



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*“ Μελέτη μοριακής κινητικότητας σε νανοσύνθετα τυχαίου
συμπολυμερούς μεθακρυλικού μεθυλεστέρα- μεθακρυλικού εστέρα με
ημιφθοριωμένες πλευρικές αλυσίδες /νανοσωλήνων άνθρακα και
έλεγχος για χρήση των υλικών σε αισθητήρες “*

Περιεχόμενα

1.ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ.....	6
1.1 Πολυμερή	6
1.1.1 Φυσικά πολυμερή	6
1.1.2 Συνθετικά πολυμερή :	6
1.1.3 Πολυμερή συμπύκνωσης :	7
1.1.4 Πολυμερή προσθήκης	8
1.1.5 Γραμμικά πολυμερή	9
1.1.6 Διακλαδισμένα πολυμερή.....	9
1.1.7 Δικτυωμένα πολυμερή	10
1.2 Φθοριούχα πολυμερή	12
1.3 Πολυμεθυλικός μεθυλεστέρας (PMMA).....	14
1.4 Φθοριωμένο PMMA	14
1.4.1 Ιδιότητες της επιφανείας ημιφθοριούχων πολυμερών	15
1.5 Νανοσύνθετα υλικά	16
1.5.1 Χαρακτηριστικές Γεωμετρίες εγκλεισμάτων	16
1.6 Νανοσωλήνες άνθρακα.....	17
1.7 Θεωρία διαφυγής PercolationTheory	20
1.8 Θεωρία Αισθητήρων.....	22
1.8.1 Χημικοί αισθητήρες.....	24
2.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	26
2.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης –DSC	26
2.2 Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσομένου πεδίου -DRS.....	27
2.2 Τεχνική θερμορευμάτων αποπόλωσης -TSDC	27
2.2.1 Πειραματική διάταξη TSDC	28
2.3 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)	29
2.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	30
2.5 Διάταξη χαρακτηρισμού αισθητήρων.....	31
2.6 Μετρήσεις Υδάτωσης	32
3. ΜΕΛΕΤΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ	33
3.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης.....	34
3.2 Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσομένου πεδίου (DRS).....	39
3.2.1 Μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης.....	40
3.2.2 Διαγράμματα Arrhenius	49

3.2.3 Ενέργεια ενεργοποίησης δευτερευόντων μηχανισμών.....	51
3.3 Τεχνική των θερμορευμάτων αποπόλωσης – TSDC.....	53
3.4 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).....	59
3.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	61
4. Πειραματικές Μετρήσεις Αισθητήρων.....	64
4.1 Απόκριση αισθητήρα στην υγρασία.....	66
4.2 Πειράματα υδάτωσης.....	71
4.3 Απόκριση αισθητήρα στην αιθανόλη.....	74
Συμπεράσματα	75
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	76
ABSTRACT	77
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	77

1.ΣΤΟΙΧΕΙΑΘΕΩΡΙΑΣ

1.1 Πολυμερή

Τα πολυμερή όπως φαίνεται και από την ονομασία τους είναι χημικές ουσίες αποτελούμενες από “πολλά μέρη” δηλαδή από επαναλαμβανόμενα μονομερή. Αν και είναι συστατικό του ανθρώπου από την αρχή της ιστορίας του μόλις τον εικοστό αιώνα έγινε εκτενής έρευνα για την δομή τους και επιτεύχθηκε η συνθετική παραγωγή τους. Με τις καλές μηχανικές ιδιότητές τους καθώς και το εξαιρετικά χαμηλό κόστος τους τα πολυμερή έχουν καταφέρει να υπερκεράσουν πολλά παραδοσιακά υλικά (όπως γυαλί, μέταλλο) στη μαζική παραγωγή και χρήση. Το μεγάλο μειονέκτημα των πολυμερών είναι η σημαντική μόλυνση που προκαλούν στο περιβάλλον.

Σε μία πολυμερική αλυσίδα τα μονομερή συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς που καθορίζουν την θερμική σύσταση του υλικού ενώ οι πολυμερικές αλυσίδες ενώνονται μεταξύ τους με ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις VanDerWaals που καθορίζουν και τις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς.

Μία πολυμερική δομή αποτελείται από τον σκελετό τις πλευρικές ομάδες και δύο ή περισσότερες ακραίες ομάδες. Ο βαθμός πολυμερισμού, P , και το μοριακό βάρος, M , είναι τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των μακρομορίων αφού από αυτά εξαρτώνται σχεδόν όλες οι ιδιότητές τους. Το μοριακό βάρος ενός ομοπολυμερούς (ομοπολυμερές είναι το πολυμερές στο οποίο όλα τα μονομερή είναι του ίδιου τύπου), είναι:

$$M = P \cdot M_m$$

Όπου το M_m είναι η μοριακή μάζα του μονομερούς που επαναλαμβάνεται.

Υπάρχουν πολλοί τρόποι κατηγοριοποίησης των πολυμερών.

Ένας απλός διαχωρισμός των πολυμερών είναι σε φυσικά και συνθετικά πολυμερή.

1.1.1 Φυσικά πολυμερή

- πρωτεΐνες
- πολυνουκλεοτίδια
- πολυσακχαρίτες
- ρητίνες
- ελαστομερή

1.1.2 Συνθετικά πολυμερή :

- θερμοπλαστικά
- θερμοσκληρυνόμενα
- ελαστομερή

Τα **θερμοπλαστικά** πολυμερή γίνονται μαλακότερα και ευκατέργαστα όταν θερμαίνονται (κατά περίπτωση μετατρέπονται σε ρευστά), ενώ εάν ψυχθούν γίνονται σκληρά και δύσκαμπτα .

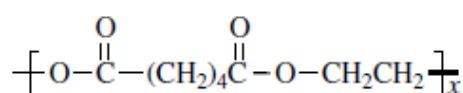
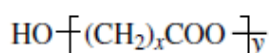
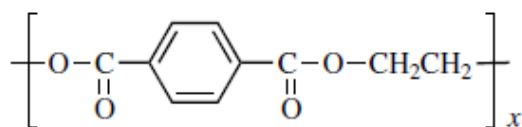
Τα **θερμοσκληρυνόμενα** πολυμερή αποτελούνται από μικρά μη γραμμικά μακρομόρια. Με θέρμανση πάνω από μία κρίσιμη θερμοκρασία αλλά και με περαιτέρω κατεργασία αποκτούν πυκνή δικτυωτή δομή και μετατρέπονται σε μόνιμα σκληρά και δύσκαμπτα υλικά .

Τα **ελαστομερή** είναι συνήθως γραμμικά πολυμερή. Κατά τον εφελκυσμό τους αντέχουν μεγάλη επιμήκυνση και κατά την αποφόρτιση έχουν γρήγορη και πλήρη επαναφορά.

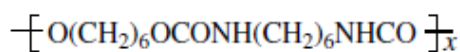
Το 1929 ο Wallace Hume Carothers (April 27, 1896 – April 29, 1937) χώρισε τα συνθετικά πολυμερή σε δύο κατηγορίες :

1.1.3 Πολυμερή συμπύκνωσης : Είναι πολυμερή που παράγονται από αντιδράσεις συμπύκνωσης στις οποίες οι μονομερείς ομάδες ενώνονται με διαμοριακή απόσπαση μικρών μορίων, όπως το H₂O, HCl, NH₃ .

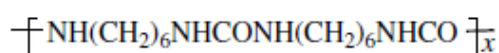
Παραδείγματα πολυμερών συμπύκνωσης :



Polyester (fiber)



Polyurethane (fiber)



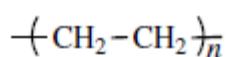
Polyurea

Εικόνα 1.1

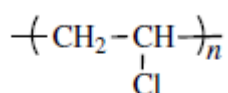
PHYSICAL CHEMISTRY OF MACROMOLECULES Basic Principles and Issues Second Edition S. F. SUN St. John's University Jamaica, New York

1.1.4 Πολυμερή προσθήκης: πολυμερή που σχηματίζονται με αλυσιδωτή αντίδραση μονομερών που έχουν διπλούς δεσμούς .

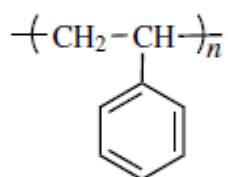
Παραδείγματα πολυμερών προσθήκης :



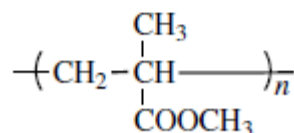
Polyethylene



Poly(vinyl chloride)



Polystyrene



Poly(methyl methacrylate)

Εικόνα 1.2

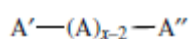
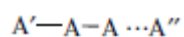
PHYSICAL CHEMISTRY OF MACROMOLECULES Basic Principles and Issues Second Edition S. F. SUN St.

John's University Jamaica, New York

Ένας ακόμα βασικός διαχωρισμός των πολυμερών είναι με βάση την αρχιτεκτονική τους. Χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τα γραμμικά πολυμερή και τα διακλαδισμένα πολυμερή.

1.1.5 Γραμμικά πολυμερή: αποτελούνται από δομικές μονάδες που είναι διατεταγμένες στην σειρά σχηματίζοντας μία συνεχή, χωρίς διασταυρώσεις, αλυσίδα.

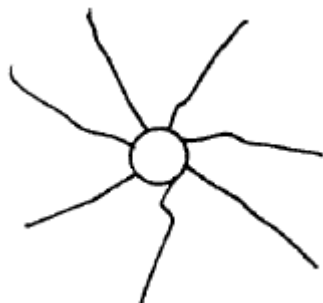
Μορφή γραμμικών πολυμερών :



όπου A δομικές μονάδες και A' και A'' ακραίες ομάδες και x ο βαθμός του πολυμερισμού .

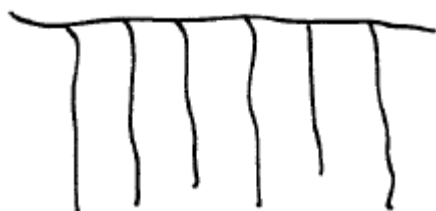
1.1.6 Διακλαδισμένα πολυμερή: περιέχουν δομικές μονάδες οι οποίες ενώνονται χημικά, πλαγίως στην κύρια πολυμερική αλυσίδα σχηματίζοντας διακλαδώσεις.

Παραδείγματα διακλαδισμένων πολυμερών :



Σε σχήμα αστεριού :

Σε σχήμα χτένας :

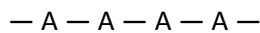


1.1.7 Δικτυωμένα πολυμερή

Παρατηρούνται διασταυρώσεις μίας ή και περισσότερων αλυσίδων σχηματίζοντας κλειστούς βρόχους . Συνήθως, τα δικτυωμένα πολυμερή εμφανίζουν πολύ μεγάλα μοριακά βάρη .

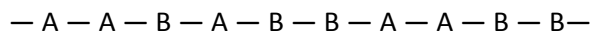
Επίσης μπορούμε να χωρίσουμε τα πολυμερή ανάλογα την οργάνωση της κύριας αλυσίδας .

Ομοπολυμερή (homopolymers): Αποτελούνται μόνο από ενός είδους μονομερές .

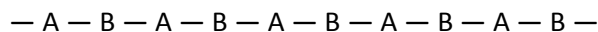


Συμπολυμερή (copolymers): Αποτελούνται από δύο ή περισσότερα είδη δομικών μονάδων και κατατάσσονται στις παρακάτω κατηγορίες ανάλογα την δομή της αλυσίδας .

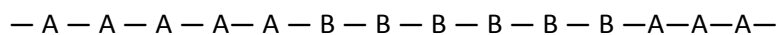
- Τυχαίο συμπολυμερές (random copolymer):



- Εναλλασσόμενο συμπολυμερές (alternating copolymer) οι δομικές μονάδες A και B εναλλάσσονται διαδοχικά:

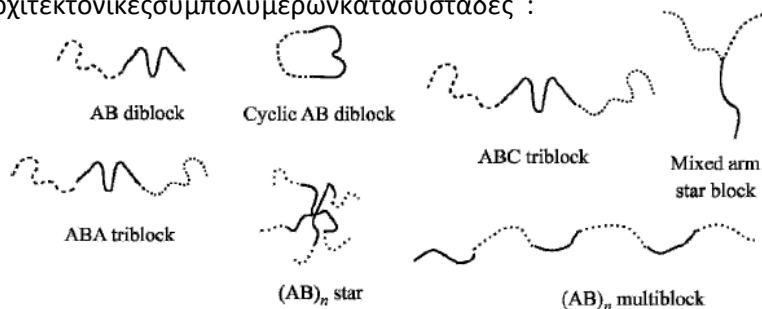


- Κατά συστάδες συμπολυμερή (block copolymer) αποτελούνται από δύο ή περισσότερες διαδοχικές συστάδες των δομικών μονάδων :



Τα συμπολυμερή κατά συστάδες έχουν μεγάλο ενδιαφέρον για την τεχνολογία αφού μπορούν να συνδυάσουν τις ιδιότητες δύο (ή περισσότερων) πολυμερών . Ανάλογα με τις συστάδες που τα αποτελούν ονομάζονται , diblock (2) , triblock (3) , multiblock κ.τ.λ .

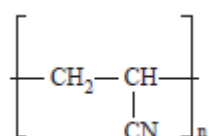
Αρχιτεκτονικές συμπολυμερών κατά συστάδες :



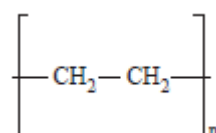
Εικόνα 1.3

Τέλοςταπολυμερήχωρίζονταισεάμορφακαικρυσταλλικάπολυμερή . Όταν ένα πολυμερές ψυχθεί από μια ρευστή κατάσταση ή στερεοποιηθεί από ένα διάλυμα τα μόρια που το αποτελούν τείνουν να συγκεντρωθούν όσο το δυνατόν εγγύτερα για τον σχηματισμό στερεού με την ελάχιστη δυνατή δυναμική ενέργεια . Για μερικά πολυμερή , κατά την διαδικασία σχηματισμού του στερεού , οι μεμονωμένες αλυσίδες “διπλώνονται “ και “συσκευάζονται “ τακτικά με μεθοδικό τρόπο . Από αυτήν την διαδικασία προκύπτει ένα κρυσταλλικό πολυμερές με μεγάλη περιεκτικότητα κρυσταλλιτών . Ωστόσο επειδή οι αλυσίδες των πολυμερών είναι αρκετά μεγάλες είναι αδύνατον το υλικό να οργανωθεί τέλεια σε όλη του την έκταση όπως συμβαίνει στα χαμηλού μοριακού βάρους υλικά . Έτσι χρησιμοποιούμε το μέγεθος του βαθμού κρυσταλλικότητας που μπορεί να ποικίλει από πολύ μικρές τιμές έως περίπου 90 % . Παραδείγματα κρυσταλλικών πολυμερών είναι τα : πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) , πολυαιθυλένιο (PE) , πολυτετραφθοροαιθυλένιο(PTFE)

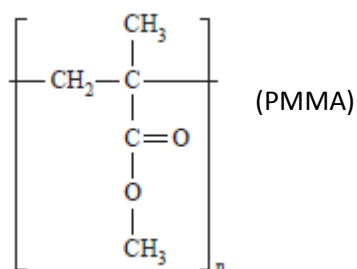
(PAN)



(PE)



Αντιθέτως οι αλυσίδες στα άμορφα πολυμερή δεν μπορούν να οργανωθούν και χαρακτηρίζονται στην στερεά κατάσταση από μικρού εύρους οργανωμένες επαναλαμβανόμενες μονάδες . Τυπικά παραδείγματα άμορφων πολυμερών είναι : ο πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας (PMMA) , πολυανθρακικό (PC) .



Στα άμορφα πολυμερή δεν παρατηρείται σημείο τήξης όμως παρατηρείται μια μετάβαση πολύ σημαντική στην έρευνα της θερμομηχανικής συμπεριφοράς των πολυμερών, η υαλώδης μετάβαση (ή υαλώδης μετάπτωση , glasstransition) στην θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g . Σε θερμοκρασίες κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης τα πολυμερή συμπεριφέρονται ως σκληρά υαλώδη υλικά ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης έχουμε μεγάλη μείωση του μέτρου ελαστικότητας .

1.2 Φθοριούχα πολυμερή

Το φθόριο είναι ένα από τα πιο δραστικά στοιχεία στην φύση. Δύο άτομα φθορίου σχηματίζουν ομοιοπολικό δεσμό σχηματίζοντας το διατομικό μόριο, διφθόριο. Η μελέτη του ήταν εξαιρετικά δύσκολη καθώς το διφθόριο είναι δηλητηριώδες αέριο και έτσι ήταν πολύ δύσκολο να απομονωθεί. Ερευνητές το 1930 στην Γερμανία κατάφεραν να συνθέσουν αέριο τετραφθοροαιθυλενίου (tetrafluoroethylene) και το πρώτο φθοριωμένο πολυμερές που δημιουργήθηκε το 1934 ήταν το πολυχλωροτριφθοροαιθυλένιο (PCTFE). Η ανακάλυψη του πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) το 1938 έδωσε τελικά την ώθηση στην έρευνα των φθοριωμένων πολυμερών λόγω των εξαιρετικών του ιδιοτήτων όπως χαμηλό συντελεστή τριβής, μεγάλη χημική και θερμική σταθερότητα συνδυαζόμενες με εξαιρετικά καλές διηλεκτρικές ιδιότητες. Το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (Teflon) ανακαλύφθηκε τυχαία από τον Roy Plunkett και την ομάδα του κατά την διεξαγωγή πειραμάτων με τετραφθοροαιθυλένιο και λόγω των ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκε για διάφορες χρήσεις όπως σωληνώσεις, βαλβίδες, οπτικές ίνες, χειρουργικά εμφυτεύματα και ως αντικολλητικό υλικό σε επιστρώσεις για μαγειρικά σκεύη.

Μέχρι σήμερα διάφοροι τύποι φθοριούχων πολυμερών έχουν ερευνηθεί. Ομοπολυμερή που μπορεί να είναι φθοριωμένα στην κύρια αλυσίδα, στα άκρα της πολυμερικής αλυσίδας ή στις πλευρικές ομάδες καθώς και υπερφθοριωμένα ιονομερή (όπου ένα υπερφθοριωμένο τμήμα στην πλευρική αλυσίδα τερματίζεται από μια ιοντική ομάδα) έχουν μελετηθεί. Φθοριωμένες κύριες αλυσίδες συνδυάζονται με μη φθοριωμένες για τον σχηματισμό συμπολυμερών κατά συστάδες (diblock, multiblock).

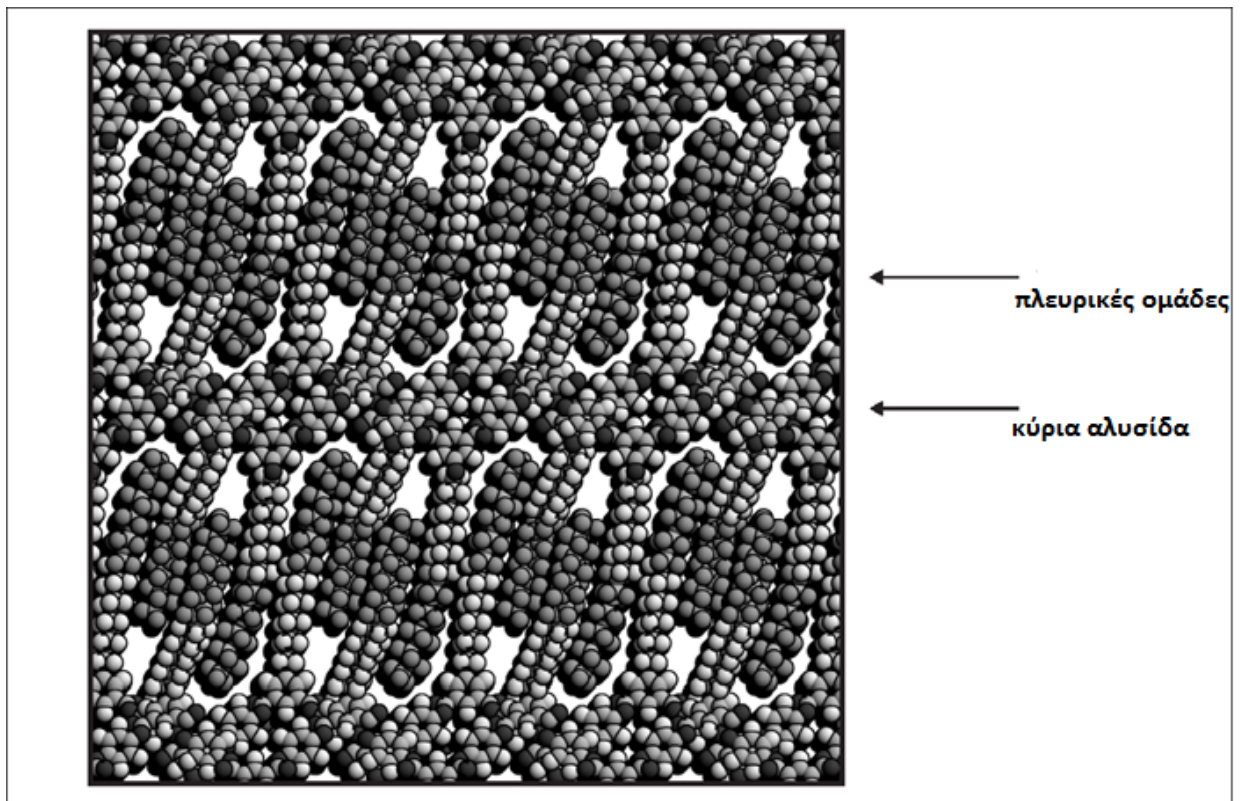
Τα πολυμερή που περιέχουν φθόριο είναι γνωστά για τις ιδιαίτερες ιδιότητές τους λόγω της μικρής επιφανειακής ενέργειας. Τέτοια πολυμερή παράγονται σε λεπτά φιλμ και λόγω των ιδιοτήτων τους και της βελτιωμένης εικόνας της επιφάνειας των τμημάτων του πολυμερούς που περιέχουν φθόριο έχουν προοπτικές σε εφαρμογές για αντιθερμικά, χημικά αδρανή, μονωτικά και υδατοαπωθητικά υλικά. Τα φθοριωμένα πολυμερή δεν διαλύονται εύκολα. Για να βελτιωθεί η διαλυτότητα των φθοριωμένων πολυμερών παράγονται υβριδικές ενώσεις με μη φθοριωμένα τμήματα.

Η ενσωμάτωση φθοριωμένων τμημάτων στα πολυμερή επιτυγχάνεται με διάφορες τεχνικές :

- παρουσία φθοριωμένων τμημάτων στην κύρια αλυσίδα
- τροποποίηση των ακραίων ομάδων της πολυμερικής αλυσίδας με φθοριωμένα παράγωγα

- φθορισμός των πλευρικών αλυσίδων του πολυμερούς

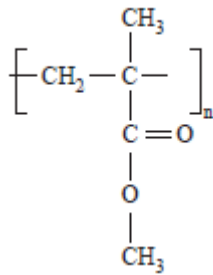
Σε φθοριωμένα πολυμερή με φθόριο στις πλευρικές αλυσίδες παρατηρήθηκε ότι οργανώνονται σε στρώματα με τις κύριες αλυσίδες να ξεχωρίζουν από τις πλευρικές ομάδες (εικόνα 1.4) . Αυτή η εξαιρετικά οργανωμένη δομή του όγκου του πολυμερούς ίσως να προκαλεί μια αντίστοιχα οργανωμένη δομή στην επιφάνεια του πολυμερούς στην οποία να οφείλεται και η εμφάνιση τόσο μικρής επιφανειακής ενέργειας .



Surface structure of fluorinated polymers and block copolymers
D Pospiech, D Jehnichen, A Gottwald, L Haubler, W Kollig, K Grundke, A Janke, S Schmidt and C Werner

Εικόνα 1.4 μοριακό μοντέλο δομής φθοριούχων πολυμερών

1.3 Πολυμεθυλικός μεθυλεστέρας (PMMA)



Το PMMA είναι άμορφο πολυμερές, άχρωμο και διάφανο με πολύ μεγάλη ανθεκτικότητα στην υπεριώδη ακτινοβολία. Χρησιμοποιείται ως εναλλακτικό υλικό για το γυαλί αφού δεν θρυμματίζεται, έχει μεγάλη αντοχή στην κρούση και επιτρέπει την διέλευση της φωτεινής ακτινοβολίας. Το ατακτικό PMMA εμφανίζει υαλώδη μετάβαση στην θερμοκρασία 85° - 110°C και ακόμα έναν μηχανισμό (β-μετάβαση) στους 20 °C.

1.4 Φθοριωμένο PMMA

Για ημιφθοριωμένες δομικές μονάδες ομοιοπολικά συνδεδεμένες με υπερφθοροαλκυλομάδες με γενικό τύπο $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ είναι γνωστό ότι δημιουργούν ισχυρό διαχωρισμό φάσης. Αν προστεθούν ως υποκατάστατα σε κύριες πολυμερικές αλυσίδες, η αυτοοργάνωση των πλευρικών αλυσίδων προκαλεί τον σχηματισμό περιοδικών νανοδομών στις οποίες οι πλευρικές αλυσίδες τακτοποιούνται σε στρώματα με καθορισμένες αποστάσεις d.

Όταν έχουμε συμπολυμερή που αποτελούνται από πολυμεθακρυλικό μεθυλεστέρα και φθοριωμένο πολυμεθακρυλικό εστέρα (PMMA-PSFMA) έχουμε και έναν δεύτερο διαχωρισμό φάσης που οφείλεται στην μίξη των διαφορετικών δομικών μονάδων, εκτός από τον διαχωρισμό φάσης που οφείλεται στις πλευρικές αλυσίδες.

Πολυμερή με φθόρια στις πλευρικές αλυσίδες παρουσιάζουν έναν συγκεκριμένο διαχωρισμό φάσης μεταξύ του σκελετού του πολυμερούς και των πλευρικών αλυσίδων. Ο σχηματισμός αυτός μπορεί να χαρακτηριστεί ως στρώματα στα οποία εναλλάσσονται οι πλευρικές αλυσίδες με τον σκελετό του πολυμερούς. Αυτή η δομή προκαλεί εξαιρετικά χαμηλή επιφανειακή ενέργεια αφού ο ίδιος σχηματισμός παρατηρείται και στην επιφάνεια του πολυμερούς. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι θερμικές ιδιότητες τέτοιων δομών.

Μεγάλο ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζουν οι δομές που προκαλούνται λόγω του διαχωρισμού φάσης στα συμπολυμερή κατά συστάδες (π.χ. PMMA-PSFMA). Αυτά τα

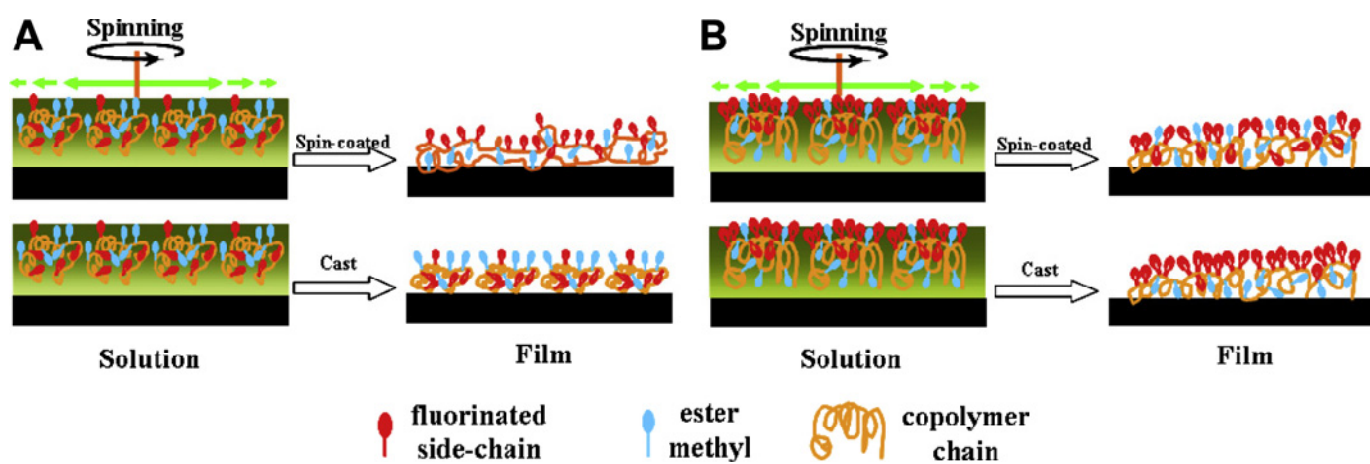
υλικά έχουν μεγάλες προοπτικές για ευρεία χρήση στον τομέα της νανοτεχνολογίας λόγω των περιοδικών μορφολογικών δομών που σχηματίζουν .

Με μετρήσεις ακτινών Χ αποδείχθηκε η εμφάνιση διαχωρισμού φάσης σε αυτά τα συμπολυμερή κατά συστάδες με τα στρώματα που δημιουργούνται να απέχουν 10-20nmγια μικρά μοριακά βάρη και αποστάσεις μεγαλύτερες από 45nm για μεγαλύτερα μοριακά βάρη . Επίσης τα στρώματα που δημιουργούνται λόγω του διαχωρισμού φάσεως που οφείλεται στις πλευρικές αλυσίδες απέχουν μεταξύ τους περίπου 3.1nm .

1.4.1 Ιδιότητες της επιφάνειας ημιφθοριούχων πολυμερών

Οι ιδιότητες της επιφάνειας των πολυμερών όπως η διαβρεξιμότητα , η προσκόλληση και η προσρόφηση καθορίζεται από τις δομές που σχηματίζονται στην επιφάνεια του πολυμερούς . Για αυτόν τον λόγο έχει μεγάλη σημασία η κατανόηση και ο έλεγχος των χημικών επιφανειακών δομών .

