεταξύ άλλων, προβλέπουν την ποσότητα νερού που θα προσροφηθεί από αυτό. Το μεγάλο πλήθος υλικών, καθώς και τα διαφορετικά περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας που μπορεί να επιτευχθούν, έχουν οδηγήσει σε δημιουργία αρκετών μοντέλων ισόθερμης υδάτωσης, όπως η γραμμική καμπύλη ισόθερμης υδάτωσης (νόμος του Henry), οι ισόθερμες Freundlich, οι ισόθερμες Langmuir, το μοντέλο BET κ.ά.

Το απλούστερο από τα παραπάνω μοντέλα είναι το μοντέλο Henry. Σύμφωνα με το νόμο του Henry, σε μια σταθερή θερμοκρασία, η ποσότητα ενός δεδομένου αερίου που διαλύεται σε ένα δεδομένο τύπο και όγκο υγρού, είναι ευθέως ανάλογη με την μερική πίεση του εν λόγω αερίου σε ισορροπία με το υγρό. Η μαθηματική έκφραση είναι:

$$p = k_H c \quad (25)$$

όπου p είναι η μερική πίεση της διαλυμένης ουσίας στο αέριο πάνω από το διάλυμα, c η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας και k_H είναι μία σταθερά με διαστάσεις λόγου πίεσης προς συγκέντρωση. Η σταθερά αυτή, γνωστή και ως σταθερά του Henry, εξαρτάται από τη διαλυμένη ουσία, το διαλύτη και τη θερμοκρασία.

Στα πλαίσια του ενδιαφέροντος της παρούσας μελέτης, το ενδιαφέρον είναι ότι το μοντέλο αυτό περιγράφει γραμμικότητα ανάμεσα στην προσροφημένη ποσότητα νερού και της τάσης ατμών στο περιβάλλον του υλικού, ενώ έχει ισχύ σε περιβάλλοντα χαμηλής σχετικής υγρασίας μικρότερα του 5% rh. Η κατά βάρος υδάτωση h ενός υλικού δίνεται από τη σχέση:

$$h = \frac{m_{\text{water}}}{m_{\text{hydrated}}} = \frac{m_{\text{hydrated}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{hydrated}}} \quad (26)$$

όπου m_{hydrated} είναι η μάζα του δοκιμίου μετά την παραμονή του σε περιβάλλον συγκεκριμένης σχετικής υγρασίας και m_{dry} είναι η μάζα του δοκιμίου μετά από παραμονή του σε περιβάλλον ελάχιστης σχετικής υγρασίας. Η υδάτωση, μέσω του νόμου του Henry γίνεται:

$$h = k_H a \quad (27)$$

όπου a είναι η μερική πίεση των ατμών του νερού. Η καμπύλη υδάτωσης που προκύπτει είναι ευθεία, λόγω της γραμμικής εξάρτησης των ποσοτήτων h και a . Τα παραπάνω ισχύουν για ομογενή διασπορά των μορίων νερού στο υλικό (πολυμερές). Αναφέρεται και πάλι ότι αυτό το μοντέλο δεν είναι επαρκές σε σχετικές υγρασίες μεγαλύτερες του 5% rh, όπου και παύει να ισχύει η γραμμικότητα.

Το μοντέλο των ισόθερμων Freundlich περιγράφει τη σχέση μεταξύ της ισόθερμης μεταβολής της προσρόφησης αερίου ανά μονάδα μάζας του υλικού που προσροφά, ως συνάρτηση της πίεσης. Μαθηματικά εκφράζεται ως:

$$\frac{x}{m} = Kp^n \quad (28)$$

όπου x η μάζα του προσροφημένου αερίου, m η μάζα του υλικού που προσροφά, p η πίεση ατμών, c η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας, και K, n σταθερές για συγκεκριμένο υλικό, συγκεκριμένο αέριο και θερμοκρασία. Σε υψηλές πιέσεις ο λόγος $1/n = 0$ και η απορρόφηση γίνεται πλέον ανεξάρτητη από την πίεση ατμών.

Ένα άλλο καθιερωμένο μοντέλο ισόθερμης υδάτωσης είναι το μοντέλο Langmuir, σύμφωνα με το οποίο μελετάται η ποσότητα της μάζας αερίου που προσροφάται στην επιφάνεια υλικού συναρτήσει της μερικής πίεσης της διαλυμένης ουσίας ή της συγκέντρωσής της, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Μία από τις παραδοχές που κάνει το μοντέλο Langmuir είναι η ομογένεια της επιφάνειας του υλικού που απορροφά, που προφανώς περιορίζει την ισχύ του ως μοντέλου, καθώς αγνοεί την τραχύτητα της επιφάνειας του υλικού η οποία ενισχύει την υδάτωση, αφού είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που αυξάνουν το πλήθος των πιθανών θέσεων για δεσμούς με το νερό ή το εκάστοτε αέριο. Ένα άλλο μειονέκτημα του συγκεκριμένου μοντέλου είναι ότι αφορά σε μονοστρωματική προσρόφηση μορίων αερίου (νερού για τα πλαίσια του ενδιαφέροντος της παρούσας μελέτης).

Το μοντέλο BET (Brunauer – Emmett – Teller) είναι μία επέκταση του μοντέλου Langmuir σε πολυστρωματική προσρόφηση με τις παραδοχές ότι το αέριο απορροφάται σε μοριακά στρώματα τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω των θέσεων υδάτωσης που δημιουργούν τα ήδη προσροφημένα στρώματα αερίου. Προϋποθέτει ότι τα στρώματα προσρόφησης δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και αποτελεί την εφαρμογή της θεωρίας Langmuir σε κάθε στρώμα. Η αντίστοιχη εξίσωση BET είναι:

$$\frac{1}{v \left[\left(\frac{p_0}{p} \right) - 1 \right]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (29)$$

όπου p η πίεση ισορροπίας και p_0 η πίεση κορεσμένων ατμών, v ο όγκος της προσροφημένης ποσότητας αερίου, και v_m ο μονοστρωματικός όγκος της προσροφημένης ποσότητας αερίου και

c είναι η σταθερά BET, που εκφράζει το λόγο των σταθερών σύνδεσης των μορίων του αερίου σε πρωτογενή υδάτωση προς τις σταθερές σύνδεσης που αφορούν στα μόρια αερίου που συνδέονται μεταξύ τους. Ευρύτερα χρησιμοποιείται η σχέση:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{1}{(1-a)(1-a+ca)} \quad (30)$$

όπου n ο αριθμός των μορίων αερίου που προσροφώνται σε κάθε στρώμα και n_m ο αριθμός των θέσεων απορρόφησης ανά στρώμα του υλικού (εκφράζει το πλήθος των πρωτογενών θέσεων υδάτωσης).

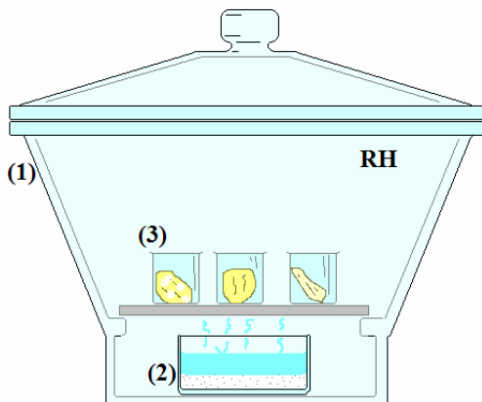
Τη συνηθέστερη επιλογή για την επεξεργασία πειραματικών μετρήσεων υδάτωσης αποτελεί η σχέση GAB (Guggenheim - Anderson - de Boer), η οποία προκύπτει από τη σχέση BET, και έχει καλή εφαρμογή για περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας μέχρι και rh 98%. Για την υδάτωση ισχύει:

$$h(a) = h_m \frac{cfa}{(1-fa)\left(1 + \frac{c-1}{fa}\right)} \quad (31)$$

όπου h_m η υδάτωση πρώτου επιπέδου, f μία σταθερά που εκφράζει την αναλογία των χημικών δυναμικών των μορίων αερίου στα επόμενα επίπεδα.

3.1.1. Πειραματική διάταξη ESI

Τα επιθυμητά περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας δημιουργούνται μέσα σε υγραντήρες (Σχήμα 3.1), στους οποίους έχει τοποθετηθεί υπέρκορο υδατικό διάλυμα του αντίστοιχου άλατος. Τα δοκίμια τοποθετούνται μέσα στους υγραντήρες και αφήνονται για μεγάλο χρονικό διάστημα να υδατωθούν, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα 3.1. Πειραματική διάταξη ESI.

Τα δοκίμια πριν και μετά την ύγρανση / ξήρανσή τους, καθώς και τα κύπελλα στα οποία τοποθετήθηκαν προτού μπουν στου υγραντήρες, ζυγίστηκαν με ζυγό ακριβείας της τάξης των 10^{-5} g, τύπου Mettler Toledo.

3.2. Ισόθερμη δυναμική εκρόφηση νερού - Dynamic Desorption Isotherms (DDI)

Η κίνηση των μορίων του νερού μέσα στα πολυμερή γίνεται εν γένει μέσω των μηχανισμών διάχυσης και περιγράφεται από την αντίστοιχη θεωρία. Ο υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης D είναι χρήσιμος προκειμένου να μελετηθεί με μεγαλύτερη λεπτομέρεια η κινητικότητα του νερού μέσα στα υλικά.

Θεωρώντας μονοδιάστατη διάχυση, ορίζεται η συνάρτηση – διαδότης $K(x, x_0; t)$, που δίνει την πυκνότητα πιθανότητας να παρατηρηθεί ένα σωματίο στη θέση x , αν τη χρονική στιγμή $t = 0$ το σωματίο βρίσκεται στη θέση x_0 . Η εξίσωση διάχυσης τότε είναι:

$$\frac{\partial K(x, x_0; t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 K(x, x_0; t)}{\partial x^2} \quad (32)$$

όπου D ο συντελεστής διάχυσης, ο οποίος καθορίζεται από τις λεπτομέρειες του μελετώμενου συστήματος.

Στην περίπτωση της διάχυσης των μορίων νερού σε πολυμερές, η εξίσωση διάχυσης προκύπτει από τους νόμους του Fick. Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο, η ποσότητα της ύλης που διέρχεται ανά μονάδα επιφάνειας του υλικού είναι:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (33)$$

όπου c η συγκέντρωση του νερού στο πολυμερές και D μία σταθερά που καλείται συντελεστής διάχυσης και εκφράζει την ευκολία διέλευσης της ύλης από τη διατομή. Ο παράγοντας $\partial c / \partial x$ εκφράζει την ανομοιομορφία της κατανομής στο συγκεκριμένο σημείο του υλικού, άρα η διάχυση είναι εντονότερη, σε υλικά με ανομοιόμορφη συγκέντρωση. Ο δεύτερος νόμος του Fick είναι η ζητούμενη εξίσωση διάχυσης και εκφράζει το ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης του νερού σε ένα σημείο του πολυμερούς:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (34)$$

Από σύγκριση των δύο νόμων προκύπτει ότι

$$-\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (35)$$

δηλαδή ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης είναι ανάλογος της διαφοράς της ροής από το ένα μέρος του χώρου στο άλλο, αφού κάθε σημείο μπορεί να έχει διαφορετική ροή. Το μείον εκφράζει ότι όταν υπάρχει ροή τέτοια που αποσπά ύλη από ένα σημείο, τότε η συγκέντρωση της ύλης σε αυτό το σημείο μειώνεται, ενώ αντίστροφα όταν η ροή προσθέτει ύλη σε ένα σημείο, τότε η συγκέντρωση αυξάνεται. Αν $(\Delta m)_t$ είναι η μεταβολή της μάζας του νερού στο υλικό σε χρόνο t , $(\Delta m)_\infty$ η μάζα στην ισορροπία, και l το πάχος του δοκιμίου, τότε η παραπάνω εξίσωση διάχυσης δίνει:

$$\frac{(\Delta m)_t}{(\Delta m)_\infty} = 4\sqrt{\frac{Dt}{\pi l^2}} \quad (36)$$

που γράφεται και ως

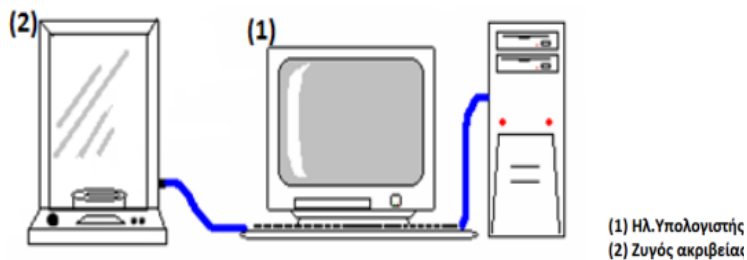
$$\frac{(\Delta m)_t}{(\Delta m)_\infty} = 4\sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{\sqrt{t}}{l} \quad (37)$$

Το ευθύγραμμο κομμάτι της γραφικής παράστασης του λόγου $(\Delta m)_t/(\Delta m)_\infty$ συναρτήσει της ποσότητας \sqrt{t}/l είναι η κλίση α , από την οποία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης D :

$$\alpha = 4\sqrt{\frac{D}{\pi}} \Leftrightarrow D = \frac{\pi\alpha^2}{16} \quad (38)$$

3.2.1. Πειραματική διάταξη DDI

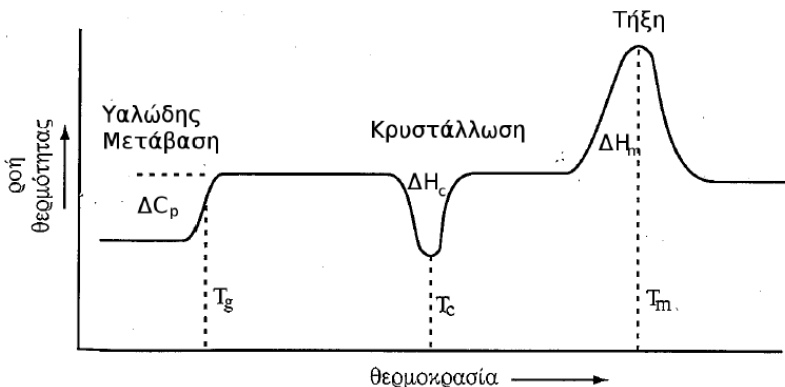
Η παραμονή των δειγμάτων σε περιβάλλον της επιθυμητής σχετικής υγρασίας γίνεται μέσα στους υγραντήρες (Σχήμα 3.1), που χρησιμοποιούνται και για τα πειράματα ισόθερμης υδάτωσης. Η καταγραφή της απώλειας μάζας από το υλικό γίνεται μέσω ενός υπολογιστή, συνδεδεμένου με ζυγό ακριβείας τύπου Mettler Toledo, ακρίβειας 10^{-5} g (Σχήμα 3.2). Το δοκίμιο αφήνεται στο ζυγό μέχρις ότου ισορροπήσει στην υγρασία περιβάλλοντος, δηλαδή μέχρι η μάζα του να παραμείνει σταθερή, ενώ ταυτόχρονα το λογισμικό καταγράφει τη μάζα του ανά χρονικά διαστήματα της τάξης του 1 sec.



Σχήμα 3.2. Πειραματική διάταξη DDI.

3.3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης – Differential Scanning Calorimetry (DSC)

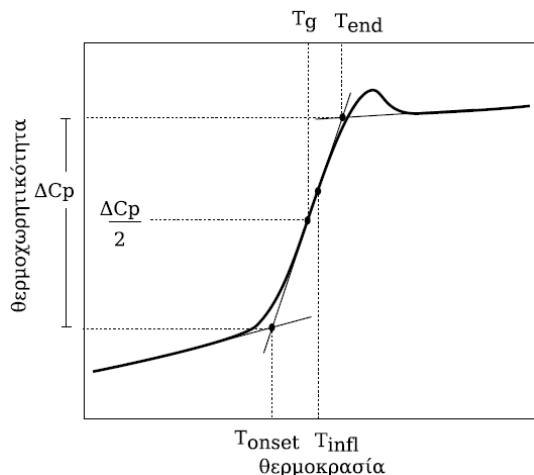
Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα για το χαρακτηρισμό των θερμικών μεταβάσεων. Με την τεχνική αυτή μετράται η ενθαλπία που εκλύεται ή απορροφάται από το πολυμερές κατά τη θέρμανση ή ψύξη του σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασιακή περιοχή. Πιο συγκεκριμένα, η συσκευή DSC καταμετρά την ενθαλπία, μέσω της διαφορικής ροής θερμότητας, που απαιτείται για μία θερμική μετάβαση του υλικού, ώστε αυτό να διατηρήσει σταθερή τη θερμοκρασία του. Η θερμοκρασία του υπό μελέτη υλικού πρέπει να εξισωθεί με αυτή ενός αδρανούς δοκιμίου αναφοράς, καθώς τα δύο δοκίμια ψύχονται ή θερμαίνονται με σταθερό ρυθμό. Στους δύο θερμαινόμενους υποδοχείς της κυψελίδας της διάταξης DSC τοποθετούνται δύο σφραγισμένα αλουμινένια καψίδια, όπου το ένα αποτελεί το δείγμα αναφοράς και δεν περιέχει υλικό και το άλλο περιέχει το υπό μελέτη δοκίμιο. Μέσω της ροής αζώτου ή άλλου αδρανούς αερίου δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα στο περιβάλλον των υποδοχέων, κι έπειτα ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με σταθερό ρυθμό. Η θερμοκρασία των δύο υποδοχέων μετράται με μεγάλη ακρίβεια από δύο ευαίσθητους θερμοζυγούς. Το καψίδιο που περιέχει το δοκίμιο απαιτεί σαφώς περισσότερη θερμότητα για να θερμανθεί με τον ίδιο ρυθμό με τον οποίο θερμαίνεται το δοκίμιο αναφοράς. Ακριβώς αυτή η περίσσεια ροής θερμότητας που απαιτεί ο υποδοχέας με το υπό μελέτη δοκίμιο είναι αυτή που καταγράφεται στα πειράματα DSC. Τα υλικά αποκρίνονται γρήγορα στη μεταβολή της θερμοκρασίας και βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία λόγω της μικρής μάζας τους (στα καψίδια τοποθετούνται περίπου 0.1 – 10 mg υλικού). Το αποτέλεσμα της μέτρησης είναι ένα διάγραμμα ροής θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία.



Σχήμα 3.3. Θερμόγραμμα DSC.

Στο Σχήμα 3.3 παριστάνεται ένα ποιοτικό θερμόγραμμα DSC, όπου φαίνονται οι παρατηρήσιμες μεταβολές που καταγράφονται από τη μέθοδο. Σε χαμηλές θερμοκρασίες το δοκίμιο και το καψίδιο αναφοράς διατηρούνται στην ίδια θερμοκρασία και δεν παρατηρείται κάποιο φαινόμενο στην καμπύλη, αφού δεν παρουσιάζονται αλλαγές στη ροή θερμότητας. Η πρώτη μεταβολή που

παρατηρείται σε υψηλότερη θερμοκρασία αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση και παριστάνεται ως μία ενδόθερμη κορυφή (προς τα πάνω). Η μορφή της υαλώδους μετάβασης στο διάγραμμα αιτιολογείται πλήρως από το γεγονός ότι το υπό μελέτη πολυμερές καταναλώνει θερμότητα για να παρακολουθήσει το ρυθμό θέρμανσης που παρέχει ο θερμικός ελεγκτής, συνεπώς καταμετράται αυξημένη ροή θερμότητας, η οποία δίνει την εν λόγω ενδόθερμη κορυφή στο θερμογράμμα. Με κατάλληλη μετατροπή του κάθετου άξονα σε άξονα θερμοχωρητικότητας C_p , είναι δυνατός ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g , ως θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο ήμισυ του βήματος θερμοχωρητικότητας ΔC_p (Σχήμα 3.4).



Σχήμα 3.4. Προσδιορισμός T_g , αντιστοιχούσας στο ήμισυ του βήματος ΔC_p .

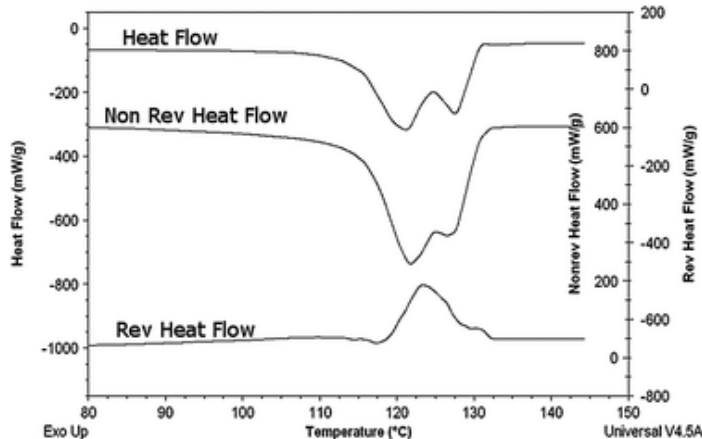
Σε ακόμα υψηλότερη θερμοκρασία (Σχήμα 3.3) το πολυμερές αρχίζει να κρυσταλλώνεται, διαδικασία η οποία αντιστοιχεί σε μία ευρεία εξώθερμη κορυφή (προς τα κάτω), αφού κατά την κρυστάλλωση εκλύεται θερμότητα προς το περιβάλλον. Σε αντίθεση με την υαλώδη μετάβαση, το πολυμερές απαιτεί μικρότερη ροή θερμότητας για να διατηρήσει τη θερμοκρασία του ίδια με αυτή του δοκιμίου αναφοράς. Η τιμή θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στην κορυφή του εξώθερμου αυτού φαινομένου αντιστοιχεί στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c . Από το εμβαδό της κορυφής κρυστάλλωσης είναι δυνατόν να εξαχθεί η ενθαλπία κρυστάλλωσης ΔH_c .

Η τήξη κρυσταλλικότητας (melting) εμφανίζεται σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες, με την αντίστοιχη εμφάνιση μίας ενδόθερμης κορυφής τήξης (Σχήμα 3.3). Σε αυτή την περίπτωση η ροή θερμότητας στο δοκίμιο είναι μεγαλύτερη από αυτή στο κανίδιο αναφοράς. Η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην κορυφή του ενδόθερμου αυτού φαινομένου είναι η θερμοκρασία τήξης T_m , ενώ το εμβαδό της κορυφής τήξης δίνει την ενθαλπία τήξης ΔH_m . Χρησιμοποιώντας την τιμή αυτή για ένα πλήρως κρυσταλλικό υλικό, $\Delta H_{m,100\%crystal}$, είναι δυνατόν να εξαχθεί ο βαθμός κρυσταλλικότητας ως εξής:

$$x_c = \frac{\Delta H_{m,polymer}}{\Delta H_{m,100\%crystal}} \quad (39)$$

3.3.1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης με Διαμόρφωση Θερμοκρασίας – Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry (TM – DSC)

Πρόκειται για τεχνική κατά την οποία υπερτίθεται στην ψύξη ή θέρμανση ενός υλικού μία ημιτονοειδής διαμόρφωση. Η τεχνική αυτή παρέχει τη δυνατότητα διαχωρισμού των πειραματικών δεδομένων σε δύο συνιστώσες: την αντιστρεπτή (reversible) και τη μη αντιστρεπτή (non reversible) (Σχήμα 3.5). Η αντιστρεπτή συνιστώσα αφορά σε φαινόμενα που μπορούν να αντιστραφούν κατά την περίοδο της διαμόρφωσης, ενώ προκύπτει από ταλαντώσεις και κινήσεις των δομικών μονάδων του υλικού σε μεγάλη κλίμακα. Τέτοιου είδους μεταβολή αποτελεί η υαλώδης μετάβαση. Η μη αντιστρεπτή συνιστώσα περιγράφει φαινόμενα που είναι μη αντιστρεπτά κατά την περίοδο της διαμόρφωσης, όπως την κρυστάλλωση του υλικού. Η τήξη έχει συνεισφορά και στις δύο συνιστώσες, αφού οι αλυσίδες που τήκονται κοντά σε κρυσταλλίτες δύνανται να ανακρυσταλλωθούν (αντιστρεπτή συνιστώσα), ενώ η τήξη των κρυσταλλικών πυρήνων καθυστερεί (μη αντιστρεπτή συνιστώσα). Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η δυνατότητα διαχωρισμού φαινομένων που συμβαίνουν σε παραπλήσιες θερμοκρασίες. Πέραν αυτού, παρέχει ικανοποιητική απόκριση ακόμα και σε αργούς ρυθμούς θέρμανσης ή ψύξης, λόγω της ημιτονοειδούς διαμόρφωσης.



Σχήμα 3.5. Καμπύλες TM-DSC. Το διάγραμμα ροής θερμότητας χωρίζεται σε αντιστρεπτή (reversible) και μη αντιστρεπτή (non reversible) συνιστώσα.

3.3.2. Πειραματική διάταξη DSC

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο Q200 της εταιρείας Thermal Analysis TA Instruments, τύπου T_{zero} (Σχήμα 3.6). Η διάταξη αυτή εφαρμόζει τη μέθοδο θερμιδομετρίας ροής θερμότητας (heat flux). Αυτού του τύπου τα θερμιδόμετρα χρησιμοποιούν φούρνους μικρής μάζας, ώστε να έχουν μικρότερη θερμική αδράνεια και συνεπώς πιο γρήγορη απόκριση. Αυτό συμβάλλει τόσο στην καλύτερη ανάλυση των προκύπτόντων θερμογραμμάτων, όσο και στη διατήρηση της υψηλής ακρίβειας της μέτρησης ακόμα και σε ταχείς ρυθμούς ψύξης ή θέρμανσης. Ένα άλλο πλεονέκτημα των συσκευών τύπου T_{zero} είναι ότι λαμβάνουν υπόψη τους την ασυμμετρία του θερμιδόμετρου, υποθέτοντας διαφορετική θερμοαντίσταση και θερμοχωρητικότητα των δύο δειγματοφορέων, λαμβάνοντας υπόψη ταυτόχρονα τη διαφορά θερμοκρασίας του δείγματος και του δειγματοφορέα. Η συγκεκριμένη διάταξη DSC καλύπτει θερμοκρασιακό εύρος από -180°C μέχρι 725°C , ανάλογα με το σύστημα ψύξης που χρησιμοποιείται. Στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε σύστημα ψύξης υγρού αζώτου (Liquid Nitrogen Cooling System – LNCS) της TA Instruments. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε είναι το Platinum Software της ίδιας εταιρείας.



Σχήμα 3.6. Πειραματική διάταξη DSC.

3.4. Θερμικός Διεγερόμενα Ρεύματα Αποπόλωσης - Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC)

Η τεχνική TSDC είναι μία τεχνική που συνδυάζει τη θερμική αποκατάσταση και τη διηλεκτρική φασματοσκοπία, χρησιμοποιώντας τη θερμοκρασία ως ανεξάρτητη μεταβλητή. Ως τεχνική διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, παρέχει πληροφορίες για τους μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας σε υλικά, εφόσον αυτοί συνδέονται με μεταβολές της ηλεκτρικής διπολικής ροπής ή με μετακινήσεις ελεύθερων φορτίων.

Το υπό μελέτη υλικό τοποθετείται ανάμεσα σε οπλισμούς επίπεδου πυκνωτή, και πολώνεται ηλεκτρικά σε σταθερή θερμοκρασία πόλωσης T_P μέσω της εφαρμογής συνεχούς ηλεκτρικού πεδίου E_P για χρονικό διάστημα πόλωσης t_P . Απαιτείται ο χρόνος πόλωσης να είναι μεγαλύτερος του χρόνου αποκατάστασης τ των μοριακών διπόλων του υλικού, ούτως ώστε να έχουμε πόλωση κορεσμού. Στη συνέχεια ο πυκνωτής ψύχεται με σταθερό ρυθμό σε μία χαμηλή θερμοκρασία T_0 χωρίς να αφαιρεθεί το ηλεκτρικό πεδίο. Έτσι εξασφαλίζεται ότι ο χρόνος αποκατάστασης τ των διπόλων γίνεται αρκετά μεγάλος, της τάξης μερικών ωρών. Αφαιρώντας στη συνέχεια το ηλεκτρικό πεδίο, τόσο η πόλωση, όσο και τα φορτία στους οπλισμούς του πυκνωτή παραμένουν. Ακολουθώς ο πυκνωτής βραχυκυκλώνεται μέσω ενός ηλεκτρόμετρου και στη συνέχεια αρχίζει να θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό $b = dT / dt$. Η αύξηση της θερμοκρασίας παρέχει θερμική ενέργεια στα δίπολα και μειώνει σταδιακά το χρόνο αποκατάστασής τους. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας, και όταν ο χρόνος τ γίνει συγκρίσιμος με το χρόνο του πειράματος, ξεκινά σταδιακά η αποπόλωση του υλικού, που έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση των φορτίων από τους οπλισμούς του πυκνωτή. Το αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος στο εξωτερικό κύκλωμα, το οποίο καταγράφεται από το αντίστοιχο σύστημα του ηλεκτρόμετρου. Για υλικό με χρόνο αποκατάστασης τ , η χρονική μεταβολή της πόλωσης P του υλικού κατά την αποπόλωση (θέρμανση) ακολουθεί την εξίσωση:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P(T)}{\tau(T)} \quad (40)$$

, όπου T η θερμοκρασία. Αν ο χρόνος τ παρουσιάζει θερμοκρασιακή εξάρτηση τύπου Arrhenius:

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{E}{kT}} \quad (41)$$

, όπου τ_0 ένας προεκθετικός παράγοντας, E η ενέργεια ενεργοποίησης και k η σταθερά Boltzmann, τότε για την πυκνότητα ρεύματος $J(T)$ θα είναι:

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp \left\{ -\frac{E}{kT} - \frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT'}} dT' \right\} \quad (42)$$

Για μικρές τιμές της J ως προς τη μέγιστη πυκνότητα ρεύματος ο όρος με το ολοκλήρωμα μπορεί να παραλειφθεί, οπότε:

$$\ln J = \ln\left(\frac{P_0}{\tau_0}\right) - \frac{E}{kT_m} \quad (43)$$

, όπου T_m η θερμοκρασία μεγίστου, όπως λαμβάνεται από την καταγραφή των θερμορευμάτων. Ο αναφερθείς μηχανισμός τύπου Arrhenius θα έχει λοιπόν μέγιστο στη θερμοκρασία

$$T_m = \sqrt{\frac{bE}{k\tau(T_m)}} \quad (44)$$

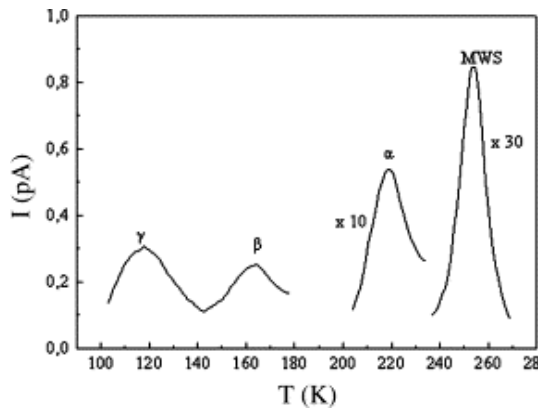
, ενώ ένας αντίστοιχος μηχανισμός τύπου VTFH θα έχει μέγιστο στη θερμοκρασία που δίνεται από τη σχέση

$$T_m = T_0 + \sqrt{\frac{bB}{k\tau(T_m)}} \quad (45)$$

, όπου B παράμετρος ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Η ισοδύναμη συχνότητα του TSDC αντιστοιχεί στην τιμή συχνότητας όπου το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς παρουσιάζει μέγιστο στη θερμοκρασία της κορυφής του μηχανισμού της καμπύλης θερμορευμάτων, και κυμαίνεται μεταξύ 10^{-4} Hz και 10^{-2} Hz. Σημαντική πληροφορία που εξάγεται από τη μέθοδο είναι η ισχύς $\Delta\varepsilon$ κάθε μηχανισμού αποκατάστασης, που προκύπτει έμμεσα από τον υπολογισμό του εμβαδού της κάθε κορυφής στο θερμόγραμμα αποπόλωσης. Η σχέση που δίνει την ισχύ είναι:

$$\Delta\varepsilon = \frac{P}{\varepsilon_0 E_p} = \frac{Q}{\varepsilon_0 A E_p} \quad (46)$$

, όπου A το εμβαδό διατομής του δοκιμίου και Q το φορτίο αποπόλωσης, που υπολογίζεται από τη γραφική ολοκλήρωση της καμπύλης του ρεύματος αποπόλωσης. Ένα γενικό θερμόγραμμα TSDC για δοκίμιο πολυουρεθάνης (polyurethane blend, polyuretahane/polyaminourethane 70/30) φαίνεται στο Σχήμα 3.7, που παριστάνει το ρεύμα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι τέσσερις διακριτές περιοχές αντιστοιχούν σε τέσσερις μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης. Ο μηχανισμός γ αποδίδεται σε τοπικές κινήσεις μικρών τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας, ο μηχανισμός β σε αποπροσανατολισμό συμπλόκων μοριακών διπόλων καρβονυλίου (C = O) – μορίων προσροφημένου νερού, ο μηχανισμός α στη συνεργασιακή κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων κατά την υαλώδη μετάβαση και ο μηχανισμός MWS (Maxwell – Wagner – Sillars), ο οποίος σχετίζεται με τη συσσώρευση ιόντων στις διεπιφάνειες μεταξύ μαλακών και σκληρών περιοχών της πολυουρεθάνης. Ο τελευταίος μηχανισμός, MWS, εμφανίζεται λόγω διαφορών στην αγωγιμότητα των διαφορετικών αυτών περιοχών. Αναφέρεται ότι οι μηχανισμοί αυτοί έχουν παρατηρηθεί στα περισσότερα συστήματα πολυουρεθάνης.

