



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών
Επιστημών Τομέας Φυσικής

*«Επίδραση νανοσωματιδίων γραφίτη και νανοσωλήνων άνθρακα στις θερμικές
ιδιότητες προσροφημένης πολυδιμεθυλοσιλοξάνης»*

Διπλωματική Εργασία του ΔΠΜΣ «Μικροσυστημάτων και Νανοδιατάξεων»

Κωνσταντίνου Παύλος
MSc Μικροσυστήματα & Νανοδιατάξεις

Επιβλέπων: Αναπληρωτής Καθηγητής Κυρίτσης Απόστολος

Αθήνα 2017

Αφιερώνεται στους τρεις σημαντικότερους ανθρώπους της ζωής μου: τους γονείς μου και την Ειρήνη μου.

Ευχαριστίες

Η ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας οφείλεται κατά ένα σημαντικό κομμάτι της στη συμβολή μερικών ατόμων, τους οποίους και θα ήθελα να ευχαριστήσω. Θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον επίκουρο καθηγητή κύριο Κυρίτση Απόστολο, ο οποίος με επέβλεψε, καθοδήγησε και συμβούλεψε καθ' όλη την διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων. Ευχαριστώ επίσης θερμά τον Διδάκτορα κύριο Κλώνο Παναγιώτη για την γνώση που μου μετέδωσε και τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε ώστε να ολοκληρωθεί η παρούσα εργασία. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας και τις πολύτιμες συμβουλές που μου έδωσαν.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	6
Abstract.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο. Πολυμερή και νανοσύνθετα υλικά.....	8
1.1. Τα πολυμερή υλικά.....	8
1.1.1. Εισαγωγή- πολυμερή. Ορισμοί και ιδιότητες.....	8
1.1.2. Σύνθεση πολυμερών.....	8
1.1.3. Κατάταξη σε κατηγορίες.....	11
1.1.4. Η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη.....	15
1.2. Νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας.....	17
1.2.1. Γενικά.....	17
1.2.2. Είδη και ιδιότητες νανοεγκλεισμάτων.....	18
1.2.3. Παρασκευή νανοσύνθετων υλικών.....	20
1.3. Υαλώδης μετάβαση.....	22
1.3.1. Γενικά.....	22
1.3.2. Θεωρίες υαλώδους μετάβασης.....	24
1.4. Κρυστάλλωση.....	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο. Τα υλικά του πειράματος.....	32
2.1. Ονοματολογία-κωδικοί δοκιμίων.....	32
2.1.1. Γενικά στοιχεία.....	32
2.1.2. Κωδικοί- ονομασίες δοκιμίων.....	32
2.1.3. Παρασκευή των δοκιμίων.....	33
2.2. 3-D εικόνες και SEM.....	35
2.3. Παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών (CCVD).....	39
2.3.1. Γενικά.....	39
2.3.2. Η τεχνική χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD- Chemical Vapor Deposition) για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα.....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	43
3.1. Γενικά για τη μέθοδο.....	43
3.1.1. Θεωρητική προσέγγιση.....	43
3.1.2. Πειραματική διάταξη.....	48
3.2. Η διαδικασία μέτρησης.....	50
3.2.1. Τα πρωτόκολλα μέτρησης.....	50
3.2.2. Βασικές εξισώσεις.....	50
3.3. Πίνακες αποτελεσμάτων.....	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο. Παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	56
4.1. Γενικά.....	56
4.2. Αποτελέσματα DSC.....	57

4.2.1. Πρωτόκολλο 1. Εξάτμιση διαλυτών.....	57
4.2.1.1. 1 ^η θέρμανση (heat 1) για το PDMS 400.....	57
4.2.1.2. 1 ^η θέρμανση (heat 1) για το PDMS 50.....	60
4.2.1.3. 1 ^η ψύξη (cool 1) για το PDMS 400.....	61
4.2.1.4. 1 ^η ψύξη (cool 1) για το PDMS 50.....	63
4.2.2. Πρωτόκολλο 2. Standard cooling-heating. Ψύξη-θέρμανση μετά την Εξάτμιση των διαλυτών.....	65
4.2.2.1. 2 ^η ψύξη (cool 2) για το PDMS 400.....	65
4.2.2.2. 2 ^η θέρμανση (heat 2) για το PDMS 400.....	68
4.2.2.3. 2 ^η ψύξη (cool 2) για το PDMS 50.....	70
4.2.2.4. 2 ^η θέρμανση (heat 2) για το PDMS 50.....	71
4.2.3. Θέρμανση μετά την απότομη ψύξη (heat after quenching- εφεξής: “HAQ”).....	73
4.2.3.1. HAQ για το PDMS 400.....	73
4.2.3.2. HAQ για το PDMS 50.....	75
4.3. Συγκριτικά διαγράμματα (comparatives).....	78
4.3.1. Standard cooling protocol.....	78
4.3.2. Quenched samples (πρωτόκολλο 3- ταχεία ψύξη).....	82
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο. Συμπεράσματα.....	85
Βιβλιογραφία.....	86

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι σύγχρονες τάσεις στην επιστήμη των υλικών ορίζουν την ανάγκη για την παρασκευή και την βελτιστοποίηση νέων υλικών με ιδιαίτερες ιδιότητες και χαρακτηριστικά. Στόχος είναι η δημιουργία υλικών με καινοτόμες εφαρμογές και χρήσεις σε νέα πεδία της τεχνολογίας και της καθημερινότητας. Τέτοια υλικά είναι και τα νανოსύνθετα υλικά τα οποία συνδυάζουν επιθυμητές ιδιότητες από την περιοχή των πολυμερών και των οργανικών νανοεγκλεισμάτων και είναι το αντικείμενο μελέτης αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας.

Τα υλικά που μελετήθηκαν είχαν σαν πολυμερική μήτρα το πολυμερές πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS) το οποίο υπήρχε σε δύο διαφορετικά μοριακά βάρη: το πρώτο, με την ονομασία PDMS 400, είχε $M_r=5700$, και βαθμό πολυμερισμού $dp=75$, ενώ το δεύτερο, με την ονομασία PDMS 50 είχε $M_r=2970$ και $dp=38$. Τα εγκλείσματα ήταν τριών ειδών: κολλοειδής γραφίτης και δύο είδη νανοσωλήνων άνθρακα, με τις ονομασίες CNT681 και CNT730, που διέφεραν μόνο στον τρόπο παρασκευής τους. Οι CNT 681 παρασκευάστηκαν με CVD και πυρόλυση προπανίου-βουτανίου, ενώ οι CNT 730 με πυρόλυση προπυλενίου. Όλα τα δοκίμια παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο “Kremniyrolimer”, Zaporozhye της Ουκρανίας, από την ερευνήτρια Yulia Bolbukh. Για την λήψη των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, η οποία αποτύπωσε τις θερμικές ιδιότητες και τις αλλαγές σε βασικά μεγέθη της θερμιδομετρίας (όπως η θερμοκρασία κρυστάλλωσης και υαλώδους μετάβασης), ανάλογα με το είδος του δοκιμίου που τοποθετούσαμε προς μέτρηση.

Τα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν σε συνδυαστικά διαγράμματα, όπου αποτυπώνονται οι διάφοροι κύκλοι θέρμανσης-ψύξης για τα διάφορα είδη των δοκιμίων και φαίνονται οι διαφορές τους. Επίσης, συγκριτικά διαγράμματα βασικών μεγεθών όπως ο βαθμός κρυσταλλικότητας, το ποσοστό του ευκίνητου και του ακίνητου άμορφου πολυμερούς, η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας, αλλά και οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και υαλώδους μετάβασης παρουσιάζονται συναρτήσει της περιεκτικότητας του δοκιμίου σε πολυμερές.

Το βασικό συμπέρασμα που τεκμαίρεται από την παρούσα μελέτη είναι η επίδραση των νανοσωλήνων άνθρακα στον βαθμό κρυσταλλικότητας και εν γένει στην κρυστάλλωση των πολυμερικών αλυσίδων και για τα δύο διαφορετικά μοριακά βάρη του PDMS. Οι νανοσωλήνες δρουν σαν πυρήνες κρυστάλλωσης, σε σύγκριση με τον κολλοειδή γραφίτη ο οποίος δεν παρουσιάζει ανάλογη συμπεριφορά και αυτό είναι κάτι που χρήζει περαιτέρω επιστημονικής διερεύνησης και μελέτης.

ABSTRACT

Modern trends in material science define the need for the preparation and optimization of new materials with particular properties and characteristics. The aim is to create materials with innovative applications and uses in new fields of technology and everyday life. Such materials are also the *nanocomposite* materials which combine desirable properties from the area of polymers and organic nanoparticles and are the subject of this particular postgraduate work.

The specimens that were examined had a polydimethylsiloxane (PDMS) matrix. This specific polymer existed at two different molecular weights; the first, named PDMS 400, had a $M_r = 5700$, and a polymerization degree $dp = 75$, the second, with the PDMS 50 had $M_r = 2970$ and $dp = 38$. The fillers on which the PDMS was adsorbed were of three types: colloidal graphite and two kinds of carbon nanotubes, named CNT681 and CNT730, which differed only in their manufacturing process. CNT 681 was prepared by CVD through propane-butane pyrolysis, while CNT 730 was propylene pyrolysis. All specimens were prepared in the laboratory "Kremniypolimer", Zaporozhye of Ukraine, by Dr. Yulia Bolbukh. The differential scanning calorimetry method was used to obtain the results, which depicted the thermal properties and changes in basic calorimetry sizes (such as crystallization and glass transition temperature), depending on the type of specimen we placed for measurement.

The results were presented in combined diagrams showing the different heating-cooling cycles for the different types of specimens. Their differences are shown in-situ. On the other hand, comparative diagrams of basic values, such as the *degree of crystallinity*, the *mobile and rigid amorphous fraction* (percentage) of the mobile and rigid part of the amorphous polymer, the change in *heat capacity*, as well as the *crystallization and glass transition temperatures* are presented as a function of the polymer content.

The main conclusion assumed in this study is the effect of carbon nanotubes on the degree of crystallinity and in general on the crystallization of polymer chains for both different molecular weights of PDMS. *Nanotubes act as crystallization cores, compared to colloidal graphite which does not exhibit such behavior*, and this is something that requires further scientific exploration and study.

Κεφάλαιο 1

Πολυμερή και Νανοσύνθετα Υλικά

1.1. ΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

1.1.1. Εισαγωγή-πολυμερή. Ορισμοί και ιδιότητες

Τα πολυμερή είναι μακρομόρια, που σχηματίζονται από ένα μεγάλο αριθμό ατόμων με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών μονάδων. Κατά IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), «πολυμερές ονομάζεται μία ουσία, η οποία δομείται από μόρια, που σχηματίζονται με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών μονάδων. Τα μόρια αυτά είναι τόσο μεγάλα, ώστε οι ιδιότητες τους να μην αλλάζουν ουσιαστικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μίας ή λίγων στοιχειωδών μονάδων»¹

Τέτοιες μακρομοριακές ενώσεις συναντώνται και στη φύση ως οργανικές (π.χ.κυτταρίνη, ένζυμα, πρωτεΐνες, μετάνι), ανόργανες (π.χ. πυριτικό οξύ), είτε μπορούν να παρασκευαστούν συνθετικά πολυμερή (π.χ. πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυεστέρας, σιλικόνη).

Το μέγεθος των πολυμερών δηλώνεται με το μοριακό βάρος ή με τον βαθμό πολυμερισμού του πολυμερούς. Το μοριακό βάρος είναι το άθροισμα των ατομικών βαρών των ατόμων που περιέχονται σε ένα μόριο. Κατά μέσο όρο το μοριακό βάρος των πολυμερών κυμαίνεται από 10.000 g/mol έως και 1.000.000 g/mol, σε σύγκριση με τις συνηθισμένες ουσίες, οι οποίες έχουν μοριακό βάρος της τάξης των 100 g/mol (νερό 18 g/mol, ζάχαρη 342 g/mol). Το γινόμενο του μοριακού βάρους του μονομερούς επί τον *βαθμό πολυμερισμού* δίνει το τελικό μοριακό βάρος των μακρομορίων. Κατά την διαδικασία όμως του πολυμερισμού, δεν είναι δυνατή η παρασκευή καθαρών πολυμερών με συγκεκριμένο μέγεθος. Για το λόγο αυτό, μιλάμε για το μέσο μοριακό βάρος, το οποίο εκφράζεται από την ακριβής συνεισφορά των μοριακών βαρών των μορίων του πολυμερούς. Πολλές από τις ιδιότητες των πολυμερών, όπως η μηχανική αντοχή, η δυνατότητα επεξεργασίας, το ιξώδες και πολλά άλλα, καθορίζονται άμεσα από το μοριακό βάρος του πολυμερούς [Sperling, 2006].

1.1.2. Σύνθεση Πολυμερών

Τα φυσικά πολυμερή είναι αποτέλεσμα βιολογικών διεργασιών της χλωρίδας (π.χ.: ήλεκτρον) αλλά και της πανίδας (μετάνι), ενώ τα συνθετικά πολυμερή είναι αποτέλεσμα χημικών (ανθρωπογενών) διεργασιών που περιλαμβάνουν την χημική αντίδραση *μονομερών* σε αυστηρά καθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και γενικότερα περιβάλλοντος. Θα αναφέρουμε συνοπτικά τις διαδικασίες σύνθεσης των πολυμερών, μέσω μίας διαδικασίας που ονομάζεται πολυμερισμός, και που οδηγούν στο επιθυμητό τελικό προϊόν.

¹ Aranguren, Mirta I, 1998

Πολυμερισμός είναι μία επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση, με την οποία τα μόρια ενός ή και περισσοτέρων μονομερών ενώνονται προς σχηματισμό του μορίου του πολυμερούς. Οι αντιδράσεις πολυμερισμού χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

i. Αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού (step reaction polymerization), στις οποίες περιλαμβάνονται οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης και πολυπροσθήκης.

ii. Αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού (radical chain polymerization).

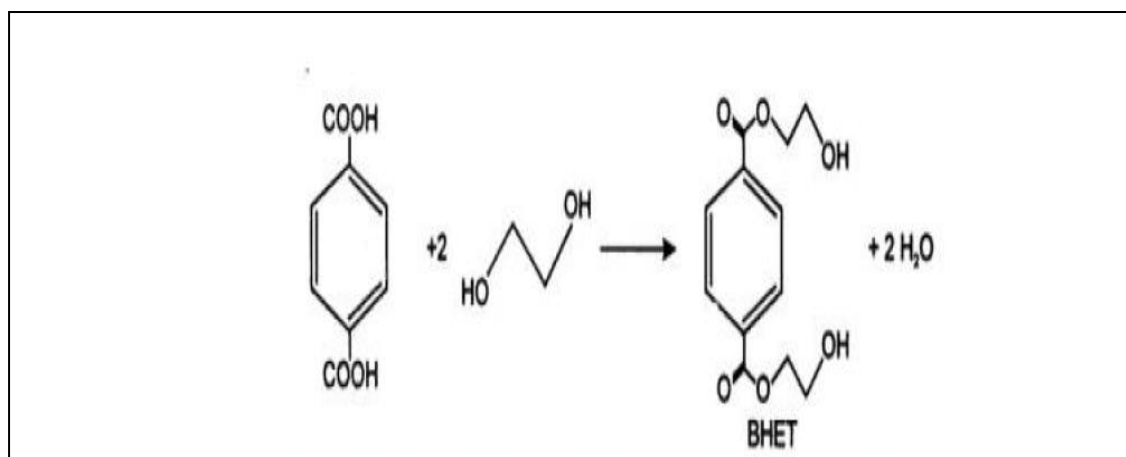
Στη συνέχεια θα γίνει μία αναφορά και στις δύο αυτές κατηγορίες πολυμερισμού, καθώς και στα χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων που προκύπτουν από αυτές.

Αναλυτικότερα:

i. Αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού

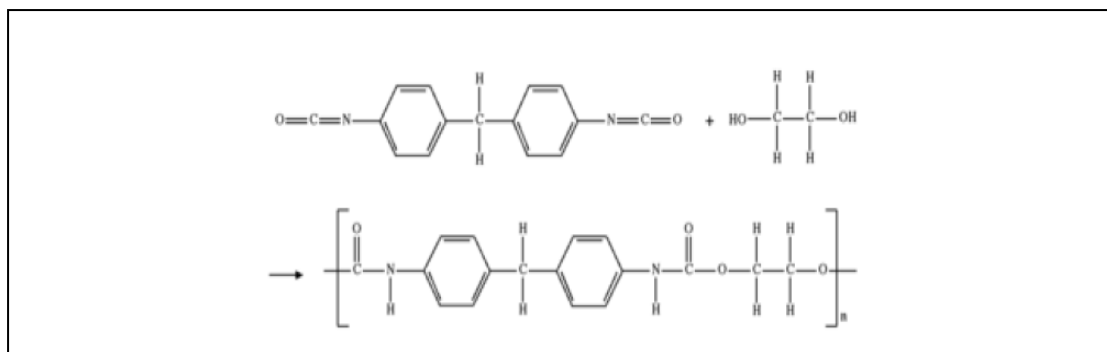
Αυτές χαρακτηρίζονται από την αντίδραση μεταξύ οποιονδήποτε μοριακών ειδών που είναι παρόντα στο μίγμα αντιδράσεως και ανεξάρτητα από το μέγεθός τους. Έτσι ένα μονομερές αντιδρά με άλλο ένα μονομερές ή ένα αναπτυσσόμενο (αυξανόμενο ως προς το μέγεθος) μόριο, καθώς επίσης και τα αναπτυσσόμενα μόρια μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους.

Πολυσυμπύκνωση είναι μία χημική αντίδραση κατά την οποία ο σχηματισμός των μακρομορίων γίνεται με σύνδεση δι-δραστικών ή πολυδραστικών μορίων (βαθμός δραστηριότητας μεγαλύτερος του δύο) με απόσπαση μιας μικρού μοριακού βάρους (M_r) ενώσεως (π.χ. νερού ή αλκόολης) που προέρχεται από τις δραστικές ομάδες που συμμετέχουν στην αντίδραση. Στο σχήμα 1.1 φαίνεται ένα παράδειγμα αντίδρασης πολυμερισμού πολυσυμπύκνωσης και πιο συγκεκριμένα η αντίδραση που οδηγεί στη σύνθεση του BHET [bis(hydroxyethyl)terephthalate].



Εικόνα 1.1. Παράδειγμα αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης (σύνθεση BHET). Παρατηρείται η απόσπαση δύο μορίων νερού.

Πολυπροσθήκη είναι μία αντίδραση κατά την οποία προστίθενται δι-δραστικές (τουλάχιστον) ενώσεις, προς σχηματισμό μακρομορίων, χωρίς να αποσπώνται ενώσεις μικρού μοριακού βάρους. Συχνά σε κάθε στάδιο (βήμα) της αντιδράσεως μαζί με την σύνδεση των βασικών δομικών μονάδων εμφανίζεται συγχρόνως και κάποια μετάθεση ενός ατόμου υδρογόνου. Στο σχήμα 1.2 φαίνεται ένα παράδειγμα αντιδράσεως πολυπροσθήκης, της αντίδρασης σύνθεσης της πολυουρεθάνης



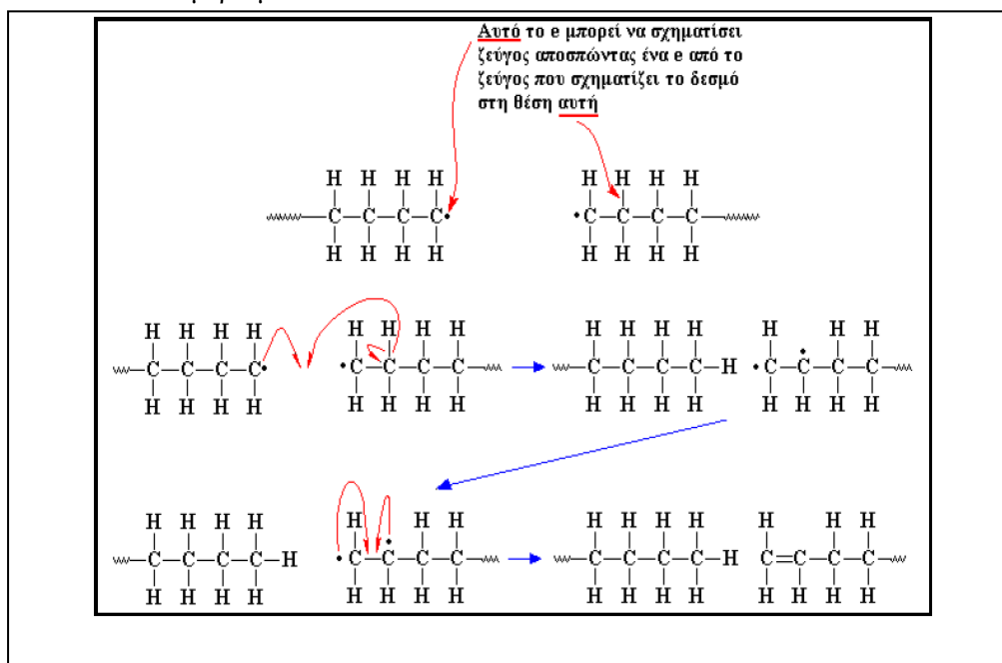
Εικόνα 1.2: Παράδειγμα αντίδρασης πολυπροσθήκης (σύνθεση πολυουρεθάνης).

ii. Αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού

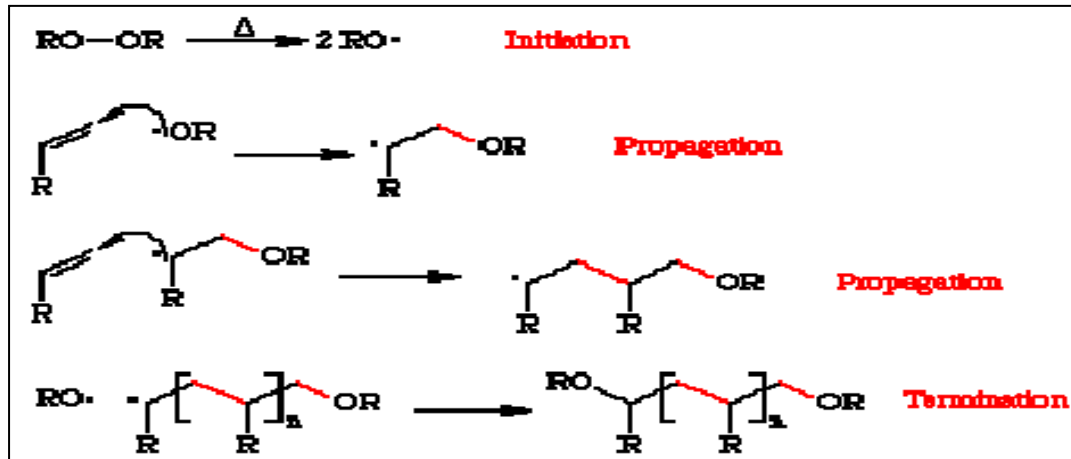
Ο αλυσωτός πολυμερισμός είναι αντίδραση προσθήκης, που οδεύει με ταχύτατο ρυθμό (ολοκληρώνεται σε χρόνο της τάξης των 10^{-6} s) προσθέτοντας διαδοχικά ανά ένα μόριο μονομερούς στην κύρια πολυμερική αλυσίδα.

