

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΛΑΣΤΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΜΕ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ Ν. ΚΕΤΙΚΗ

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Α.Π.Θ.

ЕПІВЛЕΨН:

Α. ΚΥΡΙΤΣΗΣ Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΛΑΣΤΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΜΕ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ Ν. ΚΕΤΙΚΗ

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Α.Π.Θ.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Α. ΚΥΡΙΤΣΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Ε. ΚΟΝΤΟΥ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2016

Εθνικό Μετσοβίο Πολύτεχνειο

Σχολή Εφαρμόσμενων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών Τομέας Φυσικής



ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΛΑΣΤΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΜΕ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ





Διπλωματική Εργάδια τογ

Κετική Παναγιωτή

Επιβλεπων:

Κύριτσης Αποστολός. Αν. Καθηγητής

Аониа 2015

Περιεχόμενα

1	ΕΥΧΑΡ	ΙΣΤΙΕΣ	6
2	ABSTR	АСТ	7
3	ΠΕΡΙΛΙ	НΨН	8
4	ΕΙΣΑΓΩ	2ГН	9
	4.1 ΣΚΟΙ	ΤΟΣ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	.13
5	ΘΕΩΡΗ	ΙΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	.14
	5.1 ПОЛ	ҮМЕРІКА ҮЛІКА	.14
	5.1.1	ΠΟΛΥΔΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΟΞΑΝΙΟ (PDMS)	. 18
	5.2 NAN	ΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	.20
	5.3 ΣΥΝΘ	ΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	.24
	5.4 MEØ	ΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	.26
	5.4.1	ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (DRS)	.26
	5.4.2	ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)	. 33
	5.4.3	ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (DMA)	. 38
	5.4.4	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	.49
5.4.5		ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ (ΤΕΜ)	.53
	5.5 BIBA	ΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	55
6	ΠΕΙΡΑΙ	ΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	. 59
	6.1 YAIK	Α ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	.59
	6.1.1	ΥΛΙΚΑ	. 59
	6.1.2	ΣΥΝΘΕΣΗ	.60
	6.2 DRS.		.62
	6.2.1	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΕΠΤΟΤΗΤΑΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ	.64
	6.2.2	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΜΕΤΡΟΥ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΑΠΩΛΕΙΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ.	.66
	6.2.3	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΦΑΝΤΑΣΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΜΕΤΡΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ	-
	ΣΥΧΝΟ	ΤΗΤΑΣ	.67
	6.2.4	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ	.68
	6.2.5	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΘΑΡΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ -150°C ΕΩΣ -20 °C	.70
	6.2.6	ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	.75

	6.2.7	COLE-COLE	79	
6.3	B DSC.		80	
	6.3.1	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	80	
	6.3.2	ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ DSC	81	
	6.3.3	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ	85	
	6.3.4	QUENCHING	86	
6.4	4 DMA	l	88	
	6.4.1	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ		
	6.4.2	ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ DMA	89	
6.5	5 SEM		91	
	6.5.1	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	91	
	6.5.2	ΕΙΚΟΝΕΣ	92	
6.6	6 TEM		94	
7	ΣΥΜΠΙ	ΕΡΑΣΜΑΤΑ	96	
8	ΠΡΟΤΑ	ΔΣΕΙΣ	98	
9	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ			
10	ΠΑΡΑϜ	РТНМА		
11	cv		111	
12	CONFE	RENCE PAPER	115	
13	POSTE	R	123	

Αφιερωμένη στο Γιώργο Αρναουτέλη που έφυγε νωρίς.

1 ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Εν αρχή να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν και με εμπιστεύτηκαν.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον υπεύθυνο καθηγητή κ.**Απόστολο Κυρίτση** και τον καθηγητή κ.**Πολύκαρπο Πίσση** για την ευκαιρία που μου δώσανε να εργαστώ στο εργαστήριο αλλά και την πολύτιμη καθοδήγηση και βοήθεια καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας μου.

Να ευχαριστήσω τον Διευθυντή Σπουδών του μεταπτυχιακού καθηγητή κ.**Κωνσταντίνο Χαριτίδη** για την βοήθεια και το ενδιαφέρον του από την πρώτη στιγμή, το θετικό κλίμα μάθησης στο ΔΠΜΣ και τις πολύτιμες συμβουλές του σε ζητήματα σπουδών.

Τους **καθηγητές του ΔΠΜΣ** για τις γνώσεις και την καθοδήγηση που μου παρείχαν.

Τους **συμφοιτητές** μου, για αυτά τα 2 πανέμορφα χρόνια, γεμάτα γνώσεις, κουβέντες, γέλια και ξενύχτια (ενίοτε και για διάβασμα).

Τους **συναδέλφους** στο εργαστήριο, για τη βοήθεια τους αλλά και για το πιο όμορφο εργασιακό περιβάλλον.

Τον συνάδελφο και επιβλέποντα **Στέφανο Κουτσουμπή,** για την υπομονή του και για την καταλυτική του βοήθεια.

Όλους τους **φίλους** που με ανέχθηκαν αυτά τα δύο χρόνια.

Την **οικογένεια** μου, που μετά από τόσα χρόνια με στηρίζει με όλα τα μέσα να πραγματώνω τα όνειρά μου.

2 ABSTRACT

In the current study the **reinforcing properties** of **carbon nanotubes** in **PDMS** (poly-dimethyl-siloxane) were investigated. The samples were prepared in two different ways, with and without the addition of Nanosperse AC, a surfactant to facilitate the interaction during the mixing and the formulation of the composite. The samples were characterized dielectrically by Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) in a wide temperature and frequency range (-150 to -20°C and 10⁻¹ to 10⁶ Hz), thermally by Differential Scanning Calorimetry (**DSC**) (-150 to -20°C, 10°C/min), mechanically by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) (-145 to -20°C, 3°C/min, 1 Hz) and, finally, morphologically by Scanning and Transmition Electron Microscopy (SEM & TEM). The improved dispersion of the filler in the samples that contained surfactant, as compared to the ones without, was validated by both conductivity and crystallization results. The electrical percolation threshold was below 0,1 phr and there were indications that the dispersion was problematic at higher loading. The filler content and the surfactant presence had no significant influence on the glass transition temperature (T_{σ}) .

3 ПЕРІЛНΨН

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάσθηκαν οι **ενισχυτικές ιδιότητες** των νανοσωλήνων άνθρακα (**CNTs**) στο **PDMS** (πολύ-διμέθυλο-σιλοξάνη). Τα εξετασθέντα δείγματα παρασκευάσθηκαν με δύο διαφορετικές μεθόδους, με και άνευ προσθήκης Nanosperse AC, ένα **τασιενεργό** που διευκολύνει και βελτιστοποιεί την αλληλεπίδραση CNTs και PDMS κατά την ανάμειξη και τη μορφοποίηση τη συνθέτου.

Ο διηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (**DRS**) σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και συχνοτήτων (από -150 έως -20°C και από 10⁻¹ έως 10⁶ Hz). Οι θερμικές ιδιότητες εξετάσθηκαν μέσω της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (**DSC**) (από -150 έως -20°C, με βήμα 10°C/min), οι μηχανικές ιδιότητες εξετάσθηκαν μέσω Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης (DMA) (από -145 έως -20°C, με βήμα 3°C/min και συχνότητα 1 Hz) και τέλος μορφολογικά μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Διέλευσης (**SEM & TEM**).

Η βελτιωμένη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στα περιέχοντα τασιενεργό δείγματα σε σχέση με τα άνευ τασιενεργού, επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα για την αγωγιμότητα και την κρυσταλλικότητα. Το κατώφλι διαφυγής για την ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν κάτω από τα 0,1 phr και υπήρχαν ενδείξεις προβληματικής διασποράς για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Η προσθήκη CNTs και η παρουσία τασιενεργού, δεν επηρέασε ιδιαίτερα τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (Tg).

4 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα σύνθετα υλικά αποτελούν ένα σημαντικό και συνεχώς αναπτυσσόμενο πεδίο έρευνας και εφαρμογής στην Επιστήμη και την Τεχνολογία των Υλικών. Αποτελούνται από 2 διαφορετικές φάσεις (μήτρα και έγκλεισμα), οι οποίες συνδυαζόμενες δίνουν ένα νέο υλικό με διαφορετικές ιδιότητες από το αρχικό. Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία (Δ.Ε.) μελετήθηκε ένα νανοσύνθετο υλικό, ένα υλικό δηλαδή στο οποίο το έγκλεισμα έχει τουλάχιστον μία από τις διαστάσεις του στη νανοκλίμακα.

Η συνεχώς συσσωρευόμενη γνώση, σε συνδιασμό με τις όλο και μεγαλύτερες απαιτήσεις για νέα, προηγμένα και πιο αποδοτικά υλικά, έφερε τα τελευταία χρόνια στο προσκήνιο ένα νέο και ριζοσπαστικό τρόπο μελέτης και σχεδιασμού των υλικών, τη **Νανοτεχνολογία**.

Νανοτεχνολογία είναι η επιστήμη που μελετά την ύλη και της ιδιότητές της σε ατομικό επίπεδο, με σκοπό τη δημιουργία νέων υλικών, διαδικασιών και συσκευών που βασίζονται στην ελεγχόμενη διάταξη ατόμων / μορίων και απώτερο στόχο τη χρήση των νέων ιδιοτήτων των υλικών με διαστάσεις στην κλίμακα του νανομέτρου. Οι ιδιότητες της επιφάνειας στα **νανοσωματίδια** είναι πολύ πιο σημαντικές απ' ότι σε ένα υλικό όγκου, καθώς ο λόγος επιφάνειας-όγκου είναι πολύ μεγαλύτερος. Η θεώρηση της φύσης στη νανοκλίμακα είναι διαφορετική, νέες ιδιότητες εμφανίζονται, καθώς **κβαντικά**

Η σπουδαιότητά των νανοσωματιδίων σχετίζεται με το μέγεθός τους, τις μαγνητικές και ηλεκτρονικές τους ιδιότητες και του ρόλου που διαδραματίζουν τα **φαινόμενα επιφάνειας** (αντιστρόφως ανάλογος με το σωματιδιακό μέγεθος).

Τα **πολυμερικά υλικά** συνήθως είναι μονωτές του ηλεκτρικού ρεύματος και της θερμότητας και παρουσιάζουν μοναδικές μηχανικές ιδιότητες. Τα **ελαστομερή** συγκεκριμένα, είναι δύσθραυστα και παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε κρούση, λυγισμό και κόπωση. Τις ιδιότητες αυτές προσπαθούμε σήμερα να τροποποιήσουμε, ανάλογα το στόχο, με την προσθήκη εγκλεισμάτων.

Στην παρούσα διπλωματική το σύστημα που μελετήθηκε είναι το σύνθετο πολυμερικής μήτρας πολύ(διμεθυλοσιλοξανίου) (PDMS) με εγκλείσματα νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs).

Το πολύ(διμεθυλοσιλοξάνιο) (PDMS) είναι ένα υλικό υψηλής τεχνολογικής αξίας, ευρέως γνωστό για την **αντοχή του σε θερμικές κατεργασίες** και την πολύ **χαμηλή του θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T**g) [1].

Μελετώντας τη βιβλιογραφία παρατηρούμε μια ιδιαίτερη ενίσχυση κάποιων μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερικών μητρών (ως μια συγκέντρωση), λόγω της άριστης αλληλεπίδρασης με τους νανοσωλήνες, και μια ελάττωση κάποιων άλλων, λόγω κακής διασποράς και συσσωματωμάτων. Ως εκ τούτου, το ερευνητικό ενδιαφέρον σχετικά με τη μέθοδο παρασκευής του συνθέτου, η οποία θα υπερπηδήσει το εμπόδιο της κακής διασποράς, είναι σε συνεχή άνοδο.

Για να μπορέσουμε να εκμεταλευτούμε τις παραπάνω ιδιότητες του PDMS, πρέπει να το ενισχύσουμε με κάποια πληρωτικά υλικά (εγκλείσματα), καθώς οι μηχανικές του ιδιότητες δεν είναι επαρκείς. Η αποτελεσματικότητα της ενίσχυσης από τα εγκλείσματα εξαρτάται από μια πληθώρα παραμέτρων όπως η **μορφολογία** και τα **χαρακτηριστικά της επιφάνειάς** τους [2].

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως πληρωτικό (έγκλεισμα) στην παρούσα Δ.Ε. είναι οι **νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon NanoTubes, CNTs)**, οι οποίοι έχουν διαστάσεις διαμέτρου τάξης νανομέτρων και μήκους μικρομέτρων. Χάρη στην τεράστια ειδική επιφάνειά τους επιτυγχάνεται ιδιαίτερη ενίσχυση του υλικού μας με πολύ **μικρή ποσότητα νανοεγκλείσματος**.

Παράλληλα με την ενίσχυση εισέρχεται και το πρόβλημα της διασποράς του εγκλείσματος και της αποφυγής δημιουργίας συσσωματωμάτων κατά τη δημιουργία συνθέτου με περιεκτικότητες σε CNTs μεγαλύτερες από 2phr. Το παραπάνω πρόβλημα επιδιώχθει να ξεπεράστεί με τη χρήση υπερήχων και στη συνέχεια με προσθήκη τασιενεργού ουσίας (surfactant).

10

Την επίδραση της προσθήκης νανοσωλήνων άνθρακα και του τασιενεργού μελετήσαμε στην παρούσα Δ.Ε. Τα δείγματα μας, εξετάστηκαν διηλεκτρικά, θερμικά, μηχανικά και μορφολογικά.

Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής:

- DRS ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ
- DSC ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ
- **DMA** ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ
- **SEM** ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ
- ΤΕΜ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ

Από την παρούσα Δ.Ε. προέκυψε ένα poster σε συνέδριο στην Κρακοβία και μαζί ένα conference paper, ενώ αναμένεται και μια δημοσίευση σε επιστημονικό περιοδικό εντός τους έτους.

4.1 Skohos the $\Delta i \pi \Lambda \Omega$ matikhe epgaeias

Βάσει των παραπάνω δεδομένων, κρίθηκε απαραίτητη και άκρως τεχνολογικά ενδιαφέρουσα η μελέτη του νανοσύνθετου ελαστομερικής μήτρας πολύ-(διμεθυλοσιλοξανίου) (PDMS) με εγκλείσματα νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs), παρουσία και άνευ τασιενεργού ουσίας.

Έτσι, ο σκοπός της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι η μελέτη των ηλεκτρικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων του συστήματος PDMS/CNTs, η επίδραση της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων άνθρακα σε αυτές, αλλά και η επιρροή της προσθήκης τασιενεργού ουσίας ως μέσο τροποποίησης της επιφάνειας των νανοσωλήνων.

5 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Ως πολυμερικά ορίζονται τα υλικά των οποίων η δομική μονάδα είναι κάποιο μονομερές (έχει βαθμό δραστικότητας τουλάχιστον δύο), το οποίο επαναλαμβάνεται συνδεόμενο με ομοιοπολικούς δεσμούς και σχηματίζει ένα μακρομόριο. Τα μακρομόρια συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς Van der Waals και οι ιδιότητες τους δεν αλλάζουν ουσιαστικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή λίγων στοιχειωδών μονάδων καθώς το μήκος τους είναι πολύ μεγάλο. Η διαδικασία παραγωγής ενός πολυμερούς ονομάζεται πολυμερισμός και περιλαμβάνει την ένωση ενός ή περισσότερων μονομερών προς σχηματισμό ενός μακρομορίου πολυμερούς [3, 4].

Ανάλογα με τη δομή των μορίων τους τα πολυμερή εμφανίζουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες. Έτσι, μπορούμε να κατατάξουμε τα πολυμερή σε τρεις κατηγορίες: τα θερμοπλαστικά, τα θερμοσκληρυνόμενα και τα ελαστομερή.

Ως θερμοπλαστικά (thermoplastics), χαρακτηρίζονται τα πολυμερή των οποίων τα μακρομόρια είναι γραμμικά και συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς Van der Waals [3]. Η μορφοποίηση των θερμοπλαστικών πολυμερών πραγματοποιείται υπό μηχανική τάση σε θερμοκρασίες σχετικά υψηλές ώστε να έχουμε τήγμα, η δυνατότητα επαναμορφοποίησης με θέρμανση τα καθιστά και ανακυκλώσιμα. Ανάλογα με τη δομή των πλευρικών αλυσίδων τους, τα θερμοπλαστικά τείνουν είτε στην ημικρυσταλλικότητα της τάξης 50-70% (μικρές πλευρικές ομάδες), είτε σε άμορφες δομές (ογκώδεις πλευρικές ομάδες). Τα ακρυλικά, τα πολυαμίδια (nylon), το πολυαιθυλένιο (PE) και το πολυστυρένιο (PS) αποτελούν τις βασικότερες κατηγορίες θερμοπλαστικών και συνήθως χρησιμοποιούνται σε μείγματα (blends) για να συνδυαστούν κατάλληλα διαφορετικές ιδιότητες σε μία μήτρα.

Ως θερμοσκληρυνόμενα (thermosets), χαρακτηρίζονται τα πολυμερή τα οποία σχηματίζουν ένα δίκτυο αλυσίδων συνδεόμενων με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς[3]. Μέσω της διαδικασίας σκλήρυνσης (curing), η θερμοσκληρυνόμενη

ρητίνη αναπτύσσει ισχυρούς σταυροδεσμούς (crosslinks) ανάμεσα στα μακρομόρια της, μετατρέποντας τα έτσι σε ένα τεράστιο μακρομόριο με συνοχή τέτοια που δεν του επιτρέπει να περάσει στην πλαστική κατάσταση. Έτσι το υλικό μας αποκτά μηχανική και θερμική σταθερότητα, χαρακτηριστικά τα οποία συνδυαζόμενα με τον αδιάλυτο, άτηκτο και δύσκολο στη διαπότιση χαρακτήρα των θερμοσκληρυνόμενων, τα καθιστά ιδανικές μήτρες για σύνθετα υλικά. Οι φαινολικές ρητίνες (χαμηλού κόστους πολυμερή), οι πολυεστερικές ρητίνες (χαμηλό κόστος, ευρεία χρήση), οι εποξειδικές ρητίνες (ακριβότερα υλικά – ανθεκτικότερα σε υψηλές θερμοκρασίες) και τα πολυϊμίδια (ακριβά υλικά για χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες – μικροηλεκτρονική) είναι οι κυριότερες κατηγορίες θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών.

Ως ελαστομερή (rubbers), χαρακτηρίζονται τα πολυμερή των οποίων τα μακρομόρια, όντας ελεύθερα εξωτερικών τάσεων, έχουν τη μορφή τυχαία συσπειρωμένης ίνας [3]. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (Tg) των ελαστομερών είναι χαμηλή συνήθως και έτσι σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται στην ιξωδοελαστική κατάσταση. Μεταξύ των μακρομορίων των ελαστομερών υπάρχει ένας αριθμός σταυροδεσμών, επαρκής για να προσδώσει τις ελαστικές τους ιδιότητες, αλλά πολύ μικρότερος του αριθμού των σταυροδεσμών των θερμοσκληρυνόμενων. Με την επιβολή εξωτερικής τάσης, τα συσπειρωμένα μακρομόρια διατείνονται με προσανατολισμό παράλληλο στην επιβαλλόμενη τάση, αποκτώντας και μια πιο οργανωμένη δομή, και επανέρχονται ταχέως στην αρχική τους αταξία μετά τη διακοπή της τάσης. Τα ελαστομερή είναι άτηκτα, αδιάλυτα, αλλά διαποτίζονται από διαλύτες. Βασικές κατηγορίες των ελαστομερών είναι τα φυσικά (π.χ. πολυϊσοπρένιο) και τα συνθετικά (π.χ. πολυβουταδιένιο και συμπολυμερή του). Τέλος, ανήκουν στην κατηγορία των πολυμερών προσθήκης και οι μηχανικές τους ιδιότητες μπορούν να βελτιωθούν με βουλκανισμό.

Ένα ακόμα κριτήριο κατηγοριοποίησης των πολυμερών είναι η μοριακή τους αρχιτεκτονική. Ανάλογα με τη δομή του μακρομορίου τους μπορούν να διακριθούν σε γραμμικά, διακλαδωμένα και πολυμερή πλέγματος (Σχήμα 1) [5]. Τα γραμμικά πολυμερή αποτελούνται από αλυσίδες αναπτυσσόμενες σε μία διάσταση (γραμμικές, χωρίς διακλαδώσεις), ενώ τα διακλαδωμένα αποτελούνται από την κύρια αλυσίδα και τις πλευρικές αλυσίδες (κλάδους). Ως κύρια αλυσίδα, ορίζεται το μακρύτερο ενιαίο τμήμα της συνολικής αλυσίδας.

Τα πολυμερή πλέγματος, αποτελούνται από μακρομόρια στα οποία μεταξύ των αλυσίδων υπάρχουν σταυροδεσμοί (crosslinks), ώστε να σχηματίζεται ένα πλέγμα που μπορεί να αναπτύσσεται σε δύο ή και τρεις διαστάσεις του χώρου. Το πλέγμα μπορεί να σχηματιστεί τόσο με χημική διασταύρωση (χημικό δεσμό) όσο και με φυσική (δημιουργία «κόμπων» μεταξύ των αλυσίδων).

Τα πολυμερή μπορούν να διακριθούν βάσει στερεοτακτικής κανονικότητας σε τακτικά, ισοτακτικά και συνδιοτακτικά, όπου η τακτικότητα της αλυσίδας έχει να κάνει με τη διάταξη των επαναλαμβανόμενων μονάδων [5]. Όταν όλες οι επαναλαμβανόμενες μονάδες έχουν την ίδια μορφή, τότε το πολυμερές μας είναι ισοτακτικό, όταν εναλλάσσουν μορφή, τότε είναι συνδιοτακτικό και αν η μορφή τους ακολουθεί τυχαία κατανομή, τότε είναι ατακτικό. (Σχήμα 1)



Σχήμα 1: Κατηγοριοποίηση των πολυμερών ανάλογα με την μοριακή τους αρχιτεκτονική (αριστερά) και την στερεοτακτική τους κανονικότητα (δεξιά), όπου R κάποιος υποκαταστάτης [5]

Η δυνατότητα ενός πολυμερούς να κρυσταλλωθεί εξαρτάται από τη χημική δομή της πολυμερικής αλυσίδας. Πολυμερή με εύκαμπτη κύρια αλυσίδα και μικρές πλευρικές ομάδες εμφανίζουν υψηλότερα ποσοστά κρυσταλλικότητας. Τα πολυμερή με πολύ υψηλά ποσοστά κρυσταλλικότητας ονομάζονται κρυσταλλικά, εάν συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες φάσεις ονομάζονται ημικρυσταλλικά και εάν δεν κρυσταλλώνονται σχεδόν καθόλου ονομάζονται άμορφα [3].