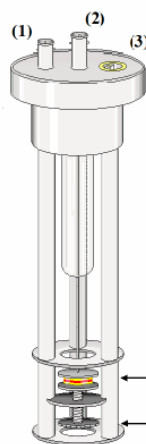


Σχήμα 3.7. Γενικό θερμόγραμμα TSDC για δοκίμιο πολυουρεθάνης.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου TSDC αποτελούν η γρήγορη και μη καταστροφική για το δοκίμιο εικόνα που παρέχεται για τους μηχανισμούς σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών, η υψηλή διακριτική της ικανότητα λόγω της ισοδύναμης συχνότητας (περίπου 10^{-3} Hz) και το γεγονός ότι οι μετρήσεις δεν επηρεάζονται από την ωμική αγωγιμότητα. Αυτό συμβαίνει διότι η διέγερση με το ηλεκτρικό πεδίο και η καταγραφή της απόκρισης συμβαίνουν σε διαφορετικές χρονικές περιόδους.

3.4.1. Πειραματική διάταξη TSDC

Η πειραματική διάταξη TSDC (Σχήμα 3.8) περιλαμβάνει την κυψελίδα μετρήσεων (Σχήμα 3.9), όπου και τοποθετείται το υπό μελέτη δοκίμιο, της εταιρείας Novocontrol, ηλεκτρόμετρο Keithley για την παροχή της τάσης πόλωσης και την καταγραφή του ρεύματος αποπόλωσης, σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας τύπου Quatro της εταιρείας Novocontrol, dewar υγρού αζώτου και αντλία κενού.



Σχήμα 3.8. (αριστερά) Διάταξη TSDC.

Σχήμα 3.9. (δεξιά) Κυψελίδα TSDC.

- (1) Παροχή ηλεκτρικής τάσης
- (2) Θέση ηλεκτρομέτρου
- (3) Υποδοχή θερμοστέυγους, για τον έλεγχο της θερμοκρασίας
- (4) Θέση τοποθέτησης δοκιμίου
- (5) κοιλίας σύσφιξης.

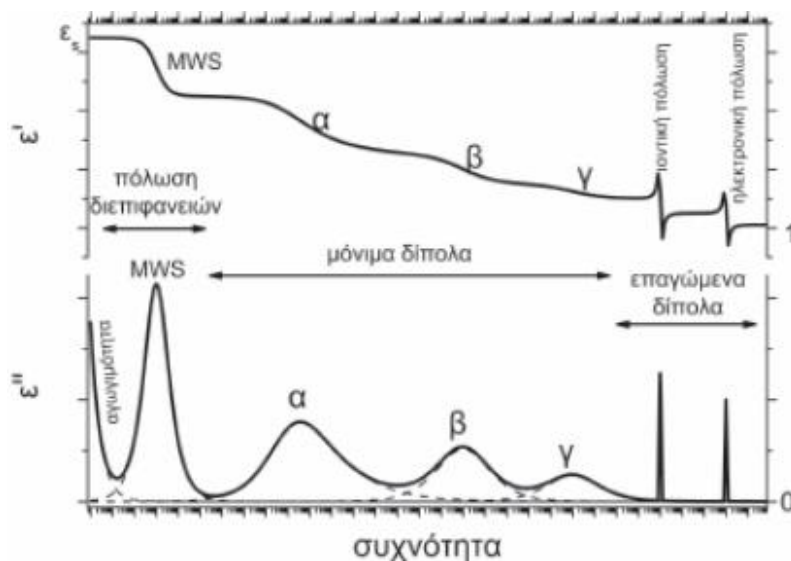
3.5. Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου – Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS)

Η τεχνική DRS χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (47)$$

, μέσα σε μία περιοχή συχνοτήτων από 10^{-5} Hz μέχρι 10^{-2} Hz, αντικατοπτρίζοντας έτσι τις διηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών. Αναφέρεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει τη μοριακή κινητική, με αποτέλεσμα τη μείωση των χρόνων αποκατάστασης και την αύξηση της συχνότητας εμφάνισης των μηχανισμών.

Από τους διάφορους μηχανισμούς πόλωσης που έχουν αναφερθεί, αυτοί που συνεισφέρουν στο εύρος συχνοτήτων της τεχνικής DRS είναι αυτοί που προκαλούνται από μόνιμα πολωμένα δίπολα, από τα επαγόμενα και από την πόλωση διεπιφανειών, που οφείλεται σε περιοχές με διαφορετική αγωγιμότητα. Στο Σχήμα 3.10 φαίνεται ένα θεωρητικό διάγραμμα των μεγεθών ε' και ε'' ως προς τη συχνότητα. Ο μηχανισμός που σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση ονομάζεται κύριος μηχανισμός α και οφείλεται σε κινήσεις της κύριας πολυμερικής αλυσίδας. Οι δευτερεύοντες μηχανισμοί καλούνται β και γ , αφορούν σε κινήσεις μικρότερων δίπολων και έχουν τοπικό χαρακτήρα. Σε μικρότερες, εν γένει συχνότητες, από αυτές που ενεργοποιούν τα μόνιμα δίπολα εμφανίζεται ο συνεργατικός μηχανισμός Maxwell – Wagner – Sillars (MWS). Σε ακόμα μικρότερες συχνότητες κυριαρχεί η κίνηση φορέων αγωγιμότητας, ενώ στις υψηλότερες συχνότητες βρίσκονται οι συνεισφορές των επαγόμενων δίπολων.



Σχήμα 3.10. Διηλεκτρική απόκριση υλικού στο πεδίο της συχνότητας.

Στην τεχνική DRS τα υλικά τοποθετούνται μεταξύ των οπλισμών πυκνωτή, ο οποίος τοποθετείται εντός της κυψελίδας μετρήσεων. Αυτή συνδέεται μέσω ομοαξονικών καλωδίων χαμηλού θορύβου με την παροχή ηλεκτρικής τάσης, το ηλεκτρόμετρο, το θερμοζεύγος για τον έλεγχο θερμοκρασίας και με μια αντλία κενού για τη δημιουργία ξηρού περιβάλλοντος. Έπειτα στον πυκνωτή εφαρμόζεται μικρού πλάτους ηλεκτρικό σήμα, υπό μορφή εναλλασσόμενης τάσης $V^*(\omega)$.

Το εφαρμοζόμενο χρονοεξαρτώμενο ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί πόλωση στο υλικό, η οποία μπορεί να εκφραστεί είτε με τη μορφή σύνθετης αγωγιμότητας (admittance) $Y^*(\omega)$, είτε με τη μορφή εμπέδησης (σύνθετης αντίστασης, impedance) $Z^*(\omega)$. Τα δύο αυτά μεγέθη συνδέονται μεταξύ τους ως εξής:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (48)$$

όπου $V^*(\omega)$ η εφαρμοζόμενη εναλλασσόμενη τάση $V^*(\omega) = \text{Re}(V_m e^{i\omega t})$ και $I^*(\omega)$ το ρεύμα που διέρχεται από το κύκλωμα. Επομένως εφαρμόζοντας τάση και μετρώντας το ρεύμα που διαρρέει το προσδιορίζεται η εμπέδηση καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης. Το ρεύμα ισούται με τη χρονική παράγωγο του φορτίου που εμφανίζεται στα ηλεκτρόδια λόγω της διέγερσης

$$Q^*(\omega, t) = C^*(\omega)V^*(\omega, t) \quad (49)$$

δηλαδή:

$$I^*(\omega, t) = i\omega C^*(\omega)V^*(\omega, t) \quad (50)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση της εμπέδησης:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)} \Rightarrow C^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)} \quad (51)$$

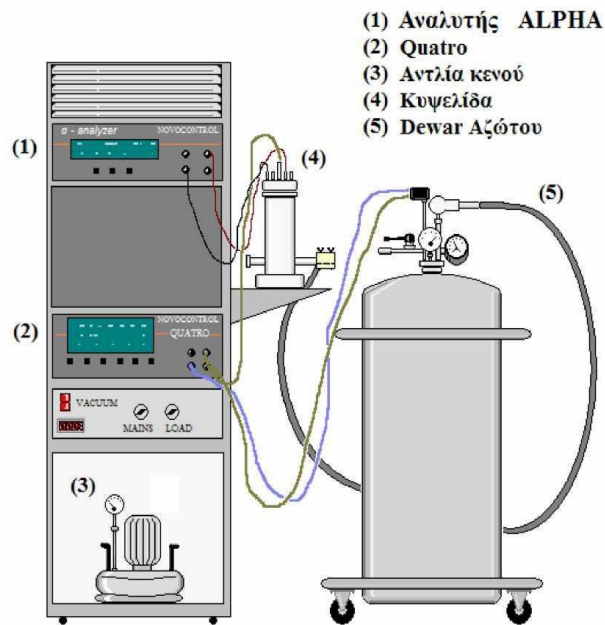
όπου $C^*(\omega)$ η σύνθετη χωρητικότητα του πυκνωτή, η οποία για ομογενές διηλεκτρικό είναι επίσης ίση με

$$C^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega)C_0. \quad (52)$$

Με τον τρόπο αυτό, η αρχική πληροφορία για την εμπέδηση μεταφράζεται στην πολύ πιο χρήσιμη εξίσωση της διηλεκτρικής σταθεράς.

3.5.1. Πειραματική διάταξη DRS

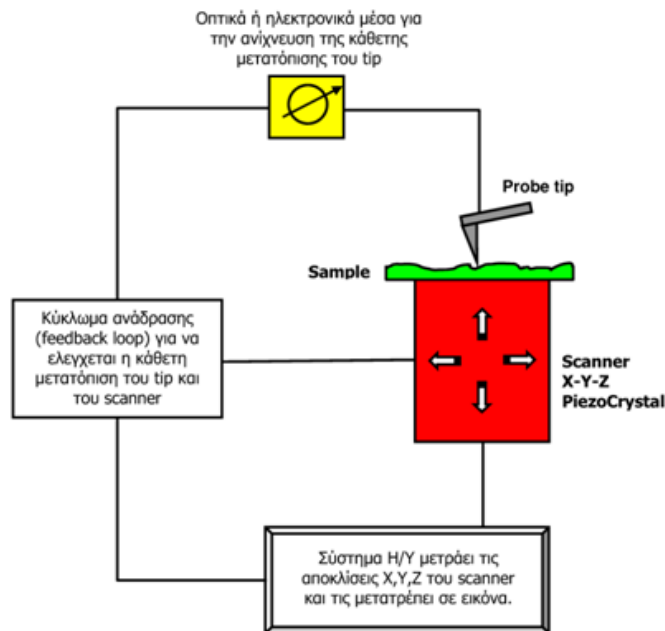
Η πειραματική διάταξη DRS που περιλαμβάνει την κυψελίδα μετρήσεων μέσα στην οποία τοποθετείται ο πυκνωτής με το μελετώμενο υλικό, έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή με το λογισμικό WinDETA και τα συστήματα Quatro και Alpha Analyzer της Novocontrol. Το σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας Quatro Cryosystem Novocontrol απαρτίζεται από κρυοστάτη, μονάδα ψύξης - θέρμανσης αερίου, μονάδα δημιουργίας διαφοράς πίεσης μεταξύ υγρού αζώτου και κυψελίδας, αντλία κενού, dewar υγρού αζώτου, γεννήτρια και το Quatro system controller που παρακολουθεί τη θερμοκρασία, την πίεση στο dewar και τις θερμοκρασίες δοκιμίου και αερίου (Σχήμα 3.11).



Σχήμα 3.11. Πειραματική διάταξη DRS.

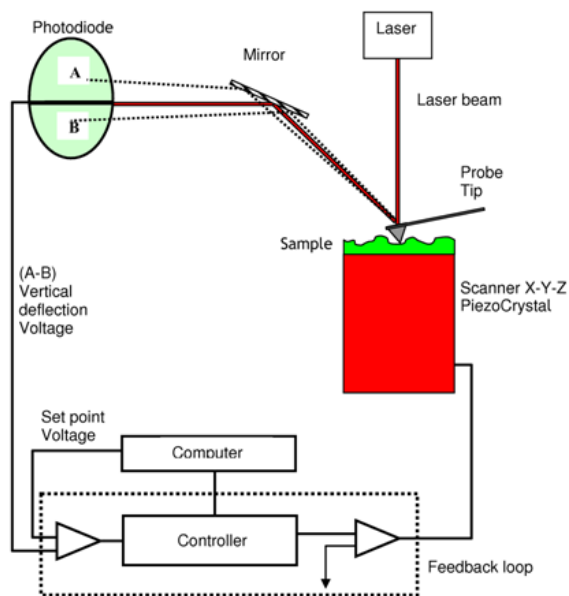
3.6. Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης – Atomic Force Microscopy (AFM)

Τα μικροσκόπια σάρωσης ακίδας αποτελούν μια οικογένεια οργάνων που χρησιμοποιούνται για την μελέτη της επιφάνειας των υλικών από την κλίμακα των δεκάδων μικρομέτρων ως μερικά Å. Τα θεμελιώδη συστατικά γύρω από τα οποία δομούνται αυτά τα όργανα είναι μία ακίδα (probe tip) και ένας σαρωτής-πιεζοκρύσταλλος (scanner, Σχήμα 3.12). Η ακίδα είναι το εργαλείο με το οποίο εξερευνάται η επιφάνεια του υλικού, ενώ ο πιεζοκρύσταλλος ελέγχει και καθορίζει την ακριβή θέση της ακίδας σε σχέση με την επιφάνεια, μετακινώντας το δείγμα κάθετα και παράλληλα προς αυτήν.



Σχήμα 3.12. Γενική λειτουργία μικροσκοπίων σάρωσης ακίδας.

Η διαδικασία για την λήψη της τοπογραφίας με το AFM φαίνεται στο Σχήμα 3.13 και μπορεί να περιγραφεί ως εξής: Καθώς η ακίδα σαρώνει το δείγμα, λόγω των ανωμαλιών στην επιφάνεια, ασκούνται διαφορετικές δυνάμεις που αναγκάζουν τον πρόβολο (cantilever) να λυγίζει. Μια δέσμη laser ανακλάται στο πίσω μέρος του προβόλου καταλήγοντας σε μια φωτοδιόδο. Οι αποκλίσεις της ακίδας λόγω της τοπογραφίας ανιχνεύονται και καταγράφονται υπό μορφή τάσης στην έξοδο της φωτοδιόδου. Η δύναμη μεταξύ ακίδας και δείγματος καθορίζεται από την τάση στη φωτοδιόδο.



Σχήμα 3.13. Διαδικασία για την λήψη της τοπογραφίας με το AFM.

Αρχικά προεπιλέγεται μια τάση (setpoint) της οποίας η τιμή μεταβάλλεται εξαιτίας του ανάγλυφου της επιφάνειας κατά την διάρκεια της σάρωσης. Η τοπογραφία της επιφάνειας λαμβάνεται με την απαίτηση η τάση, άρα και η δύναμη μεταξύ δείγματος και ακίδας, να διατηρείται σταθερή. Στη συνέχεια η τάση οδηγείται σε έναν ελεγκτή (Controller), όπου υπάρχει η δυνατότητα μέσω ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή να μεταβληθεί. Ο ελεγκτής επικοινωνεί με τον scanner επιβάλλοντας του να ανέβει ή να κατέβει ώστε η εν λόγω τάση άρα και δύναμη μεταξύ ακίδας δείγματος να παραμένει σταθερή. Ο πιεζοκρύσταλλος αντιλαμβάνεται, δηλαδή, μέσω του κυκλώματος ανάδρασης, την μετατόπιση της δέσμης του laser στη φωτοδίοδο και μετακινείται ανάλογα κατά z ώστε να επαναφέρει την δέσμη στην αρχική της θέση (Setpoint). Έτσι σταθεροποιείται και η δύναμη μεταξύ ακίδας και δείγματος. Η μετατόπιση του πιεζοκρυστάλλου κατά z στην θέση (x,y), καταγράφεται από ηλεκτρονικό υπολογιστή και λαμβάνεται η τοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος.

Ανάλογα με τον τρόπο επαφής ακίδας και δείγματος, η μικροσκοπία ατομικής δύναμης διακρίνεται στην μέθοδο με συνεχή επαφή (Contact Mode) και στην μέθοδο με περιοδική επαφή (Tapping Mode).

3.6.1. Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης με Συνεχή Επαφή – AFM – Contact Mode

Χρησιμοποιείται κυρίως σε σκληρά και ανθεκτικά δείγματα. Οι ακίδες σε αυτή την περίπτωση είναι φτιαγμένες συνήθως από Silicon Nitride, με ακτίνα καμπυλότητας μικρότερη των 20 nm. Η ακίδα βρίσκεται σε συνεχή επαφή με το δείγμα και όπως είπαμε παραπάνω επιδίωξη του οργάνου είναι η δύναμη μεταξύ ακίδας και δείγματος να διατηρείται σταθερή. Ο πρόβος

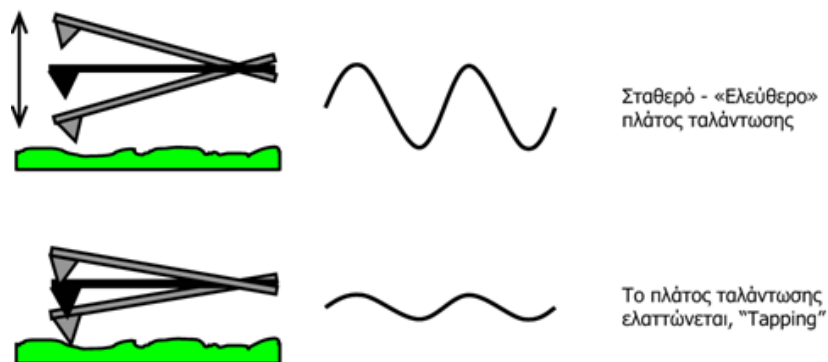
(cantilever) που συγκρατεί την ακίδα έχει σταθερά ελατηρίου μικρότερη από την σταθερά της δύναμης που συγκρατεί τα άτομα μεταξύ τους σε ένα στερεό.

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγεται το σχετικά χαμηλό κόστος της ακίδας, ενώ μειονέκτημά της αποτελεί η καταστροφή ή αλλοίωση μαλακών και εύθραυστων δειγμάτων από την άσκηση μεγάλων σχετικά δυνάμεων. Η μέθοδος ενδείκνυται για δοκίμια που δεν συγκρατούν στην επιφάνειά τους ακαθαρσίες, αφού αυτές είναι δυνατόν να παρασυρθούν από την ακίδα και να αλλοιώσουν τη λαμβανόμενη τοπογραφία.

3.6.2. Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης με Περιοδική Επαφή – AFM Tapping Mode

Χρησιμοποιείται κυρίως σε μαλακά και εύθραυστα δείγματα (πολυμερή, gels κλπ). Οι ακίδες σε αυτή την περίπτωση είναι φτιαγμένες συνήθως από Si n-τύπου με ακτίνα καμπυλότητας μικρότερη των 10 nm. Η ακίδα έχει περιοδική επαφή με το δείγμα (Σχήμα 3.14). Σε αυτή την περίπτωση ο πρόβολος ταλαντώνεται αρχικά ελεύθερα και καθώς η ακίδα πλησιάζει στο κατώτερο σημείο της ταλάντωσης χτυπάει ελαφρά (tapping) το δείγμα και το πλάτος ελαττώνεται. Αυτό το πλάτος ταλάντωσης προσπαθεί το όργανο να το διατηρεί σταθερό (setpoint). Αλλαγή του πλάτους ταλάντωσης του προβόλου, (αλλαγή δύναμης μεταξύ ακίδας και δείγματος), λόγω ανωμαλίας της επιφάνειας, ανιχνεύεται μέσω της δέσμης του laser που ανακλάται από τον πρόβολο στην φωτοδίοδο. Ο πιεζοκρύσταλλος αντιλαμβάνεται την μεταβολή πλάτους ταλάντωσης της δέσμης του laser στη φωτοδίοδο (μέσω του κυκλώματος ανάδρασης) και μετακινείται ανάλογα κατά z ώστε να επαναφέρει το πλάτος ταλάντωσης του προβόλου στην τιμή που έχει καθοριστεί από το setpoint. Έτσι σταθεροποιείται και η δύναμη ακίδας - δείγματος.

Παρόλο που οι ακίδες για τη μέθοδο tapping mode είναι υψηλού κόστους, στα πλεονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγονται η ελαχιστοποίηση των δυνάμεων που ασκούνται στο δείγμα, η μη μεταφορά ακαθαρσιών από την ακίδα, ενώ ενδείκνυται για μαλακά και εύθραυστα υλικά.



Σχήμα 3.14. Tapping Mode AFM.

4. ΥΛΙΚΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

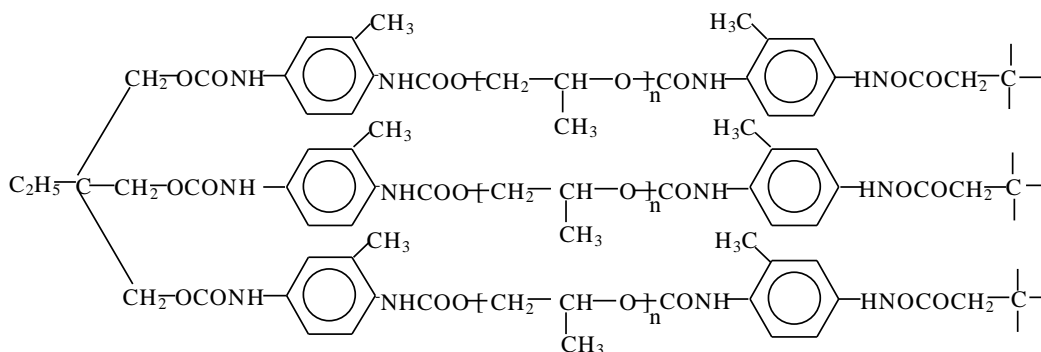
Τα υλικά που μελετήθηκαν για την παρούσα εργασία είναι ημι-αλληλοδιαπλεκόμενα πολυμερικά δίκτυα (semi-InterPenetrating Networks, semi-IPNs) πολυουρεθάνης (PolyUrethane – PU) και πολύ(υδροξυαιθυλικού) μεθακρυλεστέρα (Poly(HydroxyEthyl) MethAcrylate – PHEMA), με προσθήκη νανοσωματιδίων πυριτίας.

Πιο συγκεκριμένα, η πολυουρεθάνη βρίσκεται σε μορφή πλέγματος, μέσα στο οποίο παρεμβάλλονται αλυσίδες PHEMA σε αναλογία βάρους 83:17 και 63:37. Σε κάποιες από τις παραπάνω πολυμερικές μήτρες έχουν διασπαρθεί νανοσωματίδια πυριτίας (densil) σε περιεκτικότητες 3 wt%, 5 wt%, 10 wt% και 15 wt%.

Όλα τα υλικά παρασκευάστηκαν στο Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Science στο Κίεβο της Ουκρανίας.

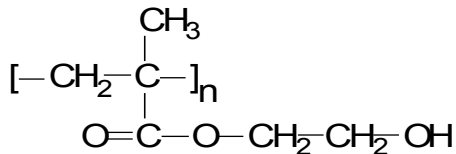
4.1. Παρασκευή των υλικών μελέτης

Η διακλαδισμένη πολυουρεθάνη παρασκευάστηκε μέσω της προσθήκης τριμεθυλικού προπανίου (TMP), δι-ισοκυανικού τολουενίου (TDI) και πολύ(οξυπροπυλενο) γλυκόλης (PPG) με μοριακό βάρος 2000g / mol. Ο μοριακός τύπος της PU φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 4.1):



Σχήμα 4.1. Μοριακός τύπος PU.

Στη συνέχεια η η πολυουρεθάνη εμβαπτίστηκε στο μονομερές του 2 – υδροξυαιθυλικού μεθακρυλεστέρα (HEMA) με φωτοεκκινητή, και ακολούθησε φωτοπολυμερισμός. Ο μοριακός τύπος του δεύτερου πολυμερούς, PHEMA, φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 4.2):



Σχήμα 4.2. Μοριακός τύπος PHEMA.

Για την παρασκευή των νανοσύνθετων υλικών, πυριτία (densil) διασπάρθηκε στο πολυμερικό δίκτυο κατά τη διάρκεια της σύνθεσης της πολουρεθάνης, σε περιεκτικότητες 3 wt%, 5 wt%, 10 wt% και 15 wt%. Τα νανοσύνθετα υλικά τοποθετήθηκαν σε κενό (10^{-5} Pa) στους 80°C για 36 ώρες προτού σταθεροποιηθεί το βάρος τους. Αναφέρεται και πάλι ότι η σύνθεση του πολυμερικού δικτύου είναι 83 wt% PU – 17 wt% PHEMA και 63wt% PU – 37 wt% PHEMA. Τα νανοσωματίδια πυριτίας (densil) που διασπάρθηκαν στις μήτρες έχουν τροποποιηθεί μέσω μηχανο-ροφητικής μεθόδου, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της τραχύτητας της επιφάνειας των σωματιδίων, καθώς και της πορωσιότητάς τους. Η ενεργός επιφάνεια των σωματιδίων είναι 300 m²/g. [1]

4.2. Κωδικοποίηση ονομάτων μελετώμενων υλικών

Τα υλικά που μελετήθηκαν για την παρούσα εργασία ήταν 17 στον αριθμό. Στον Πίνακα 4.1 φαίνεται η κωδικοποίηση που επιλέχθηκε για την ονομασία τους, χάριν διευκόλυνσης και συντομίας. Στις πειραματικές διαδικασίες όπου μετρήθηκε το PHEMA και το densil, χρησιμοποιήθηκαν οι ονομασίες τους χωρίς αλλαγή.

Υλικά μελέτης		
1	densil (nanofiller)	densil
2	PHEMA	PHEMA
3	PU	0/0
4	PU + 3 wt% densil	0/3
5	PU + 5 wt% densil	0/5
6	PU + 10 wt% densil	0/10
7	PU + 15 wt% densil	0/15
8	PU + 17 wt% PHEMA	17/0
9	PU + 17 wt% PHEMA + 3 wt% densil	17/3
10	PU + 17 wt% PHEMA + 5 wt% densil	17/5
11	PU + 17 wt% PHEMA + 10 wt% densil	17/10
12	PU + 17 wt% PHEMA + 15 wt% densil	17/15
13	PU + 37 wt% PHEMA	37/0
14	PU + 37 wt% PHEMA + 3 wt% densil	37/3
15	PU + 37 wt% PHEMA + 5 wt% densil	37/5
16	PU + 37 wt% PHEMA + 10 wt% densil	37/10
17	PU + 37 wt% PHEMA + 15 wt% densil	37/15

Πίνακας 4.1. Κωδικοποίηση μελετώμενων υλικών.

4.3. Σκέδαση Ακτινών X σε Μικρές Γωνίες - Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

4.3.1. Μέθοδος

Η σκέδαση ακτινών X υπό μικρές γωνίες είναι μια μέθοδος χαρακτηρισμού των υλικών κατά την οποία η ελαστική σκέδαση των ακτινών X (μήκος κύματος 0,1 nm - 0,2 nm) από ένα δείγμα το οποίο έχει ανομοιογένεια, σε κλίμακα nm, καταγράφονται σε πολύ μικρές γωνίες, της τάξης των μόλις 0,1° - 10°. Αυτή η γωνιακή περιοχή περιέχει πληροφορίες σχετικά με το σχήμα και το μέγεθος των μακρομορίων, τα μεγέθη των πόρων, και άλλα δεδομένα. Η μέθοδος SAXS είναι ικανή να παρέχει δομικές πληροφορίες για μακρομόρια μεγεθών μεταξύ 5 nm και 25 nm. Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της δομής σε επίπεδο μικροκλίμακας και νανοκλίμακας συστημάτων σωματιδίων, παρέχοντας πληροφορίες για παραμέτρους που σχετίζονται με το μέσο μέγεθος των σωματιδίων, το σχήμα, τη διασπορά τους, κ.ά.. Η μέθοδος είναι ακριβής, μη καταστρεπτική και συνήθως απαιτεί πολύ μικρή προετοιμασία του δείγματος. Η εφαρμογή της μεθόδου είναι πλέον ιδιαίτερος ευρεία σε μελέτη υλικών όπως κολλοειδή όλων των τύπων, πολυμερή, πλαστικά, πρωτεΐνες, μέταλλα, ακόμα και τρόφιμα και φαρμακευτικά προϊόντα, ενώ χρησιμοποιείται και σε διαδικασίες ελέγχου ποιότητας.

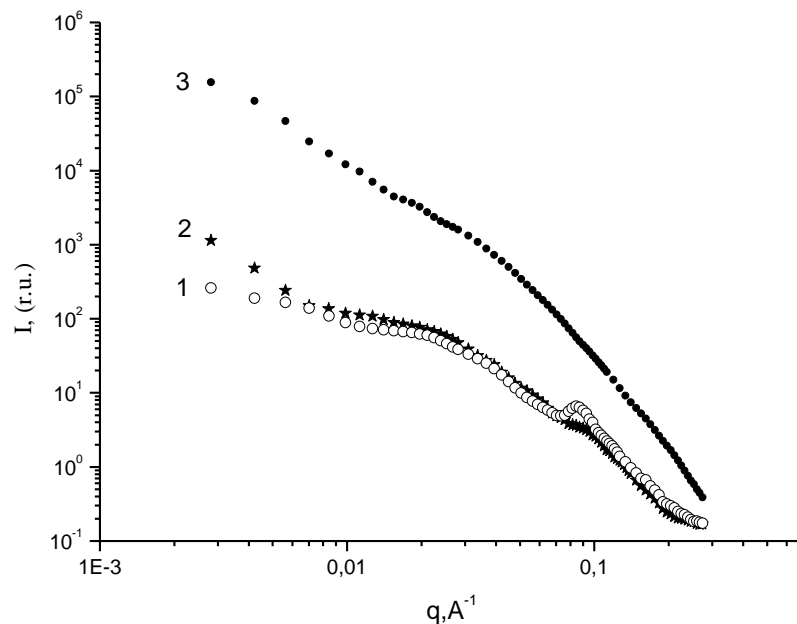
Σε ένα όργανο SAXS μια μονοχρωματική δέσμη των ακτινών X στοχεύεται σε ένα δείγμα, από το οποίο μερικές από τις ακτίνες X σκεδάζονται, ενώ οι περισσότερες απλά περνούν από το δείγμα χωρίς να αλληλεπιδρούν με αυτό. Η διασπαρθείσες ακτίνες X σχηματίζουν ένα πρότυπο σκέδασης το οποίο στη συνέχεια ανιχνεύεται σε έναν ανιχνευτή. Το πρότυπο σκέδασης περιέχει τις πληροφορίες σχετικά με τη δομή του δείγματος. Το σημαντικό πρόβλημα που πρέπει να ξεπεραστεί σε όργανα SAXS είναι ο διαχωρισμός της ασθενούς σκεδαζόμενης έντασης από την ισχυρή κύρια δέσμη. Όσο μικρότερη είναι η επιθυμητή γωνία, τόσο πιο δύσκολα γίνεται αυτό.

