



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΥΒΡΙΔΙΑ ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΩΝ/ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ
ΠΥΡΙΤΙΑΣ
ΣΧΕΣΕΙΣ ΤΟΠΟΛΟΓΙΑΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ –
ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ – ΤΕΛΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΣΤΕΦΑΝΟΣ ΚΟΥΤΣΟΥΜΠΗΣ

Φυσικός Εφαρμογών, ΜΔΕ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

ΠΟΛΥΚΑΡΠΟΣ ΠΙΣΣΗΣ

Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, Μάρτιος 2017



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΥΒΡΙΔΙΑ ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΩΝ/ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ
ΠΥΡΙΤΙΑΣ
ΣΧΕΣΕΙΣ ΤΟΠΟΛΟΓΙΑΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ –
ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ – ΤΕΛΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΣΤΕΦΑΝΟΣ ΚΟΥΤΣΟΥΜΠΗΣ

Φυσικός Εφαρμογών, ΜΔΕ

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Π. ΠΙΣΣΗΣ, Ομ. Καθηγητής (Επιβλέπων)
2. Α. ΚΥΡΙΤΣΗΣ, Αν. Καθηγητής
3. Ε. ΚΟΝΤΟΥ - ΔΡΟΥΓΚΑ, Καθηγήτρια

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Π. ΠΙΣΣΗΣ, Ομ. Καθηγητής
2. Α. ΚΥΡΙΤΣΗΣ, Αν. Καθηγητής
3. Ε. ΚΟΝΤΟΥ – ΔΡΟΥΓΚΑ, Καθηγήτρια
4. Α. ΠΙΣΠΙΑΣ, Ερευνητής Α
5. Γ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΟΥ, Επ. Καθηγητής
6. Π. ΤΑΡΑΝΤΙΔΗ, Αν. Καθηγήτρια
7. Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, Μάρτιος 2017

Στους γονείς μου, Διαμαντή και Χαρούλα,
για την διαρκή υποστήριξη τους

Ευχαριστίες

Η παρούσα διατριβή αποτελεί πόνημα προσπαθειών και μελετών που ξεκινούν το 2011 με τη διπλωματική μου εργασία στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και ολοκληρώνονται το 2017 στο ίδιο μέρος.

Η λίστα με τα άτομα που βοήθησαν σε αυτή την εργασία, λίγο ή πολύ, έμμεσα ή άμεσα, είναι μεγάλη και αναλυτική. Θα ήθελα να ευχαριστήσω...

...τον υπεύθυνο καθηγητή Πολύκαρπο Πίσση για την καθοδήγηση όλα αυτά τα χρόνια. Με παρότρυνε να ακολουθήσω διδακτορικές σπουδές, ανέλαβε την επίβλεψή μου και με υποστήριξε υλικά και ψυχικά.

...τον Αν. καθηγητή Απόστολο Κυρίτση για τη φιλοξενία στο Εργαστήριο, την υποστήριξη και την άριστη συνεργασία.

...την καθηγήτρια Ευαγγελία Κοντού - Δρούγκα, που ως μέλος της τριμελούς επιτροπής της διατριβής, πίστεψε και υποστήριξε την εργασία μου.

...τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής Αστέριο Πίσπα, Γεώργιο Σακελλαρίου, Πετρούλα Ταραντίλη, Κωνσταντίνο Χαριτίδη.

...τους καθηγητές Krzysztof Pielichowski και Christine Paradakis από τα Πολυτεχνεία Κρακοβίας και Μονάχου όπου με φιλοξένησαν στα εργαστήριά τους, τον Ιούνιο του 2014 και τον Νοέμβριο του 2016 αντίστοιχα.

...τον Δρ. Κωνσταντίνο Ραυτόπουλο, εξαιρετικό φίλο και συνεργάτη, με πολλαπλές συμβολές στην έρευνα αλλά και τις προσωπικές μου απόψεις.

...τους συν-συγγραφείς σε επιστημονικές δημοσιεύσεις για την άριστη συνεργασία τους. Yuliia Bolbukh, Panayiotis Georgiopoulos, Spilios Zidropoulos, George Z. Papageorgiou, Dimitrios N. Bikiaris, Natalia Nikonorova, Małgorzata Jancia, Joanna Pagacz, Edyta Hebda, Konstantinos Kyriakos, Vladimir Gun'ko, Lyudmyla Karabanova, Doris Pospiech, Tobias Standau.

...τον Δρ. Παναγιώτη Κλώνο, φίλο και συνεργάτη, για την υποστήριξή του με βιβλιογραφικές αναφορές και επεξήγηση φυσικών εννοιών.

...τους συναδέλφους στο Εργαστήριο Χρήστο Πανδή, Σωτηρία Κρυπωτού, Διονυσία Αραβοπούλου, Χρήστο Χατζημανώλη, Δημοσθένη Γεωγόπουλο, Όλγα Βασιλειάδη, Μαρία Σούλη, Κατερίνα Γιαννακοπούλου, Όλγα Καλογέρη, Άννα Καρατζά, Κωνσταντίνο Ζαφείρη, Κωνσταντίνα Κουτσιαρά, Αλέξανδρο Μανόχη, Αντώνη Πουλάκη, Παναγιώτη Κετίκη για το ευχάριστο εργασιακό περιβάλλον που δημιουργούσαν, της γόνιμες επιστημονικές συζητήσεις και τη φιλία τους.

...τους συναδέλφους στο γραφείο Φιλήμονα Ζαχαράτο, Γιάννη Θεοδωράκο, Ιφιγένεια Μαυραγάνη, Ζαχαρένια Νικητάκη για την υποστήριξη, την παρέα και τη φιλία τους.

...το προσωπικό του τομέα Φυσικής, της σχολής ΕΜΦΕ αλλά και όλου του Ιδρύματος.

...τους φίλους, οι οποίοι μου αναγνωρίζουν τις καλύτερες προθέσεις ακόμα κι όταν εγώ δεν τις έχω. Ενδεικτικά συμπληρώνω μια λίστα που συνεχώς εμπλουτίζεται: Παναγιώτης, Μάριος, Κώστας, Κώστας, Κώστας, Βαγγέλης, Ζωή, Θάνος, Θάνος, Ρία, Αλέξανδρος, Βασίλης, Μαρίνα, Χάρης, Χαράλαμπος, Άγγελος, Βαγγέλης, Αλέξανδρος, Φιλοθέη, Χάρης, Λίνα, Ανούμπ, Άγγελος, Τζόρτζια, Δημήτρα, Δημήτρης, Γιάννης, Γεωργιάννα, Λούκας, Αντονέλα, Αντριάννα, Νικολέτα, Γιάννης, Ανδρέας, Εύη, Κώστας, Πόπη, Βαλεντίνα, Ιρένα, Αντώνης, Ανδρέας, Μαρία, Σίμος, Μαρίνα, Τάνια, Ευγενία, Παύλος, Κώστας, Βλάσσης, Σταύρος, Δημήτρης, Χάρης.

...την οικογένειά μου για την πίστη στις δυνατότητές μου.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	V
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	VII
ABSTRACT	IX
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΘΕΩΡΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ	5
Ενότητα 1.1 Θεωρία πολυμερών	5
1.1.1 - Πολυμερή	5
1.1.2 - Νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας	8
Ενότητα 1.2 – Πειραματικές Τεχνικές και Διατάξεις	13
1.2.1 - Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)	13
1.2.2 - Θερμορεύματα Αποπόλωσης (TSDC)	20
1.2.3 - Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	21
1.2.4 - Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	24
1.2.5 - Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)	26
1.2.6 - Διάθλαση ακτινών Χ σε μικρές και μεγάλες γωνίες (SAXS/WAXS)	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗΣ/POSS	31
Ενότητα 2.1 Εισαγωγή και ανασκόπηση βιβλιογραφίας με έμφαση σε εργασίες από το εργαστήριο του τομέα Φυσικής	31
2.1.1 - Εισαγωγή	31
2.1.2 - Σύγκριση πρότυπων πολυουρεθάνων με διαφορετικά μοριακά βάρη μαλακών τμημάτων	32
2.1.3 - Υβριδικά συστήματα πολυουρεθάνης με μαλακή φάση PTMG ($M_w = 1400$ g/mol) και σωματίδια POSS που «κρέμονται» από την κύρια αλυσίδα.	33
2.1.4 - Υβριδικά συστήματα πολυουρεθάνης με μαλακή φάση PTMG διαφόρων μοριακών βαρών και σωματίδια POSS δύο τύπων που «κρέμονται» από την κύρια αλυσίδα.	38
2.1.5 - Υβριδικά συστήματα πολυουρεθάνης με μαλακή φάση PTMG (1400 g/mol) και σωματίδια POSS κατά μήκος της κύριας αλυσίδας.	41
2.1.6 - Προέλευση δευτερευόντων μηχανισμών	45
2.1.7 - Συνόψιση αποτελεσμάτων και ανάγκη για περαιτέρω μελέτη	46
Ενότητα 2.2 Υβριδικά συστήματα πολυουρεθάνης με μαλακή φάση PTMG ($M_w = 1400$ g/mol) και σωματίδια POSS ως χημικοί σταυροδεσμοί	49
2.2.1 - Εισαγωγή	49
2.2.2 - Σύνθεση των δοκιμίων	50
2.2.3 - Αποτελέσματα	52
2.2.4 - Συμπεράσματα	69
Ενότητα 2.3 Μίγματα πολυουρεθάνης μαλακής φάσης PTMG ($M_w = 1400$ g/mol) με σωματίδια POSS	73

2.3.1 - Εισαγωγή	73
2.3.2 - Σύνθεση των δοκιμών	74
2.3.3 - Αποτελέσματα	75
2.3.4 - Συμπεράσματα	90
Ενότητα 2.4 Υβριδικά συστήματα βιοσυμβατής πολυουρεθάνης με σωματίδια POSS που «κρέμονται» από την κύρια αλυσίδα	93
2.4.1 - Εισαγωγή	93
2.4.2 - Σύνθεση των δοκιμών	94
2.4.3 - Αποτελέσματα	94
2.4.4 - Συμπεράσματα	98
Ενότητα 2.5 Συγκριτική μελέτη των διαφορετικών συστημάτων πολυουρεθάνης/POSS	101
2.5.1 - Εισαγωγή	101
2.5.2 - Πως επηρεάζει το είδος των σκληρών τμημάτων, HDI έναντι MDI	102
2.5.3 - Πώς η διαφορετική αρχιτεκτονική σύνθεσης επηρεάζει τη μορφολογία και τις υπόλοιπες ιδιότητες των υβριδικών συστημάτων πολυουρεθάνης	105
2.5.4 - Πώς επηρεάζει το μοριακό βάρος των μαλακών τμημάτων	108
2.5.5 - Συμπεράσματα	109
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΒΑΣΗ ΤΗΣ ΑΚΑΜΠΤΗΣ ΑΜΟΡΦΗΣ ΦΑΣΗΣ ΣΕ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗΣ-ΟΥΡΙΑΣ/SiO₂	111
3.1.1 - Εισαγωγή	111
3.1.2 - Σύνθεση των δοκιμών	113
3.1.3 - Αποτελέσματα	114
3.1.4 - Συζήτηση αποτελεσμάτων	129
3.1.5 - Μελέτη μήτρας χαμηλότερου μοριακού βάρους	132
3.1.6 - SiO ₂ και POSS, RAF και διαχωρισμός μικροφάσεων	134
3.1.7 - Συμπεράσματα	135
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	138
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	141
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	151
3.1.8 - Χημική αναπαράσταση των δομών POSS που μελετήθηκαν	151
3.1.9 - Γλωσσάρι	152
3.1.10 - Κώδικας ργθον για υπολογισμό derivatives	154

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι πολυουρεθάνες αποτελούν ένα σύγχρονο τεχνολογικό υλικό με πολλές καθημερινές πρακτικές εφαρμογές σε ένδυση, δόμηση, χρώματα, έπιπλα. Καινούριες προσεγγίσεις στη σύνθεση υλικών, ιδιαίτερα με προσθήκη διαφόρων νανοεγκλεισμάτων, υπόσχονται περαιτέρω βελτίωση υλικών που ήδη γνωρίζουμε, αυξάνοντας τη χρηστικότητά τους. Η παρούσα διδακτορική διατριβή ασχολείται με τις ιδιότητες νανოსύνθετων υλικών με βάση τη πολυουρεθάνη που προέκυψαν μέσω διαφορετικών προσεγγίσεων σύνθεσης.

Στο πρώτο μέρος της διατριβής, προστίθενται δομές POSS, μια μορφή οξειδίου της πυριτίας διαστάσεων 1-2 nm, με χημική πρόσδεση πάνω στην πολυμερική αλυσίδα με διαφορετικούς τρόπους. Συγκρίνουμε υβριδικά υλικά όπου τα σωματίδια POSS είναι κατά μήκος της αλυσίδας, κρέμονται από αυτή, συνδέουν διαφορετικές μακροαλυσίδες ως χημικοί σταυροδεσμοί ή απλώς αναμιγνύονται σε αυτή. Συνδιάζουμε πειραματικές τεχνικές μορφολογικού, θερμικού και διηλεκτρικού χαρακτηρισμού για τη μελέτη της οργάνωσης της ύλης στη μικροκλίμακα και της μοριακής δυναμικής. Παρατηρούμε ότι η επίδραση των νανοσωματιδίων είναι έμμεση και οι ιδιότητες επηρεάζονται κυρίως στη κατεύθυνση που επιβάλλουν οι αντίστοιχες αλλαγές στο διαχωρισμό μικροφάσεων της πολυουρεθάνης. Επίσης μελετούμε τι γίνεται όταν αλλάξουμε το μοριακό βάρος της μαλακής φάσης της πολυουρεθάνης ή τον χημικό τύπο της σκληρής φάσης και βγάζουμε συμπεράσματα για την προέλευση του α' -μηχανισμού που παρατηρείται σε συχνότητες χαμηλότερες του α -μηχανισμού (που συνδέεται με την υαλώδη μετάβαση της μαλακής φάσης της πολυμερικής μήτρας).

Στο δεύτερο μέρος της διατριβής προσθέτουμε νανοσωματίδια πυριτίας μεγέθους 50 nm σε μήτρα πολυουρεθάνης-ουρίας. Αυτή τη φορά ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης που κυριαρχεί είναι η ακινητοποίηση πολυμερούς στις διεπιφάνειες μήτρας/εγκλείσματος. Βασιζόμενοι σε αποτελέσματα ακινητοποίησης, συναρτήσκει της διηλεκτρικής αλλά και θερμιδομετρικής υαλώδους μετάβασης που μετρούνται, καταλήγουμε σε γενικότερα συμπεράσματα σχετικά με τη φύση της αλληλεπίδρασης και ακινητοποίησης σε διάφορα συστήματα νανοςύνθετων πολυμερών.

ABSTRACT

Polyurethanes are a modern technological material with plenty every-day uses in clothing, building, paints, furniture. New developments in material science and research on polymer nanocomposites promise further improvements to already known materials and improvements to their usability. This PhD thesis deals with the properties of nanocomposite materials based on polyurethanes derived by following different architectures in the synthesis.

In the first part of the thesis, we add POSS moieties, a type of Silicon Oxide with dimensions of 1-2 nm, and chemically tether them on the polymer chains. We compare hybrid materials where POSS moieties are extending the polymer chain, act as side-groups, as heavy chemical cross links or are just blended in the matrix. We perform morphological, thermal and dielectric studies to detect changes on the microscale morphology and the molecular dynamics. We find that the moieties affect the matrix mainly indirectly and its properties are affected towards what the changes of microphase separation of polyurethane impose. Also we study how the molecular weight of the soft segments or the type of hard segments affects the matrix. We conclude on the origin of α' -relaxation for polyurethanes that is observed at frequencies lower than dynamic glass transition, α -relaxation (related to the glass transition of the soft phase of the polymer matrix).

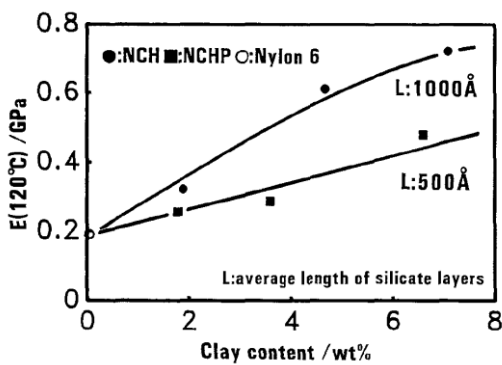
In the second part of the thesis we add nanoparticles of SiO₂ with size of 50 nm in a polyurethane-urea matrix. This time the dominating mechanism of interaction has to do with immobilization of polymer in the matrix/particles interfaces. Based on immobilization results as a function of dielectric and calorimetric glass transition temperatures we make general conclusions about the nature of interaction and immobilization on various polymer nanocomposites.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

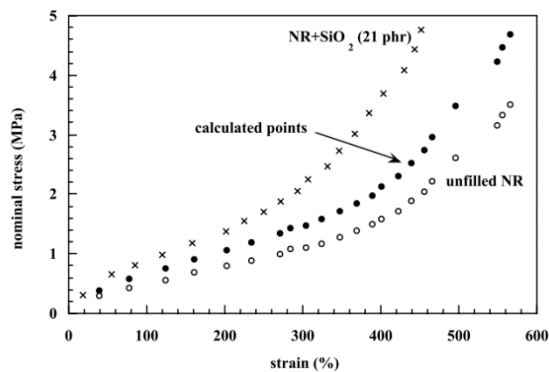
Οι πολυουρεθάνες συγκροτούν μια κλάση πολυμερικών υλικών με ιδιάζοντα πλουραλισμό στις χημικές και φυσικές ιδιότητες τους. Πολυουρεθάνη φτιάχτηκε για πρώτη φορά από τους Otto Bayer και συνεργάτες, το 1937, σε μια προσπάθεια να δημιουργηθεί ένα νέο υλικό με ιδιότητες παρόμοιες με αυτές του Νάιλον (πολυαμίδιο - Nylon) χωρίς να παραβιαστούν οι τίτλοι ευρεσιτεχνίας που προϋπήρχαν [1]. Το υλικό είναι τόσο πετυχημένο και τόσο χρήσιμο στην τεχνολογία των υλικών που πλέον το χρησιμοποιούμε καθημερινά με πολλούς διαφορετικούς τρόπους: ο μαλακός αφρός που χρησιμοποιούμε στα μαξιλάρια των καναπέδων, είναι αφρός πολυουρεθάνης. Ο σκληρός αφρός που χρησιμοποιούμε στη μόνωση, επίσης. Από πολυουρεθάνη είναι οι δερματίνες που χρησιμοποιούνται για τη κατασκευή δερμάτινων τσαντών, ζωνών, μπουφάν ή επένδυσης επίπλων, ενώ πολλά χρώματα και βερνίκια έχουν ως βάση τους την πολυουρεθάνη. Το υλικό είναι αρκετά κοινό και γνώριμο στην βιομηχανία υλικών. Ποιος ο λόγος να ασχοληθεί μαζί του μια διδακτορική διατριβή στη φυσική και μάλιστα σε βασικό επίπεδο έρευνας; Ας το εξετάσουμε.

Η τεχνολογία των υλικών αποτελεί έναν ραγδαία αναπτυσσόμενο τομέα. Ανέκαθεν, για τη βελτίωση των μηχανικών κυρίως ιδιοτήτων, χρησιμοποιούσαμε σύνθετα υλικά, όπου σύνθετο θεωρείται οποιοδήποτε υλικό έχει τουλάχιστον δύο φάσεις. Ένα παράδειγμα σύνθετου υλικού είναι η πλίσθα: αποτελείται από χύμα και άχυρα, με τα δεύτερα να προσφέρουν συνοχή και μηχανική αντοχή στο χύμα. Ένα σύγχρονο σύνθετο υλικό είναι τα «ανθρακονήματα», που χρησιμοποιούνται για στο αμάξωμα της φόρμουλα 1 αλλά και για άλλες περιπτώσεις που το βάρος και η μηχανική αντοχή έχουν αξία, π.χ. κράνη, πτερύγια σε έλικες κ.α. Σε αυτή τη περίπτωση, ένα ύφασμα από ανθρακονήματα ενισχύει τις μηχανικές ιδιότητες μιας ρητίνης. Όταν στο σύνθετο υλικό το έγκλεισμα έχει διαστάσεις λίγων νανομέτρων (ένα μέτρο = ένα δις νανόμετρα), αναφέρεται πλέον ως νανοσύνθετο. Τα νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζουν εντυπωσιακή βελτίωση στις τελικές ιδιότητες σε σχέση με τα αντίστοιχα μακρο-σύνθετα υλικά ίδιου ποσοστού εγκλείσματος (Σχήμα 0-1). Η βελτίωση των ιδιοτήτων οφείλεται κυρίως σε μια «ενισχυμένη ζώνη» πολυμερούς γύρω από τα εγκλείσματα. Αυτή η ζώνη υπήρχε και στα συνηθισμένα σύνθετα υλικά αλλά εδώ γίνεται πολύ πιο σημαντική λόγω του μεγάλου αριθμού μικρότερων εγκλεισμάτων και της επακόλουθης πολύ μεγαλύτερης συνολικής επιφάνειας αλληλεπίδρασης πολυμερούς/εγκλείσματος.

Η ανακάλυψη των νανοσύνθετων έγινε το 1985 από ερευνητές της Toyota [2] ενώ η πρώτη εμπορική χρήση ακολούθησε το 1993, όπου χρησιμοποιήσαν νανοσύνθετα με μήτρα πολυαμίδιο (Nylon-6) και έγκλεισμα φυλλόμορφους πηλούς [3]. Παρατήρησαν ότι για προσθήκη 5% έγκλεισματος, πέτυχαν πολύ μεγαλύτερη μηχανική αντοχή και αντίσταση στη διάδοση θερμότητας, από την αναμενόμενη. Αρχικά, το χρησιμοποίησαν ως προστατευτικό του κινητήρα [4], ενώ αργότερα επέκτειναν τη χρήση νανοσύνθετων υλικών και σε προφυλακτήρες, ρεζερβουάρ, ταμπλό κ.α. Τα νανοσύνθετα υλικά αποτελούν έναν τομέα της τεχνολογίας που αναπτύσσεται και επεκτείνεται συνεχώς. Η χρήση τους επιτρέπει, αντί να επιλέξουμε το πιο κατάλληλο υλικό για την εφαρμογή που το χρειαζόμαστε, να το σχεδιάσουμε με τις απαραίτητες προδιαγραφές. Για παράδειγμα, στο χώρο της βιοϊατρικής και της στοχευμένης χορήγησης φαρμάκου όπου τα πολυμερή θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως φορείς φαρμάκου, σχεδιάζονται υλικά που θα απελευθερώνουν το φάρμακο σε θερμοκρασία 37 °C, δηλαδή τη θερμοκρασία του ανθρώπινου σώματος.



(α)



(β)

Σχήμα 0-1 (α) Εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας E από την περιεκτικότητα σε φυλλόμορφους πυλούς μοντιμοριλονίτη (NCH) και σαπονίτη (NCHP) [5] (β) Διάγραμμα τάσης-επιμήκυνσης για μήτρα φυσικού ελαστικού και νανοσύνθετο με εγκλείσματα SiO_2 . Τα κλειστά στρογγυλά σύμβολα δείχνουν τη θεωρητική πρόβλεψη για σύνθετα υλικά. Στο σχήμα φαίνεται ότι τα νανοσύνθετα δίνουν πολύ μεγαλύτερη ενίσχυση σε σχέση με αυτό που θα έδινε ένα κοινό σύνθετο υλικό [6].

Σημαντικές παράμετροι για τη βιομηχανία παρασκευής πλαστικών υλικών που θα βελτίωναν το κόστος και θα απλοποιούσαν τη διαδικασία σύνθεσης, είναι η βελτίωση του ρυθμού κρυστάλλωσης ή η ταπείνωση του βαθμού κρυσταλλικότητας, η μείωση του ιξώδους για πιο εύκολη επεξεργασία, η αντίδραση πολυμερισμού σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι πολυουρεθάνες προσφέρονται για αυτό τον σχεδιασμό του επιθυμητού υλικού. Ανάλογα με την επιλογή των μονομερών, μπορούμε να σχεδιάσουμε ένα υλικό προσδίδοντάς του τις ιδιότητες που θέλουμε: ελαστομερές, θερμοπλαστικό, συμπαγές ή αφρός, ημικρυσταλλικό ή άμορφο, με διαχωρισμό ή ανάμιξη μικροφάσεων, με χαμηλή ή υψηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Αφού καταλήξουμε στη σύσταση, μπορούμε με διάφορους μικροχειρισμούς (fine-tuning) να επηρεάσουμε με μεγαλύτερη ακρίβεια τη μηχανική αντοχή και την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μέσω του διαχωρισμού μικροφάσεων και της κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων.

Τα περιθώρια για αύξηση της τεχνολογικής τους αξίας παραμένουν ανοιχτά. Στις πολυουρεθάνες, σε αντίθεση με τα περισσότερα πολυμερή, τα μακρομόρια περιλαμβάνουν σκληρά και μαλακά τμήματα, τα οποία έχουν διαφορετική δυναμική και χημική συμπεριφορά. Τα σκληρά τμήματα τείνουν να σχηματίζουν δομές αρκετών νανομέτρων, οι οποίες λειτουργούν ως φυσικοί σταυροδεσμοί, ενισχύοντας την πολυμερική μήτρα. Αυτός ο διαχωρισμός μικροφάσεων είναι και η παράμετρος κλειδί για τις ιδιότητες του υλικού καθώς παίζει καίριο ρόλο σε μακροσκοπικές ιδιότητες που καθορίζουν άμεσα τη χρησιμότητα αυτών των υλικών, όπως η μηχανική αντοχή και η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

Επιστρέφοντας στην ενισχυμένη ζώνη πολυμερούς στα νανοσύνθετα υλικά, πρέπει να γίνει ξεκάθαρο ότι σχετίζεται άμεσα με διεπιφανειακά φαινόμενα πρόσδεσης των πολυμερικών αλυσίδων στα νανοεγκλείσματα. Γύρω από τα νανοσωματίδια δημιουργείται μια επιφανειακή στρώση πολυμερούς διαφορετικής πυκνότητας και δυναμικής σε σχέση με την υπόλοιπη πολυμερική μήτρα, που έχει πάχος μερικών νανομέτρων. Αυτή η ζώνη μπορεί να μελετηθεί μέσω τεχνικών μηχανικής χαλάρωσης ή διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, τεχνικές οι οποίες έχουν αναλυτική ικανότητα μερικών νανομέτρων. Έμμεσα, η ύπαρξη αυτής της ζώνης γίνεται εμφανής από μακροσκοπικές ιδιότητες, όπως η μηχανική αντοχή και η υαλώδης μετάβαση, οι οποίες αλλάζουν ως συνάρτηση του εγκλείσματος που προσθέτουμε. Ένα σημαντικό μειονέκτημα σε αυτή τη μελέτη που καθυστερεί την ανάπτυξη νέων υλικών με επιθυμητές ιδιότητες, είναι η επιλεκτικότητα αλληλεπίδρασης της κάθε πολυμερικής μήτρας με το κάθε έγκλεισμα αλλά και η

απουσία μιας μεθοδολογίας ποσοτικοποίησης αυτής της αλληλεπίδρασης που θα επέτρεπε τη σύγκριση διαφορετικών συστημάτων στη βιβλιογραφία.

Ένας τρόπος ποσοτικοποίησης αυτών των ιδιοτήτων θα μπορούσε να αποτελέσει ο υπολογισμός του ποσοστού του πολυμερούς που δεσμεύεται σε αυτή τη διεπιφανειακή στρώση. Τέτοιους υπολογισμούς μπορούμε να πραγματοποιήσουμε στο εργαστήριο κάνοντας χρήση δύο διαφορετικών τεχνικών. Μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης παρατηρούμε, στα νανοσύνθετα υλικά μείωση του εύρους του σκαλοπατιού ΔC_p της υαλώδους μετάβασης, άμεσα σχετιζόμενη με το ποσοστό του δέσμιου πολυμερούς σε διεπιφάνειες με νανοεγκλείσματα. Αντίστοιχα, μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και παρακολούθησης της δυναμικής υαλώδους μετάβασης μέσω του μηχανισμού χαλάρωσης α , μπορούμε να παρατηρήσουμε μια μείωση στο εύρος $\Delta\epsilon$ του μηχανισμού ή την εμφάνιση κάποιου νέου α' -μηχανισμού [7–9].

Στο εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου έχουμε σημαντική εμπειρία σε νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά. Μεταξύ άλλων, σε προηγούμενες εργασίες μας απασχόλησε η χημική πρόσδεση δομών POSS στις πολυμερικές αλυσίδες πολυουρεθανών [10–13]. Εκεί βρήκαμε ότι οι δύο σημαντικότερες παράμετροι που επηρεάζουν το τελικό υλικό είναι η διασπορά των σωματιδίων και ο αντίκτυπός τους στο διαχωρισμό μικροφάσεων. Για τη μελέτη διεπιφανειακών φαινομένων, δεν μπορούμε να βασιστούμε σε σωματίδια POSS καθώς είναι υπερβολικά μικρά για να έχουν τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις, τουλάχιστον όταν διασπείρονται επαρκώς. Πιο κατάλληλο θα ήταν κάποιο έγκλεισμα με διαστάσεις 10-100 nm, με καλή διασπορά στη μήτρα. Γνωρίζουμε βιβλιογραφικά, αλλά και από δικά μας πειράματα, ότι τα νανοσωματίδια οξειδίου του πυριτίου SiO_2 αποτελούν έναν καλό «υποψήφιο» για αυτή τη μελέτη, καθώς σε πολυμερικά υλικά προκαλούν ακινητοποίηση μέρους της πολυμερικής μήτρας, καταλήγοντας σε υλικά με αυξημένη μηχανική αντοχή στην άμορφη φάση του υλικού. Σημαντικό ρόλο παίζει και η κρυσταλλικότητα της μήτρας, καθώς η αύξηση ή η μείωσή της δίνει πιο σκληρά/ψαθυρά ή μαλακά υλικά. Σε μια προσπάθεια να συμβάλουμε στην επιστήμη των πολυμερικών υλικών σχεδιάσαμε αυτή την εργασία, στην οποία μελετάμε ελαστομερικές πολυουρεθάνες με νανοδομές οξειδίου του πυριτίου, είτε δομές POSS είτε νανοσωματίδια SiO_2 . Πειραματιζόμαστε με διαφορετικές αρχιτεκτονικές σύνθεσης υλικών πολυουρεθάνης και προσπαθούμε να προβλέψουμε τις τελικές ιδιότητες του υλικού καθορίζοντας τη χημεία της σύνθεσής του.

Δομή διατριβής

Η διατριβή χωρίζεται σε τρία μεγάλα κεφάλαια με το καθένα να περιλαμβάνει τις απαραίτητες ενότητες. Είναι σχεδιασμένη έτσι ώστε οι ενότητες να διαβάζονται ανεξάρτητα, ως αυτοτελείς εργασίες, ώστε ο αναγνώστης να μπορεί να ανατρέξει άμεσα στα αποτελέσματα που τον ενδιαφέρουν περισσότερο. Οι διηλεκτρικές και θερμιδομετρικές πειραματικές τεχνικές έχουν το κύριο λόγο στα αποτελέσματα, τα οποία συμπληρώνονται και υποστηρίζονται από μορφολογικές, μηχανικές, φασματοσκοπικές και άλλες τεχνικές.

Το Κεφάλαιο 1 χωρίζεται σε δύο θεματικές ενότητες. Η πρώτη ενότητα εισάγει τον αναγνώστη στη φυσική των πολυμερών, δίνοντας μεγαλύτερη έμφαση στις φυσικές παραμέτρους που είναι πιο σημαντικές για την κατανόηση και συζήτηση των πειραματικών αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στη συνέχεια. Η δεύτερη ενότητα περιγράφει με αρκετή λεπτομέρεια τις πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν, δίνοντας το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο ώστε να μπορεί να παρακολουθήσει ο αναγνώστης τα αποτελέσματα των επόμενων κεφαλαίων. Συνολικά καταγράφονται έξι πειραματικές τεχνικές που καλύπτουν ένα φάσμα διηλεκτρι-

κής, θερμικής και μορφολογικής ανάλυσης. Ταυτόχρονα περιγράφονται με ακρίβεια οι τεχνικές ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν ή αναπτύχθηκαν για την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν στην έρευνά μας. Οι πειραματικές τεχνικές αφορούν πειράματα όπου συμμετείχα προσωπικά. Σε όσα σημεία της εργασίας παρουσιάζονται πειράματα που αντλήσαμε από άλλα εργαστήρια, θα δίνονται επιτόπου κάποια σύντομα σημεία θεωρίας.

Τα Κεφάλαια 2 και 3 αφιερώνονται στην παρουσίαση και συζήτηση πειραματικών αποτελεσμάτων. Το Κεφάλαιο 2, που είναι και το εκτενέστερο, αφιερώνεται στην μελέτη υβριδικών συστημάτων ελαστομερών πολυουρεθάνης με δομές POSS. Η πρώτη του ενότητα αφιερώνεται στην αναλυτική περιγραφή παλαιότερων αποτελεσμάτων του εργαστηρίου, τα οποία θέτουν το πλαίσιο της δικιάς μας έρευνας και αποτελούν βάση της συλλογιστικής που ακολουθούμε. Στις επόμενες τρεις ενότητες, περιγράφεται η σύνθεση και οι ιδιότητες των συστημάτων που παρασκευάστηκαν για τις ανάγκες της παρούσας έρευνας, ενώ στη τελευταία ενότητα γίνεται ανασκόπηση και συγκριτική μελέτη παλιών και νέων αποτελεσμάτων. Από τη περιγραφή, προκύπτει με βεβαιότητα ποιες είναι οι παράμετροι κλειδιά που καθορίζουν τις ιδιότητες του τελικού υλικού, οι οποίες πρέπει να χρησιμοποιούνται ως οδηγοί στο σχεδιασμό νέων υλικών.

Στο Κεφάλαιο 3, το ενδιαφέρον εστιάζεται σε ένα σύστημα πολυουρεθάνης-ουρίας όπου προσθέτουμε μεγαλύτερες δομές οξειδίου πυριτίου. Αφού περιγραφεί το σχετικό κενό στη βιβλιογραφία και παρουσιαστούν τα αποτελέσματα, επιδιώκουμε να δώσουμε ερμηνεία σε ένα ζήτημα της βιβλιογραφίας σχετικά με τη διαφορά των τιμών υαλώδους μετάβασης που υπολογίζονται με διηλεκτρικές και θερμιδομετρικές τεχνικές. Έπειτα, συζητάμε τις βασικές διαφορές μεταξύ δομών POSS και σωματιδίων SiO_2 και περιγράφουμε τι πρέπει να περιμένει κάποιος που χρησιμοποιεί τη μία ή την άλλη δομή κατά τη σύνθεση.

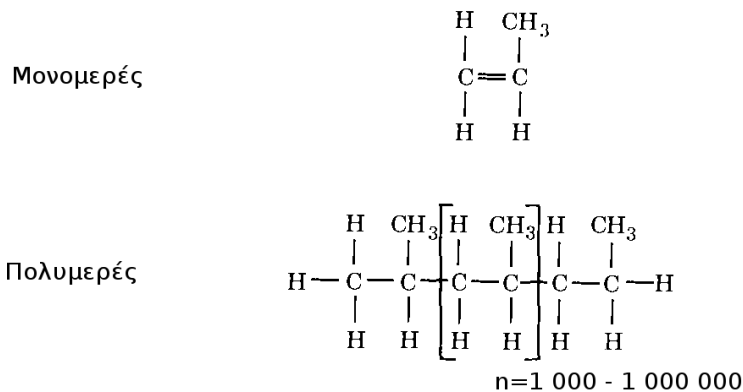
Στα Συμπεράσματα περιγράφουμε τα ευρήματα της εργασίας, αξιολογούμε την εμπειρία που προέκυψε από αυτή και θέτουμε στόχους για τις προοπτικές συνέχισης της μελέτης μας. Ο σχολαστικός αναγνώστης θα βρει στο τέλος της εργασίας τη σχετική βιβλιογραφία, ένα γλωσσάρι όρων, μια συγκεντρωτική αναπαράσταση όλων των δομών POSS που αναφέρονται, καθώς και μια ρουτίνα προγραμματισμού που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση διηλεκτρικών δεδομένων.

Κεφάλαιο 1 ΘΕΩΡΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

Ενότητα 1.1 Θεωρία πολυμερών

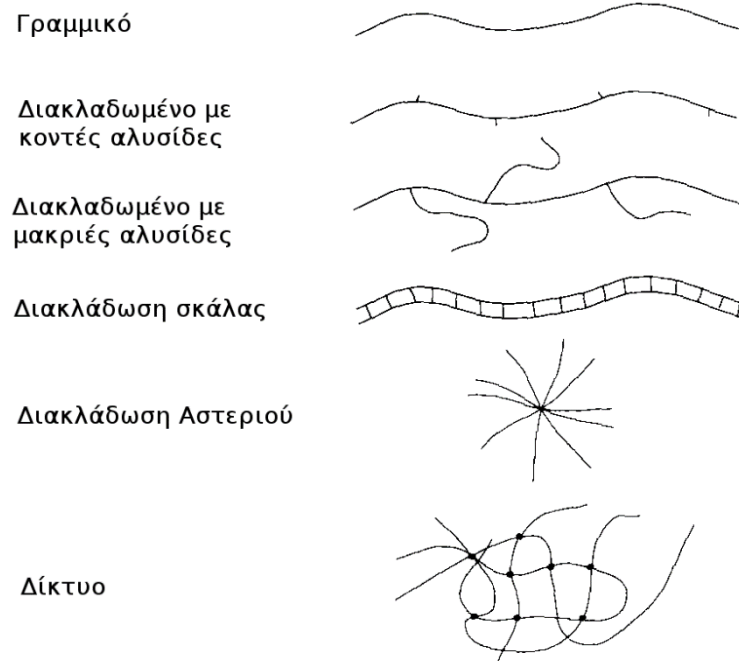
1.1.1 -Πολυμερή

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



Σχήμα 1-1 Η μορφή ενός μονομερούς (προπυλένιο) και ενός πολυμερούς (πολυπροπυλένιο). Η επαναλαμβανόμενη μονάδα φαίνεται εντός των αγκύλων [14].

Συναντούμε διάφορες μοριακές αρχιτεκτονικές στις πολυμερικές αλυσίδες. Παραδείγματα φαίνονται στο Σχήμα 1-2. Η μοριακή αρχιτεκτονική είναι σημαντική για πολλές ιδιότητες. Οι διακλαδώσεις με κοντές αλυσίδες συνήθως μειώνουν την κρυσταλλικότητα. Οι διακλαδώσεις με μακριές αλυσίδες επηρεάζουν τις ρεολογικές ιδιότητες του πολυμερούς. Οι διακλαδώσεις σκάλας είναι συνήθως υψηλής μηχανικής και θερμικής αντοχής. Τα πολυμερή με σταυροδεσμούς δεν λιώνουν και έχουν μικρό ερπυσμό κάτω από συνεχή μηχανική καταπόνηση [14].



Σχήμα 1-2 Σχηματική αναπαράσταση δομής πολυμερικών αλυσίδων με διαφορετική μοριακή αρχιτεκτονική [14]

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

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

Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή περιέχουν σταυροδεσμούς (βλέπε πολυμερικό δίκτυο στο Σχήμα 1-2) και γι' αυτό το λόγο δε λιώνουν. Αντίθετα, καθίστανται μόνιμως σκληρά, όταν θερμανθούν πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία. Σε αυτά τα υλικά δίνεται το επιθυμητό σχήμα πριν παρασκευαστούν και η δημιουργία των σταυροδεσμών γίνεται στο καλούπι.

Τα πολυμερή που έχουν τη δυνατότητα να κρυσταλλωθούν ονομάζονται κρυσταλλικά πολυμερή, ενώ όσα δεν κρυσταλλώνονται ονομάζονται άμορφα. Όταν σε ένα υλικό συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές, το υλικό ονομάζεται ημικρυσταλλικό. Τα κρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζουν μία θερμοκρασία τήξης και μία θερμοκρασία κρυστάλλωσης, οι οποίες είναι διαφορετικές μεταξύ τους, αντίθετα απ' ό,τι συμβαίνει στα μικρά μόρια, όπου το σημείο τήξης είναι ταυτόσημο με το σημείο πήξης ή κρυστάλλωσης.

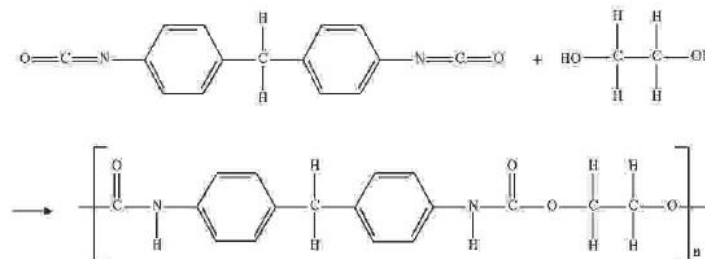
Τα άμορφα πολυμερή δεν εμφανίζουν σημείο τήξης, εμφανίζουν όμως μια μετάπτωση κεφαλαιώδους σημασίας για τη θερμομηχανική συμπεριφορά των πολυμερών, την *υαλώδη*

μετάβαση. Κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g τα πολυμερή εμφανίζονται ως σκληρά υαλώδη υλικά με διαστατική σταθερότητα. Στην περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης το μέτρο ελαστικότητας των πολυμερών μειώνεται δραματικά, προσδίδοντας ένα χαρακτήρα δερματώδους υλικού. Ο ελαστικός χαρακτήρας του υλικού αυξάνεται όσο αυξάνει η θερμοκρασία, μέχρι τη ρευστοποίησή του.

Πολυουρεθάνες

Οι πολυουρεθάνες συγκροτούν μια κλάση πολυμερικών υλικών με ιδιάζοντα πλουραλισμό στις χημικές και φυσικές ιδιότητες τους. Πολυουρεθάνη φτιάχτηκε για πρώτη φορά από τους Otto Bayer και συνεργάτες, το 1937, στο Leverkusen της Γερμανίας. Η πρώτη σύνθεση έγινε σε βιομηχανικό περιβάλλον και σε μια προσπάθεια να δημιουργηθεί ένα νέο υλικό με ιδιότητες παρόμοιες με το πολυαμίδιο (Nylon) χωρίς να παραβιαστούν οι ευρεσιτεχνίες του Carothers [1].

Οι πολυουρεθάνες οφείλουν τις ιδιαίτερες ιδιότητές τους στη χημική τους δομή που, πρακτικά, τις καθιστά υλικό δύο συνιστωσών. “Καρδιά” αυτής της δομής αποτελεί ο λεγόμενος ουρεθανικός δεσμός, ο οποίος συνάπτεται μεταξύ ενός υδροξυλίου και μιας κυανικής ομάδας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1-3. Ο πολυμερισμός επιτυγχάνεται με αντίδραση μορίων που φέρουν τουλάχιστον δύο ομάδες υδροξυλίων (διόλες ή πολυόλες) και μορίων που φέρουν τουλάχιστον δύο κυανικές ομάδες (-NCO) (δισοκυανικό ή πολυισοκυανικό). Βεβαίως, η αλυσίδα μπορεί να τερματίζεται, σε περίπτωση που αυτό είναι επιθυμητό, με την χρήση μιας αλκοόλης ή κυανικού με μονή δραστηριότητα. Αντιδραστήρια μικρού μοριακού βάρους δίνουν μεγάλη πυκνότητα ουρεθανικών δεσμών, των οποίων οι ομάδες -NH και -CO- συνάπτουν δεσμούς υδρογόνου καταλήγοντας σε υλικά με υψηλή κρυσταλλικότητα και σκληρότητα, καθώς και χαμηλή διαλυτότητα σε κοινούς διαλύτες. Η χρήση διολών μεγάλου μοριακού βάρους (μακροδιολών) δίνει υλικά με μεγάλη ελαστικότητα



Σχήμα 1-3 Αντίδραση σχηματισμού ουρεθανικού δεσμού.

Η πιο συνήθης κατηγορία πολυουρεθανών είναι οι λεγόμενες τμηματικές. Για να παρασκευαστούν, μία εύκαμπτη μακρομοριακή αλυσίδα, με μοριακό βάρος της τάξης των λίγων χιλιάδων δομικών μονάδων, με υδροξύλια -OH στα άκρα της, η λεγόμενη *μακροδιόλη*, αντιδρά με τις κυανικές ομάδες ενός δισοκυανικού φτιάχνοντας τον ουρεθανικό δεσμό.

Η αλυσίδα συνεχίζεται είτε με προσάρτηση μίας ακόμα μακροδιόλης από το ελεύθερο άκρο του δισοκυανικού, είτε με τη σύνδεσή του με ακόμα ένα δισοκυανικό μέσω μιας μικρής και δύσκαμπτης διόλης, κοινώς γνωστής και ως *επεκτατή αλυσίδας (chain extender, CE)*.

Τα τμήματα της τελικής πολυμερικής αλυσίδας που προέρχονται από την μακροδιόλη είναι γνωστά ως *μαλακά τμήματα (soft segments)* μέσα στα οποία βρίσκονται δομές πλούσιες

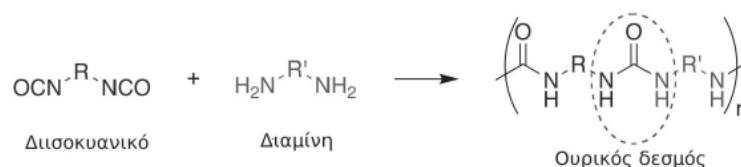
σε σκληρά κομμάτια καλούμενες *σκληρές περιοχές (hard domains)*. Το φαινόμενο καλείται *διαχωρισμός μικροφάσεων (microphase separation)* και είναι η αιτία για τις εξαιρετικές ιδιότητες των πολυουρεθάνων. Η τελική μορφολογία των υλικών αυτών είναι αρκετά περίπλοκη: η μαλακή φάση δίνει στις πολυουρεθάνες τη χαρακτηριστική τους ελαστικότητα ενώ οι σκληρές περιοχές δρουν ως ενισχυτικά εγκλείσματα [15]. Η μαλακή φάση παρουσιάζει υαλώδη μετάβαση, ενώ η σκληρή φάση παρουσιάζει τήξη, ή *ανάμιξη φάσεων (microphase mixing)*.

Η πληθώρα των δυνατών υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μαλακά και σκληρά τμήματα ή ως επεκτάτες αλυσίδας δίνει μια εικόνα για το πλήθος των δυνατών συνδυασμών που μπορούν να προκύψουν. Αν αναλογιστούμε και την δυνατότητα διαφοροποίησης ως προς τη σύσταση, καταλαβαίνει κανείς ότι οι πολυουρεθάνες είναι μια οικογένεια υλικών με εκτεταμένες δυνατότητες μορφοποίησης και προσαρμογής στις αιτούμενες εφαρμογές.

Το πλήθος των δυνατών πολυουρεθανικών δομών επεκτείνεται ακόμα περισσότερο χάρη στην δυνατότητα τους να αναπτύσσονται και σε τοπολογίες αλυσίδας πέρα από τη γραμμική με χρήση, όχι πια διδραστικών αλλά, πολυδραστικών αντιδραστηρίων. Αναφέροντας μερικές χαρακτηριστικές τοπολογίες, οι Czech και συνεργάτες έχουν μελετήσει, για παράδειγμα, πολυουρεθανικά δίκτυα στα οποία ο επεκτάτης αλυσίδας είναι ένας υπερδιακλαδομένος πολυεστέρας με υδροξύλια ως τερματικές ομάδες [16], ενώ οι Kyritsis και συνεργάτες έχουν μελετήσει δείγματα υπερδιακλαδωμένων πολυμερών με ουρεθανικούς δεσμούς [17].

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

Θα θέλαμε να επισημάνουμε τέλος ότι σημαντική ομοιότητα με τον ουρεθανικό δεσμό παρουσιάζει ο λεγόμενος ουρικός. Αυτός συνάπτεται μεταξύ μιας αμινομάδας και μιας κυανικής ομάδας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1-4, ομοιάζει πολύ στον ουρεθανικό, ωστόσο έχει μεγαλύτερη πολικότητα και ως εκ τούτου μεγαλύτερη τάση προς σχηματισμό δεσμών υδρογόνου [18]. Επομένως είναι δυνατή η κατασκευή υλικών όμοιων με τις πολυουρεθάνες αλλά με μεγαλύτερο βαθμό διαχωρισμού, με πολυμερισμό διαμινών και δισκοκυανικών [19]. Αυτά τα υλικά καλούνται πολυουρίες. Είναι επιπλέον δυνατή η σύνθεση υλικών που περιέχουν και ουρεθανικούς και ουρικούς δεσμούς αν χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα διόλες και διαμίνες.



Σχήμα 1-4 Αντίδραση σχηματισμού πολυουρίας

1.1.2 -Νανοςύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας

Ως σύνθετο υλικό ορίζεται αυτό που έχει τουλάχιστον δύο διακριτές φάσεις. Επιπλέον κριτήρια για τον χαρακτηρισμό ενός υλικού ως σύνθετου είναι το τελικό προϊόν να παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες από αυτές των φάσεων που το αποτελούν, επάρκεια των δύο φάσεων και εξ αρχής παρασκευή του σύνθετου υλικού ως τέτοιου (σε αντιδιαστολή με υλικά που παρουσιάζουν διαχωρισμό φάσεως λόγω π.χ. θερμικής κατεργασίας). Συνήθως το σύνθετο υλικό

αποτελείται από δύο φάσεις, μία συνεχή (μήτρα) και μία διασπαρμένη (έγκλεισμα). Το έγκλεισμα μπορεί να έχει τη μορφή σωματιδίων, ινών, φύλλων ή και τρισδιάστατου πλέγματος. Σε τυπικά σύνθετα υλικά, οι ιδιότητες του υλικού καθορίζονται από τις μακροσκοπικές ιδιότητες της μήτρας και του εγκλείσματος.

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

Τα φαινόμενα μεγέθους είναι καθαρά κβαντικά φαινόμενα, η εμφάνιση των οποίων οφείλεται στις πολύ μικρές διαστάσεις των εγκλεισμάτων και αναφέρονται στην εμφάνιση νέων ιδιοτήτων στα νανοσωματίδια, που δεν υπήρχαν στα αντίστοιχα μακροσκοπικά. Επίσης καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων, αυξάνεται το συνολικό εμβαδόν της διεπιφάνειας μήτρας-εγκλείσματος. Στις διεπιφάνειες έχουμε μια ιδιαίτερη ενεργειακή κατάσταση των ατόμων/μορίων. Επίσης, το πολυμερές στις διεπιφάνειες είναι τροποποιημένο λόγω των χημικών αλληλεπιδράσεων μήτρας/εγκλείσματος. Καθώς, λοιπόν, αυξάνεται το εμβαδό της συνολικής διεπιφάνειας, αυξάνεται και το ποσοστό του τροποποιημένου διεπιφανειακού πολυμερούς και οι ιδιότητές του συνεισφέρουν στις ιδιότητες του νανοσύνθετου [19].

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

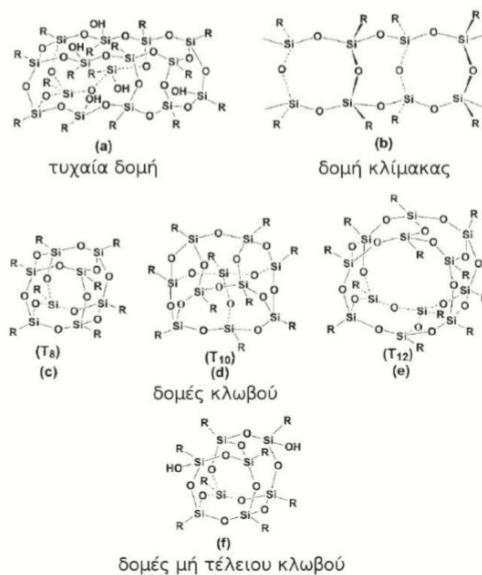
- **Μέσω διαλύματος.** Κατά τη τεχνική μέσω διαλύματος, αναμιγνύουμε το έγκλεισμα σε ένα διάλυμα προσχηματισμένου πολυμερούς. Αφού το έγκλεισμα μπει ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες, εξατμίζουμε το διαλύτη και έχουμε ως αποτέλεσμα ένα πολυμερές νανοσύνθετο. Σε αυτή τη τεχνική είναι πολύ σημαντική η επιλογή του διαλύτη, ώστε να διευκολύνει τη διεύθυνση των μορίων της μήτρας ανάμεσα στα εγκλείσματα.
- **Ανάμιξη τήγματος.** Αυτή η τεχνική είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδο στην προετοιμασία νανοσύνθετων φυλλόμορφων πηλών και έχει σπουδαίες προοπτικές για χρήση σε βιομηχανική κλίμακα. Σε αυτή την τεχνική, τα νανοσωματίδια αναμιγνύονται με πέλετ πολυμερούς, ενώ όλο το μείγμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία που το πολυμερές μαλακώνει. Αν το πολυμερές είναι συμβατό με το έγκλεισμα, τότε διεισδύει ανάμεσα στις στρώσεις του πηλού.
- **Πολυμερισμός επί τόπου (in situ).** Σε αυτή τη τεχνική το μονομερές (ή το διάλυμα του μονομερούς) αναμιγνύεται με το έγκλεισμα και με τη προσθήκη του κατάλληλου καταλύτη αρχίζει ο πολυμερισμός.

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

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

Πολυεδρικά ολιγομερικά Σιλσεσκιοξάνια

Ο όρος σιλσεσκιοξάνιο (silsesquioxane) αναφέρεται σε κάθε δομή με εμπειρικό τύπο $\text{RSiO}_{1.5}$. Η ομάδα R μπορεί να είναι υδρογόνο ή οποιοδήποτε άλλο αλκύλιο, αλκυλένιο, αρύλιο, αρυλένιο ή παράγωγά τους [20] και μπορεί να έχει ή να μην έχει δραστικές ομάδες [21]. Τα σιλσεσκιοξάνια μπορούν να έχουν τυχαία δομή, δομή κλίμακας, κλωβού ή και μη πλήρους κλωβού όπως φαίνεται στο Σχήμα 1-5.



Σχήμα 1-5 διαφορετικές δομές σιλσεσκιοξανίων [22]

Από τα σιλσεσκιοξάνια περισσότερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι δομές κλωβού ονομαζόμενες *Πολυεδρικά Ολιγομερικά Σιλσεσκιοξάνια (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, POSS)*. Στις δομές αυτές το n είναι ένας άρτιος αριθμός με $n \geq 4$ [21]. Στους κλωβούς οι κορυφές καταλαμβάνονται από άτομα Si και οι πλευρές από άτομα O. Η πλέον χρησιμοποιούμενη δομή είναι αυτή με $n = 8$, δηλαδή η κυβική. Το ιδιαίτερο ενδιαφέρον τους έγκειται στο ότι η άκαμπτη δομή τους προσομοιάζει αυτήν της πυριτίας αλλά και στο ότι, όπως θα διαφανεί στη συνέχεια, προσφέρουν την ευκαιρία για την Παρασκευή νανοσύνθετων με πραγματικά μοριακή διασπορά των νανοσωματιδίων. Αυτοί οι νανοδομημένοι κλωβοί έχουν χαρακτηριστικές διαστάσεις 1-3 nm και μπορούν να θεωρηθούν ως τα μικρότερα δυνατά άτομα πυριτίας [21].

Ποικίλοι υποκαταστάτες μπορούν να προσαρτηθούν στις κορυφές των κλωβών POSS που καταλαμβάνονται από άτομα πυριτίου. Οι υποκαταστάτες μπορεί να είναι μη δραστικοί και να χρησιμεύουν για τη βελτίωση των αλληλεπιδράσεων σωματιδίου-πολυμερούς, ή για να αυξάνουν τη διαλυτότητα σε συγκεκριμένους διαλύτες, διευκολύνοντας έτσι τη διαδικασία της σύνθεσης. Περισσότερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι υποκαταστάτες που περιλαμβάνουν μία ή περισσότερες δραστικές ομάδες. Σε αυτή την περίπτωση, τα σωματίδια μπορούν να αντιδράσουν με οργανικές ομάδες. Ανάλογα με τον αριθμό των δραστικών ομάδων, τα σωματίδια μπορούν να εμβολιαστούν στην αλυσίδα του πολυμερούς, να συμπολυμεριστούν ή ακόμα και να δημιουργήσουν δίκτυα. Αυτή η «προσέγγιση νανοδομικών μονάδων» είναι ένα εξαιρετικό εργαλείο για τον πλήρη έλεγχο της διασποράς των νανοσωματιδίων στην νανοκλίμακα αλλά και

Θεωρία πολυμερών και περιγραφή πειραματικών τεχνικών

της οργάνωσης αυτών σε μακροσκοπικό επίπεδο και τα POSS είναι ιδανικά για την υλοποίησή της [21,23].

Ενότητα 1.2 – Πειραματικές Τεχνικές και Διατάξεις

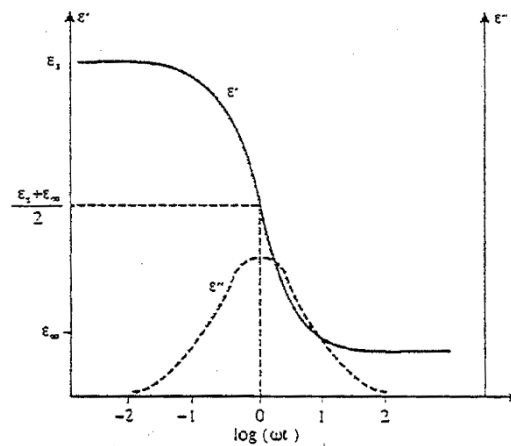
1.2.1 -Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)

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

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

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

Στη περίπτωση που το πεδίο μεταβάλλεται με το χρόνο, η πόλωση πρέπει να το ακολουθεί. Αυτό όμως δεν γίνεται ακαριαία. Για τον προσανατολισμό των διπόλων ή την μετακίνηση των φορτίων χρειάζεται να μεσολαβήσει ένα χρονικό διάστημα μέχρι να φτάσει το σύστημα σε ισορροπία. Ο χρόνος αυτός εξαρτάται από το μηχανισμό της κίνησης, τη μοριακή δομή και τη θερμοκρασία [24].



Σχήμα 1-6 Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης για έναν μηχανισμό Debye

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

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad 1-1$$

Το πραγματικό μέρος ε' (διηλεκτρική επιτρεπτότητα) της σχετικής διηλεκτρικής συνάρτησης σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό και το φανταστικό ε'' (λόγος απωλειών) με την απώλεια ενέργειας. Σε γενικές γραμμές, η διηλεκτρική συνάρτηση εξαρτάται από τη συχνότητα, γιατί ανάλογα με την ταχύτητα εναλλαγής του πεδίου, κάθε μηχανισμός πόλωσης προλαβαίνει ή όχι να παρακολουθήσει το πεδίο. Έτσι, το ε' αυξάνει με την ποσότητα των διπόλων που προσανατολίστηκαν, ενώ το ε'' παίρνει τη μέγιστη τιμή στην περιοχή συχνοτήτων που ο χαρακτηριστικός χρόνος της κίνησης των μόνιμων μοριακών διπόλων είναι συγκρίσιμος με την περίοδο του πεδίου. Σε εκείνη τη περιοχή συχνοτήτων, η απορρόφηση ενέργειας και η μετατροπή της σε θερμότητα γίνεται μέγιστη (Σχήμα 1-6).

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

$$\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = i\omega\varepsilon_0(\varepsilon^* - 1) \quad 1-2$$

Η αγωγιμότητα AC ορίζεται ως το πραγματικό μέρος της παραπάνω συνάρτησης και μπορεί εύκολα να υπολογιστεί από τον παρακάτω τύπο [25]:

$$\sigma'_{AC}(f) = \omega\varepsilon_0\varepsilon''(f) \quad 1-3$$

όπου ε_0 είναι η διηλεκτρική επιτρεπτότητα του κενού. Με τον ίδιο τρόπο ορίζουμε και έναν όρο αγωγιμότητας που μπορεί να συνεισφέρει στο φάσμα μας

$$\varepsilon''(f) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega^n} \quad 1-4$$

όπου για $n = 1$ έχουμε dc αγωγιμότητα.

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 υπόψη ότι δεν υπάρχει ένας μοναδικός χρόνος, αλλά μια κατανομή χρόνων αποκατάστασης του υλικού, είναι η σχέση των Havriliak και Negami (H-N) [24,26]:

$$\varepsilon''(f) = \text{Im} \left[\frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (if/f_{HN})^\alpha]^\beta} \right] \quad 1-5$$

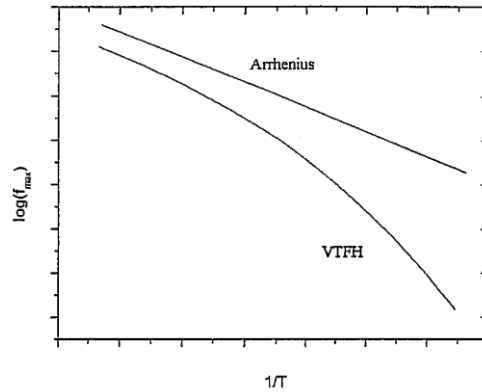
όπου τα α και β περιγράφουν την ασυμμετρία και το εύρος της κορυφής, $\Delta\varepsilon$ η ισχύς της χαλάρωσης και f_{HN} η χαρακτηριστική συχνότητα που σχετίζεται με τη συχνότητα του μεγίστου των απωλειών. Για $\beta = 1$ η συνάρτηση περιγράφει μια συμμετρική χαλάρωση και η εξίσωση συμπίπτει με τη σχέση Cole-Cole, κοινή για τοπικούς μηχανισμούς μοριακής δυναμικής.

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

$$f_{max}(T) = f_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right) \quad 1-6$$

$$f_{max}(T) = f_0 \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad 1-7$$

όπου E_{act} στην σχέση Arrhenius είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού, B και T_0 είναι παράμετροι θερμοκρασίας. Συχνά ορίζεται και ο παράγοντας $D=B/T_0$ ως ο λόγος των δύο προηγούμενων και δίνει την πληροφορία για το πόσο η σχέση VTF προσομοιάζει τη σχέση Arrhenius ενώ ορίζουμε και τον όρο ευθραυστότητας (fragility) ως $m = 16 + 590/D$ [6].



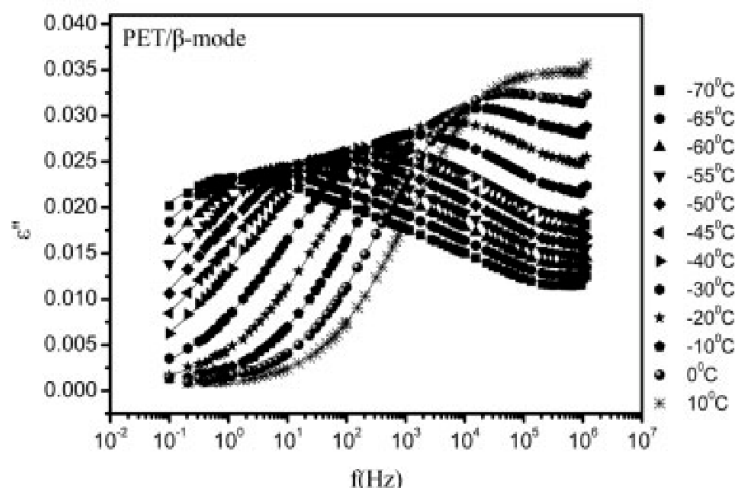
Σχήμα 1-7 Διάγραμμα Arrhenius. Φαίνονται οι συναρτήσεις Arrhenius και VTF

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'' [28].

Δύο είναι οι πιο σημαντικοί μηχανισμοί χαλάρωσης που εμφανίζονται κατά τη μελέτη ενός πολυμερούς: Ο μηχανισμός α , που έχει να κάνει με την κίνηση των κύριων αλυσίδων του πολυμερούς. Εμφανίζεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g και ο χρόνος χαλάρωσης ακολουθεί μία θερμοκρασιακή σχέση VTF. Ο μηχανισμός β , που εμφανίζεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g και ο χρόνος χαλάρωσης ακολουθεί μία θερμοκρασιακή σχέση Arrhenius. Υπάρχουν ακόμα μηχανισμοί $\alpha\beta$ (όταν οι δύο κορυφές συμπίπτουν), α' , γ και δ , αλλά δεν παρατηρούνται πάντα [29].

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

Από την κορυφή της καμπύλης που δίνει ο κάθε μηχανισμός (α , β , κλπ.) εξάγονται τα σημεία που θα προσαρμοστούν οι εξισώσεις Arrhenius και VTF. Στο Σχήμα 1-8 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.



Σχήμα 1-8 Ο β-μηχανισμός σε poly (ethylene terephthalate)

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

Προηγμένες τεχνικές ανάλυσης φασμάτων DRS

Κατά την ανάλυση των δεδομένων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, χρησιμοποιούμε κυρίως τα φάσματα του ϵ'' . Υπάρχουν δύο λόγοι γι' αυτό [30]:

1. Οι καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών συχνά αποκαλύπτουν περισσότερες λεπτομέρειες και επιτρέπουν καλύτερη αξιολόγηση σύνθετων φασμάτων (π.χ. υπερτιθέμενες καμπύλες).
2. Καθώς τα ϵ' και ϵ'' συσχετίζονται μέσω του μετασχηματισμού Kramers-Kronig, οι δύο μεταβλητές είναι ισοδύναμες ως προς την πληροφορία που περιέχουν.

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

$$\epsilon'(\omega_0) = \epsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \epsilon''(\omega) \frac{\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad 1-8$$

$$\epsilon''(\omega_0) = \frac{\sigma_{DC}}{\epsilon_v \omega_0} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \epsilon'(\omega) \frac{\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad 1-9$$

Ο επιπλέον όρος απωλειών στην συνάρτηση 1-9 είναι λόγω της Ωμικής (ιοντικής) αγωγιμότητας. Ιοντική αγωγιμότητα έχουμε συχνά πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g , και μπορεί να δώσει κορυφές απωλειών διπολικής προέλευσης σε χαμηλές συχνότητες. Η Ωμική αγωγιμότητα μπορεί να εξαλειφθεί ώστε να αποφευχθούν μηχανισμοί σε χαμηλές συχνότητες.

Ένας κομψός τρόπος να αφαιρεθεί η Ωμική αγωγιμότητα (η οποία είναι ανεξάρτητη της συχνότητας) είναι να χρησιμοποιηθεί η σχέση Kramers-Kronig (εξίσωση 1-9), όπου μετασχηματίζεται το πραγματικό μέρος ϵ' σε ένα φανταστικό μέρος ϵ''_{KK} που βασίζεται αποκλειστικά σε φαινόμενα χαλάρωσης μηχανισμών. Εξ' ορισμού, αυτό το ϵ''_{KK} δεν έχει τον όρο της Ωμικής αγωγιμότητας και μπορεί να υπολογιστεί με αριθμητικές τεχνικές [30]. Οπότε, για την παρατήρηση κορυφών που κρύβει η αγωγιμότητα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η παράγωγος του ϵ' η οποία είναι απαλλαγμένη από την DC-αγωγιμότητα (αλλά όχι και από αγωγιμότητα που έχει να κάνει με φαινόμενα πόλωσης) [25].

Πρώτης τάξης προσέγγιση του μετασχηματισμού Kramers-Kronig

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

$$\epsilon''_{der} = -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \epsilon'(\omega)}{\partial \ln \omega} \approx \epsilon''_{rel} \quad 1-10$$

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

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

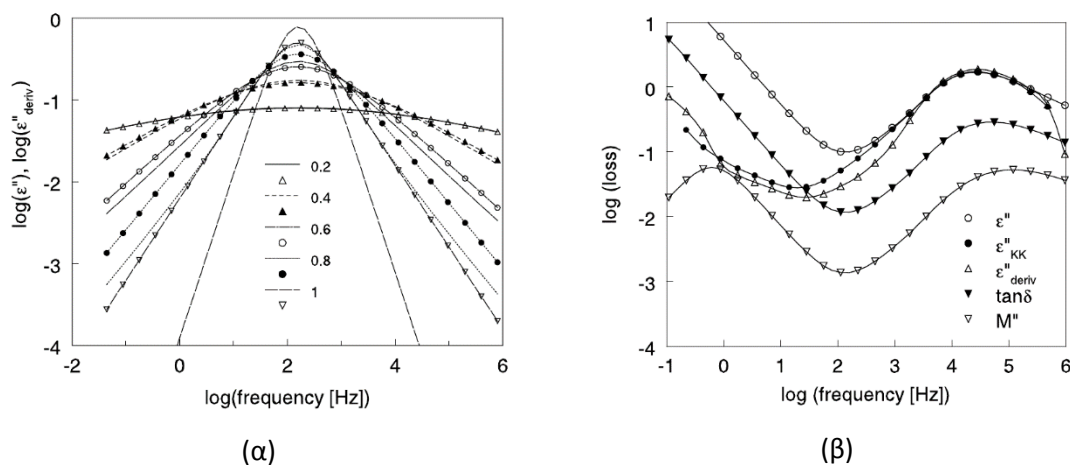
$$\epsilon'' = -Im \left\{ \frac{\Delta \epsilon}{(1 + (i\omega\tau)^a)^b} \right\} = \Delta \epsilon [1 + 2(\omega\tau)^a \cos\left(\frac{\pi a}{2}\right) + (\omega\tau)^{2a}]^{-\frac{b}{2}} \sin(b\theta_{HN}) \quad 1-11$$

όπου $\Delta \epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ και $\theta_{HN} = \arctan[\sin(\frac{\pi a}{2}) / (\omega\tau)^{-a} + \cos(\frac{\pi a}{2})]$. Τώρα:

$$\frac{\partial \epsilon'}{\partial \ln \omega} = \frac{ab \Delta \epsilon (\omega\tau)^a \cos[\frac{a\pi}{2} - (1+b)\theta_{HN}]}{[1 + 2(\omega\tau)^a \cos(\frac{\pi a}{2}) + (\omega\tau)^{2a}]^{\frac{1+b}{2}}} \quad 1-12$$

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

Η όξυνση των κορυφών φαίνεται στο σχήμα (Σχήμα 1-9α). Ως εκ τούτου, χρησιμοποιώντας την παράγωγο, κοντινές κορυφές μπορούν να φανούν καλύτερα [30].



Σχήμα 1-9 (α) Σύγκριση των διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' (γραμμές με σύμβολα) και ϵ''_{der} (γραμμές) για συμμετρική ($b = 1$) συνάρτηση H-N για διάφορες παραμέτρους σχήματος a (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0). Θέσαμε $\Delta \epsilon = 1$ και $\tau = 0.001$ s. (β) Η κορυφή του α -μηχανισμού για *m*-toluidine (3-amino toluene, $H_2NC_6H_4CH_3$) στους -65 °C παρουσιασμένο με πέντε τρόπους: (α) μετρήσεις ϵ'' , (β) ϵ''_{KK} υπολογισμένο από το ϵ' , (γ) ϵ''_{der} επίσης υπολογισμένο από το ϵ' , (δ) μετρήσεις $\tan \delta$ και (ε) M'' υπολογισμένο από τα ϵ' και ϵ'' [30].

Ηλεκτρικό Μέτρο

Το ηλεκτρικό μέτρο (modulus) μπορεί εύκολα να υπολογιστεί εύκολα μέσω του τύπου 1-13:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon' - i\varepsilon''} \quad 1-13$$

και επίσης

$$M^* = M' + iM'' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad 1-14$$

Το φανταστικό μέρος M'' έχει την εξής ενδιαφέρουσα ιδιότητα: "μετατρέπει" την σταθερή αύξηση σε χαμηλές συχνότητες του ε'' που οφείλεται σε ιοντική αγωγιμότητα, σε μία συγκεκριμένη κορυφή "αγωγιμότητας" (Σχήμα 1-9β), το μέγιστο της οποίας έχει χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης $\tau_\sigma = \varepsilon_\infty \varepsilon_v / \sigma$. Η κορυφή του α-μηχανισμού στο ε'' επίσης φαίνεται ως κορυφή στο M'' στο Σχήμα 1-9β, αλλά είναι μετατοπισμένη σε υψηλότερες συχνότητες.

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

$$(\omega)_{M''_{max}}^{ab} \cong \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty} \quad 1-15$$

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

$$(\omega)_{\varepsilon''_{max}}^a \cong \frac{\sin\left(\frac{\pi a}{2 + 2b}\right)}{\sin\left(\frac{\pi ab}{2 + 2b}\right)} \quad 1-16$$

Οπότε, μία ανάλυση βασισμένη στο M'' αναμένουμε να δίνει καλύτερο διαχωρισμό μεταξύ των διπολικών μηχανισμών και της αγωγιμότητας που κυριαρχεί στις διηλεκτρικές απώλειες, από αυτόν που θα έδινε μία ανάλυση στο ε'' . Αυτό είναι φανερό από τις καμπύλες του σχήματος Σχήμα 1-9β [30]. Επίσης το ηλεκτρικό Μέτρο έχει αποδειχτεί αποτελεσματικό στην ανάλυση ιοντικής αγωγιμότητας και φαινόμενα διεπιφανειών σε άμορφα υλικά [25].

Υπολογισμός παραγώγου με αριθμητικές τεχνικές

Το 1964 οι Savitzky και Golay [31] παρουσίασαν μία απλοποιημένη τεχνική για την εξομάλυνση και την παραγωγή δεδομένων, βασισμένη στην τεχνική των ελαχίστων τετραγώνων. Έκτοτε, η προσέγγιση των Savitzky-Golay χρησιμοποιείται ευρέως καθώς δίνει σημαντική βελτίωση σε υπολογιστική ισχύ, αντικαθιστώντας τον δύσκολο υπολογισμό των ελαχίστων τετραγώνων με μία απλούστερη, μα ισοδύναμη, συνέλιξη. Σε αυτή τη προσέγγιση η τιμή των ελαχίστων τετραγώνων σε ένα δεδομένο σημείο υπολογίζεται ως συνδυασμός του ίδιου του σημείου και m σημείων εκατέρωθεν. Αυτό ισοδυναμεί με τον υπολογισμό μίας προσαρμογής $(2m+1)$ σημείων για κάθε δεδομένο [31]. Οι αρχική εργασία είχε ως στόχο να δώσει τη μεθοδολογία για τον υπολογισμό της συνάρτησης βάρους και την παραγωγή πινάκων τιμών που χρησιμοποιούνται πιο συχνά.