Τα κρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζουν μια θερμοκρασία τήξης (**T**_m) και μια θερμοκρασία κρυστάλλωσης (**T**_c), οι οποίες λόγω κινητικής του πολυμερούς δεν ταυτίζονται, αντίθετα με τα μικρά μόρια όπου είναι ίσες.

Τα άμορφα πολυμερή δεν εμφανίζουν σημείο τήξης, αλλά μια θερμοκρασιακή περιοχή μετάπτωσης, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (\mathbf{T}_{g}). Η \mathbf{T}_{g} είναι μια μεταβλητή που θα μελετηθεί ιδιαίτερα στην εργασία αυτή, καθώς είναι χαρακτηριστική του πολυμερούς και βοηθά στην κατανόηση της θερμομηχανικής του συμπεριφοράς. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της \mathbf{T}_{g} τα πολυμερή παρουσιάζουν διαστατική σταθερότητα, μεγάλο μέτρο ελαστικότητας και συμπεριφορά σκληρού υαλώδους υλικού. Στην περιοχή της \mathbf{T}_{g} το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται αισθητά και το υλικό μας παρουσιάζει συμπεριφορά δερματώδους υλικού. Για θερμοκρασίες άνω της \mathbf{T}_{g} η ελαστική συμπεριφορά

5.1.1 ΠΟΛΥΔΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΟΞΑΝΙΟ (PDMS)

Το πολυδιμέθυλοσιλοξάνιο (polydimethylsiloxane, PDMS) είναι ένα οργανοπυριτικό πολυμερές του οποίου η κύρια αλυσίδα αποτελείται από διαδοχικά άτομα πυριτίου (Si) και οξυγόνου (O), οι πλευρικές ομάδες του είναι μεθύλια (CH3) και ανήκει στην οικογένεια των πολυσιλοξανίων. Στα σχήματα 2 και 3 αναπαρίσταται το μακρομόριο του PDMS χημικά και ποιοτικά αντίστοιχα ακολουθεί ο χημικός τύπος του μορίου του PDMS.



Σχήμα 2: Στερεοχημική δομή PDMS [6]



Σχήμα 3: Γραφική αναπαράσταση του μακρομορίου του PDMS [6]

- [Si (CH₃)₂ - O] - n

Ο δεσμός πυριτίου-οξυγόνου (Si-O) επηρεάζει καταλυτικά τις ιδιότητες του υλικού και του αποδίδει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, τα οποία μαζί με τις οπτικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες το καθιστούν ελκυστικό για μια πληθώρα τεχνικών και τεχνολογικών εφαρμογών. Οι δεσμοί (Si-O) είναι πολύ σταθεροί και δεν οξειδώνονται, καθιστώντας τα πολυσιλοξάνια εξαιρετικά σταθερά σε έντονα θερμικά και χημικά περιβάλλοντα. Επιπροσθέτως, οι δεσμοί (Si-O) προσδίδουν στην κύρια αλυσίδα πολύ μεγάλη ευκαμψία, με αποτέλεσμα τα υλικά αυτά να έχουν πολύ χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g=-120 – -125 °C)[7-9].

Το PDMS χρησιμοποιείται για την παραγωγή μιας πληθώρας εμπορικών προϊόντων, όπως φακοί επαφής, σιλικονούχα λιπαντικά, γυαλιστικά, καλλυντικά, ως πρόσθετο σε τρόφιμα (E900), ως αντιαφριστικός παράγοντας και ως αντικροκιδωτικό. Τέλος, σε ανώτερες τεχνολογικά εφαρμογές όπως στην μαλακή λιθογραφία για τη δημιουργία τσιπ στις οπτικές τηλεπικοινωνίες και στην βιοϊατρική σε μικροηλεκτρικομηχανικά συστήματα [6, 10, 11].

$n \operatorname{Si}(CH_3)_2Cl_2 + n \operatorname{H}_2O \rightarrow [\operatorname{Si}(CH_3)_2O]_n + 2n \operatorname{HCl}$

Η παραπάνω αντίδραση σύνθεσης του πολύ(διμεθυλοσιλοξανίου) δίνει ως παραπροϊόντα τοξικούς ατμούς υδροχλωρίου. Για την παραγωγή PDMS κατάλληλο για βιολογικές εφαρμογές, έχουν αναπτυχθεί νέες χημικές μέθοδοι που περιλαμβάνουν τη χρήση προδρόμων ενώσεων πυριτίου χωρίς την παρουσία χλωρίου (αντικαθίσταται με οξικές ομάδες) και τελικά το παράπροϊόν που προκύπτει είναι οξικό οξύ. Η χρήση πρόδρομων ενώσεων με περισσότερες οξικές ομάδες και λιγότερα μεθύλια οδηγεί στη δημιουργία σταυροδεσμών (cross-linking), βελτιώνοντας έτσι τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς.

Οι ιδιαίτερες μηχανικές ιδιότητες του PDMS, λόγω της εξαιρετικής ευελιξίας που προσδίδει ο δεσμός Si-O στην κύρια αλυσίδα, εξαρτώνται ισχυρά από το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Έτσι όταν το *n* του χημικού τύπου είναι μικρό το PDMS είναι υγρό ενώ όταν μεγαλώνει το μήκος της αλυσίδας (μεγάλο *n*) το πολυμερές γίνεται ένα ημιστερεό, εξαιρετικά ελαστικό υλικό.

Τέλος θα πρέπει να αναφέρουμε πως το PDMS υπάρχει ως γραμμικό πολυμερές σε υγρή κατάσταση, αλλά και ως σταυροδεμένο πολυμερές σε στερεά κατάσταση.

5.2 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο άνθρακας (C), το συστατικό στοιχείο των οργανικών ενώσεων, λόγω της ηλεκτρονιακής του δομής έχει την εξαιρετικής σημασίας ιδιότητα να σχηματίζει πληθώρα ενώσεων με άτομα άλλων στοιχείων, αλλά και με άλλα άτομα άνθρακα. Ανάλογα με τον υβριδισμό του (sp¹, sp²,sp³) μπορούν να προκύψουν τελείως διαφορετικής φύσης ενώσεις. Ενώ μέχρι το 1985 οι μοναδικές γνωστές αλλοτροπικές μορφές άνθρακα ήταν το διαμάντι και ο γραφίτης, μέσα σε 30 χρόνια η επιστήμη πραγματοποίησε άλματα, με αποτέλεσμα την ανακάλυψη νέων δομών άνθρακα [5].

Το 1985 ανακαλύφθηκε το φουλερένιο (fullerene) από τους Smalley, Curl και Kroto (Νόμπελ Χημείας 1996), ενώ το 1991 ο Iijima ανακάλυψε τη δομή του νανοσωλήνα άνθρακα (Carbon nanotube,CNT), με την οποία θα ασχοληθούμε και σε αυτή την εργασία.

Ο Iijima με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM), παρατήρησε μια δομή γραφιτικού φύλλου (graphene) τυλιγμένο σε κυλινδρικό σχήμα και με διάμετρο μόλις μερικών νανομέτρων. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έκτοτε αποτελούν ένα κορυφαίο ερευνητικό και βιομηχανικό πεδίο, καθώς παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Ο υβριδισμός των ατόμων άνθρακα που σχηματίζουν τους CNTs είναι sp² και η δομή τους θα αναλυθεί στη συνέχεια της Δ.Ε.

Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 1) παρατίθενται οι κυριότερες αλλοτροπικές μορφές άνθρακα και τα βασικότερα χαρακτηριστικά της κάθε μίας.

Διαστατικότητα	0-Δ	1-Δ	2-Δ	3-Δ
Ονομασία	Φουλερένιο (C ₆₀)	Νανοσωλήνας (CNT)	Γραφίτης	Διαμάντι
Δομή				
Υβριδισμός	sp ²	sp^2	sp^2	sp^3
Πυκνότητα (g/cm ³)	1.72	0.8 - 2.0	2.26	3.52
Μήκος δεσμού C-C (Å)	1.44	1.44	1.42	1.54
Ηλεκτρονικές ιδιότητες	Ημιαγωγός E _g = 1.90 Ev	Αγωγός ή ημιαγωγός	Ημιμέταλλο	Μονωτής E _g = 5.47 Ev

Πίνακας 1: Δομή και κύρια χαρακτηριστικά αλλοτροπικών μορφών άνθρακα [5]

Δομή και ιδιότητες

Η μορφή ενός νανοσωλήνα άνθρακα μπορεί να παραλληλισθεί με αυτή ενός δοκιμαστικού σωλήνα, όπου το κυρίως μήκος του αποτελείται από ένα γραφιτικό φύλλο τυλιγμένο σε κύλινδρο και το τελείωμα (cup) από ένα ημισφαίριο φουλερενίου, μεγέθους ανάλογο της διαμέτρου του νανοσωλήνα. Οι CNTs διακρίνονται σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (Single Wall Carbon NanoTubes) [12] και πολλαπλού τοιχώματος (Multi Wall Carbon NanoTubes) [13] ανάλογα με τον αριθμό των φύλλων γραφίτη που περιέχουν (Σχήμα 4).



Σχήμα 4: Χαρακτηριστικά μεγέθη SWCNTs (A) και MWCNTs (B)

Οι MWCNTs αποτελούνται από 2-30 ομόκεντρα γραφιτικά φύλλα και έχουν εξωτερική διάμετρο 2-100 nm, ενώ τα SWCNTs έχουν εξωτερική διάμετρο μόνο 0,4-2 nm. Το τυπικό μήκος των CNTs είναι 0,2-5 μm [14] το οποίο είναι 1000

φορές μεγαλύτερο της διαμέτρου τους (αξονικός λόγος) και τα καθιστά ιδιαίτερα ενδιαφέρονται εγκλείσματα σε σύνθετα υλικά.

Καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση των ιδιοτήτων των CNTs παίζει η χειρομορφία (chirality), η διάμετρος και το μήκος τους [15]. Μερικές βασικές ιδιότητες των νανοσωλήνων παρατίθενται στον πίνακα 2.

Ιδιότητα	SWCNT	MWCNT	
Πυκνότητα (g/cm ³)	0.8	1.8	
Μέτρο ελαστικότητας (TPa)	~ 1	~ 0.3 - 1	
Αντοχή (GPa)	50 - 500	10 - 60	
Ειδική αντίσταση (μΩ cm)	5 - 50		
Θερμική αγωγιμότητα (W m ⁻¹ K ⁻¹)	3000		
Μαγνητική επιδεκτικότητα	22 x 10 ⁶ (κάθετα στο επίπεδο)		
	0.5 x 10 ⁶ (παράλληλα στο επίπεδο)		
Θερμική διαστολή	αμελητέα		
Θερμική σταθερότητα	> 700 °C (στον αέρα) και > 2800 °C (στο κενό)		
Ειδική επιφάνεια (m²/g)	10 - 20		

Πίνακας 2: Ιδιότητες SWCTs και MWCNTs[16]

Η παραγωγή των νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να πραγματοποιηθεί από μια πληθώρα μεθόδων (Πίνακας 3). Οι τεχνικές αυτές διακρίνονται κυρίως σε τεχνικές εξάχνωσης υπό υψηλή θερμοκρασία με εκκένωση τόξου ή με θερμική αποδόμηση με laser και σε τεχνικές χημικής εναπόθεσης ατμών [17-19]. Με τις τεχνικές υψηλών θερμοκρασιών μπορούμε να παράξουμε MWCNTs από την εξάχνωση καθαρού άνθρακα, αλλά και SWCNTs με τη βοήθεια μεταλλικού καταλύτη. Με τη χημική εναπόθεση μπορούμε να παράξουμε και SWCNTs και MWCNTs (εδώ και οι δύο τύποι νανοσωλήνων απαιτούν καταλύτη), αλλά και νανοΐνες άνθρακα (CNF, carbon nanofibers) [5].

Η επιλογή της τεχνικής και των συνθηκών (πίεση, θερμοκρασία, καταλύτης και υπόστρωμα) που θα επιβληθούν, γίνεται ανάλογα με τον τύπο CNTs που θέλουμε να παράξουμε, τα χαρακτηριστικά του, την ποιότητα, την επιθυμητή απόδοση (κλάσμα μάζας CNTs προς συνολική μάζα προϊόντων) και το περιθώριο κόστους.

Οι διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών δίνουν προϊόντα υψηλής ποιότητας. Όμως η απόδοσή τους είναι χαμηλή, η ποσότητα παραγωγής είναι μικρή (γραμμάρια), το κόστος υψηλό και είναι ενεργοβόρες. Η παραγωγή νανοσυνθέτων, απαιτεί υψηλές ποσότητες, με χαμηλό κόστος και το δυνατό ελάχιστα παραπροϊόντα (γραφίτης, νανοσωματίδια), ώστε να μην απαιτείται περαιτέρω διαχωρισμός. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά ικανοποιούνται (σε ένα βαθμό) από την τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) και γι' αυτό και κυριαρχεί σε ερευνητικό και βιομηχανικό επίπεδο.

Μέθοδος	Σύνοψη	Απόδοση	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Εκκένωση τόξου [Journet 97]	Εξάχνωση γραφίτη μέσω δημιουργίας πλάσματος	30-50%	SWCNT και MWCNT με ελάχιστες δομικές ατέλειες	Νανοσωλήνες μικρού μήκους και περιπλεγμένοι
Θερμική αποδόμηση με Laser [Rinzler 98]	Ακτινοβόληση γραφίτη με ισχυρούς παλμούς Laser	>70%	Έλεγχος της διαμέτρου μέσω της θερμοκρασίας αντίδρασης	Πιο ακριβή σε σχέση με τις άλλες μεθόδους
Χημική εναπόθεση ατμών (CVD) [Endo 95]	Διάσπαση αερίων υδρογονανθράκων	20-100%	Ευκολία να περάσει σε κλίμακα μαζικής παραγωγής	Τυπικοί MWCNT με μεγάλη πυκνότητα ατελειών
Μετατροπή CO κάτω από υψηλή πίεση (HiPCO) [Nikolaev 99]	SWCNT δημιουργούνται πάνω σε μεταλλικούς καταλύτες σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες	~95%	Άριστη δομική τελειότητα (για μια CVD διαδικασία)	Οι ρυθμοί παραγωγής είναι σχετικά χαμηλοί ακόμα

Πίνακας 3: Τυπικές μέθοδοι παραγωγής CNTs[5]

5.3 σύνθετα υλικά

Ως σύνθετα χαρακτηρίζονται τα υλικά που αποτελούνται από τουλάχιστον δύο διακριτές φάσεις και παρουσιάζουν ξεχωριστές ιδιότητες από αυτές. Οι φάσεις που το αποτελούν είναι η μήτρα (συνεχής φάση) και το έγκλεισμα (διεσπαρμένη φάση), το οποίο μπορεί να έχει πληθώρα μορφών (σωματίδια, ίνες, φυλλόμορφο 3D).

Τα παραδοσιακά σύνθετα υλικά παρουσιάζουν ιδιότητες που αποτελούν συνδυασμό των μακροσκοπικών ιδιοτήτων της μήτρας και του εγκλείσματος. Όταν το έγκλεισμα έχει τουλάχιστον μία διάστασή του σε μέγεθος «νάνο (nm)», τότε αυτό το υλικό χαρακτηρίζεται ως **νανοσύνθετο** και διακρίνεται για την ιδιαίτερη τροποποίηση των ιδιοτήτων (ηλεκτρικών, μηχανικών, θερμικών κ.ά.) της μήτρας σε σχέση με το αντίστοιχο τυπικό σύνθετο υλικό. Τα κλασσικά νανοεγκλείσματα είναι τα **νανοφύλλα** (2D), οι **νανοΐνες** (1D) και τα **νανοσωματίδια** (0D), στην παρούσα Δ.Ε. χρησιμοποιήθηκαν νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) που εμπίπτουν στην κατηγορία των νανοϊνών [20].

Ο λόγος της ιδιαιτερότητας των νανοσύνθετων υλικών είναι τα φαινόμενα κλίμακας και η επιρροή τους στα διεπιφανειακά φαινόμενα μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος. Τα φαινόμενα κλίμακας είναι επί της ουσίας κβαντικά φαινόμενα τα οποία ενισχύονται έντονα λόγω της αύξησης της διεπιφάνειας. Το μέγεθος των εγκλεισμάτων επηρεάζει και την ειδική επιφάνεια (εμβαδόν ανά μονάδα μάζας) και συνεπώς τη διεπιφάνεια μήτρας-εγκλείσματος. Στη διεπιφάνεια η ενεργειακή κατάσταση των μορίων διαφοροποιείται από το υπόλοιπο σώμα του υλικού και παρουσιάζεται και μια χημική αλληλεπίδραση μεταξύ των φάσεων που τροποποιεί τη μήτρα (πολυμερές στην παρούσα Δ.Ε.).

Αυξανομένης συνεπώς της ειδικής επιφάνειας, αυξάνεται η διεπιφάνεια αλληλεπίδρασης με αποτέλεσμα την αύξηση του τροποποιημένου πολυμερούς σε αυτή, το οποίο με τις νέες ιδιότητές του συνεισφέρει στις ιδιότητες του νανοσύνθετου [10].

Ένα κλασσικό πρόβλημα που προκύπτει κατά τη σύνθεση των νανοσυνθέτων είναι η διασπορά των νανοεγκλεισμάτων. Τα εγκλείσματα που έχουν

διαστάσεις νάνο (nm), λόγω των φαινομένων που αναφέρθηκαν προηγουμένως, έχουν την τάση να σχηματίζουν συσσωματώματα μεγέθους μικρομέτρων (μm) και συνεπώς το σχηματιζόμενο σύνθετο να είναι ένα απλό παραδοσιακό σύνθετο και όχι ένα νανοσύνθετο.

Το πρόβλημα της διασποράς και του σχηματισμού συσσωματωμάτων ήρθε να αναδείξει τη σημαντικότητα της διαδικασίας σύνθεσης του νανοσύνθετου. Οι βασικότερες τεχνικές σύνθεσης είναι τρεις και επιλέγονται ανάλογα με τον τύπο του συνθέτου και τα επιθυμητά χαρακτηριστικά που θέλουμε να αποδώσουμε [21]:

•Μέσω διαλύματος. Κατά τη τεχνική αυτή, αναμιγνύουμε το έγκλεισμα σε ένα διάλυμα προσχηματισμένου πολυμερούς. Αφού το έγκλεισμα εισέλθει ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες, εξατμίζουμε το διαλύτη και λαμβάνουμε ένα πολυμερές νανοσύνθετο. Πολύ σημαντικό ρόλο παίζει ο διαλύτης, οποίος πρέπει να διευκολύνει τη διείσδυση των μορίων της μήτρας ανάμεσα στα εγκλείσματα.

•Ανάμιξη τήγματος. Αυτή η τεχνική είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος σύνθεσης νανοσυνθέτων φυλλόμορφων πηλών και έχει προοπτικές χρήσης σε βιομηχανική κλίμακα. 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 αυτό 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.

5.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

5.4.1 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (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 10¹⁰-10¹¹ Hz [22].

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 ηλεκτρονιακή 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 [23].



Σχήμα 5: Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης για έναν μηχανισμό Debye [23]

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

Εξίσωση 1

 $\boldsymbol{\varepsilon}^* = \boldsymbol{\varepsilon}' - \boldsymbol{i}\boldsymbol{\varepsilon}''$

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

εξίσωση 2 $\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = i\omega arepsilon_0 (arepsilon^* - 1)$

όπου ω είναι η γωνιακή συχνότητα και ε₀ είναι η διηλεκτρική επιτρεπτότητα του κενού.

Η αγωγιμότητα AC ορίζεται ως το πραγματικό μέρος της παραπάνω συνάρτησης και μπορεί εύκολα να υπολογιστεί από τον παρακάτω τύπο [24]:

Εξίσωση 3

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

όπου ω είναι η γωνιακή συχνότητα και ε₀ 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 μοναδικός χρόνος, αλλά μια κατανομή χρόνων αποκατάστασης του υλικού, είναι η σχέση των Havriliak και Negami (H-N):

Εξίσωση 4

$$\boldsymbol{\varepsilon}^*(\boldsymbol{\omega}) = \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty} + \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_s - \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty}}{[1 + (i\boldsymbol{\omega}\boldsymbol{\tau}_0)^{1-\alpha}]^{\beta}}$$

όπου τα α και β περιγράφουν την ασυμμετρία και το εύρος της κορυφής, ε_s είναι η στατική διηλεκτρική σταθερά,τ₀ ο χαρακτηριστικός χρόνος αποκατάστασης και ε_∞ είναι η διηλεκτρική συνάρτηση σε πολύ μεγάλες συχνότητες, δηλαδή αυτή που οφείλεται στην ατομική και ηλεκτρονική πόλωση [23]. Ένας ακόμη φορμαλισμός που χρησιμοποιείται στην ανάλυση των πειραματικών δεδομένων των διηλεκτρικών μετρήσεων είναι το ηλεκτρικό μέτρο:

Εξίσωση 5

$$M^*=\frac{1}{\varepsilon^*}$$

Και

Εξίσωση 6

$$M^* = M' + iM''$$

Το φανταστικό μέρος Μ'' έχει την εξής ενδιαφέρουσα ιδιότητα: "μετατρέπει" τη σταθερή αύξηση σε χαμηλές συχνότητες του ε'' που οφείλεται σε ιοντική αγωγιμότητα, σε μία συγκεκριμένη κορυφή "αγωγιμότητας", το μέγιστο της οποίας έχει χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης:

$$\tau_{\sigma}=\frac{\varepsilon_{\infty}\varepsilon_{\nu}}{\sigma}.$$

Η κορυφή του α-μηχανισμού στο ε΄΄ επίσης φαίνεται ως κορυφή στο Μ΄, αλλά είναι μετατοπισμένη σε υψηλότερες συχνότητες.



Σχήμα 6: Διάγραμμα Arrhenius. Φαίνονται οι συναρτήσεις Arrhenius και VTF [23].

