Εθνικο Μετσοβιο Πολυτεχνειο

Διατμηματικο Προγραμμα Μεταπτυχιακων Σπουδων (Δ.Π.Μ.Σ.)
Επιστημη και Τεχνολογια Υλικων

Μελέτη της δυναμικής σε νανοσύνθετα πολυουρεθάνης/πυριτίας με διηλεκτρικές τεχνικές

Μεταπτυχιακη Εργασια

του

ΣΤΕΦΑΝΟΥ Α. ΚΟΥΤΣΟΥΜΠΗ

Επιβλέπων: Πολύκαρπος Πίσσης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εργαστηριο Διηλεκτρικης Φασματοσκοπιας

Αθήνα 2014

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Δ.Π.Μ.Σ
Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών
Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας

Μελέτη της δυναμικής σε νανοσύνθετα πολυουρεθάνης/πυριτίας με διηλεκτρικές τεχνικές

Μεταπτυχιακη Εργασια

του

ΣΤΕΦΑΝΟΥ Α. ΚΟΥΤΣΟΥΜΠΗ

Επιβλέπων: Πολύκαρπος Πίσσης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 21η Νοεμβρίου 2014

(Υπογραφή)	*(Υπογραφή)*	*(Υπογραφή)*
.....	.....	.....
Πολύκαρπος Πίσσης	Κωνσταντίνος Χαριτίδης	Απόστολος Κυρίτσης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.	Καθηγητής Ε.Μ.Π.	Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα 2014

(Υπογραφή)

.....

Στεφανος Α. Κουτσουμπης

Διπλωματούχος Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Εφαρμογών

Αυτή η εργασία χορηγείται με άδεια Creative Commons Αναφορά Δημιουργού - Παρόμοια Διανομή 3.0 Μη εισαγόμενο

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα i

Κατάλογος σχημάτων iii

Εισαγωγή v

1 Θεωρία 1
- 1.1 Πολυμερή . . . 1
  - 1.1.1 Πολυουρεθάνες . . . 3
- 1.2 Νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας . . . 6

2 Πειραματικές τεχνικές 9
- 2.1 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS) . . . 9
- 2.2 Προηγμένες τεχνικές ανάλυσης φασμάτων DRS . . . 13
  - 2.2.1 Πρώτης τάξης προσέγγιση του μετασχηματισμού Kramers-Kronig 14
  - 2.2.2 Ηλεκτρικό Μέτρο . . . 14
  - 2.2.3 Υπολογισμός παραγώγου με αριθμητικές τεχνικές . . . 16
- 2.3 Θερμορεύματα Αποπόλωσης (TSDC) . . . 18

3 Δοκίμια και προηγούμενα αποτελέσματα 19
- 3.1 Δοκίμια . . . 19
- 3.2 Χαρακτηρισμός από το Sabanci Universitasi . . . 20
- 3.3 Παράμετροι μετρήσεων . . . 24

4 Πειραματικά αποτελέσματα 25
- 4.1 Μετρήσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος . . . 25
  - 4.1.1 Αγωγιμότητα . . . 25
  - 4.1.2 Τι κάνει το ε'; . . . 26
- 4.2 Μηχανισμοί β και γ . . . 28
- 4.3 α-μηχανισμός . . . 31
- 4.4 Μηχανισμοί αγωγιμότητας και MWS . . . 36

4.4.1 Ανάλυση μέσα από φάσματα Ηλεκτρικού Μέτρου 36
4.4.2 Ανάλυση μέσα από φάσματα διηλεκτρικών απωλειών ε'' 40
4.5 TSDC 43

5 Συμπεράσματα και Ερωτήματα **45**

Περίληψη **49**

Abstract **51**

Παράρτημα **53**

Βιβλιογραφία **59**

Κατάλογος σχημάτων

1.1 Η μορφή ενός μονομερούς (προπυλένιο) και ενός πολυμερούς (πολυπροπυλένιο). Η επαναλαμβανόμενη μονάδα φαίνεται εντός των αγκύλων [7]. 2
1.2 (a) Η μορφες l και d για την επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα $-CH_2-CHX-$ και (b) η πολυμερική αλυσίδα σε ισοτακτική και συνδιοτακτική τακτικότητα. 3
1.3 Η διάταξη της επαναλαμβανόμενης μονάδας του 1,4-πολυβουταδιενίου που παρουσιάζει ένα διπλό κεντρικό δεσμό. 4
1.4 Σχηματική αναπαράσταση δομής πολυμερικών αλυσίδων με διαφορετική μοριακή αρχιτεκτονική [7]. 5
1.5 Αντίδραση σχηματισμού ουρεθανικού δεσμού. 5
1.6 Αντίδραση σχηματισμού πολυουρίας. 6

2.1 Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης για έναν μηχανισμό Debye [35]. 10
2.2 Διάγραμμα arrhenius. Φαίνονται οι συναρτήσεις Arrhenius και VTF [35]. 11
2.3 Ο β-μηχανισμός σε poly (ethylene terephthalate). 13
2.4 15

3.1 Μετρήσεις τάσης-παραμόρφωσης για τα δείγματα με μήτρα TPU 2k. . . 20
3.2 Εικόνες SEM για δείγματα με μήτρα TPU 2k σε περιεκτικότητες (α) 20wt% και (β) 40 wt% SiO_2. Στην κάτω δεξιά γωνία κάθε εικόνας υπάρχει μπάρα μήκους 300 nm. 21
3.3 Συγκριτικά διαγράμματα μεγεθών από μετρήσεις τάσης-παραμόρφωσης για τις τρεις διαφορετικές μήτρες (TPU 2k, TPU 4k και TPU 8k) σε εξάρτηση από το κλάσμα βάρους της πυριτίας. 22
3.4 Γραφήματα με ιδιότητες από DSC για όλα τα δοκίμια. 22

4.1 Διαγράμματα αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας για τις τρεις μήτρες και τις διάφορες περιεκτικότητες σε έγκλεισμα. 26

4.2 Τα φάσματα τις διηλεκτρικής επιτρεπτότητας σε θερμοκρασία δωματίου για τις τρεις μήτρες και τα νανοσύνθετα. 27
4.3 Τα φάσματα τις διηλεκτρικής επιτρεπτότητας σε θερμοκρασία δωματίου για (α) τις τρεις μήτρες με 1wt% SiO_2 και (β) συγκριτικό μεταξύ των τριών νανοσύνθετων 10wt% για τις διαφορετικού μεγέθους πυριτίες. 28
4.4 (α) Δύο τοπικοί μοριακοί μηχανισμοί για το TPU 2k σε χαμηλές θερμοκρασίες. (β) Σύγκριση διαφόρων δοκιμίων σε θερμοκρασία $-70°$C. . 29
4.5 Διάγραμμα Arrhenius για τους μηχανισμούς β και γ για τις μήτρες TPU 2k και TPU 4κ καθώς και τις περιεκτικότητες 1 wt% και 5 wt% σε έγκλεισμα του TPU 4k. Οι μηχανισμοί φαίνονται ανεπηρέαστοι από την μήτρα και το έγκλεισμα. 30
4.6 Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών του TPU 4k σε εύρος θερμοκρασιών -140 έως 40 °C. Παρατηρούμε το άλμα στις τιμές του ε'' πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (Tg ≈ -57 °C). 32
4.7 Ισόχρονα φάσματα. 33
4.8 Διαγράμματα Arrhenius του α-μηχανισμού για όλα τα δοκίμια. Τα δεδομένα διαβάστηκαν "με το μάτι" από ισόχρονα διαγράμματα που προέκυψαν από μετατροπή των ισόθερμων μετρήσεων. Στο (α) φαίνεται παράδειγμα fitting με καμπύλες VTF για τα τρία δείγματα. Οι παράμετροι του fitting καταγράφονται στον πίνακα 4.2. 34
4.9 Συγκριτικό διάγραμμα για διάφορα μεγέθη (ε', ε'', αγωγιμότητα, φανταστικό του ηλεκτρικού μέρους $modulus$, παράγωγο του ε'' ως προς τη συχνότητα και $tan\delta$) σε θερμοκρασία δωματίου για τα δοκίμια (α) TPμU 2k, (β) TPU 4k και (γ) TPU 8k. 37
4.10 Διαγράμματα Arrhenius για (α) τα δοκίμια TPU 4k και τα νανοσύνθετα του, για (β) τα δοκίμια TPU 8k και τα νανοσύνθετα με 10wt% SiO_2 και (γ) συγκριτικό διάγραμμα για τις τρεις μήτρες. Σημειώνονται τα σημεία της κορυφής MWS, της κορυφής αγωγιμότητας και της αγωγιμότητας dc για την περίπτωση του (β). 39
4.11 Διάγραμμα Arrhenius για τους μηχανισμούς αγωγιμότητας και MWS που φαίνονται σε όλα τα δοκίμια. 39
4.12 Τα φάσματα στους 20°C όλων των δειγμάτων που μετρήθηκαν. Σε όλα τα διαγράμματα διακρίνουμε μία κορυφή να αναδύεται κάτω από την αγωγιμότητα που αυξάνει γραμμικά ως προς τη συχνότητα (σε διπλή λογαριθμική κλίμακα), ενώ στις μήτρες TPU 2k και 8k διακρίνουμε και μία δεύτερη κορυφή στις χαμηλές συχνότητες. 40
4.13 Διάγραμμα Arrhenius για τους μηχανισμούς αγωγιμότητας και MWS που φαίνονται σε όλα τα δοκίμια. 42
4.14 Μετρήσεις Θερμορευμάτων Αποπόλωσης. Ο υψηλός θόρυβος δεν επιτρέπει την εξαγωγή χρήσιμων αποτελεσμάτων. 43

5.1 Συνολικό διάγραμμα Arrhenius για όλους τους μηχανισμούς που παρατηρήθηκαν. 46

Εισαγωγή

Στα πλαίσια του προγράμματος σπουδών του ΔΠΜΣ "Επιστήμης και τεχνολογίας των Υλικών", κατά το τρίτο τετράμηνο φοίτησης προβλέπεται διεξαγωγή ερευνητικής εργασίας.

Η εργασία που θα παρουσιαστεί πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο "Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας" του Τομέα Φυσικής ΕΜΠ, με επιβλέποντα τον καθηγητή Πολύκαρπο Πίσση. Συνεργάτες του εργαστηρίου από το Sabanci Universitasi της Κωνσταντινούπολης παρείχαν δοκίμια θερμοπλαστικής πολυουρεθάνης με νανοεγκλείσματα πυριτίας, τα οποία είχαν χαρακτηρίσει κυρίως ως προς τη χημική σύσταση της μήτρας, τη θερμική τους συμπεριφορά, τις μηχανικές ιδιότητές τους και τη μορφολογία τους.

Στόχος της εργασίας είναι η ερμηνεία της επίδρασης των διαφορετικών παραμέτρων σύνθεσης αλλά και η παρουσία εγκλείσματος, στις τελικές ιδιότητες των δοκιμίων μέσω των αλλαγών που επέρχονται στη μοριακή κινητικότητα της πολυουρεθάνης.

Πριν αρχίσει το κύριο μέρος της εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω: Τον υπεύθυνο καθηγητή Π. Πίσση για την ευκαιρία που μου δίνει να δουλέψω στο εργαστήριο αλλά και την καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας μου. Τον Διευθυντή Σπουδών του μεταπτυχιακού καθηγητή Κ. Χαριτίδη για τη διαμόρφωση του θετικού κλίματος μάθησης στο ΔΠΜΣ και τις πολύτιμες συμβουλές του σε ζητήματα σπουδών. Τους καθηγητές του ΔΠΜΣ για τις γνώσεις και την καθοδήγηση που μου παρείχαν καθώς και τους συμφοιτητές μου για τις γόνιμες συζητήσεις σε επιστημονικά θέματα. Τους συναδέλφους μου στο εργαστήριο για τη συνεργασία. Ειδική μνεία στην κα. Adrianna Glinkowska που συμμετείχε στην εκτέλεση των πειραμάτων κατά την τρίμηνη παραμονή της στο εργαστήριο "Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας" (Σεπτέμβριος - Δεκέμβριος 2014), ως μέρος της πρακτικής της άσκησης.

1 Θεωρία

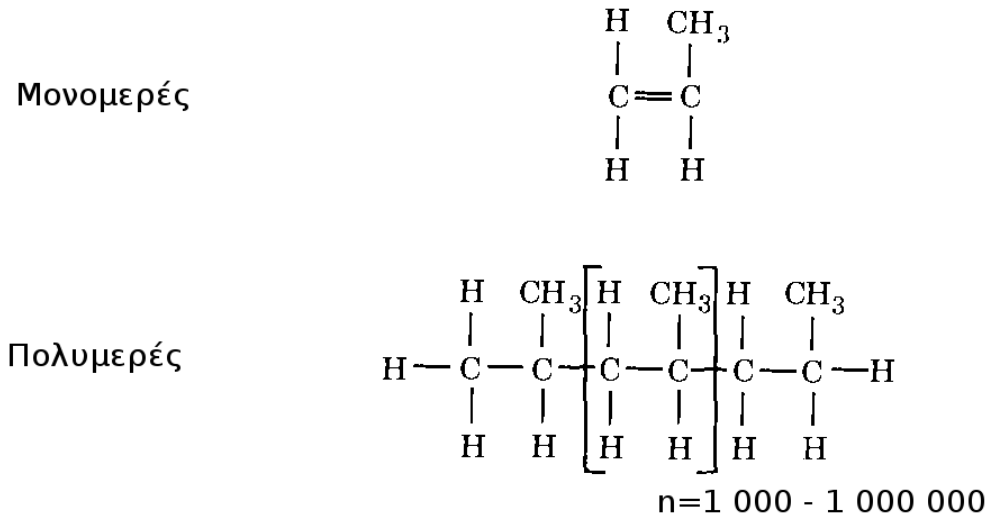
1.1 Πολυμερή

Όπως υποδηλώνει και η ίδια η λέξη, πολυμερές είναι αυτό που αποτελείται από πολλά μέρη. Τα πολυμερή, λοιπόν, είναι γιγαντιαία μόρια, αλλιώς μακρομόρια. Στα μακρομόρια αυτά, τα διάφορα μέρη συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ τα μακρομόρια συνδέονται μεταξύ τους με φυσικές δυνάμεις διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (δεσμούς Van der Waals). Τα μέρη από τα οποία αποτελείται ένα πολυμερές ή οι δομικές του μονάδες ονομάζονται μονομερή. Η διαδικασία της σύνθεσης ενός πολυμερούς από μονομερή ονομάζεται πολυμερισμός. Πρέπει να προσέξουμε ότι κατά τον πολυμερισμό τα μονομερή μόρια μπορεί να χάσουν κάποια άτομά τους και έτσι τα επαναλαμβανόμενα μέρη μπορεί να διαφέρουν από το αρχικό μονομερές. Στο σχήμα 1.1 φαίνεται η δομή του πολυπροπυλενίου, ενός σημαντικού πολυμερούς για τη βιομηχανία, και του μονομερούς του, του προπυλενίου [36].

Η διάταξη (configuration) της πολυμερικής αλυσίδας καθορίζεται κατά τη σύνθεση του υλικού και τη διατηρεί μέχρι να αντιδράσει χημικά, αφού για να αλλάξει πρέπει να έχουμε ρήξη κάποιον χημικών δεσμών. Ένα πολυμερές με επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα $-CH_2 - CHX-$ εμφανίζει δύο διαφορετικές διαμορφώσεις (σχήμα 1.2a) τη μορφή d όταν η ομάδα ατόμων X δείχνει προς τα τα δεξιά (όπως τη βλέπει ο παρατηρητής στην πίσω άκρη) και τη μορφή l όταν δείχνει προς τα αριστερά. Η τακτικότητα της αλυσίδας έχει να κάνει με τη διάταξη των επαναλαμβανόμενων μονάδων σε μία από αυτές τις δύο μορφές. Όταν όλες οι επαναλαμβανόμενες μονάδες έχουν την ίδια μορφή, τότε το πολυμερές μας είναι ισοτακτικό, ενώ όταν εναλλάσσουν μορφή, τότε είναι συνδιοτακτικό. Αν η μορφή τους ακολουθεί τυχαία κατανομή, τότε το λέμε ατακτικό.

Πολυμερή με διπλούς δεσμούς στη βασική αλυσίδα, όπως το πολυδιένιο, παρουσιάζουν διαφορετικές δομές. Στην εικόνα 1.3 βλέπουμε τις δύο διατάξεις του 1,4-πολυβουταδιενίου, τη *cis* και τη *trans*. Ο διπλός δεσμός δεν επιτρέπει περιστροφή. Επίσης, δεν επιτρέπονται εναλλαγές από τη μία διάταξη στην άλλη. Το φυσικό ελαστικό αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από τη *cis* διαμόρφωση ενώ η γουταπέρκα από τη *trans*. Και τα δύο είναι φυσικά πολυμερή.

Συναντούμε διάφορες μοριακές αρχιτεκτονικές στις πολυμερικές αλυσίδες. Παραδείγματα φαίνονται στο σχήμα 1.4. Η μοριακή αρχιτεκτονική είναι σημαντική για πολλές ιδιότητες. Οι διακλαδώσεις με κοντές αλυσίδες συνήθως μειώνουν την κρυ-



Σχήμα 1.1: Η μορφή ενός μονομερούς (προπυλένιο) και ενός πολυμερούς (πολυπροπυλένιο). Η επαναλαμβανόμενη μονάδα φαίνεται εντός των αγκύλων [7].

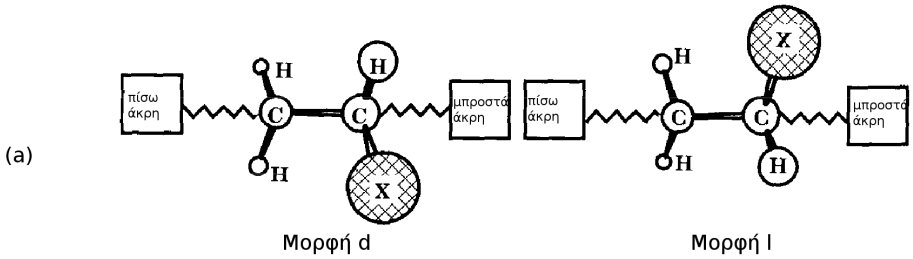
σταλλικότητα. Οι διακλαδώσεις με μακριές αλυσίδες επηρεάζουν τις ρεολογικές ιδιότητες του πολυμερούς. Οι διακλαδώσεις σκάλας είναι συνήθως υψηλής μηχανικής και θερμικής αντοχής. Τα πολυμερή με σταυροδεσμούς δεν λιώνουν και έχουν μικρό ερπυσμό κάτω από συνεχή μηχανική καταπόνηση [7].

Πολλές ιδιότητες των πολυμερών εξαρτώνται από το μέγεθος των πολυμερικών αλυσίδων, γι' αυτό είναι σημαντικό να χαρακτηρίσουμε τις διαστάσεις τους. Ένα μέγεθος που χρησιμοποιούμε είναι το μοριακό βάρος, που εκφράζει τη μάζα ενός mole πολυμερούς και μετράται σε g mol^{-1}, με τυπικές τιμές $10^4 - 10^7$ g mol^{-1}. Σε ένα υλικό με πολλά μόρια, δεν ορίζεται μόνο μία τιμή μοριακού βάρους, αλλά μια κατανομή, αφού δεν υπάρχουν τεχνικές πολυμερισμού που να δίνουν πολυμερικές αλυσίδες αυστηρά ορισμένου μεγέθους. Για πολυμερικά δίκτυα, ως μοριακό βάρος ορίζουμε το βάρος μεταξύ των σημείων διασταυρώσεως. Δεν υπάρχει μέθοδος πολυμερισμού που να δίνει μόνο ένα μέγεθος μοριακών αλυσίδων, αλλά συνήθως έχουμε κάποια κατανομή γύρω από ένα μοριακό βάρος.

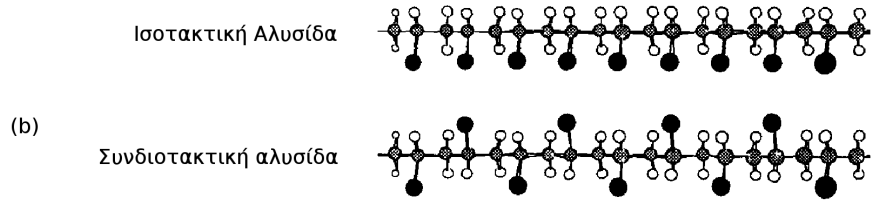
Ένας διαχωρισμός που μπορούμε να κάνουμε στα πολυμερικά υλικά, είναι σε θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα. Τα θερμοπλαστικά συντίθενται από γραμμικά ή διακλαδωμένα μακρομόρια και εμφανίζουν τήξη. Συνήθως, γίνεται πρώτα η παρασκευή τους και μετά η μορφοποίησή τους. Αν θερμανθούν πάνω από κάποια χαρακτηριστική θερμοκρασία, γίνονται μαλακά και ευκατέργαστα, ενώ όταν ψυχθούν γίνονται ξανά σκληρά και δύσκαμπτα. Έτσι μπορούν να μορφοποιηθούν κάθε φορά που θερμαίνονται σε κατάλληλη θερμοκρασία.

Τα θερμοσκληρηνόμενα πολυμερή περιέχουν σταυροδεσμούς (βλέπε πολυμερικό δίκτυο στο σχήμα 1.4) και γι' αυτό το λόγο δε λιώνουν. Αντίθετα, καθίστανται μονίμως σκληρά, όταν θερμανθούν πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία. Σε αυτά τα υλικά δίνεται το επιθυμητό σχήμα πριν παρασκευαστούν και η δημιουργία των σταυροδεσμών γίνεται στο καλούπι.

Τα πολυμερή που έχουν τη δυνατότητα να κρυσταλλωθούν ονομάζονται κρυσταλλικά πολυμερή, ενώ όσα δεν κρυσταλλώνονται ονομάζονται άμορφα. Όταν σε ένα



Η διάταξη των δομικών μονάδων ενός πολυμερούς με χημικό τύπο της επαναλαμβανόμενης ομάδας -CH_2CHX-. Το "X" είναι ένα άτομο ή μια ομάδα ατόμων διάφορη του υδρογόνου.



Σχήμα 1.2: (a) Η μορφες l και d για την επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα $-CH_2 - CHX-$ και (b) η πολυμερική αλυσίδα σε ισοτακτική και συνδιοτακτική τακτικότητα.

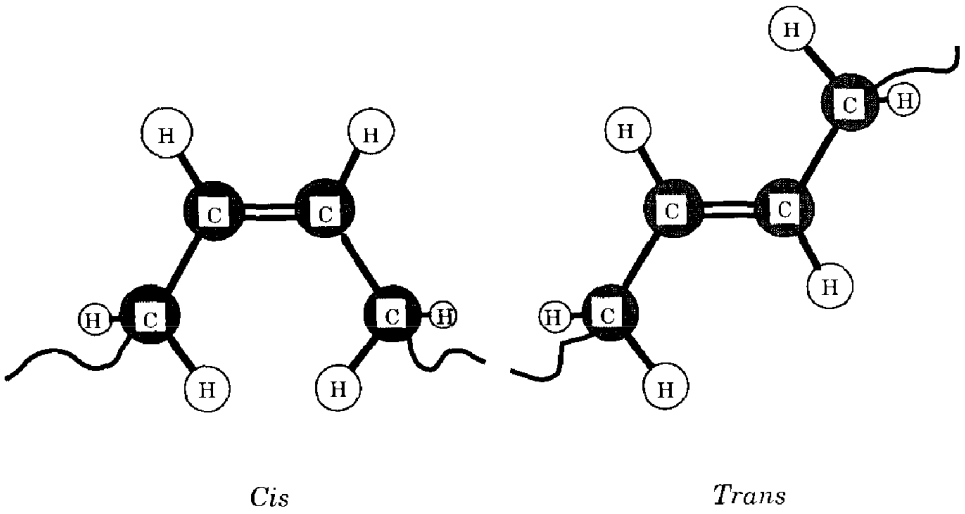
υλικό συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές, το υλικό ονομάζεται ημικρυσταλλικό. Τα κρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζουν μία θερμοκρασία τήξης και μία θερμοκρασία κρυστάλλωσης, οι οποίες είναι διαφορετικές μεταξύ τους, αντίθετα απ' ό,τι συμβαίνει στα μικρά μόρια, όπου το σημείο τήξης είναι ταυτόσημο με το σημείο πήξης ή κρυστάλλωσης.

Τα άμορφα πολυμερή δεν εμφανίζουν σημείο τήξης, εμφανίζουν όμως μια μετάπτωση κεφαλαιώδους σημασίας για τη θερμομηχανική συμπεριφορά των πολυμερών, την *υαλώδη μετάβαση*. Κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) τα πολυμερή εμφανίζονται ως σκληρά υαλώδη υλικά με διαστατική σταθερότητα. Στην περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης το μέτρο ελαστικότητας των πολυμερών μειώνεται δραματικά, προσδίδοντας ένα χαρακτήρα δερματώδους υλικού. Ο ελαστικός χαρακτήρας του υλικού αυξάνεται όσο αυξάνει η θερμοκρασία, μέχρι τη ρευστοποίησή του.

1.1.1 Πολυουρεθάνες

Οι πολυουρεθάνες συγκροτούν μια κλάση πολυμερικών υλικών με ιδιάζοντα πλουραλισμό στις χημικές και φυσικές ιδιότητες τους [37]. Πολυουρεθάνη φτιάχτηκε για πρώτη φορά από τους Otto Bayer και συνεργάτες, το 1937, στο Leverkusen της Γερμανίας. Η πρώτη σύνθεση έγινε σε βιομηχανικό περιβάλλον και σε μια προσπάθεια να δημιουργηθεί ένα νέο υλικό με ιδιότητες παρόμοιες με το πολυαμίδιο (Nylon) χωρίς να παραβιαστούν οι ευρεσιτεχνίες του Carothers [30].

Οι πολυουρεθάνες οφείλουν τις ιδιαίτερες ιδιότητές τους στη χημική τους δομή που, πρακτικά, τις καθιστά υλικό δύο συνιστωσών. "Καρδιά" αυτής της δομής αποτελεί ο λεγόμενος ουρεθανικός δεσμός, ο οποίος συνάπτεται μεταξύ ενός υδροξυλίου και μιας κυανικής ομάδας, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.5. Ο πολυμερισμός επιτυγχάνεται με αντίδραση μορίων που φέρουν τουλάχιστον δύο ομάδες υδροξυλίων (διόλες



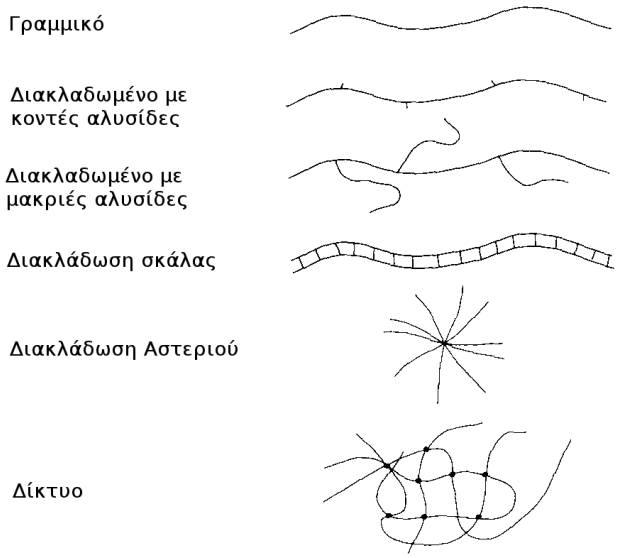
Σχήμα 1.3: Η διάταξη της επαναλαμβανόμενης μονάδας του 1,4-πολυβουταδιενίου που παρουσιάζει ένα διπλό κεντρικό δεσμό.