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

Ας υποθέσουμε ότι το φάσμα περιέχει p ισοκατανεμημένα σημεία, τα οποία θέλουμε να εξομαλύνουμε ή να παραγωγίσουμε (σε τάξη s) με ένα φίλτρο $2m+1$ σημείων και ένα πολυώνυμο τάξης n . Καθώς αυτό απαιτεί επαναλαμβανόμενη προσαρμογή του πολυωνύμου τά-

ξης n στα $2m+1$ σημεία, μετατρέπουμε κάθε ομάδα σημείων σε ένα προσωρινό σύστημα συντεταγμένων. Το πολυώνυμο των ελαχίστων τετραγώνων τότε έχει τη μορφή:

$$f_n(i) = \sum_{k=0}^n b_k i^k \quad 1-17$$

Η παραγωγή της σχέσης 1-17 αποκαλύπτει ότι η s -παράγωγος (υπολογισμένη στο $i = 0$) απαιτεί μόνο μία έκφραση για το b_s . Αυτό επιτρέπει στην σχέση 1-17 να γραφτεί ως:

$$f_n^s(0) = \sum_{i=-m}^m h_i^s y_i \quad 1-18$$

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

Η προσέγγιση των ελαχίστων τετραγώνων μπορεί να γίνει και με μία σταθμισμένη επέκταση ενός ορθογώνιου πολυωνύμου. Αν γίνει χρήση των πολυωνύμων Gram, η σχέση 1-17 μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$f_n(t) = \sum_{k=0}^n b_k P_k^m(t) \quad 1-19$$

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

$$P_k^m(t) = \sum_{j=0}^k \frac{(-i)^{j+k} (j+k)^{2j} (m+t)^j}{(j!)^2 (2m)^j} \quad 1-20$$

Έτσι, για την παράγωγο s -τάξης προκύπτει η σχέση

$$f_n^s(t) = \sum_{i=-m}^m \sum_{k=0}^n \frac{(2k+1)(2m)^k}{(2m+k+1)^{k+1}} P_k^m(i) P_k^{m,s}(t) y_i \quad 1-21$$

όπου $P_k^{m,s}(t) = \left(\frac{d^s}{dx^s} P_k^m(x) \right)_{x=t}$

Η σύγκριση των σχέσεων 1-18 και 1-21 παρέχει τις απαιτούμενες εκφράσεις για τα βάρη της συνέλιξης για το σημείο i , με το πολυώνυμο τάξης n , και στην παράγωγο s -τάξης, υπολογισμένο στο σημείο t .

$$h_i^{t,s}(t) = \sum_{k=0}^n \frac{(2k+1)(2m)^k}{(2m+k+1)^{k+1}} P_k^m(i) P_k^{m,s}(t) \quad 1-22$$

Αν στη σχέση 1-22 θέσουμε $t = 0$, τότε θα καταλήξουμε στους πίνακες των Savitzky και Golay. Σε περίπτωση παραγώγου, όπου τα αρχικά δεδομένα απέχουν μεταξύ τους κατά Δx , τότε η σχέση 1-21 αλλάζει ως εξής:

$$f_n^s(t) = \sum_{i=-m}^m \frac{h_i^{t,s} y_i}{\Delta x^s} \quad 1-23$$

Η διαίρεση με το Δx^s μπορεί να γίνει εύκολα μετά τους παραπάνω υπολογισμούς. Αν και η εξίσωση 1-22 παρέχει ένα δυναμικό τρόπο για να εκφραστούν οι τιμές στάθμισης, ο αρχικός ορισμός των πολυωνύμων Gram (σχέση 1-20) δεν είναι πολύ πρακτικός σε υπολογισμούς, ειδικά στην περίπτωση των παραγώγων. Μπορεί όμως να υπολογιστεί η παράγωγος των πολυωνύμων. Έτσι καταλήγουμε σε ένα γενική τεχνική για τον υπολογισμό των παραγώγων:

$$P_k^{m,s}(i) = \frac{2(2k-1)}{k(2m-k+1)} [i P_{k-1}^m(i) + s P_{k-1}^{m,s-1}(i)] - \frac{(k-1)(2m+k)}{k(2m-k+1)} P_{k-2}^{m,s}(i) \quad 1-24$$

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

Στην πραγματικότητα η σχέση 1-24 μπορεί να δώσει όλα τα πολυώνυμα Gram και τις παραγώγους τους δεδομένου ότι έχουν διαφορετικές αρχικές τιμές σε αυτές τις δύο περιπτώσεις. Έτσι οι σχέσεις 1-22 και 1-24 μαζί αποτελούν μία απλή και πρακτική μέθοδο για τον υπολογισμό των απαραίτητων συντελεστών βάρους.

Ο κώδικας στην αρχική δημοσίευση δίνεται γραμμένος στο PASCAL, αλλά στη δικιά μας περίπτωση υλοποιήθηκε σε Python, αφού είναι μια αρκετά απλή γλώσσα προγραμματισμού με πολλές βιβλιοθήκες πάνω στα μαθηματικά και τη φυσική, πρακτική για πολλές επιστημονικές εφαρμογές. Ο κώδικας που παρουσιάζουμε έχει φτιαχτεί έτσι ώστε να παρομοιάζει τις σχέσεις 1-22 και 1-24 όσο πιο πιστά γίνεται [32]. Η υλοποίησή του δίνεται στο παράρτημα.

1.2.2 -Θερμορεύματα Αποπόλωσης (TSDC)

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

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

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

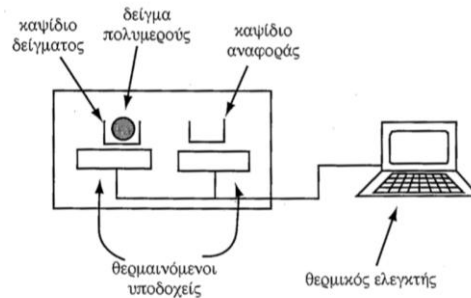
Το διάγραμμα του ρεύματος αποπόλωσης, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, ονομάζεται θερμόγραμμα αποπόλωσης. Ένα τέτοιο διάγραμμα συνήθως αποτελείται από διάφορες κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε μοριακές κινήσεις, που ενεργοποιούνται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι μηχανισμοί που παρουσιάζουν μεγάλους χρόνους αποκατάστασης, εμφανίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ως εκ τούτου, με σειρά αυξανόμενης θερμοκρασίας εμφανίζονται οι δευτερεύοντες μηχανισμοί γ , β , ... , ο κύριος μηχανισμός α και οι μηχανισμοί που οφείλονται στη διεπιφανειακή πόλωση. Οι πληροφορίες που εξάγονται από ένα τέτοιου είδους διάγραμμα είναι οι θερμοκρασίες μεγίστου T_{max} του ρεύματος αποπόλωσης και η συνεισφορά του κάθε μηχανισμού στη στατική διηλεκτρική σταθερά. Η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται ο κάθε μηχανισμός σημειώνεται και θεωρείται ότι αντιστοιχεί σε θερμοκρασία με χρόνο αποκατάστασης ίσο με 100 s. Υπολογίζοντας την ισοδύναμη συχνότητα σε αυτή τη θερμοκρασία, συμπληρώνεται ακόμα ένα σημείο στο διάγραμμα Arrhenius που εξάγεται από την τεχνική DRS [33].

Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκε κυψελίδα μετρήσεων που διατίθεται από την εταιρεία Novocontrol. Η πειραματική διάταξη περιλάμβανε ένα ηλεκτρόμετρο μεγάλης ευαισθησίας

(Keithley 617), το σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας Quatro Novocontrol και κατάλληλο πρόγραμμα για την καταγραφή των δεδομένων.

1.2.3 -Διαφορική Θερμιδομετρία σάρωσης (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.

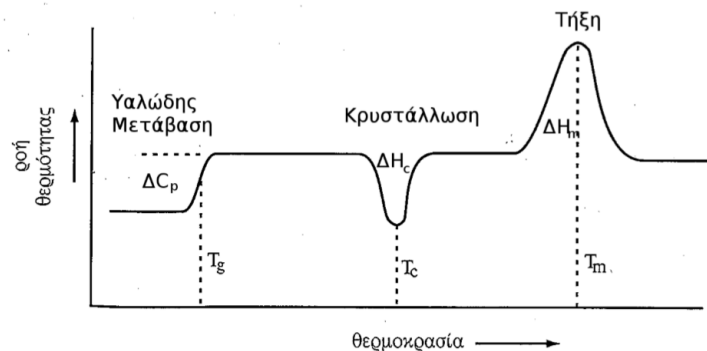


Σχήμα 1-10 Απλοποιημένη διάταξη DSC αντιστάθμισης ισχύος

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 (N_2). Το θερμοκρασιακό εύρος της μεθόδου, κυμαίνεται συνήθως από τους 110K (ψύξη με υγρό άζωτο) μέχρι τους 1000K. 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.

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 μετρείται και, γνωρίζοντας τη θερμική αντίσταση, συνδέεται με τη ροή θερμότητας στο σύστημα.

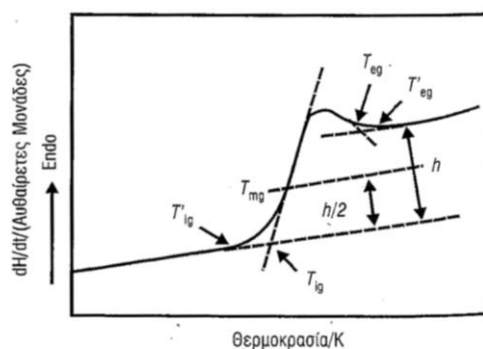
Η μέθοδος δίνει ένα διάγραμμα ροής θερμότητας - θερμοκρασίας. Στο διάγραμμα αυτό, οι εξώθερμες μεταβάσεις εμφανίζονται ως αρνητικές κορυφές, ενώ οι ενδόθερμες ως θετικές κορυφές. Η υαλώδης μετάβαση, που έχει θερμικά χαρακτηριστικά αλλαγής φάσης δευτέρας τάξης με κινητικό χαρακτήρα, αποτυπώνεται σαν ένα βήμα (ή "σκαλοπάτι") στο θερμόγραμμα που λαμβάνεται κατά τη θέρμανση του υλικού. Στο Σχήμα 1-11 φαίνονται και οι τρεις μεταβάσεις σε πολυμερές που παρουσιάζει κρυστάλλωση.



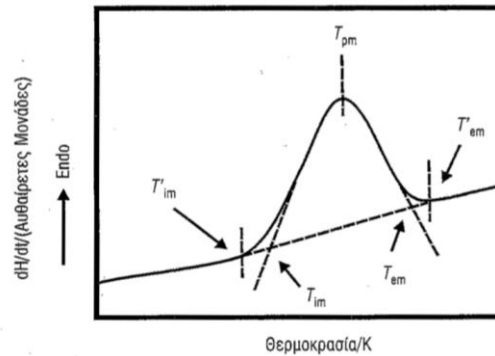
Σχήμα 1-11 Πρότυπο θερμόγραμμα μέτρησης DSC. Διακρίνονται οι υαλώδης μετάβαση, κρυστάλλωση και τήξη.

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 1-12, 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 μέσο 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 (ΔC_p). Συχνά, συμβαίνει η καμπύλη να μην έχει την ιδανική μορφή, οπότε οι επαφτόμενες δεν είναι ακριβώς παράλληλες. Σε αυτή την περίπτωση χρειάζεται να γίνει ο υπολογισμός που κρίνεται καλύτερος.



Σχήμα 1-12 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 μέσο των δύο προηγούμενων. Η θερμοκρασία του σημείου που τέμνεται η πειραματική καμπύλη θεωρείται ότι είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) του υλικού.



Σχήμα 1-13 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.

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 1-13 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 θερμική αξιοπιστία. Γνωρίζοντας από τη βιβλιογραφία την ενθαλπία του 100% κρυσταλλικού υλικού, υπολογίζεται το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης, μέσω του τύπου [34]:

$$X_C = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_{100\%}} \times 100\% \quad 1-25$$

Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας (TMDSC)

Η Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας (Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry, TMDSC), προτάθηκε για πρώτη φορά το 1993 από τον Reading [35], και παρέχει βελτιωμένη ανάλυση, ευαισθησία και τη δυνατότητα να ξεχωρίσει φαινόμενα που αλληλεπικαλύπτονται [36,37]. Η διαφορά από το συμβατικό DSC είναι στο ότι στο σταθερό ρυθμό θέρμανσης που επιβάλλουμε, υπερτίθεται και μια ημιτονοειδής διακύμανση της θερμοκρασίας (διαμόρφωση) γνωστού πλάτους και περιόδου. Με αυτό τον τρόπο, το σήμα χωρίζεται στα δύο: στο αντιστρεπτό και στο μη αντιστρεπτό μέρος [35–38]. Το αντιστρεπτό σήμα σχετίζεται με θερμοδυναμικά φαινόμενα που μπορούν να ακολουθήσουν αλλαγές στη θερμοκρασία, ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις το μη αντιστρεπτό σήμα σχετίζεται με κινητικά φαινόμενα [36]. Η υαλώδης μετάβαση και η αντιστρεπτή τήξη, λόγω μερικής τήξης των λαμέλων, παρατηρούνται καλύτερα στο αντιστρεπτό σήμα καθώς διαχωρίζονται από τα άλλα μη αντιστρεπτά φαινόμενα όπως τις χαλαρώσεις ενθαλπίας και τη κρυστάλλωση. Στις περισσότερες περιπτώσεις, το μη αντιστρεπτό σήμα καταγράφει πλήρως τη τήξη των κρυστάλλων. Και τα δύο σήματα περιέχουν στοιχεία για την ενδόθερμη τήξη των κρυστάλλων. Αντίθετα, τα εξώ-

θερμα φαινόμενα απουσιάζουν εντελώς από το αντιστρεπτό σήμα, αυξάνοντας έτσι την ικανότητα μας να διαχωρίσουμε τα θερμικά γεγονότα. [38].

Για τις μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Q200 (TA). Μικρή ποσότητα (6-8 mg) από το προς εξέταση υλικό κλείστηκε σε ειδική κάψουλα από αλουμίνιο για την επίτευξη καλής θερμικής επαφής με τη συσκευή μέτρησης, ενώ χρησιμοποιήθηκε ροή 20ml/min αερίου αζώτου για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας στο φούρνο. Στις μετρήσεις TMDSC τυπικές τιμές για το ρυθμό θέρμανσης και το πλάτος και περίοδο διαμόρφωσης ήταν 3 °C/min, 0.3 °C and 40s, αντίστοιχα.

Προηγμένες τεχνικές ανάλυσης θερμογραμμάτων DSC

Οι τιμές του σκαλοπατιού της υαλώδους μετάβασης κανονικοποιούνται στην άμορφη φάση του υλικού βάσει του τύπου [39]:

$$\Delta C_p^* = \frac{\Delta C_p}{(1 - X_f)(1 - CF)} \quad 1-26$$

όπου X_f ναί το ποσοστό σε έγκλεισμα και CF , ή X_c όπως το γράψαμε πριν, ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Αυτό γίνεται για να εξαιρεθούν από τον υπολογισμό του σκαλοπατιού, το βάρος του εγκλείσματος και του κρυσταλλωμένου πολυμερούς.

Συχνά για νανοσύνθετα/ημικρυσταλλικά πολυμερή, έχουμε ένα ποσοστού άμορφου πολυμερούς να δεσμεύεται από το έγκλεισμα/κρυστάλλους το οποίο δε συνεισφέρει στην υαλώδη μετάβαση στις μετρήσεις DSC [40,41] και αναφέρετε ως Άκαμπτο Σκληρό Ποσοστό (Rigid Amorphous Fraction – RAF) [42]. Για ημικρυσταλλικά πολυμερή, το «τριφασικό μοντέλο» προτείνει ότι τρεις φάσεις πολυμερούς συνυπάρχουν: το συμπαγές/άμορφο πολυμερές (mobile amorphous fraction – MAF), το κρυσταλλικό πολυμερές (crystalline fraction – CF) και το RAF [43].

Ο υπολογισμός του συμπαγούς, άμορφους πολυμερούς γίνεται βάσει του τύπου:

$$MAF = \frac{\Delta C_p^*}{\Delta C_{p,amorphous}} (1 - CF) \quad 1-27$$

όπου $\Delta C_{p,amorphous}$ είναι η ενθαλπία της υαλώδους μετάβασης για ένα πλήρως άμορφο πολυμερές. Αυτή η τιμή αντλείται είτε από τη βιβλιογραφία, είτε υπολογίζεται από τις μετρήσεις DSC. Στη συνέχεια είναι εφικτό να υπολογιστή το ποσοστό του δέσμιου άμορφου πολυμερούς βάσει του τύπου:

$$RAF + MAF + CF = 1 \quad 1-28$$

Το RAF, το ποσοστό του δείγματος που είναι άκαμπτο, υπολογίζεται βάσει των MAF και CF. Τέλος το άμορφο πολυμερές ακινητοποιείται στους κρυστάλλους ($RAF_{crystal}$) και στις διεπιφάνειες με το έγκλεισμα (RAF_{int}) σε διαφορετικά ποσοστά. Το σύνολο των δύο μεγεθών αποτελεί το συνολικό κλάσμα του δέσμιου άμορφου πολυμερούς.

$$RAF = RAF_{int} + RAF_{crystal} \quad 1-29$$

1.2.4 -Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), προσφέρει εικόνες πολύ μεγαλύτερης μεγέθυνσης από αυτή που πετυχαίνουν τα οπτικά μικροσκόπια. 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 [44]:

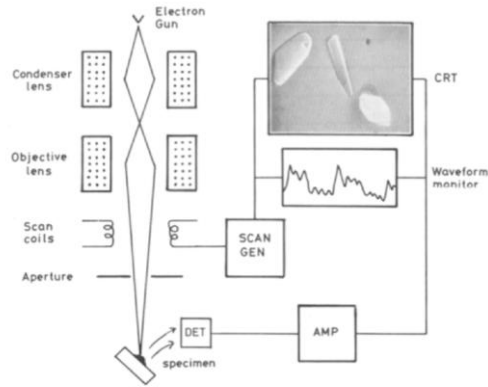
1. Κάποια ηλεκτρόνια “οπισθοσκεδάζονται” ως αποτέλεσμα της ηλεκτρομαγνητικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων ελεύθερων ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης και των θετικά φορτισμένων πυρήνων των ατόμων του δείγματος (σκέδαση Rutherford).
2. Κάποια ηλεκτρόνια της δέσμης (πρωτογενή) αλληλοεπιδρούν απ’ ευθείας με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος, δίνοντάς τους αρκετή ενέργεια για να φύγουν από το άτομο (δημιουργία δευτερογενών ηλεκτρονίων).
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 ακτίνων 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. Τότε, μπορούν να ανιχνευτούν από το όργανο μέτρησης που βρίσκεται κοντά στο δείγμα.

Τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια έχουν συνήθως μικρότερη ενέργεια (0–200eV), 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 ηλεκτρονικής μετάβασης που έγινε μεταξύ των δύο ηλεκτρονικών στοιβάδων του ατόμου που 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 1-14. Ένα ηλεκτρονικό κανόνι θερμοϊονικής 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.



Σχήμα 1-14 Απλοποιημένη διάταξη SEM

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. Ως αποτέλεσμα συγκεντρώνεται φορτίο στην επιφάνεια του υλικού. Όταν συμβεί αυτό, το πεδίο που δημιουργεί το φορτίο αλληλοεπιδρά 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 μμαλακά 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 Z του υλικού. Κατά συνέπεια, μπορούν να μας δώσουν μια εικόνα της χημικής σύστασης του υλικού. Δεν αξιοποιούνται ιδιαίτερα στη μελέτη μας καθώς τα δείγματά μας είναι οργανικά και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δεν δίνουν υψηλό contrast μεταξύ διαφορετικών περιοχών παρόμοιας σύνθεσης.

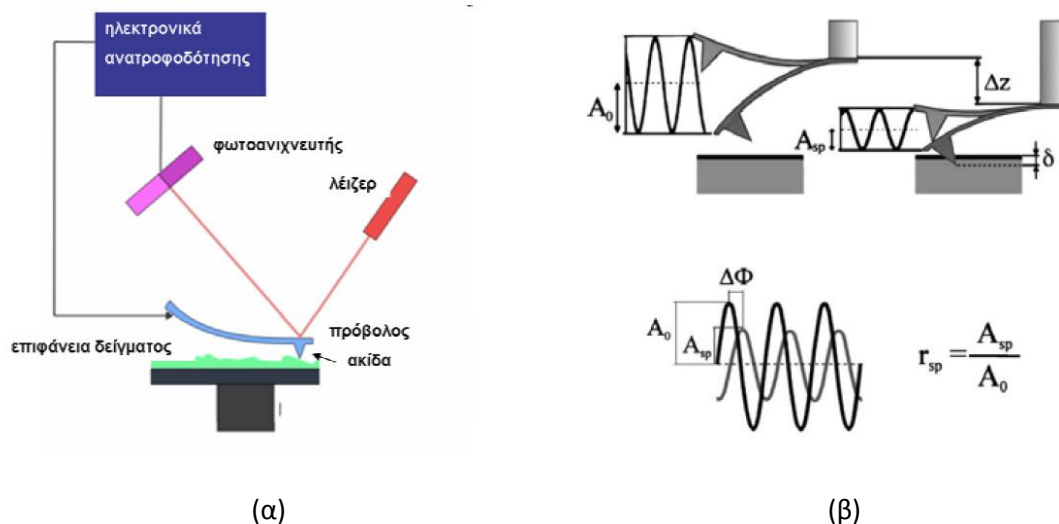
Για τις μετρήσεις SEM χρησιμοποιήθηκε ένα μικροσκόπιο Nova NanoSEM 230 (FEI Company), λειτουργώντας με δυναμικό επιτάχυνσης 1-10 keV. Στο θάλαμο που τοποθετήθηκαν τα δείγματα δημιουργήθηκε υψηλό κενό στα $2.3 \cdot 10^{-6}$ mbar.

1.2.5 -Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)

Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscope, AFM) δίνει πληροφορίες για την τοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος, μέσω της σάρωσης της από μια ακίδα, η

άκρη της οποίας είναι της τάξης των νανομέτρων. Η ακίδα είναι τοποθετημένη στο κάτω μέρος, κοντά στο ελεύθερο άκρο ενός προβόλου (cantilever). Οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στην ακίδα και την επιφάνεια έχουν σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση του προβόλου [45]. Οι μετατοπίσεις αυτές καταγράφονται με τη βοήθεια ακτίνας λέιζερ που ανακλάται στο πίσω μέρος του προβόλου και καταλήγει σε φωτοανιχνευτές.

Στη λειτουργία επαφής (Contact Mode) η ακίδα βρίσκεται σε συνεχή επαφή με την επιφάνεια του δείγματος, ενώ με τη σάρωση της πραγματοποιείται η χαρτογράφηση της επιφάνειας. Στη λειτουργία ελαφριάς κρούσης (Tapping Mode) [46], ο πρόβολος, στο ελεύθερο άκρο του οποίου είναι τοποθετημένη η ακίδα, εξαναγκάζεται σε ταλαντώσεις (με τη βοήθεια πιεζοηλεκτρικού στοιχείου στη βάση του) με συχνότητα κοντά στη συχνότητα συντονισμού f_0 . Το πλάτος των ελεύθερων ταλαντώσεων του προβόλου μακριά από την επιφάνεια είναι A_0 . Στη συνέχεια ο πρόβολος φέρεται σε κοντινή απόσταση από την επιφάνεια του δείγματος, ενώ πραγματοποιεί ταλαντώσεις με μειωμένο πλάτος A_{sp} , που ορίζεται από το χειριστή. Η ακίδα κτυπά ελαφρά το δείγμα, με το οποίο έρχεται σε επαφή για ελάχιστο χρονικό διάστημα, κατά τη διάρκεια κάθε ταλάντωσης. Έτσι, αποφεύγονται οι πλευρικές δυνάμεις πάνω στην ακίδα καθώς και η καταστροφή του δοκιμίου κατά τη διάρκεια της σάρωσης. Ο παραπάνω τρόπος λειτουργίας ενδείκνυται για την εξέταση μαλακών υλικών, όπως τα πολυμερή [47].



Σχήμα 1-15 (α) Απλοποιημένη διάταξη μικροσκοπίου ατομικής δύναμης, (β) Απεικόνιση της αρχής λειτουργίας του Tapping-Mode AFM

Η αλληλεπίδραση της ακίδας με την επιφάνεια του δείγματος προκαλεί μεταβολή στη φάση της ταλάντωσης $\Delta\Phi$ σε σχέση με αυτή των ελεύθερων ταλαντώσεων. Η συχνότητα συντονισμού και η μεταβολή της φάσης αποτελούν ευαίσθητα μέτρα των δυνάμεων που ασκούνται στην ακίδα. Οι ελκτικές δυνάμεις που ασκούνται στην ακίδα προκαλούν αρνητικές μετατοπίσεις της φάσης, ενώ οι απωστικές δυνάμεις προκαλούν θετικές μετατοπίσεις. Κατά τη διάρκεια λειτουργίας, η επιφάνεια σαρώνεται από την ακίδα, ενώ το πλάτος της ταλάντωσης A_{sp} που έχει οριστεί, παραμένει σταθερό με τη βοήθεια ενός βρόχου ανατροφοδότησης (feedback loop). Η κάθετη μετατόπιση της Δz της ακίδας που απαιτείται για να διατηρείται σταθερό το πλάτος απεικονίζει την τοπογραφία, ενώ η τοπικά μεταβαλλόμενη φάση $\Delta\Phi$ αποκαλύπτει τη μορφολογία. Οι μετρούμενες μετατοπίσεις φάσης μπορεί να προκαλούνται από μεταβολές στις ιξωδοελαστικές ιδιότητες της επιφάνειας του δοκιμίου, παρέχοντας πληροφορίες για τη σύσταση του. Οι παραπάνω μεταβολές μπορούν να οφείλονται στη διαφορετική σκληρότητα που παρουσιάζει

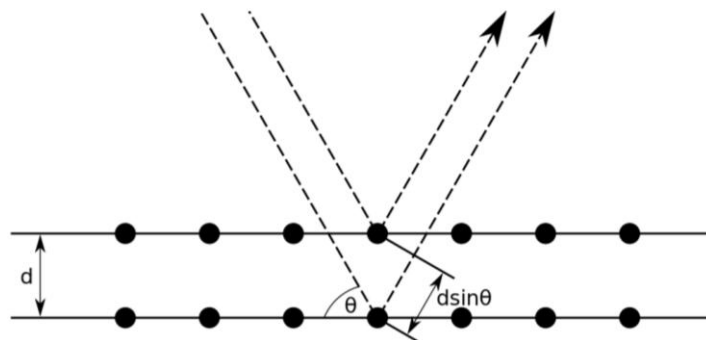
ζουν οι διαφορετικές περιοχές του υλικού ή τα διαφορετικά συστατικά ενός σύνθετου υλικού [48]. Προκειμένου για υλικά με βάση τα πολυμερή, τέτοιες περιπτώσεις αποτελούν τα εγκλείσματα σε σύνθετα πολυμερών [49], οι κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές κάποιου ημικρυσταλλικού πολυμερούς, οι διαφορετικές ομάδες κάποιου συμπολυμερούς [50] καθώς και τα μίγματα πολυμερών [51].

Στη λειτουργία επαφής, η μέτρηση της δύναμης στην ακίδα, μέσω του σήματος που προκαλεί η εκτροπή της, είναι πιο ξεκάθαρη και η αντίθεση στην εικόνα που λαμβάνεται είναι άμεσα ερμηνεύσιμη. Αντίθετα, στη λειτουργία TM-AFM, οι αλληλεπιδράσεις ακίδας-δοκιμίου είναι πιο σύνθετες. Έτσι, η αντίθεση στις εικόνες ύψους και φάσης εξαρτάται ισχυρά από τις παραμέτρους του πειράματος. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αντίθεση της εικόνας, που προκύπτει από τη σάρωση της επιφάνειας, είναι η σταθερά ελατηρίου του προβόλου, το σχήμα της ακίδας, το πλάτος A_0 των ελεύθερων ταλαντώσεων καθώς και ο λόγος $r_{SP} = A_{SP}/A_0$.

1.2.6 -Διάθλαση ακτινών X σε μικρές και μεγάλες γωνίες (SAXS/WAXS)

Η διάθλαση ακτινών X μικρών γωνιών χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη της δομής της ύλης. Αυτή η μέθοδος ελαστικής σκέδασης είναι χρήσιμη σε διάφορους τομείς της επιστήμης, όπως στη φυσική συμπυκνωμένης ύλης, η μοριακή βιολογία και βιοφυσική, στην επιστήμη πολυμερών και στην μεταλλουργία. Η πιο σημαντική ιδιότητα του SAXS είναι η δυνατότητα να αναλύει την εσωτερική δομή σε διαταραγμένα συστήματα. Συχνά αυτή η τεχνική αποτελεί την μόνη μέθοδο να παρατηρήσουμε ευθέως τη δομή του συστήματος που έχει τυχαία διεσπαρμένες ανομοιογένειες κolloειδούς φύσης, με μεγέθη 10^1 - 10^4 Å. Οι πρώτες μελέτες SAXS εντοπίζονται στη δουλειά του A. Guinier, το 1938. Εξελίξεις και βελτιώσεις στην τεχνική άρχισαν τη δεκαετία του 1970 και εξελίσσονται έως σήμερα. Σήμερα, η τεχνική διάθλασης σε μικρές γωνίες, είναι καλά ανεπτυγμένη θεωρητικά και πειραματικά, αποτελώντας έναν πλήρη και αυτοτελή κλάδο για τη δομική μελέτη της ύλης [52].

Σε μεγάλες γωνίες, η διάθλαση και η περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD) χρησιμοποιούνται στη δομική ανάλυση, κυρίως κρυστάλλων. Τα πολυμερή εμφανίζουν κρυστάλλωση σε διάφορα κρυσταλλογραφικά πλέγματα. Μέσα από μια τέτοια ανάλυση, μπορεί να βρεθεί το είδος των κρυστάλλων που εμφανίζει το υπό μελέτη πολυμερές καθώς και το ποσοστό.



Σχήμα 1-16 Ανάκλαση Bragg σε δύο κρυσταλλογραφικά επίπεδα ενός μονοκρυστάλλου.

Για να γίνει πιο κατανοητό το φαινόμενο, γίνεται χρήση ενός παραδείγματος. Έστω ένας μονοκρυστάλλος και δύο κρυσταλλογραφικά του επίπεδα όπως φαίνονται στο Σχήμα 1-16 και

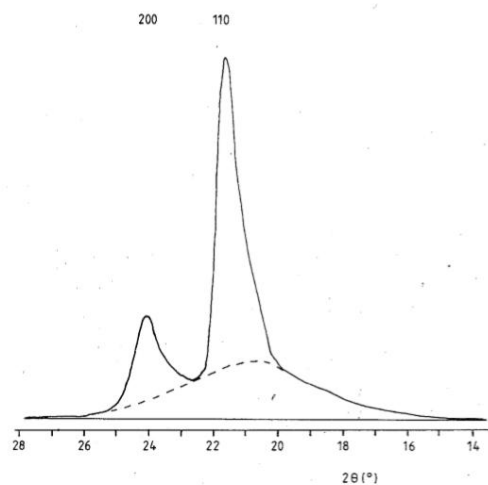
δύο ακτίνες του προσπίπτοντος κύματος να ανακλούν μία στο πάνω επίπεδο και μία στο κάτω. Η γωνία ανάκλασης θα είναι ίση με τη γωνία πρόσπτωσης. Θα παρατηρηθούν περιθλώμενα κύματα μόνο στις διευθύνσεις όπου τα ανακλώμενα κύματα συμβάλλουν ενισχυτικά. Αν η απόσταση μεταξύ των δύο κρυσταλλογραφικών επιπέδων είναι d , τότε η διαφορά οπτικού δρόμου μεταξύ των ακτίνων που ανακλώνται σε γειτονικά επίπεδα θα είναι $2d\sin\theta$, όπου θ η γωνία που σχηματίζει η προσπίπτουσα δέσμη με τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Ενισχυτική συμβολή μεταξύ ακτίνων ανακλώμενων σε γειτονικά επίπεδα έχουμε όταν η διαφορά του οπτικού δρόμου των δύο ακτίνων είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad 1-30$$

Οι ανακλώμενες δέσμες στα διάφορα κρυσταλλογραφικά επίπεδα ενός κρυστάλλου, έχουν την ίδια φάση μόνο για ορισμένες τιμές της γωνίας θ και μόνο γι' αυτές συμβάλλουν ενισχυτικά. Συνεπώς, για την παρατήρηση ανάκλασης Bragg είναι απαραίτητη η κατά συνεχή τρόπο μεταβολή της γωνίας θ σε μια ευρεία περιοχή τιμών.

Η παραγωγή ακτίνων X γίνεται μέσω του βομβαρδισμού ενός στόχου με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας. Ηλεκτρόνια που παράγονται θερμιονικά από ένα αρνητικά φορτισμένο νήμα (κάθοδος), επιταχύνονται και προσκρούουν στον στόχο (άνοδος) μέσω ενός υψηλού δυναμικού της τάξης των 20-60 keV. Όλα αυτά συμβαίνουν μέσα σε έναν σωλήνα κενού, ώστε να αποφευχθεί η σκέδαση των ηλεκτρονίων από σωματίδια του αέρα. Καθώς τα ηλεκτρόνια προσκρούουν στο στόχο, διεγείρουν τα άτομα του στόχου και κατά την αποδιέγερσή τους εκπέμπουν φωτόνια, τα οποία συνήθως έχουν ενέργειες στην περιοχή των ακτίνων X. Η ενέργεια των φωτονίων έχει να κάνει αποκλειστικά με τη διέγερση των ατόμων του στόχου και, άρα, με το υλικό του στόχου εν γένει. Συνήθως, για στόχος χρησιμοποιείται κάποιο υλικό όπως χαλκός, σίδηρος, κοβάλτιο ή χρώμιο [44].

Κατά την Περίθλαση Ακτίνων X, το υπό μελέτη δοκίμιο ακτινοβολείται σε μια συγκεκριμένη γωνία, ενώ σαρώνεται με έναν ανιχνευτή μια ευρεία περιοχή γωνιών για την καταγραφή της σκεδαζόμενης ισχύος. Από τη μέτρηση προκύπτει το φάσμα της περίθλασης, όπου καταγράφεται η ένταση της σκεδαζόμενης δέσμης, συναρτήσει της γωνίας 2θ . Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστές οι γωνίες στις οποίες εμφανίζονται τα διάφορα κρυσταλλογραφικά πλέγματα. Συγκρίνοντας το φάσμα του υλικού με τη βιβλιογραφία γίνεται η ταυτοποίηση των κρυσταλλογραφικών πλεγμάτων που υπάρχουν στο δοκίμιο.



Σχήμα 1-17 Φάσμα περίθλασης για πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει την υπολογιζόμενη περίθλαση της άμορφης άλου [44]

Εκτός από τις κορυφές που δίνει η ενισχυτική συμβολή, υπάρχει και η περίθλαση που δίνει η άμορφη φάση του πολυμερούς (άμορφη ύαλος). Αν διαχωριστεί η περίθλαση που προέρχεται από ενισχυτική συμβολή των κρυσταλλογραφικών πλεγμάτων του υλικού από αυτή που προέρχεται από την άμορφη ύαλο, μπορεί να υπολογιστεί το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης του υλικού. Ένα παράδειγμα φαίνεται στο Σχήμα 1-17. Στο πολυαιθυλένιο, το μέγιστο της περίθλασης της άμορφης άλου είναι ακριβώς κάτω από μια κορυφή περίθλασης, οπότε το ύψος και το ακριβές σχήμα της άμορφης περιοχής είναι δύσκολο να εκτιμηθεί. Η τεχνική που ακολουθείται είναι η εξής: χαράσσεται μία καμπύλη, η οποία εφάπτεται της πειραματικής καμπύλης σε όλα τα σημεία εκτός από τις κορυφές περίθλασης. Η καμπύλη αυτή θεωρείται ως η καμπύλη της άμορφης άλου. Γνωρίζοντας τις καμπύλες για την άμορφη και τη κρυσταλλική φάση, υπολογίζονται τα εμβαδά και από αυτά το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης στο υλικό, βάσει του τύπου 1-31.

$$X_C = \frac{I_C}{I_C + I_a} \quad 1-31$$

Τα χαρακτηριστικά των υλικών σε μεγαλύτερες κλίμακες μεγέθους είναι θεμελιωδώς διαφορετικά απ' ό,τι στην ατομική κλίμακα. Σε ατομική κλίμακα έχουμε υψηλό βαθμό τάξης, π.χ. κρυστάλλους. Σε νανο-κλίμακα, η ταξινόμηση της ύλης σπάνια είναι καλά οργανωμένη, αντιθέτως, συνήθως είναι αρκετά περίπλοκη και μη-ομοιόμορφη. Έτσι, σε μεγάλες γωνίες έχουμε τις οξείες κορυφές που αναφέρθηκαν παραπάνω, ενώ σε χαμηλές γωνίες τα φαινόμενα είναι πιο δυσδιάκριτα.

Στο XRD, η διαθλώμενη ένταση εξαρτάται από έναν παράγοντα Lorentz-Polarization ο οποίος είναι 1 κάτω των $2\theta = 6^\circ$. Για διαταραγμένα συστήματα, ο παράγοντας πολλαπλότητας του συστήματος είναι 1 και ο παράγοντας δομής (structure factor), $|F^2|$, γενικά δεν ανακλά την τάξη οπότε περιλαμβάνει μόνο έναν παράγοντα φόρμας (form factor) για την νανο-κλίμακα ο οποίος ευθύνεται για τη διάθλαση π.χ. περιοχών διαφορετικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Μπορούμε να θεωρήσουμε έναν γενικευμένο κανόνα που περιγράφει τη συμπεριφορά της έντασης διάθλασης συναρτήσει του μεγέθους Bragg "d" σε δεδομένη γωνία σκέδασης 2θ , όπου $q=1/d$, ως εξής:

$$I(q) = N_p(1/q)n_e^2(1/q) \quad 1-32$$

Από αυτόν τον απλοποιημένο κανόνα μπορούμε να πάρουμε τους γενικούς κανόνες που διέπουν την διάθλαση μικρών γωνιών. Άλλα τα διαγράμματα SAXS αντιστοιχούν σε μια μείωση της έντασης του q η οποία μπορεί να περιγραφεί εύκολα αν υποθέσουμε ότι σε ένα μειούμενο μέγεθος κλίμακας, ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά σωματίδιο είναι ανάλογος του μειούμενου όγκου.

Η μελέτη SAXS/WAXS πραγματοποιήθηκε σε ένα μεγάλο εύρος κυματαριθμών ($q=0.007 - 2.3 \text{ \AA}^{-1}$), το οποίο καλύπτει μικρές και μεγάλες γωνίες. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα σύστημα Ganesha 300XL SAXS-WAXS (SAXSLAB ApS, Copenhagen/Denmark) εξοπλισμένο με μια πηγή GENIX 3D microfocuss X-ray source and optic. Κατά τη μέτρηση τα δείγματα βρίσκονταν υπό κενό και σε θερμοκρασία δωματίου.

Κεφάλαιο 2 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗΣ/POSS

Ενότητα 2.1 Εισαγωγή και ανασκόπηση βιβλιογραφίας με έμφαση σε εργασίες από το εργαστήριο του τομέα Φυσικής

2.1.1 -Εισαγωγή

Στη βιβλιογραφία, εντοπίζουμε πολλές μελέτες στις οποίες γίνεται σύνθεση κάποιας μήτρας πολυμερούς με έγκλεισμα σωματίδια POSS. Ο αριθμός των ενεργών ομάδων στα άκρα των σωματιδίων POSS καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την τοπολογία του πολυμερούς που προστίθενται. Σωματίδια χωρίς ενεργές ομάδες αναμιγνύονται συνήθως στην πολυμερική μήτρα, όπως κάθε άλλο συμβατικό νανοσύνθετο [53,54]. Σωματίδια με μία δραστική ομάδα, είτε «κρέμονται» από την κύρια αλυσίδα [55], είτε την τερματίζουν [56]. Σωματίδια με δύο ομάδες στέκονται κατά μήκος της αλυσίδας [57], ενώ με περισσότερες από δύο, λειτουργούν ως μεγάλοι, τρισδιάστατοι, χημικοί σταυροδεσμοί. Ιδιαίτερα για απλή ανάμιξη, αναφέρουμε ενδεικτικά, μίγματα με πολυπροπυλένιο [58], με poly(ethylene terephthalate) [59], με πολυαμίδιο 6 [60,61], με πολυστυρένιο [62–64] και poly(vinyl chloride) [65] όπου χρησιμοποιήθηκαν διάφορες αρχιτεκτονικές POSS. Η επίδραση στην T_g και τη μοριακή δυναμική δεν είναι μονοσήμαντη και δεν μπορεί εύκολα να προβλεφθεί με την υπάρχουσα τεχνογνωσία. Σε μερικές εργασίες, οι συγγραφείς καταγράφουν ένα όριο διαλυτότητας 1-4 wt% σε POSS, ενώ πάνω από αυτό παρατηρείται διαχωρισμός των δύο φάσεων του μίγματος [59,61,66,67].

Οι Raftopoulos & Pielichowski, το 2015, σε μια δημοσίευσης ανασκόπησης πάνω σε υβρίδια πολυμερούς/POSS [68], καταλήγουν σε πολλαπλούς μηχανισμούς, όπου τα POSS μπορούν να επηρεάσουν τη συνεργασιακή δυναμική ανάλογα με τη ποιότητα της διασποράς τους. Πιο συγκεκριμένα, όταν διασπαρθούν σε μοριακό επίπεδο, τείνουν να συμπεριφερθούν ως μόρια και όχι ως νανοσωματίδια και επηρεάζουν τη δυναμική με τρόπο παρόμοιο με αυτόν ενός διαλύτη. Όταν συσσωματώνονται σε νανοκρυστάλλους, συμπεριφέρονται ως συμβατικά νανοεγκλείσματα και, ανάλογα με την αλληλεπίδραση με τη μήτρα, μπορεί να περιορίσουν ή να βοηθήσουν την κινητικότητα της. Ο χημικός χαρακτήρας των πλευρικών τους ομάδων καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την αλληλεπίδραση με το πολυμερές. Για παράδειγμα, μια ισχυρή αλληλεπίδραση δίνει καλή διασπορά και περιορισμό της δυναμικής.

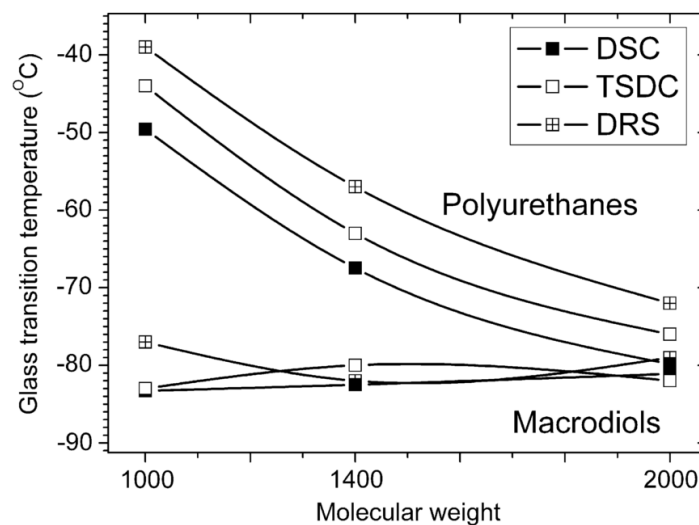
Το εργαστήριο διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του ΕΜΠ έχει αρκετή εμπειρία σε υβριδικά συστήματα πολυουρεθάνης/POSS, ενώ έχουν προηγηθεί αρκετές δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά (ενδεικτικά [10–13]). Η παρούσα διατριβή είναι φυσική συνέχεια αυτών των δημοσιεύσεων. Βασίζεται στα αποτελέσματά τους και συνεχίζει τη μελέτη στα ανοιχτά ζητήματα που έχουν προκύψει από αυτές. Πριν προχωρήσουμε στη δικιά μας μελέτη, κάνουμε μια ανασκόπηση στα παλιότερα μας αποτελέσματα, καθώς θα αναφερόμαστε συνεχώς σε αυτά κατά

την ερμηνεία των αποτελεσμάτων αυτής της εργασίας. Στην τελευταία παράγραφο της ενότητας τοποθετούνται τα ανοιχτά ζητήματα που έκαναν κρίσιμη τη συνέχιση αυτής της μελέτης.

2.1.2 -Σύγκριση πρότυπων πολυουρεθανών με διαφορετικά μοριακά βάρη μαλακών τμημάτων

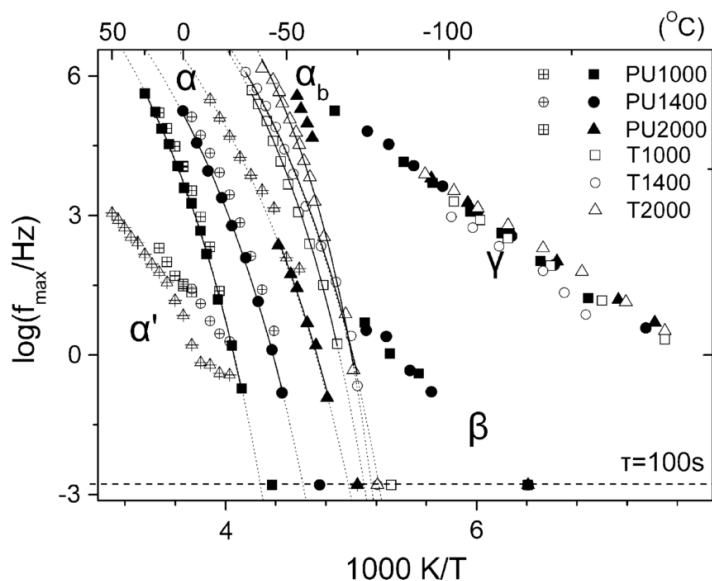
Σε μια δημοσίευση μας το 2011 [13], συγκρίναμε τη δυναμική τριών πρότυπων πολυουρεθανών. Και στις τρεις πολυουρεθάνες είχαμε MDI και BD για τα σκληρά τμήματα, ενώ για τα μαλακά τμήματα χρησιμοποιήθηκε PTMG με τρία διαφορετικά μοριακά βάρη ($M_w = 1000, 1400$ και 2000 g/mol) δίνοντας τα αντίστοιχα τρία διαφορετικά δείγματα. Το ποσοστό της σκληρής φάσης σε κάθε περίπτωση ήταν 50%. Στη μελέτη αυτή, έγινε σύγκριση και με το καθαρό PTMG, η οποία παραλείπεται αφού δεν είναι σχετική με το αντικείμενο της διατριβής.

Στο σχήμα Σχήμα 2-1 παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g για τις πολυουρεθάνες, μειώνεται όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος της μαλακής φάσης, τείνοντας σε μεγάλα μοριακά βάρη, να προσεγγίσει την τιμή που έχουν τα μαλακά τμήματα όταν είναι σε καθαρή μορφή. Αυτή η μείωση της T_g , σχετίζεται με το μεγαλύτερο βαθμό διαχωρισμού μικροφάσεων για μεγάλα μοριακά βάρη των μαλακών τμημάτων. Αντίθετα, στα μικρά μοριακά βάρη όπου ο διαχωρισμός φάσεων είναι μικρότερος, τα σκληρά τμήματα βρίσκονται διαλυμένα στη μαλακή φάση, αυξάνοντας την T_g .



Σχήμα 2-1 Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης συναρτήσει του μοριακού βάρους των μαλακών τμημάτων υπολογισμένη με τρεις διαφορετικές τεχνικές. Εμφανίζονται αποτελέσματα και για τα καθαρά μαλακά τμήματα (macrodiols) [13].

Τέσσερις μηχανισμοί μοριακής δυναμικής παρατηρήθηκαν: οι τοπικοί γ και β και οι συνεργασιακοί α και α' . Στις πολυουρεθάνες, παρατηρούμε ότι οι τοπικοί μηχανισμοί δεν επηρεάζονται από το μοριακό βάρος των μαλακών τμημάτων. Αντίθετα, και σε αντιστοιχία με την T_g , ο α -μηχανισμός επιβραδύνεται όσο μειώνεται το μοριακό βάρος της μαλακής φάσης, για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω. Ο μηχανισμός α' που αποδίδεται σε τμήματα της αλυσίδας κοντά σε σκληρές περιοχές, ή κρυστάλλους μειωμένης κινητικότητας, δε φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά.

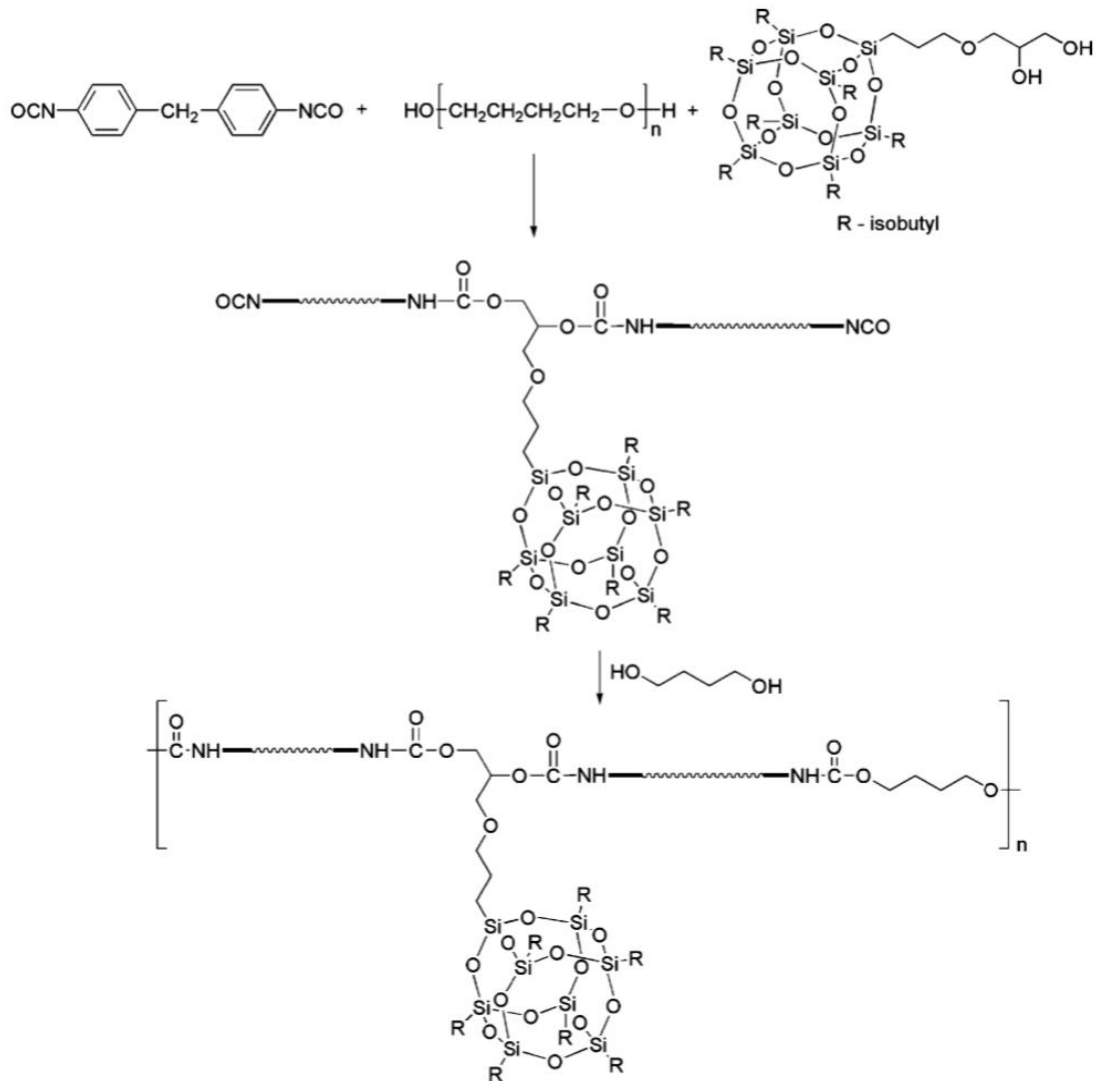


Σχήμα 2-2 Διάγραμμα Arrhenius για τις τρεις πολυουρεθάνες και τα αντίστοιχα σκέτα μαλακά τμήματα. Τα κλειστά σύμβολα και τα σύμβολα με σταυρό, έχουν προκύψει με διαφορετικές τεχνικές [13].

Η μελέτη καταλήγει στο ότι, όσο μειώνεται το μοριακό βάρος του PTMG, αυξάνει η T_g λόγω πληρέστερης ανάμιξης των δύο φάσεων. Ταυτόχρονα, η καλύτερη ανάμιξη αυξάνει την ισχύ της υαλώδους μετάβασης, καθώς περισσότερα σκληρά τμήματα λαμβάνουν μέρος σε αυτή.

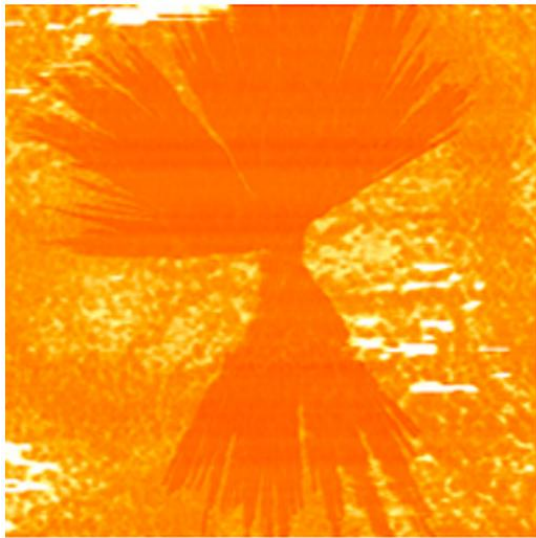
2.1.3 -Υβριδικά συστήματα πολυουρεθάνης με μαλακή φάση PTMG ($M_w = 1400 \text{ g/mol}$) και σωματίδια POSS που «κρέμονται» από την κύρια αλυσίδα.

Για της ανάγκες αυτής της μελέτης, σχεδιάστηκαν υβριδικές πολυουρεθάνες όπου σωματίδια POSS αντικαθιστούν μέρος του επεκτάτη αλυσίδας της πολυουρεθάνης [10]. Εδώ, χρησιμοποιούμε PTMG με μοριακό βάρος $M_w = 1400 \text{ g/mol}$ για τη μαλακή φάση, MDI για τη σκληρή φάση, ενώ το POSS αντικαθιστά το chain extender BD και προστίθενται σε ποσοστά έως 10%. Το ποσοστό της μαλακής φάσης είναι σταθερά 50%. Τα POSS που χρησιμοποιήσαμε, τύπου 1,2 πραπανοδιολισοβουτύλ POSS (1,2 propylene diisobutyl POSS), στις 7 από τις κορυφές έχουν ισοβουτύλια ενώ στην όγδοη, μια αλυσίδα που φέρει δύο υδροξύλια. Τα υδροξύλια μπορούν να αντιδράσουν με τις κυανικές ομάδες του MDI και να δώσουν ουρεθανικό δεσμό, λειτουργώντας έτσι ως επεκτάτες αλυσίδας. Η αναπαράσταση της χημικής αντίδρασης φαίνεται στο Σχήμα 2-3. Ως αποτέλεσμα, οι δομές POSS «κρέμονται» από την κύρια αλυσίδα του πολυμερούς. Θα αναφερόμαστε στα σωματίδια ως PHI-POSS για συντομία.

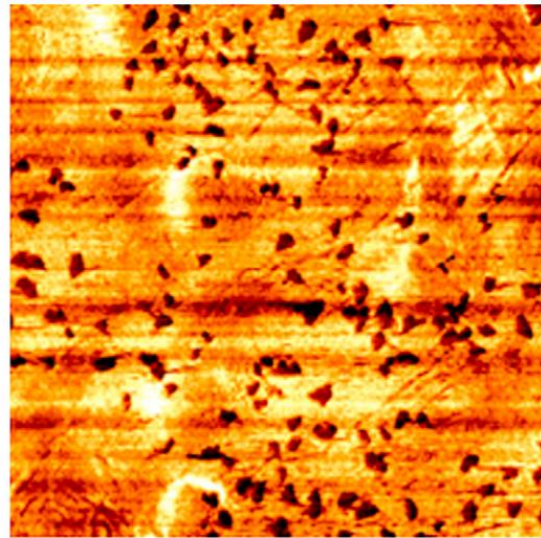


Σχήμα 2-3 Χημική αναπαράσταση της σύνθεσης δοκιμίων πολυουρεθάνης/PHI-POSS. Οι δομές POSS «κρέμονται» από την κύρια αλυσίδα [69].

Από μετρήσεις περίθλασης ακτίνων Χ παρατηρήθηκε ότι η μήτρα είναι άμορφη. Εμφανίζεται μια κορυφή στα υβρίδια στις 8° σχετιζόμενη με τη συσσωμάτωση και την κρυστάλλωση των δομών POSS. Αυτό επιβεβαιώθηκε μέσω Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης (AFM) όπου παρατηρήθηκαν κρυσταλλίτες με μέγεθος να ξεκινά στα 60 nm και να φτάνει έως τα 120 nm για 10% περιεκτικότητα POSS (Σχήμα 2-4).



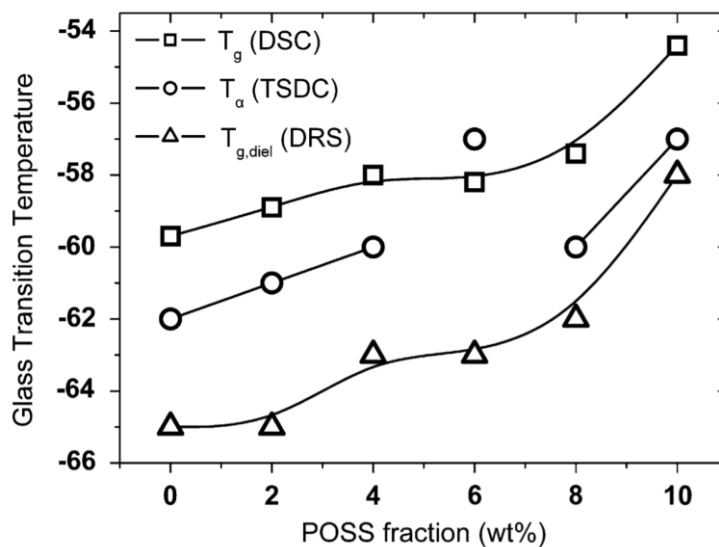
PU04 4.5 x 4.5 μm



PU10 4 x 4 μm

Σχήμα 2-4 Εικόνες AFM για τα υβρίδια με 4 και 10 wt% PHI-POSS. Παρατηρούμε μεγάλους κρυστάλλους στο πρώτο ενώ μικρότερους (~120 nm) στο δεύτερο.

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης της πολυουρεθάνης είναι 25 °C υψηλότερα σε σχέση με το καθαρό PTMG, κάτι που υποδεικνύει δραστική μείωση της κινητικότητας του PTMG στην νέα μήτρα, λόγω της παρουσίας και της αλληλεπίδρασης με τα σκληρά τμήματα της αλυσίδας, καθώς και λόγω του ατελούς διαχωρισμού μικροφάσεων. Η υαλώδης μετάβαση αυξάνει συστηματικά με την προσθήκη δομών POSS, έως 6 °C (Σχήμα 2-5).

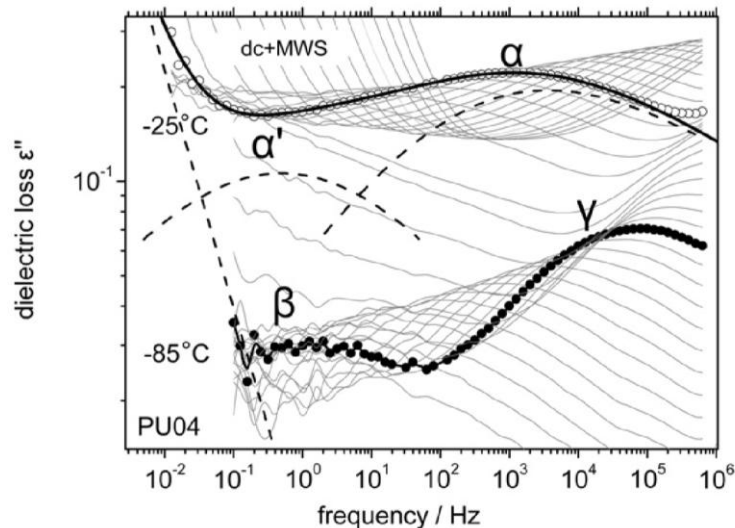


Σχήμα 2-5 Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για διάφορες περιεκτικότητες PHI-POSS όπως προκύπτουν από διαφορετικές πειραματικές τεχνικές [10]

Μέσω θερμορευμάτων αποπόλωσης παρατηρούνται τρεις μηχανισμοί: οι β και α, καθώς και ο διεπιφανειακός Maxwell-Wagner-Sillars (MWS), που σχετίζεται με τη συγκέντρωση φορτίων σε διεπιφάνειες περιοχών διαφορετικής αγωγιμότητας, στην περίπτωση μας μεταξύ σκληρών και μαλακών περιοχών. Η κορυφή του α μηχανισμού, αποτελεί ένα καλό μέτρο της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης του υλικού και ακολουθεί το ίδιο μοτίβο που παρατηρήθηκε κατά τις μετρήσεις DSC, με μικρή διαφορά στις απόλυτες τιμές (Σχήμα 2-5). Η ισχύς του μηχανισμού μειώνεται όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε POSS, πράγμα που ερμηνεύεται στα

πλαίσια της ακινητοποίησης μέρος του πολυμερούς και θα σχολιαστεί σύντομα (Σχήμα 2-8). Ο μηχανισμός MWS, και πιο συγκεκριμένα η θερμοκρασία της κορυφής του, δε φαίνεται να επηρεάζεται με τη προσθήκη POSS, οπότε ούτε ο διαχωρισμός μικροφάσεων [70–72]. Η αύξηση της T_g με τη προσθήκη POSS δε σχετίζεται με αλλαγές στο διαχωρισμό μικροφάσεων.

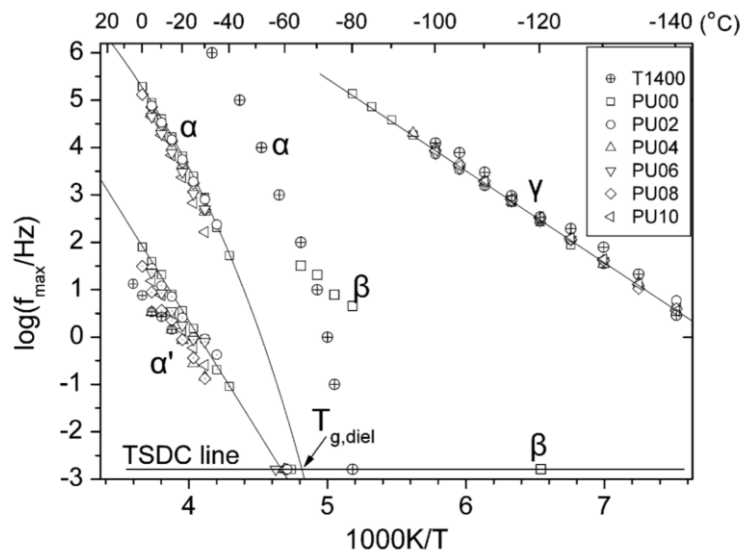
Στα φάσματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (Σχήμα 2-6), είναι ορατοί οι δύο δευτερεύοντες μηχανισμοί β και γ, ο συνεργατικός α-μηχανισμός που σχετίζεται με την δυναμική υαλώδη μετάβαση και ένας ακόμα πιο αργός μηχανισμός, ο α', που η προέλευσή του διερευνάτε σε αυτή την εργασία. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες/χαμηλότερες συχνότητες, το σήμα αυξάνει δραματικά ως αποτέλεσμα συνεισφορών του MWS μηχανισμού αλλά και της dc-αγωγιμότητας. Οι δευτερεύοντες μηχανισμοί δεν επηρεάζονται από την προσθήκη POSS. Ο α-μηχανισμός γίνεται πιο αργός στα υβρίδια, σε συμφωνία με DSC και TSDC, τα οποία δείχνουν αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (Σχήμα 2-5). Η ισχύς του μηχανισμού μειώνεται αισθητά στα υβρίδια.



Σχήμα 2-6 Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών σε διάφορες θερμοκρασίες για δείγματα με 4% PHI-POSS όπου φαίνονται οι διάφοροι μηχανισμοί γ, β, α και α' [10]

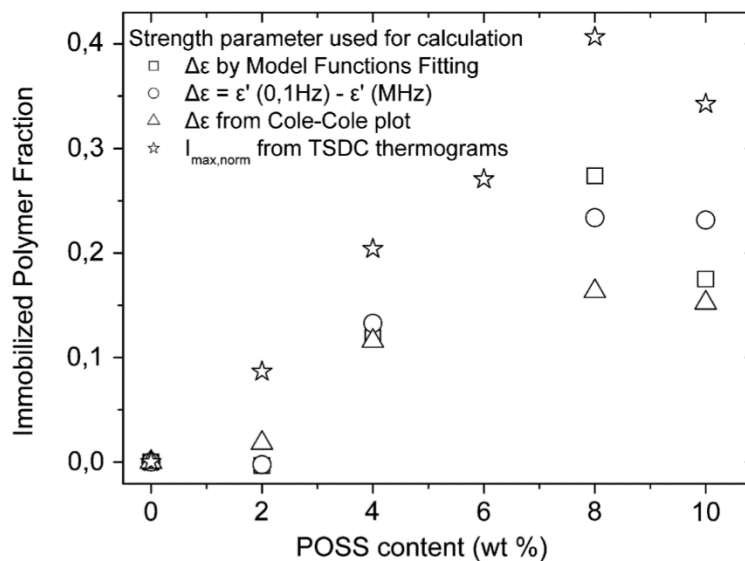
Μέσω πειραμάτων υδάτωσης/ξήρανσης των δοκιμίων, φαίνεται ότι ο γ-μηχανισμός δεν επηρεάζεται. Αντίθετα, ο β ενισχύεται από την παρουσία νερού, χωρίς να επηρεάζεται ο χρόνος χαλάρωσής του. Το νερό βοηθά την παρατήρηση της κίνησης του διπόλου που σχετίζεται με τον β-μηχανισμό, αλλά δεν επηρεάζει την κινητικότητα του. Αντίθετα, ο α-μηχανισμός επιταχύνεται με την παρουσία του νερού (πλαστικοποίηση).

Αποτελέσματα ανάλυσης των φασμάτων DRS φαίνονται στο διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 2-7). Ο γ-μηχανισμός δεν επηρεάζεται καθόλου από το POSS. Ο β-μηχανισμός επικαλύπτεται σε μεγάλο βαθμό από τον α και έτσι δεν έχει αναλυθεί στο διάγραμμα παρά μόνο για την καθαρή μήτρα. Σημεία από TSDC, έχουν σημειωθεί στην ισοδύναμη συχνότητα των 1.6×10^{-3} Hz (100 s) [70]. Ο α-μηχανισμός είναι πιο αργός στην πολυουρεθάνη σε σχέση με την καθαρή μαλακή φάση, ενώ γίνεται ακόμα πιο αργός με την προσθήκη PHI-POSS.



Σχήμα 2-7 Διάγραμμα Arrhenius για τα όλα τα δείγματα [10]

Επίσης παρατηρήθηκε ότι η ισχύς $\Delta\epsilon$ του μηχανισμού α μειώνεται συστηματικά στα υβρίδια. Αυτό, ερμηνεύτηκε ως εξής: ένα κλάσμα του πολυμερούς δεν συνεισφέρει στην πόλωση, καθώς είναι ακινητοποιημένο στους κρυσταλλίτες POSS. Χρησιμοποιώντας τις τιμές του $\Delta\epsilon$, που προκύπτουν από ανάλυση fitting στο DRS και από την ανάλυση του εμβαδού των κορυφών του TSDC, υπολογίστηκε το κλάσμα του πολυμερούς που είναι ακινητοποιημένο (Σχήμα 2-8). Η ανάλυση συμπληρώθηκε χρησιμοποιώντας $\Delta\epsilon$ που προκύπτει μέσω διαγραμμάτων Cole-Cole και $\Delta\epsilon$ που προκύπτει από διαγράμματα ϵ' συναρτήσει της συχνότητας. Όλοι οι υπολογισμοί υποδεικνύουν ότι μέρος του πολυμερούς έχει ακινητοποιηθεί και δεν συνεισφέρει στην δυναμική υαλώδη μετάβαση. Το κλάσμα του ακινητοποιημένου πολυμερούς αυξάνει με την περιεκτικότητα POSS. Αυτό το αποτέλεσμα, σε συνδυασμό με την αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, φανερώνουν ότι τα PHI-POSS έχουν ισχυρό αντίκτυπο στην μοριακή δυναμική της μήτρας.

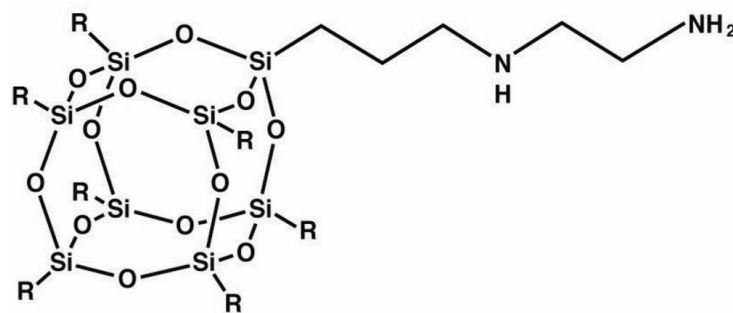


Σχήμα 2-8 Ποσοστό ακινητοποιημένου πολυμερούς για διάφορες περιεκτικότητες PHI-POSS, υπολογισμένο με διαφορετικούς τρόπους από φάσματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας [10]

Συμπερασματικά, σε αυτό το υβριδικό σύστημα, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αυξάνει με την περιεκτικότητα POSS και η δυναμική γίνεται πιο αργή. Η ισχύς του α-μηχανισμού γίνεται μικρότερη στα υβριδικά συστήματα, πράγμα που ερμηνεύτηκε με όρους ακινητοποίησης πολυμερούς από τα σωματίδια POSS/κρυσταλλίτες. Παρατηρήθηκαν κρυσταλλίτες POSS, οι οποίοι συνδέονται άμεσα με την μειωμένη δυναμική. Ο διαχωρισμός μικροφάσεων, όπως παρατηρήθηκε μέσω του μηχανισμού MWS, δε φαίνεται να επηρεάστηκε. Τέλος ο α'-μηχανισμός πιστεύεται ότι οφείλεται σε χαμηλότερη δυναμική πολυμερούς στα όρια των σκληρών φάσεων.

2.1.4 -Υβριδικά συστήματα πολυουρεθάνης με μαλακή φάση PTMG διαφόρων μοριακών βαρών και σωματίδια POSS δύο τύπων που «κρέμονται» από την κύρια αλυσίδα.

Σε επόμενη δουλειά, έγινε ξανά σύνθεση δοκιμών με σωματίδια POSS χρησιμοποιώντας την ίδια διαδικασία που παρουσιάσαμε στο Σχήμα 2-3. Χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι σωματιδίων POSS: PHI-POSS, όπως στην Ενότητα 2.1.3, και αμινοεθυλαμινοπροπυλισοβουτύλ POSS (aminoethylaminopropyl isobutyl POSS, Σχήμα 2-9), στα οποία θα αναφερόμαστε ως *DIA-POSS* για συντομία. Και στα *DIA-POSS*, οι επτά υποκαταστάτες του είναι ισοβουτύλια, ενώ η αλυσίδα που είναι προσδεμένη στην όγδοη κορυφή φέρει δύο αμινομάδες, οι οποίες δίνουν ουρικό δεσμό όταν αντιδράσουν με τις κυανικές ομάδες του MDI. Ο ουρικός δεσμός, έχει εν γένει μεγαλύτερη τάση προς δημιουργία δεσμών υδρογόνου με όμοιούς του, αλλά και με ουρεθανικούς δεσμούς, και άρα μεγαλύτερη τάση για διαχωρισμό μικροφάσεων [73]. Και αυτή τη φορά, μελετούμε δομές οι οποίες «κρέμονται» από την κύρια αλυσίδα του πολυμερούς. Για μαλακή φάση χρησιμοποιήθηκε PTMG με μοριακό βάρος M_w 1000, 1400 και 2000 g/mol, ενώ για τη σκληρή φάση MDI, και BD ως επεκτάτης αλυσίδας. Τα σωματίδια POSS προστίθενται σε ποσοστά 2-10% αντικαθιστώντας αντίστοιχα ποσοστά BD. Η μαλακή φάση αποτελεί το 50% της πολυουρεθάνης.



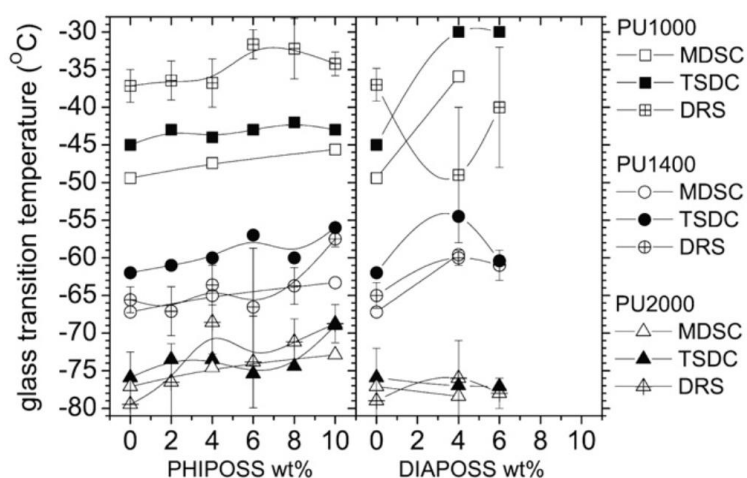
R = *i*-butyl

Σχήμα 2-9 Χημική αναπαράσταση της δομής Aminoethylaminopropyl Isobutyl POSS (*DIA-POSS*)

Μέσω AFM παρατηρήθηκαν δομές σκληρών σφαιρών. Αυτές οι δομές, αναφέρονται ως σφαιρουλίτες, έχουν περιγραφεί στη βιβλιογραφία ως δενδριτικές δομές και αποτελούνται από διατεταγμένες σκληρές περιοχές που σχηματίζουν υπερδομές. Μέσα σε αυτές τις δομές είναι παρούσα και μαλακή φάση. Δείγματα με μικρό M_w μαλακής φάσης, δημιουργούν μεγαλύτερους σφαιρουλίτες. Όταν προστίθεται PHI-POSS η ανάπτυξη αυτών των δομών σταματά και μένουν μικρότερες. Η προσθήκη *DIA-POSS* έχει λιγότερο δραστική επιρροή στη μορφολογία.

Δοκίμια με μεγαλύτερο M_w παρουσιάζουν χαμηλότερη T_g , κοντά σε αυτή του καθαρού PTMG (-80 °C) (Σχήμα 2-10). Η προσθήκη POSS με ουρεθανικούς δεσμούς (PHI-POSS), προκαλεί μικρή αύξηση της T_g σε όλες τις μήτρες. Τα δοκίμια με μικρό μήκος της μαλακής φάσης παρουσιάζουν μικρότερο διαχωρισμό μικροφάσεων και μεγαλύτερο σκαλοπάτι ΔC_p στην υαλώδη μετάβαση. Η προσθήκη POSS αυξάνει ακόμα περισσότερο αυτό το σκαλοπάτι, οπότε συμπεραίνεται ότι έχουμε ακόμα μικρότερο διαχωρισμό μικροφάσεων. Σε μήτρες με μεγαλύτερο μήκος της μαλακής φάσης, το ΔC_p μειώνεται, άρα εκεί η αύξηση της T_g οφείλεται σε απ' ευθείας αλληλεπιδράσεις της μήτρας με τα εγκλείσματα και δεν έχει να κάνει με αλλαγές στο διαχωρισμό μικροφάσεων.

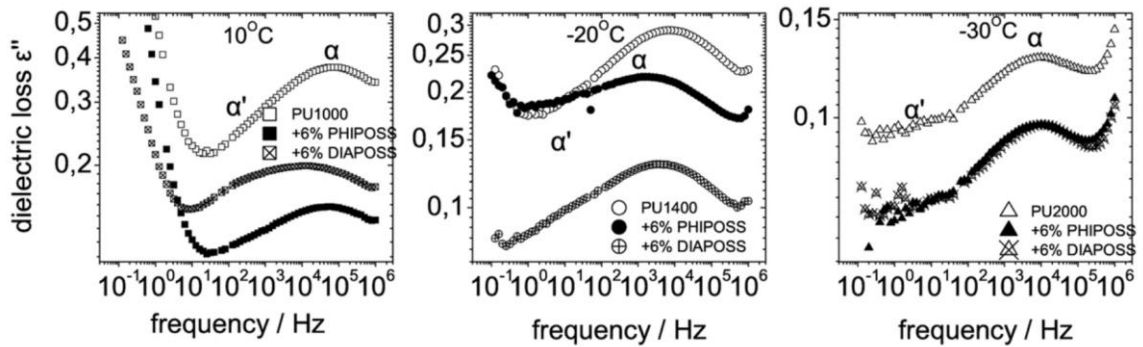
Για προσθήκη POSS με ουρικούς δεσμούς (DIA-POSS) στις μήτρες με $M_w = 1000, 1400$ g/mol, έχουμε μεγάλη αύξηση της T_g και του ΔC_p , άρα μείωση του διαχωρισμού μικροφάσεων. Στην τελευταία μήτρα, $M_w = 2000$ g/mol, έχουμε μείωση στην T_g , πράγμα που σχετίζεται με συσσωμάτωση των σκληρών φάσεων.