Υπάρχει και θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης. Δύο είναι οι σχέσεις που την περιγράφουν καλύτερα, η σχέση Arrhenius (Εξίσωση 7) και η σχέση VTF (Εξίσωση 8).

Eξίσωση 7

$$f = f_0 e^{-\frac{E_{act}}{kT}} \qquad f = f_0 e^{-\frac{B}{T-T_0}}$$

όπου E_{act} στην σχέση Arrhenius είναι η ενέργεια Ενεργοποίησης του μηχανισμού, Β και T₀ 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'' [25].

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.
- 2. 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 αβ (όταν οι δύο κορυφές συμπίπτουν), α', γ και δ, αλλά δεν παρατηρούνται πάντα [26].

Η καμπύλη της συνάρτησης VTF προσφέρει ακόμα έναν τρόπο υπολογισμού της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Εξ ορισμού, ο χρόνος χαλάρωσης σε θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι τ(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,dielectric} του υλικού. Ανάλογα με τον αριθμό των πειραματικών σημείων και κατά πόσο ακολουθούν τη συνάρτηση, η τιμή αυτή ανταποκρίνεται ή όχι στην πραγματική [23].

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:

Εξίσωση 9

 $I^*(\omega, t) = iC^*(\omega) V^*(\omega)$

Όταν $C^*(\omega) = C_0$, το ρεύμα που μετριέται προηγείται της τάσης κατά π/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 π/2. Το φορτίο υστερεί της τάσης κατά γωνία δ, έτσι ώστε $\varphi + \delta = \pi/2$. Η γωνία δ ονομάζεται γωνία απωλειών και δίνεται από τη σχέση:

Εξίσωση 10

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

Η μέτρηση αυτή επαναλαμβάνεται για ένα εύρος συχνοτήτων του εφαρμοζόμενου σήματος, που μπορούν να είναι από 10⁻² έως 10⁷ Hz και

θερμοκρασιών από 110 Κ 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 [23].

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 7Σχήμα 7 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 uε 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 σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας ελέγχονται από ηλεκτρονικό το υπολογιστή, ο οποίος διαθέτει κατάλληλο λογισμικό για την καταγραφή και επεξεργασία των αποτελεσμάτων (Windeta).



Σχήμα 7: Ο β-μηχανισμός σε poly (ethylene terephthalate) [22]

5.4.2 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry - DSC) είναι μία από τις κλασικότερες πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Η διάταξη DSC σαρώνει μία θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά το πώς αποκρίνεται το δείγμα του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται ή ψύχεται.

Τα συστήματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης που χρησιμοποιούνται είναι δύο τύπων : ροής θερμότητας (heat flux) και αντιστάθμισης ισχύος (power compensation DSC). Στο σύστημα αντιστάθμισης ισχύος τοποθετούμε δύο κυψελίδες σε δύο ξεχωριστούς φούρνους, με τη μία να περιέχει το υπό μελέτη υλικό και την άλλη να είναι κενή και να χρησιμοποιείται ως αναφορά. Στο περιβάλλον των κυψελίδων, δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα μέσω σταθερής ροής αζώτου (N₂). Το θερμοκρασιακό εύρος της μεθόδου κυμαίνεται συνήθως από τους 110 K (ψύξη με υγρό άζωτο) μέχρι τους 1000 K. Οι δύο κυψελίδες είναι διαφορετικές λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους και επομένως, η κυψελίδα με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ακριβώς ίδιο με τον αντίστοιχο ρυθμό στη κυψελίδα αναφοράς. Έτσι, αυξάνοντας ή μειώνοντας την ισχύ που παρέχεται σε κάθε κυψελίδα, επιδιώκεται να παραμένουν σε κοινή θερμοκρασία τα δύο δείγματα. Η διαφορά της παρεχόμενης ισχύος είναι το σήμα εξόδου που λαμβάνουμε [27].



Σχήμα 8: Απλοποιημένη διάταξη DSC [28]



Σχήμα 9: Πρότυπο θερμόγραμμα μέτρησης DSC. Διακρίνονται οι: υαλώδης μετάβαση, κρυστάλλωση και τήξη [28]

Στο σύστημα ροής θερμότητας οι δύο κυψελίδες βρίσκονται σε καλή θερμική επαφή μέσω μεταλλικού δίσκου, ενώ περιβάλλονται από κοινό φούρνο. Οι μεταβολές στην ενθαλπία και τη θερμοχωρητικότητα που λαμβάνουν χώρα στο υπό μελέτη δοκίμιο έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της θερμοκρασίας του σε σχέση με αυτή του δοκιμίου αναφοράς. Αυτή η διαφορά θερμοκρασίας μετριέται και ,γνωρίζοντας τη θερμική αντίσταση, συνδέεται με τη βοή θερμότητας στο σύστημα.

Η μέθοδος δίνει ένα διάγραμμα ροής θερμότητας-θερμοκρασίας. Στο διάγραμμα αυτό, οι εξώθερμές μεταβάσεις εμφανίζονται ως αρνητικές κορυφές, ενώ οι ενδόθερμες ως θετικές κορυφές. Η υαλώδης μετάβαση, που έχει θερμικά χαρακτηριστικά αλλαγής φάσης δευτέρας τάξης με κινητικό χαρακτήρα, αποτυπώνεται σαν ένα βήμα (ή "σκαλοπάτι") στο θερμόγραμμα που λαμβάνεται κατά τη θέρμανση του υλικού. Στο σχήμα 9 φαίνονται και οι τρεις μεταβάσεις σε πολυμερές που παρουσιάζει κρυστάλλωση [28].

Η ιξωδοελαστική συμπεριφορά γίνεται πιο έντονη με την αύξηση της θερμοκρασίας και εξαρτάται από μια χαρακτηριστική θερμοκρασία, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης Tg [29]:

- Για T< T_g τα μακρομόρια βρίσκονται σε υαλώδη κατάσταση, χαρακτηρίζονται από μικρή κινητικότητα και το υλικό παρουσιάζει δυσκαμψία.
- Για $\mathbf{T} > \mathbf{T}_{g}$ το πολυμερές αρχίζει να μαλακώνει, τα μόρια έχουν υψηλή κινητικότητα και το υλικό γίνεται πιο εύκαμπτο.

Κατά την υαλώδη μετάβαση, το πολυμερές περνά από την υαλώδη κατάσταση σε μια ιξωδοελαστική κατάσταση. Παρατηρείται μία αύξηση της θερμοχωρητικότητας του δείγματος, οφειλόμενη σε αύξηση της μοριακής κινητικότητας του πολυμερούς. Ανάλογα με την θερμική προϊστορία του υλικού, την τεχνική παρασκευής του ή τον ρυθμό θέρμανσής του, η θερμοκρασία υαλώδης μετάβασης T_g μπορεί να διαφέρει κατά λίγους βαθμούς.

Η υαλώδης μετάβαση χαρακτηρίζεται από τη θερμοκρασία που αυτή συμβαίνει αλλά και την αύξηση της θερμοχωρητικότητας μετά από αυτή. Όπως φαίνεται στο σχήμα 10, ορίζονται οι θερμοκρασίες έναρξης (T_{ig}) και τέλους (T_{eg}) της μετάβασης, χαράσσοντας παράλληλες γραμμές ακριβώς πριν και μετά από αυτή. Χαράσσεται ακόμα μια παράλληλη γραμμή στο μέσω των δύο προηγούμενων. Η θερμοκρασία του σημείου που τέμνεται η πειραματική καμπύλη θεωρείται ότι είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) του υλικού. Επίσης, μετρώντας την απόσταση των δύο παραλλήλων (ύψος h), με κατάλληλη μετατροπή, υπολογίζεται η διαφορά στη θερμοχωρητικότητα πριν και μετά τη μετάβαση (ΔCp). Συχνά συμβαίνει η καμπύλη να μην έχει την ιδανική μορφή, οπότε οι εφαπτόμενες δεν είναι ακριβώς παράλληλες. Σε αυτή την περίπτωση χρειάζεται να γίνει ο υπολογισμός που κρίνεται καλύτερος [5].



Σχήμα 10: Διάγραμμα Υαλώδους Μετάβασης. Ορίζονται οι θερμοκρασίες έναρξης (T_{ig}) και τέλους (T_{eg}) της μετάβασης, χαράσσοντας παράλληλες γραμμές ακριβώς πριν και μετά από αυτή. Χαράσσεται ακόμα μια παράλληλη γραμμή στο μέσω των δύο προηγούμενων. Η θερμοκρασία του σημείου που τέμνεται η πειραματική καμπύλη θεωρείται ότι είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) του υλικού [30].


Σχήμα 11:Διάγραμμα Τήξης. Η θερμοκρασία του μέγιστου της κορυφής είναι η θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς που μελετάται. Αν οριστούν καταλλήλως τα σημεία έναρξης και τέλους της μετάβασης, τότε μέσω του εμβαδού που περικλείεται από την πειραματική καμπύλη και την προεκταθείσα γραμμή βάσης (baseline) υπολογίζεται η ενθαλπία της μετάβασης [30].

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, στο θερμόγραμμα εμφανίζονται θετικές (ενδόθερμες) ή αρνητικές (εξώθερμες) κορυφές. Από το μέγιστο της κορυφής μπορεί να υπολογιστεί η θερμοκρασία κρυστάλλωσης ή τήξης (αναλόγως την κορυφή). Στο σχήμα 11 φαίνεται μία κορυφή τήξης, που είναι ενδόθερμη διαδικασία. Η ίδια ανάλυση που θα κάνουμε ισχύει και για τις κορυφές κρυστάλλωσης, με τη διαφορά ότι η τελευταία αποτελεί εξώθερμη διαδικασία. Η θερμοκρασία του μέγιστου της κορυφής είναι η θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς που μελετάται. Αν οριστούν καταλλήλως τα σημεία έναρξης και τέλους της μετάβασης, τότε μέσω του εμβαδού που περικλείεται από την πειραματική καμπύλη και την προεκταθείσα γραμμή βάσης (baseline) υπολογίζεται η ενθαλπία της μετάβασης. Να σημειωθεί ότι αυτή η τεχνική θεωρείται μάλλον προσεγγιστική και δεν έχει αυστηρή θερμοδυναμική αξιοπιστία. Γνωρίζοντας από τη βιβλιογραφία την ενθαλπία του 100% κρυσταλλικού υλικού, υπολογίζεται το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης, μέσω του τύπου [31]:

Εξίσωση 11

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_0}$$

Για τις μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Q200 (TA). Μικρή ποσότητα (4-6 mg) από το προς εξέταση υλικό κλείστηκε αεροστεγώς σε ειδική κάψουλα από αλουμίνιο για την επίτευξη καλής θερμικής επαφής με τη συσκευή μέτρησης, ενώ για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας στο φούρνο χρησιμοποιήθηκε ροή 20 ml/min αερίου αζώτου. Η ανάγνωση των αποτελεσμάτων έγινε με το λογισμικό Universal Analysis που παρέχει η εταιρία της συσκευής.

5.4.3 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (DMA)

Η Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (Dynamic Mechanical Analysis–DMA) αποτελεί μία ιδιαίτερα σημαντική μέθοδο μελέτης υλικών που παρουσιάζουν ιξωδοελαστική συμπεριφορά.

ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ

Ιδανικά τα υλικά θα συμπεριφερθούν είτε εντελώς ελαστικά υπακούοντας στο νόμο του Hooke σύμφωνα με τον οποίο η τάση του υλικού είναι συνάρτηση μόνο της παραμόρφωσης και όχι του χρόνου ή ως ιδεώδη ιξώδη ρευστά υπακούοντας στο νόμο του Newton, ο οποίος ορίζει ότι η πίεση στο δείγμα είναι συνάρτηση του βαθμού/ρυθμού παραμόρφωσης.



Σχήμα 12: Η παραμόρφωση αυξάνεται με την τάση



Σχήμα 13: Η ταχύτητα με την οποία το υγρό ρέει μέσα από τις τρύπες αυξάνεται με την αύξηση της τάσης

Όμως, στην πραγματικότητα, η συμπεριφορά των περισσότερων υλικών, όπως τα πολυμερή, δεν υπακούει σε κάποια από τις δύο αυτές κατηγορίες. Τα υλικά τα οποία εμφανίζουν μια ενδιάμεση συμπεριφορά μεταξύ στερεού ελαστικού και ιδεώδους ρευστού (τα μόρια του υλικού παρουσιάζουν κάποιο βαθμό ροής μεταξύ τους). Στην ουσία η ιξωδοελαστικότητα καθορίζει τον τρόπο με τον οποίο ένα υλικό ανταποκρίνεται σταδιακά σε μια εφαρμοσμένη τάση. Ένα καθαρά ελαστικό υλικό, όπως ένα ελατήριο, όταν τεντωθεί και αφεθεί επιστρέφει στην αρχική του θέση, ενώ ένα ιξώδες υλικό διατηρεί το εκτεταμένο σχήμα του. Στην περίπτωση του ιξωδοελαστικού υπάρχει ενός βαθμού μόνιμη παραμόρφωση.



Σχήμα 14: Αν το φορτίο εφαρμοστεί ακαριαία θα πάρουμε διαφορετική καμπύλη σ-ε απ' ότι αν εφαρμοστεί προοδευτικά.

Η απόκριση ενός ιξωδοελαστικού υλικού εξαρτάται από το χρόνο, το ρυθμό παραμόρφωσης και το ρυθμό φόρτισης.

Για τη μελέτη της ιξωδοελαστικότητας εφαρμόζονται τα πρότυπα πειράματα του ερπυσμού, της χαλάρωσης και της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης DMA [32].

ΕΡΠΥΣΜΟΣ (CREEP)

Πρόκειται για το φαινόμενο της συνεχούς παραμόρφωσης του υλικού με την πάροδο του χρόνου υπό την επίδραση σταθερής τάσης και σε σταθερή θερμοκρασία. Επομένως κατά το πείραμα, εφαρμόζουμε ακαριαία σταθερή τάση σ₀ και μετράμε την παραμόρφωση σε συνάρτηση με το χρόνο. Για τη μελέτη του ερπυσμού ορίζεται η ενδοτικότητα(compliance) του υλικού ως:

Εξίσωση 12

$$J(t) = \varepsilon(t)/\tau$$

Η ενδοτικότητα είναι στην ουσία το αντίστροφο του μέτρου ελαστικότητας



Σχήμα 15: Υπό σταθερή τάση αύξηση της παραμόρφωσης με το χρόνο, αν σ₀ κοντά στο όριο διαρροής τότε το υλικό μπορεί να αστοχήσει



Σχήμα 16: a-b περιοχή έντονης ιξωδοελαστικότητας

ΧΑΛΑΡΩΣΗ (RELAXATION)

Ως χαλάρωση ορίζεται το φαινόμενο κατά το οποίο η ελαστική παραμόρφωση ενός υλικού αντικαθίσταται βραδέως από πλαστική παραμόρφωση, έτσι η αναγκαία τάση για τη διατήρηση της συνολικής παραμόρφωσης ελαττώνεται συναρτήσει του χρόνου. Στην ουσία πρόκειται για την αντίστροφη πειραματική διαδικασία του ερπυσμού και το μέτρο της δίνεται από τη σχέση:



$$Y(t) = \sigma(t) / \varepsilon \sigma$$



Σχήμα 17: Μεταβολή τάσης και Χαλάρωσης συναρτήσει του χρόνου



Σχήμα 18: Μεταβολή του Ε΄ με τη θερμοκρασία – σημείωση θερμικών μεταβάσεων – σύνδεση κάθε περιοχής με τις αντίστοιχες ενδομοριακές κινήσεις

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στο σχήμα 18, κατά την αύξηση της θερμοκρασίας πραγματοποιούνται μια σειρά θερμικών μεταβάσεων οι οποίες μπορούν να συνδεθούν με τις αντίστοιχες ενδομοριακές κινήσεις σε κάθε περιοχή:

- 1. Ολίσθηση αλυσίδων
- 2. Κίνηση μεγάλης έκτασης κύριας αλυσίδας
- 3. Περιορισμένη κίνηση κύριας αλυσίδας
- 4. Κίνηση παράπλευρων ομάδων
- 5. Κάμψη και έκταση τμημάτων αλυσίδας
- 6. Περιορισμένες τοπικές κινήσεις

Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι η τιμή της Τ_g δεν αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα ενός πολυμερούς αλλά η τιμή του εξαρτάται από την εκάστοτε μέθοδο θερμικής ανάλυσης που χρησιμοποιείται για το προσδιορισμό της.

ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΜΕΘΟΔΟΥ DMA

Οι πρώτες απόπειρες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία με πειράματα ταλάντωσης για τη μελέτη της ελαστικότητας ενός υλικού πραγματοποιήθηκαν από τον Poynting το 1909. Στο βιβλίο του Miller για τις ιδιότητες των πολυμερών υπάρχουν αναφορές σε δυναμικές μετρήσεις που αφορούν τη μοριακή δομή και τη δυσκαμψία ενός υλικού. Το ρεογωνιόμετρο Weissenberg που χρησιμοποιήθηκε γύρω στο 1950 και κυριάρχησε στην επιστημονική κοινότητα μέχρι και 20 χρόνια μετά την κατασκευή του καθώς και το Rheovibron που κατασκευάστηκε περίπου το 1958 αποτέλεσαν τα πρώτα όργανα του εμπορίου που μετρούσαν δυνάμεις. Την εποχή που ο Ferry εξέδωσε το σύγγραμμά του 'Viscoelastic Properties of Polymers' το 1961 οι δυναμικές μετρήσεις αποτέλεσαν αναπόσπαστο κομμάτι της επιστήμης των πολυμερών, ενώ στο βιβλίο του παρουσιάζεται η πιο ολοκληρωμένη μορφή θεωρίας τους. Το 1967 ένα άλλο βιβλίο σταθμός –αυτό των Mc Crum et al.- παρουσίαζε συγκεντρωμένα όλες τις πληροφορίες των DMA KAI DEA(dielectric analysis) μεθόδων. Η τεχνική παρέμεινε αρκετά εξειδικευμένη μέχρι τα τέλη του 60 μέχρι που τα όργανα των μεθόδων έγιναν πιο εύχρηστα για τους ενδιαφερόμενους. Το 1971 οι Macosko kai Starita κατασκεύασαν ένα όργανο που μπορούσε να μετρήσει δυνάμεις χρησιμοποιώντας τη στροφική γεωμετρία. Οι πρώτες αυτές συσκευές όμως ήταν δύσχρηστες, αργές και με περιορισμένες δυνατότητες στην

επεξεργασία των δεδομένων. Στα τέλη του '70 οι Myrayani kai Read έγραψαν βιβλία σχετικά με τη χρησιμότητα και τις εφαρμογές της μεθόδου DMA ενώ παράλληλα οι βιομηχανίες άρχισαν να κατασκευάζουν μεγαλύτερο αριθμό οργάνων. Στις αρχές του1980, μέσω των πειραματικών εργαστηρίων των πολυμερών, κατασκευάστηκε δυναμικός θερμικός αναλυτής (DMTA) που χρησιμοποιούσε αξονική γεωμετρία. Στη συνέχεια ακολούθησε το όργανο Du Pont. PerkinElmer, που ανέπτυξε ελεγχόμενης τάσης αναλυτή, η κατασκευή του οποίου βασίστηκε στον θερμομηχανικό αναλυτή υψηλής ευαισθησίας (TMA) της εταιρίας. Μέχρι και σήμερα ο ανταγωνισμός μεταξύ των εταιριών έχει οδηγήσει σε ταχύτατη βελτίωση των οργάνων μέτρησης σε συνδυασμό με νέα λογισμικά επεξεργασίας δεδομένων που τα καθιστούν ακόμη πιο εύχρηστα και αποτελεσματικά [33].

ΓΕΝΙΚΑ

Η δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA) είναι μια τεχνική θερμομηχανικής ανάλυσης υλικών. Σύμφωνα με τη βασική αρχή του πειράματος το δοκίμιο υπόκειται σε μια ημιτονοειδή μεταβαλλόμενη τάση και ταυτόχρονα καταγράφεται η προκύπτουσα παραμόρφωση, η οποία για ένα ιξωδοελαστικό υλικό θα μεταβάλλεται επίσης ημιτονοειδώς με το χρόνο αλλά με διαφορά φάσης. Η DMA είναι κατάλληλη και για ιξωδοελαστικά υλικά, όπως οι ρητίνες, δεδομένου ότι μπορούν να καθοριστούν τόσο οι ελαστικές όσο και οι ιξώδεις αποκρίσεις του δείγματος σε ένα πείραμα.

Με τη βοήθεια της μεθόδου αυτής παίρνουμε πληροφορίες σχετικά με τις δυναμικές μηχανικές ιδιότητες ενός υλικού, όπως την απόσβεση, το μιγαδικό μέτρο ελαστικότητας και το ιξώδες. Το μέτρο αποθήκευσης (Ε΄) στις μεγάλες συχνότητες ή σε θερμοκρασίες της υαλώδους περιοχής είναι εννοιολογικά ισοδύναμο με εκείνο που προκύπτει από τις παραδοσιακές μηχανικές δοκιμές και αποτελεί ένδειξη της αντοχής και της ακαμψίας του υπό εξέταση υλικού.

Υπάρχουν δύο μέθοδοι εφαρμογής της τεχνικής, αυτή της εξαναγκασμένης ταλάντωσης και εκείνη του ελεύθερου συντονισμού. Και οι δύο μέθοδοι χάρη στην μεγάλη ικανότητά τους για ανίχνευση των κινήσεων των πολυμερικών αλυσίδων μπορούν να χρησιμοποιηθούν εξίσου για τον προσδιορισμό των μεταβάσεων των πολυμερών.

ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ DMA

Η μέθοδος συνίσταται στην επιβολή μιας μικρής ημιτονοειδούς τάσης σ σε κατάλληλα διαμορφωμένο δοκίμιο σε μια συγκεκριμένη γωνιακή συχνότητα ω και θερμοκρασία Τ [34].

Εάν το υλικό είναι ελαστικό η παραμόρφωση ε θα είναι σε φάση με την τάση σ και υπακούει στο νόμο του Hooke:

Εξίσωση 14

$$\sigma = E\varepsilon$$

όπου Ε το μέτρο ελαστικότητας του υλικού

Σε ένα ελαστικό υλικό όλη η ενέργεια αποθηκεύεται στο υλικό κατά τη φόρτιση και εκλύεται εξ ολοκλήρου κατά την αποφόρτιση.