ή πολυόλες) και μορίων που φέρουν τουλάχιστον δύο κυανικές ομάδες ($-NCO$) (διισοκυανικό ή πολυισοκυανικό). Βεβαίως, η αλυσίδα μπορεί να τερματίζεται, σε περίπτωση που αυτό είναι επιθυμητό, με την χρήση μιας αλκοόλης ή κυανικού με μονή δραστικότητα. Αντιδραστήρια μικρού μοριακού βάρους δίνουν μεγάλη πυκνότητα ουρεθανικών δεσμών, των οποίων οι ομάδες $-NH$ και $-CO-$ συνάπτουν δεσμούς υδρογόνου καταλήγοντας σε υλικά με υψηλή κρυσταλλικότητα και σκληρότητα, καθώς και χαμηλή διαλυτότητα σε κοινούς διαλύτες. Η χρήση διολών μεγάλου μοριακού βάρους (μακροδιολών) δίνει υλικά με μεγάλη ελαστικότητα

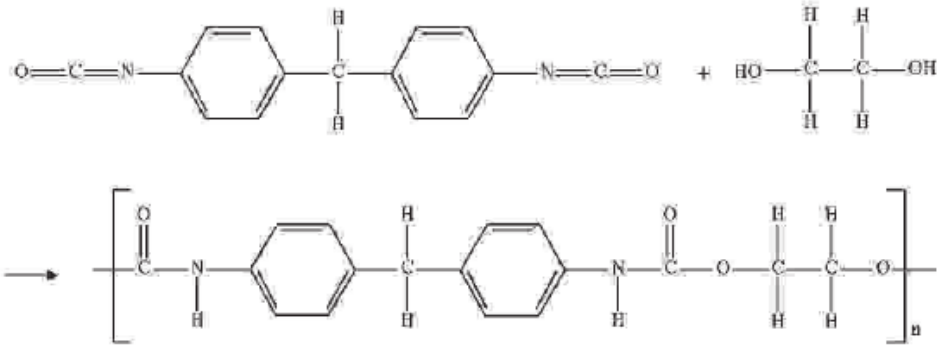
Η πιο συνήθης κατηγορία πολυουρεθανών είναι οι λεγόμενες τμηματικές. Για να παρασκευαστούν, μία εύκαμπτη μακρομοριακή αλυσίδα, με μοριακό βάρος της τάξης των λίγων χιλιάδων δομικών μονάδων, με υδροξύλια ($-OH$) στα άκρα της, η λεγόμενη *μακροδιόλη*, αντιδρά με τις κυανικές ομάδες ενός διισοκυανικού φτιάχνοντας τον ουρεθανικό δεσμό. Η αλυσίδα συνεχίζεται είτε με προσάρτηση μίας ακόμα μακροδιόλης από το ελεύθερο άκρο του διισοκυανικού, είτε με τη σύνδεσή του με ακόμα ένα διισοκυανικό μέσω μιας μικρής και δύσκαμπτης διόλης, κοινώς γνωστής και ως *επεκτατής αλυσίδας (chain extender, CE).*

Τα τμήματα της τελικής πολυμερικής αλυσίδας που προέρχονται από την μακροδιόλη είναι γνωστά ως *μαλακά τμήματα* (soft phases) μέσα στα οποία βρίσκονται δομές πλούσιες σε σκληρά κομμάτια καλούμενες *σκληρές περιοχές* (hard domains). Το φαινόμενο καλείται *διαχωρισμός μικροφάσεων* (microphase separation) και είναι η αιτία για τις εξαιρετικές ιδιότητες των πολυουρεθανών [1, 2]. Η τελική μορφολογία των υλικών αυτών είναι αρκετά περίπλοκη: η μαλακή φάση δίνει στις πολυουρεθάνες τη χαρακτηριστική τους ελαστικότητα ενώ οι σκληρές περιοχές δρουν ως ενισχυτικά εγκλείσματα [8]. Η μαλακή φάση παρουσιάζει υαλώδη μετάβαση, ενώ η σκληρή φάση παρουσιάζει τήξη, ή *ανάμιξη φάσεων* (microphase mixing).

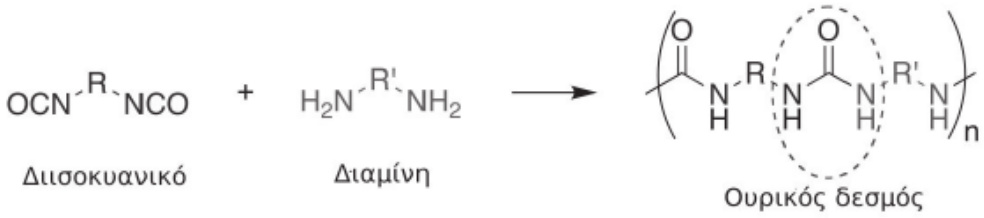
Η πληθώρα των δυνατών υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μαλακά και σκληρά τμήματα ή ως επεκτάτες αλυσίδας δίνει μια εικόνα για το πλήθος των δυνατών συνδυασμών που μπορούν να προκύψουν. Αν αναλογιστούμε και την δυνατότητα διαφοροποίησης ως προς τη σύσταση, καταλαβαίνει κανείς ότι οι πολυου-



Σχήμα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση δομής πολυμερικών αλυσίδων με διαφορετική μοριακή αρχιτεκτονική [7].



Σχήμα 1.5: Αντίδραση σχηματισμού ουρεθανικού δεσμού.



Σχήμα 1.6: Αντίδραση σχηματισμού πολυουρίας.

ρεθάνες είναι μια οικογένεια υλικών με εκτεταμένες δυνατότητες μορφοποίησης και προσαρμογής στις αιτούμενες εφαρμογές.

Το πλήθος των δυνατών πολυουρεθανικών δομών επεκτείνεται ακόμα περισσότερο χάρη στην δυνατότητα τους να αναπτύσσονται και σε τοπολογίες αλυσίδας πέρα από τη γραμμική με χρήση, όχι πια διδραστικών αλλά, πολυδραστικών αντιδραστηρίων. Αναφέροντας μερικές χαρακτηριστικές τοπολογίες, οι Czech και συνεργάτες έχουν μελετήσει, για παράδειγμα, πολυουρεθανικά δίκτυα στα οποία ο επεκτάτης αλυσίδας είναι ένας υπερδιακλαδομένος πολυεστέρας με υδροξύλια ως τερματικές ομάδες [3, 4], ενώ οι Kyritsis και συνεργάτες έχουν μελετήσει δείγματα υπερδιακλαδωμένων πολυμερών με ουρεθανικούς δεσμούς [19].

Περαιτέρω τροποποιήσεις των αλυσίδων μπορούν να γίνουν με προσθήκη νανοσωματιδίων. Αυτά μπορεί να βρίσκονται είτε ελεύθερα, μηχανικά αναμεμειγμένα με τις πολυμερικές αλυσίδες, είτε προσδεδεμένα με χημικό τρόπο πάνω σε αυτές. Πληθώρα μελετών περιγράφουν τέτοιου είδους υλικά. Τα νανοσωματίδια μπορούν να είναι πολλών ειδών και ενδεικτικά αναφέρουμε τους φυλλόμορφους πηλούς, τα νανοσωματίδια πυριτίας, τους νανοσωλήνες άνθρακα ή τέλος τα σωματίδια POSS.

Θα θέλαμε να επισημάνουμε τέλος ότι σημαντική ομοιότητα με τον ουρεθανικό δεσμό παρουσιάζει ο λεγόμενος ουρικός. Αυτός συνάπτεται μεταξύ μιας αμινομάδας και μιας κυανικής ομάδας. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.6, ομοιάζει πολύ στον ουρεθανικό, ωστόσο έχει μεγαλύτερη πολικότητα και ως εκ τούτου μεγαλύτερη τάση προς σχηματισμό δεσμών υδρογόνου [22]. Επομένως είναι δυνατή η κατασκευή υλικών όμοιων με τις πολυουρεθάνες αλλά με μεγαλύτερο βαθμό διαχωρισμού, με πολυμερισμό διαμινών και διισοκυανικών [6]. Αυτά τα υλικά καλούνται πολυουρίες. Είναι επιπλέον δυνατή η σύνθεση υλικών που περιέχουν και ουρεθανικούς και κουρικούς δεσμούς αν χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα διόλες και διαμίνες.

1.2 Νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας

Ως σύνθετο υλικό ορίζεται αυτό που έχει τουλάχιστον δύο διακριτές φάσεις. Επιπλέον κριτήρια για τον χαρακτηρισμό ενός υλικού ως σύνθετου είναι το τελικό προϊόν να παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες από αυτές των φάσεων που το αποτελούν, επάρκεια των δύο φάσεων και εξ αρχής παρασκευή του σύνθετου υλικού ως τέτοιου (σε αντιδιαστολή με υλικά που παρουσιάζουν διαχωρισμό φάσεως λόγω π.χ. θερμικής κατεργασίας). Συνήθως το σύνθετο υλικό αποτελείται από δύο φάσεις, μία συνεχή (μήτρα) και μία διασπαρμένη (έγκλεισμα). Το έγκλεισμα μπορεί να έχει τη μορφή σωματιδίων, ινών, φύλλων ή και τρισδιάστατου πλέγματος. Σε τυπικά σύν-

θετα υλικά, οι ιδιότητες του υλικού καθορίζονται από τις μακροσκοπικές ιδιότητες της μήτρας και του εγκλείσματος.

Για να χαρακτηριστεί κάποιο υλικό ως νανοσύνθετο, πρέπει το έγκλεισμα να έχει μία τουλάχιστον διάσταση σε τάξη μεγέθους μερικών νανομέτρων. Έτσι ορίζουμε εγκλείσματα δύο διαστάσεων (νανοφύλλα), μίας διάστασης (νανοΐνες) και μηδενικής διάστασης (νανοσωματίδια). Τα υλικά αυτά έχουν προσελκύσει πολλές ερευνητικές προσπάθειες λόγω της σημαντικής βελτίωσης που προσφέρουν ως προς τις μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές κ.α. ιδιότητες, με προσθήκη μικρού μόνο ποσοστού εγκλείσματος. Οι ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών είναι συνήθως τροποποιημένες σε σχέση με ένα αντίστοιχο σύνθετο υλικό με την ίδια σύσταση. Δύο παράγοντες παίζουν καθοριστικό ρόλο για τις ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών: τα φαινόμενα μεγέθους και η τροποποίηση των ιδιοτήτων του πολυμερούς κοντά στις διεπιφάνειες.

Τα φαινόμενα μεγέθους είναι καθαρά κβαντικά φαινόμενα, η εμφάνιση των οποίων οφείλεται στις πολύ μικρές διαστάσεις των εγκλεισμάτων και αναφέρονται στην εμφάνιση νέων ιδιοτήτων στα νανοσωματίδια, που δεν υπήρχαν στα αντίστοιχα μακροσκοπικά. Επίσης καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων, αυξάνεται το συνολικό εμβαδόν της διεπιφάνειας μήτρας-εγκλείσματος. Στις διεπιφάνειες έχουμε μια ιδιαίτερη ενεργειακή κατάσταση των ατόμων/μορίων. Επίσης, το πολυμερές στις διεπιφάνειες είναι τροποποιημένο λόγων των χημικών αλληλεπιδράσεων μήτρας/εγκλείσματος. Καθώς, λοιπόν, αυξάνεται το εμβαδό της συνολικής διεπιφάνειας, αυξάνεται και το ποσοστό του τροποποιημένου διεπιφανειακού πολυμερούς και οι ιδιότητές του συνεισφέρουν στις ιδιότητες του νανοσύνθετου [38].

Συχνά, η διασπορά του νανοεγκλείσματος στη μήτρα δεν είναι καλή. Τα εγκλείσματα τείνουν να συσσωματώνονται σε μεγαλύτερα σωματίδια, τάξης μεγέθους μερικών μικρομέτρων ή και παραπάνω και ως αποτέλεσμα έχουμε ένα απλά σύνθετο και όχι νανοσύνθετο υλικό. Γι' αυτό έχει μεγάλη σημασία η διαδικασία παρασκευής του νανοσύνθετου υλικού και η καλή διασπορά του εγκλείσματος μέσα στη μήτρα. Τρεις είναι η τεχνικές για την παρασκευή του [31]:

- *Μέσω διαλύματος*. Κατά τη τεχνική μέσω διαλύματος, αναμιγνύουμε το έγκλεισμα σε ένα διάλυμα προσχηματισμένου πολυμερούς. Αφού το έγκλεισμα μπει ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες, εξατμίζουμε το διαλύτη και έχουμε ως αποτέλεσμα ένα πολυμερές νανοσύνθετο. Σε αυτή τη τεχνική είναι πολύ σημαντική η επιλογή του διαλύτη, ώστε να διευκολύνει τη διείσδυση των μορίων της μήτρας ανάμεσα στα εγκλείσματα.

- *Ανάμιξη τήγματος*. Αυτή η τεχνική είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδο στην προετοιμασία νανοσύνθετων φυλλόμορφων πηλών και έχει σπουδαίες προοπτικές για χρήση σε βιομηχανική κλίμακα. Σε αυτή την τεχνική, τα νανοσωματίδια αναμιγνύονται με πέλετ πολυμερούς, ενώ όλο το μείγμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία που το πολυμερές μαλακώνει. Αν το πολυμερές είναι συμβατό με το έγκλεισμα, τότε διεισδύει ανάμεσα στις στρώσεις του πηλού.

- *Πολυμερισμός επί τόπου (in situ)*. Σε αυτή τη τεχνική το μονομερές (ή το διάλυμα του μονομερούς) αναμιγνύεται με το έγκλεισμα και με τη προσθήκη του κατάλληλου καταλύτη αρχίζει ο πολυμερισμός.

Ως νανοεγκλείσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα υλικά, όπως νανοπηλοί μοντμοριλλονίτη (Montmorillonite organoclays, MMT), νανοΐνες άνθρακα

(carbon nanofibers, CNFs), νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs), πυριτία (nanosilica), οξείδια αλουμινίου και τιτανίου, καθώς και άλλα [15].

2

Πειραματικές τεχνικές

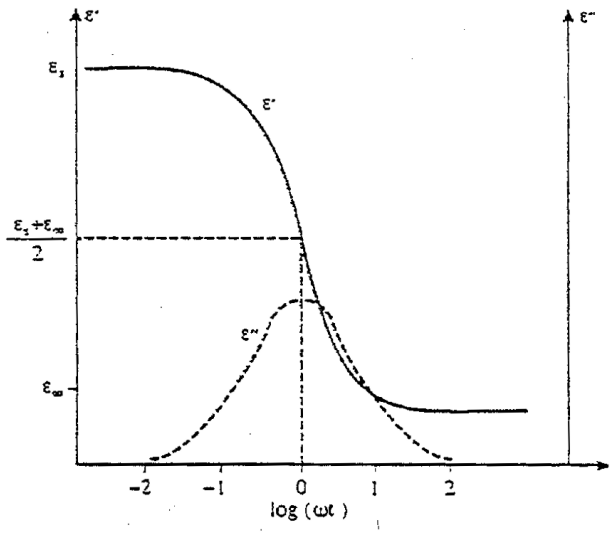
2.1 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)

Με τις τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, μελετώνται οι διηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού όπως η διηλεκτρική συνάρτηση και η αγωγιμότητά του. Συχνά χρησιμοποιούνται και για τη μελέτη των μηχανισμών μοριακής κινητικότητας στο υλικό συμβάλλοντας, έτσι, στη μελέτη της σχέσης μεταξύ σύνθεσης, δομής, μορφολογίας και ιδιοτήτων του υλικού. Το κύριο πλεονέκτημα των τεχνικών διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, έναντι άλλων τεχνικών μελέτης μοριακής κινητικότητας, είναι η εξαιρετικά ευρεία περιοχή μεταβολής της συχνότητας διέγερσης (δηλαδή της συχνότητας του εφαρμοζόμενου πεδίου), από 10^{-3} - 10^{-4} μέχρι 10^{10} - 10^{11} Hz.

Όταν ένα υλικό βρεθεί σε ένα στατικό εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, όλα τα φορτισμένα σωματίδια θα δεχτούν δυνάμεις που θα τείνουν να τα μετακινήσουν κατά μήκος του πεδίου. Τα σωματίδια αυτά μπορούν να είναι λιγότερο ή περισσότερο ευκίνητα και το καθένα, στο βαθμό που θα μετακινηθεί, θα συνεισφέρει στην πόλωση του υλικού. Στην πόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού μπορούν να συνεισφέρουν οι εξής μηχανισμοί:

- Η πόλωση προσανατολισμού, που εμφανίζεται όταν στο υλικό υπάρχουν μόνιμα μοριακά δίπολα.
- Η ηλεκτρονική πόλωση, που οφείλεται σε μετατόπιση του ηλεκτρονικού νέφους σε σχέση με τον πυρήνα στα άτομα.
- Η ατομική ή ιοντική πόλωση, η οποία οφείλεται στη μετατόπιση των ιόντων στους κρυστάλλους ή στη μετατόπιση των ατόμων μεταξύ τους.
- Η πόλωση φορτίων χώρου.

Στη περίπτωση που το πεδίο μεταβάλλεται με το χρόνο, η πόλωση πρέπει να το ακολουθεί. Αυτό όμως δεν γίνεται ακαριαία. Για τον προσανατολισμό των διπόλων ή την μετακίνηση των φορτίων χρειάζεται να μεσολαβήσει ένα χρονικό διάστημα μέχρι να φτάσει το σύστημα σε ισορροπία. Ο χρόνος αυτός εξαρτάται από το μηχανισμό της κίνησης, τη μοριακή δομή και τη θερμοκρασία [35].



Σχήμα 2.1: Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης για έναν μηχανισμό Debye [35].

Το βασικό μέγεθος που μετράται κατά τη Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (Dielectric Relaxation Sprectroscopy - DRS), είναι η μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση:

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' \tag{2.1}$$

Το πραγματικό μέρος ε' (διηλεκτρική επιτρεπτότητα) της σχετικής διηλεκτρικής συνάρτησης σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό και το φανταστικό ε'' (λόγος απωλειών) με την απώλεια ενέργειας. Σε γενικές γραμμές, η διηλεκτρική συνάρτηση εξαρτάται από τη συχνότητα, γιατί ανάλογα με την ταχύτητα εναλλαγής του πεδίου, κάθε μηχανισμός πόλωσης προλαβαίνει ή όχι να παρακολουθήσει το πεδίο. Έτσι, το ε' αυξάνει με την ποσότητα των διπόλων που προσανατολίστηκαν, ενώ το ε'' παίρνει τη μέγιστη τιμή στην περιοχή συχνοτήτων που ο χαρακτηριστικός χρόνος της κίνησης των μόνιμων μοριακών διπόλων είναι συγκρίσιμος με την περίοδο του πεδίου. Σε εκείνη τη περιοχή συχνοτήτων, η απορρόφηση ενέργειας και η μετατροπή της σε θερμότητα γίνεται μέγιστη (Σχήμα 2.1).

Από την διηλεκτρική συνάρτηση μπορούμε εύκολα να ορίσουμε την μιγαδική αγωγιμότητα του συστήματος:

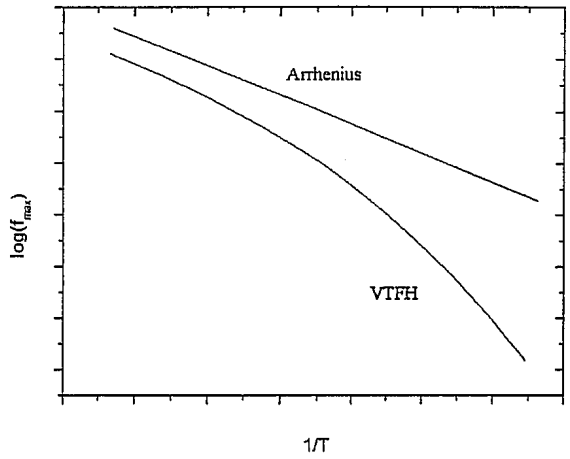
$$\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = i\omega\varepsilon_0(\varepsilon^* - 1) \tag{2.2}$$

Η αγωγιμότητα AC ορίζεται ως το πραγματικό μέρος της παραπάνω συνάρτησης και μπορεί εύκολα να υπολογιστεί από τον παρακάτω τύπο [20]:

$$\sigma_{ac}(f) = \varepsilon''(f)\omega\varepsilon_0 \tag{2.3}$$

όπου ε_0 είναι η διηλεκτρική επιτρεπτότητα του κενού.

Ο χρόνος που χρειάζεται το υλικό για να σταθεροποιήσει την τιμή της διηλεκτρικής του συνάρτησης ονομάζεται χρόνος αποκατάστασης/χαλάρωσης. Μια χρήσιμη εμπειρική σχέση που περιγράφει τη συμπεριφορά της σχετικής διηλεκτρικής συνάρτησης ως προς τη συχνότητα του πεδίου, λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι δεν υπάρχει ένας



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα arrhenius. Φαίνονται οι συναρτήσεις Arrhenius και VTF [35].

μοναδικός χρόνος, αλλά μια κατανομή χρόνων αποκατάστασης του υλικού, είναι η σχέση των Havriliak και Negami (H-N):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta} \tag{2.4}$$

όπου τα α και β περιγράφουν την ασυμμετρία και το εύρος της κορυφής και ϵ_∞ είναι η διηλεκτρική συνάρτηση σε πολύ μεγάλες συχνότητες, δηλαδή αυτή που οφείλεται στην ατομική και ηλεκτρονική πόλωση [35].

Υπάρχει και θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης. Δύο είναι οι σχέσεις που την περιγράφουν καλύτερα, η σχέση Arrhenius (σχέση 2.5) και η σχέση VTF (σχέση 2.6).

$$f = f_0 e^{-\frac{E_{act}}{kT}} \tag{2.5}$$

$$f = f_0 e^{-\frac{B}{T-T_0}} \tag{2.6}$$

όπου E_{act} στην σχέση Arrhenius είναι είναι η ενέργεια Ενεργοποίησης του μηχανισμού, B και T_0 είναι παράμετροι θερμοκρασίας. Συχνά ορίζεται και ο παράγοντας D ως ο λόγος των δύο προηγούμενων και δίνει την πληροφορία για το πόσο η σχέση VTF προσομοιάζει τη σχέση Arrhenius.

Στα πολυμερή εμφανίζονται μεταβάσεις που δεν περιλαμβάνουν μεγάλης κλίμακας δομική αναμόρφωση (μετάβαση πλέγματος), αλλά αλλάζει η τοπική κίνηση μερικών σημείων. Τέτοια μετάβαση είναι π.χ. η απελευθέρωση της περιστροφής των πλευρικών ομάδων που είναι προσκολλημένες στην πολυμερική αλυσίδα. Η θερμική κίνηση των πλευρικών ομάδων είναι προφανώς διαφορετική από αυτή της κύριας αλυσίδας. Αυτό σημαίνει ότι οι πλευρικές ομάδες χαρακτηρίζονται από έναν δικό τους χρόνο χαλάρωσης. Αν η πλευρική ομάδα περιέχει πολικούς δεσμούς, η απελευθέρωση της περιστροφής αντιπροσωπεύεται από μια σημαντική αλλαγή στη διηλεκτρική επιτρεπτότητα ε' και τον λόγο απωλειών ε'' [10].

Δύο είναι οι πιο σημαντικοί μηχανισμοί χαλάρωσης που εμφανίζονται κατά τη μελέτη ενός πολυμερούς: Ο μηχανισμός α, που έχει να κάνει με την κίνηση των

κύριων αλυσίδων του πολυμερούς. Εμφανίζεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g και ο χρόνος χαλάρωσης ακολουθεί μία θερμοκρασιακή σχέση VTF. Ο μηχανισμός β, που εμφανίζεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g και ο χρόνος χαλάρωσης ακολουθεί μία θερμοκρασιακή σχέση Arrhenius. Υπάρχουν ακόμα μηχανισμοί $\alpha\beta$ (όταν οι δύο κορυφές συμπίπτουν), α' , γ και δ, αλλά δεν παρατηρούνται πάντα [11].

Η καμπύλη της συνάρτησης VTF προσφέρει ακόμα έναν τρόπο υπολογισμού της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Εξ ορισμού, ο χρόνος χαλάρωσης σε θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι $\tau(T_g)$=100 s. Έτσι, προσαρμόζοντας τη συνάρτηση στα πειραματικά σημεία, υπολογίζεται η θερμοκρασία για συχνότητα που αντιστοιχεί σε χρόνο αποκατάστασης 100 s και αυτή είναι η T_g του υλικού. Ανάλογα με τον αριθμό των πειραματικών σημείων και κατά πόσο ακολουθούν τη συνάρτηση, η τιμή αυτή ανταποκρίνεται ή όχι στην πραγματική [35].

Η πειραματική διάταξη DRS αποτελείται από δύο επίπεδα ηλεκτρόδια, μεταξύ των οποίων τοποθετείται το υπό μελέτη διηλεκτρικό, σχηματίζοντας έναν πυκνωτή. Στη συνέχεια εφαρμόζεται μια εναλλασσόμενη τάση ως διέγερση και υπολογίζεται η μιγαδική χωρητικότητα. Το ρεύμα που διέρχεται στο υπόλοιπο κύκλωμα δίνεται από τη σχέση: $I^*(\omega, t) = iC^*(\omega)V^*(\omega)$.

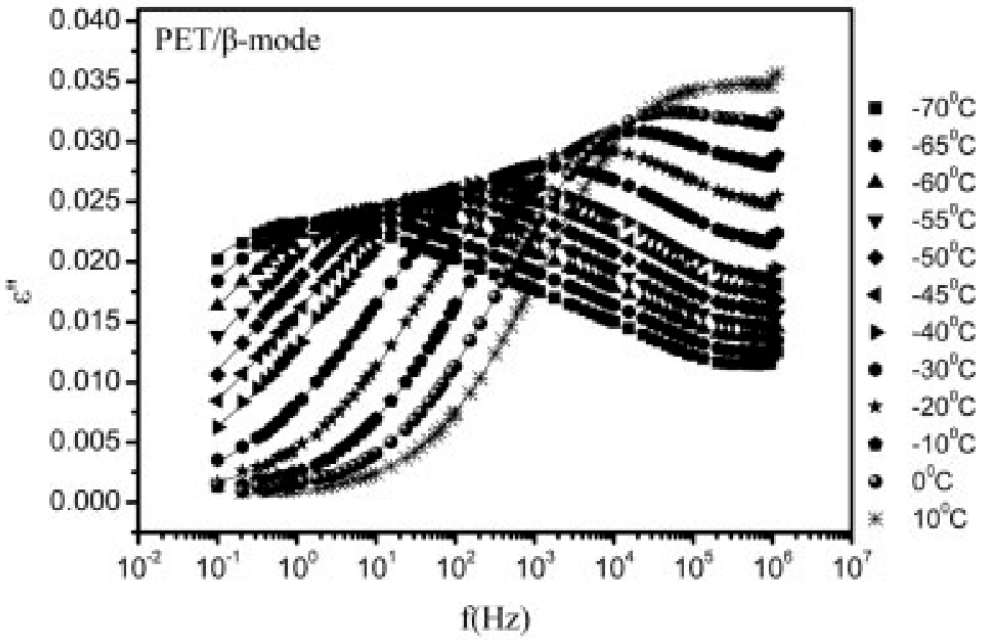
Όταν $C^*(\omega) = C_0$ το ρεύμα που μετριέται προηγείται της τάσης κατά $\pi/2$. Όταν ο πυκνωτής περιέχει διηλεκτρικό, η φάση και το πλάτος του ρεύματος αλλάζουν. Το ρεύμα προηγείται της τάσης κατά γωνία $\varphi < \pi/2$, αφού στην περίπτωση αυτή το ρεύμα έχει δύο συνιστώσες, εκ των οποίων η μία είναι σε φάση με την τάση (και εκφράζει την απώλεια ενέργειας στο διηλεκτρικό, λόγω αγωγιμότητας), ενώ η άλλη προηγείται της τάσης κατά $\pi/2$. Το φορτίο υστερεί της τάσης κατά γωνία δ, έτσι ώστε $\varphi + \pi = \pi/2$. Η γωνία δ ονομάζεται γωνία απωλειών και δίνεται από τη σχέση:

$$\tan\delta = -\frac{ImC^*}{ReC^*}$$

Η μέτρηση αυτή επαναλαμβάνεται για ένα εύρος συχνοτήτων του εφαρμοζόμενου σήματος, που μπορούν να είναι από 10^{-2} έως 10^7 Hz και θερμοκρασιών από 110 K μέχρι μία θερμοκρασία αρκετά πριν τη τήξη του υλικού (για να μη το καταστρέψουμε). Η ψύξη σε θερμοκρασίες υπό το μηδέν, επιτυγχάνεται μέσω ψύξης με υγρό άζωτο [35].

Από την κορυφή της καμπύλης που δίνει ο κάθε μηχανισμός (α ή β) εξάγονται τα σημεία που θα προσαρμοστούν οι εξισώσεις Arrhenius και VTF. Στο σχήμα 2.3 φαίνεται ο μηχανισμός β όπως εμφανίζεται σε δείγμα PET. Η κορυφή που εμφανίζεται μπορεί να προσεγγιστεί με μία σχέση Havriliak-Negami. " Διαβάζοντας" για κάθε θερμοκρασία το μέγιστο της καμπύλης, μπορεί να σχεδιαστεί το διάγραμμα Arrhenius και να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού.

Για τις μετρήσεις με την τεχνική Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου, χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής απόκρισης συχνότητας Alpha Analyzer. Το δοκίμιο τοποθετήθηκε μεταξύ δύο κυκλικών επιχρυσωμένων ηλεκτροδίων μέσα στην κυψελίδα των μετρήσεων (BDS1200), η οποία συνδέεται μέσω καλωδίων BNC με τον αναλυτή, ενώ ο έλεγχος της θερμοκρασίας του δοκιμίου πραγματοποιείται μέσω αυτοματοποιημένου συστήματος ψύξης/θέρμανσης (Quatro Novocontrol). Τόσο ο αναλυτής όσο και το σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας ελέγχονται από ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος διαθέτει κατάλληλο λογισμικό για την καταγραφή και επεξεργασία των αποτελεσμάτων (Windeta).