Σχήμα 2-10 Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για μήτρες πολυουρεθάνης με $M_w = 1000, 1400$ ή 2000 g/mol. Σημειώνονται οι περιεκτικότητα/τύπος σε σωματίδια POSS. Οι τιμές προκύπτουν με τρεις διαφορετικές τεχνικές όπως σημειώνονται στο γράφημα.

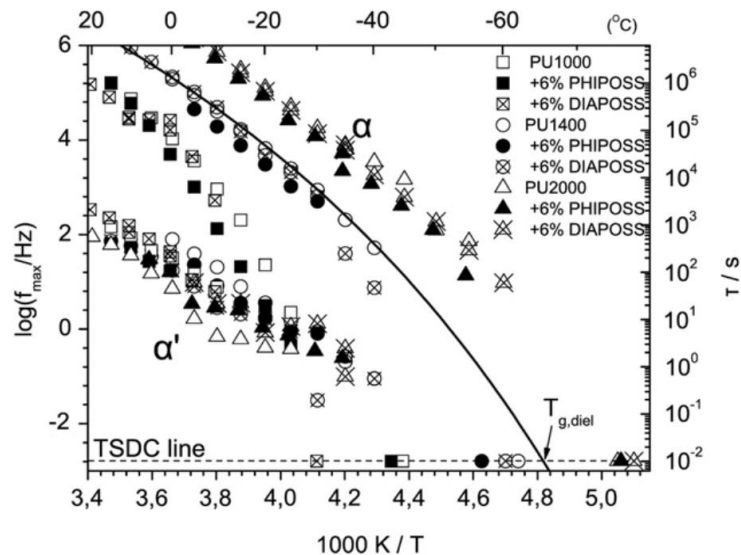
Από μετρήσεις TSDC και την παρακολούθηση της διαφοράς θερμοκρασιών μεταξύ κορυφών των μηχανισμών α και MWS, προκύπτουν συμπεράσματα για το διαχωρισμό μικροφάσεων. Τα PHI-POSS μειώνουν το διαχωρισμό μικροφάσεων, ειδικά για μήτρες με χαμηλό M_w , ενώ τα DIA-POSS αυξάνουν το διαχωρισμό μικροφάσεων, ειδικά για μεγάλο M_w της μαλακής φάσης.

Στα φάσματα των διηλεκτρικών απωλειών (Σχήμα 2-11), παρατηρούμε τον α -μηχανισμό συνοδευόμενο από τον πιο αργό α' -μηχανισμό. Σε συμφωνία με τις προηγούμενες τεχνικές, ο μηχανισμός γίνεται πιο αργός όταν προστίθενται PHI-POSS. Κατά την προσθήκη DIA-POSS, ενισχύεται σημαντικά ο α' -μηχανισμός. Τα αποτελέσματα για τους χρόνους αποκατάστασης επιλεγμένων δειγμάτων, παρουσιάζονται στο διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 2-12). Κύριος παράγοντας που καθορίζει τη κλίμακα χρόνου του α -μηχανισμού, είναι το μοριακό μήκος της μαλακής φάσης, με τα δοκίμια με μικρότερο μοριακό βάρος να έχουν πιο γρήγορη δυναμική. Η προσθήκη PHI-POSS, σε μικρότερο βαθμό, κάνει την δυναμική πιο αργή. Τα DIA-POSS στη μήτρα με $M_w = 1000$ g/mol δεν επηρεάζουν τον α -μηχανισμό όπως θα αναμέναμε από την αλλαγή στην T_g (Σχήμα 2-10). Αυτό είναι μια ένδειξη ότι, ο α' -μηχανισμός είναι αυτός που εν τέλει κυριαρχεί στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης.



Σχήμα 2-11 Διηλεκτρικά φάσματα για τις τρεις μήτρες και επιλεγμένα υβριδικά συστήματα στην θερμοκρασία του α-μηχανισμού.

Ο α'-μηχανισμός δεν αλλάζει με κάποιο συστηματικό τρόπο όταν έχουμε διαφορετικό μήκος της μαλακής φάσης ή διαφορετική περιεκτικότητα σε POSS. Από το διάγραμμα Arrhenius προκύπτουν και οι τιμές για $T_{g,DRS}$ που εμφανίζονται στο Σχήμα 2-10.



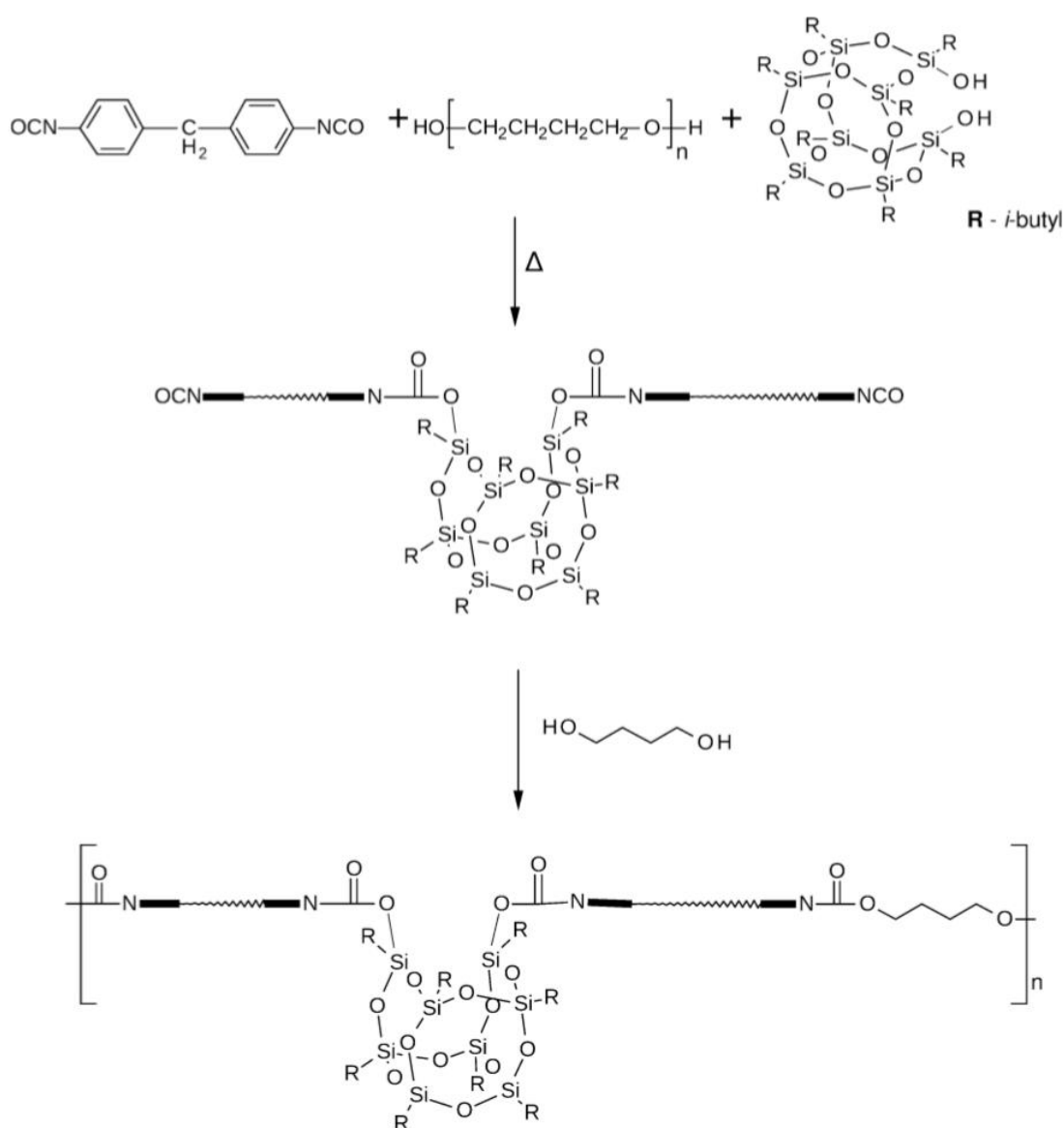
Σχήμα 2-12 Διάγραμμα Arrhenius για τους μηχανισμούς α και α' για τις τρεις μήτρες και επιλεγμένα υβριδικά συστήματα.

Συνοψίζοντας, αυτή τη φορά η εισαγωγή σωματιδίων επηρεάζει ελαφρώς τη συνεργατική δυναμική της μαλακής φάσης, με δύο τρόπους. Άμεσα, οι αλληλεπιδράσεις POSS και αλυσίδων μειώνουν την κινητικότητα και αυξάνουν την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Αυτό είναι πιο έντονο σε δείγματα με μεγάλο μοριακό βάρος της μαλακής φάσης. Έμμεσα, η πρόσδεση σωματιδίων μειώνει των διαχωρισμό μικροφάσεων: τα μαλακά και σκληρά τμήματα αναμιγνύονται και η δυναμική γίνεται πιο αργή σε σχέση με την καθαρή μήτρα, με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης να αυξάνει. Αυτή η συμπεριφορά κυριαρχεί σε δείγματα με μικρό μοριακό βάρος της μαλακής φάσης.

Οι ουρικοί δεσμοί (σύστημα PU/DIA-POSS), έχουν υψηλότερη τάση να κάνουν δεσμούς υδρογόνου και τελικά ενισχύουν το διαχωρισμό μικροφάσεων. Για υλικά με μεγάλο μοριακό βάρος, τα υβρίδια έχουν μεγαλύτερο βαθμό διαχωρισμού μικροφάσεων και επιταχύνουν τη δυναμική, μειώνοντας την T_g . Για χαμηλό μοριακό βάρος, ο ουρικός δεσμός ενισχύει τον α' και, ως αποτέλεσμα, παρατηρούμε αύξηση στην T_g , αν και ο χρόνος αποκατάστασης των α και α' δεν επηρεάζεται σημαντικά.

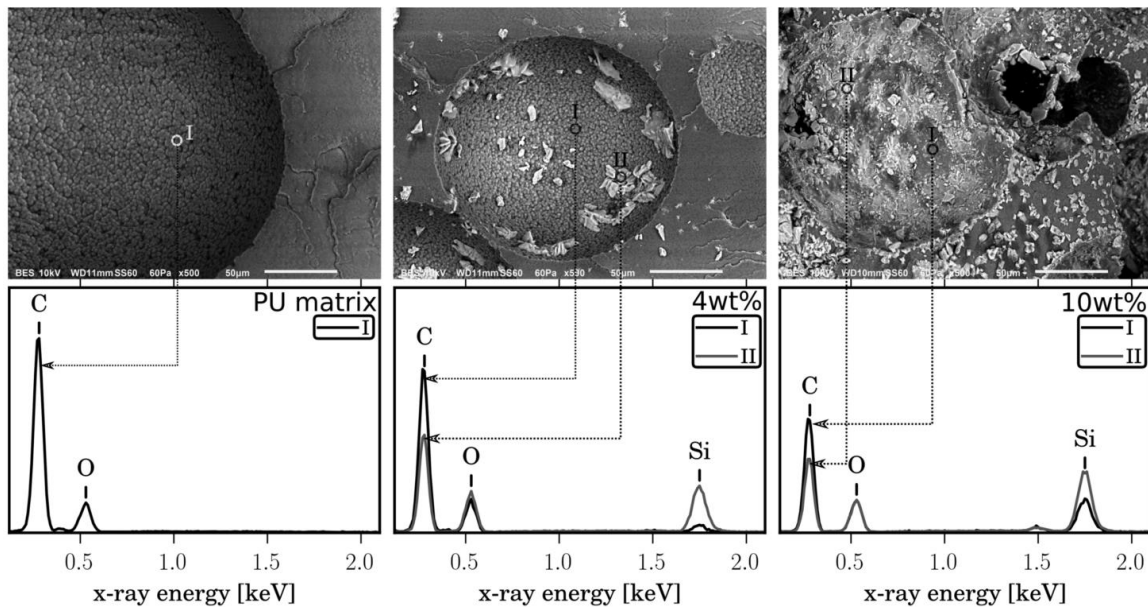
2.1.5 -Υβριδικά συστήματα πολουρεθάνης με μαλακή φάση PTMG (1400 g/mol) και σωματίδια POSS κατά μήκος της κύριας αλυσίδας.

Σε επόμενη εργασία, ακολουθήθηκε διαφορετική αρχιτεκτονική κατά τη σύνθεση. Αυτή τη φορά, τα σωματίδια POSS βρίσκονται κατά μήκος της αλυσίδας, αποτελώντας δομικό κομμάτι της. Η διαδικασία της σύνθεσης φαίνεται στο Σχήμα 2-13. Ξανά, χρησιμοποιήθηκε PTMG 1400 g/mol ως μαλακή φάση, MDI ως σκληρή φάση και BD ως επεκτάτης αλυσίδας. Σωματίδια ντισιλανολισομπουτιλ POSS (disilanol isobutyl POSS – *DSI-POSS*) αντικατέστησαν μέρος του επεκτάτη αλυσίδας και προστέθηκαν σε ποσοστά 2-10%. Ο ποσοστό της μαλακής φάσης είναι πάντα 50%. Το POSS αυτό έχει υδροξύλια σε δύο από τις κορυφές του τα οποία μπορούν να σχηματίσουν ουρεθανικούς δεσμούς.



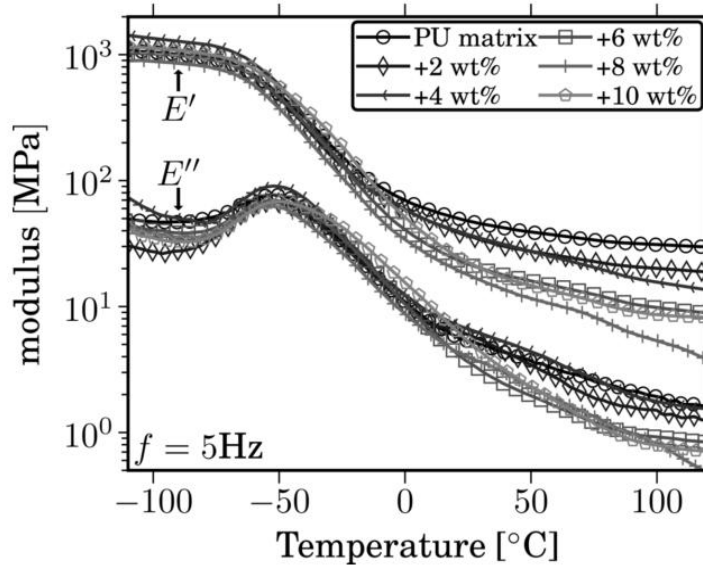
Σχήμα 2-13 Χημική αναπαράσταση της σύνθεσης δοκιμίων πολουρεθάνης/*DSI-POSS*. Οι δομές *POSS* βρίσκονται κατά μήκος της κύριας αλυσίδας [12].

Μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης SEM, παρατηρήθηκε ότι όλα τα δοκίμια είχαν ένα δίκτυο συνδεδεμένων πόρων, οι οποίοι έγιναν πιο πυκνοί και με πιο τυχαίο σχήμα στα υβριδικά συστήματα με μεγαλύτερες περιεκτικότητες (Σχήμα 2-14). Για υβρίδια με περισσότερο από 4% DSI-POSS παρατηρείται ακόμα μία φάση (γκρι φάση στο Σχήμα 2-14) με σχήμα λαμέλας τάξης μεγέθους μικρομέτρων, ακτινικά τακτοποιημένη μέσα σε ένα σφαιρουλίτη. Αυτή η φάση, εντοπίζεται τόσο στους πόρους όσο και στην τομή της επιφάνειας, και, όπως έδειξε το EDS, είναι πιο πλούσια σε σωματίδια POSS απ' ότι οι υπόλοιπες περιοχές. Όπως επιβεβαιώθηκε, δεν πρόκειται για κρύσταλλο μη αντιδρώντων POSS. Ένας καθαρός κρύσταλλος POSS παρατηρήθηκε σε άλλη περιοχή. Καθώς κατά τη σύνθεση η επέκταση της αλυσίδας της πολυουρεθάνης με σωματίδια POSS έγινε σε διαφορετικό χρόνο απ' ό,τι η επέκταση με BD, υποψιαζόμαστε ότι έχουμε δύο διαφορετικές πολυουρεθάνες – μία επεκτεταμένη με BD και μία με POSS – οι οποίες δεν είναι πλήρως διαλυτές μεταξύ τους. Επιπλέον, οι ουρεθανικές ομάδες της δεύτερης φάσης, λόγω των «ογκωδών σωματιδίων» που εισάγαμε, δεν θα καταφέρουν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου και άρα, σκληρές περιοχές.



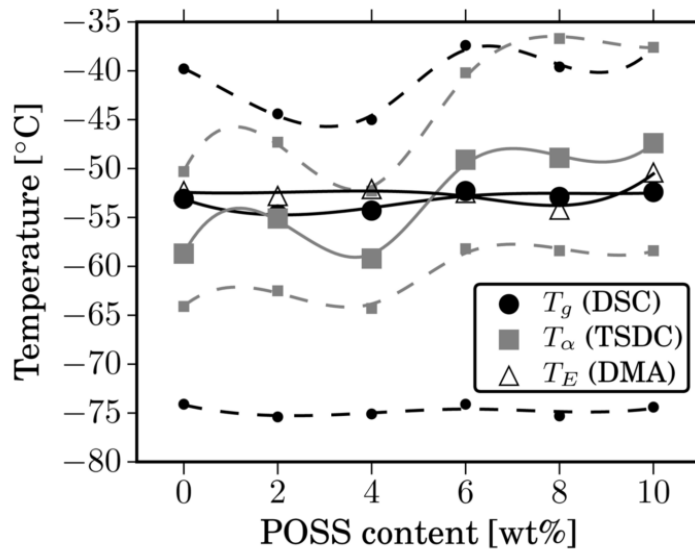
Σχήμα 2-14 Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας για καθαρή πολυουρεθάνη και υβριδικά συστήματα με 4 και 10% DSI-POSS. Η μπάρα κλίμακας αντιστοιχεί στα 50 μm. Σε σημεία που τονίζονται στην εικόνα καταγράφηκε και φάσμα ακτίνων Χ για τη διερεύνηση της σύστασης συγκεκριμένων περιοχών.

Από μετρήσεις DMA (Σχήμα 2-15), παρατηρήθηκε ότι το ελαστικό μέτρο E' μειώνεται σε θερμοκρασίες άνω της T_g με την προσθήκη σωματιδίων κατά ένα παράγοντα 3. Σε θερμοκρασίες κάτω της T_g , τα υβριδικά συστήματα έχουν μεγαλύτερες τιμές ελαστικού μέτρου από την μήτρα. Φαίνεται πως, ενώ κατά την υαλώδη κατάσταση του υλικού η απόκριση στην εξωτερικά επιβαλλόμενη τάση εξαρτάται από την δυναμική – η οποία είναι ενισχυμένη στα υβριδικά συστήματα, κατά την ελαστική κατάσταση, η σκληρότητα εξαρτάται από την πυκνότητα των φυσικών σταυροδεσμών, δηλαδή των σκληρών περιοχών, οι οποίες είναι απύσες στα υβριδικά συστήματα, όπως περιγράφηκε παραπάνω.



Σχήμα 2-15 Θερμογράμματα DMA για συχνότητα ταλάντωσης 5 Hz για όλα τα δείγματα.

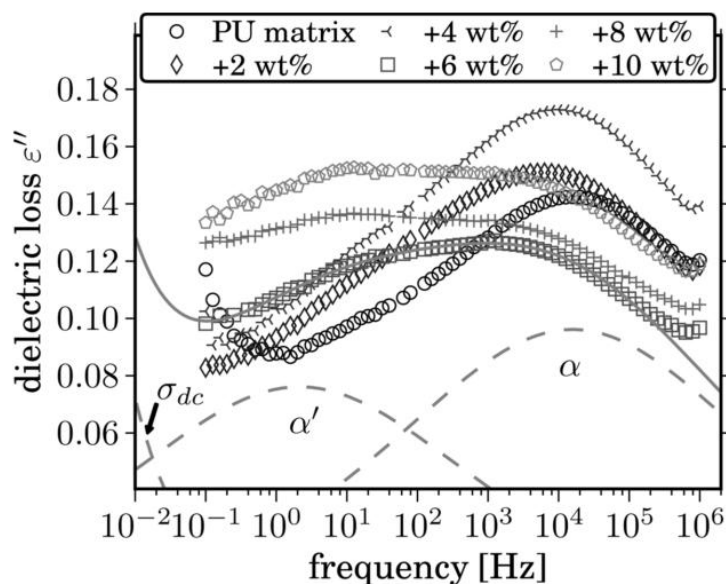
Η θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης όπως καταγράφηκε από το DSC και το DMA, δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την περιεκτικότητα σε DSI-POSS (Σχήμα 2-16). Αντίθετα, από το TSDC φαίνεται να αυξάνει η T_g κατά 10 °C, γεγονός που δικαιολογεί η ύπαρξη του μηχανισμού α' και η αντίστοιχη αύξηση της έντασής του, όπως θα φανεί στη συνέχεια.



Σχήμα 2-16 Τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης για όλα τα δείγματα PU/DSI-POSS όπως καταγράφηκαν με τρεις διαφορετικές τεχνικές. Οι διακεκομμένες γραμμές σηματοδοτούν την έναρξη και το τέλος του βήματος της μετάβασης για το DSC και τα όρια στο 90% του ύψους της κορυφής για το TSDC.

Στις διηλεκτρικές μετρήσεις εστιάζουμε στα αποτελέσματα που έχουν να κάνουν με την δυναμική υαλώδη μετάβαση. Στο Σχήμα 2-17 παρουσιάζονται φάσματα διηλεκτρικών απωλειών για την μήτρα και τα υβριδικά συστήματα στους -15 °C, όπου ο α-μηχανισμός είναι στο παράθυρο συχνοτήτων που παρακολουθούμε. Σε όλα τα δείγματα παρακολουθούμε και έναν δεύτερο μηχανισμό, πιο αργό από τον α, τον α'. Αυτός ο μηχανισμός, που στην καθαρή πολυουρεθάνη σχετίζεται με την πιο αργή κινητική των αλυσίδων στα όρια σκληρών/μαλακών περιοχών, φαίνεται να ενισχύεται σημαντικά στα νανοσύνθετα. Για την ανάλυση των φασμάτων

έγινε προσαρμογή κατάλληλων μοντέλων. Συγκεκριμένα, για τους μηχανισμούς χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Cole-Cole όπου καταγράφηκε η ισχύς $\Delta\epsilon$ και η παράμετρος σχήματος α_{cc} . Επίσης, έγινε χρήση ενός επιπλέον όρου αγωγιμότητας, ώστε να περιγραφεί η αύξηση του σήματος σε χαμηλές συχνότητες.



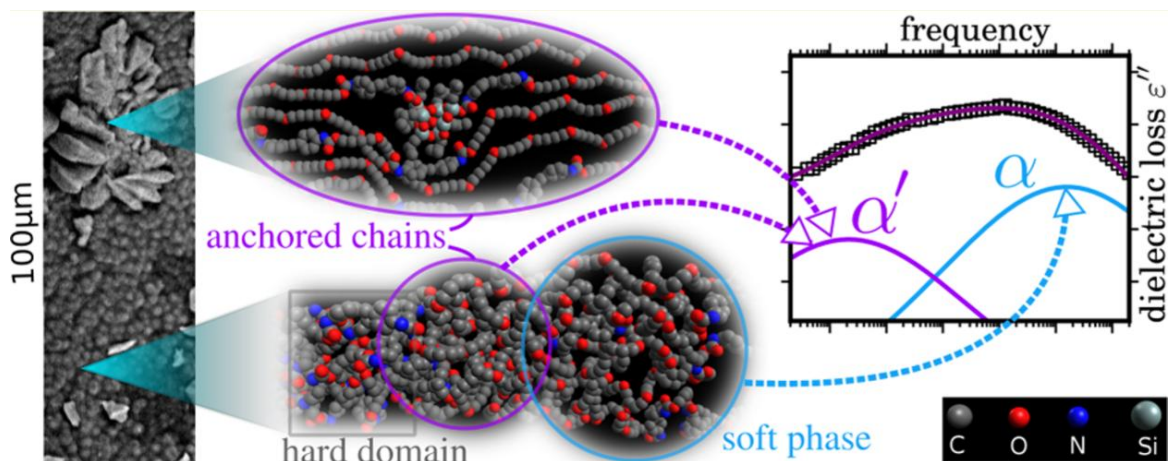
Σχήμα 2-17 Συγκριτικό διάγραμμα διηλεκτρικών απωλειών στους -15°C για όλα τα δείγματα. Παρουσιάζεται και παράδειγμα προσαρμογή καμπυλών για το υβριδικό σύστημα με 6% DSI-POSS.

Για κανέναν από τους δύο μηχανισμούς δεν παρατηρήθηκε επιρροή των DSI-POSS στο χρόνο αποκατάστασης. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η ανάλυση ως προς την ισχύ των δύο μηχανισμών. Καθώς τα υλικά είναι πορώδη – και αυτό επηρεάζει τις απόλυτες τιμές του σήματος που καταγράφηκε – μία απευθείας σύγκριση των τιμών που υπολογίστηκαν δε θα ήταν σωστή. Γι' αυτό κανονικοποιήθηκε η ισχύς $\Delta\epsilon'$ του α' ως προς την συνολική ισχύ και των δύο μηχανισμών σε κάθε δείγμα $\Delta\epsilon_{\text{tot}} = \Delta\epsilon + \Delta\epsilon'$. Ο λόγος $\Delta\epsilon'/\Delta\epsilon_{\text{tot}}$ αντιστοιχεί στη σχετική συνεισφορά του α' στη συνολική ισχύ των δύο μηχανισμών. Παρατηρούμε (Πίνακας 2-1) ότι, ενώ στην καθαρή μήτρα ο α' αντιστοιχεί μόνο στο 20% της συνολικής ισχύος, η τιμή αυτή φτάνει πάνω από το 50% στα υβριδικά συστήματα με 8 και 10% DSI-POSS. Η παράμετρος σχήματος α_{cc} σχετίζεται με το εύρος της κορυφής, άρα με την κατανομή των χρόνων αποκατάστασης στο σύστημα. Μια πιο πλατιά κορυφή (με τη τιμή του α_{cc} να πλησιάζει στο 0) εκφράζει έμμεσα ένα λιγότερο ομοιογενές περιβάλλον. Παρατηρούμε ότι, ενώ το εύρος του μηχανισμού α παραμένει ανεπηρέαστο από το περιβάλλον του, το εύρος του α' αυξάνει στα υβριδικά συστήματα.

Πίνακας 2-1 Η κανονικοποιημένη ισχύς του α' και οι παράμετροι σχήματος για τους μηχανισμούς α και α' στους -15°C .

DSI-POSS (wt %)	$\Delta\epsilon'/\Delta\epsilon_{\text{tot}}$	α_{cc}	α'_{cc}
0	0.20	0.27	0.35
2	0.33	0.26	0.25
4	0.32	0.27	0.25
6	0.43	0.25	0.26
8	0.56	0.27	0.24
10	0.54	0.25	0.24

Το συμπέρασμα ως προς την προέλευση του α' , είναι ότι αποτελεί υπέρθεση δύο διαφορετικών φαινομένων. Στις περιοχές όπου η μήτρα είναι ανεπηρέαστη από τα σωματίδια, ο α' εκφράζει την καθυστερημένη δυναμική των αλυσίδων που βρίσκονται στα όρια των σκληρών περιοχών. Επιπλέον συνεισφορά στον μηχανισμό, υπάρχει από τις περιοχές που είναι πλούσιες σε σωματίδια POSS, πράγμα που δικαιολογεί και τη μεγαλύτερη διασπορά των χρόνων αποκατάστασης στα υβριδικά συστήματα. Εκεί, έχουμε καθυστερημένη δυναμική στις αλυσίδες που είναι δεμένες πάνω στα σωματίδια. Η εικόνα που προτείνεται για τη μικροδομή του συστήματός μας φαίνεται στο Σχήμα 2-18.



Σχήμα 2-18 Αναπαράσταση της δομής που προτείνεται για τη μορφολογία βάσει των παρατηρήσεων μέσω SEM και DRS.

Συνοψίζοντας, σε αυτή τη παράγραφο, είχαμε σωματίδια POSS κατά μήκος της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς που λειτούργησαν ως επεκτάτες αλυσίδας, αντικαθιστώντας μέρος της βουτανοδιόλης. Αυτό οδήγησε στη δημιουργία δύο φάσεων, μη διαλυτών η μία στην άλλη, όπου η πρώτη αποτελούταν από πολυουρεθάνη εκτεταμένη με βουτανοδιόλη και η δεύτερη από πολυουρεθάνη εκτεταμένη με σωματίδια POSS. Η δεύτερη φάση σχηματίζει μεγάλες αλλά ασταθείς κρυσταλλικές δομές. Ο χρόνος αποκατάστασης των συνεργασιακών μηχανισμών δεν επηρεάζεται από τα σωματίδια κατά μήκος της αλυσίδας, όμως η ισχύς του α' -μηχανισμού αυξάνει λόγω της παρουσία του POSS. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης δεν επηρεάζεται από την παρουσία των σωματιδίων, αλλά το ελαστικό μέτρο μειώνεται λόγω της πιο μαλακής εκτεταμένης με POSS, φάσης.

2.1.6 - Προέλευση δευτερευόντων μηχανισμών

Σε όλα τα συστήματα πολυουρεθάνης που μελετώνται σε αυτή τη διατριβή, παρατηρούνται δύο δευτερεύοντες μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας, οι β και γ . Ο γ -μηχανισμός σχετίζεται με τοπικές κινήσεις μεθυλενίων $(CH_2)_n$ [74] και ο β -μηχανισμός με προσανατολισμό πολικών καρβονικών ομάδων που έχουν μόρια νερού προσδεδεμένα πάνω τους [11]. Σε κανένα σύστημα δεν παρατηρείται επιρροή του εγκλείσματος ή του μοριακού βάρους της μαλακής φάσης στους χρόνους χαλάρωσης που μετράμε.

Ο γ -μηχανισμός μετράται με ένα στατιστικό εύρος παραμέτρων ενέργειας ενεργοποίησης ($E_{act}= 0.34-0.39$, $\log f_0=14.7-15.4$) [10,74,75], ενώ ο β -μηχανισμός παρουσιάζει μεγαλύτερο εύρος. Αυτό αντανακλά, κατά πάσα πιθανότητα, τα διαφορετικά επίπεδα υδάτωσης των δειγ-

μάτων που μελετώνται, καθώς τα μόρια νερού δρουν ως φορείς πολικότητας για τον β-μηχανισμό.

2.1.7 -Συνοψιση αποτελεσμάτων και ανάγκη για περαιτέρω μελέτη

Στις δουλειές που εξετάσαμε μελετήθηκε λεπτομερώς η μορφολογία και η δυναμική σε υβριδικά συστήματα πολυουρεθάνης με POSS, όπου τα σωματίδια, είτε «κρέμονταν» είτε βρίσκονταν κατά μήκος της κύριας αλυσίδας. Σε όλες τις περιπτώσεις η μήτρα είναι μια απλή πολυουρεθάνη, με PTMG ως μαλακή φάση, MDI ως σκληρή φάση και βουτανοδιόλη (BD) ως επεκτάτη αλυσίδα, η οποία αντικαταστάθηκε μερικώς από τα σωματίδια POSS στα υβρίδια. Σε όλες τις περιπτώσεις, παρατηρήθηκε μια μέτρια επιβράδυνση της δυναμικής, η οποία έχει διαφορετική προέλευση κάθε φορά. Στα «κρεμασμένα» POSS, η καθυστέρηση ενισχύθηκε με δύο τρόπους από τα σωματίδια: άμεσα μέσω απ' ευθείας αλληλεπιδράσεων σωματιδίνω/μήτρας και έμμεσα από τον μικρότερο διαχωρισμό μικροφάσεων που προκάλεσαν. Στην περίπτωση των σωματιδίων κατά μήκος της αλυσίδας, η πολυουρεθάνη που είχε επεκταθεί με σωματίδια POSS, δημιούργησε ξεχωριστή φάση με τη δικιά της δυναμική. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης δεν επηρεάστηκε, καθώς η προέλευση της είναι η πολυουρεθάνη επεκτεταμένη με βουτανοδιόλη, η δομή της οποίας δεν άλλαξε. Οι δευτερεύοντες μηχανισμοί δεν επηρεάστηκαν σε καμία περίπτωση.

Τα περιθώρια για αύξηση της τεχνολογικής αξίας των πολυουρεθανών παραμένουν ανοιχτά. Ο διαχωρισμός μικροφάσεων παίζει κεντρικό ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες και στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, παράμετροι που καθορίζουν άμεσα τη χρησιμότητα αυτών των υλικών. Υπάρχουν ακόμα δύο πιθανοί τρόποι προσθήκης POSS στη πολυουρεθάνη που δεν έχουμε μελετήσει: i) ως χημικό σταυροδεσμό και ii) με απλή ανάμιξη. Ο χημικός σταυροδεσμός, δηλαδή η χρήση σωματιδίων POSS με πολλές δραστικές ομάδες που θα συνδέουν πολλές αλυσίδες της πολυουρεθάνης μαζί, θα μπορούσε να αυξήσει σημαντικά τη μηχανική αντοχή δίχως να επηρεάσει τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά της μήτρας. Αντίστοιχα, η απλή ανάμιξη με POSS, θα μπορούσε δυνητικά να διευκολύνει τη δυναμική μειώνοντας την T_g , και να αυξήσει το διαχωρισμό μικροφάσεων χωρίς να περιπλέξει σύνθετες αρχιτεκτονικές και διαδικασίες σύνθεσης. Σε όλα αυτά, σημαντική παράμετρος είναι η διαλυτότητα των POSS στη μήτρα, καθώς τόσο στα προηγούμενα συστήματα όσο και στη βιβλιογραφία, παρατηρήσαμε ένα ανώτερο ποσοστό διαλυτότητας, κάτω του 10 wt%.

Από καθαρά επιστημονική οπτική, στις μελέτες του εργαστηρίου αλλά και στη σχετική βιβλιογραφία, παρατηρείται ένα κενό στη γνώση σχετικά με την ακριβή προέλευση του α' -μηχανισμού στις πολυουρεθάνες και στην, ακόμα και τεχνολογική, αξία του. Παρατηρήσαμε ότι οι μεγάλες αλλαγές στον α' -μηχανισμό στο σύστημα PU/DSI-POSS, έδωσαν ήδη πολύ διαφορετικές τιμές $T_{g,TSDC}$ σε σχέση με την αντίστοιχη $T_{g,DSC}$. Αυτό μας υποψιάζει ότι, οι μεγάλες διαφορές σε τιμές T_g που υπολογίζονται διηλεκτρικά και θερμιδομετρικά, σχετίζονται κάπως με αυτούς τους διεπιφανειακούς μηχανισμούς α' , που εντοπίζονται σε διάφορα νανοσύνθετα πολυμερή.

Οι παραπάνω λόγοι μας ωθούν να διερευνήσουμε περισσότερο τα διάφορα υβρίδια πολυουρεθάνης. Θα μελετήσουμε τις διαφορετικές αρχιτεκτονικές σύνθεσης που αναφέρθηκαν, αλλά και θα κάνουμε χρήση διαφορετικής σκληρής φάσης, για να διασαφηνιστεί πως αυτό

Υβριδικά συστήματα πολυουρεθάνης/POSS

θα επηρεάσει το διαχωρισμό μικροφάσεων και τον μηχανισμό α'. Τέλος θα συζητήσουμε συγκριτικά τα διάφορα συστήματα.

Ενότητα 2.2 Υβριδικά συστήματα πολυουρεθάνης με μαλακή φάση PTMG ($M_w = 1400 \text{ g/mol}$) και σωματίδια POSS ως χημικοί σταυροδεσμοί

2.2.1 -Εισαγωγή

Στις μελέτες που αναφέρθηκαν στην Ενότητα 2.1, εξετάστηκαν λεπτομερώς η μορφολογία και η δυναμική, σε υβριδικά συστήματα πολυουρεθάνης/POSS, όπου τα σωματίδια, είτε κρέμονταν από την κύρια αλυσίδα, είτε βρίσκονταν κατά μήκος της. Σε όλες τις περιπτώσεις, παρατηρήθηκε μια μέτρια καθυστέρηση της δυναμικής, με διαφορετική προέλευση κάθε φορά. Στα συστήματα όπου τα σωματίδια κρέμονται, η δυναμική έγινε πιο αργή λόγω ενίσχυσης της μήτρας από τα σωματίδια, αλλά και λόγω της ελάττωσης του διαχωρισμού μικροφάσεων. Στην περίπτωση των σωματιδίων που βρίσκονταν κατά μήκος της αλυσίδας, η πολυουρεθάνη που είχε επεκταθεί με POSS αντί για BD, έκανε τη δική της φάση και είχε τη δική της δυναμική.

Αρκετές δημοσιεύσεις, ακολουθώντας διαφορετικές τεχνικές χημικής σύνθεσης, αναφέρουν συστήματα πολυουρεθάνης ή πολυουρίας με POSS να λειτουργούν ως χημικοί σταυροδεσμοί, π.χ. octa-aminophenyl-POSS με ένα συμπολυμερές πολυουρεθάνης [76], octavinyl-POSS με ένα προ-πολυμερές πολυουρεθάνης [77], trisilanolphnyl-POSS με ένα προ-πολυμερές πολυουρίας [78], octa-isocyanate-POSS με πολυουρεθάνη [79]. Η αύξηση στην T_g των συστημάτων που έχουν σταυροδεθεί με POSS, αποδίδεται σε νανο-ενίσχυση και περιορισμό της κινητικότητας, λόγω περιορισμών που επιβάλλει το σταυροδέσιμο. Στην περίπτωση των δικτύων PU/POSS, τα σωματίδια τείνουν να συσσωματωθούν, γεγονός που ανταγωνίζεται την ενίσχυση λόγω δημιουργίας POSS σταυροδεσμών. Το ελαστικό μέτρο στην υαλώδη και ελαστική περιοχή, τείνει να αυξηθεί με την εισαγωγή POSS, λόγω ενίσχυσης και σταυροδεσμών [76–78]. Πάνω από μια κρίσιμη περιεκτικότητα παρατηρείται συσσωμάτωση [76,77] αλλά και διάσπαση του διαχωρισμού μικροφάσεων της πολυουρεθάνης, με αποτέλεσμα η σκλήρυνση της μήτρας να σταματά.

Ο μηχανισμός που ελέγχει τη μοριακή δυναμική και τις μηχανικές ιδιότητες σε τόσο περίπλοκα συστήματα, είναι σύνθετος και όχι πάντα ξεκάθαρος. Θα πρέπει να αναλογιστούμε παραμέτρους, όπως την ενίσχυση σε νανοκλίμακα, αλλαγές στην τοπολογία του δικτύου και φυσικά αλλαγές στο διαχωρισμό μικροφάσεων [68]. Ποιοι από αυτούς τους μηχανισμούς θα επικρατήσουν εξαρτάται καθαρά από τη χημική φύση των διαφόρων συστατικών του εκάστοτε συστήματος και από τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις.

Σε αυτή την ενότητα διερευνούμε την χρήση δραστικών σωματιδίων octa-OH-POSS που λειτουργούν ως ένας μεγάλος και συμπαγής σταυροδεσμός, στην ίδια ελαστομερική πολυουρεθάνη, βασισμένη στο MDI που χρησιμοποιήθηκε στις μελέτες που αναφέρθηκαν στην Ενότητα 2.1. Το αποτέλεσμα είναι υβριδικά συστήματα πολυουρεθάνης/octa-OH-POSS. Μελετούμε την μορφολογία και τη μοριακή τους δυναμική μέσω ενός συνδυασμού μετρήσεων μικροσκοπίας, περίθλασης ακτίνων X, πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, θερμικής ανάλυσης και διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.

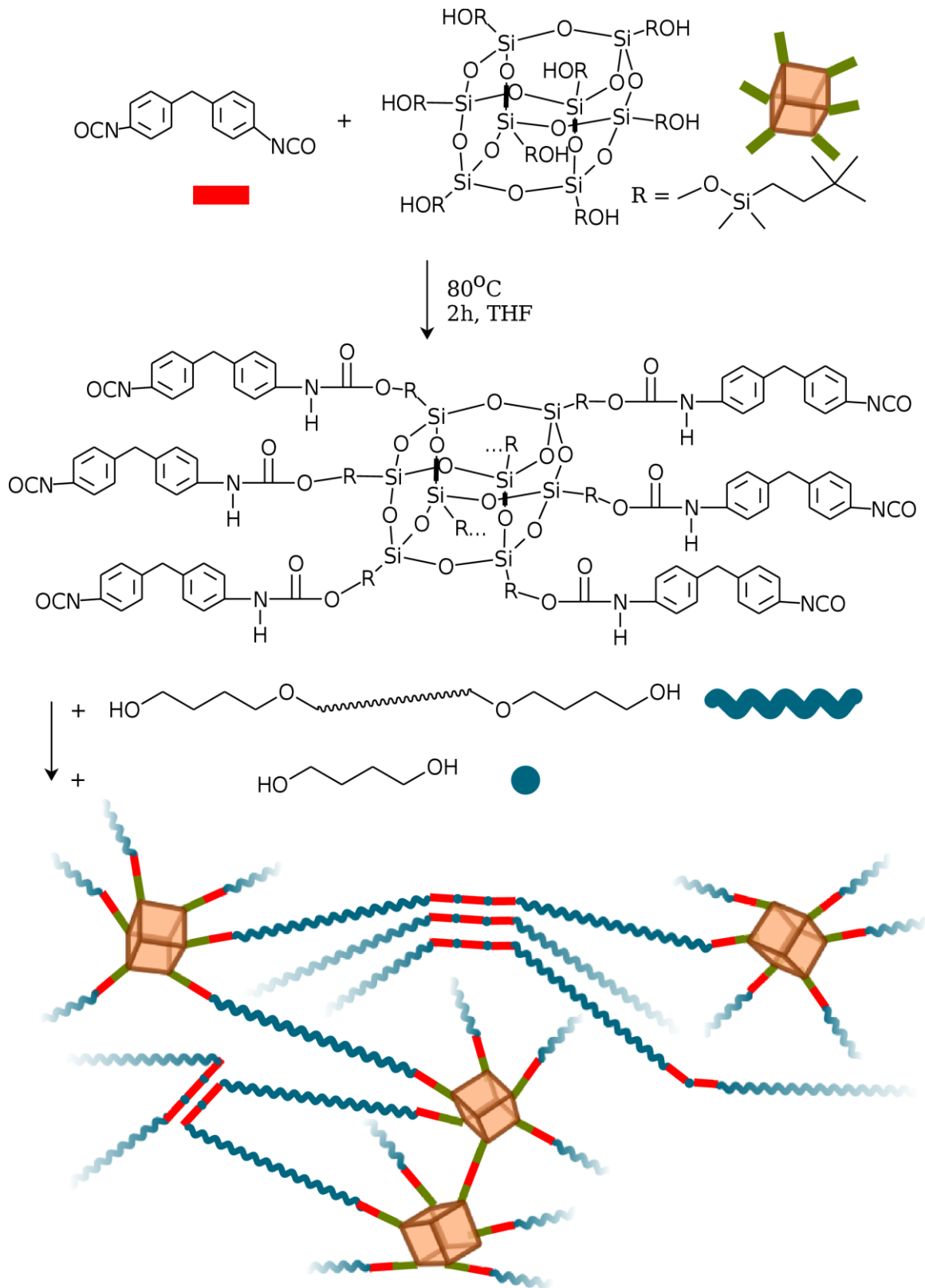
2.2.2 -Σύνθεση των δοκιμών

Η σύνθεση των δοκιμών πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Χημείας του Πολυτεχνείου Κρακοβίας (Πολωνία), υπό την εποπτεία του καθηγητή Krzysztof Pielichowski. Χρησιμοποιήθηκε 4,4'-Diphenylmethane diisocyanate (MDI, Sigma-Aldrich) για τη σκληρή φάση, poly(tetramethylene glycol) (PTMG, Invista), με μέσο μοριακό βάρος 1400 g/mol ως μαλακή φάση και 1,4-butanediol (BD, Sigma Aldrich) ως επεκτάτης αλυσίδας. Η δομή octa(3-hydroxy-3-methylbutyldimethylsiloxy) POSS (octa-OH-POSS, Hybrid Plastics Ltd.) χρησιμοποιήθηκε ως έγκλεισμα. Στα polyether diol, BD και octa-OH-POSS, προηγήθηκε ξήρανση για 10 ώρες υπό κενό πριν την αντίδραση. Anhydrous tetrahydrofuran (THF, POCH) χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης.

Πίνακας 2-2 Μάζα αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση των υβριδικών ελαστομερών.

Περιεκτικότητα POSS (wt%)	MDI (g)	PTMG (g)	octa-OH-POSS (g)
0	11.80	15.00	0.00
2	11.34	15.00	0.60
4	10.74	15.00	1.20
6	10.14	15.00	1.80
8	9.54	15.00	2.40
10	8.94	15.00	3.00

Υβριδικά ελαστομερή πολυουρεθάνης/octa-OH-POSS ετοιμάστηκαν σε περιεκτικότητες POSS 0-10 wt%. Τα υβριδικά δοκίμια ετοιμάστηκαν σε ποσότητα 30 g, με τη σύνθεση που περιγράφεται στον Πίνακα 2-2. Η σύνθεση έγινε σε δύο βήματα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-19: το MDI θερμάνθηκε στους 70 °C και του προστέθηκε διάλυμα octa-OH-POSS σε 2 mL THF. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου στους 80 °C για δύο ώρες, ώστε να παρασκευαστεί το MDI-octa-OH-POSS *προ-πολυμερές* και να εξατμιστεί το THF. Στο δεύτερο στάδιο, το προ-πολυμερές αναμίχθηκε με τις κατάλληλες ποσότητες PTMG και BD. Η μαλακή φάση αποτελεί σταθερά το 50% του τελικού υβριδικού συστήματος, ενώ η ποσότητα BD υπολογίστηκε έτσι ώστε να αντιδράσουν όλες οι ελεύθερες ομάδες MDI. Η διαδικασία αυτή επέτρεψε όλες τις ομάδες OH των POSS να αντιδράσουν επιτυχώς με τα μονομερή του MDI. Το τελικό ρευστό υλικό έμεινε στους 80 °C για 18 ώρες ώστε να σκληρύνει.

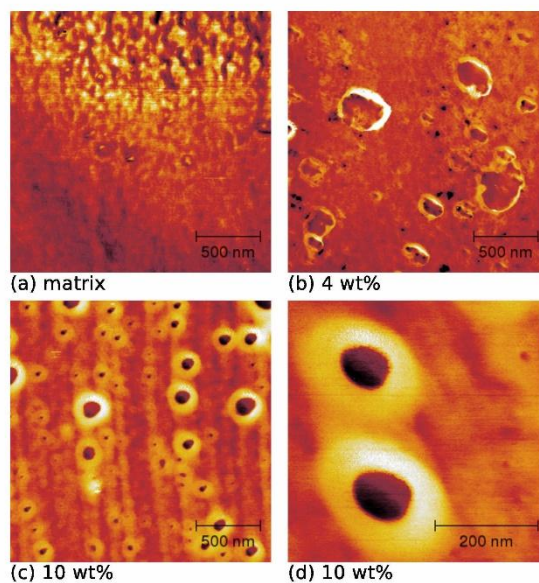


Σχήμα 2-19 Χημική αναπαράσταση της σύνθεσης δοκιμίων πολυουρεθάνης/OCTA-POSS και σκίτσο του αναμενόμενου σύνθετου δικτύου. Οι δομές POSS λειτουργούν ως χημικοί σταυροδεσμοί, συνδέοντας διαφορετικές δομές.

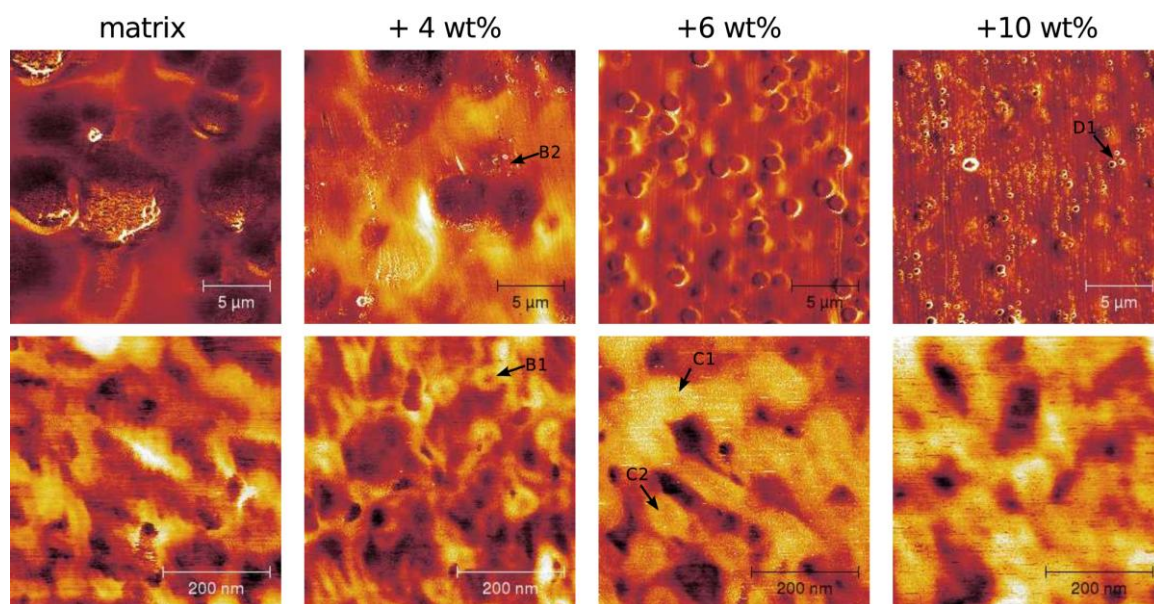
2.2.3 -Αποτελέσματα

Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)

Στο Σχήμα 2-21, βλέπουμε εικόνες AFM για μικροτομημένες επιφάνειες της μήτρας και επιλεγμένων υβριδίων. Σε αυτές τις εικόνες, οι σκληρές περιοχές εμφανίζονται πιο φωτεινές από τις ελαστικές περιοχές. Η πάνω σειρά στο σχήμα, δείχνει εικόνες σε χαμηλή μεγέθυνση. Ξεκινώντας με την μη τροποποιημένη μήτρα, παρατηρούμε στρογγυλές δομές 3-6 μm, οι οποίες περιέχουν υλικό που παρουσιάζει διαχωρισμό μικροφάσεων. Αυτές οι δομές, είναι διεσπαρμένες σε μια ομοιόμορφη συνεχή φάση, που παρουσιάζει λιγότερο διαχωρισμό μικροφάσεων. Αυτό φαίνεται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στο Σχήμα 2-20a, όπου παρατηρούμε τα όρια αυτών των δομών. Μέσα στις στρογγυλές δομές, οι σκληρές φάσεις (φωτεινές περιοχές, κάτω σειρά στο Σχήμα 2-21) σχηματίζουν μακρόστενες δομές με διάμετρο 30-40 nm.



Σχήμα 2-20 Εικόνες φάσης AFM που παρουσιάζουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των υλικών. (a) Υψηλή μεγέθυνση στα όρια μιας στρογγυλής δομής της μήτρας όπου φαίνεται η διαφορά στο βαθμό του διαχωρισμού μικροφάσεων εντός και εκτός των ορίων. (b) ακανόνιστα σωματίδια διεσπαρμένα στη συνεχή φάση του 4% υβριδίου, (c) παρατήρηση μια σειράς «σάκων» που περιέχουν POSS για το 10% υβρίδιο, (d) οι ίδιοι σάκοι σε υψηλότερη ανάλυση.



Σχήμα 2-21 Εικόνες φάσης AFM για περιοχές $20 \times 20 \mu\text{m}$ (πάνω) και $500 \times 500 \text{nm}$ (κάτω). Στο σχήμα εμφανίζονται η καθαρή μήτρα και τα υβρίδια με 4, 6 και 10% octa-OH-POSS. Τα βέλη δείχνουν δομές οι οποίες περιγράφονται λεπτομερώς στο κείμενο.

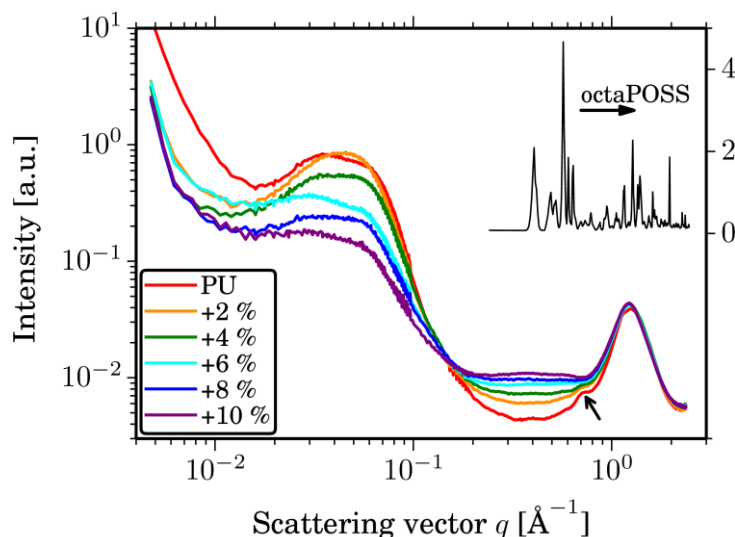
Στο υβρίδιο με 4% octa-OH-POSS, οι στρογγυλές δομές φαίνεται να μικραίνουν και να αποκτούν μια πιο σφαιρική μορφή. Οι σκληρές μακρόστενες δομές στη μεγάλη μεγέθυνση μικραίνουν σε πάχος (10-20 nm). Επίσης, παρατηρούμε κάποιες σφαιρικές σκληρές δομές, μεγέθους περίπου 45 nm, με μαλακό εσωτερικό (Σχήμα 2-21, βέλος B1). Ερμηνεύουμε αυτές τις νέες δομές ως ένα μικρό νούμερο σωματιδίων, ενωμένα με ομάδες MDI, που δημιουργούν έναν μαλακό πυρήνα και περικυκλώνονται από σκληρές περιοχές. Επισημαίνουμε πως, αν και ο πυρήνας πυριτίας του POSS είναι μια σκληρή δομή, οι οργανικές ομάδες που τον περιβάλλουν και αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της μάζας του σωματιδίου είναι αρκετά εύκαμπτες/μαλακές. Παρατηρήθηκαν επίσης μεγαλύτερα σωματίδια διεσπαρμένα στη μαλακή φάση (Σχήμα 2-21, βέλος B2 και Σχήμα 2-20b), τα οποία μάλλον σχετίζονται με περιοχές πλούσιες σε POSS.

Στο δείγμα με 6% POSS, οι δομές με τον υψηλό διαχωρισμό μικροφάσεων μειώνονται σε διάμετρο και δεν παρατηρούμε κανένα σωματίδιο στη συνεχή φάση. Μέσα στις δομές, οι σκληρές διαμήκεις σχηματισμοί είναι πιο μεγάλοι από ότι στη μήτρα και το 4% υβρίδιο. Σφαιρικές δομές (Σχήμα 2-21, βέλη C1 & C2) – πιθανότητα σχετιζόμενες με το POSS – παρατηρούνται ξανά, αλλά τώρα ο μαλακός πυρήνας είναι δυσκολότερο να διακριθεί. Παρατηρούμε την σημαντική διαφορά στη μορφολογία μεταξύ των υβριδίων με 4 και 6% POSS. Στη συνέχεια θα δούμε ότι αυτή η αλλαγή θα έχει αντίκτυπο σε όλες τις ιδιότητες που θα συζητηθούν.

Το 10% υβρίδιο έχει δομές όμοιες με του 6%. Επιπρόσθετα, παρατηρούμε μεγάλους «σάκους», 30-200 nm, με ένα μαλακό πυρήνα που περιβάλλονται από ένα σκληρό περίβλημα, και αυτό παρατηρείται σε όλες τις περιοχές που μελετήθηκαν (Σχήμα 2-21, βέλος D1 και Σχήμα 2-20c,d). Οι Tan και συνεργάτες [80], παρατήρησαν αντίστοιχους «σάκους» σε διαλύματα αστεροειδών πολυμερών με την ίδια δομή POSS ως πυρήνα, και το ερμήνευσαν ως «διαλυτοφοβικές» ή «στερεοσύνθετες» δομές λόγω συσσωμάτωσης. Στα ευρήματα αυτής της εργασίας, μπορούμε να ερμηνεύσουμε αυτή τη δομή με όμοιο τρόπο, αλλά με πολύ περισσότερες δομές POSS στον πυρήνα, σε μια μορφολογία σύμφωνη με αυτή που περιγράφηκε.

Ακτίνες Χ

Οι καμπύλες περίθλασης ακτίνων Χ παρουσιάζουν αρκετές περιοχές ενδιαφέροντος (Σχήμα 2-22). Ξεκινώντας από τους χαμηλούς κυματαριθμούς, για $q \approx 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ εμφανίζεται μια κορυφή, η οποία σχετίζεται με το διαχωρισμό μικροφάσεων και έχει παρατηρηθεί σε αρκετές πολυουρεθάνες [81–84]. Στη παρούσα φάση, θεωρήθηκε ενδιαφέρον το ότι η κορυφή φαίνεται να έχει δύο συνεισφορές. Πριν γίνει ανάλυση, πρέπει να τονίσουμε ότι η ένταση των καμπύλων περίθλασης σε αυτή την περιοχή μειώνεται κατά μία τάξη μεγέθους. Αυτή είναι μια καθαρή ένδειξη ότι το σταυροδέσιμο της μήτρας με το POSS, καταπίεσε το διαχωρισμό μικροφάσεων.



Σχήμα 2-22 Καμπύλες περίθλασης ακτίνων Χ για την μήτρα και τα υβρίδια. Περιλαμβάνεται επίσης το φάσμα των octa-OH-POSS για σύγκριση.

Περίπου στο $q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$, μια άμορφη άλως αναπτύσσεται συστηματικά με την προσθήκη POSS, η οποία σχετίζεται καθαρά με την παρουσία τους στη μήτρα. Η θέση της άλως συμπίπτει με την χαρακτηριστική κύρια κορυφή των κρυσταλλωμένων νανοσωματιδίων POSS. Μια παρόμοια αλλαγή στην κρυσταλλική κορυφή και την άλω, έχει παρατηρηθεί ξανά, όταν κοντές αλυσίδες PEG συνδέθηκαν σε ένα octa(dimethylsiloxy)-POSS υψηλής κρυσταλλικότητας [85], και μπορεί να αποδοθεί σε μικρές ή πολύ διαταραγμένες κρυσταλλικές περιοχές.

Μια φαρδιά άμορφη άλως στην περιοχή $0.7\text{-}1.8 \text{ \AA}^{-1}$ είναι συνήθης σε πολυουρεθάνες βασισμένες σε MDI [86–89] ή και άλλες [90]. Είναι χαρακτηριστικό των σκληρών δομών, και, πιθανώς, σχετίζεται με την τάξη βραχείας-κλίμακας που δημιουργούν οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των ουρεθανικών ομάδων οι οποίοι καθορίζουν το διαχωρισμό μικροφάσεων [89]. Αυτή η άλως, αποτελείται από τουλάχιστον δύο υποκορυφές, όμοια με την ανάκλαση από διαφορετικού τύπου MDI-BD κρυστάλλους [86]. Δεν παρατηρούνται οξείες κορυφές που να υποδεικνύουν ύπαρξη κρυστάλλων των σκληρών δομών.

Για τα δοκίμια με χαμηλή περιεκτικότητα σε POSS (2-4%), μια φαρδιά κορυφή εμφανίζεται στα 0.7 \AA^{-1} . Οι Koberstein και Galambos την αποδίδουν σε ανάκλαση κρυστάλλων MDI-BD, ενώ μπορεί να σχετίζεται και με τη διασπορά των σκληρών τμημάτων στην μαλακή φάση. Για υψηλές περιεκτικότητες, μια παρόμοια κορυφή εμφανίζεται σε ελαφρώς μικρότερο κυματαριθμό, αλλά σε αυτή την περίπτωση, θα πρέπει να υπολογίσουμε και συνεισφορά από την κυρίως ανάκλαση των POSS.

Οι μικρές και μεγάλες γωνίες περίθλασης των ακτίνων Χ – το όριο των δύο περιοχών είναι τα 0.1 \AA^{-1} – αντιστοιχούν σε εντελώς διαφορετικές δομές του υλικού, με τις μικρές να αντι-

στοιχούν στις περιοχές που παρουσιάζουν διαχωρισμό φάσεων, και τις μεγάλες σε αυτό που συμβαίνει εντός των προηγούμενων. Πρέπει να τονίσουμε το ότι αυτές οι δύο περιοχές δεν έχουν ξαναμετρηθεί ταυτοχρόνως από ένα μόνο όργανο. Η ανάλυση των φασμάτων γίνεται σε δύο μέρη, ξεκινώντας την προσαρμογή κατάλληλων εξισώσεων στις υψηλές γωνίες (μεγάλους κυματαριθμούς q).

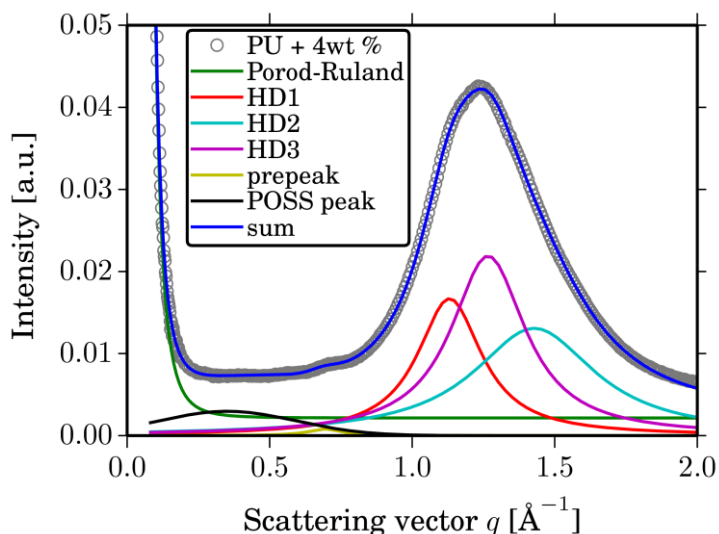
Ανάλυση σε μεγάλες γωνίες – μικρή-τάξη μεγέθους.

Στις μεγάλες τιμές του q τα διαγράμματα μειώνονται σύμφωνα με τη θεωρία Porod-Ruland [84,91]:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = \frac{K_p}{q^4} \exp(-\sigma^2 q^2) + I_b \quad 2-1$$

όπου K_p είναι μια σταθερά σχετική με το λόγο επιφάνειας όγκου των δύο φάσεων, I_b σχετίζεται με τις θερμικές διακυμάνσεις και σ είναι ένα μέτρο τους πάχους E της διεπιφανειακής περιοχής ($E \approx \sqrt{12}\sigma$). Αυτή η εξίσωση χρησιμοποιήθηκε ως υπόβαθρο για την περιοχή με μεγάλο κυματαριθμό q ($q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$).

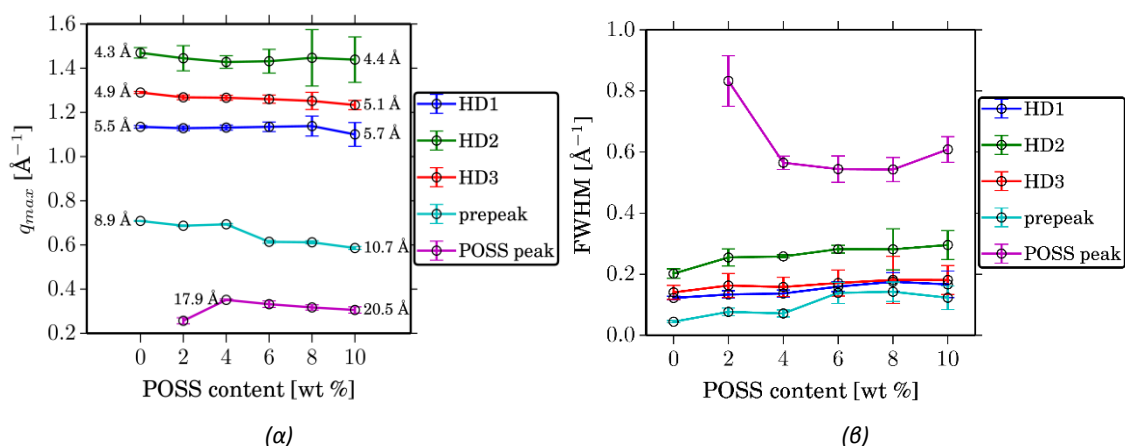
Μοντελοποιήσαμε την κύρια άμορφη κορυφή ως ένα σύνολο τριών Λορεντζιανών κορυφών. Μία ακόμα λορεντζιανή χρησιμοποιήθηκε για την μικρή κορυφή στην περιοχή των 0.7 \AA^{-1} . Η φαρδιά άλος που σχετίζεται με τα octa-OH-POSS, δεν μπορούσε να μοντελοποιηθεί από λορεντζιανό όρο, λόγω του μεγάλου της εύρους. Εντούτοις, ένας γκαουσιανός όρος έδωσε καλή σύγκλιση στη προσαρμογή. Ένα παράδειγμα της καμπύλης προσαρμογής με όλα τα συμβαλλόμενα μέρη, φαίνεται στο Σχήμα 2-23.



Σχήμα 2-23 Αποσυνέλιξη του διαγράμματος WAXS για το υβρίδιο PU + 4 wt% octa-OH-POSS, στις καμπύλες που το αποτελούν

Χρησιμοποιώντας αυτή τη προσέγγιση ποσοτικοποιούμε την θέση q_{\max} και το πλάτος των κορυφών (Σχήμα 2-24α). Η θέση των κορυφών των σκληρών δομών (Hard Domains –HD), αντιστοιχεί κατά κάποιον τρόπο στις αποστάσεις μεταξύ τους, όπως συμβαίνει στα κρυσταλλικά υλικά, στα οποία η κορυφή αντιστοιχεί σε αποστάσεις μεταξύ κρυσταλλικών επιπέδων. Εδώ είναι 4.3 , 4.9 και 5.5 \AA^{-1} αντίστοιχα. Αυτές οι θέσεις παραμένουν πρακτικά ανεπηρέαστες από την προσθήκη POSS στη μήτρα. Υποθέτουμε ότι τα σωματίδια δεν διείσδυσαν στις σκληρές περιοχές, με αποτέλεσμα αυτές να κρατήσουν την αρχική δομή τους. Εντούτοις τα σωματίδια

POSS προκαλούν αύξηση του πλάτους στις αντίστοιχες κορυφές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-24β.



Σχήμα 2-24 (α) Θέση μεγίστου q_{max} και (β) εύρος των κορυφών ακτίνων X στην περιοχή των μεγάλων q

Το μέγιστο της μικρής κορυφής στην περιοχή των 0.7 \AA^{-1} μειώνεται με μορφή σκαλοπατιού μεταξύ των υβριδίων 4 και 6 wt% (Σχήμα 2-24α). Λόγω της αναμενόμενης συνεισφοράς της κύριας κορυφής των POSS, η ερμηνεία αυτής της κορυφής είναι σημαντική. Παρόλα αυτά, μια ξαφνική αλλαγή στη μορφολογία της μαλακής φάσης παρατηρείται, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από AFM.

Κλείνοντας, σχετικά με το υπόβαθρο Porod-Ruland, είναι ενδιαφέρον να σημειώσουμε ότι η παράμετρος σ (σχετιζόμενη με το πάχος των διεπιφανειακών περιοχών) συστηματικά σύγκλιε στο μηδέν για όλα τα υλικά. Αυτό υποδεικνύει ότι το σύνορο μεταξύ σκληρών και μαλακών περιοχών είναι πολύ στενό.

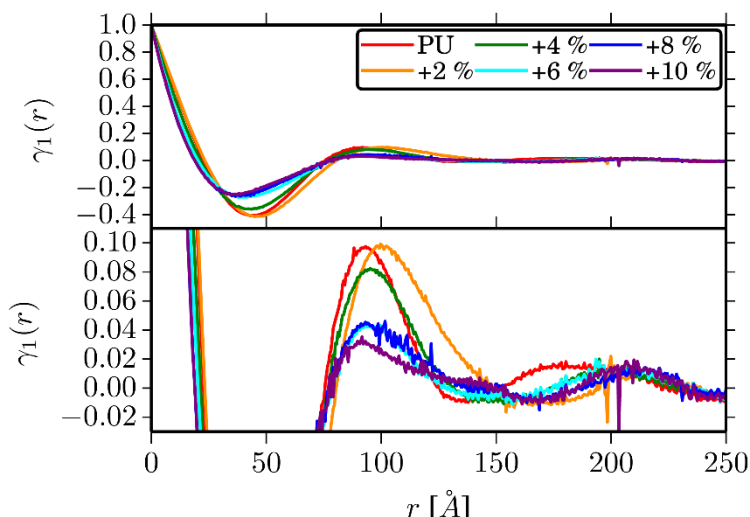
Ανάλυση σε μικρές γωνίες – μεγάλη-τάξη μεγέθους.

Για την ποσοτικοποίηση της ανάλυσης στην περιοχή των μικρών γωνιών, χρησιμοποιήσαμε την προσέγγιση «τριγώνου αυτοσυσχέτισης» (autocorrelation triangle), βασιζόμενοι στην κανονικοποιημένη συνάρτηση συσχέτισης (correlation function), που περιγράφεται με λεπτομέρεια στην αναφορά [92]. Σε αυτή τη προσέγγιση, υποθέτουμε ένα μοντέλο δομής δυο ψευδοφάσεων: μια σκληρή φάση, που αποτελείται από σκληρές δομές διεσπαρμένες σε μία μερικώς σταυροδεμένη μαλακή μήτρα PTMG, δομές MDI-BD που δεν έχουν κάνει διαχωρισμό φάσεων και POSS σταυροποιητές. Η τοποθέτηση των POSS στη μαλακή φάση δικαιολογείται βάσει των παρατηρήσεων του WAXS ότι οι αποστάσεις μεταξύ των δομών έμειναν ανεπηρέαστες από την παρουσία του.

Η συνάρτηση συσχέτισης μίας διάστασης $\gamma_1(r)$, όπου r είναι η κλίμακα μήκους στον πραγματικό χώρο, ορίζεται ως [84,92]:

$$\gamma_1(r) = \frac{\int_0^\infty I(q)q^2 \cos(qr) dq}{\int_0^\infty I(q)q^2 dq} \quad 2-2$$

Για τον υπολογισμό της $\gamma_1(r)$, αφαιρέσαμε από τις καμπύλες τις κορυφές στις μεγάλες γωνίες, όπως υπολογίστηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Η επέκταση σε μεγάλες γωνίες έγινε ακολουθώντας την εξίσωση Porod, με τις παραμέτρους που υπολογίσαμε στην προηγούμενη προσαρμογή. Οι υπολογισμένες $\gamma_1(r)$ φαίνονται στο Σχήμα 2-25.



Σχήμα 2-25 Συνάρτηση συσχέτισης μίας διάστασης όπως υπολογίστηκε για όλα τα δείγματα (πάνω) και σε ζουμ (κάτω).

Το πρώτο μέγιστο στα 100 Å αντιστοιχεί στο κύριο στοιχείο της κορυφής SAXS και μπορεί να αναφέρεται ως η «μακρά περίοδος» (Long period – LP1) των υλικών, δηλαδή η μέση απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών σκληρών περιοχών. Μια μικρότερη κορυφή (LP2) που ενισχύεται με τη προσθήκη POSS, φαίνεται στα 140 Å.

Η LP1 μειώνεται με την προσθήκη POSS (Πίνακας 2-3). Υποθέτοντας μια μορφολογία δύο ψευδο-φάσεων και ακολουθώντας την προσέγγιση αυτοσυσχέτισης τριγώνου [92], υπολογίζουμε το μέσο πάχος των σκληρών (L_{HD}) και των μαλακών (L_{SP}) δομών, όπως φαίνονται στον Πίνακα 2-3. Τα δεδομένα υποδεικνύουν, όπως είδαμε και στο AFM, ότι με τη προσθήκη POSS, οι σκληρές περιοχές γίνονται πιο λεπτές και καταλαμβάνουν λιγότερο όγκο στο υλικό. Το μέγιστο της κορυφής LP2 δεν φαίνεται καθαρά, αλλά παρατηρούμε ότι κινείται σε χαμηλότερες αποστάσεις, υποδεικνύοντας ότι οι αντίστοιχες δομές πλησιάζουν.

Πίνακας 2-3 Μορφολογικά χαρακτηριστικά της μήτρας και των υβριδίων. LP1 = η κύρια μακρά περίοδος, L_{HD} = το πάχος των σκληρών δομών, L_{SP} = το πάχος τα μαλακής φάσης, α = το κλάσμα όγκου των σκληρών δομών, Q/Q(PU) = το σχετικό Q σε σχέση με τη τιμή της μήτρας και d_{rigid} = το πάχος των σκληρών δομών όπως υπολογίστηκε από το NMR.

Περιεκτικότητα POSS (wt%)	SAXS					NMR	
	LP1 (nm)	L _{HD} (nm)	L _{SP} (nm)	α	Q/Q(PU)	(t _m ^{S,0}) ^{1/2} (s ^{1/2})	d _{rigid} (nm)
0	9.3	3.5	5.8	0.37	1	7.36	22.3
2	10.0	3.2	6.8	0.32	0.94	7.10	21.5
4	9.6	2.5	7.1	0.26	0.79	6.40	19.4
6	9.6	1.9	7.7	0.20	0.51	4.01	12.1
8	9.4	1.7	7.8	0.18	0.44	3.61	10.9
10	9.1	1.8	7.4	0.19	0.29	3.10	9.4

Τέλος, θα θέλαμε να αναφέρουμε ότι ο παρονομαστής της προηγούμενης εξίσωσης είναι το αμετάβλητο

$$Q = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq \quad 2-3$$

το οποίο αποτελεί ένα μέτρο του βαθμού διαχωρισμού μικροφάσεων (degree of microphase separation – DMS). Ένας αυστηρός υπολογισμός του DMS απαιτεί την παραδοχή της μορφολογίας δύο φάσεων και τον υπολογισμό της πυκνότητας ηλεκτρονίων των δύο μερών, ο οποίος είναι μη τετριμμένος και πέραν των στόχων αυτής της μελέτης. Εντούτοις υπολογίζουμε τα Q και τα κανονικοποιούμε με τη τιμή της μήτρας (Πίνακας 2-3). Το Q μειώνεται μονοσήμαντα μέχρι το 29% της τιμής της μήτρας, επιβεβαιώνοντας μια σημαντική μείωση του βαθμού διαχωρισμού μικροφάσεων. Η πιο μεγάλη μείωση γίνεται μεταξύ των περιεκτικότητων 4 και 6 wt%, υποδεικνύοντας μια μεγάλη μορφολογική αλλαγή, σε συμφωνία με το AFM και τα αποτελέσματα της ανάλυσης του WAXS.