4.3.2. Πειραματικά Αποτελέσματα SAXS

Με τη μέθοδο σκέδασης ακτινών X σε μικρές γωνίες μελετήθηκαν τόσο τα IPNs όσο και τα νανოსύνθετα δοκίμια, στο Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, όπου και παρασκευάστηκαν. Ως πηγή ακτινών X χρησιμοποιήθηκε γραμμή CuK_α , ενώ η συλλογή δεδομένων αφορούσε σαρώσεις των ακτινών που σκεδάστηκαν σε γωνίες μεταξύ 0.03° και 4.0°, οι οποίες αντιστοιχούν σε κυματανύσματα q μεταξύ 0.022 nm⁻¹ και 2.86 nm⁻¹, όπως προέκυψαν από τη σχέση $q = 4\pi\sin\theta / \lambda$, όπου θ είναι το ήμισυ της γωνίας περίθλασης 2θ και $\lambda = 0,154$ nm είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας X. Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε τοπικές μεταβολές της πυκνότητας του υλικού εξαιτίας της ανομοιογένειας που προκαλούν οι δύο κατά βάρος περιεκτικότητες σε PHEMA (17 wt% και 37 wt%) και της διασποράς του densil. Τα αποτελέσματα SAXS έχουν τη μορφή γραφικών παραστάσεων της έντασης της σκέδασης I σε αυθαίρετες μονάδες, συναρτήσει του q , σε μονάδες αντίστροφου Å.

Αρχικά εξήχθησαν οι καμπύλες σκέδασης μικρών γωνιών για τις μήτρες PU_PHEMA(17 wt%), PU_PHEMA(37 wt%) και για το έγκλεισμα densil (Σχήμα 4.3). Για τις δύο μήτρες συμπεραίνεται ότι αποτελούν συστήματα με μερικό διαχωρισμό δύο μικροφάσεων, όπου παρουσιάζονται δύο επίπεδα ετερογένειας: το πρώτο επίπεδο αφορά στην περιοδικότητα λόγω διαφοράς πυκνότητας των δύο φάσεων και είναι περίπου 30 - 40Å, ενώ δημιουργείται στα πρώτα στάδια παρασκευής του υλικού. Το δεύτερο επίπεδο αφορά σε μεταγενέστερο διαχωρισμό μικροφάσεων και χαρακτηρίζεται από περιοχές σχεδόν αμιγούς πολυουρεθάνης και περιοχές PHEMA που εμπεριέχουν και αλυσίδες PU.

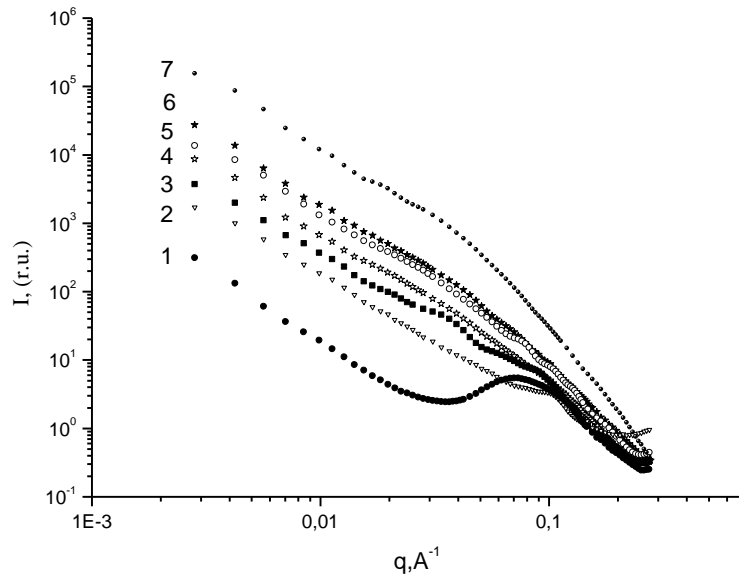
Η αντίστοιχη καμπύλη SAXS για το δείγμα των νανοσωματιδίων δίνει μία σχεδόν λεία επιφάνεια και τη διάμετρο των συσσωματωμάτων που σχηματίζουν ίση με περίπου 13 nm. Τονίζεται ότι η περιοδικότητα των φάσεων της αμιγούς πολυουρεθάνης είναι περίπου 8 nm.



Σχήμα 4.3. Ένταση σκέδασης I σε συνάρτηση με το άνυσμα σκέδασης q , για τις μήτρες PU_PHEMA17% (1), PU_PHEMA37% (2) και για το densil (3).

Στη συνέχεια μελετήθηκαν τα δοκίμια 0/1, 0/3, 0/5, 0/10 και 0/15 (Σχήμα 4.4). Παρατηρήθηκε μεγάλη αλλαγή στη μορφή των καμπυλών σκέδασης, με τη μορφή συστηματικά αυξανόμενης έντασης σκέδασης I καθώς αυξάνεται η κατά βάρος περιεκτικότητα των δοκιμίων σε έγκλεισμα. Συγκεκριμένα, τα δείγμα 0/3 παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με την PU, ταυτόχρονα με την αύξηση της έντασης I . Στα δοκίμια με περιεκτικότητες σε densil 3 – 15 wt%, η εικόνα διαφοροποιείται, αφού έχει χάσει τελείως τη συνεισφορά από τη συμπεριφορά της PU. Συμπεραίνεται από τα παραπάνω ότι στα δοκίμια με αυτές τις περιεκτικότητες σε densil,

πυρήνες σκέδασης φαίνεται να αποτελούν κατά κύριο λόγο τα νανοσωματίδια, εφόσον η σκέδαση από αυτά είναι τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτήν της μήτρας PU.

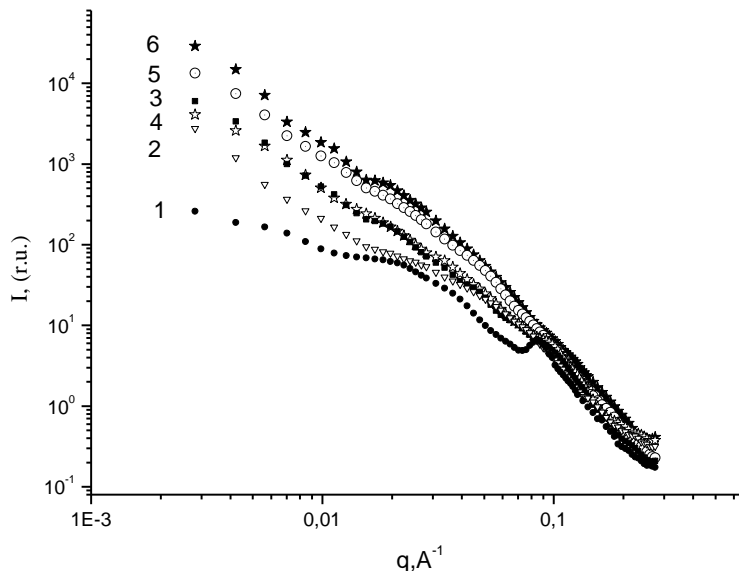


Σχήμα 4.4. Ένταση σκέδασης I σε συνάρτηση με το άνυσμα σκέδασης q , για τα δοκίμια 0/0 (1), 0/1 (2), 0/3 (3), 0/5 (4), 0/10 (5), 0/15 (6) και για το densil (7).

Για βαθύτερη κατανόηση των δομικών αλλαγών στα δοκίμια PU – densil, πρέπει κανείς να λάβει υπόψη του ότι το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων (~ 13 nm) είναι περίπου δύο φορές μεγαλύτερο από την περιodicότητα των φάσεων της PU (~ 8 nm). Σημαντικό είναι επίσης ότι για την παρασκευή των νανοςύνθετων υλικών η πυριτία διασπάρθηκε στο πολυμερικό δίκτυο κατά τη διάρκεια της σύνθεσης της πολυουρεθάνης, που σημαίνει ότι ο σχηματισμός της PU γίνεται παρουσία εγκλείσματος. Η επιφάνεια του εγκλείσματος επηρεάζει το σχηματισμό της πολυμερικής μήτρας και άρα το γεγονός ότι ακόμα και το δοκίμιο 0/1 σκεδάζει σχεδόν χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η συνεισφορά της PU, αποτελεί ισχυρή ένδειξη καλής διασποράς του εγκλείσματος στο νανοςύνθετο.

Περνώντας στα αποτελέσματα SAXS για τα semi-IPNs που αποτελούνται από PU και γραμμικό PHEMA σε περιεκτικότητα 17 wt% (Σχήμα 4.5), είναι προφανής η έντονη αλλαγή του τρόπου που σκεδάζουν τα νανοςύνθετα σε σχέση με τη μήτρα. Η συμπεριφορά αυτή μοιάζει αρκετά με αυτή του Σχήματος 5.4, όπου στα νανοςύνθετα η ένταση της σκέδασης αυξάνει με την περιεκτικότητα σε densil. Η σύγκριση των πειραματικών αυτών αποτελεσμάτων με αυτά που προκύπτουν από το Σχήμα 4.4 οδηγεί στο έμμεσο συμπέρασμα ότι η ομογενής διασπορά του

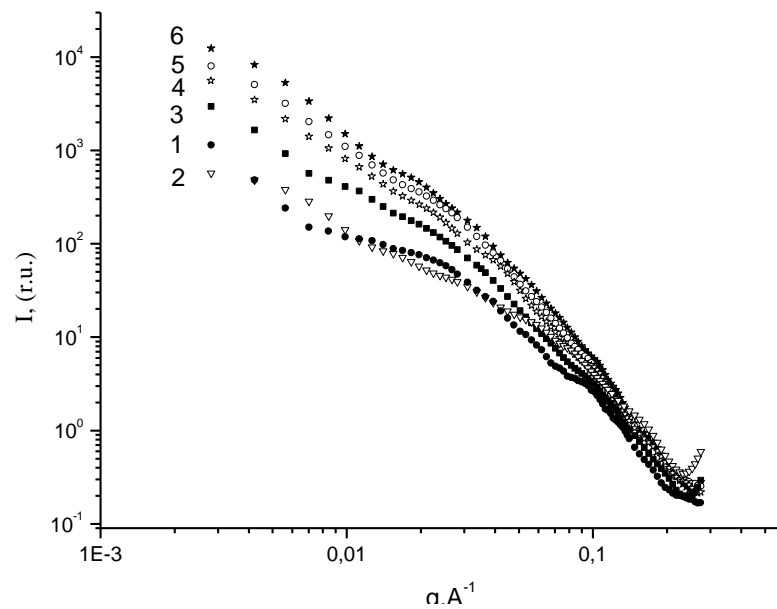
εγκλείσματος στη μήτρα της PU, όπως αυτή πριν παρατηρήθηκε στο 1 wt%, στην περίπτωση της μήτρας PU_PHEMA(17 wt%) αυξάνεται σε περιεκτικότητα 3 wt%.



Σχήμα 4.5. Ένταση σκέδασης I σε συνάρτηση με το άνυσμα σκέδασης q , για τα δοκίμια 17/0 (1), 17/1 (2), 17/3 (3), 17/5 (4), 17/10 (5) και 17/15 (6).

Χωρίς σημαντικές διαφορές είναι και η συμπεριφορά που παρουσιάζουν τα semi-IPNs PU_PHEMA(37 wt%) (Σχήμα 4.6). Από σύγκριση, όμως των καμπυλών σκέδασης 37/0 και 37/1 με τις αντίστοιχες 17/0 και 17/1, παρατηρείται ότι αυτές της πρώτης περίπτωσης είναι πιο κοντά μεταξύ τους. Η παρατήρηση αυτή αποτελεί έμμεση ένδειξη ότι το έγκλεισμα στα semi-IPNs με 37 wt% PHEMA έχει διασπαρθεί τόσο στις μαλακές φάσεις της PU, όσο και στις περιοχές του PHEMA. Περαιτέρω ανάλυση έδειξε ότι καλύτερη διασπορά εγκλείσματος στα νανοσύνθετα PU_PHEMA(37 wt%) εμφανίζεται στα δοκίμια με περιεκτικότητα μέχρι 5 wt% σε densil.

Η άνοδος του ποσοστού ομοιογένειας στη διασπορά του densil, όπως αυτή περιγράφηκε στα παραπάνω, είναι πιθανά το αποτέλεσμα της αναδιοργάνωσης της PU με την προσθήκη densil κατά την παρασκευή των υλικών. Για την παρασκευή των νανοσύνθετων υλικών, η πυριτία διασπάρθηκε στο πολυμερικό δίκτυο κατά τη διάρκεια της σύνθεσης της πολυουρεθάνης και στη συνέχεια η πολυουρεθάνη εμβαπτίστηκε στο μονομερές του HEMA. Κατά τη διαδικασία αυτή αποδομήθηκαν πιθανά κάποια συσσωματώματα του densil, με αποτέλεσμα να βελτιωθεί η διασπορά των νανοσωματιδίων στο υλικό.



Σχήμα 4.6. Ένταση σκέδασης I σε συνάρτηση με το άνυσμα σκέδασης q , για τα δοκίμια 37/0 (1), 37/1 (2), 37/3 (3), 37/5 (4), 37/10 (5) και 37/15 (6).

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1. Ισόθερμη υδάτωση – Equilibrium Sorption Isotherms (ESI)

Στόχος σε αυτή την πειραματική διαδικασία είναι ο προσδιορισμός του ποσοστού νερού που προσροφούν τα IPNs PU – PHEMA και η καθαρή PU σε διάφορα περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας (relative humidity: 2%, 19%, 43%, 64%, 85%, 95% και 98%) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι συγκεκριμένες συνθήκες σχετικής υγρασίας επετεύχθησαν μέσω της παρασκευής υπέρκορων διαλυμάτων αλάτων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.1. Τα διαλύματα αυτά τοποθετήθηκαν μέσα στους υγραντήρες μαζί με τα δοκίμια και αφέθηκαν να ισορροπήσουν για 5 μέρες κατά μέσο όρο.

Σχετική υγρασία (relative humidity %)	Άλατα
2	P ₂ O ₅ (phosphorus pentoxide)
19	CaBr ₂ (calcium bromide)
43	K ₂ CO ₃ (potassium carbonate)
64	CoCl ₂ (cobaltous chloride)
85	KCl (potassium chloride)
95	KNO ₃ (potassium nitrate)
98	K ₂ SO ₄ (potassium sulfate)

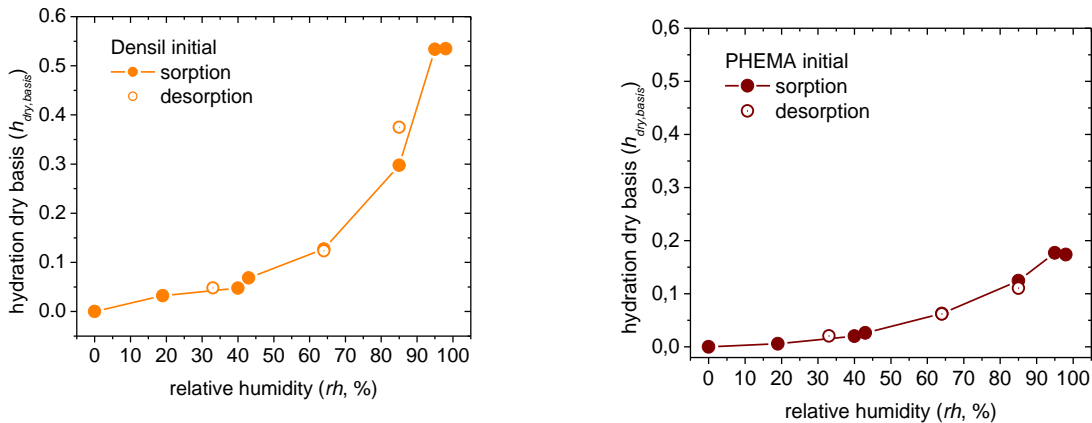
Πίνακας 5.1. Άλατα που χρησιμοποιήθηκαν για τα περιβάλλοντα συγκεκριμένης σχετικής υγρασίας, σε θερμοκρασία 25°C.

Η υδάτωση για κάθε δοκίμιο υπολογίστηκε ως εξής:

$$h = \frac{m_{\text{water}}}{m_{\text{hydrated}}} = \frac{m_{\text{hydrated}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{hydrated}}} \quad (53)$$

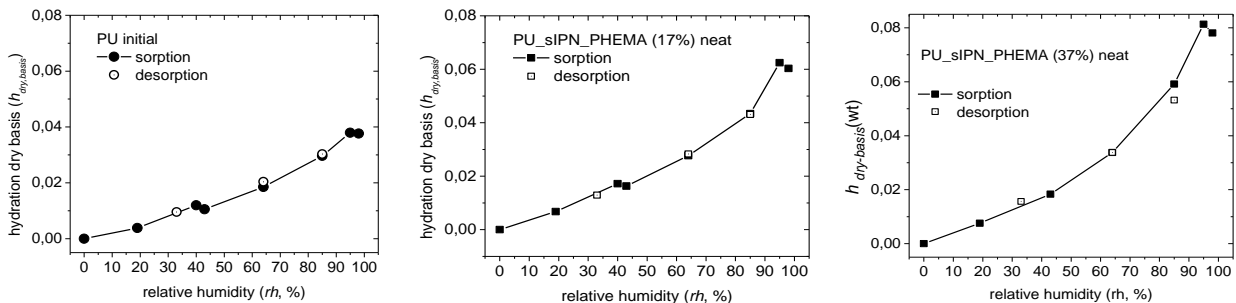
όπου m_{hydrated} είναι η μάζα του δοκιμίου μετά την παραμονή του στο περιβάλλον της εκάστοτε σχετικής υγρασίας για 5 περίπου μέρες και m_{dry} είναι η μάζα του δοκιμίου μετά από παραμονή του στο περιβάλλον της ελάχιστης σχετικής υγρασίας, δηλαδή τη 2%. Όλες οι μάζες μετρήθηκαν με τη χρήση ζυγού ακριβείας Mettler Toledo, ακριβείας της τάξης των 10^{-5} g.

Ακολουθούν οι καμπύλες ισόθερμης υδάτωσης συναρτήσεως της σχετικής υγρασίας, ξεκινώντας από το densil και το PHEMA (Σχήμα 5.1). Όπως αναμενόταν, η υδροφιλικότητα της πυριτίας είναι ιδιαίτερα υψηλή, αφού σε περιβάλλον της μέγιστης σχετικής υγρασίας η υδάτωση της ξεπερνά το 50 wt%. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην παρουσία των υδροξυλικών ομάδων (Si – OH) της επιφάνειάς της. Έντονη υδροφιλικότητα παρουσιάζει και το πολυμερές PHEMA, το οποίο σε περιβάλλον μέγιστης σχετικής υγρασίας υδατώνεται κατά 18 wt% περίπου.



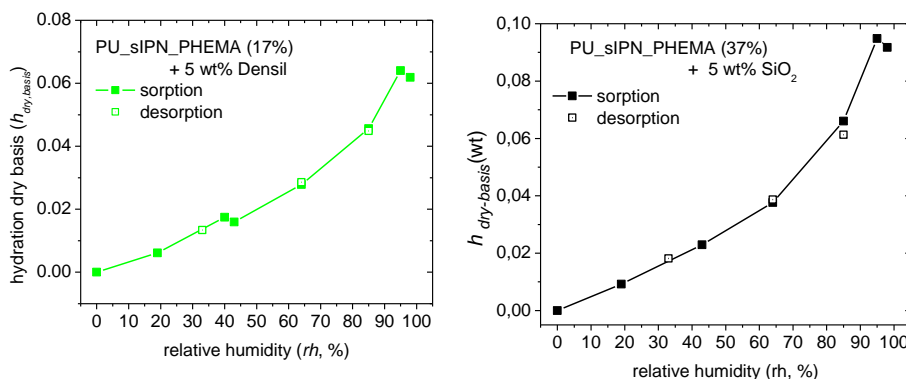
Σχήμα 5.1. Καμπύλες ισόθερμης υδάτωσης για το densil και το PHEMA.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται μία σύγκριση των καμπυλών ισόθερμης υδάτωσης για τις τρεις μήτρες (Σχήμα 5.2), προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για την επίδραση του PHEMA στην υδάτωση. Στην περίπτωση της αμιγούς πολυουρεθάνης παρατηρείται μειωμένη υδροφιλικότητα, όπως αναμενόταν, με μέγιστη υδάτωση λίγο κάτω από 4 wt%. Η συμπεριφορά αυτή αλλάζει αρκετά με την εισαγωγή 17% του υδρόφιλου πολυμερούς PHEMA, αφού η μέγιστη υδάτωση ξεπερνάει το 6 wt%, ενώ προσθέτοντας στην πολυουρεθάνη 37% PHEMA, ξεπερνάει το 8 wt% σε συνθήκες μέγιστης σχετικής υγρασίας. Προφανώς το PHEMA διατηρεί την υδροφιλικότητά του, η οποία αυξάνεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό του στο υλικό.



Σχήμα 5.2. Καμπύλες ισόθερμης υδάτωσης για τις μήτρες PU, PU_17%PHEMA και PU_37%PHEMA.

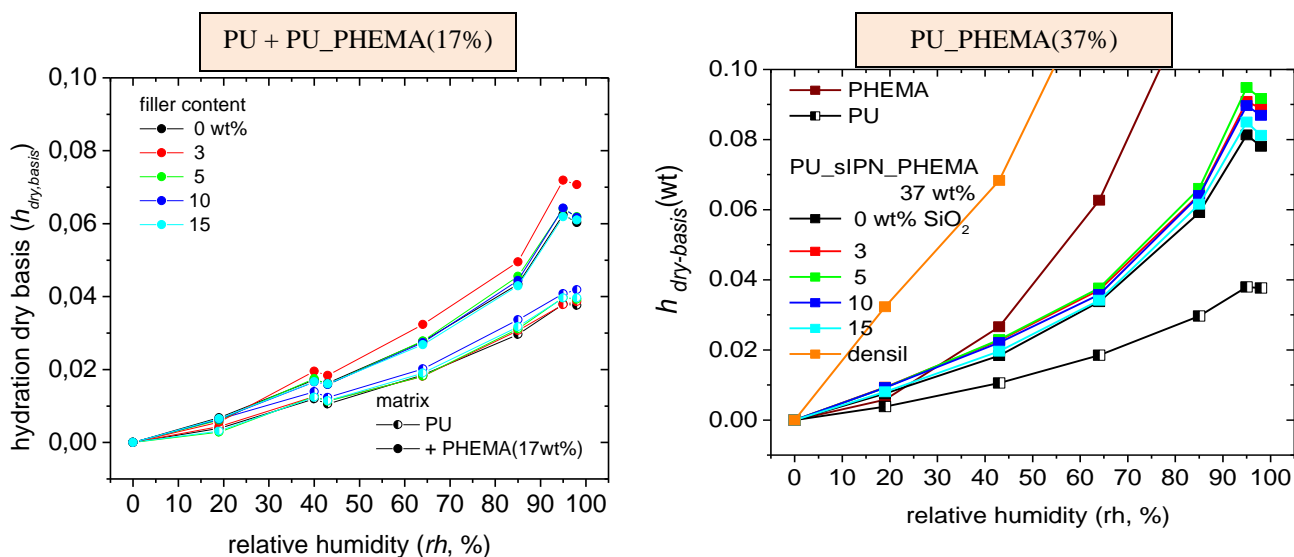
Η προσθήκη εγκλείσματος πυριτίας στα υλικά δεν άλλαξε σημαντικά τη μέχρι τώρα εικόνα, παρόλη την ιδιαίτερη υδροφιλικότητα του densil, η οποία και καταστέλλεται στα νανοσύνθετα (Σχήμα 5.3). Όλα τα νανοσύνθετα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, σχεδόν ανεξάρτητα από το ποσοστό εγκλείσματος, φτάνοντας σε περιβάλλον μέγιστης σχετικής υγρασίας rh 98% τις τιμές υδάτωσης μεταξύ 6 wt% και 9 wt%. Οι καμπύλες ESI για κάθε δείγμα ξεχωριστά παρουσιάζονται στο παράρτημα.



Σχήμα 5.3.

Καμπύλες
ισόθερμης
υδάτωσης για τα
νανοσύνθετα
17/5 και 37/5.

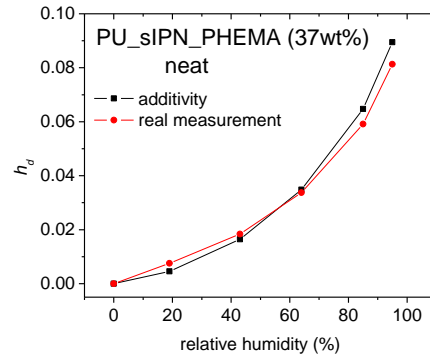
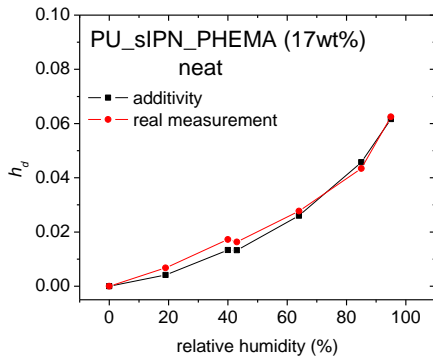
Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι καμπύλες ESI για τα νανοσύνθετα με μήτρες PU, PU_PHEMA(17%) και PU_PHEMA(37%) σε δύο ξεχωριστά διαγράμματα, προκειμένου να μελετηθεί περαιτέρω η επίδραση της πυριτίας στην υδάτωση. Οι τρεις ομάδες καμπυλών που αντιστοιχούν στις τρεις μήτρες παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με αυτή των μητρών χωρίς εγκλείσμα, όπως προκύπτει από σύγκριση των καμπυλών των Σχημάτων 5.4 και 5.2. Συνεπώς η πυριτία δεν επηρεάζει με συστηματικό τρόπο τη συμπεριφορά των υλικών κατά την υδάτωση σε καμία από τις τρεις μήτρες. Το γεγονός ότι μέχρι τη σχετική υγρασία 43% η υδάτωση όλων των δοκιμίων είναι παρόμοια, ερμηνεύεται βάσει του ότι αρχικά γίνεται κατάληψη των πρωτογενών θέσεων υδάτωσης από τα μόρια νερού. Ακολουθεί διόγκωση, η οποία εν μέρει αποδίδεται στα συσσωματώματα νερού. Τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν ένδειξη για σχηματισμό δικτύου του εγκλείσματος, η οποία χρήζει περαιτέρω μελέτης.



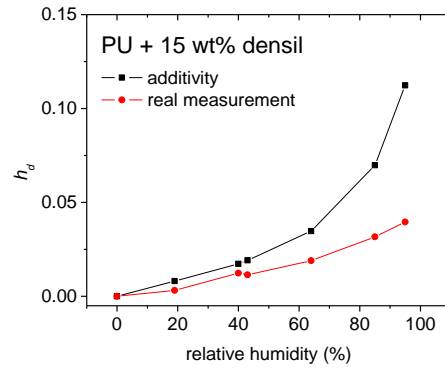
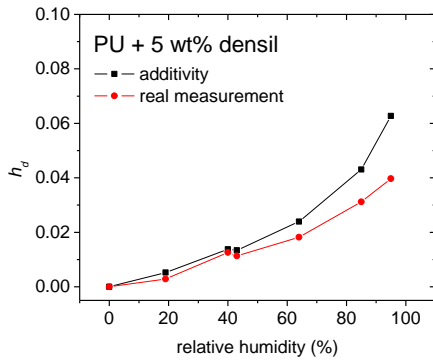
Σχήμα 5.4. Συγκριτικά διαγράμματα ESI για τα δοκίμια με 17wt% PHEMA και 37wt% PHEMA.

Η υδάτωση ακολουθήθηκε από την αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή την αφυδάτωση (desorption), για περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας 85%, 64% και 33%. Τα αποτελέσματα έχουν συμπεριληφθεί στα ίδια διαγράμματα με πριν (Σχήματα 5.1, 5.2 και 5.3) με μορφή ανοιχτών σημείων. Παρατηρείται ότι η πλειοψηφία των δοκιμίων παρουσιάζει μία μικρή υστέρηση κατά τη αφυδάτωση, η οποία αποδίδεται στη διόγκωση (swelling) του υλικού κατά την υδάτωση και συνεπώς στην αύξηση του πλήθους διαθέσιμων θέσεων υδάτωσης. Είναι πιθανό, λοιπόν, η διαφυγή του νερού να ξεκινάει από τη διαφυγή των μορίων που είναι δεσμευμένα από άλλα μόρια νερού (συσσωματώματα νερού) και να ακολουθείται από τη διαφυγή των μορίων νερού που είναι δεσμευμένα από το πολυμερές. Πέραν αυτού, η διαφυγή του νερού από το υλικό καθυστερείται λόγω της αλληλεπίδρασής του με τις υδροξυλικές ομάδες της πυριτίας. Προκειμένου να μελετηθεί ο βαθμός αναμειξιμότητας των δύο πολυμερών, έγινε υπολογισμός της υδάτωσης που θα παρουσίαζαν τα υλικά σε περίπτωση που ίσχυε ο κανόνας της προσθετικότητας (additivity), δηλαδή στην περίπτωση που τα πολυμερή συμπεριφέρονταν ως προς την υδάτωση τους ανεξάρτητα το ένα από το άλλο. Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζονται οι καμπύλες υδάτωσης, όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις, μαζί με τις καμπύλες που προκύπτουν βάσει της προσθετικότητας. Είναι προφανές από το Σχήμα 5.5 (α) ότι στα IPNs χωρίς έγκλεισμα υπάρχει καλή συμφωνία μεταξύ των δύο αποτελεσμάτων, αποτέλεσμα το οποίο αποτελεί ένδειξη για διαχωρισμό φάσεων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.5 (β) η συμφωνία με την προσθετικότητα αμβλύνεται με την προσθήκη densil, κάτι που πιθανά οφείλεται στην ύπαρξη λιγότερων θέσεων υδάτωσης στα νανოსύνθετα, ενώ ταυτόχρονα αποτελεί ένδειξη για δημιουργία δικτύου των νανοσωματιδίων. Στην περίπτωση των υλικών με 37 wt% PHEMA παρατηρείται μεγαλύτερη συμφωνία με την προσθετικότητα σε σχέση με τα IPNs με 17 wt%

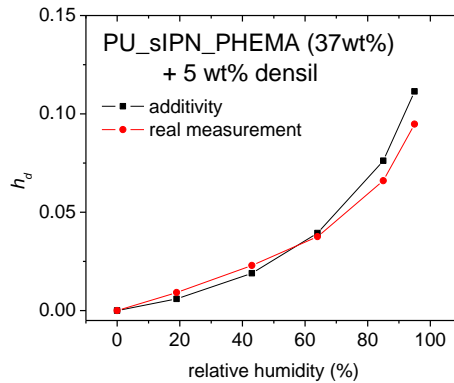
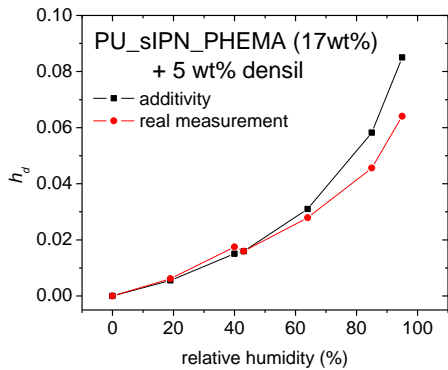
PHEMA, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.5 (γ). Συμπερασματικά, τα semi-IPNs παρουσιάζουν διαχωρισμό φάσεων, ο οποίος φαίνεται να περιορίζεται στην περίπτωση των νανοσύνθετων.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 5.5. Σύγκριση καμπυλών υδάτωσης με τις θεωρητικά αναμενόμενες βάσει προσθετικότητας.

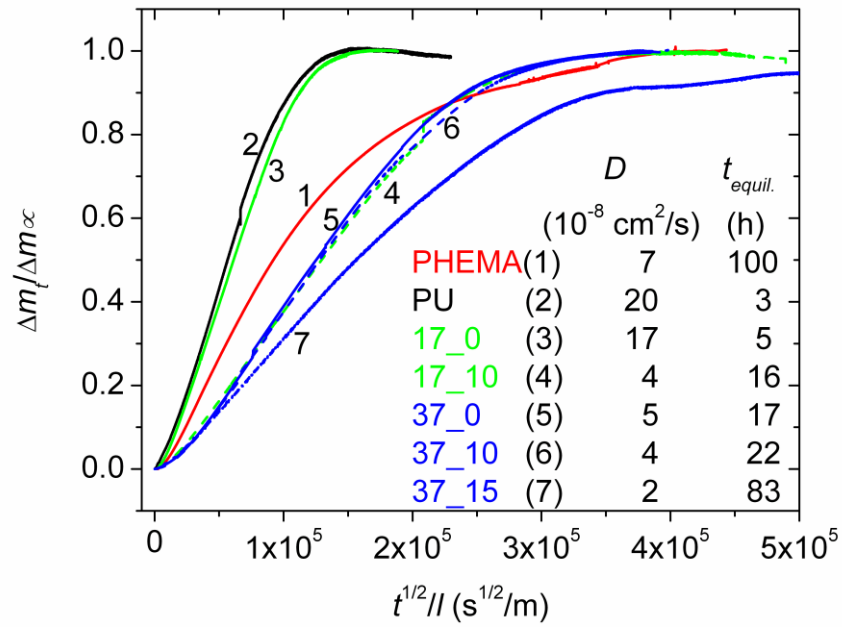
5.2. Δυναμική εκρόφιση νερού – Dynamic water Desorption Isotherms (DDI)

Η μέθοδος της δυναμικής εκρόφισης νερού χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να μελετηθεί η κινητικότητα του νερού στα semi_IPNs και να υπολογιστεί ο συντελεστής διάχυσης νερού D για κάθε ένα από αυτά. Τα υλικά αφέθηκαν σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας i_h 95% και έπειτα τοποθετήθηκαν σε ζυγό ακριβείας, όπου μετρήθηκε η μάζα τους καθώς αυτά έχαναν νερό, μέχρις ότου ισορροπήσουν.