Σχήμα 2.3: Ο β-μηχανισμός σε poly (ethylene terephthalate).

2.2 Προηγμένες τεχνικές ανάλυσης φασμάτων DRS

Κατά την ανάλυση των δεδομένων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, χρησιμοποιούμε κυρίως τα φάσματα του ε''. Υπάρχουν δύο λόγοι γι' αυτό [32]:

1. Οι καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών συχνά αποκαλύπτουν περισσότερες λεπτομέρειες και επιτρέπουν καλύτερη αξιολόγηση σύνθετων φασμάτων (πχ. υπερτιθέμενες καμπύλες).

2. Καθώς τα ε' και ε'' συσχετίζονται μέσω του μετασχηματισμού Kramers-Kronig, οι δύο μεταβλητές είναι ισοδύναμες ως προς την πληροφορία που περιέχουν.

Τα ολοκληρώματα μετασχηματισμού για το πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, είναι τα εξής:

$$\varepsilon'(\omega_0) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \varepsilon''(\omega)\frac{\omega}{\omega^2-\omega_0^2}\,\mathrm{d}\omega \tag{2.7}$$

$$\varepsilon''(\omega_0) = \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_\nu\omega_0} + \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \varepsilon'(\omega)\frac{\omega_0}{\omega^2-\omega_0^2}\,\mathrm{d}\omega \tag{2.8}$$

Ο επιπλέον όρος απωλειών στην συνάρτηση 2.8 είναι λόγω της Ωμικής (ιοντικής) αγωγιμότητας. Ιοντική αγωγιμότητα έχουμε συχνά πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g, και μπορεί να δώσει κορυφές απωλειών διπολικής προέλευσης σε χαμηλές συχνότητες. Η Ωμική αγωγιμότητα μπορεί να εξαλειφθεί ώστε να αποφευχθούν μηχανισμοί σε χαμηλές συχνότητες.

Ένας κομψός τρόπος να αφαιρεθεί η Ωμική αγωγιμότητα (η οποία είναι ανεξάρτητη της συχνότητας) είναι να χρησιμοποιηθεί η σχέση Kramers-Kronig 2.8, όπου

μετασχηματίζεται το πραγματικό μέρος ε' σε ένα φανταστικό μέρος ε''_{KK} που βασίζεται αποκλειστικά σε φαινόμενα χαλάρωσης μηχανισμών. Εξ' ορισμού, αυτό το ε''_{KK} δεν έχει τον όρο της Ωμικής αγωγιμότητας και μπορεί να υπολογιστεί με αριθμητικές τεχνικές [32]. Οπότε, για την παρατήρηση κορυφών που κρύβει η αγωγιμότητα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η παράγωγος του ε' η οποία είναι απαλλαγμένη από την DC-αγωγιμότητα (αλλά όχι και από αγωγιμότητα που έχει να κάνει με φαινόμενα πόλωσης) [20].

2.2.1 Πρώτης τάξης προσέγγιση του μετασχηματισμού Kramers-Kronig

Μία εναλλακτική τεχνική στον αριθμητικό μετασχηματισμό των σχέσεων Kramers-Kronig, βασίζεται στη λογαριθμική παραγώγιση.

$$\varepsilon''_{der} = -\frac{\pi}{2}\frac{\partial\varepsilon'(\omega)}{\partial \ln\omega} \approx \varepsilon''_{rel} \tag{2.9}$$

το οποίο κατά προσέγγιση ισούται με τις διηλεκτρικές απώλειες απαλλαγμένες από την ωμική αγωγιμότητα ε''_{rel} για φαρδιές κορυφές, όπως αυτές του α-μηχανισμού ή των τοπικών μηχανισμών.

Για τη συνάρτηση Havriliak-Negami, γνωρίζοντας τις διηλεκτρικές απώλειες μπορούμε να υπολογίσουμε την παράγωγο.

$$\varepsilon'' = -Im\{\frac{\Delta\varepsilon}{(1+(i\omega\tau)^a)^b}\} = \Delta\varepsilon[1+2(\omega\tau)^a cos(\pi a/2)+(\omega\tau)^{2a}]^{-b/2} sin(b\theta_{HN}) \tag{2.10}$$

όπου $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ και $\theta_{HN} = arctan[sin(\pi a/2)/((\omega\tau)^{-a}+cos(\pi a/2))]$
και

$$\frac{\partial\varepsilon'}{\partial \ln\omega} = \frac{ab\Delta\varepsilon(\omega\tau)^a cos[a\pi/2-(1+b)\theta_{HN}]}{[1+2(\omega\tau)^a cos(\pi a/2)+(\omega\tau)^{2a}]^{(1+b)/2}} \tag{2.11}$$

Οι παράμετροι σχήματα a και b συνήθως είναι $0 < a, b \leqslant 1$, αν και το b μπορεί να είναι μεγαλύτερο το 1, αρκεί $ab \leqslant 1$.

Η όξυνση των κορυφών φαίνεται στο σχήμα 2.4β. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιώντας την παράγωγο, κοντινές κορυφές μπορούν να φανούν καλύτερα [32].

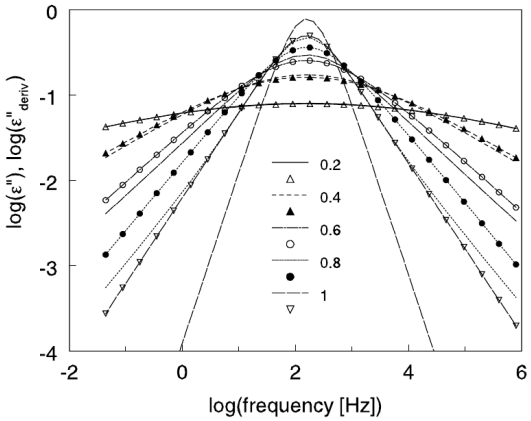
2.2.2 Ηλεκτρικό Μέτρο

Το ηλεκτρικό μέτρο (modulus) μπορεί εύκολα να υπολογιστεί εύκολα μέσω του τύπου 2.12:

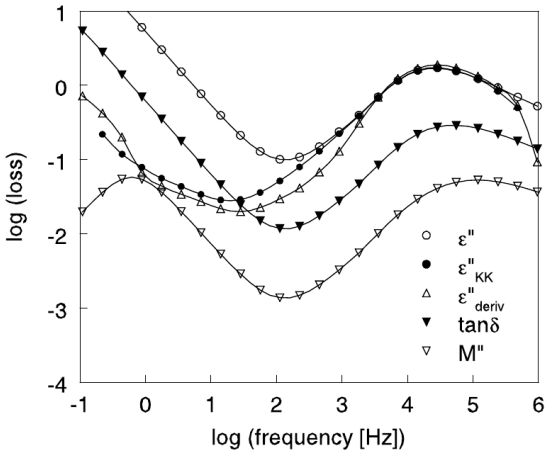
$$M^*(\omega) = 1/\varepsilon^* = 1/(\varepsilon' - i\varepsilon'') \tag{2.12}$$

και επίσης

$$M^*(\omega) = M'(\omega) + M''(\omega) = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2+\varepsilon''^2} + i\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2+\varepsilon''^2} \tag{2.13}$$



(α) Σύγκριση των διηλεκτρικών απωλειών ε'' (γραμμές με σύμβολα) και ε''_{der} (γραμμές) για συμμετρική ($b = 1$) συνάρτηση HN για διάφορες παραμέτρους σχήματος a $(0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1)$. Θέσαμε $\Delta\varepsilon = 1$ και $\tau = 0.001s$.



(β) Η κορυφή του α μηχανισμούου για m-toluidine (3-amino toluene, H_2 N C_6 H_4 CH_3) στους -65°C παρουσιασμένο με πέντε τρόπους: (α) μετρήσεις ε'', (β) ε'' υπολογισμένο από το ε', (γ) ε''_{der} επίσης υπολογισμένο από το ε', (δ) μετρήσεις $tan\delta$ και (ε) M'' υπολογισμένο από τα ε' και ε''.

Σχήμα 2.4

Το φανταστικό μέρος M'' έχει την εξής ενδιαφέρουσα ιδιότητα: "μετατρέπει" την σταθερή αύξηση σε χαμηλές συχνότητες του ε'' που οφείλεται σε ιοντική αγωγιμότητα, σε μία συγκεκριμένη κορυφή "αγωγιμότητας" (σχήμα 2.4α), το μέγιστο της οποίας έχει χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης $\tau_\sigma = \varepsilon_\infty \varepsilon_\nu / \sigma$. Η κορυφή του α-μηχανισμού στο ε'' επίσης φαίνεται ως κορυφή στο M'' στο σχήμα 2.4α, αλλά είναι μετατοπισμένη σε υψηλότερες συχνότητες.

Η ανάλυση του M^* μπορεί να γίνει και για την περίπτωση H-N μηχανισμών. Σε αυτή την περίπτωση, αναμένουμε να βρούμε την κορυφή του M'' σε συχνότητα όπου:

$$(\omega\tau)^{ab}_{M''_{max}} \simeq \varepsilon_s/\varepsilon_\infty \tag{2.14}$$

ενώ η κορυφή για το ε'' στην H-N είναι στη συχνότητα

$$(\omega\tau)^{a}_{\varepsilon''_{max}} = \frac{sin(\pi a/(2+2b))}{sin(\pi ab/(2+2b))} \tag{2.15}$$

Οπότε, μία ανάλυση βασισμένη στο M'' αναμένουμε να δίνει καλύτερο διαχωρισμό μεταξύ των διπολικών μηχανισμών και της αγωγιμότητας που κυριαρχεί στις διηλεκτρικές απώλειες, από αυτόν που θα έδινε μία ανάλυση στο ε''. Αυτό είναι φανερό από τις καμπύλες του σχήματος 2.4α [32]. Επίσης το ηλεκτρικό Μέτρο έχει αποδειχτεί αποτελεσματικό στην ανάλυση ιοντικής αγωγιμότητας και φαινόμενα διεπιφανειών σε άμορφα υλικά [20].

2.2.3 Υπολογισμός παραγώγου με αριθμητικές τεχνικές

Το 1964 οι Savitzky και Golay [29] παρουσίασαν μία απλοποιημένη τεχνική για την εξομάλυνση και την παραγώγιση δεδομένων, βασισμένη στην τεχνική των ελαχίστων τετραγώνων. Έκτοτε, η προσέγγιση των Savitzky-Golay χρησιμοποιείται ευρέως καθώς δίνει σημαντική βελτίωση σε υπολογιστική ισχύ, αντικαθιστώντας τον δύσκολο υπολογισμό των ελαχίστων τετραγώνων με μία απλούστερη, μα ισοδύναμη, συνέλιξη. Σε αυτή τη προσέγγιση η τιμή των ελαχίστων τετραγώνων σε ένα δεδομένο σημείο υπολογίζεται ως συνδυασμός του ίδιου του σημείου και m σημείων εκατέρωθεν. Αυτό ισοδυναμεί με τον υπολογισμό μίας προσαρμογής $(2m + 1)$ σημείων για κάθε δεδομένο [29]. Οι αρχική εργασία είχε ως στόχο να δώσει τη μεθοδολογία για τον υπολογισμό της συνάρτησης βάρους και την παραγωγή πινάκων τιμών που χρησιμοποιούνται πιο συχνά.

Η τεχνική των Savitzky-Golay έχει όμως ένα σημαντικό μειονέκτημα: απορρίπτει m σημεία από την κάθε άκρη του πίνακα των δεδομένων. Το πρόβλημα είναι αρκετά σημαντικό καθώς απορρίπτονται $2m$ σημεία κάθε φορά που επιχειρείται νέα εξομάλυνση/παραγώγιση. Η επέκταση της συνέλιξης ώστε να υπολογίζει και τα "τελικά σημεία" απαιτεί τον υπολογισμό μιας νέας ομάδας συντελεστών βάρους για κάθε θέση.

Ας υποθέσουμε ότι το φάσμα περιέχει p ισοκατανεμημένα σημεία, τα οποία θέλουμε να εξομαλύνουμε ή να παραγωγίσουμε (σε τάξη s) με ένα φίλτρο $2m+1$ σημείων και ένα πολυώνυμο τάξης n. Καθώς αυτό απαιτεί επαναλαμβανόμενη προσαρμογή του πολυωνύμου τάξης n στα $2m + 1$ σημεία, μετατρέπουμε κάθε ομάδα σημείων σε ένα προσωρινό σύστημα συντεταγμένων. Το πολυώνυμο των ελαχίστων τετραγώνων τότε έχει τη μορφή:

$$f_n(i) = \sum_{k=0}^{n} b_k i^k \tag{2.16}$$

Η παραγώγιση της σχέσης 2.16 αποκαλύπτει ότι η s-παράγωγος (υπολογισμένη στο $i = 0$) απαιτεί μόνο μία έκφραση για το b_s. Αυτό επιτρέπει στην σχέση 2.16 να γραφτεί ως:

$$f_n^s(0) = \sum_{i=-m}^{m} h_i^s y_i \tag{2.17}$$

όπου τα n και s είναι η τάξη του πολυωνύμου και της παραγώγου, h_i^s είναι ο συντελεστής βάρους της συνέλιξης στο σημείο i και y_i η τιμή.

Η προσέγγιση των ελαχίστων τετραγώνων μπορεί να γίνει και με μία σταθμισμένη επέκταση ενός ορθογώνιου πολυωνύμου. Αν γίνει χρήση των πολυωνύμων Gram, η σχέση 2.16 μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$f_n(t) = \sum_{k=0}^{n} b_k P_k^m(t) \tag{2.18}$$

όπου $P_k^m(t)$ είναι το πολυώνυμο Gram τάξης k για $2m + 1$ σημεία, υπολογισμένο στο t. Τα πολυώνυμα Gram ορίζονται ως εξής:

$$P_k^m(t) = \sum_{j=0}^{k} \frac{(-i)^{j+k}(j+k)^{2j}(m+t)^j}{(j!)^2(2m)^j} \tag{2.19}$$

Έτσι, για την παράγωγο s-τάξης προκύπτει η σχέση

$$f_n^s(t) = \sum_{i=-m}^{m} \sum_{k=0}^{n} \frac{(2k+1)(2m)^k}{(2m+k+1)^{k+1}} P_k^m(i) P_k^{m,s}(t) y_i \tag{2.20}$$

όπου

$P + k^{m,s}(t) = (\frac{d^s}{dx^s} P_k^m(x))_{x=t}$

Η σύγκριση των σχέσεων 2.17 και 2.20 παρέχει τις απαιτούμενες εκφράσεις για τα βάρη της συνέλιξης για το σημείο i, με το πολυώνυμο τάξης n, και στην παράγωγο s-τάξης, υπολογισμένο στο σημείο t

$$h_i^{t,s} = \sum_{k=0}^{n} \frac{(2k+1)(2m)^k}{(2m+k+1)^{k+1}} P_k^m(i) P_k^{m,s}(t) \tag{2.21}$$

Αν στη σχέση 2.21 θέσουμε $t = 0$, τότε θα καταλήξουμε στους πίνακες των Savitzky και Golay. Σε περίπτωση παραγώγου, όπου τα αρχικά δεδομένα απέχουν μεταξύ τους κατά Δx, τότε η σχέση 2.20 αλλάζει ως εξής:

$$f_n^s(t) = \sum_{i=-m}^{m} \frac{h_i^{t,s} y_i}{\Delta x^s} \tag{2.22}$$

Η διαίρεση με το Δx^s μπορεί να γίνει εύκολα μετά τους παραπάνω υπολογισμούς.

Αν και η εξίσωση 2.21 παρέχει ένα δυναμικό τρόπο για να εκφραστούν οι τιμές στάθμισης, ο αρχικός ορισμός των πολυωνύμων Gram (σχέση 2.19) δεν είναι πολύ πρακτικός σε υπολογισμούς, ειδικά στην περίπτωση των παραγώγων. Μπορεί όμως να υπολογιστεί η παράγωγος των πολυωνύμων. Έτσι καταλήγουμε σε ένα γενική τεχνική για τον υπολογισμό των παραγώγων:

$$P_k^{m,s}(i) = \frac{2(2k-1)}{k(2m-k+1)}[iP_{k-1}^m(i) + sP_{k=1}^{m,s-1}(i)] - \frac{(k-1)(2m+k)}{k(2m-k+1)} P_{k-2}^{m,s}(i) \tag{2.23}$$

όπου $P_0^{m,s}(i) = 0$ και $P_{-1}^{m,s}(i) = 0$.

Στην πραγματικότητα η σχέση 2.23 μπορεί να δώσει όλα τα πολυώνυμα Gram και τις παραγώγους τους δεδομένου ότι έχουν διαφορετικές αρχικές τιμές σε αυτές τις δύο περιπτώσεις. Έτσι οι σχέσεις 2.21 και 2.23 μαζί αποτελούν μία απλή και πρακτική μέθοδο για τον υπολογισμό των απαραίτητων συντελεστών βάρους.

Ο κώδικας στην αρχική δημοσίευση δίνεται γραμμένος στο PASCAL, αλλά στη δικιά μας περίπτωση υλοποιήθηκε σε Python, αφού είναι μια αρκετά απλή γλώσσα προγραμματισμού με πολλές βιβλιοθήκες πάνω στα μαθηματικά και τη φυσική, πρακτική για πολλές επιστημονικές εφαρμογές.

Ο κώδικας που παρουσιάζουμε έχει φτιαχτεί έτσι ώστε να παρομοιάζει τις σχέσεις 2.21 και 2.23 όσο πιο πιστά γίνεται [9]. Η υλοποίησή του δίνεται στο παράρτημα.

2.3 Θερμορεύματα Αποπόλωσης (TSDC)

Η μέθοδος των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (Thermally stimulated discharge current, TSDC) χρησιμοποιείται συμπληρωματικά της τεχνικής Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS) για τη μελέτη της μοριακής κινητικότητας των πολυμερών. Οι μετρήσεις με την τεχνική αυτή αντιστοιχούν σε μετρήσεις των διηλεκτρικών απωλειών, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, σε χαμηλές συχνότητες στην περιοχή $10^{-2} - 10^{-4}$ Hz και παρέχουν, με μεγάλη ακρίβεια, μία γρήγορη καταγραφή των μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης.

Ένα βασικό πείραμα TSDC περιλαμβάνει δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, το δοκίμιο βρίσκεται μεταξύ των οπλισμών ενός επίπεδου πυκνωτή κυκλικών οπλισμών και σε θερμοκρασία T_p, τέτοια ώστε οι διπολικές μονάδες να έχουν μεγάλη κινητικότητα. Εφαρμόζεται συνεχές πεδίο E_p για χρόνο τ_p, τέτοιο ώστε η πόλωση να βρίσκεται σε ισορροπία με το ηλεκτρικό πεδίο (πόλωση κορεσμού). Στη συνέχεια το δοκίμιο ψύχεται γρήγορα σε θερμοκρασία T_0, τέτοια ώστε ο χρόνος αποκατάστασης των διπόλων να είναι αρκετά μεγάλος και η πόλωση $P(T_0) = P_s(T_p)$.

Στο δεύτερο στάδιο, το δοκίμιο βραχυκυκλώνεται μέσω ενός ευαίσθητου ηλεκτρόμετρου και μηδενίζεται το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Θερμαίνοντάς το γραμμικά, καταγράφεται το ρεύμα αποπόλωσης, που προέρχεται από την απελευθέρωση των επαγώμενων φορτίων στους οπλισμούς του πυκνωτή. Το ρεύμα παίρνει τις μεγαλύτερες τιμές του όταν ο ρυθμός μείωσης της πόλωσης, λόγω των μοριακών κινήσεων στο εσωτερικό του δοκιμίου με την προσφορά θερμικής ενέργειας, γίνεται συγκρίσιμος με το χρόνο του πειράματος.

Το διάγραμμα του ρεύματος αποπόλωσης, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, ονομάζεται θερμόγραμμα αποπόλωσης. Ένα τέτοιο διάγραμμα συνήθως αποτελείται από διάφορες κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε μοριακές κινήσεις, που ενεργοποιούνται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι μηχανισμοί που παρουσιάζουν μεγάλους χρόνους αποκατάστασης, εμφανίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ως εκ τούτου, με σειρά αυξανόμενης θερμοκρασίας εμφανίζονται οι δευτερεύοντες μηχανισμοί γ, β, ... , ο κύριος μηχανισμός α και οι μηχανισμοί που οφείλονται στη διεπιφανειακή πόλωση. Οι πληροφορίες που εξάγονται από ένα τέτοιου είδους διάγραμμα είναι οι θερμοκρασίες μεγίστου T_{max} του ρεύματος αποπόλωσης και η συνεισφορά του κάθε μηχανισμού στη στατική διηλεκτρική σταθερά. Η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται ο κάθε μηχανισμός σημειώνεται και θεωρείται ότι αντιστοιχεί σε θερμοκρασία με χρόνο αποκατάστασης ίσο με 100 s. Υπολογίζοντας την ισοδύναμη συχνότητα σε αυτή τη θερμοκρασία, συμπληρώνεται ακόμα ένα σημείο στο διάγραμμα Arrhenius που εξάγεται από την τεχνική DRS [34].

Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκε κυψελίδα μετρήσεων που διατίθεται από την εταιρεία Novocontrol. Η πειραματική διάταξη περιλάμβανε ένα ηλεκτρόμετρο μεγάλης ευαισθησίας (Keithley 617), το σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας Quatro Novocontrol και κατάλληλο πρόγραμμα για την καταγραφή των δεδομένων.

3

Δοκίμια και προηγούμενα αποτελέσματα

3.1 Δοκίμια

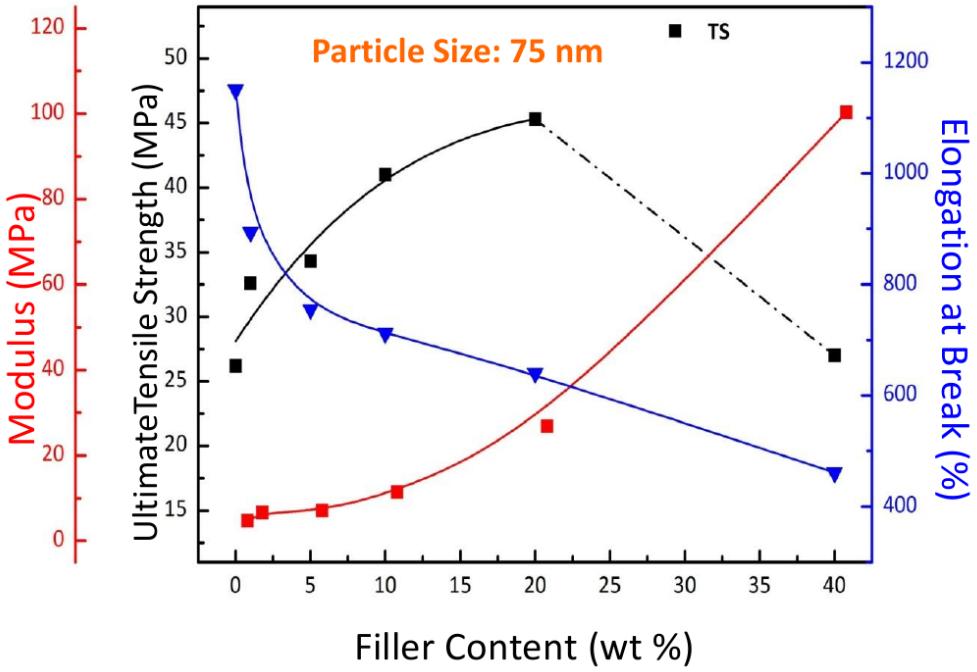
Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία ήταν θερμοπλαστικές πολυουρεθάνες με εγκλείσματα πυριτίας. Είναι ημικρυσταλλικά πολυμερή καθώς η μαλακή φάση παρουσιάζει κρυστάλλωση, ενώ εμφανίζει και διαχωρισμό φάσεων (phase separation) μεταξύ σκληρής και μαλακής φάσης. Παρασκευάστηκαν στο Sabanci Universitasi της Κωνσταντινούπολης, από τον Oguzhan Oguz υπό τον καθηγητή Yusuf Menceloglu.

Για τη σκληρή φάση (hard segment) χρησιμοποιήθηκε HDMI (Bis(4-cyclohexylmethane) diisocyanate), για την μαλακή φάση PEG (Poly(ethylene)glycol) και ως επεκτάτης αλυσίδας χρησιμοποιήθηκε MDAP (2-Methyl pentamethylene diamine). Το ποσοστό της σκληρής φάσης ήταν 30%. Η παρασκευή έγινε με πολυμερισμό σε δύο στάδια σε Ισοπροπανόλη (IPA). Το μοριακό βάρος της μαλακής φάσης είναι 2000 g/mol, 4600 g/mol και 8000 g/mol οπότε και στο εξής οι τρεις μήτρες θα αναφέρονται ως TPU 2k, TPU 4k και TPU 8k αντίστοιχα.

Η πυριτία παρασκευάστηκε με τροποποιημένη τεχνική Stöber (Modified Stöber Method). IPA και NH_4 OH αναδεύτηκαν με υπερήχους, TEOS προστέθηκε γρήγορα και στη συνέχεια ακολούθησε ανάδευση με υπερήχους για 2 ώρες και ανάδευση για 4 μέρες σε θερμοκρασία δωματίου. Τα σωματίδια που προέκυψαν είχαν μέγεθος 25, 75 και 240 nm, ανάλογα με το ποσοστό TEOS/NH_3 που χρησιμοποιήθηκε. Τα δοκίμια της εργασίας έχουν έγκλεισμα πυριτίας 75 nm. Επίσης, στο TPU 8k και για περιεκτικότητα 10wt% σε πυριτία, έχουμε και δοκίμια με εγκλείσματα 25 και 240 nm.

Τέλος, για τη παρασκευή των νανοσύνθετων, διαλύματα πολυουρεθάνης και πυριτίας αναδεύτηκαν για ένα βράδυ και στη συνέχεια χύθηκαν σε καλούπια από τεφλόν έως ότου εξατμιστεί ο διαλύτης, σε θερμοκρασία δωματίου.

Ανακεφαλαιώνοντας, μελετήθηκαν τρεις σειρές δοκιμίων που διέφεραν ως προς το μοριακό βάρος της μαλακής φάσης (TPU 2k, TPU 4k και TPU 8k). Σε κάθε σειρά είχαμε την καθαρή μήτρα καθώς και τα νανοσύνθετα με περιεκτικότητες σε πυριτία 1, 5, 10 και 20wt% και μέγεθος πυριτίας 75 nm. Για το TPU 8k είχαμε και νανοσύνθετα με πυριτία 25 και 240 nm σε περιεκτικότητα 10wt%.



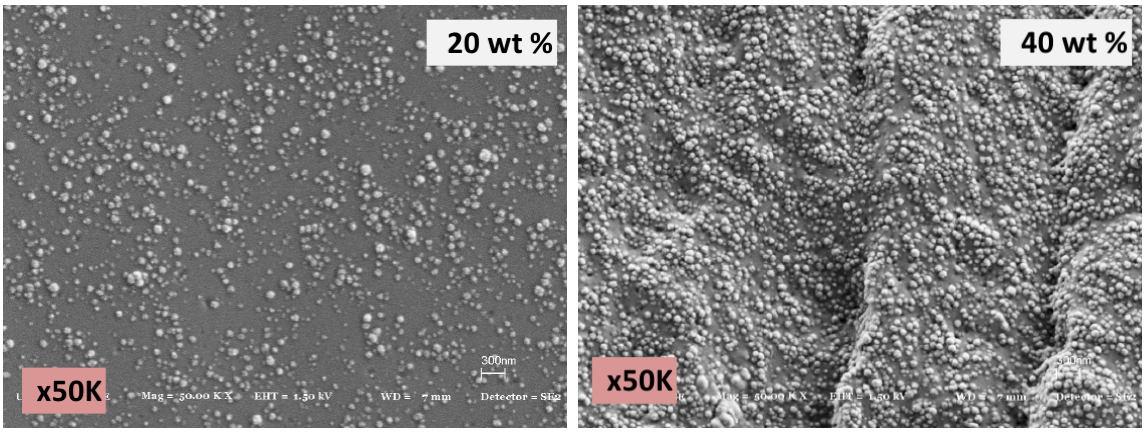
Σχήμα 3.1: Μετρήσεις τάσης-παραμόρφωσης για τα δείγματα με μήτρα TPU 2k.