Οι φθοριούχες επιφάνειες των πολυμερικών φιλμ έχουν ξεχωριστά χαρακτηριστικά όπως χαμηλή επιφανειακή ενέργεια , χαμηλή διαβρεξιμότητα , χαμηλή πρόσφυση, και χαμηλό συντελεστή τριβής που οφείλονται όχι μόνο στην κάλυψη της επιφάνειας από τις φθοριωμένες ομάδες αλλά και από τον τρόπο που αυτές οργανώνονται σχηματίζοντας δομές . Αυτές οι επιφανειακές δομές μπορούν να ελεγχθούν από τον έλεγχο των συνθηκών σχηματισμού των φιλμ όπως το είδος του διαλύτη και η μέθοδος παρασκευής.Επίσης σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό των επιφανειακών δομών παίζει και η περιεκτικότητα των φθοριωμένων μονομερών στο πολυμερές .



JournalofColloidandInterfaceScience 349 (2010) 205–214

Εικόνα 1.5.Σχηματική αναπαράσταση της συμπεριφοράς των αλυσίδων με (Α) μικρή (Β) μεγάλη περιεκτικότητα σε FMA

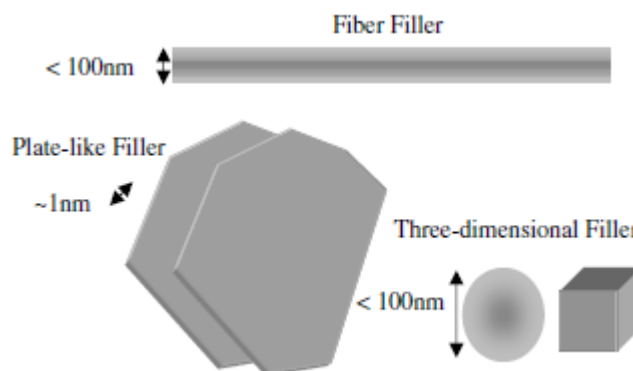
1.5 Νανοσύνθετα υλικά

Σύνθετα υλικά αποκαλούνται τα υλικά που αποτελούνται συνήθως από δύο διακριτές φάσεις έτσι ώστε το υλικό που προκύπτει να έχει διαφορετικές ιδιότητες από αυτές των φάσεων που το αποτελούν. Οι συνεχείς φάσεις του υλικού ονομάζονται μήτρες (matrices) ενώ οι ασυνεχείς φάσεις εγκλείσματα (fillers). Απαραίτητη προϋπόθεση είναι να υπάρχει επάρκεια και των δύο φάσεων (ή περισσοτέρων), δηλαδή περιεκτικότητα περισσότερο από 5%.

Νανοσύνθετα θεωρούνται τα υλικά στα οποία το έγκλεισμα έχει τουλάχιστον μια διάσταση μικρότερη των 100 nm. Τα νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και πολλές φορές παρουσιάζουν ιδιότητες λόγω των εγκλεισμάτων που δεν υπήρχαν στην αρχική μήτρα (όπως η εμφάνιση αγωγιμότητας σε νανοσύνθετα πολυμερή). Επίσης σημαντικό είναι ότι η επίτευξη των βελτιωμένων ιδιοτήτων γίνεται με χαμηλά ποσοστά εγκλεισματος εξαιτίας του μεγάλου λόγου επιφάνειας/όγκου των εγκλεισμάτων. Έτσι και η μήτρα διατηρεί την μακροσκοπική ομοιογένειά της.

1.5.1 Χαρακτηριστικές Γεωμετρίες εγκλεισμάτων

- Εγκλείσματα που έχουν μια μόνο διάσταση στην νανοσκοπική κλίμακα. Εγκλείσματα της κατηγορίας αυτής είναι οι φυλλόμορφοι πυλοί.
- Εγκλείσματα που έχουν δύο διαστάσεις στην νανοσκοπική κλίμακα. Συνηθισμένο παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα.
- Εγκλείσματα που έχουν και τις τρεις διαστάσεις στην νανοσκοπική κλίμακα. Τέτοια εγκλείσματα είναι τα σφαιρικά νανοσωματίδια όπως πυριτία, αλουμίνα κ.τ.λ.



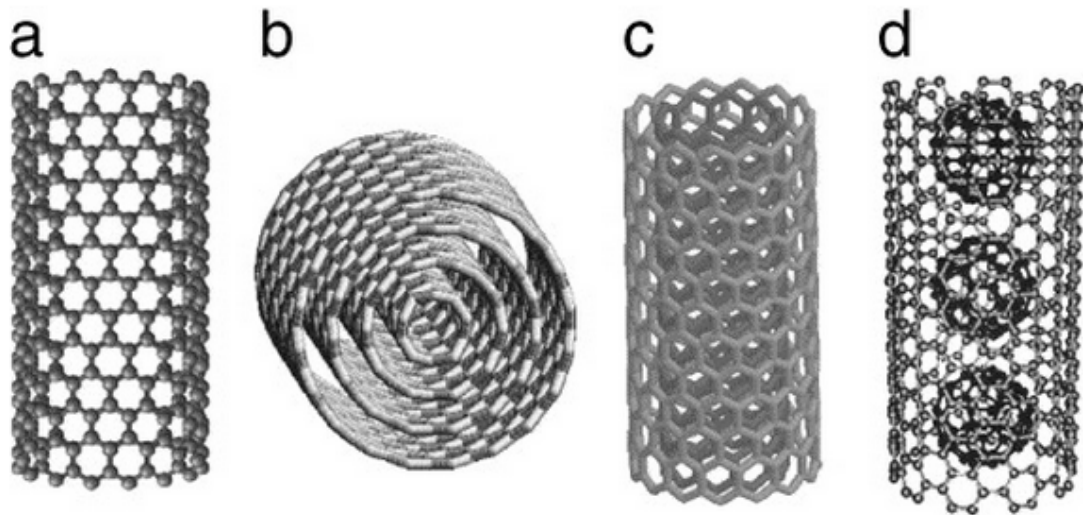
Εικόνα 1.6

Nanocomposite Science and Technology. Edited by P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun
Copyright © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 3-527-30359-6

1.6 Νανοσωλήνες άνθρακα

Το 1960 ο Roger Bacon ανακάλυψε μια πρώιμη μορφή των νανοσωλήνων άνθρακα που έμοιαζαν στην δομή με τους σύγχρονους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος αν και είχαν μεγαλύτερες διαστάσεις . Η εφεύρεση και ο χαρακτηρισμός των νανοσωλήνων άνθρακα όπως τους γνωρίζουμε σήμερα έγινε από τον Sumio Iijima το 1991 . Αν και οι νανοσωλήνες άνθρακα είχαν παρατηρηθεί και παλιότερα η εργασία του Sumio Iijima έδωσε πρωτοφανή ώθηση στην έρευνά τους . Ο συνδυασμός των μηχανικών ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα τους κάνει τόσο ξεχωριστούς στην χρήση τους ως εγκλείσματα.

Ένας νανοσωλήνας άνθρακα μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ένα φύλλο γραφίτη τυλιγμένο ώστε να σχηματίζει έναν κούφιο σωλήνα και τα άκρα του καλύπτονται από μισά φουλλερένια . Οι πρώτοι νανοσωλήνες που παρατηρήθηκαν ήταν νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος , (multi-walled nanotubes , MWNT) οι οποίοι αποτελούνται από ομοαξονικά φύλλα γραφενίου με μικρή απόσταση μεταξύ των φύλλων (περίπου 0,34 nm) . Ένα ακόμα σημαντικό είδος νανοσωλήνων άνθρακα είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (single-walled nanotubes , SWNT)



Εικόνα 1.7

Materials Science and Engineering: C, Volume 23, Issues 1–2, M.S. Dresselhaus, Y.M. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A.G. Souza Filho, M.A. Pimenta, R. Saito, G. Samsonidze, G. Dresselhaus 15 January 2003

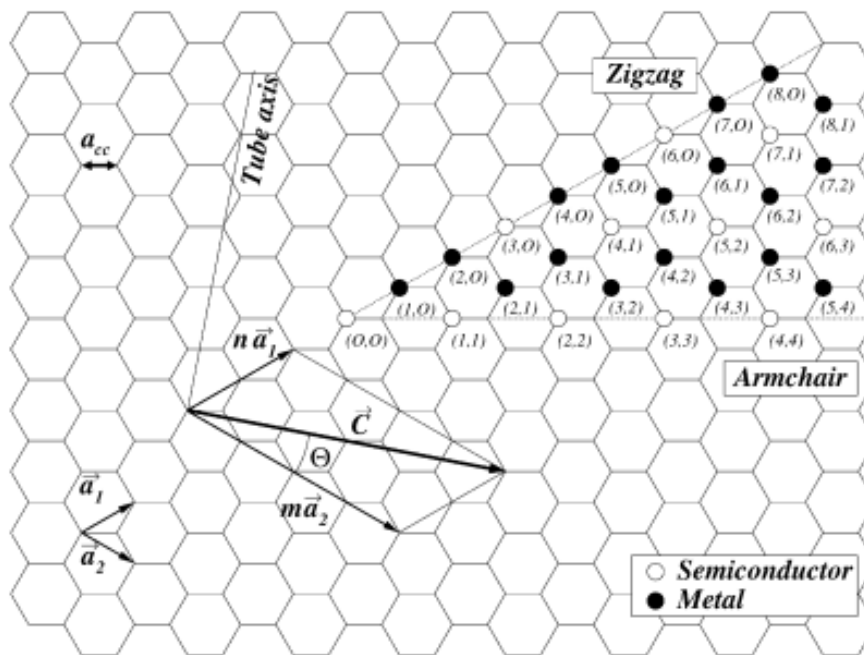
Σχηματική απεικόνιση : a) νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος b) νανοσωλήνα άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος c) νανοσωλήνα άνθρακα διπλού τοιχώματος d) νανοσωλήνα άνθρακα με φουλλερένια στο εσωτερικό του .

Ανάλογα με την ελίκωση και τις διαστάσεις των νανοσωλήνων άνθρακα αλλάζει σημαντικά η ηλεκτρονική τους δομή . Έτσι μπορούν να είναι είτε μεταλλικά είτε ημιαγώγιμα υλικά .

Ένα φύλλο γραφενίου μπορεί να τυλιχτεί με διάφορους τρόπους σχηματίζοντας έτσι διαφορετικά είδη νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος . Η δομή τους μπορεί να περιγραφεί από το διάνυσμα :

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \text{ (Διάνυσμα χειρομορφίας , chiralvector)}$$

όπου n , m ακέραιοι και \vec{a}_1 , \vec{a}_2 διανύσματα πλέγματος του γραφίτη όπως φαίνεται στο σχήμα .



Εικόνα 1.8 Characterization methods of carbon nanotubes T. Belin, F. Epron 9 February 2005

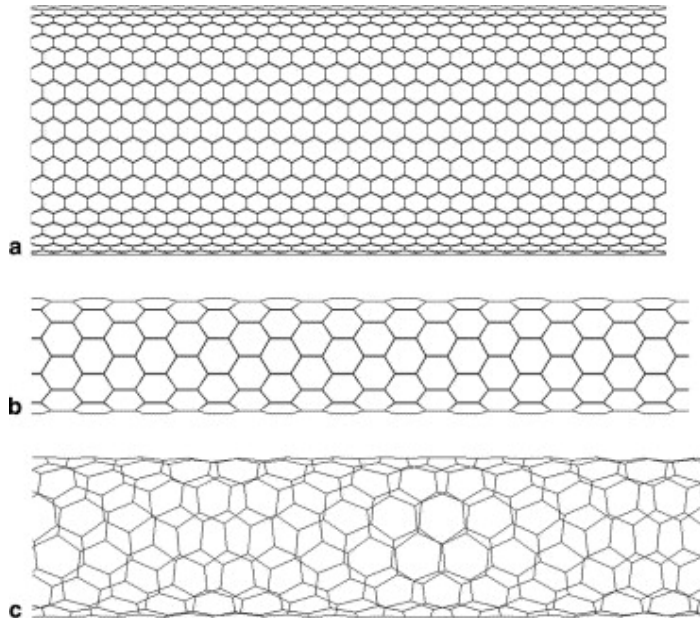
Η γωνία θ είναι η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ των διανυσμάτων \vec{a}_2 και \vec{C} και ισούται με :

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{m\sqrt{3}}{m + 2n} \right)$$

Έτσι προκύπτουν τρεις μορφές νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος :

- Αν $n=m$, άρα $\theta = 30^\circ$, ο νανοσωλήνας ανήκει στην κατηγορία **armchair**
- Αν n ή m ισούται με μηδέν ανήκει στην κατηγορία **zig-zag**
- Για οποιεσδήποτε διαφορετικές τιμές των n , m ανήκουν στην κατηγορία **chiral**

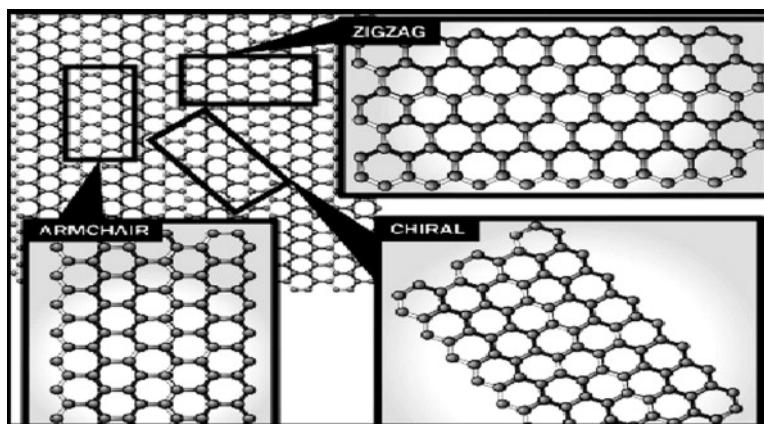
Οι νανοσωλήνες άνθρακα τύπου armchair έχουν μεταλλικό χαρακτήρα πάντα . Όλοι οι υπόλοιποι είναι ημιαγωγοί εκτός αν $n - m = 3\lambda$, όπου $\lambda \neq 0$, που είναι ημιαγωγοί πολύ μικρού χάσματος ή αλλιώς ημιμέταλλα . Οι διάφορες μορφές των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος φαίνονται στο παρακάτω σχήμα :



Εικόνα 1.9(a) armchair (b) zig-zag (c) chira

Prediction of Young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modeling Michele Meo Marco Rossi Department of Mechanical Engineering, University of Bath, Claverton Down, Bath BA2 7AY, United Kingdom

Στη νεότερη εικόνα φαίνεται πως προκύπτουν αυτές οι μορφές ανάλογα με τον τρόπο (διεύθυνση) τυλίγματος του φύλλου γραφενίου .

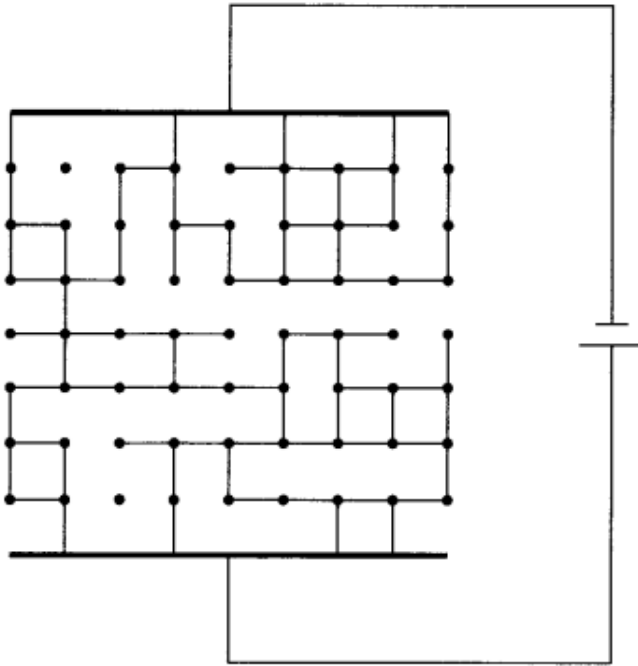


Εικόνα 1.10

Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterization Ahmad Aqeel Kholoud M.M. Abou El-Nour^b, Reda A.A. Ammar^c, Abdulrahman Al-Warthan^c

1.7 Θεωρία διαφυγής Percolation Theory

Μπορούμε να φτιάξουμε αγώγιμα υλικά από μονωτική μήτρα και αγώγιμα εγκλείσματα όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα. Ένα απλό παράδειγμα της θεωρίας διαφυγής στις 2 διαστάσεις είναι το παρακάτω κύκλωμα :



Percolation, Second edition, Springer 1999 by Geoffrey Grimmett

Εικόνα 1.11

Κάθε θέση του δικτύου συνδέεται με τις γειτονικές θέσεις μέσω ενός αγώγιμου σύρματος. Έτσι σχηματίζεται ένα δίκτυο. Αρχικά όταν κανένα κομμάτι σύρματος δεν έχει κοπεί το κύκλωμα διαρρέεται από ρεύμα. Σταδιακά αρχίζουμε και κόβουμε με τυχαίο τρόπο τα αγώγιμα σύρματα. Όταν θα έχουν κοπεί περισσότερα από τα μισά σύρματα το κύκλωμα δεν θα διαρρέεται από ρεύμα. Φαινόμενα σαν αυτό όπου παρατηρείται μια απότομη αλλαγή φάσης εξηγεί η θεωρία διαφυγής. Τέτοια φαινόμενα παρατηρούνται σε πολλούς τομείς της επιστήμης όπως η ροή υγρών μέσα σε πορώδη υλικά, η εξάπλωση της φωτιάς σε ένα δάσος, η μετάδοση ασθνειών στον πληθυσμό και άλλα.

Έτσι με την θεωρία διαφυγής μπορεί να περιγραφεί και η μετάβαση από μονωτική σε αγώγιμη φάση ενός νανოსύνθετου υλικού με μονωτική μήτρα και αγώγιμα εγκλείσματα. Η θεωρία διαφυγής προβλέπει, για ένα νανοςύνθετο υλικό με πολυμερική μήτρα και νανοσωλήνες άνθρακα, για την αγωγιμότητα την εξίσωση :

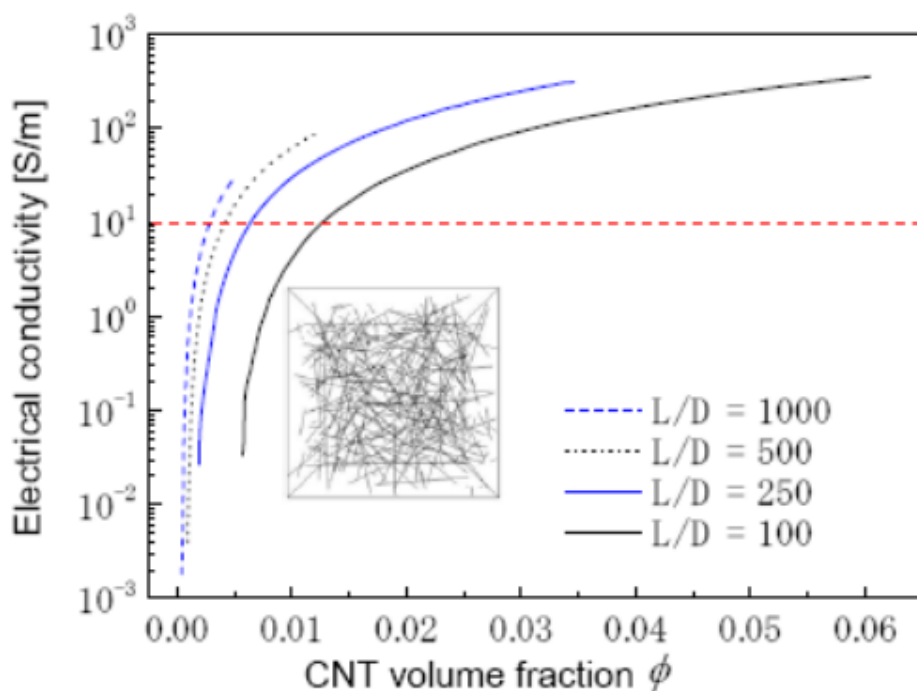
$$\sigma_{CNTs} = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^t$$

Όπου φ_c το κατώφλι αγωγιμότητας, t και σ_0 παράμετροι, φ το ογκομετρικό κλάσμα του εγκλείσματος.

Αυτή η εξίσωση αναφέρεται σε ένα απλοϊκό μοντέλο που έχουν γίνει κάποιες παραδοχές :

- Ο νανοσωλήνας άνθρακα θεωρείται ως ευθύς κύλινδρος ενώ στην πραγματικότητα μέσα στην μήτρα το σχήμα του είναι τυχαίο και καμπύλο.
- Δεν έχουν ληφθεί υπόψη τα συσσωματώματα νανοσωλήνων άνθρακα που δημιουργούνται μέσα στην μήτρα.
- Αναφέρεται σε νανοσωλήνες άνθρακα με πηλίκο μήκους/διαμέτρου (aspectratio) $L/D = 100$, L το μήκος του νανοσωλήνα και D η διάμετρος του

Το πηλίκο μήκους/διαμέτρου επηρεάζει σημαντικά το κατώφλι αγωγιμότητας. Συγκεκριμένα όσο το πηλίκο μήκους/διαμέτρου αυξάνεται μειώνεται το κατώφλι αγωγιμότητας.

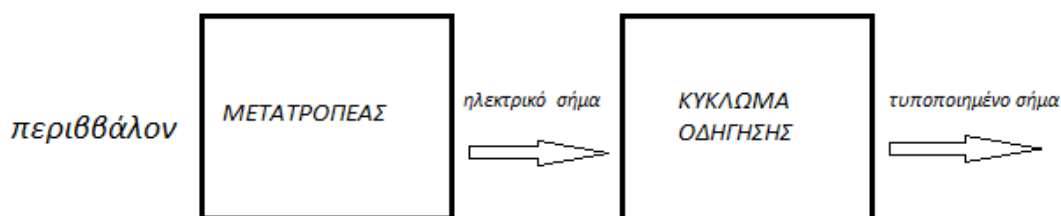


ELECTRICAL PROPERTIES OF A CARBON NANOTUBE/POLYMER NANOCOMPOSITE AND ITS APPLICATION AS HIGHLY SENSITIVE STRAIN SENSORS Ning Hu1, Zen Masuda and Hisao Fukunaga Department of Aerospace Engineering, Tohoku University,

Εικόνα 1.12 Αγωγιμότητα νανοσύνθετου υλικού για νανοσωλήνες άνθρακα με διάφορες τιμές πηλίκου μήκους/διαμέτρου

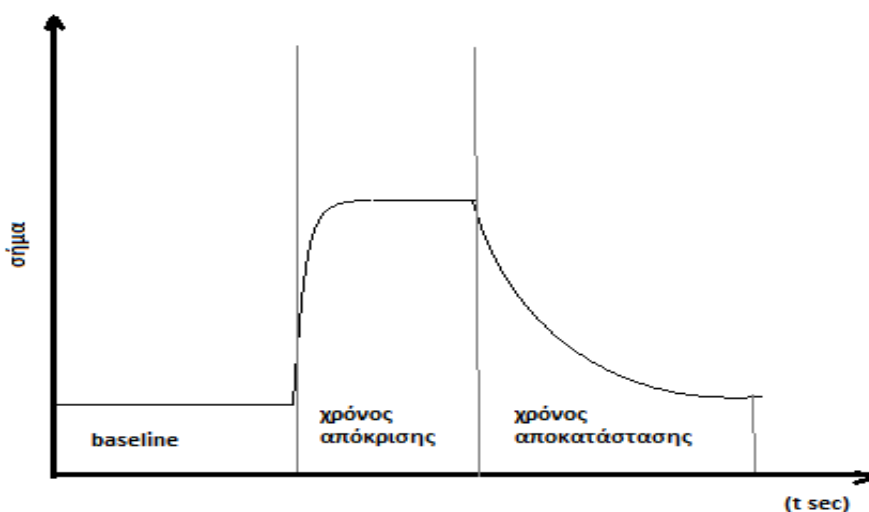
1.8 Θεωρία Αισθητήρων

Αισθητήρας είναι μια συσκευή μέτρησης που μετατρέπει μία αλλαγή ενός μακροσκοπικού μεγέθους (αντίσταση , φώς , πίεση , θερμοκρασία) σε ανιχνεύσιμο ηλεκτρικό σήμα . Στην συνέχεια το ηλεκτρικό σήμα μετατρέπεται σε κάποιο τυποποιημένο σήμα . Το ερέθισμα που μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα μπορεί να αντιστοιχεί σε βιολογικές , χημικές ή φυσικές ιδιότητες του περιβάλλοντος του αισθητήρα . Το πρώτο και βασικό τμήμα ενός αισθητήρα ονομάζεται μετατροπέας . Καθότι ο μετατροπέας μετατρέπει το μακροσκοπικό σήμα σε ηλεκτρικό η λειτουργία του είναι κρίσιμη για την ποιότητα του αισθητήρα . Καθορίζει την αποδοτικότητα, την ακρίβεια , την επαναληψιμότητα και την διάρκεια ζωής ενός αισθητήρα . Ο μετατροπέας ακολουθείται από ένα κύκλωμα που μετατρέπει το ηλεκτρικό σήμα σε κάποιο σήμα τυποποιημένης μορφής .



Βασικές παράμετροι για την ποιότητα των αισθητήρων είναι :

- Η απόκριση(response)
- Η επιλεκτικότητα (selectivity)
- Η ευαισθησία (sensitivity)
- Ο χρόνος αποκατάστασης και ο χρόνος απόκρισης



Εικόνα 1.13

Στατιστικά χαρακτηριστικά αισθητήρων :

- Διακριτική ικανότητα αισθητήρα .
Δηλαδή η ελάχιστη μεταβολή ενός μακροσκοπικού μεγέθους που μπορεί να ανιχνεύσει ένας αισθητήρας.
- Επαναληψιμότητα .
Δηλαδή η ικανότητα ενός αισθητήρα να δίνει την ίδια τιμή μέτρησης πολλές φορές για όμοια μεταβολή του μακροσκοπικού μεγέθους .
- Μονοτονικότητα της συνάρτησης μεταφοράς .
Δηλαδή η συνάρτηση μεταφοράς να είναι πάντα φθίνουσα ή αύξουσα ως προς την αύξηση του μετρούμενου μεγέθους.
- Ευαισθησία .
Ορίζεται ως η παράγωγος της συνάρτησης μεταφοράς ως προς τη μετρήσιμη φυσική ποσότητα για συγκεκριμένη τιμή αυτής .
- Πλήρης κλίμακα εισόδου.
Είναι η μέγιστη μεταβολή του μετρήσιμου μακροσκοπικού μεγέθους που μπορεί να μετρηθεί με σχετική ακρίβεια από τον ανιχνευτή .
- Πλήρης κλίμακα εξόδου.
Ορίζεται ως η διαφορά των τιμών εξόδου του αισθητήρα για την μέγιστη και την ελάχιστη δυνατή ανιχνεύσιμη τιμή του φυσικού μεγέθους .
- Σφάλματα βαθμονόμησης.
Τα σφάλματα βαθμονόμησης οφείλονται σε κακή βαθμονόμηση της κλίμακας του αισθητήρα , συνήθως λόγω έλλειψης αρκετών πειραματικών σημείων κατά την βαθμονόμηση .
- Υστέρηση.
Ορίζεται ως η απόκλιση ενός αισθητήρα όταν μετράται η ίδια μεταβολή προσεγγισμένη από αντίθετες κατευθύνσεις .
- Συστηματικά σφάλματα.
Τα συστηματικά σφάλματα μπορεί να οφείλονται σε διάφορους λόγους :
 - μεταβολή θερμοκρασίας
 - αλλαγές στην χημική σύνθεση του αισθητήρα
 - μεταβολή της μετρήσιμης ποσότητας λόγω της επίδρασης της μέτρησης σε αυτήν
- Τυχαία σφάλματα ή αλλιώς θόρυβος

Συνήθως οι αισθητήρες χωρίζονται σε κατηγορίες ανάλογα τη μορφή ενέργειας που μεταφέρει το σήμα , σε μηχανικούς , μαγνητικούς , ηλεκτρικούς , θερμικούς , , ακτινοβολίας και χημικούς αισθητήρες .

1.8.1 Χημικοί αισθητήρες

Οι χημικοί αισθητήρες αποτελούνται από δύο βασικά μέρη. Μια θέση χημικής αναγνώρισης μιας ουσίας αποτελούμενη συνήθως από κάποιο ευαίσθητο υλικό (υποδοχέας) συνδεδεμένη σε σειρά με έναν μετατροπέα ενέργειας (transducer). Ο σκοπός τους είναι η αναγνώριση ουσιών που βρίσκονται στο περιβάλλον, είτε σε υγρή είτε σε αέρια φάση, πιθανότατα συνδυασμένες με πολλές άλλες ουσίες. Στόχος είναι η ποιοτική αλλά και η ποσοτική ανάλυση. Οι τεχνολογικές εφαρμογές των χημικών αισθητήρων καλύπτουν μεγάλο εύρος όπως η ανίχνευση βλαβερών ή δηλητηριωδών αερίων, έλεγχος πόσιμου νερού, κ.α.