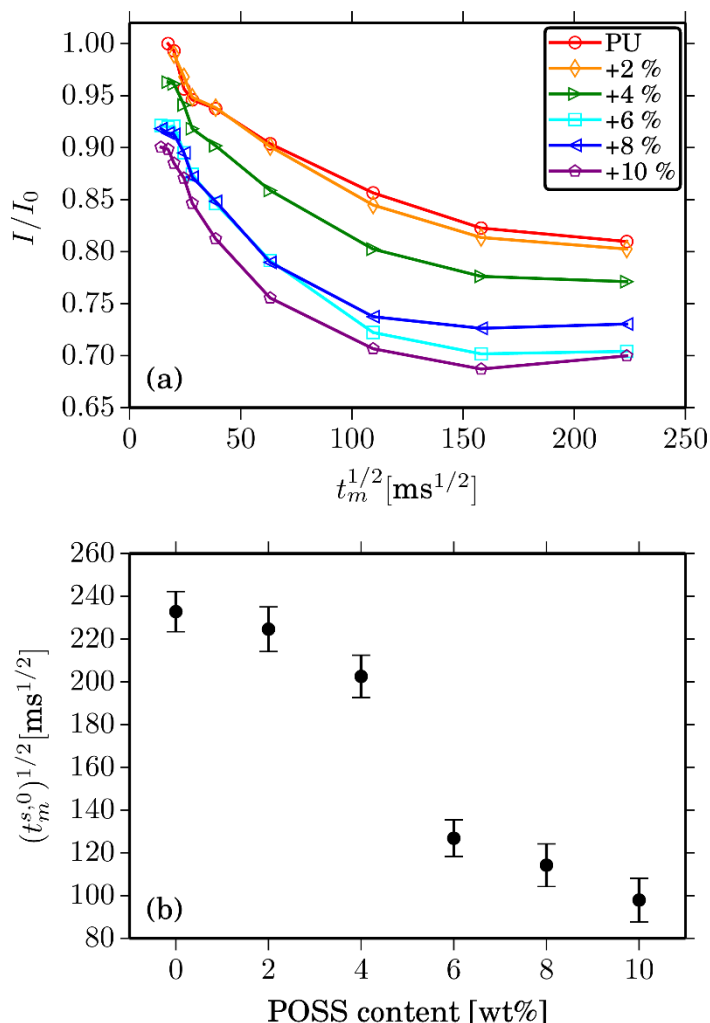
Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance –NMR)

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού σε εργαστήριο στις ΗΠΑ από το συνεργάτη κ. James P. Lewicki¹. Λεπτομέρειες για την μέτρηση έχουν δοθεί στη σχετική δημοσίευση [37]. Στη συνέχεια περιγράφουμε τα σχετικά με τη μελέτη μας αποτελέσματα.

Ανάλυση διάδοσης σπιν για τις περιοχές άκαμπτης φάσης (Spin-Diffusion Analysis of the Rigid Phase Domains).

Πειράματα διάδοσης σπιν στερεάς κατάστασης είναι αποτελεσματικά στον προσδιορισμό μεγέθους περιοχών σε ετερογενή πολυμερή, συμπεριλαμβανομένων και πολυουρεθάνων με διαχωρισμό μικροφάσεων [93]. Ιδιαίτερα, είναι αποτελεσματικά στην ανάλυση άκαμπτων περιοχών κάτω από την T_g , που βρίσκονται μέσα σε μια πιο μαλακή μήτρα. Εδώ, εφαρμόσαμε τη κλασική αλληλουχία παλμών Goldman- Shen [94] για την ανάλυση των POSS-PU υβριδίων και μετρήσαμε το ρυθμό μεταφοράς της μαγνήτισης από τον γρήγορης-αποκατάστασης σπιν πληθυσμό ^1H , που σχετίζεται με τις άκαμπτες, σκληρές περιοχές στην περιβάλλουσα μαλακή φάση. Αν και η μέθοδος αυτή δεν είναι ποσοτική ως προς το απόλυτο μέγεθος των περιοχών, πειράματα διάδοσης σπιν όπως αυτά μπορούν να αποτελέσουν χρήσιμο εργαλείο για την εξέταση περιοχών με διαφορετική κινητικότητα, μέσα σε ένα σύστημα πολυουρεθάνης. Στο Σχήμα 2-26, παρουσιάζονται οι καμπύλες διάδοσης σπιν για όλα τα δοκίμια.

¹ Lawrence Livermore National Laboratory, 7000 East Ave., Livermore, California 94550, United States



Σχήμα 2-26 (α) Καμπύλες διάδοσης σπιν σχεδιασμένες ως κανονικοποιημένη ένταση (I/I_0) συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου ανάμιξης (t_m) για όλα τα δείγματα. Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε POSS, αυξάνεται και ο ρυθμός μεταφοράς μαγνητισμού από την άκαμπτη στη μαλακή φάση. Μέσω επέκτασης της αρχικής κλίσης των καμπυλών, προκύπτουν τιμές για το $(t_m^{s,0})^{1/2}$ οι οποίες σχετίζονται με τη διάμετρο των άκαμπτων φάσεων μέσω της 2-4. (β) Τιμές $(t_m^{s,0})^{1/2}$ που σχετίζονται με τη μέση διάμετρο των άκαμπτων φάσεων μέσω της 2-4. Σημειώνουμε ότι όσο αυξάνει το POSS, μειώνουν το μέγεθος των άκαμπτων περιοχών και υπάρχει ένα σημαντικό σκαλοπάτι μεταξύ του 4 και 6%, σύμφωνα με τις αλλαγές που σημειώθηκαν στην μορφολογία παραπάνω.

Παρατηρούμε στο Σχήμα 2-26α, ότι όσο αυξάνεται το POSS, ο ρυθμός διάδοσης σπιν από τις γρήγορης-αποκατάστασης άκαμπτες δομές αλλάζει σημαντικά και συστηματικά με την περιεκτικότητα σε POSS. Κάνοντας μια προσέγγιση ενός αρχικού ρυθμού διάδοσης [94], μπορούμε να επεκτείνουμε τα πειραματικά σημεία ώστε να βρούμε έναν αρχικό ρυθμό μεταφοράς μαγνήτισης $(t_m^{s,0})^{1/2}$ μεταξύ άκαμπτων και μαλακών περιοχών (Σχήμα 2-26β). Εδώ, παρατηρούμε ότι ο ρυθμός μεταφοράς μαγνήτισης αλλάζει σημαντικά ως συνάρτηση του POSS, κάτι που υποδεικνύει μείωση μεγέθους (αύξηση της επιφάνειας) αυτών των δομών. Ακόμα, είναι ενδιαφέρον ότι δεν έχουμε γραμμική μείωση με την περιεκτικότητα POSS, αλλά παρατηρούμε μια απότομη αλλαγή μεταξύ 4 και 6 %, όπως είδαμε σε AFM και SAXS.

Αν εφαρμόσουμε το μοντέλο της διάχυσης στα δεδομένα [94] και υποθέσουμε σφαιρική γεωμετρία για τις σκληρές περιοχές, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τους παραπάνω χρόνους μεταφοράς μαγνήτισης, για να υπολογίζουμε μια μέση διάμετρο των σκληρών περιοχών, βάσει της εξίσωσης:

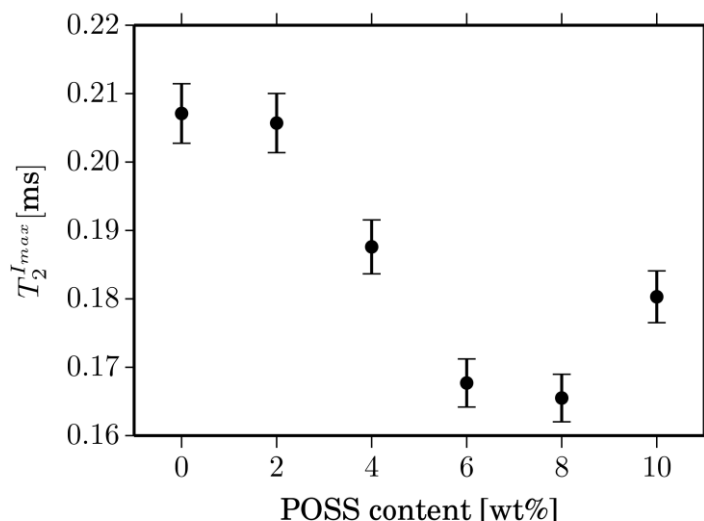
$$d_{rigid} = \frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt_m^{s,0}}$$

όπου d_{rigid} είναι το μέσο μέγεθος της περιοχής σε nm, D είναι ο συντελεστής διάδοσης σπιν ($0.8 \text{ nm}^2/\text{ms}$ για ένα άκαμπτο σύστημα κάτω από τη T_g) και ε είναι ο αριθμός των ορθογώνιων κατευθύνσεων σχετιζόμενων με τη διαδικασία διάδοσης σπιν, όπου $\varepsilon = 3$ για ένα σύστημα με διακριτές φάσεις. Βάσει αυτού του μοντέλου, μέσες τιμές διαμέτρου των περιοχών υπολογίστηκαν και σημειώνονται στον Πίνακα 2-3.

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2-3, είναι ξεκάθαρο ότι όσο αυξάνει το ποσοστό POSS, το ενεργό μέγεθος περιοχής των πρωτονίων του δείγματος που θεωρούνται «άκαμπτα» σε σχέση με το υπόλοιπο υλικό (οπότε τα αποδίδουμε στις σκληρές περιοχές), μειώνεται σημαντικά. Το μέγεθος των «άκαμπτων περιοχών», όπως μετريέται με το NMR είναι σημαντικά μεγαλύτερο από αυτό που υπολογίσαμε με το SAXS. Είναι, όμως, σε καλή συμφωνία με τις δομές που παρατηρήθηκαν στο AFM. Φαίνεται πως το NMR αναγνώρισε μεγαλύτερες δομές, οι οποίες, αν και δεν είναι αμιγώς σκληρές περιοχές, αποτελούν πυρήνες μειωμένης κινητικότητας. Αυτές οι περιοχές εμφανίζονται να μειώνονται κατά 50% σε διάμετρο στις μεγαλύτερες περιεκτικότητες POSS, ένα μοτίβο που επαναλαμβάνεται στα AFM και SAXS. Αυτή η μείωση πιστεύουμε ότι είναι αποτέλεσμα της επιρροής των POSS, τα οποία διαταράσσουν τη μορφολογία του διαχωρισμού μικροφάσεων και την αντικαθιστούν με μία νέα μορφολογία νανοφάσεων.

Ανάλυση Magic Sandwich Echo (MSE) στα υβριδικά συστήματα

Ενώ οι τεχνικές διάδοσης σπιν είναι χρήσιμες και βολικές για την ανάλυση των άκαμπτων περιοχών κάτω από την υαλώδη μετάβαση του πολυμερούς, οι ευκίνητες διεπιφάνειες και οι ελαστομερικές φάσεις θέτουν μια πρόκληση για τις τεχνικές διάδοσης. Εφαρμόζουμε χαλάρωση T_2 (T_2 relaxometry) για την ανάλυση των ελαστικών περιοχών των υβριδίων, δεδομένου ότι οι τιμές του εγκάρσιου χρόνου χαλάρωσης, T_2 , μπορούν να συνδεθούν με την κινητικότητα ($T_2 \propto$ «κινητικότητα πρωτονίων»). Όπως και σε προηγούμενες μελέτες [95], δεδομένα από πειράματα MSE δίνουν κατανομές τιμών T_2 για κάθε σύστημα. Σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες, όπου τα σωματίδια POSS κρέμονταν από την κύρια αλυσίδα της πολυουρεθάνης (PU/DIA-POSS), μια όλα τα συστήματα παρατηρήθηκε μία μόνο κατανομή T_2 . Στο Σχήμα 2-27 ακολουθούμε τις τιμές T_2 , όπως προέκυψαν στο μέγιστο πλάτος κάθε κατανομής ($T_2^{I_{max}}$), συναρτήσει του ποσοστού POSS.



Σχήμα 2-27 T_2^{max} , που αντιστοιχεί στη συνεχή μαλακή φάση συναρτήσει της περιεκτικότητας σε POSS για όλα τα δοκίμια. Σημειώνουμε ότι η μέγιστη τιμή των κατανομών T_2 μειώνεται ως συνάρτηση του POSS και φτάνει την ελάχιστη τιμή στο 8%, υποδεικνύοντας μια συστηματική ελάττωση της κινητικότητας πρωτονίων σε αυτά τα συστήματα. Στο υβρίδιο 10% POSS, αυτό το μοτίβο αλλάζει.

Από τα δεδομένα του T_2 που παρουσιάζονται στο Σχήμα 2-27, είναι εμφανές ότι η προσθήκη POSS επηρέασε τα πρωτόνια που σχετίζονται με τη συνεχή, μαλακή φάση της πολυουρεθάνης και την έκανε σημαντικά πιο σκληρή μέχρι την περιεκτικότητα 8% POSS. Αυτά τα δεδομένα συμφωνούν με SAXS, AFM και διάχυση σπιν και φαίνεται πως η προσθήκη POSS, μειώνει το μέγεθος των σκληρών δομών και αυξάνει την επιφάνειά τους. Η αλλαγή του μοτίβου στο δείγμα 10% είναι δείγμα της συνθετότητας αυτού του συστήματος.

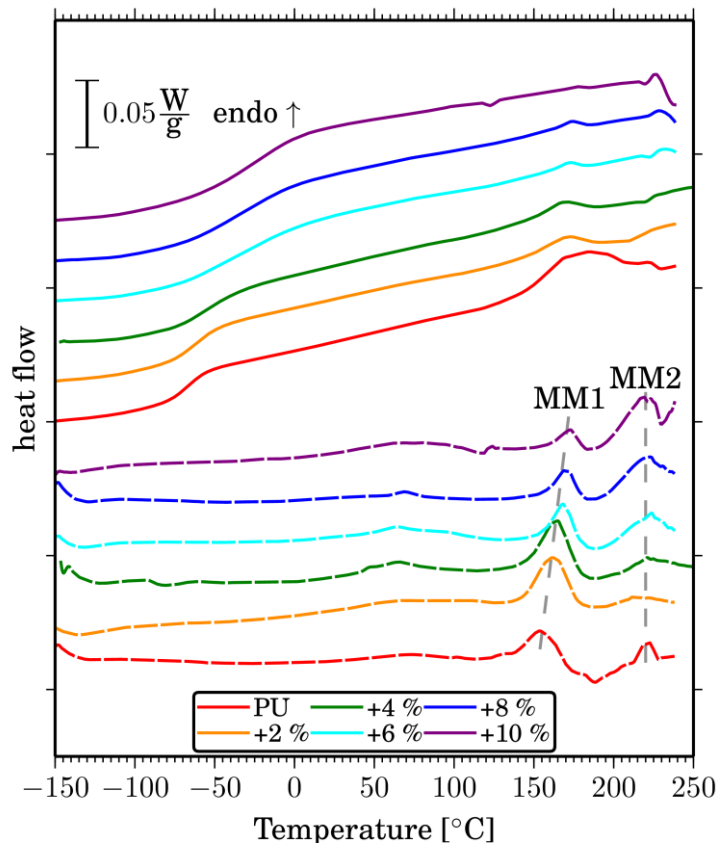
Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας (MDSC)

Τα θερμογράμματα MDSC (Σχήμα 2-28), έχουν τρεις ξεχωριστές περιοχές: την *υαλώδη μετάβαση* κάτω από τους 0 °C, την πρώτη χαλάρωση των σκληρών δομών – συχνά σχετιζόμενη με την υαλώδη τους μετάβαση – γύρω στους 50 °C και ένα πολλαπλό βήμα της *ανάμιξης φάσεων* πάνω από τους 150 °C.

Το βήμα της υαλώδους μετάβασης είναι ορατό στο αντιστρεπτό σήμα (-80 έως 0 °C), χωρίς ένδειξη για καμία χαλάρωση ενθαλπίας στο μη αντιστρεπτό σήμα. Η T_g αυξάνει με την προσθήκη POSS μέχρι και 30 K για 10 % έγκλεισμα (Σχήμα 2-28 και Πίνακας 2-4). Η αύξηση είναι σημαντικά μεγαλύτερη από ό,τι είδαμε για POSS που κρέμονται ή βρίσκονται κατά μήκος της αλυσίδας (Ενότητα 2.1) και είναι συνεπής με τη γενική σκλήρυνση που παρατηρείται στην μήτρα μέσω MSE NMR.

Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί που μπορούν να συνεισφέρουν σε αυτή τη σκλήρυνση. Οι μεγάλοι χημικοί σταυροδεσμοί, μπορεί να περιορίζουν την κινητικότητα είτε επειδή αλλάζουν την τοπολογία [96] είτε επειδή ακινητοποιούν αλυσίδες που είναι δεμένες πάνω τους, με έναν τρόπο παρόμοιο με αυτόν που κάνουν τα συμβατικά νανοεγκλείσματα. Βέβαια, η αλλαγή στη μορφολογία περιορίζει και το διαχωρισμό μικροφάσεων – όπως ήδη είδαμε από το SAXS και NMR και σύντομα θα επιβεβαιωθεί από τις κορυφές ανάμιξης φάσεων στο MDSC. Αυτή η αύξηση στην T_g μπορεί να αποδοθεί σε αυξημένη ανάμιξη των σκληρών μερών, όπως περιγράφηκε σε προηγούμενα μοντέλα [97,98]. Πιστεύουμε ότι αυτός ο τελευταίος μηχανισμός είναι ο

κυρίαρχος στο σύστημα που μελετάμε, βασιζόμενοι στην αύξηση του ΔC_p με την προσθήκη POSS (Πίνακας 2-4). Αυτό το μοτίβο είναι αντίθετο από το αναμενόμενο για την ακινητοποίηση λόγω της σταυροδεσμοποίησης ή της αγκίστρωσης [41,99], αλλά συμβατό με τα πιο πολλά σκληρά τμήματα να διαλύονται στη μαλακή φάση και να συμμετέχουν στην υαλώδη μετάβαση [100][61]. Σε αυτό το σύστημα, πρέπει να θυμόμαστε ότι, τα POSS ίσως συνεισφέρουν στο ΔC_p , καθώς ο πυρήνας τους είναι αρκετά μικρός συγκριτικά με την κλίμακα μεγέθους της συνεργασιακή δυναμικής. Επίσης, έχουν εύκαμπτες οργανικές ουρές και έτσι αναμένεται να συνεισφέρουν στη συνεργασιακή κινητικότητα.



Σχήμα 2-28 Αντιστρεπτό (συνεχής γραμμή) και μη αντιστρεπτό (διακεκομμένη γραμμή) σήμα της μήτρας και των υβριδίων όπως καταγράφηκαν κατά τη θέρμανση.

Πίνακας 2-4 Θερμικές ιδιότητες της υαλώδους μετάβασης και του διαχωρισμού μικροφάσεων

Περιεκτικότητα POSS (wt%)	T_g (°C)	ΔC_p (J/(g K))	$T_{mix,1}$ (°C)	$T_{mix,2}$ (°C)	$\Delta H_{mix,total}$ (J/g)
0	-69.3	0.30	154	222	9.7
2	-64.8	0.32	162	212	14.5
4	-57.5	0.33	165	221	14.3
6	-38.5	0.40	168	223	13.7
8	-37.5	0.41	169	218	14.0
10	-28.6	0.49	172	216	12.7

Τέλος πρέπει να τονίσουμε ότι, η προσθήκη POSS αυξάνει το πλάτος του βήματος της υαλώδους μετάβασης (Σχήμα 2-28), πράγμα που υποδεικνύει αύξηση της ετερογένειας στα υβρίδια. Η διηλεκτρική μας ανάλυση θα δείξει ότι αυτό οφείλεται κυρίως σε μία έμφυτη διεύ-

ρυνση του α -μηχανισμού έναντι της ταυτόχρονης παρατήρησης δύο μηχανισμών, όπως είχαμε παρατηρήσει στην περίπτωση που είχαμε POSS κατά μήκος της αλυσίδας (Ενότητα 2.1).

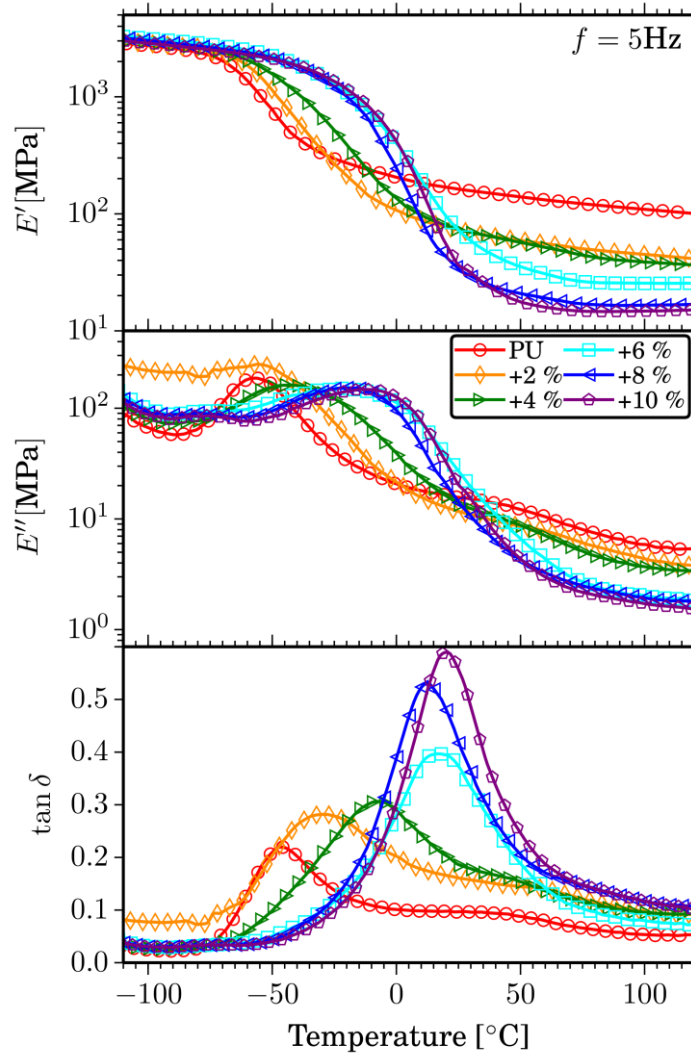
Η πρώτη χαλάρωση των σκληρών τμημάτων εμφανίζεται κατά προσέγγιση στο 50 °C. Είναι μια χαλαρή και ευρεία ενδόθερμη κορυφή στο μη αντιστρεπτό σήμα και δεν ήταν δυνατή η ποσοτική ανάλυση από τα δεδομένα.

Η ανάμιξη των μικροφάσεων εμφανίζεται σε δύο βήματα (MM1 και MM2 αντίστοιχα) πάνω από τους 150 °C (Σχήμα 2-28). Η πρώτη κορυφή, MM1, περίπου στους 160 °C στο μη αντιστρεπτό σήμα κινείται προς υψηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση του POSS, υποδεικνύοντας την παρουσία πιο σταθερών δομών. Η ενθαλπία της μειώνεται με τη προσθήκη POSS, με εξαίρεση την καθαρή μήτρα. Αντίθετη τάση παρατηρείται για την κορυφή MM2, που βρίσκεται περίπου στους 220 °C. Η θερμοκρασία της κορυφής μειώνεται ελαφρώς, αλλά η ενθαλπία αυξάνει και τελικά κυριαρχεί της MM1 για 8% POSS. Αυτή η τάση θυμίζει την αλλαγή της κύριας κορυφής στις σύνθετες καμπύλες SAXS (Σχήμα 2-22) και την ανάδειξη σφαιρικών δομών με τη προσθήκη POSS, όπως παρατηρήθηκε στο AFM. Έτσι, μπορούμε να σχετίσουμε τις μεγαλύτερες δομές ($q \approx 3 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ κορυφές SAXS) με την ενδόθερμη MM1 του MDSC και τις μακρόστενες σκληρές δομές του AFM. Αντίστοιχα, μπορούμε να συσχετίσουμε τις μικρότερες δομές ($q \approx 6 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ κορυφές SAXS) στην ενδόθερμη MM2 και τις σφαιρικές δομές του AFM.

Η συνολική μείωση της ενθαλπίας ανάμιξης μικροφάσεων (Πίνακας 2-4), είναι συνεπής με την ελάττωση των καμπυλών SAXS και τα δεδομένα του NMR και επιβεβαιώνουν τη μείωση του διαχωρισμού μικροφάσεων με τη προσθήκη POSS.

Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA)

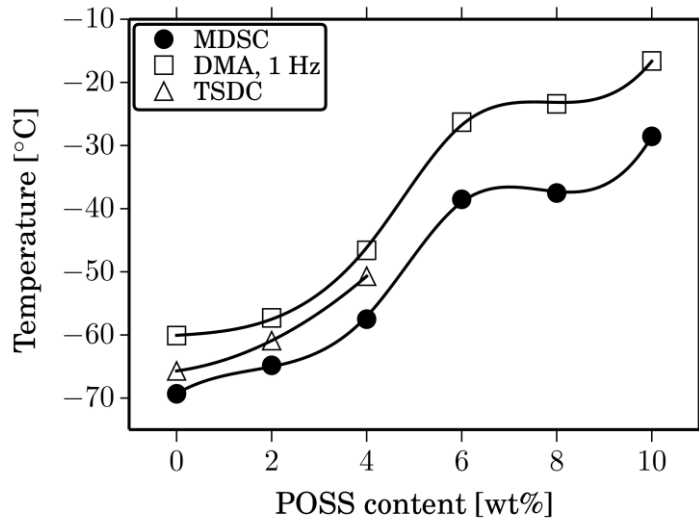
Τρία σημεία παρουσιάζουν ενδιαφέρον στα θερμογράμματα DMA (Σχήμα 2-29): ο τοπικός μηχανισμός β , ο συνεργασιακός μηχανισμός α και η χαλάρωση των σκληρών μικροδομών. Θα τα ακολουθήσουμε με σειρά αυξανόμενης συχνότητας.



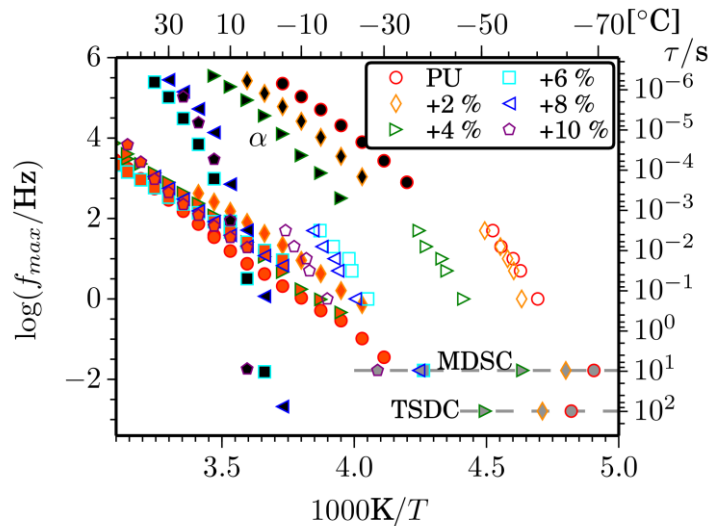
Σχήμα 2-29 Πραγματικό (E') και φανταστικό (E'') μέρος του μέτρου Young καθώς και ο λόγος τους $\tan\delta$ για όλα τα υλικά υπό εξέταση.

Μια αδύναμη κορυφή στην περιοχή των $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, στα θερμογράμματα του E'' για τα υλικά με μεγάλο ποσοστό POSS, σχετίζεται με τον β -μηχανισμό [101]. Στα δοκίμια με μικρότερη περιεκτικότητα POSS, αυτός ο μηχανισμός συμπίπτει με την κορυφή του α -μηχανισμού και γι' αυτό δεν απεικονίζεται στο γράφημα. Η θέση του παραμένει σταθερή με την περιεκτικότητα POSS, αντικατοπτρίζοντας τον τοπικό του χαρακτήρα.

Ο α -μηχανισμός, σχετιζόμενος με την δυναμική υαλώδη μετάβαση, κυριαρχεί στα θερμογράμματα ως σκαλοπάτι στο E' και ως κορυφή στα E'' και $\tan\delta$. Η θερμοκρασία της κορυφής ακολουθεί το μοτίβο της T_g από την θερμιδομετρία (Σχήμα 2-30). Σε συμφωνία με τα σκαλοπάτια του DSC, οι κορυφές του DMA γίνονται πιο πλατιές με τη προσθήκη POSS, αντικατοπτρίζοντας την αυξημένη ανομοιογένεια. Τα σημεία στο διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 2-31) έχουν καμπύλη συμπεριφορά όπως αναμένουμε για τους συνεργατικούς μηχανισμούς και μεταφέρονται προς χαμηλότερες συχνότητες (μεγαλύτερους χρόνους αποκατάστασης)/μεγαλύτερες θερμοκρασίες στο διάγραμμα. Θα συζητήσουμε περισσότερο τη δυναμική του α , όταν παρουσιάσουμε αποτελέσματα και από το DRS.



Σχήμα 2-30 Αποτελέσματα για τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης όπως καταγράφηκαν από διάφορες τεχνικές, συναρτήσει του POSS.

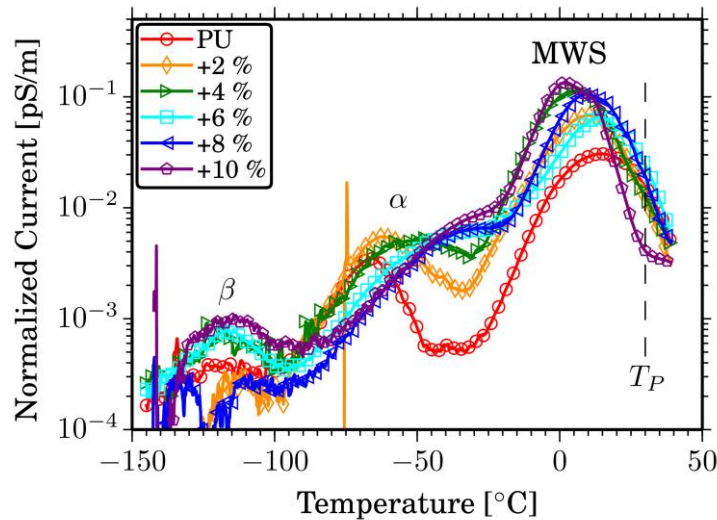


Σχήμα 2-31 Διάγραμμα Arrhenius για όλα τα δοκίμια με δεδομένα όπως αυτά προέκυψαν από DRS και DMA. Η κορυφή του α από TSDC καταγράφεται για τον ισοδύναμο χρόνο $\tau = 100$ s και η T_g όπως μετρήθηκε από MDSC στην συχνότητα της διαμόρφωσης ($f = 1/60$ Hz). Ανοιχτά σύμβολα: DMA. Σύμβολα με γκρι εσωτερικά: TSDC και MDSC. Τα DRS σύμβολα γεμάτα με μαύρο και κόκκινο αντιστοιχούν στους α και α' μηχανισμούς αντίστοιχα.

Στους 50 °C, μια φαρδιά κορυφή του E'' και $\tan\delta$ αντιστοιχούν στη χαλάρωση των σκληρών περιοχών. Αυτή η κορυφή δεν φαίνεται στις υψηλές περιεκτικότητες POSS, πιθανώς επειδή την καλύπτει ο α -μηχανισμός ή επειδή το γεγονός χάνεται, όπως παρατηρήσαμε και στο MDSC. Παρά το σταυροδεσμό της μήτρας με τα σωματίδια POSS, το ελαστικό μέτρο μειώνεται μονοσήμαντα, φτάνοντας στο 1/10 των τιμών της μήτρας. Φαίνεται πως, οι σκληρές μικροδομές που κυριαρχούν στα δοκίμια με χαμηλή περιεκτικότητα POSS/σταυροδεσμών, ενισχύουν τη μήτρα σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από τους χημικούς σταυροδεσμούς που επιβάλλουν τα σωματίδια.

Θερμορεύματα Αποπόλωσης (TSDC)

Τα θερμογράμματα TSDC έχουν τρεις ξεχωριστές περιοχές ενδιαφέροντος που θα ακολουθήσουμε με σειρά αυξανόμενης συχνότητας (Σχήμα 2-32).



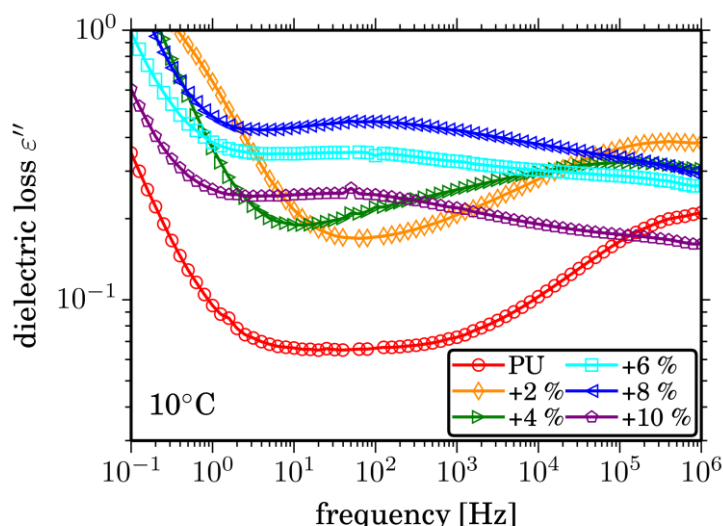
Σχήμα 2-32 Θερμορεύματα όπως καταγράφηκαν για όλα τα υλικά..

Περίπου στους $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ο β -μηχανισμός είναι ορατός για όλα τα υλικά. Η θέση του δεν αλλάζει, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα DMA. Η διαφορά στη θερμοκρασία της κορυφής σχετίζεται με τη διαφορετική συχνότητα των δύο τεχνικών. Ο α -μηχανισμός κυριαρχεί τα θερμογράμματα από τους -80 έως του $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Σε συμφωνία με τις προηγούμενες τεχνικές, οι κορυφές μετακινούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με τη προσθήκη POSS και γίνονται συστηματικά πιο φαρδιές. Οι κορυφές για υλικά με περιεκτικότητα POSS άνω του 6% είναι ορατές μόνο ως «ώμοι» της επακόλουθης ισχυρής κορυφής του MWS (θα περιγραφεί αμέσως μετά). Η θερμοκρασία της κορυφής του α , θεωρείται ένα καλό μέτρο της T_g από θερμιδομετρία και, πράγματι, για τα υλικά με χαμηλή περιεκτικότητα POSS αντιστοιχεί πολύ καλά στις τιμές του DSC (Σχήμα 2-30). Επίσης, όταν εισάγουμε τις θερμοκρασίες ως σημεία στο διάγραμμα Arrhenius, στα 1.6 mHz, αντιστοιχούν πολύ καλά στα σημεία του DMA.

Η μεγάλη κορυφή μεταξύ -10 και $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ είναι η διεπιφανειακή χαλάρωση Maxwell-Wagner-Sillars και αντιστοιχεί στην αποπόλωση ελεύθερων φορέων φορτίου που συσσωρεύονται στις διεπιφάνειες περιοχών με διαφορετική αγωγιμότητα. Στην περίπτωση μας, οι κορυφές φαίνεται να έχουν δύο μέρη/υποκορυφές, ειδικά όσο προσθέτουμε POSS. Αυτή η συμπεριφορά, θυμίζει τα αποτελέσματα MDSC σχετικά με τις ενδόθερμες κορυφές της ανάμιξης μικροφάσεων και τις αντίστοιχες κορυφές του SAXS. Η υποκορυφή TSDC σε χαμηλές θερμοκρασίες αντιστοιχεί στην ενδόθερμη κορυφή, σε υψηλή θερμοκρασία του MDSC, την κορυφή στις μεγαλύτερες τιμές κυματάρθμου q στο SAXS και στις σφαιρικές δομές που παρατηρήθηκαν από AFM.

Διηλεκτρική Φασματοσκοπία (DRS)

Οι τοπικοί μηχανισμοί γ και β , όπως περιγράφηκαν στην Ενότητα 2.1, δε επηρεάστηκαν από το σταυροδέσιμο με τα POSS και δε θα σχολιαστούν περαιτέρω. Αντίθετα, η συνεργασιακή δυναμική, δηλαδή οι α και α' μηχανισμοί, όπως την παρατηρούμε μέσα από τις διηλεκτρικές απώλειες, επιβραδύνθηκε σημαντικά, σε συμφωνία με τις προηγούμενες τεχνικές (Σχήμα 2-33). Εφιστούμε την προσοχή του αναγνώστη στο ότι τα δοκίμια με χαμηλή ($\leq 4\%$) και υψηλή ($\geq 6\%$) περιεκτικότητα σε POSS, παρουσιάζουν πολύ διαφορετική συμπεριφορά.



Σχήμα 2-33 Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών στην περιοχή της συνεργασιακής δυναμικής.

Ξεκινώντας από τη πλευρά των υψηλών συχνοτήτων, μια ισχυρή κορυφή είναι εμφανής για τη μήτρα και τα υβρίδια με χαμηλή περιεκτικότητα POSS, και αντιστοιχεί στον α-μηχανισμό. Μετακινείται σε ελαφρά χαμηλότερες συχνότητες με τη προσθήκη POSS. Ο α' για τα ίδια υλικά, αντικατοπτρίζεται στην ασυνήθιστα χαμηλή κλίση ή σε έναν ελαφρύ «ώμο» στη πλευρά των χαμηλών συχνοτήτων του α, στην περιοχή 10^2 - 10^3 Hz. Τέλος, μια απότομη κλίση στην πλευρά των χαμηλών συχνοτήτων, αντιστοιχεί συνδυαστικά στα φαινόμενα της dc αγωγιμότητας και της χαλάρωσης MWS. Στρέφοντας τη προσοχή μας στα υβρίδια με μεγάλη περιεκτικότητα POSS, το μέγιστο των απωλειών παρατηρείται σε πολύ χαμηλότερες συχνότητες, στην περιοχή των 10^2 Hz. Κρίνοντας από το διάγραμμα Arrhenius του β-μηχανισμού και τις μετρήσεις σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ο μικρός «ώμος» στα 10^5 Hz αντιστοιχεί στον β-μηχανισμό.

Η ερμηνεία των φασμάτων των υβριδίων με μεγάλη περιεκτικότητα POSS, δεν είναι απλή για διάφορους λόγους: (i) Μια τυπική προσαρμογή με δύο όρους Havriliak-Negami και μία κλίση για τις χαμηλές συχνότητες [17,20], δεν είναι ικανοποιητική και δίνει ασυνήθιστα υψηλές τιμές για τον β-μηχανισμό. (ii) Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (δεν παρουσιάζονται εδώ), η περιοχή της συνεργασιακής δυναμικής, η οποία εκτείνεται σε 3-4 δεκάδες συχνοτήτων πλέον, δεν σχηματίζει κορυφή αλλά μάλλον μια σύνθετη δομή με έναν ώμο στην ίδια περιοχή με τον α' για τη μήτρα. Είναι προφανές ότι έχουμε παραπάνω από έναν μηχανισμούς να συνεισφέρουν στο φάσμα για αυτά τα υλικά.

Προσαρμογή μοντέλων

Κατά τη κοινή πρακτική, προσαρμόζουμε στα δεδομένα τους ακόλουθους όρους στα φάσματα, στην περιοχή της συνεργασιακής δυναμικής: τρεις όρους Cole-Cole που αντιστοιχούν στους μηχανισμούς α, α' και β, και μια κλίση $\epsilon'' = Af^s$ για την αύξηση στις χαμηλές συχνότητες, λόγω αυξημένης αγωγιμότητας. Η επιλογή της συμμετρικής εξίσωσης Cole-Cole έναντι της ασύμμετρης εξίσωσης Havriliak-Negami (παράγραφος 1.2.1 -) έγινε για ευκολία στην προσαρμογή, καθώς η αλληλοεπικάλυψη των κορυφών δεν επιτρέπει τον υπολογισμό της ασυμμετρίας. Η ανάλυση αυτή θα δώσει τιμές ισχύος Δε του μηχανισμού, καθώς και το εύρος α.

Προκειμένου να μειωθούν ακόμα περισσότερο οι παράμετροι της προσαρμογής, δεσμεύσαμε μερικούς όρους που δεν παρουσίαζαν σημαντικές αλλαγές στη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήσαμε, άρα (i) την ισχύ και το εύρος του β-μηχανισμού στις τιμές που υπολογί-

στηκαν στους $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, (ii) τις παραμέτρους κλίσης όπως υπολογίστηκε στους $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ και (iii) το εύρος α του α' -μηχανισμού στη μέση της θερμοκρασιακής περιοχής που πετύχαμε την προσαρμογή με την καλύτερη σύγκλιση. Ως εκ τούτου, ποσοτικοποιήσαμε τη κλίμακα χρόνου για τους α και α' , σε όρους f_{\max} , την ισχύ τους $\Delta\varepsilon$ και το εύρος α .

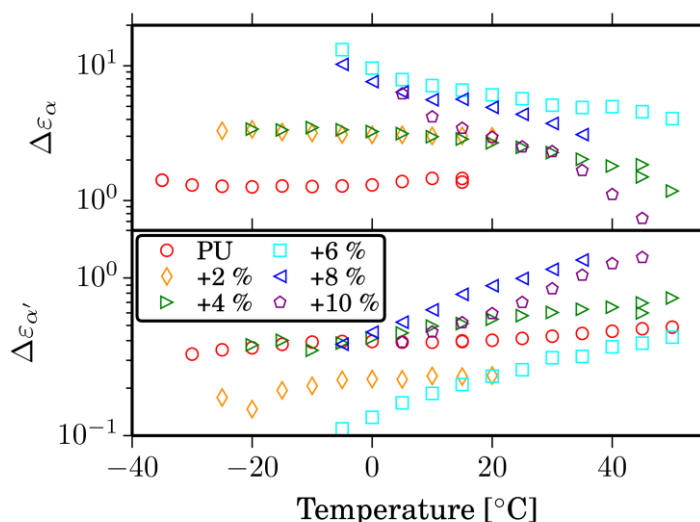
Κλίμακα χρόνου

Η κλίμακα χρόνου του α' είναι οι ίδια για όλα τα υβρίδια (Σχήμα 2-31), υποδεικνύοντας ότι είναι της ίδιας φύσης και έχουν κοινή προέλευση. Δεν είναι ξεκάθαρο αν η εξάρτηση από τη θερμοκρασία είναι γραμμική (Arrhenius) ή ελαφρά καμπύλη (πολύ ισχυρά VTF).

Το σταυροδέσιμο με POSS επιβραδύνει σημαντικά τον α -μηχανισμό, σε συμφωνία με τις προηγούμενες τεχνικές. Σημειώνουμε ότι στο διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 2-31), τα σημεία του DMA εντοπίζονται σε ελαφρώς υψηλότερες συχνότητες/χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τέτοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί στο παρελθόν από τους Santangelo και Roland σε πολυ(ισοπρένιο) και έχει αποδοθεί στο ότι οι χρόνοι μηχανικής χαλάρωσης DMA είναι πάντα μεγαλύτεροι από τους χρόνους χαλάρωσης DRS [33,102]. Για υβρίδια με μεγάλη περιεκτικότητα POSS, οι δύο τεχνικές διαφέρουν επίσης και στη καμπυλότητα, κυρίως επειδή ο α' συνεισφέρει στις κορυφές του DMA. Πρέπει να τονίσουμε ότι οι κορυφές DMA είναι πολύ πιο φαρδιές στα υβρίδια, με μια υποψία για διπλή κορυφή.

Ισχύς των μηχανισμών

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των παραμέτρων ισχύος επιβεβαιώνει τις διαφορετικές δομές των υβριδίων με υψηλή και χαμηλή περιεκτικότητα σε POSS (Σχήμα 2-34). Η μήτρα και το 2% υβρίδιο δείχνει μια σταθερή συμπεριφορά των $\Delta\varepsilon_{\alpha}(T)$ και $\Delta\varepsilon_{\alpha'}(T)$. Αντίθετα, από το 4% και πάνω, το $\Delta\varepsilon_{\alpha}(T)$ ακολουθεί ένα μειούμενο μοτίβο, το οποίο εξισορροπείται μερικώς από μια αύξηση στο $\Delta\varepsilon_{\alpha'}$. Αυτή η εξάρτηση γίνεται ισχυρότερη με τη προσθήκη POSS. Σημειώνεται πως η μείωση του $\Delta\varepsilon_{\alpha}(T)$ είναι υψηλότερη από την αύξηση του $\Delta\varepsilon_{\alpha'}(T)$ κατά έναν παράγοντα 10.



Σχήμα 2-34 Παράμετροι ισχύος συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους μηχανισμούς α και α'

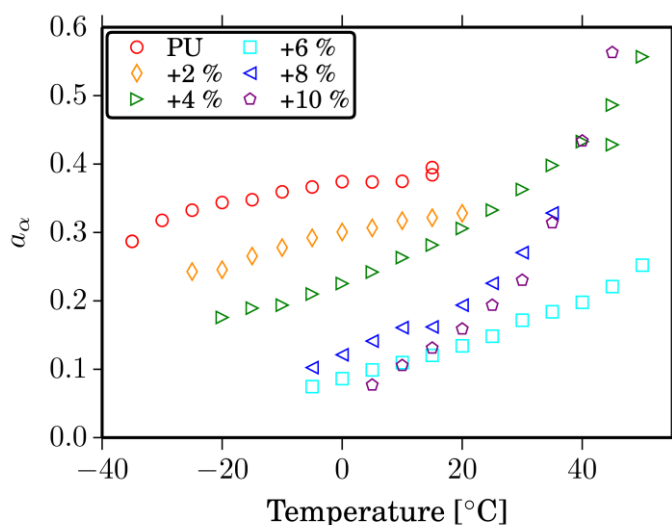
Μια μείωση στο $\Delta\varepsilon_{\alpha}$ αυξανόμενης της θερμοκρασίας, ερμηνεύεται συνήθως σε όρους βαθμιαίας κυριαρχίας του εντροπικού όρου έναντι του ενθαλπικού στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs και αποτελεί τυπική συμπεριφορά σε υγρά που σχηματίζουν γυαλιά και σε γραμμικά πο-

λυμερή [33,103]. Μια αύξηση ερμηνεύεται ως βαθμιαία απελευθέρωση των περιορισμών που επιβάλλουν οι φυσικοί σταυροδεσμοί, όπως π.χ., οι κρυσταλλίτες [104,105] ή σωματίδια με ισχυρή αλληλεπίδραση με τη μήτρα [106,107]. Εδώ, η σταθερότητα για χαμηλές περιεκτικότητες μπορεί να ερμηνευθεί ως ένας συμβιβασμός μεταξύ δύο φαινομένων, π.χ. της απελευθέρωσης των περιορισμών που επιβάλλουν οι σκληρές νανοδομές και ο συνδυασμός των δύο όρων της ελεύθερης ενέργειας Gibbs.

Με τη προσθήκη POSS, παρά την ύπαρξη του χημικού σταυροδέσιμου, το μοτίβο του $\Delta\epsilon_\alpha$ αντί να μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας, ενισχύεται. Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί ως μία μείωση στην πυκνότητα των σταυροδεσμών, σε συμφωνία με το προηγούμενο μας σχόλιο ότι οι σκληρές νανοδομές είναι πολύ πιο αποτελεσματικοί σταυροδεσμοί από τα POSS. Σημειώνουμε ότι σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (περίπου στους 0 °C), το $\Delta\epsilon_\alpha$ αυξάνει συστηματικά με την περιεκτικότητα σε POSS, μέχρι και 10 φορές παραπάνω. Προφανώς, αυτό συμβαίνει λόγω των περιορισμών του διαχωρισμού μικροφάσεων και την εισαγωγή POSS στη μαλακή φάση, καθώς περισσότερο υλικό συνεισφέρει στην υαλώδη μετάβαση. Αυτή η παρατήρηση και εξήγηση συμφωνούν με την αύξηση του ΔC_p από το MDSC.

Σχήμα μηχανισμών

Με τη προσθήκη σταυροδεσμών POSS, το εύρος της χαλάρωσης αυξάνει όπως φαίνεται από τις χαμηλότερες τιμές του α_α (Σχήμα 2-35). Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με την παρατήρηση που κάναμε νωρίτερα για συστήματα με σταυροδεσμούς και ερμηνεύεται ως ευρύτερη κατανομή χρόνων χαλάρωσης. Συνήθως αποδίδεται σε υψηλότερη χωρική ανομοιογένεια.



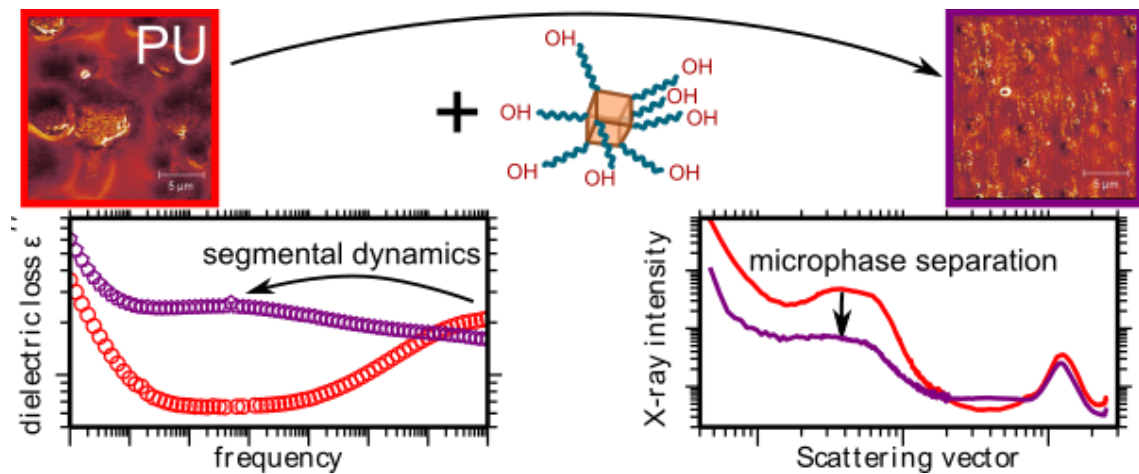
Σχήμα 2-35 Παράμετρος σχήματος α_α για τον α -μηχανισμό συναρτήσει της θερμοκρασίας. Χαμηλότερες τιμές αντιστοιχούν σε φαρδύτερες κορυφές.

Αυξανόμενης της ενέργειας, οι κορυφές χαλάρωσης γίνονται συστηματικά στενότερες, το οποίο είναι τυπικό για τον α -μηχανισμό. Αυτό το φαινόμενο είναι πιο έντονο για στα υβρίδια και, ερμηνεύεται και πάλι ως ανομοιογένεια στο σύστημα.

2.2.4 -Συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο προσθέσαμε σωματίδια POSS με οκτώ ενεργές ουρές σε μια μήτρα πολυουρεθάνης, τα οποία έδρασαν ως σταυροδεσμοί. Το αποτέλεσμα ήταν υβριδικές πολυουρεθάνες, όπου ο υβριδισμός εστιάζεται στην παρουσία των σταυροδεσμών. Μελετήσαμε τα

συστήματα αυτά μορφολογικά αλλά και ως προς τη μοριακή τους δυναμική. Μια γρήγορη εικόνα για τις αλλαγές που επιφέρει το σταυροδέσιμο στη μήτρα, στη μορφολογία και τη δυναμική, παρουσιάζεται στο Σχήμα 2-36.



Σχήμα 2-36 Αλλαγή στη μορφολογία, το διαχωρισμό μικροφάσεων και τη δυναμική με τη προσθήκη χημικών σταυροδεσμών POSS.

Τα σωματίδια POSS παρουσίασαν πολύ καλή διασπορά στη νανοκλίμακα, γεγονός που υποδεικνύει επιτυχημένη χημική αντίδραση με τις αλυσίδες του πολυμερούς. Με αυξανόμενο το ποσοστό POSS, όλο και περισσότερες δισοκυανικές ομάδες (σκληρά τμήματα) προσαρτώνται στα σωματίδια, με αποτέλεσμα να μην προσφέρονται για το σχηματισμό σκληρών περιοχών. Ως αποτέλεσμα, ο βαθμός του διαχωρισμού μικροφάσεων μειώνεται σημαντικά. Οι σκληρές περιοχές συρρικνώνονται και μειώνουν το συνολικό τους όγκο. Δύο είδη δομών παρατηρούνται, μία διαμήκης και μία σφαιρική, με τη μία να κυριαρχεί επί της άλλης όσο αυξάνουμε το POSS.

Τα σωματίδια δε φαίνεται να επηρεάζουν τις εσωτερικές αποστάσεις μεταξύ των σκληρών τμημάτων στις σκληρές περιοχές, οπότε πιστεύουμε ότι εντοπίζονται στη μαλακή φάση. Οι τεχνικές NMR, MDSC, DMA, TSDC και DRS, σε συμφωνία μεταξύ τους, επιβεβαιώνουν ότι η τμηματική δυναμική της μαλακής φάσης επιβραδύνεται, ως αποτέλεσμα των σταυροδεσμών και της ανάμιξης των μικροφάσεων. Είναι ενδιαφέρον ότι αυτή η αλλαγή παρατηρείται να συμβαίνει ξαφνικά μεταξύ των περιεκτικοτήτων 4 και 6% POSS. Αυτή η περιοχή αντιστοιχεί επίσης σε μια ξαφνική αλλαγή στο μέγεθος των σκληρών περιοχών και στις αποστάσεις των σκληρών τμημάτων που είναι διαλυμένα μέσα στη μαλακή μήτρα. Αντιστοιχεί περίπου στην επικράτηση των σφαιρικών σκληρών περιοχών έναντι των διαμήκων.

Ένας α' -μηχανισμός, πιο αργός από την κύρια δυναμική υαλώδη μετάβαση (α -μηχανισμός) συνεισφέρει στη συνεργασιακή δυναμική, όπως μελετάται μέσω θερμικών, θερμομηχανικών και διηλεκτρικών μεθόδων. Η δυναμική αυτή δεν επηρεάζεται από τη προσθήκη POSS.

Είναι εντυπωσιακό ότι, παρόλο το χημικό σταυροδέσιμο των υβριδίων, το ελαστικό μηχανικό μέτρο μειώνεται στα υβρίδια έως και μία τάξη μεγέθους, επιβεβαιώνοντας ότι οι σκληρές μικροδομές ενισχύουν τη μήτρα, σε μεγαλύτερο βαθμό από τους χημικούς σταυροδεσμούς.

Αυτό που προκύπτει από την παρούσα, αλλά και τις προηγούμενες μελέτες που αναφέρθηκαν (Ενότητα 2.1), είναι πως, τουλάχιστον για τις πολυουρεθάνες, αντίθετα με τις προσδοκίες μας, τα POSS μάλλον αποδυναμώνουν παρά ενισχύουν μηχανικά, και ενώ ίσως βελτιώ-

Υβριδικά συστήματα πολυουρεθάνης/POSS

νουν κάπως τη θερμική σταθερότητα, καταστρέφουν το διαχωρισμό μικροφάσεων των ελαστομερών πολυουρεθάνης, που είναι και η πηγή όλων των επιθυμητών φυσικών ιδιοτήτων τους.

Ενότητα 2.3 Μίγματα πολυουρεθάνης μαλακής φάσης PTMG ($M_w = 1400$ g/mol) με σωματίδια POSS

2.3.1 -Εισαγωγή

Υπάρχουν πολλοί τρόποι να προσθέσουμε μόρια POSS σε ένα πολυμερές, με τους πιο έξυπνους από αυτούς να περιλαμβάνουν κάποια χημική πρόσδεση στη μήτρα [21,37,108]. Άραγε γιατί η δημιουργία ενός απλού μίγματος πολυουρεθάνης/POSS θα είχε κάποιο ενδιαφέρον και τι νέο θα μπορούσαμε να μάθουμε από αυτό; Πριν το απαντήσουμε, ας επαναδιατυπώσουμε το ερώτημα.

Διάφορα μίγματα πολυμερών/POSS έχουν μελετηθεί, όπως π.χ. με πολυπροπυλένιο [58], με poly(ethylene terephthalate) [59], με πολυαμίδιο 6 [60,61], με πολυστυρένιο [62–64] και poly(vinyl chloride) [65]. Η επίδραση στην T_g και τη μοριακή δυναμική δεν είναι μονοσήμαντη και δεν μπορεί εύκολα να προβλεφθεί με τις γνώσεις που έχουμε. Αρκετές φορές, το όριο διαλυτότητας σε POSS είναι 1-4 wt%, ενώ πάνω από αυτό παρατηρείται διαχωρισμός των δύο φάσεων του μίγματος [59,61,66,67].

Ειδικά για πολυεθέρες, με την ανάμιξη POSS, η T_g αυξάνει με ένταση που εξαρτάται από το εκάστοτε πολυμερές και τις πλευρικές ομάδες των POSS [68]. Σε μίγματα polyoxymethylene/POSS που έγιναν από τήξη, είχαμε καλή διασπορά για ανάμιξη με amino-functionalized POSS, αλλά συσσωμάτωση για glycidylethyl ή poly(ethylene glycol) POSS, ενώ η T_g δεν επηρεάστηκε σε καμία περίπτωση [109]. Σε μια άλλη μελέτη με polyoxymethylene/monosilanolheptaisobutyl POSS, το όριο διαλυτότητας ήταν 2.5% και η T_g αυξήθηκε κατά 10 °C [67]. Για poly(ethylene oxide) αναμεμιγμένο σε τήγμα με διάφορα είδη POSS [110], όταν η T_g των POSS ήταν πιο χαμηλά από αυτή του πολυμερούς, δημιουργούνταν δύο ξεχωριστές φάσεις. Για POSS με T_g υψηλότερα από αυτή του πολυμερούς, η εξάρτηση της T_g στην περιεκτικότητα POSS δεν ήταν συνεχής και έδινε μερικό διαχωρισμό φάσεων. Με πολυουρεθάνη ως μήτρα, μελετήθηκε ένα σύστημα με glycidoxycroryl POSS με ανενεργές πλευρικές ομάδες cyclopropyl αλλά και με octaphenyl POSS. Το Octaphenyl αύξησε την T_g σημαντικά. Παρόμοια αύξηση παρατηρήθηκε επίσης με χρήση glycidoxycroryl, αλλά μικρότερης έκτασης [111]. Σε μια άλλη εργασία με octa(3-chlorocroryl) POSS σε μια εστερική θερμοπλαστική πολυουρεθάνη, παρατηρήθηκε αύξηση της T_g με αύξηση της περιεκτικότητας POSS.

Οι Raftopoulos & Pielichowski, σε μια δημοσίευσης ανασκόπησης πάνω σε υβρίδια πολυμερούς/POSS [68], καταλήγουν σε πολλαπλούς μηχανισμούς επιρροής των POSS στη συνεργασιακή δυναμική, ανάλογα με την ποιότητα της διασποράς τους. Όταν διασπαρθούν σε μοριακό επίπεδο, επηρεάζουν τη δυναμική με τρόπο παρόμοιο ενός διαλύτη ενώ, όταν συσσωματώνονται σε νανοκρυστάλλους, συμπεριφέρονται ως συμβατικά νανο-εγκλείσματα.

Σε αυτή την ενότητα ολοκληρώνεται η μελέτη μας πάνω σε πολυουρεθάνες βασισμένες σε PTMG με σκληρά τμήματα MDI-BD, στις οποίες προσθέτουμε σωματίδια POSS, ακολουθώντας διαφορετικές προσεγγίσεις στη σύνθεση. Είδαμε σωματίδια να «κρέμονται» ή να βρίσκονται κατά μήκος της κύριας αλυσίδας (Ενότητα 2.1), καθώς και σωματίδια να λειτουργούν ως χημικοί σταυροδεσμοί (Ενότητα 2.2). Αυτή τη φορά, κάνουμε σύνθεση και χαρακτηρίζουμε μίγματα πολυουρεθάνης/ POSS όπου, σε αντίθεση με τα παραπάνω, δεν υπάρχει χημική πρόσδεση των σωματιδίων στη μήτρα. Χρησιμοποιούμε POSS με 8 πλευρικές ομάδες poly(ethylene glycol)

μοριακού βάρους $M_w = 650$ g/mol. Από όσο γνωρίζουμε, δεν έχει χρησιμοποιηθεί νωρίτερα δομή POSS με τόσο μεγάλες πλευρικές ομάδες. Το μήκος αυτών των ομάδων είναι σημαντικά μεγαλύτερο από το μόριο POSS και θα ήταν εξυπνότερο να αναφερόμαστε σε αυτό ως πολυμερές PEG τύπου αστέρα με ένα πυρήνα POSS. Σε αυτό το σημείο δεν είναι ακόμα σαφές αν θα πρέπει να θεωρούμε τα PEG-POSS νανοεγκλείσματα (όπως την πυριτία, τους νανοσωλήνες, τους φυλλόμορφους πηλούς κλπ.), τα οποία θα επιδράσουν στη μήτρα μέσω της ακινητοποίησης πολυμερούς στις διεπιφάνειες, ή ως πολυμερή αστέρα, ο οποίος θα λειτουργήσει ως διαλύτης και θα οδηγήσει στην δημιουργία μίγματος πολυμερών.

Για συντομία και προδιαθέτοντας τον αναγνώστη για τα αποτελέσματα, τα συστήματα PU/PEG-POSS θα τα αναφέρουμε ως μίγματα και θα μελετήσουμε τον ακριβή τρόπο αλληλεπίδρασης τους μέσα από θερμικές, διηλεκτρικές, μηχανικές και μορφολογικές τεχνικές. Ακολουθούμε τις αλλαγές στο υλικό σε τρεις κλίμακες: Στη μακροσκοπική κλίμακα για μακροσκοπικές αλλαγές όπως το μέτρο αποθήκευσης. Την μεσοσκοπική κλίμακα για αλλαγές σε δομές στην κλίμακα των μικρομέτρων όπως την παρατηρούμε από μικροσκοπία. Τέλος τη μικροσκοπική κλίμακα, η οποία αναφέρετε σε κλίμακα νανομέτρων και κάτω, την οποία παρακολουθούμε από SAXS, DSC, DRS και σε μικρότερη κλίμακα από DMA.

2.3.2 -Σύνθεση των δοκιμίων

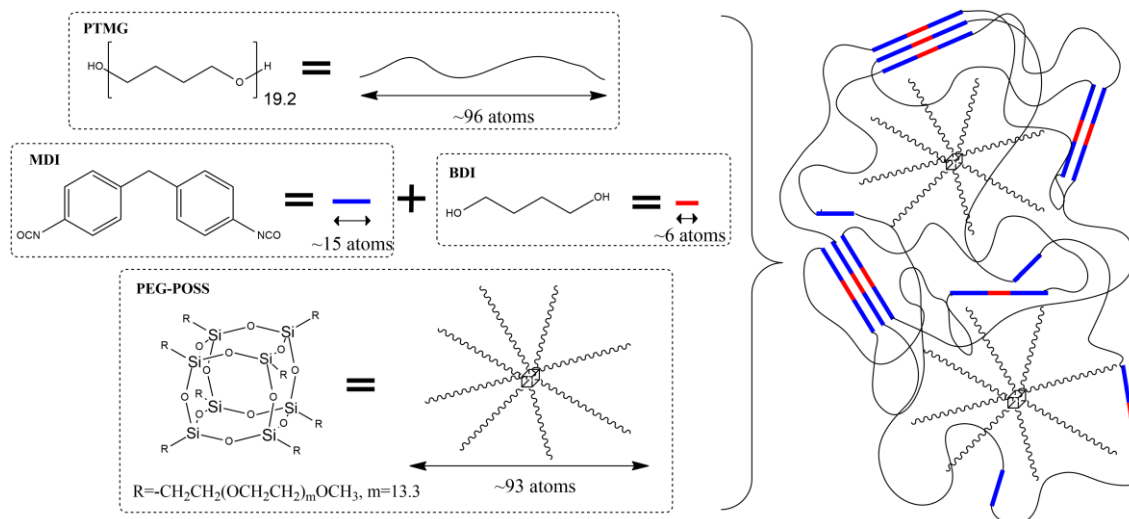
Ένα υβριδικό μόριο με έναν ανόργανο σιλσεσκιοξάνιο (POSS: $(\text{SiO}_{1.5})_n$, $n = 8,10,12$) στον πυρήνα, και οργανικές ομάδες πολυεθυλενογλυκόλης (PEG, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3$, $m \approx 13.3$, $M_w = 650$ g/mol) προσαρτημένες στις γωνίες του, αγοράστηκε από την Hybrid Plastics και χρησιμοποιήθηκε ως έγκλεισμα (PEG-POSS, Σχήμα 2-37). Τα σωματίδια PEG-POSS δεν έχουν δραστικές ομάδες και δεν αντιδρούν με τα υπόλοιπα στοιχεία της μήτρας. Συνήθως, η σύνθεση των POSS δίνει ένα μίγμα όλων των δομών που περιγράφηκαν με το $n = 8$ να επικρατεί [66]. 4,4'-Methylenebis(phenyl isocyanate) (MDI, 98%, Sigma-Aldrich, Germany) προστέθηκε σε έναν αντιδραστήρα 100mL με στρογγυλό πάτο και εξοπλισμένο με έναν μηχανικό αναδευτήρα, ένα θερμόμετρο και ροή αργού, θερμάνθηκε στους 70 °C. Ένα ομογενές διάλυμα πολύ(τετραμεθυλενογλυκόλης) (poly(tetramethylene glycol), PTMG, 1400 g/mol, $\text{HO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$, $n = 19.2$, $L_{\text{OH}} = 80.1$ mg KOH/g, Terathane, Invista, Holland) και PEG-POSS, προκαθορισμένης αναλογίας, προστέθηκε. Ο λόγος των ομάδων isocyanate:hydroxyl και των polyol:hydroxyl της 1,4-βουτανοδιόλης (1,4-butanediol, BD) ήταν 1:1:1.05 και η ποσότητα των αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στον Πίνακα 2-5.

Πίνακας 2-5 Μάζα αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση των υβριδικών ελαστομερών.

Περιεκτικότητα POSS (wt%)	MDI (g)	PTMG (g)	BD (g)	PEG-POSS (g)
0	11.75	15.00	3.05	0.00
2	11.50	14.70	3.00	0.60
4	11.30	14.40	2.90	1.20
6	11.05	14.10	2.85	1.80
8	10.80	13.80	2.80	2.40
10	10.55	13.50	2.75	3.00

Η αντίδραση έγινε σε αδρανή ατμόσφαιρα στους 80 °C για 2 ώρες ώστε να σχηματιστεί ένα προ-πολυμερές με PEG-POSS. Στη δεύτερη φάση του πολυμερισμού, το διάλυμα αναμίχθηκε με την αντίστοιχη ποσότητα BD, η οποία καθορίζεται βάσει των ενεργών ομάδων που χρειάζονται για την πλήρη αντίδραση των ελεύθερων μορίων MDI. Το αποτέλεσμα ήταν ένα μίγμα μεγάλου ιξώδους, το οποίο έμεινε στους 80 °C για 18 ώρες, προκειμένου να σκληρύνει και να

σχηματίζει ένα ελαστομερές. Η περιεκτικότητα σε PEG-POSS στα μίγματα κυμαίνεται σε τιμές 0 έως 10 wt% σε βήματα των 2 wt%. Τα στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των μιγμάτων και το μήκος του μορίου κάθε αντιδρώντος, φαίνονται στο Σχήμα 2-37. Το μήκος των μορίων υπολογίζεται κατά προσέγγιση ως νούμερο ατόμων. Το όμοιο μήκος των PTMG και PEG-POSS – 96 έναντι 93 ατόμων μήκος – είναι σημαντικό για τη κατανόηση της καλής ανάμιξης των δύο φάσεων.



Σχήμα 2-37 Χημική αναπαράσταση της σύνθεσης μιγμάτων πολυουρεθάνης/PEG-POSS και σκίτσο του αναμενόμενου σύνθετου δικτύου. Στο σχήμα σημειώνεται το κατά προσέγγιση μήκος των αντιδρώντων ως νούμερο ατόμων.

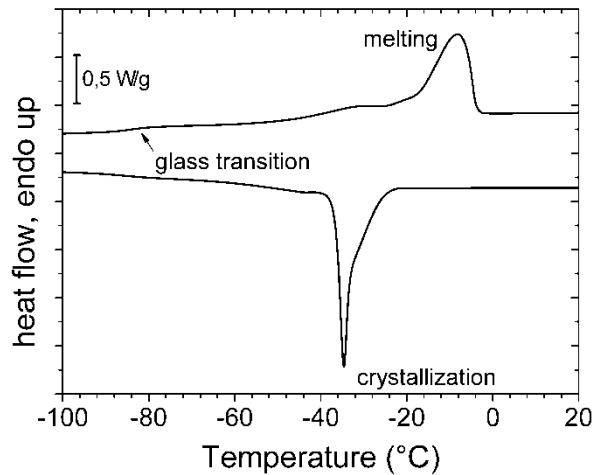
2.3.3 -Αποτελέσματα

Καθαρό PEG-POSS

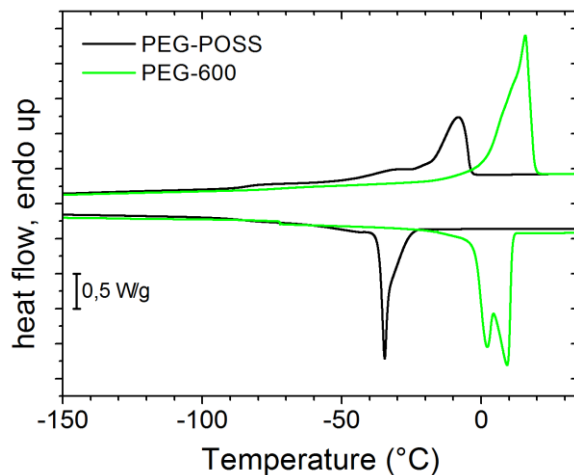
Πριν προχωρήσουμε στη συζήτηση αποτελεσμάτων των υβριδικών συστημάτων, παρουσιάζουμε σύντομα μια διηλεκτρική και θερμική διερεύνηση των ιδιοτήτων των σωματιδίων PEG-POSS. Η κατανόηση της συμπεριφοράς του καθαρού PEG-POSS θα βοηθήσει να ερμηνεύσουμε την αλληλεπίδραση με τη μήτρα πολυουρεθάνης αργότερα. Ανάλογα με τη φύση των εξωτερικών τους ομάδων, τα σωματίδια POSS παρουσιάζουν ιδιότητες παρόμοιες με ολιγομερή, όπως υαλώδη μετάβαση, κρυσταλλικότητα, τοπικούς μηχανισμούς κ.α. [59,61,68]. Μακρομόρια PEG μικρού μήκους έχουν ήδη μελετηθεί σε προηγούμενες εργασίες, και έχει βρεθεί ότι είναι ημικρυσταλλικά, με θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης που εξαρτάται από το μοριακό τους βάρος M_w [112,113]. Το $M_w = 650$ g/mol των ομάδων PEG που είναι προσκολλημένες στα άκρα των μορίων POSS σε αυτό το σύστημα, είναι αρκετά μεγάλο ώστε να παρουσιάζουν τέτοια συμπεριφορά.

Σε θερμοκρασία δωματίου το PEG-POSS είναι τηγμένο και εμφανίζεται ως διάφανο υγρό. Το θερμογράμμα DSC κατά τη ψύξη από τους 20 στους -120 °C (Σχήμα 2-38) εμφανίζει μια διπλή κορυφή κρυστάλλωσης, με το ελάχιστο στους $T_c = -34.6$ °C και τη μικρότερη συνεισφορά στους ≈ -30 °C. Κατά τη θέρμανση, ένα βήμα υαλώδους μετάβασης φαίνεται στους $T_g = -83.9$ °C και μια κορυφή τήξης $T_m = -8.3$ °C. Πριν από την τήξη, προηγείται ένας ευρύς ώμος, πιθανόν σχετιζόμενος με δομικές αλλαγές όπως τήξη/επανακρυστάλλωση. Για σύγκριση, μελετήσαμε τη θερμική συμπεριφορά PEG με μοριακό βάρος $M_w = 600$ g/mol (PEG-600) και βρήκαμε την $T_g = -72.2$ °C, $T_m = 15.8$ °C και βαθμό κρυσταλλικότητας $X_c = 57\%$ (Σχήμα 2-39). Επίσης, έχει αναφερθεί ότι οι θερμοκρασίες T_m και T_g του PEG, σχετίζονται με τις τελικές ομάδες της αλυσίδας (π.χ.

-Cl ομάδες τερματισμού έναντι των -OH) [113]. Οι χαμηλότερες τιμές για τις T_m και T_g του PEG-POSS (Πίνακας 2-6) συγκριτικά με το PEG-600, σχετίζονται με το δέσιμο των αλυσίδων PEG στα μόρια POSS, το οποίο επηρεάζει σημαντικά το βαθμό κρυσταλλικότητας.



Σχήμα 2-38 Θερμόγραμμα DSC για το καθαρό PEG-POSS. Η πάνω κορυφή προέκυψε κατά τη θέρμανση ενώ η κάτω κατά τη ψύξη, και οι δύο με ρυθμό 10 °C/min.



Σχήμα 2-39 Συγκριτικό θερμόγραμμα DSC για τα PEG-POSS και PEG-600

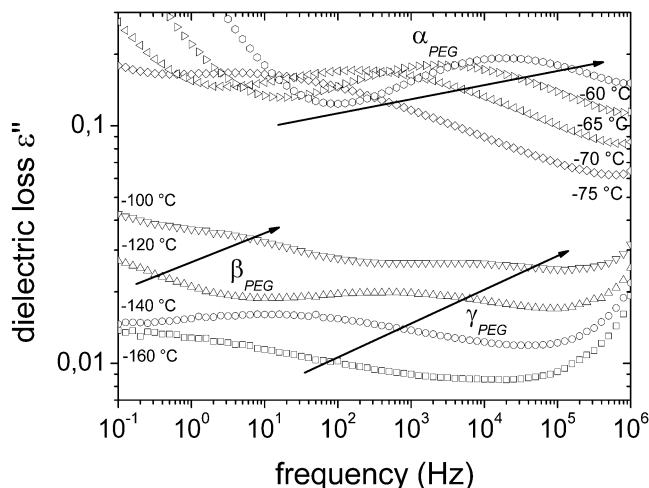
Πίνακας 2-6 Θερμικά χαρακτηριστικά των PEG-POSS

T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	T_g (°C)	ΔC_p (J/g °C)	X_c (%)
-34.6	25.8	-8.3	-83.9	0.23	13

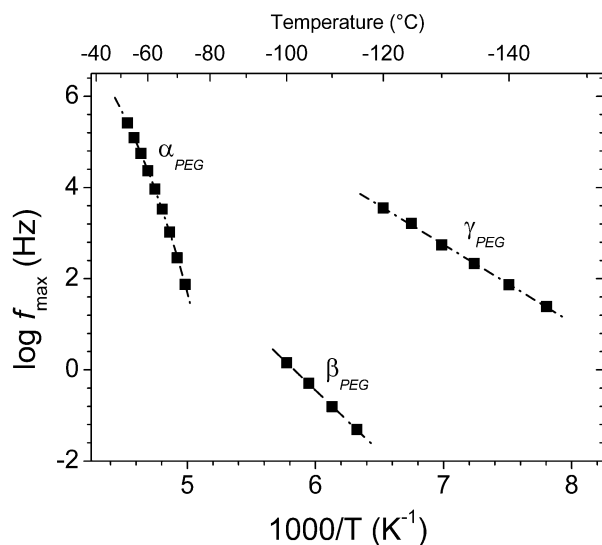
Ενθαλπία τήξης για το 100% κρυσταλλικό PEG $\Delta H_{100\%} = 197$ J/g [114]

Για τις μετρήσεις DRS, το δείγμα ψύχθηκε από θερμοκρασία δωματίου στους -160 °C, με ρυθμό 10 °C/min, όπως και στο DSC. Οπότε, ο βαθμός κρυσταλλικότητας αναμένουμε να είναι 13% (Πίνακας 2-6) και να παραμένει σταθερός κατά τη μέτρηση. Τρεις μηχανισμοί μοριακής δυναμικής παρατηρούνται με DRS στα σωματίδια PEG-POSS, όλοι γνωστοί από το PEG, και αποδίδονται στις οργανικές ομάδες και όχι στον πυρήνα πυριτίου. Οι μηχανισμοί εμφανίζονται ως κορυφές στα φάσματα των διηλεκτρικών απωλειών (Σχήμα 2-40). Οι δύο από αυτούς είναι οι

τοπικοί β και γ και σχετίζονται με τοπικές κινήσεις διπόλων, και εμφανίζονται κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Ο τρίτος είναι ο συνεργασιακός α-μηχανισμός, και σχετίζεται με τη δυναμική υαλώδη μετάβαση. Στο PEG, ο γ-μηχανισμός αποδίδεται σε περιστροφικές κινήσεις μεθυλενίων [115] και παρατηρείται και στις πολυουρεθάνες με βάση το PTMG [13], ενώ ο β-μηχανισμός αποδίδεται σε τμήματα PEG στην μεταβατική περιοχή μεταξύ λαμέλων PEG και αποδιοργανωμένων άμορφων τμημάτων μεταξύ τους [116]. Τέλος, ο ισχυρός α-μηχανισμός σχετίζεται με τη δυναμική υαλώδη μετάβαση, δηλαδή τη συνεργασιακή κίνηση τμημάτων της μακροαλυσίδας.