Εάν το υλικό είναι ιξώδες ρευστό η παραμόρφωση ε θα διαφέρει κατά 90° σε φάση σε σχέση με την τάση σ και θα υπακούει στο νόμο του Νεύτωνα:

Εξίσωση 15

$\sigma = \eta * d\varepsilon/dt$

όπου η είναι το ιξώδες και dε/dt είναι το ρυθμός παραμόρφωσης.

Σε ένα ιξώδες υλικό όλη η ενέργεια χάνεται σαν καθαρή απόσβεση από τη στιγμή που το φορτίο παύει να επιδρά πάνω στο υλικό.

Εάν το υλικό είναι ιξωδοελαστικό, η παραμόρφωση δεν είναι πλήρως ανατάξιμη και αναπτύσσεται ροή. Στην περίπτωση αυτή η τάση είναι ανάλογη του ρυθμού της παραμόρφωσης ως προς το χρόνο, άρα έχουμε τις σχέσεις:

Εξίσωση 16

$$\varepsilon = \varepsilon_0 sin(\omega t)$$

Η τάση του υλικού θα είναι:

Εξίσωση 17

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$$

Όπου, ε₀: η μέγιστη παραμόρφωση, ω: γωνιακή ταχύτητα, τ₀: η μέγιστη τάση, δ: η διαφορά φάσης.

Αυτό σημαίνει ότι η σχέση τάσεων-παραμορφώσεων περιγράφεται από ένα μέτρο Ε΄, που ονομάζεται μέτρο αποθήκευσης και βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση και από ένα μέτρο Ε΄΄ που ονομάζεται μέτρο απωλειών και έχει διαφορά φάσης δ με την παραμόρφωση. Άρα έχουμε [32]:

Εξίσωση 18

$$\sigma = \varepsilon_0 E' sin\omega t + \varepsilon_0 E'' cos\omega t$$

όπου:

$$E' = (\tau_0/\varepsilon_0) cos\delta$$

Και

Εξίσωση 20

$$E^{\prime\prime} = (\tau_0/\varepsilon_0) sin\delta$$









45

Κατά την αποφόρτιση ενός δοκιμίου ιξωδοελαστικού υλικού, ένα μέρος της ενέργειας αποθηκεύεται στο υλικό και το υπόλοιπο εκλύεται με τη μορφή θερμότητας. Το μέτρο αποθήκευσης Ε΄ ορίζει την ελαστική ενέργεια παραμόρφωσης που αποθηκεύεται σε ένα δοκίμιο λόγω της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης. Το μέτρο των απωλειών Ε΄΄ ορίζει την απώλεια ενέργειας παραμόρφωσης, δηλαδή την ενέργεια που χάνεται λόγω απόσβεσης.

Η διαφορά φάσης δ ορίζεται από τη σχέση:

Εξίσωση 21

$tan\delta = E^{\prime\prime}/E^{\prime}$

και ονομάζεται εφαπτομένη απωλειών.

Ο παράγοντας tanδ είναι ιδιαίτερα σημαντικός και υπολογίζει το ποσό της μηχανικής ενέργειας που χάνεται στη διάρκεια ενός κύκλου με τη μορφή θερμότητας. Προφανώς, για ένα τέλεια ελαστικό υλικό tanδ = 0 ενώ για ένα τέλεια ιξώδες υλικό το tanδ τείνει στο άπειρο.

Η εύρεση των Ε΄, Ε΄΄ και tanδ παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για την ικανότητα απόσβεσης των σύνθετων πολυμερικών υλικών. Βέβαια το σημαντικότερο στοιχείο που προκύπτει είναι η εκτίμηση της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάβασης Τ_g, όπου η ικανότητα αποθήκευσης πέφτει απότομα και οι απώλειες μεγιστοποιούνται. Στην περιοχή αυτή οι κινήσεις των αλυσίδων διευρύνονται με αποτέλεσμα να αλλάζουν οι φυσικές ιδιότητες του υλικού (όγκος, πυκνότητα, συντελεστής θερμικής μεταβολής).



Σχήμα 21: Χρονικά μεταβαλλόμενες τάσεις και παραμορφώσεις στο μιγαδικό επίπεδο



Σχήμα 22: Διαφορά φάσης ανάμεσα σε ημιτονοειδή διέγερση και απόκριση



Σχήμα 23: Σχέση μέτρου αποθήκευσης – απωλειών στο επίπεδο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Οι περισσότερες μετρήσεις δυναμικής μηχανικής ανάλυσης γίνονται με την επιβολή σημειακού φορτίου σε δοκίμια κατάλληλων διαστάσεων. Τα δοκίμια βρίσκονται σε περιβάλλον ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας, ώστε να μελετάται η απόκρισή τους σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Το φορτίο ασκείται στο μέσο του κάθε δοκιμίου εξαναγκάζοντάς το σε κάμψη τριών σημείων. Η άσκηση του φορτίου γίνεται μέσω μεταλλικής ράβδου, η οποία δέχεται κίνηση από μοτέρ ηλεκτρικής ενέργειας. Εκτός της δυναμικής δύναμης που εφαρμόζεται στο δείγμα, προκειμένου η να μη χάνεται η επαφή με το δοκίμιο εφαρμόζεται στο δείγμα, προκειμένου η να μη χάνεται η επαφή με το δοκίμιο εφαρμόζεται και στατική δύναμη Γ΄.Ένας αισθητήρας (linear variable differential transformer LVDT) παρεμβάλλεται μεταξύ του μοτέρ, ώστε να διατηρούνται το αρχικό πλάτος και η προεπιλεγμένη συχνότητα δόνησης σταθερά. Η επιπλέον δύναμη που χρειάζεται για να συμβεί αυτό παρέχει πληροφορία για τον υπολογισμό του μέτρου των απωλειών. Η όλη θερμομηχανική διάταξη είναι αυτοματοποιημένη ως προς τις επιθυμητές παραμέτρους (συχνότητα/περίοδος φόρτισης, μέγιστο πλάτος τάσης, θερμοκρασία) [32].



Σχήμα 24: Τυπική Διάταξη DMA

5.4.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία σύγχρονη και ευέλικτη μέθοδος ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών.

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm. Όμως αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10000x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια, λόγω της κυματικής τους φύσης, δύνανται να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα, αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού) επιτυγχάνοντας έτσι πολύ μεγαλύτερες εστιάσεις υψηλής ευκρίνειας.

Τοποθετώντας ένα δείγμα νανοσύνθετου πολυμερούς στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μπορεί να μελετηθεί η επιφάνειά του, να ελεγχθεί αν είναι πορώδες και να εξεταστεί πόσο καλή είναι η διασπορά του εγκλείσματος στην μήτρα.

Κατά την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, παράγεται μία δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας μερικών keV η οποία κατευθύνεται πάνω στο υπό μελέτη δείγμα. Όταν η δέσμη πέφτει στο υλικό, τρεις αλληλεπιδράσεις μπορούν να συμβούν [35]:

- Κάποια ηλεκτρόνια "οπισθοσκεδάζονται" ως αποτέλεσμα της ηλεκτρομαγνητικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων ελεύθερων ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης και των θετικά φορτισμένων πυρήνων των ατόμων του δείγματος (σκέδαση Rutherford).
- Κάποια ηλεκτρόνια της δέσμης (πρωτογενή) αλληλεπιδρούν απ' ευθείας με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος, δίνοντάς τους αρκετή ενέργεια για να φύγουν από το άτομο (δημιουργία δευτερογενών ηλεκτρόνιων).
- 3. Αφού φύγει ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο από μια εσωτερική στοιβάδα του ατόμου, ένα ηλεκτρόνιο από κάποια υψηλότερη στάθμη πέφτει και έρχεται να καλύψει το κενό που δημιουργήθηκε, εκπέμποντας ένα φωτόνιο, το οποίο συχνά είναι στο μήκος κύματος των ακτινών Χ.

Η σκέδαση Rutherford είναι μια ελαστική διαδικασία και τα ηλεκτρόνια αλλάζουν διεύθυνση χωρίς να χάσουν κινητική ενέργεια. Αν σκεδαστούν προς τα πίσω (οπισθοσκέδαση) μπορούν να βγουν από το υλικό και να ανιχνευτούν από το όργανο μέτρησης που βρίσκεται κοντά στο δείγμα.

Τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια έχουν συνήθως μικρότερη ενέργεια (0 – 200 eV), αλλά και πάλι ορισμένα καταφέρνουν να βγουν από το υλικό και να ανιχνευτούν. Η γωνία εξόδου τους από το υλικό εξαρτάται από τη γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων και της επιφάνειας. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια δίνουν εικόνες υψηλής αντίθεσης (contrast).

Κάθε ακτίνα Χ έχει ένα μήκος κύματος χαρακτηριστικό της ηλεκτρονιακής μετάβασης που έγινε μεταξύ των δύο ηλεκτρονιακών στοιβάδων του ατόμου όπου παρήχθη και είναι χαρακτηριστική του στοιχείου που τη παρήγαγε. Έτσι, μετρώντας την ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτονίων μπορεί να γίνει ταυτοποίηση των στοιχείων που απαρτίζουν το υπό μελέτη υλικό. Η τεχνική αυτή ονομάζεται X-ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

Μια τυπική διάταξη SEM φαίνεται στο σχήμα 25. Ένα ηλεκτρονικό κανόνι θερμιονικής εκπομπής παράγει ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται σε ενέργεια 1-40 keV. Η δέσμη εστιάζεται μέσω ενός ή δύο συμπυκνωτών φακών, έτσι ώστε στο επίπεδο του δείγματος να έχει διάμετρο 2-100 nm. Η λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με την βοήθεια των πηνίων σάρωσης, ενώ ένας ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων μετρά τα παραγόμενα ηλεκτρόνια. Ταυτόχρονα, η κηλίδα της οθόνης CRT σαρώνει την οθόνη παράλληλα με την δέσμη των ηλεκτρονίων και η φωτεινότητά της διαμορφώνεται από το ενισχυμένο σήμα του ανιχνευτή. Η σάρωση γίνεται σε μια περιοχή (raster) που χωρίζεται σε έναν αριθμό οριζόντιων γραμμών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η ποσότητα των δευτερογενών ηλεκτρονίων που προέρχονται από κάθε σημείο του δείγματος να απεικονίζεται σαν οπτική εικόνα στην οθόνη CRT [36].



Σχήμα 25: Απλοποιημένη διάταξη SEM [36]

Η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται είναι ο λόγος των διαστάσεων της οθόνης CRT προς τις πραγματικές διαστάσεις της περιοχής που σαρώνει η δέσμη των ηλεκτρονίων στο δείγμα. Η διακριτική ικανότητα ενός SEM εξαρτάται από την ωφέλιμη μεγέθυνση του αντικειμενικού του φακού, αλλά κυρίως από τη ελάχιστη διάμετρο δέσμης που είναι δυνατό να παράγει και, άρα, από το ηλεκτρονικό κανόνι και το συμπυκνωτή φακό. Υπάρχουν δύο κύρια προβλήματα κατά την παρατήρηση πολυμερών με χρήση SEM. Πρώτον, τα πολυμερή είναι κακοί αγωγοί του ηλεκτρισμού, γεγονός που προκαλεί τη συγκέντρωση φορτίου στην επιφάνεια του υλικού σχηματίζοντας ένα πεδίο που αλληλεπιδρά με την ακτίνα και αλλοιώνει το σήμα. Έτσι, είναι απαραίτητο να δημιουργηθεί μία αγώγιμη στρώση πάνω από το δείγμα που μελετάται για να λυθεί το πρόβλημα. Δεύτερον, συχνά τα πολυμερή είναι μαλακά υλικά και τα ηλεκτρόνια που προσκρούουν στο δοκίμιο επηρεάζουν την επιφάνειά του. Για τη μείωση αυτού του φαινομένου, χρησιμοποιείται μικρό δυναμικό επιτάχυνσης της δέσμης, πράγμα που μειώνει την μέγιστη δυνατή ανάλυση και αντίθεση της παραγόμενης εικόνας.

Στη συνέχεια εξετάζονται οι πληροφορίες που αντλούνται από μια εικόνα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου. Λόγω του μικρού πάχους από το οποίο προέρχονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, όταν η δέσμη των ηλεκτρονίων σχηματίζει μικρή γωνία με την επιφάνεια του δείγματος, τα παραγόμενα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι περισσότερα από την περίπτωση της μεγάλης γωνίας. Κατά συνέπεια η εικόνα που προκύπτει από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, παρουσιάζει το ανάγλυφο της επιφάνειας του δείγματος. Οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε προεξοχές, ενώ οι σκοτεινές σε εσοχές της επιφάνειας.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος και εξαρτώνται από τον ατομικό αριθμό Ζ του υλικού. Κατά συνέπεια, μπορούν να μας δώσουν μια εικόνα της χημικής σύστασης του υλικού.

Για τις μετρήσεις SEM χρησιμοποιήθηκε ένα μικροσκόπιο Nova NanoSEM 230 (FEI Company), λειτουργώντας με δυναμικό επιτάχυνσης 10 keV. Στο θάλαμο που τοποθετήθηκαν τα δείγματα δημιουργήθηκε υψηλό κενό στα 2.3·10⁻⁶ mbar.

5.4.5 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ (ΤΕΜ)

Η συμβατική και η υψηλής ανάλυσης ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (ΤΕΜ & HR-TEM αντίστοιχα), είναι δύο τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην ταυτοποίηση της δομής του δείγματός μας σε νανοκλίμακα. Το μείζον πλεονέκτημά τους είναι η άμεση παρατήρηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών σε συνδυασμό με τις εξαγόμενες πληροφορίες από την κρυσταλλογραφική δομή του υλικού. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης χρησιμοποιεί δύο διαφορετικές ηλεκτρονιακές ομάδες οι αναδύονται από την κάτω επιφάνεια ενός πολύ λεπτού δείγματος.

- Ηλεκτρόνια που διέρχονται χωρίς να αλληλεπιδρούν με το δείγμα , δημιουργώντας τη δέσμη διέλευσης (transmitting beam) (TE)
- Ηλεκτρόνια ελαστικά σκεδαζόμενα (elastically scattered), χωρίς ενεργειακές απώλειες (without energy loss), δημιουργώντας τη δέσμη διάθλασης (diffracted beam) (DE)

Η διαφορά μεταξύ του ΤΕΜ και του HR-TEM, έγκειται στην υψηλή ανάλυση του δεύτερου λόγω του διαφορετικού βαθμού (different degree) ηλεκτρονιακών δεσμών που σκεδάζονται από διάφορες περιοχές του δείγματος. Η σκέδαση ενδέχεται να προκαλέσει αλλαγές στο πλάτος και τη φάση των ηλεκτρονιακών κυμάτων, οδηγώντας έτσι σε διαφορετικά κοντράστ (different types of contrast) [37].

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης αποτελείται από τα παρακάτω μέρη:

- Την πηγή ηλεκτρονίων, πχ. ένα σύρμα βολφραμίου ή ένα μονοκρύσταλλο
 LaB₆, τα οποία κατά τη δημιουργία διαφοράς δυναμικού εκπέμπουν
 ηλεκτρόνια μέσω θερμιονικών εκπομπών.
- ii. Το σύστημα κενού, στο οποίο κινούνται τα ηλεκτρόνια και χρησιμεύει στη ρύθμιση της τάσης και της γείωσης του συστήματος, αλλά και στη μείωση των συγκρούσεων μεταξύ ατόμων του αερίου και ηλεκτρονίων.
- iii. Οι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί και οι ηλεκτροστατικές πλάκες, μέσω των οποίων ο χειριστής κατευθύνει και εστιάζει τη δέσμη ηλεκτρονίων ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του δείγματος.



Σχήμα 26: Διάταξη ΤΕΜ

Εικόνα 1: Συσκευή ΤΕΜ

Τα εκπεμπόμενα στο άνω μέρος του οργάνου ηλεκτρόνια, κινούνται κατά μήκος της στήλης υπό κενό, δημιουργώντας έτσι μια καλά εστιασμένη δέσμη, με τη συνδρομή των ηλεκτρομαγνητικών φακών (electromagnetic lenses) που συναντούν στη διαδρομή. Η δέσμη αυτή προσπίπτει πάνω στο λεπτό δείγμα και ανάλογα με την πυκνότητά του ένα ποσοστό σκεδάζεται. Τα μη σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προσπίπτουν σε μια φθορίζουσα οθόνη, δημιουργώντας έτσι μια αναπαράσταση των διαφόρων περιοχών του δείγματος, η οποία περιέχει πληροφορίες τόσο για την επιφάνεια, όσο και για το εσωτερικό του δείγματός μας.

Στην παρούσα μελέτη το μικροσκόπιο ΤΕΜ που χρησιμοποιήθηκε ήταν το JEM 2010 JEOL (εικόνα 1 & σχήμα 26).

5.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Μελετώντας τη βιβλιογραφία σχετικά με τους νανοσωλήνες άνθρακα και τα νανοσύνθετά τους, παρατηρούμε πως κυριαρχεί πάντα το ίδιο μοτίβο, η ιδιαίτερη ενίσχυση κάποιων μηχανικών ιδιοτήτων πολυμερικών μητρών (ως μια συγκέντρωση) και η ταπείνωση κάποιων άλλων, εξαιτίας της κακής διασποράς και των συσσωματωμάτων. Τα ελαστομερή παρουσιάζουν άκρως ικανοποιητική αλληλεπίδραση με τους νανοσωλήνες. Ως εκ τούτου, το ερευνητικό ενδιαφέρον σχετικά με τη μέθοδο παρασκευής του συνθέτου, η οποία θα υπερπηδήσει το εμπόδιο της κακής διασποράς, είναι έντονο και στη συνέχεια παρατίθενται κάποια κομμάτια της βιβλιογραφίας χρήσιμα στην κατανόηση των μηχανισμών του συστήματος PDMS/MWCNTs (με ή άνευ τασιενεργού) που μελετήθηκε στην παρούσα Δ.Ε.

Η ταπείνωση των βελτιωμένων ιδιοτήτων για υψηλές περιεκτικότητες εγκλεισμάτων παρατηρήθηκε το 2008 από τους Bokobza και Rahmani. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στο σχηματισμό συσσωματωμάτων λόγω των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεμονωμένων νανοσωλήνων άνθρακα [38].

Το 2003, οι Dyke and Tour επεσήμαναν τη σημαντικότητα του «διαχωρισμού» των συσσωματωμάτων (bundles) πριν την επιφανειακή κατεργασία ώστε να ληφθούν μεμονωμένοι νανοσωλήνες, ειδάλλως οι εξωτερικοί CNTs θα δεχθούν περισσότερη κατεργασία από τους εσωτερικούς [39]. Τη διαδικασία διάσπασης των συσσωματωμάτων και λήψης μεμονωμένων CNTs προσπάθησαν να ερμηνεύσουν το 2006 οι Vaisman et al.. Πρότειναν ένα μηχανισμό σχηματισμού κενών και διαστημάτων στα άκρα των συσσωματωμάτων βάσει των τοπικών διατμητικών τάσεων που προκαλούν οι υπέρηχοι και της διάδοσης της «απεμπλοκής» λόγω της επιφανειακής προσρόφησης τασιενεργού [40].

Μία ακόμη ενδιαφέρουσα παρατήρηση πραγματοποιήθηκε το 2012 από τους Bokobza και Bresson, οι οποίοι κατέγραψαν πως πιθανή υπερέκθεση (χρονική ή έντασης) σε υπερήχους ενδέχεται να μειώσει το μήκος των νανοσωλήνων και ,συνεπώς, να μειώσει σημαντικά τις μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες τους [41]. Συμπληρωματικά σε αυτό το 2007 οι Bokobza and Belin, σε σχετική δημοσίευση είχαν παρατηρήσει πως ο βαθμός της ενίσχυσης του σύνθετου εξαρτάται από την κατάσταση της διασποράς, την αναλογία μήκους/διάμετρου των CNTs (aspect ratio) και τον βαθμό αλληλεπίδρασης με τις πολυμερικές αλυσίδες [42].



Σχήμα 27: Η θερμική αγωγιμότητα συνθέτου SBR/MWCNTs στους 25°C συναρτήσει του περιεχομένου σε νανοσωλήνες [43]



Σχήμα 28: Η εξάρτηση του μέτρου απωλειών Ε΄΄ από τη θερμοκρασία για δείγματα με διαφορετικές περιεκτικότητες σε MWCNTs [43]

Η επιρροή των νανοσωλήνων στις ιδιότητες των σύνθετων υλικών αναπαρίσταται στα σχήματα 27-28. Όπως παρατηρούμε η θερμική αγωγιμότητα αυξάνεται ανάλογα το περιεχόμενο του συνθέτου σε CNTs και μπορεί να αποδοθεί στην αλληλεπίδραση μήτρας – εγκλείσματος. Επίσης στο σχήμα 28 μπορούμε να παρατηρήσουμε την μετατόπιση της καμπύλης του μέτρου απωλειών Ε΄΄ (συναρτήσει της θερμότητας). Η καμπύλη μας μετατοπίζεται σε υψηλότερες τιμές όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε CNTs στο σύνθετό μας.

Κατά τη σύνθεση των δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Δ.Ε. παρατηρήθηκε πως η διαβροχή των CNTs από το υγρό PDMS είναι πλήρης και αυθόρμητη. Επίσης, η προσθήκη των MWCNTs και του σκληρυντή στο ελαστομερές προκαλεί απότομη αύξηση του ιξώδους, η οποία αποδόθηκε σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεθυλικών ομάδων του PDMS και την πλούσια σε ελεύθερα ηλεκτρόνια επιφάνεια των νανοσωλήνων. Αυτή η απρόσμενη συνάφεια των δύο υλικών ανοίγει δρόμο για σχεδιασμό νέων υλικών με βελτιωμένες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Ένας τρόπος εκτίμησης του βαθμού συνάφειας μεταξύ πολυμερούς και εγκλείσματος είναι μέσω της διόγκωσης (equilibrium swelling) των συνθέτων σε διαλύτη. Ο βαθμός της διόγκωσης μειώνεται όταν το πολυμερές απορροφάται στην επιφάνεια των εγκλεισμάτων, ενώ μπορεί να αυξηθεί όταν δεν αντιδρούν. Το ποσοστό διόγκωσης της ελαστικής φάσης σε κυκλοεξάνιο, μειώνεται αυξανομένης της ποσότητας νανοσωλήνων (Σχήμα 29).