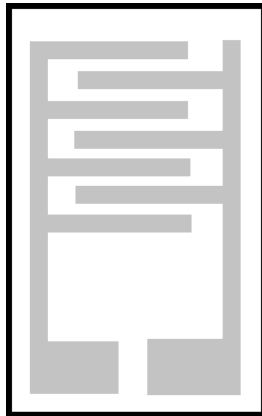
Ανάλογα την αρχή λειτουργίας τους οι χημικοί αισθητήρες χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες :

- **Θερμικοί.**
Η ανίχνευση επιτυγχάνεται από την έκλυση θερμότητας κατά την χημική αντίδραση της προς ανίχνευση ουσίας με τον υποδοχέα.
- **Οπτικοί.**
Στηρίζονται στις ιδιότητες της ανάκλασης, απορρόφησης, αλλαγής του δείκτη διάθλασης, κ.α.
- **Μάζας.**
 - Αισθητήρες ακουστικώνκυμάτων κύριας μάζας
 - Αισθητήρες επιφανειακών ακουστικών κυμάτων
 - Αισθητήρες διατμητικής κατάστασης οριζόντιας πλάκας
- **Ηλεκτροχημικοί.**
 - Αμπερομετρικούς
 - Ποτενσιομετρικούς
 - Πυκνωτών
 - Αντίστασης

Χημικοί αισθητήρες αερίου τύπου αντίστασης

Στην παρούσα εργασία ασχοληθήκαμε με πολυμερικούς χημικούς αισθητήρες για την ανίχνευση υγρασίας και διαφόρων άλλων αερίων. Χρησιμοποιήσαμε νανοσύνθετο πολυμερές με νανοσωλήνες άνθρακα ώστε να γίνει αγώγιμο το πολυμερές. Ανάλογοι αισθητήρες μπορούν να χρησιμοποιούν ενδογενώς αγώγιμα πολυμερή. Το πολυμερές (PSFMMA) εναποτίθεται πάνω σε μονωτικό στρώμα με κατάλληλα ηλεκτρόδια για την μέτρηση της αντίστασης. Οι επαφές μπορεί να είναι δυο ηλεκτρόδια σε μικρή απόσταση είτε να έχουν την γεωμετρία ενδοπλεκόμενων

ηλεκτροδίων (interdigitated electrodes) .Στην δεύτερη τεχνική επιτυγχάνεται αύξηση της επιφάνειας επαφής του πολυμερούς με τα ηλεκτρόδια . Η έκθεση του πολυμερούς σε κάποιο αέριο προκαλεί μεταβολή της αντίστασης . Η ειδική αντίσταση του αισθητήρα δεν είναι εύκολο να υπολογιστεί λόγω των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των δομών που όμως δεν είναι αναγκαίος υπολογισμός για την λειτουργία του , αφού μας ενδιαφέρει η μεταβολή της αντίστασης .Έτσι η λειτουργία αυτών των αισθητήρων είναι σχετικά απλή χωρίς περίπλοκα ηλεκτρονικά . Για αυτόν τον λόγο τέτοιοι αισθητήρες μπορεί να είναι και φορητοί .



Εικόνα 1.14Γεωμετρία ενδοπλεκόμενων ηλεκτροδίων

2.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

2.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης –DSC

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης είναι μια θερμικής ανάλυσης τεχνική που εξετάζει πώς επηρεάζεται η θερμοχωρητικότητα ενός υλικού με την θερμοκρασία . Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι περισσότερο τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών και φυσικών μετρήσεων παρά τεχνικές χημικής ανάλυσης. Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης χρησιμοποιείται για την μελέτη των μεταπτώσεων φάσης στα πολυμερή (τήξη , κρυσταλλικές μεταπτώσεις , υαλώδη μετάβαση) . Σε σχέση με άλλες πειραματικές τεχνικές με παρόμοια λειτουργία έχει αρκετά πλεονεκτήματα :

- Είναι σχετικά απλές πειραματικές τεχνικές
- Δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα δείγματος
- Το δοκίμιο μπορεί να είναι σε οποιαδήποτε φυσική μορφή , μέγεθος και σχήμα
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών
- Ο χρόνος που απαιτείται για μια μέτρηση ποικίλει από λίγα λεπτά ως μερικές ώρες ανάλογα με τον ρυθμό ψύξης ή θέρμανσης που θα επιλεγθεί

Το βασικό μειονέκτημα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης έναντι άλλων φασματοσκοπικών πειραματικών τεχνικών είναι ότι τα αποτελέσματα προκύπτουν από ανάλυση μακροσκοπικών στοιχείων και όχι από πληροφορίες προερχόμενες από μοριακό επίπεδο .

Στην τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας το δοκίμιο καθώς και ένα υλικό αναφοράς τοποθετούνται σε δύο διαφορετικά καψίδια . Οι κυψελίδες βρίσκονται πάνω σε βάση που μπορεί να θερμαίνεται ή να ψύχεται με σταθερό ρυθμό . Η συσκευή προσπαθεί να κρατήσει τα καψίδια στην ίδια θερμοκρασία με μεγάλη ακρίβεια . Η συσκευή θα προσφέρει ενέργεια στο δοκίμιο μας για να διατηρήσει την θερμοκρασία ίση με το δοκίμιο αναφοράς αν χρειαστεί , όπως για παράδειγμα στις αλλαγές φάσης . Αυτή η ενέργεια καταγράφεται από την συσκευή σε θερμογράμματα (διαγράμματα ροής θερμότητας - θερμοκρασίας) .



Εικόνα 2.1 Θερμιδίμετρο Q-20 της TA instruments

2.2 Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσομένου πεδίου -DRS

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσομένου πεδίου έχει ως στόχο την μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων ενός υλικού μέσω της διηλεκτρικής συνάρτησης :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \frac{C^*}{C_0}$$

όπου ω η κυκλική συχνότητα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου στο δείγμα .

Το υλικό τοποθετείται ανάμεσα σε δύο οπλισμούς και σχηματίζεται ένας πυκνωτής . Έπειτα ο πυκνωτής τοποθετείται σε κυψελίδα και εφαρμόζεται εναλλασσόμενη τάση συχνότητας ω . Μέσα στην κυψελίδα η θερμοκρασία ελέγχεται με ροή αζώτου . Στο υλικό υπάρχουν διαφόρων ειδών δίπολα τα οποία προσπαθούν να ακολουθήσουν την τάση . Στην περίπτωση που το πεδίο μεταβάλλεται με το χρόνο, η πόλωση πρέπει να το ακολουθεί , κάτι που δεν γίνεται ακαριαία . Για την πόλωση των δίπολων και την κίνηση των φορτίων απαιτείται ένα χρονικό διάστημα το οποίο εξαρτάται από το μηχανισμό της κίνησης και την μοριακή δομή του υλικού . Με την τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας μελετάται αυτή η απόκριση του δοκιμίου στο εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο . Από τη μέτρηση διαφόρων μεγεθών που χαρακτηρίζουν το ηλεκτρικό κύκλωμα προκύπτουν τα μεγέθη ε' και ε'' .

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αναλυτή κυψελίδα και quartocryosystem της Novocontrol (Novocontrol Alpha dielectric analyzer (10^{-4} - 10^6 Hz) / Quatro cryosystem (-150°C to 400°C)) .

2.2 Τεχνική θερμορευμάτων αποπόλωσης -TSDC

Όπως και στην μέθοδο διηλεκτρικής φασματοσκοπίας , το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στους οπλισμούς ενός πυκνωτή και μέσα σε κυψελίδα . Το δείγμα πολώνεται σε θερμοκρασία που επιλέγουμε T_p , για χρονικό διάστημα t_p , και με τάση V_p . Ο χρόνος που υποβάλλουμε την τάση πρέπει να είναι αρκετός ώστε η πόλωση να βρίσκεται σε ισορροπία με το ηλεκτρικό πεδίο . Ύστερα το υλικό ψύχεται σε θερμοκρασία που πρακτικά τα δίπολα που έχουν πολωθεί μένουν ακίνητα και ο χρόνος αποκατάστασης είναι πολύ μεγάλος . Μετά την ψύξη αφαιρείται η τάση και το δοκίμιο θερμαίνεται με αργό και σταθερό ρυθμό ($3^\circ\text{C}/\text{min}$) . Όταν μεγαλώνει η θερμοκρασία το υλικό αρχίζει σταδιακά να αποπολώνεται δημιουργώντας ένα ηλεκτρικό ρεύμα το οποίο καταγράφει η συσκευή μας . Το αποτέλεσμα που παίρνουμε είναι ένα διάγραμμα που στον οριζόντιο άξονα έχει τις θερμοκρασίες και στον κατακόρυφο άξονα έχει το ρεύμα αποπόλωσης .

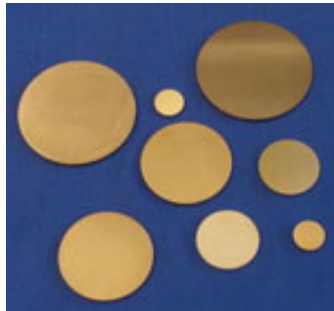
2.2.1 Πειραματική διάταξη TSDC

Η πειραματική διάταξη αποτελείται:

- Κυψελίδα της Novocontrol
- Αντλία κενού
- Dewar αζώτου
- Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας της Novocontrol



Εικόνα 2.3 κυψελίδα της Novocontrol

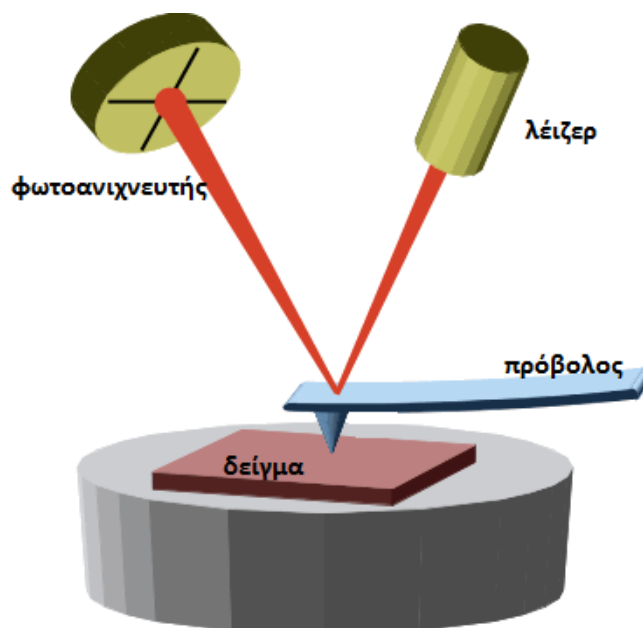


Εικόνα 2.2 σπλισμοί πυκνωτή

2.3 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)

Με την μικροσκοπία ατομικής δύναμης παίρνουμε πληροφορίες για την επιφάνεια του υλικού . Παίρνουμε πληροφορίες για την τοπογραφία του δείγματος μέσω ακίδας που είναι τοποθετημένη στην άκρη ενός προβόλου . Οι μετατοπίσεις του προβόλου που οφείλονται στην αλληλεπίδραση της ακίδας με το δείγμα καταγράφονται με την βοήθεια ακτίνας λέιζερ που καταλήγει σε φωτοανιχνευτές . Υπάρχουν δύο βασικές λειτουργίες . Η λειτουργία επαφής (contactmode) κατά την οποία η ακίδα βρίσκεται συνεχώς σε επαφή με το δείγμα και η λειτουργία διακοπτόμενης επαφής (TappingMode) .

Στην λειτουργία διακοπτόμενης επαφής ο πρόβος , στο άκρο του οποίου είναι τοποθετημένη η ακίδα, εξαναγκάζεται σε ταλαντώσεις με συχνότητες κοντά στην συχνότητα συντονισμού . Στην συνέχεια ο πρόβος ταλαντώνεται με συχνότητα που ορίζουμε πάνω από το δείγμα . Σε αυτήν την μέθοδο επαφή της ακίδας με το δείγμα έχουμε μόνο για ελάχιστο χρονικό διάστημα για κάθε ταλάντωση της ακίδας . Έτσι το δείγμα δεν καταστρέφεται και η λειτουργία διακοπτόμενης επαφής είναι κατάλληλη και για μαλακά υλικά.



Εικόνα 2.4 Σχηματική αναπαράσταση διάταξης AFM

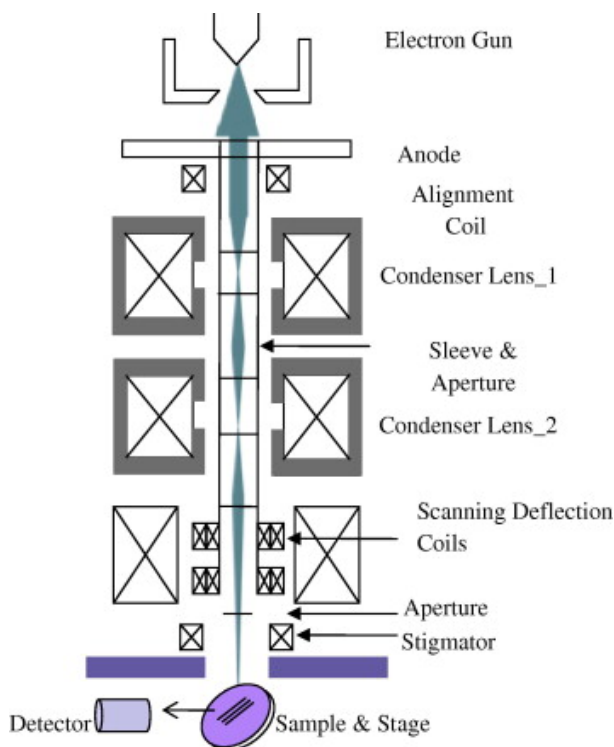
2.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης(SEM)

Η λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου βασίζεται σε μια δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης κινητικής ενέργειας που προσπίπτει στην επιφάνεια του υλικού . Μας δίνει πληροφορίες για την επιφάνεια του δείγματος αλλά και για το εσωτερικό του σε μικρό βάθος . Τα πρωτογενή ηλεκτρόνια προσπίπτουν και μέσω των σκεδάσεων χάνουν σταδιακά όλη την ενέργειά τους .

Από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με τα άτομα του δείγματος που βρίσκονται πάνω ή κοντά στην επιφάνεια καταγράφονται με την βοήθεια ανιχνευτών δευτερογενή ηλεκτρόνια , οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και ακτίνες Χ . Ο χαρακτηρισμός της επιφάνειας του δείγματος γίνεται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που προέρχονται από την επιφάνεια του δείγματος . Καταγράφονται καθώς η δέσμη σαρώνει το δείγμα από κατάλληλους ανιχνευτές . Ομοίως και τα υπόλοιπα ήδη σήματος (οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και οι ακτίνες Χ) ανιχνεύονται από κατάλληλους ανιχνευτές . Για την μελέτη των δειγμάτων με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης απαιτείται η σωστή προετοιμασία τους . Τα δείγματα που εξετάζονται με τη βοήθεια του SEM επικαλύπτονται από ένα στρώμα αγωγικού υλικού. Τέλος το δείγμα τοποθετείται στην μεταλλική βάση με την βοήθεια αγωγικής συγκολλητικής ουσίας .

Συσκευή:

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ένα μικροσκόπιο NovaNanoSEM 230 της εταιρίας FEICompany.

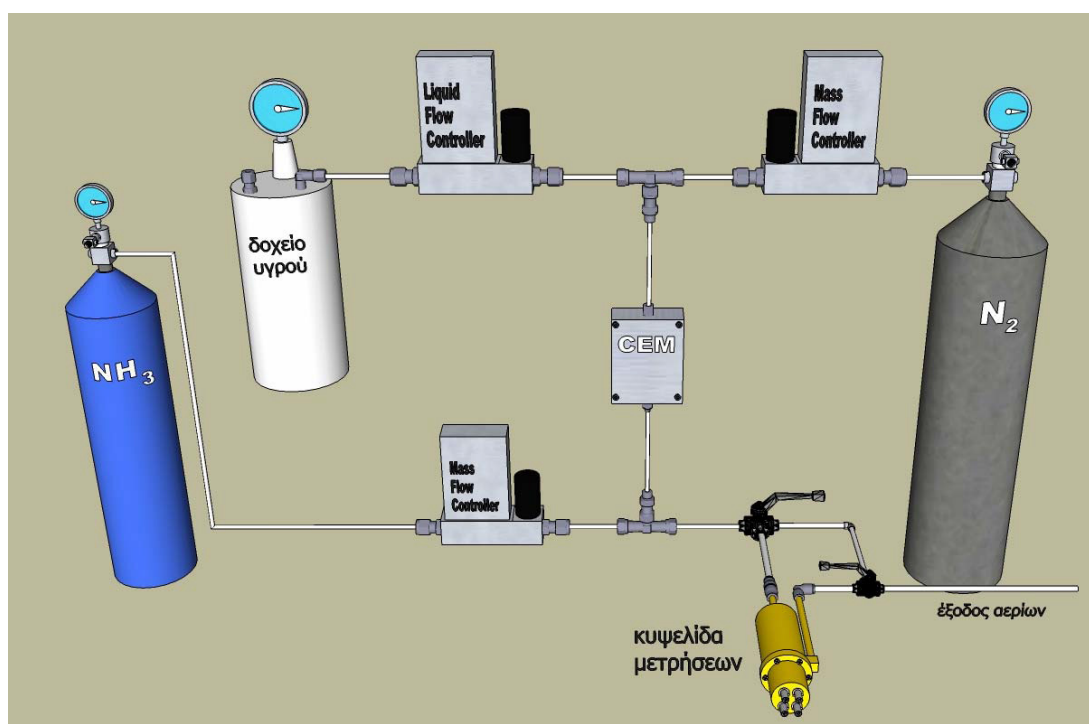


Εικόνα 2.5 Απλοποιημένη διάταξη SEM

Byungwhan Kima,*, Sanghee Kwona Dong Hwan Kim (2010)
Optimization of optical lens-controlled scanning electron microscopic resolution using generalized regression neural network and genetic algorithm

2.5 Διάταξη χαρακτηρισμού αισθητήρων

Για τον χαρακτηρισμό αισθητήρων αρχικά απαιτείται μια διάταξη που θα μπορεί να φτιάξει μίγμα αερίων με πολύ μεγάλη ακρίβεια καθώς θέλουμε να γνωρίζουμε ακριβώς την ατμόσφαιρα που βρίσκεται ο αισθητήρας. Επίσης απαιτείται να υπάρχει η δυνατότητα για δημιουργία μίγματος με μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων αλλά και με τρόπο σταθερό και επαναλήψιμο. Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής του Χρήστου Πανδή δημιουργήθηκε στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας ένα σύστημα ανάμειξης αερίων (σχήμα ;σερφ).



Εικόνα 2.6 Διάταξη ελέγχου αισθητήρων αερίου

Η διάταξη αποτελείται από :

- έναν μετρητή/ελεγκτή ροής αερίου (MassFlowController) για τη ρύθμιση της ροής του φέροντος αερίου (N_2), εύρους από 20 ml/min έως 1000 ml/min
- έναν μετρητή/ελεγκτή ροής υγρού (LiquidFlowController), εύρους από 40 mg/h έως 2 g/h
- έναν μετρητή/ελεγκτή ροής αερίου (MassFlowController) για τη ρύθμιση της ροής του αναλυτή (NH_3), εύρους από 20 μ l/min έως 1 ml/min
- μια συσκευή δημιουργίας ατμών (ControlledEvaporationandMixing-CEM)

Για το υγρό του οποίου θέλουμε να διοχετεύσουμε τους ατμούς στην κυψελίδα στην οποία βρίσκεται ο αισθητήρας η εξάτμιση και η μίξη ρυθμίζεται από το CEM(controlled evaporation and mixing-CEM) . Το υγρό βρίσκεται σε ανοξείδωτο αεροστεγές δοχείο με πίεση 3 barπου προκαλείται από κάποιο αδρανές αέριο (επιλέχθηκε το ήλιο (He) με κριτήριο τη μικρότερη διαλυτότητα που παρουσιάζει στο νερό και σε άλλα υγρά) . Με την βοήθεια θερμαντήρα μπορούν να επιτευχθούν θερμοκρασίες έως 200 °C στον θάλαμο που γίνεται η εξάτμιση και μίξη του υγρού . Ο έλεγχος ροής στους ελεγκτές καθώς και ο έλεγχος και ο έλεγχος της θερμοκρασίας γίνεται από τον υπολογιστή με την βοήθεια του λογισμικού προγράμματος FlowView(Bronkhorst) .

Στην διάταξη υπάρχει και ένας δεύτερος ελεγκτής κατάλληλος για πολύ μικρές ροές καθώς και για χρήση με διαβρωτικά αέρια.

Οι αισθητήρες τοποθετούνται σε ειδική κυψελίδα που παρέχει την δυνατότητα λήψης ηλεκτρικών μετρήσεων . Η κυψελίδα κλείνει αεροστεγώς και στο εσωτερικό της υπάρχει δειγματοφορέας με τέσσερα επιχρυσωμένα ηλεκτρόδια με τα οποία πραγματοποιούνται οι επαφές στο δείγμα . Είναι δυνατή η λήψη μετρήσεων με τη μέθοδο των τεσσάρων επαφών καθώς και η μέτρηση της αντίστασης χρησιμοποιώντας μόνο τις δύο επαφές .

Για την ρύθμιση των παραμέτρων και την καταγραφή των αποτελεσμάτων αναπτύχθηκε κατάλληλο πρόγραμμα μέσω του LabView .

2.6 Μετρήσεις Υδάτωσης

Οι μετρήσεις έγιναν με την συσκευή VTI-SA+ της εταιρίας TAinstruments. Η συσκευή περιέχει έναν υπερευαίσθητο ζυγό με ευαισθησία 0.1 μg / 0.5 μg .

Το δείγμα τοποθετείται στον ζυγό μέσα σε έναν θάλαμο που η υγρασία ελέγχεται με μεγάλη ακρίβεια . Επίσης η θερμοκρασία παραμένει σταθερή και μπορεί να κυμαίνεται από 5°Cως 150°C . Η σχετική υγρασία αυξάνεται διατηρώντας σταθερή την θερμοκρασία . Για κάθε τιμή της υγρασίας που έχουμε επιλέξει να γίνει μέτρηση μετράται το βάρος του δοκιμίου συναρτήσει του χρόνου (ενώ η υγρασία και η θερμοκρασία παραμένουν σταθερές) ως την τιμή της ισορροπίας . Κατά την αύξηση της σχετικής υγρασίας καταγράφουμε την ρόφηση του νερού ενώ κατά την μείωση την εκρόφηση .

Η διάταξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί και με οργανικούς ατμούς άλλων στοιχείων και εκτός του νερού .

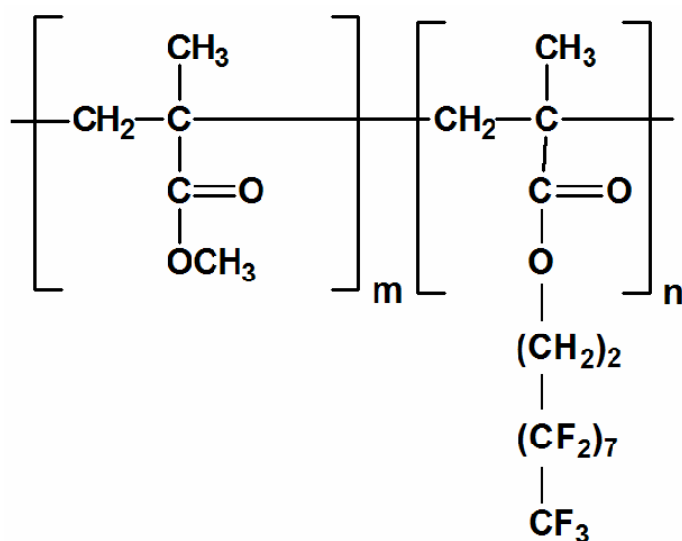
3. ΜΕΛΕΤΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ

Τα φθοριωμένα πολυμερή εμφανίζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Συγκεκριμένα παρατηρείτε διαχωρισμός φάσης λόγω των πλευρικών αλυσίδων και παρατηρείτε και ο σχηματισμός δομών στην επιφάνεια τους. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την παρατήρηση της μοριακής κινητικότητας (TSDC , DRS , DSC) καθώς και για την παρατήρηση της μορφολογίας των δοκιμίων με τις τεχνικές της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) . Χρησιμοποιήσαμε δείγματα του πολυμερούς (PMMA-PSFMA) με διαφορετικές περιεκτικότητες σε νανοσωλήνες άνθρακα (0,01% και 0,005 %) . Επίσης έγιναν μετρήσεις για το πολυμερές χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα και στο AFM οι εικόνες συγκρίθηκαν με καθαρό PMMA (όχι φθοριούχο) . Σκοπός ήταν να παρατηρήσουμε τυχόν δομές που εμφανίζονται στην επιφάνεια (με το AFM) καθώς και την παρουσία συσσωματωμάτων νανοσωλήνων άνθρακα (SEM και AFM) .

Το πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική είναι τυχαίο συμπολυμερές (random copolymer) με μονομερή :

- methylmethacrylate (MMA)
- 2-perfluorooctylethylmethacrylate (FMA, SPFMA, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$)

Η χημική του δομή φαίνεται στην εικόνα 1,12



Εικόνα 3.1 χημική δομή (MMA - FMA)

Τα

δείγματα που

χρησιμοποιήθηκαν καθώς και οι περιεκτικότητες τους σε νανοσωλήνες άνθρακα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

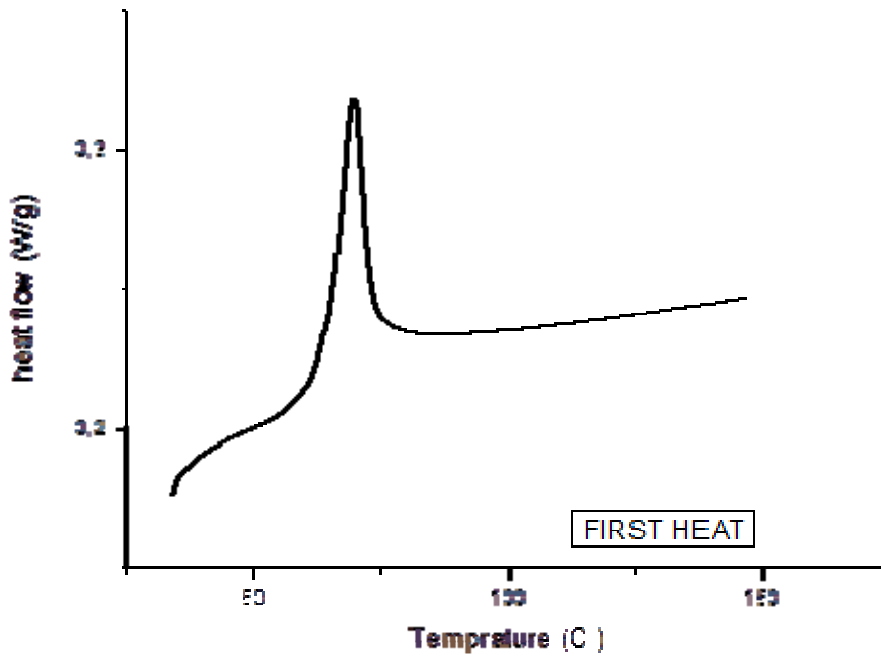
Κωδικός δείγματος	Πολυμερές	Ποσοστό MWCNTs
74	P(mma/Sfma) 21/79	0%
127	P(mma/Sfma) 21/79	0,005%
124	P(mma/Sfma) 21/79	0,01%
123	P(mma/Sfma) 21/79	0,025%

Παρασκευή δειγμάτων

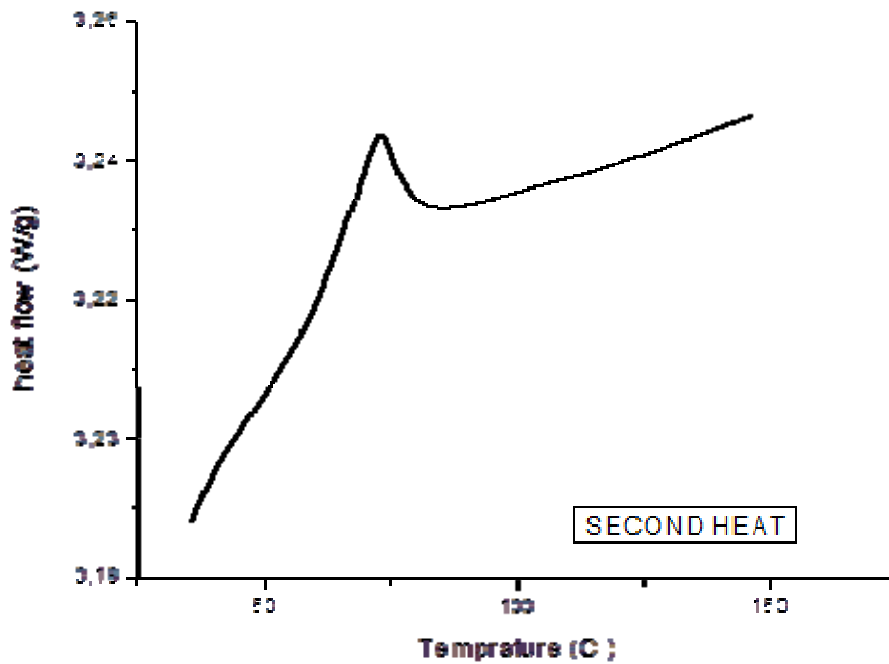
Ο τρόπος παρασκευής των δοκιμίων είναι μέσω διαλύματος ώστε να πετύχουμε καλή διασπορά . Ο τύπος των νανοσωλήνων άνθρακα είναι Nanocyl 3150 και η διασπορά τους έγινε μέσω υπέρηχων . Η μορφοποίηση των δοκιμίων σε φιλμ έγινε με χύτευση και τα φιλμ ξεράθηκαν για δύο ώρες στους 60°C .