Σχήμα 2-40 Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών για το καθαρό PEG-POSS σε επιλεγμένες θερμοκρασίες.



Σχήμα 2-41 Διάγραμμα Arrhenius για το καθαρό PEG-POSS

Το μοντέλο Havriliak-Negami προσαρμόστηκε στις κορυφές και καταγράφηκαν δεδομένα για την κλίμακα χρόνου των μηχανισμών, την ισχύ τους και το σχήμα τους. Χρησιμοποιήθηκε επίσης ένας όρος αγωγιμότητας, για να εξισορροπήσει την αύξηση του ϵ'' σε χαμηλές συχνότητες στην περίπτωση του α-μηχανισμού [33]. Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία της κλίμακας χρόνου των μηχανισμών, φαίνεται στο διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 2-41) και αναλύεται περαιτέρω με τη χρήση κατάλληλων εξισώσεων. Οι μηχανισμοί β και γ έχουν γραμμική συμπεριφορά, τυπικό για τοπικούς μηχανισμούς, ενώ ο α-μηχανισμός έχει καμπύλη συμπεριφορά, τυπικό για

συνεργατικούς μηχανισμούς. Παραδείγματα προσαρμογής εξισώσεων Arrhenius (β και γ) και VTF (α) φαίνονται στο Σχήμα 2-41.

Η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προ-εκθετικός παράγοντας για τους γ και β μηχανισμούς, είναι $E_{act,\gamma} = 0.34$ eV, $\log f_{0,\gamma} = 14.7$ και $E_{act,\beta} = 0.53$ eV, $\log f_{0,\beta} = 15.7$, αντίστοιχα. Οι παράμετροι VTF για τον α -μηχανισμό, είναι $\log f_0 = 13.4$, $B = 1198$ K και $T_0 = 156$ K. Από την επέκταση της προσαρμοσμένης καμπύλης στον μηχανισμό α , μπορούμε να πάρουμε ένα μέτρο της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης του PEG-POSS, στον ισοδύναμο χρόνο των $\tau = 100$ s [33]. Υπολογίζουμε $T_{g,DRS} = -85.4$ °C, πολύ κοντά στην $T_{g,DSC} = -83.9$ °C.

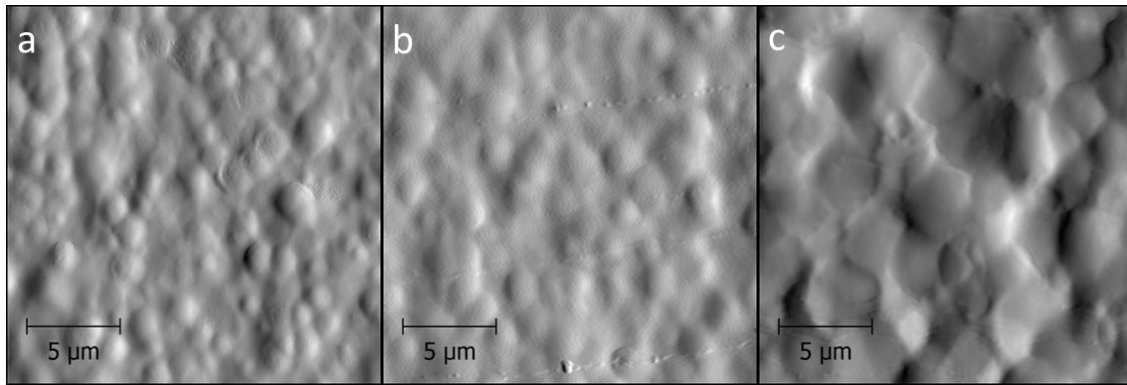
Τα σωματίδια PEG-POSS έδειξαν τόσο θερμικές μεταβάσεις όσο και μοριακή δυναμική, χάρη στις αλυσίδες PEG. Η υπόθεση ότι πρέπει να θεωρηθούν ως ένα πολυμερές αστέρα, αντί για νανο-έγκλεισμα, φαίνεται λογική. Δοκιμάζοντας αυτή την υπόθεση, στην υπόλοιπη ενότητα εστιάζουμε στην επιρροή των PEG-POSS στις ιδιότητες της πολυουρεθάνης.

Μίγματα Πολυουρεθάνης/POSS

Μορφολογία

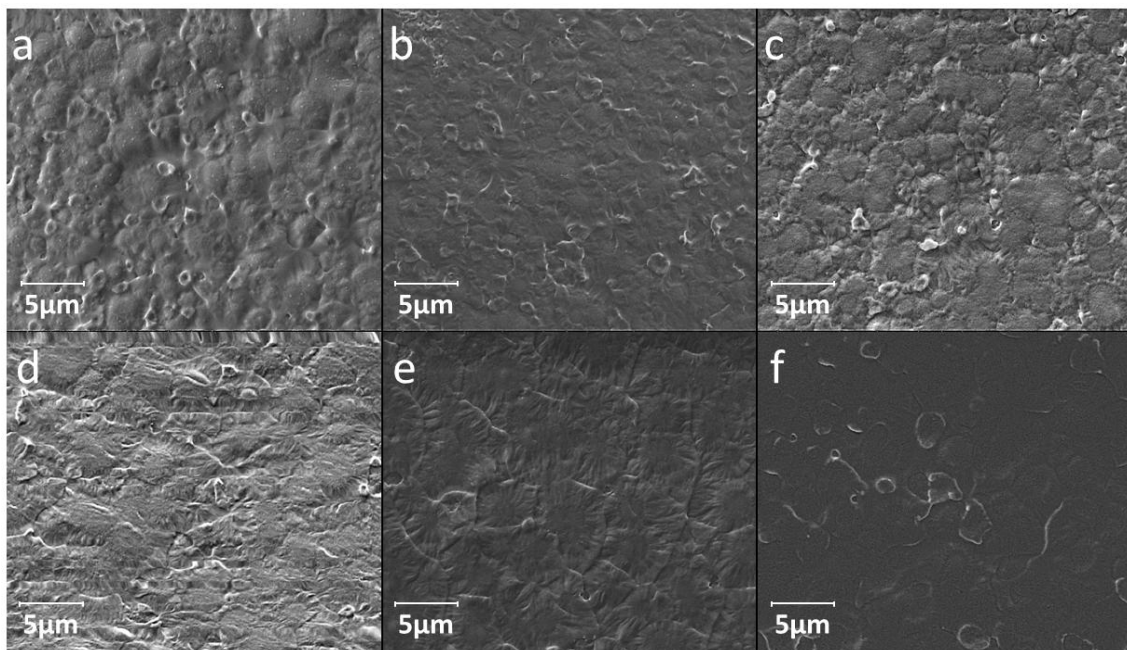
Προκειμένου να παρακολουθήσουμε την επίδραση των σωματιδίων POSS στη μορφολογία της μήτρας πολυουρεθάνης, πραγματοποιείται συγκριτική μελέτη της μορφολογίας, της μήτρας και των μιγμάτων PU/POSS, σε ένα εύρος μηκών κλίμακας, μέσω AFM, SEM και SAXS. Οι Aneja και συνεργάτες [117] μελέτησαν πολυουρεθάνες με SEM και AFM και παρατήρησαν ότι οι σκληρές περιοχές σχηματίζουν σφαιρουλίτες 1-3 μm , με την μαλακή φάση να είναι και αυτή παρούσα εντός τους. Παρόμοια συμπεράσματα είχαν οι Tocha και συνεργάτες [118] και Petronic και συνεργάτες [119] σε τμηματικές πολυουρεθάνες που προετοιμάστηκαν κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Το μέγεθος και το σχήμα των σφαιρουλιτών εξαρτάται κυρίως από το βαθμό του διαχωρισμού μικροφάσεων.

Στο Σχήμα 2-42 παρουσιάζουμε εικόνες ύψους AFM, για την καθαρή μήτρα και δύο επιλεγμένα μίγματα. Στην καθαρή μήτρα (Σχήμα 2-42α) παρατηρούνται σφαιρουλίτες μέσης διαμέτρου $d = 1$ μm [12,119]. Το μίγμα 4% έχει παρόμοιους σφαιρουλίτες με μεγαλύτεροι μέση διάμετρο $d = 1.6$ μm . Στο μίγμα 10% οι σφαιρουλίτες είναι ακόμα μεγαλύτερη ($d = 3$ μm): γεμίζουν όλο το χώρο και δεν είναι σφαιρικοί αλλά έχουν σαν όριο το σημείο που σταμάτησαν να αναπτύσσονται οι γειτονικοί τους σφαιρουλίτες. Το τυπικό σφάλμα στις παραπάνω τιμές είναι 0.2 μm . Σημειώνουμε ότι αυτοί οι σφαιρουλίτες δεν οφείλονται σε κρυσταλλικότητα, αλλά σε οργάνωση των σκληρών περιοχών σε μεγαλύτερες δομές. Σύμφωνα με τους Aneja και συνεργάτες [117] και Tocha και συνεργάτες [118], οι σκληρές περιοχές οργανώνονται σε δενδριμερείς δομές (δομές που μοιάζουν με δέντρο) με τα μαλακά τμήματα ανάμεσά τους, σχηματίζοντας τους σφαιρουλίτες που παρατηρούμε.



Σχήμα 2-42 Εικόνες ύψους AFM για (α) τη καθαρή PU, (β) το μείγμα 4% και (γ) το μίγμα 10%

Το μέγεθος των παρατηρούμενων σφαιρουλιτών είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [117–119] και επηρεάζεται σημαντικά από την περιεκτικότητα σε POSS. Στις προηγούμενες μελέτες όπου τα POSS ήταν δεμένα πάνω στα μακρομόρια της πολυουρεθάνης (Ενότητα 2.1), οι σφαιρουλίτες είχε παρατηρηθεί να μειώνονται σε μέγεθος με την αύξηση του ποσοστού POSS. Είναι σαφές ότι η προσαρτημένη ομάδα στα POSS και η αλληλεπίδραση της ομάδας αυτής με τη μήτρα είναι οι βασικοί παράμετροι που επηρεάζουν τη μορφολογία στη μικροκλίμακα.



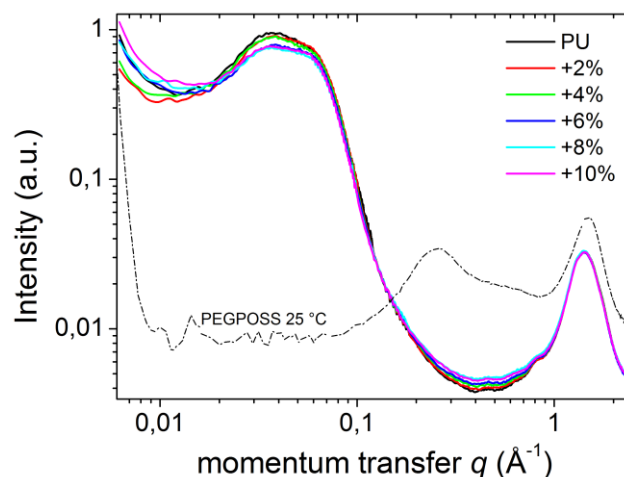
Σχήμα 2-43 Εικόνες SEM δευτερευόντων ηλεκτρονίων για (α) τη καθαρή μήτρα και τα μίγματα (b) 2%, (c) 4%, (d) 6%, (e) 8% και (f) 10%.

Στο Σχήμα 2-43, παρουσιάζονται οι αντίστοιχες εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM. Επιβεβαιώνουν ότι η μορφολογία αλλάζει σταδιακά από σφαιρικές δομές (Σχήμα 2-43α, καθαρή μήτρα) σε καλά καθορισμένες περιοχές (Σχήμα 2-43d,e). Οι σφαιρικές περιοχές στην καθαρή μήτρα είναι σφαιρουλίτες που χωρίζονται από άμορφες περιοχές. Αυξανόμενου του POSS, η μορφολογία αλλάζει και τελικά στα μίγματα 6 και 8% οι σφαιρουλίτες δεν είναι πλέον απομονωμένοι και σφαιρικοί, αλλά γεμίζουν όλο το χώρο, σε συμφωνία με το AFM (Σχήμα 2-42c). Και οι δύο δομές (σφαιρικές ή περιορισμένες) έχουν παρατηρηθεί ξανά στη βιβλιογραφία [117–119], χαρακτηρίζονται ως σφαιρουλιτικές και συνίστανται από μαλακά και σκληρά τμήματα [117,118]. Τα σκληρά τμήματα οργανώνονται σε δενδριμερητικές δομές, σχηματίζο-

ντας ένα «σκελετό», ενώ η μαλακή φάση (τα μαλακά μέρη διαλυμένα στα σκληρά τμήματα) γεμίζει τα κενά.

Οι παρατηρούμενες αλλαγές στη μεσοσκοπική μορφολογία θα συσχετιστούν με αλλαγές στις μηχανικές και διηλεκτρικές ιδιότητες αργότερα. Το αυξημένο μέγεθος των σφαιρουλιτών, θα μπορούσε να ερμηνευτεί ως μια μείωση του διαχωρισμού μικροφάσεων: οι δύο φάσεις, υποβοηθούμενες από το POSS, αναμιγνύονται καλύτερα και οργανώνονται σε μεγαλύτερες δομές, αφήνοντας λίγες ή καθόλου άμορφες περιοχές. Για τη διερεύνηση του κατά πόσο αυτές οι αλλαγές στη μορφολογία, οφείλονται στο διαχωρισμό μικροφάσεων στη νανοκλίμακα, κάνουμε μετρήσεις SAXS/WAXS. Αυτή η τεχνική μελετά περιοχές από 100 nm έως angstrom, και μας επιτρέπει να μελετήσουμε αλλαγές στο εσωτερικό των σφαιρουλιτών.

Το SAXS παρέχει ένα εργαλείο για τον υπολογισμό της μέσης απόστασης μεταξύ σκληρών και μαλακών περιοχών στην νανοκλίμακα και άρα, επιτρέπει να ακολουθήσουμε αλλαγές στο διαχωρισμό μικροφάσεων της πολυουρεθάνης [37,117]. Καμπύλες SAXS/WAXS παρουσιάζονται στο Σχήμα 2-44 για τη καθαρή μήτρα και τα μίγματα. Επίσης, παρουσιάζουμε την καμπύλη για το καθαρό PEG-POSS στους 25 °C.



Σχήμα 2-44 Καμπύλες SAXS/WAXS για τη μήτρα και τα μίγματα, κανονικοποιημένες στο πάχος του δείγματος. Για σύγκριση παρουσιάζεται και η καμπύλη του καθαρού PEG-POSS στους 25 °C.

Οι καμπύλες στο Σχήμα 2-44 παρουσιάζουν τρεις περιοχές ενδιαφέροντος: πρώτον, στις μεγάλες γωνίες ($q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$) μια κορυφή παρατηρείται στα 0.04 \AA^{-1} , σχετιζόμενη με το διαχωρισμό μικροφάσεων. Αυτή η κορυφή έχει δύο συνεισφορές και έχει παρατηρηθεί σε αρκετές πολυουρεθάνες βασισμένες στο MDI [37,83,120,121]. Παρατηρούμε μικρές διαφορές στο σχήμα και το ύψος των κορυφών για τα μίγματα 8 και 10%. Πληροφορίες σχετικά με τη διαταραχή του διαχωρισμού μικροφάσεων, μπορούν να εξαχθούν από τη μείωση ή την εξαφάνιση αυτής της κορυφής [37,82,121]. Από τη θέση της κορυφής και τη χρήση του νόμου του Bragg, η απόσταση μεταξύ σκληρών τμημάτων υπολογίζεται στα 7-15 nm, τυπικό μέγεθος για σκληρές περιοχές πολυουρεθάνης [121,122].

Αρκετές μελέτες έχουν αφιερωθεί στη προσπάθεια εύρεσης και προσαρμογής του κατάλληλου μαθηματικού μοντέλου για την κορυφή του διαχωρισμού μικροφάσεων, καθώς οι κλασικές μορφολογίες, λαμέλας ή σφαιρικής γεωμετρίας, που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν το διαχωρισμό μικροφάσεων, ποτέ δε δίνουν ικανοποιητική σύγκλιση [37,82,123]. Σε

κάθε περίπτωση, το σχήμα και η θέση της κορυφής συνδέονται με το μέγεθος, το σχήμα και τη κατανομή των σκληρών περιοχών. Στην παρούσα εργασία, ο βαθμός του διαχωρισμού μικροφάσεων δε φαίνεται να επηρεάζεται από το PEG-POSS, και μικρές διαφορές στο σχήμα για τα μίγματα, μπορεί να είναι λόγω διαφορετικής πυκνότητας όγκου των σκληρών δομών, λόγω της παρουσίας των PEG-POSS. Το μέγεθος των σκληρών δομών, δε φαίνεται να επηρεάζεται από την παρουσία των PEG-POSS. Μόνο η κατανομή τους στη μήτρα επηρεάζεται.

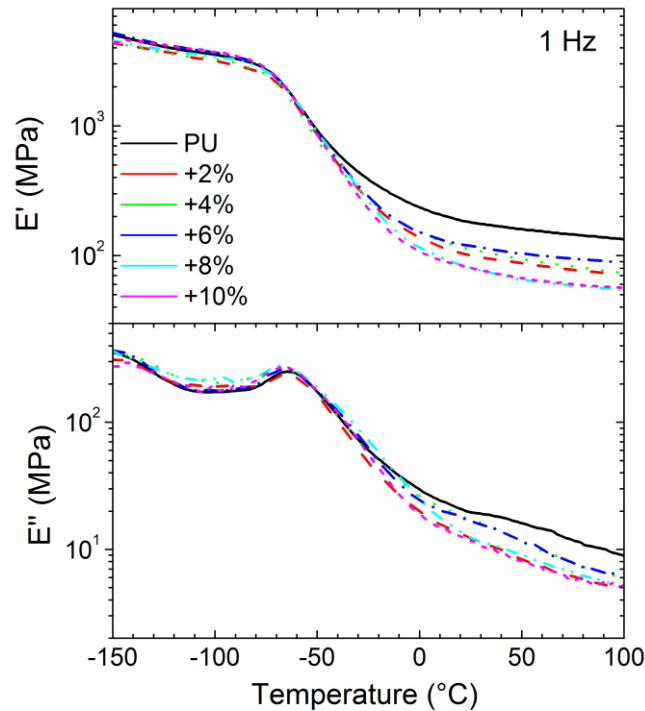
Σε μεσαίες γωνίες ($0.1 \text{ \AA}^{-1} < q < 1 \text{ \AA}^{-1}$), η ένταση των κορυφών αυξάνει μέτρια και συστηματικά με τη περιεκτικότητα POSS. Αυτό σχετίζεται μάλλον με την ανάκλαση που παρατηρείται στις ίδιες γωνίες από το καθαρό POSS (διακεκομμένη γραμμή στο Σχήμα 2-44), και έχει παρατηρηθεί σε προηγούμενες μελέτες (Ενότητα 2.1).

Σε μικρές μεγάλες γωνίες ($q > 1 \text{ \AA}^{-1}$) παρατηρείται μια φαρδιά κορυφή σχετιζόμενη με την άμορφη άλο των σκληρών μικροδομών, συνήθως για άμορφα υλικά [124]. Αυτή η σύνθετη κορυφή δε φαίνεται να επηρεάζεται από το παρουσία του POSS, άρα, τα σωματίδια δεν εισέρχονται στις σκληρές περιοχές.

Η καμπύλη του καθαρού PEG-POSS παρουσιάζει μια άμορφη άλο στο 1.5 \AA^{-1} , πολύ κοντά σε αυτή της PU, και μια άλλη στα $0.2-0.3 \text{ \AA}^{-1}$, η οποία πιθανώς να σχετίζεται με κάποια διάταξη των μορίων POSS. Θα πρέπει να διερευνηθεί περισσότερο για να εξακριβωθεί η προέλευσή της.

Μηχανικές Ιδιότητες

Στο DMA, σημαντική επιρροή του PEG-POSS παρατηρείται στην ελαστική περιοχή, δηλαδή υψηλότερα της T_g (Σχήμα 2-45). Στην περιοχή αυτή η μήτρα μαλακώνει σημαντικά, με το μέτρο αποθήκευσης E' να μειώνεται κατά 55% στους $20 \text{ }^\circ\text{C}$ για το μίγμα 10% συγκριτικά με τη μήτρα, ενώ, δε φαίνεται να επηρεάζει το E' στην υαλώδη κατάσταση. Αυτή η μείωση της σκληρότητας έχει πιθανές εφαρμογές σε υφάσματα ή ελαστικά [125,126], όπου το «μαλάκωμα» της μήτρας μπορεί να βελτιώσει την ευκολία επεξεργασίας αλλά και τη λειτουργικότητα του τελικού προϊόντος. Στη συνέχεια συσχετίζουμε αυτή τη συμπεριφορά με τη μορφολογία.



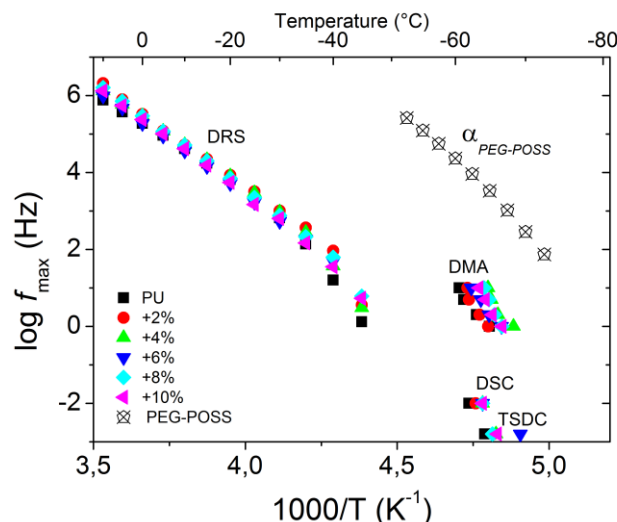
Σχήμα 2-45 Μέτρο αποθήκευσης E' και μέτρο απωλειών E'' για μεγάλο εύρος θερμοκρασιών για όλα τα δείγματα, μετρημένο στο 1 Hz

Σε αντίθεση με αυτό που παρατηρούμε συνήθως, αυτό το μαλάκωμα στα μίγματα δεν οφείλεται σε αλλαγές του διαχωρισμού μικροφάσεων στη νανοκλίμακα, αλλά σε αλλαγές στη μορφολογία της μεσοκλίμακας. Στην προηγούμενη ενότητα (σύστημα με octa-OH-POSS) η μείωση του διαχωρισμού μικροφάσεων, είχε αντίκτυπο στις μηχανικές ιδιότητες και στην θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Για πολυουρεθάνες που παρουσιάζουν διαχωρισμό μικροφάσεων, τα σκληρά τμήματα λειτουργούν ως φυσικοί σταυροδεσμοί και ενισχύουν τη μαλακή μικροφάση [127]. Στο σύστημα που μελετάμε, το SAXS έδειξε ελάχιστες αλλαγές στη μορφολογία και τη διάταξη των σκληρών περιοχών, οπότε το μαλάκωμα της μήτρας δε μπορεί να αποδοθεί εκεί. Η μικροσκοπία έδειξε ότι, η μέση διάμετρος των σφαιρουλιτών – οι οποίοι σχετίζονται με την οργάνωση των σκληρών δομών και όχι κρυσταλλικότητα – αυξάνει με το POSS. Αυτό υποδεικνύει ότι οι σκληρές περιοχές σχηματίζουν διαφορετικές υπερδομές στη μεσοκλίμακα, όπως παρατηρείται από μικροσκοπία. Οι περιοχές των σκληρών περιοχών γίνονται λιγότερο συμπαγείς, καταλαμβάνοντας περισσότερο χώρο στον όγκο του υλικού, καταλήγοντας σε ένα πιο μαλακό δείγμα.

Μια εναλλακτική εξήγηση είναι ότι οι αστεροειδείς δομές PEG-POSS χαλάνε το «πακετάρισμα» των αλυσίδων PTMG, δημιουργώντας κενά, τα οποία ενισχύουν την ελαστικότητα της μαλακής φάσης.

Οι κορυφές του E'' παρέχουν μια πρώτη ματιά πάνω στη μοριακή δυναμική. Η κορυφή του E'' στην περιοχή των -65 °C (Σχήμα 2-45) αντιστοιχεί στον α -μηχανισμό και, όπως αναμένεται, ανεβαίνει σε υψηλότερες θερμοκρασίες αυξανόμενου του POSS (δεν παρουσιάζεται εδώ). Η θερμοκρασία μεγίστου αυτών των κορυφών ως συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας, εμφανίζεται στο διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 2-46). Παρατηρούμε ότι ο μηχανισμός γίνεται πιο γρήγορος με τη προσθήκη POSS. Βάσει σύμβασης, η θερμοκρασία μεγίστου του E'' σε χαμηλή συχνότητα (συνήθως 1 Hz) θεωρείται ως θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, και θα

συζητηθεί εκτενέστερα μετά την παρουσίαση αποτελεσμάτων θερμιδομετρίας και διηλεκτρικών μετρήσεων [37,128,129].

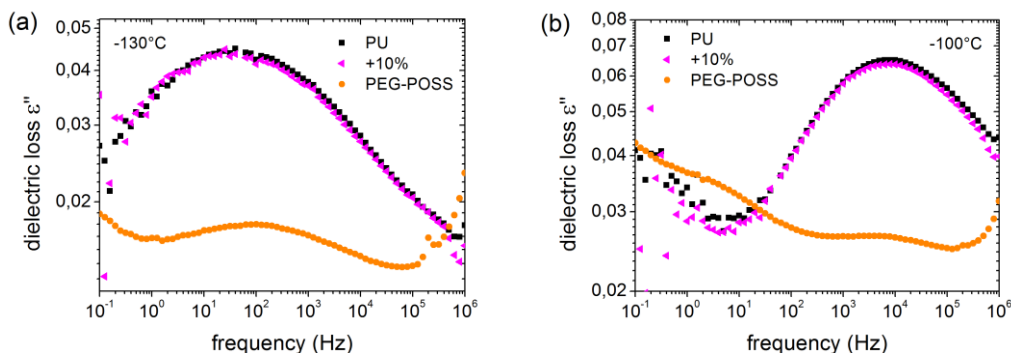


Σχήμα 2-46 Διάγραμμα Arrhenius για όλα τα δείγματα που φαίνονται στο υπόμνημα. Τα σημεία προέκυψαν μέσω DRS, DMA, DSC και TSDC. Τα σημεία για τον α μηχανισμό του PEG-POSS προστέθηκαν για να έχουμε μια εικόνα της κλίμακας χρόνου, ενώ δεν παρατηρήθηκε στα υπόλοιπα δοκίμια.

Διηλεκτρική μελέτη Μοριακής Δυναμικής

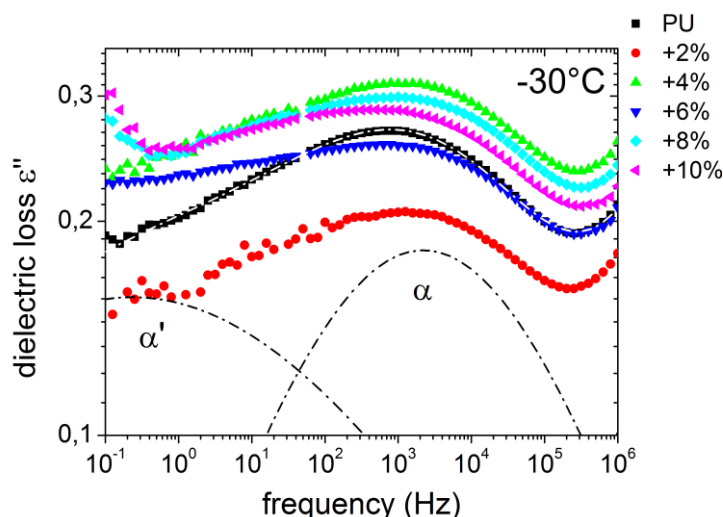
Όπως και στις προηγούμενες μελέτες, οι τοπικοί μηχανισμοί της πολυουρεθάνης δεν επηρεάζονται από τη παρουσία POSS. Σε αυτό το σύστημα όμως, όπου το PEG-POSS παρουσιάζει δικιά του δυναμική, παρουσιάζει ενδιαφέρουσα η σύγκριση των φασμάτων για τα διάφορα δοκίμια. Στο Σχήμα 2-47a, στο παράθυρο συχνοτήτων, βλέπουμε τον μηχανισμό γ για το PEG από το PEG-POSS και τον μηχανισμό γ για την καθαρή μήτρα και το μίγμα με 10% POSS. Ο γ-μηχανισμός έχει κοινή προέλευση και στις δύο περιπτώσεις – περιστροφικές κινήσεις μεθυλενίων του PEG και του PTMG αντίστοιχα – οπότε η κλίμακα χρόνου είναι παρόμοια. Ο γ-μηχανισμός του μίγματος 10% δεν επηρεάζεται καθόλου σε σχέση με τη καθαρή μήτρα. Κατά πάσα πιθανότητα έχουμε κάποιου είδους αλληλοεπικάλυψη και συντονισμού των δύο γ από το PEG και το PTMG.

Στο Σχήμα 2-47b, φαίνεται ο β-μηχανισμός για το PEG-POSS, ενώ στην ίδια περιοχή δεν υπάρχει καμιά επίδραση στο φάσμα του μίγματος συγκριτικά με τη μήτρα. Όπως σημειώσαμε παραπάνω, ο β-μηχανισμός σχετίζεται με τις κρυσταλλικές περιοχές του PEG, οπότε η απουσία του έχει να κάνει με την καλή ανάμιξη των σωματιδίων στη μήτρα και την απουσία συσσωματωμάτων/διαχωρισμού φάσεων σε περιοχές PU και περιοχές PEG-POSS.



Σχήμα 2-47 Φάσματα DRS για την καθαρή μήτρα PU, το μίγμα 10% και το καθαρό PEG-POSS στους (a) -130°C και στους (b) -100°C

Στο Σχήμα 2-48, παρουσιάζουμε ένα συγκριτικό διάγραμμα του α -μηχανισμού για όλα τα δείγματα στους -30°C . Αρχικά, παρατηρούμε μια ελαφριά πλαστικοποίηση του μηχανισμού και μια διεύρυνση της κορυφής αυξανόμενης της περιεκτικότητας POSS, τα οποία είναι σε συμφωνία με αποτελέσματα DMA και DSC (Σχήμα 2-46) και υποδεικνύουν αυξημένη κινητικότητα στα μίγματα.



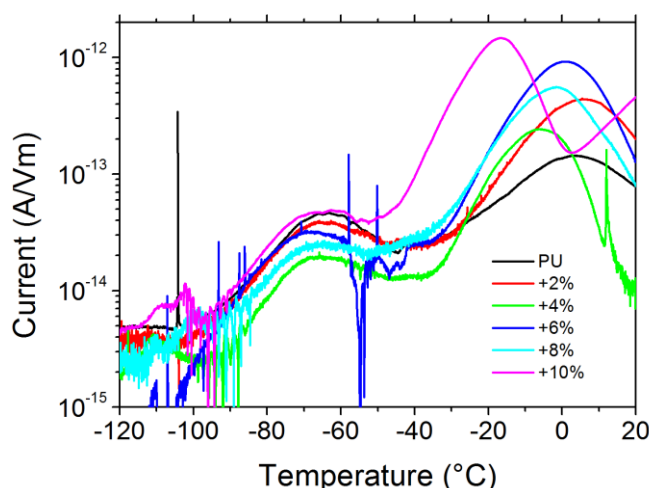
Σχήμα 2-48 Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών για όλα τα δείγματα στους -30°C . Οι διακεκομμένες γραμμές είναι παράδειγμα προσαρμογής κορυφών Havriliak-Negami στην καθαρή μήτρα.

Από το σχήμα της κορυφής για τη μήτρα και τα μίγματα, είναι προφανές ότι ο μηχανισμός χαλάρωσης είναι σύνθετος. Για μερικά από τα μείγματα (π.χ. για το 6%), η κορυφή σχηματίζει ακόμα και πλατό στην πλευρά των χαμηλών συχνοτήτων. Το σχήμα της κορυφής για τη καθαρή μήτρα υποδεικνύει ότι δύο μηχανισμοί συνεισφέρουν στην κορυφή και αυτό επιβεβαιώθηκε μέσω προσαρμογής μοντέλων (διακεκομμένες γραμμές στο Σχήμα 2-48). Πράγματι, και στις προηγούμενες δουλειές μας είχε παρατηρηθεί ένας επιπρόσθετος α' -μηχανισμός, πιο αργός από τον α (Ενότητα 2.1, Ενότητα 2.2, [19,130,131]). Αυτός ο μηχανισμός έχει ερμηνευτεί είτε ως συνεργασιακή δυναμική της μαλακής φάσης στις διεπιφάνειες μεταξύ σκληρών και μαλακών δομών, είτε ως τοπική κινητικότητα δεσμών υδρογόνου στις σκληρές περιοχές. Η προέλευση του θα συζητηθεί περισσότερο στην Ενότητα 2.5.

Δοκιμάσαμε αρκετές προσεγγίσεις προσαρμογής των δεδομένων με καμπύλες Havriliak-Negami. Η προσαρμογή έγινε με επιτυχία για την καθαρή μήτρα (διακεκομμένες γραμμές στο Σχήμα 2-48), αλλά στα μίγματα είχαμε αμφιλεγόμενα αποτελέσματα. Αυτό ίσως να

σχετίζεται με τοπικές αλλαγές της κινητικότητας κοντά στους πυρήνες POSS, οι οποίες δίνουν πολώσεις που αλληλεπικαλύπτονται με τους α και α' . Η ισχύς της απόκρισης στο Σχήμα 2-48 δεν αλλάζει συστηματικά με την περιεκτικότητα POSS, μάλλον λόγω προβλημάτων στην ποιότητα των επαφών μεταξύ δειγμάτων και ηλεκτροδίων, και στην καταγραφή του πάχους των δοκιμών. Έτσι, εστίασαμε μόνο στη κλίμακα χρόνου της απόκρισης. Ακολουθώντας μια πιο φαινομενολογική ανάλυση, «διαβάζοντας» τη θέση κορυφής της πιο ισχυρής κορυφής «με το μάτι», σχεδιάζουμε το διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 2-46). Δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική αλλαγή στη κλίμακα χρόνου μεταξύ μήτρας και μιγμάτων.

Στο διάγραμμα Arrhenius προστέθηκαν και σημεία από μετρήσεις TSDC (Σχήμα 2-49), όπου παρατηρήθηκε μόνο ένας συνεργασιακός μηχανισμός. Τα σημεία TSDC μπήκαν στο διάγραμμα Arrhenius στην ισοδύναμη συχνότητα των 10^{-3} Hz [132]. Επίσης, προσθέσαμε τα σημεία DSC στην ισοδύναμη συχνότητα των 10^{-2} Hz [33]. Όλες οι τεχνικές φαίνεται να συμφωνούν μεταξύ τους. Η διαφορά ανάμεσα στην κλίμακα χρόνου μεταξύ DMA και DRS, παρατηρήθηκε και στην Ενότητα 2.2 και δεν είναι πλήρως κατανοητή. Οι καμπύλες DMA καταγράφονται ως modulus ενώ στις άλλες τεχνικές μετράμε το compliance: μια αναπαράσταση που θα έδειχνε μόνο το modulus, θα είχε πιο συμβατά αποτελέσματα. Μια άλλη πιθανή εξήγηση είναι ότι παρατηρούμε διαφορετικές οντότητες: στο DRS παρατηρούμε δίπολα με χρήση ηλεκτρικού πεδίου, ενώ στο DMA παρατηρούμε μόρια μέσω μηχανικών δονήσεων.



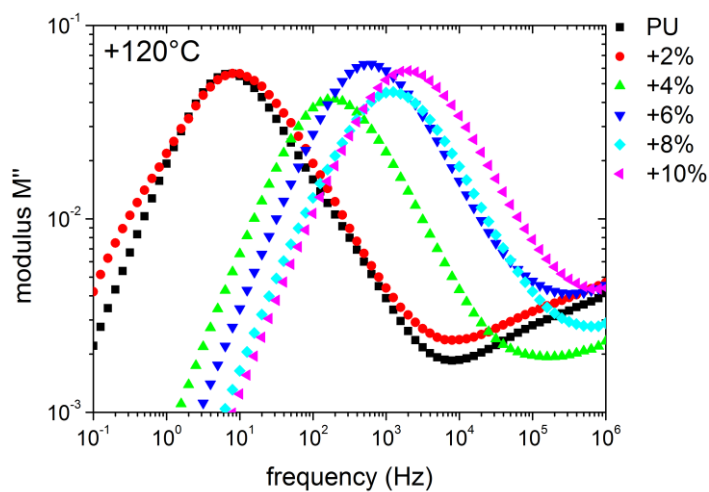
Σχήμα 2-49 Φάσματα TSDC για όλα τα δοκίμια. Μια μονή κορυφή φαίνεται για τον α -μηχανισμό στην περιοχή των -65 °C

Επανερχόμενοι στα δεδομένα στο Σχήμα 2-48, στις καμπύλες των μιγμάτων 8 και 10%, για χαμηλές συχνότητες έχουμε μια απότομη αύξηση του ϵ'' , η οποία οφείλεται στην αύξηση της dc αγωγιμότητας, σχετιζόμενη με την υψηλή περιεκτικότητα του PEG-POSS σε αυτά τα μίγματα.

Όπως είπαμε και στο πρώτο μέρος της Ενότητας, οι ομάδες PEG των σωματιδίων POSS έχουν $M_w = 650$ g/mol και τα PEG-POSS παρουσιάζουν κρυσταλλικότητα, υαλώδη μετάβαση και τρεις μοριακούς μηχανισμούς (α , β , γ). Ο γ -μηχανισμός των PEG και PTMG έχουν κοινή προέλευση (περιστροφικές κινήσεις ομάδων μεθυλενίου) και, σε συμφωνία με αυτή την εξήγηση, αλληλεπικαλύπτονται και δε δίνουν αλλαγές στα μίγματα. Οι α και β μηχανισμοί του PEG, σχετίζονται με την υαλώδη μετάβαση και την κρυσταλλικότητα στο PEG αντίστοιχα [116], και απουσιάζουν στα μίγματα, παρέχοντας επιπλέον απόδειξη ότι έχουμε καλή ανάμιξη. Με παρόμοιο

τρόπο οι Hao και συνεργάτες [64] παρατήρησαν ότι ο α -μηχανισμός του phenethyl POSS που χρησιμοποίησαν ήταν εμφανής για περιεκτικότητες πάνω του 4%, όπου δημιουργούνταν περιοχές με POSS διαχωρισμένο από τη μήτρα. Σε χαμηλότερες περιεκτικότητες, η ανάμιξη ήταν σε μοριακό επίπεδο και ο μηχανισμός απουσίαζε. Ο α -μηχανισμός του PEG-POSS είναι συνεργασιακή κίνηση. Για να τον παρατηρήσουμε θα χρειαζόταν ένα κρίσιμο μέγεθος άμορφου POSS με διαχωρισμό μικροφάσεων [33]. Επίσης, ο β -μηχανισμός, που σχετίζεται με τη κρυσταλλικότητα των PEG-POSS, απουσιάζει, αφού το PEG-POSS δε κρυσταλλώνεται μέσα στη μήτρα. Οι ομάδες PEG βοηθούν την καλή διασπορά των σωματιδίων POSS στη μήτρα και δεν δημιουργείται ξεχωριστή φάση.

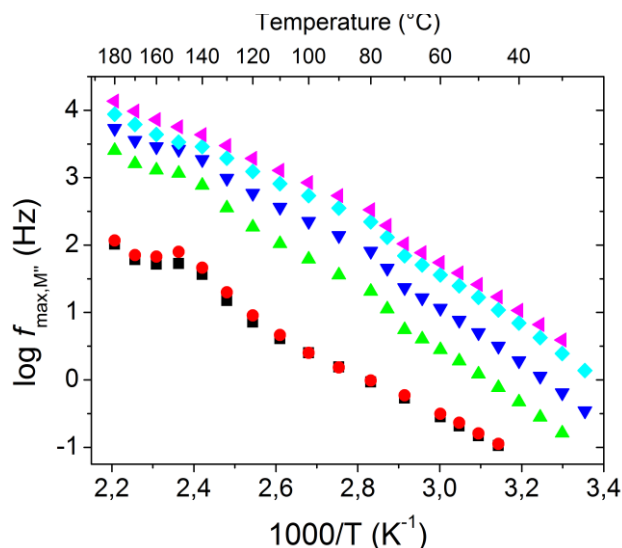
Στη συνέχεια, ασχολούμαστε με φαινόμενα που σχετίζονται με ελεύθερους φορείς φορτίων. Αυτοί κινούνται στον όγκο του υλικού, αλληλεπιδρούν με τις διεπιφάνειες περιοχών διαφορετικής αγωγιμότητας και μπορούν να δώσουν έμμεσες ενδείξεις για την ναομορφολογία. Πάνω από τους 80 °C, φαινόμενα αγωγιμότητας κυριαρχούν στα φάσματα του ϵ'' . Τα δείγματα παρουσιάζουν dc αγωγιμότητα, η οποία είναι φανερή ως μια γραμμική αύξηση του ϵ'' μειούμενης της συχνότητας (σε διπλό λογαριθμικό διάγραμμα) ή ως τιμές αγωγιμότητας ανεξάρτητες της συχνότητας. Εναλλακτικά, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το ηλεκτρικό μέτρο M'' , το οποίο είναι αποτελεσματικό εργαλείο για την ανάλυση ιοντικής αγωγιμότητας και διεπιφανειακών φαινομένων σε άμορφα υλικά [25]. Το M'' καταγράφει την αλλαγή από ac σε dc αγωγιμότητα, τον μηχανισμό αγωγιμότητας, ως κορυφή (Σχήμα 2-50). Ακολουθώντας αυτή την αλλαγή, μπορούμε να σημειώσουμε αλλαγές στη κλίμακα χρόνου του μηχανισμού.



Σχήμα 2-50 Ηλεκτρικό μέτρο M'' για όλα τα δείγματα στους 120 °C

Η dc αγωγιμότητα, αυξάνει στα μίγματα έως και 2 τάξεις μεγέθους καθώς εισάγονται ιοντικές ατέλειες κατά την ανάμιξη με το PEG-POSS. Ως αποτέλεσμα, ο μηχανισμός αγωγιμότητας γίνεται πιο γρήγορος στα μίγματα, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 2-51). Η κλίση στο διάγραμμα Arrhenius σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, η ενέργεια ενεργοποίησης φαίνεται να αυξάνει με το POSS – η κλίση αυξάνει – το οποίο εκφράζει μια δυσκολία στην κίνηση των ελεύθερων φορέων. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, μίγματα με περισσότερο από 4% POSS φαίνεται να διευκολύνουν τη κίνηση των ελεύθερων φορέων – η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται. Στην περιοχή των 150 °C το σήμα αλλάζει, δίνοντας μια μικρή κορυφή και το ίδιο παρατηρείται στο DSC (Σχήμα 2-52 και Σχήμα 2-53). Αυτή η κορυφή του DSC, θα σχολιαστεί αμέσως παρακάτω, θα αναφέρεται ως α -

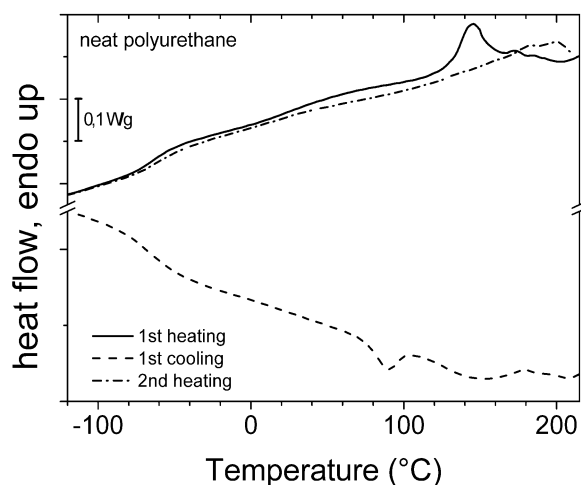
νάμιξη μικροφάσεων ή υαλώδης μετάβαση των σκληρών τμημάτων. Η αλλαγή σε χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης της αγωγιμότητας σε αυτή την περιοχή, σηματοδοτεί αλλαγές στην αγωγιμότητα κατά την ανάμιξη μικροφάσεων: καλύτερη διασπορά των POSS και των σκληρών τμημάτων δημιουργεί περισσότερους αγώγιμους δρόμους. Για το καθαρό δείγμα και το μίγμα 2%, η θερμοκρασιακή εξάρτηση του μηχανισμού γίνεται σχεδόν σταθερή μετά την ανάμιξη μικροφάσεων.



Σχήμα 2-51 Διάγραμμα Arrhenius για τη κορυφή του ηλεκτρικού μέτρου

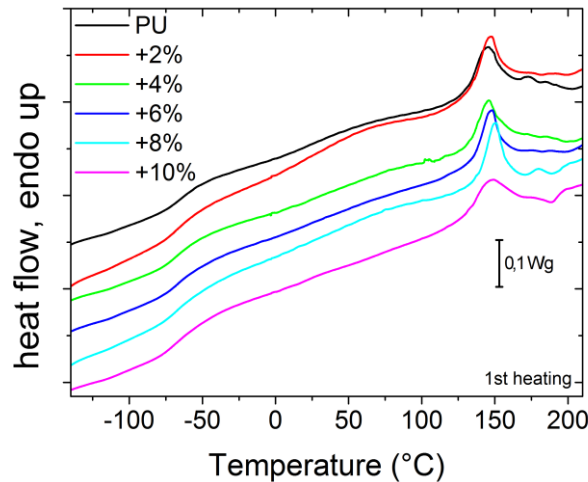
Υαλώδης μετάβαση και ανάμιξη φάσεων

Η θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων, μελετήθηκε με DSC κατά τη διάρκεια δύο θερμικών κύκλων και της ενδιάμεσης ψύξης. Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, γι' αυτό παρουσιάζουμε την πλήρη μέτρηση μόνο για τη καθαρή πολυουρεθάνη (Σχήμα 2-52). Κατά τη πρώτη θέρμανση, το σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης παρατηρείται στους -62 °C και μια ενδόθερμη κορυφή τους 140 °C, σχετιζόμενη με την ανάμιξη μικροφάσεων [12,133].

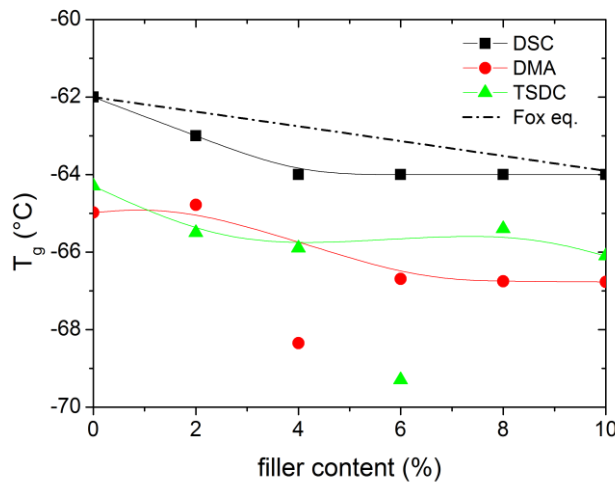


Σχήμα 2-52 DSC θερμογράμμα για δύο κύκλους θέρμανσης και την ενδιάμεση ψύξη για την καθαρή πολυουρεθάνη.

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g (Σχήμα 2-53) δεν αλλάζει κατά τους δύο κύκλους και οι τιμές που καταγράψαμε σημειώνονται στο Σχήμα 2-54. Παρατηρούμε μια μέτρια μείωση της T_g με την προσθήκη POSS, η οποία είναι σε συμφωνία με την επιτάχυνση της μοριακής δυναμικής, όπως παρατηρήθηκε από DRS, DMA και TSDC (Σχήμα 2-46). Θεωρούμε ισοδύναμη συχνότητα του DSC για το διάγραμμα Arrhenius τα 10^{-2} Hz [33]. Η κορυφή ανάμιξης μικροφάσεων είναι στους 144 °C για τη καθαρή πολυουρεθάνη και αυξάνει αυξανόμενου του POSS μέχρι τους 150 °C. Αυτή η αύξηση έχει παρατηρηθεί και στις προηγούμενες ενότητες και είχε σχετιστεί με το μειωμένο διαχωρισμό μικροφάσεων σε εκείνα τα συστήματα.



Σχήμα 2-53 DSC θερμόγραμμα για την πρώτη θέρμανση όλων των δοκιμίων



Σχήμα 2-54 Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης καταγεγραμμένη από διάφορες τεχνικές. Το πειραματικό σφάλμα είναι ± 0.5 °C. Η διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει τον νόμο του Fox ενώ οι υπόλοιπες είναι οδηγοί για το μάτι.

Το αντίκτυπο του διαχωρισμού μικροφάσεων στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι καλά μελετημένο. Σε νανοσύνθετα PU/Clay, οι Chen και συνεργάτες [134] καταγράφουν ότι ο βαθμός διαχωρισμού μικροφάσεων και η T_g δεν επηρεάζονται στα σύνθετα. Αντίστοιχα, στην Ενότητα 2.1 είδαμε ότι η μείωση του διαχωρισμού μικροφάσεων αύξανε την T_g και ότι τα POSS την μειώνουν, είτε λειτουργώντας συμβιβαστικά μεταξύ σκληρών και μαλακών τμημάτων, είτε εξασθενώντας τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των σκληρών τμημάτων [97]. Αντίθετα, σε

αυτό το κεφάλαιο ο διαχωρισμός μικροφάσεων παραμένει σταθερός και η T_g μειώνεται ελαφρά.

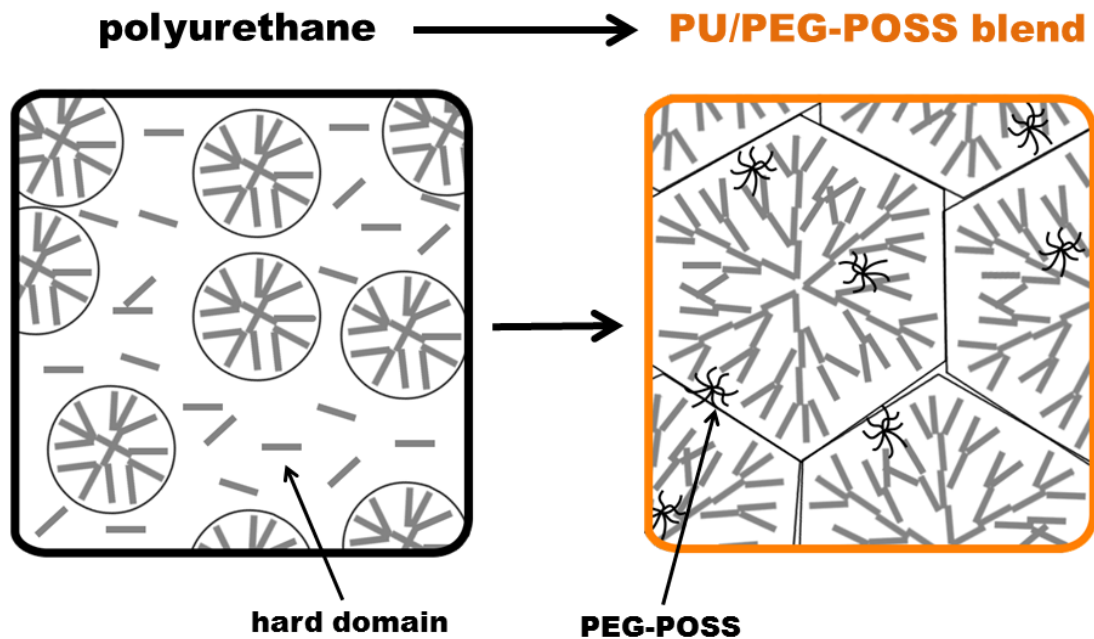
Το Poly(ethylene glycol) χρησιμοποιείται ως πλαστικοποιητής στα πολυμερή και η επίδραση της πλαστικοποίησης είναι ισχυρότερη όταν έχει μικρό μοριακό βάρος [135]. Στη βιβλιογραφία για POSS, οι Hao και συνεργάτες [64] παρατηρούν την επίδραση της πλαστικοποίησης του εγκλείσματος σε νανοσύνθετα πολυστερενίου/rhenethyl POSS. Βασιζόμενοι στις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης που προέκυψαν από DSC για τη καθαρή πολυουρεθάνη και τα PEG-POSS, δοκιμάζουμε το νόμο του Fox για μίγματα πολυμερών, ο οποίος αναμένουμε να είναι σωστός για μίγματα διαλυτών μερών σε μοριακό επίπεδο, και προσπαθούμε να προβλέψουμε την T_g των PU/POSS μιγμάτων [136]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\varphi_{POSS}}{T_{g,POSS}} + \frac{\varphi_{PU}}{T_{g,PU}} \quad (\varphi_{PU} + \varphi_{POSS} = 1) \quad 2-5$$

όπου φ είναι η περιεκτικότητα σε POSS ή PU. Όλες οι πειραματικές τεχνικές δείχνουν μείωση της T_g στα μίγματα (Σχήμα 2-54). Ο νόμος του Fox είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα DSC, παρέχοντας επιπλέον ενδείξεις για την άριστη διαλυτότητα του PEG-POSS στην PU. Το PEG-POSS διαλύεται σε μοριακό επίπεδο, λειτουργώντας ως διαλύτης και επιδρώντας ως πλαστικοποιητής στην πολυουρεθάνη, χωρίς να επηρεάζει το διαχωρισμό μικροφάσεων. Πρέπει να σημειώσουμε ότι οι επαναλαμβανόμενες ομάδες των PTMG και PEG είναι παρόμοιες αλλά διαφορετικού μήκους, με το PTMG να έχει δύο παραπάνω μεθυλένια. Επίσης, το μήκος ενός πλήρως ανεπτυγμένου PTMG και ενός PEG-POSS με τις αλυσίδες PEG σε πλήρη ανάπτυξη είναι σχεδόν ίδια (Σχήμα 2-37). Η διαφορά είναι πολύ μικρή για να προκαλέσει διαχωρισμό μικροφάσεων (δεν παρατηρήθηκε κάτι τέτοιο), αλλά ταυτόχρονα μπορεί να προκαλέσει ένα πιο χαλαρό πακετάρισμα στις αναμεμιγμένες φάσεις, καθώς υπάρχει μια διαφορά στην απόσταση των διπόλων μεταξύ PTMG και PEG. Τα αποτελέσματά μας δείχνουν ότι οι δομές PEG-POSS είναι αναμεμιγμένες με τη μαλακή φάση και επηρεάζουν ελαφρά μόνο το πακετάρισμα των σκληρών δομών, όπως φάνηκε και στο SAXS.

Τέλος κατά τη ψύξη (Σχήμα 2-52), μια κορυφή παρατηρείται στους 85 °C, όχι σε όλα τα δείγματα και όχι συστηματικά με το POSS, η οποία σχετίζεται με το διαχωρισμό μικροφάσεων.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα αποτελέσματα για τη μορφολογία και τη μοριακή δυναμική, φτιάχνουμε ένα σκίτσο για τη μικροσκοπική μορφολογία που προτείνουμε (Σχήμα 2-55). Οι σκληρές περιοχές σημειώνονται ως γκρι γραμμές και τα PEG-POSS ως αστεροειδείς δομές. Για την καθαρή πολυουρεθάνη, μερικές από τις σκληρές περιοχές οργανώνονται σε στρογγυλές δομές, όπως φάνηκε σε AFM, SEM και τα υπόλοιπα διατάσσονται τυχαία. Στα μίγματα, οι σκληρές περιοχές οργανώνονται σε σφαιρικές δομές (AFM, SEM) ενώ τα PEG-POSS βρίσκονται στη μαλακή φάση. Στη δεύτερη περίπτωση, η κατανομή των σκληρών περιοχών είναι λιγότερο πυκνή και δίνει ένα πιο μαλακό υλικό. (Σημειώνουμε ότι το σκίτσο δεν είναι ακριβή αναπαράσταση των μεγεθών).



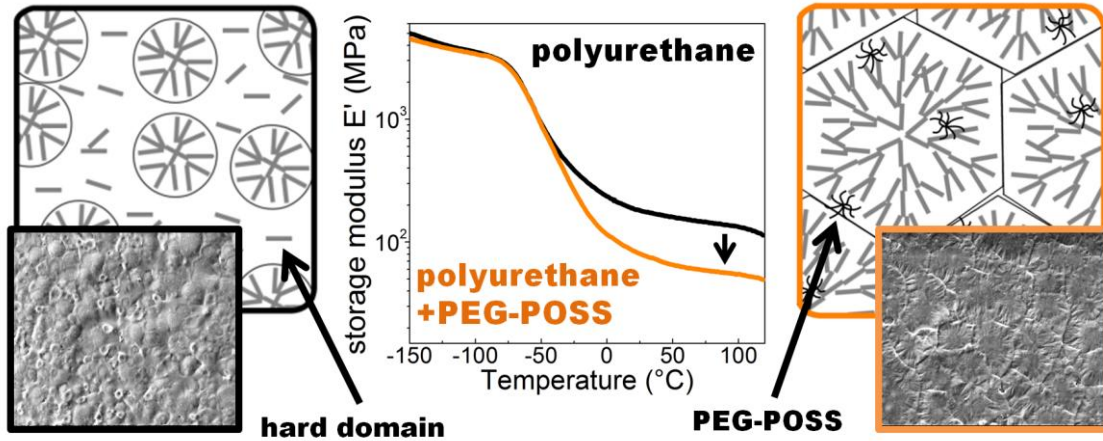
Σχήμα 2-55 Σκίτσο της μεσοδομής και της οργάνωσης των μικροδομών της καθαρής πολυουρεθάνης στα αριστερά και του μίγματος PU/PEG-POSS στα δεξιά.

2.3.4 -Συμπεράσματα

Μελετήσαμε μίγματα πολυουρεθάνης και ανενεργών PEG-POSS. Η επίδραση τους είναι διπλή: μαλακώνουν τη μήτρα προκαλώντας αλλαγές στη μεσοσκοπική δομή και μειώνουν ελαφρά την T_g λειτουργώντας ως πλαστικοποιητές. Στη μικροσκοπική κλίμακα δεν παρατηρούνται αλλαγές στο διαχωρισμό μικροφάσεων. Εντούτοις, η διασπορά των σκληρών δομών επηρεάζεται στα μίγματα προκαλώντας αλλαγές στη μεσοσκοπική μορφολογία και, εν τέλει, μειώνοντας το μέτρο αποθήκευσης.

Η βασική αλλαγή που προκαλούν τα PEG-POSS, είναι η πλαστικοποίηση την οποία παρατηρούμε ως μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Αυτή η αλλαγή είναι εντός των τιμών που προβλέπει ο νόμος του Fox για μίγματα πολυμερών, παρέχοντας περαιτέρω αποδείξεις για την άριστη διαλυτότητα των POSS στην μήτρα πολυουρεθάνης. Επιπλέον, η μοριακή δυναμική που σχετίζεται με την δυναμική υαλώδη μετάβαση, τον α -μηχανισμό, επιταχύνεται όπως βλέπουμε από DRS, TSDC και DMA. Η μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης παρατηρείται με όλες τις τεχνικές.

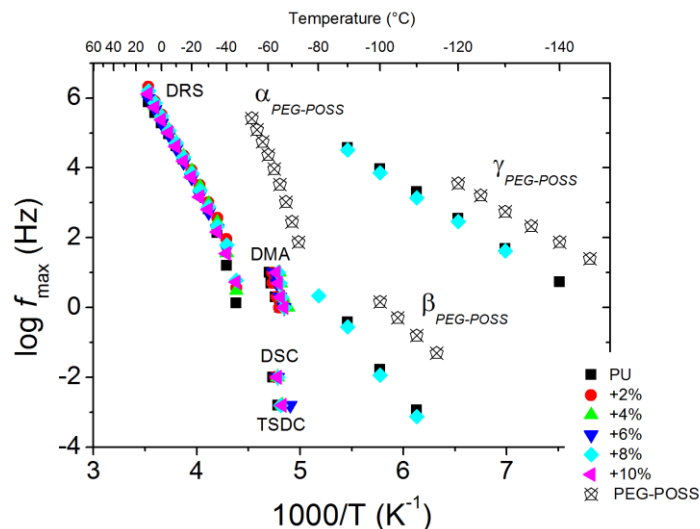
Τα σκληρά τμήματα σχηματίζουν σφαιρουλίτες τους οποίους παρατηρούμε με AFM και SEM, με το μέγεθός τους να αυξάνεται αυξανόμενου του POSS. Δεν παρατηρούνται συσσωματώματα POSS, ενώ το μέτρο αποθήκευσης μειώνεται στα μίγματα. Αυτές οι αλλαγές σημειώνονται συγκεντρωτικά στο Σχήμα 2-56. Αυτή η αλλαγή στη μορφολογία, σε συνδυασμό με το μαλάκωμα της μήτρας με τη προσθήκη POSS, φαντάζει αρχικά ως ένδειξη μειωμένου βαθμού διαχωρισμού μικροφάσεων. Όμως, πειράματα SAXS δεν έδειξαν διαφορές στην καθαρή μήτρα και τα μίγματα, αν και υπάρχουν ενδείξεις ανομοιογένειας στην δομή του διαχωρισμού μικροφάσεων.



Σχήμα 2-56 Το μαλάκωμα της μήτρας ερμηνεύεται μέσα από τις αλλαγές στη μορφολογία των μιγμάτων.

Οι σκληρές περιοχές λειτουργούν ως φυσικοί σταυροδεσμοί και δίνουν τις καλές μηχανικές ιδιότητες στις πολυουρεθάνες. Στην περίπτωση μας, αφού ο διαχωρισμός μικροφάσεων είναι σταθερός για όλα τα δείγματα, το αυξημένο μέγεθος των σφαιρουλιτών στα μίγματα μπορεί να εξηγηθεί ως «φούσκωμα» αυτών των δομών, αποτέλεσμα της παρουσίας των PEG-POSS. Αυτή η αλλαγή στη μορφολογία και η προφανής αλλαγή στην κατανομή και την πυκνότητα των σκληρών μικροδομών, είναι αρκετές για να προκαλέσουν το μαλάκωμα της μήτρας.

Δεν παρατηρήθηκε κάποιος μοριακός μηχανισμός σχετιζόμενος με τις ομάδες PEG των POSS, γεγονός που παρέχει επιπλέον ενδείξεις για την άριστη διασπορά τους. Καθώς οι δομές PEG-POSS δεν εισέρχονται στις σκληρές περιοχές, πιστεύουμε ότι έχουν διασπαρθεί σε μοριακό επίπεδο και βρίσκονται κοντά στα μαλακά τμήματα PTMG, τα οποία είναι χημικά συμβατά με το PEG, καθώς και τα δύο έχουν παρόμοια χημική σύσταση και παρόμοιο μέγεθος. Στο Σχήμα 2-57 παρουσιάζουμε ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα Arrhenius για όλους τους μηχανισμούς που καταγράψαμε στη μήτρα, τα μίγματα αλλά και τα PEG-POSS.



Σχήμα 2-57 Συγκεντρωτικό διάγραμμα Arrhenius για τα μίγματα και τα PEG-POSS όπου φαίνονται οι κλίμακες χρόνου όλων των μηχανισμών που καταγράψαμε.

Ενότητα 2.4 Υβριδικά συστήματα βιοσυμβατής πολυουρεθάνης με σωματίδια POSS που «κρέμονται» από την κύρια αλυσίδα

2.4.1 -Εισαγωγή

Οι σκληρές περιοχές στις πολυουρεθάνες λειτουργούν ως φυσικοί σταυροδεσμοί, ενισχύοντας μηχανικά τη μήτρα [68]. Η δυνατότητα να αυξήσουμε ή να μειώσουμε το διαχωρισμό μικροφάσεων είναι παράγοντας κλειδί για τις εφαρμογές, επιτρέποντάς μας να σχεδιάσουμε «κατά παραγγελία» τις ιδιότητες του επιθυμητού προϊόντος. Η επιλογή των μονομερών γίνεται με μεγάλη προσοχή, ανάλογα την εφαρμογή στην οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθεί το υλικό που συνθέτουμε. Η μηχανική αντοχή και η υψηλή ελαστικότητα, προσδίδεται από τις σκληρές περιοχές, δηλαδή από σκληρά τμήματα που σταθεροποιούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου [137]. Ανάλογα με τον τύπο διισοκυανικού που χρησιμοποιούμε ως σκληρό τμήμα, η ισχύς και η πυκνότητα δεσμών υδρογόνου επηρεάζεται, οπότε μπορεί να καταλήξουμε σε υψηλότερο διαχωρισμό μικροφάσεων. Διάφοροι παράμετροι επηρεάζουν το διαχωρισμό όπως το ιξώδες και η κινητικότητα και το σχήμα των σκληρών τμημάτων. Για παράδειγμα, το ασύμμετρο 2,4-/2,6-toluenediyl diisocyanate (TDI) καταλήγει σε καλή ανάμιξη φάσεων [122,138]. Αναμένουμε πιο πλήρη διαχωρισμό σε πολυουρεθάνες που βασίζονται στο hexamethylene diisocyanate (HDI) σε σύγκριση με το methylene diphenyl diisocyanate (MDI) λόγω της μεγαλύτερης κινητικότητας του πρώτου [122,138,139]. Η ανάμιξη φάσεων είναι επιθυμητή σε ορισμένες εφαρμογές, π.χ. σε υλικά με «μνήμη σχήματος». Σε αυτά τα υλικά, αν ο διαχωρισμός μικροφάσεων είναι υψηλός και τεντωθούν, τα σκληρά τμήματα προσανατολίζονται δίνοντας λιγότερο ελαστικό αποτέλεσμα. Για αυτές τις εφαρμογές, το MDI που χρησιμοποιείται συχνότερα, αντικαθίσταται από άλλα ισοκυανικά, όπως το TDI, το 1,4-phenyldiisocyanate (PDI) ή το isophorone diisocyanate (IPDI), τα οποία δίνουν υλικά με τις επιθυμητές ιδιότητες [87,138,140]. Φυσικά, υπάρχουν ακόμα περισσότερες επιπλοκές που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την επιλογή μονομερών. Η αποδόμηση του MDI οδηγεί σε απελευθέρωση καρκινογόνων και μεταλλαξιογόνων αρωματικών διαμηνων [139]. Αντίθετα, το HDI είναι αλιφατικό μόριο και προτιμάται σε έρευνες βιοσυμβατότητας [7,139,141].

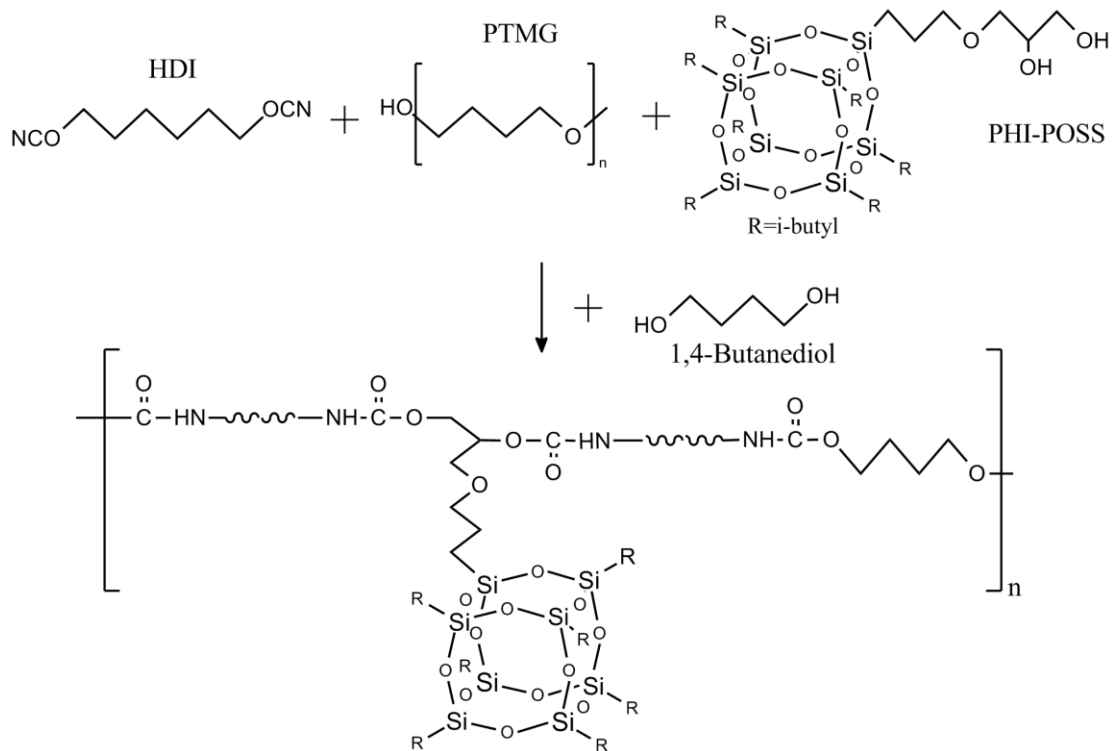
Πληροφορίες για το διαχωρισμό μικροφάσεων μπορούμε να αντλήσουμε πειραματικά. Ευθεία ποσοτικοποίηση είναι δυνατή μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου (Fourier Transformed IR spectrometry – FTIR) μετρώντας την ένταση και τη θέση των δεσμών υδρογόνου [137,142]. Σχετικές αλλαγές στο διαχωρισμό μικροφάσεων μπορούν να ποσοτικοποιηθούν έμμεσα παρακολουθώντας την κορυφή που οφείλεται στις σκληρές περιοχές στις μικρές γωνίες σκέδασης ακτινών X ή νετρονίων [75,121,123], παρακολουθώντας τη διηλεκτρική πόλωση του μηχανισμού Maxwell-Wagner-Sillars [10,72] ή την θερμιδομετρική ενδόθερμη κορυφή κατά τη θέρμανση που σχετίζεται με την ανάμιξη των σκληρών τμημάτων στη μαλακή φάση [37,102].

Στις προηγούμενες ενότητες χρησιμοποιήσαμε το πιο σύνηθες MDI στα σκληρά τμήματα, PTMG στα μαλακά τμήματα και «κρεμάσαμε» POSS από την κύρια αλυσίδα. Παρατηρήσαμε ότι τα POSS μείωσαν το διαχωρισμό μικροφάσεων, αυξάνοντας έμμεσα την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (Ενότητες 2.1.3, 2.1.4). Αυτή τη φορά σχεδιάζουμε ένα πιο βιοσυμβατό υλι-

κό αλλάζοντας το διισοκυανικό σε HDI. Ως πιο λεπτό μόριο, περιμένουμε να είναι πιο εύκολο να παρακολουθήσουμε την επιρροή των POSS. Καθώς το HDI τείνει να κρυσταλλώνεται, ίσως τα POSS μειώσουν την κρυσταλλικότητα. Πρώιμα αποτελέσματα συνεργατών μας από μετρήσεις φασματοσκοπίας υπέρυθρου (FTIR) και περίθλασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες (SAXS), υποδεικνύουν αύξηση του διαχωρισμού μικροφάσεων στα υβρίδια περιεκτικότητας POSS πάνω του 4wt%. Εδώ, μελετάμε τα δείγματα μέσω θερμιδομετρίας και διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.

2.4.2 -Σύνθεση των δοκιμίων

Για τα σκληρά τμήματα χρησιμοποιήθηκε εξιμεθυλενικό διισοκυανικό (hexamethylene diisocyanate, HDI). Πολύ(τετραμεθυλενογλυκόλη) (PTMG) με μέσω μοριακό βάρος 1000 g/mol χρησιμοποιήθηκε για τα μαλακά τμήματα, ενώ βουτανοδιόλη χρησιμοποιήθηκε ως επεκτάτης αλυσίδας. Τα σωματίδια 1,2-προpanediollsobutyl POSS (PHI-POSS) χρησιμοποιήθηκαν σε ποσοστά 2-10 wt% αντικαθιστώντας τη βουτανοδιόλη. Το ποσοστό μάζας της ελαστικής φάσης σε όλα τα υβρίδια είναι 50 wt%.



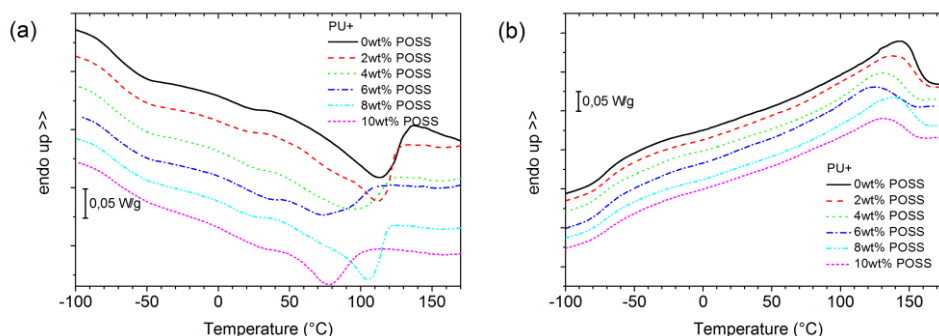
Σχήμα 2-58 Χημική αναπαράσταση της σύνθεσης δοκιμίων πολυουρεθάνης/PHI-POSS. Οι δομές POSS «κρέμονται» από την κύρια αλυσίδα.

2.4.3 -Αποτελέσματα

Θερμιδομετρική μελέτη της υαλώδους μετάβασης και του διαχωρισμού μικροφάσεων

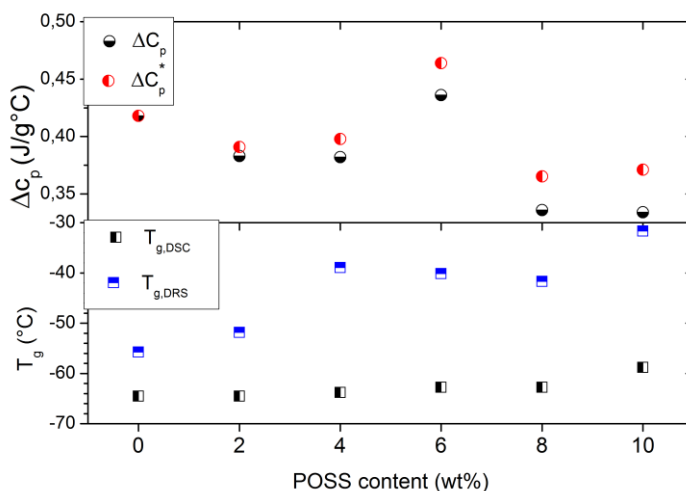
Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θερμιδομετρίας για να χαρακτηριστούν θερμικά τα υβρίδια και να μελετηθεί το αντίκτυπο των POSS στην υαλώδη μετάβαση. Στο Σχήμα 2-59, παρουσιάζονται θερμογράμματα DSC. Αρχικά, τα δείγματα θερμαίνονται στους 170 °C για να διαγραφεί η θερμική προϊστορία των δειγμάτων. Στη συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία της ψύξης, με σταθερό ρυθμό 10 °C/min. Κατά τη ψύξη παρακολουθούμε μια εξώθερμη φαρδιά κορυφή

στους 100 °C, σχετιζόμενη με την ανάμιξη/διαχωρισμό μικροφάσεων [37]. Αυξανόμενου του POSS έως 6 wt%, η κορυφή γίνεται πιο φαρδιά και μεταφέρεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Σε υψηλότερες περιεκτικότητες, αυτό το μοτίβο σταματά. Μια παρόμοια κορυφή παρατηρείται κατά τη θέρμανση στους 140 °C, έχοντας το ίδιο μοτίβο που περιγράφηκε στην ψύξη.