3.2 Χαρακτηρισμός από το Sabanci Universitasi

Στο Sabanci Universitasi όπου παρασκευάστηκαν τα δοκίμια, έγινε και χαρακτηρισμός τους ως προς μορφολογία, τις μηχανικές και τις θερμικές ιδιότητες. Ακολουθεί μία σύντομη αναφορά και σχολιασμός στα σημαντικότερα αποτελέσματα.

Στο σχήμα 3.1 παρουσιάζονται αποτελέσματα μετρήσεων τάσης-παραμόρφωσης για το δείγμα TPU 2k για περιεκτικότητες 1-40 wt% σε πυριτία μεγέθους 75 nm. Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε έγκλεισμα, αυξάνετε το μέτρο ελαστικότητας (Modulus) και η μηχανική αντοχή (Ultimate Tensile Strength). Η επιμήκυνση κατά τη θραύση μειώνεται με τη προσθήκη εγκλείσματος. Για το μεγαλύτερο ποσοστό σε έγκλεισμα (40wt%) η τάση κατά τη θραύση είναι αισθητά μειωμένη σε σχέση με τα υπόλοιπα νανοσύνθετα. Το μικρό ποσοστό του χώρου που καταλαμβάνει η μήτρα στο τελικό υλικό δεν επιτρέπει τη καλή διασπορά των νανοσωματιδίων. Το υλικό έχει μικρή συνοχή και δημιουργούνται πολλές πηγές αστοχίας σε περιοχές που απουσιάζει η πολυουρεθάνη, με αποτέλεσμα χειρότερες μηχανικές ιδιότητες συγκριτικά με τα νανοσύνθετα με μικρότερα ποσοστά σε έγκλεισμα.

Στο σχήμα 3.2 παρουσιάζονται εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης από κάθετη διατομή (cross-section) για τα δύο δοκίμια με τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε έγκλεισμα. Γνωρίζοντας ότι το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι 75 nm, για το δείγμα με 20wt% SiO_2, παρατηρούμε πολλά σωματίδια που έχουν διασπαρεί ένα προς ένα (mono-dispersion) καθώς και αρκετά συσσωματώματα. Η διασπορά είναι μετρίως καλή. Στο δείγμα με 40wt% SiO_2 κυριαρχούν τα συσσωματώματα. Παρατηρούμε μερικά μεγάλα συσσωματώματα (π.χ. στα δεξιά της σήμανσης 50x) ενώ είναι εμφανείς και αρκετοί πόροι σε όλη την επιφάνεια της διατομής. Ο συνδυασμός μεγάλων συσσωματωμάτων και των πόρων είναι ο λόγος που έχουμε τόσο μειωμένες



(α) (β)

Σχήμα 3.2: Εικόνες SEM για δείγματα με μήτρα TPU 2k σε περιεκτικότητες (α) 20wt% και (β) 40 wt% SiO_2. Στην κάτω δεξιά γωνία κάθε εικόνας υπάρχει μπάρα μήκους 300 nm.

μηχανικές επιδόσεις σε αυτή την περιεκτικότητα. Καθώς το νανοσύνθετο με 40wt% SiO_2 δεν παρουσίασε βελτίωση στην μηχανική αντοχή, στην υπόλοιπη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν μόνο δοκίμια με περιεκτικότητες έως 20wt% SiO_2.

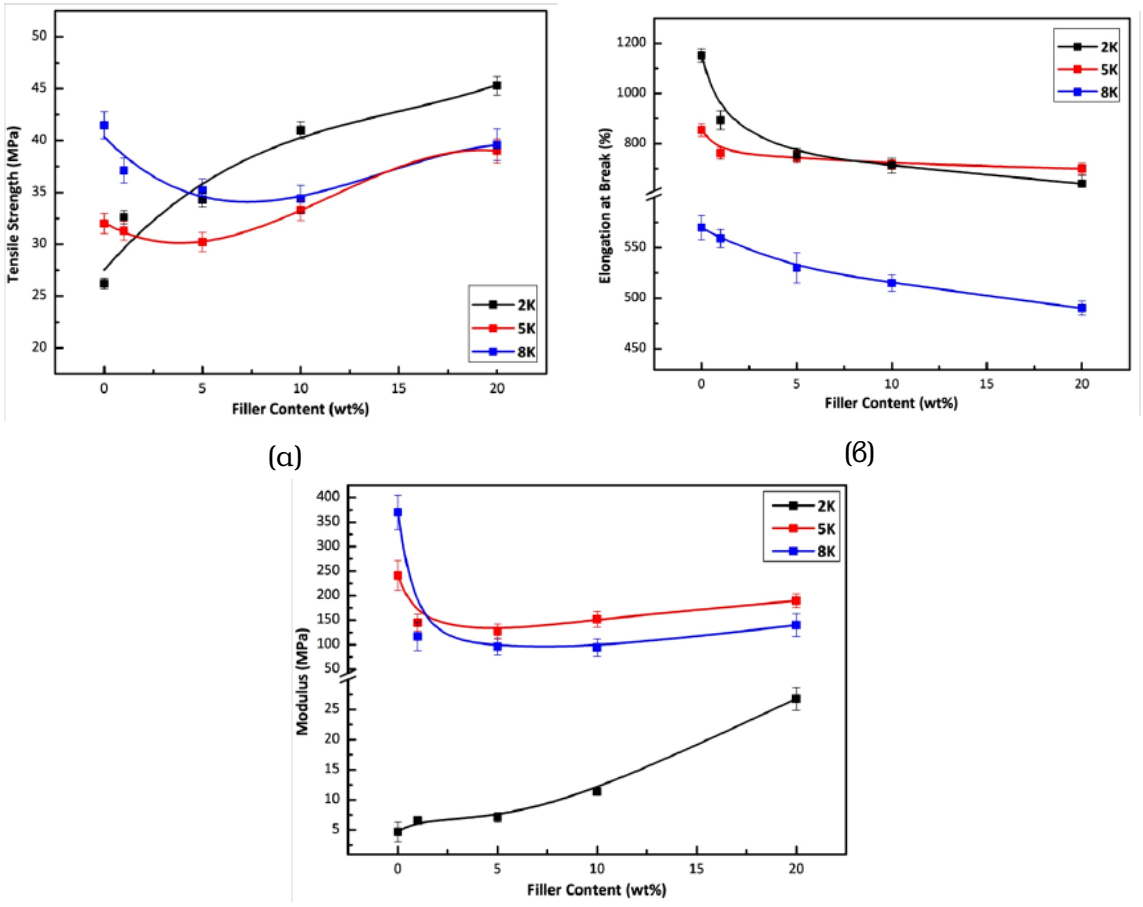
Στο σχήμα 3.3 παρουσιάζονται η τάση κατά τη θραύση (3.3α), η επιμήκυνση κατά τη θραύση (3.3β) και το ελαστικό μέτρο (3.3γ) για τις τρεις μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία και τα νανοσύνθετά τους για περιεκτικότητες σε SiO_2 1, 5, 10 και 20wt%.

Το μοριακό βάρος της μαλακής φάσης έχει άμεσο αντίκτυπο στην μηχανική αντοχή, με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος να αντέχει μεγαλύτερα φορτία (σχήμα 3.3α). Αυτό σχετίζεται αρκετά με την κρυσταλλικότητα στα δοκίμια (όχι όμως και μονοσήμαντα). Όπως θα παρουσιάσουμε πιο κάτω (σχήμα 3.4β) η κρυσταλλικότητα αυξάνει με το μοριακό βάρος. Τα πιο κρυσταλλικά δοκίμια, παρουσιάζουν και καλύτερες μηχανικές ιδιότητες [7]. Η τάση στη θραύση είναι μεταξύ 25 και 40 MPa και αυξάνει με την περιεκτικότητα σε έγκλεισμα για τα TPU 2k και TPU 4k. Στο TPU 8k η προσθήκη εγκλείσματος, έχει ως αποτέλεσμα μικρότερη μέγιστη τάση σε σχέση με τη μήτρα. Αυτό οφείλεται στο συσχετισμό μεταξύ προσθήκης εγκλείσματος και μείωσης στην κρυσταλλικότητα.

Η επιμήκυνση στη θραύση (σχήμα 3.3β) είναι μεγαλύτερη για την καθαρή μήτρα ενώ μειώνεται με την προσθήκη εγκλείσματος. Επίσης, είναι μεγαλύτερη όσο μικρότερο είναι το μοριακό βάρος της μαλακής φάσης. Η μικρές τιμές επιμήκυνσης για το TPU 8k οφείλονται στην κρυσταλλικότητα η οποία δρα ως ενίσχυση για τις μηχανικές ιδιότητες, καθώς πιθανόν και σε φαινόμενα εναγκαλισμών (entanglements) μεταξύ των μακροαλυσίδων [24].

Το μέτρο ελαστικότητας (modulus - σχήμα 3.3γ), είναι συγκρίσιμο στις δύο περιπτώσεις των υψηλών μοριακών βαρών, μειώνεται με την περιεκτικότητα σε έγκλεισμα και οι τιμές του κυμαίνονται στο εύρος 100 έως 400 MPa. Αντίθετα για το μικρό μοριακό βάρος έχουμε πολύ μικρές τιμές ελαστικότητας (5 έως 25 MPa) που αυξάνεται με την περιεκτικότητα σε έγκλεισμα. Από τις τρεις μήτρες, το TPU 2k είναι αυτό που δέχεται την μεγαλύτερη σχετική ενίσχυση από την προσθήκη εγκλείσματος.

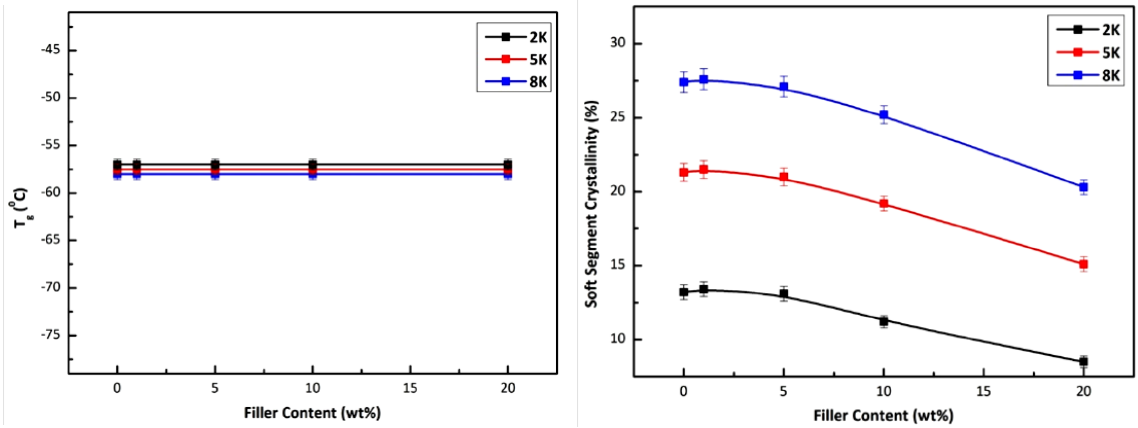
Από μετρήσεις Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC - σχήμα 3.4) προκύ-



(α) (β)

(γ)

Σχήμα 3.3: Συγκριτικά διαγράμματα μεγεθών από μετρήσεις τάσης-παραμόρφωσης για τις τρεις διαφορετικές μήτρες (TPU 2k, TPU 4k και TPU 8k) σε εξάρτηση από το κλάσμα βάρους της πυριτίας.



(α) (β)

Σχήμα 3.4: Γραφήματα με ιδιότητες από DSC για όλα τα δοκίμια.

Πίνακας 3.1: Θερμοκρασίες τήξης μαλακής φάσης για τις τρεις πολυουρεθάνες.

Μήτρα	T_m °C
TPU 2k	24.7
TPU 4k	43.1
TPU 8k	50.2

πτει ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι συγκρίσιμη για τις τρεις μήτρες και δεν επηρεάζετε από την περιεκτικότητα σε έγκλεισμα. Και για τις τρεις μήτρες, με μικρό σφάλμα η θερμοκρασία της μετάβασης είναι $T_g \approx$ -57 °C. Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζονται και οι θερμοκρασίες τήξης για τη μαλακή φάση στις τρεις μήτρες. Η θερμοκρασία τήξης αυξάνεται ως συνάρτηση του μοριακού βάρους. Για το TPU 2k είναι πολύ κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η θερμοκρασία τήξης σχετίζεται και με την ποιότητα και το μέγεθος των κρυστάλλων: η μήτρα που κρυσταλλώνεται καλύτερα θα δίνει μεγαλύτερους κρυστάλλους που τήκονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Παρατηρούμε το διάγραμμα της κρυσταλλικότητας της μαλακής φάσης για τις τρεις μήτρες και τα νανοσύνθετα (3.4β). Και στις τρεις περιπτώσεις, η κρυσταλλικότητα μειώνεται με την προσθήκη εγκλείσματος. Τα νανοεγκλείσματα, μπορούν να δρουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης (π.χ. νανοσωλήνες άνθρακα [21]) ή να εμποδίζουν την κρυσταλλικότητα όπως παρατηρούμε πολύ συχνά για πυριτία [13] και όπως συμβαίνει και στη δική μας περίπτωση. Συγκριτικά ως προς τις τρεις μήτρες, παρατηρούμε ότι αυξανομένου του μοριακού βάρους αυξάνεται και το ποσοστό κρυσταλλικότητας. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς οι μεγαλύτερες αλυσίδες μπορούν πιο εύκολα να αναδιπλωθούν και να σχηματίσουν κρυστάλλους και το παρατηρούμε και σε άλλα υλικά [7]. Έτσι, η σειρά TPU 2k έχει τιμές 9 έως 14% κρυσταλλικότητα, η σειρά TPU 4k 16 έως 22% και η σειρά TPU 8k, 22 έως 27%. Όπως σχολιάσαμε και παραπάνω, τα ποσοστά κρυσταλλικότητας έχουν αντίκτυπο και στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Όμως, τα γραφήματα της κρυσταλλικότητας και της τάσης στη θραύση δεν έχουν ίδια μορφή: αυτό σημαίνει, ότι η μέγιστη τάση εξαρτάται με ένα πιο σύνθετο τρόπο από την κρυσταλλικότητα καθώς και από το μοριακό βάρος, τη διασπορά των εγκλεισμάτων κ.ο.κ.

Τέλος, παραθέτουμε μερικά σχόλια από τους συναδέλφους στο Sabanci Universitasi πάνω στα δοκίμια, από μετρήσεις που δεν παρουσιάζονται εδώ.

Η μηχανική αντοχή στον εφελκυσμό μειώνεται με την εισαγωγή πυριτίας 25 nm καθώς καταστρέφει την κρυσταλλικότητα της μαλακής φάσης. Η επί της εκατό επιμήκυνση αυξήθηκε με εισαγωγή εγκλεισμάτων 75 nm καθώς το Κλάσμα Άμορφου Υλικού (Rigid Amorphous Franction - RAF) [33] ήταν σχετικά μικρό σε αυτό το στοιχείο. Καλός συνδυασμός μηχανικής αντοχής και επιμήκυνσης στη θραύση επιτεύχθηκε με εισαγωγή πυριτίας 75nm. Αυτό οφείλεται στην καλύτερη διασπορά των εγκλεισμάτων αυτού του μεγέθους. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης δεν επηρεάστηκε, όμως η θερμοχωρητικότητα σε αυτή επηρεάστηκε σημαντικά με την προσθήκη πυριτίας διαφόρων μεγεθών. Τέλος το RAF άλλαξε στα πολυμερή που είχαν κρυσταλλωμένη μαλακή φάση [14].

Σε συνέχεια των αποτελεσμάτων που παρουσιάσθηκαν, για την καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού βελτίωσης των παραπάνω ιδιοτήτων σε σχέση με το μοριακό βάρος των μακροαλυσίδων αλλά και σε σχέση με την παρουσία νανοεγκλεισμάτων

και της αλληλεπίδρασής μήτρας/εγκλείσματος σε μοριακό επίπεδο, κρίνεται απαραίτητη η μελέτη της μοριακής δυναμικής και της δυναμικής υαλώδους μετάβασης μέσω του α-μηχανισμού. Η παρακολούθηση της δυναμικής υαλώδους μετάβασης θα συμπληρώσει την εικόνα της θερμικής συμπεριφοράς του υλικού (όπως προέκυψε από τη θερμιδομετρία) και θα βοηθήσει στην εύρεση της προέλευσης της βελτίωσης των μηχανικών ιδιοτήτων. Απώτερος στόχος της μελέτης είναι να γίνει κατανοητή η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων με όρους τροποποίησης της μοριακής δυναμικής στην διεπιφάνεια μήτρας/εγκλείσματος.

Για μια τέτοια μελέτη σε πολυμερικά υλικά, κατάλληλες τεχνικές είναι η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία, η τεχνική των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης αλλά και η Δυναμική Μηχανική Θερμική Ανάλυση αφού και οι τρεις επιτρέπουν τη μελέτη των κύριων και των δευτερευουσών μηχανισμών κινητικότητας. Στο εργαστήριο που πραγματοποιήθηκε η εργασία είναι διαθέσιμες οι δύο πρώτες οπότε και χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Όπως θα καταστεί σαφές από τα πρώτα αποτελέσματα, η ανάλυση των δοκιμιών με τις παραπάνω τεχνικές ήταν ιδιαίτερα δύσκολη λόγω της υψηλής αγωγιμότητας που παρουσιάζουν τα δοκίμια. Στην ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε χρήση μη συμβατικών τεχνικών που επιτρέπουν την εξαγωγή επιπλέον πληροφορίας από τα καταγραφόμενα δεδομένα. Το θεωρητικό υπόβαθρο της ανάλυσης τέθηκε στην παράγραφο 2.2.

3.3 Παράμετροι μετρήσεων

Με τη τεχνική Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (παράγραφος 2.1), πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε θερμοκρασία δωματίου, για όλα τα δοκίμια σε εύρος συχνοτήτων $10^{-1} - 10^{6}$Hz. Στη συνέχεια, μετρήθηκαν οι καθαρές μήτρες των TPU 2k και TPU 4k και οι περιεκτικότητες σε πυριτία 1wt% και 5wt% για το δεύτερο, σε θερμοκρασιακό εύρος -150 έως 20°C με βήμα 10 ή 5°C, για το ίδιο εύρος συχνοτήτων. Τέλος, μετρήθηκαν οι υπόλοιπες περιεκτικότητες του TPU 4k, η μήτρα TPU 8k και οι περιεκτικότητες σε 10wt% πυριτία με τα τρία διαφορετικά μεγέθη (25, 75 και 240 nm) σε θερμοκρασιακό εύρος -60 έως 20°C με βήμα 10 ή 5°C.

Το δοκίμιο μήτρας TPU 2k και η σειρά δοκιμίων TPU 4k εξετάστηκαν και με την τεχνική θερμορευμάτων αποπόλωσης (παράγραφος 2.3). Το δοκίμιο πολώθηκε στους 20 °C για 3 λεπτά με τάση 500V/mm. Στη συνέχεια ψύχθηκε στους -150 °C, μηδενίστηκε η τάση που του είχε εφαρμοστεί και τέλος θερμάνθηκε έως τους 30 °C με ρυθμό 3 °C/min.

4 Πειραματικά αποτελέσματα

4.1 Μετρήσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

4.1.1 Αγωγιμότητα

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν διερευνητικές μετρήσεις σε όλα τα δοκίμια σε θερμοκρασία δωματίου, με την τεχνική Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (παράγραφος 2.1) από όπου προέκυψαν τιμές για τη διηλεκτρική συνάρτηση και την αγωγιμότητα των δοκιμίων.

Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζονται τα φάσματα της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας για τις τρεις σειρές των δοκιμίων. Παρατηρούμε μία σύνθετη εικόνα σε όλα τα δοκίμια: σε υψηλές συχνότητες, η αγωγιμότητα αυξάνει γραμμικά (σε διπλή λογαριθμική κλίμακα) με τη συχνότητα. Στη συνέχεια, προς χαμηλότερες συχνότητες, παρατηρούμε ένα "γόνατο" που υποδηλώνει κάποια πόλωση στο υλικό, ενώ ακολουθεί και ένα δεύτερο. Οι τιμές της αγωγιμότητας μειώνονται με την προσθήκη εγκλείσματος και για τις τρεις σειρές δοκιμίων. Επίσης οι τιμές της αγωγιμότητας μειώνονται με την αύξηση του μοριακού βάρους της μαλακής φάσης.

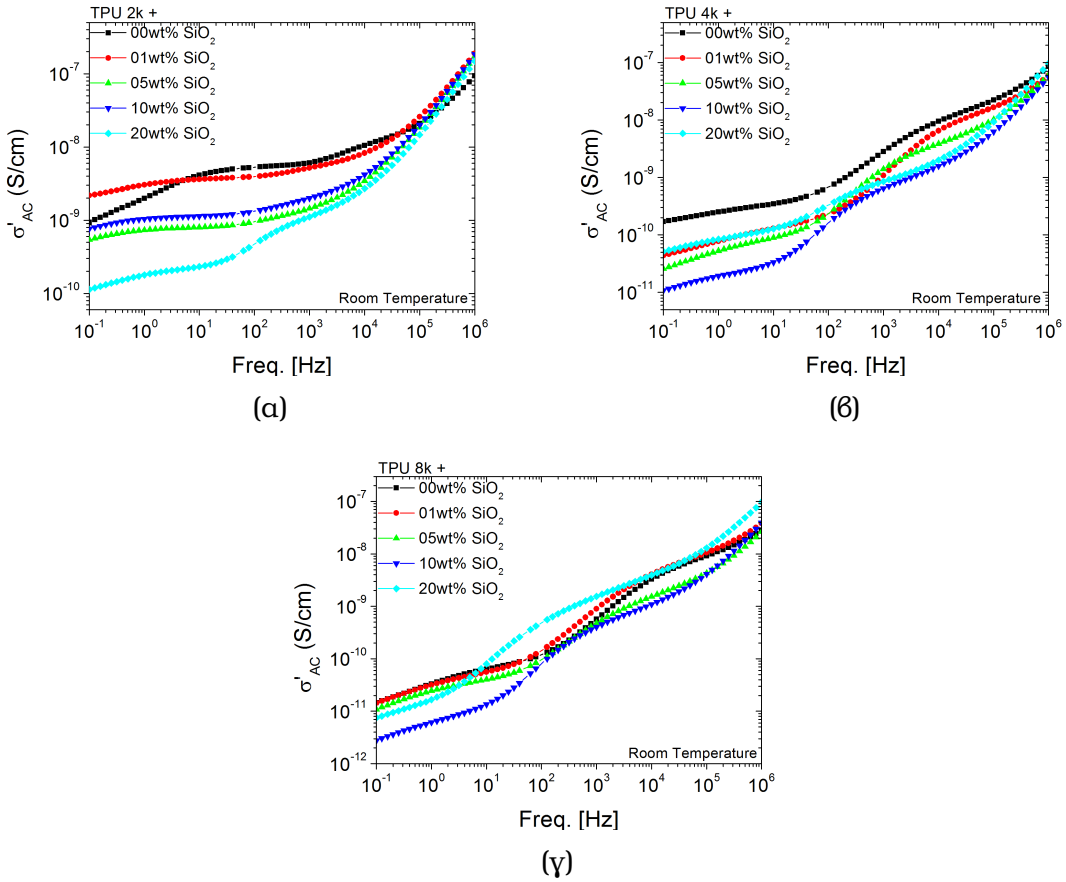
Η μείωση της αγωγιμότητας επιδέχεται διάφορες φυσικές ερμηνείες. Αρχικά αυτή η συμπεριφορά μπορεί να ερμηνευτεί ως μία αύξηση στην ακαμψία της μήτρας, καθώς η αγωγιμότητα συχνά συνδέεται με την κίνηση των μακροαλυσίδων [25]. Κάτι τέτοιο όμως δεν συμφωνεί με τα αποτελέσματα μετρήσεων τάσης-παραμόρφωσης για τα TPU 4k και TPU 8k (σχήμα 3.3γ): η μηχανική συμπεριφορά του TPU 4k είναι βελτιωμένη ως προς το TPU 8k οπότε θα περιμέναμε μεγαλύτερη αγωγιμότητα για το δοκίμιο με την μικρότερη μηχανική αντοχή.

Μια πιο πιθανή φυσική ερμηνεία, είναι η συσχέτιση της αγωγιμότητας με την αλλαγή στην κρυσταλλικότητα της μήτρας. Στα δοκίμια της εργασίας, η κρυσταλλικότητα αυξάνει με το μοριακό βάρος της μαλακής φάσης και μειώνεται με το έγκλεισμα. Στην περίπτωση της αγωγιμότητας έχουμε μείωση με την περιεκτικότητα σε έγκλεισμα αλλά και μείωση με την αύξηση στο μοριακό βάρος της μαλακής φάσης. Γίνεται προφανές ότι η εξάρτηση των δύο μεγεθών υπάρχει αλλά είναι αρκετά σύνθετη και όχι μονοσήμαντη.

Η αγωγιμότητα που παρουσιάζουν τα πολυμερή έχει να κάνει με κίνηση ιόντων και όχι ελεύθερων φορτίων. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερα της υαλώδους μετάβασης, η αγωγιμότητα σχετίζεται με διάχυση ιόντων στην παγωμένη μήτρα. Πάνω από αυτή,

η κίνηση γίνεται πιο γρήγορα καθώς έχουμε μηχανισμό αγωγιμότητας ιόντων με άλματα και συγκριτικά υψηλότερες απόλυτες τιμές αγωγιμότητας [18]. Η μείωση της αγωγιμότητας σχετίζεται με μείωση της κινητικότητας του πολυμερούς. Ως εκ τούτου, στα ημικρυσταλλικά πολυμερή, η κρυσταλλικότητα επιδρά αρνητικά στην αγωγιμότητα των πολυμερών αφού περιορίζει την κίνηση ενός ποσοστού του υλικού (επίσης οι κρυσταλλικές περιοχές δε συνεισφέρουν στην πόλωση του υλικού αφού οι πολυμερικές αλυσίδες δεν μπορούν να κινηθούν ακολουθώντας το εφαρμοζόμενο πεδίο). Προεκτείνοντας τον παραπάνω συλλογισμό, αντίστοιχη συμπεριφορά θα έχουμε και με το Κλάσμα Άμορφου Υλικού (RAF): όταν αυξάνει, θα μειώνεται η αγωγιμότητα.

Οι διαφορές στις απόλυτες τιμές της αγωγιμότητας μεταξύ των διαφορετικών σειρών δειγμάτων (TPU 2k, 4k και 8k) δικαιολογούνται μέσω της αλλαγής στην κρυσταλλικότητα των δοκιμίων, ενώ η μείωση με την προσθήκη εγκλείσματος ακολουθεί ένα πιο σύνθετο μηχανισμό και παραμένει υπό διερεύνηση.



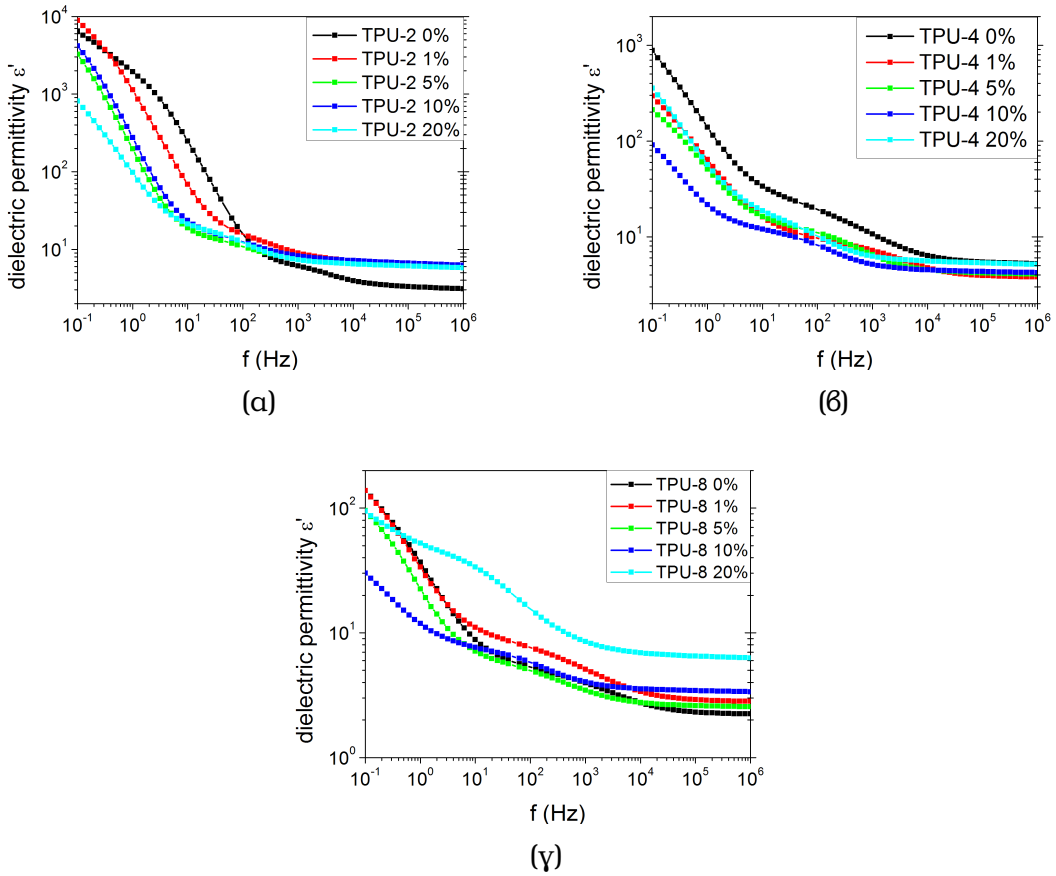
Σχήμα 4.1: Διαγράμματα αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας για τις τρεις μήτρες και τις διάφορες περιεκτικότητες σε έγκλεισμα.