3.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης

Με την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις απλής θέρμανσης και ψύξης με σταθερό ρυθμό . Αρχικά το δείγμα σταθεροποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (30 βαθμούς Κελσίου) και ακολούθησε θέρμανση ως τους 150° με σταθερό ρυθμό θέρμανσης 10° ανά λεπτό . Ακολούθησε ψύξη με σταθερό ρυθμό έως τους 30° . Ο κύκλος επαναλήφθηκε άλλες δύο φορές . Όπως φαίνεται και στα παρακάτω διαγράμματα κατά την πρώτη θέρμανση η κορυφή της τήξης είναι πολύ ψηλότερη για όλα τα δείγματα λόγω της θερμικής ιστορίας του υλικού η οποία αναιρείται μετά την πρώτη θέρμανση . Από τα διαγράμματα υπολογίστηκε η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και η θερμοκρασία τήξης .



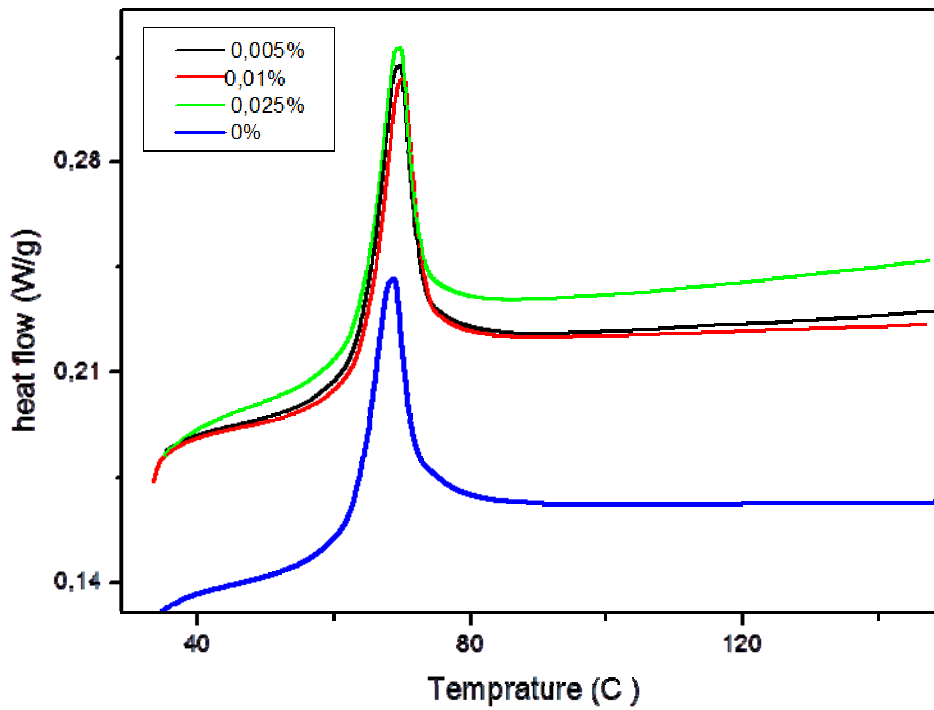
Διάγραμμα 3.1 πρώτη θέρμανση πολυμερούς Sfma με 0,025% MWCNTs



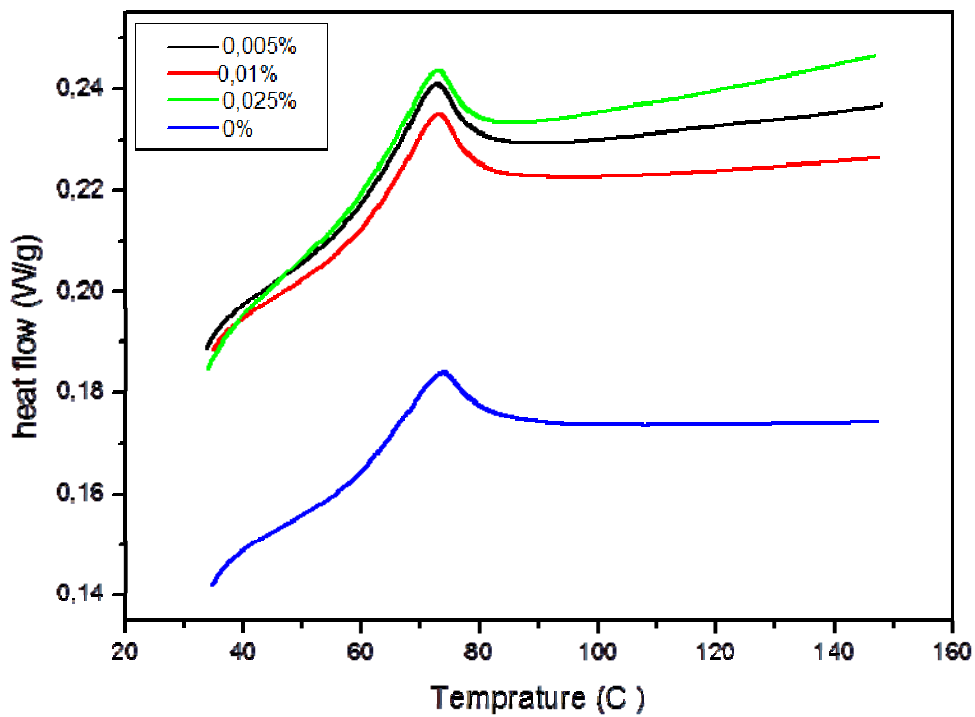
Διάγραμμα 3.2 δεύτερη θέρμανση πολυμερούς Sfma με 0,025% MWCNTs

Παρατηρούμε ότι στην δεύτερη θέρμανση (και στην τρίτη) η κορυφή είναι πολύ μικρότερη λόγω της αναίρεσης της θερμικής ιστορίας. Ακολουθούν συγκριτικά διαγράμματα για την πρώτη, δεύτερη και τρίτη θέρμανση των δειγμάτων με διαφορετική περιεκτικότητα νανοσωλήνων άνθρακα. Παρατηρούμε για το δείγμα με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα μεγαλύτερη κλίση στην καμπύλη θέρμανσης. Ανάλογη συμπεριφορά δεν παρουσιάζεται κατά την σύγκριση των καμπυλών με περιεκτικότητες 0,005% και 0,01% νανοσωλήνων άνθρακα.

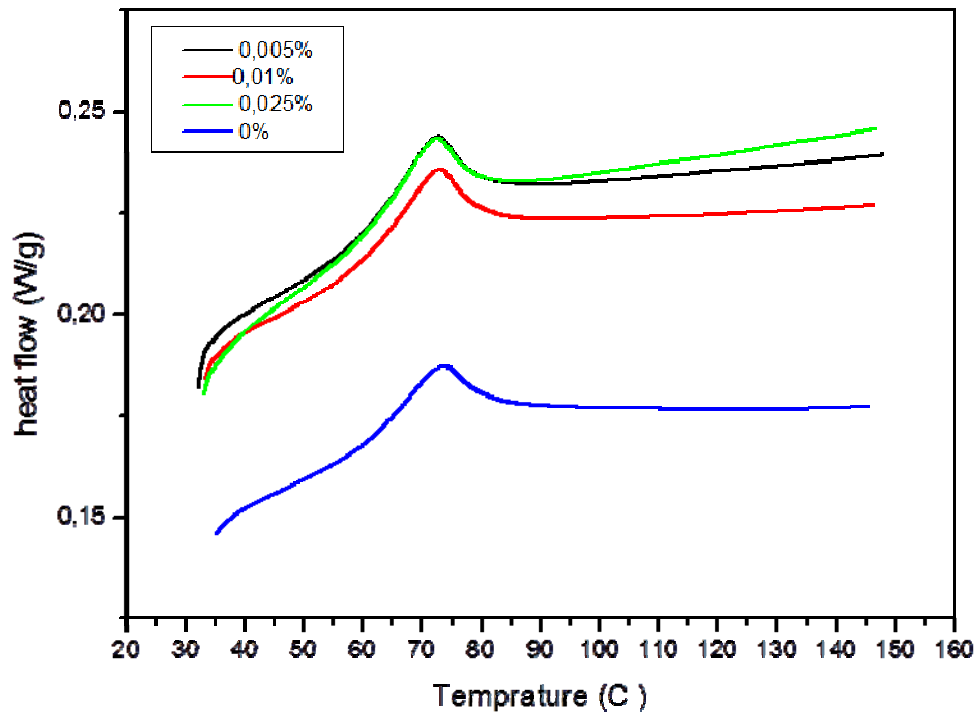
Υλικό	Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης
Sfma 0,005 MWCNTs	65°
Sfma 0,010 MWCNTs	65°
Sfma 0,025 MWCNTs	66°



Διάγραμμα 3.3 σύγκριση πρώτης θέρμανσης



Διάγραμμα 3.4 σύγκριση δεύτερης θέρμανσης



Διάγραμμα 3.5 Σύγκριση τρίτης θέρμανσης

3.2 Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσομένου πεδίου (DRS)

Για τον διηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας διηλεκτρικής αποκατάστασης . Για τις μετρήσεις τα δοκίμια τοποθετήθηκαν ανάμεσα στους οπλισμούς ενός πυκνωτή στον οποίο εφαρμόστηκε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο . Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για θερμοκρασίες από -150°C έως 80°C με βήμα 10°C και ακολούθως από 80° έως 130° με βήμα 5°C . Παρατηρήθηκε ότι λόγω των μεγάλων θερμοκρασιών στα δείγματα άλλαζε το πάχος που είχε αρχικά μετρηθεί με αποτέλεσμα να έχουμε κακές μετρήσεις μετά από κάποια θερμοκρασία . Έτσι τοποθετήθηκαν spacers ανάμεσα στους οπλισμούς του πυκνωτή για να κρατάνε όσο το δυνατόν περισσότερο σταθερό το πάχος των δοκιμίων . Η διάμετρος των spacers ήταν 50 μικρόμετρα και τα δείγματα θερμαίνονταν πριν την μέτρηση ώστε να έχουν πάχος 50 μικρομέτρων . Το εύρος των συχνοτήτων του πειράματος ήταν από 0,1Hz έως 10^6Hz . Με την μέθοδο αυτή προσδιορίζετε η διηλεκτρική σταθερά ϵ της οποίας το πραγματικό μέρος , ϵ' , αντιστοιχεί στην ενέργεια που αποθηκεύεται στο πολυμερές και το φανταστικό μέρος , ϵ'' , που σχετίζεται με τις απώλειες ενέργειας . Η φυσική σημασία του ϵ'' είναι ότι αντιστοιχεί στο ποσοστό της ενέργειας που χρησιμοποιείται για τις κινήσεις αποκατάστασης του συστήματος κατά την μετάβαση από μια κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας σε μια επόμενη .

Από τις μετρήσεις προέκυψαν διαγράμματα των ϵ' και ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας για κάθε θερμοκρασία αλλά και συναρτήσει της θερμοκρασίας για κάθε συχνότητα (ισόχρονα) . Επίσης έγιναν διαγράμματα αγωγιμότητας η οποία προκύπτει από το ϵ'' σύμφωνα με τον τύπο :

$$\sigma'_{ac} = \epsilon'' (\omega) \omega \epsilon_0$$

Ο σκοπός των μετρήσεων ήταν η παρατήρηση του μηχανισμού που σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση (μηχανισμός α) , δευτερευόντων μηχανισμών (μηχανισμός β' και μηχανισμός γ) . Τα συγκεκριμένα δείγματα παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον στην διερεύνηση των μηχανισμών τους λόγω των μεγάλων πλευρικών αλυσίδων που επηρεάζουν τους μηχανισμούς αλλά πολλές φορές εμφανίζονται και μηχανισμοί που οφείλονται στην φάση που δημιουργούν οι πλευρικές αλυσίδες .

Επίσης στόχος των μετρήσεων ήταν να δούμε αν οι διαφορετικές περιεκτικότητες ναοσωλήνων άνθρακα των δοκιμίων επηρεάζουν την θέση και την ένταση των μηχανισμών .

3.2.1 Μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης

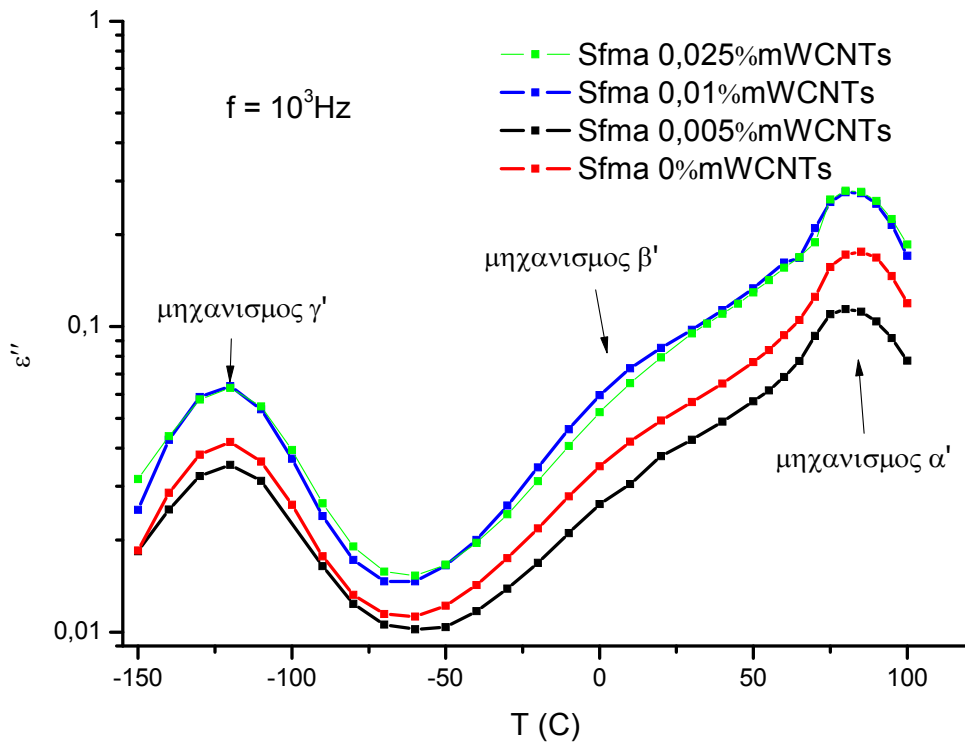
Τα δείγματα στα οποία έγιναν μετρήσεις φασματικής διηλεκτρικής αποκατάστασης καθώς και οι περιεκτικότητές τους σε νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα :

Κωδικός δείγματος	Πολυμερές	Ποσοστό MWCNTs
74	P(mma/Sfma) 21/79	0%
127	P(mma/Sfma) 21/79	0,005%
124	P(mma/Sfma) 21/79	0,01%
123	P(mma/Sfma) 21/79	0,025%

Στα διαγράμματα που ακολουθούν φαίνονται οι μηχανισμοί για κάθε δείγμα . Στα διαγράμματα του ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας αλλά και στα ισόχρονα οι μηχανισμοί παρουσιάζονται σαν κορυφές . Ο κάθε μηχανισμός μπορεί να παρατηρηθεί για ένα “παράθυρο” θερμοκρασιών .

Σε όλα τα διαγράμματα βλέπουμε ότι οι μηχανισμοί εμφανίζονται σε μεγαλύτερες συχνότητες όσο αυξάνεται η θερμοκρασία όπως είναι αναμενόμενο αφού σε μεγαλύτερη θερμοκρασία οι πολυμερικές αλυσίδες μπορούν πιο εύκολα να ακολουθήσουν τις αλλαγές του ηλεκτρικού πεδίου . Στο ισόχρονο διάγραμμα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς μπορούμε να παρατηρήσουμε όλους τους μηχανισμούς καθώς και το παράθυρο στο οποίο εμφανίζεται ο καθένας .

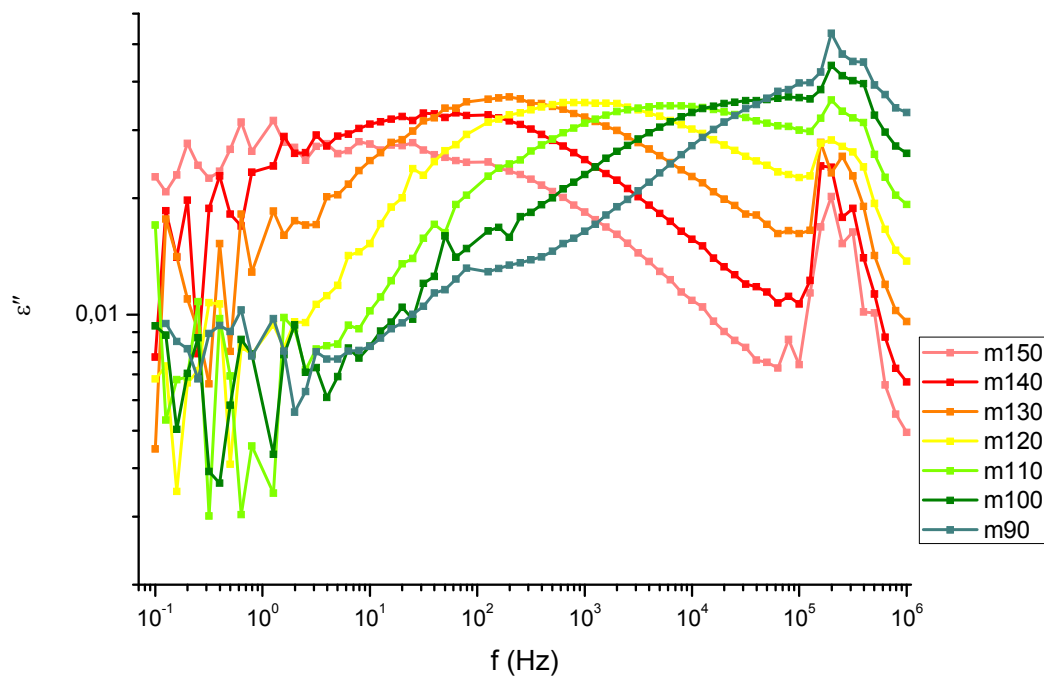
Στα δείγματα παρατηρήθηκαν τρεις μηχανισμοί . Δύο δευτερεύοντες μηχανισμοί και ο μηχανισμός α που αντιστοιχεί στην δυναμική υαλώδη μετάβαση . Οι δευτερεύοντες μηχανισμοί είναι ο μηχανισμός β που οφείλεται στην πλευρική ομάδα του πολύ μεθακρυλικού μεθυλεστέρα και ο μηχανισμός γ που οφείλεται στην γ κίνηση της ημιφθοριωμένης πλευρικής αλυσίδας .



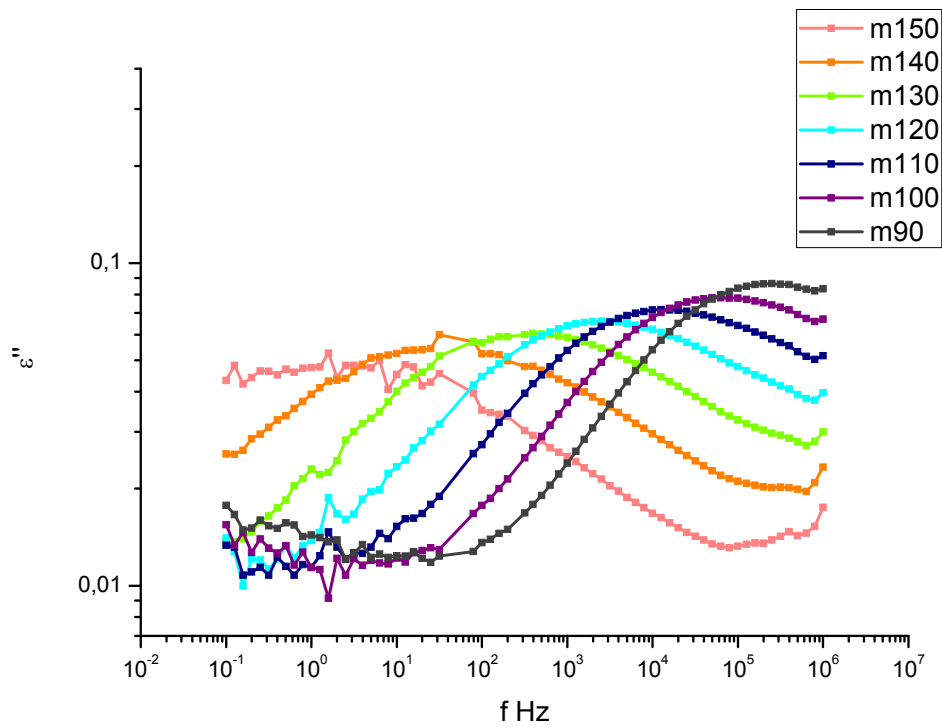
Διάγραμμα 3.6 ισόχρονο συγκριτικό διάγραμμα για συχνότητα 10^3 Hz

Παρατηρούμε πως οι καμπύλες έχουν ακριβώς το ίδιο σχήμα και τα μέγιστα παρουσιάζονται στην ίδια θερμοκρασία για όλα τα δοκίμια .

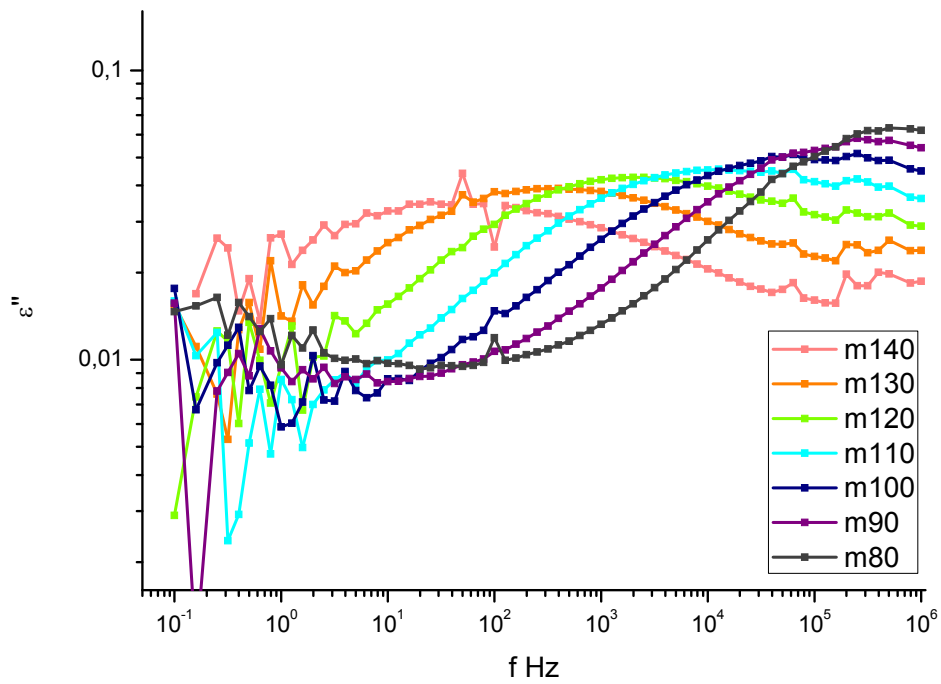
Στα διαγράμματα 3,7 , 3.8 , 3.9 , 3.10 φαίνεται ο πιο γρήγορος μηχανισμός που εμφανίζεται στο παράθυρο θερμοκρασιών -150° με -90° για όλα τα δείγματα με τις διαφορετικές περιεκτικότητες εγκλεισμάτων . Η κορυφή στα διαγράμματα ϵ'' είναι ευδιάκριτη αλλά λόγω του θορύβου η κλίση της καμπύλης πριν και μετά την κορυφή δεν είναι ευδιάκριτη , έτσι δυσκολεύει ο χαρακτηρισμός (fitting) του μηχανισμού μέσω του προγράμματος grafity. Είναι δευτερεύων μηχανισμός και παρατηρούμε ότι έχει την ίδια συμπεριφορά για όλα τα δείγματα όπως επιβεβαιώνεται και από τα επόμενα διαγράμματα Arrhenius .



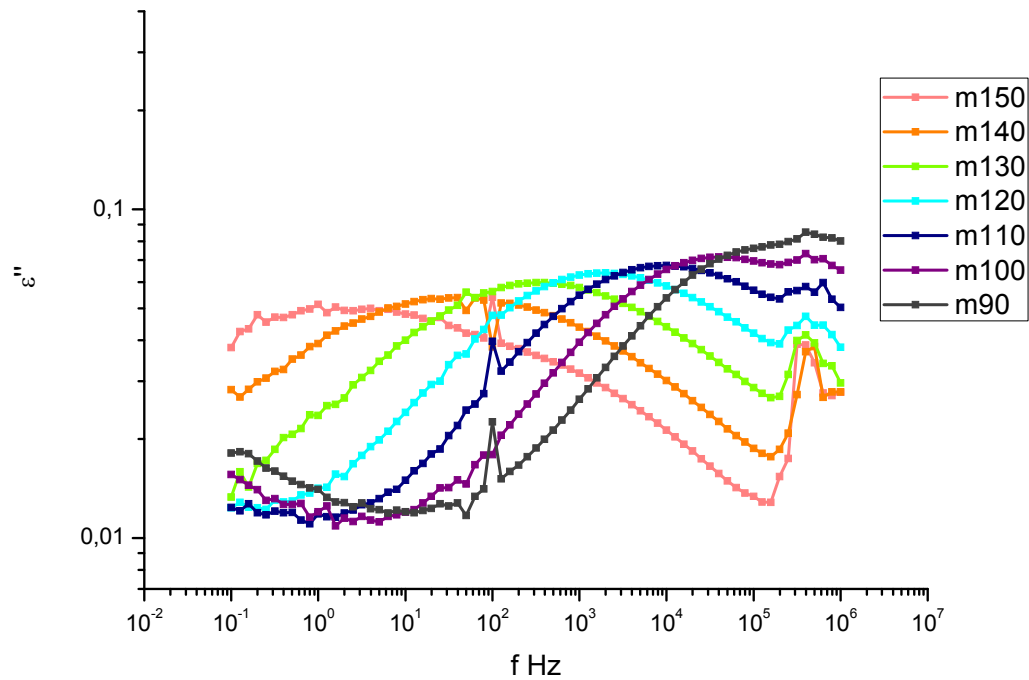
Διάγραμμα 3.7sfma74 0% MWCNTs



Διάγραμμα3.8sfma127 0.005% MWCNTs

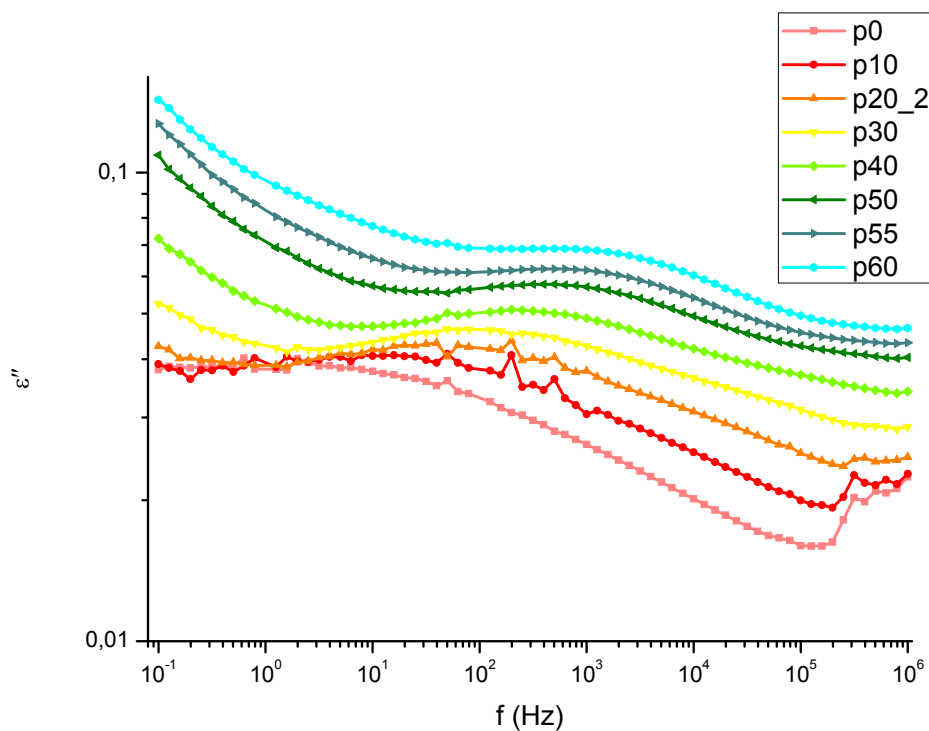


Διάγραμμα 3.9sfma124 0,01%MWCNTs

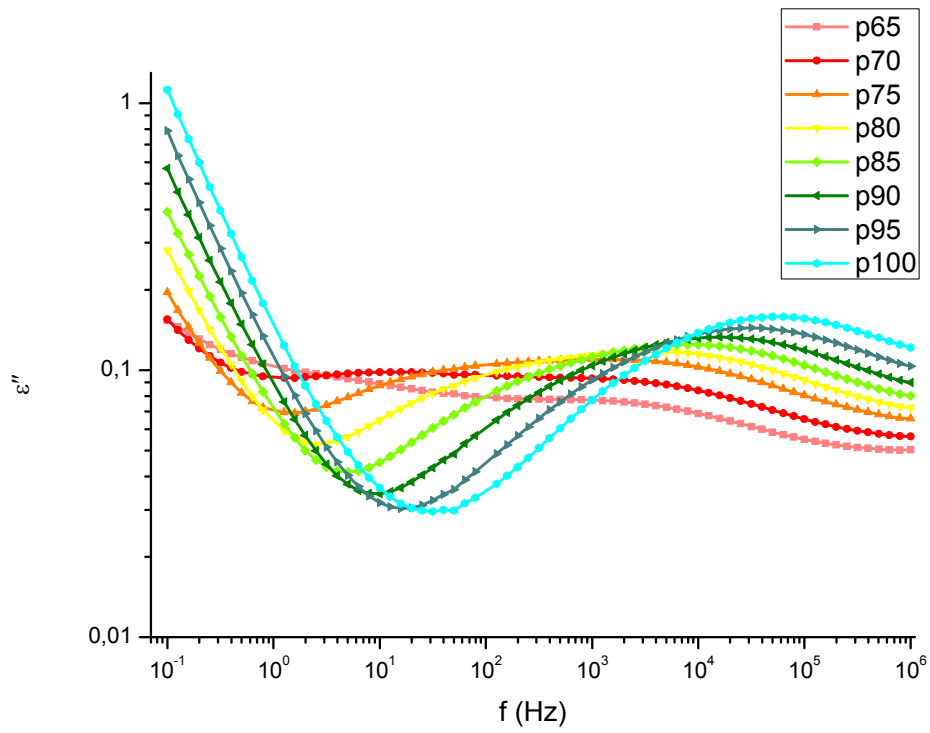


Διάγραμμα 3.10sfma123 0,025%MWCNTs

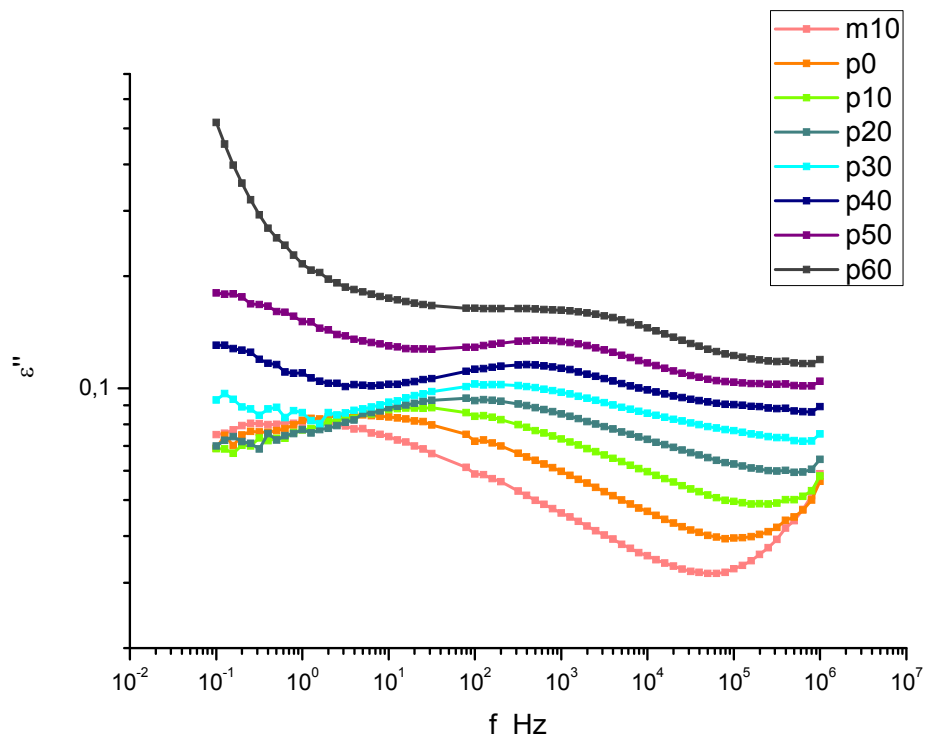
Στο παράθυρο θερμοκρασιών 0°C έως 100°C εμφανίζονται δύο ακόμα μηχανισμοί, ο α μηχανισμός και ο β μηχανισμός. Ο α μηχανισμός αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση. Ο β μηχανισμός στην περιστροφή των πλευρικών ομάδων. Ο β μηχανισμός εμφανίζεται στο παράθυρο των μετρήσεων περίπου σε θερμοκρασία 0°C και ο μηχανισμός α σε θερμοκρασία 65°C. Έτσι για ένα εύρος θερμοκρασιών βρίσκονται και οι δυο μηχανισμοί στο ίδιο διάγραμμα θερμοκρασίας. Βέβαια οι κορυφές τους βρίσκονται σε διαφορετικές συχνότητες. Σε μεγάλες θερμοκρασίες παρατηρούμε την συγχώνευση των δύο μηχανισμών που μας δείχνει ότι ο μηχανισμός β ίσως να είναι συνεργατικός. Στα επόμενα διαγράμματα του ε' φαίνονται οι μηχανισμοί α και β.