Μια εναλλακτική εξήγηση του φαινομένου, αφορά στον περιορισμό της διόγκωσης του υλικού παγιδευμένου από τους νανοσωλήνες. Αυτό είναι λογικό, καθώς, κατά την παρασκευή των συνθέτων, μέρος του πολυμερούς παγιδεύεται μέσα στα συσσωματώματα των νανοσωλήνων.



Σχήμα 29: Εξάρτηση της διόγκωσης λάστιχου από το ποσοστό νανοσωλήνων άνθρακα [1] Μια άλλη ενδιαφέρουσα παράμετρος που επηρεάζεται από την προσθήκη νανοσωλήνων είναι κρυσταλλικότητα. άνθρακα η Πολλές έρευνες καταδεικνύουν την ενίσχυση του βαθμού κρυσταλλικότητας με την προσθήκη CNTs (εμπυρήνωση). Αντίθετα, σύμφωνα με άλλες έρευνες, για μεγάλες περιεκτικότητες CNTs (>25%) παρατηρείται ισχυρή μείωση της κρυσταλλικότητας λόγω των φαινομένων δέσμευσης (confinement) των πολυμερικών αλυσίδων στις διεπιφάνειες.

Η κρυσταλλικότητα του συνθέτου περιορίζεται και λόγω της διαδικασίας βουλκανισμού (curing), η οποία εμποδίζει τη διευθέτηση των αλυσίδων του πολυμερούς σε κρυστάλλους. Η διαδικασία καθαυτή, περιορίζεται με την προσθήκη των CNTs και ,ειδικότερα, όσο καλύτερα είναι διεσπαρμένοι στη μήτρα, τόσο εντονότερη είναι η επιβράδυνση.

Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός πως οι CNTs δύνανται να δώσουν ηλεκτρική αγωγιμότητα στο υλικό σε πολύ μικρότερες ποσότητες από τα συμβατικά εγκλείσματα άνθρακα. Η διαδικασία που καθιστά το πολυμερές μας αγώγιμο επηρεάζεται από πληθώρα παραμέτρων όπως: η διαδικασία ανάμιξης εγκλείσματος-πολυμερούς, το περιεχόμενο και τα χαρακτηριστικά του εγκλείσματος (κοκκομετρία), η δομή, όπως και η μεταξύ τους αλληλεπίδραση που στο τέλος καθορίζει τη διασπορά [1].

Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, μελετούμε την αλληλεπίδραση του συστήματος PDMS-CNTs με τη βοήθεια πληθώρας τεχνικών χαρακτηρισμού. Η Δ.Ε. αυτή αποσκοπεί στην εξαγωγή συμπερασμάτων αναφορικά με την αλληλεπίδραση μεταξύ των φάσεων του συνθέτου μας, το βαθμό μεταβολής των ιδιοτήτων του συστήματός μας από την παρουσία του τασιενεργού, καθώς και το βαθμό επιτυχίας της διαδικασίας παρασκευής των δειγμάτων μας.

6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 6.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

6.1.1 **ҮЛІКА**

Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (**MWCNTs**) αγοράστηκαν από την Nanocyl S.A. (Belgium). Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε η σειρά νανοσωλήνων "Nanocyl 7000 series" (καθαρότητας 90%), παραχθέντες μέσω καταλυτικής εναπόθεσης ατμών άνθρακα, χωρίς κανένα περαιτέρω καθαρισμό. Η μέση διάμετρος και το μέσο μήκος είναι αντίστοιχα περίπου 10 nm και 1.5 μm και η ειδική τους επιφάνεια μεταξύ 250 και 300 m²·g⁻¹. Η μέση διάμετρος είναι πολύ κοντά στην αναγραφόμενη από τον προμηθευτή, όπως επικυρώσαμε και μέσω του ΤΕΜ.

Το **PDMS** που χρησιμοποιήθηκε έχει υδροξύλια στο άκρο της αλυσίδας του (Μέσου μοριακού βάρους 18000 g.mol⁻¹) και αγοράστηκε από την Gelest.

Με απώτερο σκοπό τη διερεύνηση της επιρροής ενός **τασιενεργού** στη διασπορά των MWCNTs, αγοράσθηκε το Nanosperse AC (NaAC) από τη NanoLab Inc. και χρησιμοποιήθηκε ως μέσο τροποποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα. Το NaAC, το οποίο είναι ένα τασιενεργό για τη σύνθεση αιωρημάτων νανοσωλήνων άνθρακα σε πολικούς διαλύτες, είναι ένα διάλυμα που περιέχει ένα τριπολυμερές πολυβινυλοβουτυράλης (polyvinyl butyral), πολυβινυλοαλκοόλης (polyvinyl alcohol) και οξικού πολυβινυλίου (polyvinyl acetate) διαλυμένο σε THF. Το NaAC (αναλογία NaAC/MWCNTs= 1:1 κατά βάρος) προστέθηκε στο δοχείο πριν, αλλά και κατά την κατεργασία με υπερήχους.

6.1.2 **ΣΥΝΘΕΣΗ**

Η μήτρα παρασκευάζεται από γραμμικό PDMS με μια αντίδραση δημιουργίας σταυροδεσμών, όπου ο παράγοντας σχηματισμού σταυροδεσμών ήταν το τετρααιθοξυσιλάνιο (tetraethoxysilane) (TEOS) και ο καταλύτης ήταν ο 2-αιθυλ-Θεωρητικά, εξανοϊκός κασσίτερος (stannous-2-ethyl-hexanoate). μια στοιχειομετρική ισορροπία ανάμεσα στις αιθοξυομάδες του παράγοντα βουλκανισμού -αλκοξυσιλανίου (ενεργότητας τέσσερα)- και στις υδροξυλομάδες στα άκρα της αλυσίδας του πρόδρομου PDMS, θα έπρεπε να οδηγήσει σε μοντέλα δικτύων των οποίων το Μοριακό Βάρος Μ_w ανάμεσα στους σταυροδεσμούς θα είναι προκαθορισμένο, όπως και η δραστικότητα των σταυροδεσμών (the functionality of the cross-links) (συγκεκριμένα 4). Στην πραγματικότητα, βάσει βιβλιογραφίας, η συγκεκριμένη αντίδραση απαιτεί μεγαλύτερες από τις στοιχειομετρικά απαιτούμενες, ποσότητες TEOS. Στην παρούσα ερευνητική μελέτη χρησιμοποιήθηκε TEOS σε περίσσεια 50%, σε σχέση με τη στοιχειομετρική ποσότητα, για να διασφαλιστεί η πλήρης αντίδραση του PDMS.

Η διασπορά των νανοσωλήνων σε μια μήτρα είναι μια πρόκληση λόγω της τάσης των νανοσωλήνων να σχηματίζουν συσσωματώματα. Έχει παρατηρηθεί πως η ομογενής κατανομή των CNTs σε ένα σύνθετο καθίσταται δυνατή με την βοήθεια των υπερήχων. Έτσι, τοποθετώντας τους CNTs σε κατάλληλο διαλύτη και υποβάλλοντας τους σε μια κατεργασία με υπέρηχους, πριν την εισαγωγή του διαλύματος στο πολυμερές, αποφεύγεται η συσσωμάτωση και επιτυγχάνεται η επιθυμητή διασπορά.

Για τη σύνθεση του σύνθετου PDMS/MWCNTs, διασπείρεται η κατάλληλη ποσότητα MWCNTs σε ισοπροπυλική αλκοόλη (1 mg MWCNTs σε 10 ml διαλύτη). Έπειτα πραγματοποιείται κατεργασία του εναιωρήματος με τη βοήθεια των υπερήχων για 30 λεπτά, χρησιμοποιώντας τη συσκευή «Vibra-Cell VCX 500», η οποία λειτουργεί στο 40% της μέγιστης ισχύος σε κύκλους on - off των 2 και 4 δευτερολέπτων αντίστοιχα.

Το μίγμα αφήνεται να «ηρεμήσει» για 30 λεπτά και έπειτα υποβάλλεται σε περαιτέρω κατεργασία με υπερήχους για 30 λεπτά ακόμα. Έπειτα το PDMS αναμειγνύεται με το εναιώρημα των MWCNTs υπό ανάδευση με τη βοήθεια ενός μαγνητικού αναδευτήρα, μέχρι την πλήρη εξάτμιση της αλκοόλης. Στη συνέχεια εισάγεται ο παράγοντας βουλκανισμού και μετά ο καταλύτης με τη σειρά. Μετά από λίγα λεπτά επιπλέον ανάμειξης, το μίγμα μας εισάγεται σταδιακά σε ένα καλούπι από Teflon και αφήνεται για ένα βράδυ σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε να ολοκληρωθεί ο βουλκανισμός.

Η χρήση ενός τασιενεργού (surfactant) έχει αποδειχθεί ως ένας ιδιαιτέρα αποτελεσματικός τρόπος εξασφάλισης της ομογενούς και ευσταθούς διασποράς στο διαλύτη και στο φορέα του συνθέτου (composite host material).

6.2 DRS

Πραγματοποιήθηκε σειρά πειραματικών μετρήσεων στη συσκευή DRS Novocontrol Alpha Analyzer. Τα δοκίμια στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο της κας Bokobza και ήταν νανοσύνθετα μήτρας PDMS με εγκλείσματα νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) σε διάφορες συγκεντρώσεις.



Εικόνα 2: Η συσκευή DRS "Novocontrol Alpha Analyzer"

Τα δείγματά μας, όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα είναι νανοσύνθετα ελαστικής μήτρας PDMS με εγκλείσματα νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNTs), με ή άνευ τασιενεργής ουσίας (surfactant).

Η συγκέντρωση των MWCNTs στα δείγματα μας ήταν σε συγκεντρώσεις:

- 1. **0 phr** (pure)
- 2. 0,01 phr (με και χωρίς τασιενεργή ουσία)
- 3. 0,02 phr (με και χωρίς τασιενεργή ουσία)
- 4. **0,04 phr** (με και χωρίς τασιενεργή ουσία)

Για σύγκριση, παρουσιάζονται και μετρήσεις με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις CNTs, ονομαστικά **0,06 phr**, **0,1 phr** και **0,2 phr** (με και χωρίς τασιενεργή ουσία), που είχαν πραγματοποιηθεί σε προϋπάρχουσα μελέτη του Εργαστηρίου.

Μετά την κοπή των δειγμάτων σε κατάλληλες διαστάσεις (ομοιόμορφο πάχος και επικάλυψη επιφάνειας ηλεκτροδίου), τα δείγματα τοποθετήθηκαν στη συσκευή για μετρήσεις.

Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές μετρήσεων στις οποίες το εύρος των συχνοτήτων ήταν από 10⁻¹ έως 10⁻⁶ Ηz και η θερμοκρασία στην πρώτη σειρά ήταν σταθερή στους 26-28°C (θερμοκρασία δωματίου), ενώ στη δεύτερη πραγματοποιήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή -150°C—20°C.





Διάγραμμα 1: Μεταβολή της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας (ε΄) συναρτήσει της συχνότητας για όλα τα δείγματα σε θερμοκρασία δωματίου (a) και από κάτω η μεγέθυνση(b).

Στο διάγραμμα 1 απεικονίζεται η διηλεκτρική επιτρεπτότητα συναρτήσει της συχνότητας σε θερμοκρασία δωματίου για όλα τα δείγματα. Για τα μονωτικά υλικά, το ε' είναι ανεξάρτητο της συχνότητας, εκτός από τις πολύ χαμηλές συχνότητες, όπου κυριαρχούν φαινόμενα αγωγιμότητας [44]. Τα νανοσύνθετα τα οποία είναι αγώγιμα ή κοντά στο κατώφλι ηλεκτρικής αγωγιμότητας (electrical percolation threshold) παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές ε' οι οποίες εξαρτώνται και από τη συχνότητα. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται σε φαινόμενα πόλωσης και αγωγιμότητας στις διεπιφάνειες [44, 45].

Για το καθαρό PDMS η διηλεκτρική επιτρεπτότητα, για συχνότητες υψηλότερες του 1 Hz, είναι σταθερή στα ~3.5. Το νανοσύνθετο με 0.01 CNTs (χωρίς τασιενεργό) και τα 0.01, 0.02 and 0.04 CNTs με τασιενεργό, παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με το καθαρό PDMS και τιμές ε'~3-3.5. Τα υπόλοιπα δείγματα έχουν υψηλότερες τιμές ε' οι οποίες αυξάνονται με τη μείωση της συχνότητας με ένα μη γραμμικό τρόπο.

Στη μεγέθυνση (διάγραμμα 1), επικεντρωνόμαστε στα διηλεκτρικά δείγματα που παρουσιάζουν διηλεκτρική επιτρεπτότητα σχετικά ανεξάρτητη της συχνότητας στο πλατώ. Το καθαρό PDMS εμφανίζει την υψηλότερη διηλεκτρική επιτρεπτότητα, η οποία στα νανοσύνθετα μειώνεται με την εξής σειρά: PDMS+0.01phr CNTs/surfactant, PDMS+0.01phr CNTs, PDMS+0.02phr CNTs/surfactant and PDMS+0.04phr CNTs/surfactant. Μια πιθανή εξήγηση είναι πως ένα ποσοστό του πολυμερούς δεσμεύεται από το έγκλεισμα και δεν μπορεί να ακολουθήσει την εφαρμοζόμενη πόλωση ώστε να συνεισφέρει στη διηλεκτρική επιτρεπτότητα [46].

6.2.2 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΜΕΤΡΟΥ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΑΠΩΛΕΙΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ



Διάγραμμα 2: Μεταβολή του μέτρου διηλεκτρικών απωλειών (ε΄΄) συναρτήσει της συχνότητας για όλα τα δείγματα σε θερμοκρασία δωματίου.

Στο διάγραμμα 2 απεικονίζεται το μέτρο διηλεκτρικών απωλειών συναρτήσει της συχνότητας σε θερμοκρασία δωματίου για όλα τα δείγματα. Παρατηρούμε πως στη θερμοκρασία πραγματοποίησης της μέτρησης δεν εμφανίζεται κάποια κορυφή α-μηχανισμού ή άλλης πόλωσης. Η αύξηση του μέτρου ε΄΄ σε χαμηλές συχνότητες οφείλεται σε φαινόμενα ιοντικής αγωγιμότητας.

6.2.3 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΦΑΝΤΑΣΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΜΕΤΡΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ



Διάγραμμα 3: Μεταβολή του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου (Μ΄΄) συναρτήσει της συχνότητας για όλα τα δείγματα σε θερμοκρασία δωματίου.

Στο διάγραμμα 3 απεικονίζεται το φανταστικό μέρος του ηλεκτρικού μέτρου συναρτήσει της συχνότητας σε θερμοκρασία δωματίου για όλα τα δείγματα. Αυτή η μεταβλητή είναι ένας εναλλακτικός φορμαλισμός για την παρακολούθηση των πολώσεων στο υλικό. Η κορυφή που παρατηρούμε για τα 0,1phr και 0,2phr CNTs σε χαμηλές συχνότητες, είναι ένας μηχανισμός αγωγιμότητας, συγκεκριμένα, μια αλλαγή από αγωγιμότητα AC σε DC.

6.2.4 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ



Διάγραμμα 4: Μεταβολή της αγωγιμότητας (σ_{AC}) συναρτήσει της συχνότητας για όλα τα δείγματα σε θερμοκρασία δωματίου.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι γνωστοί για την ιδιότητά τους να σχηματίζουν αγώγιμα δίκτυα, όντας σε συγκεντρώσεις κάτω του 1% κ.β., όταν διασπείρονται σε διηλεκτρικές μήτρες [45, 47]. Στο διάγραμμα 4 απεικονίζεται το πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας, ($\sigma'(f)=2\pi f \ \varepsilon_0 \ \varepsilon''(f) \ [45]$), για όλα τα δείγματα σε θερμοκρασία δωματίου.

Για το δείγμα του καθαρού πολυμερούς παρατηρούμε ένα πλατώ σε χαμηλές συχνότητες για την τιμή σ_{AC} $\sim 10^{-13}$ S/cm. Το πλατώ αυτό οφείλεται στην ιοντική αγωγιμότητα της μήτρας, η οποία σχετίζεται με την υψηλή κινητικότητα των αλυσίδων για θερμοκρασίες πάνω από την T_g. Παρόμοιο πλατώ, σε σχετικές τιμές αγωγιμότητας και συχνοτήτων, εμφανίζει το δείγμα PDMS+0.02phr CNTs+s.

Τα δείγματα PDMS+0.1CNTs και 0.2 CNTs παρουσιάζουν DC πλατώ σε χαμηλές συχνότητες και υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας, γεγονός που οφείλεται στην ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα. Η υψηλότερη αγωγιμότητα των δειγμάτων αυτών είναι εμφανής και στο διάγραμμα της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας (ε') (Διάγραμμα 1). Είναι προφανές πως ένα αγώγιμο δίκτυο CNTs [45, 47] έχει σχηματιστεί για συγκεντρώσεις μικρότερες των 0.1phr.

Τα υπόλοιπα δείγματα δεν εμφανίζουν πλατώ στην αγωγιμότητα, με τις τιμές τους να κυμαίνονται χαμηλότερα (0.01phr CNTs, 0.01phr CNTs + surfactant, 0.04phr CNTs + surfactant) ή υψηλότερα (τα υπόλοιπα) από την καθαρή πολυμερική μήτρα. Στα δείγματα αυτά δεν έχει σχηματιστεί αγώγιμο δίκτυο, όμως λαμβάνουν χώρα κάποια φαινόμενα σχετιζόμενα με την αγωγιμότητα, τα οποία αυξάνουν τις απόλυτες τιμές της και τις κορυφές χαλάρωσης. Τα φαινόμενα αυτά εμφανίζονται πιθανότατα λόγω κάποιων πολώσεων στη διεπιφάνεια [45] (εμφανές στο δείγμα 0.01phr CNTs).

Επίσης, παρουσιάζει ενδιαφέρον το γεγονός πως τα δείγματα που φέρουν τασιενεργό ουσία έχουν χαμηλότερες τιμές αγωγιμότητας σε σχέση με δείγματα άνευ τασιενεργού για την ίδια ποσότητα CNTs. Τασιενεργό προστέθηκε ώστε να βελτιώσει την αλληλεπίδραση μεταξύ εγκλεισμάτων και μήτρας και να βελτιώσει τη διασπορά. Προσεγγίσεις στις οποίες υπάρχει κάποιου είδους τροποποίσηση (functionalization) στα τοιχώματα των CNTs (με τη δημιουργία δραστικών ομάδων μέσω οξείδωσης) έχουν ως αποτέλεσμα να μονώνουν τους νανοσωλήνες άνθρακα με ένα λεπτό πολυμερικό στρώμα και τελικώς να μειώνουν την αγωγιμότητα του συνθέτου. Στην περίπτωσή μας τα δείγματα με τασιενεργό δεν παρουσιάζουν DC αγωγιμότητα λόγω αυτής της μόνωση των νανοσωλήνων.

6.2.5 METPHSEIS KAOAPOY Δ EIFMATOS SE OEPMOKPASIES - 150°C EQS - 20 °C



Διάγραμμα 5: Φάσμα διηλεκτρικής επιτρεπτότητας (ε΄) καθαρού PDMS για θερμοκρασίες - 150° C έως -112,5°C και -20°C



Διάγραμμα 6: Φάσμα διηλεκτρικής επιτρεπτότητας (ε΄) καθαρού PDMS για θερμοκρασίες - 110° C έως -92,5°C



Διάγραμμα 7: Φάσμα διηλεκτρικής επιτρεπτότητας (ε΄) καθαρού PDMS για θερμοκρασίες -90°C έως -20°C

Στα διαγράμματα 5-7 παρουσιάζονται πλήρη φάσματα της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας (ε') του καθαρού PDMS για θερμοκρασίες από τους-150°C έως τους -20°C. Μπορούμε να παρατηρήσουμε τον α-μηχανισμό να εισέρχεται στο παράθυρο με τη μορφή σκαλοπατιού και όσο αυξάνονται οι θερμοκρασίες να εξέρχεται από αυτό.


Διάγραμμα 8: Φάσμα μέτρου διηλεκτρικών απωλειών (ε΄΄) καθαρού PDMS για θερμοκρασίες - 150° C έως -115°C



Διάγραμμα 9: Φάσμα μέτρου διηλεκτρικών απωλειών (ε΄΄) καθαρού PDMS για θερμοκρασίες -112,5°C έως -92,5°C



Διάγραμμα 10: Φάσμα μέτρου διηλεκτρικών απωλειών (ε΄΄) καθαρού PDMS για θερμοκρασίες - 90°C έως -20°C

Στα διαγράμματα 8-10 παρουσιάζονται πλήρη φάσματα του μέτρου διηλεκτρικών απωλειών (ε΄΄) του καθαρού PDMS για θερμοκρασίες από τους -150°C έως τους -20°C. Μπορούμε να παρατηρήσουμε τον α-μηχανισμό να εισέρχεται στο παράθυρο με τη μορφή κορυφής και όσο αυξάνονται οι θερμοκρασίες να εξέρχεται από αυτό.



Διάγραμμα 11: Φάσμα αγωγιμότητας (σ_{AC}) καθαρού PDMS για θερμοκρασίες -150°C έως -30°C

Στο διάγραμμα 11 παρουσιάζεται η εξέλιξη της αγωγιμότητας (σ_{AC}) του καθαρού PDMS για θερμοκρασίες από τους -150°C έως τους -30°C. Παρατηρούμε πως στους -30°C το υλικό μας έχει τηχθεί και παρουσιάζει ιοντική αγωγιμότητα (πλατό).



Διάγραμμα 12: Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών στους -50 °C για τα αναγραφόμενα δείγματα



Διάγραμμα 13: Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών στους -80 °C για τα αναγραφόμενα δείγματα



Διάγραμμα 14: Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών στους -110 °C για τα αναγραφόμενα δείγματα Για τα διηλεκτρικά δείγματα η μοριακή δυναμική μελετήθηκε με τη βοήθεια της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου. Στο διάγραμμα 14 απεικονίζονται τα φάσματα του μέτρου διηλεκτρικών απωλειών στους -110°C, για το καθαρό PDMS και άλλα επιλεγμένα νανοσύνθετα. Ο α-μηχανισμός χαλάρωσης εμφανίζεται ως κορυφή στο φάσμα. Το καθαρό PDMS εμφανίζει την κορυφή αυτή στα 1kHz.