4.1.2 Τι κάνει το ε';

Πολλές πληροφορίες μπορούν να ανακτηθούν από τις τιμές του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης ε'. Η τιμές του σχετίζονται με τον προσανατολισμό των διπόλων του υλικού (βλ. παράγραφο 2.1) δίνοντας πληροφορίες για την

κινητικότητα στην μήτρα. Περιοχές με υψηλή κρυσταλλικότητα και άρα ακινητοποιημένες τις μακροαλυσίδες ή τμήματα της μακροαλυσίδας που είναι παγωμένα, όπως συμβαίνει κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, δεν συνεισφέρουν στην πόλωση του υλικού [17].

Παρατηρούμε τις τιμές του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης ε' στο 1 MHz για τα διάφορα δοκίμια. Επιλέγουμε την υψηλότερη συχνότητα μέτρησης ώστε να αποφύγουμε την αγωγιμότητα σε χαμηλές περιοχές. Στο σχήμα 4.2α, για το TPU2k παρατηρούμε ότι η τιμή του ε' αυξάνεται με την προσθήκη εγκλείσματος ($\approx$ 6), ενώ η μήτρα έχει πολύ χαμηλή τιμή ($\approx$ 3). Παρόμοια αποτελέσματα έχουμε και στο TPU 4k (σχήμα 4.2β) με τις τιμές του ε' να αυξάνονται από το $\approx$ 3.5 για το 1wt% στο $\approx$ 5.5 για το 20wt%. Η καθαρή μήτρα φαίνεται να έχει υψηλότερες τιμές, αλλά αυτό μάλλον έχει να κάνει με τη διαφορετικό πάχος που είχε το δοκίμιο, σε σχέση με την υπόλοιπη σειρά και το σχετικό σφάλμα που περιέχεται στις μετρήσεις. Τέλος, αυτή η συμπεριφορά διατηρείται και στο TPU 8k (σχήμα 4.2γ) με τις τιμές του ε' να παίρνουν τιμές 2 έως 6.

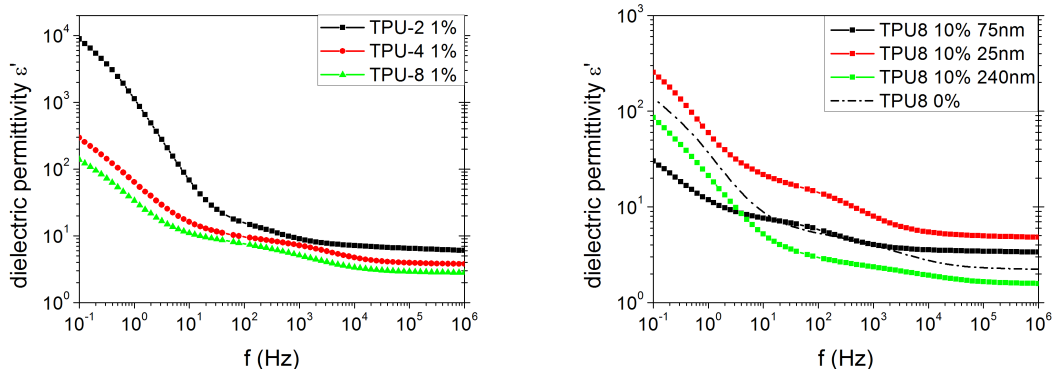


Σχήμα 4.2: Τα φάσματα τις διηλεκτρικής επιτρεπτότητας σε θερμοκρασία δωματίου για τις τρεις μήτρες και τα νανοσύνθετα.

Στο σχήμα 4.3 παρατηρούμε δύο συγκριτικά διαγράμματα. Συγκρίνοντας τις τρεις μήτρες (παρουσιάζουμε την χαμηλή περιεκτικότητα καθώς είναι αμφίβολο το αποτέλεσμα για την καθαρή μήτρα του TPU 4k) μπορούμε να πούμε ότι η τιμή της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας μειώνεται όσο αυξάνει το μοριακό βάρος της μαλακής

φάσης. Επίσης, σημαντικό ρόλο παίζει και το μέγεθος του εγκλείσματος. Η πυριτία συχνά είναι πορώδης [13], οπότε είναι πιθανό, όσο μεγαλύτερα είναι τα νανοσωματίδια τόσο περισσότεροι οι κενοί από πολυμερές πόροι, με αποτέλεσμα να μειώνεται η τελική τιμή της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας λόγω ποσοστού πόρων με αέρα. Την μικρότερη τιμή παρουσιάζει το νανοσύνθετο με πυριτία 240 nm, ακολουθεί η καθαρή μήτρα, η πυριτία με 75 nm και τέλος τα 25 nm.

Τα υλικά της εργασίας είναι διφασικά: στις τιμές του ε' συνεισφέρουν η μήτρα αλλά και το έγκλεισμα. Η συμπαγής πυριτία έχει $\varepsilon' \approx 4$ [23]. Αν οι δύο φάσεις δεν αλληλεπιδρούν, οι τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς του σύνθετου υλικού θα μπορούσαν να είναι προσθετικές και να περιγράφονται από εξισώσεις Θεωρίας Ενεργού Μέσου (Effective Medium Theory [16]). Κάτι τέτοιο δε φαίνεται να ισχύει συγκρίνοντας τις τιμές των διαγραμμάτων (σχήμα 4.2). Η πυριτία των δοκιμίων παρασκευάστηκε στο εργαστήριο, είναι πιθανόν να είναι πορώδης και άρα δεν γνωρίζουμε με ακρίβεια τα χαρακτηριστικά της. Επίσης η πυριτία μπορεί να επηρεάζει την κινητικότητα του πολυμερούς που ακινητοποιείται στην επιφάνειά της (βλ. παράγραφο 3.2) αλλά και την κρυσταλλικότητα της μήτρας [14] οπότε η τελικές τιμές που μετράμε είναι προϊόν μιας αρκετά σύνθετης αλληλεπίδρασης.



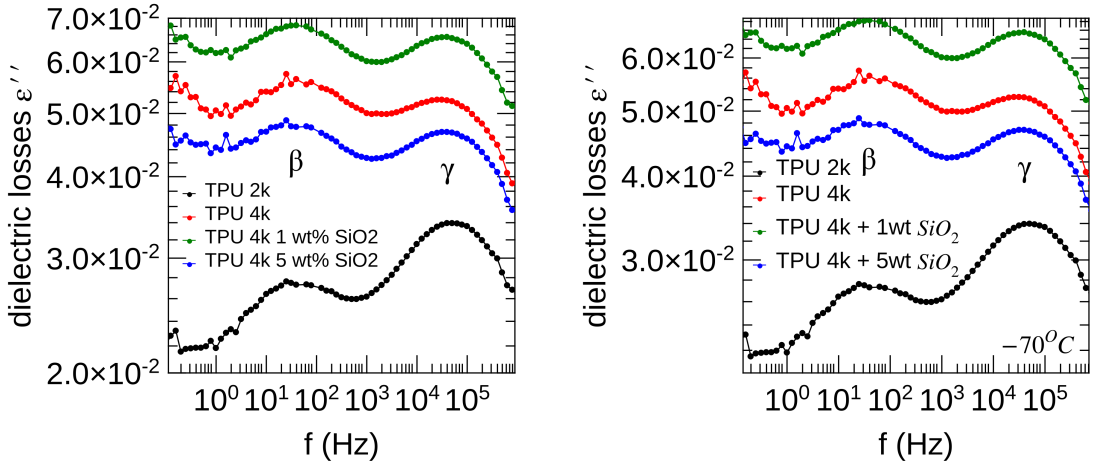
(α) (β)

Σχήμα 4.3: Τα φάσματα τις διηλεκτρικής επιτρεπτότητας σε θερμοκρασία δωματίου για (α) τις τρεις μήτρες με 1wt% SiO_2 και (β) συγκριτικό μεταξύ των τριών νανοσύνθετων 10wt% για τις διαφορετικού μεγέθους πυριτίες.

Σε θερμοκρασία δωματίου συνεισφέρουν τρεις μηχανισμοί πόλωσης που θα αναφερθούν παρακάτω (μηχανισμοί α, β και γ, παράγραφοι 4.2 και 4.3), άρα οι τιμές που παρατηρούμε μπορούν να θεωρηθούν ως ε_{static}. Η αύξηση των τιμών σε χαμηλές συχνότητες οφείλεται σε αγωγιμότητα φορτίων χώρου.

4.2 Μηχανισμοί β και γ

Σε χαμηλές θερμοκρασίες παρακολουθούμε τους μηχανισμούς β (σε χαμηλές συχνότητες) και γ (σε υψηλές συχνότητες). Στις πολυουρεθάνες ο β-μηχανισμός αποδίδεται στην κίνηση των πολικών ομάδων καρβονυλίου που έχουν προσδεδεμένα πάνω



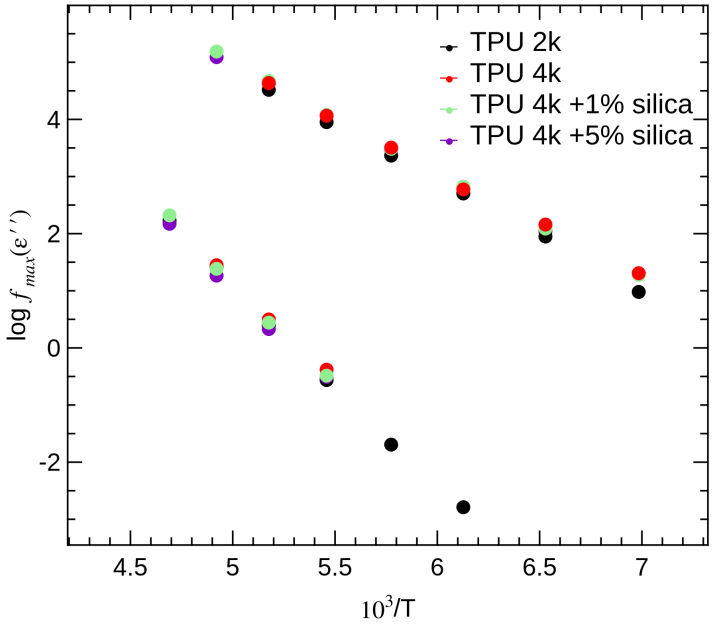
Σχήμα 4.4: (α) Δύο τοπικοί μοριακοί μηχανισμοί για το TPU 2k σε χαμηλές θερμοκρασίες. (β) Σύγκριση διαφόρων δοκιμίων σε θερμοκρασία $-70°$C.

τους μόρια νερού [27] ενώ ο γ-μηχανισμός σχετίζεται με την τοπική κίνηση των ομάδων $(CH_2)_n$ [12].

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των δύο μηχανισμών φαίνεται στα φάσματα του σχήματος 4.4α, όπου ενδεικτικά για τη μήτρα TPU 2k, παρουσιάζονται τα φάσματα των διηλεκτρικών απωλειών συναρτήσει της συχνότητας για θερμοκρασίες στο εύρος -130 έως -50 °C. Στους -130 °C είναι ορατός μόνο ο μηχανισμός γ ως μία κορυφή. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, η κορυφή του γ μετακινείται σε υψηλότερες συχνότητες, ενώ από αριστερά του παραθύρου, μπαίνει μία δεύτερη κορυφή που αντιστοιχεί στον μηχανισμό β. Για τα φάσματα στο σχήμα 4.4α παρατηρούμε ένα "άλμα" στις τιμές του ε'' στους -50 °C (μια συνολική μετατόπιση του φάσματος προς τα πάνω), ενώ συνεχίζουν να είναι εμφανείς οι δύο κορυφές των β και γ μηχανισμών. Η θερμοκρασία αυτή είναι πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, οπότε η αύξηση αυτή ωφείλεται σε μια συνολική αύξηση της κινητικότητας, της αγωγιμότητας, των φορτίων χώρου και όλων των παραμέτρων που συνεισφέρουν στην πόλωση του υλικού (βλ. παράγραφο 2.1 και 4.1.2).

Στο σχήμα 4.4β παρουσιάζουμε τα φάσματα των διηλεκτρικών απωλειών για δοκίμια TPU 2k και TPU 4k σε θερμοκρασία -70°C. Παρατηρούμε ότι οι τοπικοί μηχανισμοί που φαίνονται και αντιστοιχούν στους μηχανισμούς β στις χαμηλές συχνότητες και γ στις υψηλές, δεν διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την θέση στα διάφορα δοκίμια. Όμως, παρατηρείται διαφορά ως προς τη σχετική ένταση των δύο μηχανισμών: Για το δοκίμιο με το μικρό μοριακό βάρος της μαλακής φάσης (TPU 2k) ο μηχανισμός β είναι πιο αδύναμος από των γ, ενώ στα δοκίμια με μήτρα την TPU 4k συμβαίνει το αντίθετο.

Οι μηχανισμοί β και γ παρατηρούνται σε όλα τα δοκίμια, σε θέσεις που συμπίπτουν μεταξύ τους. Για την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων ως προς τη κλίμακα χρόνου των μηχανισμών, κατασκευάζεται διάγραμμα Arrhenius (βλ. παράγραφο 2.1) ως εξής: σε κάθε ισόθερμη καμπύλη, προσαρμόζουμε με αριθμητικές τεχνικές εξισώσεις Havriliak-Negami (σχέση 2.4), κλειδώνοντας ή όχι κάποιες παραμέτρους σχήματος (a, b, κλπ.) και βάσει των αποτελεσμάτων της προσαρμογής κρατάμε ζεύγη



Σχήμα 4.5: Διάγραμμα Arrhenius για τους μηχανισμούς β και γ για τις μήτρες TPU 2k και TPU 4κ καθώς και τις περιεκτικότητες 1 wt% και 5 wt% σε έγκλεισμα του TPU 4k. Οι μηχανισμοί φαίνονται ανεπηρέαστοι από την μήτρα και το έγκλεισμα.

σημείων θερμοκρασίας-συχνότητας μεγίστου κορυφής. Στη συνέχεια βάζουμε τα σημεία σε ένα διάγραμμα όπου στον x-άξονα έχουμε το αντίστροφο της θερμοκρασίας και στον y-άξονα τον λογάριθμο της συχνότητας μεγίστου κορυφής (σχήμα 4.5).

Στο διάγραμμα Arrhenius, παρατηρούμε ότι τα σημεία των δύο μηχανισμών πέφτουν στην ίδια περιοχή, ανεξάρτητα από το μοριακό βάρος της μήτρας ή την περιεκτικότητα σε έγκλεισμα. Και οι δύο μηχανισμοί φαίνονται ως ομάδες σημείων πάνω σε μία ευθεία γραμμή. Ο γ-μηχανισμός, που είναι πιο γρήγορος και προηγείται, είναι στα δεξιά του διαγράμματος, ενώ ο β στα αριστερά. Οι δύο νοητές ευθείες που σχηματίζουν τα σημεία έχουν διαφορετική κλίση και αυτό σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης του κάθε μηχανισμού (εξίσωση 2.5). Τέλος, οι δύο αυτές ευθείες τείνουν να συγκλίνουν σε υψηλότερες συχνότητες (όπου οι μηχανισμοί δεν ήταν δυνατόν να παρατηρηθούν με τον εξοπλισμό του εργαστηρίου), άρα και οι μηχανισμοί τείνουν να ενωθούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό είναι εμφανές και από τα φάσματα των μετρήσεων, καθώς η απόσταση των δύο μηχανισμών (μετρούμενη σε τάξης μεγέθους συχνοτήτων) μειώνεται με τη θερμοκρασία.

Καθώς οι μηχανισμοί στο διάγραμμα Arrhenius φαίνεται να βρίσκονται πάνω σε μία ευθεία γραμμή, μπορούν να προσαρμοστούν από μία εξίσωση Arrhenius (σχέση 2.5) ώστε να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης του κάθε μηχανισμού. Αυτή η γραμμική εξάρτηση από το αντίστροφο της θερμοκρασίας είναι χαρακτηριστική των τοπικών μοριακών μηχανισμών [5]. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής συνοψίζονται στον πίνακα 4.1. Παρατηρούμε ότι οι παράμετροι της εξίσωσης παραμένουν σταθερές, ενώ οι όποιες αποκλίσεις δεν παρουσιάζουν κάποια συστηματικότητα και βρίσκονται στα όρια σφάλματος της προσαρμογής. Καθώς οι δύο μηχανισμοί είναι τοπικοί, δεν επηρεάζονται από την παρουσία εγκλεισμάτων και το ίδιο έχει παρατηρηθεί και σε παλαιότερες εργασίες [26]. Ως εκ τούτου, ξανακάνουμε την προσαρμογή

Πίνακας 4.1: Παράμετροι προσαρμογής σχέσης Arrhenius για τους μηχανισμούς β και γ για τις μήτρες TPU 2k και TPU 4k καθώς και τις περιεκτικότητες 1 wt% και 5 wt% σε έγκλεισμα του TPU 4k.

	γ		β	
δοκίμιο	E_{act} (eV)	$log(f_0)$	E_{act} (eV)	$log(f_0)$
TPU 2k	0.38	14.5	0.70	18.7
TPU 4k	0.36	14.1	0.67	18.2
TPU 4k 1wt% SiO_2	0.38	14.4	0.69	18.5
TPU 4k 5wt% SiO_2	0.38	14.5	0.69	18.5
συνολικό	0.38	14.4	0.67	18.1

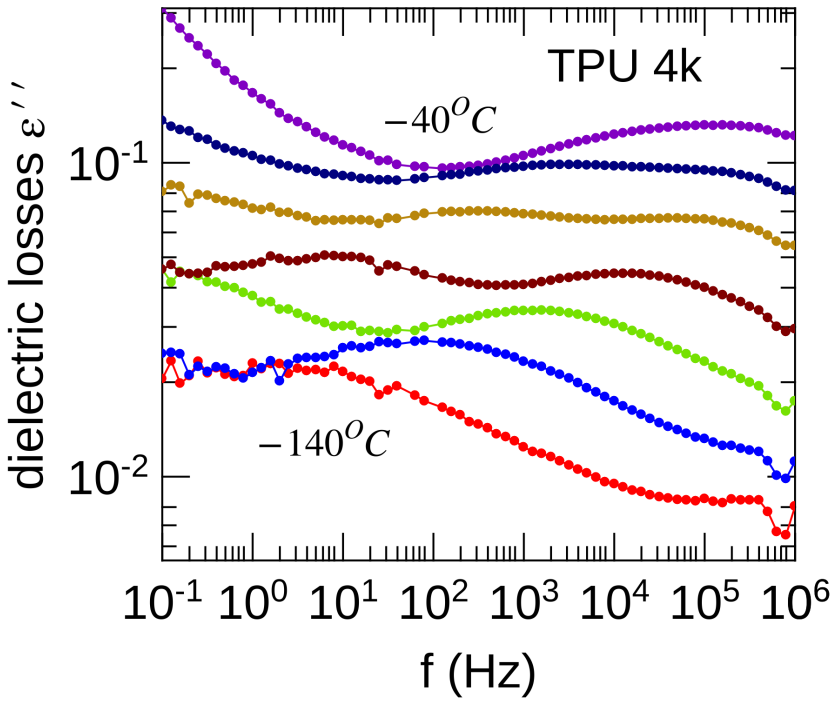
της εξίσωσης λαμβάνοντας υπ'όψιν τα σημεία απ' όλα τα δοκίμια και θεωρούμε ότι η χαρακτηριστική ενέργεια ενεργοποίησης είναι αυτή που προκύπτει από αυτή την συνολική προσαρμογή. Τα αποτελέσματα καταγράφονται στην τελευταία γραμμή του πίνακα 4.1.

Ένα ακόμα σημείο που χρήζει σχολιασμού είναι η μεγάλη διαφορά στις ενέργειες ενεργοποίησης των δύο μηχανισμών (σχεδόν διπλάσια E_g για τον β) αν και οι μηχανισμοί είναι πολύ κοντά σε συχνότητες. Αυτό αντισταθμίζεται από τις πολύ υψηλές τιμές στη συχνότητα f_0 η οποία είναι τάξης μεγέθους 10^{18} Hz. Η παράμετρος f_0, αντιστοιχεί σε συχνότητα ταλάντωσης πλέγματος, οπότε η υψηλή τιμή αντιστοιχεί σε γρήγορη ταλάντωση. Καθώς αυτή η τιμή είναι αφύσικα υψηλή και λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι το μοντέλο Arrhenius είναι φαινομενικό, μάλλον έχουμε ένα ποσό συνεργατικότητας στον μηχανισμό. Εν τέλει η υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης του β-μηχανισμού αντισταθμίζεται από την υψηλή συχνότητα f_0.

4.3 α-μηχανισμός

Αναμένουμε να δούμε έναν α-μηχανισμό σε θερμοκρασίες μετά τους -50 °C [8]. Παρατηρούμε τα φάσματα στα σχήματα 4.4α και 4.6: και στις δύο περιπτώσεις έχουμε ένα "άλμα" στις τιμές των διηλεκτρικών απωλειών πάνω από τους -50 °C. Υπενθυμίζουμε ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και στις δύο περιπτώσεις είναι $T_g \approx$ -57 °C. Στα φάσματα του ε'' όμως δεν παρατηρούμε κάποια κορυφή που να μοιάζει με τον α, αλλά μόνο τις δύο κορυφές των β και γ όπου μοιάζουν να κινούνται προς υψηλότερες συχνότητες αυξανομένης της θερμοκρασίας και να ενώνονται μετά του -50 °C.

Από τις ισόθερμες μετρήσεις, μετασχηματίζοντας τα δεδομένα παράγουμε ισόχρονα διαγράμματα (Σχήμα 4.7). Σε αυτή τη περίπτωση, για κάθε καμπύλη έχουμε σταθερή συχνότητα και παρατηρούμε την εξέλιξη των διηλεκτρικών απωλειών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Στο σχήμα 4.7β για την καθαρή μήτρα TPU 4k, βλέπουμε για συχνότητες μεγαλύτερες του 0.5 kHz δύο κορυφές: μία σε θερμοκρασίες, η οποία αντιστοιχεί τους μηχανισμούς β και γ και μία σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των -50 °C, όπου η ισχύς της κορυφής είναι της τάξης του 10^{-1}. Μπορούμε να



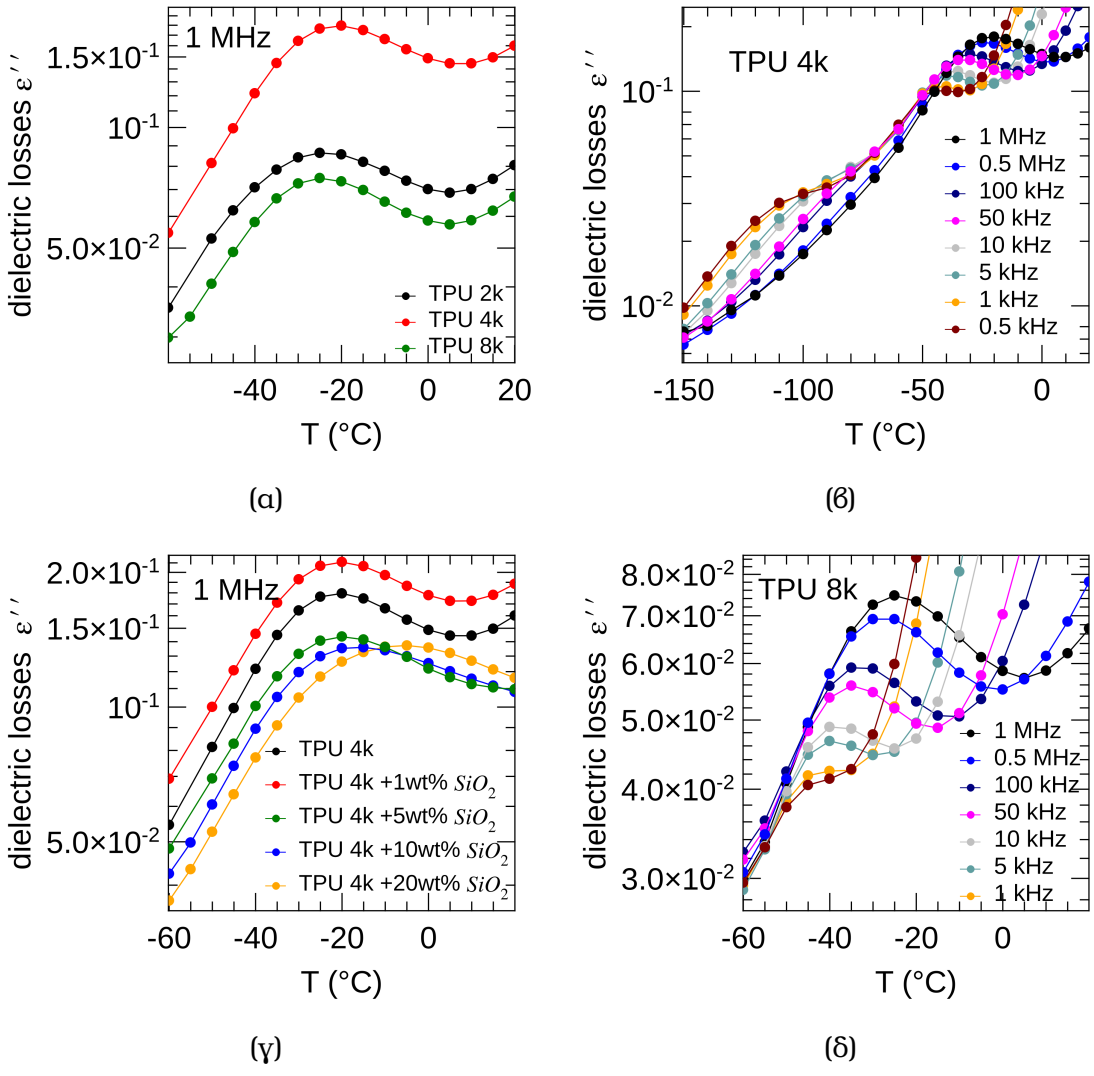
Σχήμα 4.6: Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών του TPU 4k σε εύρος θερμοκρασιών -140 έως 40 °C. Παρατηρούμε το άλμα στις τιμές του ε'' πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (Tg ≈ -57 °C).

πούμε ότι αυτή η κορυφή αντιστοιχεί στον μηχανισμό α. Στο σχήμα 4.7δ φαίνεται ευκρινέστερα η μετακίνηση της αντίστοιχης κορυφής σε υψηλότερες θερμοκρασίες αυξάνοντας τη συχνότητα για το δοκίμιο TPU 8k. Οι θερμοκρασίες της κορυφής είναι στην περιοχή -40 έως +25 °C.