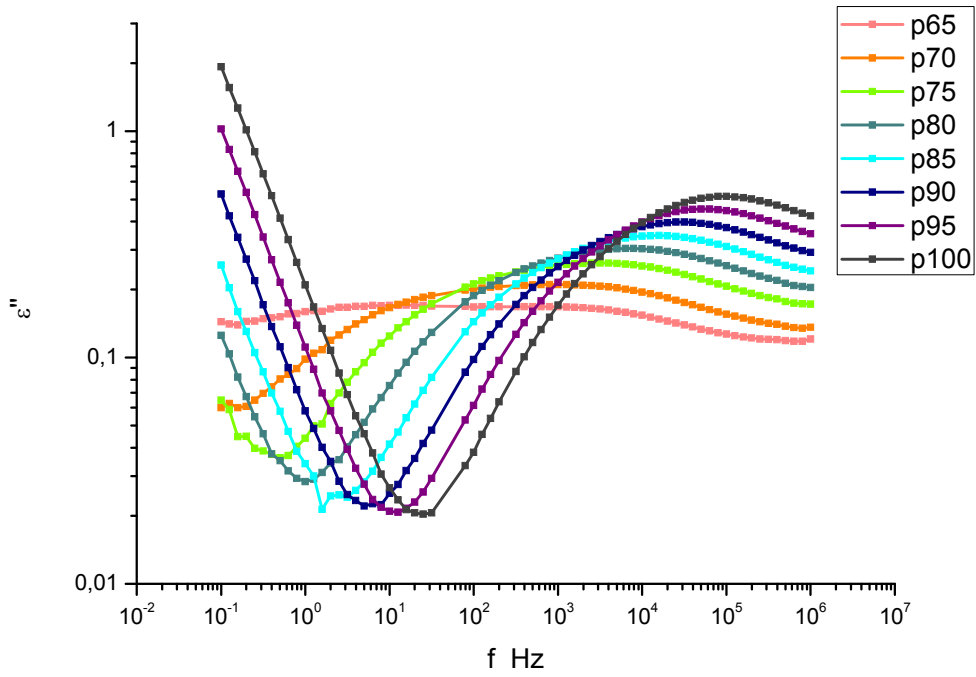
Διάγραμμα 3.11Sfma74 0,0%MWCNTs μηχανισμός β



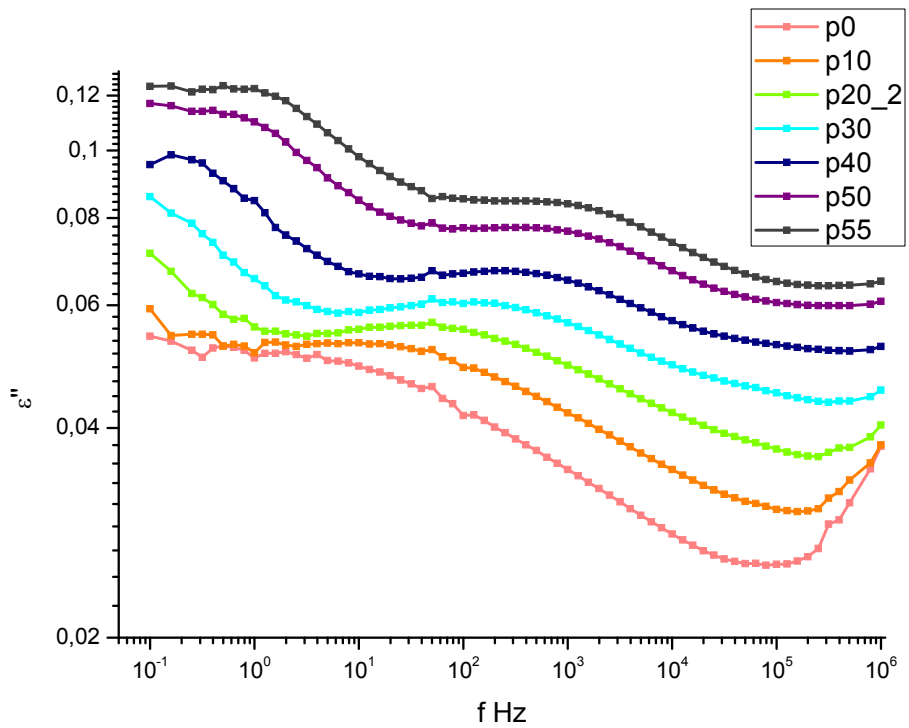
Διάγραμμα 3.12Sfma74 0,0%MWCNTs μηχανισμός α και β



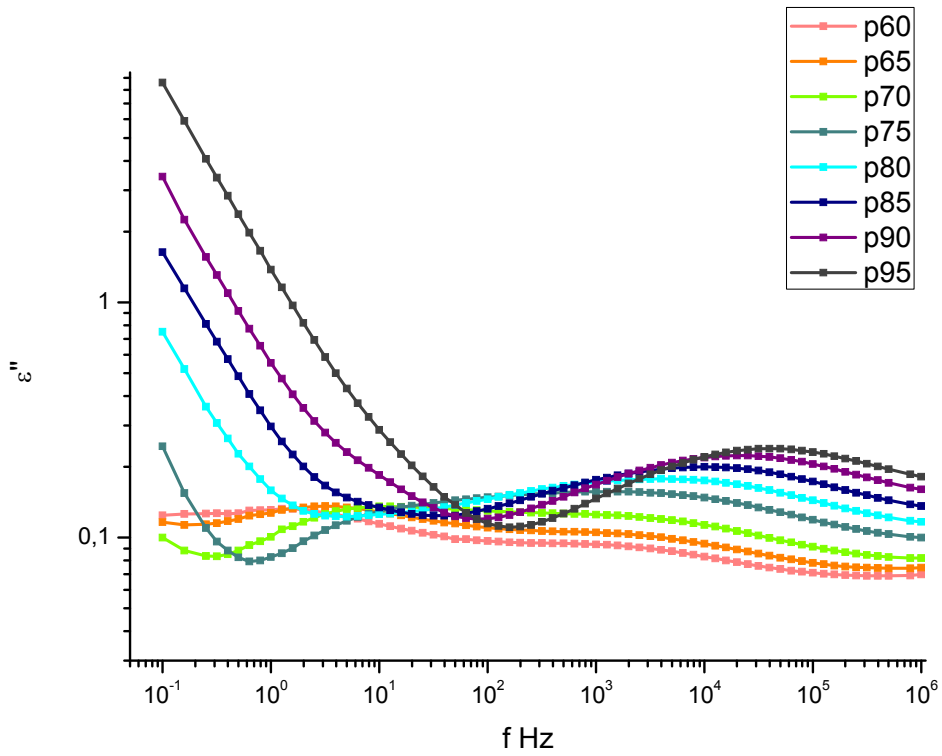
Διάγραμμα 3.13Sfma127 0,005%MWCNTs μηχανισμός β



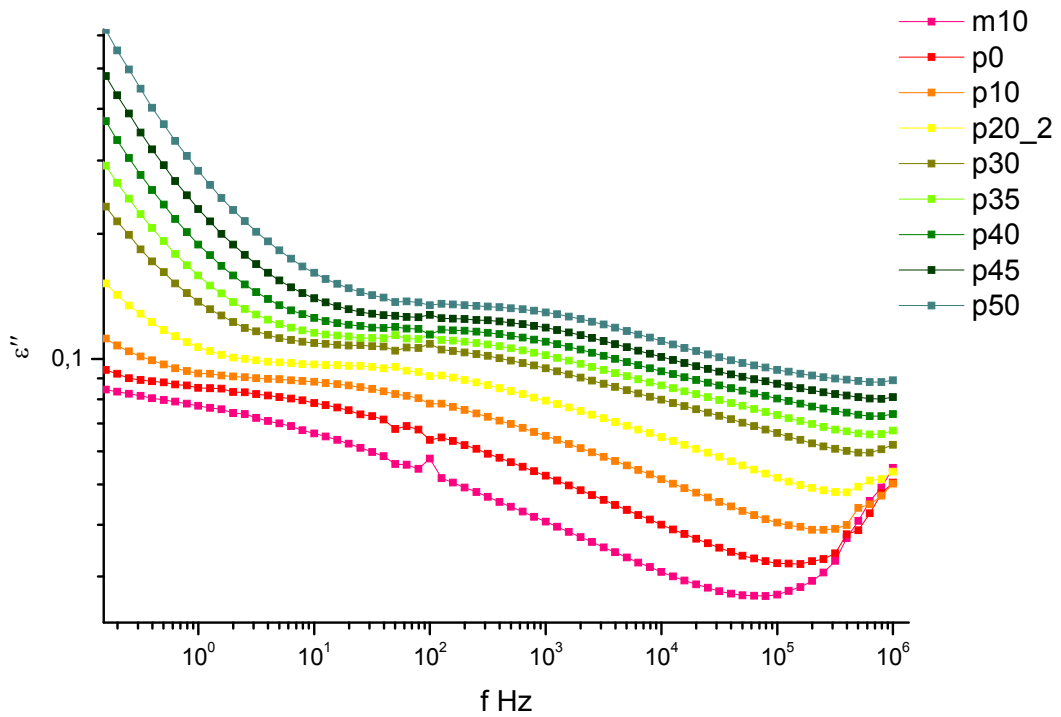
Διάγραμμα 3.14Sfma127 0,005%MWCNTs μηχανισμός α και μηχανισμός β



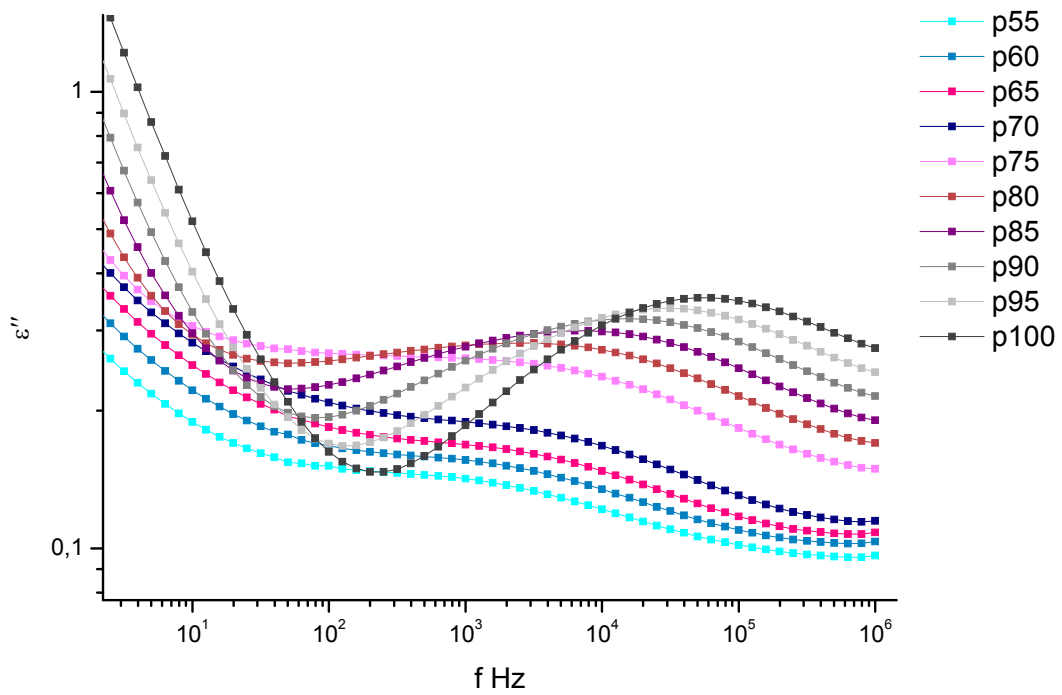
Διάγραμμα 3.15Sfma124 0,01%MWCNTs μηχανισμός β



Διάγραμμα 3.16Sfma124 0,01%MWCNTs μηχανισμός α και μηχανισμός β

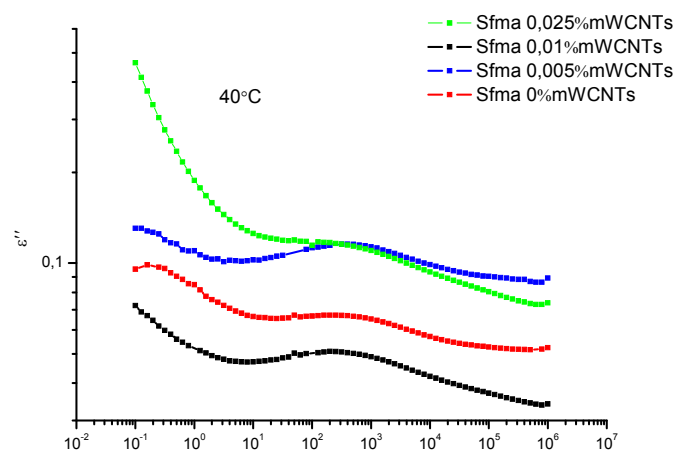


Διάγραμμα 3.17Sfma123 0,025%MWCNTs μηχανισμός β



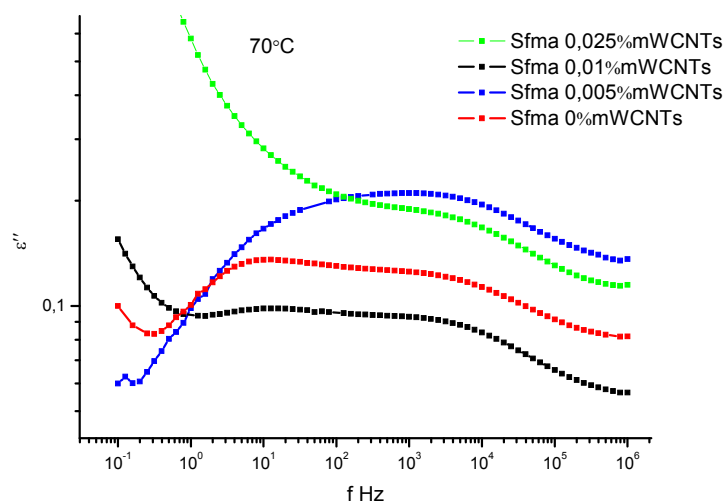
Διάγραμμα 3.18 S_{fma}123 0,025%MWCNTs μηχανισμός α και μηχανισμός β

Για θερμοκρασίες από 0° C έως 50°- 60° C παρατηρούμε μόνο τον μηχανισμό β ενώ για μεγαλύτερες θερμοκρασίες παρατηρούμε και τον μηχανισμό α . Ο μηχανισμός α φαίνεται να είναι πιο γρήγορος από τον β και έτσι για θερμοκρασίες κοντά στους 95° C εμφανίζονται σχεδόν σαν μία κορυφή .



Διάγραμμα 3.19 Συγκριτικό διάγραμμα για τον β μηχανισμό

Για θερμοκρασία 40° C ο μηχανισμός β είναι ολόκληρος μέσα στο εύρος συχνοτήτων της μέτρησης. Παρατηρούμε ότι για όλα τα δοκίμια η κορυφή βρίσκεται στην ίδια συχνότητα. Αντίστοιχα στο επόμενο διάγραμμα μπορούμε να διακρίνουμε καθαρά τον μηχανισμό α και τον μηχανισμό β.

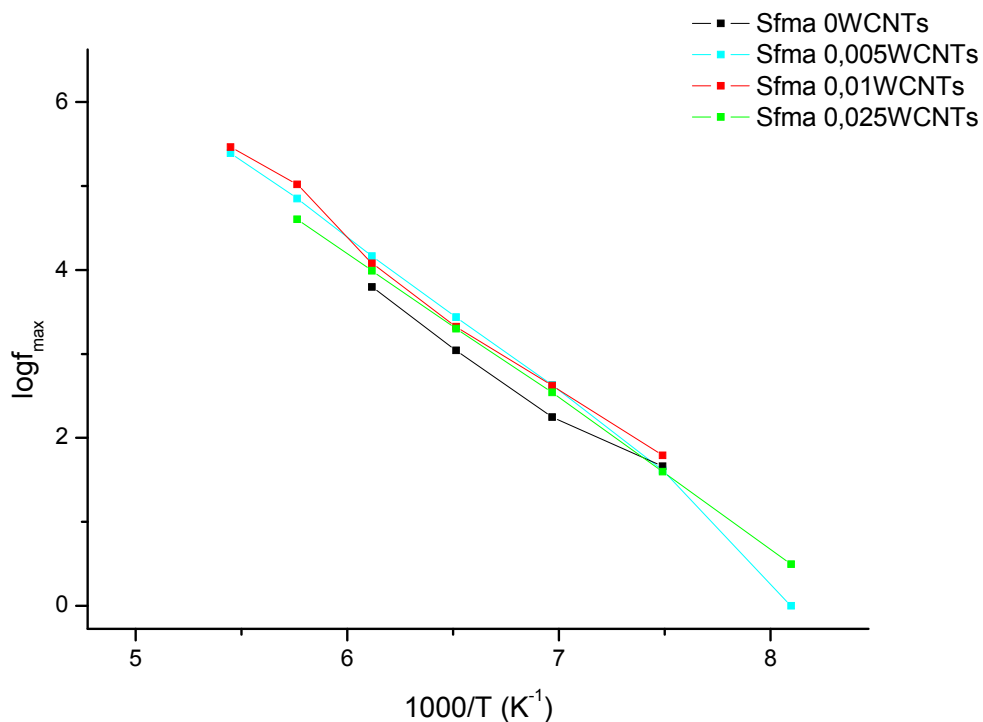


Διάγραμμα 3.20 Συγκριτικό διάγραμμα για τον α και β μηχανισμό

3.2.2 Διαγράμματα Arrhenius

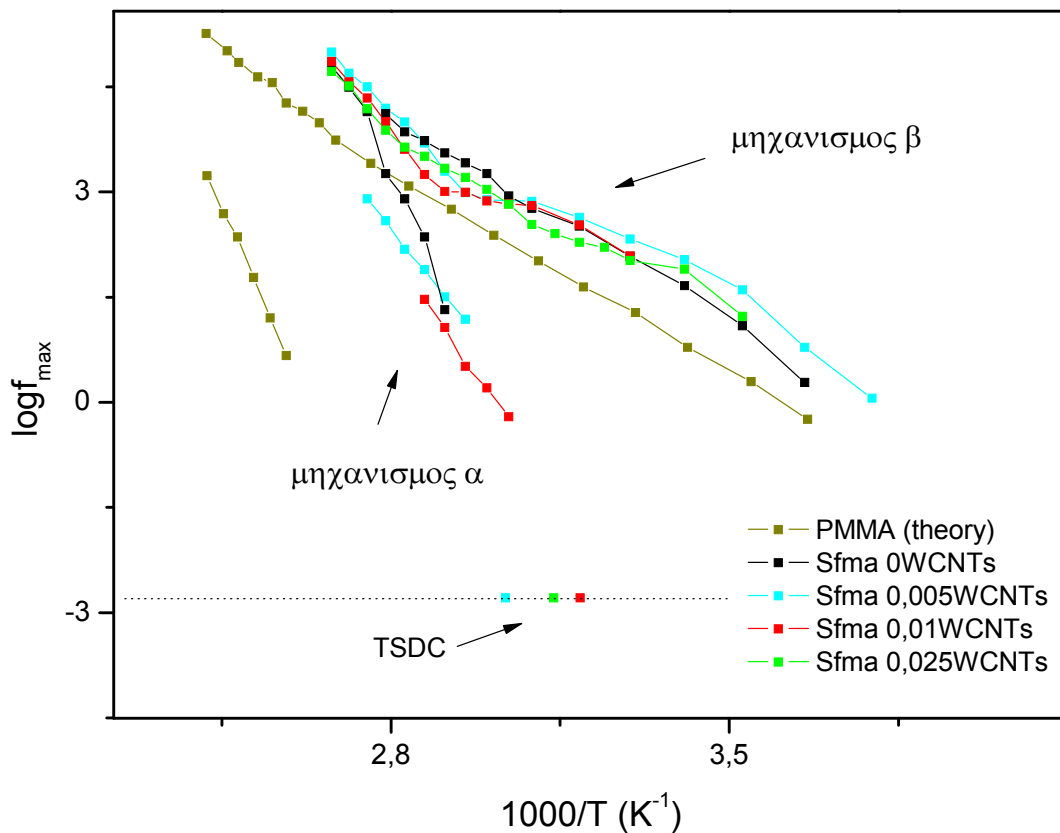
Τα διαγράμματα Arrhenius προκύπτουν από τις τιμές της συχνότητας για τα μέγιστα των ισόθερμων καμπυλών των διηλεκτρικών απωλειών συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας σε Kelvin ($1000/T$). Στα επόμενα διαγράμματα φαίνονται οι δευτερεύοντες μηχανισμοί β και γ καθώς και ο μηχανισμός α που αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση για όλα τα δείγματα καθώς και για το καθαρό PMMA.

Από την προσαρμογή (fitting) της καμπύλης με το πρόγραμμα grafity προκύπτει το διάγραμμα Arrhenius για τον μηχανισμό γ. Δεν παρατηρούμε κάποια διαφοροποίηση του μηχανισμού με την αύξηση του ποσοστού εγκλεισμάτων. Στο διάγραμμα 3.21 βλέπουμε σε διάγραμμα Arrhenius τον μηχανισμό για όλα τα διαφορετικά δοκίμια. Παρατηρούμε ότι ο μηχανισμός εμφανίζεται πιο γρήγορος για τα δείγματα με νανοσωλήνες άνθρακα σε σχέση με το καθαρό πολυμερές.



Διάγραμμα 3.21 Arrhenius διάγραμμα για μηχανισμό γ για κάθε δοκίμιο

Στο διάγραμμα 3.22 φαίνονται η μηχανισμοί α και β σε διάγραμμα Arrhenius . Το διάγραμμα Arrhenius για τους μηχανισμούς α και β δεν έγινε μέσω fitting (grafity) αλλά από τις τιμές που πήραμε από τα διαγράμματα ε'' . Παρατηρούμε ότι οι μηχανισμοί α και β είναι πιο γρήγοροι το συμπολυμερές σε σχέση με το καθαρό PMMA.



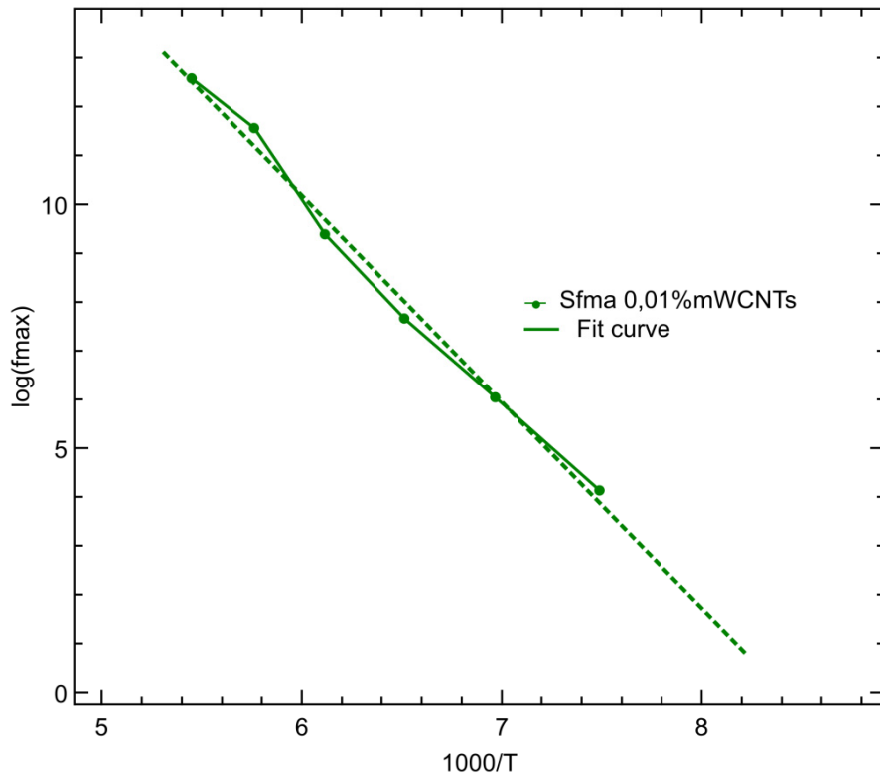
Διάγραμμα 3.22 Διάγραμμα Arrhenius από ισόθερμες καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών . Τα σημεία του TSDC αντιστοιχούν σε συχνότητα 1,6mHz

Πηγή για Arrhenius καθαρού PMMA :

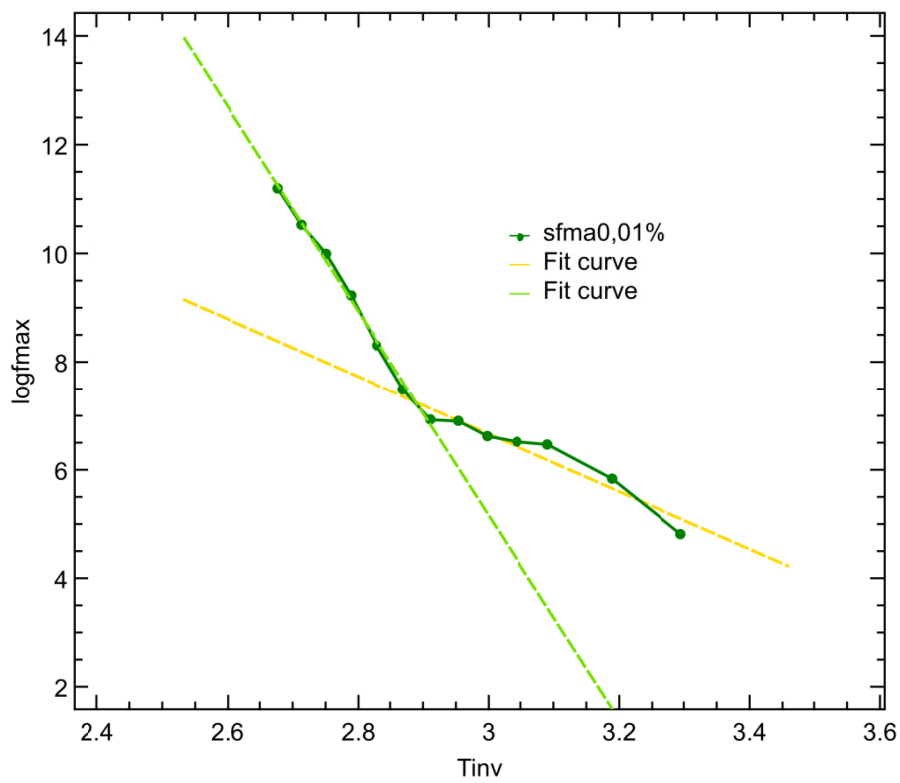
Glass transition and polymer dynamics in silver/poly(methyl methacrylate) nanocomposites
 Ch. Pandis , E. Logakis , A. Kyritsis a P. Pissis , V.V. Vodnik b , Dz' unuzovic' , J.M. Nedeljkovic' ,V. Djokovic' ,
 J.C. Rodríguez Hernández ;J.L. Gómez Ribelles d,e,

3.2.3 Ενέργεια ενεργοποίησης δευτερευόντων μηχανισμών

Για τον μηχανισμό β και γ προσαρμόστηκε η εξίσωση Arrhenius και υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης μέσω του προγράμματος Grafity . Για τον β μηχανισμό παρατηρούμε ότι η κλίση του διαγράμματος Arrhenius αλλάζει για θερμοκρασία περίπου 70° C . Έτσι έγινε προσαρμογή Arrhenius δύο φορές για κάθε καμπύλη .