Οι κορυφές των νανοσυνθέτων είναι πιο πλατιές και εμφανίζουν μέγιστο στα ~300 Hz. Μια πιθανή εξήγηση για το φαινόμενο είναι πως υπάρχει συνεισφορά ενός δεύτερου πιο αργού μηχανισμού α΄, ο οποίος οφείλεται στην μειωμένη κινητικότητα των πολυμερών γύρω από τους νανοσωλήνες. Η συνεισφορά αυτή εισέρχεται ακριβώς μετά τη χαρακτηριστική συμπεριφορά του καθαρού PDMS. Παρόμοια απόκριση έχει παρατηρηθεί σε νανοσύνθετα PDMS/Πυριτίας and PDMS/Τιτανίας [44].

Ένα εναλλακτικό σενάριο είναι αυτό της ακινητοποίησης του πολυμερούς σε ένα διεπιφανειακό στρώμα γύρω από το έγκλεισμα, όπως παρατηρήθηκε σε νανοσύνθετα PLA/οξείδιο του γραφενίου [46]. Ανάλυση με προσαρμογή μαθηματικών μοντέλων (Havriliak-Negami) στα φάσματα του διαγράμματος 14 και άλλων παρεμφερών σε άλλες θερμοκρασίες, είναι σε εξέλιξη και θα βοηθήσουν στην κατανόηση αυτού του σημείου.



Διάγραμμα 15: Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών στους -115 °C για τα αναγραφόμενα δείγματα



Διάγραμμα 16: Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών στους -120 °C για τα αναγραφόμενα δείγματα Στα διαγράμματα 12-16 που παρατέθηκαν, παρουσιάζεται η εξέλιξη του φάσματος διηλεκτρικών απωλειών για όλα τα δείγματα σε πέντε διαφορετικές θερμοκρασίες κοντά στην T_g. Παρατηρούμε πως ο α-μηχανισμός αλλάζει ανεπαίσθητα από δείγμα σε δείγμα. Το σύνθετο δεν φαίνεται επηρεάστηκε ιδιαίτερα από την προσθήκη των CNTs φαινόμενο που οφείλεται στις μικρές συγκεντρώσεις εγκλείσματος που χρησιμοποιήσαμε.



Διάγραμμα 17: Διάγραμμα Cole-Cole στους -105°C για τα αναγραφόμενα δείγματα

Στα διαγράμματα cole-cole παρουσιάζεται η μεταβολή του ε΄΄ συναρτήσει του ε΄ σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Στο παρόν διάγραμμα (διάγραμμα 17) παρουσιάζεται η μεταβολή ε΄΄-ε΄ στους -105°C με τις χαμηλές συχνότητες να βρίσκονται στα δεξιά.

Το παρόν διάγραμμα είναι σε θερμοκρασία στην οποία φαίνεται ο α-μηχανισμός στα φάσματα ε΄΄- f. Χαρακτηριστικό των διαγραμμάτων cole-cole είναι πως το σημείο τομής της καμπύλης με το άξονα x, είναι ίσο με το εύρος του μηχανισμού Δε και αυτός είναι και ο λόγος που τα χρησιμοποιούμε στη μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων.

Παρατηρούμε μια διεύρυνση του μηχανισμού για τα νανοσύνθετα, γεγονός που μαρτυρά αύξηση του Δε με την προσθήκη CNTs. Αρνητικό χαρακτηριστικό στο παρόν διάγραμμα, είναι ο έντονος θόρυβος και ειδικά για το δείγμα 0,01CNTs+s.

6.3 DSC

6.3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Πριν από την έναρξη της μέτρησης και της προετοιμασίας των δειγμάτων πολύ σημαντικός είναι ο έλεγχος της επάρκειας του υγρού αζώτου, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί για την ψύξη του δείγματος μας στη συνέχεια.

Η δημιουργία της κυψελίδας πραγματοποιήθηκε στο υπόγειο του κτιρίου φυσικής της ΣΕΜΦΕ. Η κάθε κυψελίδα αποτελείται από μια ποσότητα 6-8 g δείγματος, εγκιβωτισμένη σε ένα δειγματοφορέα αλουμινίου (Tzero Pan – Tzero Lid). Όλα τα δείγματα ζυγίσθηκαν σε ζυγό ακριβείας πριν και μετά τον εγκιβωτισμό. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν η "DSC Q200"της εταιρίας "TA Instruments".



Εικόνα 3: Η συσκευή "DSC Q200" της TA Instruments

Πριν την πειραματική μας μέτρηση απαιτείται να γίνει calibration της συσκευής μας.

6.3.2 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ DSC



Διάγραμμα 18: Συγκριτικό θερμόγραμμα DSC στην περιοχή της κρυστάλλωσης κατά την ψύξη με ρυθμό 10 °C/min.

Στο διάγραμμα 18 η κρυστάλλωση κατά την ψύξη αποτυπώνεται ως μια εξώθερμη κορυφή. Όπως εύκολα μπορούμε να παρατηρήσουμε, η κορυφή του καθαρού πολυμερούς είναι οξεία και έχει μέγιστο στους -78 °C (θερμοκρασία κρυστάλλωσης).

Τα δείγματα που περιέχουν τασιενεργό έχουν πιο ευρείες κορυφές, με μέγιστα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (-84 °C για το 0.01phr CNTs) και μπορούμε να παρατηρήσουμε πως όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε CNTs, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης αυξάνεται και τείνει προς την T_c του καθαρού PDMS.

Για τα δείγματα άνευ τασιενεργού, παρατηρούμε πως οι κορυφές είναι ιδιαίτερα ευρείες και πως η μεταβολή της T_c σε σχέση με την περιεκτικότητα σε CNTs δεν παρουσιάζει κάποια συστηματικότητα. Το δείγμα 0.02phr CNTs παρουσιάζει την κορυφή στους -76 °C, θερμοκρασία ανώτερη και από αυτή του καθαρού πολυμερούς.

Η ευρείες κορυφές μαρτυρούν μια κατανομή θερμοκρασιών κρυστάλλωσης και συνεπώς μια ανομοιογένεια στο μέγεθος των σχηματιζόμενων κρυστάλλων. Το γεγονός αυτό έρχεται να επιβεβαιωθεί και από το διάγραμμα 19 όπου βλέπουμε τις κορυφές της θερμοκρασίας τήξης (T_m) που σχηματίζονται κατά τη θέρμανση. Ιδιαίτερα για το δείγμα 0.04phr CNTs μπορούμε να παρατηρήσουμε μια 2^η συνεισφορά (μικρή κορυφή) να εισέρχεται στους -73 °C.

Η θερμοκρασία στην οποία παρουσιάζει το μέγιστο η κορυφή μας (η T_c) εξαρτάται από την κινητική της κρυστάλλωσης. Έτσι, χαμηλότερες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης υποδεικνύουν πιο αργή κινητική και δυσκολία του συστήματος μας να σχηματίσει κρυσταλλικές δομές.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα όταν προστίθενται στο υλικό σε χαμηλές περιεκτικότητες (0.01phr) χωρίς τασιενεργό ουσία, λειτουργούν ως πυρήνες κρυστάλλωσης και οι σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι παρουσιάζουν ανομοιογένεια στο μέγεθός τους.

Για υψηλότερες περιεκτικότητες CNTs η θερμοκρασία κρυστάλλωσης αυξάνεται και ξαναμειώνεται έπειτα για το δείγμα 0.04phr (διπλή κορυφή). Οι CNTs εδώ λειτουργούν και πάλι ως πυρήνες κρυστάλλωσης, αυξάνοντας το ρυθμό κρυστάλλωσης και δίνοντας πιο ευρείες κορυφές. Η λειτουργία τους αυτή προκαλεί ανομοιογένεια στο μέγεθος των κρυστάλλων, αλλά την ίδια στιγμή ενδέχεται να περιορίζει την κινητικότητα του πολυμερούς, επιβραδύνοντας έτσι την κινητική της κρυστάλλωσης.

Για τα δείγματα που περιέχουν τασιενεργό ουσία παρατηρείται μια συστηματική τάση: το δείγμα με το μικρότερο περιεχόμενο σε CNTs εμφανίζει την πιο αργή κινητική κρυστάλλωσης, όσο προσθέτουμε πληρωτικό υλικό η κρυστάλλωση επιταχύνεται τείνοντας σε αυτή του καθαρού PDMS. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν πως ο περιορισμός της κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων υπερισχύει των πυρήνων κρυστάλλωσης και ιδιαίτερα για χαμηλές περιεκτικότητες, όπου έχουμε και καλύτερες διασπορές. Η πιο οξεία κορυφή, συγκρινόμενη με τα δείγματα χωρίς τασιενεργό μαρτυρά καλύτερη ομοιογένεια και συνεπώς καλύτερη διασπορά των εγκλεισμάτων.



Διάγραμμα 19: Συγκριτικό θερμόγραμμα DSC στην περιοχή της τήξης κατά τη θέρμανση με ρυθμό 10°C/min.

Στο παρόν συγκριτικό θερμόγραμμα DSC (διάγραμμα 19) εμφανίζεται η κορυφή της θερμοκρασία τήξης για όλα τα δείγματα. Παρατηρούμε πως η τήξη είναι παρόμοια για όλα τα δείγματα και πως η κορυφή του neat και του 0,02CNTs είναι οι πιο οξείες. Όσο πιο μεγάλη είναι η θερμοκρασία τήξης ενός δείγματος, τόσο καλύτερους κρυστάλλους θα σχηματίσει. Στην παρούσα μέτρηση τη μεγαλύτερη T_m την εμφανίζει το δείγμα 0,02CNTs και τη μικρότερη T_m το δείγμα



Διάγραμμα 20: Συγκριτικό θερμόγραμμα DSC στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης κατά τη θέρμανση με ρυθμό 10 °C/min.

Στο διάγραμμα 20 εμφανίζεται η υαλώδης μετάβαση ως σκαλοπάτι. Χρησιμοποιώντας αυτό το διάγραμμα μπορούμε να υπολογίσουμε τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g και το εύρος του σκαλοπατιού, το οποίο καταδεικνύει το ποσοστό του συμμετέχοντος πολυμερούς. Όπως αναγράφεται και στο διάγραμμα, οι ενδόθερμες μεταβάσεις είναι προς τα πάνω και η κλίμακα τους συμβολίζεται στα δεξιά (0,02 W/g).

Παρατηρούμε πως το σκαλοπάτι της υαλώδους μετάβασης είναι πολύ μικρό και πως δεν υπάρχουν ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις στην T_g (αναλυτικότερα στον πίνακα παρακάτω). Το μικρό μέγεθος του σκαλοπατιού, μαρτυρά πως η μετάβαση δεν απαιτεί πολύ ενέργεια, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή κρυσταλλικότητα (της τάξης του 60%), καθώς το κρυσταλλωμένο πολυμερές δε συμμετέχει στη μετάβαση αυτή.

	Tg	ΔCp	Tm	ΔH _m	Xc	Tc	ΔH _c	Xc
	(°C)	(]/g°C)	(°C)	(]/g)	(%)	(°C)	(J/g)	(%)
Neat	-126.5	0.05	-49.7	22.40	0.60	-78.4	23.30	0.62
0,01CNTs	-125.5	0.07	-49.0	22.32	0.59	-79.0	23.33	0.62
0,02CNTs	-126.0	0.06	-47.9	22.14	0.59	-76.5	25.41	0.68
0,04CNTs	-124.9	0.07	-48.9	23.33	0.62	-82.5	22.71	0.60
0,01CNTs+SURF	-124,0	0.08	-50.2	20.00	0.53	-83.2	23.13	0.62
0,02CNTs+SURF	-124,0	0.08	-49.1	22.14	0.59	-81.7	22.86	0.61
0,04CNTs+SURF	-125,0	0.07	-49.2	24.17	0.64	-79.3	25.21	0.67

6.3.3 **ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ**

*Τα ΔC_p, ΔH_m και ΔH_c έχουν κανονικοποιηθεί, καθώς διαιρέθηκαν με τα κλάσματα μάζας πολυμερούς (1,0.99,0.98 και 0,96 αντίστοιχα).

Ο παραπάνω συγκεντρωτικός πίνακας, περιέχει όλα τα στοιχεία της κρυστάλλωσης, τήξης και υαλώδους μετάβασης για όλα τα δείγματα. Παρατηρούμε πως η τιμή της T_g φαίνεται να αυξάνει οριακά, γεγονός που μαρτυρά κάποιο περιορισμό της κινητικότητας. Επίσης το ΔC_p φαίνεται να αυξάνει οριακά, φαινόμενο μη λογικό, το οποίο μπορεί να αποδοθεί στη στρογγυλοποίηση και πως τα αποτελέσματα αυτά είναι στα όρια του σφάλματος ανάγνωσης. (αυτό που βλέπουμε είναι διασπορά των τιμών).

Η κρυστάλλωση, η οποία είναι ένα καθαρά κινητικό φαινόμενο, δείχνει να πέφτει με την προσθήκη εγκλείσματος, όπως και στην τήξη υπάρχει αντίστοιχη εικόνα. Οι δύο αυτές παρατηρήσεις αναλύθηκαν ενδελεχώς προηγούμενα.

6.3.4 QUENCHING



Διάγραμμα 21: Συγκριτικό θερμόγραμμα DSC στην περιοχή της τήξης κατά τη θέρμανση με ρυθμό 10°C/min και με quenching για το δείγμα καθαρού PDMS



Διάγραμμα 22: Συγκριτικό θερμόγραμμα DSC στην περιοχή της τήξης κατά τη θέρμανση με ρυθμό 10°C/min και με quenching για το δείγμα PDMS+0,01CNTs

Τα διαγράμματα 21-22 είναι δύο συγκριτικά θερμογράμματα DSC στην περιοχή της τήξης που προέκυψαν κατά ψύξη από τήγμα με ρυθμό α) 10°C/min και β) με quenching (100°C/min) για τα δείγματα καθαρού PDMS και PDMS+0,01CNTs. Ο λόγος που πραγματοποιήθηκε το quenching, είναι η ταπείνωση της κρυστάλλωσης λόγω της ταχύτατης ψύξης.

Με την ταπείνωσή της κρυστάλλωσης, μειώνεται το κλάσμα κρυσταλλωμένου πολυμερούς και αυξάνεται το άμορφο. Το άμορφο πολυμερές συμμετέχει στην υαλώδη μετάβαση και συνεισφέρει στο βήμα της Τ_g. Με τη μέθοδο αυτή προσπαθήσαμε να περιορίσουμε το κρυσταλλικό πολυμερές και να καταλάβουμε αν έχουμε περιορισμό της κινητικότητας λόγω των εγκλεισμάτων.

Παρά την χρήση της τεχνικής, δεν επετεύχθη κάποια αλλαγή στο ποσοστό κρυσταλλικότητας. Το αποτέλεσμα αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως το quenching δεν πέτυχε, καθώς η κρυστάλλωση είναι πολύ γρήγορη και συμβαίνει ανεξάρτητα του ρυθμού ψύξης.

Βάσει των παραπάνω συγκριτικών διαγραμμάτων για το δείγμα καθαρού PDMS και το δείγμα PDMS +0,01 CNTs, συμπεραίνουμε πως δεν αλλάζει κάτι στην κορυφή του T_m παρά την αλλαγή του ρυθμού θέρμανσης. Συνεπώς δεν είναι δυνατό να αποφύγουμε την κρυστάλλωση του δείγματος με αυτή τη μέθοδο.

6.4 DMA

6.4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις DMA είναι η Q800 (TA) του εργαστηρίου Μηχανικών Μετρήσεων της κ. Κοντού. Το μηχάνημα είναι συνδεδεμένο με μονάδα ελέγχου λήψης δεδομένων και με Η/Υ εφοδιασμένο με ειδικό λογισμικό ανάλυσης των πειραματικών μετρήσεων.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε πλήρωση δοχείων dewar με υγρό άζωτο και κόπηκαν τα δοκίμια σε κατάλληλο σχήμα για την τοποθέτησή τους στη συσκευή.

Στη συνέχεια δημιουργήθηκε η κατάλληλη πειραματική ρουτίνα στο πρόγραμμα του Η/Υ, τοποθετήθηκε το δείγμα στη συσκευή και πραγματοποιήθηκε το πείραμα.



Εικόνα 4: Συσκευή DMA Q800 (TA)

6.4.2 **ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ DMA**



Διάγραμμα 23: Διάγραμμα DMA του μέτρου αποθήκευσης (Ε΄) ως προς τη θερμοκρασία για όλα τα δείγματα. Οι μετρήσεις έγιναν σε διάταξη εφελκυσμού, συχνότητα 1Hz και ρυθμό θερμοκρασιακής μεταβολής 3 °C/min.



Διάγραμμα 24: Διάγραμμα DMA του μέτρου απωλειών (Ε΄΄) ως προς τη θερμοκρασία για όλα τα δείγματα. Οι μετρήσεις έγιναν σε διάταξη εφελκυσμού, συχνότητα 1Hz και ρυθμό θερμοκρασιακής μεταβολής 3 °C/min.



Διάγραμμα 25: Διάγραμμα DMA της εφαπτομένης απωλειών (tanδ) ως προς τη θερμοκρασία για όλα τα δείγματα. Οι μετρήσεις έγιναν σε διάταξη εφελκυσμού, συχνότητα 1Hz και ρυθμό θερμοκρασιακής μεταβολής 3 °C/min.

Στο διάγραμμα 25 απεικονίζεται η εξάρτηση της tanδ από τη θερμοκρασία. Στην περιοχή των -120 °C είναι ορατή μια κορυφή για όλες τις συγκεντρώσεις εγκλείσματος. Η παρατηρούμενη κορυφή του tanδ στις μετρήσεις DMA είναι συνήθως συνδεδεμένη με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g . Η συνολική μετατόπισή της σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε σύγκριση με τις θερμοκρασίες της DSC για την T_g , μπορεί να εξηγηθεί από τη μεγαλύτερη συχνότητα των μετρήσεων (1 Hz στη DMA ενώ ~10⁻² Hz στη DSC) [44, 46].

Τα αποτελέσματα στο διάγραμμα 25 (προκαταρκτικά στην παρούσα φάση) δεν είναι ιδιαίτερα κατατοπιστικά και δεν βοηθούν στην αποσαφήνιση των αποτελεσμάτων της DRS. Περαιτέρω μετρήσεις πραγματοποιούνται με σκοπό να καταφέρουμε να πάρουμε ακόμα περισσότερα στοιχεία.

6.5 SEM

6.5.1 πειραματική διαδικάσια

Αρχικά επιλέχθηκαν 2 δείγματα συγκεντρώσεως 0,04phr σε νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), το ένα με και το άλλο άνευ τασιενεργού (surfactant). Τα αρχικά δοκίμια κόπηκαν με τη βοήθεια λεπίδας και έπειτα ψύχθηκαν με εμβάπτιση σε υγρό άζωτο ώστε να θραυστούν και να περιοριστεί η παραμόρφωση της μορφολογίας της διατομής.

Έπειτα τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον κατάλληλο δειγματοφορέα και πραγματοποιήθηκε επιχρύσωση των δειγμάτων μας. Η επιχρύσωση έγινε στα 25mA για 1 min στη συσκευή EMS 550X Sputter Coater και η διάταξη του SEM ήταν η "NOVA NANOSEM 230 (FEI)".



Εικόνα 5: Η διάταξη του SEM "NOVA NANOSEM 230 της FEI

Παρά τις εικόνες που παρατίθενται στη συνέχεια, δεν κατέστη δυνατό ο εντοπισμός καθαρής εικόνας με CNTs και η εικόνα της επιφάνειας παρουσιαζόταν επίπεδη.

6.5.2 **ΕΙΚΟΝΕΣ**



Εικόνα 6: Εικόνα SEM του δείγματος "PDMS+0,04 CNTs"



Εικόνα 7: Εικόνα SEM του δείγματος "PDMS+0,04 CNTs+ surfactant

Η διαδικασία εύρεσης των νανοσωλήνων στα δείγματά μας ήταν μια ιδιαίτερα χρονοβόρα διαδικασία, καθώς οι συγκεντρώσεις των CNTs ήταν πολύ χαμηλές και το υλικό μας βρίσκεται σε ελαστική κατάσταση στη θερμοκρασία της μέτρησης. Στην εικόνα 7 επετεύχθη η απαθανάτιση μιας περιοχής με CNTs για το δείγμα 0.04phr CNTs + τασιενεργό. Οι νανοσωλήνες είναι ορατοί και έχουν τη μορφή μικρών εύκαμπτων ράβδων που εξέχουν από το υλικό.

Λόγω των προαναφερθέντων προβλημάτων δεν ήταν δυνατή η σύγκριση της ποιότητας της διασποράς ανάμεσα στα δύο δείγματα.

6.6 TEM

Οι παρακάτω εικόνες ΤΕΜ παραλήφθηκαν από την κ.Bokobza.



Εικόνα 8: Εικόνες α, β ΤΕΜ του δείγματος 0,06phr

Οι εικόνες 8 α και β λήφθηκαν με τη βοήθεια μικροσκοπίου ΤΕΜ από την κ. Bokobza. Το απεικονιζόμενο δείγμα είναι το PDMS+0,06phr CNTs σε δύο διαφορετικές περιοχές της επιφάνειάς του. Μπορούμε ξεκάθαρα να παρατηρήσουμε πως και στις δύο περιοχές, η διασπορά είναι πολύ καλή και πως παρά τα κάποια συσσωματώματα, είναι ορατοί μεμονωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα.

7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα Δ.Ε. χρησιμοποιήθηκαν νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας PDMS με νανοεγκλείσματα CNTs με σκοπό να μελετηθεί η φύση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο φάσεων. Κατά τη σύνθεση των δοκιμίων ακολουθήθηκαν δύο προσεγγίσεις, με και άνευ προσθήκης τασιενεργού στους νανοσωλήνες. Η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο φάσεων έγινε αντιληπτή ως μια έντονη αύξηση του ιξώδους του μίγματος (πριν το βουλκανισμό). Κατά τη διαδικασία σύνθεσης, η αύξηση αυτή δεν επέτρεψε την παρασκευή δειγμάτων με συγκεντρώσεις εγκλεισμάτων μεγαλύτερες των 2phr.