Σχήμα 2-59 Θερμογράμματα DSC κατά τη α)ψύξη και β) θέρμανση με ρυθμό 10 °C/min για όλα τα δείγματα. Τα δείγματα θερμάνθηκαν πρώτα στους 180 °C για διαγραφή της θερμικής τους προΐστορίας.

Η παρουσία των POSS φαίνεται να επηρεάζει το διαχωρισμό μικροφάσεων. Η εξώθερμη κορυφή κατά την ψύξη πέφτει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε POSS, με το μοτίβο να αλλάζει στην περιεκτικότητα 6% σε POSS. Η θέση της κορυφής σχετίζεται με το διαχωρισμό μικροφάσεων [82] και φαίνεται ότι η θερμική επεξεργασία που υποβάλλουμε το δείγμα, κάνει το διαχωρισμό να πέφτει με την περιεκτικότητα σε POSS.



Σχήμα 2-60 Τιμές θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης όπως προέκυψαν από DSC και DRS καθώς και τιμές θήματος θερμοχωρητικότητας της υαλώδους μετάβασης από DSC, όπως μετρήθηκε, και κανονικοποιημένη στο ποσοστό του πολυμερούς.

Παρατηρούμε ένα σκαλοπάτι στην θερμοχωρητικότητα των δειγμάτων στην περιοχή των -65°C (Σχήμα 2-59) σχετιζόμενο με την υαλώδη μετάβαση. Η υαλώδης μετάβαση σε αυτά τα δείγματα οφείλεται σε κινητικότητα της μαλακής φάσης του PTMG αλλά και των διαλυμένων σκληρών τμημάτων μέσα στη μαλακή φάση. Η T_g για την καθαρή μαλακή φάση PTMG, $M_w = 1000$ g/mol, είναι -83°C [13], οπότε ο ατελής διαχωρισμός μικροφάσεων σε αυτά τα δείγματα έχει ως αποτέλεσμα τα σκληρά τμήματα να είναι διαλυμένα στη μαλακή φάση, αυξάνοντας την T_g . Υπάρχει ένα μοτίβο ήπιας αύξησης της T_g αυξανόμενου του ποσοστού σε POSS, το οποίο θα επιβεβαιωθεί και από το SAXS. Αυτό μπορεί να σχετίζεται άμεσα με αλληλεπιδράσεις

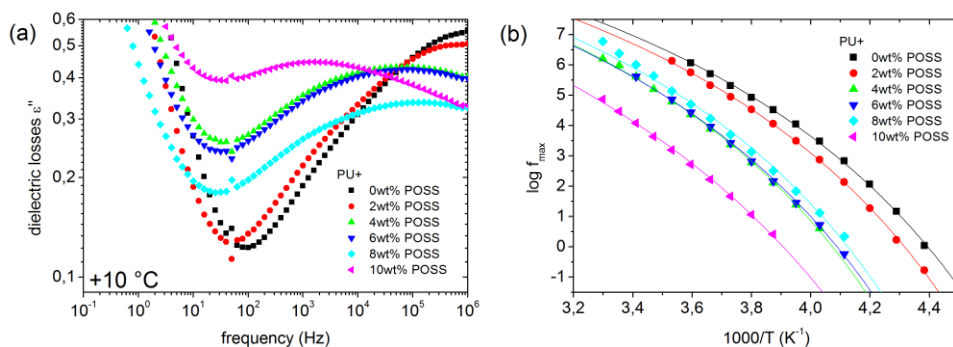
εγκλείσματος/μήτρας [68] ή έμμεσα λόγω αλλαγών στο διαχωρισμό μικροφάσεων [143]. Το ίδιο μοτίβο είχε παρατηρηθεί και σε προηγούμενα συστήματα, όπου είχαμε χρησιμοποιήσει MDI για τα σκληρά τμήματα έναντι του HDI που χρησιμοποιούμε εδώ (Παράγραφος 2.1.4, [13]), ενώ μια άμεση σύγκριση μεταξύ των δύο συστημάτων παρατίθεται στην Ενότητα 2.5.2.

Τιμές της T_g και του βήματος θερμοχωρητικότητας ΔC_p παρουσιάζονται στο Σχήμα 2-60. Παρουσιάζεται επίσης η κανονικοποιημένη θερμοχωρητικότητα στο κλάσμα του πολυμερούς $\Delta C_p^* = \Delta C_p / (1 - X_{POSS})$. Μια μείωση στο διαχωρισμό μικροφάσεων αναμένουμε να αυξήσει την T_g και το ΔC_p . Πιο πολλά σκληρά τμήματα διαλύονται στη μαλακή φάση και συνεισφέρουν στην υαλώδη μετάβαση, αυξάνοντας το ΔC_p , καθυστερώντας τη δυναμική και αυξάνοντας την T_g . Η μεγάλη αύξηση στο ΔC_p στο 6% υβρίδιο αποδίδεται σε μειωμένο διαχωρισμό μικροφάσεων, σε συμφωνία με αποτελέσματα από την κορυφή ανάμιξης μικροφάσεων σε υψηλές θερμοκρασίες του DSC (Σχήμα 2-59). Αυτό ακολουθείται από μια μέτρια μόνο αύξηση της T_g . Η γενική αύξηση της T_g μπορεί να γίνει καλύτερα αντιληπτή με όρους αλληλεπίδρασης μήτρας/εγκλείσματος και όχι μέσω αλλαγών στο διαχωρισμό μικροφάσεων. Τα POSS, όπως δείχνουν πρώιμα αποτελέσματα SAXS, σχηματίζουν νανοκρυστάλλους οι οποίοι λειτουργούν ως συμβατικά νανοεγκλείσματα, αυξάνοντας την T_g , σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [68]. Τέλος, δεν παρατηρούμε κορυφές τήξης/κρυστάλλωσης που να σχετίζονται με τη μαλακή φάση ή τους κρυστάλλους POSS.

Διηλεκτρική μελέτη της μοριακής δυναμικής

Η διηλεκτρική μελέτη του μηχανισμού α θα μας βοηθήσει να κατανοήσουμε καλύτερα την υαλώδη μετάβαση και τις αλληλεπίδρασης πολυμερούς/POSS. Οι μηχανισμοί γ και β αποδίδονται σε τοπικούς μηχανισμούς δυναμικής του PTMG και δεν παρατηρήθηκε να επηρεάζονται ούτε από την περιεκτικότητα σε POSS ούτε από τον τύπο των σκληρών τμημάτων (HDI εδώ, MDI στις προηγούμενες Ενότητες).

Στο Σχήμα 2-61a παρουσιάζονται φάσματα DRS για όλα τα δείγματα στους 10 °C και παρατηρούμε διαφορές στη κλίμακα χρόνου του μηχανισμού. Ο μηχανισμός για τη καθαρή μήτρα είναι ο πιο γρήγορος, με το μέγιστο της κορυφής στα 10^6 Hz, ακολουθούμενος από το υβρίδιο 2%. Η κλίμακα χρόνου του α -μηχανισμού είναι παρόμοια για τα υβρίδια με 4, 6 και 8% POSS με το μέγιστο της κορυφής να είναι περίπου στα $\approx 6 \times 10^4$ Hz, ενώ ο μηχανισμός είναι πολύ πιο αργός στο 10% υβρίδιο. Η αύξηση των τιμών του ϵ'' σε χαμηλές συχνότητες σχετίζεται με αύξηση της αγωγιμότητας και διεπιφανειακών μηχανισμών πόλωσης MWS [11] και δε θα αναλυθεί περισσότερο. Στις κορυφές προσαρμόστηκε η εξίσωση Havriliak-Negami (εξίσωση 1-5) και η χρονική κλίμακα των μηχανισμών πολιτικοποιήθηκε στο διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 2-61b).



Σχήμα 2-61 (a) φάσματα DRS των διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' στους 10 °C και (b) διάγραμμα Arrhenius που προέκυψε από ανάλυση των φασμάτων DRS. Οι γραμμές είναι αποτέλεσμα προσαρμογής εξισώσεων VTF στα δεδομένα.

Ο μηχανισμός έχει καμπύλη μορφή στο διάγραμμα Arrhenius, όπως αναμέναμε για συνεργασιακή δυναμική, και μπορεί να περιγραφεί μέσω της εξίσωσης VTF (εξίσωση 1-7). Προσαρμόζουμε την εξίσωση VTF στα δεδομένα. Για να μειώσουμε τις παραμέτρους προσαρμογής και να αυξήσουμε την αξιοπιστία της, θέτουμε τον προεκθετικό παράγοντα f_0 ίσο με 10^{13} Hz, τιμή που αντιστοιχεί στη συχνότητα των φωνονίων [144]. Επίσης, όπως και στις προηγούμενες ενότητες, υπολογίζουμε τιμές υαλώδους μετάβασης $T_{g,DRS}$ (Σχήμα 2-60). Το μοτίβο είναι παρόμοιο με αυτό που παρατηρήσαμε στο DSC, αλλά οι απόλυτες τιμές διαφέρουν αρκετά. Αυτό θα συζητηθεί εκτενώς στην παράγραφο 2.5.2.

Οι παράμετροι προσαρμογής της εξίσωσης VTF παρουσιάζονται στον Πίνακα 2-7. Η παράμετρος ευθραυστότητας (fragility) m αλλάζει με το POSS, υποδεικνύοντας μια συμπεριφορά που ταιριάζει περισσότερο σε εξίσωση Arrhenius, ειδικά για τα υβρίδια 6 και 10%. Σε όρους συνεργατικότητας [33], ο μηχανισμός γίνεται λιγότερο συνεργατικός αυξανόμενου του POSS.

Πίνακας 2-7 Παράμετροι προσαρμογής της εξίσωσης VTF. Ο παράγοντας f_0 κλειδώθηκε στα 10^{13} Hz. D είναι η παράμετρος ισχύος και m η ευθραυστότητα (fragility) του συστήματος.

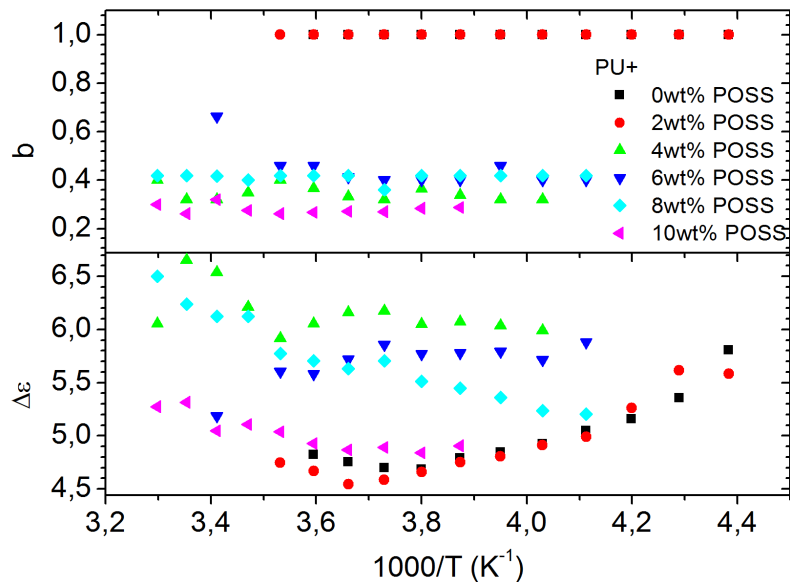
περιεκτικότητα POSS wt%	B K	T_0 K	$T_{g,DRS}$ °C	D	m
0	1722	170	-55.8	10.1	74.3
2	1756	173	-51.9	10.1	74.3
4	1908	182	-39.0	10.5	72.2
6	1953	179	-40.1	10.9	70.2
8	1852	181	-41.7	10.3	73.5
10	2441	174	-31.7	14.0	58.1

Ο μηχανισμούς α επιβραδύνεται στα υβρίδια, όπως ήδη σχολιάσαμε. Σε παλιότερες δουλειές, η καθυστέρηση της συνεργασιακής δυναμικής αποδόθηκε στη μείωση του διαχωρισμού μικροφάσεων. Σε αυτή την περίπτωση, όμως, τα αποτελέσματα από DSC για το διαχωρισμό μικροφάσεων δεν ακολουθούν το μοτίβο της δυναμικής που βλέπουμε στο DRS. Επίσης, η υψηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης $T_{g,DSC}$ που παρατηρούμε στο υβρίδιο 10%, συμβατό με τα αποτελέσματα δυναμικής, δεν συμφωνεί με τις παρατηρούμενες αλλαγές στο διαχωρισμό μικροφάσεων.

Η καθυστέρηση της δυναμικής δε σχετίζεται με αλλαγές στο διαχωρισμό μικροφάσεων αλλά είναι αποτέλεσμα των κρυστάλλων POSS, οι οποίοι ακινητοποιούν μέρος του πολυμερούς και μειώνουν τη συνολική δυναμική. Η παρουσία ποσοστού ακινητοποιημένου πολυμερούς (RAF – Rigid Amorphous Fraction) θα συζητηθεί εκτενώς στο Κεφάλαιο 3 για να εξηγήσει τις διαφορές στις τιμές T_g που υπολογίζονται μέσω DSC και DRS. Εκεί, βρήκαμε ότι όσο περισσότερο αποκλίνουν οι δύο αυτές τιμές, τόσο υψηλότερο περιμένουμε να είναι το ποσοστό αυτού του ακινητοποιημένου πολυμερούς.

Στη συνέχεια, παραθέτουμε μερικά σχόλια πάνω στην προσαρμογή των εξισώσεων Havriliak-Negami στα δεδομένα του ε΄΄. Χρησιμοποιήσαμε μόνο μία εξίσωση H-N για την προσαρμογή της κορυφής, καθώς και έναν όρο αγωγιμότητας (εξίσωση 1-4) για να προσαρμόσουμε την αύξηση των τιμών ε΄΄ στις χαμηλές συχνότητες. Η παράμετρος σχήματος b και η ισχύς του μηχανισμού $\Delta\epsilon$ παρουσιάζονται στο Σχήμα 2-62. Η παράμετρος b σχετίζεται με την ασυμμετρία της κορυφής ($b = 1$ για συμμετρικές κορυφές), ενώ η παράμετρος a (δεν παρουσιάζεται εδώ) έχει να κάνει με το εύρος του μηχανισμού και άρα με το εύρος των χρόνων χαλάρωσης ($a = 1$ για μόνο ένα χρόνο χαλάρωσης). Η μήτρα και το υβρίδιο 2% ξεχωρίζουν, καθώς είναι συμμετρι-

κά. Αυτό είναι σύνηθες για πολυουρεθάνες και υποδεικνύει ότι υπάρχουν περιορισμοί στη κίνηση της μαλακής φάσης, τους οποίους επιβάλλουν οι σκληρές περιοχές [11]. Σε υψηλότερες περιεκτικότητες POSS αυτή η συμμετρία χαλά. Δύο είναι οι πιθανοί λόγοι γι' αυτό. Αλλαγές στον περιορισμό της μαλακής φάσης, άρα της μικροδομής/διαχωρισμού μικροφάσεων του πολυμερούς, ή τα σωματίδια POSS να συσσωματώνονται και να καθυστερούν τη δυναμική των πολυμερικών αλυσίδων.



Σχήμα 2-62 Παράμετρος σχήματος b και διηλεκτρική ισχύς $\Delta\epsilon$ του α -μηχανισμού συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας.

Η ισχύς $\Delta\epsilon$ του μηχανισμού μειώνεται όσο αυξάνει η θερμοκρασία για τη καθαρή μήτρα και το υβρίδιο 2%, είναι σταθερή για τα 4 και 6% υβρίδια ενώ αυξάνει στο 8%. Ο μηχανισμός είναι ισχυρότερος στα 4, 6 και 8% υβρίδια και πιο αδύναμος στη μήτρα και στα 2 και 10% υβρίδια. Δεν μπορέσαμε να συσχετίσουμε κάπως την ισχύ με τις τιμές ΔC_p του DSC. Η παράμετρος α (δεν παρουσιάζεται εδώ), έχει τιμές στο εύρος 0.2-0.3 και ίδιο θερμοκρασιακό μοτίβο για όλα τα δείγματα, με τιμές 0.2 σε χαμηλές θερμοκρασίες και τιμές 0.3 σε υψηλές θερμοκρασίες. Στην περίπτωση του 10% υβριδίου, είναι πιο στενός, με εύρος 0.35 που δεν αλλάζει με τη θερμοκρασία. Αυτό μάλλον σχετίζεται με την αύξηση της αγωγιμότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες και την επιρροή της στην προσαρμογή των εξισώσεων.

2.4.4 -Συμπεράσματα

Σε αυτή τη δουλειά χρησιμοποιούμε ένα διαφορετικό δισοκυανικό κατά τη σύνθεση της πολυουρεθάνης, κινούμενοι στην κατεύθυνση πιο βιοσυμβατών υλικών. Ταυτόχρονα, χρησιμοποιούμε σωματίδια POSS στη σύνθεση απ' όπου προκύπτουν υβριδικές πολυουρεθάνες με σωματίδια POSS να «κρέμονται» από την κύρια αλυσίδα. Πρώιμα αποτελέσματα συνεργατών μας, μέσω μετρήσεων SAXS και φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR), υποδεικνύουν μικρή αύξηση του διαχωρισμού μικροφάσεων στα υβρίδια με περισσότερο από 4% POSS.

Τα σωματίδια POSS, φαίνεται πως σχηματίζουν νανοκρυστάλλους, επηρεάζοντας τη δυναμική του πολυμερούς, όπως θα την επηρέαζε ένα τυπικό νανοέγκλεισμα, ακινητοποιώντας μέρος του πολυμερούς γύρω τους, αυξάνοντας τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

Στη συνέχεια αυτής της δουλειάς, μένει να γίνει περαιτέρω ανάλυση αποτελεσμάτων SAXS και FTIR και συσχετίσή τους με αυτά που παραθέσαμε εδώ. Αποτελέσματα σύγκρισης αυτού του συστήματος με παλιότερες δουλειές που χρησιμοποιήσαμε MDI για τα σκληρά τμήματα, παρατίθενται αναλυτικά στην παράγραφο 2.5.2.

Ενότητα 2.5 Συγκριτική μελέτη των διαφορετικών συστημάτων πολυουρεθάνης/POSS

2.5.1 -Εισαγωγή

Στις προηγούμενες ενότητες, μελετήσαμε συστήματα πολυουρεθάνης που παρουσίαζαν κάποιου είδους υβριδισμό με σωματίδια POSS. Μελετώντας αυτά τα συστήματα, καταγράψαμε πως η εκάστοτε αλληλεπίδραση μήτρας/εγκλείσματος μπορεί να έχει αντίκτυπο στη δυναμική και την υαλώδη μετάβαση της μήτρας υπό μελέτη.

Ο μηχανισμός α' που παρατηρείται στις πολυουρεθάνες, έχει αποδοθεί σε τμηματική δυναμική αλυσίδων πολυμερούς γύρω από τις σκληρές περιοχές [11], σε κινητικότητα ιόντων στις διεπιφάνειες μεταξύ της αγώγιμης μαλακής φάσης και της λιγότερο αγώγιμης σκληρής φάσης, ή σε χαλάρωση αμινομάδων [19]. Η ακριβής του προέλευση δεν διευκρινίστηκε από την έως τώρα μελέτη μας. Ο μηχανισμός αυτός παρατηρείται και στη καθαρή πολυουρεθάνη και στα υβρίδιά της, ενώ συνήθως δεν επηρεάζεται από παραμέτρους όπως ο τύπος υβριδισμού με POSS ή ο βαθμός διαχωρισμού μικροφάσεων. Στην Ενότητα 2.4, όπου χρησιμοποιήσαμε ένα πιο εύκαμπτο μόριο για το σχηματισμό των σκληρών τμημάτων, παρατηρήσαμε ότι αυτός ο μηχανισμός απουσίαζε. Μία σύγκριση της πολυουρεθάνης της Ενότητας 2.4 με παρόμοια πολυουρεθάνη παλιότερων μελετών (παράγραφος 2.1.4 -), όπου χρησιμοποιήθηκε άλλος τύπος σκληρών τμημάτων, θα μπορούσε να διευκρινίσει τη προέλευση του α' -μηχανισμού.

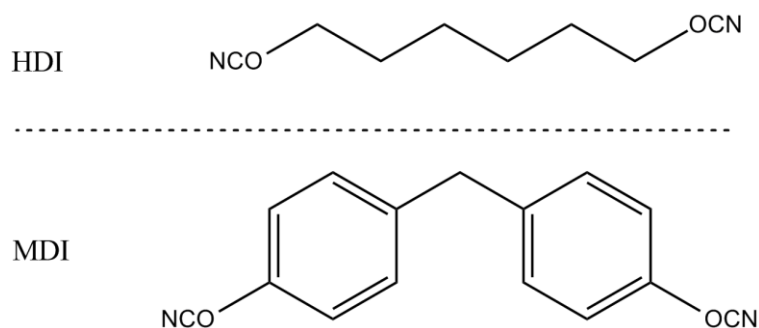
Όπως φάνηκε στις προηγούμενες ενότητες, τα σωματίδια POSS μπορούν να έχουν διάφορες επιδράσεις στη δυναμική και την υαλώδη μετάβαση του πολυμερούς-μήτρας, που σχετίζονται με τη ποιότητα της ανάμιξης, αλλά και την εκάστοτε αλληλεπίδραση τους με τις αλυσίδες του πολυμερούς. Στις πολυουρεθάνες υπάρχει η επιπλέον επιπλοκή του διαχωρισμού μικροφάσεων, καθώς αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα που επηρεάζει τη δυναμική και την υαλώδη μετάβαση.

Έως τώρα παρουσιάστηκαν τέσσερις ίδιες μήτρες, δύο από παλιότερες μετρήσεις του εργαστηρίου και δύο από μετρήσεις στα πλαίσια της διατριβής, όπου τα σωματίδια POSS, έχοντας διαφορετικό αριθμό δραστικών ομάδων, προκαλούν διαφορετικούς υβριδισμούς της τελικής πολυουρεθάνης. Τα τέσσερα συστήματα επηρεάζουν διαφορετικά την υαλώδη μετάβαση. Για απλή ανάμιξη POSS χωρίς δραστικές ομάδες, έχουμε πλαστικοποίηση της μήτρας. Η T_g μένει ανεπηρέαστη όταν έχουμε δύο δραστικές ομάδες, αυξάνει ελαφρά όταν έχουμε μόνο μία, ενώ όταν τα POSS λειτουργούν ως σταυροδεσμοί οκτώ δραστικών ομάδων, η T_g αυξάνεται εντυπωσιακά.

Μια συγκριτική μελέτη αυτών των συστημάτων θα βοηθούσε στη διερεύνηση της παραμέτρου που προκαλεί αυτές τις διαφορές: άμεση αλληλεπίδραση των πολυμερικών αλυσίδων με το POSS ή μήπως έμμεση επιρροή μέσω αλλαγών στο βαθμό διαχωρισμού μικροφάσεων, που ούτως ή άλλως, έχει κρίσιμο ρόλο στην υαλώδη μετάβαση; Συζητούμε τα παραπάνω ζητήματα κάνοντας συγκριτική παράθεση αποτελεσμάτων της διατριβής. Για τη πληρότητα της σύγκρισης, παραθέτουμε μία παράγραφο όπου αναφέρουμε ξανά την επίδραση του μοριακού βάρους της μαλακής φάσης της πολυουρεθάνης.

2.5.2 -Πως επηρεάζει το είδος των σκληρών τμημάτων, HDI έναντι MDI

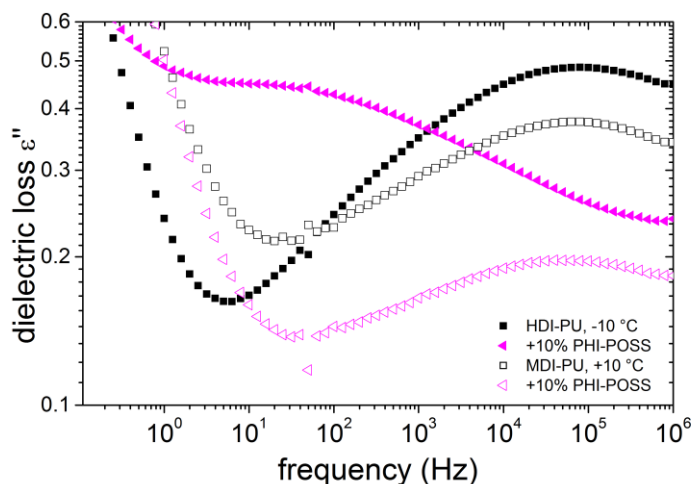
Συγκρίνουμε αποτελέσματα από πολυουρεθάνες με σωματίδια POSS που «κρέμονται» από την κύρια αλυσίδα (PHI-POSS). Οι μήτρες διαφέρουν στο είδος της σκληρής φάσης, με την μία να έχει HDI και την άλλη MDI ως σκληρά τμήματα. Θα αναφερόμαστε στα δύο συστήματα ως HDI-PU και MDI-PU αντίστοιχα. Η μαλακή φάση και στις δύο περιπτώσεις είναι PTMG, $M_w = 1000$ g/mol. Το HDI είναι εύκαμπτο μόριο συγκριτικά με το άκαμπτο MDI. Αυτό που δίνει α-καμψία στο δεύτερο, είναι οι αρωματικές ομάδες στην αλυσίδα του (Σχήμα 2-63) [122]. Συγκρίνουμε τα δύο συστήματα και εστιάζουμε σε διαφορές: α) στη μοριακή δυναμική και πώς αυτή επηρεάζεται από τη διαφορετική σκληρή φάση στη μήτρα και στα υβριδικά συστήματα, β) στην υαλώδη μετάβαση και γ) στο διαχωρισμό μικροφάσεων.



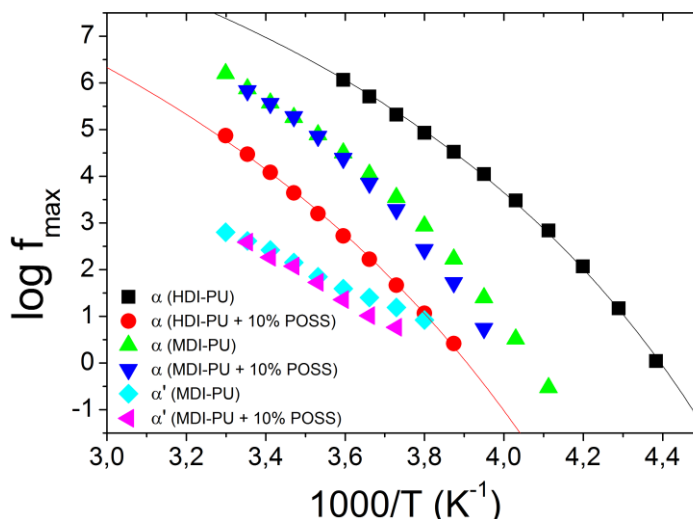
Σχήμα 2-63 Χημική αναπαράσταση των HDI και MDI

Ξεκινάμε τη σύγκριση εστιάζοντας στα διηλεκτρικά αποτελέσματα. Στο Σχήμα 2-64 παρακολουθούμε τον α-μηχανισμό για τις δύο μήτρες και τα υβρίδια 10%. Τα υπόλοιπα υβρίδια δεν παρουσιάζονται, καθώς θα δυσκόλευαν την αναπαράσταση των αποτελεσμάτων. Εντούτοις, τα σχόλια που θα κάνουμε έχουν εφαρμογή και σε αυτά. Σημειώνουμε ότι τα φάσματα για τα δείγματα HDI-PU παρουσιάζονται στους -10 °C ενώ για τα MDI-PU στους $+10$ °C. Η κλίμακα χρόνου του α-μηχανισμού στις δύο μήτρες διαφέρει, όπως θα φανεί από μετρήσεις της υαλώδους μετάβασης κατά τη θερμιδομετρία. Επιλέγουμε αυτές τις θερμοκρασίες προκειμένου να συγκρίνουμε το μέγεθος/σχήμα της κορυφής χαλάρωσης και την επίδραση του είδους σκληρού τμήματος ή της πρόσδεσης PHI-POSS. Ξεκινώντας με τη μήτρα MDI-PU, συγκριτικά με την μήτρα HDI-PU, η κορυφή είναι φαρδύτερη, πιο αδύναμη και, όπως αποδεικνύεται με ανάλυση προσομοίωσης μοντέλων [11,13], έχει έναν επιπλέον μηχανισμό α' να συνεισφέρει στις χαμηλές συχνότητες, ο οποίος δεν εντοπίζεται στο HDI-PU.

Κατά τη προσθήκη PHI-POSS στο MDI-PU, η κλίμακα χρόνου του μηχανισμού δεν φαίνεται να επηρεάζεται, ενώ η κορυφή γίνεται πιο φαρδιά. Αντίθετα για το HDI-PU, ο μηχανισμός επιβραδύνεται σημαντικά με τη προσθήκη POSS και, εν μέρει, κρύβεται από την αύξηση του σήματος λόγω αγωγιμότητας στις χαμηλές συχνότητες. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της κλίμακας χρόνου των μηχανισμών παρουσιάζεται στο διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 2-65). Η μήτρα και το υβριδικό δείγμα του MDI-PU έχουν δύο μηχανισμούς, α και α', ενώ η επιρροή του PHI-POSS είναι αμελητέα. Στην περίπτωση του HDI-PU, το PHI-POSS επιβραδύνει σημαντικά τη δυναμική, ενώ δεν παρατηρείται α'-μηχανισμός.



Σχήμα 2-64 Διηλεκτρικά φάσματα για τις μήτρες HDI-PU (κλειστά, μαύρα σύμβολα) MDI-PU (ανοιχτά, μαύρα σύμβολα) και τα υβρίδια τους με 10% PHI-POSS



Σχήμα 2-65 Διάγραμμα Arrhenius για τους συνεργασιακούς μηχανισμούς αυτών των δειγμάτων.

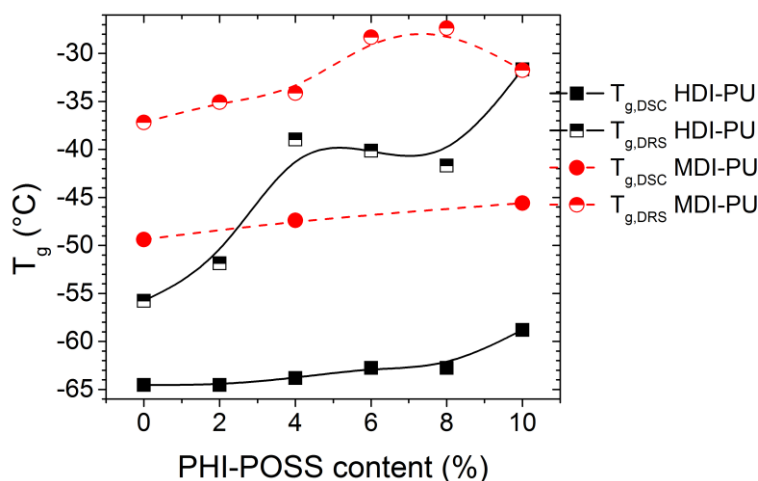
Δύο είναι τα σημεία που χρήζουν σχολιασμού: η απουσία του α' -μηχανισμού για το HDI-PU και ο διαφορετικός τρόπος που επηρεάζει τις δύο μήτρες το PHI-POSS. Το δεύτερο είναι εύκολο να κατανοηθεί. Στα υβρίδια HDI-PU, βρήκαμε πως τα PHI-POSS σχηματίζουν κρυστάλλους, οι οποίοι, λειτουργώντας ως τυπικό έγκλεισμα, ακινητοποιούν πολυμερές γύρω τους, επιβραδύνοντας τη συνολική δυναμική. Στα υβρίδια MDI-PU, τα σωματίδια PHI-POSS έχουν διασπαρθεί σε μοριακό επίπεδο και δεν επηρεάζουν σημαντικά τη δυναμική.

Ως προς τον α' , δεν υπάρχει κάποια κοινά αποδεκτή εξήγηση για την προέλευσή του. Στο παρελθόν έχει αποδοθεί σε τμηματική δυναμική αλυσίδων πολυμερούς γύρω από τις σκληρές περιοχές [11], σε κινητικότητα ιόντων στις διεπιφάνειες μεταξύ της αγώγιμης μαλακής φάσης και της λιγότερο αγώγιμης σκληρής φάσης, ή σε χαλάρωση αμινομάδων [19]. Δεν υπάρχουν αρκετά στοιχεία για να υποστηρίξουν τα δύο τελευταία στη δική μας περίπτωση. Αντίθετα, η απουσία του α' μπορεί να ερμηνευθεί ως απουσία της διεπιφανειακής δέσμιας στρώσης πολυμερούς γύρω από τις σκληρές περιοχές. Τα μόρια HDI που αποτελούν τις σκληρές περιοχές, καθώς είναι πιο ευκίνητα, δεν περιορίζουν τη δυναμική των αλυσίδων της μαλακής φάσης που

είναι προσδεμένες πάνω τους, οπότε δεν έχουμε αυτή τη στρώση μειωμένης δυναμικής γύρω από τις σκληρές περιοχές.

Στη συνέχεια, σχολιάζουμε τις τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Στο Σχήμα 2-66 παρακολουθούμε τιμές T_g για τα υβριδικά συστήματα MDI-PU και HDI-PU. Οι τιμές $T_{g,DSC}$ για τα δείγματα MDI-PU, προέκυψαν από διαγράμματα της δημοσίευσης [11] ενώ η διηλεκτρική $T_{g,DRS}$ υπολογίστηκε εκ νέου για τις ανάγκες της ενότητας, μέσω προσαρμογής κατάλληλων μοντέλων στα αρχικά δεδομένα, δίδοντας τιμές κοντά σε αυτές της αρχικής δημοσίευσης. Ξεκινάμε συγκρίνοντας τιμές θερμοδομετρίας (κλειστά σύμβολα) για τις δύο μήτρες.

Η υαλώδης μετάβαση της πολυουρεθάνης σχετίζεται με τη δυναμική της μαλακής φάσης. Για τα καθαρά μαλακά τμήματα (PTMG, $M_w = 1000$ g/mol) έχουμε $T_g = -83$ °C [13]. Στη περίπτωση του HDI-PU, η $T_g = -65$ °C ενώ για το MDI-PU, $T_g = -50$ °C. Αυτό μπορεί να σχετίζεται με το διαχωρισμό μικροφάσεων: πιο πλήρης διαχωρισμός – λιγότερα σκληρά τμήματα διαλυμένα στη μαλακή φάση – θα δώσουν πιο χαμηλές τιμές T_g . Πράγματι, περιμένουμε μεγαλύτερο διαχωρισμό όταν χρησιμοποιούμε HDI [122]. Υπάρχει όμως ακόμα μια πιθανή εξήγηση: Συγκρίνοντας το ΔC_p για τις δύο μήτρες, βρίσκουμε ότι έχουν την ίδια τιμή 0.41 ± 0.2 J/g [11,13] οπότε, ίδιο βαθμό διαχωρισμού μικροφάσεων. Αν αυτό ισχύει, και ο βαθμός διαχωρισμού είναι σταθερός, τότε η πιο χαμηλή T_g για το HDI-PU, σχετίζεται με το HDI να είναι πιο ευλύγιστο, επιτρέποντας στα μαλακά τμήματα να κινούνται πιο ελεύθερα, δίνοντας μικρότερη T_g .



Σχήμα 2-66 Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης από θερμοδομετρία και από διηλεκτρικές μετρήσεις, για υβριδικά πολυουρεθάνης

Μια μέτρια αύξηση της $T_{g,DSC}$ παρατηρείται και στις δύο περιπτώσεις υβριδικών δειγμάτων. Αυτή η αύξηση προκύπτει από διαφορετικά φαινόμενα. Στην περίπτωση του HDI-PU, οι νανοκρύσταλλοι POSS επηρεάζουν τη δυναμική, ενώ, στη περίπτωση του MDI-PU, το POSS που είναι προσδεμένο στην αλυσίδα, χαλά το διαχωρισμό μικροφάσεων αυξάνοντας την T_g [11]. Αυτό που παρουσιάζει περισσότερο ενδιαφέρον είναι η διαφορά στις τιμές T_g που υπολογίζονται από DRS και DSC. Παλιότερες μελέτες [145,146] υποστήριξαν ότι αυτή η διαφορά σε νανοσύνθετα πολυμερών μπορεί να γίνει κατανοητή, αν λάβουμε υπόψη ότι κάθε τεχνική διεγείρει και ανιχνεύει διαφορετικά μεγέθη, με τη διηλεκτρική φασματοσκοπία να είναι ευαίσθητη σε κινήσεις διπόλων, ενώ το DSC σε αλλαγές ενθαλπίας. Συμπληρώνοντας αυτή την εξήγηση, στο Κεφάλαιο 3 θα σχετίσουμε αυτή τη διαφορά με το δέσμιο πολυμερές RAF γύρω από νανοσωματίδια. Σε αυτό το πλαίσιο, μπορούμε να ερμηνεύσουμε την διαφορά που παρατηρούμε εδώ.

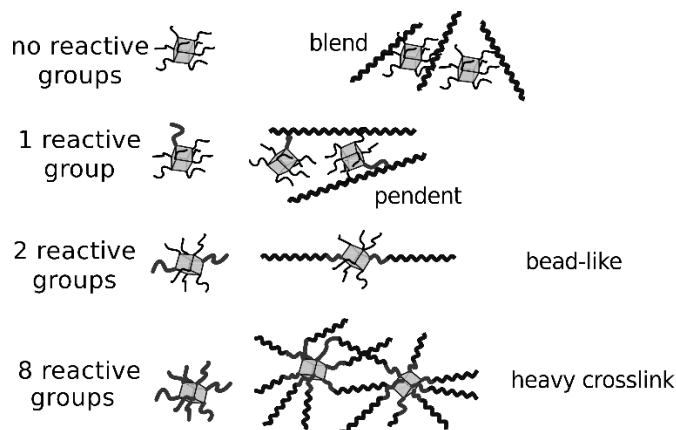
Στο HDI-PU, το πολυμερές δεσμεύεται γύρω από κρυστάλλους POSS, και έχει α) διηλεκτρικό αντίκτυπο μέσω της επιβράδυνσης της δυναμικής όσο αυξάνεται το ποσοστό POSS, και β) θερμοδομετρικό αντίκτυπο μέσω της μειωμένης ενθαλπίας σκαλοπατιού υαλώδους μετάβασης όσο αυξάνεται το POSS (Σχήμα 2-60). Για το MDI-PU, όπου δεν υπάρχει στρώση RAF, η διαφορά είναι μικρότερη, αλλά συνεχίζει να είναι αισθητή. Αν και αποσυζεύξαμε τους μηχανισμούς α και α' μέσω ανάλυσης και χρησιμοποιήσαμε μόνο τον α για να υπολογίσουμε την διηλεκτρική $T_{g,DRS}$, φαίνεται ότι ο α' συνεχίζει να συνεισφέρει, δίνοντας υψηλότερες τιμές θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης σε σχέση με αυτή που προκύπτει από θερμοδομετρία.

Τα υβριδικά δείγματα HDI-PU μπορούν να σχετιστούν καλύτερα με την παλιότερη μελέτη του εργαστηρίου, στην οποία είχαμε MDI-PU με PHI-POSS και PTMG με $M_w = 1400$ g/mol (παράγραφος 2.1.3 -). Εκεί είχαμε παρατηρήσει κρυστάλλους POSS και αλληλεπιδράσεις πολυουρεθάνης/POSS που επηρέαζαν τη δυναμική και την T_g . Σε εκείνο το σύστημα, η δυναμική δεν επιβραδυνόταν λόγω RAF, αλλά παρατηρούσαμε μια μείωση της ισχύος του α-μηχανισμού σχετιζόμενη με το RAF. Γνωρίζουμε ότι το RAF μπορεί να επηρεάσει τη δυναμική με διάφορους τρόπους, επιβραδύνοντας τη σε μερικά πολυμερή ή μειώνοντας την ισχύ του α-μηχανισμού, αναλόγως την ακαμψία του πολυμερούς [8,147]. Είναι λογικό το άκαμπτο MDI να ακινητοποιεί πλήρως το RAF, ενώ το ευλύγιστο HDI απλά να επιβραδύνει τη δυναμική.

Τέλος, στο MDI-PU η πρόσδεση των POSS χαλά των διαχωρισμό μικροφάσεων, αυξάνοντας την T_g , ενώ στο HDI-PU κάποια πρώτα αποτελέσματα από FTIR δείχνουν τον διαχωρισμό μικροφάσεων να αυξάνει ελαφρώς με την περιεκτικότητα σε POSS.

2.5.3 -Πώς η διαφορετική αρχιτεκτονική σύνθεσης επηρεάζει τη μορφολογία και τις υπόλοιπες ιδιότητες των υβριδικών συστημάτων πολυουρεθάνης

Στην παρούσα παράγραφο συνοψίζουμε αποτελέσματα για τα συστήματα που είχαν σκληρή φάση MDI-BD και μαλακή φάση PTMG 1400 g/mol. Έχουμε τέσσερες διαφορετικές αρχιτεκτονικές, ανάλογα με το είδος των POSS (Σχήμα 2-67): POSS χωρίς δραστικές ομάδες που απλώς αναμίχθηκαν με τη μήτρα (PEG-POSS, Ενότητα 2.3), με 1 δραστική ομάδα που «κρέμονται» από τη μήτρα (PHI-POSS, Παρ. 2.1.2 -,2.1.4 -), με δύο δραστικές ομάδες όπου βρίσκονται κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας (DSI-POSS, Παρ.2.1.5) και με 8 δραστικές ομάδες όπου λειτουργούν ως χημικοί σταυροδεσμοί (octa-OH-POSS, Ενότητα 2.2). Κεντρικό ρόλο στις τελικές ιδιότητες των συστημάτων που μετρήσαμε παίζει η ποιότητα της ανάμιξης των POSS. Ξεκινώντας από αυτή, θα συνεχίσουμε παρουσιάζοντας αποτελέσματα πάνω στη συνεργασιακή δυναμική, το διαχωρισμό μικροφάσεων και τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.



Σχήμα 2-67 Αρχιτεκτονική των πολυμερικών αλυσίδων ανάλογα με τον αριθμό των δραστικών πλευρικών ομάδων του POSS. Για αυτή τη παράγραφο, χωρίς δραστικές ομάδες είναι τα PEG-POSS, μία τα PHI-POSS, δύο τα DSI-POSS και οκτώ τα octa-OH-POSS.

Ανάμιξη POSS στη μήτρα

Στο σύστημα με τα POSS χωρίς δραστικές ομάδες (PEG-POSS), είχαμε άριστη ανάμιξη των δύο φάσεων σε μοριακό επίπεδο. Άριστη ήταν η ανάμιξη και στην περίπτωση των χημικών σταυροδεσμών (octa-OH-POSS).

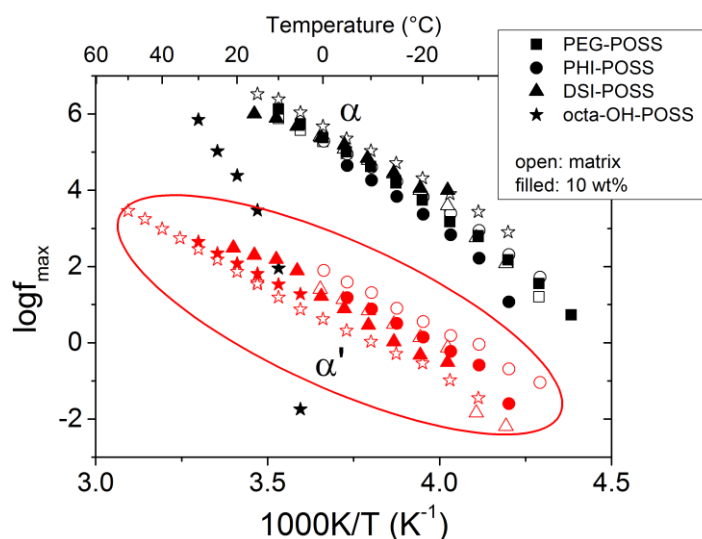
Αντίθετα, στη περίπτωση των δύο δραστικών ομάδων, παρατηρήθηκε διαχωρισμός φάσεων σε δύο διαφορετικές πολυουρεθάνες – μία εκτεταμένη με BD και μία με POSS – οι οποίες δεν είναι διαλυτές μεταξύ τους. Επιπλέον, οι ουρεθανικές ομάδες της δεύτερης φάσης, λόγω των «ογκωδών σωματιδίων» που εισάγαμε δεν καταφέρνουν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου και, άρα, σκληρές περιοχές. Τέλος, για μία δραστική ομάδα (PHI-POSS), τα σωματίδια συσσωματώνονται εν μέρει, σχηματίζοντας κρυστάλλους.

Διαχωρισμός μικροφάσεων

Για απλή ανάμιξη με POSS, ο διαχωρισμός μικροφάσεων δεν επηρεάζεται. Επηρεάζεται όμως η κατανομή των σκληρών περιοχών μέσα στη συνολική μήτρα. Αυτό έχει αντίκτυπο στις μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων, κάνοντάς τα πιο μαλακά.

Όταν τα σωματίδια POSS κρέμονται από τη κύρια αλυσίδα (PHI-POSS), ο διαχωρισμός μικροφάσεων μειώνεται ελαφρώς, καθυστερώντας τη δυναμική και αυξάνοντας την T_g . Για σωματίδια κατά μήκος της αλυσίδας (DSI-POSS), δημιουργούνται δύο φάσεις στο υλικό. Η φάση που είναι πλούσια σε POSS δεν επιτρέπει στα σκληρά τμήματα να σχηματίσουν σκληρές δομές, οπότε ο συνολικός διαχωρισμός μικροφάσεων στο υλικό μειώνεται, ελαττώνοντας και το μηχανικό μέτρο αποθήκευσης E' . Στην περίπτωση των χημικών σταυροδεσμών, έχουμε δραματική μείωση του διαχωρισμού μικροφάσεων, όπως φαίνεται άμεσα στα διαγράμματα SAXS, καθώς τα σκληρά τμήματα προσδεμένα στα σωματίδια POSS δεν προσφέρονται για τη δημιουργία σκληρών δομών.

Συνεργασιακή δυναμική



Σχήμα 2-68 Διάγραμμα Arrhenius για τις μήτρες (ανοιχτά) και τα υβρίδια με 10 wt% POSS (κλειστά), για τους μηχανισμούς α και α' .

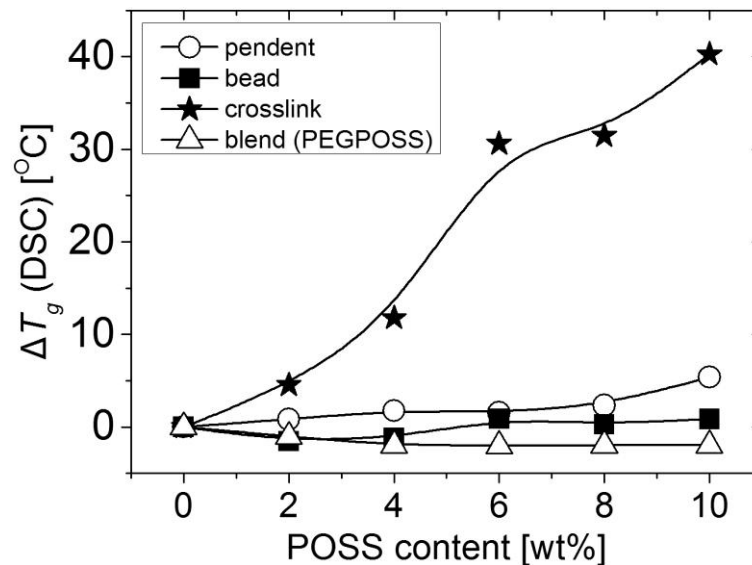
Στο Σχήμα 2-68, ανασυνθέτοντας διαγράμματα Arrhenius που παρουσιάσαμε στα προηγούμενα κεφάλαια, παρουσιάζουμε τη συνεργασιακή δυναμική, μηχανισμούς α και α' , για όλες τις μήτρες της παραγράφου και τα υβρίδια με 10 wt% POSS. Σε όλα τα συστήματα παρατηρούμε δύο μηχανισμούς, τον α και τον α' . Θα περιμέναμε, τουλάχιστον για τις μήτρες, αφού η σύνθεση είναι πανομοιότυπη, να έχουμε μηχανισμούς που ταυτίζονται. Αυτό δεν ισχύει. Φαίνεται ότι η «παρτίδα» των ολιγομερών που αγοράζουμε κάθε φορά, αλλά και η διαδικασία της σύνθεσης, κρύβουν κάποια τυχαιότητα, που παράγουν τελικά προϊόντα, συγγενικά μεν, αλλά με μικρές διαφορές στατιστικού χαρακτήρα. Στη συνέχεια εστιάζουμε στο πώς επηρεάζει το έγκλεισμα τη δυναμική, συγκρινόμενο με την αντίστοιχη μήτρα της παρτίδας των δοκιμίων που σχολιάζονται.

Ο χρόνος χαλάρωσης του α' , που, όπως περιγράψαμε στην παράγραφο 2.5.2, οφείλεται στη χαλάρωση τμημάτων αλυσίδας μαλακής φάσης που βρίσκονται κοντά στις σκληρές περιοχές, δε φαίνεται να επηρεάζεται από το POSS. Η ισχύς του α' αυξάνει σημαντικά στο σύστημα με τα DSI-POSS κατά μήκος της αλυσίδας, καθώς οι αλυσίδες που περιορίζονται από τα POSS έχουν κοινή δυναμική με τις αλυσίδες που περιορίζονται από τις σκληρές περιοχές. Για το PEG-POSS δεν μπορέσαμε να ποσοτικοποιήσουμε τον α' και δεν τον καταγράψαμε στο Σχήμα 2-68, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν παρατηρείται. Η κλίμακα χρόνου του α' δε φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από τη παρουσία POSS, πράγμα λογικό, αφού πρόκειται για δυναμική αλυσίδων που είναι ήδη περιορισμένη λόγω της παρουσίας των σκληρών περιοχών. Οι όποιες διαφορές παρατηρούνται, εντοπίζονται κυρίως μεταξύ των διαφορετικών μητρών, όπως ήδη σχολιάστηκε.

Ο α -μηχανισμός επηρεάζεται διαφορετικά σε κάθε περίπτωση. Στο σύστημα που είχαμε απλή ανάμιξη, ο α μοιάζει να παραμένει σταθερός, με τις υπόλοιπες πειραματικές τεχνικές να αποκαλύπτουν μια μικρή επιτάχυνση, καθώς το PEG-POSS δρα ως πλαστικοποιητής. Στο σύστημα όπου τα POSS «κρέμονται» από την κύρια αλυσίδα, έχουμε μικρή επιβράδυνση του μηχανισμού. Στο σύστημα όπου τα POSS είναι κατά μήκος της αλυσίδας, ο μηχανισμός παρέμεινε ανεπηρέαστος, καθώς η πολυουρεθάνη που είχε επεκταθεί με DSI-POSS σχημάτισε δική της φάση και δεν επηρέασε τη δυναμική της μήτρας. Την πιο εντυπωσιακή αλλαγή παρουσιάζει η μήτρα

με τα POSS ως σταυροδεσμούς, με τον α να γίνεται πολύ πιο αργός και να παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά δυναμικής. Σε αυτή τη περίπτωση, τα POSS επηρέασαν έμμεσα τη δυναμική. Καθώς ήταν «δεμένα» πάνω στα σκληρά τμήματα, δεν τους επέτρεψαν να σχηματίσουν σκληρές περιοχές, με αποτέλεσμα αυτά να παραμείνουν διαλυμένα στη μήτρα και να επιβραδύνουν τη συνολική δυναμική της μαλακής φάσης.

Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης



Σχήμα 2-69 Πως επηρεάζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για τα διάφορα συστήματα. Παρουσιάζουμε τη θερμοκρασία ως αλλαγή συγκριτικά με τη μήτρα.

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, αλλάζει ως αποτέλεσμα όλων των προηγούμενων συνιστωσών. Στο Σχήμα 2-69 παρουσιάζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης στις μήτρες και στα υβρίδια. Καθώς οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης για τις μήτρες δεν ταυτίζονται απόλυτα, για λόγους που σχετίζονται με τη σύνθεση όπως εξηγήσαμε πιο πάνω, παρουσιάζουμε τις θερμοκρασίες για τα υβρίδια ως διαφορές από την T_g της μήτρας που τους αντιστοιχεί.

Στη μόνη περίπτωση που η T_g μειώνεται, είναι για το σύστημα PEG-POSS. Εκεί, το POSS δρα ως πολυμερές χαμηλού μοριακού βάρους, πλαστικοποιώντας τη μήτρα που το εισάγουμε. Στο σύστημα όπου σωματίδια «κρέμονται», η T_g αυξάνει ελαφρά ως αποτέλεσμα του μειωμένου διαχωρισμού μικροφάσεων. Για σωματίδια κατά μήκος της αλυσίδας παραμένει ανεπηρέαστη, καθώς τα σωματίδια POSS δημιουργούν δική τους φάση, μην επηρεάζοντας τα χαρακτηριστικά της υπόλοιπης μήτρας. Στη μόνη περίπτωση που η T_g αυξάνεται σημαντικά, είναι για τους χημικούς σταυροδεσμούς. Όπως αναφέρθηκε ξανά, ο διαχωρισμός μικροφάσεων μειώθηκε δραματικά, καθώς τα σκληρά τμήματα προσδεμένα πάνω στα σωματίδια POSS δεν προσφέρονται για να σχηματίσουν σκληρές περιοχές. Έτσι, παραμένουν διαλυμένα στη μαλακή φάση, επιβραδύνοντας τη δυναμική και ως εκ τούτου, αυξάνοντας την T_g .

2.5.4 -Πώς επηρεάζει το μοριακό βάρος των μαλακών τμημάτων

Το μοριακό βάρος των μαλακών τμημάτων έχει αντίκτυπο στην T_g και το διαχωρισμό μικροφάσεων. Όπως δείχτηκε αναλυτικά στην παράγραφο 2.1.2 -, καθώς το μοριακό βάρος της

μαλακής φάσης PTMG αυξανόταν, είχαμε πιο πλήρη διαχωρισμό μικροφάσεων και χαμηλότερη T_g . Αντίθετα, όσο καλύτερη ανάμιξη φάσεων είχαμε, τόσο μεγαλύτερη ήταν η ισχύς της υαλώδους μετάβασης, καθώς περισσότερα σκληρά τμήματα συμμετείχαν σ' αυτή.

2.5.5 -Συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο κάναμε συγκριτική παράθεση και συζήτηση αποτελεσμάτων για τα διάφορα συστήματα της διατριβής, και διερευνήσαμε τη προέλευση του α' -μηχανισμού, του τρόπου με τον οποίο επηρεάζουν τις ιδιότητες της πολυουρεθάνης οι διαφορετικοί υβριδισμοί με POSS και το ρόλο που παίζει το μέγεθος των μαλακών τμημάτων στις ιδιότητες της πολυουρεθάνης.

Το πιο ενδιαφέρον αποτέλεσμα αφορά την προέλευση του α' -μηχανισμού. Η μελέτη μας ενισχύει την άποψη ότι ο μηχανισμός οφείλεται σε καθυστερημένη δυναμική μαλακών τμημάτων στα όρια των σκληρών περιοχών. Το αποτέλεσμα αυτό βασίστηκε στην απουσία αυτού του μηχανισμού όταν χρησιμοποιήσαμε ένα πιο εύκαμπτο μόριο για τα σκληρά τμήματα. Σε αυτή τη περίπτωση, οι σκληρές περιοχές δεν περιορίζουν τη κινητικότητα των μαλακών τμημάτων και δεν υπάρχει επιβραδυσμένη δυναμική/ α' -μηχανισμός.

Η διαφορετική αρχιτεκτονική σύνθεσης συστημάτων πολυουρεθάνης/POSS αποκαλύπτει ότι μπορεί να έχουμε αύξηση, μείωση ή και μη επιρροή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Αυτή η επιρροή μπορεί να είναι άμεση, μέσω της επιρροής της δυναμικής των μακροαλυσίδων είτε ως ακινητοποίηση είτε ως επιβράδυνση/επιτάχυνση, ή έμμεση, μέσω αλλαγών που προκαλούνται στον διαχωρισμό μικροφάσεων της πολυουρεθάνης. Όταν συμβαίνουν και τα δύο, η επιρροή στη T_g προκύπτει ως υπέρθεση των δύο φαινομένων.

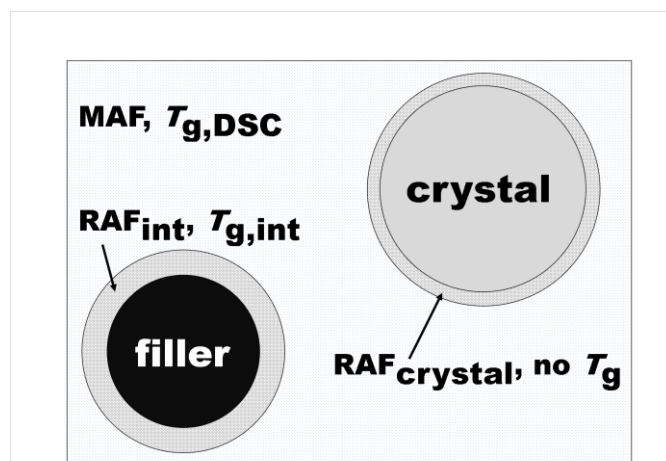
Τέλος, το μοριακό βάρος των μαλακών τμημάτων επηρεάζει άμεσα το διαχωρισμό μικροφάσεων, όπου έχουμε καλύτερη ανάμιξη όταν το μοριακό βάρος είναι μικρότερο, άρα υψηλότερη T_g .

Κεφάλαιο 3 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑ- ΒΑΣΗ ΤΗΣ ΑΚΑΜΠΤΗΣ ΑΜΟΡΦΗΣ ΦΑΣΗΣ ΣΕ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗΣ- ΟΥΡΙΑΣ/SiO₂

3.1.1 -Εισαγωγή

Δεν υπάρχει ακόμα θεωρία που να εξηγεί την εντυπωσιακή βελτίωση των ιδιοτήτων των νανοσύνθετων πολυμερών. Γενικά είναι αποδεκτό ότι τα διεπιφανειακά φαινόμενα παίζουν σημαντικό ρόλο σε αυτό [148]. Διεπιφανειακά φαινόμενα, εννοούμε αλλαγές στη δομή και την οργάνωση των πολυμερικών αλυσίδων στις διεπιφάνειες με τα νανοσωματίδια, λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης μαζί τους, η οποία εκτείνεται μέχρι και μερικά νανόμετρα στην πολυμερική μήτρα [9,39,99,149]. Θερμικές μεταβάσεις, μοριακή δυναμική και ιδιότητες του πολυμερούς σε αυτή τη περιοχή, διαφέρουν από τον κύριο όγκο της μήτρας. Τα διεπιφανειακά φαινόμενα είναι σημαντικά στα νανοσύνθετα, λόγω του μεγάλου λόγου επιφάνειας/όγκου: το ποσοστό του πολυμερούς στις διεπιφάνειες με το έγκλεισμα, γίνεται ένα σημαντικό νούμερο σε σχέση με τη μήτρα, επηρεάζοντας τη συνολική απόδοση των νανοσύνθετων.

Τα διεπιφανειακά φαινόμενα στα πολυμερικά νανοσύνθετα έχουν μελετηθεί ευρέως, συχνά εστιάζοντας στην υαλώδη μετάβαση μέσω DSC και στη συνεργατική δυναμική μέσω DRS, DMA και NMR [150,37]. Ο φλοιός του πολυμερούς στις διεπιφάνειες που δε συνεισφέρει στην υαλώδη μετάβαση στις μετρήσεις DSC [40,41] αναφέρετε ως Άκαμπτο Σκληρό Ποσοστό (Rigid Amorphous Fraction – *RAF*) [42] και, είτε δεν έχει [8,151,152], είτε έχει πιο αργή συνεργασιακή δυναμική [9,40,153–155]. Για ημικρυσταλλικά πολυμερή, το «τριφασικό μοντέλο» προτείνει ότι τρεις φάσεις πολυμερούς συνυπάρχουν: το συμπαγές/άμορφο πολυμερές (mobile amorphous fraction – *MAF*), το κρυσταλλικό πολυμερές (crystalline fraction – *CF*) και το *RAF* [43]. Το *RAF* έχει δύο συνεισφορές, μία από ακινητοποιημένο πολυμερές στις διεπιφάνειες με το έγκλεισμα (*RAF_{int}*) και μία από άμορφο ακινητοποιημένο πολυμερές στους κρυστάλλους (*RAF_{crystal}*) (Σχήμα 3-1) [41,145].



Σχήμα 3-1 Αναπαράσταση ενός ημικρυσταλλικού νανοσύνθετου πολυμερούς εφαρμόζοντας το «τριφασικό μοντέλο». Η ύπαρξη της $T_{g,int}$ προτείνεται από τη μελέτη μας.

Σύμφωνα με το DSC, το διεπιφανειακό πολυμερές RAF δε συνεισφέρει στην υαλώδη μετάβαση και έτσι θεωρείται εντελώς άκαμπτο [42,145]. Εντούτοις, έχουν δημοσιευτεί αρκετές μελέτες τη τελευταία δεκαετία σε νανοσύνθετα πολυμερών [27,156,151,150,9], οι οποίες δείχνουν, μέσω DRS, ότι το RAF δεν είναι ακίνητο, αλλά παρουσιάζει πιο αργή δυναμική μέσω πρόσθετων μηχανισμών εκτός του μηχανισμού της συμπαγούς φάσης. Ο α-μηχανισμός των πολυμερών συνδέεται με την κινητικότητα του MAF, της συμπαγούς άμορφης φάσης. Ο επιπρόσθετος μηχανισμός που αναφέραμε, με ονομασίες όπως α' , α_1 κλπ. συνδέεται με τη κινητικότητα του RAF, του «δέσμιου» πολυμερούς. Σε αρκετά άλλα πολυμερή όμως, μόνο ένας συνεργατικός μηχανισμός παρατηρείται, αυτός του συμπαγούς, με μειωμένη διηλεκτρική ισχύ, και τότε το RAF είναι εντελώς άκαμπτο τόσο από DSC όσο και DRS [8,151,152]. Διαφορές στη σκληρότητα της πολυμερικής μήτρας και την ισχύ της αλληλεπίδρασης μήτρας/εγκλείσματος, έχουν προταθεί για την κατανόηση αυτών των δύο διαφορετικών συμπεριφορών στα νανοσύνθετα [8,147].

Τα διεπιφανειακά φαινόμενα έχουν μελετηθεί εκτενώς στο εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του ΕΜΠ σε πολλά διαφορετικά πολυμερικά νανοσύνθετα [8,156,150,39,144,152,157,158] και έχουν παρατηρηθεί και οι δύο συμπεριφορές: είτε ένας συνεργασιακός μηχανισμός με μειωμένη ισχύ [8,144,152,157], είτε δύο συνεργασιακοί μηχανισμοί, ένας για τη συμπαγή φάση και ένας για τις διεπιφάνειες [156,150,39,158]. Τα πράγματα γίνονται ακόμα πιο περίπλοκα σε πιο σύνθετα συστήματα π.χ. για ημικρυσταλλικές μήτρες ή για πορώδη εγκλείσματα. Σε μια πρόσφατη μελέτη του σε νανοσύνθετα PDMS/SiO₂ οι Klonos και συνεργάτες [39] παρατηρούν συνεισφορές στη συνεργατική δυναμική από το συμπαγές πολυμερές, το διεπιφανειακό πολυμερές, από πολυμερές εγκλωβισμένο στους πόρους της πυριτίας και από πολυμερές εγκλωβισμένο μεταξύ κρυστάλλων. Ειδικά για την περίπτωση των πολυουρεθάνων που εξετάζουμε εδώ, όπου η συνεργασιακή δυναμική σχετίζεται με τα μαλακά τμήματα [37,152], ένας επιπρόσθετος μηχανισμός παρατηρείται στις καθαρές πολυουρεθάνες [19,37,12,130,131] και ερμηνεύεται ως συνεργασιακή δυναμική της μαλακής φάσης στα όρια με τις σκληρές περιοχές [12,75,130]. Όλα τα παραπάνω, αλλά και παρόμοια αποτελέσματα στη βιβλιογραφία, πρέπει να μας κάνουν προσεκτικούς όταν σχεδιάζουμε πειράματα, αναλύουμε δεδομένα και ερμηνεύουμε αποτελέσματα, σχετικά με διεπιφανειακά φαινόμενα σε πολυμερικά νανοσύνθετα.

Ένα ζήτημα που συχνά παραβλέπεται στη βιβλιογραφία για νανოსύνθετα πολυμερή, είναι η διαφορά μεταξύ τιμών θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που υπολογίζονται μέσω DRS και DSC, με το DRS να δίνει υψηλότερες τιμές [42,11,145,146]. Στις περισσότερες περιπτώσεις, αυτή η διαφορά αντιμετωπίζεται ως αποτέλεσμα των διαφορετικών πειραματικών μεθόδων ή πειραματικών συνθηκών. Υποψιαζόμαστε ότι, η ύπαρξη του RAF σχετίζεται με αυτή τη διαφωνία και θα προσπαθήσουμε να την κατανοήσουμε βασισμένοι στα αποτελέσματα αυτού του κεφαλαίου.

Όπως συχνά αναφέρεται, τα νανοσωματίδια μπορούν να ενισχύσουν μηχανικά μια πολυμερική μήτρα [148]. Έχει προταθεί ότι αυτή η ενίσχυση σχετίζεται με το RAF και την αλλαγή της δυναμικής του πολυμερούς [151,148,159]. Βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες έχουν παρατηρηθεί επίσης και για νανοςύνθετα πολυουρεθάνης/SiO₂ [151,148,159]. Οι Menceloglu και συνεργάτες [160] παρατήρησαν αυξανόμενη μηχανική ενίσχυση συναρτήσει της περιεκτικότητας σε έγκλεισμα, σε νανοςύνθετα πολυουρεθάνης-ουρίας/SiO₂.

Για τη μελέτη διεπιφανειακών φαινομένων δεν μπορούμε να βασιστούμε σε σωματίδια POSS, καθώς είναι υπερβολικά μικρά για να έχουν τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις, τουλάχιστον όταν διασπείρονται επαρκώς. Πιο κατάλληλο θα ήταν κάποιο έγκλεισμα με διαστάσεις 10-100 nm, με καλή διασπορά στη μήτρα. Σε αυτό το κεφάλαιο χρησιμοποιούμε νανοςύνθετα πολυουρεθάνης-ουρίας/SiO₂ και συσχετίζουμε την μηχανική ενίσχυση με τα διεπιφανειακά φαινόμενα και το διαχωρισμό μικροφάσεων. Επίσης, προσπαθούμε να ερμηνεύσουμε τη φυσική πίσω από τη διαφωνία των τιμών T_g από DSC και DRS. Στη δομή της εργασίας, προηγείται η παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων και έπεται η συζήτηση και ο σχολιασμός τους.

3.1.2 -Σύνθεση των δοκιμίων

Ως σκληρά τμήματα χρησιμοποιήσαμε bis(4-isocyanate cyclohexyl)methane (HDMI, Bayer), 2-methyl-1,5-diaminopentane (MDPA, DuPont) ως επεκτάτη αλυσίδας και poly(ethylene oxide) (PEO, Merck) για τα μαλακά τμήματα. Τρία μοριακά βάρη M_w χρησιμοποιήθηκαν για τη μαλακή φάση: 2000, 4600 και 8000 g/mol και οι μήτρες που προέκυψαν ονομάζονται αντίστοιχα TPU 2k, TPU 4k και TPU 8k. Η σκληρή φάση είναι σταθερά στο 30% σε όλες τις μήτρες. Σωματίδια SiO₂ που ετοιμάστηκαν με την τροποποιημένη μέθοδο Stöber [160], διαμέτρου 50 nm, αναμίχθηκαν με τη μήτρα σε διάλυμα THF/DMF σε περιεκτικότητες 1-20 wt%. Τα δείγματα που προέκυψαν φαίνονται στον Πίνακα 3-1.

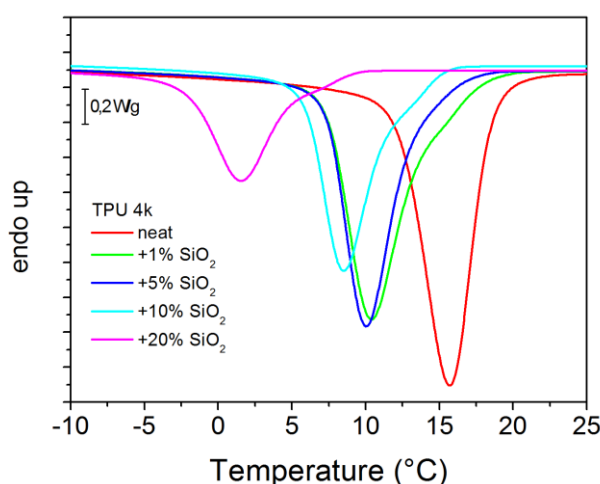
Πίνακας 3-1 Λίστα δειγμάτων που παρασκευάστηκαν.

Όνομα δείγματος	PEO M _w (g/mol)	Περιεκτικότητα SiO ₂ (wt%)
TPU 2k	2000	0
TPU 4k	4600	0
TPU 4k + 1% SiO ₂	4600	1
TPU 4k + 5% SiO ₂	4600	5
TPU 4k + 10% SiO ₂	4600	10
TPU 4k + 20% SiO ₂	4600	20
TPU 8k	8000	0
TPU 8k + 10% SiO ₂	8000	20

3.1.3 -Αποτελέσματα

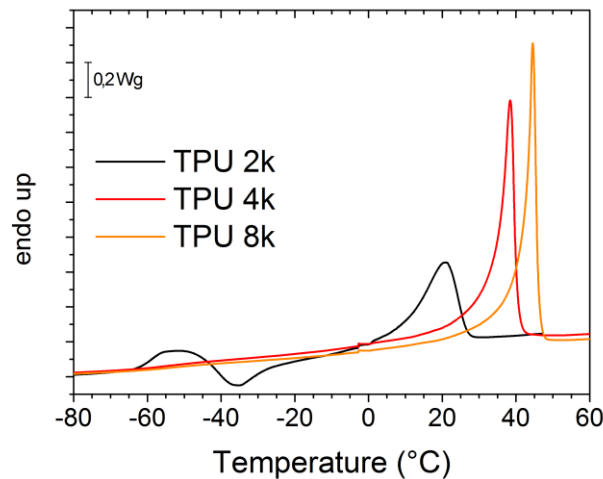
Κρυσταλλικότητα και υαλώδης μετάβαση

Ξεκινάμε τα αποτελέσματα στις θερμικές μεταβάσεις, παρουσιάζοντας την επίδραση του εγκλείσματος στη μήτρα TPU 4k. Θερμογράμματα DSC στην περιοχή της κρυστάλλωσης φαίνονται στο Σχήμα 3-2. Η χαμηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης ερμηνεύεται ως πιο αργή κινητική κρυσταλλοποίησης [14]. Από το εμβαδόν των κορυφών, μπορούμε να υπολογίσουμε την κρυσταλλικότητα. Τόσο η κρυσταλλικότητα όσο και η κινητική της κρυστάλλωσης, μειώνονται με τη προσθήκη εγκλείσματος, για το δεδομένο ρυθμό ψύξης (10 °C/min). Είναι σημαντικό να θυμόμαστε ότι η κρυσταλλικότητα της μήτρας πολυουρεθάνης-ουρίας οφείλεται στην κρυστάλλωση των μαλακών τμημάτων PEO.



Σχήμα 3-2 DSC θερμογράμματα κατά τη ψύξη από τήγμα με ρυθμό 10 °C/min, εστιασμένα στη θερμοκρασιακή περιοχή της κρυστάλλωσης για τα δείγματα με μήτρα TPU 4k

Η θερμοκρασία τήξης για καθαρό PEO όμοιου μοριακού βάρους είναι περίπου στους 58 °C [161]. Η χαμηλότερη θερμοκρασία τήξης στη δική μας μήτρα – περίπου στους 40 °C (Σχήμα 3-3) – υποδεικνύει μικρότερους και λιγότερο τέλειους κρυστάλλους συγκριτικά με το καθαρό PEO. Στο Σχήμα 3-3 βλέπουμε θερμογράμματα θέρμανσης για τις τρεις μήτρες. Η μήτρα TPU 2k, είναι εντελώς άμορφη σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρουσιάζει μεγάλο βήμα υαλώδους μετάβασης, μια ψυχρή κρυστάλλωση και μια κορυφή τήξης στους 20 °C. Οι άλλες μήτρες κρυσταλώνονται κατά την ψύξη και εμφανίζουν ένα μικρό σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης και κορυφή τήξης. Η αυξανόμενη θερμοκρασία τήξης, υποδεικνύει καλύτερους/πιο τέλειους κρυστάλλους [14].



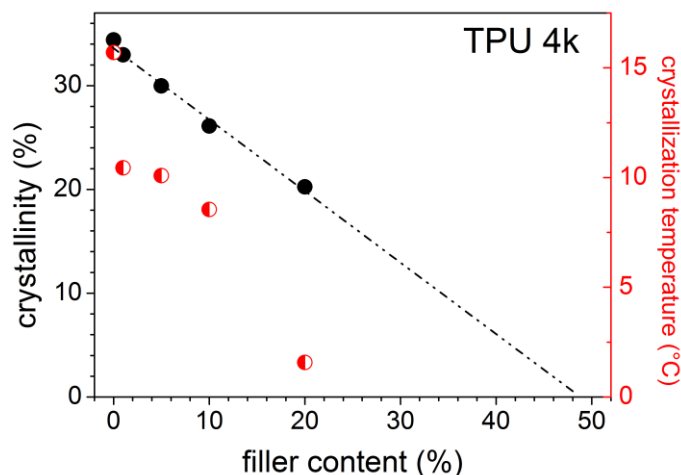
Σχήμα 3-3 DSC θερμόγραμμα για τις τρεις μήτρες. Η θερμοκρασία τήξης αυξάνεται, αυξανόμενου του μοριακού βάρους M_w των μαλακών τμημάτων.

Η κρυσταλλικότητα (crystalline fraction – CF), υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την ενθαλπία κρυστάλλωσης, κανονικοποιημένη στη μαλακή φάση, αφαιρώντας τη περιεκτικότητα σε έγκλεισμα [39] και τη σκληρή φάση, βάσει του τύπου:

$$CF = \frac{\Delta H_c}{(1 - X_f) \times (1 - X_{HS}) \times \Delta H_{100\%,PEO}} \times 100\% \quad 3-1$$

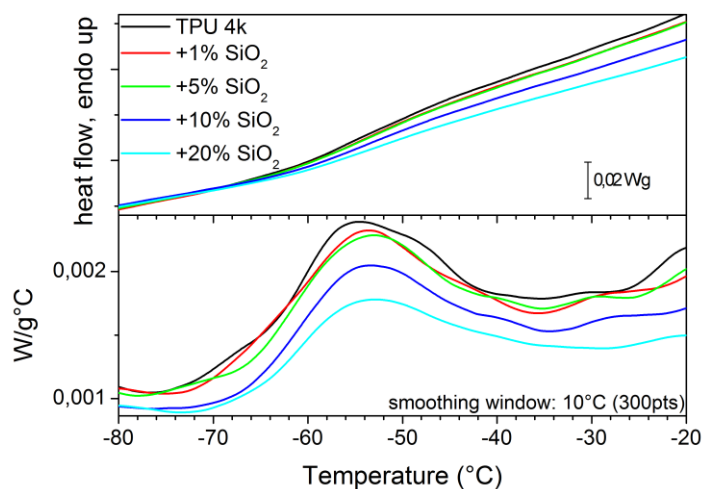
όπου ΔH_c είναι η ενθαλπία της κρυστάλλωσης που προκύπτει από το εμβαδό της κορυφής κρυστάλλωσης στο DSC, X_f είναι το ποσοστό του εγκλείσματος και X_{HS} είναι το ποσοστό των σκληρών τμημάτων, ίσο με 0.3 σε αυτά τα δείγματα. Ως ενθαλπία τήξης για το 100% κρυσταλλικό πολυμερές, θεωρούμε την ενθαλπία του PEO, $\Delta H_{100\%,PEO} = 197 \text{ J/g}$ [114]. Αυτός ο υπολογισμός προϋποθέτει ότι ο βαθμός του διαχωρισμού μικροφάσεων δεν αλλάζει με τη προσθήκη εγκλείσματος και δεν επηρεάζει την ημικρυσταλλική μορφολογία του PEO. Το πρώτο θα επιβεβαιωθεί αργότερα, ενώ το δεύτερο μπορεί να είναι μόνο μερικά σωστό.