Στο Σχήμα 5.6 φαίνονται οι κανονικοποιημένες καμπύλες δυναμικής εκρόφισης νερού, όπου παρίσταται η μεταβολή του λόγου $(\Delta m_t)/(\Delta m_\infty)$ συναρτήσει της ποσότητας \sqrt{t}/l . Οι καμπύλες αυτές προέκυψαν θεωρώντας ότι η εκρόφιση του νερού από τα πολυμερικά συστήματα ακολουθεί το δεύτερο νόμο του Fick, όπως έχει αναπτυχθεί ήδη στην παράγραφο 3.2. Από το γραμμικό τμήμα των καμπυλών αυτών (κλίση) προκύπτουν οι συντελεστές διάχυσης D του νερού για όλα τα δοκίμια.

Στον Πίνακα 5.2 φαίνονται συγκεντρωτικά οι τιμές των συντελεστών διάχυσης, καθώς και οι αντίστοιχοι χρόνοι που χρειάστηκαν τα υλικά για να ισορροπήσουν, οι οποίοι, βέβαια εξαρτώνται από τη μάζα του κάθε δοκιμίου. Είναι προφανές ότι η αμιγής πολυουρεθάνη παρουσιάζει τον μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης ($20 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$), που αιτιολογείται από τον υδρόφοβο χαρακτήρα της. Μικρή διαφορά από αυτήν την τιμή παρουσιάζει ο D για την μήτρα 17/0 ($17 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$). Η τρίτη μήτρα, 37/0, με συντελεστή διάχυσης αρκετά χαμηλότερο, έχει ξεφύγει από αυτή την συμπεριφορά, πιθανώς λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε υδρόφιλο PHEMA. Το PHEMA σε κατάσταση πλήρους υδάτωσης βρίσκεται στην ελαστική κατάσταση, ενώ χάνοντας νερό αποπλαστικοποιείται και περνάει στην υαλώδη φάση. Ο συντελεστής διάχυσης D μειώνεται με την προσθήκη PHEMA, υπονοώντας τη δέσμευση των μορίων νερού από τις υδροξυλομάδες (-OH) του πολυμερούς, που εμποδίζει τη διαδικασία της διάχυσης. Σε αυτό συντελεί, φυσικά, και η αύξηση του πλήθους των δυνατών θέσεων υδάτωσης λόγω της διόγκωσης του υδατωμένου υλικού.

Εκτός από το PHEMA, μείωση του συντελεστή διάχυσης προκαλεί και η προσθήκη εγκλείσματος για τα νανοσύνθετα. Από σύγκριση των τιμών D για τις τρεις μήτρες 0/0, 17/0 και 37/0 με τις αντίστοιχες τιμές για τα νανοσύνθετα με 5 wt%, 10 wt% και 15 wt% densil, προκύπτει ότι η εκρόφιση του νερού περιορίζεται από την έλξη των μορίων νερού από τις υδροξυλικές ομάδες Si-OH.



Σχήμα 5.6. Καμπύλες δυναμικής εκρόφησης νερού.

	D ($10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)	t_{equil} (h)
PHEMA	7	100
0/0	20	3
0/5	4	10
0/10	5	12
0/15	3	21
17/0	17	5
17/5	3	11
17/10	4	16
17/15	3	24
37/0	5	17
37/5	3	28
37/10	4	22
37/15	2	86

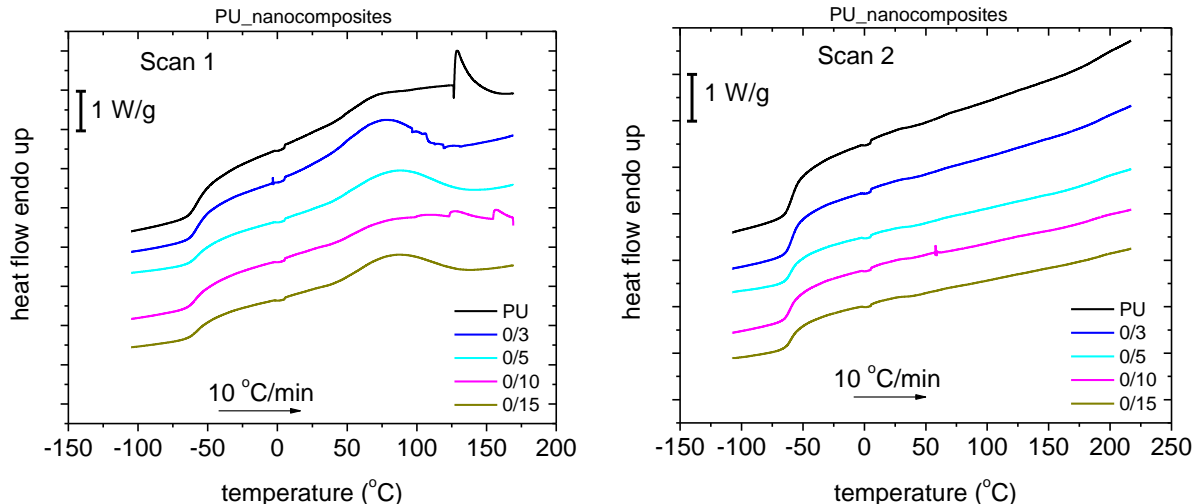
Πίνακας 5.2. Τιμές συντελεστή διάχυσης νερού D και χρόνος ισορροπίας.

5.3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης – Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Τα δοκίμια μετρήθηκαν μέσω της πειραματικής διαδικασίας της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης προκειμένου να προσδιοριστούν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης T_g των δύο πολυμερών (PU και PHEMA), καθώς και τυχόν μεταβολές αυτών στα νανοσύνθετα. Επιπλέον, αυτές οι πληροφορίες δύνανται να εξάγουν συμπεράσματα για το βαθμό αναμειξιμότητας των δύο πολυμερών.

Η μέτρηση ήταν ίδια για όλα τα δοκίμια και περιλάμβανε δύο σαρώσεις θέρμανσης, scan1 και scan2, με θέρμανση από τους -120°C ως τους 170°C και από τους -120°C ως τους 220°C , αντίστοιχα. Μεταξύ των δύο κύκλων το υλικό αφέθηκε στους 170°C για 3 min, ούτως ώστε να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα νερού. Ο ρυθμός θέρμανσης επιλέχθηκε στους 10°C ανά λεπτό. Μέσω του λογισμικού Pyris 6, καταγράφηκαν τόσο οι θερμοκρασίες T_{on} και T_{end} , που υποδεικνύουν την έναρξη και λήξη της υαλώδους μετάβασης του υλικού, όσο και το βήμα ειδικής θερμότητας ΔC_p . Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αντιστοιχεί στο ήμισυ του βήματος θερμοχωρητικότητας ΔC_p . Για την αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας στο εσωτερικό της συσκευής χρησιμοποιήθηκε αέριο άζωτο

Στο Σχήμα 5.7 φαίνονται τα θερμογράμματα DSC για τα scan1 και scan2 για τα δοκίμια 0/0, 0/3, 0/5, 0/10, 0/15.

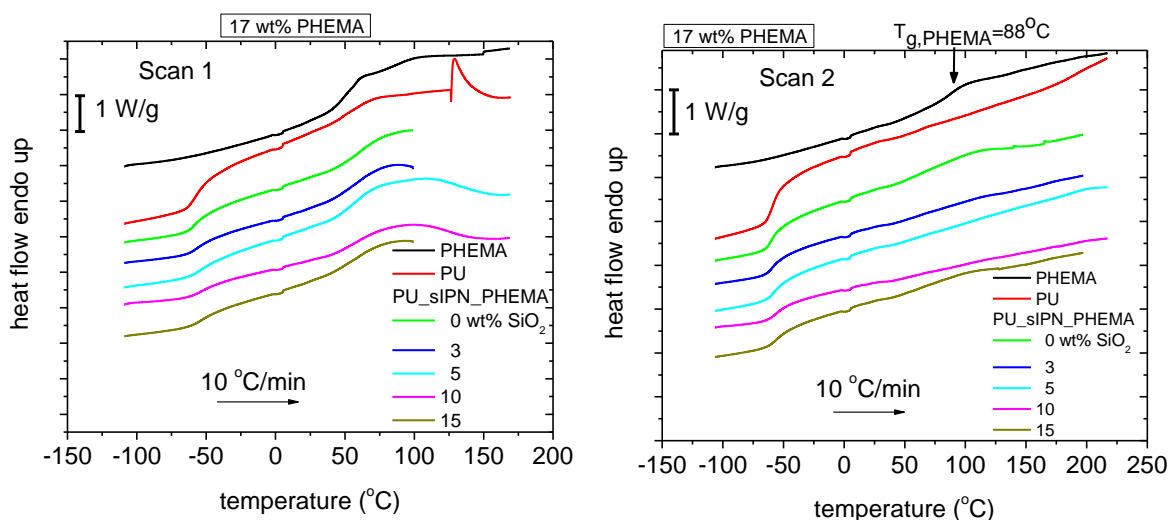


Σχήμα 5.7. Θερμογράμματα (scan1 και scan2) για τα δοκίμια 0/0, 0/3, 0/5, 0/10, 0/15 και το καθαρό PHEMA.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρείται το σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης της πολυουρεθάνης, με $T_{g, PU} = -56^{\circ}\text{C}$, η οποία δεν αλλάζει σημαντικά στα νανοσύνθετα, ούτε μετατοπίζεται σημαντικά μεταξύ scan1 και scan2, αφού στο scan2 καταγράφεται στους -58°C . Σε θερμοκρασίες κοντά στους 100°C , εμφανίζεται μία ευρεία εξώθερμη κορυφή, που αποτελεί την

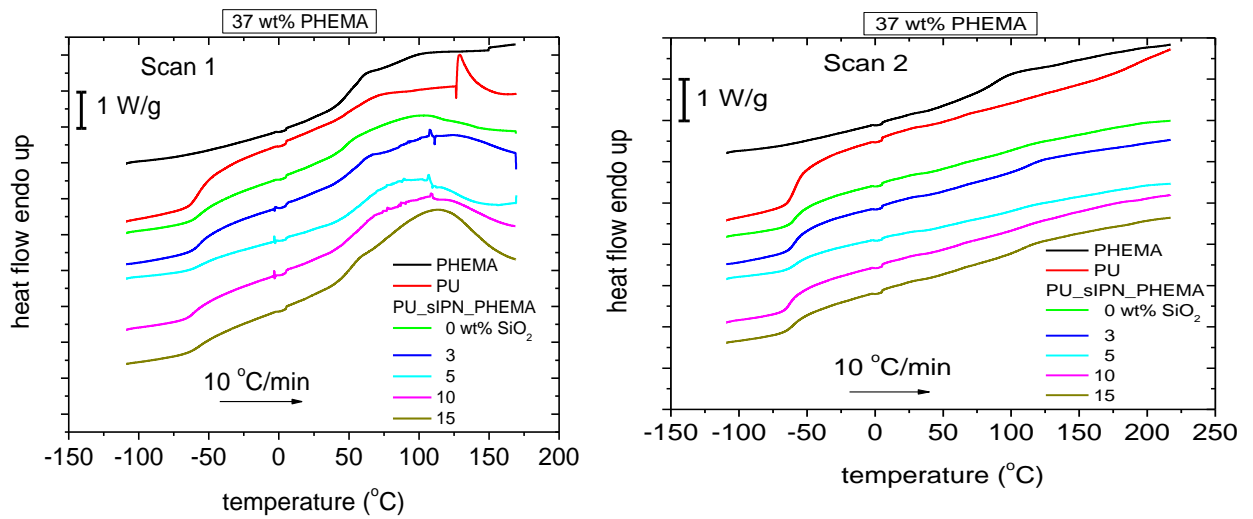
εξάτμιση (evaporation) του νερού και καταγράφεται για όλα τα δοκίμια μόνο στο scan1. Η απουσία της κορυφής αυτής στο scan2 οφείλεται στο γεγονός ότι μετά από κάθε θέρμανση τα υλικά παρέμειναν για 3 min σε θερμοκρασία 170°C, οπότε και το νερό που υπήρχε εξατμίστηκε πλήρως. Η παρατήρηση αυτή γίνεται για όλα τα δοκίμια που μετρήθηκαν με τη μέθοδο DSC.

Ακολουθούν στο Σχήμα 5.8 τα θερμογράμματα για τα υλικά με μήτρες PU_PHEMA(17%). Όπως προηγουμένως, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης της πολυουρεθάνης καταγράφεται στους -55°C, παραμένοντας πρακτικά αμετάβλητη ανάμεσα στις δύο σαρώσεις, κάτι που αποτελεί ισχυρή ένδειξη για το διαχωρισμό φάσεων των δύο πολυμερών στα IPNs. Η $T_{g, PHEMA}$ δεν ήταν δυνατόν να καταγραφεί από αυτή τη διαδικασία για κανένα δοκίμιο. Σημειώνεται επίσης ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης της πολυουρεθάνης δεν επηρεάζεται σημαντικά από την προσθήκη εγκλεισματος, όπως και προηγουμένως.



Σχήμα 5.8. Θερμογράμματα (scan1 και scan2) για τα δοκίμια 0/0, 17/0, 17/3, 17/5, 17/10, 17/15 και το καθαρό PHEMA.

Η παραπάνω εικόνα φαίνεται να διαφοροποιείται στα δοκίμια με μήτρες PU_PHEMA(37%) (Σχήμα 5.9). Στις περιπτώσεις αυτές, παρόλο που η $T_{g, PU}$ παρουσιάζει ίδια συμπεριφορά με τα προηγούμενα, ήταν δυνατόν να καταγραφεί θερμοκρασία $T_{g, PHEMA}$ μόνο για δύο από τα πέντε νανοσύνθετα. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα δίνουν $T_{g, PHEMA} = 113^{\circ}C$ για το δοκίμιο 37/3 και $T_{g, PHEMA} = 110^{\circ}C$ για το δοκίμιο 37/15 (Πίνακας 5.4). Λαμβάνοντας υπόψη ότι για το καθαρό PHEMA μετρήθηκε $T_{g, PHEMA} = 88^{\circ}C$, είναι προφανής μία μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης κατά περίπου 20°C, που υποδηλώνει περιορισμένη δυναμική της φάσης του PHEMA στα IPNs.

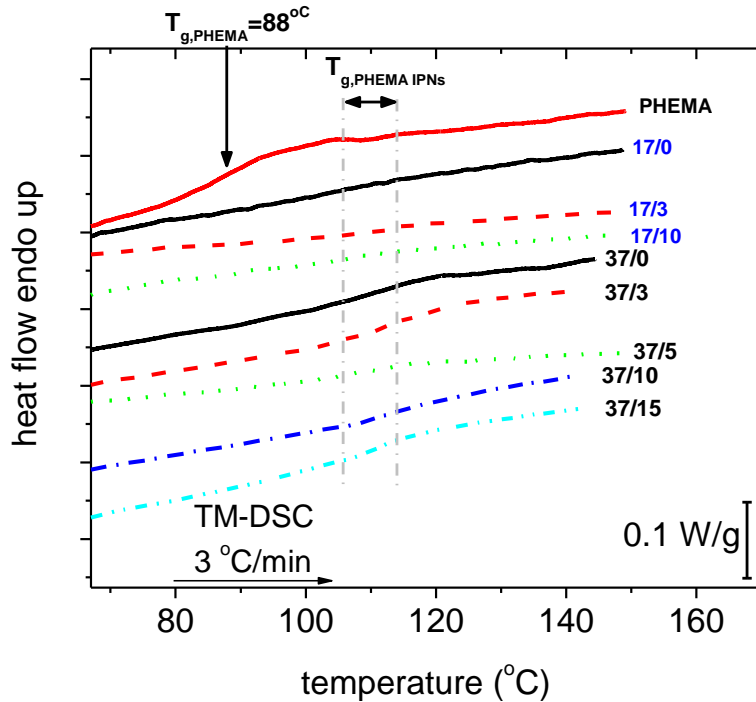


Σχήμα 5.9. Θερμογράμματα (scan1 και scan2) για τα δοκίμια 0/0, 37/0, 37/3, 37/5, 37/10, 37/15 και το καθαρό PHEMA.

Προκειμένου να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα, κρίθηκε αναγκαία η προσπάθεια καταγραφής $T_{g, PHEMA}$ και για τα υπόλοιπα δοκίμια. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με τη μέθοδο Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry (TM-DSC).

5.4. Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry (TM-DSC)

Για την πειραματική διαδικασία TM – DSC, και προκειμένου να καταγραφεί η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για το PHEMA σε όλα τα δοκίμια, επιλέχτηκε αργός ρυθμός θέρμανσης, 3°C το λεπτό. Το Σχήμα 5.10 αποτελεί το αντίστοιχο θερμόγραμμα.



Σχήμα 5.10. Θερμόγραμμα TM – DSC.

Η καταγραφή της $T_{g, PHEMA}$ κατέστη δυνατή για όλα τα δοκίμια πλην των 17/0 και 17/5. Στους Πίνακες 5.3 και 5.4 φαίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα από τη μέθοδο DSC για όλα τα δοκίμια για τις δύο σαρώσεις, ενώ οι τιμές $T_{g, PHEMA}$ του Πίνακα 5.4 προέκυψαν από τη μέθοδο TM – DSC για τη δεύτερη σάρωση. Σημειώνεται ότι οι κανονικοποιημένες τιμές $\Delta C_{P, norm}$ υπολογίστηκαν ως προς τα πολυμερή PU και PHEMA ξεχωριστά, διαιρώντας την τιμή ΔC_P αρχικά με την περιεκτικότητα σε πολυμερές μέσα στο υλικό, κι έπειτα με την περιεκτικότητα στο συγκεκριμένο πολυμερές ως προς το οποίο γίνεται η κανονικοποίηση. Όπως και προηγουμένως, η $T_{g, PHEMA}$ αυξάνεται κατά πολύ μεταξύ του αμιγούς πολυμερούς PHEMA και των IPNs. Η ένδειξη για περιορισμένη δυναμική της φάσης του PHEMA στα IPNs ισχυροποιείται βάσει αυτών των αποτελεσμάτων. Όσον αφορά στην επίδραση του densil, δεν παρατηρείται στα DSC αποτελέσματα η ύπαρξη συστηματικότητας που θα μπορούσε να εξαγάγει κάποιο ασφαλές συμπέρασμα. Τα αποτελέσματα SAXS, όμως, όπως αναπτύχθηκαν στην παράγραφο 4.3.2, κάνουν λόγο για διασπορά νανοσωματιδίων τόσο στις μαλακές και σκληρές φάσεις της πολυουρεθάνης, όσο και στις σκληρές φάσεις του PHEMA, κάτι που δικαιολογεί την αύξηση της $T_{g, PHEMA}$ στα νανοςύνθετα. Το μεγάλο μέγεθος της αύξησης αυτής (κατά 20°C περίπου), όμως, χρήζει περαιτέρω διερεύνησης. Η καταγραφή T_g για τα δύο πολυμερή αποτελεί ένδειξη για διαχωρισμό φάσεων

	PU						PHEMA					
	T_{on}	T_{end}	ΔT	T_g	ΔC_p	$\Delta C_{p,norm}$	T_{on}	T_{end}	ΔT	T_g	ΔC_p	$\Delta C_{p,norm}$
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(J/g°C)	(J/g°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(J/g°C)	(J/g°C)
PHEMA	-	-	-	-	-	-	41	61	20	50	0.77	0.77
PU	-64	-48	16	-56	0.43	0.43	-	-	-	-	0	0.00
0-3	-63	-48	15	-56	0.50	0.52	-	-	-	-	0	0
0-5	-65	-46	19	-55	0.47	0.49	-	-	-	-	0	0
0-10	-65	-47	18	-56	0.45	0.50			-		0	0
0-15	-64	-46	18	-55	0.44	0.52			-		0	0
17-0	-64	-51	13	-57	0.27	0.33	-	-	-	-	0	0
17-3	-64	-50	14	-55	0.33	0.41	-	-	-	-	0	0
17-5	-64	-41	23	-52	0.30	0.38	-	-	-	-	0	0
17-10	-63	-41	22	-52	0.37	0.50	-	-	-	-	0	0
17-15	-63	-43	20	-53	0.29	0.41	-	-	-	-	0	0
37-0	-65	-48	17	-56	0.28	0.44	-	-	-	-	0.00	0.00
37-3	-62	-48	14	-55	0.29	0.47	45	63	18	53	0.34	0.95
37-5	-66	-45	21	-55	0.25	0.42	-	-	-	-	0.00	0.00
37-10	-67	-52	15	-60	0.27	0.48	-	-	-	-	0.00	0.00
37-15	-66	-46	20	-56	0.23	0.43	40	57	17	49	0.33	1.05

Πίνακας 5.3. Τιμές DSC, scan1.

	PU						PHEMA					
	T_{on}	T_{end}	ΔT	T_g	ΔC_p	$\Delta C_{p,norm}$	T_{on}^*	T_{end}^*	ΔT^*	T_g^*	ΔC_p^*	$\Delta C_{p,norm}^*$
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(J/g°C)	(J/g°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(J/g°C)	(J/g°C)
PHEMA	-	-	-	-	-	-	79	97	18	88	0.19	0.19
PU	-64	-51	13	-58	0.47	0.47	-	-	-	-	0.00	0.00
0-3	-64	-51	13	-58	0.54	0.56	-	-	-	-	0.00	0.00
0-5	-65	-52	13	-58	0.50	0.53	-	-	-	-	0.00	0.00
0-10	-66	-52	14	-59	0.50	0.56			-		0.00	0.00
0-15	-65	-51	14	-58	0.47	0.55			-		0.00	0.00
17-0	-65	-51	14	-58	0.40	0.48	-	-	-	-	0.00	0.00
17-3	-65	-46	19	-57	0.37	0.46	109	116	7	111	0.03	0.19
17-5	-65	-47	18	-56	0.36	0.46	-	-	-	-	0.00	0.00
17-10	-64	-45	19	-54	0.40	0.54	103	111	8	107	0.02	0.15
17-15	-64	-46	18	-55	0.30	0.43	105	108	3	106	0.02	0.17
37-0	-64	-51	13	-58	0.35	0.56	106	118	12	112	0.05	0.13
37-3	-64	-50	14	-57	0.35	0.57	107	119	12	113	0.07	0.20
37-5	-66	-49	17	-57	0.32	0.53	102	120	18	111	0.09	0.24
37-10	-68	-56	12	-62	0.33	0.58	108	119	11	114	0.04	0.11
37-15	-66	-50	16	-58	0.26	0.49	104	116	12	110	0.06	0.20

*Οι τιμές προέκυψαν από τη μέθοδο TM – DSC.

Πίνακας 5.4. Τιμές DSC και TM – DSC, scan2.

5.5. Θερμικώς διεγυρόμενα ρεύματα αποπόλωσης – Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC)

Η τεχνική TSDC χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό και χαρακτηρισμό των μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης των υλικών και, κατά συνέπεια, τη μελέτη της μοριακής κινητικότητας και δυναμικής τους, καθώς και τις τυχόν αλλαγές που τυχόν επιφέρουν σε αυτές η προσθήκη εγκλείσματος και πολυμερούς PHEMA.

Τα υλικά τοποθετήθηκαν ανάμεσα στους οπλισμούς επίπεδου πυκνωτή με διάμετρο 15 mm, αφού μετρήθηκε το πάχος τους. Στη συνέχεια εφαρμόστηκε συνεχές ηλεκτρικό πεδίο σε θερμοκρασία πόλωσης $T_{P,scan1} = 30^{\circ}\text{C}$, για χρονικό διάστημα πόλωσης $t_p = 5$ min, ακολουθούμενη από ψύξη στους -150°C χωρίς να αφαιρεθεί το ηλεκτρικό πεδίο, με ρυθμό ψύξης $dT/dt = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Το υλικό θερμάνθηκε με ρυθμό $b = dT/dt = 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ως τους 170°C . Η τάση πόλωσης V_P ορίστηκε στα 300V. Η διαδικασία αυτή (scan1) επαναλήφθηκε σε δεύτερη σάρωση (scan2), για την οποία επιλέχθηκε θερμοκρασία πόλωσης $T_{P,scan2} = 170^{\circ}\text{C}$, για θέρμανση σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ -150°C και 220°C , χωρίς να αλλαχτούν οι άλλες παράμετροι. Η ισοδύναμη συχνότητα της μεθόδου TSDC βρίσκεται μεταξύ των τιμών 10^{-4} και 10^{-2} Hz.

Η επεξεργασία των δεδομένων περιελάμβανε κανονικοποίηση της έντασης του ρεύματος αποπόλωσης ως προς το ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των οπλισμών του πυκνωτή, ούτως ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση του μεγίστου των κορυφών μεταξύ τους. Για την κανονικοποίηση αυτή λήφθηκαν υπόψη τα διαφορετικά πάχη των δοκιμίων, άρα και η απόσταση μεταξύ των οπλισμών του κάθε πυκνωτή, η διάμετρος των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκαν ως οπλισμοί, και η μεταβολή της τάσης πόλωσης V_P , που είναι ανάλογη του ρεύματος αποπόλωσης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε το μέγεθος σ_{trans} , που έχει διαστάσεις αγωγιμότητας και προκύπτει ως εξής:

$$\sigma_{trans} = \frac{J}{E_P} \quad (54)$$

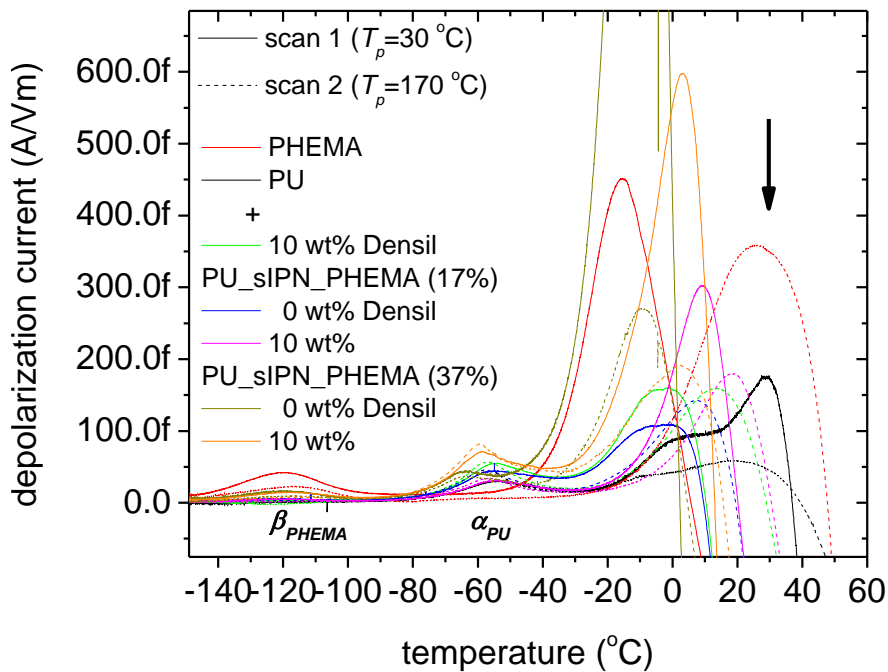
όπου J η πυκνότητα του ρεύματος αποπόλωσης και E_P το ηλεκτρικό πεδίο. Μέσω των σχέσεων

$$J \left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right] = \frac{I}{S} \quad \text{και} \quad E_P \left[\frac{\text{V}}{\text{m}} \right] = \frac{V_P}{l} \quad (55)$$

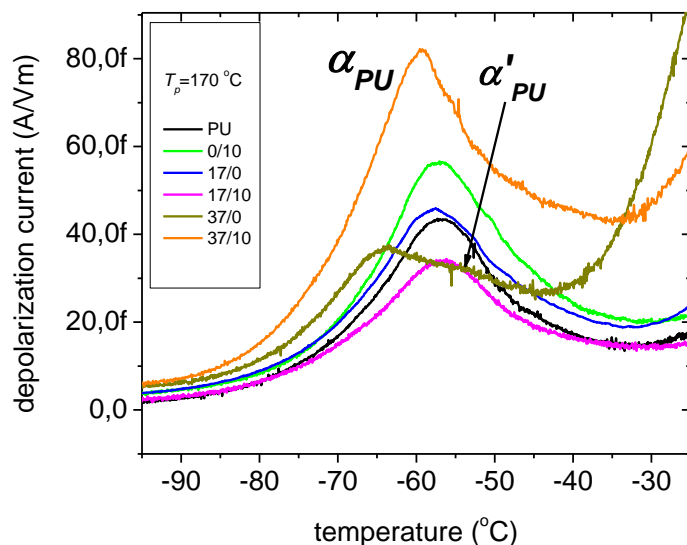
όπου I η ένταση του ρεύματος αποπόλωσης, S το εμβαδό των οπλισμών του πυκνωτή και l το πάχος του δοκιμίου, η σχέση για την σ_{trans} γίνεται:

$$\sigma_{trans} \left[\frac{\text{A}}{\text{V} \cdot \text{m}} \right] = \frac{I/S}{V_P/l} = \frac{Il}{V_P S} \quad (56)$$

Στο Σχήμα 5.11 φαίνεται το γενικό θερμόγραμμα που προκύπτει για όλα τα δοκίμια από τις δύο σαρώσεις. Το μαύρο βέλος υποδεικνύει τη θερμοκρασία πόλωσης $T_{p,scan1} = 30^{\circ}\text{C}$. Οι μετρήσεις διακόπηκαν με την εμφάνιση αρνητικών ρευμάτων. Έχουν επισημανθεί οι δύο περιοχές ενδιαφέροντος, όπου εμφανίζονται οι μηχανισμοί β_{PHEMA} και α_{PU} , με σειρά αυξανόμενης θερμοκρασίας. Προφανώς ο μηχανισμός α_{PHEMA} δεν εμφανίζεται στο παράθυρο των μετρήσεων, αφού η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς PHEMA βρίσκεται στην περιοχή των 90°C για το καθαρό PHEMA και στην περιοχή των 110°C για τα IPNs. Στα Σχήματα 5.12 και 5.13 ακολουθούν μεγεθύνσεις των περιοχών που εμφανίζονται οι μηχανισμοί ενδιαφέροντος του θερμογράμματος.



Σχήμα 5.11. Γενικό θερμόγραμμα TSDC.



Σχήμα 5.12. Θερμόγραμμα TSDC για μηχανισμούς α_{PU} , α'_{PU} για τα scan1 και scan2.

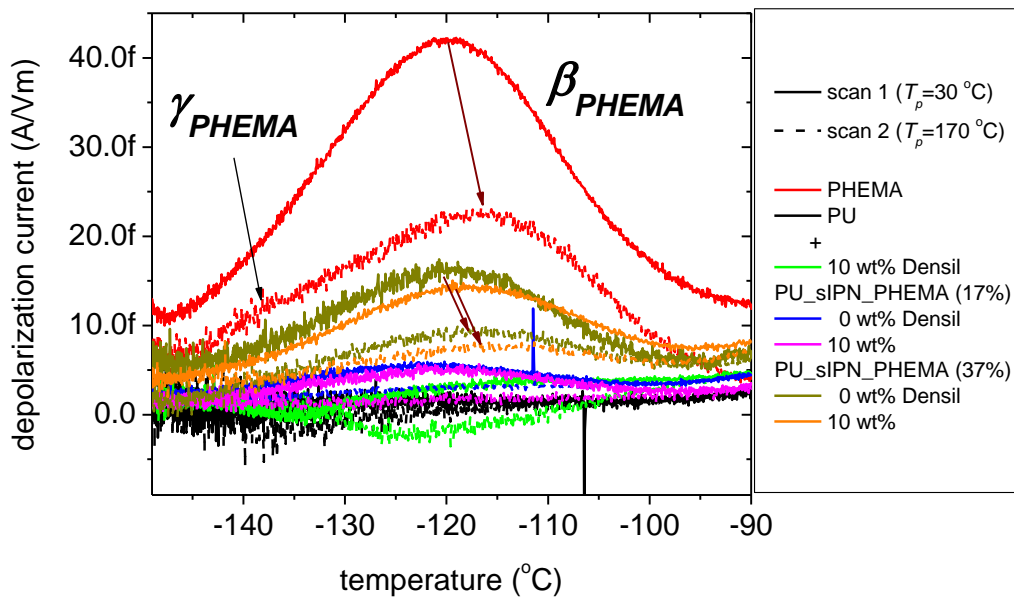
Το θερμογράμμα του Σχήματος 5.12 περιλαμβάνει την περιοχή όπου εμφανίζεται ο μηχανισμός α της PU σε θερμοκρασία -55°C . Μεταξύ των δύο scans, για την καθαρή μήτρα, δεν παρατηρείται διαφοροποίηση στη θερμοκρασία και την ισχύ του μηχανισμού α_{PU} , πράγμα που ερμηνεύεται από τον υδρόφοβο χαρακτήρα του υλικού. Η εικόνα αυτή αλλάζει στα IPNs, όπου στο scan2 ο μηχανισμός εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες έχοντας ισχυροποιηθεί. Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύεται βάσει της αύξησης της αγωγιμότητας του PHEMA εξαιτίας της ύπαρξης νερού στο υλικό, με αποτέλεσμα τη διευκόλυνση του συγκεκριμένου μηχανισμού αποκατάστασης. Επιβεβαιώνεται, συνεπώς, ότι η εμφάνιση μηχανισμών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες στο θερμογράμμα TSDC εκφράζει μεγαλύτερη κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων. Παρόλα αυτά η υαλώδης μετάβαση μένει πρακτικά ανεπηρέαστη από την παρουσία των νανοσωματιδίων.