Διάγραμμα 3,23 μηχανισμός γ για δείγμα με 0,01% νανοσωλήνων άνθρακα και η καμπύλη προσαρμογής



Διάγραμμα 3,24 μηχανισμός β για δείγμα με 0,01% νανοσωλήνων άνθρακα και η καμπύλη προσαρμογής

Όπως στο δείγμα με νανοσωλήνες άνθρακα 0,01% (διάγραμμα 3,23 και 3,24) έγινε προσαρμογή με την εξίσωση Arrhenius και τα αποτελέσματα για την ενέργεια ενεργοποίησης φαίνονται στον παρακάτω πίνακα .

	E_{act} γ -μηχανισμός (eV)	E_{act} β -μηχανισμός (eV)	E_{act2} β -μηχανισμός
Sfma 0% MWCNTs	0,712	1,854	1,902
Sfma 0,005 MWCNTs	0,844	2,637	1,810
Sfma 0,01 MWCNTs	0,840	3,366	1,218
Sfma 0,025 MWCNTs	0,801	2,397	1,254

3.3 Τεχνική των θερμορευμάτων αποπόλωσης – TSDC

Με την τεχνική των θερμορευμάτων αποπόλωσης μελετήθηκαν τα δοκίμια πολυμερούς με τις διάφορες περιεκτικότητες σε νανοσωλήνες άνθρακα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες πόλωσης . Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι :

- Πόλωση του δοκιμίου σε θερμοκρασίες : $T_p = 75$, $T_p = 60$, $T_p = 20$
- Τάση πόλωσης 50 Volt
- Διάρκεια πόλωσης $t_p = 5$ min
- Ρυθμός θέρμανσης $3^\circ\text{C} / \text{min}$ και ψύξης $10^\circ\text{C} / \text{min}$
- Θερμοκρασίες από -150°C έως 100°C

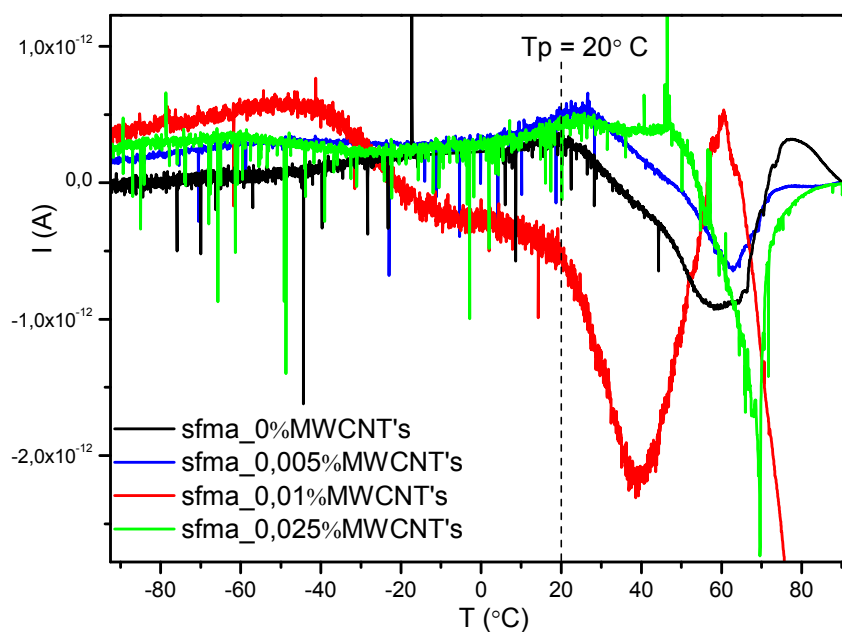
Αρχικά πολώσαμε τα δοκίμια σε κάποια συγκεκριμένη T_p για 5 λεπτά . Μετά την πόλωση ακολούθησε ψύξη στους -150°C με σταθερό ρυθμό όπου αφαιρέθηκε και η τάση . Ακολούθησε θέρμανση με σταθερό ρυθμό .

Η διάμετρος των ηλεκτροδίων καθώς και το πάχος του πολυμερούς πρέπει να είναι γνωστά για την κοινωνικοποίηση και την σύγκριση των διαγραμμάτων . Το πολυμερές τοποθετήθηκε ανάμεσα στους κυκλικούς πόλους ενός πυκνωτή . Για να διατηρηθεί σταθερό το πάχος του τοποθετήθηκαν spacers διαμέτρου 50 μm όπως παρατηρήθηκε και στις μετρήσεις φασματοσκοπίας διηλεκτρικής αποκατάστασης για

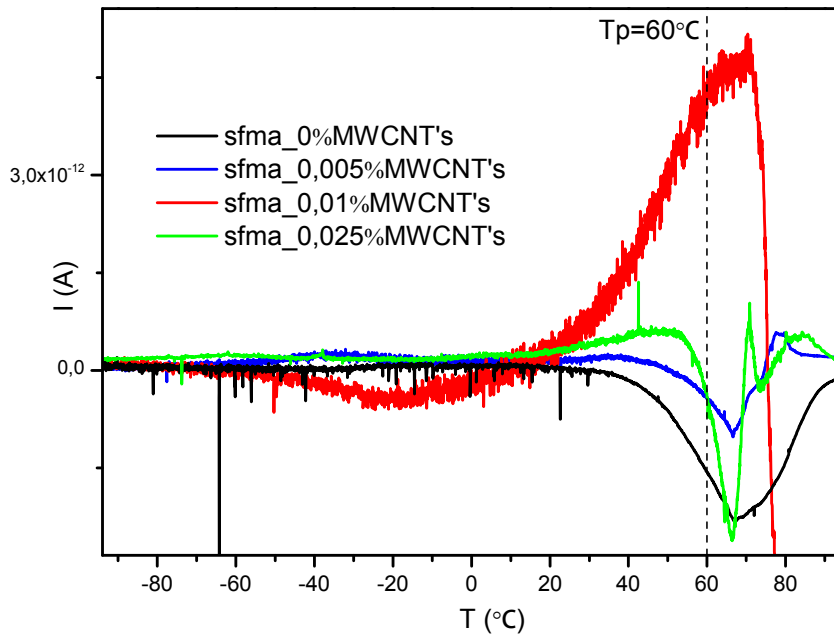
μεγάλες θερμοκρασίες είχαμε μείωση του πάχους . Επίσης σημαντικό ρόλο στις μετρήσεις παίζει η κάλυψη ολόκληρης της επιφάνειας του μικρότερου σπλισμού του πυκνωτή με το πολυμερές χωρίς κενά . Αυτό μας δυσκόλεψε αρκετά καθώς πολλές φορές τα κομμάτια του δείγματος ήταν μικρότερα από τους σπλισμούς .

Ακολουθούν συγκριτικά διαγράμματα όλων των δοκιμών για κάθε θερμοκρασία πόλωσης καθώς και συγκριτικά διαγράμματα του ίδιου δοκιμίου για διαφορετικές θερμοκρασίες πόλωσης . Οι πολύ μικρές θερμοκρασίες παραλείπονται από τα διαγράμματα αφού δεν παρατηρήσαμε μηχανισμούς αποκατάστασης για αυτές τις θερμοκρασίες .

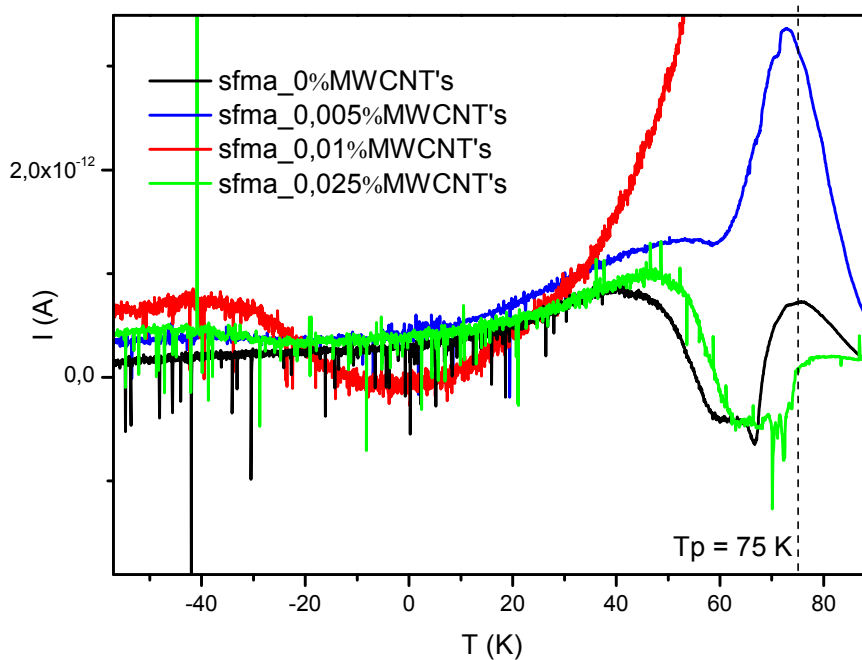
Στα διαγράμματα θερμορευμάτων χρησιμοποιούμε λογαριθμική κλίμακα στον άξονα του ρεύματος και έτσι μπορούμε να παρατηρήσουμε όλους τους μηχανισμούς στο ίδιο διάγραμμα .



Διάγραμμα 3.25 Συγκριτικό διάγραμμα θερμορευμάτων αποπόλωσης για θερμοκρασία πόλωσης 20°C



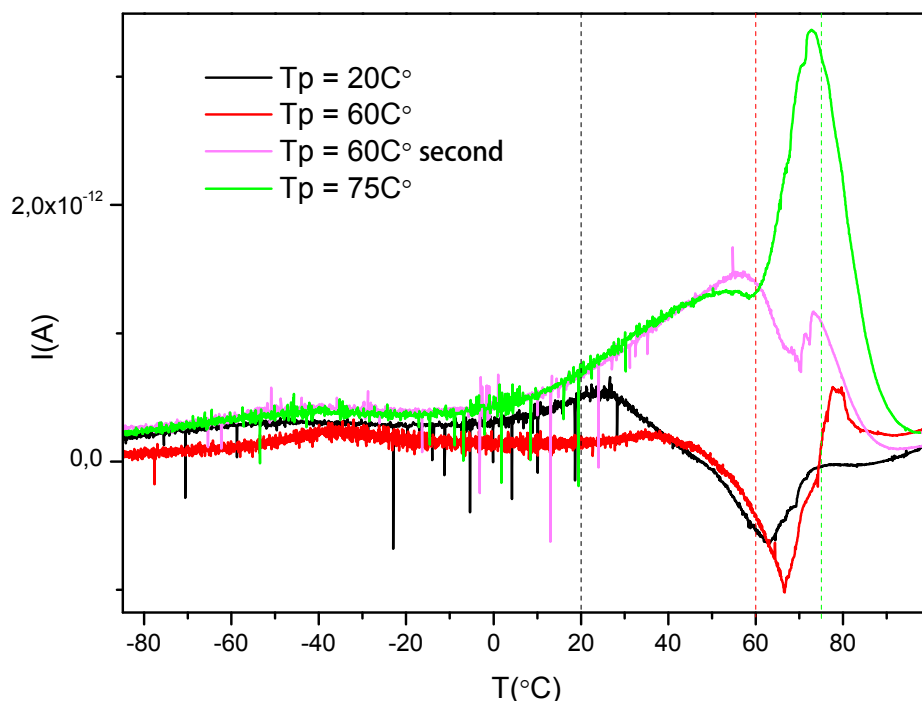
Διάγραμμα 3,26 Συγκριτικό διάγραμμα θερμορευμάτων αποπόλωσης για θερμοκρασία πόλωσης 60° C



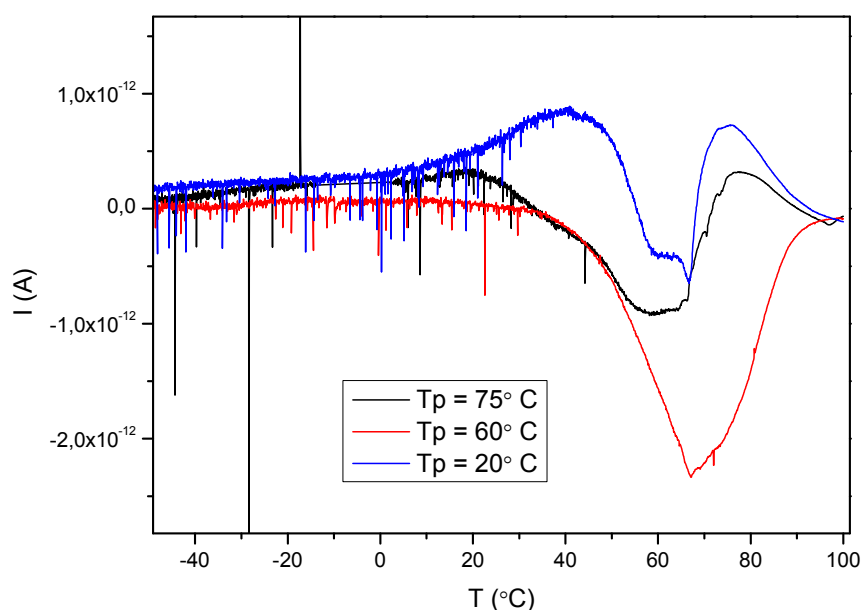
Διάγραμμα 3.27 Συγκριτικό διάγραμμα θερμορευμάτων αποπόλωσης για θερμοκρασία πόλωσης 75° C

Παρατηρούμε ότι το δείγμα με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα 0,01 % παρουσιάζει πολύ διαφορετική συμπεριφορά από τα υπόλοιπα δείγματα. Με βάση την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης που υπολογίστηκε από την μέθοδο DSC και αφού περιμένουμε ο μηχανισμός αποκατάστασης που αντιστοιχεί σε αυτήν να είναι κοντά σε θερμοκρασία 65°C, παρατηρούμε ότι :

- Στο διάγραμμα 3,25η θερμοκρασία πόλωσης είναι 20° Σαρκετά μικρότερη από την θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης. Έτσι δεν μπορούμε να παρατηρήσουμε την υαλώδη μετάβαση αλλά έχουμε ρεύματα με θετικό και αρνητικό πρόσημο που είναι αποτέλεσμα της αποδέσμευσης φορτίων που παρατηρούνται στην περιοχή των αλλαγών φάσεως.
- Στο διάγραμμα 3.26 για τα δείγματα με περιεκτικότητες 0% , 0,005% , 0,025% η υαλώδης μετάβαση παρουσιάζεται σαν ανάστροφη κορυφή ενώ για το δείγμα με περιεκτικότητα 0,01% παρατηρούμε πάλι θετική κορυφή.
- Στο διάγραμμα 3.27 για τα δείγματα με περιεκτικότητες 0% , 0,025% η υαλώδης μετάβαση παρουσιάζεται σαν ανάστροφη κορυφή ενώ για το δείγμα με περιεκτικότητα 0,005% παρατηρούμε θετική κορυφή σε λίγο μεγαλύτερη θερμοκρασία.



Διάγραμμα 3.28 Διάγραμμα θερμορευμάτων αποπόλωσης για το δοκίμιο Sfma 0,005%MWCNTs για τις διάφορες τιμές θερμοκρασίας πόλωσης.

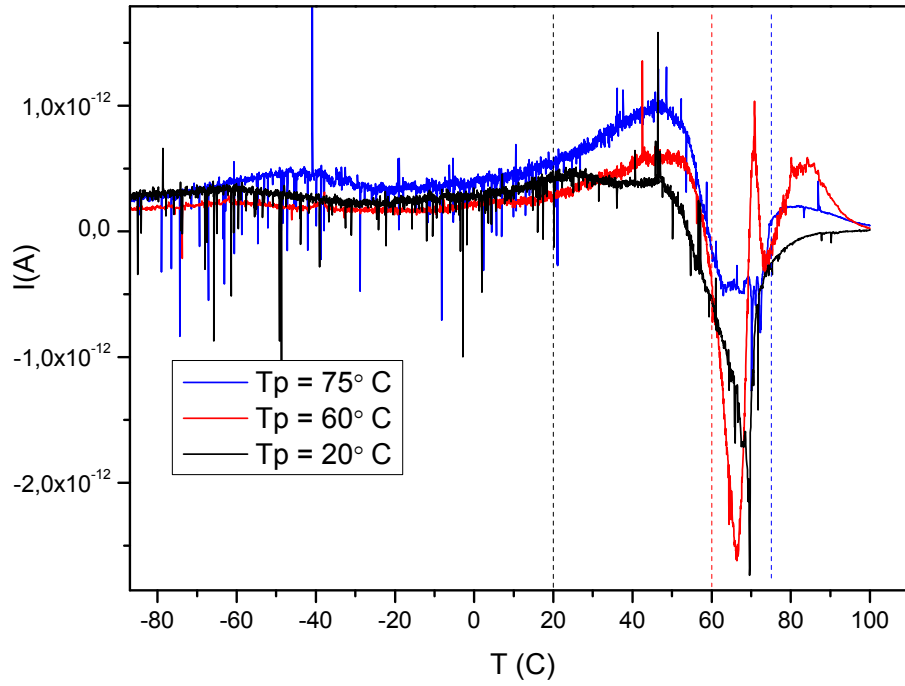


Διάγραμμα 1.29 Διάγραμμα θερμορευμάτων αποπόλωσης για το δοκίμιο Sfma 0%MWCNTs για τις διάφορες τιμές θερμοκρασίας πόλωσης.

Παρατηρούμε στο διάγραμμα 3.28 για θερμοκρασία πόλωσης 60° , κοντά στην θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (65° C) μια αρνητική κορυφή περίπου ίδιας έντασης . Επαναλαμβάνοντας την μέτρηση για τους 60°C ($T_p = 60^\circ\text{C}$ second) παίρνουμε τελείως διαφορετική συμπεριφορά και εμφανίζεται στην ίδια θερμοκρασία μια θετική κορυφή .

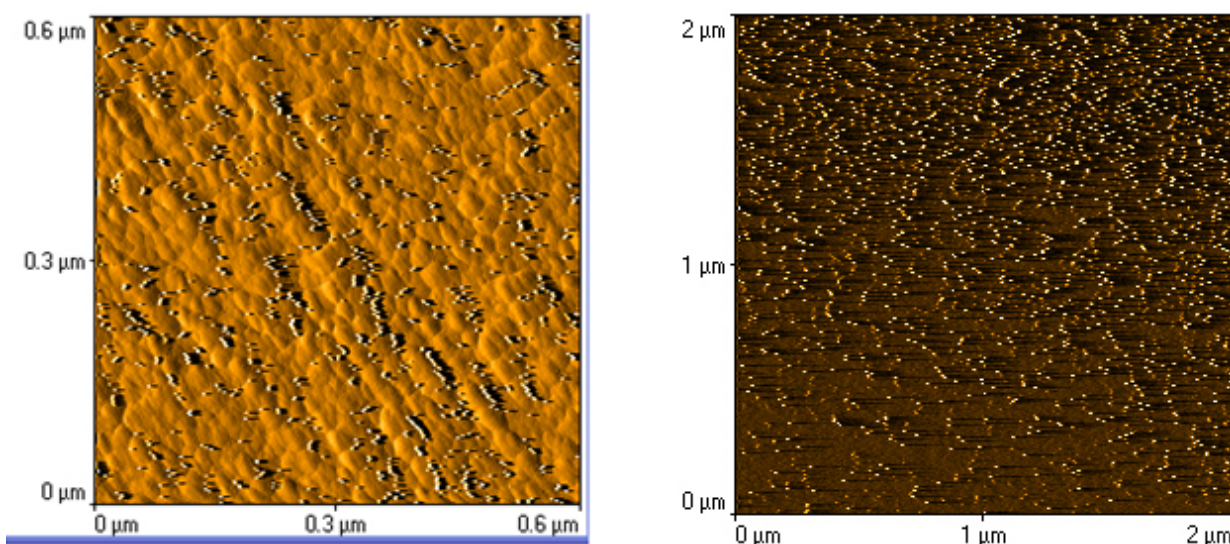
Επίσης εάν παρατηρήσουμε το διάγραμμα για θερμοκρασία πόλωσης 75° σε σύγκριση με το διάγραμμα για την δεύτερη μέτρηση στους 60° βλέπουμε ότι η κορυφή (μεγίστη τιμή) εμφανίζεται περίπου για την θερμοκρασία της πόλωσης . Έτσι συμπεραίνουμε ότι τα αποτελέσματα ίσως να εξαρτώνται και από την θερμοκρασία πόλωσης που επιλέγουμε.

Σε αντίθεση με το δοκίμιο Sfma 0,005%MWCNTsγια το δοκίμιο Sfma 0,025%MWCNTsγια όλες τις θερμοκρασίες πόλωσης έχουμε την ίδια συμπεριφορά όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.30 .



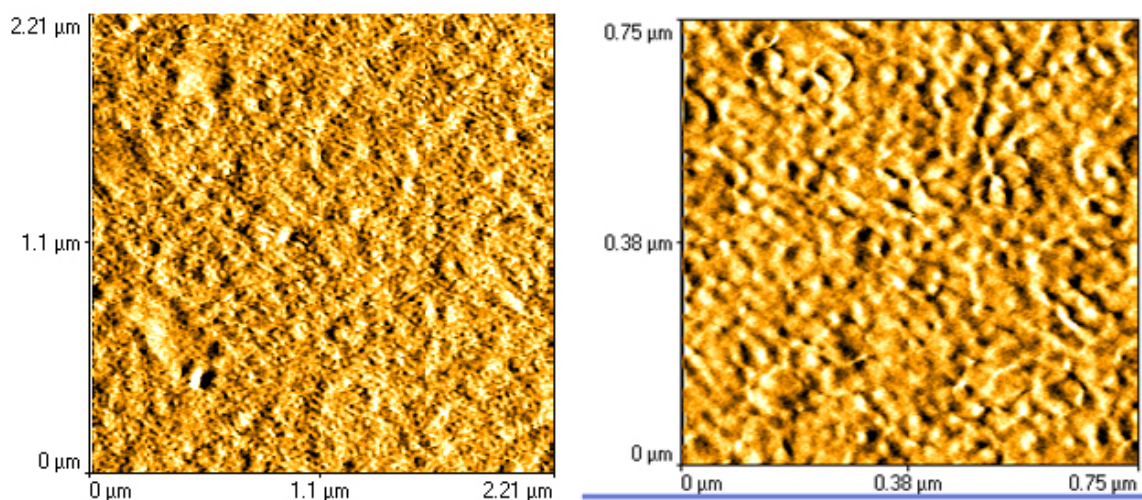
Διάγραμμα 3.30 Διάγραμμα θερμορευμάτων αποπόλωσης για το δοκίμιο Sfμα 0,025%MWCNTs για τις διάφορες τιμές θερμοκρασίας πόλωσης .

3.4 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)



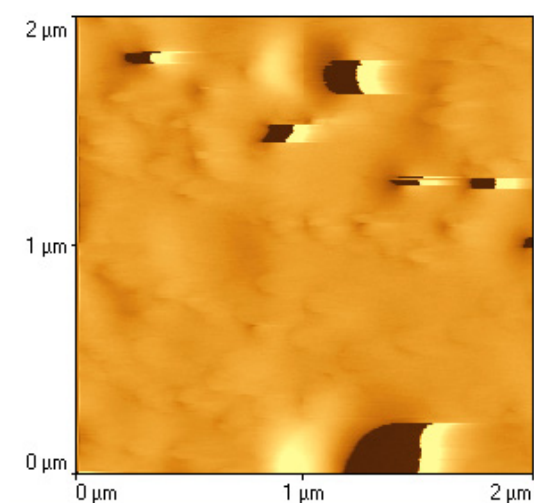
Εικόνα 3.2a , b (topographicimages) δείγμα με περιεκτικότητα νανοσωλήνων άνθρακα 0,01 (sfma 124)

Οι παραπάνω εικόνες είναι τοπογραφικές και σε Tappingmode



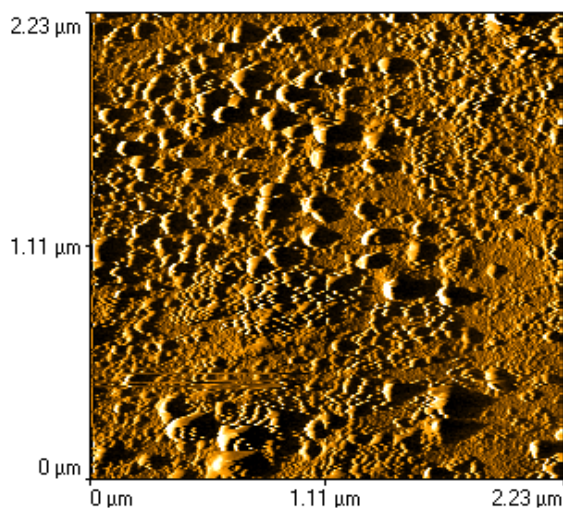
Εικόνα 3.3a , b (topographicimagesintappingmode) δείγμα με περιεκτικότητα νανοσωλήνων άνθρακα 0,005 (sfma127)

Παρατηρούμε κάποιες δομές στην επιφάνεια των δειγμάτων . Για το δείγμα με περιεκτικότητα νανοσωλήνων άνθρακα 0,01 , οι δομές είναι πιο ευδιάκριτες .Το μέγεθος των δομών είναι αρκετά μικρό, της τάξης των μερικών νανομέτρων ($\approx 4\text{nm}$). Παρατηρούμε ότι για τα δύο δείγματα η μορφή των δομών διαφέρει αρκετά , κάτι που μπορεί να οφείλεται στο σχήμα της βελόνας που χρησιμοποιήσαμε για τις μετρήσεις . Στο καθαρό PMMAδεν παρατηρήθηκαν ανάλογες δομές όπως φαίνεται στην εικόνα 3.4 .



Εικόνα 3.4 Καθαρό PMMA

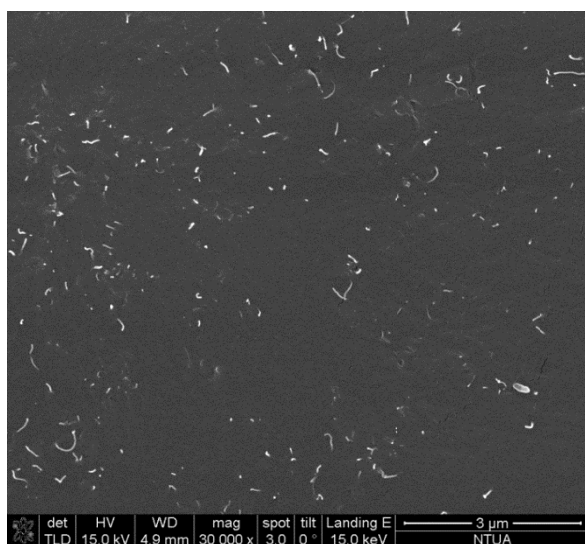
Στο καθαρό PMMAδεν παρατηρούνται ανάλογες δομές , οπότε οι δομές των δειγμάτων SFMAμε νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να οφείλονται είτε στην παρουσία φθοριούχων ομάδων είτε στους νανοσωλήνες άνθρακα .