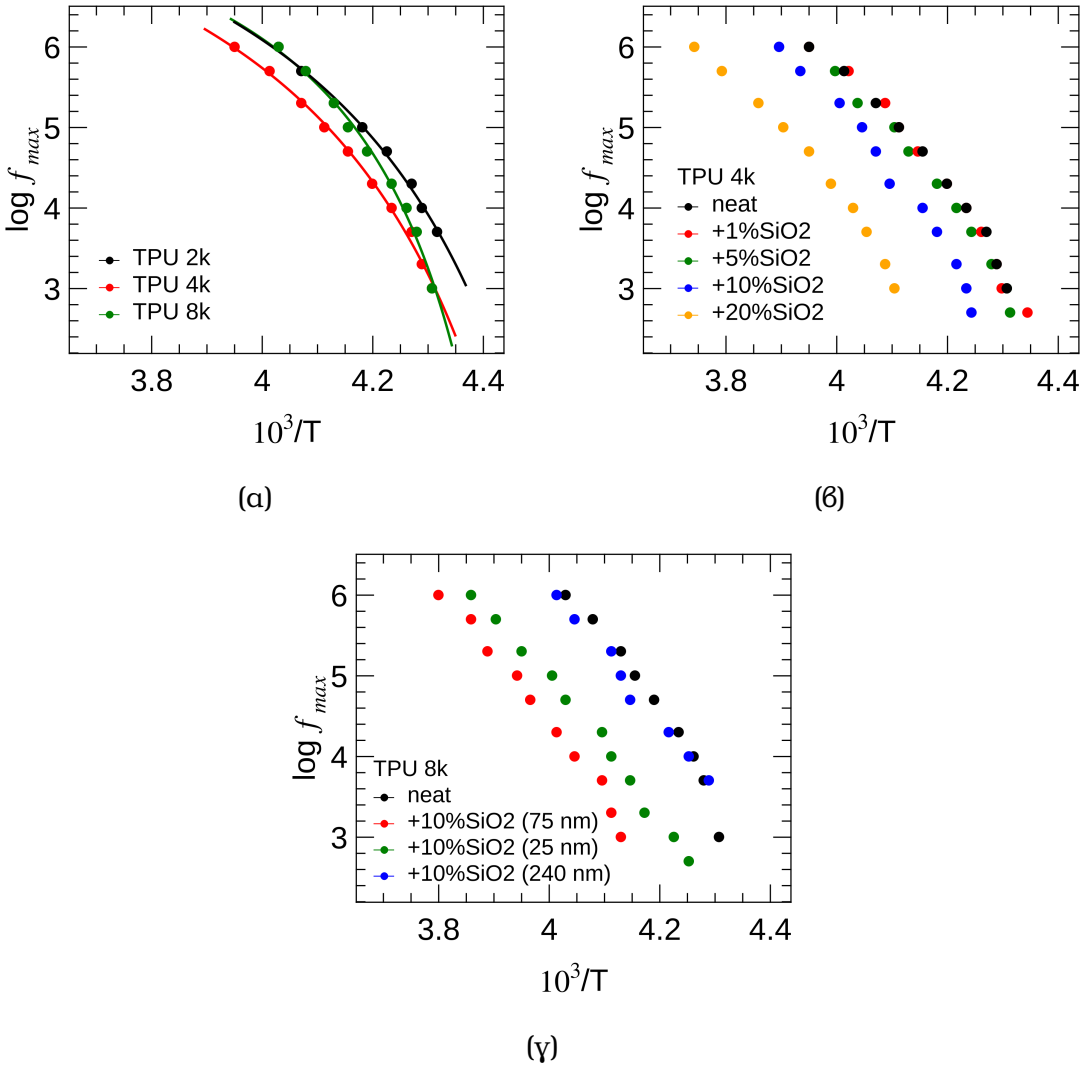
Για να δούμε την επίδραση του εγκλείσματος στην κινητικότητα του πολυμερούς, παράγουμε ισόχρονα διαγράμματα για διάφορες περιεκτικότητες σε πυριτία (σχήμα 4.7γ). Παρατηρούμε στο 1 MHz για τη σειρά δοκιμίων TPU 4k, ότι η κορυφή του α δείχνει να μένει σταθερή στην ίδια θερμοκρασία για την μήτρα και τα δύο μικρά ποσοστά, ενώ μετακινείται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες για τα δύο μεγάλα ποσοστά, ειδικά για το 20wt%. Αυτό σημαίνει ότι η πυριτία προκαλεί αντι-πλαστικοποίηση στις αλυσίδες του πολυμερούς. Αυτή η αλλαγή θα περιμέναμε να είναι εμφανής και στην θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης με κάποια αύξηση για τα μεγάλα ποσοστά, αλλά κάτι τέτοιο δεν είναι εμφανές από τις μετρήσεις DSC στο Sabanci University (βλ. παράγραφο 3.2). Καθώς οι αλλαγές στην θερμοκρασία είναι μικρές (3-4 °C), πιθανόν οι μετρήσεις να μην ήταν αρκετά ευαίσθητες ώστε να δουν κάτι τέτοιο.

Τέλος, παρατηρούμε στο σχήμα 4.7α, την επίδραση του μοριακούς βάρους της μαλακής φάσης (και άρα του μήκους της αλυσίδας) στην κινητηκότητα. Ο μηχανισμός φαίνεται πιο αργός στο TPU 4k από το TPU 2k, όπως ήταν αναμενόμενο, αλλά δε συμβαίνει το ίδιο και στο TPU 8k, όπου δείχνει εξίσου γρήγορος με την μήτρα του μικρότερου μοριακού βάρους.

Σε αντιστοιχία με τον τρόπο που θα εργαστούμε στη συνέχεια στα ισόθερμα διαγράμματα (βλ. παράγραφο 4.4.2), μπορούμε και στα ισόχρονα να διαβάσουμε τη



Σχήμα 4.7: Ισόχρονα φάσματα.



Σχήμα 4.8: Διαγράμματα Arrhenius του α-μηχανισμού για όλα τα δοκίμια. Τα δεδομένα διαβάστηκαν "με το μάτι" από ισόχρονα διαγράμματα που προέκυψαν από μετατροπή των ισόθερμων μετρήσεων. Στο (α) φαίνεται παράδειγμα fitting με καμπύλες VTF για τα τρία δείγματα. Οι παράμετροι του fitting καταγράφονται στον πίνακα 4.2.

θερμοκρασία της κορυφής για κάθε συχνότητα και να κατασκευάσουμε διαγράμματα Arrhenius. Η ανάλυση αυτή δεν είναι τόσο ακριβής, καθώς η θέση της κορυφής διαβάζεται "με το μάτι" (και όχι με προσαρμογή εξίσωσης Havriliak-Negami όπως κάνουμε συνήθως στα ισόθερμα) αλλά και έχουμε λιγότερα δεδομένα στη διάθεσή μας (ένα σημείο κάθε 5 ή 10 °C). Θα μας δώσει όμως μία ποσοτικοποίηση για το πως επηρεάζεται η κινητικότητα του μηχανισμού σε σχέση με την περιεκτικότητα σε έγκλεισμα και το μοριακό βάρος της μαλακής φάσης. Από αυτή την ανάλυση προκύπτουν τα διαγράμματα του σχήματος 4.8.

Σε όλα τα διαγράμματα Arrhenius για τις κορυφές από τα ισόχρονα παρατηρούμε ότι η μορφή της καμπύλη έχει μορφή VTF (σχέση 2.6), κοίλη και όχι ευθεία όπως οι μηχανισμοί Arrhenius. Αυτό είναι χαρακτηριστικό των συνεργασιακών μηχανισμών και ειδικά του α-μηχανισμού [5]. Άρα επιβεβαιώνουμε τον ισχυρισμό μας ότι η κο-

Πίνακας 4.2: Παράμετροι προσαρμογής σχέσης VTF για τον πρώτο μηχανισμό στις υψηλές θερμοκρασίες.

δοκίμιο	$log(f_0)$	B (K)	T_0 (K)	T_g °C	D
TPU 2k	9.3	324	207	-55	1.6
TPU 4k	9.4	360	208	-53	1.7
TPU 4k 1wt% SiO_2	10.5	532	200	-55	2.7
TPU 4k 5wt% SiO_2	10.2	502	202	-54	2.5
TPU 4k 10wt% SiO_2	10.5	534	205	-50	2.6
TPU 4k 20wt% SiO_2	9.3	387	217	-43	1.8
TPU 8k	8.6	185	217	-49	0.9
TPU 8k 10wt% SiO_2 (75 nm)	15.3	1956	168	-58	11.6
TPU 8k 10wt% SiO_2 (25 nm)	12.3	965	196	-49	4.9
TPU 8k 10wt% SiO_2 (240 nm)	6.8	29	235	-37	0.1

ρυφή που φαίνεται στα ισόχρονα διαγράμματα έχει ως προέλευση τον α-μηχανισμό.

Αρχικά για το σχήμα 4.8α κάνουμε την ίδια παρατήρηση που είχαμε κάνει στο σχήμα 4.7α: Οι μήτρες TPU 2k και 8k είναι το ίδιο γρήγορες, ενώ το TPU 4k είναι πιο αργό. Στη συνέχεια, στο 4.8β παρατηρούμε ότι ο μηχανισμός είναι το ίδιο γρήγορος για τη μήτρα και τις δύο μικρές περιεκτικότητες σε πυριτία, αλλά αντιπλαστικοποιείται για μεγαλύτερες περιεκτικότητες. Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η επίδραση του μεγέθους του εγκλείσματος για τα ίδια ποσοστά. Στο σχήμα 4.8γ παρατηρούμε ότι ο μηχανισμός είναι το ίδιο γρήγορος για την μήτρα και τα μεγαλύτερα εγκλείσματα (240 nm), άρα τα μεγάλα εγκλείσματα δεν επηρεάζουν σημαντικά την κινητικότητα του πολυμερούς. Οι πιο έντονες αλλαγές παρατηρούνται με τα εγκλείσματα 75 nm, ενώ τα 25 nm είναι κάπου ενδιάμεσα στις άλλες καμπύλες: αυτό δεν είναι αναμενόμενο και πιθανόν να οφείλεται σε κακή διασπορά των μικρότερων εγκλεισμάτων μέσα στη μήτρα.

Προσαρμόζουμε το μοντέλο VTF (εξίσωση 2.6) στα σημεία του διαγράμματος Arrhenius για κάθε δοκίμιο: οι παράμετροι της εξίσωσης παρουσιάζονται στον πίνακα 4.2 (βλ. παράγραφο 2.1). Ακόμα σημειώνουμε την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης που προβλέπει το μοντέλο (θερμοκρασία για χρόνο χαλάρωσης $\tau = 100$ s) καθώς και την παράμετρο D η οποία ορίζεται ως ο λόγος του B και του T_0. Αν και αυτή η τεχνική αποτελεί έναν έμμεσο μόνο τρόπο υπολογισμού της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι δείχνει να αυξάνεται με την περιεκτικότητα σε έγκλεισμα. Οι τιμές που προκύπτουν για την υαλώδη μετάβαση είναι πολύ καλές, αν λάβουμε υπ' όψιν το γενναία προσαρμογή που έχουμε κάνει (απόσταση 3-4 τάξεων μεγέθους του τελευταίου σημείου από το σημείο της υαλώδους μετάβασης). Τέλος, οι τιμές των παραμέτρων του fitting στα σημεία της σειράς δοκιμίων TPU 8k είναι μη αναμενόμενες στα πλαίσια μιας λογικής φυσικής ερμηνείας, ούτε παρουσιάζουν κάποια συστηματικότητα, οπότε σχολιάζουμε απλώς ότι σε αυτά τα δοκίμια η προσαρμογή δεν έδωσε αξιόπιστο αποτέλεσμα.

4.4 Μηχανισμοί αγωγιμότητας και MWS

4.4.1 Ανάλυση μέσα από φάσματα Ηλεκτρικού Μέτρου

Η ανάλυση μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και η παρακολούθηση του α-μηχανισμού ήταν αρκετά δύσκολη στο συγκεκριμένο σύστημα, λόγω της υψηλής αγωγιμότητας που εμφανίζει το PEG. Επιχειρήσαμε μία προσέγγιση μέσω σύγκρισης διαγραμμάτων διαφορετικών μεγεθών, όπως του πραγματικού, ε', και φανταστικού, ε'', μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης, του λόγου τους, $tan\delta$, της αγωγιμότητας AC, σ_{AC}, του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου, $modulus$, και της παραγώγου του ε' ως προς τη συχνότητα. Από αυτά τα συγκριτικά διαγράμματα περιμένουμε να γίνει πιο απλή η απόδοση των διαφόρων κορυφών στο κατάλληλο φαινόμενο (πόλωση ηλεκτροδίων, χαλάρωση αγωγιμότητας κλπ.) [20]. Παρουσιάζουμε τα φάσματα για τις τρεις μήτρες σε θερμοκρασία δωματίου (Σχήμα 4.9). Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι $T_g \approx$ -57 °C άρα περιμένουμε να δούμε τον α-μηχανισμό να μπαίνει στο παράθυρο συχνοτήτων μας περίπου 20 °C υψηλότερα.

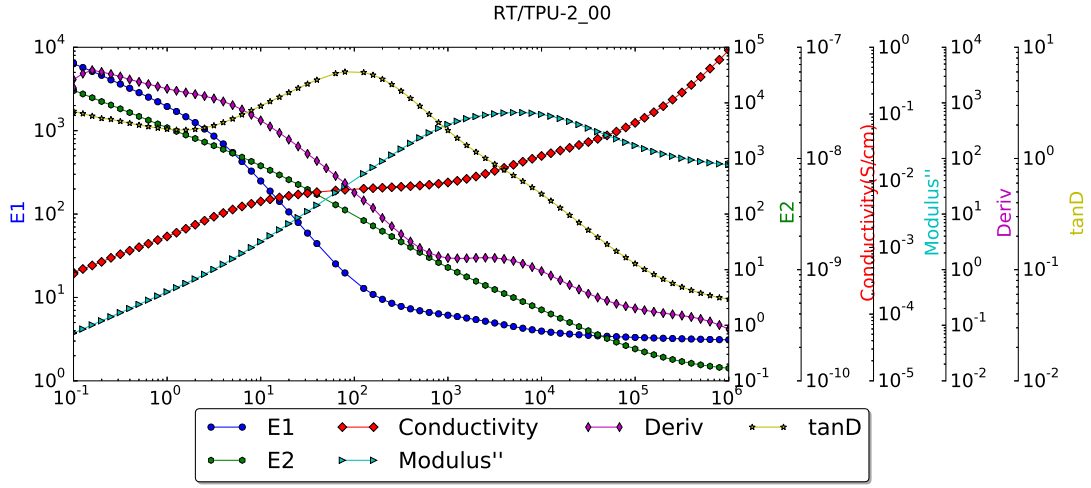
Στα φάσματα του ε'' παρατηρούμε μία γραμμική αύξηση όσο μειώνεται η συχνότητα, χαρακτηριστική της αγωγιμότητας AC και κάποιες συνεισφορές από κορυφές που τις κρύβει αυτή η γραμμική αύξηση. Οι τιμές είναι πολύ υψηλές, της τάξης του $10^1 - 10^3$ και αντίστοιχα, όταν δοκιμάστηκε να προσαρμοστεί κάποια εξίσωση H-N, η ισχύς του μηχανισμού ήταν πολύ υψηλότερα από το 10^{-1} που περιμένουμε να είναι η ισχύς του α-μηχανισμού.

Η παράγωγος του ε' ως προς τη συχνότητα, όπως περιγράφηκε πιο πάνω (παράγραφος 2.2), έχει την ιδιότητα να δίνει ίδιο διάγραμμα με το φάσμα του ε'' χωρίς συνεισφορά από την αγωγιμότητα συνεχούς: περιμένουμε οι "κρυμμένες" κορυφές του ε'' να φανούν στην παράγωγο (μοβ σημεία στο σχήμα 4.9). Τα διαγράμματα του $\partial\varepsilon'/\partial\omega$ όμως δεν είναι αρκετά ικανοποιητικά ως προς την ποιότητα της πληροφορίας που περιέχουν. Η ερμηνεία που δίνεται σε αυτό είναι ότι τα φαινόμενα που κρύβουν τις κορυφές στο ε'' δεν ήταν dc-αγωγιμότητα αλλά πόλωση φορτίων χώρου. Σε θερμοκρασίες υψηλότερα των -20 °C, ένας μηχανισμός MWS κυριαρχεί στο φάσμα.

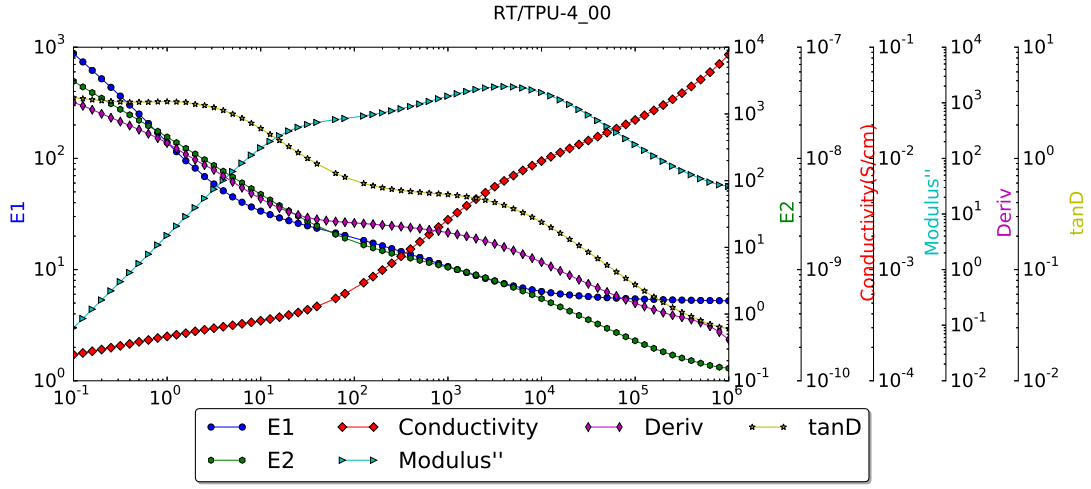
Αυτός ο διεπιφανειακός μηχανισμός αντανακλά την κινητικότητα φορτίων χώρου παγιδευμένων στις διεπιφάνειες περιοχών διαφορετικής αγωγιμότητας και είναι χαρακτηριστικό ανομοιογενών υλικών [20]. Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 1.1.1, οι πολυουρεθάνες παρουσιάζουν διαχωρισμό μικροφάσεων μεταξύ σκληρών και μαλακών περιοχών. Ο μηχανισμός MWS που εμφανίζεται, συχνά δίνει πληροφορίες για αυτό το διαχωρισμό και βοηθά στην εξαγωγή συμπερασμάτων πάνω στη μικρομορφολογία του υλικού [27].

Οι μηχανισμοί που φαίνονται στο ε'', στο $\partial\varepsilon'/\partial\omega$ ή ακόμα και στο Ηλεκτρικό Μέτρο (M'') μπορεί να είναι μηχανισμοί διεπιφανειακής πόλωσης Maxwell–Wagner–Sillars (MWS), πόλωση ηλεκτροδίων ή μηχανισμοί αγωγιμότητας. Στα φάσματα το M'', η κορυφή στις χαμηλές συχνότητες σχετίζεται με μηχανισμό αγωγιμότητας, δηλαδή τη μετάβαση από την αγωγιμότητα συνεχούς, η οποία παραμένει σταθερή με τη συχνότητα, στην αγωγιμότητα εναλλασσόμενου πεδίου που αυξάνει γραμμικά με τη συχνότητα. Αυτό το συμπεραίνουμε από τη σύγκριση των φασμάτων του Ηλεκτρικού Μέτρου και της αγωγιμότητας, καθώς λίγο πάνω από τη συχνότητα που εμφανίζει κορυφή το M'', εμφανίζει "γόνατο" η αγωγιμότητα [8].

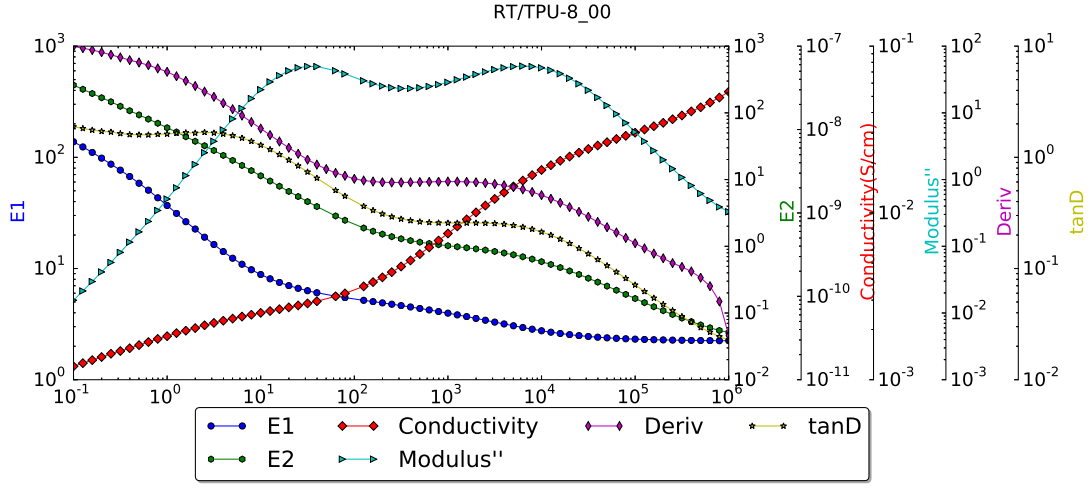
Προσαρμόζουμε εξισώσεις H-N στα φάσματα του Ηλεκτρικού Μέτρου και κατα-



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 4.9: Συγκριτικό διάγραμμα για διάφορα μεγέθη (ε', ε'', αγωγιμότητα, φανταστικό του ηλεκτρικού μέρους *modulus*, παράγωγο του ε'' ως προς τη συχνότητα και $tan\delta$) σε θερμοκρασία δωματίου για τα δοκίμια (α) TPμU 2k, (β) TPU 4k και (γ) TPU 8k.

σκευάζουμε διαγράμματα Arrhenius για τα δοκίμια TPU 4k και τα νανοσύνθετα του (σχήμα 4.10α), για τα δοκίμια TPU 8k και τα νανοσύνθετα με 10wt% SiO_2 (σχήμα 4.10β) και συγκριτικό διάγραμμα για τις τρεις μήτρες (σχήμα 4.10γ).

Για τα δείγματα με μήτρα TPU 4k (σχήμα 4.10α) παρατηρούμε, ότι και οι δύο μηχανισμοί (MWS και αγωγιμότητα) γίνονται πιο αργοί όσο προσθέτουμε έγκλεισμα (με εξαίρεση το 1wt% που είναι λίγο πιο γρήγορο). Η συμπεριφορά που ακολουθούν είναι VTF, όλοι έχουν ίδια φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης και σχετίζονται με την αγωγιμότητα που εμφανίζεται πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Ο MWS σχετίζεται με τη μορφολογία στο δοκίμιο και κατ' επέκταση με τον διαχωρισμό μικροφάσεων στην πολυουρεθάνη. Εδώ οι μηχανισμοί MWS και αγωγιμότητας συμφωνούν αρκετά στη συμπεριφορά τους.

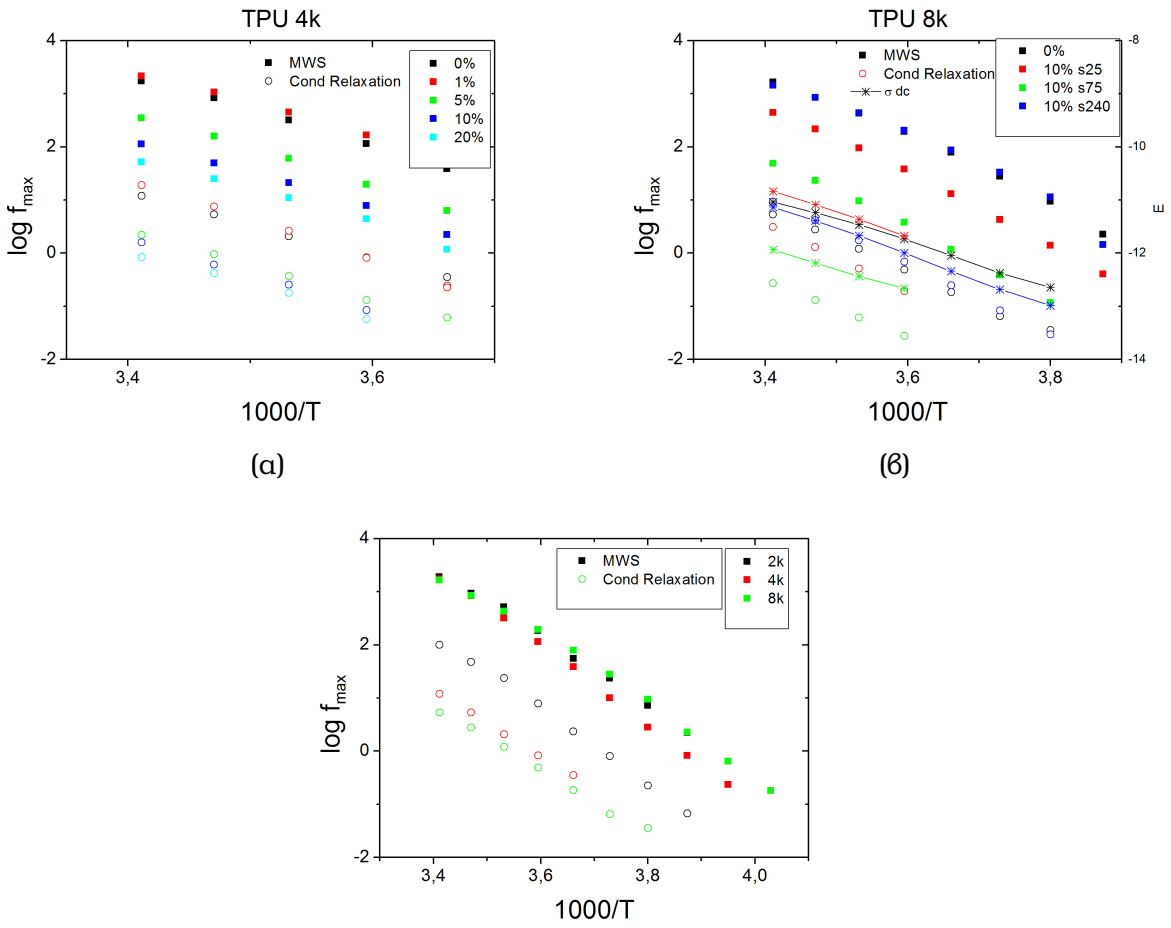
Για τα δείγματα με μήτρα TPU 8k παρατηρούμε ότι η συμπεριφορά της καθαρής μήτρας και του νανοσύνθετου με SiO_2 μεγέθους 240 nm είναι σχεδόν ίδια, άρα τα μεγάλα εγκλείσματα έχουν ως αποτέλεσμα μικρή έως μηδενική επιρροή στις τελικές ιδιότητες του υλικού. Η πιο έντονες διαφορές παρατηρούνται με τα εγκλείσματα μεγέθους 75 nm όπου και οι δύο μηχανισμοί γίνονται πολύ πιο αργοί. Επίσης σημειώνουμε ότι παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει και η dc-αγωγιμότητα (αστέρια και γραμμή πάνω στο διάγραμμα).

Η σύγκριση των τριών διαφορετικών μητρών (σχήμα 4.10γ), δείχνει παρόμοια συμπεριφορά για τον μηχανισμό MWS άρα και ενέργεια ενεργοποίησης περίπου ίδια, αλλά αρκετή διαφορά στον μηχανισμό αγωγιμότητας, όπου ειδικά για το TPU 2k είναι πολύ πιο γρήγορος. Η διαφορετική συμπεριφορά των τριών μητρών ως προς την αγωγιμότητα επισημάνθηκε ήδη στην παράγραφο 4.1.1.

Στο σχήμα 4.11 γίνεται σύγκριση των μηχανισμών MWS και αγωγιμότητας για όλα τα δοκίμια. Στο σχήμα 4.11α παρατηρούμε ότι τρεις μήτρες, το νανοσύνθετο TPU 4k + 1wt% SiO_2 καθώς και το νανοσύνθετο TPU 4k με SiO_2 240 nm ομαδοποιούνται και αναμένεται να έχουν συγκρίσιμη ενέργεια ενεργοποίησης. Αντίθετα ξεχωρίζουν, δίνοντας πιο αργό μηχανισμό, οι μεγάλες περιεκτικότητες με SiO_2 75 nm, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα βρίσκονται κάπου ενδιάμεσα στο διάγραμμα Arrhenius. Η κλίση δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από την μήτρα ή την περιεκτικότητα σε έγκλεισμα, αλλά μόνο η συχνότητα που ακολουθεί ο μηχανισμός.

Η ίδια παρατήρηση για την κλίση ισχύει και στην περίπτωση του μηχανισμού αγωγιμότητας (σχήμα 4.11β). Εδώ, ο μηχανισμός στην μήτρα TPU 2k είναι πολύ πιο γρήγορος απ' όλα τα άλλα δοκίμια, ενώ είναι πιο αργός στην περίπτωση του δοκιμίου TPU 8k + 10wt% SiO_2 75 nm.