Στο δοκίμιο 37/0 παρατηρείται και ο α' μηχανισμός της πολυουρεθάνης, ο οποίος στο Σχήμα 5.12 υποδεικνύεται με βέλος. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός σχετίζεται με τις μαλακές και σκληρές περιοχές της PU, δηλαδή το διαχωρισμό φάσεων του πολυμερούς. Ο διαχωρισμός αυτός αντικατοπτρίζεται από διαχωρισμό φορτίων, που μεταφράζεται σε διαφορά αγωγιμότητας των δύο φάσεων. Στον Πίνακα 5.5 έχουν καταγραφεί οι θερμοκρασίες όπου εμφανίζονται οι μηχανισμοί για όλα τα δοκίμια.

Το θερμογράμμα του Σχήματος 5.13 απεικονίζει την περιοχή όπου εμφανίζεται ο μηχανισμός β του PHEMA. Στο scan1 καταγράφεται ο μηχανισμός $\beta_{\text{PHEMA,SW}}$ ο οποίος σχετίζεται με τις αλληλεπιδράσεις των μορίων νερού με πλευρικές ομάδες του PHEMA. Για όλα τα δοκίμια που περιέχουν PHEMA ο μηχανισμός αυτός εμφανίζεται στην περιοχή των -120°C και δεν

επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία εγκλείσματος. Στην πρώτη σάρωση καταγράφεται και ο γ_{PHEMA} για το καθαρό πολυμερές, σε θερμοκρασία -137°C περίπου.

Μεταξύ των δύο scans, για τα δοκίμια που περιέχουν PHEMA, παρατηρείται μετατόπιση του μηχανισμού $\beta_{PHEMA,SW}$ σε υψηλότερες θερμοκρασίες με ταυτόχρονη εξασθένησή του, που αποδίδεται τον περιορισμό της κινητικότητας των πλευρικών ομάδων. Όπως ακριβώς παρατηρήθηκε για την υαλώδη μετάβαση στα προηγούμενα, η δυναμική και αυτού του μηχανισμού αποκατάστασης μένει πρακτικά ανεπηρέαστη από την παρουσία νανοσωματιδίων. Οι θερμοκρασίες στις οποίες καταγράφηκαν οι μηχανισμοί για όλα τα δοκίμια παρατίθενται στον Πίνακα 5.5.



Σχήμα 5.13. Θερμόγραμμα για μηχανισμό β_{PHEMA} για τα scan1 και scan2.

sample	scan	$T_{\beta, PHEMA}$ (°C)	$T_{\alpha, PU}$ (°C)
<i>PHEMA</i>	<i>i</i>	-120	-
	<i>ii</i>	-116	-
<i>0/0</i>	<i>i</i>	-	-54
	<i>ii</i>	-	-57
<i>0/10</i>	<i>i</i>	-	-55
	<i>ii</i>	-	-57
<i>17/0</i>	<i>i</i>	-122	-55
	<i>ii</i>	-117	-58
<i>17/10</i>	<i>i</i>	-121	-55
	<i>ii</i>	-112	-57
<i>37/0</i>	<i>i</i>	-120	-64
	<i>ii</i>	-117	-64
<i>37/5</i>	<i>i</i>	-120	-57
	<i>ii</i>	-116	-55
<i>37/10</i>	<i>i</i>	-118	-59
	<i>ii</i>	-115	-59

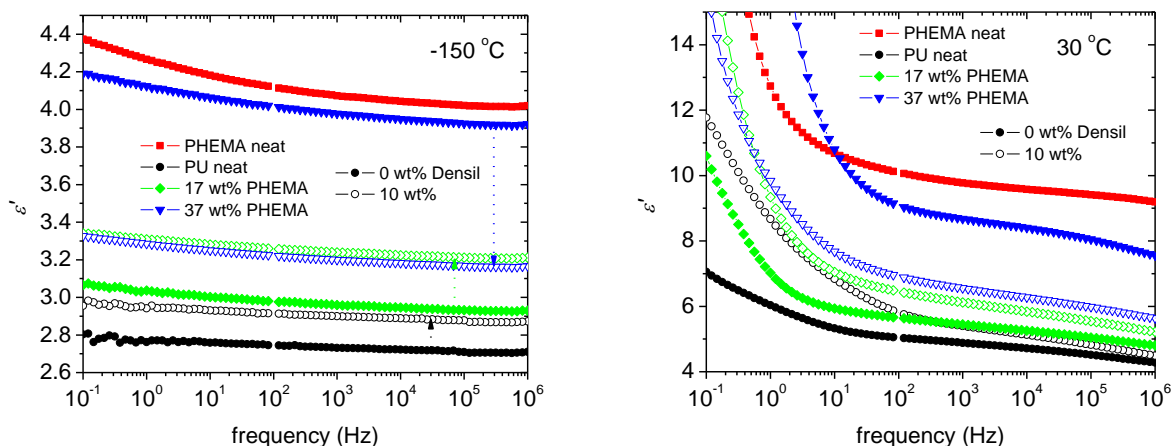
Πίνακας 5.5. Τιμές TSDC.

5.6. Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου - Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS)

Η τεχνική DRS εφαρμόστηκε στα δοκίμια με μήτρες PU, PU_PHEMA(17%), PU_PHEMA(37%) για περιεκτικότητες εγκλείσματος 0 wt% και 10 wt%, καθώς και για το καθαρό PHEMA. Η μέτρηση ξεκίνησε με ψύξη των δοκιμίων στους -150°C και στη συνέχεια διεγέρθηκαν ισόθερμα μέσω εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου συχνοτήτων από 1 MHz μέχρι 0.1 Hz. Η διαδικασία επαναλήφθηκε για θερμοκρασίες μέχρι 120°C . Αρχικά κατασκευάστηκαν διαγράμματα του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης, για θερμοκρασίες στις οποίες παρουσιάζονται οι μηχανισμοί που ενδιαφέρουν. Σημειώνεται ότι ο άξονας της συχνότητας είναι σε λογαριθμική κλίμακα λόγω του μεγάλου εύρους των συχνοτήτων.

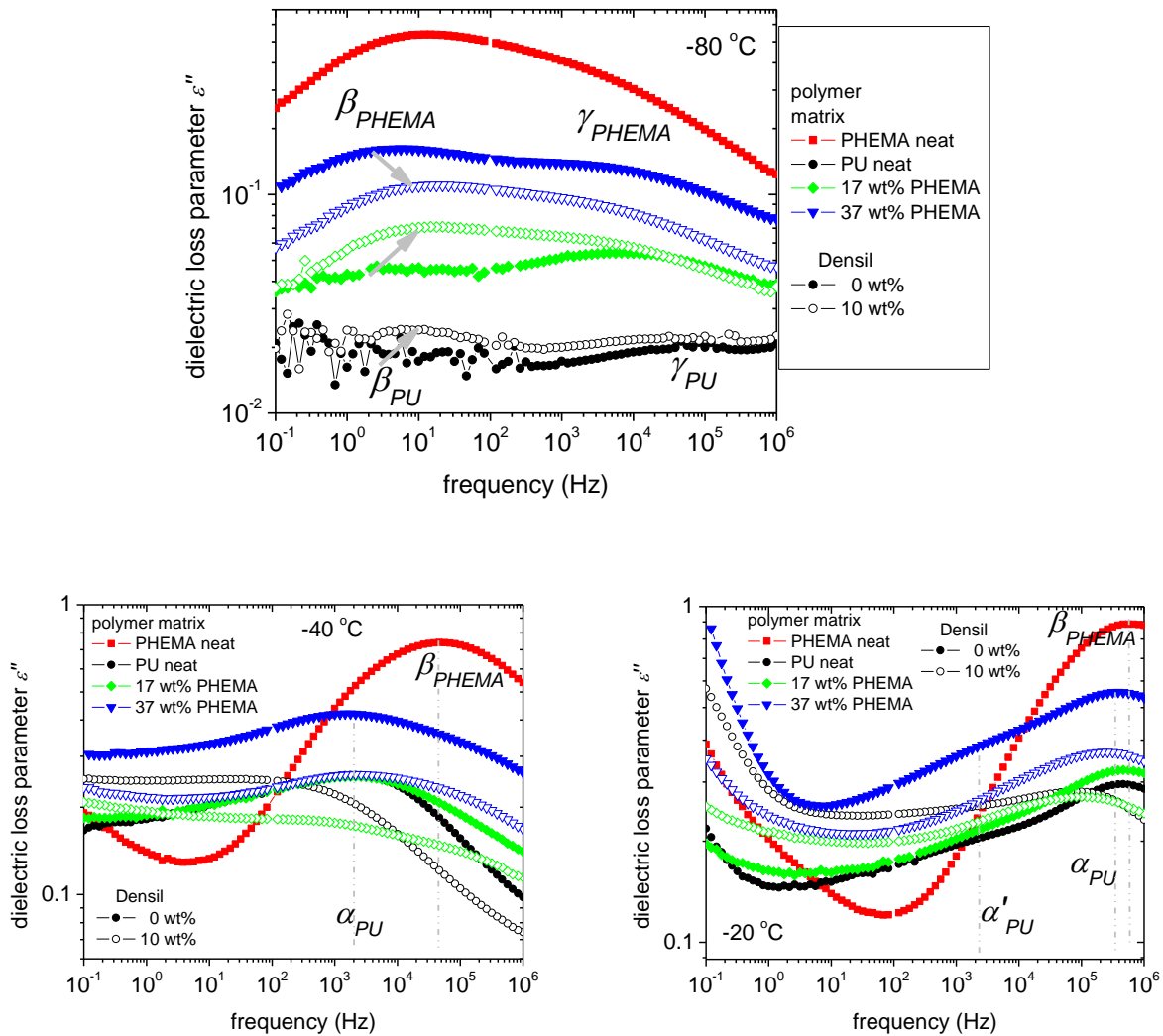
Στο Σχήμα 5.14 φαίνεται το διάγραμμα ε' ως προς τη συχνότητα για θερμοκρασίες -150°C και 30°C . Από αυτά τα διαγράμματα εκτιμάται η διηλεκτρική σταθερά των δοκιμίων. Προφανώς το διάγραμμα των -150°C είναι πιο κατάλληλο για αυτή την εκτίμηση, καθώς εκεί δεν έχουν ενεργοποιηθεί ακόμα οι μηχανισμοί χαλάρωσης. Η PU παρουσιάζει τη χαμηλότερη τιμή διηλεκτρικής σταθεράς, ενώ οι τιμές αυξάνονται στα IPNs προσθέτοντας εγκλείσμα. Ενδιαφέρουσα εξαίρεση αποτελεί το δοκίμιο 37/0, το οποίο πλησιάζει κατά πολύ την τιμή της

διηλεκτρικής σταθεράς του PHEMA, ίσως λόγω μεγάλης περιεκτικότητας σε PHEMA. Παρόλα αυτά το ϵ' του δοκιμίου 37/10 είναι αισθητά μειωμένο σε σχέση με αυτό του 37/0, με τιμή σχεδόν ίση με αυτή του 17/10. Είναι πιθανό για τη συμπεριφορά αυτή να ευθύνεται η διαφορετική διαχείριση που υπέστη το συγκεκριμένο δείγμα σε σχέση με τα υπόλοιπα. Η παρατήρηση αυτή ισχύει και για τα επόμενα διαγράμματα ϵ'' και σ_{AC} . Η γενικότερη μείωση των τιμών της διηλεκτρικής σταθεράς στη μεγαλύτερη θερμοκρασία οφείλεται πιθανά στην έλλειψη κάποιων μορίων νερού λόγω της θέρμανσης.



Σχήμα 5.14. Διαγράμματα ϵ'' ως προς τη συχνότητα.

Ακολουθούν στο Σχήμα 5.15 τα διαγράμματα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης ως προς τη συχνότητα για θερμοκρασίες -80°C , -40°C και -20°C . Στο διάγραμμα των -80°C για την καθαρή πολυουρεθάνη παρατηρούνται οι β_{PU} και γ_{PU} μηχανισμοί, οι οποίοι ισχυροποιούνται λίγο με την προσθήκη densil. Στο ίδιο διάγραμμα είναι εμφανής ο μηχανισμός β_{PHEMA} για τα δοκίμια 37/0 και 17/0 για τον οποίο παρατηρείται μετατόπιση σε υψηλότερες συχνότητες (δηλαδή γίνεται πιο γρήγορος) με την προσθήκη εγκλείσματος, με ταυτόχρονη ισχυροποίησή του, διατηρουμένης πάντα της εξαίρεσης για το 37/10 που συζητήθηκε προηγουμένως. Στο παράθυρο αυτό έχει γίνει εμφανής και ο μηχανισμός γ_{PHEMA} , όπως αναμενόταν για αυτή τη χαμηλή θερμοκρασία.

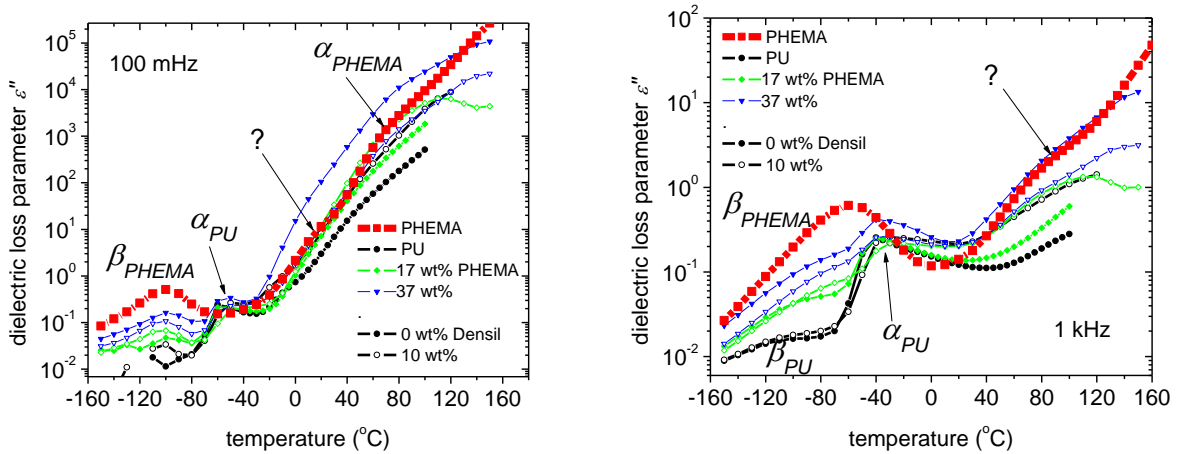


Σχήμα 5.15. Διαγράμματα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης ως προς τη συχνότητα για θερμοκρασίες -80°C , -40°C και -20°C .

Στο διάγραμμα των -40°C ο β_{PHEMA} έχει γίνει ακόμα πιο γρήγορος (εμφανίζεται σε υψηλότερες συχνότητες) και παρατηρείται για τα δοκίμια 17/0, 17/10, 37/0 και 37/10 αμέσως μετά τον α_{PU} , ο οποίος εμφανίζεται σε αυτό το παράθυρο. Αντίθετα με πριν, η γενική παρατήρηση που γίνεται σε αυτή την περίπτωση είναι ότι στα νανοσύνθετα οι μηχανισμοί εμφανίζονται εξασθενημένοι. Σε θερμοκρασία -20°C εμφανίζεται ο μηχανισμός α'_{PU} για τα δοκίμια 37/0 και 17/0, ο οποίος επαληθεύει τα TSDC αποτελέσματα. Γενικά, η αύξηση θερμοκρασίας εμφάνιση μηχανισμών εκφράζει περιορισμένη κινητικότητα βάσει των TSDC αποτελεσμάτων, η οποία εδώ εμφανίζεται

(ισόθερμα πλέον) σε μικρότερες συχνότητες. Σημειώνεται ότι στους -20°C έχει πλέον εμφανιστεί και η αγωγιμότητα.

Τα αποτελέσματα DRS παρουσιάζονται και σε ισόχρονα διαγράμματα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης σε σχέση με τη θερμοκρασία, για συχνότητες 100 mHz και 1 kHz (Σχήμα 5.16). Τονίζεται ότι αυτά τα διαγράμματα δεν προκύπτουν απευθείας από μέτρηση και ο λόγος για τον οποίο έγιναν είναι για να παρατηρηθεί ο μηχανισμός α_{PHEMA} . Αυτό κατέστη δυνατό για θερμοκρασία περίπου 80°C , με μορφή ασθενούς και διευρυμένης κορυφής για το καθαρό PHEMA, όπως αναμενόταν. Για τα IPNs 17/0, 17/10, 37/0 και 37/10 ο μηχανισμός φαίνεται να μεταναστεύει σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, με χαρακτηριστική κορυφή αυτή του δοκιμίου 37/10 περίπου στους 100°C . Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με αυτά της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης DSC. Παρατηρείται επίσης ο μηχανισμός α_{PU} , ο οποίος στο διάγραμμα με τη μεγαλύτερη συχνότητα καταγράφεται σε λίγο υψηλότερη θερμοκρασία, γεγονός που ερμηνεύεται από τη δυσκολία που παρουσιάζει το κύριο τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας στην παρακολούθηση της ταχύτερης εναλλαγής του πεδίου. Ενδιαφέρων στα ισόχρονα διαγράμματα είναι και ένας πολύ ασθενής και διευρυμένος μηχανισμός σε θερμοκρασία περίπου 20°C στα 100 mHz, και στους 90°C στο 1 kHz. Ο μηχανισμός αυτός δεν έχει ταυτοποιηθεί.

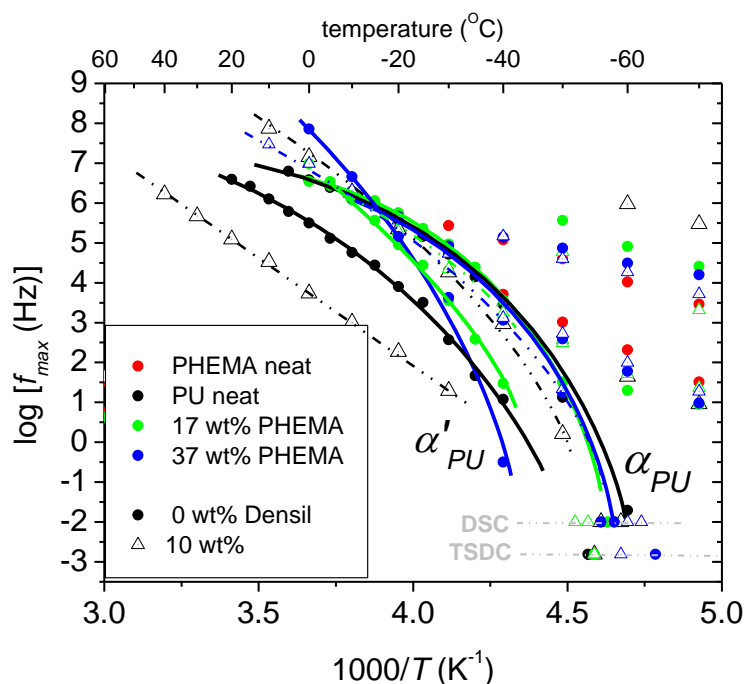


Σχήμα 5.16. Ισόχρονα διαγράμματα για συχνότητες 100 mHz και 1 kHz.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε και με ανάλυση, με τη χρήση του προγράμματος Graphity Data Analysis Software, και με προσαρμογή της εξίσωσης Havriliak – Negami (HN):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{[1 + (i\omega\tau)^{1-a}]^{\beta}} \Rightarrow \varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{\text{HN}}}]^{\beta_{\text{HN}}}} \quad (57)$$

Το προκύπτων συνολικό διάγραμμα Arrhenius φαίνεται στο Σχήμα 5.18. Στο ίδιο διάγραμμα έχουν απεικονιστεί και οι θερμοκρασίες του TSDC για την ισοδύναμη συχνότητα $1.6 \cdot 10^{-3}$ Hz [27], καθώς και η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης που προσδιορίστηκε από το DSC στην ισοδύναμη συχνότητα 10^{-2} Hz [28].

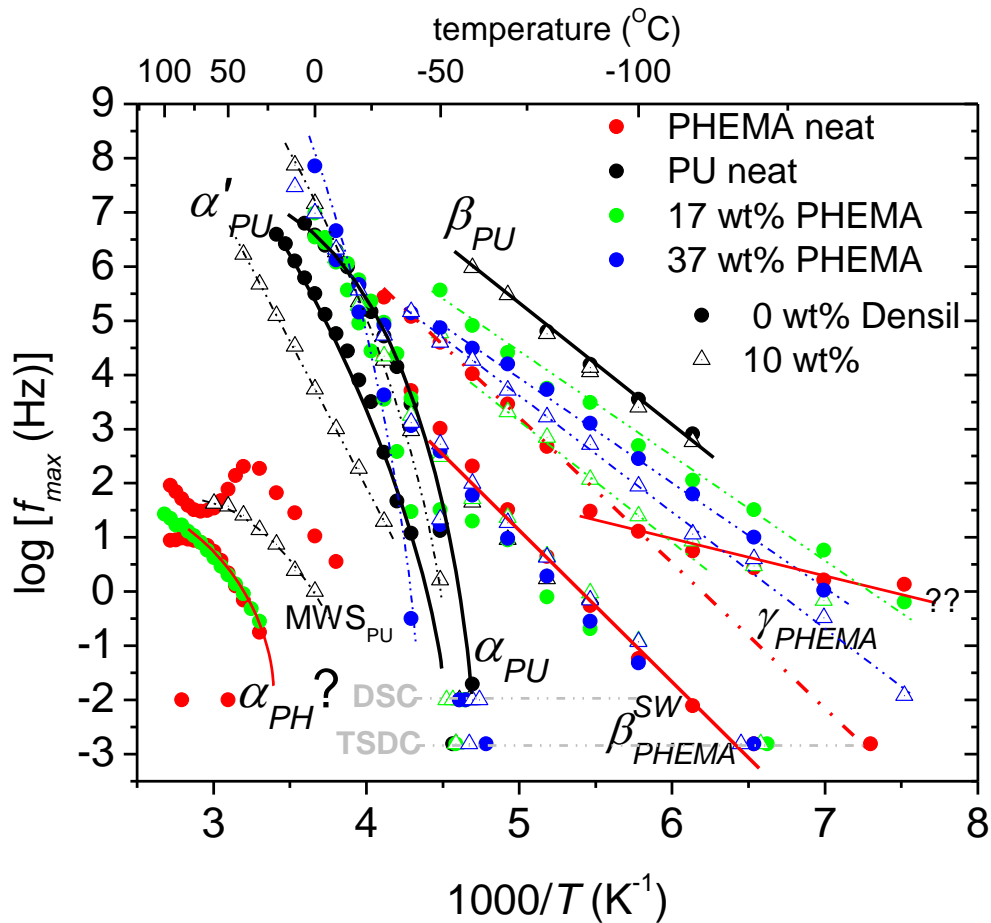


Σχήμα 5.17. Διάγραμμα Arrhenius για τους α και α' μηχανισμούς της PU.

Για την καθαρή PU (μαύρα σημεία) καταγράφονται οι μηχανισμοί α_{PU} , α'_{PU} , β_{PU} και MWS_{PU} . Οι α και α' μηχανισμοί αναφέρονται σε συνεργατικές κινήσεις και περιγράφονται με την εξίσωση VTFH (Σχήμα 5.17). Για την προσαρμογή του α μηχανισμού χρειάστηκε να επιστρατευθούν δύο εξισώσεις HN, που σημαίνει ότι υπάρχουν δύο συνεισφορές και αποδίδονται στα σκληρά και μαλακά μέρη της PU [13]. Η προσθήκη 10 wt% σε έγκλεισμα μετατοπίζει αυτούς τους μηχανισμούς σε ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες, τους κάνει λιγότερο συνεργατικούς και πιο γρήγορους, τόσο στην PU όσο και στα IPNs. Μία πιθανή εξήγηση για αυτό είναι η

αναδιοργάνωση των μαλακών και σκληρών φάσεων της PU με την προσθήκη HEMA κατά την παρασκευή των υλικών. Το HEMA δεσμεύεται από την PU, μειώνοντας έτσι το πλήθος των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των σκληρών μερών της PU, αυξάνοντας έτσι την κινητικότητα της πολυμερικής αλυσίδας. Η θέση των μηχανισμών αυτών βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τα σημεία από τα DSC και TSDC.

Ο β_{PU} βρίσκεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ακολουθεί τη μορφή της εξίσωσης Arrhenius και δε φαίνεται να επηρεάζεται από τα νανοσωματίδια. Ο MWS_{PU} του δοκιμίου 0/10 είναι ο πιο αργός μηχανισμός που παρατηρείται για την πολυουρεθάνη (Σχήμα 5.18) και οφείλεται σε παγίδευση φορτίων στις διεπιφάνειες PU – densil λόγω ανομοιογένειας του υλικού, που προκαλείται από την ασυνέχεια των φάσεων του.



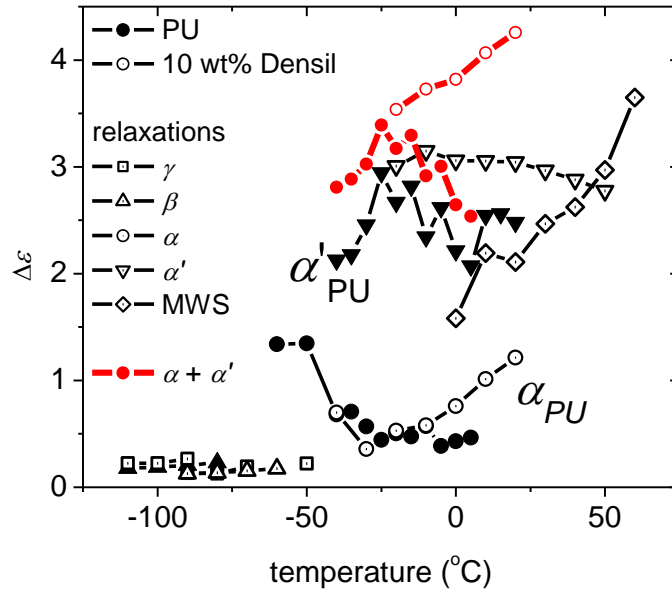
Σχήμα 5.18. Συγκεντρωτικό διάγραμμα Arrhenius.

Οι μηχανισμοί για το PHEMA (κόκκινα σημεία), όπως αυτοί προκύπτουν από την ανάλυση, είναι οι α_{PHEMA} , $\beta_{\text{PHEMA,SW}}$, γ_{PHEMA} και ένας μηχανισμός αγωγιμότητας (conductivity relaxation). Η καταγραφή του β_{PHEMA} , δεν κατέστη δυνατή, αφού σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία επικαλύπτεται από τον α_{PHEMA} στο καθαρό πολυμερές και από τον α_{PU} στα IPNs [13]. Ο α_{PHEMA} εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες, γύρω στους 90°C, ενεργοποιείται σε χαμηλές συχνότητες και είναι γενικά δύσκολο να προσδιοριστεί εξαιτίας του ισχυρού conductivity relaxation που καταγράφεται στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή (κόκκινα σημεία σε ελαφρώς υψηλότερες συχνότητες). Ο μηχανισμός αγωγιμότητας εμφανίζεται ήδη από τους 0°C και αποκρύπτει τον α_{PHEMA} [21,22], με αποτέλεσμα να μη βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της μεθόδου DSC.

Πιο σαφής είναι η εικόνα για τον $\beta_{\text{PHEMA,SW}}$, η θέση του οποίου (-80°C / -60°C) δε φαίνεται να αλλάζει σημαντικά μεταξύ των μητρών PU_PHEMA(17%) και PU_PHEMA(37%), ούτε να επηρεάζεται από την παρουσία εγκλείσματος. Ο μηχανισμός αυτός αποδίδεται στην αλληλεπίδραση των μορίων νερού με τις υδροξυλομάδες (-OH) του PHEMA, οπότε η ξήρανση των δοκιμίων θα μπορούσε πιθανά να οδηγήσει σε διαφοροποιήσεις στην καταγραφή του ανάμεσα στα δοκίμια. Τα δοκίμια που μετρήθηκαν βρίσκονταν σε υγρασία περιβάλλοντος, συνεπώς είχαν αρκετό νερό μέσα τους.

Ο γ_{PHEMA} εμφανίζεται σε υψηλές συχνότητες και στη θερμοκρασιακή περιοχή -130°C / -50°C και αποδίδεται στην περιστροφή των ομάδων -OH [23]. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός φαίνεται καλά και εμφανίζεται σε όλο και μικρότερες συχνότητες με την αύξηση της περιεκτικότητας σε PU. Για τον PHEMA καταγράφεται και ένας μηχανισμός στην περιοχή του γ_{PHEMA} , με διαφορετική κλίση που δεν έχει ταυτοποιηθεί.

Στο Σχήμα 5.19 φαίνεται η διηλεκτρική ισχύς συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους μηχανισμούς της PU. Τα κόκκινα σημεία παριστάνουν την αθροιστική συμπεριφορά των μηχανισμών α και α' για την καθαρή PU (γεμάτα σημεία) και για το δοκίμιο 0/10 (ανοιχτά σημεία). Χαρακτηριστική είναι η αύξηση της ισχύος του μηχανισμού MWS_{PU} του δοκιμίου 0/10 με τη θερμοκρασία, που ενισχύει την εικόνα της ασυνέχειας των φάσεων των PU – densil. Αύξηση στην ισχύ παρουσιάζει και ο α_{PU} για το δοκίμιο 0/10. Χωρίς μεταβολές στην ισχύ τους εμφανίζονται στο διάγραμμα οι β και γ μηχανισμοί. Η ισχύς διαφοροποιείται αρκετά μεταξύ των δοκιμίων 0/0 και 0/10 για τον α' μηχανισμό, όπου για το μεν νανοσύνθετο καταγράφεται σταθερή, για τη δε μήτρα παρουσιάζει αύξηση ακολουθούμενη από μικρή μείωση κι έπειτα σταθεροποίηση. Αυτό που φαίνεται να παρουσιάζει συστηματική συμπεριφορά είναι το άθροισμα της ισχύος των μηχανισμών α και α' , που σχεδόν σταθερά αυξάνεται με τη θερμοκρασία. Παρόλα αυτά η σύγκριση με την αμιγή PU δεν οδηγεί σε κάποιο ασφαλές συμπέρασμα.



Σχήμα 5.19. Διηλεκτρική ισχύς $\Delta\epsilon$ συναρτήσει της θερμοκρασίας για την PU.