Η κρυσταλλικότητα μειώνεται με την προσθήκη εγκλείσματος με γραμμικό τρόπο (Σχήμα 3-4) και υπολογίζουμε πως, για 50% έγκλεισμα, η κρυσταλλικότητα θα πέσει στο μηδέν [162]. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης ακολουθεί διαφορετικό μοτίβο. Η καθαρή μήτρα κρυσταλλώνεται στους 15 °C, τα δείγματα με 1, 5 και 10 wt% έγκλεισμα ομαδοποιούνται γύρω από τους 10 °C και για το δείγμα 20 wt% έχουμε μεγάλη πτώση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης στους 2 °C. Αυτό σχετίζεται με τα σωματίδια SiO₂, τα οποία σε υψηλές συγκεντρώσεις σχηματίζουν ένα δίκτυο ακινητοποιημένου πολυμερούς με καταπιεσμένη δυναμική και έτσι καθυστερούν τη διαδικασία κρυστάλλωσης [159]. Η καλή διασπορά της SiO₂ επιβεβαιώθηκε και από SEM, όπως θα δείξουμε παρακάτω.



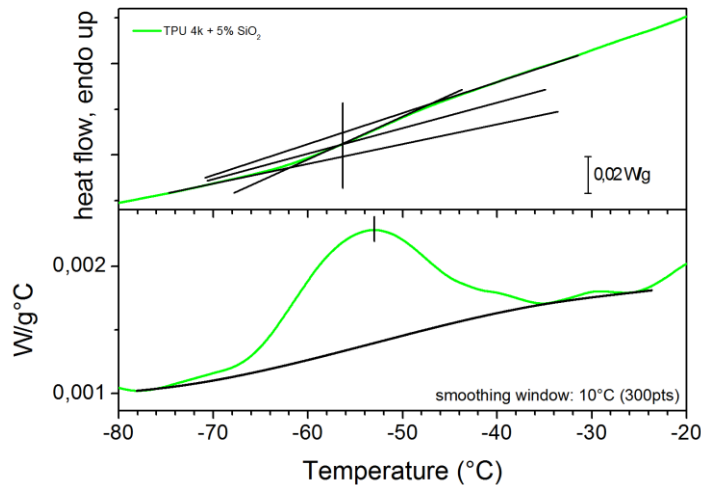
Σχήμα 3-4 Κρυσταλλικότητα (κλειστά σύμβολα) και θερμοκρασία κρυστάλλωσης (μισο-γεμάτα σύμβολα), συναρτήσει της περιεκτικότητας σε έγκλεισμα για τα δείγματα με μήτρα TPU 4k. Η διακεκομμένη γραμμή είναι προσαρμογή ευθείας για τα σημεία κρυσταλλικότητας και υποδεικνύει ότι για 50% έγκλεισμα η κρυσταλλικότητα θα πέσει στο μηδέν.

Στο Σχήμα 3-5 παρουσιάζονται θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης. Στο πάνω διάγραμμα, παρακολουθούμε τα πειραματικά δεδομένα. Το ύψος τους σκαλοπατιού είναι παρόμοιο για τη καθαρή μήτρα και τα νανοσύνθετα με 1 και 5% έγκλεισμα, αλλά μειώνεται σημαντικά στα νανοσύνθετα 10 και 20 %, κάνοντας δύσκολο τον υπολογισμό της T_g με τη κλασική μέθοδο. Για να έχουμε μεγαλύτερη συνέπεια στον υπολογισμό της T_g και του ΔC_p , υπολογίζουμε την παράγωγο της ροής θερμότητας με τη θερμοκρασία, dQ/dT (κάτω διάγραμμα στο Σχήμα 3-5) [163,164]. Εδώ, η υαλώδης μετάβαση εμφανίζεται ως κορυφή στην καμπύλη της παραγώγου και, το εμβαδόν της κορυφής, ισούται με το ΔC_p . Η μήτρα έχει κορυφή στους -57°C ενώ τα άλλα δείγματα, σε υψηλότερη θερμοκρασία, -55°C . Διάφορες διακυμάνσεις παρατηρούνται στο σήμα σε θερμοκρασίες μέχρι τους -30°C και θα σχολιαστούν αργότερα.



Σχήμα 3-5 (πάνω) DSC κατά τη θέρμανση στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης (κάτω) παραγωγή των δεδομένων ως προς της θερμοκρασία. Οι παραγωγισμένες καμπύλες έχουν λειανθεί (smoothing) σε ένα παράθυρο πλάτους 10°C (300 πειραματικά σημεία) για να μειωθεί ο θόρυβος υψηλών συχνοτήτων.

Αξίζει να σημειωθεί ένα σημείο μεθοδολογικού χαρακτήρα. Ο υπολογισμός της T_g χρησιμοποιώντας τα πειραματικά δεδομένα, δίνει ελαφρώς υψηλότερες τιμές από αυτές που δίνει η παραγωγισμένη καμπύλη. Η παραγωγισμένη καμπύλη υπολογίζει το σημείο αλλαγής κλίσης της καμπύλης των πειραματικών δεδομένων, ενώ ο παραδοσιακός υπολογισμός από τα πειραματικά δεδομένα βλέπει απλά το μέσο της ενθαλπίας της μετάβασης. Αυτά τα σημεία δεν συμπίπτουν πάντα. Ένα παράδειγμα τέτοιου υπολογισμού φαίνεται στο Σχήμα 3-6

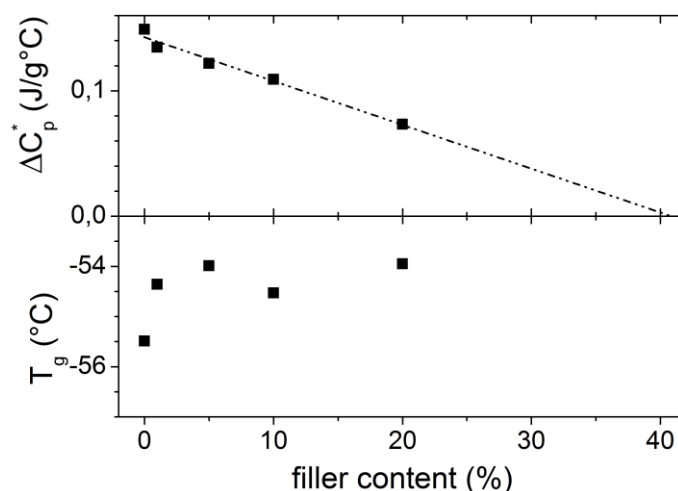


Σχήμα 3-6 Παράδειγμα υπολογισμού της T_g και του ΔC_p χρησιμοποιώντας τα πειραματικά δεδομένα (πάνω) και την παραγωγισμένη καμπύλη (κάτω).

Οι τιμές του σκαλοπατιού της υαλώδους μετάβασης κανονικοποιήθηκαν στην άμορφη φάση του υλικού, βάσει του τύπου [39]:

$$\Delta C_p^* = \frac{\Delta C_p}{(1 - X_f)(1 - CF)} \quad 3-2$$

όπου X_f είναι το ποσοστό σε έγκλεισμα και CF ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Τιμές για την T_g και το ΔC_p* παρουσιάζονται στο Σχήμα 3-7. Η T_g μετακινείται ελαφρώς σε υψηλότερες θερμοκρασίες και το ΔC_p* μειώνεται με τη προσθήκη εγκλείσματος. Θα δείξουμε, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [8,145], ότι αυτή η μείωση σχετίζεται με το μέρος της άμορφης φάσης που δεσμεύεται από τα σωματίδια SiO₂ και την αδυναμία της να συνεισφέρει στην υαλώδη μετάβαση. Υπολογίζουμε ότι για 40% έγκλεισμα, το ΔC_p* θα πέσει στο 0 και δε θα μπορέσουμε να παρατηρήσουμε υαλώδη μετάβαση, καθώς όλο το πολυμερές θα είναι δεσμευμένο από τα σωματίδια ή θα είναι κρυσταλλικό (Σχήμα 3-4 και Σχήμα 3-7). Αυτό, έχει παρατηρηθεί και σε άλλα πολυμερικά νανοσύνθετα με υψηλές συγκεντρώσεις εγκλείσματος [165].



Σχήμα 3-7 Κανονικοποιημένες τιμές σκαλοπατιού υαλώδους μετάβασης ΔC_p^* (πάνω) και θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g (κάτω) για τα δείγματα της σειράς TPU 4k. Η διακεκομμένη γραμμή είναι προσαρμογή ευθείας στα σημεία ΔC_p^* και υποδεικνύει ότι, για 40% έγκλεισμα δε θα παρατηρήσουμε σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης.

Τιμές για την T_g και το ΔC_p^* παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-2 για όλα τα δοκίμια που μετρήθηκαν. Το δείγμα TPU 2k δεν κρυσταλλώθηκε κατά τη ψύξη, οπότε η τιμή του $\Delta C_p^* = 0.59$ J/g°C αντιστοιχεί στο πλήρως άμορφο υλικό. Η T_g για τις τρεις μήτρες, αυξάνει καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος της μαλακής φάσης, παρόμοια με την αύξηση της T_g για καθαρό PEO αυξανόμενης της μοριακής βάρους [112]. Αντίθετα, σε παλιότερες δουλειές [13,98,166], η T_g πολυουρεθάνων είχε βρεθεί να μειώνεται αυξανόμενου του M_w των μαλακών τμημάτων, ως αποτέλεσμα του υψηλότερου βαθμού διαχωρισμού μικροφάσεων που προκαλούνταν. Τα δικά μας αποτελέσματα παρέχουν μια πρώτη ένδειξη ότι στο σύστημά μας ο διαχωρισμός μικροφάσεων δεν επηρεάζεται σημαντικά από το μήκος της μαλακής φάσης.

Πίνακας 3-2 Τιμές για την T_g , το ΔC_p^* , την κρυσταλλικότητα CF, και τα MAF, RAF, $RAF_{crystal}$, RAF_{int} για όλα τα δείγματα.

Δείγμα	T_g (°C)	ΔC_p^* (J/g°C)	CF (%)	MAF (%)	RAF (%)	$RAF_{crystal}$ (%)	RAF_{int} (%)
TPU 2k	-58.6	0.59	0	100	0	0	0
TPU 4k	-55.5	0.15	34	17	49	49	0
TPU 4k +1% SiO ₂	-54.4	0.13	33	15	52	47	5
TPU 4k +5% SiO ₂	-54.0	0.12	30	14	56	43	13
TPU 4k +10% SiO ₂	-54.5	0.11	26	14	60	37	23
TPU 4k +20% SiO ₂	-53.4	0.07	20	10	70	29	41
TPU 8k	-52.4	0.10	34	11	55	55	0
TPU 8k +10% SiO ₂	-53.1	0.03	24	4	72	39	34

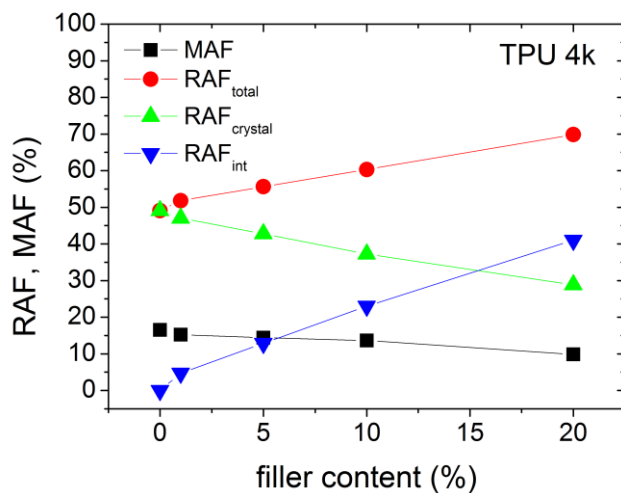
Υπολογίζουμε το ποσοστό της ευκίνητης άμορφης φάσης (mobile amorphous fraction – MAF) συγκρίνοντας το κανονικοποιημένο ΔC_p^* των ημικρυσταλλικών δειγμάτων, με το ΔC_p που θα είχε η άμορφη μήτρα [39]. Θεωρούμε ότι αυτή η τιμή είναι $\Delta C_{p,amorphous} = 0.59$ J/g°C, όπως την υπολογίσαμε για την μήτρα TPU 2k, θεωρώντας ότι ο διαχωρισμός μικροφάσεων δεν επηρεάζεται από τη προσθήκη εγκλείσματος. Το MAF υπολογίζεται ως εξής:

$$MAF = \frac{\Delta C_p^*}{\Delta C_{p,amorphous}} (1 - CF) \quad 3-3$$

Το RAF, το ποσοστό του δείγματος που είναι άκαμπτο, υπολογίζεται βάσει των MAF και CF. Όπως αναφέραμε στη εισαγωγή του κεφαλαίου, το άμορφο πολυμερές ακινητοποιείται στους κρυστάλλους (RAF_{crystal}) και στις διεπιφάνειες με το έγκλεισμα (RAF_{int}). Καθώς δεν ήταν δυνατή η επίτευξη πλήρως άμορφων δειγμάτων πειραματικά, ακολουθήσαμε μια διαδικασία για το διαχωρισμό των δύο RAF, που έχει προταθεί από τους Schick και συνεργάτες [43,145]. Θεωρώντας σταθερή ημικρυσταλλική μορφολογία για όλα τα δείγματα (ίδιο μέγεθος και διασπορά, ανεξαρτήτως βαθμού κρυσταλλικότητας/αριθμού κρυστάλλων), θεωρούμε ότι ο λόγος RAF_{crystal}/CF = c θα είναι σταθερός για όλα τα δείγματα (c = 1.44 για τη μήτρα TPU 4k). Έτσι μπορούμε να ξεχωρίσουμε τα δύο RAF με τη χρήση του τύπου:

$$RAF = RAF_{int} + RAF_{crystal} = RAF_{int} + c \times CF \quad 3-4$$

Στον Πίνακα 3-2 παρουσιάζονται αυτές οι τιμές για όλα τα δείγματα, ενώ στο Σχήμα 3-8 παρουσιάζονται αυτές οι τιμές για τα δείγματα με μήτρα TPU 4k, συναρτήσει του εγκλείσματος. Για τη σειρά TPU 4k, το συνολικό RAF αυξάνει με το έγκλεισμα, όπως αναμενόταν ήδη από τις μειωμένες τιμές του ΔC_p. Η ύπαρξη του RAF στη καθαρή μήτρα, επιβεβαιώνει ότι άμορφο πολυμερές δεσμεύεται στους κρυστάλλους και δε συνεισφέρει στην υαλώδη μετάβαση [41]. Με τη προσθήκη εγκλείσματος, το RAF αυξάνει ακόμα και όταν η κρυσταλλικότητα μειώνεται: μέρος του πολυμερούς δεσμεύεται από το έγκλεισμα. Το RAF_{int} αυξάνει γραμμικά με το έγκλεισμα (Σχήμα 3-8), υποδεικνύοντας, μεταξύ άλλων, καλή διασπορά και απουσία συσσωματώσης [41,145,153].



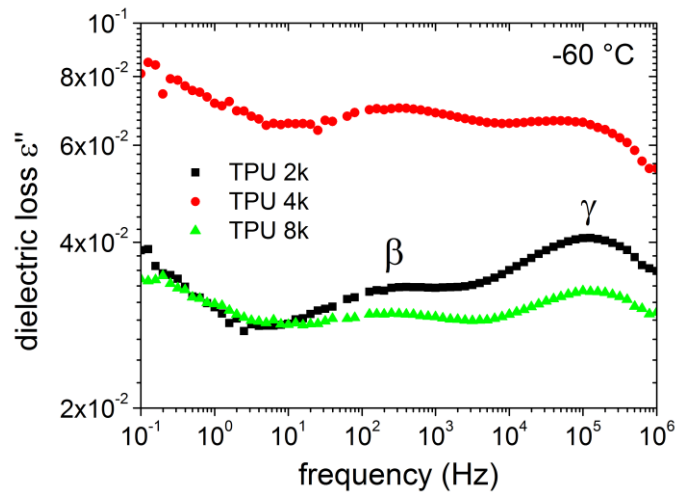
Σχήμα 3-8 Τιμές για τα MAF, RAF, RAF_{int}, RAF_{crystal} για τα δείγματα TPU 4k συναρτήσει της περιεκτικότητας σε έγκλεισμα. Οι γραμμές ενώνουν τα πειραματικά σημεία και χρησιμοποιούνται ως οδηγοί για το μάτι.

Συμπερασματικά, στο DSC εντοπίσαμε την ύπαρξη του RAF και του RAF_{int}. Πριν προχωρήσουμε στη συζήτηση των αποτελεσμάτων, παρουσιάζουμε αποτελέσματα για τη δυναμική υαλώδη μετάβαση.

Μοριακή δυναμική και Δυναμική υαλώδη μετάβαση

Σε χαμηλές θερμοκρασίες ακολουθούμε δύο τοπικούς μοριακούς μηχανισμούς: τον β σε χαμηλές και τον γ-μηχανισμό σε υψηλότερες συχνότητες (Σχήμα 3-9). Δε παρατηρήθηκε κάποια επίδραση του εγκλείσματος ή του M_w της μαλακής φάσης στη κλίμακα χρόνου του μηχανισμού.

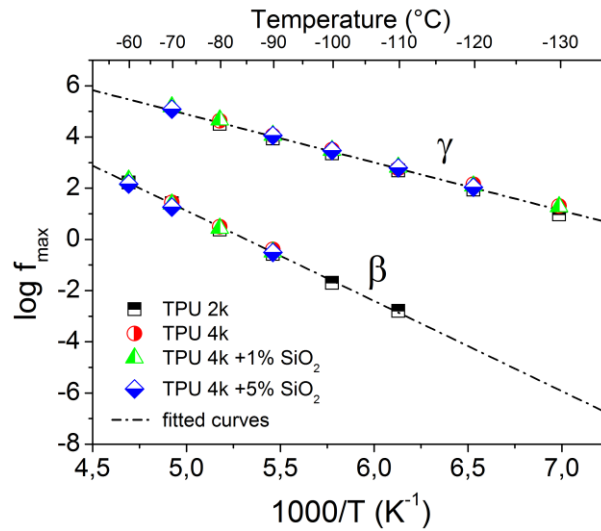
νισμού. Η ενέργεια ενεργοποίησης των μηχανισμών υπολογίστηκε από την προσαρμογή της εξίσωσης Arrhenius στα δεδομένα (Σχήμα 3-10). Η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προεκθετικός παράγοντας που υπολογίστηκαν είναι $E_{act,\gamma} = 0,38 \text{ eV}$, $\log f_{0,\gamma} = 14,4$, $E_{act,\beta} = 0,67 \text{ eV}$, $\log f_{0,\beta} = 18,1$. Η ενέργεια ενεργοποίησης του β-μηχανισμού είναι σχεδόν διπλάσια σε σύγκριση με αυτή του γ, παρόλο που έχουν συγκρίσιμη κλίμακα χρόνου χαλάρωσης. Αυτό αντισταθμίζεται από την πολύ υψηλή τιμή του f_0 του β-μηχανισμού. Η παράμετρος f_0 σχετίζεται με τις δονήσεις του πλέγματος. Η αφύσικα υψηλή τιμή που υπολογίστηκε υποδεικνύει ότι, ίσως, υπάρχει ένα ποσοστό συνεργατικότητας σε αυτόν τον μηχανισμό [167].



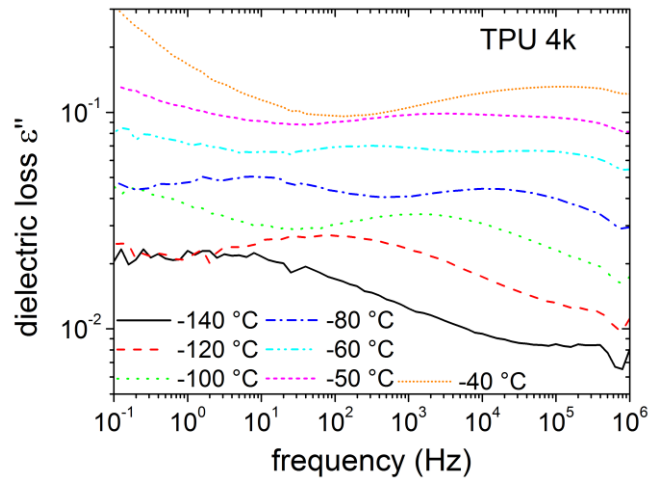
Σχήμα 3-9 Φάσματα DRS για τις τρεις μήτρες στους $-60 \text{ }^\circ\text{C}$, όπου οι β και γ μηχανισμοί είναι στο παράθυρο συχνοτήτων.

Ο γ-μηχανισμός έχει παρόμοια ενέργεια ενεργοποίησης με αυτή που έχουμε παρατηρήσει σε προηγούμενες μελέτες, στις δημοσιεύσεις [74], [75] ($E_{act} = 0,34$, $\log f_0 = 14,7$) και [10] ($E_{act} = 0,39 \text{ eV}$, $\log f_0 = 15,4$). Η ενέργεια ενεργοποίησης του β παρουσιάζει μεγάλο εύρος στη βιβλιογραφία [10,74,75], γεγονός που μάλλον σχετίζεται με τα διαφορετικά επίπεδα υδάτωσης των δειγμάτων που μελετήθηκαν (υπενθυμίζουμε ότι το ποσοστό υδάτωσης παίζει σημαντικό ρόλο στον εντοπισμό και την ισχύ του β-μηχανισμού, Παρ. 2.1.6).

Η δυναμική υαλώδη μετάβαση – ο α-μηχανισμός – αναμένεται ως κορυφή στα διαγράμματα ϵ'' -f σε θερμοκρασίες άνω της T_g [15]. Αυτό που παρατηρούμε όμως, είναι μια ξαφνική αύξηση των τιμών του ϵ'' πάνω από την T_g , λόγω της γενικής αύξησης της αγωγιμότητας του συστήματος, αλλά όχι κορυφή για τον α-μηχανισμό (Σχήμα 3-11). Όσο η θερμοκρασία αυξάνει, οι κορυφές για τους β και γ είναι ακόμα εμφανείς, κινούνται προς υψηλότερες θερμοκρασίες και ενώνονται. Έτσι, δεν είναι δυνατό να εφαρμόσουμε εδώ υπολογισμούς για το RAF από DRS [27,151,9], ώστε να έχουμε σύγκριση με DSC. Η υψηλή αγωγιμότητα των δειγμάτων οφείλεται στο PEO. Στο προηγούμενο κεφάλαιο που χρησιμοποιήσαμε το λιγότερο αγωγίμο PTMG ως μαλακή φάση στις πολυουρεθάνες, ο α-μηχανισμός παρατηρήθηκε στα ισόθερμα διαγράμματα.

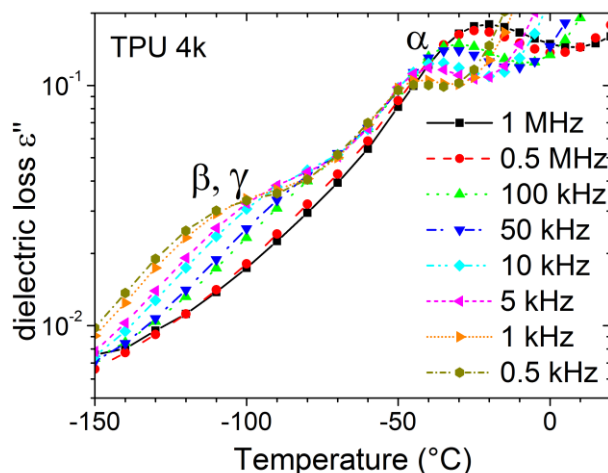


Σχήμα 3-10 Διάγραμμα Arrhenius για τους β και γ μηχανισμούς για τα δείγματα που σημειώνονται στο γράφημα. Οι γραμμές είναι προσαρμογές της εξίσωσης Arrhenius στα πειραματικά σημεία.



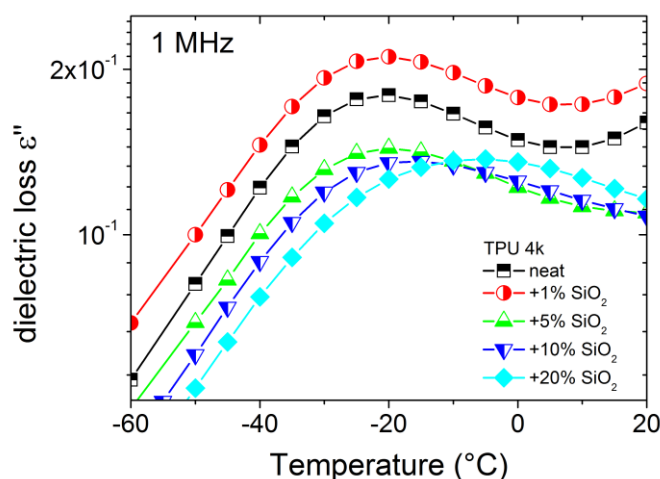
Σχήμα 3-11 Διηλεκτρικό φάσμα για τις απώλειες ϵ'' στην μήτρα TPU 4k σε εύρος θερμοκρασιών -140 έως -40 °C

Προκειμένου να παρατηρήσουμε τον α-μηχανισμό, ξανασχεδιάζουμε τα δεδομένα, μετατρέποντας τις ισόθερμες μετρήσεις σε ισόχρονα διαγράμματα (Σχήμα 3-12) [154]. Για συχνότητες υψηλότερες των 0.5 kHz, παρατηρούμε δύο κορυφές, μία σε χαμηλές θερμοκρασίες που αποτελείται από την υπέρθεση των β και γ μηχανισμών και μία πάνω από τους -50 °C, με τιμές ϵ'' της τάξης του 10⁻¹. Λαμβάνοντας υπόψη το θερμοκρασιακό εύρος και την ισχύ της χαλάρωσης, αυτή η κορυφή αποδίδεται στον α-μηχανισμό ο οποίος δεν ήταν εμφανής στο προηγούμενο διάγραμμα.

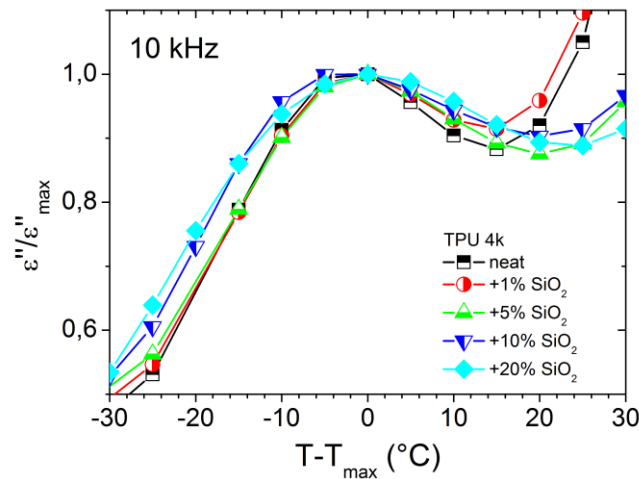


Σχήμα 3-12 Ισόχρονα διαγράμματα του ϵ'' συναρτήσει θερμοκρασίας για τη μήτρα TPU 4k. Φαίνονται δύο κορυφές, μία στους $-120\text{ }^\circ\text{C}$ και μία πάνω από τους $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Η κορυφή σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι η υπέρθεση των β και γ μηχανισμών ενώ η κορυφή σε υψηλές θερμοκρασίες αποδίδεται στον α -μηχανισμό.

Στο Σχήμα 3-13, εστιάζουμε στην περιοχή του α -μηχανισμού, στο 1 MHz, για όλα τα δείγματα της σειράς TPU 4k. Παρατηρούμε ότι, με τη προσθήκη εγκλείσματος ο μηχανισμός γίνεται πιο αργός, άρα έχουμε μια καθυστερημένη δυναμική. Ιδιαίτερα, η κορυφή στο νανοσύνθετο 20% είναι πολύ πιο φαρδιά. Κανονικοποιούμε τα διαγράμματα ώστε να συμπίπτουν όλες οι ευθείες (Σχήμα 3-14) και βλέπουμε ότι, με τη προσθήκη εγκλείσματος, ο μηχανισμός γίνεται πιο φαρδύς. Αν υποθέσουμε ότι δεν αλλάζει η κλίση της κορυφής στο αριστερό κομμάτι, τότε το φάρδεμά της μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη δεύτερου μηχανισμού σε χαμηλές συχνότητες/υψηλές θερμοκρασίες. Δυστυχώς, δε μπορούμε να κάνουμε τέτοια ανάλυση και στη συνέχεια θα θεωρήσουμε ότι έχουμε μία μονή κορυφή.



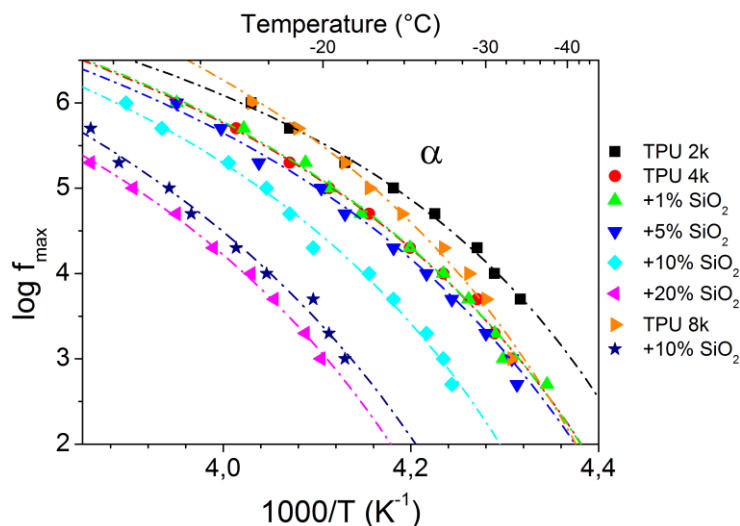
Σχήμα 3-13 Ισόχρονα διαγράμματα των διηλεκτρικών απωλειών στο 1 MHz στο θερμοκρασιακό εύρος του α -μηχανισμού για τα δείγματα TPU 4k.



Σχήμα 3-14 Συγκριτικό κανονικοποιημένο φάσμα DRS ($\epsilon''/\epsilon''_{\max}$ συναρτήσει $T-T_{\max}$) στα 10 kHz για τον α -μηχανισμό της σειράς TPU 4k.

Διαβάζοντας τη θέση της κορυφής για όλα τα δοκίμια σε διάφορες συχνότητες, σχεδιάζουμε το διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 3-15). Τα σημεία για τις μήτρες TPU 2k και 8k έχουν την ίδια κλίμακα χρόνου, τουλάχιστον στις υψηλές θερμοκρασίες, αλλά διαφορετικό σχήμα, οπότε διαφορετική συνεργασιμότητα. Η μήτρα TPU 4k έχει πιο αργή δυναμική. Το πιο εντυπωσιακό αποτέλεσμα στο σχήμα, είναι η συστηματική επιβράδυνση του α -μηχανισμού στα νανοσύνθετα. Στα δεδομένα προσαρμόστηκε η καμπύλη VTF, γεγονός που ενισχύει την ταυτοποίηση του μηχανισμού ως α . Οι παράμετροι προσαρμογής παρουσιάζονται στον

Πίνακα 3-3. Μετά την πρώτη προσαρμογή της εξίσωσης, η τιμή του f_0 «κλειδώθηκε» στη μέση τιμή της για όλα τα δείγματα της ίδιας σειράς και πραγματοποιήθηκε δεύτερη προσαρμογή, όπου προέκυψαν οι παράμετροι που παρουσιάζονται.

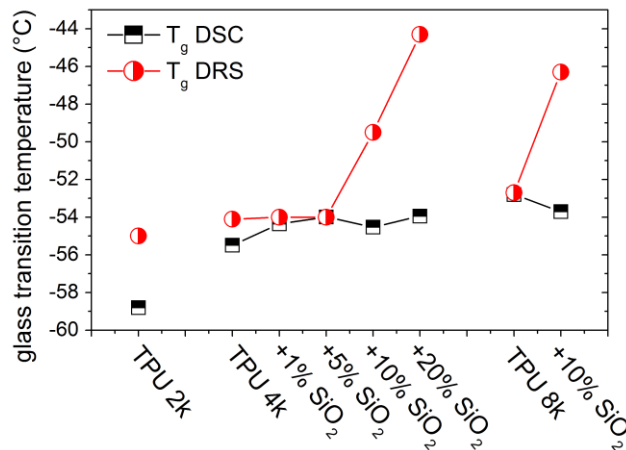


Σχήμα 3-15 Διάγραμμα Arrhenius για τον α -μηχανισμό όλων των δοκιμών του γραφήματος. Οι γραμμές είναι προσαρμογή της εξίσωσης VTF στα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 3-3 Παράμετροι προσαρμογής της εξίσωσης VTF στον α-μηχανισμό για τα διάφορα δοκίμια

Sample	$\log f_0$	B (K)	T_0 (K)	T_g (°C)	D
TPU 2k	9.3	324	207	-55.0	1.6
TPU 4k	10	452	204	-54.1	2.2
TPU 4k +1% SiO ₂	10	447	204	-54.0	2.2
TPU 4k +5% SiO ₂	10	471	203	-54.0	2.3
TPU 4k +10% SiO ₂	10	452	208	-49.5	2.2
TPU 4k +20% SiO ₂	10	513	211	-44.3	2.4
TPU 8k	10.8	463	206	-52.7	2.2
TPU 8k +10% SiO ₂	10.8	627	207	-46.3	3.0

Υπολογίζουμε τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης από το DRS και παρουσιάζουμε τις τιμές για τα διάφορα δοκίμια, μαζί με τις τιμές που προέκυψαν από το DSC (Σχήμα 3-16). Η θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης που υπολογίστηκαν από DSC και DRS για τις τρεις μήτρες, είναι σε καλή συμφωνία. Μεγάλες διαφορές παρατηρούνται στα δείγματα TPU 4k + 10 wt%, + 20 wt% και TPU 8k + 10 wt% SiO₂.



Σχήμα 3-16 Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για τα διάφορα δοκίμια, όπως προκύπτει μέσω DSC και DRS

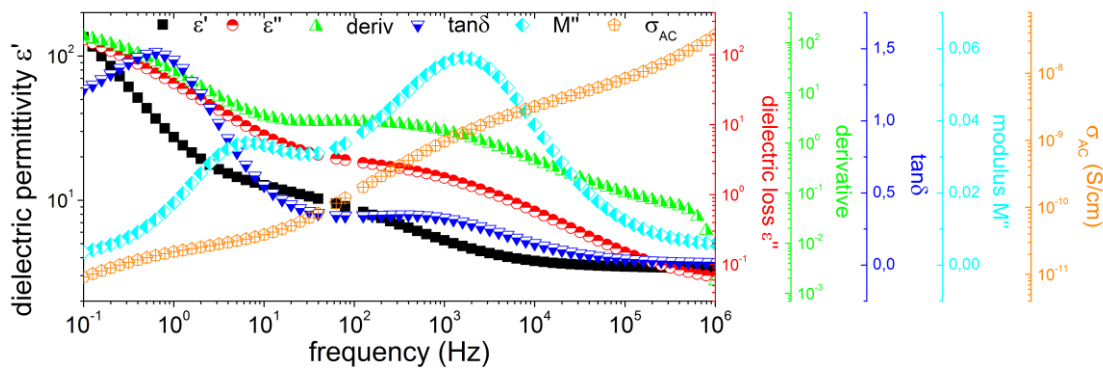
Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, παρατηρήσαμε μια επιβράδυνση του α-μηχανισμού με τη παρουσία SiO₂ και υπολογίσαμε τιμές $T_{g,DRS}$. Θα επιστρέψουμε σε αυτές κατά τη συζήτηση των αποτελεσμάτων.

Μηχανισμός αγωγιμότητας και πόλωση Maxwell-Wagner-Sillars

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, φαινόμενα αγωγιμότητας κυριαρχούν στο διηλεκτρικό φάσμα και παρατηρούμε πολώσεις που σχετίζονται με το διαχωρισμό μικροφάσεων και χαλάρωση της αγωγιμότητας. Η ανάλυση με διηλεκτρική φασματοσκοπία σε αυτό το σύστημα ήταν αρκετά δύσκολη, λόγω της υψηλής αγωγιμότητας του PEO. Εντούτοις, η ανάλυση των δεδομένων θα δώσει πληροφορίες για το διαχωρισμό μικροφάσεων και την επίδραση του εγκλεισματος στη δυναμική. Προκειμένου να προσεγγίσουμε καλύτερα τα αποτελέσματα, συγκρίνουμε διαγράμματα οντοτήτων που προέρχονται από χρήση διαφόρων φορμαλισμών, όπως τα ε' και

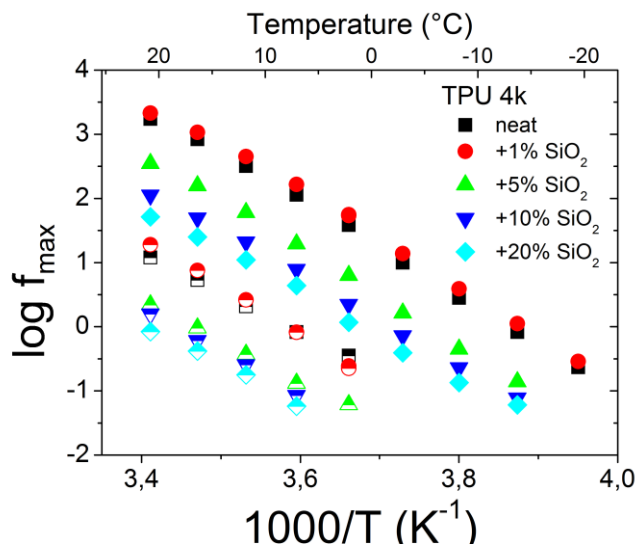
ϵ'' , το λόγο τους $\tan\delta$, το πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας σ'_{AC} , το φανταστικό μέρος του ηλεκτρικού μέτρου, M' , και την παράγωγο του ϵ' ως προς τη συχνότητα [25,30]. Σύγκριση αυτών των διαγραμμάτων βοηθά την απόδοση των διαφορετικών παραμέτρων στο σωστό φαινόμενο (πόλωση ηλεκτροδίων, χαλάρωση αγωγιμότητας, κλπ.). Συγκρίνουμε τέτοια διαγράμματα στο θερμοκρασιακό εύρος -60 έως 20 °C για όλα τα δείγματα.

Σαν παράδειγμα, παρουσιάζουμε στο Σχήμα 3-17 ένα τέτοιο διάγραμμα για τη μήτρα TPU 8k στους 25 °C. Δύο πολώσεις παρατηρούνται, μία στο 1 Hz και μία στο 1 kHz. Στα φάσματα του ϵ' εμφανίζονται ως «ώμοι». Επίσης δύο ώμοι παρατηρούνται στο σ'_{AC} . Στο ϵ'' και στη παράγωγο του ϵ' εμφανίζονται ως κορυφές, μερικώς κρυμμένες κάτω από ένα ισχυρό υπόβαθρο που σχετίζεται με την αγωγιμότητα. Στο M'' και στο $\tan\delta$, φαίνονται επίσης ως κορυφές.

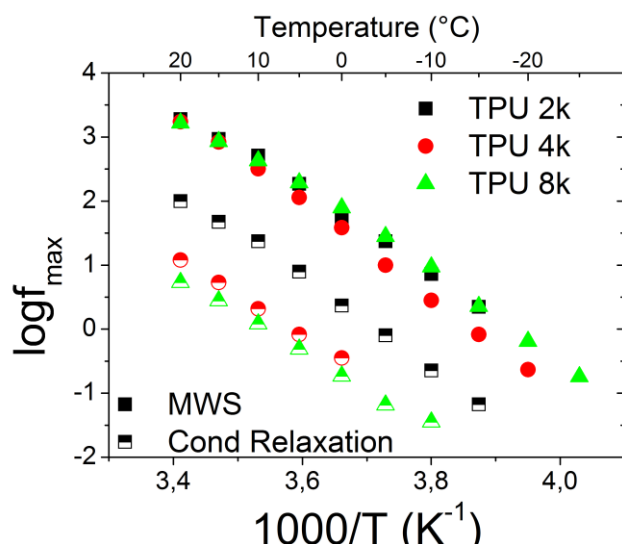


Σχήμα 3-17 Συγκριτικό διάγραμμα για διάφορους φορμαλισμούς (ϵ' , ϵ'' , σ'_{AC} , M'' , παράγωγο του ϵ' , $\tan\delta$) για τη μήτρα TPU 8k στους 25 °C.

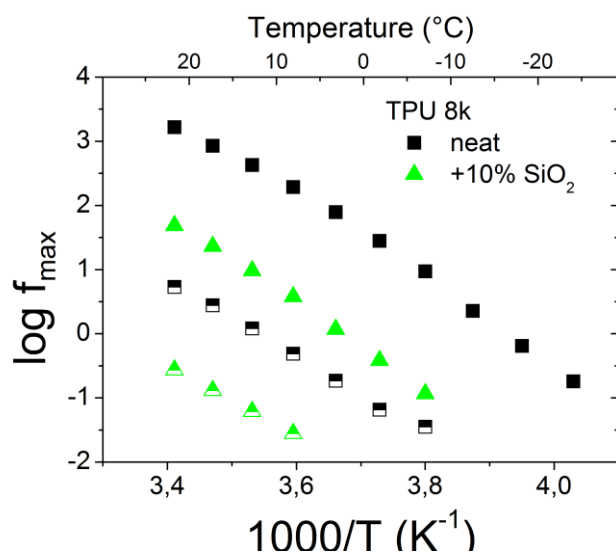
Η σύγκριση διαφορετικών φορμαλισμών μας βοηθά να ξεκαθαρίσουμε την προέλευση αυτών των δύο μηχανισμών. Η παράγωγος του ϵ' ως προς τη συχνότητα, δίνει καμπύλες ισοδύναμες του ϵ'' χωρίς την υπέρθεση dc-αγωγιμότητας [30], αλλά δεν μπορέσαμε να πάρουμε πολλές πληροφορίες από αυτό. Τα φαινόμενα που κρύβουν τις κορυφές του ϵ'' , δεν έχουν να κάνουν με dc-αγωγιμότητα, αλλά μάλλον με πόλωση ελεύθερων φορτίων, όπως πολώσεις MWS [25,11], πόλωση ηλεκτροδίων [104] ή χαλάρωση αγωγιμότητας [15,104].



Σχήμα 3-18 Διάγραμμα Arrhenius για τον MWS και τη χαλάρωση αγωγιμότητας για τα δείγματα TPU 4k. Τα κλειστά σύμβολα είναι για τον πρώτο ενώ τα μισο-γεμάτα για τον δεύτερο.



Σχήμα 3-19 Διάγραμμα Arrhenius για τον MWS και τη χαλάρωση αγωγιμότητας για τις τρεις μήτρες. Τα κλειστά σύμβολα είναι για τον πρώτο ενώ τα μισο-γεμάτα για τον δεύτερο. Ο μηχανισμός MWS δεν αλλάζει από μήτρα σε μήτρα, υποδεικνύοντας ότι ο διαχωρισμός μικροφάσεων δεν επηρεάζεται από το M_w της μαλακής φάσης.



Σχήμα 3-20 Διάγραμμα Arrhenius για τον MWS και τη χαλάρωση αγωγιμότητας για τα δείγματα TPU 8k. Τα κλειστά σύμβολα είναι για τον πρώτο ενώ τα μισο-γεμάτα για τον δεύτερο.

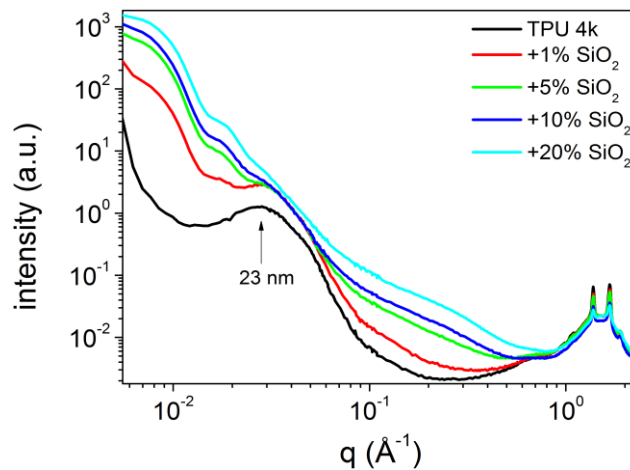
Η πόλωση στο 1 Hz σχετίζεται με τη χαλάρωση αγωγιμότητας, δηλαδή τη μετάβαση από ac σε dc αγωγιμότητα: συγκρίνοντας τα φάσματα του M'' και του σ'_{AC} , παρατηρούμε την κορυφή του M'' μετακινημένη λίγο υψηλότερα από τις συχνότητες που η αγωγιμότητα κάνει «γόνατο» [15]. Η κορυφή στο 1 kHz είναι μία πόλωση MWS. Σε πολυουρεθάνες, αυτή η πόλωση παρατηρείται σε θερμοκρασίες πάνω της T_g και συνδέεται με το διαχωρισμό μικροφάσεων [11]. Αυτή η διεπιφανειακή πόλωση οφείλεται στη κινητικότητα και τη συγκέντρωση φορτίων σε διεπιφάνειες περιοχών διαφορετικής αγωγιμότητας, σκληρές και μαλακές περιοχές στην περιπτωσή μας, και παρατηρείται συχνά σε ανομοιογενή υλικά [25].

Σχεδιάζουμε το διάγραμμα Arrhenius για τα δείγματα, προσαρμόζοντας την εξίσωση Havriliak-Negami στα πειραματικά σημεία του M'' , και εστιάζουμε στη κλίμακα χρόνου. Στα Σχήμα 3-18, Σχήμα 3-19 και Σχήμα 3-20 έχουμε διαγράμματα Arrhenius για όλα τα δείγματα. Για τα δείγματα TPU 4k και οι δύο μηχανισμοί γίνονται συστηματικά πιο αργοί με τη προσθήκη εγκλείσματος. Η μειωμένη αγωγιμότητα είναι μια έμμεση ένδειξη για την ύπαρξη του RAF_{int} και

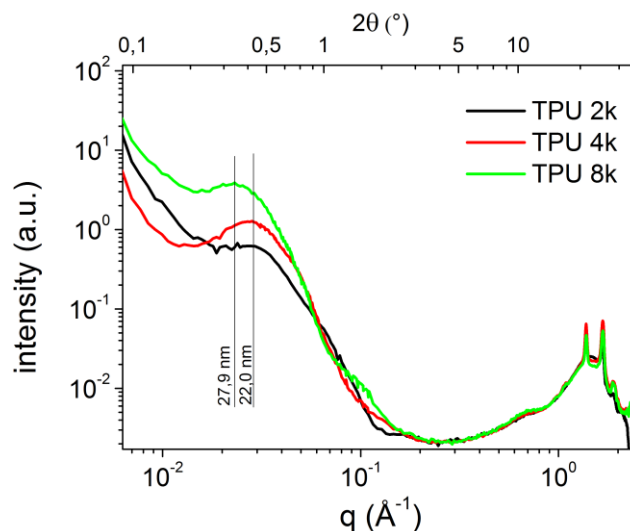
αυτό θα συζητηθεί περισσότερο σε λίγο. Δεν προκύπτουν πολλές πληροφορίες για την επίδραση του εγκλείσματος στο διαχωρισμό μικροφάσεων. Όπως και να 'χει, η επίδραση του εγκλείσματος στους δύο μηχανισμούς φαίνεται ίδια, υποδεικνύοντας ότι η αγωγιμότητα επηρεάζεται από το έγκλεισμα, αλλά ο διαχωρισμός μικροφάσεων όχι [37].

Μορφολογική μελέτη

Καμπύλες περίθλασης ακτινών Χ από τεχνικές SAXS/WAXS, κανονικοποιημένες στο πάχος των δειγμάτων, παρουσιάζονται στο Σχήμα 3-21 για τα δείγματα TPU 4k και στο Σχήμα 3-22 για τις τρεις μήτρες. Στις μεγάλες γωνίες ($q > 1 \text{ \AA}^{-1}$) παρατηρούμε πολλαπλές κορυφές που σχετίζονται με τις κρυσταλλικές δομές της πολυμερικής μήτρας. DSC και WAXS, καταλήγουν σε παρόμοιες τιμές κρυσταλλικότητας (Σχήμα 3-23). Εδώ βλέπουμε ότι, το μοτίβο της μειούμενης κρυσταλλικότητας με τη προσθήκη SiO₂ επαναλαμβάνεται σε όλες τις μήτρες και έχει παρατηρηθεί ξανά σε άλλα πολυμερικά νανοσύνθετα [150,114].

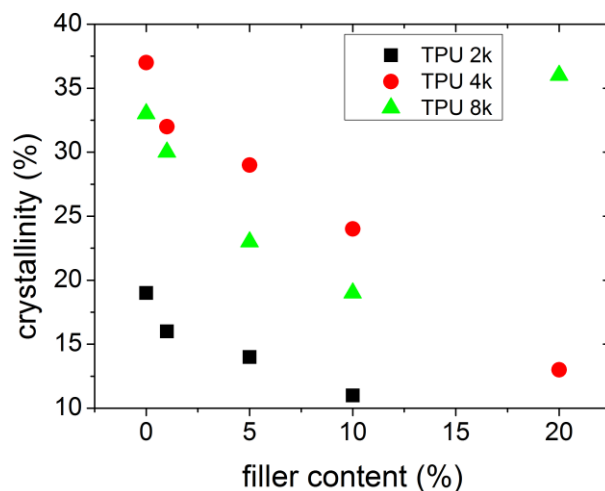


Σχήμα 3-21 Φάσμα περίθλασης ακτινών Χ για τα δείγματα TPU 4k



Σχήμα 3-22 Φάσμα περίθλασης ακτινών Χ για τις τρεις μήτρες

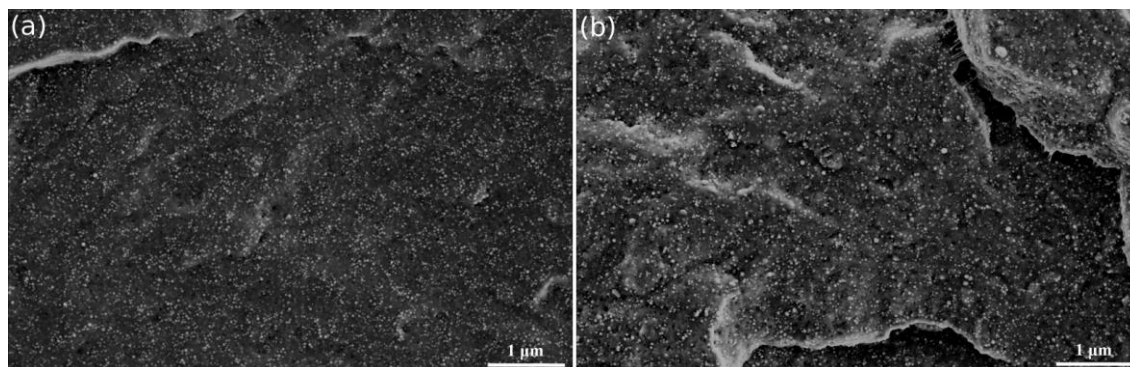
Ο υπολογισμός της κρυσταλλικότητας έγινε συγκρίνοντας το εμβαδόν των κορυφών WAXS ($q > 1 \text{ \AA}^{-1}$) προς το συνολικό εμβαδόν της καμπύλης, $X_c = I_{\text{peak}}/I_{\text{total}}$. Αυτή η τιμή κανονικοποιήθηκε στο ποσοστό της μαλακής φάσης, όπως έγινε νωρίτερα και στο DSC.



Σχήμα 3-23 Τιμές κρυσταλλικότητας από SAXS/WAXS. Οι τιμές έχουν κανονικοποιηθεί στο ποσοστό της μαλακής φάσης.

Η περίθλαση των ακτίνων Χ, δίνει πληροφορίες τόσο για το διαχωρισμό μικροφάσεων σε πολυουρεθάνες [117] όσο και για τη διασπορά νανοσωματιδίων σε διάφορα μέσα [168]. Ξεκινάμε παρουσιάζοντας αποτελέσματα με τη καθαρή μήτρα TPU 4k. Στις καμπύλες, έχουμε δύο περιοχές ενδιαφέροντος. Σε μεγάλους κυματαριθμούς, όπως είπαμε ήδη, έχουμε αποτελέσματα σχετικά με τη κρυσταλλικότητα. Σε μικρούς κυματαριθμούς ($q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$), η κορυφή που παρατηρούμε σχετίζεται με το διαχωρισμό μικροφάσεων σκληρών και μαλακών περιοχών [75,82,83]. Χρησιμοποιώντας το νόμο του Bragg $d = 2\pi / q_{\max}$ [122], υπολογίζουμε από τη θέση της κορυφής ότι το μέγεθος των σκληρών περιοχών είναι περίπου 23 nm.

Με τη προσθήκη εγκλείσματος το σήμα αυξάνει συστηματικά και κάποιες νέες κορυφές εμφανίζονται στους κυματαριθμούς $q = 0.008, 0.019,$ και 0.23 \AA^{-1} . Αυτές οι κορυφές σχετίζονται άμεσα με τα σωματίδια πυριτίας: η εξίσωση παράγοντα δομής (form factor) για στρογγυλά σωματίδια με τέλεια διασπορά, προβλέπει αυτό το σήμα [168]. Για περιεκτικότητα εγκλείσματος πάνω του 5 wt%, η κορυφή του διαχωρισμού μικροφάσεων χάνεται εντελώς κάτω από το σήμα της SiO_2 . Σε κάθε περίπτωση, τα εγκλείσματα είναι πολύ μεγάλα για να μπουν μέσα στις σκληρές περιοχές και δεν έχουμε κάποια ένδειξη ότι επηρεάζεται ο διαχωρισμός μικροφάσεων από το έγκλεισμα.



Σχήμα 3-24 Εικόνες SEM για τα δείγματα (a) TPU 4k 20wt% SiO_2 και (b) TPU 8k 10wt% SiO_2 . Η διασπορά είναι καλή και δεν παρατηρούνται συσσωματώματα.

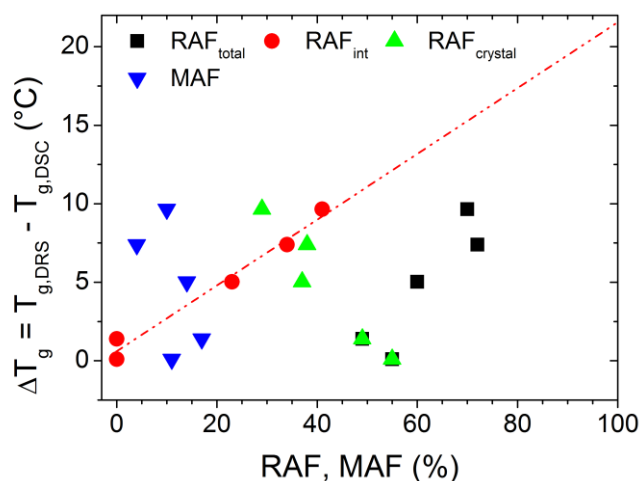
Στο Σχήμα 3-24 παρουσιάζουμε εικόνες SEM για τα νανოსύνθετα TPU 4k 20wt% SiO_2 και TPU 8k 10wt% SiO_2 . Η διασπορά είναι πολύ καλή και δεν παρατηρούμε συσσωματώματα. Τα

σωματίδια SiO₂ κατανέμονται σε όλον τον όγκο της μήτρας, σχηματίζοντας ένα δίκτυο. Η καλή διασπορά που επιβεβαιώνεται εδώ, ήταν απαραίτητη συνθήκη στη συζήτηση που κάναμε για το RAF και την επίδραση του εγκλείσματος στη μοριακή δυναμική. Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, όταν τα σωματίδια βρίσκονται σε υψηλές περιεκτικότητες, σχηματίζουν ένα δίκτυο επηρεάζοντας τη μοριακή δυναμική και την υαλώδη μετάβαση της μήτρας [151,148,159], το οποίο δε θα μπορούσε να συμβεί αν είχαμε συσσωμάτωση.

3.1.4 -Συζήτηση αποτελεσμάτων

RAF και υαλώδης μετάβαση

Τα βασικό πειραματικό αποτέλεσμα αυτού του κεφαλαίου είναι η γραμμική εξάρτηση του $\Delta T_g = T_{g,DRS} - T_{g,DSC}$ από το RAF_{int} (Σχήμα 3-25). Το ποσοστό της άκαμπτης φάσης RAF, που παρατηρείται από το DSC, και η δυναμική υαλώδη μετάβαση, που παρατηρείται από το DRS, συσχετίζονται. Το RAF, εμφανές ως μείωση στις τιμές του ΔC_p (Σχήμα 3-5, Σχήμα 3-7 και Πίνακας 3-2), έχει αντίκτυπο στο DRS (Σχήμα 3-15, Σχήμα 3-16). Όπως παρατηρούμε στο Σχήμα 3-25, η διαφορά $\Delta T_g = T_{g,DRS} - T_{g,DSC}$ έχει γραμμική εξάρτηση από το RAF_{int}, όταν αυτό αποτελεί ένα σημαντικό ποσοστό του υλικού, περισσότερο από 20% στη περίπτωση μας.



Σχήμα 3-25 Η διαφορά ανάμεσα στις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης, υπολογισμένες μέσω DSC και DRS, συναρτήσει του MAF και των διαφόρων τύπων RAF για τις μήτρες TPU 4k και 8k και τα νανοςύνθετα TPU 4k με 10 και 20% SiO₂ και TPU 8k 10% SiO₂

Είναι προφανές ότι, η καθυστέρηση της δυναμικής για τα δείγματα με υψηλό ποσοστό εγκλείσματος, σχετίζεται με το δέσμιο πολυμερές γύρω από τα σωματίδια SiO₂. Αποδίδουμε τη διαφορά στις τιμές T_g που υπολογίζονται από DSC και DRS – κάτι που συναντάται συχνά στη βιβλιογραφία για νανοςύνθετα πολυμερή [42,11,145,146] – στο ότι το περιορισμένο πολυμερές (RAF_{int}) που δε μπορεί να συνεισφέρει στην υαλώδη μετάβαση, έχει αρκετή κινητικότητα για να παρατηρηθεί μέσω DRS, και καθυστερεί τη συνολική δυναμική της πολυμερικής μήτρας. Οι δυναμικές της συμπαγούς φάσης και του δέσμιου πολυμερούς, υπερτίθενται και δίνουν τη φαινόμενη καθυστέρηση της δυναμικής (Σχήμα 3-15), τη διεύρυνση των μηχανισμών που παρατηρούνται (Σχήμα 3-14) και των τιμών T_{g,DRS} που υπολογίζουμε. Υποθέτοντας ότι το RAF_{int} μπορεί να παρουσιάσει μια αυτόνομη υαλώδη μετάβαση, T_{g,int}, τότε το T_{g,DRS} δεν είναι παρά το μέσος όρος των T_{g,int} και T_{g,MAF} (= T_{g,DSC}). Σημειώνουμε ότι το RAF_{crystal} δε συνεισφέρει καθόλου στην

υαλώδη μετάβαση ή τη δυναμική [43,154]. Μια γραφική αναπαράσταση αυτού του μοντέλου για τις διάφορες φάσεις του υλικού παρουσιάζεται στο Σχήμα 3-1.

Προεκτείνοντας τα σημεία του Σχήμα 3-25 στο 100% του RAF_{int} , υπολογίζουμε ότι η υαλώδης μετάβαση της διεπιφανειακής στρώσης είναι περίπου 20 °C υψηλότερα από αυτή της συμπαγούς φάσης, δηλαδή $T_{g,int} \approx -33$ °C. Είναι ενδιαφέρον, και υποστηρίζει τα αποτελέσματά μας, ότι η διαφορά των 20 °C που υπολογίσαμε είναι εντός των ορίων που υπολογίζει το DRS για τη διαφορά της θερμοκρασίας δυναμικής υαλώδους μετάβασης της συμπαγούς και της διεπιφανειακής φάσης σε διάφορα νανοσύνθετα πολυμερών όπου χαμηλότερες τιμές αγωγιμότητας επέτρεπαν να καταγραφεί η τμηματική δυναμική της συμπαγούς και της διεπιφανειακής φάσης ως ξεχωριστοί μηχανισμοί [39,99,153,155]. Αυτό σημαίνει ότι, για κάποια πολυμερή, η διεπιφανειακή στρώση, έχει υαλώδη μετάβαση την οποία μπορούμε να ακολουθήσουμε μέσω DRS, αλλά όχι DSC.

Σε προηγούμενες μελέτες [145,146], υποστηρίζαμε ότι αυτή η διαφορά τιμών T_g υπολογισμένη από DSC και DRS σε νανοσύνθετα πολυμερή, μπορεί να γίνει κατανοητή, αν σκεφτούμε τις διαφορετικές οντότητες που διεγείρουμε με τις δύο τεχνικές: η διηλεκτρική φασματοσκοπία είναι ευαίσθητη σε διακυμάνσεις διπόλων, ενώ το DSC σε διακυμάνσεις ενθαλπίας. Λόγω του συνεργατικού χαρακτήρα της υαλώδους μετάβασης, μια ελάχιστη ποσότητα πολυμερούς είναι απαραίτητη για να συμβεί το δεύτερο [33]. Η εξήγηση που παρέχουμε εδώ συμπληρώνει την προηγούμενη, καθιστώντας σαφές ότι το RAF_{int} , στην περίπτωση του PEO που μελετήσαμε, δεν είναι αρκετά συνεργατικό για να έχει αντίκτυπο στην ενθαλπία, αλλά μπορεί να δώσει μοριακή δυναμική.

Είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι, ενώ τόσο το RAF_{int} όσο και το $RAF_{crystal}$ αναφέρονται σε δέσμιο πολυμερές, παρουσιάζουν διαφορετική δυναμική. Η αύξηση του $RAF_{crystal}$ με τη κρυσταλλικότητα, καταλήγει σε μείωση α) της ισχύος $\Delta\epsilon$ του α -μηχανισμού και β) του σκαλοπατιού ΔC_p , ενώ δεν παρατηρούνται επιπλέον μηχανισμοί [8,42]. Το άμορφο πολυμερές, δέσμιο στους κρυστάλλους, είναι εντελώς ακίνητο [43,154]. Αντίθετα, το RAF_{int} έχει διαφορετική δυναμική ανάλογα με τον τύπο του πολυμερούς: δύο ξεχωριστοί συνεργασιακοί μηχανισμοί αποδίδονται στη συμπαγή και την διεπιφανειακή φάση [27,156,151,150,9] ή μόνο ένας συνεργασιακός μηχανισμός για τη συμπαγή φάση με μειωμένη διηλεκτρική ισχύ [8,151,152], όπως αναφέρθηκε με λεπτομέρειες στην εισαγωγή.

Μένει να σχολιαστεί η διαφορά στις τιμές T_g από DSC και DRS για τη μήτρα TPU 2k (Σχήμα 3-16), η οποία δεν ταιριάζει στην εξήγηση που δώσαμε παραπάνω. Πιστεύουμε ότι αυτή η διαφορά είναι λόγω της διαφορετικής θερμικής ιστορίας του δείγματος στις δύο τεχνικές. Το δείγμα παραμένει άμορφο κατά τη μέτρηση DSC, αλλά κρυσταλλώνεται κατά τις μετρήσεις DRS σε θερμοκρασίες πάνω της T_g (ψυχρή κρυστάλλωση), λόγω του μεγαλύτερου χρόνου που χρειάζεται η ισόθερμη μέτρηση DRS [158].

Έχοντας στο μυαλό μας τα αποτελέσματα για το RAF_{int} , μπορούμε να ξανακοιτάξουμε τα αποτελέσματα του DSC (Σχήμα 3-5), για να ελέγξουμε αν υπάρχει κάποιο αντίκτυπο του RAF_{int} στην περιοχή της T_g το οποίο παραλείψαμε. Στις καμπύλες της παραγωγίσιμης παρατηρούμε πρόσθετες συνεισφορές κορυφών σε θερμοκρασίες έως του -30 °C. Λαμβάνοντας υπόψη τη συζήτηση για το RAF και τη σύνθετη δυναμική που παρατηρούμε στο DRS, είναι πιθανόν αυτές οι συνεισφορές να σχετίζονται με την υαλώδη μετάβαση του δέσμιου πολυμερούς. Τέτοια δυναμική έχει παρατηρηθεί και από τους Mortazavian και συνεργάτες [163], τόσο μέσω πειράματων όσο και μέσω προσομοίωσης σε νανοσύνθετα PVC/SiO₂.

Τέλος, στη συζήτηση του RAF και της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, δεν πρέπει να αμελήσουμε ένα ακόμα σημείο που περιπλέκει τα δεδομένα μας, και ισχύει ειδικά για μήτρες πολυουρεθάνης: η πολυουρεθάνη εμφανίζει διαχωρισμό μικροφάσεων και, όπως αναφέραμε ήδη, ένας επιπλέον μηχανισμός έχει παρατηρηθεί σε ορισμένες περιπτώσεις, ο α', που σχετίζεται με δέσμια μαλακά τμήματα στα όρια των σκληρών περιοχών [37,11]. Θα περιμέναμε, λοιπόν, αυτά τα τμήματα να εμφανίζουν ένα RAF_{hard-domains}, σχετιζόμενο με το διαχωρισμό μικροφάσεων, το οποίο πρέπει να λάβουμε υπόψη. Δεν έχουμε αποδείξεις για έναν τέτοιο μηχανισμό στη περίπτωση μας, αλλά δε μπορούμε να τον αποκλείσουμε, καθώς η συνεργασιακή δυναμική δεν μπορούσε να παρατηρηθεί και να αναλυθεί από τις ισόθερμες μετρήσεις. Δεν υπάρχουν όμως ενδείξεις ούτε από DRS, ούτε από SAXS, όπως θα σχολιαστεί αμέσως μετά, ότι ο βαθμός διαχωρισμού μικροφάσεων ή το μέγεθος των σκληρών περιοχών επηρεάζεται από τη περιεκτικότητα σε έγκλεισμα, το οποίο θα έδινε αλλαγές και στο RAF_{hard-domains}.

Διαχωρισμός μικροφάσεων

Υπάρχουν πολλές ενδείξεις ότι ο διαχωρισμός μικροφάσεων δεν αλλάζει σημαντικά στις τρεις μήτρες. Η απόσταση μεταξύ σκληρών περιοχών υπολογίζεται περίπου 22.5 ± 0.5 nm για τις TPU 2k και 4k, ενώ για την TPU 8k είναι 28.0 ± 0.5 nm (Σχήμα 3-22). Η κορυφή για το TPU 8k, είναι η πιο ισχυρή, οπότε ο βαθμός του διαχωρισμού μικροφάσεων φαίνεται να αυξάνεται λίγο όταν το μοριακό βάρος των μαλακών τμημάτων είναι μεγαλύτερο [13,98,166]. Εντούτοις, ο MWS μηχανισμός στις τρεις μήτρες έχει παρόμοιο χρόνο χαλάρωσης και ενέργεια ενεργοποίησης, οπότε δεν αναμένονται μεγάλες διαφορές στο διαχωρισμό μικροφάσεων για τις τρεις μήτρες [37], ούτε και αντίκτυπο στα υπόλοιπα αποτελέσματα που αναφέρουμε. Επιπλέον ένδειξη για την μη αύξηση του διαχωρισμού μικροφάσεων με την αύξηση του M_w της μαλακής φάσης, είναι η ελαφριά αύξηση της T_g αυξανόμενου του M_w (Πίνακας 3-2): μια αύξηση στο διαχωρισμό μικροφάσεων, θα έριχνε τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης [13,98,166].

Ούτε το έγκλεισμα επηρεάζει το διαχωρισμό μικροφάσεων. Είναι πολύ μεγάλο για να εισχωρήσει στις σκληρές περιοχές των 22-28 nm, όπως υπολογίστηκαν από το SAXS. Επίσης, μείωση στο βαθμό διαχωρισμού μικροφάσεων θα έδινε πιο μαλακά υλικά [37,12] με υψηλότερη T_g [13,98,166], αντίθετα σε όλα όσα παρατηρούμε εδώ. Τα αποτελέσματα από το Σχήμα 3-18 δείχνουν ότι το αντίκτυπο που έχει το έγκλεισμα σε μηχανισμούς MWS και αγωγιμότητας είναι παρόμοιο, υποδεικνύοντας ότι η προσθήκη εγκλείσματος μειώνει την αγωγιμότητα, ενώ ο διαχωρισμός μικροφάσεων παραμένει ανεπηρέαστος [37].

Η βελτίωση των τελικών μηχανικών ιδιοτήτων στις πολυουρεθάνες ενισχυμένες με SiO₂ [160], μπορεί τώρα να γίνει κατανοητή με όρους διεπιφανειακών φαινομένων και διαχωρισμού μικροφάσεων. Ο βαθμός του διαχωρισμού μικροφάσεων μένει πρακτικά ανεπηρέαστος από το έγκλεισμα. Η κρυσταλλικότητα μειώνεται με την αύξηση του εγκλείσματος (Σχήμα 3-4, Πίνακας 3-2) το οποίο θα περιμέναμε να μειώσει τις μηχανικές ιδιότητες. Αντίθετα, η αύξηση του RAF_{int} με το έγκλεισμα (Πίνακας 3-2) και, κατά συνέπεια, η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων προερχόμενη από τη δυσκαμψία αυτής της φάσης του πολυμερούς, αντισταθμίζει το αρνητικό αντίκτυπο της μειούμενης κρυσταλλικότητας.

Κρυσταλλικότητα και αγωγιμότητα

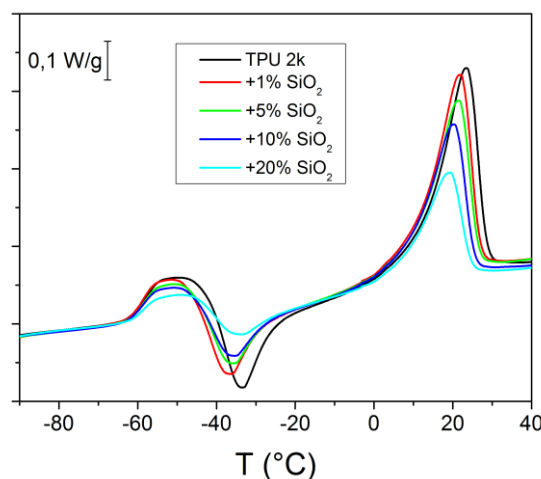
Η κρυσταλλικότητα μειώνεται καθώς το ποσοστό εγκλείσματος αυξάνει, σε όλες τις μήτρες, όπως βλέπουμε από DSC (Σχήμα 3-4) και WAXS (Σχήμα 3-23). Παρόμοια αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί και σε άλλα πολυμερή [27,150]. Τα σωματίδια SiO₂, με τη πολύ καλή δια-

σπορά τους, σχηματίζουν έναν δίκτυο υαλώδους/ακίνητοποιημένου πολυμερούς, μειώνοντας την κινητική της κρυστάλλωσης, καθώς μόνο το ευκίνητο πολυμερές μπορεί να κρυσταλλωθεί [159]. Εν γένει, η κρυσταλλικότητα μειώνει την αγωγιμότητα του πολυμερούς, καθώς η ιοντική κινητικότητα πάνω από τη T_g κυβερνάται από κινήσεις πολυμερικών αλυσίδων, μη δυνατές στις κρυσταλλικές περιοχές. Η μείωση της αγωγιμότητας που παρατηρούμε στα λιγότερο κρυσταλλικά δείγματα με τη προσθήκη εγκλείσματος (Σχήμα 3-18) είναι αντιφατική και αποτελεί μια επιπλέον, έμμεση απόδειξη της ύπαρξης του RAF_{int} . Η ιοντική αγωγιμότητα περιορίζεται τώρα λόγω του RAF_{int} , καθώς το δέσμιο πολυμερές, το οποίο αποτελεί μεγάλο ποσοστό της μήτρας, έχει λιγότερη κινητικότητα από τη συμπαγή φάση και εμποδίζει την ιοντική αγωγιμότητα. Επίσης, η κινητική της κρυστάλλωσης μειώνεται στα νανοσύνθετα, όπως γίνεται σαφές μέσω της χαμηλότερης θερμοκρασίας κρυστάλλωσης σε σχέση με τη μήτρα. Η χαμηλότερη κινητικότητα του πολυμερούς λόγω του RAF_{int} , επηρεάζει τη κινητική της κρυστάλλωσης, μάλλον με το να δίνει λιγότερους πυρήνες κρυστάλλωσης, περιορίζοντας τη διάχυση του πολυμερούς και μη επιτρέποντας την ανάπτυξη κρυστάλλων κοντά στο δέσμιο πολυμερές.

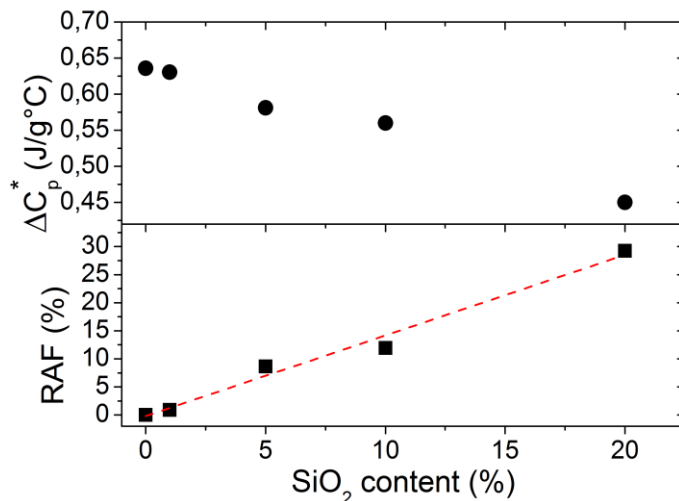
Η αγωγιμότητα και ο MWS μηχανισμού παρουσιάζουν VTF συμπεριφορά, υποδεικνύοντας κάποια συνεργασιμότητα. Επιπρόσθετα, τα παράλληλα ίχνη των δύο διαδικασιών υποδεικνύουν παρόμοιες ενέργειες ενεργοποίησης. Το μοτίβο του πιο αργού μηχανισμού με τη προσθήκη εγκλείσματος, είναι σε συμφωνία με τη μειωμένη αγωγιμότητα, οπότε και οι δύο μηχανισμοί σχετίζονται ισχυρά από τη συνολική αγωγιμότητα του συστήματος.

3.1.5 -Μελέτη μήτρας χαμηλότερου μοριακού βάρους

Σε αυτό το σημείο, κρίθηκε σημαντικό να μελετηθεί ποια θα ήταν τα αποτελέσματα αν μπορούσαμε να ταπεινώσουμε εντελώς την κρυσταλλικότητα, ώστε όλο το RAF που υπολογίζουμε να ωφελείται αυστηρά σε αλληλεπιδράσεις με το έγκλεισμα και όχι με την κρυστάλλωση. Στις παραπάνω μετρήσεις, είχαμε δει ότι η μήτρα TPU 2k δεν κρυσταλλώνεται κατά τη διαδικασία της κρυστάλλωσης. Υποθέτουμε ότι ούτε σύνθετα εγκλείσματα με βάση αυτή τη μήτρα θα κρυσταλλωθούν, καθώς η πυριτία τείνει να μειώνει την ενδογενή κρυσταλλικότητα της μήτρας.