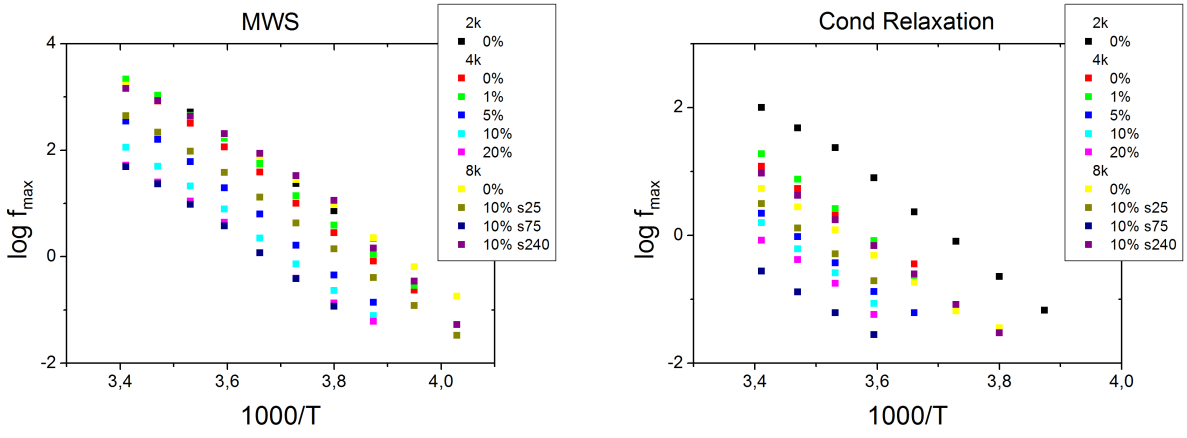
Οι παραπάνω παρατηρήσεις δεν μας οδηγούν σε ασφαλή συμπεράσματα πάνω στο διαχωρισμό μικροφάσεων. Αν και θα περιμέναμε να επηρεάζεται από το μοριακό βάρος της μαλακής φάσης, ο μηχανισμός MWS παραμένει ανεπηρέαστος για τις τρεις μήτρες. Το ποσοστό των εγκλεισμάτων φαίνεται να επηρεάζει τη συχνότητα ενεργοποίησης του, αλλά αυτό είναι ασφαλέστερο να αποδοθεί στην μικρότερη αγωγιμότητα που παρουσιάζουν τα δοκίμια με την προσθήκη εγκλείσματος. Στην υπόλοιπη εργασία θα θεωρήσουμε ότι ο διαχωρισμός μικροφάσεων δεν παρουσιάζει διαφορές ανάμεσα στα διάφορα δοκίμια, ή αν το κάνει, αυτό δεν επηρεάζει τις υπόλοιπες ιδιότητες που μετράμε.



(α) (β)

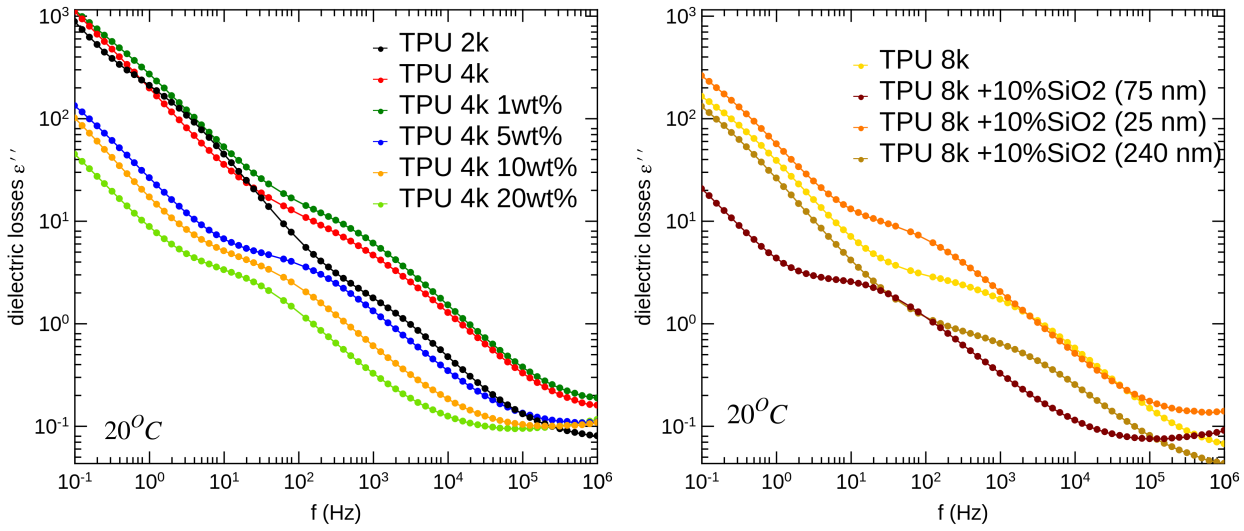
(γ)

Σχήμα 4.10: Διαγράμματα Arrhenius για (α) τα δοκίμια TPU 4k και τα νανοσύνθετα του, για (β) τα δοκίμια TPU 8k και τα νανοσύνθετα με 10wt% SiO_2 και (γ) συγκριτικό διάγραμμα για τις τρεις μήτρες. Σημειώνονται τα σημεία της κορυφής MWS, της κορυφής αγωγιμότητας και της αγωγιμότητας dc για την περίπτωση του (β).



(α) (β)

Σχήμα 4.11: Διάγραμμα Arrhenius για τους μηχανισμούς αγωγιμότητας και MWS που φαίνονται σε όλα τα δοκίμια.



(α) (β)

Σχήμα 4.12: Τα φάσματα στους 20°C όλων των δειγμάτων που μετρήθηκαν. Σε όλα τα διαγράμματα διακρίνουμε μία κορυφή να αναδύεται κάτω από την αγωγιμότητα που αυξάνει γραμμικά ως προς τη συχνότητα (σε διπλή λογαριθμική κλίμακα), ενώ στις μήτρες TPU 2k και 8k διακρίνουμε και μία δεύτερη κορυφή στις χαμηλές συχνότητες.

4.4.2 Ανάλυση μέσα από φάσματα διηλεκτρικών απωλειών ε''

Στο σχήμα 4.12 παρατηρούμε τα φάσματα των διηλεκτρικών απωλειών ε'' στους 20°C για όλα τα δοκίμια που μετρήθηκαν και ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Σε αυτή τη θερμοκρασία, βλέπουμε το ε'' να αυξάνει γραμμικά (σε διαγράμματα με διπλή λογαριθμική κλίμακα) όσο μειώνεται η συχνότητα, ενώ υπερτίθενται σε αυτό μία ή δύο κορυφές. Παρακολουθούμε τη θέση των κορυφών για θερμοκρασίες από -15°C έως 20°C και σημειώνουμε τη θέση τους προσαρμόζοντας στην καμπύλη μία σχέση Havriliak-Negami και μία σχέση αγωγιμότητας. Από αυτή τη προσαρμογή προκύπτει το αντίστοιχο διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 4.13). Η κορυφή που παρατηρούμε δεν μπορεί να σχετίζεται με τον μηχανισμό α καθώς η έντασή της είναι πολύ μεγάλη (συνήθως έχουμε τιμές απωλειών της τάξης του 10^{-1} για τον α).

Στο διάγραμμα Arrhenius παρατηρούμε ότι για όλα τα δείγματα ακολουθείται μία κορυφή, ενώ για τα δείγματα TPU 2k, TPU 4k +1wt% SiO_2 και TPU 8k παρακολουθούμε και μία δεύτερη κορυφή σε χαμηλότερες συχνότητες.

Ως προς την πρώτη κορυφή που είναι κοινή σε όλα τα δείγματα: Συγκρίνοντας τα καθαρά δείγματα, η κορυφή είναι γρηγορότερη στο TPU 2k, μετά ακολουθεί το TPU 8k και τέλος το TPU 4k. Συγκρίνοντας τα δείγματα με μήτρα TPU 4k, παρατηρούμε ότι, με εξαίρεσε 1wt% νανοσύνθετο, ο πρώτος μηχανισμός γίνεται πιο αργός όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε έγκλεισμα. Στο 1wt% νανοσύνθετο, είναι εμφανής και η δεύτερη κορυφή. Επίσης η μορφή της καμπύλης που σχηματίζουν τα σημεία της πρώτης κορυφής, στο διάγραμμα Arrhenius, μοιάζει να είναι γραμμική και όχι VTF. Τέλος, συγκρίνοντας την πρώτη κορυφή στα δείγματα με μήτρα TPU 8k, ο μηχανισμός είναι πιο γρήγορος στην καθαρή μήτρα, ενώ μετά ακολουθούν τα νανοσύνθετα με 240 nm, με 25 nm και με 75 nm SiO_2.

Ο δεύτερος μηχανισμός που ακολουθεί σε χαμηλές συχνότητες σε θερμοκρασίες

Πίνακας 4.3: Παράμετροι προσαρμογής σχέσης VTF για τον πρώτο μηχανισμό στις υψηλές θερμοκρασίες.

δοκίμιο	$log(f_0)$	B (K)	T_0 (K)	T_g °C	D
TPU 2k	8.5	1128	205	-25	5.5
TPU 4k	8.0	1032	217	-14.6	4.8
TPU 4k 5wt% SiO_2	12.2	3047	166	-18.7	18.3
TPU 4k 10wt% SiO_2	5.9	789	219	-14.9	3.6
TPU 4k 20wt% SiO_2	6.0	923	211	-16.7	4.4
TPU 8k	6.7	822	211	-24.6	3.9
TPU 8k 10wt% SiO_2 (75 nm)	5.9	844	217	-13.4	3.9
TPU 8k 10wt% SiO_2 (25 nm)	9.8	2559	157	-27.8	16.3
TPU 8k 10wt% SiO_2 (240 nm)	7.4	961	204	-27.9	4.7

Πίνακας 4.4: Παράμετροι προσαρμογής σχέσης Arrhenius τον πρώτο μηχανισμό στις υψηλές θερμοκρασίες του δείγματος TPU 4k 1wt% SiO_2.

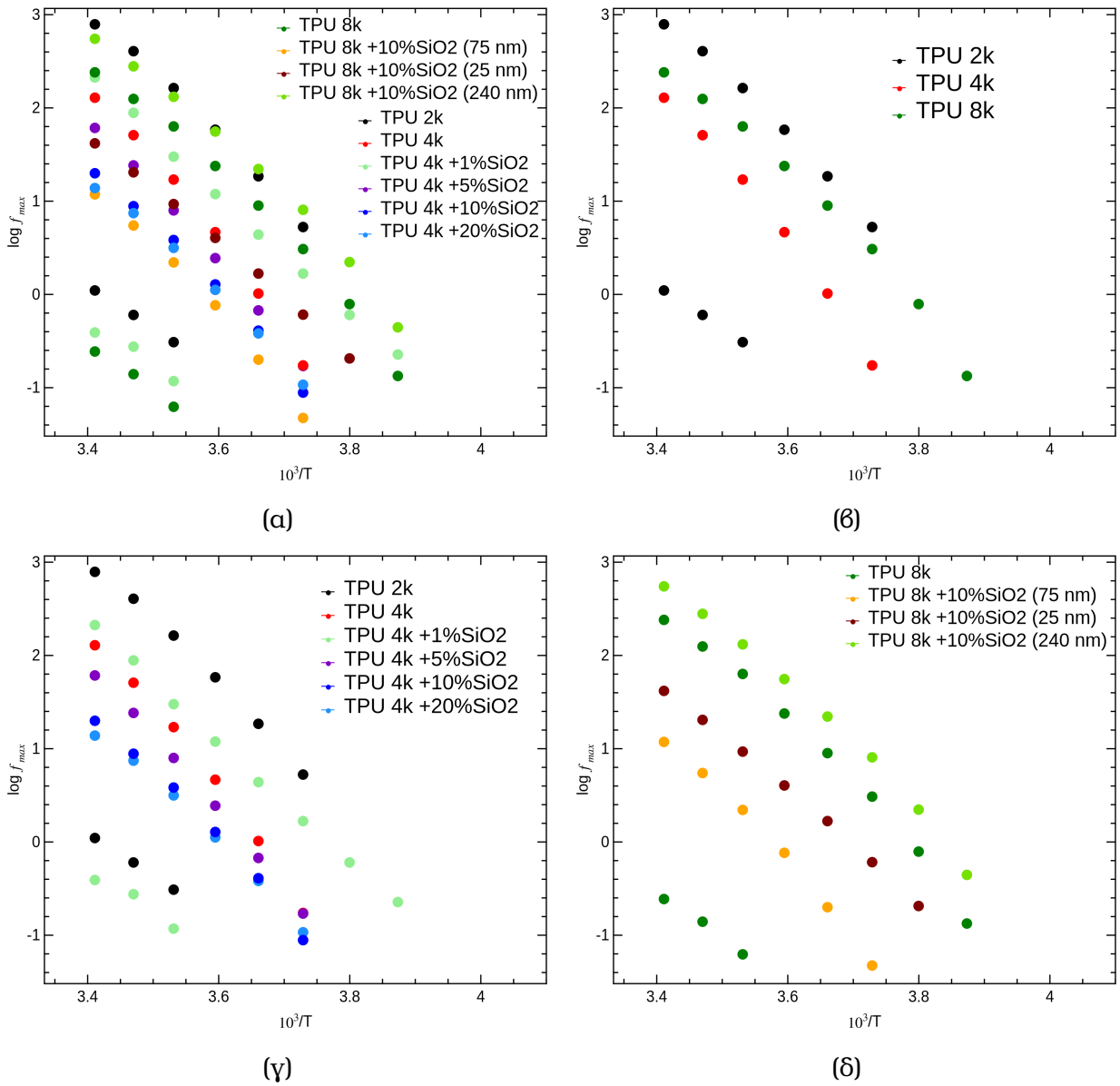
δοκίμιο	E_{act} (eV)	$log(f_0)$
TPU 4k 1wt% SiO_2	1.3	24.3

πάνω από του 0°C μπόρεσε να προσαρμοστεί με κάποια καμπύλη H-N μόνο για τις περιπτώσεις του TPU 2k, TPU 8k και TPU 4k + 10wt% SiO_2.

Στη συνέχεια προσαρμόζονται οι εξισώσεις Arrhenius (εξίσωση 2.5) και VTF (εξίσωση 2.6) στους μηχανισμούς του σχήματος 4.13. Στους πίνακες 4.2 και 4.4 φαίνονται οι παράμετροι προσαρμογής για τα διάφορα σημεία του σχήματος 4.13. Για τον πρώτο μηχανισμό, όλα τα σημεία προσαρμόστηκαν με εξίσωση VTF με εξαίρεση το δοκίμιο TPU 4k 1wt% SiO_2 που προσαρμόστηκε με εξίσωση Arrhenius.

Παρατηρούμε, ότι μεγάλες τιμές του συντελεστή D έχουμε για τα δείγματα TPU TPU 4k 5wt% SiO_2, TPU 8k 10wt% SiO_2 (240 nm) ενώ το TPU 4k 1wt% SiO_2 προσαρμόστηκε με Arrhenius: σε αυτές τις περιπτώσεις ο μηχανισμός είναι λιγότερο συνεργατικός και η εξάρτηση με τη θερμοκρασία είναι αρκετά γραμμική. Η μεγάλη τιμή του συντελεστή αλλά και των υπόλοιπων παραμέτρων (ιδιαίτερα της παραμέτρου B) δεν έχει κάποιο φυσικό νόημα. Λόγω των πολλών ελεύθερων παραμέτρων, η εξίσωση προσαρμογής μπορεί να συγκλίνει για πολλές διαφορετικές εκδοχές της. Η προσαρμογή σε αυτές τις περιπτώσεις δεν είναι αξιόπιστη και αυτό ακριβώς καταλαβαίνουμε παρακολουθώντας τις τιμές των παραπάνω παραμέτρων. Άρα, με τις μικρές περιεκτικότητες σε έγκλεισμα για το TPU 4k χάνεται ο συνεργατικός χαρακτήρας του μηχανισμού. Το ίδιο συμβαίνει για τα εγκλείσματα μικρότερης διαμέτρου στην περίπτωση του TPU 4k.

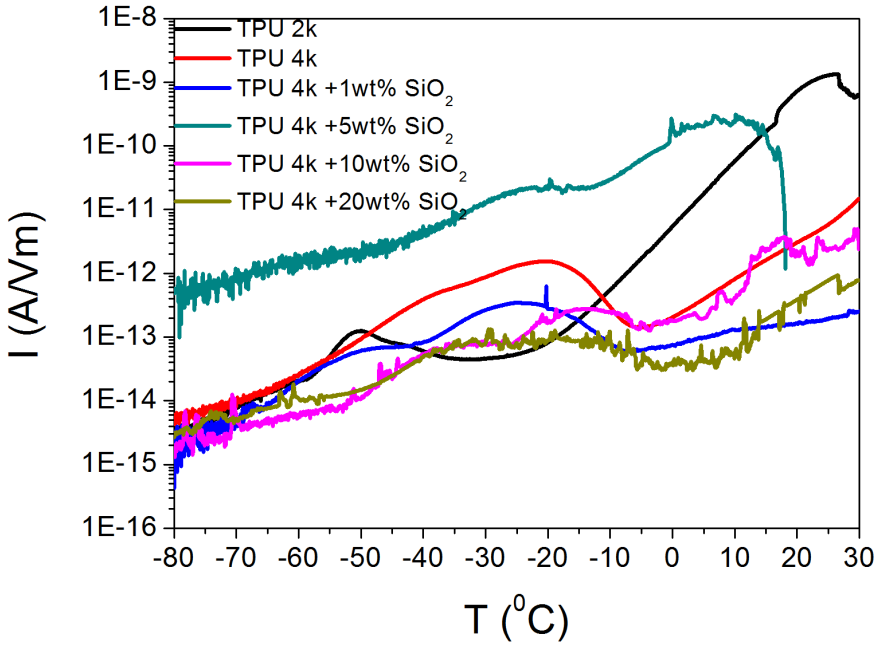
Στον πίνακα 4.5 φαίνονται οι παράμετροι της προσαρμογής της εξίσωσης Arrhenius για τον δεύτερο μηχανισμό στις υψηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 4.13: Διάγραμμα Arrhenius για τους μηχανισμούς αγωγιμότητας και MWS που φαίνονται σε όλα τα δοκίμια.

Πίνακας 4.5: Παράμετροι προσαρμογής σχέσης Arrhenius για τον δεύτερο μηχανισμό στις υψηλές θερμοκρασίες.

δοκίμιο	E_{act} (eV)	$log(f_0)$
TPU 2k	0.91	15.7
TPU 4k 1wt% SiO_2	0.86	14.4
TPU 8k	0.98	16.3



Σχήμα 4.14: Μετρήσεις Θερμορευμάτων Αποπόλωσης. Ο υψηλός θόρυβος δεν επιτρέπει την εξαγωγή χρήσιμων αποτελεσμάτων.

4.5 TSDC

Στα δοκίμια έγιναν μετρήσεις και με θερμορεύματα αποπόλωσης (βλ. παράγραφο 2.3) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 4.14. Το σήμα που καταγράφηκε είχε πολύ θόρυβο, δεν ήταν δυνατή η ταυτοποίηση κορυφών και δεν μπορέσαμε να αξιοποιήσουμε τα αποτελέσματα. Μπορούμε όμως να παρατηρήσουμε κάποιες κορυφές στην περιοχή -30 °C έως -20 °C, που αποδίδονται στον μηχανισμό α καθώς και μία κορυφή υψηλότερα που αποδίδεται στον μηχανισμό MWS. Κορυφές για τους μηχανισμούς β και γ δεν είναι ορατές στο φάσμα λόγω του υψηλού θορύβου σε χαμηλές θερμοκρασίες.

5

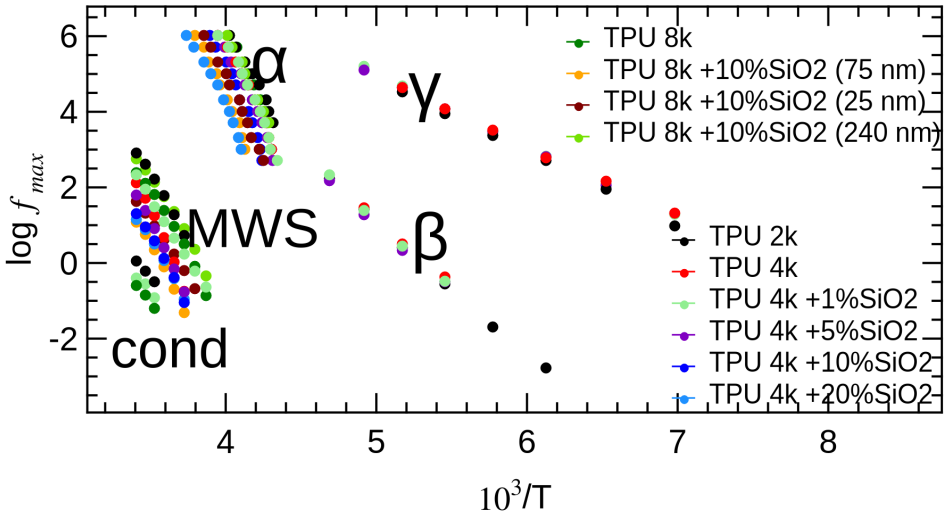
Συμπεράσματα και Ερωτήματα

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας μελετήθηκε η μοριακή δυναμική σε θερμοπλαστικές πολυουρεθάνες, η επίδραση σε αυτή του μοριακού βάρους της μαλακής φάσης και, κυρίως, του ποσοστού των νανοεγκλεισμάτων. Στη διάθεση μας είχαμε αποτελέσματα μηχανικών μετρήσεων, θερμιδομετρίας και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Κύριος στόχος της εργασίας ήταν η συμπλήρωση και ερμηνεία των παραπάνω αποτελεσμάτων μέσω μελέτης της μοριακής δυναμικής στα υλικά. Επιμέρους στόχος αναδείχθηκε η ανάπτυξη εργαλείων και τεχνογνωσίας για ανάλυση φασμάτων Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας που παρουσιάζουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα.

Η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο για τη μελέτη της μοριακής δυναμικής. Η συνολική κλίμακα χρόνου που μελετήθηκε, φαίνεται στο σχήμα 5.1. Λόγω της υψηλής αγωγιμότητας του συστήματος της εργασίας, οι συνήθεις τεχνικές ανάλυσης φασμάτων (μέσω της απλής ταυτοποίησης κορυφών στο φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς) δεν ήταν δυνατό να αναλύσουν το σύστημα. Γι' αυτό έγινε προσπάθεια για ανάλυση του συστήματος μέσω παραγωγής συγκριτικών διαγραμμάτων διαφόρων μεγεθών (κυρίως της παραγώγου της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας ε', του ηλεκτρικού μέτρου και της αγωγιμότητας AC), μέσω προσαρμογής κατάλληλων μοντέλων στα παραπάνω διαγράμματα αλλά και το μετασχηματισμό των διαγραμμάτων από το χώρο των συχνοτήτων στο χώρο των θερμοκρασιών. Η ταυτοποίηση της προέλευσης των διαφόρων κορυφών έγινε μέσω της σχετικής τους έντασης, της συχνότητας που εμφανίζονται αλλά και της σύγκρισης διαγραμμάτων διαφορετικών μεγεθών. Η συγκεκριμένη ανάλυση βοήθησε στην εξαγωγή πληροφοριών που αρχικά "έκρυβε" η υψηλή αγωγιμότητα του συστήματος, τα κύρια αποτελέσματα της οποίας περιγράφονται παρακάτω.

Παρατηρήθηκαν τρεις μοριακοί μηχανισμοί: δύο τοπικοί, οι γ και β και ένας συνεργασιακός, ο α. Οι τοπικοί μηχανισμοί ακολουθούν συμπεριφορά Arrhenius και δεν επηρεάζονται από την περιεκτικότητα σε έγκλεισμα καθώς η ενέργεια ενεργοποίησης παραμένει σταθερή ενώ εμφανίζονται στις ίδιες συχνότητες ανεξάρτητα από το μοριακό βάρος της μαλακής φάσης.

Ο α-μηχανισμός δεν ήταν εμφανής στα φάσματα των διηλεκτρικών απωλειών ως εξάρτηση της συχνότητας, αν και η παρουσία του γινόταν έμμεση αισθητή στα φάσματα λόγω άλματος που παρουσίαζαν οι τιμές του ε''. Παρατηρήθηκε έπειτα από επανασχεδίαση των δεδομένων σε διαγράμματα διηλεκτρικών απωλειών συναρτήσει



Σχήμα 5.1: Συνολικό διάγραμμα Arrhenius για όλους τους μηχανισμούς που παρατηρήθηκαν.

της θερμοκρασίας. Από αυτά τα διαγράμματα μπορέσαμε να καταγράψουμε σημεία κορυφών και να σχεδιάσουμε το διάγραμμα Arrhenius. Ο α-μηχανισμός ακολουθεί συμπεριφορά VTF, έχει σταθερά χαρακτηριστικά σε χαμηλά ποσοστά εγκλείσματος αλλά αντι-πλαστικοποιείται για μεγαλύτερα (10 και 20wt%).

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα αποτελέσματα για την κρυσταλλικότητα στα δοκίμια και τα αποτελέσματα που έχουμε για την αγωγιμότητα, μπορούμε να δούμε ότι υπάρχει ένας καλός συσχετισμός μεταξύ τους. Η αύξηση της κρυσταλλικότητας έχει ως αποτέλεσμα μείωση της αγωγιμότητας καθώς μειώνεται η κινητικότητα στο πολυμερές. Παρατηρούμε μείωση της αγωγιμότητας με μείωση σε περιεκτικότητα εγκλείσματος και μείωση με αύξηση στο μοριακό βάρος της μαλακής φάσης. Τα συμπεράσματα πάνω στην κρυσταλλικότητα συνάδουν με τα αποτελέσματα από τη θερμιδομετρία.

Γενικά, η προσθήκη εγκλείσματος έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της αγωγιμότητας και την επιβράδυνση του α-μηχανισμού. Η αύξηση του μοριακού βάρους έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της αγωγιμότητας μέσω της αύξησης της κρυσταλλικότητας ενώ, η επίδρασή του στην μοριακή δυναμική είναι πιο σύνθετη.

Η επιβράδυνση της δυναμικής συσχετίζετε καλά με την βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες που παρατηρήθηκε σε μετρήσεις τάσης-παραμόρφωσης.

Καθώς τα δοκίμια είχαν πολύ υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και ήταν δύσκολο να γίνει ανάλυση με τον "παραδοσιακό" τρόπο, επιχειρήθηκε να γίνει ανάλυση μέσω συγκριτικών διαγραμμάτων, κυρίως του ε'', του Ηλεκτρικού Μέτρου και της αγωγιμότητας. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν διαγράμματα της παραγώγου του ε' ως προς τη συχνότητα, χωρίς αξιόλογα αποτελέσματα.

Κάνοντας χρήση της παραπάνω τεχνικής, παρατηρήθηκαν δύο μηχανισμοί πόλωσης, οι οποίοι ταυτοποιήθηκαν ως ένας διεπιφανειακός μηχανισμός MWS και ένας μηχανισμός αγωγιμότητας. Ο μηχανισμός MWS σχετίζεται με το διαχωρισμό φάσεων στην πολυουρεθάνη. Δεν κατέστη δυνατό να γίνουν παρατηρήσεις πάνω στον διαχωρισμό μικροφάσεων της πολυουρεθάνης, οπότε θεωρούμε ότι παραμένει σταθερός συναρτήσει του εγκλείσματος και δεν επηρεάζει τις υπόλοιπες μετρήσεις.

Παρατηρήθηκε ότι ο μηχανισμός MWS γίνεται πιο γρήγορος με την προσθήκη εγκλείσματος, άρα τα εγκλείσματα επηρεάζουν σημαντικά τη μορφολογία της μήτρας. Ο μηχανισμός αγωγιμότητας έχει ίδια συμπεριφορά, ως προς την κλίση, με τον μηχανισμό MWS καθώς και οι δύο είναι εκφάνσεις του ίδιου φαινομένου. Η συμπεριφορά και των δύο είναι συνεργασιακή, τυπικό για μηχανισμούς αγωγιμότητας υψηλότερα της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης.

Μελλοντικοί στόχοι για το εν λόγω σύστημα είναι η καλύτερη ποσοτικοποίηση του περιορισμού της κινητικότητας και ο καλύτερος συνδυασμός των αποτελεσμάτων με τη βελτίωση της μηχανικής συμπεριφοράς (πχ. με τεχνικές υπολογιστικής προσομοίωσης). Για περαιτέρω ανάλυση της μοριακής δυναμικής στο σύστημα, πιο πρόσφορη θα ήταν μια προσέγγιση μέσω Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης (DMTA) η οποία δε θα υστερούσε σε ευαισθησία λόγω της υψηλής αγωγιμότητας το συστήματος. Λόγω των αποτελεσμάτων πάνω στην επιβράδυνση του a-μηχανισμού, κρίνεται απαραίτητη η επανάληψη μετρήσεων θερμιδομετρίας σε πιο ευαίσθητη συσκευή για επαλήθευση των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης στα δοκίμια.

Για την εξαγωγή συμπερασμάτων πάνω στο διαχωρισμό φάσεων, κρίνεται απαραίτητο να σχεδιαστούν μετρήσεις με Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM). Μέσω της διαφορετικής σκληρότητας των δύο φάσεων, θα καταστεί δυνατό να γίνει μια ποσοτικοποίηση του μεγέθους των σκληρών φάσεων συναρτήσει του μοριακού βάρους της μαλακής φάσης αλλά και της επιρροής του εγκλείσματος σε αυτές. Μια ακόμα πιο σύγχρονη προσέγγιση θα μπορούσε να γίνει μέσω σκέδασης νετρονίων (SANS) όπου ξανά θα μπορέσει να εξαχθεί η μέση τιμή του μεγέθους των σκληρών φάσεων για κάθε δοκίμιο [28].