Προκειμένου να γίνει πιο ενδελεχής η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων, υπολογίστηκαν οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης E_{act} των καταγραφέντων δευτερευόντων μηχανισμών, καθώς και της fragility (ευθραυστότητας) m [3] για τους κύριους μηχανισμούς, που αποτελεί δείκτη της συνεργατικής συμπεριφοράς τους. Οι τιμές φαίνονται στον Πίνακα 5.6. Πιο συγκεκριμένα, για τους δευτερεύοντες μηχανισμούς χρησιμοποιήθηκε η σχέση Arrhenius:

$$f = f_0 e^{-\frac{E_{act}}{kT}} \quad (58)$$

όπου E_{act} η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού, που σχετίζεται με την κλίση του, και k η σταθερά Boltzmann. Η σχέση αυτή αναφέρεται αφορά σε δίπολα που επηρεάζονται μόνο από την παρουσία του ηλεκτρικού πεδίου. Για τους κύριους μηχανισμούς το m υπολογίστηκε από τη σχέση VTFH:

$$f = f_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (59)$$

όπου T_0 η θερμοκρασία Vogel και:

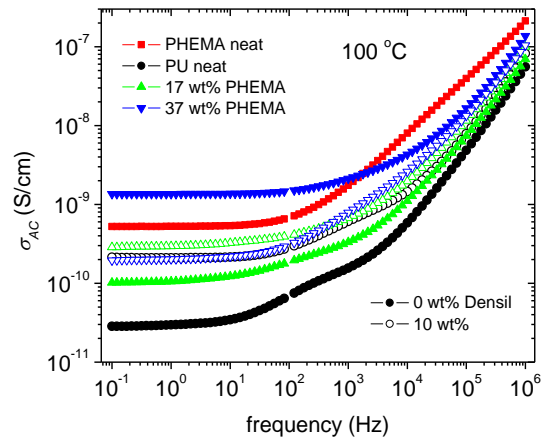
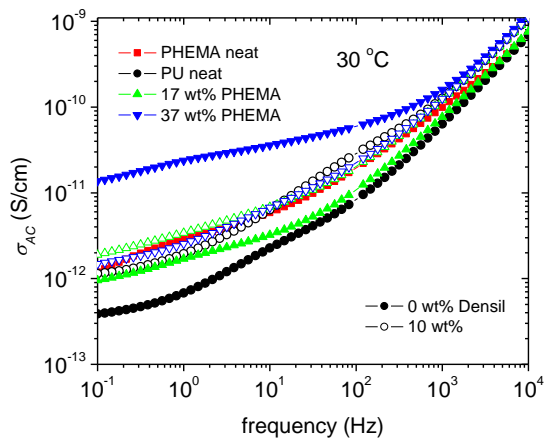
$$B = DT_0 \Rightarrow D = \frac{B}{T_0} \quad (60)$$

$$m = 16 + \frac{590}{D} = 16 + 590 \frac{T_0}{B} \quad (61)$$

Από σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας προκύπτει ο εξής σχολιασμός: Για το μηχανισμό β_{PHEMA,SW} οι τιμές E_{act} είναι πολύ κοντά με αυτές που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία [13, 25]. Η τιμή αυτή παρουσιάζει μείωση στα IPNs, χωρίς αυτή να είναι συστηματική. Φαίνεται πάντως τα νανοσύνθετα να έχουν εν γένει μικρότερες E_{act} σε σχέση με τις καθαρές μήτρες. Για γ_{PHEMA} η ανάλυση έδωσε 0.64 eV, ενώ οι βιβλιογραφικές τιμές είναι περίπου 0.43 eV [13, 24]. Οι βιβλιογραφικές τιμές είναι αρκετά χαμηλές και είναι κοντά σε αυτές που προκύπτουν από τη μελέτη πολυακρυλικών συστημάτων [24]. Η προσθήκη PHEMA στα υλικά μειώνει την E_{act} , ως αποτέλεσμα του ατελούς διαχωρισμού φάσεων και της ύπαρξης ελεύθερου όγκου μεταξύ των δύο φάσεων [26].

Όσον αφορά στον α μηχανισμό, για την πολυουρεθάνη καταγράφεται έντονη συνεργατική στα IPNs 17/0 και 37/0, η οποία καταστέλλεται με την προσθήκη εγκλείσματος. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και για την αμιγή PU, μόνο που το m σε αυτή την περίπτωση είναι σαφώς μικρότερο σε σχέση με τα IPNs. Ο α' μηχανισμός παρουσιάζει μία πολύ μεγάλη τιμή του m για το δοκίμιο 17/0, η οποία δεν ήταν δυνατό να διασταυρωθεί από τη βιβλιογραφία. Για το δοκίμιο 0/10 υπολογίστηκε και η E_{act} , καθώς παρουσιάζεται ως ευθεία στο διάγραμμα Arrhenius. Η προκύπτουσα τιμή είναι 1.06 eV, σαφώς υψηλότερη από αυτές του α_{PU}.

Η επεξεργασία των DRS αποτελεσμάτων ολοκληρώθηκε με την κατασκευή διαγραμμάτων αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας, για σταθερές θερμοκρασίες ίσες με 30°C και 100°C (Σχήμα 5.20). Τα υδρόφιλα πολυμερή παρουσιάζουν αυξημένες τιμές πρωτονιακής αγωγιμότητας, η οποία εν γένει αυξάνεται με την περιεκτικότητα σε πολυμερές για σταθερή θερμοκρασία. Η αύξηση αυτή προέρχεται πιθανά από την αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων φορτίου ή από την επιτάχυνση της μοριακής κινητικής [29]. Παρατηρείται τάση αύξησης των τιμών αγωγιμότητας στα IPNs, χωρίς όμως να υπάρχουν μεγάλες διαφορές. Αυτό οφείλεται στην περιεκτικότητα του νερού, που όπως ήδη δείχτηκε από τα αποτελέσματα ESI, είναι περίπου στο 2 % για όλα τα δοκίμια. Μία άλλη παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι η τάση μείωσης της αγωγιμότητας με την προσθήκη 10 wt% densil, η οποία όμως δεν συμβαίνει για το δοκίμιο 37/10, για λόγους που αναπτύχθηκαν παραπάνω.



Σχήμα 5.20. Διαγράμματα αγωγιμότητας ως προς τη συχνότητα.

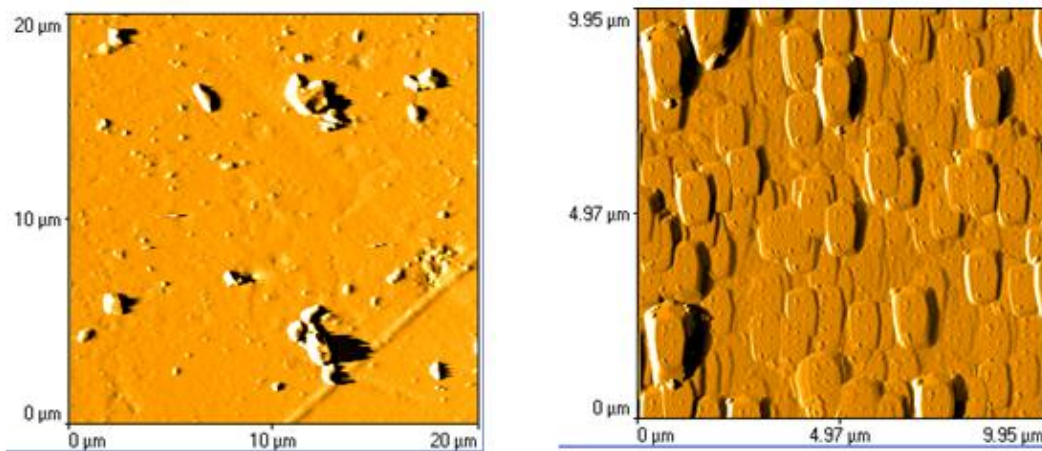
	β_{PU}		β'_{PU}		γ_{PHEMA}		$??_{PHEMA}$		$\beta_{sw,PHEMA}$		α_{PU}				α'_{PU}				$\alpha_{PH?}$			
	$\log f_0$	E_{act} (eV)	$\log f_0$	E_{act} (eV)	$\log f_0$	E_{act} (eV)	$\log f_0$	E_{act} (eV)	$\log f_0$	E_{act} (eV)	$\log f_0$	B (K)	T_0 (K)	m	$\log f_0$	B (K)	T_0 (K)	m	$\log f_0$	B (K)	T_0 (K)	m
PHEMA	-	-	-	-	16.7	0.54	4.9	0.13	17.5	0.64	-	-	-	-	-	-	-	-	4.0	745.5	236	203
00	15	0.39	-	-	-	-	-	-	-	-	10.7	813	185	99	11.7	1428	174	88	-	-	-	-
010	16.6	0.45	12.6	0.47	-	-	-	-	-	-	13.3	1351	178	94	20	8539	45	47*	-	-	-	-
170	-	-	-	-	13.5	0.36	-	-	14.2	0.54	9.5	486	197	255	13.5	133	185	837	3.4	642	233	230
1710	-	-	-	-	12.8	0.38	-	-	14	0.51	20.9	6219	80	24	-	-	-	-	-	-	-	-
370	-	-	-	-	13.5	0.38	-	-	17.9	0.59	10.5	711	190	174	12.6	737	209	183	-	-	-	-
3710	-	-	-	-	14.2	0.42	-	-	15.1	0.55	12.3	1195	176	103	-	-	-	-	-	-	-	-

*Fitting the respective result with Arrhenius E_{act} was estimated equal to 1.06 eV and $\log f_0$ equal to 23.3

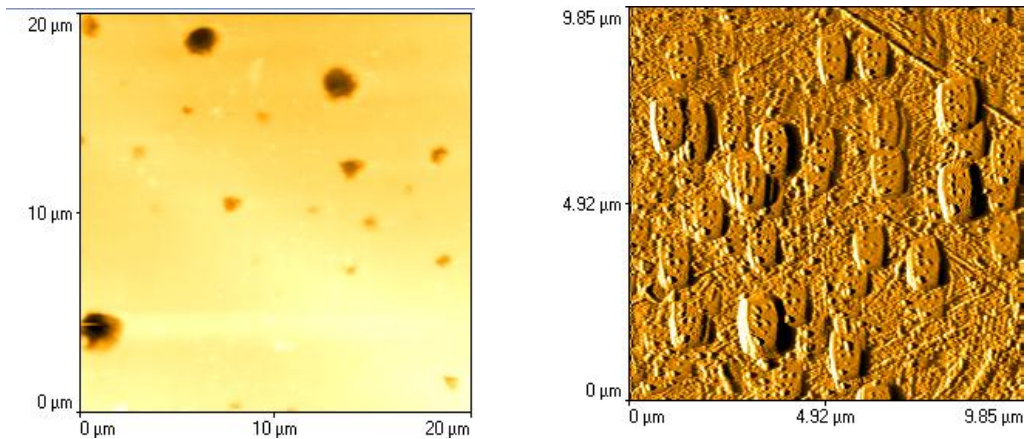
Πίνακας 5.6. Τιμές E_{act} και m .

5.7. Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης – Atomic Force Microscopy (AFM)

Η μορφολογία των δοκιμίων μελετήθηκε με τη μέθοδο AFM σε contact και σε tapping mode, με στόχο το χαρακτηρισμό των υλικών ως προς τη μορφολογία τους και τη διασπορά του εγκλείσματος. Οι εικόνες σε contact mode καταγράφονται από ατομικές δυνάμεις μικρής εμβέλειας και μηχανικές δυνάμεις, ενώ η ακίδα είναι σε συνεχή φυσική επαφή με το υλικό, συνεπώς δίνουν την επιφανειακή καταγραφή του, δηλαδή την τοπογραφία του. Το tapping mode προκύπτει από μεγαλύτερης εμβέλειας αλληλεπιδράσεις (π.χ. δυνάμεις Van der Waals) και δίνει στοιχεία για το υλικό σε μεγαλύτερο βάθος. Οι εικόνες για την PU φαίνονται στο Σχήμα 5.21, όπου παρατηρούνται κάποιες δομές, οι οποίες όμως δεν μπορούν να συσχετιστούν με την περιοδικότητα της PU (περίπου 8 nm). Για το καθαρό PHEMA η εικόνα είναι παρόμοια (Σχήμα 5.22), με τη διαφορά ότι στις εικόνες contact mode παρατηρούνται πόροι με διάμετρο από 0.8 μm έως 2 μm περίπου.

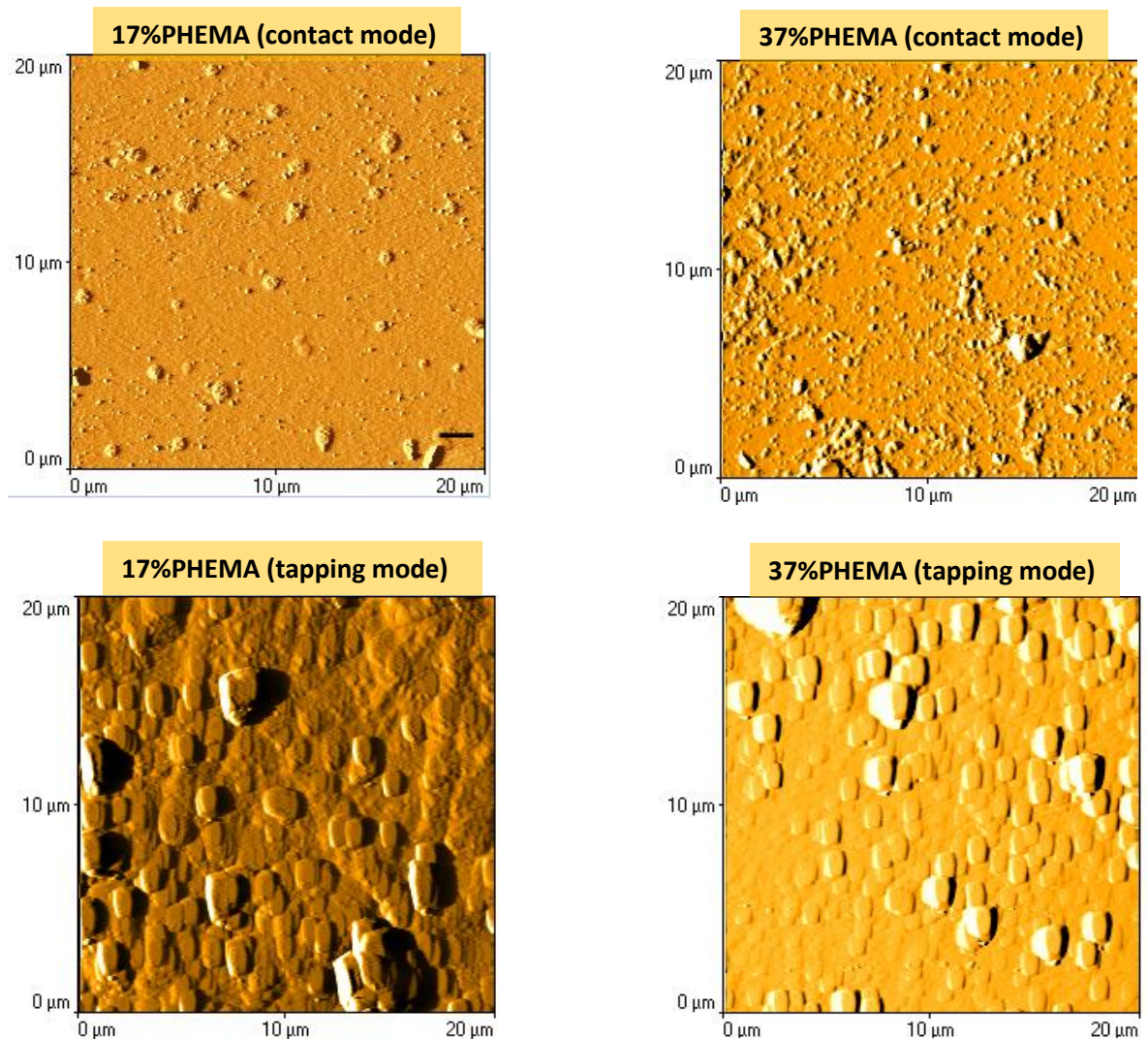


Σχήμα 5.21. Εικόνες AFM καθαρής πολουρεθάνης σε contact mode (αριστερά) και σε tapping mode (δεξιά).



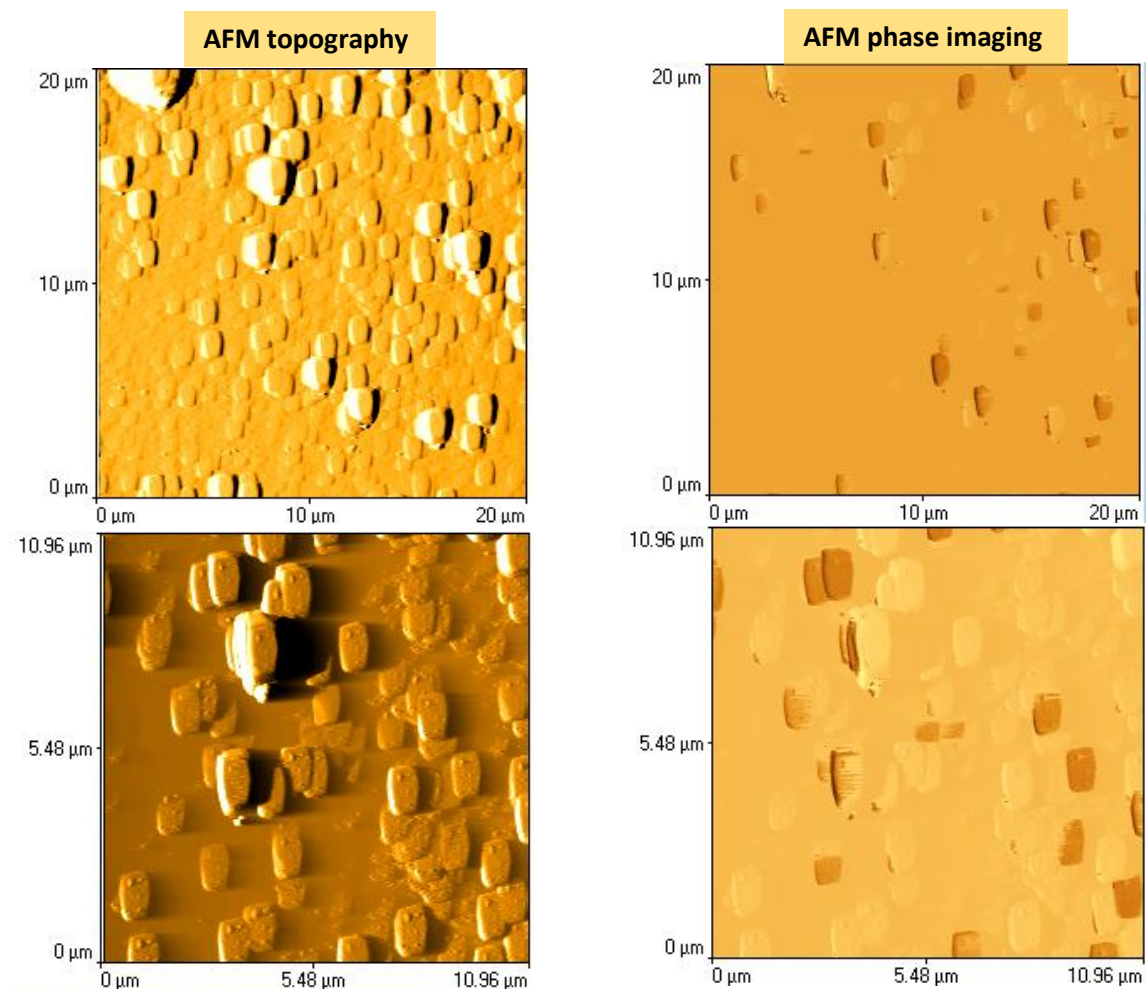
Σχήμα 5.22. Εικόνες AFM καθαρού PHEMA σε contact mode (αριστερά), και σε tapping mode (δεξιά).

Οι μήτρες PU_PHEMA(17%) και PU_PHEMA(37%) (Σχήμα 5.23) έχουν στην επιφάνειά τους δομές, που πιθανά αποτυπώνουν τις διαφορετικές φάσεις των δύο πολυμερών, χωρίς αυτό να είναι ασφαλές συμπέρασμα. Η άποψη αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι οι δομές αυτές φαίνονται να πυκνώνουν στο δοκίμιο με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε PHEMA. Για να διατυπωθεί με σιγουριά κάτι τέτοιο θα ήταν χρήσιμες οι πληροφορίες από εικόνες σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. Σημειώνεται ότι από τη βιβλιογραφία η αρχική περιοδικότητα των φάσεων των IPNs είναι περίπου 3 με 4 nm. Μετέπειτα τα υλικά διαχωρίζονται σε μικροφάσεις σχεδόν αμιγούς PU και φάσεις με PHEMA και PU.



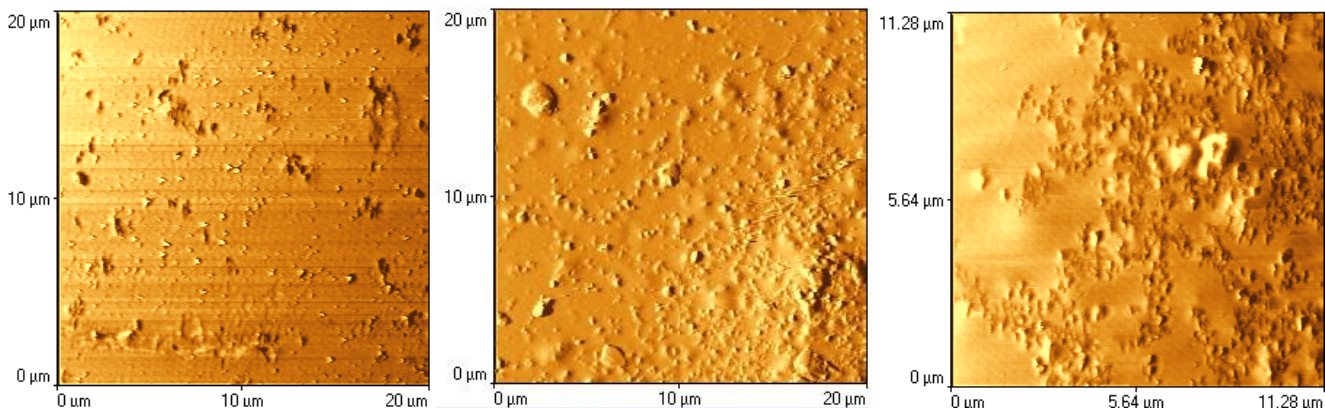
Σχήμα 5.23. Εικόνες AFM μητρών PU_PHEMA(17%) και PU_PHEMA(37%) σε contact mode και σε tapping mode.

Για την περαιτέρω διερεύνηση της δυνατότητας καταγραφής φάσεων με το AFM πάρθηκαν εικόνες σε tapping mode και σε μικρότερη κλίμακα για το δοκίμιο 37/0, που φαίνονται στο Σχήμα 5.24. Στο σχήμα αυτό περιλαμβάνονται και εικόνες της φάσης (phase images), πέραν της τοπογραφίας του υλικού. Οι phase images δίνουν την πληροφορία ότι οι χρωματικές διαφορές υποδηλώνουν περιοχές με διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες, συνεπώς θα μπορούσαν να απεικονίζουν το διαχωρισμό φάσεων των δύο πολυμερών. Αν αναλυθεί το phase imaging παρατηρούνται κορυφές που πιθανόν να αποδίδονται σε μικροφάσεις με την περιοδικότητα των κορυφών να κυμαίνεται από 46 - 71 nm. Τα αποτελέσματα DSC έδειξαν ότι ο διαχωρισμός των φάσεων υπάρχει, είναι σημαντικό όμως να σημειωθεί επιπλέον ότι το DSC μπορεί να καταγράφει φάσεις με περιοδικότητα μερικών nm. Συνεπώς, η κλίμακα των μερικών δεκάδων νανομέτρων που καταγράφεται στις εικόνες phase imaging του Σχήματος 5.24 είναι αρκετά κοντά στην κλίμακα καταγραφής φάσεων στο DSC, άρα το συγκεκριμένο αποτέλεσμα αποτελεί ένδειξη ότι έγινε η καταγραφή των φάσεων και μέσω του AFM, χωρίς αυτό να είναι απόλυτα σαφές.



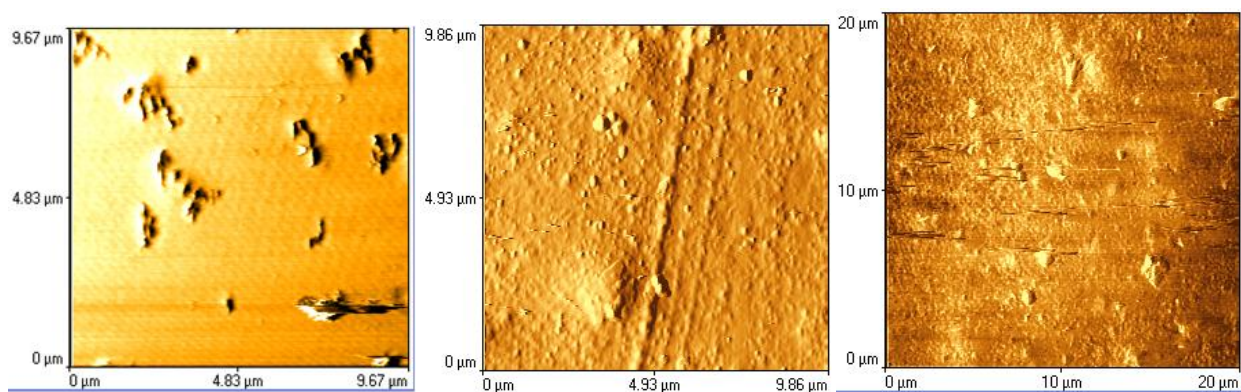
Σχήμα 5.24. Εικόνες AFM σε μικρή κλίμακα για το 37/0, και phase imaging.

Ακολουθούν εικόνες AFM των νανοςύνθετων υλικών, ξεκινώντας με τα δοκίμια 17/1, 17/5 και 17/15 (Σχήμα 5.25). Συγκρίνοντας τις εικόνες ίδιας κλίμακας, φαίνεται να αυξάνονται οι δομές πηγαίνοντας από 1 wt% σε 5 wt% densil. Το μέγεθος των συσσωματωμάτων του εγκλείσματος είναι περίπου 13 nm και η καλή διασπορά στην περίπτωση αυτής της μήτρας είναι από 3 wt% και πάνω, κάτι που δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί εδώ. Περισσότερες εικόνες για όλες τις περιπτώσεις δοκιμίων υπάρχουν στο παράρτημα.



Σχήμα 5.25. Εικόνες AFM για τα νανοςύνθετα 17/1, 17/5 και 17/15.

Στις περιπτώσεις των δοκιμίων 37/1, 37/5 και 37/15 (Σχήμα 5.26) η καλή διασπορά εγκλείσματος είναι από 5 wt% και πάνω, ως αποτέλεσμα της αναδιοργάνωσης της PU με την προσθήκη densil κατά την παρασκευή των υλικών. Στα νανοςύνθετα ίσως αποδομούνται τα συσσωματώματα densil, με αποτέλεσμα την καλύτερη διασπορά των νανοςωματιδίων στο υλικό. Παρόλο που φαίνεται να αυξάνεται το πλήθος και το μέγεθος των δομών με την περιεκτικότητα σε έγκλεισμα, η εξαγωγή ενός σαφούς συμπεράσματος από τις εικόνες δεν είναι ασφαλής ούτε και σε αυτή την περίπτωση.



Σχήμα 5.26. Εικόνες AFM για τα νανοςύνθετα 37/1, 37/5 και 37/15.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μελέτη των ημι – αλληλοδιαπλεκόμενων πολυμερικών δικτύων πολυουρεθάνης (PU) και πολύ(2 – υδροξυαιθυλικού μεθακρυλεστέρα) (PHEMA) αφορά στην εξαγωγή συμπερασμάτων για τη μοριακή δυναμική και τις ιδιότητες υδάτωσης των υλικών αυτών, καθώς και στη μελέτη των αλλαγών που επιφέρει σε αυτές η προσθήκη νανοσωματιδίων πυριτίας (densil).

Αρχικά δόθηκε η εικόνα από αποτελέσματα SAXS από το Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, όπου και παρασκευάστηκαν τα δοκίμια, που έδωσαν μία αρκετά σαφή εικόνα για τη μορφολογία τους. Τα υλικά παρουσιάζουν μερικό διαχωρισμό των δύο φάσεων των πολυμερών PU και PHEMA, ενώ η καλή διασπορά του εγκλείσματος κυμαίνεται ως εξής: στα δοκίμια με μήτρες PU καλή διασπορά αφορά σε περιεκτικότητα μέχρι 1 wt% σε densil, στα δοκίμια με μήτρες PU_PHEMA(17%) η καλή διασπορά φτάνει μέχρι τα 3 wt% densil, ενώ για τις μήτρες PU_PHEMA(37%) η περιεκτικότητα αυτή αυξάνεται σε 5 wt%. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε έγκλεισμα αυξάνεται και η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων.

Τα παραπάνω αποτελέσματα μελετήθηκαν με τη μικροσκοπία ατομικής δύναμης AFM, όπου φαίνεται ο διαχωρισμός των δύο φάσεων των IPNs, ειδικά στις εικόνες phase imaging. Ταυτόχρονα παρατηρείται αύξηση στο πλήθος και το μέγεθος των περιοχών της φάσης του PHEMA στα δοκίμια με μήτρα PU_PHEMA(37%) σε σχέση με αυτά με μήτρα PU_PHEMA(17%), Η εξαγωγή ενός απόλυτου συμπεράσματος για τις φάσεις όμως δεν ήταν δυνατή από αυτή την πειραματική μέθοδο.

Ακολούθησαν μετρήσεις υδάτωσης ESI, από τις οποίες φάνηκε ότι τα νανοςύνθετα δεν ακολουθούν προσθετική συμπεριφορά. Η μεγάλη υδροφιλικότητα των νανοσωματιδίων καταστέλλεται σε μεγάλο βαθμό στα νανοςύνθετα, πιθανόν λόγω της δέσμευσης των επιφανειακών ομάδων σιλανόλης από τις αλυσίδες του πολυμερούς. Τα νανοςύνθετα έχουν καλές ιδιότητες υδάτωσης, επίσης, χωρίς όμως μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ τους.

Στις μετρήσεις δυναμικής εκρόφησης νερού DDI υπολογίστηκε ο συντελεστής διάχυσης του νερού και φάνηκε ότι μειώνεται με το PHEMA, παρακολουθώντας την αποπλαστικοποίηση της φάσης του PHEMA κατά τη διάρκεια της αφυδάτωσης, όπου η μήτρα του PHEMA περνάει από την ελαστική στην υαλώδη φάση. Γίνεται πιο σαφές, λοιπόν, η δέσμευση των μορίων νερού από τις υδροξυλομάδες (-OH) του πολυμερούς, που εμποδίζει τη διαδικασία της διάχυσης. Σε αυτό συντελεί, φυσικά, και η αύξηση του πλήθους των δυνατών θέσεων υδάτωσης λόγω της διόγκωσης του υδατωμένου υλικού. Ο συντελεστής διάχυσης μειώνεται, τέλος, με την προσθήκη densil, γεγονός που υποδηλώνει ότι η διάχυση των μορίων του νερού περιορίζεται από την έλξη των -Si-OH.

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι υαλώδεις μεταβάσεις των δύο πολυμερών, έγιναν μετρήσεις DSC και TM – DSC, που έδειξαν ότι η υαλώδης μετάπτωση του PHEMA στα νανοςύνθετα μετανάστευσε προς υψηλότερες θερμοκρασίες, σε σύγκριση με την αρχική θερμοκρασία

υαλώδους μετάπτωσης του PHEMA. Τα παραπάνω στοιχεία υποδεικνύουν περιορισμένη δυναμική της φάσης του PHEMA στα IPNs. Αντίθετα, ο α μηχανισμός της PU δε φάνηκε να επηρεάζεται σημαντικά στα IPNs.

Τα αποτελέσματα TSDC έδειξαν ότι η υαλώδης μετάβαση και η τοπική δυναμική των δύο φάσεων δεν επηρεάζονται πρακτικά από την παρουσία νανοσωματιδίων. Καταγράφηκαν οι μηχανισμοί β_{PHEMA} και α_{PU} , με σειρά αυξανόμενης θερμοκρασίας. Ο μηχανισμός α της PU εμφανίζεται σε θερμοκρασία -55°C , ενώ δεν παρατηρείται διαφοροποίηση στη θερμοκρασία και την ισχύ του μηχανισμού του, πράγμα που ερμηνεύεται από τον υδρόφοβο χαρακτήρα του υλικού. Στα IPNs ο μηχανισμός αυτός εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες έχοντας ισχυροποιηθεί. Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύεται βάσει της αύξησης της αγωγιμότητας του PHEMA εξαιτίας της ύπαρξης νερού στο υλικό, με αποτέλεσμα τη διευκόλυνση του συγκεκριμένου μηχανισμού αποκατάστασης και τη μεγαλύτερη κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων. Παρόλα αυτά η υαλώδης μετάβαση μένει πρακτικά ανεπηρέαστη από την παρουσία των νανοσωματιδίων. Παρατηρήθηκε, επίσης, α' μηχανισμός της πολυουρεθάνης, ο οποίος σχετίζεται με τις μαλακές και σκληρές περιοχές της PU, δηλαδή το διαχωρισμό φάσεων του πολυμερούς, καθώς και οι μηχανισμοί β_{PHEMA} και $\beta_{\text{PHEMA,SW}}$, που δεν επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία εγκλεισματος. Καταγράφηκε, τέλος, ο γ_{PHEMA} για το καθαρό πολυμερές, σε θερμοκρασία -137°C περίπου.