Τα πειράματα με τη μέθοδο DMA δεν ήταν ιδιαίτερα αποκαλυπτικά σχετικά με τη δυναμική, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε διάφορες τεχνικές δυσκολίες που παρουσιάστηκαν κατά την τοποθέτηση του ελαστομερικού δοκιμίου οι οποίες δεν επέτρεψαν τη λήψη αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Παρόμοια δυσκολία εξαγωγής αξιόπιστων αποτελεσμάτων υπήρξε και στις εικόνες του SEM, πιθανότατα λόγω των πολύ μικρών περιεκτικοτήτων των δοκιμίων σε νανοεγκλείσματα CNTs.

Τα αποτελέσματα σχετικά με τη διηλεκτρική επιτρεπτότητα (μετρήσεις DRS) αποκαλύπτουν μια ελάττωση των τιμών της για μικρές περιεκτικότητες εγκλεισμάτων (μικρότερες των 0.04phr CNTs) σε σύγκριση με το καθαρό PDMS, ενώ για υψηλότερες περιεκτικότητες εγκλεισμάτων τα φαινόμενα αγωγιμότητας υπερισχύουν στο φάσμα. Μία πιθανή εξήγηση του φαινομένου της προαναφερθείσας ελάττωσης των τιμών (για χαμηλές περιεκτικότητες), είναι η ακινητοποίηση του πολυμερούς από το έγκλεισμα, η οποία οδηγεί σε μείωση του συνεισφέροντος υλικού στην διηλεκτρική επιτρεπτότητα [46].

Αμέσως μετά τον α-μηχανισμό χαλάρωσης, ακολουθεί ένας δεύτερος πιο αργός μηχανισμός χαλάρωσης α΄, ο οποίος σχετίζεται με το δεσμευμένο πολυμερές στη διεπιφάνεια γύρω από τα CNTs και συνεισφέρει στη διηλεκτρική επιτρεπτότητα. Το φαινόμενο αυτό έρχεται να ενισχύσει ένα δεύτερο σενάριο, στο οποίο το γειτνιάζων με τα CNTs πολυμερές παρουσιάζει μειωμένη κινητικότητα [44] (αντί για ακινητοποίηση). Με σκοπό τη αποσαφήνιση του

96

ισχυρισμού αυτού, πραγματοποιείται περαιτέρω ανάλυση των δεδομένων μέσω προσαρμογής κατάλληλων μοντέλων.

Το κατώφλι αγωγιμότητας για τα δείγματα PDMS/CNTs χωρίς τασιενεργό είναι κάτω του 0,1 phr. Η αύξηση της αγωγιμότητας σε περιεκτικότητες 0,1 και 0,2 phr είναι πολύ μικρή, πράγμα που υποδεικνύει κακή διασπορά στις μεγαλύτερες περιεκτικότητες. Παρατηρήθηκε επίσης μια μείωση της αγωγιμότητας για δείγματα που περιείχαν τασιενεργό ουσία σε σχέση με τα δείγματα άνευ, γεγονός που επιβεβαιώνει πως η προσθήκη τασιενεργού βελτιώνει την αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο φάσεων.

Τα χαρακτηριστικά μεγέθη της υαλώδους μετάβασης (θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) και η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας (ΔC_p)) δε δείχνουν να επηρεάζονται από την παρουσία του εγκλείσματος. Πρέπει να λάβουμε υπόψη ότι τα δείγματα παρουσιάζουν υψηλή κρυσταλλικότητα (60%) με αποτέλεσμα το σήμα της υαλώδους μετάβασης να είναι πολύ μικρό για να φανούν διαφορές μεταξύ των δειγμάτων. Η κινητική της κρυστάλλωσης κατά την ψύξη επηρεάζεται ξεκάθαρα από την παρουσία των νανοσωλήνων, επιβραδύνοντας τον μηχανισμό για τα περισσότερα εξ αυτών, γεγονός που ενισχύει περαιτέρω την υπόθεση περιορισμού της κινητικότητας του πολυμερούς στα νανοσύνθετα.

8 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Βάσει των έως τώρα αποτελεσμάτων μας και των συμπερασμάτων που εξήχθησαν μέσω αυτών, μπορούμε να προχωρήσουμε σε μια σειρά προτάσεων για τη συνέχιση αυτής της μελέτης.

Αρχικά θα μπορούσαμε να προχωρήσουμε στην εξ αρχής σύνθεση δοκιμίων με καλύτερο έλεγχο στη διασπορά επικεντρώνοντας την προσοχή μας στις μεγαλύτερες περιεκτικότητες νανοσωλήνων. Επίσης θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μια σειρά κρυσταλλογραφικών μετρήσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες ώστε το δείγμα μας να είναι κρυσταλλωμένο.

Λόγω των περιορισμένης εικόνας για το εσωτερικό και την επιφάνεια των δειγμάτων μας που λάβαμε από της μετρήσεις SEM, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί εκ νέου η ηλεκτρονική μικροσκοπία στα ίδια ή σε νέα δείγματα.

Επιπροσθέτως, κάποιες επιπλέον μετρήσεις DMA σε διάφορες συχνότητες θα έδιναν μια πιο σφαιρική εικόνα για τη μηχανική συμπεριφορά του συνθέτου, καθώς και νέες μετρήσεις quenching σε chip-DSC για μεγαλύτερους ρυθμούς ψύξης (έως 10,000 °C/s), ώστε να επιτευχθεί πλήρης καταπίεση της κρυστάλλωσης και καλύτερη μελέτης της υαλώδους μετάβασης.

Τέλος, προτείνεται η συγγραφή και δημοσίευση άρθρου σε επιστημονικό περιοδικό.

9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1. Bokobza, L. and M. Rahmani, *Carbon Nanotubes : Exceptional Reinforcing Fillers for Silicone Rubbers*. Vol. 62. 2009, Heidelberg, ALLEMAGNE: Hüthig. 6.
- 2. Bokobza, L., *The Reinforcement of Elastomeric Networks by Fillers.* Macromolecular Materials and Engineering, 2004. **289**(7): p. 607-621.
- 3. Σιμιτζής, Ι., Πολυμερή. 1994, Αθήνα: ΕΜΠ.
- 4. Ebdon, R.J., *Polymer physics, Ulf W. Gedde. Chapman & hall, London, 1995. pp. xi + 298, price £24.99. ISBN 0-412-59020 "HB", 0-412-62640 3 "PB".* Polymer International, 1996. **39**(4): p. 345-345.
- 5. Λογάκης, Ε., Σύνθεση νανο-πολυμερικών υλικών και οι ηλεκτρικές και θερμομηχανικές τους ιδιότητες. Διδακτορική Διατριβή, 2009, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Αθήνα
- 6. Wikipedia. *Polydimethylsiloxane*. 1 April 2016 20:31 UTC [cited 2016; Available from: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Polydimethylsiloxane&oldid =713078350.
- 7. Lund, R., et al., *Dynamical and structural aspects of the cold crystallization of poly(dimethylsiloxane) (PDMS).* Macromolecules, 2008. **41**(4): p. 1364-1376.
- 8. Klonos, P., et al., *Dielectric studies of segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane)/titania nanocomposites.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. **357**(2): p. 610-614.
- 9. Fragiadakis, D., P. Pissis, and L. Bokobza, *Glass transition and molecular dynamics in poly (dimethylsiloxane)/silica nanocomposites.* Polymer, 2005. **46**(16): p. 6001-6008.
- Fragiadakis, D., Πειραματική Μελέτη της σχέσης δομής ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα υλικα. Διδακτορική Διατριβή, 2006, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Αθήνα
- 11. Lorthioir, C., et al., *Heterogeneity of the segmental dynamics of poly(dimethylsiloxane) in a diblock lamellar mesophase: Dielectric relaxation investigations.* Macromolecules, 2004. **37**(20): p. 7808-7817.
- 12. Iijima, S., *Helical Microtubules of Graphitic Carbon.* Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
- 13. Iijima, S. and T. Ichihashi, *Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-Nm Diameter.* Nature, 1993. **363**(6430): p. 603-605.

- 14. Tanaka, K., T. Yamabe, and K. Fukui, *The science and technology of carbon nanotubes*. 1st ed. 1999, Amsterdam ; New York ; Elsevier, viii, p. 191.
- 15. Thostenson, E.T., Z.F. Ren, and T.W. Chou, *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review.* Composites Science and Technology, 2001. **61**(13): p. 1899-1912.
- 16. Xie, X.L., Y.W. Mai, and X.P. Zhou, *Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review.* Materials Science & Engineering R-Reports, 2005. **49**(4): p. 89-112.
- 17. Journet, C., et al., *Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique.* Nature, 1997. **388**(6644): p. 756-758.
- 18. Cadek, M., et al., *Optimisation of the arc-discharge production of multi-walled carbon nanotubes.* Carbon, 2002. **40**(6): p. 923-928.
- 19. Rinzler, A.G., et al., *Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization.* Applied Physics a-Materials Science & Processing, 1998. **67**(1): p. 29-37.
- 20. Κουτσουμπής, Σ., Μελέτη Νανοσύνθετων Πολυεστέρα-Νανοσωλήνων Ανθρακα, in ΣΕΜΦΕ. Διπλωματική Διατριβή, 2012, ΕΜΠ: Αθήνα.
- 21. Bhattacharya, S.N., M.R. Kamal, and R.K. Gupta, *Polymeric nanocomposites : theory and practice.* 2008, Munich Cincinnati, Ohio: Carl Hanser Publishers ; Hanser Gardner Publications. xiii, p. 383.
- 22. Κουτσουμπής, Σ., Μελέτη της δυναμικής σε νανοσύνθετα πολυουρεθάνης/πυριτίας με διηλεκτρικές τεχνικές, in ΣΕΜΦΕ. Μεταπτυχιακή Διατριβή, 2014, ΕΜΠ: Αθήνα.
- 23. Παπαδημητριου, Δ. and Π. Πίσσης, Σημειώσεις για το μάθημα: Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών. 2002, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- 24. Kyritsis, A., et al., *Polymer Dynamics in Epoxy/Alumina Nanocomposites Studied by Various Techniques.* Journal of Applied Polymer Science, 2011. **121**(6): p. 3613-3627.
- 25. Hedvig, P.t., *Dielectric spectroscopy of polymers*. 1977, Bristol: Hilger. p. 431.
- 26. Jonscher, A.K., *Dielectric relaxation in solids*. 1983, London: Chelsea Dielectrics Press. xiii, p. 380.
- 27. Πολύκαρπος Πίσσης, Εργαστηριακή άσκηση: Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης. Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών-ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών. 2009.
- 28. Παναγιώτου, Κ., Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών. 3η έκδοση ed. 2006, Θεσσαλονίκη.

- 29. Ταραντίλη, Π., Σημειώσεις μαθήματος Δυναμικές Μηχανικές Ιδιότητες Υλικών – Ρεολογία. 2012.
- 30. Λάλια-Καντούρη, Μ., Σ. Λιοδάκης, and Γ. Παπανικολάου, Θερμική Ανάλυση: Θεωρία-Οργανολογία-Εφαρμογές. 2006, Αθήνα: Επιστημονικές Εκδόσεις Παριστιανού Α.Ε.
- 31. Hatakeyama, T. and F.X. Quinn, *Thermal analysis : fundamentals and applications to polymer science*. 1994, Chichester, England ; New York: Wiley. vii, p. 158.
- Κοντού, Ε., "Εργαστηριακή άσκηση: Δυναμική Μηχανική Φασματοσκοπία". Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών – ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών. 2014, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- 33. Menard, K.P., Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction, Second Edition. 2008: CRC Press.
- 34. Klompen, E.T.J., *Mechanical properties of solid polymers*. 1985: University Press Facilities.
- 35. Campbell, D., R.A. Pethrick, and J.R. White, *Polymer characterization : physical techniques.* 2nd ed. 2000, Cheltenham, Glos., U.K.: S. Thornes. viii, p. 481.
- 36. Μπούκος, Ν., *Σημειώσεις Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας*. ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.
- 37. EM-Facility-CMSE-SEF, *JEOL JEM 2010 Training Transmission Electron Microscope-user manual.* 2009 Massachusetts Institution of Technology.
- 38. Bokobza, L., et al., *Blends of carbon blacks and multiwall carbon nanotubes as reinforcing fillers for hydrocarbon rubbers.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2008. **46**(18): p. 1939-1951.
- 39. Dyke, C.A. and J.M. Tour, *Unbundled and Highly Functionalized Carbon Nanotubes from Aqueous Reactions.* Nano Letters, 2003. **3**(9): p. 1215-1218.
- 40. Vaisman, L., H.D. Wagner, and G. Marom, *The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes.* Advances in Colloid and Interface Science, 2006. **128–130**: p. 37-46.
- 41. Bokobza, L., et al., *Mechanical and AFM investigations of elastomers filled with multiwall carbon nanotubes.* Composite Interfaces, 2012. **19**(5): p. 285-295.
- 42. Bokobza, L. and C. Belin, *Effect of strain on the properties of a styrenebutadiene rubber filled with multiwall carbon nanotubes.* Journal of Applied Polymer Science, 2007. **105**(4): p. 2054-2061.

- 43. Bokobza, L., et al., *Thermal Conductivity and mechanical Properties of Composites based on Multiwall Carbon Nanotubes and Styrenebutadiene Rubber.* Kgk-Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2014. **67**(3): p. 45-50.
- 44. Klonos, P., et al., *Comparative studies on effects of silica and titania nanoparticles on crystallization and complex segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane).* Polymer, 2010. **51**(23): p. 5490-5499.
- 45. Logakis, E., et al., *Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites.* European Polymer Journal, 2010. **46**(5): p. 928-936.
- 46. Klonos, P., et al., *Glass transition and segmental dynamics in poly(L-lactic acid)/graphene oxide nanocomposites.* Thermochimica Acta, 2015. **617**: p. 44-53.
- 47. Bauhofer, W. and J.Z. Kovacs, *A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites.* Composites Science and Technology, 2009. **69**(10): p. 1486-1498.

10 ПАРАРТНМА

ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΕΠΤΟΤΗΤΑΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ



Διάγραμμα 26: Μεταβολή της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας (ε΄) συναρτήσει της συχνότητας για δείγματα χωρίς τασιενεργή ουσία σε θερμοκρασία δωματίου.



Διάγραμμα 27: Μεταβολή της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας (ε΄) συναρτήσει της συχνότητας για δείγματα με τασιενεργή ουσία σε θερμοκρασία δωματίου.

ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΜΕΤΡΟΥ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΑΠΩΛΕΙΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ



Διάγραμμα 28: Μεταβολή του μέτρου διηλεκτρικών απωλειών (ε΄΄) συναρτήσει της συχνότητας για τα δείγματα χωρίς τασιενεργό σε θερμοκρασία δωματίου.



Διάγραμμα 29: Μεταβολή του μέτρου διηλεκτρικών απωλειών (ε΄΄) συναρτήσει της συχνότητας για τα δείγματα με τασιενεργό σε θερμοκρασία δωματίου.

ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΦΑΝΤΑΣΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΜΕΤΡΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ



Διάγραμμα 30: Μεταβολή του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου συναρτήσει της συχνότητας για τα δείγματα χωρίς τασιενεργό σε θερμοκρασία δωματίου.


Διάγραμμα 31: Μεταβολή του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου συναρτήσει της συχνότητας για τα δείγματα με τασιενεργό σε θερμοκρασία δωματίου.

ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ



Διάγραμμα 32: Μεταβολή της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας για τα δείγματα χωρίς τασιενεργό σε θερμοκρασία δωματίου.



Διάγραμμα 33: Μεταβολή της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας για τα δείγματα με τασιενεργό σε θερμοκρασία δωματίου.

11 CV

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ	Παναγιώτης Ν. Κετίκης
	Λάρισας 4, 13341, Άνω Λιόσια, Αθήνα, Ελλάδα
	€ +30210 24 71 345, 210 24 71 537.
	₩ ketikis.panayiotis@gmail.com
ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ Νοέμβριος 2013 – Μάιος 2014	Φύλο Άρρεν Ημερομηνία γέννησης 26/01/1988 Εθνικότητα Ελληνική
	Χημικός Μηχανικός
	791 ΤΕΦ, Στρ/πεδο ΚΑΠΟΤΑ, Θρακομακεδόνες, Αθήνα, Ελλάδα
	 Αναλυτής Χημείου, με στόχο την ποιοτική ανάλυση αλεύρων του Στρατιωτικού Αρτοποιείου.
Ιαν. 2008 – Σήμερα	Οργανισμός Υπουργείο Εθνικής Άμυνας, Ελληνικός Στρατός Χημικός Μηχανικός
	Κετίκης Νίκος & ΣΙΑ ΟΕ, Πίνδου 56, Άνω Λιόσια, Αττική
	 Εργαζόμενος στην οικογενειακή επιχείρηση, αρχικά ως εκπαιδευόμενος και στη συνέχεια ως χημικός μηχανικός και ομόρρυθμος εταίρος. Κύριες αρμοδιότητες της θέσεως η επικοινωνία με τους πελάτες, η παρακολούθηση των οικονομικών συναλλαγών, οι μεταφορές των εμπορευμάτων, η ανεύρεση συνταγών ελαστικού για πελάτες, η εύρεση και επεξήγηση των αναλύσεων και των πιστοποιητικών των εισαγόμενων υλικών.
	Κλάδος Αντιπροσωπείες- Εμπόριο Πρώτων Υλών Βιομηχανίας Ελαστικού

Οκτώβριος 2014 - Ιούλιος 2016

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Π.Μ.Σ.) "Επιστήμη & Τεχνολογία Υλικών" ΕΜΠ

Οκτώβριος 2005 – Απρίλιος 2013 Δίπλωμα Χημικού Μηγανικού

7.68/10

«Λίαν Καλώς»

Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 54 124, Θεσσαλονίκη

Γενικά

 Τεχνικοοικονομικός Σχεδιασμός Χημικών Εγκαταστάσεων, Δυναμική Προσομοίωση και Ρύθμιση Διεργασιών, Σχεδιασμός Χημικών Αντιδραστήρων, Φυσικές Διεργασίες, Φαινόμενα Μεταφοράς, Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Ισοζύγια Μάζας και Ενέργειας, Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική, Φυσικοχημεία

Εργαστήρια Χημείας και Χημικής Μηχανικής

Ειδικά

Διπλωματική Εργασία (Φεβρουάριος 2011 - Νοέμβριος 2012)
 Ανάπτυξη Τεχνολογίας Εναπόθεσης Λεπτών Υμενίων Al₂O₃ Σε Υποστρώματα

Αναπτυςη Ιεχνολογιας Εναποθεσης Λεπτων Υμενιων Αι₂O₃ Σε Υποστρωματα Βιομηχανικής Υάλου και Κρυσταλλικού Πυριτίου

ΣΥΝΟΨΗ: Στην αναφερθήσα Δ.Ε. πραγματοποιήθηκε διερεύνηση και ανάπτυξη κατάλληλης τεχνολογίας, με σκοπό την εναπόθεση λεπτών υμενίων αλουμίνας (Al₂O₃) σε υποστρώματα εμπορικού γυαλιού και μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Η εναπόθεση υμενίων πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής spin coating και η σύνθεση, του προς απόθεση αιωρήματος, έγινε με την τεχνική sol-gel. Ακολούθησε η φυσική ξήρανση και η έψηση σε προγραμματιζόμενο φούρνο. Τέλος μελετήθηκαν οι διάφορες παράμετροι της διεργασίας και πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός αντιπροσωπευτικών δειγμάτων (μορφολογικός με οπτική μικροσκοπία, δομικός με XRD και SEM, χημικός με EDS και οπτικός με ORS).