Όλοι οι αλυσωτοί πολυμερισμοί είναι χημικές αντιδράσεις μονομερών ενώσεων που φέρουν δραστικούς διπλούς δεσμούς ή περιέχουν τέτοιους δακτυλίους και που χωρίς ή με την επίδραση διεγερτών ή καταλυτών σχηματίζουν μακρομόρια με ταχύτατες διαδοχικές προσθήκες ενός μορίου μονομερούς κάθε φορά. Στην περίπτωση αυτή, το μονομερές αντιδρά γενικά μόνο με την άκρη μίας αναπτυσσόμενης αλυσίδας μακρομορίου.

Στις εικόνες 1.3 και 1.4 φαίνονται παραδείγματα έναρξης και εξέλιξης αντιδράσεων αλυσωτού πολυμερισμού.



Εικόνα 1.3: Αντίδραση διαφοροποίησης, ως έναρξη της αντίδρασης αλυσωτού πολυμερισμού.



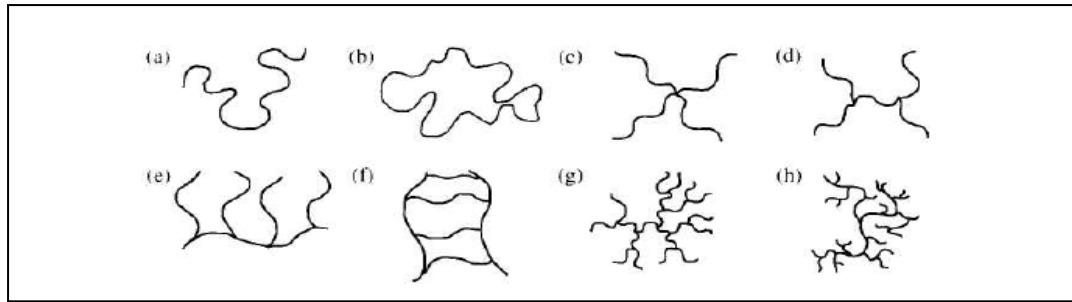
Εικόνα 1.4: Γενικό παράδειγμα αλυσωτού πολυμερισμού, στο οποίο φαίνονται τα διάφορα στάδια της διαδικασίας.

1.1.3. Κατάταξη σε κατηγορίες:

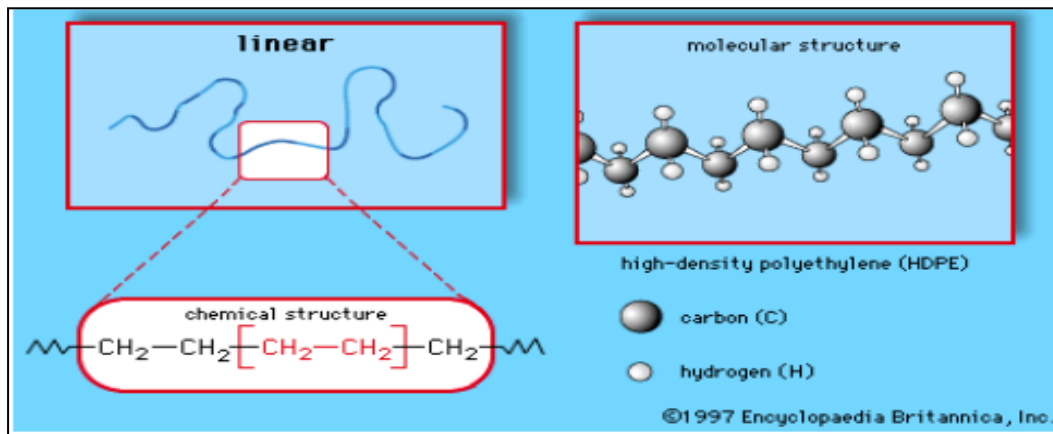
Η κατάταξη των πολυμερών σε κατηγορίες, γίνεται, συνήθως, με βάση διάφορα χαρακτηριστικά της πολυμερικής αλυσίδας, όπως η δομή, η αρχιτεκτονική, οι διακλαδώσεις κ.ά.

Μερικές βασικές ομάδες πολυμερών δημιουργήθηκαν ανάλογα με το αν η πολυμερική αλυσίδα αποτελείται από ένα, δύο ή τρία είδη δομικών μονάδων. Έτσι λοιπόν τα πολυμερή χωρίζονται αντίστοιχα σε ομοπολυμερή, συμπολυμερή ή τριπολυμερή. Επίσης τα συμπολυμερή μπορούν να είναι τυχαία ή στατικά (αν τα είδη των μονομερών έχουν τυχαίες θέσεις), στατιστικά (αν τα είδη των μονομερών καταλαμβάνουν τις θέσεις τους υπακούοντας σε στατιστικούς κανόνες), εναλλασσόμενα (αν αποτελείται από δύο είδη μονομερών τα οποία εναλλάσσονται ένα προς ένα), συσταδικά ή ανδρομερή (αν στα γραμμικά μακρομόρια εναλλάσσονται συστάδες συμπολυμερών), ενοφθαλμισμένα ή εμβολιασμένα (αν κατά μήκος του ομοπολυμερούς ενοφθαλμίζονται συστάδες άλλου ομοπολυμερούς) ή πολυμερικά μίγματα (αν διάφορες πολυμερικές αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους χωρίς χημική αλληλεπίδραση) [Sperling, 2006].

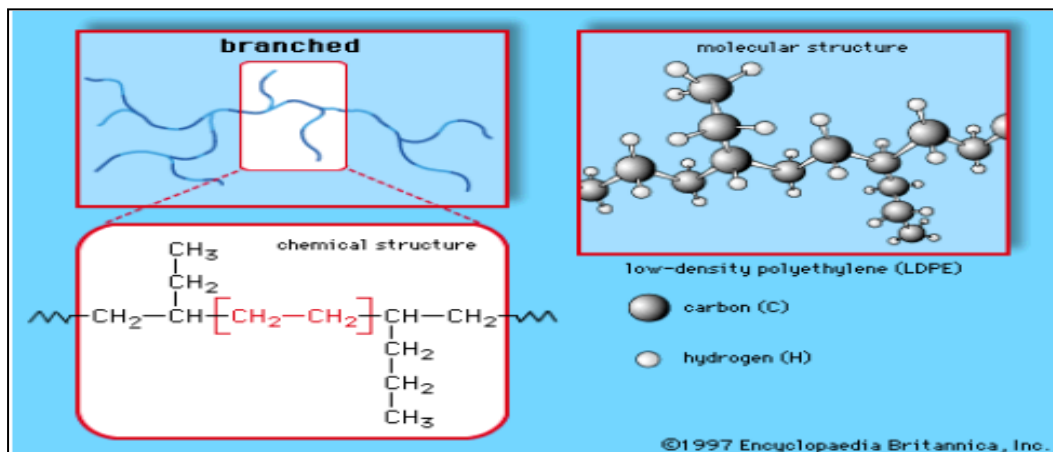
Μία ακόμα κατάταξη των πολυμερών είναι σε γραμμικά και διακλαδωμένα. Τα σημεία διακλάδωσης των πολυμερικών αλυσίδων ονομάζονται σταυροδεσμοί (crosslinks). Ανάλογα με την αρχιτεκτονική των σταυροδεσμών τα πολυμερή κατατάσσονται, επίσης, σε κυκλικά, διακλαδωμένα τύπου αστέρα, Η-τύπου, με κόμβους, τύπου σκάλας, δένδρομερή ή τυχαία. Ας σημειώσουμε ότι η τυχαία διακλάδωση έχει ιδιαίτερη βιομηχανική σημασία (για παράδειγμα στην κατασκευή μπουκαλιών).



Εικόνα 1.5: Παραδείγματα πολυμερών : (a) γραμμικό πολυμερές, (b) δακτύλιος, (c) αστέρας, (d) Η, (e) κομβικό, (f) μορφής σκάλας, (g) δενδρομερές και (h) διακλαδιζόμενο²

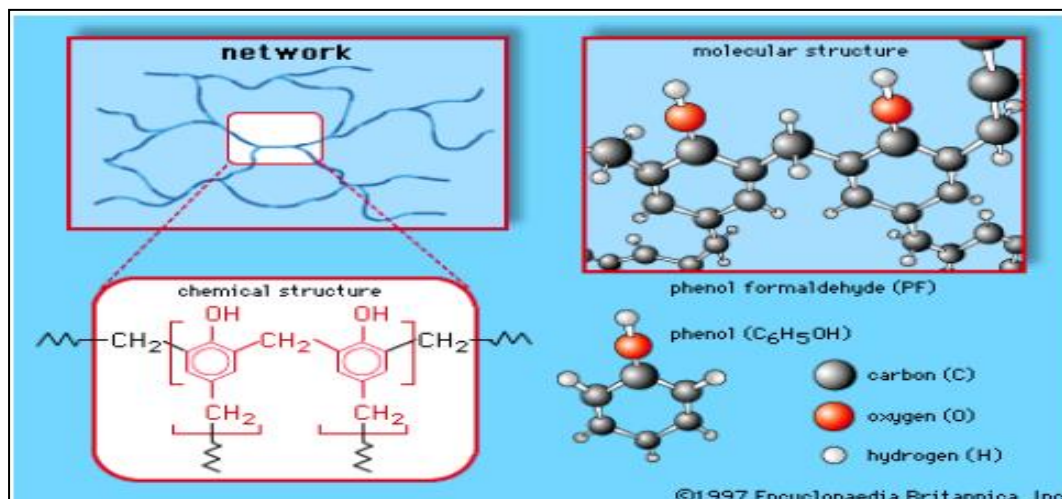


Εικόνα 1.6 α: Παράδειγμα γραμμικού πολυμερούς (HDPE)

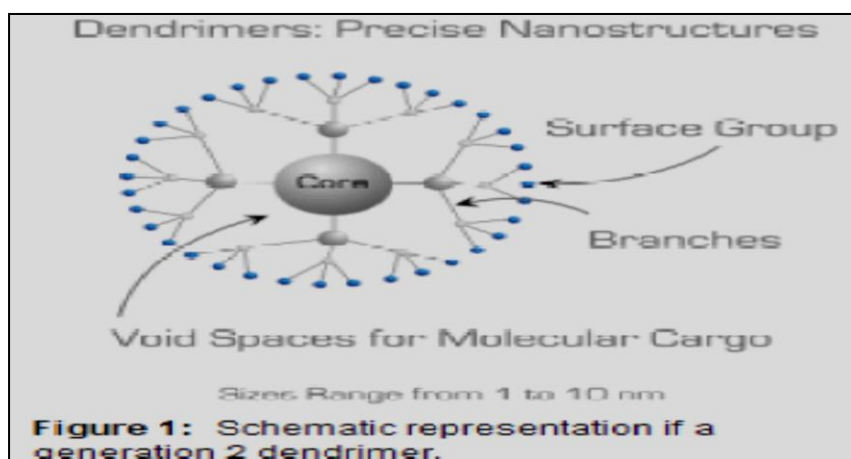


Εικόνα 1.6 β: Παράδειγμα διακλαδιζόμενου πολυμερούς (LDPE)

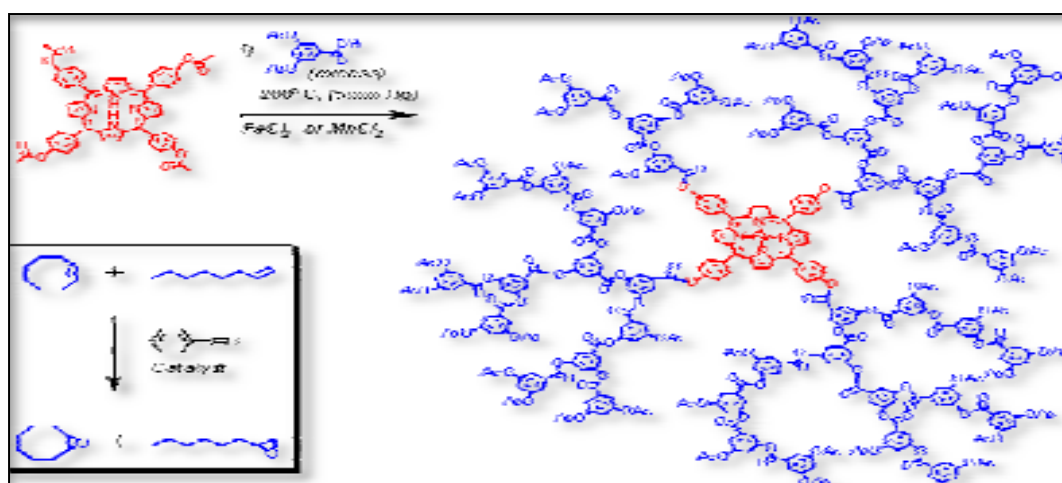
² Μαρουλάς Π., 2005



Εικόνα 1.6 γ: Παράδειγμα δικτυωμένου πολυμερούς (PF)



Εικόνα 1.6 δ: Παράδειγμα δενδριμερούς πολυμερούς



Εικόνα 1.6 ε: Παράδειγμα υπερδιακλαδωμένου πολυμερούς

Η δομή του πολυμερούς μορίου παίζει πρωτεύοντα ρόλο στις χαρακτηριστικές ιδιότητες που εμφανίζουν τα υλικά αυτής της κατηγορίας. Το μεγαλύτερο ποσοστό πολυμερών που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι συνθετικά πολυμερή.

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες πολλών απόρροια των τεχνολογικών απαιτήσεων της εποχής μας και για αυτό το λόγο έχουν ένα ευρύ φάσμα χρήσεων και εφαρμογών, από τη βαριά βιομηχανία μέχρι την φαρμακολογία, τη συσκευασία προϊόντων, την αντικατάσταση παραδοσιακών οικοδομικών υλικών, τα μικροκυκλώματα, τη δημιουργία συμπληρωματικών εξαρτημάτων αυτοκινήτων αεροπλάνων και λοιπών μεταφορικών μέσων, την κατασκευή οικιακών συσκευών κ.ά.

Εκμεταλλευόμενοι τις εξαιρετικές ιδιότητες των πολυμερικών υλικών, καθώς και την ικανότητά τους να μεταβάλλουν ή/και να βελτιώνουν συνεχώς τα *μηχανικά*, *θερμικά* και *ηλεκτρονικά* τους χαρακτηριστικά, αναπτύξαμε καινοτόμες εφαρμογές στην δημιουργία ιατρικών εμφυτευμάτων, τεχνητών μοσχευμάτων, στην κατασκευή μικροαισθητήρων πάσης φύσεως (βιομορίων, αερίων κτλ), αλλά και στην βελτιστοποίηση κυψελών καυσίμων (fuel cells).

Σημαντικό ρόλο στην διείδυση των πολυμερικών υλικών στη βιομηχανία, έπαιξε η επιρροή άλλων, ανόργανων και μη, υλικών στις ιδιότητές τους, η οποία οδήγησε στην εφεύρεση και παραγωγή συνθέτων υλικών, τα οποία εμπεριέχουν όλες εκείνες τις επιθυμητές ιδιότητες των πολυμερών υλικών αλλά και τις επιπλέον δικές τους ιδιότητες και ειδικά χαρακτηριστικά.

Μερικά παραδείγματα ιδιοτήτων των πολυμερών είναι τα ακόλουθα:

- η ακαμψία και η ελαστικότητα³
- η θερμική σταθερότητα σε υψηλές κυρίως θερμοκρασίες (για τα θερμά σημεία του κινητήρα ενός αυτοκινήτου)
- η διαχωριστική ικανότητα ουσιών μικρού μοριακού βάρους π.χ στην υδρομεταλλουργία, βιοχημεία κ.λ.π.)
- η ηλεκτρική και οπτική αγωγιμότητα (στην κατασκευή ελαφρών πλαστικών μπαταριών αυτοκινήτου)
- οι φαρμακολογικές ιδιότητες των πολυμερών σε συνδυασμό με τα νανοσύνθετα. (ως μεταφορείς φαρμάκων- drug delivery systems, προσφέροντας ελεγχόμενη απελευθέρωσή τους μέσα στον ανθρώπινο ιστό)

Ένας άλλος τρόπος ταξινόμησης των πολυμερικών υλικών είναι και με βάση την μηχανική απόκρισή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Η συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες επιβάλλει μία συσχέτιση με την μοριακή δομή τους, με αποτέλεσμα την κατάταξη των πολυμερών σε τρεις κατηγορίες: τα θερμοπλαστικά (thermoplastics), τα θερμοσκληρυνόμενα (thermosettings) και τα ελαστομερή (elastomers). Ο διαχωρισμός σε αυτές τις απλές κατηγορίες, σημαίνει πολλά σε πρακτικό επίπεδο, καθώς συνδέεται άμεσα με την μοριακή δομή του πολυμερούς και γενικά για τη φυσική συμπεριφορά του.

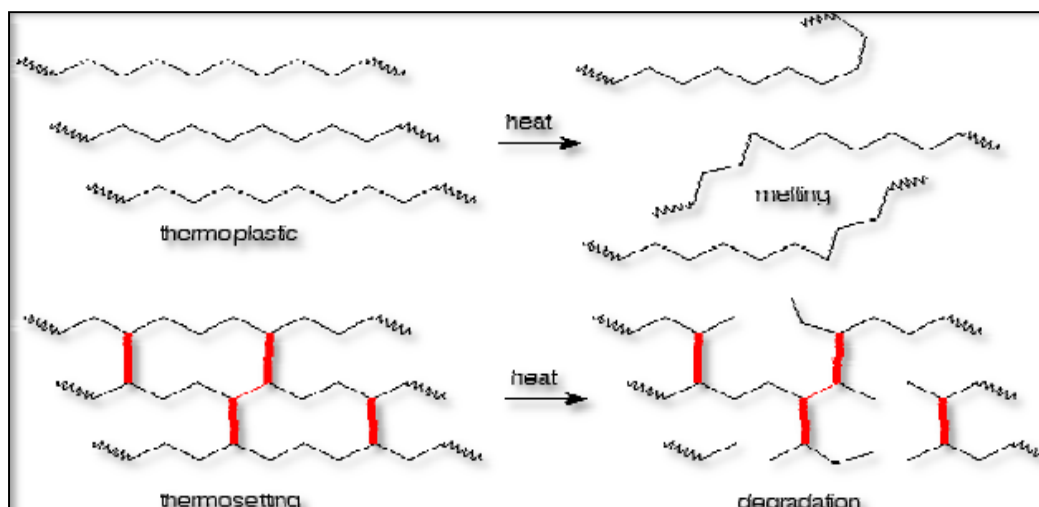
Θερμοπλαστικά: Είναι τα πολυμερή που αποκτούν πλαστικότητα και μορφοποιούνται με την επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό και το πολυμερές μπορεί επανειλημμένα να θερμανθεί και να

³ Κυριάκος, Κ, MSc Thesis, σελ. 4, 2012

μεταβεί στην πλαστική κατάσταση χωρίς καμία χημική μεταβολή. Επίσης τα θερμοπλαστικά τήκονται, διαποτίζονται από διαλύτες και διαλύονται. Τα μόρια τους είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα.

Θερμοσκληρυνόμενα: Είναι τα πολυμερή που στην τελική φάση επεξεργασίας, με την επίδραση της θερμότητας αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Τα μόρια δηλαδή συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους (θεωρητικά υπάρχει ένα μοναδικό τεράστιο μόριο) κι έτσι επιτυγχάνεται υψηλή συνοχή στο πλέγμα, ώστε δεν μπορεί πλέον το πολυμερές να μεταβεί ξανά στην πλαστική περιοχή. Δηλαδή η διαδικασία της θερμοσκληρύνσης είναι μη επαναλήψιμη. Συνήθως είναι υλικά πολύ σκληρά, ανθεκτικά στη θερμότητα, δεν μορφοποιούνται με πλαστικότητα, είναι άτηκτα, αδιάλυτα και διαποτίζονται πολύ λίγο από διαλύτες. Στο σχήμα 1.7 φαίνεται σχηματικά η διαφορά στη δομή ενός θερμοσκληρυνόμενου κι ενός θερμοπλαστικού πολυμερούς, όπως επίσης φαίνεται και η διαφορά στην συμπεριφορά κατά την θερμική αποικοδόμηση (degradation).

Ελαστομερή: Είναι τα πολυμερή που έχουν ανεπτυγμένη την ιδιότητα της ελαστικότητας ελαστομερούς και που εφελκόμενα παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση, με ταχεία και πλήρη επαναφορά όταν παύσει η διεγείρουσα δύναμη. Τα μακρομόρια αυτών των πολυμερών εμφανίζουν μερικές διασταυρούμενες συνδέσεις, που όμως δεν είναι αρκετά εκτεταμένες για να δώσουν πλέγμα. Αυτές οι συνδέσεις παίζουν τον ρόλο ενδιάμεσων γεφυρών που δεν επιτρέπουν την πλαστική παραμόρφωση. Τα ελαστομερή είναι άτηκτα, αδιάλυτα, αλλά διαποτίζονται από διαλύτες.



Εικόνα 1.7: Σύγκριση θερμοπλαστικού και θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς

1.1.4. Η Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (poly-dimethyl-siloxane/PDMS)

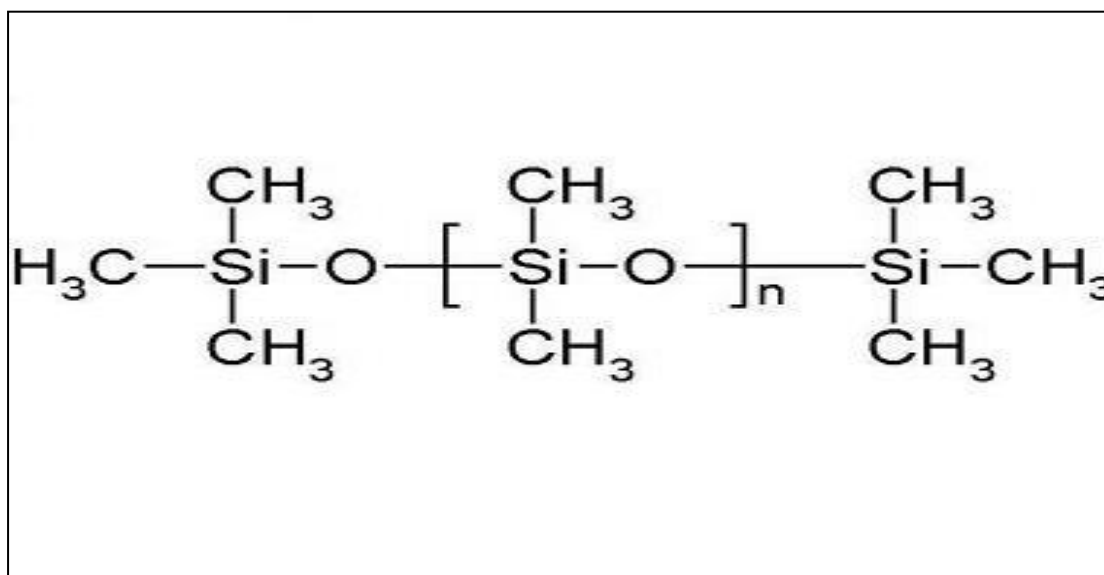
Η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη ή PDMS, είναι ο κυριότερος εκπρόσωπος της οικογένειας των πολυσιλοξανίων (σιλικόνες). Είναι ένα οργανοπυριτικό πολυμερές, δηλαδή η κύρια αλυσίδα του αποτελείται από διαδοχικά άτομα πυριτίου (Si) και οξυγόνου (O), ενώ οι πλευρικές ομάδες του είναι μεθύλια (CH₃) (Εικόνα 1.8). Ο δεσμός πυριτίου-οξυγόνου στην αλυσίδα των πολυσιλοξάνων, εμφανίζει ορισμένα χαρακτηριστικά, όπως η σταθερότητα και η αντίσταση στην οξειδωση, τα οποία καθιστούν τα πολυμερή αυτά ιδιαίτερα ελκυστικά για την θερμική τους σταθερότητα, την αντοχή στην διάβρωση, καθώς και την μεγάλη ευκαμψία

της κύριας αλυσίδας. Για το λόγο αυτό τα υλικά αυτά έχουν πολύ μικρή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, ενώ σε θερμοκρασία δωματίου είναι άμορφα.