Η μέθοδος της DRS έδειξε ότι η τοπική δυναμική μεταβάλλεται συστηματικά με την περιεκτικότητα σε PHEMA. Η εισαγωγή του υδρόφιλου πολυμερούς αυξάνει την ανομοιογένεια των διπλών που αποκαθίστανται στο εύρος συχνοτήτων του α μηχανισμού. Παρατηρείται αύξηση των τιμών αγωγιμότητας στα IPNs, χωρίς όμως να υπάρχουν μεγάλες διαφορές. Αυτό οφείλεται στην περιεκτικότητα του νερού, που όπως ήδη δείχτηκε από τα αποτελέσματα ESI, είναι περίπου στο 2 % για όλα τα δοκίμια. Μία άλλη παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι η τάση μείωσης της αγωγιμότητας με την προσθήκη densil. Στο διάγραμμα του ϵ' παρατηρούνται οι β_{PU} και γ_{PU} μηχανισμοί, οι οποίοι ισχυροποιούνται λίγο με την προσθήκη densil. Στο ίδιο διάγραμμα είναι εμφανής ο μηχανισμός β_{PHEMA} για τον οποίο παρατηρείται μετατόπιση σε υψηλότερες συχνότητες (δηλαδή γίνεται πιο γρήγορος) με την προσθήκη εγκλεισματος, με ταυτόχρονη ισχυροποίησή του, ενώ είναι εμφανής και ο μηχανισμός γ_{PHEMA} . Στο διάγραμμα ϵ'' καταγράφηκε ο β_{PHEMA} σε υψηλές συχνότητες και ο α_{PU} . Στα νανοσύνθετα οι μηχανισμοί εμφανίζονται εξασθενημένοι. Καταγράφεται, επίσης, ο μηχανισμός α'_{PU} , ο οποίος επαληθεύει τα TSDC αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα DRS παριστάνονται και σε διάγραμμα Arrhenius, όπου υπάρχει και ο α_{PHEMA} , ο MWS_{PU} και ένας μηχανισμός σε χαμηλές θερμοκρασίες που δεν ταυτοποιήθηκε.

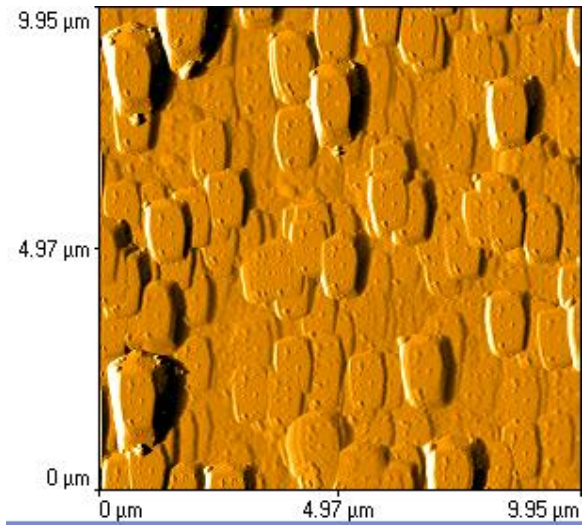
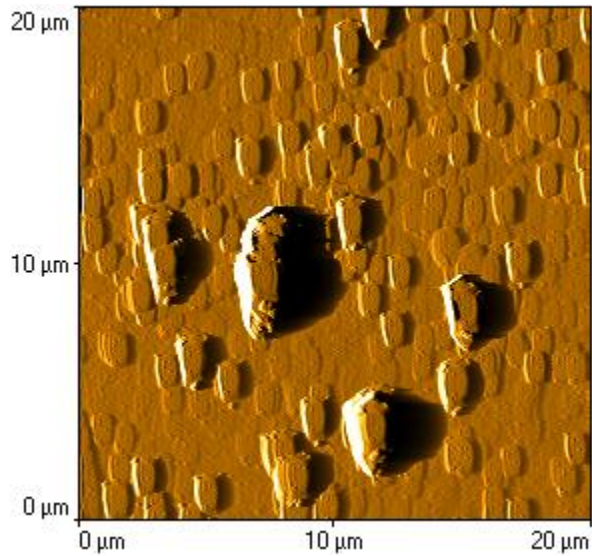
Εν γένει, η συμπεριφορά των δοκιμίων με μήτρα PU_PHEMA(37%) παρουσιάζει διαφοροποιήσεις σε σχέση με αυτά με μήτρα PU_PHEMA(17%), χωρίς να υπάρχει μεγάλη επίδραση από τις διάφορες περιεκτικότητες σε densil, ενώ ήταν δυνατή η καταγραφή των δύο μικροφάσεων των πολυμερών σε ικανοποιητικό επίπεδο.

1 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ:

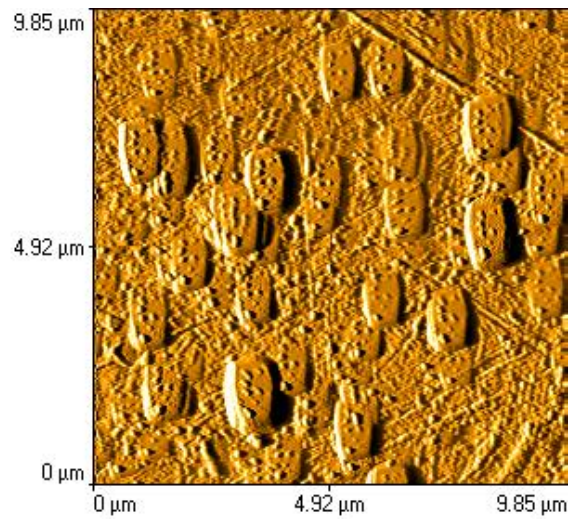
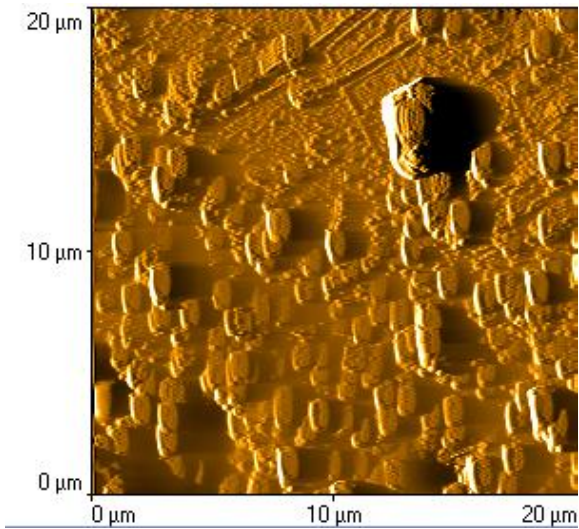
1.1 [Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης AFM](#)

AFM TAPPING MODE

PU pure

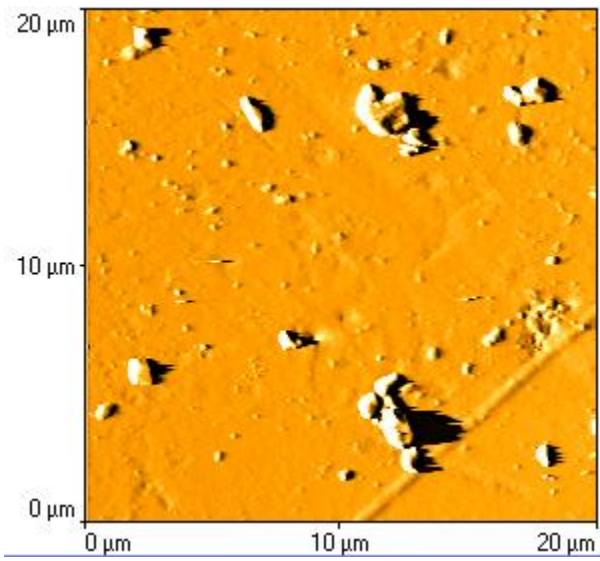


PH pure

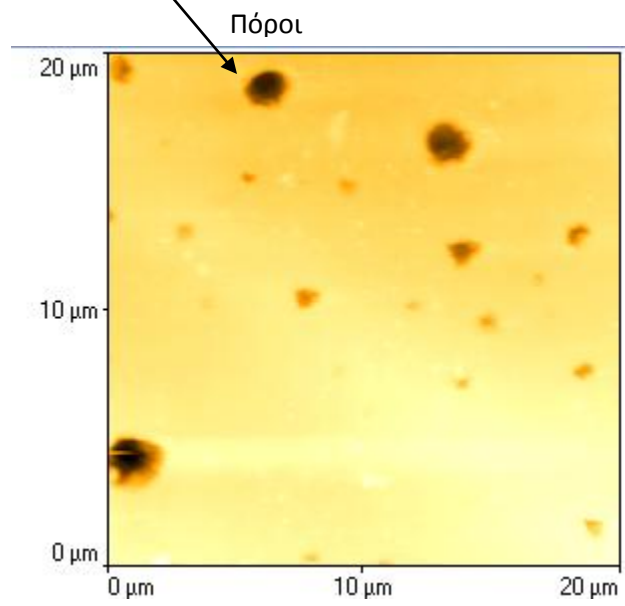


AFM CONTACT MODE

PU pure

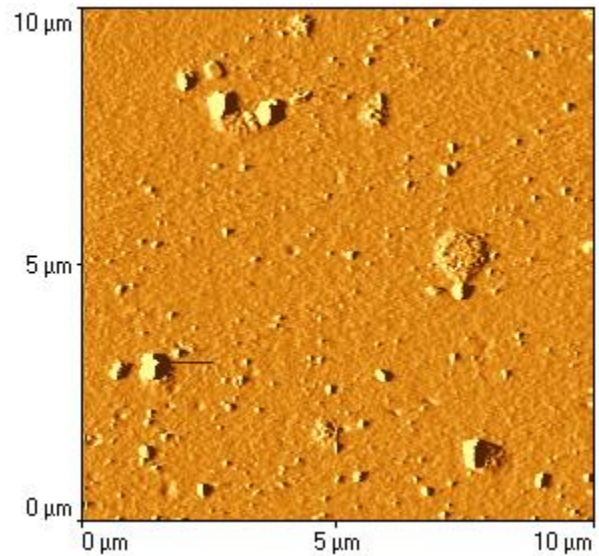
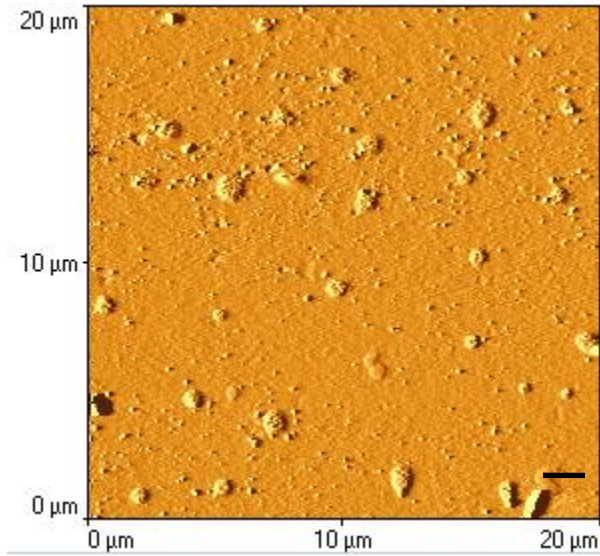


PH pure

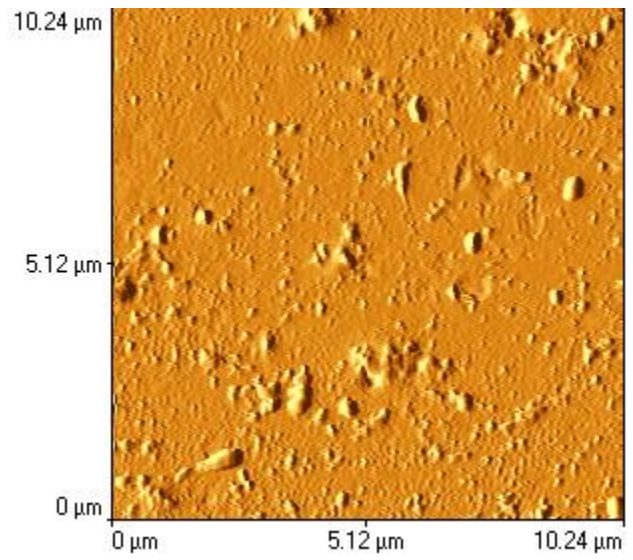
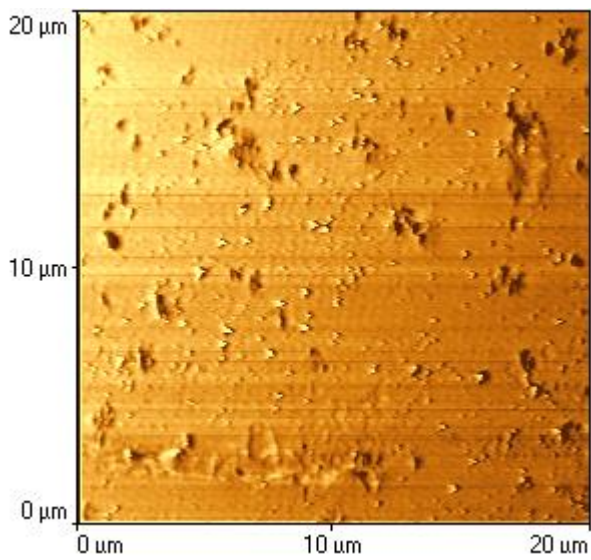


AFM CONTACT MODE

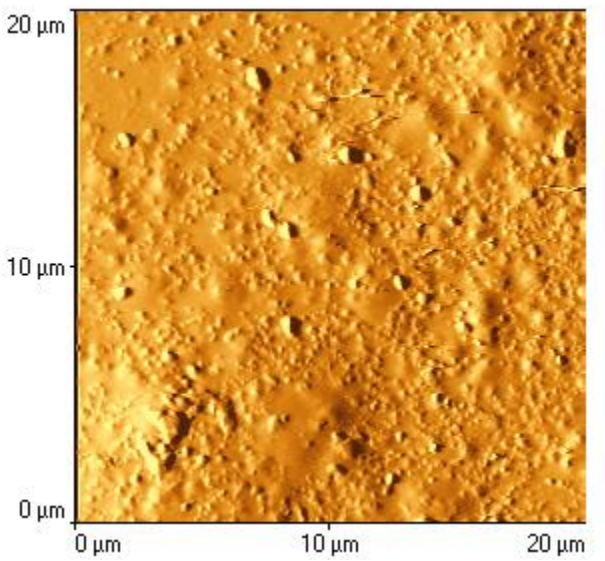
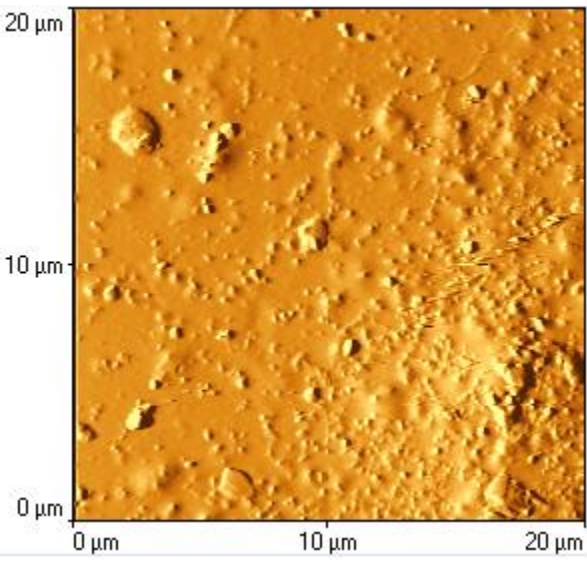
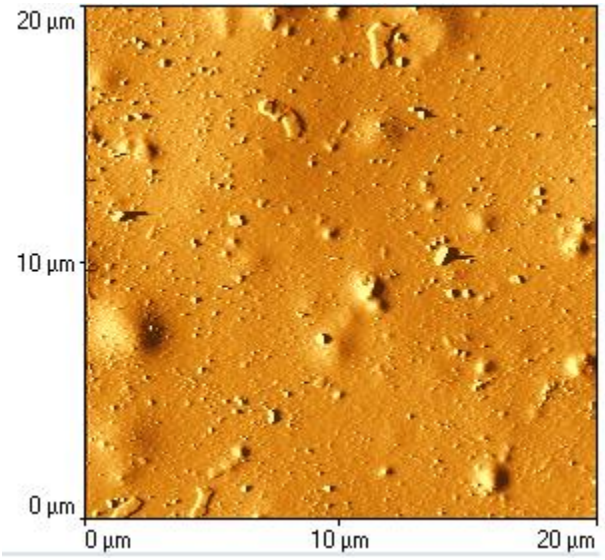
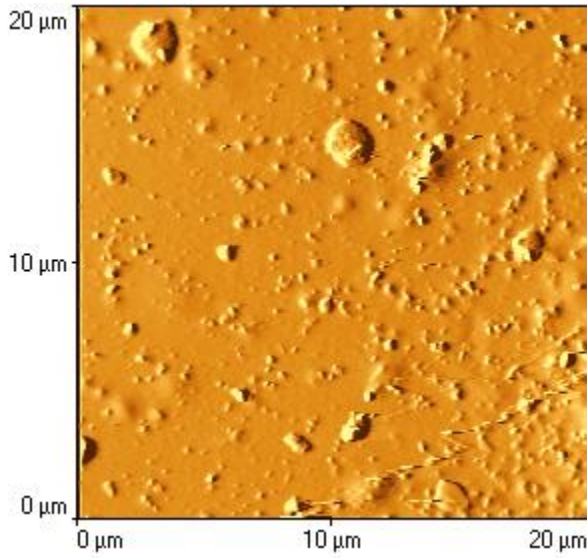
17% PH Pure (without densil)

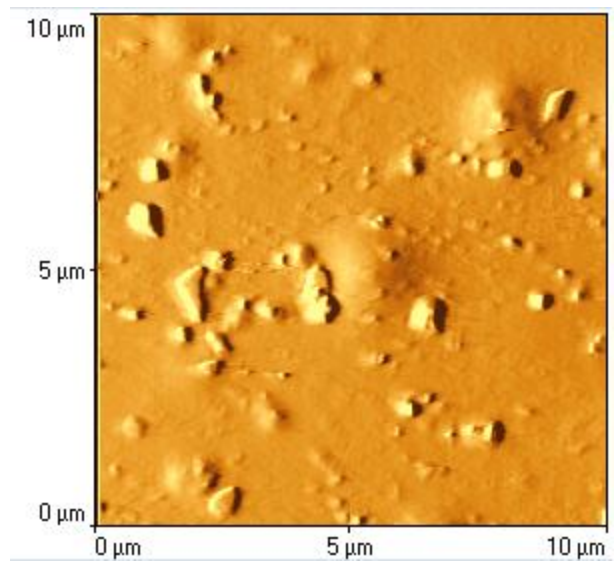
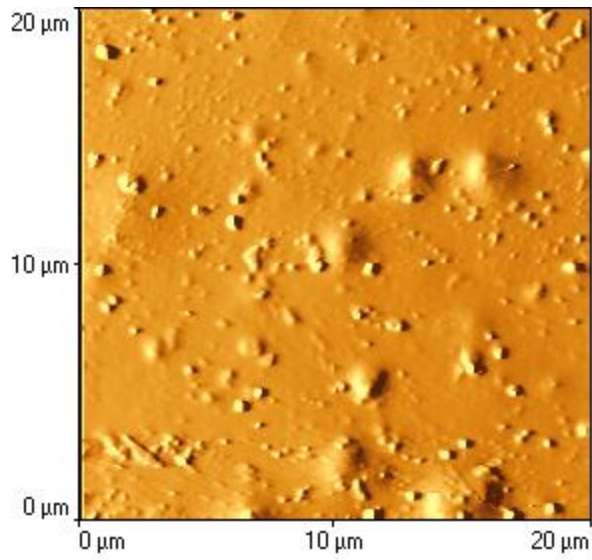


17 PH with 1% densil

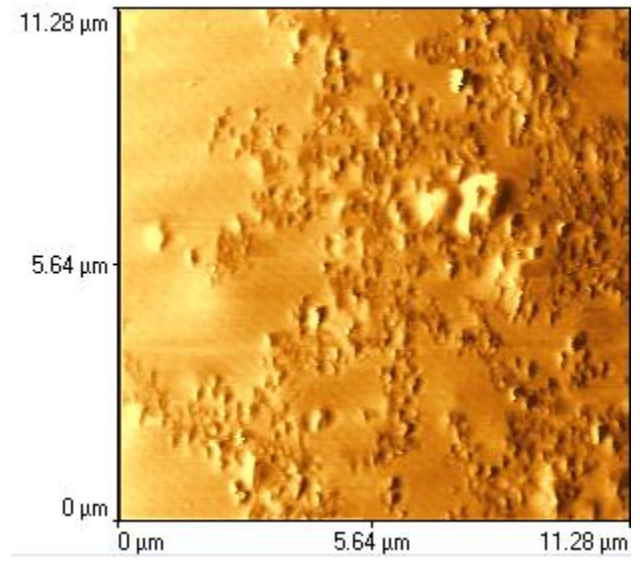
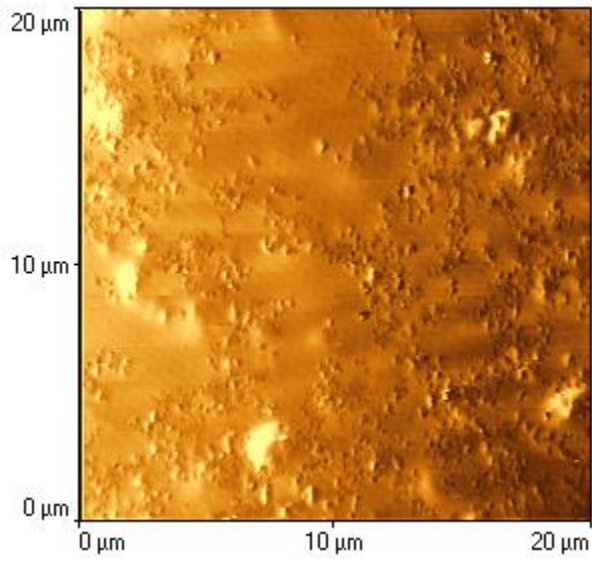


17% PH with 5% densil



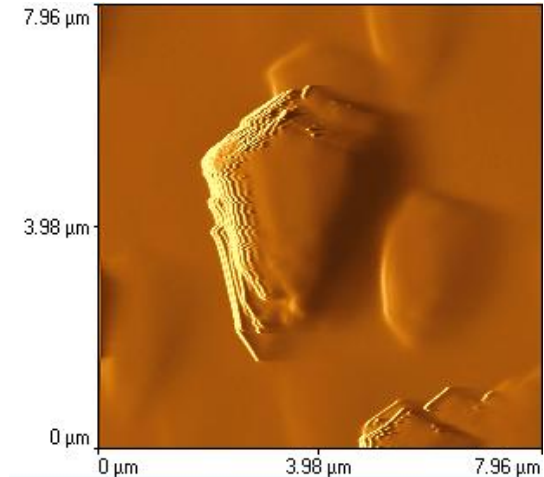
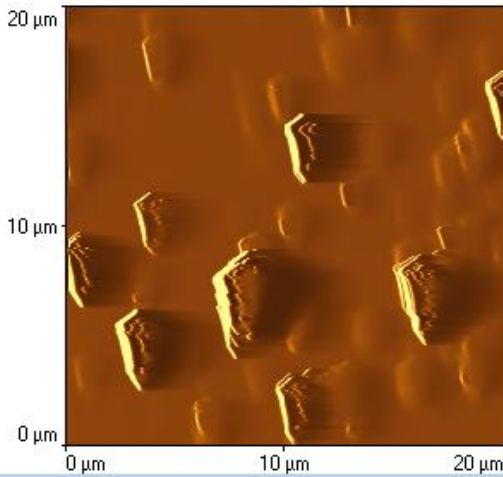
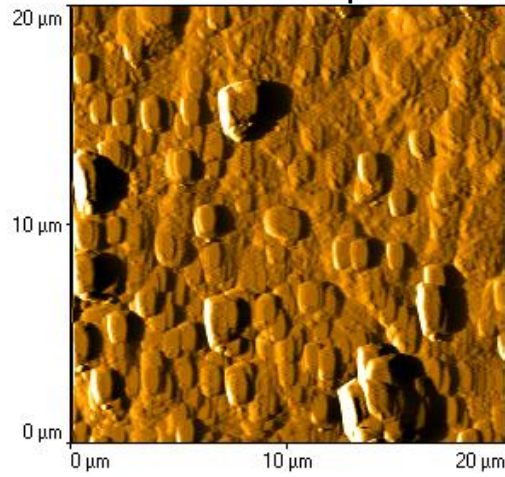


17% PH with 15% densil

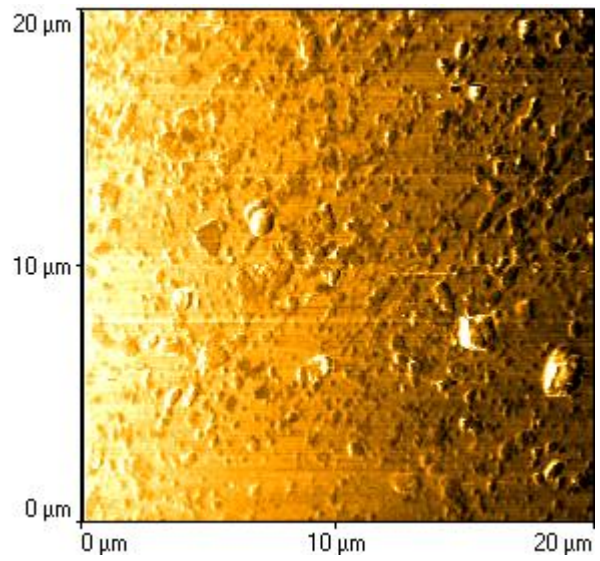
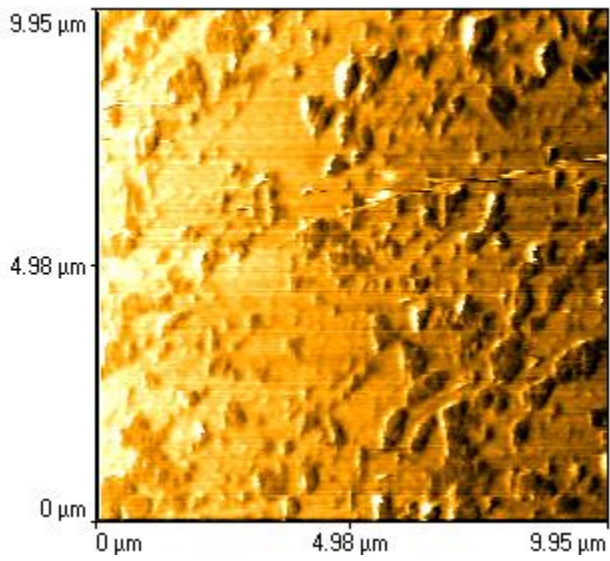
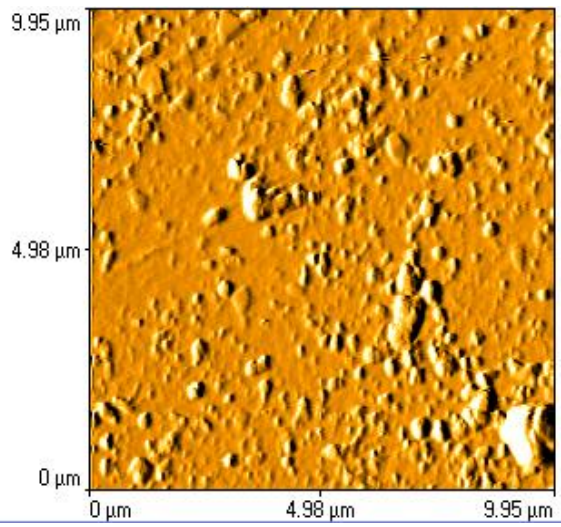
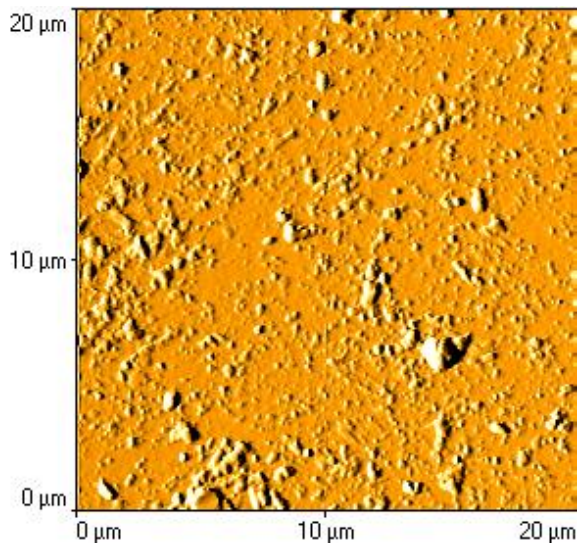


AFM TAPPING MODE

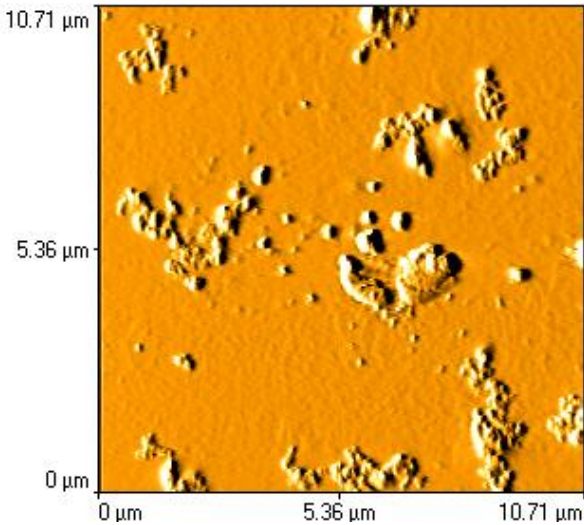
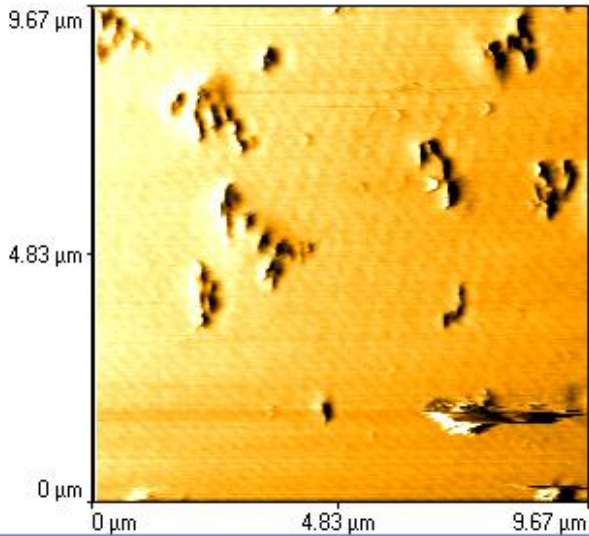
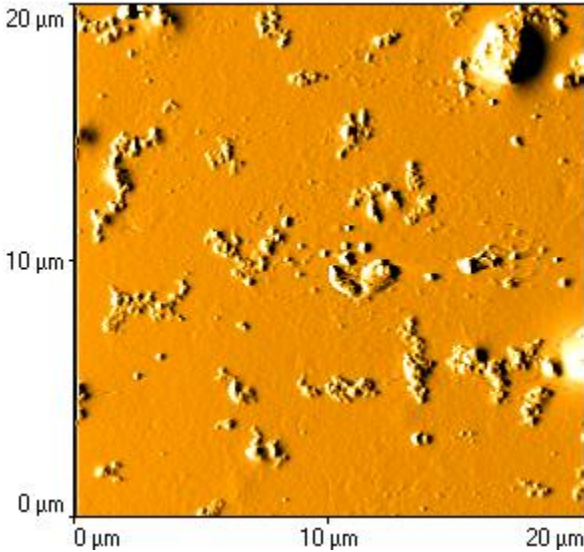
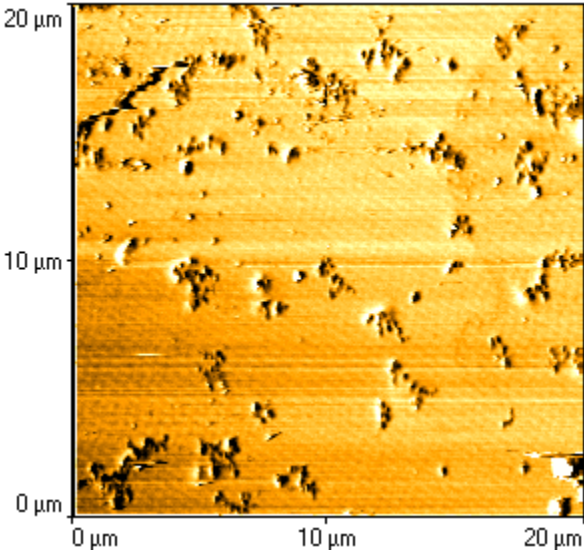
17%PH pure