Εικόνα 3.5PMMA με νανοσωλήνες άνθρακα

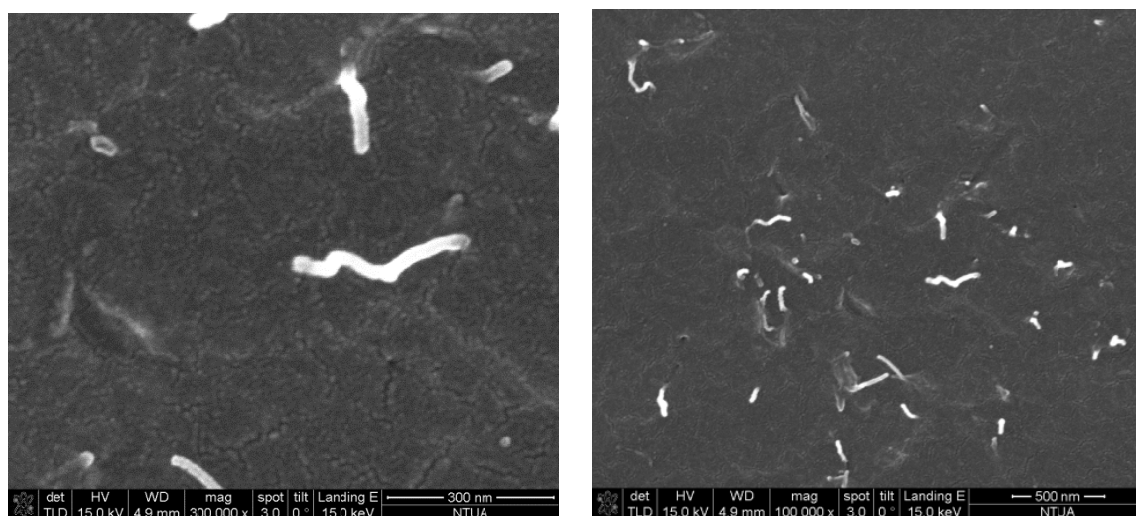
3.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παρατηρήσαμε την τομή των δειγμάτων . Με την παρατήρηση των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία μπορούν να παρατηρηθούν τυχόν συσσωματώματα νανοσωλήνων άνθρακα , που είναι ανεπιθύμητα για έναν αισθητήρα , καθώς και μεμονωμένοι νανοσωλήνες .



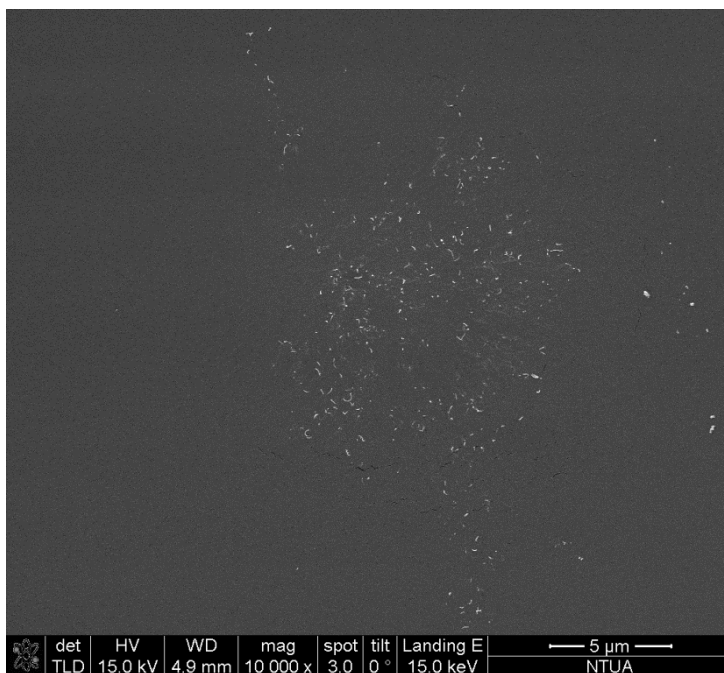
Εικόνα 3.6 Εικόνα διατομής με SEM πολυμερούς με 0,01 % νανοσωλήνες άνθρακα .

Στην εικόνα 3.7 και εικόνα 3.8 μπορούν εύκολα να παρατηρηθούν οι νανοσωλήνες άνθρακα που βρίσκονται στο εσωτερικό του πολυμερούς . Δεν παρατηρήθηκαν συσσωματώματα νανοσωλήνων στα δείγματα .

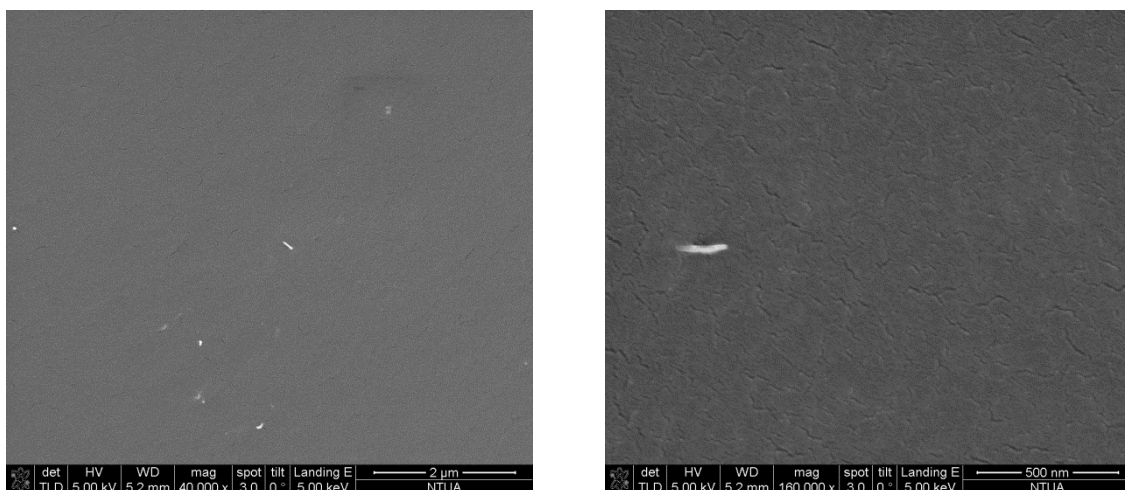


Εικόνα 3.7 Εικόνα διατομής με SEM πολυμερούς με 0,01 % νανοσωλήνες άνθρακα

Στα δείγματα παρατηρήθηκε ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν καλή διασπορά και έτσι μπορούμε να επιτύχουμε αγωγή συμπεριφορά με μικρό ποσοστό τους. Έτσι το κατώφλι αγωγιμότητας είναι πολύ μικρό (0,049 w%) . Επίσης παρατηρούμε ότι υπάρχουν περιοχές με περισσότερους και περιοχές με λιγότερους νανοσωλήνες άνθρακα . Τέλος η ετερογένεια των δοκιμίων είναι εμφανής για τα διαφορετικά ποσοστά νανοσωλήνων άνθρακα .

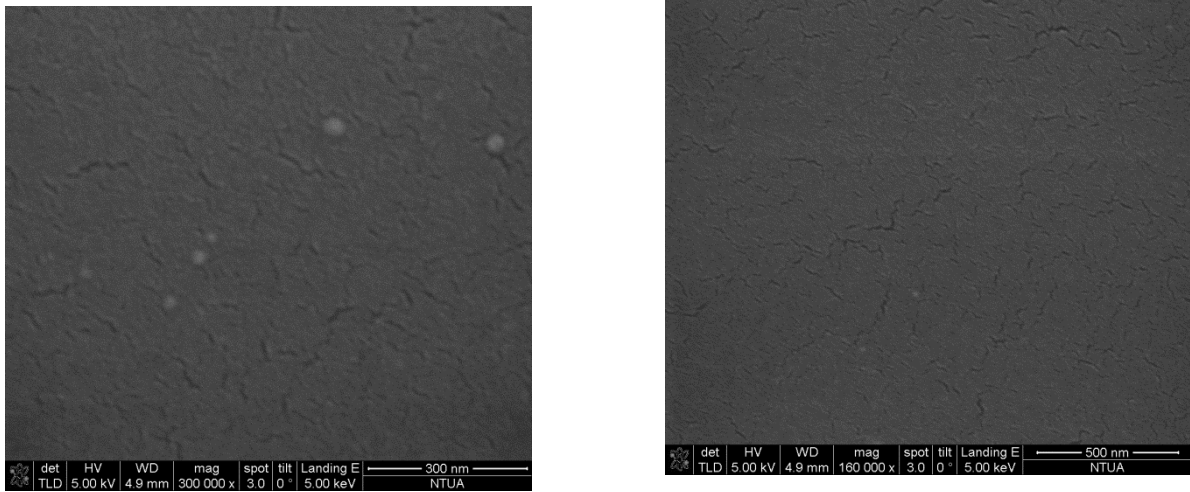


Εικόνα 3.8 Εικόνα διατομής με SEM πολυμερούς με 0,01 % νανοσωλήνες άνθρακα



Εικόνα 3.9 Εικόνες διατομής με SEM πολυμερούς με 0,005 % νανοσωλήνες άνθρακα

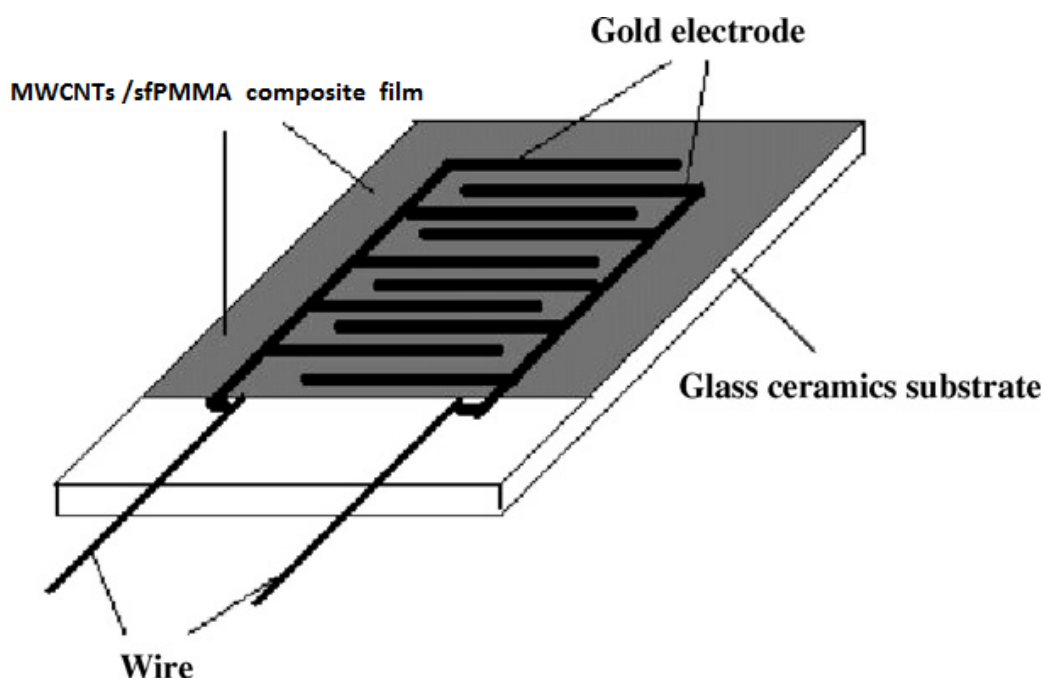
Εκτός από την διατομή παρατηρήσαμε και την επιφάνεια στην οποία δεν μπορούν να παρατηρηθούν εύκολα οι νανοσωλήνες άνθρακα εκτός αν αφαιρεθεί με χημικό τρόπο τμήμα της επιφάνειας του πολυμερούς .



Εικόνα 3.10 Εικόνες επιφάνειας με SEM πολυμερούς με 0,025 % νανοσωλήνες άνθρακα

4. Πειραματικές Μετρήσεις Αισθητήρων

Χρησιμοποιήσαμε αισθητήρες με αγώγιμο νανοσύνθετο πολυμερές. Μήτρα του νανοσύνθετου υλικού ήταν το τυχαίο συμπολυμερές SFPMMA και εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος σε διάφορες περιεκτικότητες μεγαλύτερες του κατωφλίου αγωγιμότητας. Για αναλυτές χρησιμοποιήσαμε αιθανόλη, αμμωνία και χλωροφόρμιο, ενώ επικεντρωθήκαμε περισσότερο στην μέτρηση της υγρασίας. Σε κάποια δείγματα έγιναν ενδεικτικά και μετρήσεις υδάτωσης. Για τις ηλεκτρικές μετρήσεις προτιμήθηκαν τα δείγματα με ηλεκτρόδια με την γεωμετρία ενδοπλεκόμενων ηλεκτροδίων.

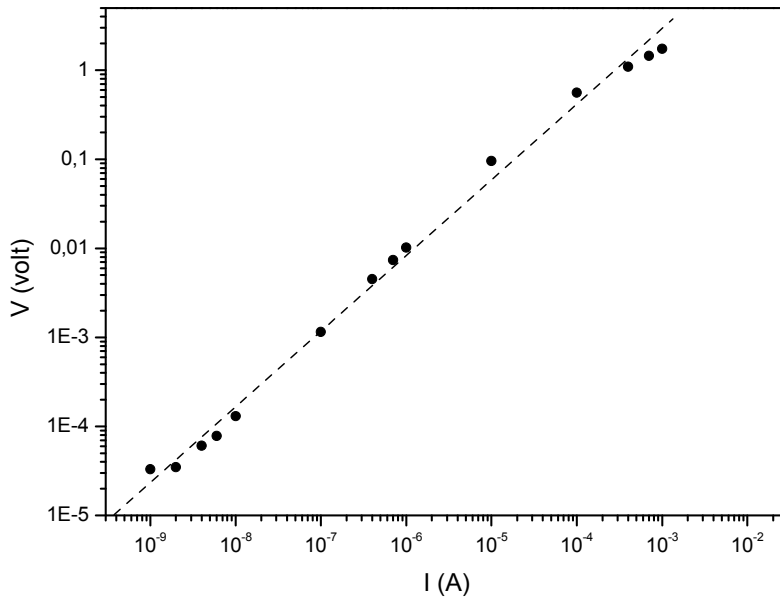


n-Type gas sensing characteristics of chemically modified multi-walled carbon nanotubes and PMMA composite
Yang Li, Hui-cai Wang, Mu-jie Yang

Εικόνα 4.1 σχηματική αναπαράσταση αισθητήρα

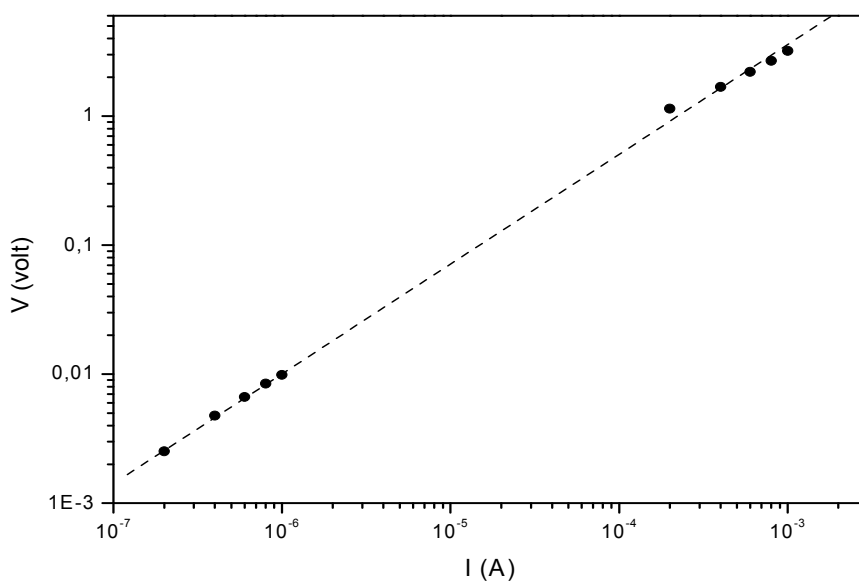
Στο επόμενο διάγραμμα (4.1) φαίνεται η χαρακτηριστική I-V (σε λογαριθμική κλίμακα). Από το σχήμα προκύπτει η ωμική συμπεριφορά του δείγματος καθώς παρατηρούμε ευθεία γραμμή. Το διάγραμμα έγινε με σταθερή ροή αζώτου στην κυψελίδα ενώ περιμέναμε αρκετό χρόνο αρχικά για την σταθεροποίηση της τάσης (λόγω της απορρόφησης υγρασίας από το περιβάλλον που παρατηρήσαμε ότι απαιτεί μεγάλο χρονικό διάστημα για να εκροφηθεί). Για την δημιουργία του διαγράμματος πήραμε τιμές τάσεις για διαφορετικές τιμές ρεύματος που μεταβαλλόταν από 1nA έως

1 mA. Σε κάθε τιμή του ρεύματος περιμέναμε περίπου ένα λεπτό ώστε να σταθεροποιηθεί η τάση. Την ίδια συμπεριφορά παρουσίασαν και τα υπόλοιπα δείγματα δηλαδή τα υμένα παρουσιάζουν ωμική συμπεριφορά ανεξαρτήτως της περιεκτικότητάς τους σε νανοσωλήνες άνθρακα.



Διάγραμμα 4.1 Ωμική συμπεριφορά δείγματος SfPMMA 0,25MWCNTs

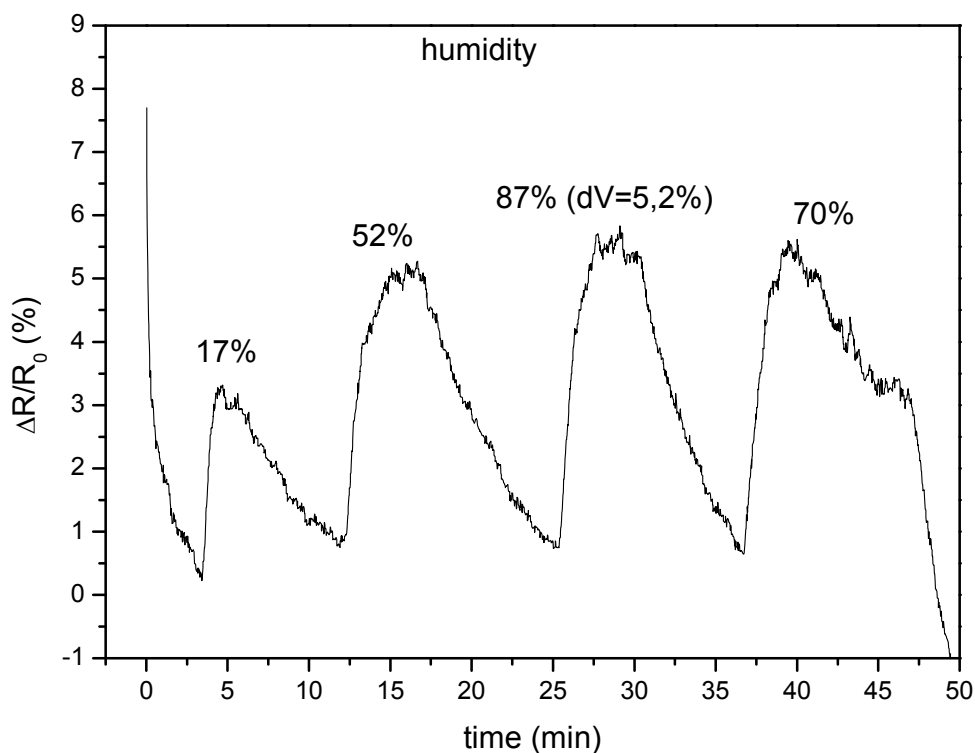
Στην γραφική παράσταση φαίνεται η ωμική συμπεριφορά του δείγματος με ηλεκτρόδια σε μορφή χτένας και περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα 0,25 %.



Διάγραμμα 4.2 Ωμική συμπεριφορά δείγματος SfPMMA 0,1MWCNTs

4.1 Απόκριση αισθητήρα στην υγρασία

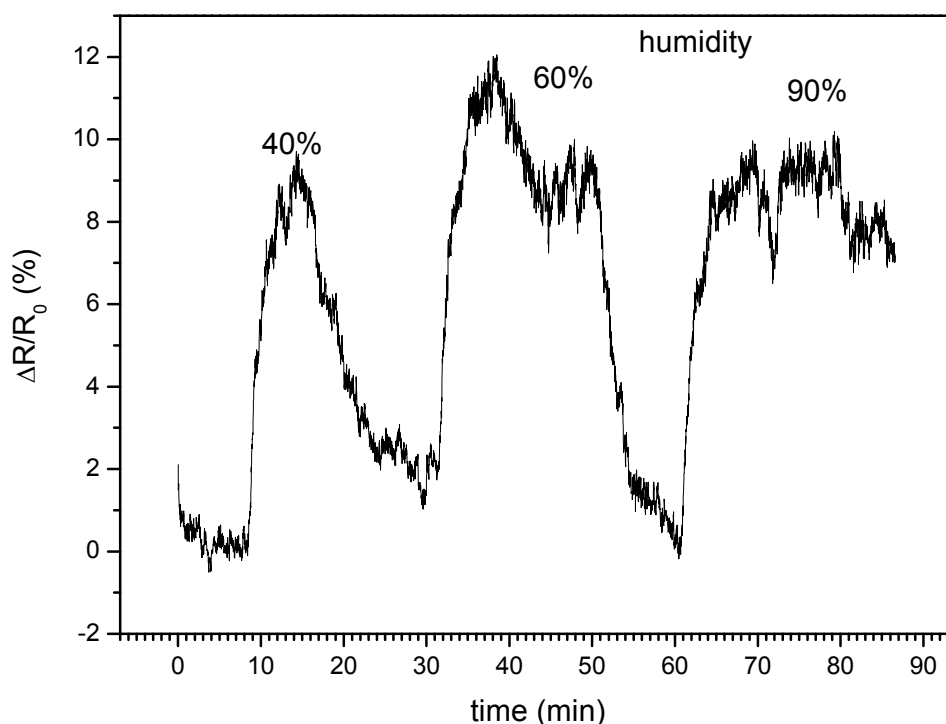
Στο διάγραμμα 4.3 φαίνεται η απόκριση του αισθητήρα στην έκθεση σε διάφορα ποσοστά υγρασίας. Με την έκθεση του νανოსύνθετου πολυμερούς στην υγρασία παρατηρούμε αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης. Μετά από την έκθεση σε υγρασία κρατάμε σταθερή ροή αζώτου για να παρατηρήσουμε τον χρόνο που απαιτείται ώστε η αντίσταση να επανέλθει στην αρχική της τιμή. Ύστερα πραγματοποιούμε νέο κύκλο με διαφορετικό ποσοστό υγρασίας ή και ίδιο ώστε να παρατηρηθεί η σταθερότητα του κύκλου.



Διάγραμμα 4.3 Χρονική απόκριση αισθητήρα σε (StPMMA 0,25MWCNTs) διάφορα ποσοστά υγρασίας

Παρατηρούμε ότι για ποσοστά μεγαλύτερα του 52% το ποσοστό $\Delta R/R_0$ δεν αυξάνεται καθόλου. Στους αισθητήρες αερίων απαιτείται εκτός από την ανίχνευση του επιθυμητού αερίου και ποσοτική ανάλυση (ύστερα από κατάλληλη

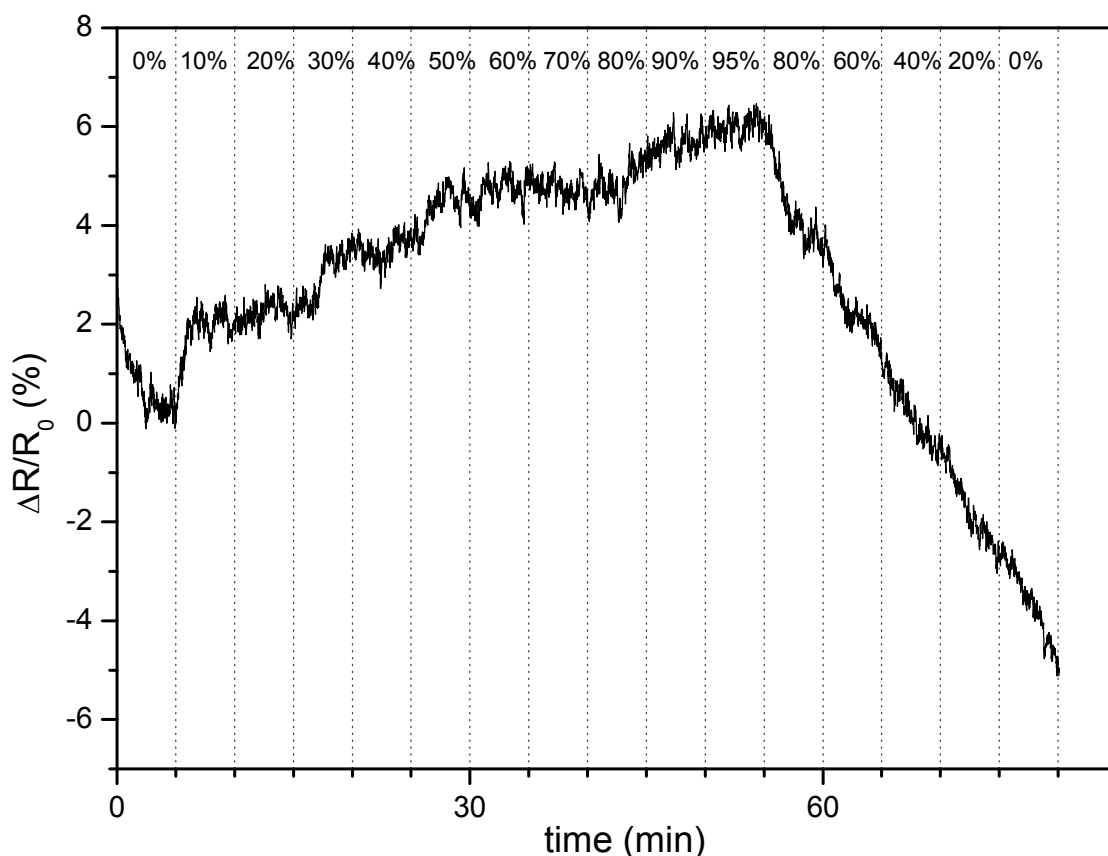
βαθμονόμηση). Από το διάγραμμα 4.3 φαίνεται ότι το υλικό μας είναι ακατάλληλο για ποσοτική ανάλυση της υγρασίας στην ατμόσφαιρα. Όμως από τις μετρήσεις προκύπτει ότι παρόμοια υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αίσθηση άλλων αερίων χωρίς να επηρεάζονται από την υγρασία του περιβάλλοντος. Επίσης παρατηρούμε ότι για ποσοστό 70% υγρασίας υπάρχει αστάθεια παρότι η υγρασία παραμένει σταθερή. Αστάθεια που επηρεάζει το δείγμα και παρατηρείται αλλαγή και στην τιμή του $\Delta R/R_0$ σε σταθερή ροή αζώτου. Το δείγμα δείχνει να επηρεάζεται από τα μεγάλα ποσοστά υγρασίας. Επίσης ο χρόνος που απαιτείται για σταθεροποίηση του ποσοστού $\Delta R/R_0$ είναι αρκετά μεγάλος κάτι που είναι ανεπιθύμητο στους αισθητήρες καθώς πολλές φορές απαιτείται γρήγορη απόκριση. Οι τιμές του $\Delta R/R_0$ κυμαίνονται από 3% (για 17% υγρασία) έως 5,5% (για 87% υγρασία) και είναι ικανοποιητικές. Μεγάλες τιμές του $\Delta R/R_0$ σημαίνουν μεγαλύτερη σταθερότητα αλλά και πιο εύκολη βαθμονόμηση.



Διάγραμμα 4.4 Χρονική απόκριση αισθητήρα σε (SfPMMA 0,1MWCNTs) διάφορα ποσοστά υγρασίας

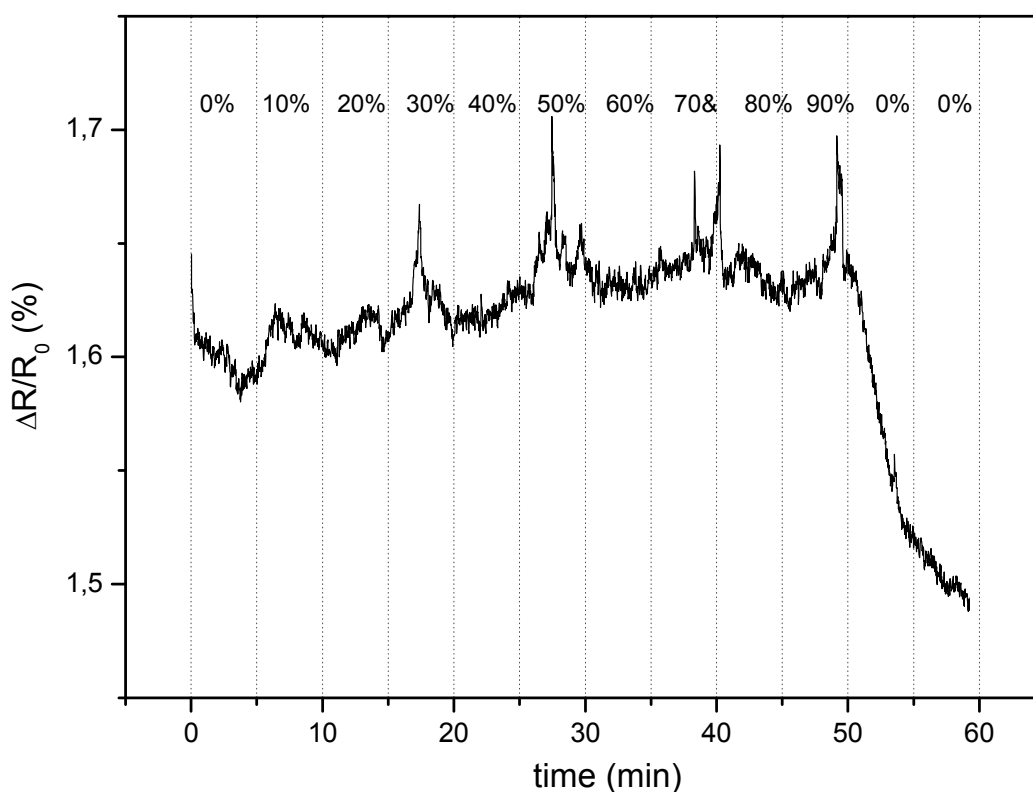
Στο διάγραμμα 4.4 παρατηρούμε αστάθεια όπως και στο προηγούμενο . Η μέτρηση αυτή έγινε με αισθητήρα πολυμερούς με περιεκτικότητα νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος 0,1 % . Το $\Delta R/R_0$ παίρνει τιμές έως και 11,5 % . Στο διάγραμμα 4,4 παρατηρούμε πάλι μια απότομη πτώση του ποσοστού $\Delta R/R_0$ ενώ η υγρασία ήταν σταθερή σε ποσοστό 60% . Παρατηρούμε ότι η τιμή που τελικά σταθεροποιείται το $\Delta R/R_0$, για υγρασία 60 % , είναι περίπου 9 % το ίδιο ποσοστό με αυτό που παρατηρούμε για υγρασία 90% . Έπειτα πραγματοποιείται νέα πτώση του $\Delta R/R_0$ ενώ το ποσοστό υγρασίας διατηρείται σταθερά 90% .