Συγκεκριμένα το PDMS έχει θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης περίπου στους -120°C . Επίσης το PDMS και γενικότερα τα πολυσιλοξάνια, εμφανίζουν εξαιρετικές ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες.

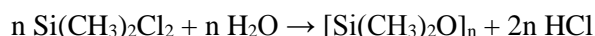
Το βασικό μειονέκτημα του PDMS είναι το ιδιαίτερα μικρό μέτρο ελαστικότητας, το οποίο οφείλεται στην ευκαμψία της κύριας αλυσίδας. Για το λόγο αυτό το PDMS εμφανίζει περιορισμένες μηχανικές αντοχές, καθιστώντας το ακατάλληλο για πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Έτσι, προκειμένου να βελτιωθούν οι μηχανικές ιδιότητές του, συχνά προστίθενται σε αυτό εγκλείσματα, όπως για παράδειγμα διοξειδία μετάλλων (TiO_2 , SiO_2 κ.α.), των οποίων τα υδροξύλια αλληλεπιδρούν με τα οξυγόνα της κύριας αλυσίδας του PDMS σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου, οι οποίοι ενισχύουν μηχανικά το σύνθετο.

Μερικές από τις εφαρμογές του PDMS περιλαμβάνουν τους φακούς επαφής, σιλικονούχα λιπαντικά, προσθετικά υγρά υψηλής θερμικής αγωγιμότητας, γυαλιστικά, καλλυντικά καθώς επίσης χρησιμοποιείται σαν πρόσθετο σε τρόφιμα με τον κωδικό E900 και σαν ρητίνη κατασκευής масκών στην λιθογραφία κατά την κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.



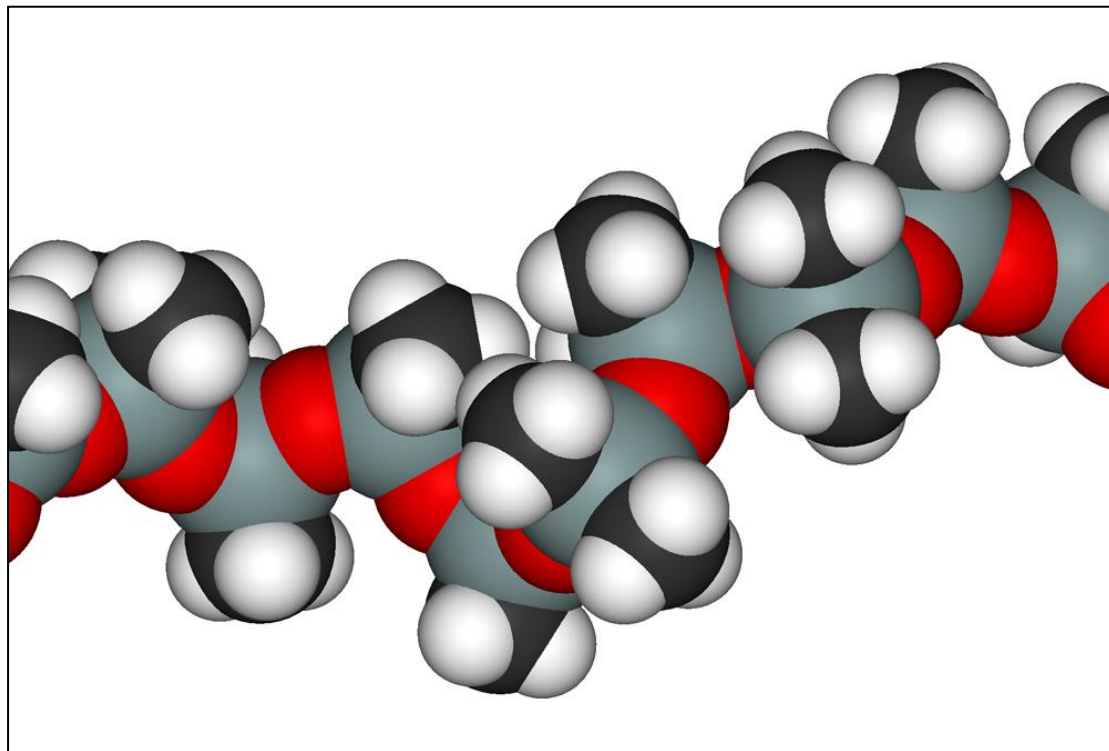
Εικόνα 1.8: Συντακτικός τύπος της πολυδιμεθυλοσιλοξάνης. Είναι εμφανή τα διακλαδιζόμενα διπλά μεθύλια εκατέρωθεν κάθε ατόμου Si.

Η παραγωγή του PDMS σε βιομηχανικό επίπεδο μπορεί να γίνει μέσω της χημικής αντίδρασης:



η οποία όμως οδηγεί στην παραγωγή τοξικών αερίων υδροχλωρίου. Για την παραγωγή PDMS με βιολογικές εφαρμογές έχουν αναπτυχθεί νέες χημικές μέθοδοι που περιλαμβάνουν την χρήση προδρόμων συστατικών πυριτίου χωρίς την παρουσία χλωρίου (αντικαθίσταται με οξικές ομάδες) και τελικά το παραπροϊόν που προκύπτει είναι το σαφώς ασφαλέστερο οξικό οξύ. Επίσης η χρήση προδρόμων ουσιών με περισσότερες οξικές ομάδες και λιγότερα μεθύλια οδηγεί σε δημιουργία σταυροδεσμών (cross-linking) βελτιώνοντας ακόμα

περισσότερο τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς. Επίσης οι μηχανικές ιδιότητες, που αποτελούν το δυνατό σημείο του PDMS λόγω της εξαιρετικής ευελιξίας που του προσδίδει ο δεσμός Si-O στην κύρια αλυσίδα, εξαρτώνται ισχυρά από το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Έτσι όταν το n του χημικού τύπου είναι μικρό το PDMS είναι υγρό ενώ όταν μεγαλώνει το μήκος της αλυσίδας (μεγάλο n) το πολυμερές γίνεται ένα ημι-στερεό, εξαιρετικά ελαστικό υλικό.



Εικόνα 1.9: 3D δομή του μορίου PDMS.

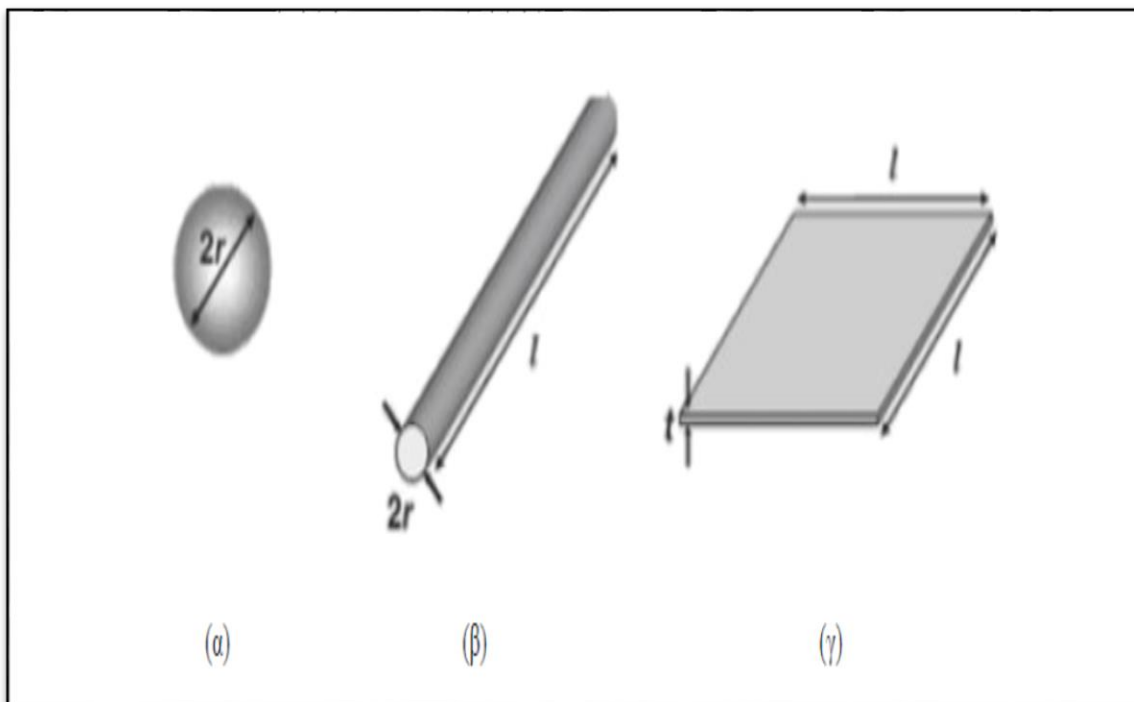
1.2 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

1.2.1. Γενικά

Με τον όρο σύνθετα υλικά αναφερόμαστε στα υλικά εκείνα τα οποία «αποτελούνται από δύο ή περισσότερες διακριτές φάσεις, με διαφορετικές φυσικές ιδιότητες, τα οποία μπορούν να διαχωριστούν με χρήση μηχανικών μεθόδων. Παράγονται με ανάμειξη των επιμέρους υλικών και ελεγχόμενη διασπορά του ενός στο εσωτερικό του άλλου. Συνήθως δεν διαλύονται το ένα στο άλλο και είναι δυνατόν να εντοπιστεί διεπιφάνεια μεταξύ των συστατικών τους»⁴.

⁴ Ψαρράς, 1994

Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο φάσεις: τη μητρική και την ενισχυτική (εγκλείσματα). Η μήτρα περικλείει τα εγκλείσματα και αποτελεί τη φάση του συστήματος, η οποία δίνει την εξωτερική μορφή του σύνθετου. Μπορεί να είναι μεταλλική, κεραμική ή πολυμερική. Η μήτρα ενεργεί ως περιβάλλον και ως συνδετική ύλη για τα εγκλείσματα και συνήθως επηρεάζει την αντοχή του σύνθετου υλικού. Τα εγκλείσματα αποτελούν τα δομικά στοιχεία του σύνθετου και καθορίζουν την εσωτερική του δομή. Μπορεί να εγχέονται είτε σε μορφή κόκκων, είτε σε μορφή ινών, είτε σε μορφή φύλλων.



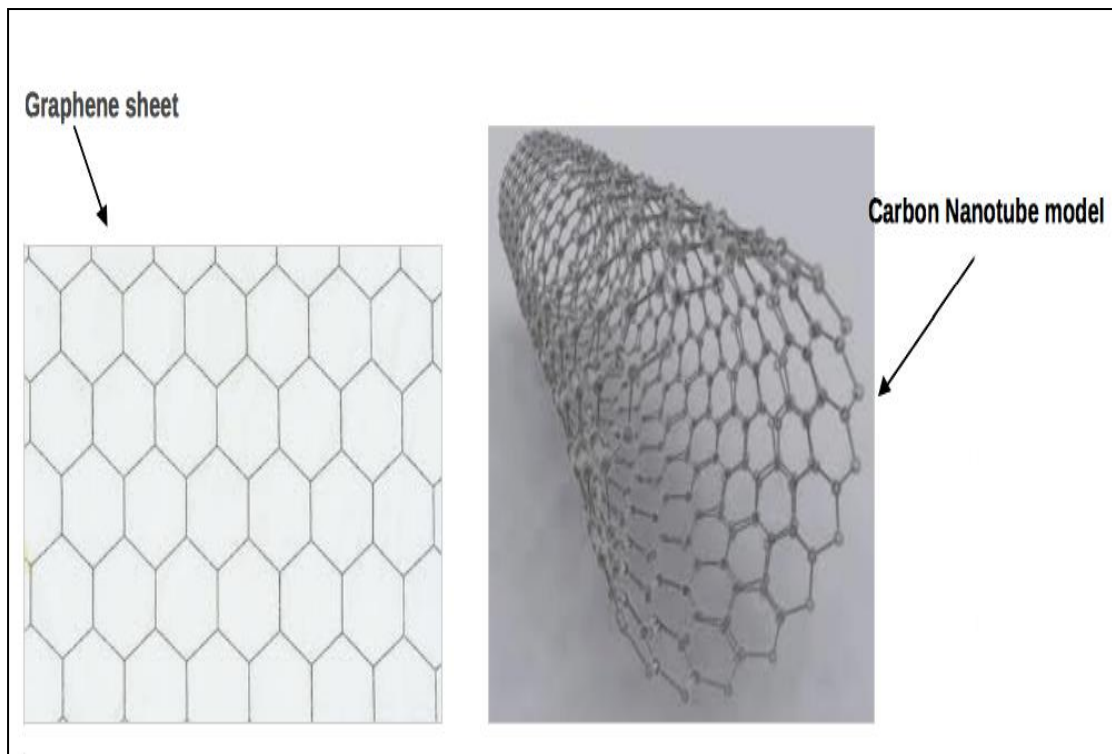
Εικόνα 1.10: Τύποι εγκλεισμάτων: (α) κόκκοι, (β) ίνες και (γ) φύλλα.

1.2.2. Είδη και ιδιότητες νανοεγκλεισμάτων

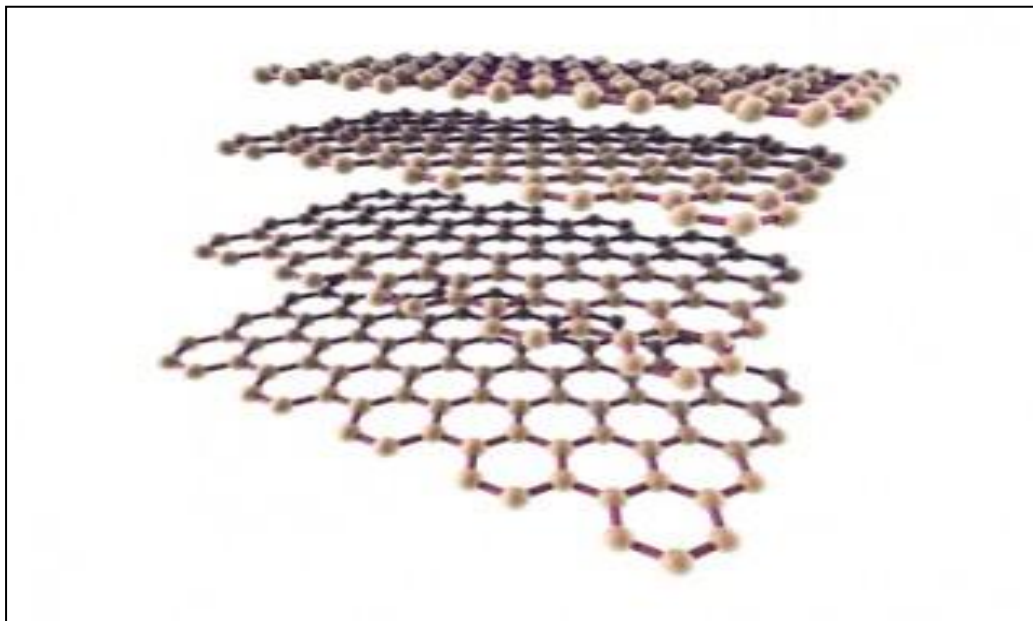
Τα κυριότερα είδη νανοεγκλεισμάτων είναι:

- Αιθάλη και Πυριτία, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά μέσα, αποτελούνται από σφαιρικά σωματίδια (διαστάσεων 10-90 nm), τα οποία συσσωματώνονται σε μόνιμες μεγαλύτερες δομές (20-200 σωματιδίων).
- Κεραμικά νανοσωματίδια, που παρασκευάζονται με τεχνικές διαλύματος-πηκτής Sol-Gel επί τόπου στην πολυμερική μήτρα, όπως η τιτανία, η πυριτία, η αλουμίνα, η ζirkονία κ.ά.. Η τεχνική αυτή παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα καθ' ό,τι πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου και επιτυγχάνεται καλή διασπορά των νανοσωματιδίων. Επίσης, είναι δυνατή η δημιουργία διακλαδιζόμενων πολυμερικών στρωμάτων.

- **Μεταλλικά νανოსωματίδια**, τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως ως αγωγία εγκλείσματα σε νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας. Λόγω της υψηλής δραστηριότητας των μετάλλων τα μεταλλικά νανοςωματίδια έχουν μικρή διάρκεια ζωής και επομένως η σύνθεσή τους και η ενσωμάτωσή τους σε μήτρες απαιτεί συγκεκριμένες και πολυδάπανες μεθόδους και εργαστηριακές συνθήκες.
- **Φυλλόμορφοι πηλοί** οι οποίοι αποτελούνται από ένα μεγάλο αριθμό στρωμάτων πάχους 1 nm, που διατάσσονται σε στοιβάδες, έχοντας ανάμεσα στα στρώματα κατιόντα νατρίου. Προκειμένου να χρησιμοποιηθούν στα νανοσύνθετα υλικά είναι επιθυμητός ο διαχωρισμός των στρωμάτων αυτών, ώστε το πολυμερές να μπορεί να εισχωρήσει ανάμεσα στα στρώματα.
- **Νανοςωλήνες άνθρακα**, οι οποίοι είναι μία μορφή άνθρακα, που προκύπτει από ένα επίπεδο γραφίτη, το οποίο αν τυλιχτεί σχηματίζει έναν σωληνοειδή σχηματισμό (Εικόνα 1.7). Οι σωλήνες είναι διαμέτρου της τάξης των νανομέτρων και εφαρμόζονται υπό μορφή εγκλεισμάτων σε πολυμερικές μήτρες. Παρουσιάζουν δε, ενδιαφέρουσες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.
- **Φουλερένια και POSS**. Το φουλερένιο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα που σχηματίζουν μία σφαιρική δομή (διαμέτρου ~nm), ενώ το POSS έχει τη μορφή κύβου με άτομα πυριτίου στις κορυφές και άτομα οξυγόνου στα μέσα των ακμών. Χρησιμοποιούνται αντίστοιχα σε εφαρμογές βελτίωσης της μηχανικής αντοχής.
- **Κολλοειδής γραφίτης**, ο οποίος εγχέεται σε μορφή πολυεπίπεδων εξαγωνικών σχηματισμών.



Εικόνα 1.11: 3D αναπαράσταση νανοςωλήνων άνθρακα



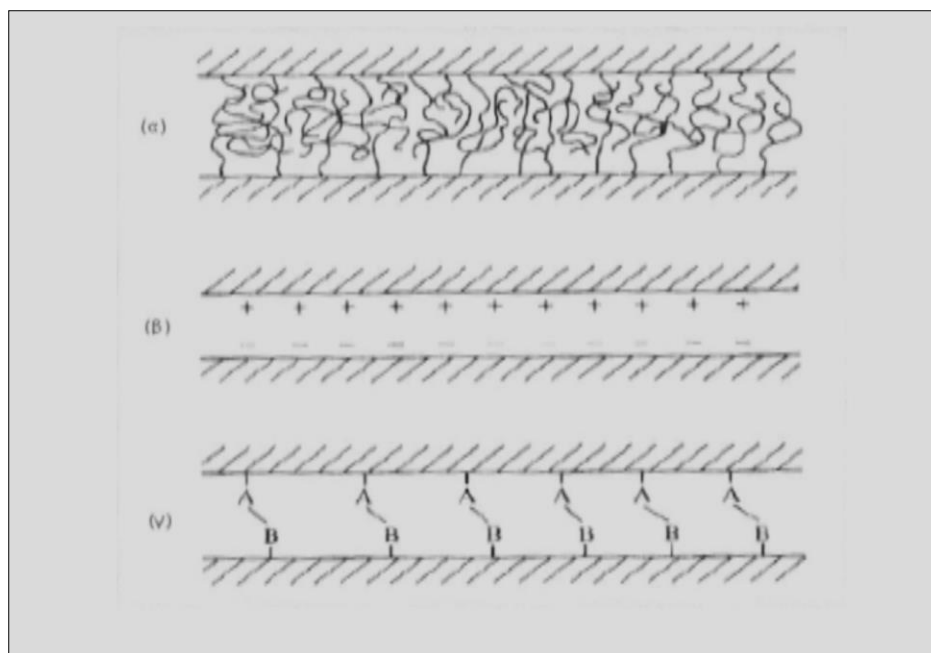
Εικόνα 1.12: Σχηματική αναπαράσταση του γραφενίου (γραφίτη).

Μία σημαντική παράμετρος που επηρεάζει τις ιδιότητες των νανοσύνθετων είναι η καλή έγχυση των εγκλεισμάτων στη μήτρα. Λόγω του μικρού μεγέθους τους, τα νανοσωματίδια έχουν τη τάση να σχηματίζουν μεγαλύτερες δομές, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται αλλοιωμένες ιδιότητες στο σύνθετο. Η πρόσφυσή τους με τη μήτρα γίνεται με τρεις τρόπους: με διάχυση, όπου σχηματίζεται δεσμός μεταξύ δύο πολυμερικών επιφανειών, είτε με ηλεκτροστατική έλξη, όπου εμφανίζονται ελκτικές δυνάμεις μεταξύ αντίθετα φορτισμένων επιφανειών, είτε, τέλος, με χημικό δεσμό, όπου μία χημική ομάδα στην επιφάνεια του εγκλείσματος αλληλεπιδρά χημικά με την αντίστοιχη συζυγή ομάδα της μήτρας⁵. Παρακάτω, στο σχήμα που ακολουθεί, φαίνονται οι τρόποι πρόσφυσης των νανοεγκλεισμάτων.