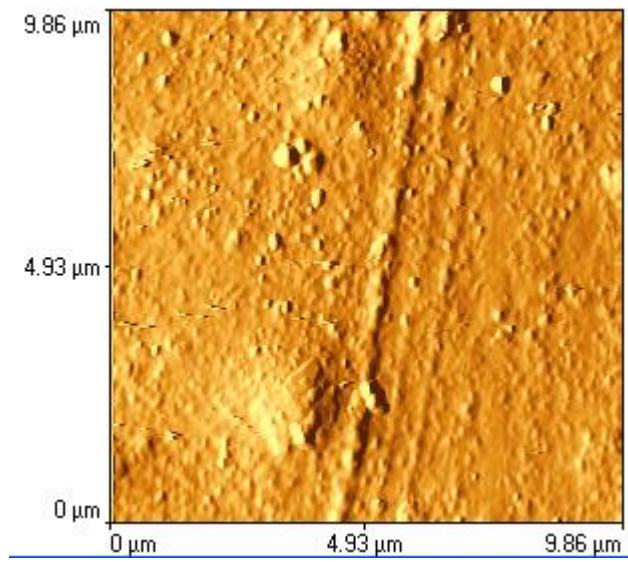
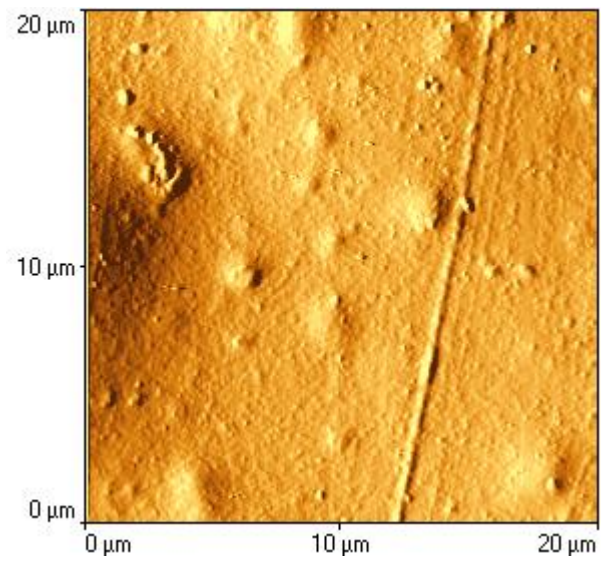
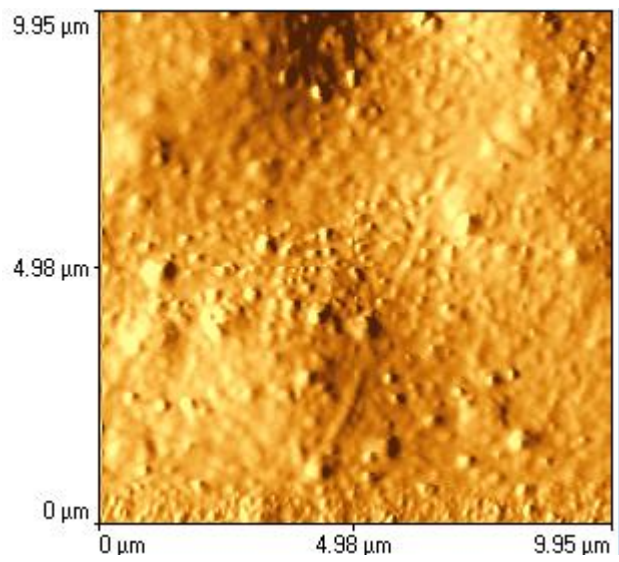
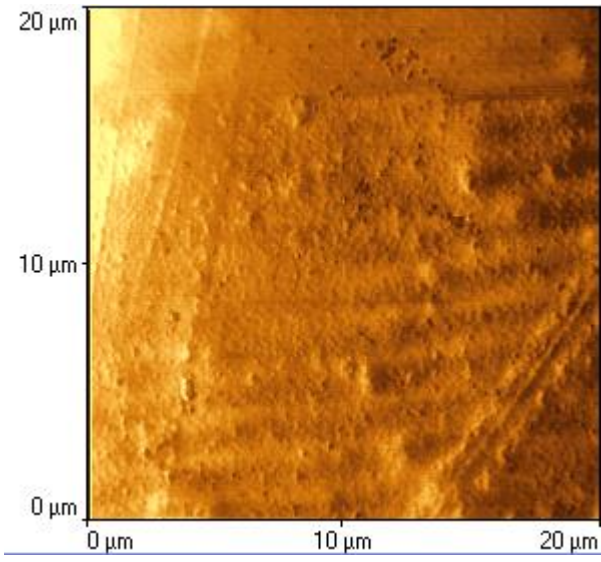
37% PH pure



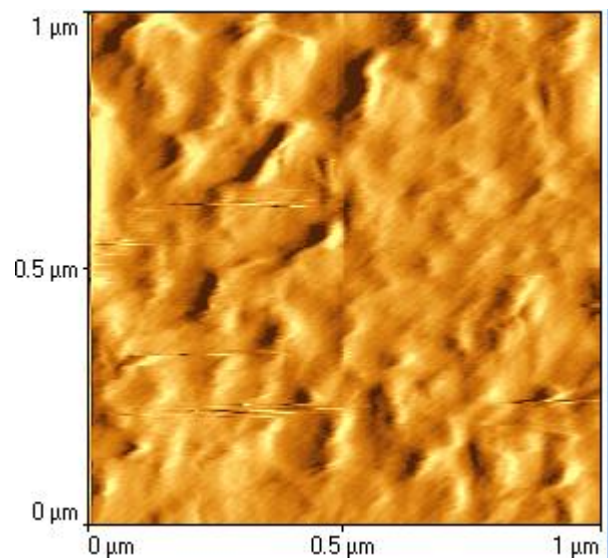
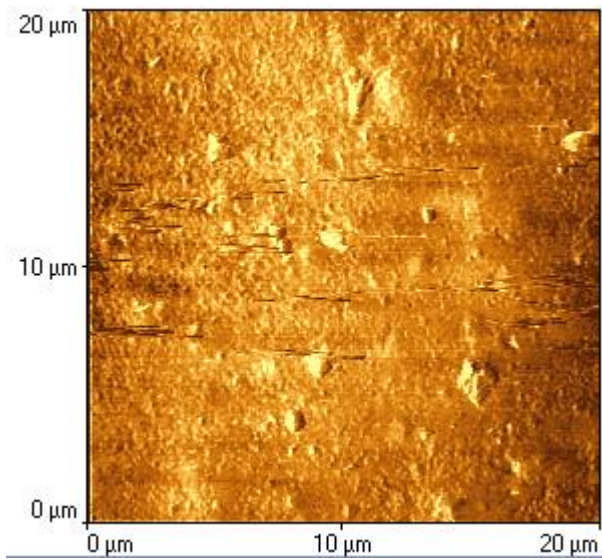
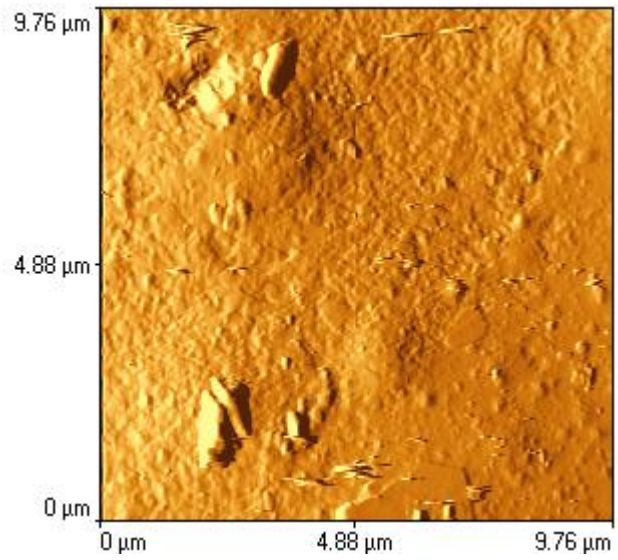
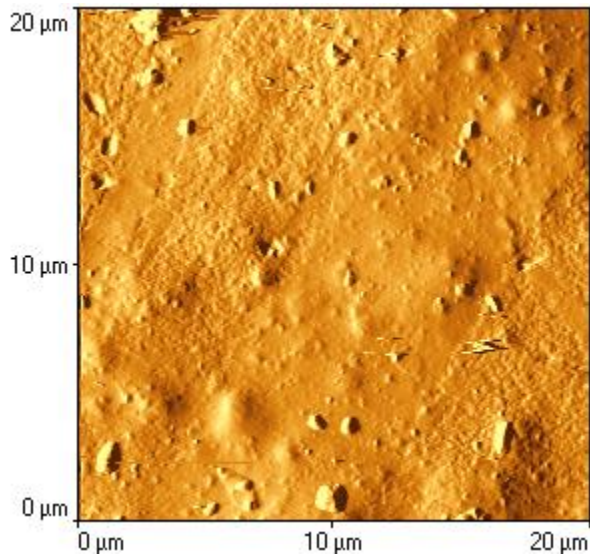
37% PH with 1% densil



37% PH with 5% densil

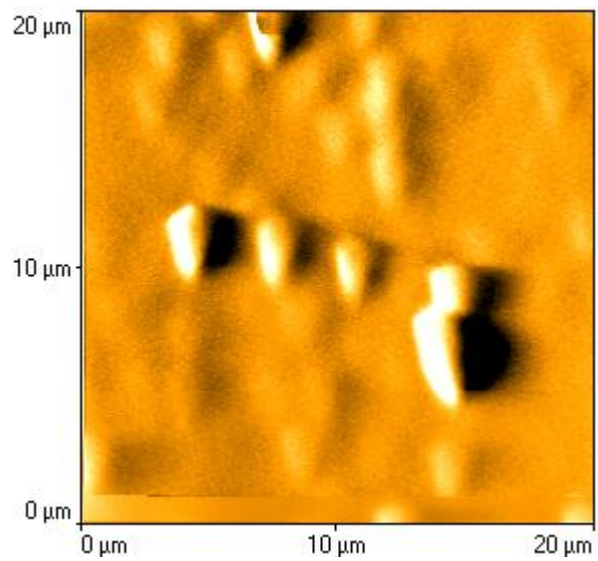
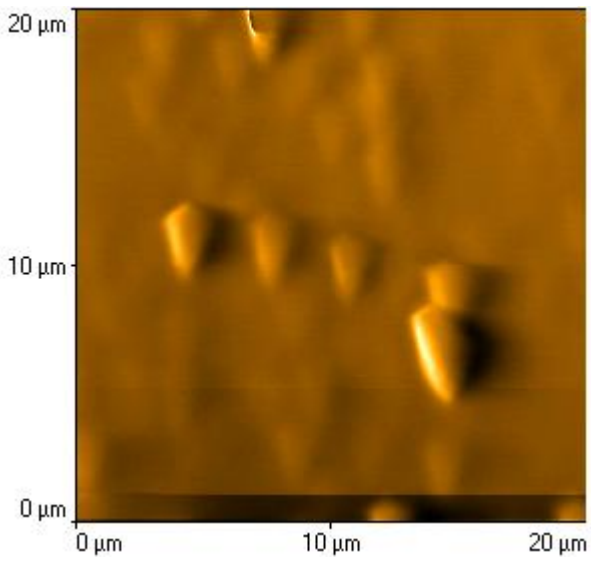
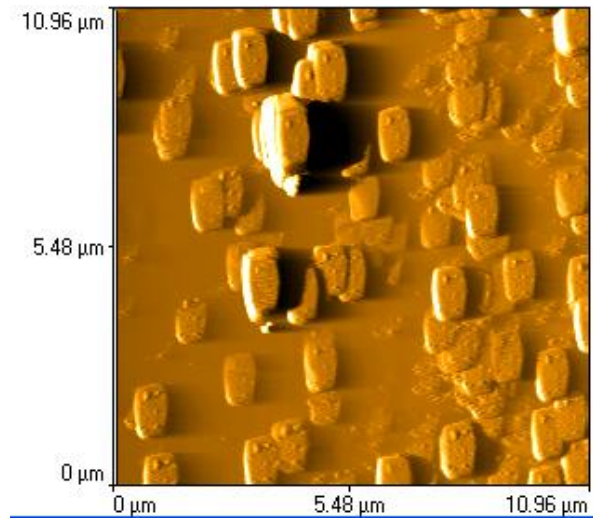
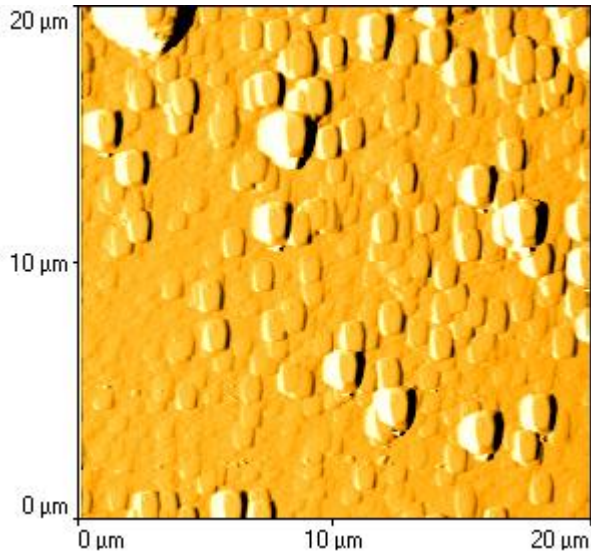


37% PH with 15% densil

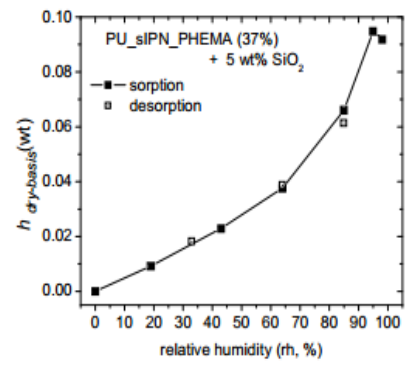
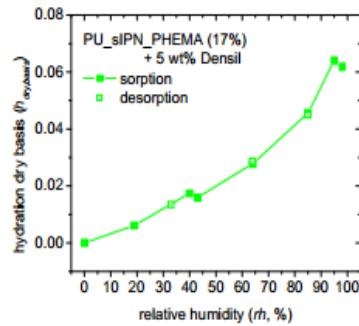
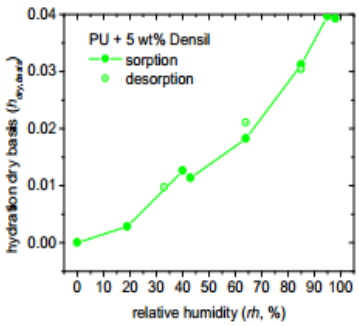
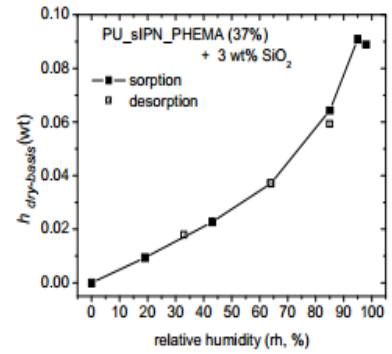
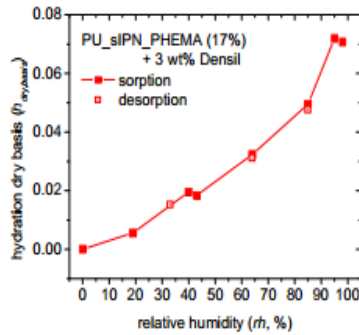
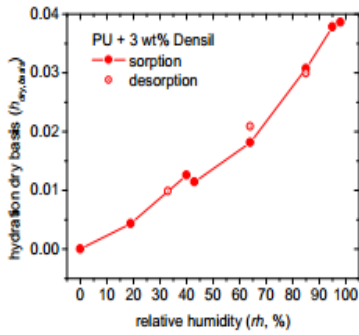
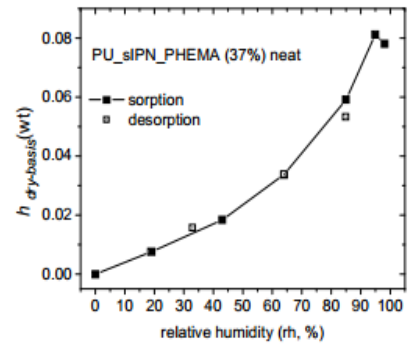
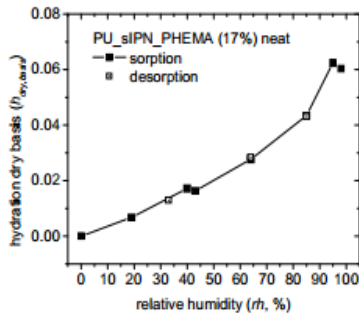
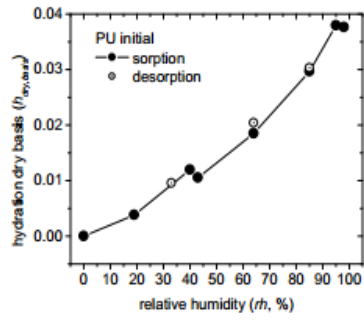


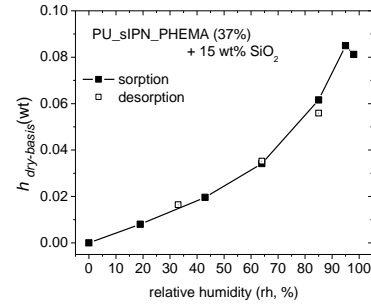
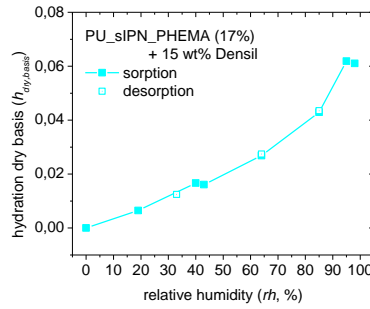
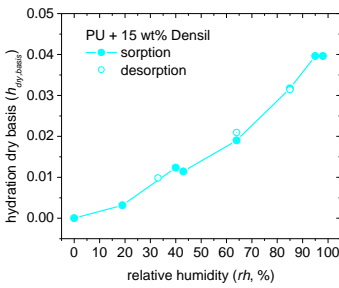
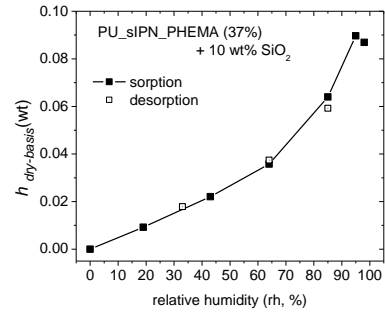
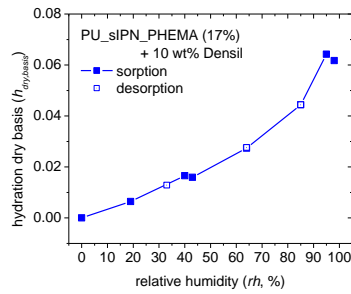
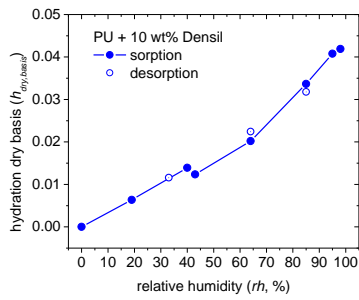
AFM TAPPING MODE

37% PH PURE

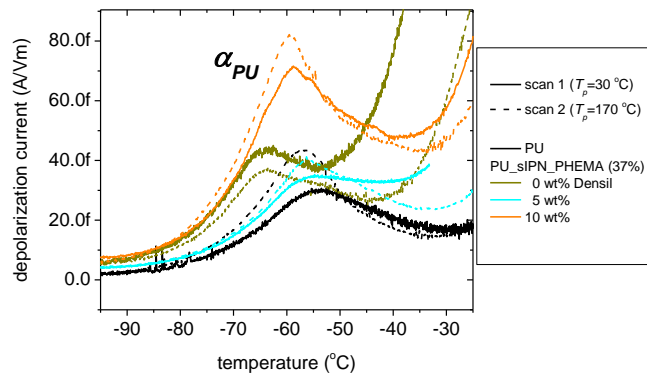
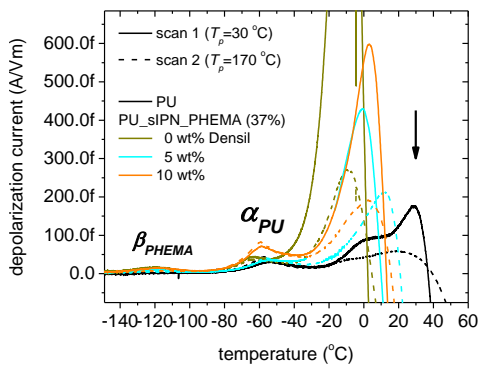


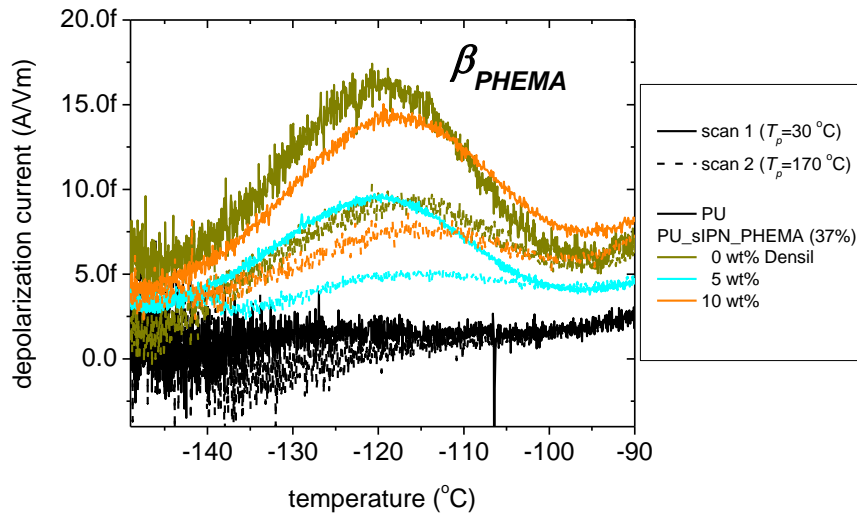
1.2 Διαγράμματα ESI:



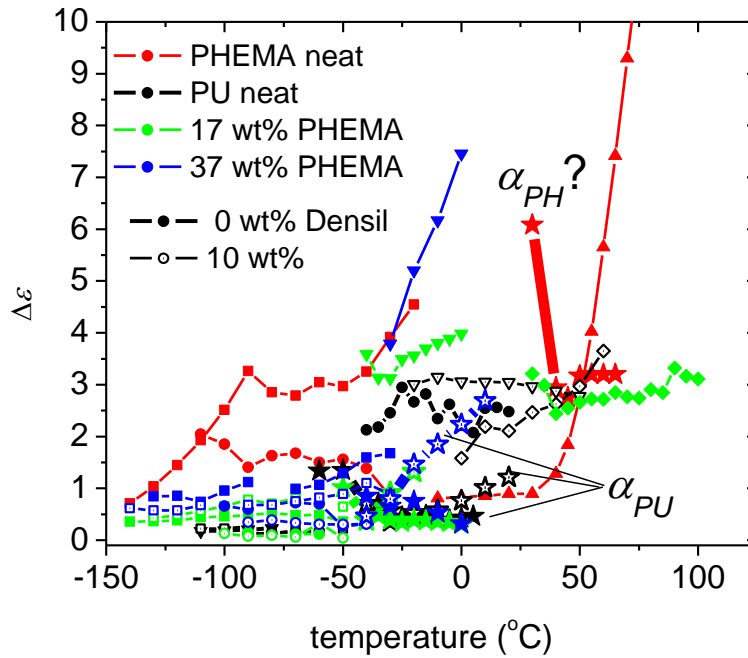


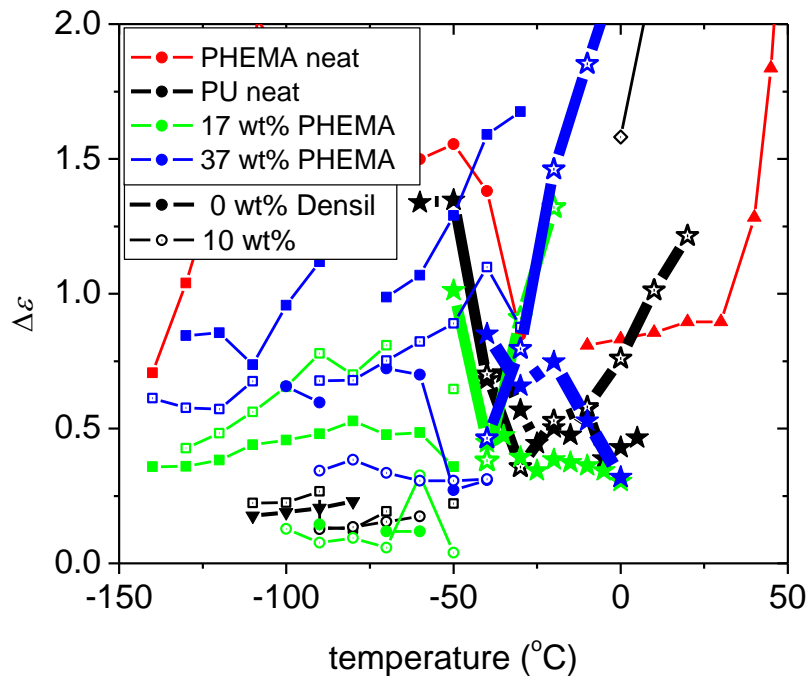
1.3 Διαγράμματα TSDC για τα δοκίμια με μήτρες PU PHEMA(37%):





1.4 Dielectric Strength, $\Delta\varepsilon$:





2 Βιβλιογραφία

- [1] A. K. van der Vegt, “*From Polymers to Plastics*”, Delft University Press, The Netherlands (2002)
- [2] Charles E. Carraher Jr., “*Giant Molecules, Essential Materials for Everyday Living and Problem Solving*”, Wiley – Interscience, John Wiley and Sons, 2nd Edition, Inc. Publication (2003)
- [3] Nicholas P. Cheremisinoff Ph.D., “*Polymer Characterization, Laboratory Techniques and Analysis*”, Noyes Publications – Westwood - New Jersey - U.S.A. (1996)
- [4] Linda C. Sawyer, David T. Grubb, Gregory F. Meyers, “*Polymer Microscopy*”, Springer, 3rd Edition, (2008)
- [5] Evaristo Riande, Ricardo Diaz - Calleja, Margarita G. Prolongo, Rosa M. Masegosa, Catalina Salom, “*Polymer Viscoelasticity, Stress and Strain in Practice*”, Marcel Dekker Inc. (2000)
- [6] George Odian, “*Principles of Polymerization*”, 4th Edition, Wiley – Interscience, John Wiley and Sons, Inc. Publication (2004)
- [7] Y. C. Ke and P. Stroeve, “*Polymer – Layered Silicate and Silica Nanocomposites*”, Elsevier (2005)
- [8] Joseph H. Koo, “*Polymer Nanocomposites, Processing, Characterization and Applications*”, McGraw-Hill Nanoscience and Technology Series (2006)
- [9] A. D. Pomogailo, V. N. Kestelman, “*Metallopolymer Nanocomposites*”, Springer Series in Materials Science (1965)
- [10] Richard A. Pethrick, “*Polymer Structure Characterization, From Nano to Macro Organization*”, the Royal Society of Chemistry (2007)
- [11] V. A. Bershtein et al., “*Hybrid Polyurethane-Poly (2-hydroxyethyl methacrylate) Semi-IPN-Silica Nanocomposites: Interfacial Interactions and Glass Transition Dynamics*”, Journal of macromolecular Science (2010)
- [12] L.V. Karabanova et al., “*Heterogeneity of Glass Transition Dynamics in Polyurethane-Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Semi- Interpenetrating Polymer Networks*”, Wiley InterScience (2009)
- [13] L.V. Karabanova et al., “*Semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and poly-(2-hydroxyethyl methacrylate): Dielectric study of relaxation behavior*”, Journal of Non-Crystalline Solids (2009)

- [14] L.V. Karabanova et al., “*Miscibility and Thermal and dynamic mechanical behavior of semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and poly(hydroxyethyl methacrylate)*”, Polymer International (2004)
- [15] L. H. Sperling, “*Introduction to Physical Polymer Science*”, Wiley – Interscience, John Wiley and Sons, Inc. Publication (2006)
- [16] T. Hatakeyama, F. X. Quinn, “*Thermal Analysis*”, Wiley, New York (1995)
- [17] U. W. Gedde, “*Polymer Physics*”, Chapman & Hall, London (1995)
- [18] D. Campbell & J. R. White, “*Polymer Characterization*”, Chapman & Hall, London (1989)
- [19] H. Utschick, “*Methods of Thermal Analysis*”, Ecomed, Landsberg, Germany (1999)
- [20] Π. Πίσσης, “*Φυσική των Διηλεκτρικών Υλικών*”, ΕΜΠ (1992)
- [21] P.Pissis, A. Kyritsis, G. Georgoussis, V.V. Shilov and V.V. Schevchenko, “*Structure-property relationships in proton conductors based on polyurethanes*”, Solid State Ionics, 136-137, 255-260 (2000)
- [22] P. Pissis and A. Kyritsis, “*Electrical conductivity studies in hydrogels*”, Solid State Ionics, 97, 105-113 (1997)
- [23] K. Mohamed, T. G. Gersimov, F. Moussy, J. P. Harmon, “*A Broad Spectrum Analysis of the Dielectric Properties of Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate)*”, Polymer 46, 3847 (2005)
- [24] F. Kremer, A. Schönals, “*Broadband Dielectric Spectroscopy*”, Springer, Berlin, Heidelberg (2003)
- [25] R. Sabater i Serra, J. L. Escobar Ivirico, J. M. Meseguer Duenas, A. Escobar Ivirico, J. L. Andio Balado, J. L. Gomez Ribelles, M. Salmeron Sanchez, European Physics Journal E22 (2007)
- [26] Y. S. Lipatov, D. Klempner, K Frich, “*Polymer Reinforcement*”, Toronto, Chem. Tech. Publ. (1995)
- [27] P. Brauenlick, “*Thermally Stimulated Relaxation in Solids*”, Springer, Berlin (1979)
- [28] A. S. Vatalis, A. Kanapitsas, C. G. Delides, P. Pissis, “*Relaxation Phenomena and Morphology in Polymer Blends Based on Polyurethanes Investigated by Various Thermal Analysis Techniques*”, Thermochemica Acta, vol. 372 (2001)

- [29] V.M. Gun'ko, E.F. Voronin, L.V. Nosach, V.V. Turov, Z. Wang, A.P. Vasilenko, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, W. Janusz, S.V. Mikhailovsky, “*Structural, textural and adsorption characteristics of nanosilica mechanochemically activated in different media*”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V.355 (2011)
- [30] Atkins, P. W., “*Physical Chemistry*”, Oxford University Press, 6th ed. (1998)
- [31] Π. Πίσσης, “*Φυσική των Διηλεκτρικών Υλικών*”, ΕΜΠ, Αθήνα (1992)
- [32] Δ. Παπαδημητρίου, Π. Πίσσης, “*Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών*”, ΕΜΠ, Αθήνα (2002)
- [33] Κ. Ραφτόπουλος, “*Μελέτη της Σχέσης Δομής – Ιδιοτήτων σε Νανοδομημένα Πολυμερικά Υλικά*”, διδακτορική διατριβή, Αθήνα (2011)
- [34] Π. Κλώνος, “*Μοριακή Δυναμική και Αλλαγές Φάσης σε Πολυμερή Προσροφημένα σε Νανοσωματίδια Οξέων*”, μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα (2009)
- [35] Κ. Σταματοπούλου, “*Η επίδραση του νερού στη θερμική και διηλεκτρική συμπεριφορά ημι – αλληλοδιαπλεκόμενων πολυμερικών δικτύων με βάση την πολυουρεθάνη*”, μεταπτυχιακή εργασία (2012)
- [36] Δ. Φραγκιαδάκης, “*Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής – ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά*”, διδακτορική διατριβή (2006)