Κατεύθυνση Υλικών

Εργαστήριο Υλικών (βαθμός 10), Ηλεκτρονικά Υλικά (βαθμός 8), Βιομηχανικά Κεραμικά (βαθμός 10), Διαγνωστικές Μέθοδοι Μελέτης Υλικών (βαθμός 9)

- Εργαστηριακή Εμπειρία
 Έρευνα, σχεδιασμός, αγορά και συναρμολόγηση εργαστηριακού εξοπλισμού.
 Θεωρητική και Πρακτική γνώση τεχνικών. (Spin Coating, Plasma Treatment, Sol-gel processing)
- Τεχνοοικονομική Μελέτη (Οκτώβριος 2009 Απρίλιος 2010) Τεχνικοοικονομική Μελέτη Μονάδας Παραγωγής Αιθυλενοζειδίου

ATOMIKES $\Delta E \Xi IOTHTES$

ΑΙΟΜΙΚΕΣΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ	
Επικοινωνιακές δεξιότητες	 Άριστη γνώση της Αγγλικής γλώσσας. Κατανόηση ξένης βιβλιογραφίας, επεξεργασία δεδομένων και ικανότητα σύνθεσης γραπτού και προφορικού λόγου. (επικοινωνία με ξένους αντιπροσώπους στο εργασιακό περιβάλλον, εκπόνηση διπλωματικής εργασίας, διάβασμα άρθρων και λογοτεχνικών έργων). [First Certificate in English (B2), (Grade A)] Καλή γνώση της Γερμανικής γλώσσας. Ικανότητα βασικής επικοινωνίας και εξαγωγής βασικών συμπερασμάτων από μελέτη βιβλιογραφίας. (επικοινωνία με γερμανικές εταιρίες ελαστικού) [Zertifikat Deutsch (B1) (Praedikat Gut, 253 / 300)] Κοινωνικός, με πνεύμα συνεργασίας και ομαδικότητας (ακαδημαϊκή εκπαίδευση μέσω ομαδικής εργασίας με συμφοιτητές) Ιδιαίτερα επικοινωνιακός, με δομημένο λόγο και επιχειρήματα. (ακαδημαϊκή εργασία στο εργαστήριο, παρουσιάσεις εργασιών, οργάνωση και συντονισμός πολιτιστικών ομάδων, αλλά και λόγω περιβάλλοντος εργασίας)
Οργανωτικές δεξιότητες	 Ηγετικές ικανότητες (υπεύθυνος ομάδων εργασίας) Εκπόνηση παράλληλων εργασιών σε αυστηρά χρονοδιαγράμματα Διαχείριση κρίσεων και δυσκολιών με ηρεμία και ορθολογισμό
Επαγγελματικές δεξιότητες	 Γνώση εμπορικών διαδικασιών (από αγορά εξοπλισμού εργαστηρίου και από παρούσα εργασιακή θέση) Ικανότητα σχεδιασμού και χρήσης εργαστηριακών διατάξεων (εκπόνηση διπλωματικής) Εξοικείωση με τον τομέα των υλικών και ιδιαιτέρως με τα κεραμικά και τα πολυμερικά (κατεύθυνση πτυχίου και επαγγελματικό αντικείμενο)
Δεξιότητες πληροφορικής	 Άριστος χειρισμός των εργαλείων Microsoft OfficeTM (ExcelTM, WordTM, PowerPointTM, VisioTM) Βασικές γνώσεις προγράμματος Aspen PlusTM Suite (ακαδημαϊκή εκπαίδευση) Βασικές γνώσεις γλώσσας προγραμματισμού Fortran (ακαδημαϊκή εκπαίδευση) Πολύ καλή γνώση του προγράμματος Adobe[®] Photoshop[®] και Web Design.(πιστοποίηση)
Λοιπές δεξιότητες	 Στρατιωτική Θητεία (Σεπτέμβριος 2013- Ιούνιος 2014) Εκπλήρωση στρατιωτικών υποχρεώσεων με ειδικότητα Χημικού Μηχανικού στο Σώμα Εφοδιασμού - Μεταφορών <u>Αθλητικές Δεξιότητες</u> Πολεμικές Τέχνες (ABADA Capoeira, Judo, Ninjutsu, Ju Jitsu) <u>Καλλιτεχνικές Δεξιότητες</u> Σπουδαστής κλασσικής και ηλεκτρικής κιθάρας <u>Ελεύθερος Χρόνος</u> Μουσική, κινηματογράφος, θέατρο, ταξίδια, επιτραπέζια παιχνίδια, αθλητισμός. Ιδρυτικό μέλος της Κινηματογραφικής Ομάδων Θεσσαλονίκης. Συμμετοχή σε ομάδες πολιτισμού, ιστορίας και φιλοσοφίας.
Δίπλωμα οδήγησης	Κατηγορία Β

ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ	
ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ Δημοσιεύσεις	P. Ketikis, S. Koutsoumpis, L. Bokobza, D. Georgopoulos, G. Georgousis, E. Kontou, A. Kyritsis, P. Pissis, <i>Molecular dynamics and thermal transitions in PDMS/CNTs nanocomposites</i> ,6th international seminar on modern polymeric materials for environmental applications, April 26-29 2016 , Krakow, Poland (conference paper)
Συνέδρια	Παρακολούθηση 8 ^{ου} Πανελλήνιου Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Μάιος 2011, Θεσσαλονίκη
Σεμινάρια	 Writing and Presenting Technical Documents in English, Thessaloniki Certified Web Designer, SYLLABUS 1.0, Spin Off Aristotle University of Thessaloniki, 2008
	 Certified Graphics Designer, SYLLABUS 1.0, Spin Off Aristotle University of Thessaloniki, 2008
	 Εξαγωγικές Διαδικασίες, Διαχείριση Οικονομικών Κινδύνων και Εξασφαλίσεις Κατά τη Μεταφορά και Πληρωμή Εμπορευμάτων, Ναυτεμπορική, Αθήνα, 2013
Συνδρομές	Μέλος του Τεχνικού Επαγγελματικού Επιμελητηρίου

12 CONFERENCE PAPER

Molecular dynamics and thermal transitions in PDMS/CNTs nanocomposites

Panayiotis Ketikis, Stefanos Koutsoumpis*, Liliane Bokobza, Dimosthenis Georgopoulos, Georgios Georgousis, Evangelia Kontou, Apostolos Kyritsis, Polycarpos Pissis

National Technical University of Athens, Zografou Campus, 157 80 Athens, Greece

*corresponding author: akoustef@central.ntua.gr

Abstract

In the current study thermal transitions and polymer dynamics in nanocomposites based on poly(dimethylsiloxane) (PDMS) and carbon nanotubes (CNTs) were investigated. Two different series of samples were prepared and studied, with and without the addition of Nanosperse AC, a surfactant, to facilitate CNTs dispersion. The filler content ranged from 0.01 to 0.2phr. The samples were characterized dielectrically by Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) in a wide temperature and frequency range (-150 to -20°C and 10⁻¹ to 10^{6} Hz), thermally by Differential Scanning Calorimetry (DSC) (-150 to -20°C, 10° C/min), mechanically by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) (-145 to -20°C, 3° C/min, 1 Hz) and morphologically by Scanning Electron Microscopy (SEM). The results obtained confirm improved dispersion of the filler in the samples that contained surfactant by both electrical conductivity and polymer crystallization results. The electrical percolation threshold is below 0.1 phr and there are indications that large aggregates may form at higher loadings. The filler content and the surfactant had no significant influence on the glass transition temperature (T_g), the overall results are however compatible with restriction of molecular mobility in the nanocomposites.

Introduction

In the recent years, the use of carbon nanotubes (CNTs) in polymer/CNTs composites has attracted tremendous research interest in the field of nanotechnology, due to the outstanding potential of CNTs for enhancing physical properties of various polymeric matrices. The nature of interaction between the two phases is of great importance for that properties improvement.

To fully utilize this technology, the dispersion of the filler in the matrix is crucial, since filler can aggregate resulting in a common composite instead of nanocomposite. As mentioned by Vaisman et al. [1], in a typical dispersion procedure, after the surfactant has been adsorbed on the nanotube surface, ultrasonication may help the surfactant to de-bundle nanotubes. Dyke and Tour [2] support that exfoliation of the bundles must occur previous to surface treatment in order to obtain individual tubes or else the outermost nanotubes in a bundle are probably more treated than the innermost tubes. In that case, the nanotubes remain predominantly bundled after the surfactant treatment. According to Bokobza et al. [3], the presence of aggregates and agglomerates, arising from van der Waals interactions between individual tubes, has negative impact on the final properties. In another work Bokobza et al. [4] suggest that sonication has proved to be an efficient dispersion method, but when used for long times or with high power, it can shorten the nanotube length, resulting in a reduction of the extent

of reinforcement depends on the state of filler dispersion, the aspect ratio, and the degree of interaction with the polymer chains [5].

CNTs interact with some matrices and the nature of this interaction is under study. Park et al. [6] mention a sudden increase in viscosity, when MWNTs and the hardener were mixed and added into a silicone rubber. This increase in viscosity at extremely low filler content was assumed, through modeling studies, to be connected to strong CH- π interactions between the PDMS methyl groups and the π -electron-rich surface of CNTs. This unexpected affinity of CNTs for PDMS opens the way to the production of new materials with highly improved mechanical and electrical properties. The degree of adhesion between polymer chains and filler particles can be evaluated from equilibrium swelling of the composites in good solvents. The extent of swelling at equilibrium is reduced in the case of adsorption of polymer chains on particle surfaces and may be enhanced with non-adhering fillers due to a de-wetting of the particles and vacuole formation [7].

Fillers can modify the morphology of a semi-crystalline polymer matrix by acting as nucleating agents and promoting the crystallization process of the polymer. In a recent study of nanocomposites of high-density polyethylene and CNTs, Trujillo et al. [8] report an increase in the crystallinity degree due to the nucleation effect of carbon nanotubes on the polymer matrix and a strong reduction in crystallinity at higher CNT content (25 % CNT or more) due to confinement effects of polymer chains at the interfaces. Bokobza and Rahmani [9] have noted significant changes in physical properties of silicone rubbers by addition of carbon nanotubes at extremely low filler content. Although the nature of the interaction between the nanotube surface and the polymer chains is not clearly understood, a noticeable increase in mechanical properties is obtained even at a tiny loading of 0.05 wt%. This filler content also corresponds to the formation of an electrically percolated network [9].

In this work we study the nature of interaction of PDMS and CNTs. A strong interaction of the two was apparent during synthesis as a large increase in viscosity when stirring the mixture. Due to this increase in viscosity it was impossible to prepare samples with more than 0.2 phr CNTs, which was not a problem with the synthesis of samples with graphite nanoplatelets or silica particles. We utilize Dielectric Spectroscopy, Differential Scanning Calorimetry and Dynamic Mechanical Analysis to study the properties of the system and discuss the nature of the interaction between the two phases.

Experimental Part

Materials

Multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) were purchased from Nanocyl S.A. (Nanocyl 7000, Belgium). Their average diameter and length are around 10 nm and 1.5 μ m, respectively and their surface area between 250 and 300 m².g⁻¹. Hydroxyl-terminated PDMS (average molecular weight of 18000 g.mol⁻¹) was purchased from Gelest. In order to investigate the effect of a surfactant on the dispersion of MWCNTs, Nanosperse AC (NaAC) obtained from NanoLab Inc. was used as an agent for the functionalization of carbon nanotubes. The filler content ranged from 0.01 to 0.2phr. For the preparation of the nanocomposites, MWCNTs were dispersed in isopropyl alcohol by sonication and mixed with PDMS. Then the crosslinking agent (tetraethoxysilane) and catalyst (stannous-2-ethyl-hexanoate) were added and the mixture was left to cure overnight.

Experimental techniques

Scanning Electron Microscopy (SEM) was performed on a NanoSEM 230 (FEI) using an Everhart–Thornley Detector (ETD). The samples were frozen at liquid nitrogen temperature

and fractured, then the fractured section was studied. In order to secure conductivity of the surface for clear imaging, gold sputtering was applied with a nominal thickness of 2 nm.

Dynamic Mechanical Analysis (DMA) experiments were performed using the DMA Q800 instrument (TA) on a tension setup. The mean dimensions of specimens were $3 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$. The storage *E'*, loss modulus *E''* and *tand* with 0.04% strain were recorded at 1 Hz in a wide temperature range (-145 to 20 °C).

Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) was used to study molecular dynamics. The complex dielectric permittivity $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ was measured as a function of frequency and temperature. An Alpha analyzer in combination a Quatro cryosystem (Novocontrol) was used for the measurements. The dielectric response was recorded isothermally in a broad frequency range $(10^{-1}-10^{6} \text{ Hz})$ at room temperature for all samples and in the temperature range of -150 to 20°C for the non-conductive samples.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) was employed to study thermal behavior in the nanocomposites. An amount of approximately 5mg of the sample was placed in an aluminum pan and measured over the temperature range -150 to 20 °C both during heating and cooling with a rate of 10°C/min. The measurements were performed in a Q200 (TA) calorimeter under N_2 as purge gas.

Results and Discussion



Figure 1 DSC thermogram during cooling (10 °C/min) in the region of crystallization. The samples with surfactant are noted "+s".

DSC measurements were performed for nanocomposites with loading up to 0.04phr CNT. The samples were highly crystalline ~60% as computed from crystallization enthalpy ($\Delta H_{100\%}$ = 37.43 J/g [10]). As a result, the observed glass transition step was very small. The glass transition temperature is T_g=-125 °C and the melting temperature T_m~ -50 °C. Within experimental accuracy, no significant changes in T_g or thermal capacity step were observed. In Figure 1 the crystallization during cooling is followed as an exothermic peak. The peak for the neat polymer is sharp and shows a maximum at -78 °C (crystallization temperature). The samples with surfactant exhibit broader peaks with maxima at lower temperatures (-84 °C for 0.01phr CNT) and the crystallization temperature is increasing with filler, getting closer to the neat sample. For the samples without surfactant the peaks are very broad and the crystallization temperature does not change systematically with filler content. In the case of 0.02phr CNT the peak is at -76 °C, i.e. higher than for the neat sample.

The broad peaks suggest distribution of crystallization temperatures and, thus, inhomogeneity in the size of the crystals formed, as confirmed by melting thermograms not shown here. Especially in the case of the sample with 0.04phr CNTs a second component can be observed at about -73 °C. The temperature of maximum of the peak (the crystallization temperature) has to do with the kinetics of crystallization, so lower crystallization temperature (larger supercooling) indicates slower kinetics and difficulty in forming crystal structures. The CNTs, when added with no surfactant, act as crystallization agents at the lowest filler content (0.01phr) but result in inhomogeneity in the size distribution of the crystals. For higher loadings, the crystallization temperature increases and then decreases again at 0.04phr (double peak). The CNTs still act as nucleating agents increasing the rate of crystallization and giving broad peaks, suggesting inhomogeneity in crystal sizes, but at the same time they may hinder the mobility of the polymer, slowing down the crystallization kinetics.



Figure 2 AC conductivity versus frequency at room temperature for all samples. The samples with surfactant are noted "+s".

For samples with surfactant a systematic trend is observed: the sample with the lowest filler displays slower crystallization kinetics and the crystallization is getting faster towards that of neat PDMS when we add more filler. These results suggest that restriction of mobility (diffusion) of chains dominate over the nucleating effect, in particular at low filler contents, where dispersion is better. The less broad peak compared to the samples with no surfactant, indicates more homogeneity related with better dispersion of filler.

CNTs, when dispersed in an insulating matrix, are known to form conductive networks at concentrations, in general, lower than 1wt% [11,12]. In Figure 2 we follow the conductivity, actually the real part of that, $(\sigma'(f)=2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon''(f)$ [12]), for all samples at room temperature. For the neat sample a plateau is observed at low frequencies at $\sigma_{AC}\sim 10^{-13}$ S/cm. This is due to ionic conductivity of the matrix in relation to high segmental mobility with temperature increasing above T_g. PDMS+0.02phr CNTs+surfactant displays similar plateau at similar values and frequencies.

Samples PDMS+0.1CNTs and 0.2 CNTs display a DC plateau at low frequencies and a higher conductivity value, which is due to electronic conductivity of CNTs. The high conductivity for these samples is also apparent in their high values of ε' (Figure 3). It is clear that a conducting CNTs network (percolation [11,12]) has been formed at concentrations lower than 0.1phr.

The rest of the samples do not display plateau in conductivity, with the values of conductivity being lower (0.01phr CNTs, 0.01phr CNTs + surfactant, 0.04phr CNTs + surfactant) or higher

(the rest) than the neat matrix. For these samples, the conductive network is not formed, but some conductivity related phenomena give rise to higher absolute values and relaxation peaks, probably due to interfacial polarization [12] (apparent in the case of 0.01phr CNTs).



Figure 3 Dielectric permittivity (real part) versus frequency for all the samples at room temperature. (b) shows a magnification at low values of ε' .

It is interesting to note that the samples with surfactant exhibit lower values of conductivity compared to the ones without for the same content of CNTs. Surfactant was added to achieve better interaction between the filler and the matrix as means to improve dispersion. Approaches where some kind of functionalization is applied to the walls of CNTs (by creating reactive groups by oxidizing) result in insulating the nanotubes with a thin polymer layer, decreasing the conductivity. In our case the samples with surfactant do not display DC conductivity as a result of this insulation of CNTs.

In Figure 3 we follow the values of dielectric permittivity versus frequency at room temperature for all samples. For insulating materials ε' is frequency independent, except at low frequencies, where conductivity effects dominate [10]. The nanocomposites that are conductive or close to the electrical percolation threshold exhibit higher and frequency dependent values of ε' due to interfacial polarization and conductivity related phenomena [10,12].

For neat PDMS ε' is constant at ~3.5 at frequencies higher than 1 Hz. The nanocomposite with 0.01 CNTs and the nanocomposites with surfactant and 0.01, 0.02 and 0.04 CNTs exhibit similar behavior to that of neat PDMS with ε' ~3-3.5. The rest of the samples display higher values of ε' that increase with decreasing frequency in a non-linear way.



Figure 4 Dielectric losses at -110 °C for the samples indicated on the plot

In Figure 3b we focus on the insulating samples exhibiting approximately frequency independent ε' values in the plateau (higher than 1 Hz) and discuss these values. Neat PDMS exhibits the highest ε' value, which decreases in the nanocomposites in the order PDMS+0.01phr CNTs/surfactant, PDMS+0.01phr CNTs, PDMS+0.02phr CNTs/surfactant and PDMS+0.04phr CNTs/surfactant. A possible explanation is that a fraction of polymer is bound by the filler and cannot follow the bias applied and contribute to dielectric permittivity [13]. In the following we focus on focus on that speculation.

For the non-conductive samples molecular dynamics was followed by means of dielectric relaxation spectroscopy. In Figure 4 dielectric losses spectra are followed at -110 °C for neat PDMS and selected nanocomposites. The segmental α -relaxation is apparent as a peak in the spectra. Neat PDMS exhibits the peak at about 1 kHz. The nanocomposites exhibit broader peaks with slightly different shape and with maximum at ~300 Hz. A possible explanation is that a second slower relaxation α' , related with reduced polymer mobility around the nanotubes, contributes to the spectra next to the one characteristic for neat PDMS Bulk behavior). Such behavior has been observed for PDMS/silica and PDMS/titania nanocomposites [10]. A different scenario is that of immobilization of polymer in an interfacial layer around the filler, as observed for nanocomposites based on poly(L-lactic acid) and grapheme oxide [13]. Fitting analysis of the dielectric spectra shown in Figure 4 and of similar spectra at other temperatures, which is in progress, would shed more light on this point. Nevertheless the change in dynamics is rather small, partially due to the low loading of filler. In order to follow the change at higher loadings of filler, DMA experiments, which are not sensitive to electrical conductivity, were performed.



Figure 5 DMA measurements for all samples. The measurements were performed at tensile setup with frequency 1 Hz and a temperature ramp of 3 °C/min.

In Figure 5 we follow the temperature dependence of tan δ in DMA. A peak is observed for all compositions in the region of -120 °C. The tan δ peak of DMA experiments is usually connected to glass transition temperature T_g, an overall shifting to lower temperatures, as compared to DSC being explained by the higher frequency of measurements (1 Hz in DMA against ~10-2 Hz in DSC [10, 13].

The results in Figure 5 (preliminary at this stage) do not help to clarify the origin of the changes observed in Figure 4 and further work is in progress regarding this point.



Figure 6 SEM on sample PDMS +0.04phr CNTs + surfactant

Samples of 0.04phr CNTS with and without surfactant were studied by SEM. The search for CNTs was a tedious task due to their low concentration and the elastic state of the material at room temperature. In Figure 6 we observe a region with CNTs for the sample with 0.04phr CNTs + surfactant. The CNTs can be seen as short flexible rods emerging from the material. Due to the problems mentioned above, comparisons on quality of dispersion between different samples could not be made.

Conclusions

PDMS/CNTs nanocomposites were used in this work in order to study the nature of interaction between the two phases. Two approaches were pursed during synthesis: with and without addition of surfactant agent in nanotubes. The strong interaction between the two phases was apparent as a large increase in viscosity of the mixture (before curing of PDMS), which did not allow us to prepare samples with more than 0.2phr of filler.

DMA experiments were not very informative on dynamics, in relation also to technical difficulties at this stage of mounting the elastomeric sample and obtaining reliable results. Also, SEM images were not very informative, probably because of the very low amounts of filler in the nanocomposites.

Results for the values of dielectric permittivity show a decrease at low filler concentrations (below 0.04phr CNT), as compared to neat PDMS, whereas at higher filler concentrations conductivity phenomena overlap the spectra. This decrease can be interpreted as bounding of polymer by the filler resulting in less material contributing to dielectric permittivity [13]. Following the α -relaxation, a second slower relaxation α' , related to polymer in an interfacial layer around the CNTs, seems to contribute to the dielectric response. This is in favor of a second scenario, where polymer in the vicinity of CNTs shows reduced segmental mobility [10] (instead of immobilization). Work is in progress, in particular fitting analysis of the raw data, to further clarify this point.

Decrease in conductivity for samples with surfactant compared to samples without was observed, confirming the better interaction of the two phases in the presence of the functionalization agent.

The glass transition characteristics (glass transition temperature and heat capacity step) do not seem to be influenced by the filler. However, the samples are highly crystalline (60%), so that the DSC response at glass transition is significantly suppressed. DSC measurements by quenching the samples during cooling in order to suppress crystallinity are expected to shed more light on the dependence of glass transition on filler content, in relation to DRS data. On the contrary, the crystallization kinetics is clearly influenced by the filler, becoming slower for most of the nanocomposites, which provides further support for restriction of polymer mobility in the nanocomposites.

References

[1] L. Vaisman, H.D. Wagner, G. Marom, Adv. Colloid Interface Sci., 128 (2006) 37.

[2] C.A. Dyke, J.M. Tour, Nano Lett., 3 (2003) 1215.

[3] L. Bokobza, M. Rahmani, C. Belin, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 46 (2008) 1939.

[4] L. Bokobza, B. Bresson, G. Garnaud & J. Zhang, Compos. Interfaces, 19 (2012) 285.

[5] L. Bokobza, C. Belin, J. Appl. Polym. Sci., 105 (2007) 2054.

[6] I. -S. Park, K. J. Kim, J. -D. Nam, J. Lee and W. Yim, Polym. Eng. Sci., 47 (2007) 1396.

[7] G. Kraus, Adv. Polym. Sci., 8 (1971) 155.

[8] M. Trujillo, M. L. Arnal, A. J. Müller, S. Bredeau, D. Bonduel, P. Dubois, I. W. Hamley and V. Castelleto, Macromolecules, 41 (2008) 2087.

[9] L. Bokobza, M. Rahmani, KGK 62 (2010) 112

[10] P. Klonos, A. Panagopoulou, L. Bokobza, A. Kyritsis, V. Peoglos, and P. Pissis, Polymer, 51 (2010) 5490 .

[11] W. Bauhofer and J. Z. Kovacs, Compos. Sci. Technol., 69 (2009) 1486.

[12] E. Logakis, P. Pissis, D. Pospiech, A. Korwitz, B. Krause, U. Reuter, and P. Pötschke, Eur. Polym. J., 46 (2010) 928.

[13] P. Klonos, S. Kripotou, A. Kyritsis, G.Z. Papageorgiou, D. Bikiaris, D. Gournis, P. Pissis, Thermochim. Acta, 617 (2015) 44.

13 POSTER



MOLECULAR DYNAMICS AND THERMAL TRANSITIONS IN PDMS/CNT NANOCOMPOSITES



Panayiotis Ketikis, <u>Stefanos Koutsoumpis</u>*, Liliane Bokobza, Dimosthenis Georgopoulos, Georgios Georgousis, Evangelia Kontou, Apostolos Kyritsis, Polycarpos Pissis

> National Technical University of Athens, Zografou Campus, 157 80 Athens, Greece *corresponding author: akoustef@central.ntua.gr



MODERN POLYMERIC MATERIALS FOR ENVIRONMENTAL APPLICATIONS Kraków, April 27-29, 2016



123