1.2.3. Παρασκευή νανοσύνθετων υλικών

Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι παρασκευής νανοσύνθετων είναι μέσω διαλύματος, ή με ανάμιξη τήγματος, είτε μέσω πολυμερισμού επί τόπου (in situ) ή ακόμα και με την παρασκευή νανοσωματιδίων επί τόπου στην μήτρα. Στην πρώτη περίπτωση, έχουμε ξεχωριστή παρασκευή των εγκλεισμάτων και ανάμιξη με ένα διάλυμα πολυμερικής μήτρας είτε με μηχανική ανάδευση ή με υπερήχους. Στη μέθοδο της ανάμιξης τήγματος, τα νανοσωματίδια αναμιγνύονται με το τήγμα του πολυμερούς και ύστερα από θερμική επεξεργασία προκύπτει το νανοσύνθετο. Στον in situ πολυμερισμό, τα νανοσωματίδια διασπείρονται στο μονομερές και στη συνέχεια γίνεται ο πολυμερισμός της μήτρας παρουσία των νανοσωματιδίων. Τέλος, στην μέθοδο ανάπτυξης των νανοσωματιδίων επί τόπου μέσα στην πολυμερική μήτρα, κύριος εκπρόσωπος είναι η τεχνική λύματος-πηκτής (Sol-Gel), όπου επιτυγχάνεται πολύ καλή διασπορά του εγκλείσματος

⁵ Νταπέϊ, Τ, 2012, σελ. 5



Εικόνα 1.13: Τρόποι πρόσφυσης νανοεγκλεισμάτων στη μήτρα (α) ενδοδιάχυση, (β) ηλεκτροστατική έλξη και (γ) χημικός δεσμός.

Γενικά, για τα νανοςύνθετα υλικά δεν υπάρχει κάποια συγκεκριμένη θεωρία ή μοντέλο που να μπορεί να περιγράψει ή να προβλέπει τις ιδιότητες τους, καθώς οι θεωρίες που ισχύουν για τα παραδοσιακά σύνθετα υλικά δεν επεκτείνονται στην περίπτωση των νανοςύνθετων. Αυτό οφείλεται κυρίως σε φαινόμενα μεγέθους (ή φαινόμενα κλίμακας) και στην τροποποίηση των ιδιοτήτων του πολυμερούς κοντά στις διεπιφάνειες της μήτρας και του εγκλείσματος. Όταν μιλάμε για φαινόμενα μεγέθους, αναφερόμαστε στις πολύ μικρές διαστάσεις του εγκλείσματος και αφορά στην εμφάνιση νέων ιδιοτήτων στο υλικό λόγω των νανοςωματιδίων, τις οποίες δεν εμφανίζει το ίδιο υλικό όταν το έγκλεισμα είναι σε μεγαλύτερες διαστάσεις.

Σχετικά με την τροποποίηση των ιδιοτήτων των πολυμερών κοντά στις διεπιφάνειες, αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων, αυξάνεται το συνολικό εμβαδό της διεπιφάνειας μήτρας-εγκλείσματος. Έτσι η πολυμερική αλυσίδα επηρεάζεται σε μεγαλύτερο βαθμό από την παρεμβολή των εγκλεισμάτων με αποτέλεσμα οι ιδιότητες του τροποποιημένου διεπιφανειακού πολυμερούς να ρυθμίζουν τις ιδιότητες του νανοςύνθετου. Και εξαιτίας του μεγάλου λόγου επιφάνειας/όγκου των εγκλεισμάτων, παρατηρείται σημαντική μεταβολή των ιδιοτήτων του νανοςύνθετου πολυμερούς με μικρά ποσοστά εγκλεισμάτων.⁶

⁶ Φραγκιαδάκης Δ., 2006

1.3. ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΒΑΣΗ

1.3.1. Γενικά

Η υαλώδης μετάβαση είναι μία μετάπτωση της άμορφης ύλης, η οποία παρατηρείται όταν το υλικό δεν αποκρίνεται με τον ίδιο τρόπο στην αλλαγή της θερμοκρασίας. Με άλλα λόγια, όταν ψύχουμε ένα άμορφο υλικό και αυτό δεν κρυσταλλωθεί, τότε με περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας, το υλικό από την κομμώδη φάση μεταβαίνει στην υαλώδη φάση. Έτσι, για μια συγκεκριμένη τιμή της θερμοκρασίας, από εύκαμπτο και μηχανικά εύπλαστο, γίνεται άκαμπτο (γυαλί). Η τιμή της θερμοκρασίας που συντελείται αυτή η μετάβαση, ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g και ο υπολογισμός της είναι σπουδαίος για την κατανόηση της φυσικής συμπεριφοράς των πολυμερών.

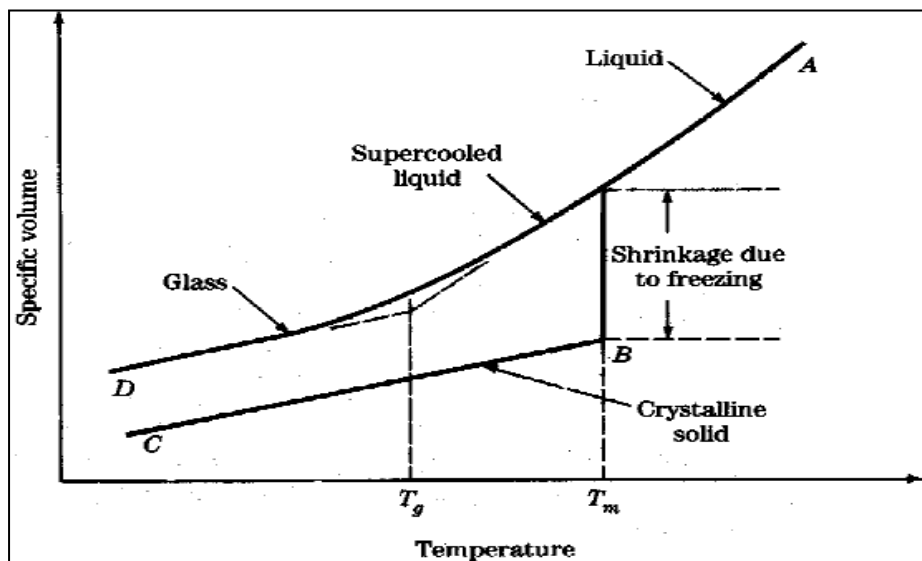
Παρόλο που αναφέρουμε μία τιμή για την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, οι μεταβολές αυτές παρατηρούνται σε μια περιοχή θερμοκρασιών γύρω από την τιμή της T_g , η οποία εξαρτάται άμεσα από τον ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει γιατί όσο πιο γρήγορα μεταβάλλεται η θερμοκρασία, το υλικό δεν προλαβαίνει να ακολουθήσει τις αλλαγές και η μετάπτωση θα εμφανίζεται σε άλλη θερμοκρασία σε σχέση με την τιμή που θα είχε αν η θερμοκρασία μεταβαλλόταν πιο αργά. Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητο όταν αναφέρεται η τιμή της T_g , αυτή να συνοδεύεται από τους ρυθμούς ψύξης και θέρμανσης που αυτή παρατηρήθηκε⁷.

Η υαλώδης μετάβαση (glass transition) αποτελεί ένα από τα πιο πολυσυζητημένα θέματα στην επιστήμη των πολυμερών, καθώς παίζει ζωτικό ρόλο στην κατανόηση της συμπεριφοράς των πολυμερών και συνδέεται άμεσα με τις μακροσκοπικές ιδιότητές του. Έχει τις ρίζες της στην μικροσκοπική κίνηση των αλυσίδων και εμφανίζεται μακροσκοπικά σαν μία μετάβαση του υλικού, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, από μία πλαστική περιοχή σε μία ιξωδοελαστική. Δηλαδή από μία θερμοκρασιακή περιοχή όπου το πολυμερές είναι σκληρό και άκαμπτο, σε μία περιοχή όπου η συμπεριφορά του προσωμοιάζει την συμπεριφορά ενός υγρού με πολύ μεγάλο ιξώδες.

Η εκκίνηση για την μελέτη του φαινομένου της υαλώδους μετάβασης πρέπει να ξεκινήσει από την μελέτη ενός διαγράμματος όγκου συναρτήσει της θερμοκρασίας [$V(T)$] (σχήμα 1.14). Ξεκινώντας από τις μεγάλες θερμοκρασίες, το υλικό είναι στην αέρια φάση (gas) και καθώς ψύχεται παρατηρείται η πρώτη μεταβολή φάσης σε θερμοκρασία βρασμού (T_b), η οποία αντιστοιχεί σε μία αλλαγή στην κλίση του διαγράμματος (απότομη ή μη). Η μεταβολή αυτή είναι η μετάβαση από την αέρια στην υγρή φάση και είναι μία μετάβαση η οποία συντελείται για όλα τα υλικά, ανεξάρτητα του ρυθμού ψύξης. Ψύχοντας ακόμα περισσότερο, το υλικό συνεχίζει να συστέλλεται φτάνοντας σε μία κρίσιμη θερμοκρασία όπου συντελείται μία μετάβαση από την υγρή στην στερεά φάση. Αυτή η μετάβαση έχει δύο «επιλογές» να εξελιχθεί:

⁷ Νταπέϊ, Τα, 2012, σελ. 10, 11

- Ασυνεχώς προς ένα κρυσταλλικό στερεό (στο σχήμα ο δρόμος: A B C)
- Συνεχώς προς ένα άμορφο στερεό (ύαλος) (στο σχήμα ο δρόμος: A D).



Εικόνα 1.14: Διάγραμμα (ειδικού) όγκου συναρτήσει θερμοκρασίας για ένα τυχαίο υλικό

Η μετάβαση αυτή λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία τήξης (melting temperature). Το «άλμα» το οποίο αντιστοιχεί στην ασυνέχεια της μετάβασης αυτής είναι στην πραγματικότητα η μείωση όγκου που παρατηρείται λόγω της ψύξης, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.13. Για να συμβεί αυτή η μετάβαση προς την κρυσταλλική φάση απαιτούνται γενικά αργοί ρυθμοί ψύξης. Αντίθετα, αν ο ρυθμός είναι αρκετών γρήγορος, τότε το υλικό περνάει από την θερμοκρασία χωρίς να παρατηρηθεί κάποια μεταβολή και η υγρή φάση παραμένει μέχρι μία μικρότερη θερμοκρασία (θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης / glass transition temperature, T_g) στην οποία λαμβάνει χώρα το δεύτερο σενάριο στερεοποίησης και το οποίο οδηγεί σε μία άμορφη κατάσταση της ύλης, η οποία ονομάζεται υαλώδης (glassy state). Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι και τα δύο σενάρια στερεοποίησης, αν και οδηγούν σε διαφορετική τελική κατάσταση, δίνουν σαν τελικό αποτέλεσμα ένα στερεό το οποίο φέρει όλα εκείνα τα στοιχειώδη χαρακτηριστικά που θα περίμενε κανείς από ένα στερεό. Μετά την στερεοποίηση και οι δύο καμπύλες έχουν σχεδόν ίση κλίση, αντανακλώντας έτσι την μικρή θερμική διαστολή που χαρακτηρίζει την στερεά φάση. Βέβαια ανάμεσα στις δύο αυτές φάσεις, την κρυσταλλική και την υαλώδη (άμορφη), παρατηρούνται και σημαντικές διαφορές. Η πρώτη και σημαντικότερη είναι η φύση της μικροσκοπικής, σε ατομική κλίμακα, δομής. Το κρυσταλλικό στερεό επιδεικνύει τάξη (περιοδικότητα) μακράς εμβέλειας στην διάταξη των ατομικών μονάδων. Αντίθετα στα άμορφα στερεά απουσιάζει αυτή η τάξη μακράς εμβέλειας, με αποτέλεσμα να υπάρχει τοπολογική (γεωμετρική) αταξία στη δομή τους, δηλαδή τυχαιότητα στη θέση των μονάδων. Υπό αυτό το πρίσμα, αποκτά εξήγηση και το γεγονός ότι η κρυσταλλική φάση απαιτεί μικρό ρυθμό ψύξης για να εμφανιστεί. Εάν ο ρυθμός είναι αρκετά αργός, τα άτομα/μόρια του υλικού προλαβαίνουν να λάβουν τις αυστηρά καθορισμένες θέσεις που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική φάση. Αντίθετα, αν ο ρυθμός είναι πολύ γρήγορος τα μόρια «παγώνουν» σε σχεδόν τυχαίες θέσεις οδηγώντας τελικά σε μία άμορφη κατάσταση.

Η επίδραση της διαδικασίας ψύξης στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι σημαντική. Ειδικότερα, καθώς η διαδικασία συντελείται σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (μικρότερος ρυθμός ψύξης), η T_g εμφανίζεται σε μικρότερες θερμοκρασίες. Η εξάρτηση αυτή της T_g από τον ρυθμό ψύξης δηλώνεται συχνά σαν $T_g(dT/dt)$, δηλαδή η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης παύει να αντιμετωπίζεται σαν μία μονοσήμαντη θερμοκρασία και πλέον γίνεται λόγος για μία περιοχή θερμοκρασιών. Αυτή η εξάρτηση από τον ρυθμό ψύξης οφείλεται στο γεγονός ότι η θερμοκρασία επηρεάζει την μέση τιμή του χρόνου αποκατάστασης (τ), ο οποίος είναι στην πραγματικότητα ο χρόνος που χρειάζονται τα μόρια του υλικού να λάβουν την τελική θέση τους κατά την στερεοποίηση. Η ποσότητα $1/\tau$, την οποία θα αναλύσουμε ευθύς αμέσως, είναι ο ρυθμός με τον οποίο συντελείται αυτό το «πάγωμα» των μορίων κατά την ψύξη. Με την μεταβολή της θερμοκρασίας η ποσότητα $1/\tau$ αλλάζει δραματικά. Το γεγονός ότι γίνεται λόγος για «μέση τιμή» του χρόνου αποκατάστασης υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει κάποια μονοσήμαντη τιμή για το τ , αλλά ένα φάσμα τιμών, το οποίο εν συνεχεία επηρεάζει και την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

Τα στερεά που προκύπτουν, όμως, είναι είτε εξ ολοκλήρου κρυσταλλικά είτε τελείως άμορφα. Στην πραγματικότητα όμως πολλά πολυμερή κατά την διαδικασία της ψύξης αποκτούν κρυσταλλικότητα σε ένα ποσοστό του όγκου τους ενώ το υπόλοιπο μέρος μένει άμορφο. Για το λόγο αυτό ονομάζονται ημικρυσταλλικά και όπως προκύπτει από τα παραπάνω, το ποσοστό της κρυσταλλικότητας σε κάθε περίπτωση είναι ισχυρά εξαρτώμενη από την θερμοκρασία μεταβλητή. Πιο συγκεκριμένα, καθώς μειώνεται ο ρυθμός ψύξης αυξάνεται το ποσοστό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς. Εκτός όμως από την διαδικασία ψύξης υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την εμφάνιση κρυσταλλικότητας και τον βαθμό αυτής και οι οποίοι έχουν να κάνουν με την μικροδομή του πολυμερούς (δομή αλυσίδων, μέγεθος πλευρικών ομάδων, στερεοταξική δομή κ.α.). Κλείνοντας, να σημειωθεί ότι ο όρος άμορφο στερεό είναι γενικότερος και μία κατηγορία του αποτελούν τα στερεά που είναι στην υαλώδη φάση. Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό αυτών των στερεών είναι ότι προκύπτουν από ψύξη τήγματος και για τον λόγο αυτό αποτελούν μία ξεχωριστή κατηγορία αμόρφων.

1.3.2. Θεωρίες Υαλώδους Μετάβασης

A. Θεωρίες ελεύθερου όγκου

Η μοριακή κινητικότητα στην στερεά κατάσταση είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ύπαρξη κενών θέσεων ή ατελειών όπως ονομάζονται. Έτσι η μετακίνηση των μορίων του υλικού σε κενές θέσεις σημαίνει αυτόματα την ανταλλαγή θέσεων μεταξύ μορίου και κενού-οπής. Προχωρώντας στα μακρομόρια ενός πολυμερούς είναι ασφαλές να υποτεθεί ότι η μετακίνηση ενός ολόκληρου τμήματος αλυσίδας μέσα στην μοριακή διαμόρφωση προϋποθέτει την ύπαρξη μίας τοπολογίας κενού τέτοιας ώστε να επιτρέπεται η κίνηση. Με πιο απλά λόγια να υπάρχει αρκετός ελεύθερος χώρος ή αλλιώς αρκετός *ελεύθερος όγκος* (*free volume* V_f) στο υλικό ώστε να λάβουν χώρα οι αντίστοιχες κινήσεις ολόκληρων αλυσίδων ή τμημάτων αυτών. Επομένως οι μοριακές κινήσεις στο υλικό πραγματοποιούνται με ανακατανομή του ελεύθερου όγκου, η οποία όμως δεν συνοδεύεται από μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας. Για να είναι όμως δυνατή μία μοριακή κίνηση θα πρέπει να έχει πρόσβαση σε ελεύθερο όγκο V_f μεγαλύτερο από μία κρίσιμη τιμή v_f^* . Σύμφωνα με τα παραπάνω μπορεί να υποτεθεί ότι η

πιθανότητα να συμβεί το φαινόμενο, και επομένως η συχνότητα των μοριακών κινήσεων είναι

$$1/\tau \sim e^{\left(\frac{Nvf^*}{Vf}\right)} \quad (1.1)$$

όπου N ο αριθμός των μορίων και τ είναι ο χρόνος αποκατάστασης. Η εξίσωση αυτή ταυτίζεται με την εμπειρική εξίσωση του Doolittle, η οποία είχε προκύψει κατά την μελέτη της εξάρτησης του ιξώδους από τον ελεύθερο όγκο. Η εκθετική μορφή της εκφράζει ότι μία μικρή μείωση του ελεύθερου όγκου κατά την ψύξη αντιστοιχεί σε μία δραματική μείωση της μοριακής κινητικότητας, που είναι υπεύθυνη για την υαλώδη μετάβαση. Η εξίσωση 1.1 οδηγεί στην εξίσωση Williams-Landel-Ferry (WLF) η οποία είναι πολύ σημαντική στην επιστήμη των πολυμερών. Η εξίσωση WLF είναι

$$\log a_T = \frac{C_1(T-T_g)}{C_2+(T-T_g)} \quad (1.2)$$

και συνδέει τον συντελεστή θερμικής διαστολής a_T με την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και την θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το υλικό. Προκύπτει επομένως ότι η περιοχή της υαλώδους μετάβασης και τα χαρακτηριστικά του υλικού που αναπτύσσονται σε αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή, καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την μετέπειτα εξέλιξη της συμπεριφοράς του υλικού καθώς ο ελεύθερος όγκος στην υαλώδη μετάβαση προκύπτει να είναι μία σταθερά του υλικού. Τα C_1 και C_2 είναι σταθερές με τιμές $C_1 = -8.86$, $C_2 = 101.6$.

B. Κινητικές Θεωρίες

Το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης παρουσιάζει και έναν κινητικό χαρακτήρα, καθώς πρέπει να ληφθεί υπόψη η παράμετρος του χρόνου. Από την εξίσωση WLF (1.2) προκύπτει ότι μεταβάλλοντας τον χρόνο εκτέλεσης ενός πειράματος κατά έναν παράγοντα 10 κοντά στην περιοχή της T_g τότε η θερμοκρασία εμφάνισης του φαινομένου θα αλλάξει κατά 3°C . Για ακόμα μεγαλύτερες μεταβολές παρατηρείται σημαντικότερη επίδραση στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Επομένως η κινητική θεωρία ορίζει την T_g σαν την θερμοκρασία στην οποία ο χρόνος που χρειάζεται για να συμβεί το φαινόμενο (χρόνος αποκατάστασης τ) είναι συγκρίσιμος (σε τάξη μεγέθους) με τον χρόνο εκτέλεσης του πειράματος. Η θεωρία αυτή ενδιαφέρεται για τον ρυθμό που το σύστημα προσεγγίζει την κατάσταση ισορροπίας, λαμβάνοντας υπόψη τις σχετικές κινήσεις κενών χώρων (οπών) και μορίων. Είναι σε θέση να παρέχει ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με την θερμοχωρητικότητα πάνω και κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Επίσης εξηγεί ικανοποιητικά την μεταβολή των $6-7^\circ\text{C}$ που παρατηρείται για κάθε μεταβολή της τάξης του 10 στην χρονική κλίμακα του πειράματος.

Γ. Θερμοδυναμική Θεωρία

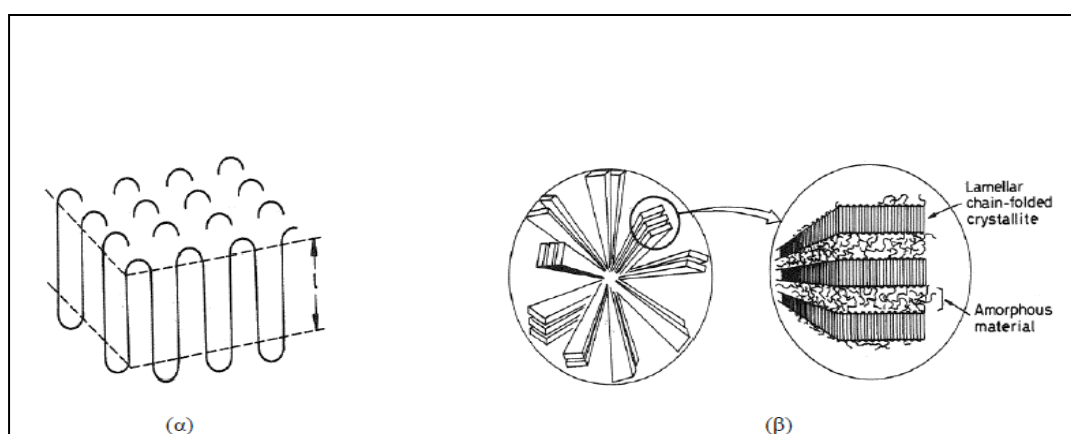
Οι Gibbs και Di Marzio προβλέπουν ότι στο όριο που ο χρόνος ψύξης τείνει στο μηδέν (ο πραγματικός χρόνος τείνει στο άπειρο) συμβαίνει σε μία κρίσιμη θερμοκρασία T_K μία δεύτερης τάξης θερμοδυναμική μετάβαση με καθαρά θερμοδυναμικό χαρακτήρα και η οποία οδηγεί σε κατάσταση απόλυτης ισορροπίας. Η θερμοκρασία αυτή T_K ονομάζεται από μερικούς σαν «πραγματική» θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και είναι περίπου 50°C

χαμηλότερα από την θερμοκρασία T_g που προκύπτει από τις μετρήσεις σε πραγματικούς χρόνους.