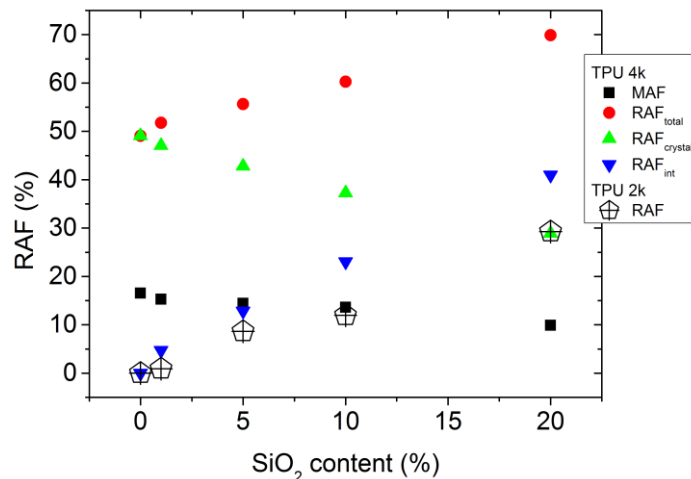


Σχήμα 3-26 DSC θερμογράμματα κατά τη θέρμανση με ρυθμό 10 °C/min, για τα δείγματα με μήτρα TPU 2k. Τα δείγματα ψύχθηκαν με 100 °C/min από το τήγμα.



Σχήμα 3-27 Κανονικοποιημένες τιμές σκαλοπατιού υαλώδους μετάβασης ΔC_p^* (πάνω) και RAF (κάτω) για τα δείγματα της σειράς TPU 2k. Η διακεκομμένη γραμμή είναι προσαρμογή ευθείας στα σημεία RAF και υποδεικνύει ότι για 70% έγκλεισμα δε θα παρατηρήσουμε σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης.

Ως εκ τούτου, μελετήσαμε θερμικά δείγματα μήτρας TPU 2k με περιεκτικότητες εγκλείσματος έως 20% SiO₂. Προκειμένου να έχουμε δείγματα πλήρως άμορφα, τα τήκουμε στους 50 °C και τα ψύχουμε με ρυθμό 100 °C/min σε θερμοκρασία -100 °C. Κατά τη θέρμανση παίρνουμε τα θερμογράμματα του Σχήμα 3-25. Παρατηρούμε ένα σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης ≈ -60 °C, μια κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης στους ≈ -30 °C και τήξη στους ≈ 20 °C. Το εμβαδόν της κορυφής ψυχρής κρυστάλλωσης ταυτίζεται με το εμβαδόν της τήξης, άρα τα δείγματα ήταν πλήρως άμορφα κατά την υαλώδη μετάβαση και η όποια κρυσταλλικότητα προέκυψε κατά την ψυχρή κρυστάλλωση.



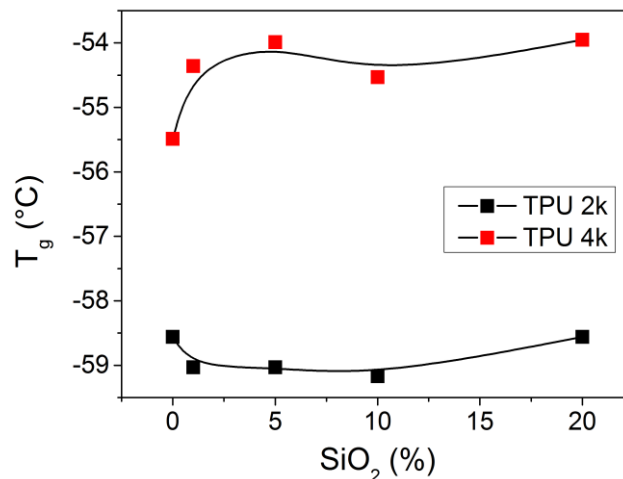
Σχήμα 3-28 Τιμές για τα MAF, RAF, RAF_{int}, RAF_{crystal} για τα δείγματα TPU 4k συναρτήσει της περιεκτικότητας σε έγκλεισμα και σύγκριση με τις τιμές RAF των δειγμάτων TPU 2k

Καταγράφουμε τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και το μέγεθος του σκαλοπατιού για όλα τα δείγματα. Από τις τιμές του σκαλοπατιού, υπολογίζουμε το RAF, όπως αναλύθηκε παραπάνω. Καθώς απουσιάζει οποιαδήποτε κρυσταλλικότητα, όλο το RAF σχετίζεται με αλληλεπιδράσεις με το έγκλεισμα και αντιστοιχεί σε αυτό που πιο πάνω αναφέραμε ως RAF_{int}. Οι

τιμές που υπολογίζουμε παρουσιάζονται στο Σχήμα 3-27. Παρατηρούμε γραμμική εξάρτηση του RAF με το έγκλεισμα, ενώ για 70% έγκλεισμα, περιμένουμε όλο το πολυμερές να είναι άκαμπτο.

Στα σχήματα Σχήμα 3-28 και Σχήμα 3-29 συγκρίνουμε τα δείγματα μήτρας TPU 2k και 4k. Παρατηρούμε ότι τα RAF_{int} για τις δύο μήτρες, ακολουθούν ίδιο μοτίβο, αυξάνοντας γραμμικά με το έγκλεισμα. Αυτό αποτελεί μία εκ των υστέρων επιβεβαίωση ότι η υπόθεση που κάναμε, πως μπορούμε να διαχωρίσουμε το RAF_{total} , σε $RAF_{crystal}$ και RAF_{int} , ήταν σωστή. Επίσης, και στις δύο περιπτώσεις η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης δε φαίνεται να επηρεάζεται δραστικά από το έγκλεισμα.

Θα είχε ενδιαφέρον να συνεχίσουμε διηλεκτρικές μετρήσεις και στην μήτρα TPU 2k, ώστε να μελετήσουμε τον α -μηχανισμό. Όμως, στις θερμοκρασίες που μας ενδιαφέρουν, περιμένουμε να έχουμε φαινόμενα ψυχρής ανακρυστάλλωσης, τα οποία θα επηρέαζαν σημαντικά το ποσοστό αμόρφου στο υλικό και δε θα έδιναν χρήσιμα αποτελέσματα. Από τη μελέτη της μήτρας TPU 2k, συγκρατούμε την επιβεβαίωση ότι οι υπολογισμοί για τα RAF που κάναμε στο υπόλοιπο κεφάλαιο έχουν στέρεη βάση.



Σχήμα 3-29 Συγκριτικό διάγραμμα για τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης των νανოსύνθετων TPU 2k & 4k

3.1.6 -SiO₂ και POSS, RAF και διαχωρισμός μικροφάσεων

Στο θεωρητικό μέρος της διατριβής, περιγράψαμε τα σωματίδια POSS ως τις μικρότερες δυνατές δομές SiO₂ ή ως μόρια οξειδίου του πυριτίου, με διαστάσεις 1-2 nm. Σε αυτό το κεφάλαιο χρησιμοποιήσαμε νανοσωματίδια SiO₂ διαστάσεων 50 nm, και παρατηρήσαμε ότι η αλληλεπίδρασή τους με τη μήτρα πολυουρεθάνης-ουρίας εντοπίζεται στην ακινητοποίηση άμορφου πολυμερούς και μείωση της κρυσταλλικότητας της ημικρυσταλλικής μαλακής φάσης. Έχοντας αντλήσει πειραματικά δεδομένα από σύνθετα εγκλείσματα είτε POSS είτε νανοσωματίδια SiO₂, μένει να διευκρινίσουμε, με ποιο τρόπο το μέγεθος του οξειδίου, μερικά ή πολλές δεκάδες nm, επηρεάζει τον τρόπο που αλληλοεπιδρά η μήτρα με το έγκλεισμα.

Τα σωματίδια SiO₂, επηρεάζουν με αρκετά προβλέψιμο τρόπο τις πολυμερικές μήτρες. Το ίδιο συμβαίνει και στη περίπτωση μας. Μέρος του πολυμερούς δεσμεύεται πάνω στα σωματίδια (RAF), λειτουργώντας επιβραδυντικά για τη δυναμική, ενισχυτικά για τις μηχανικές ιδιότητες της άμορφης μήτρας και μειώνοντας τη κρυσταλλικότητα.

Μια άμεση σύγκριση της επιρροής σωματιδίων SiO₂ με σωματίδια POSS είναι δυνατή μόνο όταν τα δεύτερα συσσωματώνονται σε νανοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι POSS ακινητο-

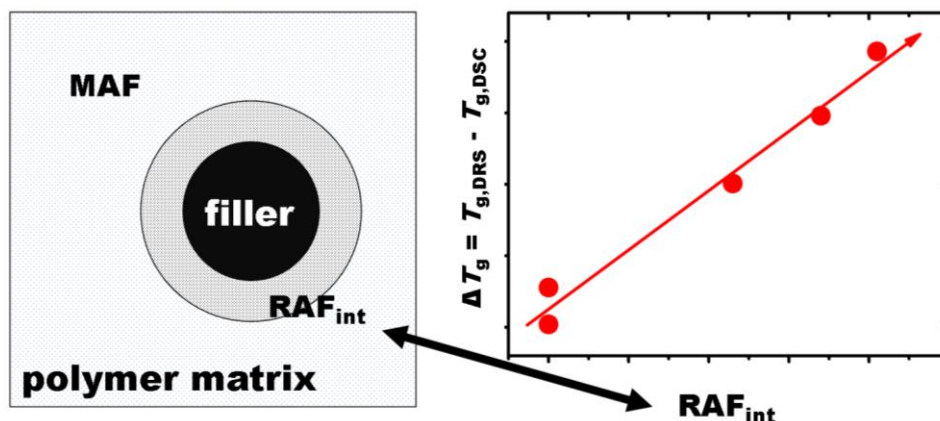
ποιούν μέρος του άμορφου πολυμερούς και μειώνουν τη κρυσταλλικότητα (παράγραφος 2.1.3 - και Ενότητα 2.4). Όταν όμως, διασπαρθούν σε μοριακό επίπεδο, ομογενώς στη πολυμερική μήτρα, λόγω του πολύ μικρού τους μεγέθους, δε δεσμεύουν πολυμερές με τέτοιο τρόπο. Σε αυτή την περίπτωση, έχουν έμμεσο αντίκτυπο στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, καθώς επηρεάζουν το διαχωρισμό μικροφάσεων, όπως είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο.

3.1.7 -Συμπεράσματα

Σε αυτό το Κεφάλαιο, εμπνευσμένοι από τη μηχανική βελτίωση που παρατηρείται στη βιβλιογραφία για νανοςύνθετα πολυμερούς/SiO₂, μελετάμε νανοςύνθετα ημικρυσταλλικής πολυουρεθάνης-ουρίας/SiO₂ και προσπαθούμε να κατανοήσουμε τα διεπιφανειακά φαινόμενα στο σύστημα και να εξηγήσουμε τη διαφορά των τιμών T_g που παρατηρούνται από DSC και DRS. Χρησιμοποιούμε τρεις μήτρες με διαφορετικά μοριακά βάρη των μαλακών τμημάτων PEO.

Ενώ το $RAF_{crystal}$ είναι εντελώς άκαμπτο, χωρίς να δίνει υαλώδη μετάβαση ή μοριακή δυναμική, παρατηρούμε ότι το RAF_{int} παρουσιάζει καθυστερημένη δυναμική και υπολογίζουμε μέσω DRS την υαλώδη μετάβαση του δέσμιου πολυμερούς να είναι $T_{g,int} \approx -33$ °C έναντι του $T_{g,bulk} = -55.5$ °C. Η συνεισφορά του RAF_{int} στη συνεργασιακή δυναμική αντικατοπτρίζεται στην επιβράδυνση και το φάρδεμα του α-μηχανισμού με τη προσθήκη εγκλείσματος (Σχήμα 3-15 και Σχήμα 3-14 αντίστοιχα). Συνδυαστικά, αυτές οι παρατηρήσεις του DSC και του DRS δίνουν μια πιθανή εξήγηση για τις διαφορετικές τιμές της T_g που υπολογίζονται για τις δύο τεχνικές και παρατηρούνται συχνά στη βιβλιογραφία. Το DSC καταγράφει την $T_{g,bulk}$, ενώ το DRS καταγράφει ένα μέσο όρο των $T_{g,int}$ και $T_{g,bulk}$. Η διαφορά $\Delta T_g = T_{g,DRS} - T_{g,DSC}$ μπορεί να αποτελέσει ακόμα ένα εργαλείο για τον υπολογισμό του RAF από DRS, επιπρόσθετα του υπολογισμού που βασίζεται στη διηλεκτρική ισχύ [8,151], ειδικά όταν η ανάλυση των φασμάτων με όρους διηλεκτρικής ισχύος δεν είναι δυνατή, όπως στην περίπτωσή μας.

Υπολογίζουμε το ποσοστό του δέσμιου πολυμερούς από τους κρυστάλλους και από το εγκλείσμα $RAF_{crystal}$ και RAF_{int} αντίστοιχα, βασιζόμενοι στη μείωση του ΔC_p της υαλώδους μετάβασης. Ο α-μηχανισμός, που δε φαίνεται στις ισόθερμες μετρήσεις λόγω της χαμηλής του ισχύος (το περισσότερο πολυμερές είναι κρυσταλλωμένο ή δέσμιο) και κυρίως λόγω υψηλής αγωγιμότητας της μαλακής φάσης, αποκαλύφθηκε μέσω της μετατροπής των ισόθερμων μετρήσεων σε ισόχρονα διαγράμματα. Τα αποτελέσματα του DRS, υποδεικνύουν ότι η συνολική μοριακή δυναμική γίνεται πιο αργή με τη προσθήκη εγκλείσματος. Υπολογίζουμε την διηλεκτρική $T_{g,DRS}$ και βρίσκουμε ότι η διαφορά από αυτή της θερμοδομετρίας $T_{g,DSC}$ έχει γραμμική εξάρτηση από το RAF_{int} . Βασιζόμενοι σε αυτό το αποτέλεσμα, υπολογίζουμε την $T_{g,int}$ και εξηγούμε την αιτία πίσω από τις διαφορετικές τιμές της T_g που υπολογίζουν οι δύο τεχνικές. Οι ιδέες αυτές συνοψίζονται στο Σχήμα 3-30.

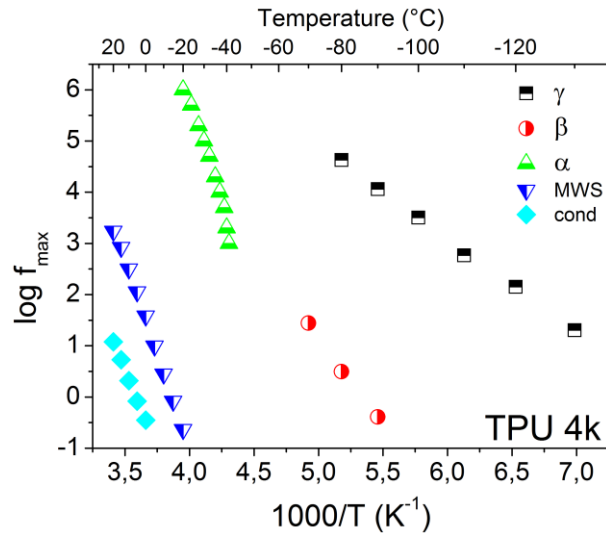


Σχήμα 3-30 Η αύξηση της ΔT_g παρέχει μια έμμεση ποσοτικοποίηση του RAF στις διεπιφάνειες μήτρας/εγκλείσματος

Ο βαθμός του διαχωρισμού μικροφάσεων δεν αλλάζει σημαντικά με το μοριακό βάρος της μαλακής φάσης ή το ποσοστό του εγκλείσματος, όπως είναι εμφανές μέσω SAXS, τις τιμές τις θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, τα χαρακτηριστικά του μηχανισμού MWS και των μηχανικών ιδιοτήτων.

Δύο επιπλέον μηχανισμοί που καταγράφονται σε υψηλές θερμοκρασίες είναι ο διεπιφανειακός MWS, που σχετίζεται με το διαχωρισμό μικροφάσεων, και ο μηχανισμός αγωγιμότητας. Και οι δύο είναι κρυμμένοι στις ισόθερμες κορυφές του ϵ'' λόγω μεγάλης αγωγιμότητας της μαλακής φάσης. Επιχειρήσαμε μια επιτηδευμένη προσέγγιση, κατά την οποία συγκρίνουμε διαγράμματα διαφόρων μεγεθών και κάνουμε μια ποιοτική σύγκριση μεταξύ διαφόρων φορμαλισμών όπως τα ϵ' και ϵ'' , το λόγο τους $\tan\delta$, το πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας σ'_{AC} , το φανταστικό μέρος του ηλεκτρικού μέτρου, M' , και τη παράγωγο του ϵ' ως προς τη συχνότητα. Ο μηχανισμός αγωγιμότητας έχει παρόμοια κλίση με τον MWS σε κάθε δείγμα, αφού και οι δύο σχετίζονται με τα ίδια φαινόμενα. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της κλίμακας χρόνου των δύο μηχανισμών περιγράφεται μέσω της εξίσωσης VTF, υποδεικνύοντας ότι η ιοντική κινητικότητα κυβερνάται από συνεργασιακές κινήσεις.

Η κλίμακα χρόνου όλων των μηχανισμών που παρατηρήθηκαν σε αυτή τη μελέτη φαίνεται στο Σχήμα 3-31 για τη μήτρα TPU 4k. Παρατηρούμε ότι η προέκταση του μηχανισμού β σε υψηλότερες συχνότητες, θα έδινε σύγκλιση με τον μηχανισμό α. Αυτός είναι ένας επιπλέον λόγος που δεν καταφέραμε να κάνουμε ανάλυση των φασμάτων και να εντοπίσουμε τον α-μηχανισμό: οι δύο μηχανισμοί συγχωνεύονται και κάνουν τα αποτελέσματα της προσαρμογής εξισώσεων Havriliak-Negami αβέβια.



Σχήμα 3-31 Διάγραμμα Arrhenius για τη μήτρα TPU 4k όπου φαίνεται η κλίμακα χρόνου όλων των μηχανισμών που αναφέραμε.

Η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων για τα νανοσύνθετα, παρόλη τη μείωση της κρυσταλλικότητας με την αύξηση του εγκλείσματος, μπορεί να γίνει κατανοητή ως συνδυασμός δύο φαινομένων. Η προσθήκη εγκλείσματος αφήνει πρακτικά ανεπηρέαστο το διαχωρισμό μικροφάσεων, ενώ το RAF_{int} , που είναι πιο άκαμπτο από το MAF, αυξάνει αυξανόμενου του ποσοστού εγκλείσματος. Η δημιουργία ενός δικτύου πυριτίας σε υψηλές περιεκτικότητες, όπως φαίνεται από το SEM, δίνει επιπρόσθετη μηχανική ενίσχυση.

Τέλος, μια άμεση σύγκριση της επιρροής σωματιδίων SiO₂ με σωματίδια POSS, είναι δυνατή μόνο όταν τα δεύτερα συσσωματώνονται σε νανοκρυστάλλους. Τότε, και οι δύο δομές ακινητοποιούν ένα φλοιό πολυμερούς γύρω τους. Στη περίπτωση που τα POSS διασπαρθούν σε μοριακό επίπεδο, κυριαρχούν άλλοι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης με την πολυουρεθάνη.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η επιστήμη των υλικών αποτελεί έναν γοργά αναπτυσσόμενο τομέα, καθώς υπάρχει συνεχώς ζήτηση για νέα, αξιόπιστα, φιλικά προς το περιβάλλον υλικά, που θα αυξήσουν τη χρησιμότητα νέων εφαρμογών που αναπτύσσονται. Στη διατριβή αυτή, εστίασαμε σε νανοσύνθετα υλικά με βάση την πολυουρεθάνη. Η πολυουρεθάνη είναι ένα υλικό γνώριμο στη βιομηχανία, με ανοιχτές προοπτικές για περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων του. Η ενίσχυση ενός ήδη γνωστού υλικού, έχει τεράστια συγκριτικά οφέλη σε σύγκριση με την υιοθέτηση ενός νέου. Παράμετρος κλειδί για της ιδιότητες της πολυουρεθάνης είναι ο διαχωρισμός μικροφάσεων που παρατηρείται σε αυτή, στον οποίο οφείλονται οι καλές της ιδιότητες. Η εισαγωγή νανοσωματιδίων δυνητικά θα μπορούσε να τον επηρεάσει, αλλάζοντας τις ιδιοτήτες του υλικού, ή να ενισχύσει τη μήτρα άμεσα, αλληλοεπιδρώντας με τις πολυμερικές αλυσίδες.

Σε αυτή τη διατριβή, εξετάσαμε διάφορες προσεγγίσεις κατά τη σύνθεση υλικών πολυουρεθάνης. Η πρώτη προσέγγιση έχει να κάνει με τη προσθήκη σωματιδίων POSS και χημική πρόσδεση πάνω στην μακροαλυσίδα. Η διαφορετική αρχιτεκτονική σύνθεσης συστημάτων πολυουρεθάνης/POSS, αποκαλύπτει ότι μπορεί να έχουμε αύξηση, μείωση ή και μη επιρροή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Αυτή η επιρροή, μπορεί να είναι άμεση, μέσω της επιρροής της δυναμικής των μακροαλυσίδων είτε ως ακινητοποίηση είτε ως επιβράδυνση/επιτάχυνση, ή έμμεση, μέσω αλλαγών που προκαλούνται στον διαχωρισμό μικροφάσεων της πολυουρεθάνης. Όταν συμβαίνουν και τα δύο, η επιρροή στην T_g προκύπτει ως υπέρθεση των δύο φαινομένων. Το μοριακό βάρος των μαλακών τμημάτων επηρεάζει άμεσα το διαχωρισμό μικροφάσεων, καθώς έχουμε καλύτερη ανάμιξη όταν το μοριακό βάρος είναι μικρότερο, άρα και υψηλότερη T_g .

Η δεύτερη προσέγγιση έχει να κάνει με προσθήκη σωματιδίων SiO_2 και αλληλεπίδραση μήτρας/εγκλείσματος. Η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων για τα νανοσύνθετα, παρόλη τη μείωση της κρυσταλλικότητας με την αύξηση του εγκλείσματος, μπορεί να γίνει κατανοητή ως συνδυασμός δύο φαινομένων. Η προσθήκη εγκλείσματος αφήνει πρακτικά ανεπηρέαστο το διαχωρισμό μικροφάσεων, ενώ το RAF_{int} , που είναι πιο άκαμπτο από το MAF, αυξάνει καθώς προστίθεται εγκλείσμα. Η δημιουργία ενός δικτύου πυριτίας σε υψηλές περιεκτικότητες, όπως φαίνεται από το SEM, δίνει επιπρόσθετη μηχανική ενίσχυση.

Εντοπίσαμε ένα κενό της βιβλιογραφίας σε ερμηνείες α) πάνω στην προέλευση του α' μηχανισμού στις πολυουρεθάνες και β) στις διαφορετικές τιμές της T_g που υπολογίζονται διηλεκτρικά και θερμοδομετρικά. Στηριζόμενοι στα αποτελέσματα της διατριβής, κάνουμε προτάσεις για πιθανές ερμηνείες. Ως προς την προέλευση του α' -μηχανισμού, η μελέτη μας ενισχύει την άποψη ότι οφείλεται σε καθυστερημένη δυναμική μαλακών τμημάτων στα όρια των σκληρών περιοχών. Ως προς τις διαφορετικές τιμές T_g , πιστεύουμε ότι το DSC καταγράφει την $T_{g,bulk}$, ενώ το DRS καταγράφει ένα μέσο όρο των $T_{g,int}$ και $T_{g,bulk}$. Η διαφορά $\Delta T_g = T_{g,DRS} - T_{g,DSC}$ μπορεί να αποτελέσει ακόμα ένα εργαλείο για τον υπολογισμό του RAF από DRS, ειδικά όταν η ανάλυση των φασμάτων με όρους διηλεκτρικής ισχύος δεν είναι δυνατή.

Δευτερεύων στόχος της διατριβής, πέρα από την παραγωγή νέας γνώσης, ήταν η καταγραφή της υπάρχουσας εμπειρίας του εργαστηρίου. Γι' αυτό και έγινε καταγραφή μεθοδολογικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάλυση των δεδομένων. Για τις ανάγκες της ανάλυσης των φασμάτων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, ακολουθήσαμε μια επιτηδευμένη προσέγγιση κατά την οποία συγκρίνουμε διαγράμματα διαφόρων μεγεθών και κάνουμε μια ποιοτική

σύγκριση μεταξύ διαφόρων φορμαλισμών, όπως τα ϵ' και ϵ'' , το λόγο τους $\tan\delta$, το πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας σ'_{AC} , το φανταστικό μέρος του ηλεκτρικού μέτρου, M' , και τη παράγωγο του ϵ' ως προς τη συχνότητα. Σε μετρήσεις θερμοδομετρίας, για την καλύτερη διάκριση του σκαλοπατιού υαλώδους μετάβασης, ακολουθήσαμε προσεγγίσεις όπου παραγωγίζαμε το σήμα ως προς τη θερμοκρασία. Για τον υπολογισμό του RAF και τη διάκριση μεταξύ $RAF_{crystal}$ και RAF_{int} , ακολουθήσαμε μια σύνθετη συλλογιστική, αντλούμενη από τη βιβλιογραφία, την οποία καταγράψαμε με λεπτομέρεια.

Τέλος, εδραιώθηκαν οι συνεργασίες με τα πολυτεχνεία της Κρακοβίας και Μονάχου, ενώ ξεκίνησε μια νέα συνεργασία με το Sabanci University της Τουρκίας. Αυτά τα ιδρύματα φρόντισαν για την παρασκευή των δοκιμίων της διατριβής και παρείχαν επιστημονικό εξοπλισμό και πειραματικές τεχνικές, μη διαθέσιμες στον τομέα Φυσικής του ΕΜΠ, όπως την Περίθλαση Ακτίνων Χ σε μικρές γωνίες.

Με την ολοκλήρωση της διατριβής, το εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του ΕΜΠ, έχει συσσωρεύσει πλούσια εμπειρία πάνω σε συστήματα πολυουρεθάνης. Η συνέχιση αυτής της έρευνας, θα μπορούσε να γίνει πλέον στην κατεύθυνση της στοχευμένης ανάπτυξης υλικών με γνώμονα συγκεκριμένες εφαρμογές. Στην εισαγωγή τονίσαμε τη χρηστική αξία των πολυουρεθανών και τις πολλαπλές της χρήσεις. Χρησιμοποιώντας προηγμένες τεχνικές σύνθεσης, μπορούμε να συμβάλλουμε στην ενίσχυση των ιδιοτήτων υλικών που ήδη χρησιμοποιούνται, το σχεδιασμό βιοδιασπώμενων υλικών ή την επέκταση της χρήσης τους σε νέους τομείς π.χ. της βιοϊατρικής, των έξυπνων ρούχων, κ.α. Τέτοιες ιδέες μπορούν να κατατεθούν ως ερευνητικές προτάσεις προς αναζήτηση χρηματοδότησης από εθνικούς ή ευρωπαϊκούς πόρους.

Σε επίπεδο βασικής έρευνας, έχει αξία η περαιτέρω επιβεβαίωση του κανόνα για τη σύνδεση RAF και του ΔT_g τεχνικών DRS και DSC, σε πιο απλά συστήματα, όπου απουσιάζουν φαινόμενα όπως διαχωρισμός μικροφάσεων και κρυσταλλικότητα. Η επιλογή της μήτρας θα γίνει μεταξύ υλικών όπου ήδη έχει παρατηρηθεί καθυστέρηση της δυναμικής με τη προσθήκη εγκλείσματος. Ως έγκλεισμα, τα σωματίδια SiO_2 είναι καλοί υποψήφιοι, καθώς είναι γνώριμα στη βιβλιογραφία και αλληλεπιδρούν με τον τρόπο που ζητάμε με τη μήτρα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] R. Neff, A. Adedeji, C.W. Macosko, A.J. Ryan, Urea hard segment morphology in flexible polyurethane foam, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 36 (1998) 573–581. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(199803)36:4<573::AID-POLB4>3.0.CO;2-Q.
- [2] A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, O. Kamigaito, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NYLON 6-CLAY HYBRID., in: *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.*, 1987.
- [3] F. Gao, Clay/polymer composites: The story, *Mater. Today*. 7 (2004) 50–55. doi:10.1016/S1369-7021(04)00509-7.
- [4] A. Okada, A. Usuki, The chemistry of polymer-clay hybrids, *Mater. Sci. Eng. C*. 3 (1995) 109–115. doi:10.1016/0928-4931(95)00110-7.
- [5] Kojima Yoshitsugu, Usuki Arimitsu, Kawasumi Masaya, Okada Akane, Fukushima Yoshiaki, Kurauchi Toshio, et al., Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1185–1189. doi:10.1557/JMR.1993.1185.
- [6] L. Bokobza, J.P. Chauvin, Reinforcement of natural rubber: Use of in situ generated silicas and nanofibres of sepiolite, *Polymer*. 46 (2005) 4144–4151. doi:10.1016/j.polymer.2005.02.048.
- [7] H.-J. Kim, M.-S. Kang, J.C. Knowles, M.-S. Gong, Synthesis of highly elastic biocompatible polyurethanes based on bio-based isosorbide and poly(tetramethylene glycol) and their properties, *J. Biomater. Appl.* 29 (2014) 454–464. doi:10.1177/0885328214533737.
- [8] P. Klonos, Z. Terzopoulou, S. Koutsoumpis, S. Zidropoulos, S. Kriptou, G.Z. Papageorgiou, et al., Rigid amorphous fraction and segmental dynamics in nanocomposites based on poly(l-lactic acid) and nano-inclusions of 1–3D geometry studied by thermal and dielectric techniques, *Eur. Polym. J.* 82 (2016) 16–34. doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.07.002.
- [9] M. Füllbrandt, P.J. Purohit, A. Schönhals, Combined FTIR and Dielectric Investigation of Poly (vinyl acetate) Adsorbed on Silica Particles, *Macromolecules*. 46 (2013) 4626–4632. doi:10.1021/ma400461p.
- [10] K.N. Raftopoulos, C. Pandis, L. Apekis, P. Pissis, B. Janowski, K. Pielichowski, et al., Polyurethane-POSS hybrids: Molecular dynamics studies, *Polymer*. 51 (2010) 709–718. doi:10.1016/j.polymer.2009.11.067.
- [11] K.N. Raftopoulos, B. Janowski, L. Apekis, P. Pissis, K. Pielichowski, Direct and indirect effects of POSS on the molecular mobility of polyurethanes with varying segment Mw, *Polymer*. 54 (2013) 2745–2754. doi:10.1016/j.polymer.2013.03.036.
- [12] K.N. Raftopoulos, M. Jancia, D. Aravopoulou, E. Hebda, K. Pielichowski, P. Pissis, POSS along the Hard Segments of Polyurethane. Phase Separation and Molecular Dynamics, *Macromolecules*. 46 (2013) 7378–7386. doi:10.1021/ma401417t.
- [13] K.N. Raftopoulos, B. Janowski, L. Apekis, K. Pielichowski, P. Pissis, Molecular mobility and crystallinity in polytetramethylene ether glycol in the bulk and as soft component in polyurethanes, *Eur. Polym. J.* 47 (2011) 2120–2133. doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.07.020.
- [14] U.W. Gedde, *Polymer Physics*, Chapman & Hall, London, 1995.
- [15] G. Georgoussis, A. Kanapitsas, P. Pissis, Y. V Savelyev, V.Y. Veselov, E.G. Privalko, Structure-property relationships in segmented polyurethanes with metal chelates in the main chain, *Eur. Polym. J.* 36 (2000) 1113–1126. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305799001779>.
- [16] P. Czech, L. Okrasa, G. Boiteux, F. Mechin, J. Ulanski, Polyurethane networks based on hyperbranched polyesters: Synthesis and molecular relaxations, *J. Non. Cryst. Solids*. 351 (2005) 2735–2741. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.05.038.
- [17] A. Kyritsis, K. Raftopoulos, M.A. Rehim, S.S. Shabaan, A. Ghoneim, G. Turkey, Structure and

- molecular dynamics of hyperbranched polymeric systems with urethane and urea linkages, *Polymer*. 50 (2009) 4039–4047. doi:10.1016/j.polymer.2009.06.037.
- [18] L. Ning, W. De-Ning, Y. Sheng-Kang, Hydrogen-Bonding Properties of Segmented Polyether Poly(urethane urea) Copolymer, *Macromolecules*. 30 (1997) 4405–4409. doi:10.1021/ma951386e.
- [19] D. Fragiadakis, R. Gamache, R.B. Bogoslovov, C.M. Roland, Segmental dynamics of polyurea: Effect of stoichiometry, *Polymer*. 51 (2010) 178–184. doi:10.1016/j.polymer.2009.11.028.
- [20] G. Li, L. Wang, H. Ni, C.U. Pittman, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 11 (2001) 123–154. doi:10.1023/A:1015287910502.
- [21] K. Pielichowski, J. Njuguna, B. Janowski, J. Pielichowski, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) - Containing Nanohybrid Polymers, *Adv. Polym. Sci.* 201 (2006) 225–296. doi:10.1007/12.
- [22] R.H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, Silsesquioxanes, *Chem. Rev. (Washington, D C)*. 95 (1995) 1409–1430. doi:10.1021/cr00037a012.
- [23] J. Choi, S.G. Kim, R.M. Laine, Organic/inorganic hybrid epoxy nanocomposites from aminophenylsilsesquioxanes, *Macromolecules*. 37 (2004) 99–109. doi:10.1021/ma030309d.
- [24] F. Kremer, A. Schönhals, *Broadband dielectric spectroscopy*, Springer, New York, 2003.
- [25] A. Kyritsis, G. Vikelis, P. Maroulas, P. Pissis, B. Milosheva, R. Kotsilkova, et al., Polymer Dynamics in Epoxy/Alumina Nanocomposites Studied by Various Techniques, *J. Appl. Polym. Sci.* 121 (2011) 3613–3627. doi:10.1002/app.34161.
- [26] S. Havriliak, S. Negami, A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers, *Polymer*. 8 (1967) 161–210. doi:10.1016/0032-3861(67)90021-3.
- [27] P. Klonos, A. Panagopoulou, L. Bokobza, A. Kyritsis, V. Peoglos, P. Pissis, Comparative studies on effects of silica and titania nanoparticles on crystallization and complex segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane), *Polymer*. 51 (2010) 5490–5499. doi:10.1016/j.polymer.2010.09.054.
- [28] P. Hedvig, *Dielectric Spectroscopy of Polymers*, Adam Hilger LTD, Bristol, 1977.
- [29] A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London, 1983.
- [30] M. Wübbenhorst, J. van Turnhout, Analysis of complex dielectric spectra. I. One-dimensional derivative techniques and three-dimensional modelling, *J. Non. Cryst. Solids*. 305 (2002) 50–58. doi:10.1016/S0022-3093(02)01086-4.
- [31] A. Savitzky, M.J.E. Golay, Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedure, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1627–1639.
- [32] P.A. Gorry, General Least-Squares Smoothing and Differentiation, *Anal. Chem.* 62 (1990) 570–573.
- [33] E.-J. Donth, *The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials*, Springer, 2001.
- [34] T. Hatakeyama, F.X. Quinn, *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*, Wiley, 1995.
- [35] M. Reading, D. Elliott, V.L. Hill, A New Approach to the Calorimetric Investigation of Physical and Chemical-Transitions, *J. Therm. Anal.* 40 (1993) 949–955.
- [36] S.L. Simon, Temperature-modulated differential scanning calorimetry: theory and application, *Thermochim. Acta.* 374 (2001) 55–71. doi:10.1016/S0040-6031(01)00493-2.
- [37] K.N. Raftopoulos, S. Koutsoumpis, M. Jancia, J.P. Lewicki, K. Kyriakos, H.E. Mason, et al., Reduced Phase Separation and Slowing of Dynamics in Polyurethanes with Three-Dimensional POSS-Based Cross-Linking Moieties, *Macromolecules*. 48 (2015) 1429–1441. doi:10.1021/ma5023132.

- [38] B.. Sauer, W.. Kampert, E. Neal Blanchard, S.. Threefoot, B.. Hsiao, Temperature modulated DSC studies of melting and recrystallization in polymers exhibiting multiple endotherms, *Polymer*. 41 (2000) 1099–1108. doi:10.1016/S0032-3861(99)00258-X.
- [39] P. Klonos, A. Kyritsis, P. Pissis, Interfacial and confined dynamics of PDMS adsorbed at the interfaces and in the pores of silicaeegel: Effects of surface modification and thermal annealing, *Polymer*. 84 (2016) 38–51. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.07.038.
- [40] D. Fragiadakis, P. Pissis, L. Bokobza, Glass transition and molecular dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites, *Polymer*. 46 (2005) 6001–6008. doi:10.1016/j.polymer.2005.05.080.
- [41] A. Sargsyan, A. Tonoyan, S. Davtyan, C. Schick, The amount of immobilized polymer in PMMA SiO₂ nanocomposites determined from calorimetric data, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 3113–3127.
- [42] J. Dobbertin, A. Hensei, C. Schick, Dielectric Spectroscopy and Calorimetry in the Glass Transition Region of Semi- Crystalline Poly (Ethylene Terephthalate), *J. Therm. Anal. Calorim.* 47 (1996) 1027–1040. doi:10.1007/BF01979446.
- [43] A. Wurm, M. Ismail, B. Kretschmar, D. Pospiech, C. Schick, Retarded Crystallization in Polyamide/Layered Silicates Nanocomposites caused by an Immobilized Interphase, *Macromolecules*. 43 (2010) 1480–1487. doi:10.1021/ma902175r.
- [44] D. Cambell, J.R. White, *Polymer Characterizations: Physical Techniques*, Chapman and Hall, London, 2005.
- [45] R. García, A. San Paulo, Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy, *Phys. Rev. B.* 60 (1999) 4961–4967. doi:10.1103/PhysRevB.60.4961.
- [46] N.F. Martínez, R. García, Measuring phase shifts and energy dissipation with amplitude modulation atomic force microscopy., *Nanotechnology*. 17 (2006) S167–S172. doi:10.1088/0957-4484/17/7/S11.
- [47] A. Iwasiewicz-Wabnig, J.H. Shin, S. Xiao, L. Edman, Variable-force tapping atomic force microscopy as a tool in the characterization of organic devices, *Ultramicroscopy*. 107 (2007) 1078–1085. doi:10.1016/j.ultramic.2007.02.044.
- [48] S.N. Magonov, V. Elings, M.-H. Whangbo, Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy, *Surf. Sci.* 375 (1997) L385–L391. doi:10.1016/S0039-6028(96)01591-9.
- [49] M.E. Greene, C.R. Kinser, D.E. Kramer, L.S.C. Pingree, M.C. Hersam, Application of scanning probe microscopy to the characterization and fabrication of hybrid nanomaterials, *Microsc. Res. Tech.* 64 (2004) 415–434. doi:10.1002/jemt.20100.
- [50] R.S. McLean, B.B. Sauer, Tapping-mode AFM studies using phase detection for resolution of nanophases in segmented polyurethanes and other block copolymers, *Macromolecules*. 30 (1997) 8314–8317. doi:10.1021/ma970350e.
- [51] Y.S. Seo, E. Kim, S.Y. Kwon, H. Jing, K. Shin, AFM study of phase-separated morphology in immiscible blend thin films, *Ultramicroscopy*. 108 (2008) 1186–1190. doi:10.1016/j.ultramic.2008.04.043.
- [52] L.A. Feigin, D.I. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*, Springer, New York, 1987.
- [53] H.W. Milliman, D. Boris, D.A. Schiraldi, Experimental determination of Hansen solubility parameters for select POSS and polymer compounds as a guide to POSS-polymer interaction potentials, *Macromolecules*. 45 (2012) 1931–1936. doi:10.1021/ma202685j.
- [54] M. Sánchez-Soto, D.A. Schiraldi, S. Illescas, Study of the morphology and properties of melt-mixed polycarbonate-POSS nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 341–352. doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.10.026.
- [55] H. Zhang, Y. Shin, K. Yoon, D. Lee, Preparation and properties of propylene/POSS copolymer with rac-Et(Ind)₂ZrCl₂ catalyst, *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 40–46.

- doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.09.029>.
- [56] C.-M. Leu, G.M. Reddy, K.-H. Wei, C.-F. Shu, Synthesis and Dielectric Properties of Polyimide-Chain-End Tethered Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2261–2265. doi:10.1021/cm0208408.
- [57] K. Wei, L. Wang, S. Zheng, Organic-inorganic polyurethanes with 3,13-dihydroxypropyloctaphenyl double-decker silsesquioxane chain extender, *Polym. Chem.* 4 (2013) 1491–1501. doi:10.1039/C2PY20930F.
- [58] Z. Zhou, L. Cui, Y. Zhang, Y. Zhang, N. Yin, Preparation and properties of POSS grafted polypropylene by reactive blending, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 3057–3066. doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.05.036.
- [59] K. Yoon, S. Kumar, M.B. Polk, B.G. Min, Properties of pet containing epoxy-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane, *Polymer.* 43 (2002) 2727. doi:10.1002/pi.1661.
- [60] R. Misra, B.X. Fu, A. Plagge, S.E. Morgan, POSS-Nylon 6 Nanocomposites: Influence of POSS Structure on Surface and Bulk Properties, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 47 (2009) 1088–1102. doi:10.1002/polb.
- [61] H.W. Milliman, H. Ishida, D.A. Schiraldi, Structure Property Relationships and the Role of Processing in the Reinforcement of Nylon 6-POSS Blends, *Macromolecules.* 45 (2012) 4650–4657. doi:10.1021/ma3002214.
- [62] K. Tanaka, S. Adachi, Y. Chujo, Structure-Property Relationship of Octa-Substituted POSS in Thermal and Mechanical Reinforcements of Conventional Polymer, *J. Polym. Sci. Part A-Polymer Chem.* 21 (2009) 5690–5697. doi:10.1002/pola.
- [63] Y. Feng, Y. Jia, S. Guang, H. Xu, Study on Thermal Enhancement Mechanism of POSS-Containing Hybrid Nanocomposites and Relationship Between Thermal Properties and their Molecular Structure, *J. Appl. Polym. Sci.* 115 (2010) 2212–2250. doi:10.1002/app.
- [64] N. Hao, M. Böhning, H. Goering, A. Schönhals, Dielectric properties of nanocomposites based on polystyrene and polyhedral oligomeric phenethyl-silsesquioxanes, *Macromolecules.* 40 (2007) 9672–9679. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma071777g> (accessed September 25, 2012).
- [65] T. Sterzyński, J. Tomaszewska, J. Andrzejewski, K. Skórczewska, Evaluation of glass transition temperature of PVC/POSS nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 117 (2015) 398–403. doi:10.1016/j.compscitech.2015.07.009.
- [66] N. Konnertz, M. Bohning, A. Schonhals, Dielectric investigations of nanocomposites based on Matrimid and Polyhedral Oligomeric Phenethyl-Silsesquioxanes (POSS), *Polymer.* 90 (2016) 89–101. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.02.060>.
- [67] S. Illescas, M. Sanchez-Soto, H. Milliman, D. a. Schiraldi, A. Arostegui, The morphology and properties of melt-mixed polyoxymethylene/monosilanolisobutyl-POSS composites, *High Perform. Polym.* 23 (2011) 457–467. doi:10.1177/0954008311415301.
- [68] K.N. Raftopoulos, K. Pielichowski, Segmental dynamics in hybrid polymer/POSS nanomaterials, *Prog. Polym. Sci.* 52 (2016) 136–187. doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.01.003.
- [69] B. Janowski, K. Pielichowski, Thermo(oxidative) stability of novel polyurethane/POSS nanohybrid elastomers, *Thermochim. Acta.* 478 (2008) 51–53. doi:10.1016/j.tca.2008.08.015.
- [70] A. Kanapitsas, P. Pissis, Dielectric relaxation spectroscopy in crosslinked polyurethanes based on polymer polyols, *Eur. Polym. J.* 36 (2000) 1241–1250. doi:10.1016/S0014-3057(99)00167-6.
- [71] A. Kanapitsas, E. Lebedev, O. Slisenko, O. Grigoryeva, P. Pissis, Thermoplastic apparent interpenetrating polymer networks of polyurethane and styrene/acrylic acid block copolymer: Structure-property relationships, *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2006) 1021–1035. doi:10.1002/app.23093.
- [72] C. Tsonos, L. Apekis, C. Zois, G. Tsonos, Microphase separation in ion-containing

- polyurethanes studied by dielectric measurements, *Acta Mater.* 52 (2004) 1319–1326. doi:10.1016/j.actamat.2003.11.015.
- [73] L. Ning, W. De-Ning, Y. Sheng-Kang, Crystallinity and hydrogen bonding of hard segments in segmented poly (urethane urea) copolymers* 1, *Polymer.* 37 (1996) 3577–3583.
- [74] A. Kanapitsas, P. Pissis, A. Garcia Estrella, Molecular mobility in polyurethane/styrene–acrylonitrile blends studied by dielectric techniques, *Eur. Polym. J.* 35 (1999) 923–937. doi:10.1016/S0014-3057(98)00075-5.
- [75] S. Koutsoumpis, K.N. Raftopoulos, J. Pagacz, E. Hebda, C.M. Papadakis, K. Pielichowski, et al., POSS Moieties with PEG Vertex Groups as Diluent in Polyurethane Elastomers: Morphology and Phase Separation, *Macromolecules.* 49 (2016) 6507–6517. doi:10.1021/acs.macromol.6b01394.
- [76] H. Liu, S. Zheng, Polyurethane networks nanoreinforced by polyhedral oligomeric silsesquioxane, *Macromol. Rapid Commun.* 26 (2005) 196–200. doi:10.1002/marc.200400465.
- [77] E.H.H. Kim, S.W.W. Myoung, Y.G.G. Jung, U. Paik, Polyhedral oligomeric silsesquioxane-reinforced polyurethane acrylate, *Prog. Org. Coatings.* 64 (2009) 205–209. doi:10.1016/j.porgcoat.2008.07.026.
- [78] R. Casalini, R. Bogoslovov, S.B.B. Qadri, C.M.M. Roland, Nanofiller reinforcement of elastomeric polyurea, *Polymer.* 53 (2012) 1282–1287. doi:10.1016/j.polymer.2012.01.034.
- [79] D. Prządka, J. Jęczalik, E. Andrzejewska, B. Marciniak, M. Dutkiewicz, M. Szłapka, Novel hybrid polyurethane/POSS materials via bulk polymerization, *React. Funct. Polym.* 73 (2012) 114–121. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2012.09.006.
- [80] B.H. Tan, H. Hussain, T.T. Lin, Y.C. Chua, Y.W. Leong, W.W. Tjiu, et al., Stable dispersions of hybrid nanoparticles induced by stereocomplexation between enantiomeric poly(lactide) star polymers, *Langmuir.* 27 (2011) 10538–10547. doi:10.1021/la202110w.
- [81] J.T. Koberstein, T.P. Russell, Simultaneous SAXS-DSC Study of Multiple Endothermic Behavior in Polyether-Based Polyurethane Block Copolymers, *Macromolecules.* 19 (1986) 714–720.
- [82] S. D’hollander, C.J. Gommers, R. Mens, P. Adriaensens, B. Goderis, F. Du Prez, Modeling the morphology and mechanical behavior of shape memory polyurethanes based on solid-state NMR and synchrotron SAXS/WAXD, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 3475. doi:10.1039/b923734h.
- [83] Y.J. Li, T. Gao, B. Chu, Synchrotron Saxs Studies of the Phase-Separation Kinetics in a Segmented Polyurethane, *Macromolecules.* 25 (1992) 1737–1742. doi:10.1021/ma00032a018.
- [84] Y. Li, Z. Ren, M. Zhao, H. Yang, B. Chu, Multiphase structure of segmented polyurethanes: effects of hard-segment flexibility, *Macromolecules.* 26 (1993) 612–622. doi:10.1021/ma00056a010.
- [85] E. Markovic, J. Matison, M. Hussain, G.P. Simon, Poly(ethylene glycol) Octafunctionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane: WAXD and Rheological Studies, *Macromolecules.* 40 (2007) 4530–4534. doi:10.1021/ma070276s.
- [86] J.T. Koberstein, A.F. Galambos, Multiple melting in segmented polyurethane block copolymers, *Macromolecules.* 25 (1992).
- [87] J.H. Yang, B.C. Chun, Y.-C.C. Chung, J.H. Cho, Comparison of thermal/mechanical properties and shape memory effect of polyurethane block-copolymers with planar or bent shape of hard segment, *Polymer.* 44 (2003) 3251–3258. doi:10.1016/S0032-3861(03)00260-X.
- [88] R. Hernandez, J. Weksler, A. Padsalgikar, J. Runt, Microstructural organization of three-phase polydimethylsiloxane-based segmented polyurethanes, *Macromolecules.* (2007). doi:10.1021/ma070767c.

- [89] A. Pangon, G.P. Dillon, J. Runt, Influence of mixed soft segments on microphase separation of polyurea elastomers, *Polym.* (United Kingdom). (2014). doi:10.1016/j.polymer.2014.02.009.
- [90] L. Hojabri, X. Kong, S.S. Narine, Fatty Acid-Derived diisocyanate and biobased polyurethane produced from vegetable oil: Synthesis, polymerization, and characterization, in: *Biomacromolecules*, 2009. doi:10.1021/bm801411w.
- [91] K. Linliu, S.A. Chen, T.L. Yu, T.L. Lin, C.H. Lee, J.J. Kai, et al., A small-angle X-ray scattering study of microphase separation transition of polyurethanes: Effect of hard segments, *J. Polym. Res.* 2 (1995) 63–70. doi:10.1007/BF01493435.
- [92] B. Goderis, H. Reynaers, M.H.J. Koch, V.B.F. Mathot, Use of SAXS and linear correlation functions for the determination of the crystallinity and morphology of semi-crystalline polymers. Application to linear polyethylene, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 37 (1999) 1715–1738. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19990715)37:14<1715::AID-POLB15>3.0.CO;2-F.
- [93] R.A. Assink, Nuclear Spin Diffusion between Polyurethane Microphases, *Macromolecules.* 11 (1978) 1233–1237. doi:10.1021/ma60066a031.
- [94] M. Goldman, L. Shen, Spin-Spin Relaxation in $\text{La}\{\text{F}\}_3$, *Phys. Rev.* 144 (1966) 321–331. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.144.321>.
- [95] J.P. Lewicki, S.J. Harley, A. Loui, K. Pielichowski, B.P. Mayer, B. Janowski, et al., The Influence of Polyhedral Oligomeric Silsequioxanes on Domain Microstructure in Polyurethane Elastomers, *Silicon.* 5 (2013) 205–212. doi:10.1007/s12633-013-9147-1.
- [96] J. Bicerano, R.L. Sammler, C.J. Carriere, J.T. Seitz, Correlation between glass transition temperature and chain structure for randomly crosslinked high polymers, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 34 (1996) 2247–2259. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19960930)34:13<2247::AID-POLB14>3.0.CO;2-5.
- [97] J.T. Koberstein, A.F. Galambos, L.M. Leung, Compression-Molded Polyurethane Block Copolymers. 1. Microdomain Morphology and Thermomechanical Properties, *Macromolecules.* 25 (1992) 6195–6204.
- [98] D.J. Martin, G.F. Meijs, G.M. Renwick, S.J. McCarthy, P.A. Gunatillake, The Effect of Average Soft Segment Length on Morphology and Properties, *J. Appl. Phys.* 72 (1996) 1377–1386.
- [99] D. Fragiadakis, P. Pissis, L. Bokobza, Glass transition and molecular dynamics in poly (dimethylsiloxane)/silica nanocomposites, *Polymer.* 46 (2005) 6001–6008.
- [100] Y. V Savelyev, E.R. Akhranovich, A.P. Grekov, E.G. Privalko, P. Pissis, A. Kanapitsas, Influence of chain extenders and chain end Groups on Properties of Segmented polyurethanes. I. Phase morphology, *Polymer.* 39 (1998) 3425–3429.
- [101] I. Javni, W. Zhang, Z.S. Petrović, Effect of different isocyanates on the properties of soy-based polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 2912–2916. doi:10.1002/app.11966.
- [102] P.G. Santangelo, C.M. Roland, Temperature Dependence of Mechanical and Dielectric Relaxation in cis -1,4-Polyisoprene, *Macromolecules.* 31 (1998) 3715–3719. doi:10.1021/ma971663c.
- [103] A.S. Vatalis, C.G. Delides, G. Georgoussis, A. Kyritsis, O.P. Grigorieva, L.M. Sergeeva, et al., Characterization of thermoplastic interpenetrating polymer networks by various thermal analysis techniques, *Thermochim. Acta.* 371 (2001) 87–93.
- [104] E. Neagu, P. Pissis, L. Apekis, J.L.G. Ribelles, Dielectric relaxation spectroscopy of polyethylene terephthalate (PET) films, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 30 (1997) 1551–1560.
- [105] E. Neagu, P. Pissis, L. Apekis, Electrical conductivity effects in polyethylene terephthalate films, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 2914. doi:10.1063/1.372277.
- [106] A. Kanapitsas, P. Pissis, R. Kotsilkova, Dielectric studies of molecular mobility and phase morphology in polymer-layered silicate nanocomposites, in: *J. Non. Cryst. Solids*, 2002: pp. 204–211. doi:10.1016/S0022-3093(02)01107-9.

- [107] T. Kourkoutsaki, E. Logakis, I. Kroutilova, L. Matejka, J. Nedbal, P. Pissis, Polymer dynamics in rubbery epoxy networks/ polyhedral oligomeric silsesquioxanes nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 2569–2582. doi:10.1002/app.30225.
- [108] J. Wu, P.T. Mather, POSS Polymers: Physical Properties and Biomaterials Applications, *Polym. Rev.* 49 (2009) 25–63. doi:10.1080/15583720802656237.
- [109] M. Sánchez-Soto, S. Illescas, H. Milliman, D. a. Schiraldi, A. Arostegui, Morphology and thermomechanical properties of melt-mixed polyoxymethylene/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.* 295 (2010) 846–858. doi:10.1002/mame.201000064.
- [110] K.W. Huang, L.W. Tsai, S.W. Kuo, Influence of octakis-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes on the physical properties of their polymer nanocomposites, *Polymer.* 50 (2009) 4876–4887. doi:10.1016/j.polymer.2009.08.026.
- [111] T. Efrat, H. Dodiuk, S. Kenig, S. McCarthy, Nanotailoring of polyurethane adhesive by polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), *J. Adhes. Sci. Technol.* 20 (2006) 1413–1430. doi:10.1163/156856106778456645.
- [112] Y.K. Godovsky, G.L. Slonimsky, N.M. Garbar, Effect of molecular weight on the crystallization, melting, glass-transition and morphology in the ethylene glycol-polyethylene glycol series, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 38 (1972) 1–21. doi:10.1002/polc.5070380103.
- [113] V. Privalko, A. Lobodina, Glass transition in the lower homologues of polyethyleneoxide, *Eur. Polym. J.* 10 (1974) 1033–8. doi:pii/0014305774900664.
- [114] P. Klonos, P. Pissis, V.M. Gun'ko, a. Kyritsis, N. V. Guzenko, E.M. Pakhlov, et al., Interaction of poly(ethylene glycol) with fumed silica and alumina/silica/titania, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 360 (2010) 220–231. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.03.002.
- [115] S. Kriptomou, P. Pissis, P. Sysel, V. Sindelar, V.A. Bershtein, Structure-property relationships in novel poly(imide-amide)-poly(ethylene glycol) hybrid networks, *Polymer.* 47 (2006) 357–366. doi:10.1016/j.polymer.2005.11.012.
- [116] X. Jin, S. Zhang, J. Runt, Observation of a fast dielectric relaxation in semi-crystalline poly(ethylene oxide), *Polymer.* 43 (2002) 6247–6254. doi:10.1016/S0032-3861(02)00560-8.
- [117] A. Aneja, G.L. Wilkes, A systematic series of model “PTMO” based segmented polyurethanes reinvestigated using atomic force microscopy, *Polymer.* 44 (2003) 7221–7228.
- [118] E. Tocha, H. Janik, M. Debowski, G.J. Vancso, Morphology of polyurethanes revisited by complementary AFM and TEM, *J. Macromol. Sci. Part B.* 41 (2002) 1291–1304. doi:10.1081/MB-120013098.
- [119] Z.S. Petrović, Y.J. Cho, I. Javni, S. Magonov, N. Yerina, D.W. Schaefer, et al., Effect of silica nanoparticles on morphology of segmented polyurethanes, *Polymer.* 45 (2004) 4285–4295. doi:10.1016/j.polymer.2004.04.009.
- [120] B.X. Fu, B.S. Hsiao, H. White, M. Rafailovich, P.T. Mather, H.G. Jeon, et al., Nanoscale reinforcement of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) in polyurethane elastomer, *Polym. Int.* 49 (2000) 437–440. doi:10.1002/(SICI)1097-0126(200005)49:5<437::AID-PI239>3.0.CO;2-1.
- [121] B.. Fu, B.. Hsiao, S. Pagola, P. Stephens, H. White, M. Rafailovich, et al., Structural development during deformation of polyurethane containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) molecules, *Polymer.* 42 (2001) 599–611. doi:10.1016/S0032-3861(00)00389-X.
- [122] Y. Li, W. Kang, J.O. Stoffer, B. Chu, Effect of Hard-Segment Flexibility on Phase Separation of Segmented Polyurethanes, *Macromolecules.* 27 (1994) 612–614. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19990718)73:3<345::AID-APP5>3.0.CO;2-T.

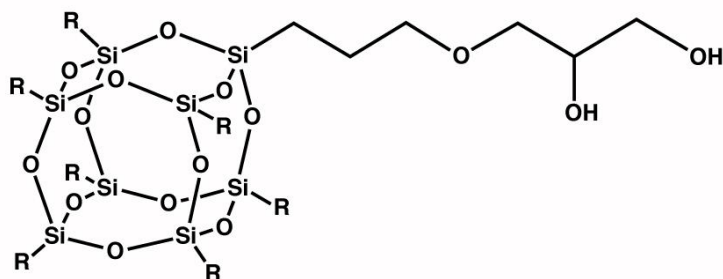
- [123] Y.S. Sun, U.S. Jeng, Y.S. Huang, K.S. Liang, T.L. Lin, C.S. Tsao, Complementary SAXS and SANS for structural characteristics of a polyurethane elastomer of low hard-segment content, *Phys. B Condens. Matter.* 385–386 I (2006) 650–652. doi:10.1016/j.physb.2006.06.093.
- [124] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Classics L, Wiley, New York, 1998.
- [125] Y.K. Kang, C.H. Park, J. Kim, T.J. Kang, Application of electrospun polyurethane web to breathable water-proof fabrics, *Fibers Polym.* 8 (2007) 564–570. doi:10.1007/BF02875881.
- [126] P. Krol, Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers, *Prog. Mater. Sci.* 52 (2007) 915–1015. doi:10.1016/j.pmatsci.2006.11.001.
- [127] B.K. Kim, S.Y. Lee, M. Xu, Polyurethanes having shape memory effects, *Polymer.* 37 (1996) 5781–5793. doi:10.1016/S0032-3861(96)00442-9.
- [128] X. Liu, Q. Wu, PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation, *Polymer.* 42 (2001) 10013–10019. doi:10.1016/S0032-3861(01)00561-4.
- [129] V. Bershtein, A. Fainleib, L. Egorova, O. Grigoryeva, D. Kirilenko, S. Konnikov, et al., The impact of ultra-low amounts of introduced reactive POSS nanoparticles on structure, dynamics and properties of densely cross-linked cyanate ester resins, *Eur. Polym. J.* 67 (2015) 128–142. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.03.022.
- [130] T. Choi, D. Fragiadakis, C.M. Roland, J. Runt, Microstructure and segmental dynamics of polyurea under uniaxial deformation, *Macromolecules.* 45 (2012) 3581–3589. doi:10.1021/ma300128d.
- [131] D. Fragiadakis, J. Runt, Molecular dynamics of segmented polyurethane copolymers: Influence of soft segment composition, *Macromolecules.* 46 (2013) 4184–4190. doi:10.1021/ma4006395.
- [132] J. van Turnhout, Thermally stimulated discharge of electrets, in: G. Sessler (Ed.), *Electrets*, Springer, Berlin Heidelberg, 1987: pp. 81–215.
- [133] L.M. Leung, J.T. Koberstein, DSC Annealing Study of Microphase Separation and Multiple Endothermic Behavior in Polyether-Based Polyurethane Block Copolymers, *Macromolecules.* 19 (1986) 706–713.
- [134] T.K. Chen, Y.I. Tien, K.H. Wei, Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites, *Polymer.* 41 (2000) 1345–1353. doi:10.1016/S0032-3861(99)00280-3.
- [135] Y. Yu, Y. Cheng, J. Ren, E. Cao, X. Fu, W. Guo, Plasticizing effect of poly(ethylene glycol)s with different molecular weights in poly(lactic acid)/starch blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 41808. doi:10.1002/app.41808.
- [136] H. Zhang, S. Kulkarni, S.L. Wunder, Blends of POSS-PEO(n=4)(8) and high molecular weight poly(ethylene oxide) as solid polymer electrolytes for lithium batteries., *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 3583–3590. doi:10.1021/jp064585g.
- [137] H.S. Lee, Y.K. Wang, S.L. Hsu, Spectroscopic analysis of phase separation behavior of model polyurethanes, *Macromolecules.* 20 (1987) 2089–2095. doi:10.1021/ma00175a008.
- [138] P. Ping, W. Wang, X. Chen, X. Jing, The Influence of Hard-Segments on Two-Phase Structure and Shape Memory Properties of PCL-Based Segmented Polyurethanes, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 45 (2007) 557–570. doi:10.1002/polb.
- [139] B. Fernández-D’Arlas, A. Alonso-Varona, T. Palomares, M.A. Corcuera, A. Eceiza, Studies on the morphology, properties and biocompatibility of aliphatic diisocyanate-polycarbonate polyurethanes, *Polym. Degrad. Stab.* 122 (2015) 153–160. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.10.023.
- [140] F.L. Ji, J.L. Hu, J.P. Han, Shape memory polyurethane-ureas based on isophorone

- diisocyanate, *High Perform. Polym.* 23 (2011) 177–187. doi:10.1177/0954008311398323.
- [141] Z. Li, X. Yang, L. Wu, Z. Chen, Y. Lin, K. Xu, et al., Synthesis, Characterization and Biocompatibility of Biodegradable Elastomeric Poly(ether-ester urethane)s Based on Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) and Poly(ethylene glycol) via Melting Polymerization, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 20 (2009) 1179–1202. doi:10.1163/156856209X452944.
- [142] Y.I. Tien, K.H. Wei, Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite/polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios, *Polymer*. 42 (2001) 3213–3221. doi:10.1016/S0032-3861(00)00729-1.
- [143] L.M. Sergeeva, O.P. Grigoryeva, O.N. Zimich, E.G. Privalko, V.I. Shtompel, V.P. Privalko, et al., Structure-Property Relationships in Thermoplastic Pseudo-Interpenetrating Polymer Networks. I. Phase Morphology, *J. Adhes.* 64 (1997) 161–17.
- [144] S. Koutsoumpis, S. Kriptomou, N. Nikonorova, P. Pissis, Thermal Transitions and Molecular Dynamics In Main-Chain Liquid Crystalline Polyester/Fullerene Nanocomposites, *Polym. Compos.* (2016). doi:10.1002/pc.
- [145] P.J. Purohit, D.Y. Wang, A. Wurm, C. Schick, A. Schönhals, Comparison of thermal and dielectric spectroscopy for nanocomposites based on polypropylene and Layered Double Hydroxide - Proof of interfaces, *Eur. Polym. J.* 55 (2014) 48–56. doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.03.005.
- [146] P. Klonos, S. Kriptomou, A. Kyritsis, G.Z. Papageorgiou, D. Bikiaris, D. Gournis, et al., Glass transition and segmental dynamics in poly(l-lactic acid)/graphene oxide nanocomposites, *Thermochim. Acta.* 617 (2015) 44–53. doi:10.1016/j.tca.2015.08.020.
- [147] J.M.Y. Carrillo, S. Cheng, R. Kumar, M. Goswami, A.P. Sokolov, B.G. Sumpter, Untangling the Effects of Chain Rigidity on the Structure and Dynamics of Strongly Adsorbed Polymer Melts, *Macromolecules*. 48 (2015) 4207–4219. doi:10.1021/acs.macromol.5b00624.
- [148] Q. Chen, S. Gong, J. Moll, D. Zhao, S.K. Kumar, R.H. Colby, Mechanical reinforcement of polymer nanocomposites from percolation of a nanoparticle network, *ACS Macro Lett.* 4 (2015) 398–402. doi:10.1021/acsmacrolett.5b00002.
- [149] G.G. Vogiatzis, D.N. Theodorou, Structure of Polymer Layers Grafted to Nanoparticles in Silica–Polystyrene Nanocomposites, *Macromolecules*. 46 (2013) 4670–4683. doi:10.1021/ma400107q.
- [150] D. Fragiadakis, P. Pissis, Glass transition and segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites studied by various techniques, *J. Non. Cryst. Solids*. 353 (2007) 4344–4352. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.183.
- [151] S. Gong, Q. Chen, J.F. Moll, S.K. Kumar, R.H. Colby, Segmental Dynamics of Polymer Melts with Spherical Nanoparticles, *ACS Macro Lett.* 3 (2014) 773–777. doi:10.1021/mz500252f.
- [152] S. Kriptomou, P. Pissis, Y. Savelyev, L. Robota, T. Travinskaya, Polymer Dynamics in Polyurethane/clay Nanocomposites Studied by Dielectric and Thermal Techniques, *J. Macromol. Sci. Part B.* 49 (2010) 86–110. doi:10.1080/00222340903344309.
- [153] A.P. Holt, P.J. Griffin, V. Bocharova, A.L. Agapov, A.E. Imel, M.D. Dadmun, et al., Dynamics at the Polymer/Nanoparticle Interface in Poly(2-vinylpyridine)/Silica Nanocomposites, *Macromolecules*. 47 (2014) 1837–1843. doi:10.1021/ma5000317.
- [154] P. Klonos, A. Kyritsis, P. Pissis, Interfacial dynamics of polydimethylsiloxane adsorbed on fumed metal oxide particles of a wide range of specific surface area, *Polymer*. 77 (2015) 10–13. doi:10.1016/j.polymer.2015.09.021.
- [155] Y. Lin, L. Liu, G. Xu, D. Zhang, A. Guan, G. Wu, Interfacial interactions and segmental dynamics of poly (vinyl acetate)/silica nanocomposites, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 12956–12966. doi:10.1021/acs.jpcc.5b01240.
- [156] D. Fragiadakis, L. Bokobza, P. Pissis, Dynamics near the filler surface in natural rubber-silica nanocomposites, *Polymer*. 52 (2011) 3175–3182. doi:10.1016/j.polymer.2011.04.045.

- [157] K. Kyriakos, K.N. Raftopoulos, P. Pissis, A. Kyritsis, F. Nather, L. Haubler, et al., Dielectric and thermal studies of the segmental dynamics of poly(methyl methacrylate)/silica nanocomposites prepared by the sol-gel method, *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (2013) 3771–3781. doi:10.1002/app.38599.
- [158] P. Klonos, G. Dapei, I.Y. Sulym, S. Zidropoulos, D. Sternik, A. Deryło–Marczewska, et al., Morphology and molecular dynamics investigation of PDMS adsorbed on titania nanoparticles: Effects of polymer molecular weight, *Eur. Polym. J.* 74 (2016) 64–80. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.11.010.
- [159] G.P. Baeza, C. Dessi, S. Costanzo, D. Zhao, S. Gong, A. Alegria, et al., Network dynamics in nanofilled polymers., *Nat. Commun.* 7 (2016) 11368. doi:10.1038/ncomms11368.
- [160] O. Malay, O. Oguz, C. Kosak, E. Yilgor, I. Yilgor, Y.Z. Menciloglu, Polyurethaneurea–silica nanocomposites: Preparation and investigation of the structure–property behavior, *Polymer*. 54 (2013) 5310–5320. doi:10.1016/j.polymer.2013.07.043.
- [161] S. Prabhu, M. Ortega, C. Ma, Novel lipid-based formulations enhancing the in vitro dissolution and permeability characteristics of a poorly water-soluble model drug, piroxicam, *Int. J. Pharm.* 301 (2005) 209–216. doi:10.1016/j.ijpharm.2005.05.032.
- [162] J. Leng, P.J. Purohit, N. Kang, D.-Y. Wang, J. Falkenhagen, F. Emmerling, et al., Structure–property relationships of nanocomposites based on polylactide and MgAl layered double hydroxides, *Eur. Polym. J.* 68 (2015) 338–354. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.05.008.
- [163] H. Mortazavian, C.J. Fennell, F.D. Blum, Structure of the Interfacial Region in Adsorbed Poly(vinyl acetate) on Silica, *Macromolecules*. 49 (2016) 298–307. doi:10.1021/acs.macromol.5b02214.
- [164] R. Sabater i Serra, a Kyritsis, J.L. Escobar Ivirico, J.L. Gómez Ribelles, P. Pissis, M. Salmerón-Sánchez, Molecular mobility in biodegradable poly(ϵ -caprolactone)/poly(hydroxyethyl acrylate) networks., *Eur. Phys. J. E. Soft Matter*. 34 (2011) 1–10. doi:10.1140/epje/i2011-11037-4.
- [165] V. a Bershtein, L.M. Egorova, P.N. Yakushev, P. Pissis, P. Sysel, L. Brozova, Molecular dynamics in nanostructured polyimide-silica hybrid materials and their thermal stability, *J. Polym. Sci. Part B-Polymer Phys.* 40 (2002) 1056–1069. doi:10.1002/polb.10162.
- [166] M.A. Vallance, A.S. Yeung, S.L. Cooper, A dielectric study of the glass transition region in segmented polyether-urethane copolymers, *Colloid Polym. Sci.* 261 (1983) 541–554. doi:10.1007/BF01526619.
- [167] F. Garwe, A. Schonhals, H. Lockwenz, M. Beiner, K. Schroter, E. Donth, Influence of Cooperative alpha Dynamics on Local beta Relaxation during the Development of the Dynamic Glass Transition in Poly(n-alkyl methacrylate)s, *Macromolecules*. 29 (1996) 247–253. doi:10.1021/ma9506142.
- [168] A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley and Sons, New York, 1955.

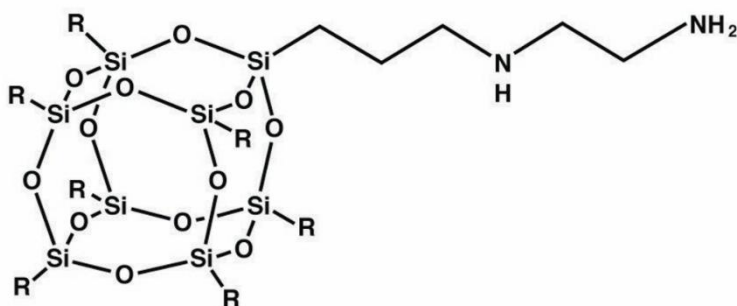
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

3.1.8 -Χημική αναπαράσταση των δομών POSS που μελετήθηκαν



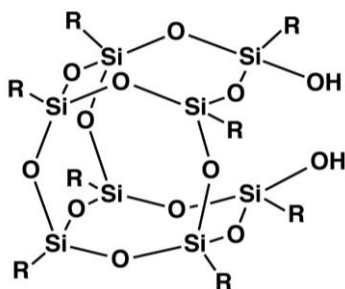
R = *i*-butyl

Σχήμα 0-1 Χημική αναπαράσταση της δομής 1,2 propaneliolisobutyl POSS (PHI-POSS)



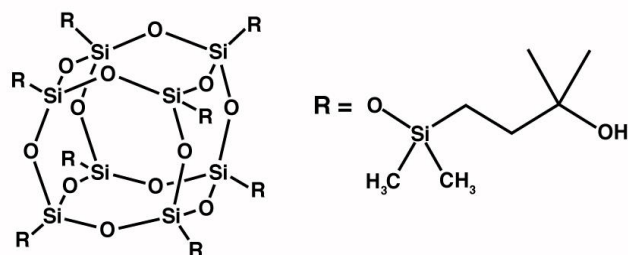
R = *i*-butyl

Σχήμα 0-2 Χημική αναπαράσταση της δομής Aminoethylaminopropyl Isobutyl POSS (DIA-POSS)

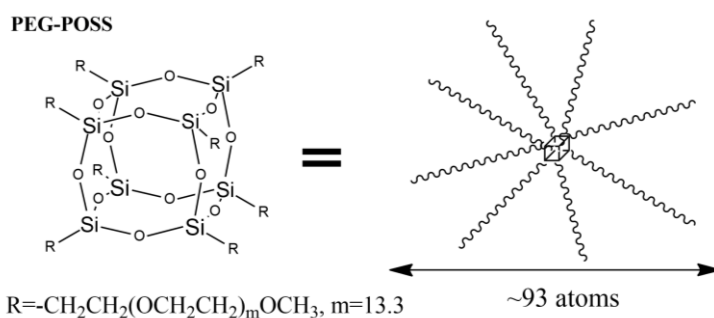


R = *i*-butyl

Σχήμα 0-3 Χημική αναπαράσταση της δομής DiSilanol Isobutyl POSS (DSI-POSS)



Σχήμα 0-4 Χημική αναπαράσταση της δομής Octa(3-hydroxy-3-methylbutyldimethylsiloxy) POSS (octa-OH-POSS) [hybrid plastics.com]



Σχήμα 0-5 Χημική αναπαράσταση της δομής poly(ethylene glycol) POSS (PEG-POSS)

3.1.9 -Γλωσσάρι

AFM: Atomic Force Microscopy – Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης

BD: 1,4-butanediol

DSC: Differential Scanning Calorimetry – Διαφορική θερμιδομετρία

TMDSC: Time modulated DSC – Διαφορική θερμιδομετρία με διαμόρφωση θερμοκρασίας

DRS: Dielectric Relaxation Spectroscopy – Διηλεκτρική Φασματοσκοπία

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Φασματοσκοπία Υπερύθρου

MDI: 4,4'-methylenebis(phenylisocyanate)

Microphase mixing: ανάμιξη μικροφάσεων

Microphase separation: Διαχωρισμός μικροφάσεων

M_w : μοριακό βάρος

MWS: πόλωση Maxwell-Wagner-Sillars

NMR: Nuclear Magnetic Resonance – Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός

POSS: Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes – πολυεδρικό ολιγομερικό σιλσεσκιοξάνιο

DIA-POSS: aminoethylaminopropyl isobutyl POSS

DSI-POSS: diSilanol isobutyl POSS

octa-OH-POSS: octa(3-hydroxy-3-methylbutyldimethylsiloxy) POSS

Παράρτημα

PEG-POSS: poly(ethylene glycol) POSS

PHI-POSS: 1,2-propanediolisobutyl POSS

PTMG: poly(tetramethylene glycol)

SEM: Scanning Electron Microscopy – Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

S/WAXS: Small/Wide Angle X-ray Scattering – Περίθλαση ακτίνων Χ σε μικρές/μεγάλες γωνίες

T: θερμοκρασία

T_c : θερμοκρασία κρυστάλλωσης

T_g : θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης

T_m : θερμοκρασία τήξης

TSDC: Thermally Stimulated Depolarization Currents – Θερμορεύματα αποπόλωσης

XRD: X-ray Diffraction – Διάθλαση ακτίνων Χ

X_c : βαθμός κρυσταλλικότητας

3.1.10 -Κώδικας python για υπολογισμό derivatives

```
from numpy import *

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

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

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

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

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

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

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

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

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