Στο επόμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 4.5) φαίνεται η απόκριση του δείγματος με 0,25 % νανοσωλήνες άνθρακα σε σταδιακή μεταβολή του ποσοστού υγρασίας .



Διάγραμμα 4,5 Χρονική απόκριση αισθητήρα σε (SfPMMA 0,25MWCNTs) διάφορα ποσοστά υγρασίας

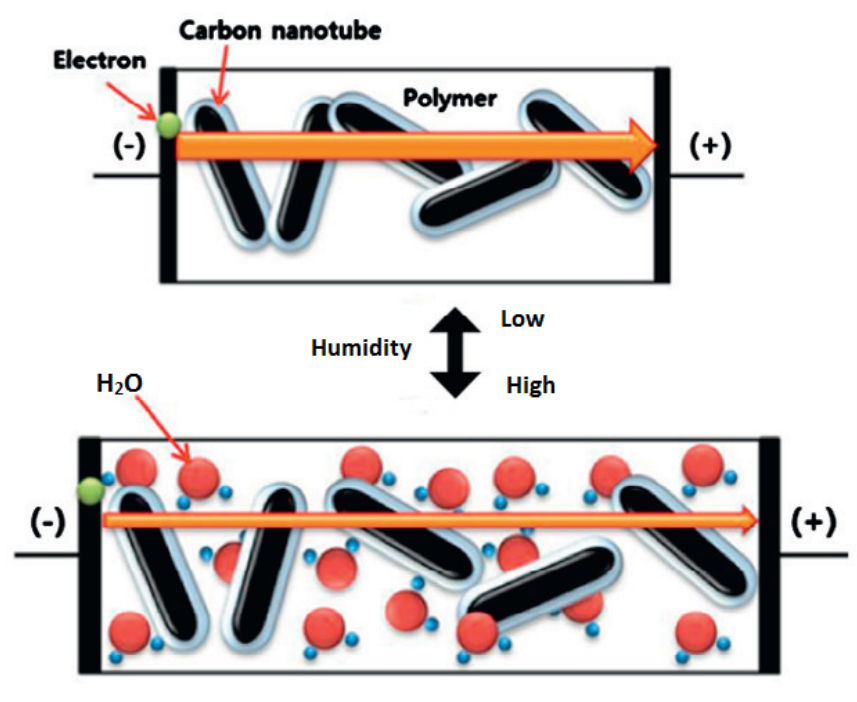
Παρατηρούμε ότι η αντίσταση δεν μεταβάλλεται ανάλογα με την μεταβολή της υγρασίας . Συγκεκριμένα παρατηρούμε την τιμή του $\Delta R/R_0$ να παραμένει σχεδόν σταθερή για διαφορετικά ποσοστά της υγρασίας (όπως για τα ποσοστά 10% με 20% και 60% με 70 %). Σφάλμα που δεν οφείλεται στον χρόνο παραμονής του αισθητήρα σε κάθε ποσοστό υγρασίας καθώς και σε πειράματα που ο χρόνος αναμονής για να ισορροπήσει ο αισθητήρας ήταν πολύ μεγαλύτερος είχαμε παρόμοια αποτελέσματα . Επίσης παρατηρούμε ότι με την έκθεση του αισθητήρα σε ποσοστό 95% υγρασίας η τιμή του $\Delta R/R_0$ μειώνεται δραστικά . Αυτό δεν μπορεί να οφείλεται στην “εκπαίδευση” του αισθητήρα (δηλαδή πόσες φορές επαναλήφθηκε το πείραμα ώστε η απόκριση να έχει σταθερές τιμές) αφού έγιναν πολλές μετρήσεις με το κάθε δείγμα . Ίσως οφείλεται στην παρουσία νερού που δημιουργείται μέσα στην κυψελίδα και πιθανόν στην επιφάνεια του πολυμερούς για μεγάλα ποσοστά υγρασίας . Ανάλογη εικόνα παρατηρείται στις περισσότερες μετρήσεις .



Διάγραμμα 4.6 Χρονική απόκριση αισθητήρα σε (SfPMMA 0,25MWCNTs) διάφορα ποσοστά υγρασίας

Το πολυμερές δεν είχε ικανοποιητική εικόνα στην ανίχνευση της υγρασίας αφού παρατηρήσαμε αστάθεια και έλλειψη επαναληψιμότητας . Η συμπεριφορά αυτή

οφείλεται πιθανόν στα άτομα φθορίου που βρίσκονται στην επιφάνεια του πολυμερούς . Ο μηχανισμός αίσθησης βασίζεται στην επίδραση που προκαλείται από τη ρόφηση της υγρασίας στο αγώγιμο δίκτυο των νανοσωλήνων άνθρακα . Συγκεκριμένα όταν το πολυμερές απορροφήσει μόρια του αναλυτή διογκώνεται με αποτέλεσμα την απομάκρυνση των νανοσωλήνων άνθρακα μεταξύ τους. Έτσι προκαλείται αύξηση της αντίστασης . Εκτός από μερική μπορεί να παρατηρηθεί και ολική καταστροφή του αγώγιμου δικτύου (εικόνα 4.2) . Αυτός ο μηχανισμός αίσθησης ονομάζεται φαινόμενο θετικού συντελεστή ατμών της αντίστασης (positive vapor coefficient of resistance - PVC) . Είναι αναμενόμενο για τιμές περιεκτικότητας νανοσωλήνων άνθρακα κοντά στο κατώφλι αγωγιμότητας να παρατηρείται πιο απότομη αύξηση της αντίστασης καθώς υπάρχουν λιγότεροι αγώγιμοι δρόμοι . Επίσης για μικρές περιεκτικότητες αναμένονται μεγάλες τιμές του ποσοστού $\Delta R/R_0$ (όπως φαίνεται και στα προηγούμενα διαγράμματα) κάτι που βοηθάει στην βαθμονόμηση ενός αισθητήρα αλλά επίσης παρατηρείται και μεγαλύτερη αστάθεια . Ακολούθησαν πειράματα υδάτωσης για την μελέτη της ρόφησης υγρασίας στο πολυμερές .

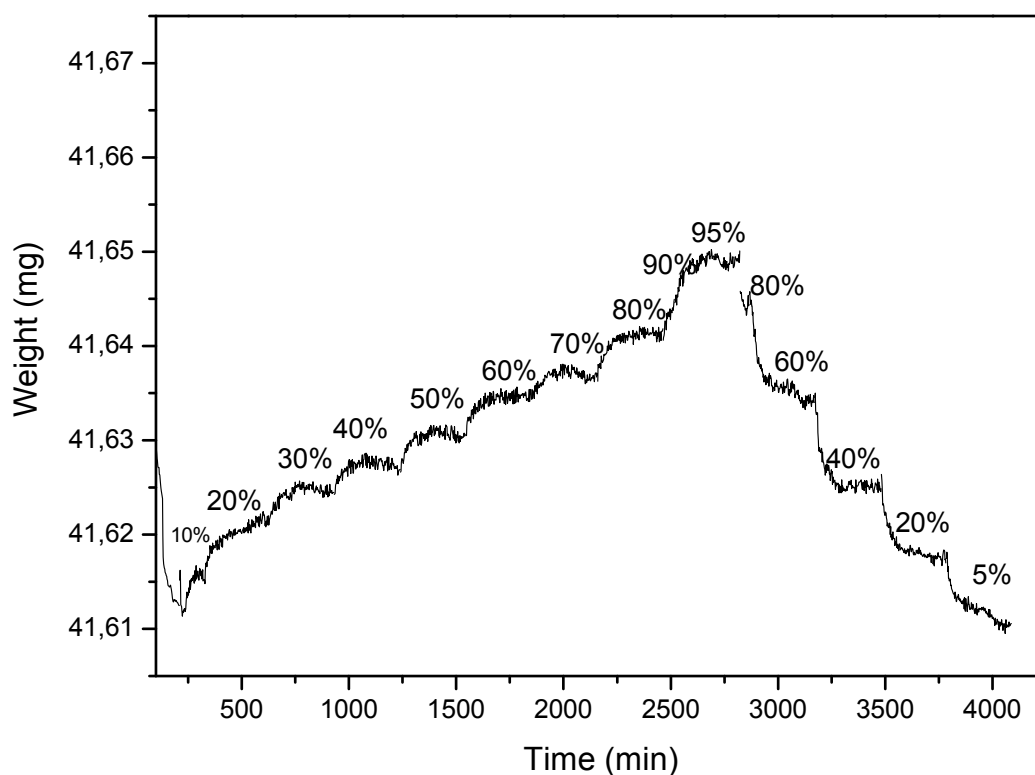


A resistive-type sensor based on flexible multi-walled carbon nanotubes and polyacrylic acid composite films
 Jeongah Lee a, Daehwan Cho b,†, Youngjin Jeong a
 a Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Republic of Korea
 b School of Chemical and Biomolecular Engineering, Cornell University, Ithaca, NY 14853, USA

Εικόνα 4.2 μηχανισμός ρόφησης υγρασίας

4.2 Πειράματα υδάτωσης

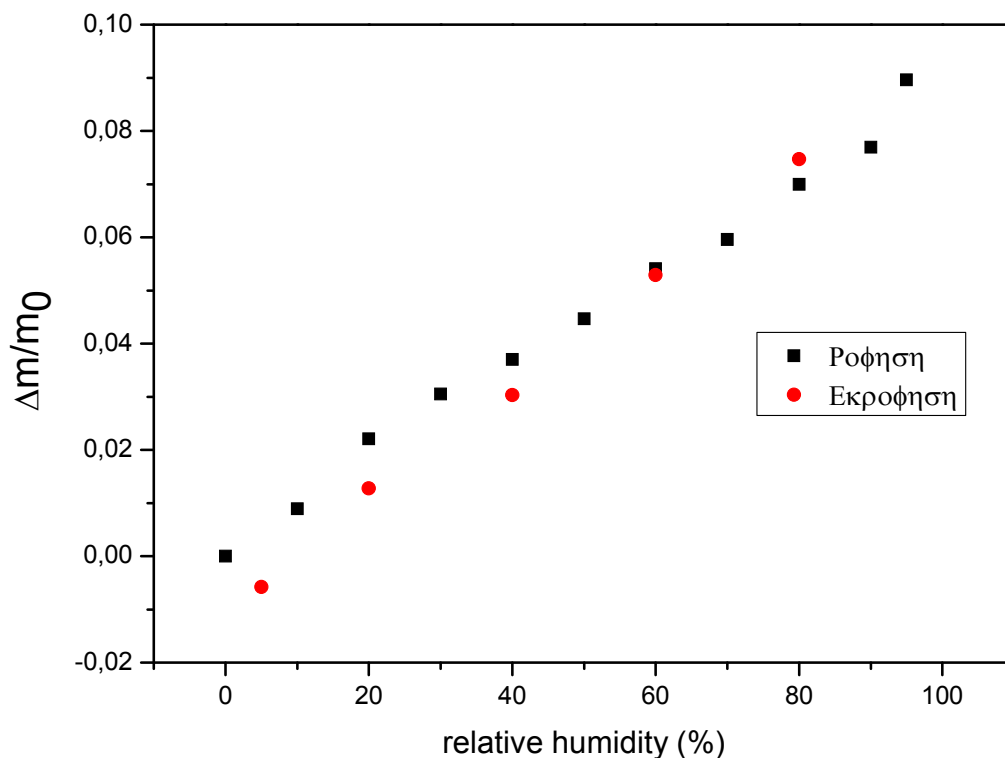
Πραγματοποιήθηκαν πειράματα υδάτωσης για σύγκριση με τις ηλεκτρικές μετρήσεις. Το δείγμα τοποθετήθηκε σε θάλαμο με ελεγχόμενη ατμόσφαιρα και επιλέχθηκε ο ρυθμός αύξησης και μείωσης της υγρασίας καθώς και τα ποσοστά. Για κάθε ποσοστό υγρασίας παίρνουμε τιμές του βάρους.



Διάγραμμα 4.7 υδάτωση δείγματος SfPMMA 0,25MWCNTs

Στο διάγραμμα 4.7 παρατηρούμε ότι το βάρος του δείγματος αυξάνεται με κάθε αύξηση της υγρασίας και τα βήματα είναι ευδιάκριτα. Βεβαία ο χρόνος του πειράματος είναι πολύ μεγαλύτερος από τα πειράματα μέτρησης της αντίστασης. Επίσης οι τιμές του βάρους για τα διάφορα ποσοστά υγρασίας συμπίπτουν κατά την

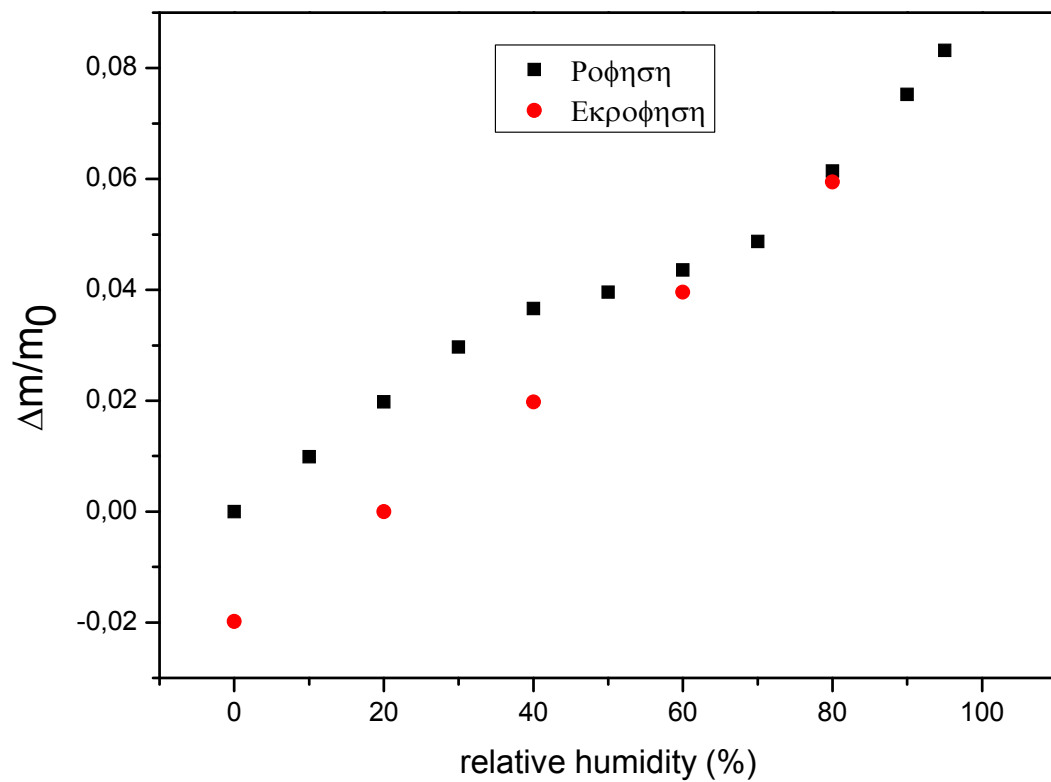
ρόφηση και εκρόφηση όπως φαίνεται και στο επόμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 4.8) που αναφέρεται στην ίδια μέτρηση .



Διάγραμμα 4.8 σύγκριση σχετικής μάζας κατά την ρόφηση και εκρόφηση SFPMMA 0,25MWCNTs.

Στο επόμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 4.9) για το δείγμα με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες 0,05% παρατηρούμε διαφορετικές τιμές κατά την ρόφηση και την εκρόφηση . Βλέπουμε ότι οι τιμές του βάρους για υγρασία έως και 60 % κατά την ρόφηση είναι μεγαλύτερες από τις ανάλογες τιμές κατά την εκρόφηση . Αυτό συμβαίνει λόγω της υγρασίας που είχε εκροφηθεί από την έκθεση του δείγματος στην ατμοσφαιρική υγρασία . Ο χρόνος του πειράματος υδάτωσης για το δεύτερο δείγμα (2720 min.) είναι αρκετά μικρότερος σε σχέση με την μέτρηση του διαγράμματος 4.7 .

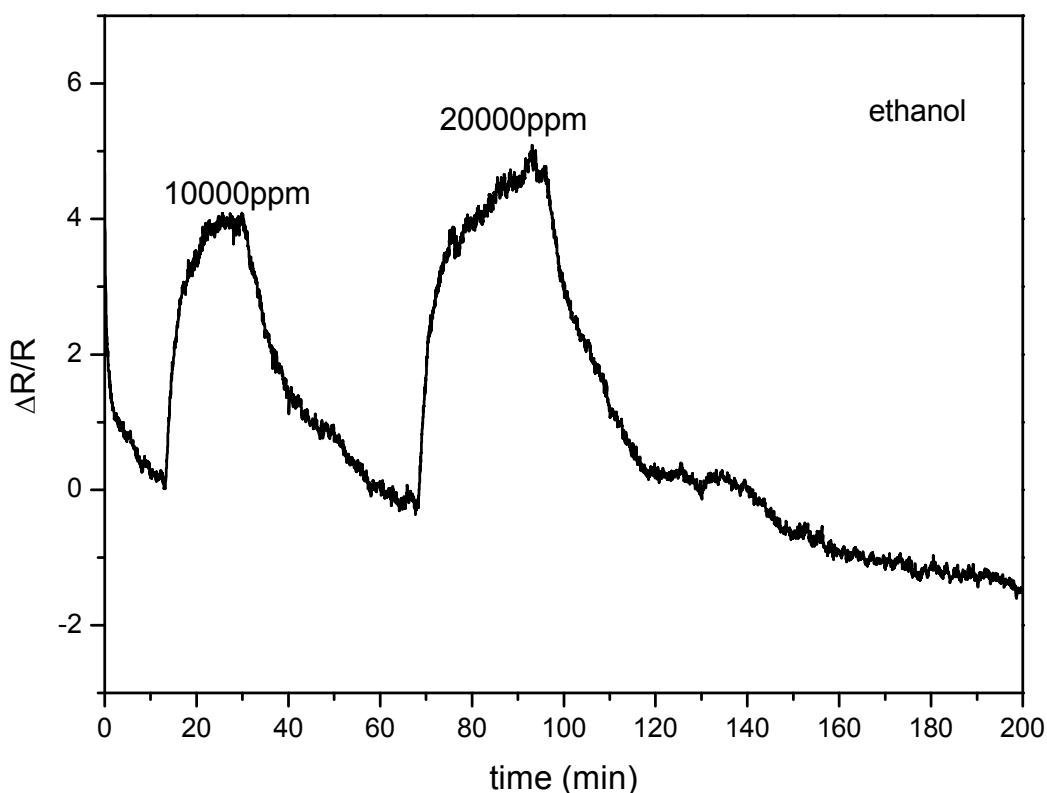
Από τα πειράματα υδάτωσης το νανোসύνθετο υλικό φαίνεται να έχει ομαλή ρόφηση και εκρόφηση για όλα τα ποσοστά της υγρασίας . Αυτή η συμπεριφορά δεν παρατηρήθηκε κατά τις ηλεκτρικές μετρήσεις είτε λόγω των μικρότερων χρόνων των πειραμάτων είτε λόγω προβλημάτων που οφείλονται στους νανοσωλήνες άνθρακα όπως η διασπορά και τα συσσωματώματα .



Διάγραμμα 4.9 σύγκριση σχετικής μάζας κατά την ρόφηση και εκρόφηση SfPMMA 0,05MWCNTs.

4.3 Απόκριση αισθητήρα στην αιθανόλη

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η απόκριση του αισθητήρα στην αιθανόλη . Παρατηρούμε ότι η αντίδραση του πολυμερούς είναι πιο αργή σε σχέση με την απόκριση στην υγρασία . Το μόριο της αιθανόλης είναι μεγαλύτερο από το μόριο του νερού και είναι πιο δύσκολο να απορροφηθεί από το πολυμερές ώστε αυτό να διογκωθεί προκαλώντας πτώση της αντίστασης . Για αυτόν τον λόγο παρατηρούμε και μικρές τιμές του $\Delta R/R_0$ ενώ το ποσό της αιθανόλης είναι αρκετά μεγάλα (10000ppm και 20000ppm).



Διάγραμμα 4.10 Χρονική απόκριση αισθητήρα σε (SfPMMA 0,25MWCNTs) στην αιθανόλη

Συμπεράσματα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα από τα πειράματα με το DRS φαίνεται να μην επηρεάζουν την υαλώδη μετάβαση και την τήξη των πλευρικών αλυσίδων. Στο καθαρό συμπολυμερές παρατηρούνται οι μηχανισμοί α και β όπως και στο PMMA. Παρατηρείται και ένας επιπλέον δευτερεύων μηχανισμός σε σχέση με το καθαρό PMMA, ο γ μηχανισμός, που οφείλεται στην κίνηση ομάδας της πλευρικής αλυσίδας. Οι μηχανισμοί α και β εμφανίζονται πιο γρήγοροι από τους αντίστοιχους για το καθαρό PMMA. Επίσης ο μηχανισμός γ στα πολυμερή με νανοσωλήνες άνθρακα είναι πιο γρήγορος και με μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης σε σχέση με το καθαρό πολυμερές.

Στα διαγράμματα του TSDC παρατηρήσαμε τον μηχανισμό β και τον μηχανισμό α. Ο μηχανισμός γ δεν παρατηρήθηκε λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας στην οποία εμφανίζεται. Ο μηχανισμός α, δηλαδή η υαλώδης μετάβαση, εμφανίζεται μόνο όταν το δείγμα πολώνεται σε θερμοκρασία κοντά στην θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ή μεγαλύτερη. Έτσι εμφανίζεται για τις μετρήσεις που η πόλωση έγινε σε θερμοκρασία 60° C και 75° C αλλά δεν εμφανίζεται για τις μετρήσεις που η πόλωση έγινε στους 20° C. Ο μηχανισμός β καταγράφηκε ως κορυφή καθώς και η τήξη των πλευρικών αλυσίδων ως μεταβολή στο ρεύμα μεταξύ αρνητικών και θετικών τιμών ακόμα και σε μετρήσεις χωρίς την εφαρμογή πεδίου.

Από τις μετρήσεις με το SEM παρατηρήσαμε καλή διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα για όλα τα δείγματα.

Από το έλεγχο των νανοςύνθετων υλικών για χρήση σε αισθητήρες προκύπτει ότι παρουσιάζουν πολύ αργή και μικρή απόκριση στην υγρασία ως αποτέλεσμα του μικρού ποσοστού νερού που μπορούν να απορροφήσουν. Μικρή απόκριση παρουσιάζουν και στην αιθανόλη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η μοριακή κινητικότητα και η μορφολογία του νανοσύνθετου τυχαίου συμπολυμερούς μεθακρυλικού μεθυλεστέρα- μεθακρυλικού εστέρα με ημιφθοριωμένες πλευρικές αλυσίδες με διάφορες περιεκτικότητες σε νανοσωλήνες άνθρακα . Πραγματοποιήθηκαν διηλεκτρικές μετρήσεις με διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσομένου πεδίου (DRS) , με την τεχνική θερμορευμάτων αποπόλωσης (TSDC) και με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).Έγιναν διηλεκτρικές μετρήσεις για δείγματα με διάφορες περιεκτικότητες σε νανοσωλήνες άνθρακα .Συγκεκριμένα μελετήθηκαν δοκίμια με περιεκτικότητες σε νανοσωλήνες 0,005w%, 0,01w% , 0,025w% καθώς και καθαρό πολυμερές .

Επίσης για την παρατήρηση της ιδιαίτερης οργάνωσης που εμφανίζουν τα ημιφθοριωμένα πολυμερή έγιναν πειραματικές μετρήσεις με χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) . Από τα πειράματα AFMκαι SEMπαρατηρήθηκαν οι δομές που δημιουργούνται στην επιφάνεια των υλικών καθώς και η διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στα δοκίμια αντίστοιχα .

Τέλος πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τον έλεγχο του πολυμερούς για χρήση σε εφαρμογές αίσθησης αερίων . Χρησιμοποιήθηκε διάταξη που επιτρέπει την δημιουργία αέριων μιγμάτων καθορισμένης συγκέντρωσης καθώς και τη λήψη ηλεκτρικών μετρήσεων . Τα δοκίμια που έγιναν οι ηλεκτρικές μετρήσεις είχαν περιεκτικότητες σε νανοσωλήνες άνθρακα 0,05w% , 0,1w% και 0,25w% . Έγιναν πειράματα για την απόκριση των υλικών στην υγρασία και στην αιθανόλη .Ακόμη πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις υδάτωσης των δοκιμίων για έλεγχο της ρόφησης και εκρόφησης και σύγκριση τους με τις ηλεκτρικές μετρήσεις .

ABSTRACT

In the present study the molecular mobility and morphology of the nanocomposite random copolymer methyl methacrylate - methacrylate with fluorinated side chains with different percentages of carbon nanotubes was studied. Dielectric measurements were made with dielectric relaxation spectroscopy (DRS), differential scanning calorimetry (DSC) and thermally stimulated depolarization current (TSDC) techniques. Dielectric measurements were made on samples with various percentages of carbon nanotubes. Specifically samples with contents nanotubes 0,005 w%, 0,01 w%, 0,025 w% and pure polymer were studied.

For the observation of the organization of the semifluorinated polymers, experimental measurements with Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic force microscopy (AFM) were made. From the AFM and SEM experiments we observed the structures on the surface of the samples as well as the dispersion of carbon nanotubes in the samples.

Finally measurements were made to check if the semifluorinated polymer can be used in sensing gases. Configuration that allows the creation of gaseous mixtures with specific concentration and has also the ability for electric measurements was used. The percentages of carbon nanotubes in the samples were 0,05w%, 0,1w% and 0,25w%. Experiments were carried out on the response of materials to humidity and ethanol. Moreover, measurements of hydration were made to study the sorption and desorption of the samples and to be compared to the electrical measurements.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Percolation Second Edition Geoffrey Grimmett, Heidelberg, 1999
2. PHYSICAL CHEMISTRY OF MACROMOLECULES Basic Principles and Issues Second Edition S. F. SUN St. John's University Jamaica, New York
3. Developments in Block Copolymer Science and Technology. Edited by I. W. Hamley, 2004 John Wiley & Sons
4. Surface structure of fluorinated polymers and block copolymers D Pospiech, D Jehnichen, A Gottwald, L Haubler, W Kollig, K Grundke, A Janke, S Schmidt and C Werner, 2003
5. Introduction to Polymers, Third Edition Robert J. Young, 2010
6. ELECTRICAL PROPERTIES OF A CARBON NANOTUBE/POLYMER NANOCOMPOSITE AND ITS APPLICATION AS HIGHLY SENSITIVE STRAIN SENSORS Ning Hu¹, Zen Masuda and Hisao Fukunaga Department of Aerospace Engineering, Tohoku University,
7. Applied Plastics Engineering Handbook William Andrew, 2011
8. Journal of Colloid and Interface Science 349, 2010
9. Nanocomposite Science and Technology. Edited by P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, 2003
10. Materials Science and Engineering M.S. Dresselhaus, Y.M. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A.G. Souza Filho, M.A. Pimenta, R. Saito, G. Samsonidze, G. Dresselhaus, 2003
11. Characterization methods of carbon nanotubes T. Belin, F. Epron 9 February 2005
12. The electrical properties of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers, Ning Hu^{1,4}, Zen Masuda¹, Cheng Yan², Go Yamamoto³ Hisao Fukunaga¹ and Toshiyuki Hashida³, 2008
13. Glass transition and polymer dynamics in silver/poly(methyl methacrylate) nanocomposites Ch. Pandis, E. Logakis, A. Kyritsis, P. Pissis, V.V. Vodnik, Džunuzović, J.M. Nedeljković, V. Djoković, J.C. Rodríguez Hernández, J.L. Gómez Ribelles, 2008
14. POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY Robert O. Ebewele Department of Chemical Engineering University of Benin, 2000
15. Composition and solution properties of fluorinated block copolymers and their surface structures in the solid state NI HuaGang, XUE DongWu, WANG XiaoFang, ZHANG Wei, WANG XinPing, SHEN ZhiQuan 2008
16. Ανάπτυξη και μελέτη πολυμερικών υλικών για χρήση σε χημικούς αισθητήρες Διδακτορική Διατριβή Χρήστος Πανδής ΑΘΗΝΑ 2009
17. Characterization of Nanocomposite Materials: An Overview Dr. Vikas Mittal 2012
18. Surfaces of Fluorinated Polymer Systems R. D. van de Grampel 2002
19. Fluorinated polymers Toyoko Imae 2003
20. Surface segregation of fluorinated moieties on poly(methyl methacrylate-ran-2-perfluorooctylethyl methacrylate) films during film formation: Entropic or enthalpic influences XiuYun Ye, Biao Zuo, Mao Deng, Yanlin Hei, Huagang Ni, Xiaolin Lu, Xinping Wang, 2010

21. Semifluorinated PMMA / PSFMA diblock copolymers with multiple phase separation
D. Jehnichen , D. Pospiech , P. Friedel , S.S. Funari
22. Microphase separation in semifluorinated Polyesters D. Jehnichen , D. Pospiech , L.
Häußler , P. Friedel , S.S. Funari , J. Tsuwi , F. Kremer