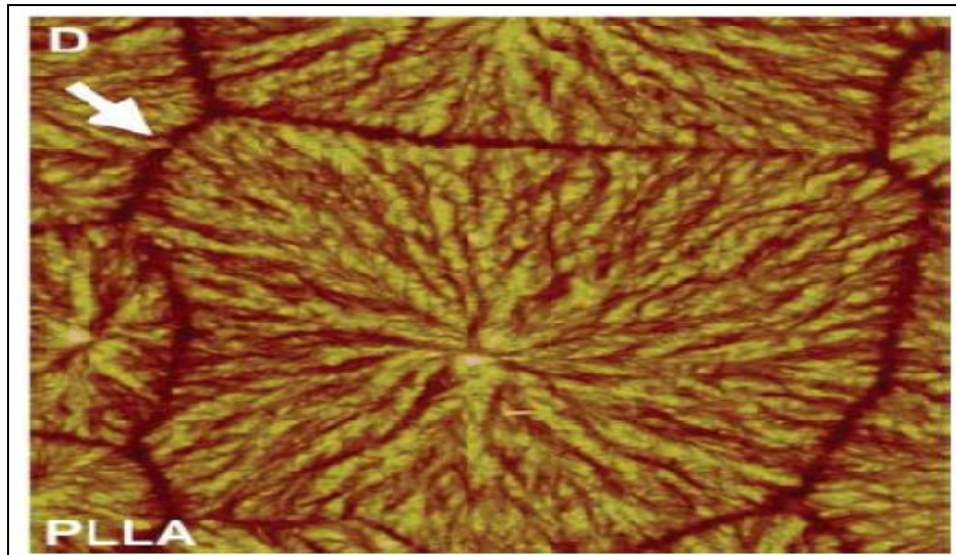
Κάθε μία από τις προαναφερθείσες θεωρίες προσεγγίζει το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης από την δική της οπτική γωνία. Είναι γενικώς αποδεκτό ότι το φαινόμενο αυτό δεν έχει εξηγηθεί πλήρως μέχρι τώρα και μόνον εμπειρικές προσεγγίσεις και συμβάσεις μπορούν να γίνουν για τον υπολογισμό, σε πειραματικό επίπεδο, της T_g .

1.4. ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

Ένα άμορφο υλικό σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από την θερμοκρασία τήξης, έχει τη δυνατότητα να κρυσταλλωθεί. Επειδή τα πολυμερή αποτελούνται από μακριές αλυσίδες με πολύπλοκη μοριακή δομή, δεν είναι δυνατή η δημιουργία απόλυτα περιοδικών δομών, άρα και η ανάπτυξη κρυστάλλων σε όλο τον όγκο του υλικού. Δηλαδή, τα πολυμερή δεν κρυσταλλώνονται 100% και υπάρχουν και άμορφες περιοχές. Για το λόγο αυτό, ορίζουμε το βαθμό κρυσταλλικότητας X_c του πολυμερούς, ο οποίος εκφράζει το πόσο έχει κρυσταλλωθεί ένα πολυμερές. Βέβαια, η κρυστάλλωση των πολυμερών εξαρτάται άμεσα από τον ρυθμό με τον οποίο μεταβάλλεται η θερμοκρασία, μιας και όσο πιο αργή είναι η μεταβολή, η πολυμερική αλυσίδα προλαβαίνει να διαταχθεί σε κρυστάλλους και επομένως αυξάνεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Ένας τρόπος υπολογισμού του βαθμού κρυσταλλικότητας είναι μέσω της ενθαλπίας τήξεως. Ο σχηματισμός των κρυστάλλων περιγράφεται ικανοποιητικά από το μοντέλο της αναδιπλούμενης αλυσίδας, σύμφωνα με το οποίο καθώς μειώνεται (ή αυξάνεται, κατά την ψυχρή κρυστάλλωση) η θερμοκρασία του άμορφου πολυμερούς πρώτα δημιουργούνται οι πυρήνες κρυστάλλωσης και στη συνέχεια γύρω από αυτούς γίνεται η ανάπτυξη των κρυστάλλων με πολλαπλή αναδίπλωση της αλυσίδας, σχηματίζοντας κρυσταλλίτες υπό μορφή ελασμάτων. Η συνηθέστερη δομή των κρυσταλλιτών στα πολυμερή, είναι η δομή του σφαιρουλίτη, ο οποίος εξαπλώνεται ακτινικά και προς τις τρεις διαστάσεις γύρω από τον πυρήνα κρυστάλλωσης.



Εικόνα 1.15: (α) προσομοίωση αναδιπλούμενης αλυσίδας και (β) ανάπτυξη κρυσταλλιτών γύρω από πυρήνα κρυστάλλωσης στη δομή σφαιρουλίτη



Εικόνα 1.16: Εικόνα σφαιρουλίτη από οπτικό μικροσκόπιο. Το βέλος δείχνει την συνοριακή περιοχή μεταξύ δύο γειτονικών σφαιρουλιτών.

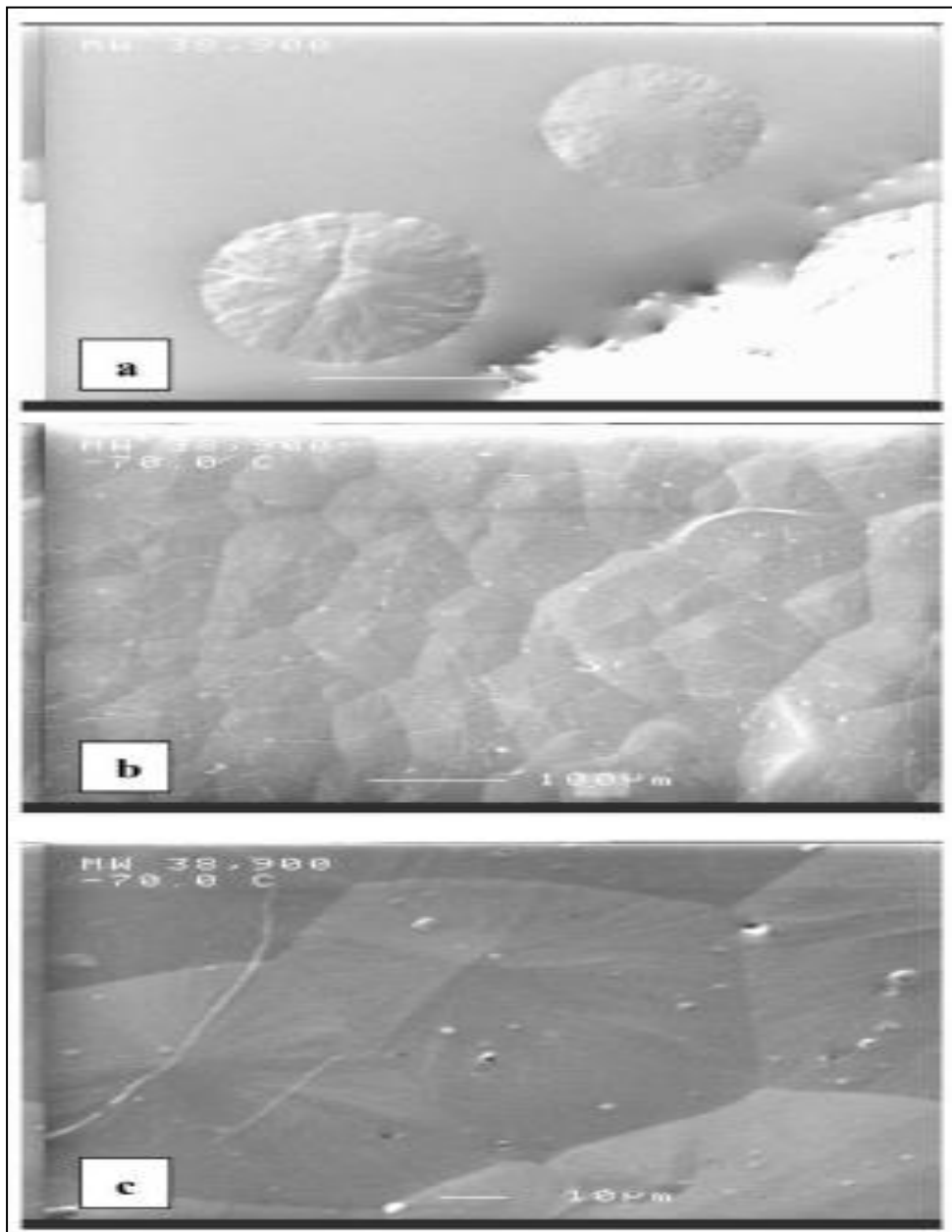
Με την κρυστάλλωση αναπτύσσεται ή αυξάνει η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Η κρυστάλλωση μπορεί να γίνεται από τήγμα πολυμερούς κατά την απόψυξή του, από πυκνό ή αραιό διάλυμα κατά την εξάτμιση του διαλύτη⁸. Όταν η κρυστάλλωση γίνεται από τήγμα πολυμερούς τα επί μέρους φυλλίδια των αναδιπλωμένων αλυσίδων γίνονται πυκνότερα και αναπτύσσονται σφαιρικές κρυσταλλικές περιοχές, οι οποίες ονομάζονται σφαιρουλίτες. Αυτοί αναπτύσσονται στις τρεις διαστάσεις μέχρις ότου έλθουν σε επαφή με γειτονικούς σφαιρουλίτες. Η μορφή αυτή είναι η κύρια οδός κρυστάλλωσης των συνθετικών πολυμερών από ψύξη τήγματος. Οι σφαιρουλίτες δεν είναι μονοκρύσταλλοι, αλλά είναι μονοκρυσταλλικές σφαιρομορφές περιοχές με διάμετρο μεταξύ 0.1 μm- 1 cm ή και περισσότερο. Εάν υπάρχει υψηλή συγκέντρωση πυρήνων κρυστάλλωσης, τότε αναπτύσσεται δομή λεπτών κρυστάλλων και το υλικό είναι σχετικά διαφανές. Αντίθετα αν υπάρχει μικρός μόνο αριθμός πυρήνων κρυστάλλωσης, τότε αναπτύσσονται περισσότερο ακανόνιστες δομές και το υλικό θα είναι αδιαφανές. Στο σχήμα 1.16 φαίνεται μία περιοχή σφαιρουλιτών σε ένα κρυσταλλικό πολυμερές (το PLLA-poly(L-lactide)) όπως φαίνεται στο οπτικό μικροσκόπιο.

Όταν πάλι η κρυστάλλωση γίνεται από αραιό διάλυμα πολυμερούς σε διαλύτη, δεν έχουμε δημιουργία σφαιρουλιτών, αλλά μονοκρυστάλλων. Αυτοί μπορούν να νοηθούν σαν πλακίδια διαφόρων γεωμετρικών σχημάτων (π.χ. ρομβοεδρικών), το οποίο σχήμα εξαρτάται από το πολυμερές το οποίο κρυσταλλώνεται. Το πάχος των πλακιδίων αυτών είναι 5-10 nm.

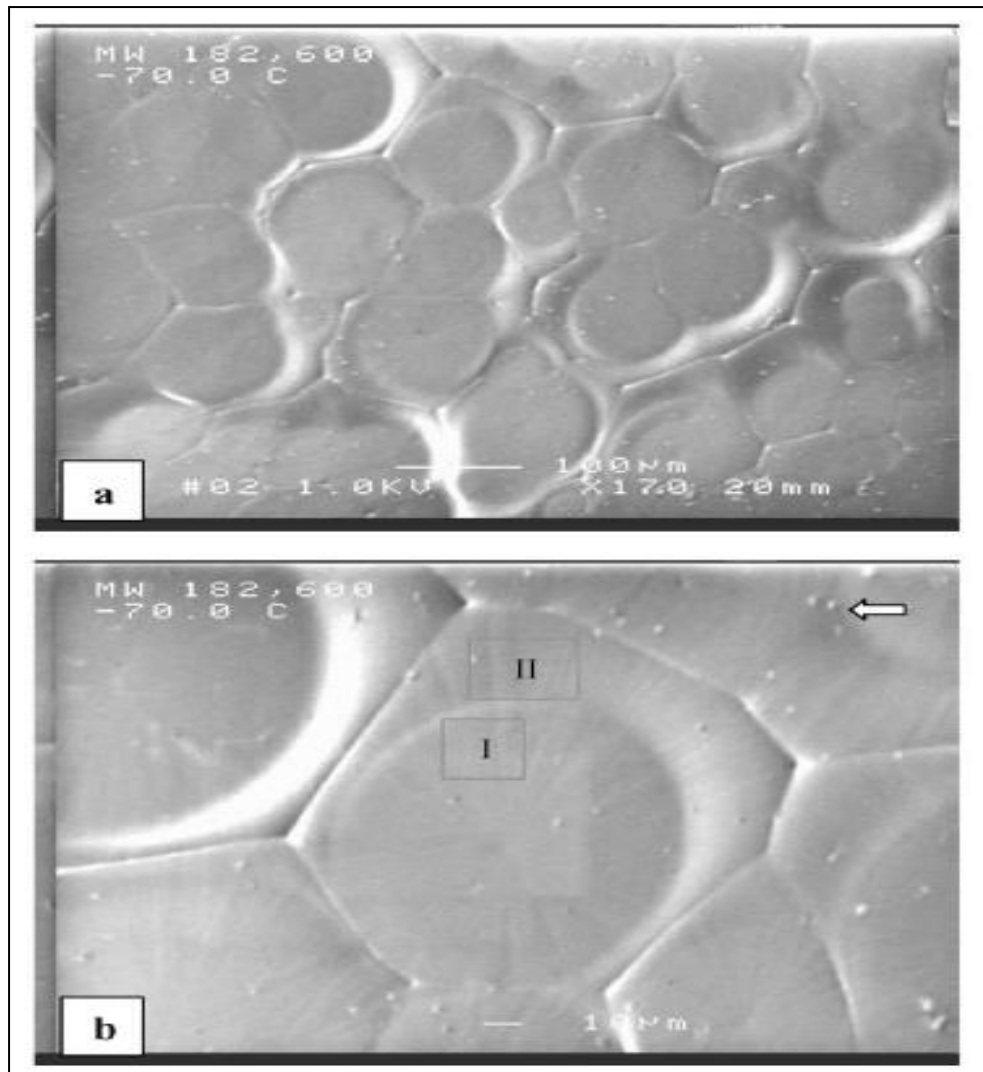
Παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες κρυστάλλωσης μορίων PDMS δύο μοριακών βαρών: $M_r = 38,900$ (PDMS-1) και $M_r = 182,000$ (PDMS-2)⁹

⁸ Κυριάκος, Κ, 2012, σελ. 14

⁹ Sundarajan, P, R, 2002



Εικόνα 1.17: Εικόνες SEM από την κρυστάλλωση του PDMS-1, (a) στην αρχική φάση στους -70°C , (b) σε μεγέθυνση ($100\mu\text{m}$) στους -70°C και (c) σε μεγαλύτερη μεγέθυνση ($10\mu\text{m}$) στους -70°C .



Εικόνα 1.18: Εικόνες SEM από την κρυστάλλωση του PDMS-2, (a) σε μεγέθυνση (100μm) στους -70°C και (b) σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (10μm) στους -70°C. Το βέλος στην κάτω εικόνα δείχνει τους πυρήνες κρυστάλλωσης.

➤ **Ομογενής και ετερογενής κρυστάλλωση.**

Ομογενής κρυστάλλωση ή αυτοκρυστάλλωση συμβαίνει όταν το πρώτο στάδιο του φαινομένου, δηλαδή η δημιουργία πυρήνων κρυστάλλωσης (πυρήνωση), σχετίζεται μόνο με το ίδιο το πολυμερές.

Ετερογενής (εξωγενής) κρυστάλλωση συμβαίνει όταν διάφοροι εξωτερικοί παράγοντες (όπως π.χ. νανοσωματίδια) δημιουργούν πυρήνες κρυστάλλωσης γύρω από τους οποίους το πολυμερές κρυσταλλώνεται.

Κεφάλαιο 2.

Τα υλικά του πειράματος

2.1. ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ-ΚΩΔΙΚΟΙ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

2.1.1. Γενικά στοιχεία.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμά μας ήταν τριών ειδών: πρώτον, ένα πολυμερές υλικό που χρησίμευσε ως πολυμερική μήτρα. Το υλικό αυτό ήταν η πολύ-διμεθυλο-σιλοξάνη (PDMS), η οποία χορηγήθηκε σε δύο διαφορετικά μοριακά βάρη και βαθμούς πολυμερισμού, με τις κωδικές ονομασίες PDMS-400 ($M_r=5700$, $dp^{10}=75$) και PDMS-50 ($M_r=2970$, $dp=38$).

Τα διαλύματα αυτά του πολυμερούς προσροφήθηκαν πάνω σε κολλοειδή γραφίτη (colloidal graphite, CG) καθώς επίσης και σε νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων δύο ειδών (Multi Wall Carbon Nano-tubes, MWCNTs ή απλά CNTs με κωδικές ονομασίες CNT-681 & CNT-730). Η συγκέντρωση του προσροφηθέντος πολυμερούς ήταν 30, 40 και 50% κατά βάρος (wt. %) σε ξηρά δείγματα.

2.1.2. Κωδικοί-Ονομασίες Δοκιμίων

- Μελετήσαμε δύο δοκίμια με καθαρό πολυμερές με τις ονομασίες “neat (pure) PDMS-400” και “neat (pure) PDMS-50”. Οι μετρήσεις DSC (βλ. Κεφάλαιο 3) αυτών των δοκιμίων απετέλεσαν μετρήσεις-βάση για την σύγκρισή τους με τα μετέπειτα προσροφημένα- σε κολλοειδή γραφίτη και νανοσωλήνες άνθρακα- δείγματα.
- Τα ονόματα του κάθε δοκιμίου αποτελούνται από το όνομα του νανοεγκλείσματος (π.χ.: *colloidal graphite- CG*, *CNTs 681* και *CNTs 730*), καθώς και την περιεκτικότητα σε PDMS. Αναλυτικότερα:

PDMS 400/30: PDMS-400, 30 wt.%

PDMS 400/40: PDMS-400, 40 wt.%

PDMS 400/50: PDMS-400, 50 wt.%

PDMS 50/30, PDMS 50/40, PDMS 50/50: ομοίως.

¹⁰ **Dp**: Degree of polymerization- βαθμός πολυμερισμού

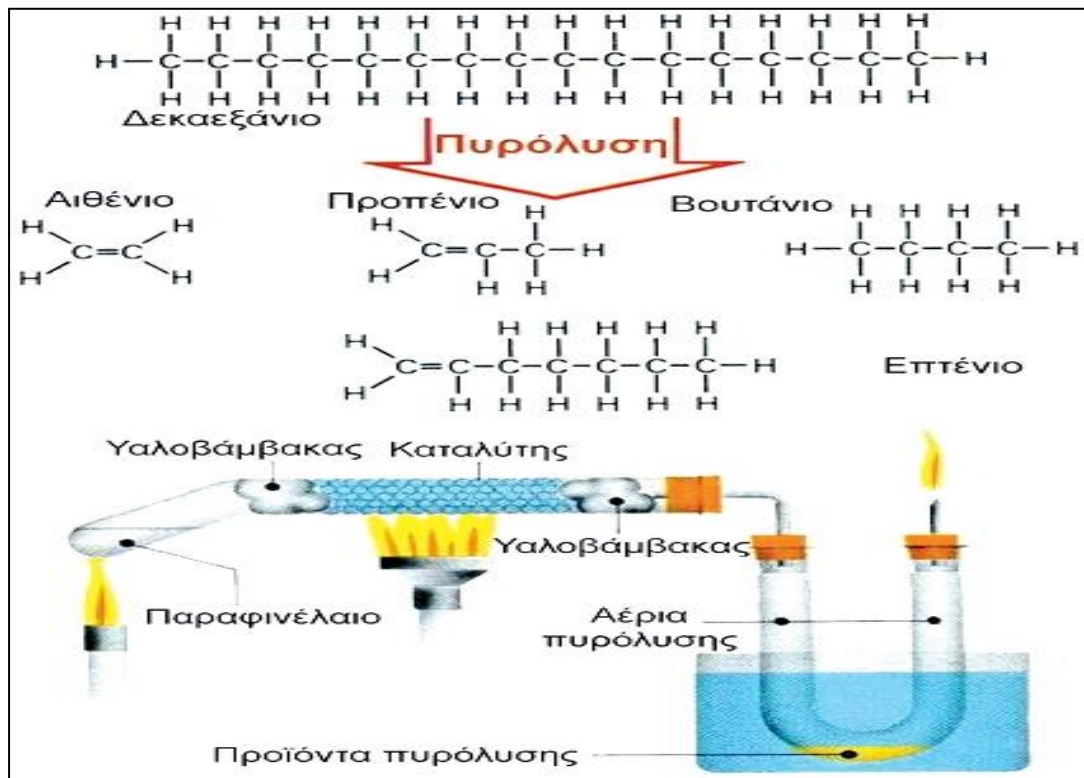
- Τα δοκίμια κατηγοριοποιήθηκαν ως εξής: πρώτον με βάση το μοριακό βάρος της πολυμερικής μήτρας: πρώτα μελετήσαμε τα δοκίμια σε PDMS 400 κι έπειτα σε PDMS 50. Στη συνέχεια, κατατάχθηκαν ως προς το είδος του εγκλείσματος και την περιεκτικότητα σε πολυμερές: πρώτα ο κολλοειδής γραφίτης, έπειτα οι CNT 681 και τέλος οι CNT 730. Αναλυτικά φαίνονται στον Πίνακα 2.1.

2.1.3. Παρασκευή των δοκιμίων

Η παρασκευή των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια “Kremniypolimer”, Zaporozhye, της Ουκρανίας.

Για τα διαλύματα PDMS: πριν την προσρόφηση τους, τα δείγματα ξηράθηκαν στους 110°C για 1.5 ώρα. Διάλυμα εξανίου (C₆H₁₄) με διαλυμένη ουσία το PDMS και περιεκτικότητας 1 wt.%, ετοιμάστηκε. Εν συνεχεία, διαφορετικές ποσότητες αυτού του διαλύματος προστέθηκαν στην ξηρή σκόνη των CNTs και του Colloidal Graphite (εφεξής: CG). Αφού ανακατεύθηκαν μηχανικά, έπειτα ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες και στο 80°C για 3 ώρες. Τα δείγματα ήταν όλα σε ξηρή μορφή (κόνεως) και στις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις PDMS (30, 40 και 50%).

Για τους νανοςωλήνες άνθρακα: χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος CCVD (Catalytic Chemical Vapor Disposition) με πυρόλυση προπυλενίου (για τα αναγραφόμενα ως CNT-730) και προπανίου-βουτανίου (για τα αναγραφόμενα ως CNT-681). Σχηματικά, για την πυρόλυση ισχύουν τα παρακάτω απεικονιζόμενα στην εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1: Πυρόλυση αλκανίων προς σχηματισμό στερεών προϊόντων (<http://ebooks.edu.gr>).