Τέλος οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάλυση των φασμάτων Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας της εργασίας, θα αποτελέσουν βάση για εφαρμογή και σε άλλα πολυμερικά συστήματα με μεγάλη αγωγιμότητα.

Περίληψη

Θερμοπλαστικές πολυουρεθάνες βασισμένες σε poly(Ethylene Oxide) (PEO) με εγκλείσματα νανοσωματίδα πυριτίας παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν. Μελετήθηκαν τρεις σειρές δοκιμίων με διαφορετικό μοριακό βάρος μαλακής φάσης (2, 4 και 8 kg/mol) και σταθερό ποσοστό σκληρής φάσης. Η περιεκτικότητα της πυριτίας άλλαζε συστηματικά από 0 έως 20wt%, ενώ χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια με μέγεθος 25, 75 και 240 nm.

Έγινε χρήση διαφόρων τεχνικών για τη μελέτη της δομής, της μορφολογίας, των θερμικών μεταβάσεων και της μηχανικής συμπεριφοράς των δοκιμίων. Στην παρούσα εργασία δόθηκε έμφαση στη μοριακή δυναμική η οποία μελετήθηκε λεπτομερώς μέσω Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου σε εύρος συχνοτήτων 10^{-1} έως 10^{6} Hz. Επίσης η θερμοκρασία των μετρήσεων κυμαινόταν συστηματικά στην περιοχή -150 °C έως 20 °C.

Ως αποτέλεσμα κατεγράφησαν και αναλύθηκαν δευτερεύοντες μηχανισμοί σε χαμηλές θερμοκρασίες/υψηλές συχνότητες, ο α μηχανισμός που σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση (δυναμική υαλώδη μετάβαση) και μηχανισμοί που σχετίζονται με την αγωγιμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες/χαμηλές συχνότητες. Δύο δευτερεύοντες μηχανισμοί, οι γ και β σε σειρά αυξανόμενης θερμοκρασίας/μειούμενης συχνότητας, ταυτοποιήθηκαν και, σε συμφωνία με προηγούμενες δημοσιεύσεις, αποδόθηκαν στο οξείδιο του εθυλενίου και κινήσεις των πολικών καρβοξυλικών ομάδων. Ειδικές τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση του α μηχανισμού, ο οποίος ήταν μερικώς κρυμμένος από φαινόμενα αγωγιμότητας, λόγω υψηλής (ιοντικής) αγωγιμότητας των δειγμάτων προερχόμενης από το PEO της μαλακής φάσης: παρουσίαση των δεδομένων σε ισόχρονα διαγράμματα, μια τεχνική παραγώγισης και ανάλυση μέσω διαφορετικών φορμαλισμών, συμπεριλαμβανομένου του ηλεκτρικού μέτρου. Συνδυαστικά διαγράμματα του πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης, της αγωγιμότητας AC και του φανταστικού μέρος του ηλεκτρικού μέτρου απεδείχθησαν πολύ χρήσιμα σε υψηλές θερμοκρασίες για την ταυτοποίηση μηχανισμών σχετικών με την αγωγιμότητα: έναν διεπιφανειακό μηχανισμό Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) σχετιζόμενο με το διαχωρισμό μικροφάσεων στην μήτρα πολυουρεθάνης και έναν μηχανισμό αγωγιμότητας σχετιζόμενο με τη μετάβαση από αγωγιμότητα συνεχούς σε αγωγιμότητα AC και την πόλωση ηλεκτροδίων. Ιδιαίτερη σημασία έχει ο μηχανισμός MWS καθώς παρέχει πληροφορίες για το διαχωρισμό μικροφάσεων και πιθανή επιρροή του εγκλείσματος σε αυτόν.

Τα αποτελέσματα δείχνουν μία ξεκάθαρη μετατόπιση του α-μηχανισμού προς χα-

μηλότερες συχνότητες, το οποίο υποδηλώνει μείωση της τμηματικής δυναμικής στα νανοσύνθετα και μείωση της αγωγιμότητας με την αύξηση του εγκλείσματος (επίσης με αύξηση του μοριακού βάρους της μαλακής φάσης). Αυτά τα αποτελέσματα προδίδουν την παρουσία αλληλεπιδράσεων μεταξύ μήτρας/εγκλείσματος, η οποία προκαλεί μία συνολική μείωση στην μοριακή κινητικότητα στα νανοσύνθετα.

Abstract

Thermoplastic polyurethanes based on poly(Ethylene Oxide) (PEO) filled with silica nanoparticles were prepared and investigated. Three series of samples with different molecular weight of the soft segments (2, 4 and 8 kg/mol) and fixed hard segment content were studied. The silica content was systematically varied between 0 and 20 wt%, whereas silica nanoparticles with three different sizes, 25, 75 and 240 nm, were used.

Several techniques were employed to study structure and morphology, thermal transitions and mechanical performance of the materials. The focus in this work is on molecular dynamics which were studied in detail by means of broadband dielectric relaxation spectroscopy (DRS) in the frequency range 10^{-1} to 10^{6} Hz. Temperature was also varied in wide ranges (-150 °C to 20 °C).

As a result of that, secondary relaxations at low temperatures / high frequencies, the α relaxation associated with the thermal glass transition (dynamic glass transition), and relaxations related with conductivity at high temperatures / low frequencies were recorded and analyzed. Two secondary (sub-glass) relaxations, γ and β in the order of increasing temperature / decreasing frequency were identified and, in agreement to previous work, assigned to ethylene oxide and movements of polar carbonyl groups. Special techniques were employed to analyze the α relaxation, which was partly masked by conductivity effects, due to the high (ionic) conductivity of the samples, arising from the PEO soft segments: presentation of the data in isocronal plots, a derivative method, and analysis by means of various formalisms, including electric modulus. Common plots of real and imaginary part of dielectric function, ac conductivity and imaginary part of electric modulus proved very helpful in identifying relaxations at high temperatures related with conductivity: the interfacial Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) relaxation related with the microphase separation of the polyurethane matrix, the conductivity relaxation related with the change from dc to ac conductivity, and the electrode polarization. Of particular importance is the MWS relaxation, as it provides information on microphase separation and possible effects of filler on that.

The results show clearly a shift of α mechanism with filler to low frequencies, i.e. a reduction of segmental mobility in the nanocomposites, and a decrease of conductivity with filler content (as well as with increasing molecular weight of the soft segments). These results indicate the presence of polymer-filler interactions, which induce an overall reduction of molecular mobility in the nanocomposites.

Παράρτημα

Κώδικας για υπολογισμό derivatives

```
from numpy import *

# Savitzky-Golay smoothing / differentiation
# see P.A. Gorry, Anal. Chem. 62, 570 (1990)

def convolve_with_edges(x, coeff, begin_coeff, end_coeff):
    N = len(coeff)
    begin = dot(begin_coeff, x[:N])
    end = dot(end_coeff, x[-N:])
    return r_[begin, convolve(coeff, x, mode='valid'), end]

def _gram_poly(i, m, k, s):
    """
    Calculate the Gram Polynomial (s=0) or its s'th
    derivative evaluated at i, order k, over 2m+1 points
    """
    if k>0:
        return ((4*k-2)/(k*(2*m-k+1)) *
                (i*_gram_poly(i, m, k-1, s) + s*_gram_poly(i, m, k-1, s-1)) -
                ((k-1)*(2*m+k))/(k*(2*m-k+1))*_gram_poly(i, m, k-2, s))
    else:
        return 1 if k == 0 and s == 0 else 0

def _gen_fact(a, b):
    """
    Calculates the generalised factorial (a)(a-1)....(a-b+1)
    """
    return prod(range(a-b+1, a+1))

def _weight(i, t, m, n, s):
    """
    Calculate the weight of the i'th data point for the t'th Least-Square
    point of the s'th derivative, over 2m+1 points, order n.
    """
    return sum(((2*k+1)*(_gen_fact(2*m, k)/_gen_fact(2*m+k+1, k+1))
                    * _gram_poly(i, m, k, 0)*_gram_poly(t, m, k, s))
                          for k in range(0, n+1))

def sg_coeff(npoints, order, deriv):
```

```
    middle = array([_weight(i, 0, npoints, order, deriv)
                    for i in range(npoints, -npoints-1, -1)])
    begin = array([[_weight(i, j, npoints, order, deriv)
                    for i in range(npoints, -npoints-1, -1)]
                        for j in range(npoints, 0, -1)])
    end = flipud(fliplr(begin))
    return middle, (-1)**deriv * begin, end

def savitzky_golay(x, npoints=2, order=2, deriv=0):
    middle, begin, end = sg_coeff(npoints, order, deriv)
    return convolve_with_edges(asarray(x), middle, begin, end)


# Numerical derivative/smooth
# M. Wuebbenhorst, J. van Turnhout; J Non-Cryst Solids 305 (2002) 40-49

def deriv_wuebbenhorst02(f, e):
    # Cubic splines, 2 points on each side
    # i suppose f is for frequencies and e for permitivity
    # this is to use directly to get results for derivative
    spacing = math.log(f[5]/f[4]) # usually spacing = 1.258958 but not if you
                                  #have more than 10 points / decade
    return sign(spacing) * (pi/2) * savitzky_golay(e, 2,2,1) / spacing
```

Συμμετοχή στο συνέδριο ISE '14

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, τα ευρήματα της παραπάνω μελέτης παρουσιάστηκαν στο διεθνές συνέδριο 14th International Seminar on Elastomers, σε συνεδρίαση αφίσας. Το συνέδριο πραγματοποιήθηκε 24-28 Αυγούστου 2014 στην Μπρατισλάβα της Σλοβακίας. Στις επόμενες σελίδες ακολουθούν η περίληψη της εργασίας όπως τυπώθηκε στο βιβλίο των περιλήψεων του συνεδρίου καθώς και αντίγραφο της αφίσας που παρουσιάστηκε.

International Seminar on Elastomers

Po 11
MOLECULAR DYNAMICS STUDIES OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE NANOCOMPOSITES

S.A. Koutsoumpis[1]*, A. Glinkowska[2], P. Pissis[1], Y. Menceloglu[3]

[1]National Technical University of Athens, Heroon Polytechniou 9,15780 Zografou, Greece
akoustef@central.ntua.gr;
[2]Lodz University of Technology, Poland;
[3]Sabanci University, Istanbul

Thermoplastic polyurethanes based on poly(ethylene oxide) (PEO) filled with silica nanoparticles were prepared and investigated. Several techniques were employed to study structure and morphology, thermal transitions and mechanical performance of the materials. The focus in this presentation is on molecular dynamics through Dielectric Relaxation Spectroscopy. Two secondary relaxations (γ and β) were observed. The α relaxation was partly masked by conductivity effects, so special techniques were employed to analyze it. These results indicate the presence of polymer-filler interactions, which induce an overall reduction of molecular mobility in the nanocomposites

Introduction

Thermoplastic polyurethanes based on poly(ethylene oxide) (PEO) filled with silica nanoparticles were prepared and investigated. Several techniques were employed to study structure and morphology, thermal transitions and mechanical performance of the materials. The focus in this presentation is on molecular dynamics.

Experimental

Materials

Three series of samples with different molecular weight of the soft segments (2, 4 and 8 kg/mol) and fixed hard segment content were studied. The silica content was systematically varied between 0 and 20 wt%, whereas silica nanoparticles with three different sizes, 25, 75 and 240 nm, were used.

Experimental Techniques

For studying molecular dynamics, broadband dielectric relaxation spectroscopy (DRS) in the frequency range 10^{-1} to 10^{6} Hz. Temperature was also varied in wide ranges (-150°C to 20°C).

Results and Discussion

As a result of that, secondary relaxations at low temperatures / high frequencies, the α relaxation associated with the thermal glass transition (dynamic glass transition), and relaxations related with conductivity at high temperatures / low frequencies were recorded and analyzed. Two secondary (sub-glass) relaxations, γ and β in the order of increasing temperature / decreasing frequency were identified and, in agreement to previous work, assigned to ethylene oxide and movements of polar carbonyl groups [1]. Special techniques were employed to analyze the α relaxation, which was partly masked by conductivity effects, due to the high (ionic) conductivity of the samples, arising from the PEO soft segments: presentation of the data in isocronal plots, a derivative method [2], and analysis by

means of various formalisms, including electric modulus. Common plots of real and imaginary part of dielectric function, ac conductivity and imaginary part of electric modulus [3] proved very helpful in identifying relaxations at high temperatures related with conductivity: the interfacial Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) relaxation related with the microphase separation of the polyurethane matrix, the conductivity relaxation related with the change from dc to ac conductivity, and the electrode polarization. Of particular importance is the MWS relaxation, as it provides information on microphase separation and possible effects of filler on that.

Conclusions

The results show clearly a shift of α mechanism with filler to low frequencies, i.e. a reduction of segmental mobility in the nanocomposites, and a decrease of conductivity with filler content (as well as with increasing molecular weight of the soft segments). These results indicate the presence of polymer-filler interactions, which induce an overall reduction of molecular mobility in the nanocomposites.

Aknowledgements

The research has been financed by the European Regional Development Fund, the Greek General Secretariat of Research and Technology and the Slovak Research and Development Agency in the frame of bilateral cooperation between Slovakia and Greece (APVV SK-GR-0029-11). S.K. acknowledges Bodossaki Foundation for the scholarship.

References

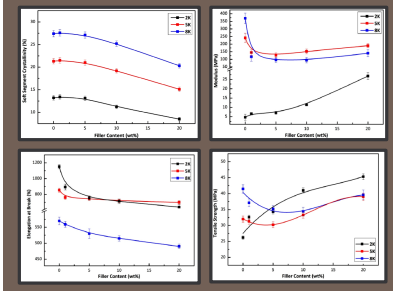
1. K. N. Raftopoulos; C. Pandis; L. Apekis; P. Pissis; B. Janowski; K. Pielichowski; J. Jaczewska *Polymer* 2010, 51, 709.
2. M. Wübbenhorst; J. van Turnhout; *J. of Non-Crystalline Solids* 2002, 305, 40
3. G. Georgoussis; A. Kyritsis; P. Pissis; Y. Savelyev; E. R. Akhranovich; E.G. Privalko; V.P. Privalko *European Polymer Journal* 1999, 35, 2007

Molecular dynamics studies of thermoplastic polyurethane nanocomposites

S. Koutsoumpis[1], A. Glinkowska[2], P. Pissis[1], O. Oguz[3], Y. Z. Menceloglu[3]
contact; akoustef@central.ntua.gr
[1]National Technical University of Athens, Heroon Polytechniou 9,15780 Zografou, Greece; [2]Lodz University of Technology, Poland; [3]Sabanci University, Istanbul

Introduction - Materials

Thermoplastic polyurethanes based on poly(ethylene oxide) (PEO) filled with silica nanoparticles were prepared and investigated. Several techniques were employed to study structure and morphology, thermal transitions and mechanical performance of the materials. The focus in this presentation is on molecular dynamics through Dielectric Relaxation Spectroscopy. Three series of samples with different molecular weight of the soft segments (2, 4 and 8 kg/mol) and fixed hard segment content (30%) were studied. The silica content was systematically varied between 0 and 20 wt%, whereas silica nanoparticles with three different sizes, 25, 75 and 240 nm, were used.



Stress-Strain and Differential Scanning Calorimetry measurements on the samples [1] show;

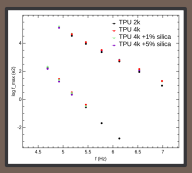
- No significant variation of crystallinity with filler content
- Variation of mechanical properties with composition
- T_g = -57 °C for all samples

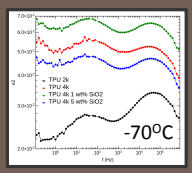
Experimental

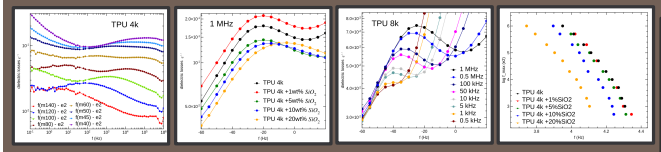
To understand better and rationalize these results, we studied the molecular dynamics of the samples through broadband dielectric relaxation spectroscopy (DRS) in the frequency range 10^{-1} to 10^{6} Hz. Temperature was also systematically varied in wide ranges (-150 °C to 20 °C).

Local Dynamics

- Two secondary (local) relaxations [4] observed for all samples, β at low and γ at high frequencies
- Activation energies; $E_{act,\beta}$ = 0.67 eV, $E_{act,\gamma}$ = 0.38 eV





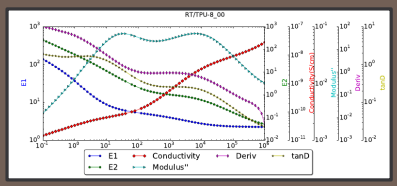


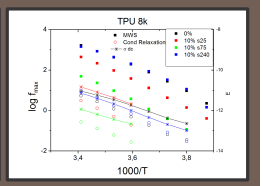
Segmental Dynamics

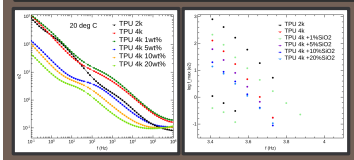
- α-relaxation not detected in isothermal measurements (expected above -50 °C) due to high conductivity
- Detected in isochronal spectra (through re-plotting of data)
- Arrhenius diagram derived reading peaks by the eye
- α-relaxation becomes slower with silica

Conductivity effects (by comparative plots)

At low frequencies/high temperatures conductivity effects dominate, giving rise to conductivity relaxation, interfacial Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) polarization/relaxation and electrode polarization.
Comparative plots [2,3] of different quantities (ε', ε", conductivity, deriv, tanδ, modulus) help to clarify the origin of relaxations. The data were used for constructing Arrhenius plots. The analysis was performed by fitting model functions to the data.





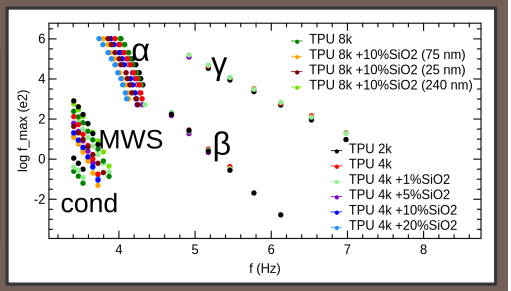


Conductivity effects (by analysis of dielectric losses ε" data)

- Peaks superimposed on dc conductivity are apparent on raw data
- One or two peaks were fitted with Havriliak-Negami equation [4] on each curve
- Different processes characterized by similar slopes, providing support for their relation to conductivity

Conclusions

- Dielectric Relaxation Spectroscopy is a powerful tool for molecular mobility studies
- Time scale of all the processes studied is shown on the Arrhenius plot on the right
- Correlation of conductivity to crystallinity
- Decrease of conductivity and slowing down of α-relaxation with filler content
- Good correlation to calorimetry on the degree of crystallinity
- Slowing down of segmental dynamics correlates well and rationalizes improvement of mechanical properties



Literature
[1] O. Oguz, Y.Z. Menceloglu, To be published
[2] M. Wübbenhorst; J. van Turnhout; J. of Non-Crystalline Solids 2002, 305, 40
[3] G. Georgoussis; A. Kyritsis; P. Pissis; Y. Savelyev; E. R. Akhranovich; E.G. Privalko; V.P. Privalko European Polymer Journal 1999, 35, 2007
[4] Konstantinos N. Raftopoulos, Bartłomiej Janowski, Lazaros Apekis, Polycarpos Pissis, and Krzysztof Pielichowski. Direct and indirect effects of POSS on the molecular mobility of polyurethanes with varying segment Mw. Polymer, 54(11):2745--2754, May 2013

Acknowledgements
The research has been financed by the European Regional Development Fund, the Greek General Secretariat of Research and Technology and the Slovak Research and Development Agency in the frame of bilateral cooperation between Slovakia and Greece (APVV SK-GR-0029-11). S.K. acknowledges Bodossaki Foundation for the scholarship. O.O. and Y.Z.M. acknowledge the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK)

Βιβλιογραφία

[1] V.N. Bliznyuk, T.A. Tereshchenko, M.A. Gumenna, Yu P. Gomza, A.V. Shevchuk, N.S. Klimenko, and V.V. Shevchenko. Structure of segmented poly(ether urethane)s containing amino and hydroxyl functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes (poss). *Polymer*, 49(9):2298 -- 2305, 2008.

[2] A. G. Charnetskaya, G. Polizos, V. I. Shtompel, E. G. Privalko, Yu. Yu. Kercha, and P. Pissis. Phase morphology and molecular dynamics of a polyurethane ionomer reinforced with a liquid crystalline filler. *European Polymer Journal*, 39:2167--2174, 2003.

[3] P. Czech, L. Okrasa, G. Boiteux, F. Mechin, and J. Ulanski. Polyurethane networks based on hyperbranched polyesters: Synthesis and molecular relaxations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(33–36):2735 -- 2741, 2005. Proceedings of 3rd International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications 3rd International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications.

[4] Przemyslaw Czech, Lidia Okrasa, Francoise Méchin, Gisele Boiteux, and Jacek Ulanski. Investigation of the polyurethane chain length influence on the molecular dynamics in networks crosslinked by hyperbranched polyester. *Polymer*, 47(20):7207 -- 7215, 2006. Containing: Structure and Dynamics of Complex Polymeric Materials. Commemorating Tadeusz Pakula.

[5] Ernst-Joachim Donth. *The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials*. Springer, 2001.

[6] D. Fragiadakis, R. Gamache, R.B. Bogoslovov, and C.M. Roland. Segmental dynamics of polyurea: Effect of stoichiometry. *Polymer*, 51(1):178 -- 184, 2010.

[7] Ulf W. Gedde. *Polymer Physics*. Chapman and Hall, 1995.

[8] G Georgoussis, A Kanapitsas, P Pissis, Y V Savelyev, V Y Veselov, and E G Privalko. Structure-property relationships in segmented polyurethanes with metal chelates in the main chain. *European Polymer Journal*, 36(6):1113--1126, 2000.

[9] Peter A Gorry. General Least-Squares Smoothing and Differentiation. *Analytical Chemistry*, 62(6):570--573, 1990.

[10] Peter Hedvig. *Dieldectric Sprectroscopy of Polymers*. Adam Hilger LTD, Bristol, 1977.

[11] A.K. Jonscher. *Dielectric Relaxation in Solids*. Chelsea Dielectrics Press, London, 1983.

[12] a. Kanapitsas, P. Pissis, and a. Garcia Estrella. Molecular mobility in polyurethane/styrene–acrylonitrile blends studied by dielectric techniques. *European Polymer Journal*, 35(5):923--937, May 1999.

[13] P. Klonos, a. Panagopoulou, L. Bokobza, a. Kyritsis, V. Peoglos, and P. Pissis. Comparative studies on effects of silica and titania nanoparticles on crystallization and complex segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane). *Polymer*, 51(23):5490--5499, October 2010.

[14] Panagiotis Klonos, Christos Pandis, Sotiria Kripotou, Apostolos Kyritsis, and Polycarpos Pissis. Interfacial effects in polymer nanocomposites studied by dielectric and thermal techniques. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 19(4):1283--1290, August 2012.

[15] Josefph H. Koo. *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization and Applications*. McGraw-Hill, Nanoscience and Technology Series, 2006.

[16] Viktor Yu. Kramarenko, Tetyana a. Shantalil, Iryna L. Karpova, Kateryna S. Dragan, Eleonora G. Privalko, Valery P. Privalko, Daniel Fragiadakis, and Polycarpos Pissis. Polyimides reinforced with the sol-gel derived organosilicon nanophase as low dielectric permittivity materials. *Polymers for Advanced Technologies*, 15(3):144--148, March 2004.

[17] F Kremer and A Schönhals. *Broadband dielectric spectroscopy*. Springer, 2003.

[18] S Kripotou, P Pissis, V.A Bershtein, P Sysel, and R Hobzova. Dielectric studies of molecular mobility in hybrid polyimide–poly(dimethylsiloxane) networks. *Polymer*, 44(9):2781--2791, April 2003.

[19] A. Kyritsis, K. Raftopoulos, M. Abdel Rehim, Sh. Said Shabaan, A. Ghoneim, and G. Turky. Structure and molecular dynamics of hyperbranched polymeric systems with urethane and urea linkages. *Polymer*, 50(16):4039 -- 4047, 2009.

[20] Apostolos Kyritsis, Georgios Vikelis, Panayiotis Maroulas, Polycarpos Pissis, Boryana Milosheva, Rumiana Kotsilkova, Antonia Toplijska, Clara Silvestre, and Donatella Duraccio. Polymer Dynamics in Epoxy/Alumina Nanocomposites Studied by Various Techniques. *Journal of Applied Polymer Science*, 121:3613--3627, 2011.

[21] E. Logakis, E. Pollatos, Ch. Pandis, V. Peoglos, I. Zuburtikudis, C.G. G Delides, a. Vatalis, M. Gjoka, E. Syskakis, K. Viras, and P. Pissis. Structure–property relationships in isotactic polypropylene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 70(2):328--335, February 2010.

[22] Luo, Wang, and Ying. Hydrogen-bonding properties of segmented polyether poly(urethane urea) copolymer. *Macromolecules*, 30(15):4405--4409, 1997.

[23] K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Lacopi, S. H. Brongersma, and Z. S. Yanovitskaya. Low dielectric constant materials for microelectronics. *Journal of Applied Physics*, 93(11):8793, 2003.

[24] Krzysztof Moorthi, Kazunori Kamio, Javier Ramos, and Doros N. Theodorou. Monte Carlo simulations of structure and entanglements in polymer melts. *Molecular Simulation*, pages 1--3, July 2014.

[25] P Pissis, A. Kyritsis, G. Georgoussis, V.V. Shilov, and V.V. Shevchenko. Structure–property relationships in proton conductors based on polyurethanes. *Solid State Ionics*, 136-137(1-2):255--260, November 2000.

[26] K N Raftopoulos, Ch Pandis, L Apekis, P Pissis, B Janowski, K Pielichowski, and J Jaczewska. Polyurethane-POSS hybrids: Molecular dynamics studies. *Polymer*, 51(3):709--718, 2010.

[27] Konstantinos N. Raftopoulos, Bartłomiej Janowski, Lazaros Apekis, Polycarpos Pissis, and Krzysztof Pielichowski. Direct and indirect effects of POSS on the molecular mobility of polyurethanes with varying segment Mw. *Polymer*, 54(11):2745--2754, May 2013.

[28] Konstantinos N Raftopoulos, Stefanos Koutsoumpis, Malgorzata Jancia, James P Lewicki, Konstantinos Kyriakos, Harris E Mason, J Stephen, Edyta Hebda, Christine Papadakis, Krzysztof Pielichowski, and Polycarpos Pissis. Reduced phase separation, and slowing of dynamics in polyurethanes with 3-dimensional POSS based crosslinking moieties. *under publish*, pages 1--41, 2014.

[29] Abraham Savitzky and Marcel J. E. Golay. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedure. *Analytical Chemistry*, 36(8):1627--1639, 1964.

[30] Raymond B. Seymour and George B. Kauffman. Polyurethanes: A class of modern versatile materials. *Journal of Chemical Education*, 69(11):909, 1992.

[31] M.R. Kamal S.N. Bhattacharya, R.K. Gupta. *Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice*. Hanser, 2008.

[32] Michael Wübbenhorst and Jan van Turnhout. Analysis of complex dielectric spectra. I. One-dimensional derivative techniques and three-dimensional modelling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 305(1-3):50--58, July 2002.

[33] Andreas Wurm, Mohamed Ismail, Bernd Kretzschmar, Doris Pospiech, and Christoph Schick. Retarded Crystallization in Polyamide/Layered Silicates Nanocomposites caused by an Immobilized Interphase. *Macromolecules*, 43(3):1480--1487, February 2010.

[34] Σωτηρία Κρυπωτού. *Μελέτη της Σχέσης Δομής-Ιδιοτήτων σε Υβριδικά Πολυμερικά Πλέγματα*. PhD thesis, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, ΕΜΠ, 2005.

[35] Δ. Παπαδημητριου Π. Πίσσης. *Σημειώσεις για το μάθημα: Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2002.

[36] Κ. Παναγιώτου. *Επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών*. Θεσσαλονίκη, 3η edition, 2006.

[37] Κωνσταντίνος Ν. Ραυτόπουλος. *Μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοδομημένα πολυμερικά υλικά*. PhD thesis, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, ΕΜΠ, 2011.

[38] Δανιήλ Φραγκιαδάκης. *Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά*. PhD thesis, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, ΕΜΠ, 2006.