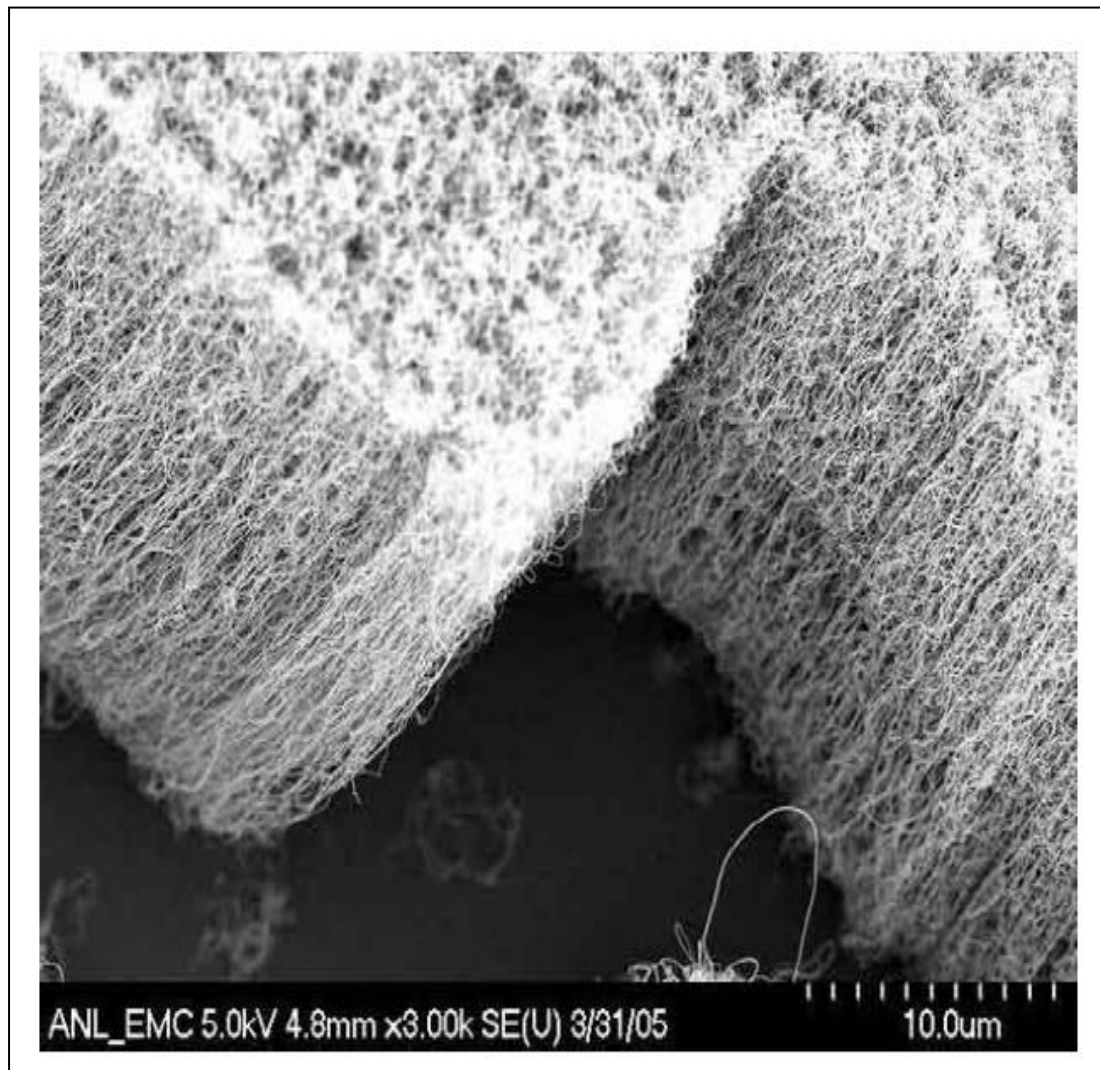
Ο κολλοειδής γραφίτης ήταν εμπορικής προελεύσεως.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1. ΤΑ ΔΟΚΙΜΙΑ

N	Sample	<i>C_{PDMS}</i> (wt %)
A	-	neat PDMS-400 (καθαρό πολυμερές)
1	colloidal graphite	PDMS-400/30
2	colloidal graphite	PDMS-400/40
3	colloidal graphite	PDMS-400/50
4	CNTs - N 681	PDMS-400/30
5	CNTs - N 681	PDMS-400/40
6	CNTs - N 681	PDMS-400/50
7	CNTs - N 730	PDMS-400/30
8	CNTs - N 730	PDMS-400/40
9	CNTs - N 730	PDMS-400/50
B	-	neat PDMS-50 (καθαρό πολυμερές)
11	CNTs - N 681	PDMS-50/30
12	CNTs - N 681	PDMS-50/40
13	CNTs - N 681	PDMS-50/50
14	CNTs - N 730	PDMS-50/30
15	CNTs - N 730	PDMS-50/40
16	CNTs - N 730	PDMS-50/50

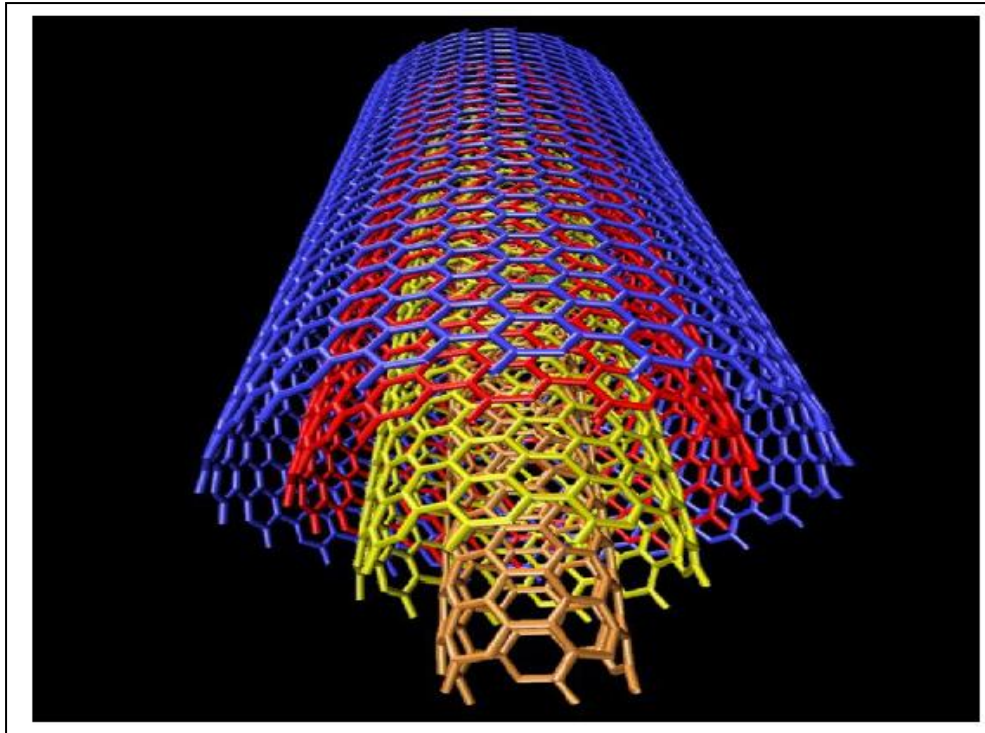
2.2. 3-D ΕΙΚΟΝΕΣ ΚΑΙ ΕΙΚΟΝΕΣ SEM

Παρακάτω ακολουθούν εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου για καθαρούς νανοσωλήνες άνθρακα αλλά και προσροφημένους σε διάλυμα πολύ-διμεθυλο-σιλοξάνης¹¹

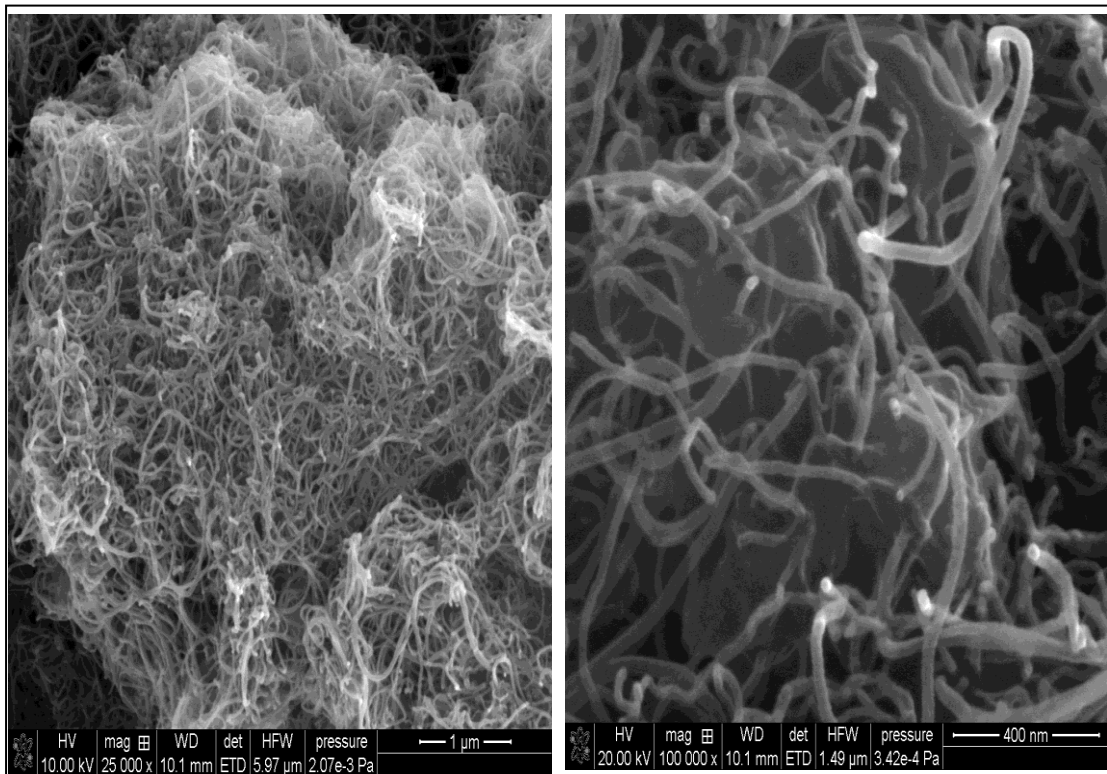


Εικόνα 2.2: Εικόνα SEM νανοσωλήνων άνθρακα (Πηγή: Σαφάκας, Κ, 2015)

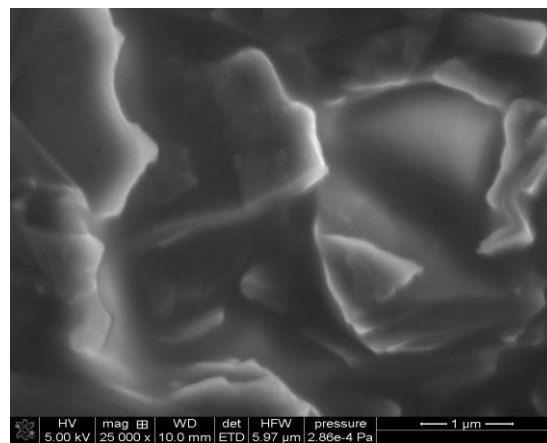
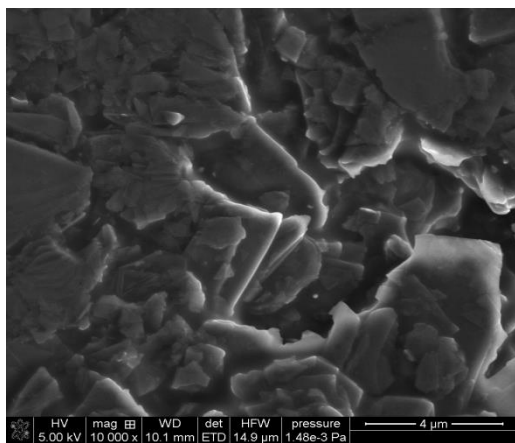
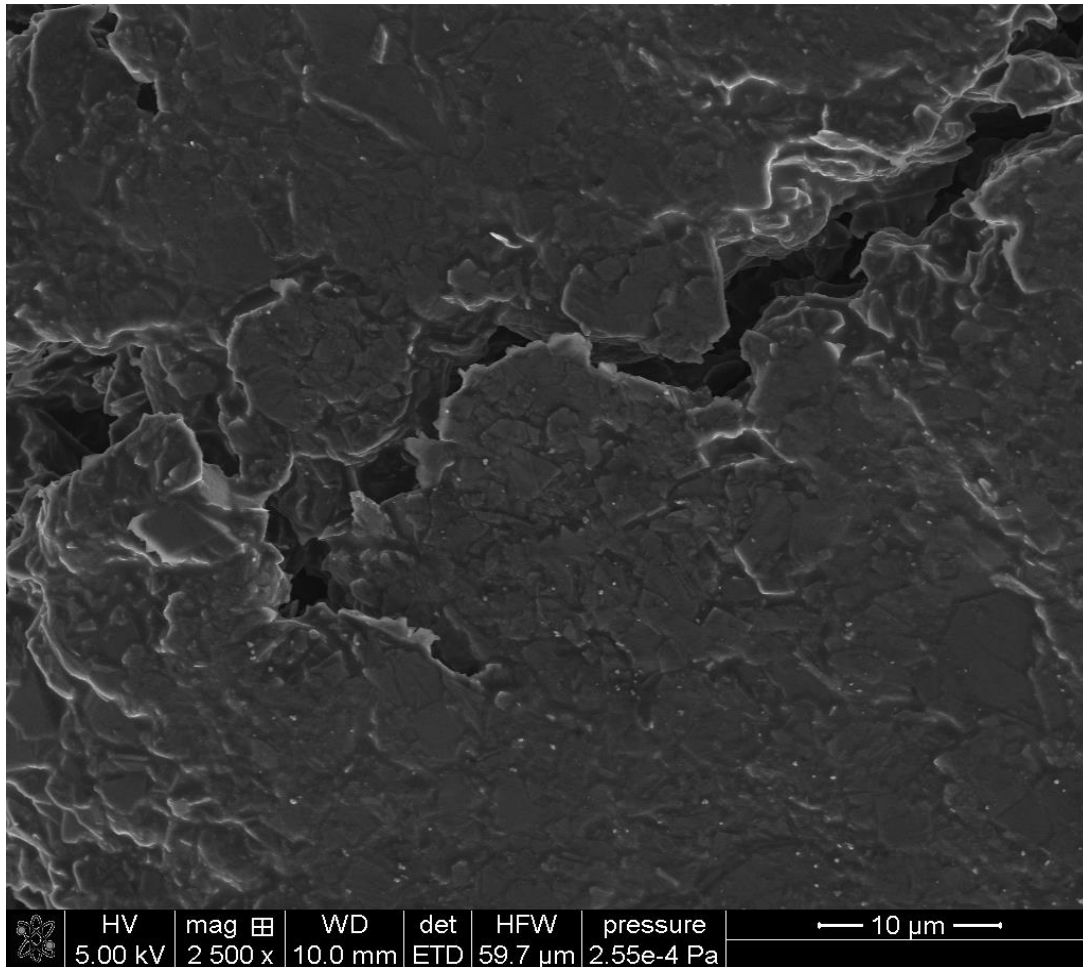
¹¹ *Carbon nanotube computer*, Max M. Shulaker, Gage Hills, Nishant Patil, Hai Wei, Hong-Yu Chen, H.-S. Philip Wong & Subhasish Mitra, *Nature* 501, 526–530 (26 September 2013)



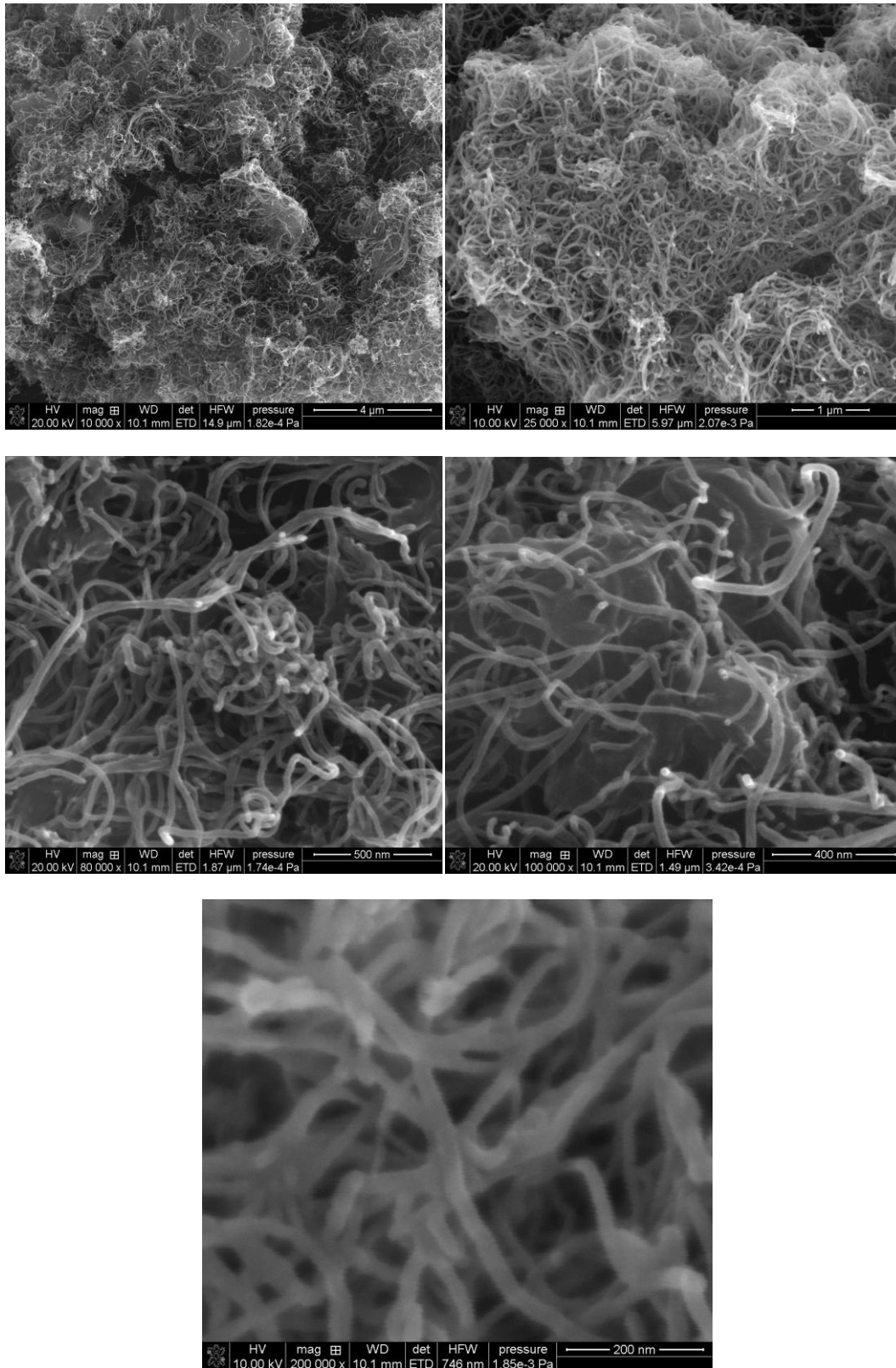
Εικόνα 2.3: Τρισδιάστατη εικόνα νανοσωλήνα άνθρακα (Πηγή: Σαφάκας, Κ, 2015)



Εικόνα 2.4: Προσροφημένοι νανοσωλήνες άνθρακα σε πολυμερική μήτρα PDMS (αύξηση μεγέθυνσης “clock-wise”) (πηγή: Σαφάκας, Κ, 2015)



Εικόνες 2.5: Εικόνες SEM για προσροφημένο κολλοειδή γραφίτη (Colloidal Graphite) σε PDMS-400 (30 wt%) (πηγή: Σαράκας, Κ, 2015).



Εικόνες 2.6: Εικόνες νανοσωλήνων άνθρακα (CNT-681) προσροφημένων σε PDMS-400 (30wt%) (πηγή: *Dr. Iryna Sulym, Kyiv, Ukraine*)

2.3. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ

ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ

ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΤΜΩΝ (CCVD)

2.3.1. Γενικά

Αέριες ενώσεις του άνθρακα (συνήθως υδρογονανθράκων ή μονοξειδίου του άνθρακα) διασπώνται καταλυτικά με τη χρήση μεταλλικών καταλυτών (Fe, Co, Ni) υποστηριγμένων σε υποστρώματα οξειδίων μετάλλων ή αιωρούμενων στην αέρια φάση.

Τα προϊόντα μπορεί να είναι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες (multiwall nanotubes) ή μονοφλοιϊκοί (singlewall nanotubes) ανάλογα με τις παραμέτρους της μεθόδου. Γενικά, ενώ οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες μπορούν να συντεθούν και χωρίς τη χρήση καταλύτη, οι μονοφλοιϊκοί απαιτούν την παρουσία του. Το μέγεθος μάλιστα των καταλυτικών σωματιδίων καθορίζει και τη διάμετρο του νανοσωλήνα.

Η αντιδρούσα ουσία μετατρέπεται σε αέρια μορφή με πυρόλυση και είναι συνηθέστερα ακετυλένιο ($\text{HC}\equiv\text{CH}$), αιθυλένιο ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$), μεθάνιο (CH_4) ή μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι της CVD μπορεί να είναι από λεπτά έως ώρες σε αντίθεση με τις άλλες μεθόδους που είναι μικροί ($\mu\text{s} - \text{ms}$).

Ανάλογα με την διάμετρο του καταλυτικού σωματιδίου παράγονται μονοφλοιϊκοί ή πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.7. Μεγαλύτερα κρυσταλλικά σωματίδια ($> 50 \text{ nm}$) συνήθως οδηγούν σε κάλυψή τους από άνθρακα. Σε ένα μεταλλικό σωματίδιο με μέγεθος λίγων νανομέτρων περιέχεται μεγάλο ποσοστό επιφανειακών ατόμων. Η περίσσεια άνθρακα οδηγεί σε ελάττωση της συνολικής επιφανειακής ενέργειας μέσω του σχηματισμού ενός 'καπακιού' γραφενίου στην επιφάνεια του σωματιδίου με τα άκρα του ισχυρά προσροφημένα στο μέταλλο, λόγω του ότι τα βασικά επίπεδα (basal planes) του γραφίτη έχουν 10-20 φορές μικρότερη επιφανειακή ενέργεια από εκείνη των μετάλλων.

Αν το μέγεθος του σωματιδίου είναι πολύ μικρό, το 'καπάκι' αναπτύσσεται σε μονοφλοιϊκό νανοσωλήνα και το σωματίδιο απενεργοποιείται παρά την συνεχή παροχή του άνθρακα. Στη περίπτωση μεγαλύτερου σωματιδίου, πρόσθετα καπάκια σχηματίζονται το ένα μέσα στο άλλο ενώ τα παλαιότερα πέζονται και ανασηκώνονται δημιουργώντας πολυφλοιϊκό σωλήνα του οποίου το άκρο παραμένει προσροφημένο στο σωματίδιο. Η πυρηνοποίηση νέων στρωμάτων παύει όταν η τάση που προκαλείται από την αυξημένη καμπυλότητα των νέων στρωμάτων γίνει πολύ μεγάλη.

Ο μηχανισμός αυτός αποδίδει ικανοποιητικά τη δημιουργία κλειστών σωλήνων χωρίς ραφές, εξηγεί την μη πλήρη κάλυψη – απενεργοποίηση του καταλύτη από άνθρακα και έρχεται σε συμφωνία με παρατηρήσεις που αφορούν στην ελάχιστη εσωτερική διάμετρο των MWCNTs ($\sim 3 \text{ nm}$)¹².

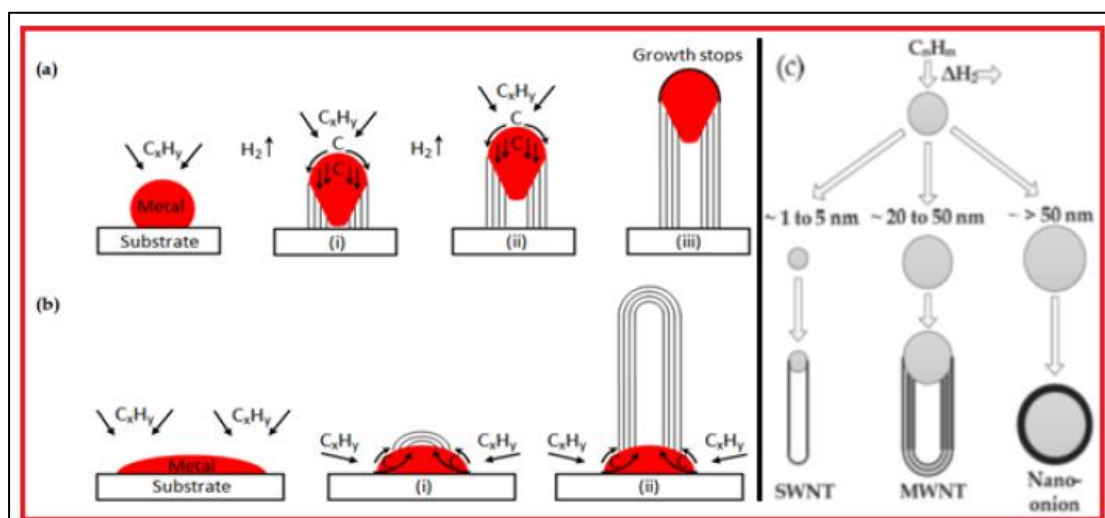
¹² Φέκας, Η, «Νανοδομημένοι Ανθρακούχοι Καταλύτες και Χημική Εναπόθεση Ατμών Νανοσωλήνων Άνθρακα», σελ. 31 (2013)

Ο άνθρακας που συνεχίζει να παρέχεται συγκεντρώνεται στην επιφάνεια του καταλύτη και είναι δυνατόν να απορροφηθεί με δύο τρόπους. Σε πρώτη φάση το αρχικό κέλυφος συνεχίζει να αναπτύσσεται γύρω από το σωματίδιο, το οποίο υπερκαλύπτεται και απενεργοποιείται με την συνεχή παροχή άνθρακα. Διαφορετικά, ένα δεύτερο «καπάκι» θα μπορούσε να σχηματιστεί κάτω από το πρώτο. Έτσι πρόσθετα καπάκια σχηματίζονται το ένα μέσα στο άλλο, τα προηγούμενα πιέζονται για να ανασηκωθούν και δημιουργούν έναν κυλινδρικό σωλήνα, του οποίου το ανοιχτό άκρο παραμένει προσροφημένο στο σωματίδιο του καταλύτη.

Η πυρηνοποίηση νέων εσωτερικών στρωμάτων σταματά όταν η καμπυλότητα των νέων στρωμάτων γίνει πολύ μεγάλη. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται η πλήρης κάλυψη και συνεπώς η απενεργοποίηση του καταλυτικού σωματιδίου, ενώ επιβεβαιώνονται παλαιότερες παρατηρήσεις σύμφωνα με τις οποίες οι πολυφλουικοί νανοσωλήνες άνθρακα σπάνια έχουν διάμετρο μικρότερη από 3 nm.

Ανάλογα με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του υποστρώματος και των μεταλλικών καταλυτικών οξειδίων, που έχουν ιδιαίτερα βαρύνουσα σημασία κατά την ανάπτυξη, δυο μηχανισμοί ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα είναι δυνατοί και παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.7. Ο πρώτος καλείται 'ανάπτυξη κατά βάση (root - base growth) κατά τον οποίο λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης υποστρώματος και καταλύτη, το καταλυτικό σωματίδιο παραμένει προσκολλημένο στο υπόστρωμα και ο νανοσωλήνας αναπτύσσεται προς τα πάνω. Όταν η αλληλεπίδραση είναι ασθενής, το σωματίδιο αποκολλάται και εμφανίζεται στην κορυφή του νανοσωλήνα. Ο μηχανισμός αυτός ονομάζεται 'ανάπτυξη κατά κορυφή' (tip growth) και σημειώνεται συνήθως στα μεγάλα καταλυτικά σωματίδια.

Στον base growth μηχανισμό, φαίνεται να κυριαρχεί η επιφανειακή διάχυση του άνθρακα, ενώ στον tip growth η διάχυσή του στην κύρια μάζα (bulk) του σωματιδίου, που συνήθως είναι μεγαλύτερο από εκείνο του base growth μηχανισμού.

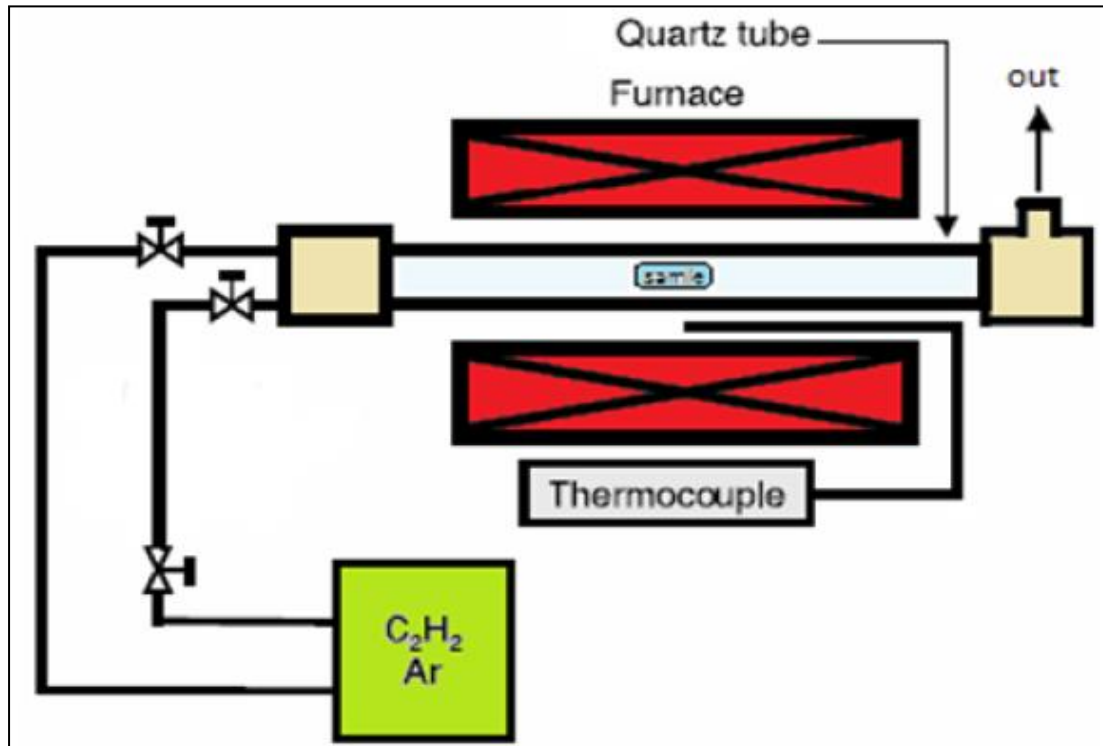


Εικόνα 2.7: Μηχανισμοί ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα, a) κατά βάση (root-basegrowth) b) κατά κορυφή (tipgrowth) c) απεικόνιση της εξάρτησης των παραγόμενων νανοδομών άνθρακα από το μέγεθος των μεταλλικών σωματιδίων (μηχανισμός Yarmulke). (Πηγή: Φέκας, H, 2013, σελ. 32).

2.3.2. Η Τεχνική Χημικής Εναπόθεσης Ατμών (CVD-Chemical Vapour Deposition) για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα.

Οι τεχνικές αέριας φάσης χρησιμοποιούν αέρια υδρογονανθράκων ως πηγή άνθρακα για την παραγωγή και των νανοσωλήνων άνθρακα μονού και πολλαπλών τοιχωμάτων μέσω της

CVD. Οι υδρογονάνθρακες *πυρολύονται γρήγορα* πάνω σε επιφάνειες γύρω στους 600-700°C. Σαν συνέπεια αυτού, οι νανοσωλήνες που αναπτύσσονται από υδρογονάνθρακες μπορούν να έχουν ουσιαστικά αποθέματα άμορφου άνθρακα πάνω στην επιφάνεια των σωλήνων και θα απαιτούν περισσότερα βήματα καθαρισμού. Παρόλο που η ασυνεργία των υδρογονανθράκων σε χαμηλές θερμοκρασίες επιδρά στην καθαρότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων, η χαμηλότερη θερμοκρασία επεξεργασίας ενεργοποιεί την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα σε μια ποικιλία υποστρωμάτων, περιλαμβανομένου και του γυαλιού.



Εικόνα 2.8: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης CVD για την παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα (πηγή: Φέκας, Η, 2013, σελ. 32).

Κεφάλαιο 3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

3.1.ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ

3.1.1. Θεωρητική προσέγγιση

Με τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης μελετάται η συμπεριφορά διαφόρων υλικών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι ιδιότητες που μελετώνται μπορούν να παρουσιάζουν απότομες μεταβολές με τη θερμοκρασία, όπως για παράδειγμα σε *αλλαγές φάσης*. Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι κυρίως τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών και φυσικών μετρήσεων και όχι τεχνικές χημικής ανάλυσης.

Έναντι άλλων τεχνικών ανάλυσης, χαρακτηρίζονται από τα εξής γνωρίσματα και πλεονεκτήματα:

- Είναι σχετικά απλές ως προς τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούν και τις μεθόδους ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων.
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και με διάφορα προγράμματα μεταβολής της θερμοκρασίας (θέρμανση – ψύξη, μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία με σταθερό ρυθμό ή βηματικώς).
- Οι ρυθμοί θέρμανσης που μπορούν να επιτευχθούν είναι περίπου 0.3-320 K/min.
- Δεν υπάρχει περιορισμός ως προς τη φυσική μορφή του δοκιμίου ή το σχήμα του.
- Δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα δοκιμίου (~ 0.1-10 mg).
- Η ατμόσφαιρα των μετρήσεων επιλέγεται και μπορεί να μεταβληθεί εύκολα.
- Ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση μίας μέτρησης εξαρτάται από το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας και ποικίλλει από μερικά λεπτά έως αρκετές ώρες.

Το βασικό μειονέκτημα αυτών των τεχνικών είναι ότι οι πληροφορίες που προκύπτουν από την ανάλυση των μετρήσεων αφορούν *μακροσκοπικά μεγέθη*, σε αντιδιαστολή με άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές, από τις οποίες προκύπτουν πληροφορίες σε μοριακό επίπεδο. Επίσης, οι πληροφορίες αυτές δεν αναφέρονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως εργαλείο χαρακτηρισμού και μελέτης της δομής και των ιδιοτήτων των υλικών, τόσο για σκοπούς βασικής έρευνας, όσο

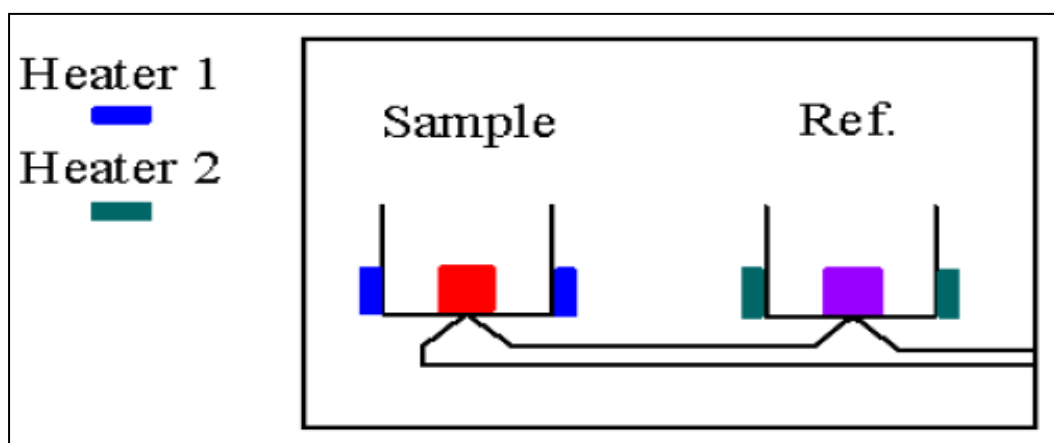
και σε εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας. Στην παρούσα μελέτη εφαρμόζεται η μέθοδος της *Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry - DSC)*¹³.

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry) αποτελεί μια διαδομένη πειραματική τεχνική θερμικής ανάλυσης. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τη μελέτη μεταβάσεων φάσης σε ευρύ φάσμα υλικών όπως κεραμικά, πολυμερή, υγροκρυσταλλικά υλικά κ.ά.

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας προς μία ουσία-δείγμα και μία ουσία αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή/και ψύξης. Ένα θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης αποτελείται από ένα σύστημα δύο κυψελίδων (εικόνα 3.1) οι οποίες θερμαίνονται ή ψύχονται ομοίωμα από διαφορετικά θερμαντικά σώματα με σταθερό ρυθμό. Στη μία κυψελίδα περιέχεται το υλικό αναφοράς ενώ στην άλλη η ουσία-δείγμα. Κατά τη διάρκεια του πειράματος η θερμοκρασία του υπό μελέτη δείγματος παραμένει συνεχώς ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς, ενώ η θερμοκρασία και των δύο αυξάνει (ή μειώνεται) γραμμικά με το χρόνο ακολουθώντας τον προκαθορισμένο ρυθμό θέρμανσης (ή ψύξης).

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου μετράται η διαφορά στη ροή θερμότητας που προσφέρεται (ή απάγεται) στο υπό μελέτη δείγμα για την αύξηση (ή μείωση) της θερμοκρασίας του έναντι αυτής που προσφέρεται (ή απάγεται) σε δείγμα αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όταν το υπό μελέτη δείγμα υπόκειται σε μετατροπή φάσης περισσότερη (ή λιγότερη) θερμότητα προσφέρεται σε αυτό προκειμένου η θερμοκρασία του να διατηρηθεί ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς.

Παρατηρώντας τις διαφορές ροής θερμότητας ανάμεσα στο δείγμα και τη κυψελίδα αναφοράς μπορούμε να καταγράψουμε τα ποσά ενέργειας που απορροφώνται ή απελευθερώνονται κατά τη μετατροπή των διαφόρων φάσεων. Στη συνέχεια καταγράφεται η ροή θερμότητας συναρτήσει του χρόνου (ή της θερμοκρασίας), για εξώθερμα ή ενδόθερμα φυσικοχημικά φαινόμενα.



Εικόνα 3.1: Το υπό μελέτη δείγμα και το δείγμα αναφοράς τοποθετούνται σε κυψελίδες οι οποίες θερμαίνονται από διαφορετικά θερμαντικά σώματα.

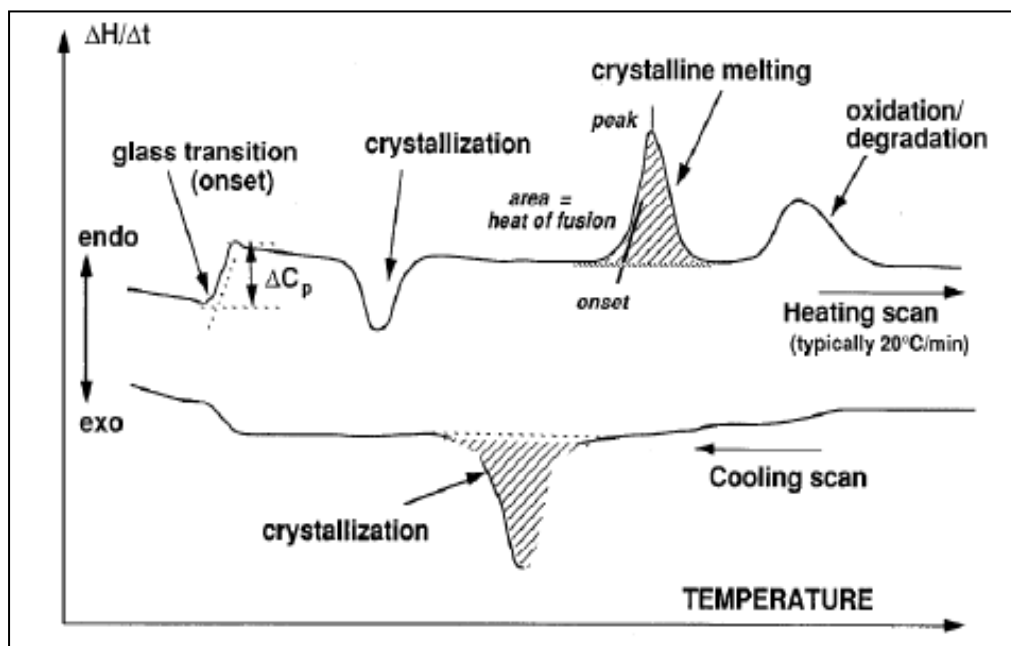
¹³ Κλώνος, Π, «*ΜΟΡΙΑΚΗ ΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΑΛΛΑΓΕΣ ΦΑΣΗΣ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΑ ΣΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ*» (2009)

Υπάρχουν δύο είδη DSC, ανάλογα με τον τρόπο λειτουργίας τους, το ροής θερμότητας και το αντιστάθμισης ισχύος.

Στο DSC ροής θερμότητας, τα δύο δοκίμια βρίσκονται σε θερμική επαφή εντός κοινού φούρνου, του οποίου το περιβάλλον πληρούται με αέριο. Οι μεταβολές στην ενθαλπία και στη θερμοχωρητικότητα που συμβαίνουν στο δοκίμιο μέτρησης, έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της θερμοκρασίας του σε σχέση με αυτή του δοκιμίου αναφοράς. Αυτή η διαφορά θερμοκρασίας μετατρέπεται σε παροχή θερμότητας στο σύστημα των δοκιμίων με αποτέλεσμα την εμφάνιση κορυφών στο διάγραμμα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αντίστοιχα, στο DSC αντιστάθμισης ισχύος τα δύο δοκίμια βρίσκονται σε διαφορετικούς φούρνους και η διαφορά στη θερμοκρασία των δύο συστημάτων αντισταθμίζεται με κατάλληλη ρύθμιση της ισχύος εισόδου στους δύο φούρνους, η οποία είναι ίση με την ροή θερμότητας στο σύστημα. Η ροή θερμότητας που παρέχεται στο σύστημα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δοκιμίου, αντιστοιχεί στην ποσότητα θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται κατά τις μεταβάσεις του υλικού¹⁴.

➤ **Τι μελετάται σε ένα διάγραμμα DSC;**

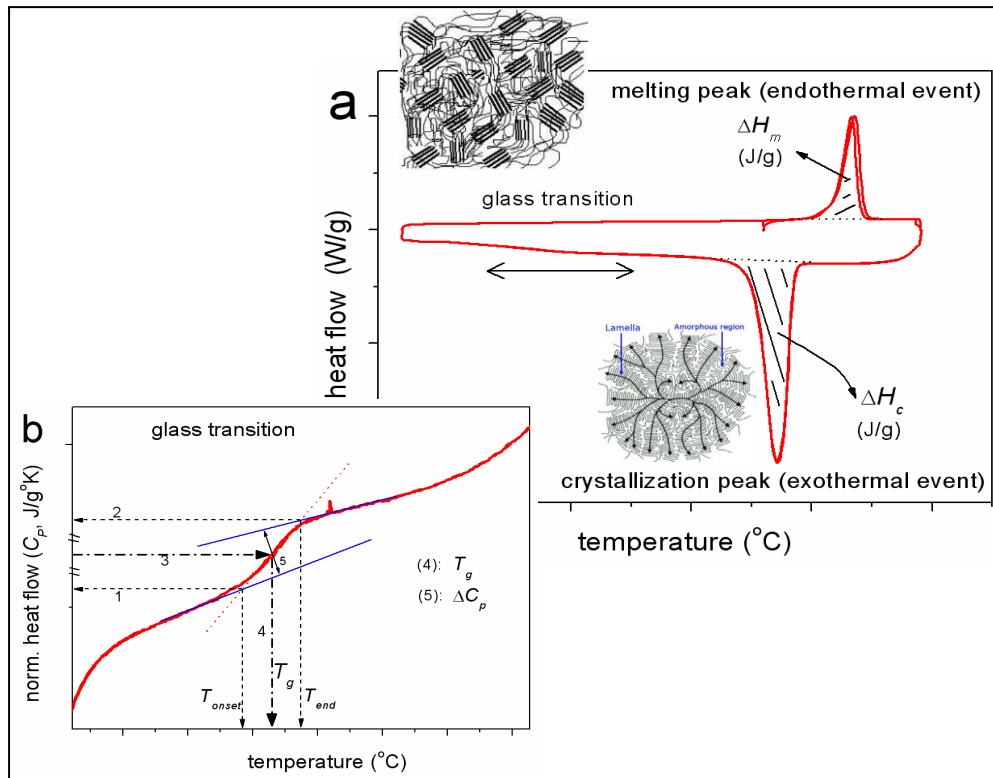
Σε ένα διάγραμμα DSC μελετώνται η τήξη, η κρυστάλλωση και η υαλώδης μετάβαση, οι οποίες αποτυπώνονται στα θερμογράμματα ως ενδόθερμες (θετικές) ή εξώθερμες (αρνητικές) κορυφές, ανάλογα με το είδος της μετάβασης. Οι θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης αντιστοιχούν στη θερμοκρασία των αντίστοιχων κορυφών, ενώ ο υπολογισμός της μεταβολής της ενθαλπίας γίνεται από το εμβαδό κάτω από τις κορυφές. Από το ίδιο διάγραμμα, μπορούμε να υπολογίσουμε την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης καθώς και την μεταβολή της θερμοχωρητικότητας του πολυμερούς κατά την μετάβαση.



Εικόνα 3.2: Πρότυπο διάγραμμα DSC με φανερές τις μορφές των μεταβάσεων τήξης, κρυστάλλωσης και υαλώδους μετάβασης (πηγή: *Cheremisinoff N., 1996*).

¹⁴ Φραγκιαδάκης, 2006

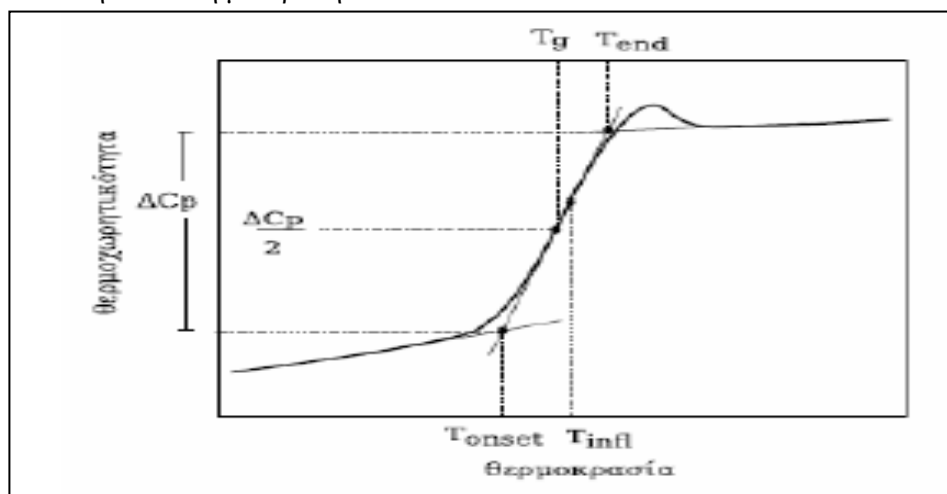
Παρακάτω φαίνεται ένας πλήρης κύκλος θέρμανσης-ψύξης με την τεχνική DSC καθώς και ο λεπτομερής, γραφικός τρόπος υπολογισμού της θερμοκρασίας υαλώδους μεταβάσεως (T_g).



Εικόνα 3.3: (α) Εξώθερμες και ενδόθερμες διαδικασίες κατά την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (β) Γραφικός υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης.

➤ **Τεχνική Υπολογισμού της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g)**

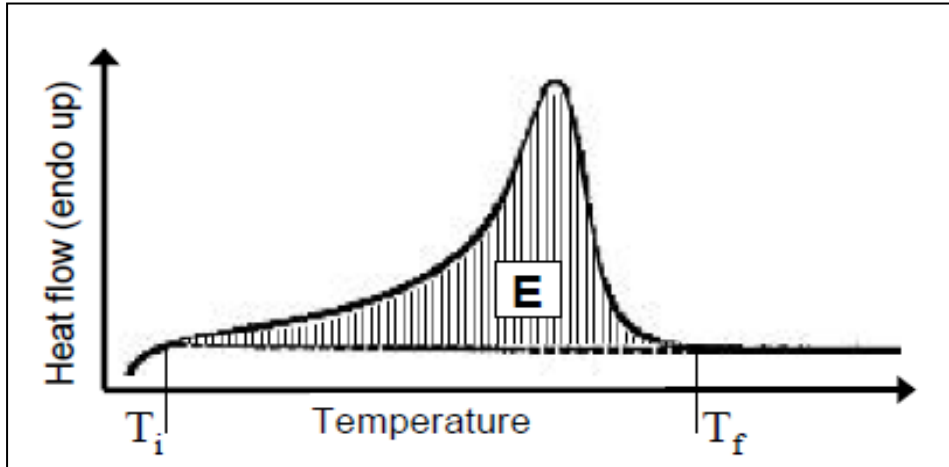
Αφού εντοπίσουμε τις θερμοκρασίες έναρξης (T_{on}) και τέλους (T_{end}) της μετάβασης, χαράσσουμε παράλληλες γραμμές πριν και μετά από αυτές. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) αντιστοιχεί στην θερμοκρασία εκείνη όπου εντοπίζεται το ήμισυ της απόστασης h των δύο παραλλήλων ευθειών, όπως φαίνεται και στις εικόνες 3.3 και 3.4. Επιπλέον, μέσω της απόστασης h των δύο παραλλήλων ευθειών, υπολογίζεται η μεταβολή στη θερμοχωρητικότητα ΔC_p κατά την υαλώδη μετάβαση.



Εικόνα 3.3: Γραφικός υπολογισμός της T_g (πηγή: Κλώνος, Π, 2009)

➤ **Τήξη (melting)**

ΕΝΘΑΛΠΙΑ ΤΗΞΗΣ: Είναι η ενέργεια που απαιτείται για τον πλήρη μετασχηματισμό μιας κρυσταλλικής περιοχής από στερεό σε υγρό και αποτελεί ενδόθερμη διαδικασία, καθώς απαιτείται να προσφερθεί ενέργεια στο υλικό (ήτοι να θερμανθεί) για να τακεί. Στην εικόνα 3.4, το γραμμοσκιασμένο εμβαδόν δίνει την ενθαλπία τήξεως (ΔH_m).

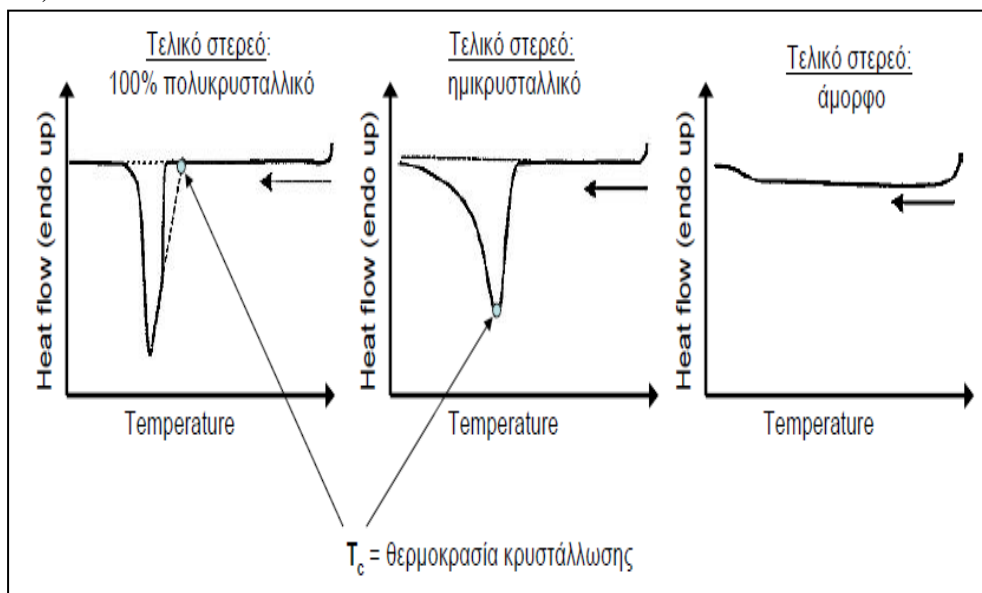


Εικόνα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση της καμπύλης τήξεως με την αντίστοιχη κορυφή

(πηγή: Σπανάκης, E, 2012)

➤ **Κρυστάλλωση (crystallization)**

Το πολυμερές *κρυσταλλώνεται* (crystallization) σε υψηλότερη θερμοκρασία και η διαδικασία πραγματοποιείται με έκλυση θερμότητας (*εξώθερμη διαδικασία*). Στην περίπτωση αυτή η ροή θερμότητας στο υπό μελέτη υλικό πρέπει να είναι μικρότερη από αυτή στο δείγμα αναφοράς. Το εμβαδόν της περιοχής που ορίζεται από την καταγραφόμενη κορυφή είναι ανάλογο με την ενθαλπία κρυστάλλωσης ΔH_c (εικόνα 3.5).



Εικόνα 3.5: Κορυφές κρυστάλλωσης για: (α). 100% ποικρυσταλλικό υλικό, (β) ημικρυσταλλικό και (γ) άμορφο υλικό (δεν έχει κρυσταλλωθεί) (πηγή: Σπανάκης, E, 2012)

Μέσω της κορυφής κρυστάλλωσης, μας δίνεται η δυνατότητα υπολογισμού του βαθμού κρυσταλλικότητας του πολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα, γνωρίζοντας την ενθαλπία τήξης του δείγματος αν αυτό κρυσταλλωνόταν 100% ($\Delta H_{100\%}$), μπορούμε να υπολογίσουμε μέσω της μετρούμενης ενθαλπίας τήξης (ΔH_m), τον βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς, σύμφωνα με την σχέση :

$$CF = \frac{\Delta H_{c,norm}}{\Delta H_{c,100\%}}, \quad (3.1)$$

όπου:

CF (Crystalline Fraction): είναι ο βαθμός κρυσταλλικότητας (%)

$\Delta H_{c,norm} = \frac{\Delta H_c}{C_{pdms}}$: η κανονικοποιημένη ενθαλπία κρυστάλλωσης, δηλαδή η μετρούμενη από την καμπύλη ενθαλπία κρυστάλλωσης, διηρημένη με την περιεκτικότητα του πολυμερούς κάθε φορά (0.3, 0.4, 0.5 wt αντιστοίχως)

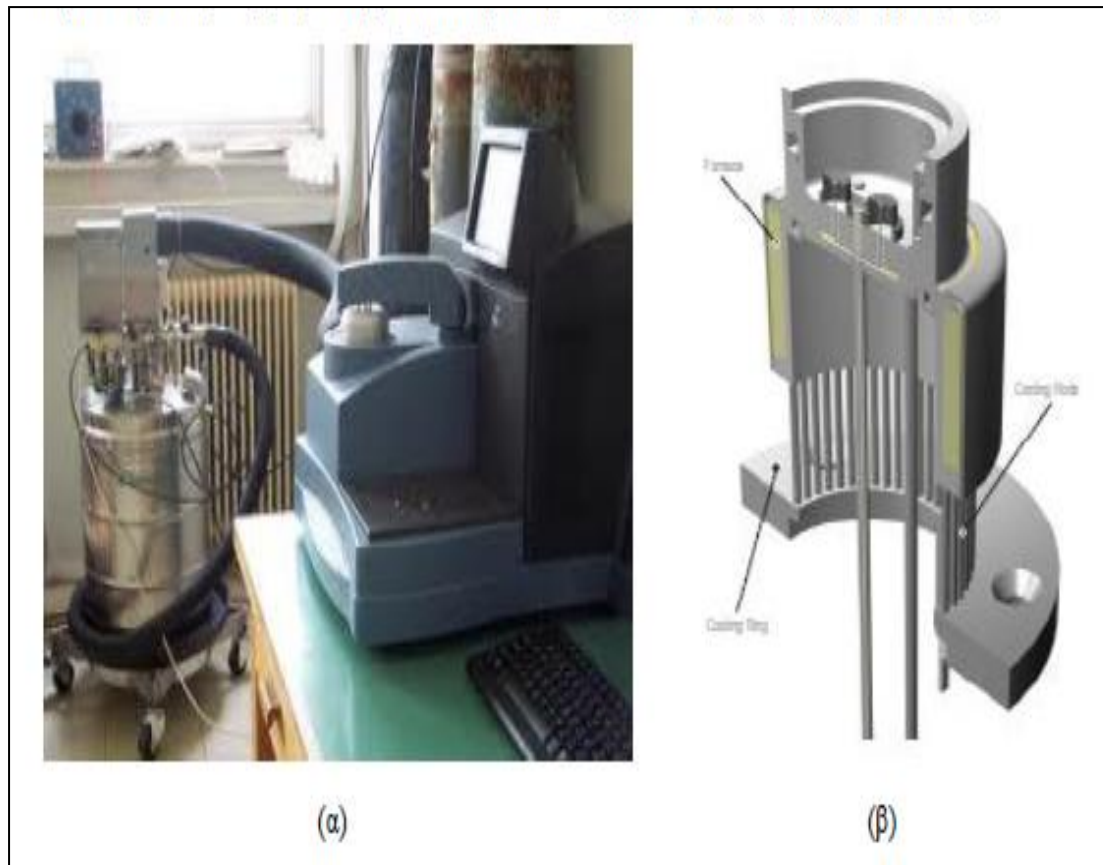
$\Delta H_{c, 100\%}$: η ενθαλπία κρυστάλλωσης εάν είχαμε 100% πολυμερές (βιβλιογραφική τιμή $\Delta H_{c, 100\% \text{ PDMS}}=37,43 \text{ J/g}$)

3.1.2. Πειραματική Διάταξη

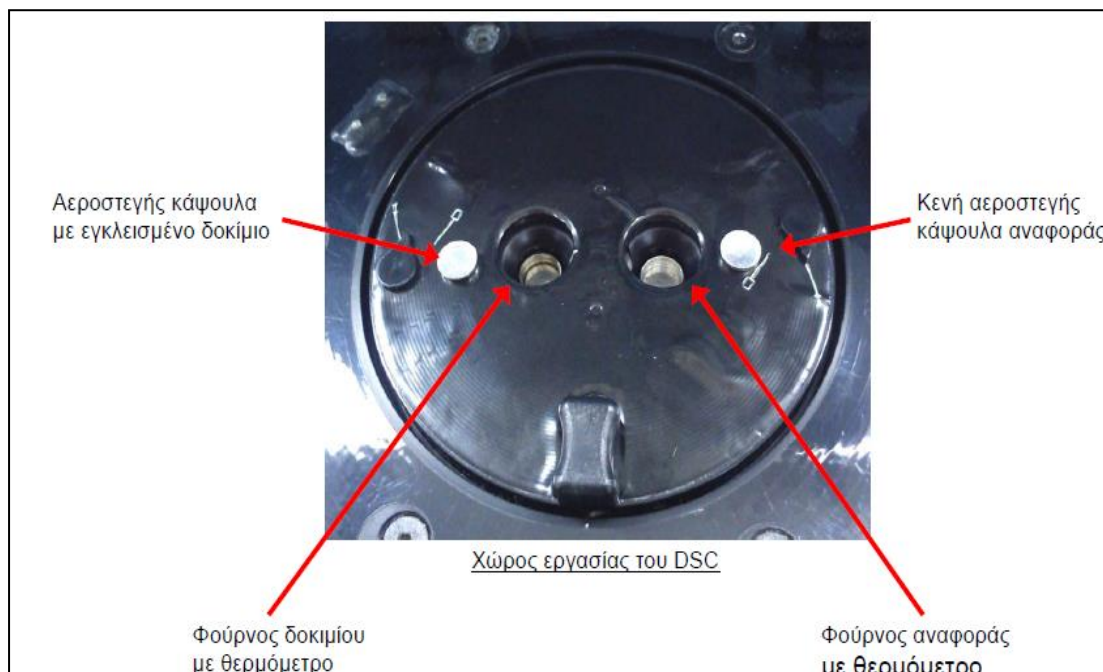
Για τις μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, χρησιμοποιήθηκε το θερμιδόμετρο Q200 της εταιρείας Thermal Analysis (TA) και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο θερμικής ανάλυσης της ομάδας διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στον Τομέα Φυσικής του ΕΜΠ.

Το θερμιδόμετρο αυτό είναι τύπου ροής θερμότητας και η ψύξη των δοκιμίων γινόταν μέσω παροχής υγρού αζώτου από την μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας LNCS. Το περιβάλλον των δοκιμίων πληρωνόταν με αέριο ήλιο (He) με ροή 25 ml/min. Τα δοκίμια, ανάλογα αν ήταν σε υγρή μορφή ή σε μορφή σκόνης, τοποθετούνταν σε μικρές ποσότητες (3-10 mg, βλ. πίνακα δοκιμίων καφάλαιο 2) μέσα σε ειδικά αλουμινένια **καψίδια** (με την ονομασία « T_{Zero} Aluminum» κλεισμένα είτε απλά είτε ερμητικά (« T_{Zero} hermetic»), τα οποία εξασφαλίζουν την καλή θερμική επαφή των δοκιμίων με τους αισθητήρες παροχής θερμότητας.

Παρακάτω ακολουθούν εικόνες και σχεδιαγράμματα της συσκευής:



Εικόνα 3.4: (α) Φωτογραφία του θερμιδόμετρου Q200 με το LNCS και (β) σχηματική αναπαράσταση της κυψελίδας τοποθέτησης των δοκιμίων. (πηγή: *Νταπέι, Τα, 2012*)



Εικόνα 3.5: Τυπικός χώρος εργασίας DSC (πηγή: *Σπανάκης, Ε, 2012*)

3.2. Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

3.2.1. Τα πρωτόκολλα μέτρησης

Η μετρητική διαδικασία και η συλλογή των πειραματικών δεδομένων έγινε σε τρία στάδια. Κάθε δοκίμιο από τα 16 συνολικά που μετρήσαμε, υπέστη τρεις διαδοχικούς κύκλους θέρμανσης-ψύξης.

Πρωτόκολλο 1. Αφαίρεση διαλυτών (scan 1)

Ο πρώτος κύκλος ονομάστηκε «scan 1» και εμπεριείχε δύο βήματα- την θέρμανση με 10K/min των δοκιμίων μέχρι τους 150°C και την ψύξη τους αμέσως μετά μέχρι τους -160°C. Πραγματοποιήθηκε δε, με σκοπό την εξάτμιση τυχόν υπολειμμάτων διαλυτών (solvent evaporation process).

Πρωτόκολλο 2. Standard cooling and heating process (scan 2)

Μετά την αφαίρεση των διαλυτών, το δεύτερο στάδιο συμπεριελάμβανε την συνήθη διαδικασία θέρμανσης-ψύξης, στα ίδια θερμοκρασιακά όρια (από τους +150°C έως τους -160°C) και με ίδιο ρυθμό ($dT/dt=\pm 10K/min$), κατά την οποία μελετήθηκε η επίδραση των διαφορετικών νανοεγκλεισμάτων (CG & CNTs) στις διαφορετικές περιεκτικότητες και τα διαφορετικά μοριακά βάρη του πολυμερούς PDMS (PDMS 400 & PDMS 50, σε περιεκτικότητες κατά βάρος 30, 40 και 50 wt. % αντίστοιχα). Το στάδιο αυτό, επονομαζόμενο εν συντομία ως «scan 2», εμπεριείχε λοιπόν την μέτρηση «heat 2» και «cool 2».

Πρωτόκολλο 3. Πρωτόκολλο απότομης ψύξης. Quenching (Fast Cooling) process (scan 3)

Στο στάδιο αυτό, η ψύξη (επονομαζόμενη ως «quench») έγινε με πολύ μεγαλύτερο ρυθμό ($dT/dt=40K/min$) και ο στόχος ήταν να παρατηρηθούν τυχόν αλλαγές στη φάση της κρυστάλλωσης. Η μετέπειτα θέρμανση («heat 3» ή «heat after quenching») έγινε με τον προγενέστερο ρυθμό: 10K/min.

3.2.2. Βασικές εξισώσεις

Κατά τη διάρκεια του πειράματος, παρέστη ανάγκη πολλές φορές να υπολογίσουμε πολλά παράγωγα μεγέθη, πέρα από τα βασικά (θερμοκρασία, ενθαλπία) τα οποία μας δίνονταν απευθείας στα DSC διαγράμματα. Η εξαγωγή συμπερασμάτων θα ήταν αδύνατη χωρίς τον υπολογισμό αυτών των μεγεθών και προς τούτο, θεωρήθηκε σκόπιμο να παρουσιαστεί μία σειρά εξισώσεων υπολογισμού αυτών των στοιχείων.

A. Σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης-Κανονικοποιημένη μεταβολή θερμοχωρητικότητας

Είναι απαραίτητο, καταρχήν να υπολογίσουμε την κανονικοποιημένη μεταβολή στη θερμοχωρητικότητα του πολυμερούς που δεν συμμετέχει στην υαλώδη μετάβαση ($\Delta C_p, norm$), σύμφωνα με την σχέση:

$$\Delta C_{p, \text{norm}} = \frac{\Delta C_p}{(1-CF) \cdot C_{pDMS}} \quad (3.2)$$

Όπου ΔC_p είναι η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας του υλικού, όπως υπολογίζεται από το θερμόγραμμα, CF είναι ο βαθμός κρυσταλλικότητας, υπολογισμένος από τον τύπο (3.1) και C_{pDMS} είναι η περιεκτικότητα του δοκιμίου σε PDMS.

Περαιτέρω, να σημειωθεί ότι στο σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης, δύναται να υπολογισθεί η *συμβατική* T_g , ως το μέσον της διαφοράς των θερμοκρασιών έναρξης και λήξης του φαινομένου, T_{onset} και T_{end} , αντίστοιχα, που εντοπίζονται στην αρχή και στο πέρας του σκαλοπατιού:

$$\Delta T_g = T_{g, \text{end}} - T_{g, \text{onset}} \Leftrightarrow T_{g, \text{exact}} = \Delta T_g / 2 \quad (3.3)$$

B. Καμπύλη Κρυστάλλωσης και Ενθαλπία Κρυστάλλωσης (ΔH_c & $\Delta H_{c, \text{norm}}$).

Στα θερμογράμματα, κατά τη διάρκεια της ήπιας ψύξης, εμφανίζεται μία εξώθερμη καμπύλη κρυστάλλωσης, η κανονικοποιημένη ενθαλπία της οποίας, δίδεται από τον τύπο:

$$\Delta H_{c, \text{norm}} = \Delta H_c / C_{pDMS} \quad (3.4)$$

όπου:

ΔH_c : η ενθαλπία κρυστάλλωσης, υπολογιζόμενη από το εμβαδό της καμπύλης (σε J/g)

C_{pDMS} : η περιεκτικότητα του πολυμερούς (30, 40 και 50 wt. %, αντίστοιχα)

Γ. Μοντέλο τριών φάσεων (3-phase model)

Το μοντέλο αυτό συνίσταται στον υπολογισμό τριών παραμέτρων που έχουν να κάνουν με το ποσοστό του κρυσταλλωμένου πολυμερούς (CF), το ποσοστό του *άμορφου* πολυμερούς που συμμετέχει στην υαλώδη μετάβαση (MAF-Mobile Amorphous Fraction) καθώς και το ποσοστό του *ακίνητου* άμορφου πολυμερούς (RAF-Rigid Amorphous Fraction). Ειδικότερα, για τα δύο τελευταία μεγέθη έγινε χρήση των ακόλουθων τύπων:

$$\text{MAF (\%)} = \frac{\Delta C_{p, \text{norm}}}{\Delta C_{p, \text{norm}, PDMS}} \cdot (1-CF) \quad (3.5)$$

όπου:

$\Delta C_{p, \text{norm}}$ (τύπος 3.2), η κανονικοποιημένη μεταβολή στη θερμοχωρητικότητα της υαλώδους μετάβασης για το εκάστοτε δοκίμιο

$\Delta C_{p, \text{norm}, PDMS}$: η κανονικοποιημένη μεταβολή στη θερμοχωρητικότητα της υαλώδους μετάβασης για το καθαρό πολυμερές και τέλος

$CF = \frac{\Delta H_{c, \text{norm}}}{\Delta H_{c, 100\%}}$ (τύπος 3.1), ο βαθμός κρυσταλλικότητας

- Όπως αναμένεται, το ποσοστό του ακίνητου πολυμερούς, θα είναι αυτό που απομένει μετά την κρυστάλλωση αλλά και την συμμετοχή του ευκίνητου άμορφου πολυμερούς στην υαλώδη μετάβαση. Εν ολίγοις:

$$\mathbf{RAF (\%) = 1 - CF - MAF} \quad \mathbf{(3.6)}$$

Πρέπει να διευκρινιστεί ότι ένα τμήμα του συνολικού RAF (που καλείται και RAF_{total}), επισυμβαίνει γύρω από τους πυρήνες κρυστάλλωσης, όπου και ακινητοποιούνται αλυσίδες πολυμερούς. Αυτό το κομμάτι ονομάζεται $RAF_{crystal}$. Το δε υπόλοιπο κομμάτι του ακίνητου πολυμερούς, επικάθεται γύρω από τα εγκλείσματα και ονομάζεται RAF_{filler} . Έτσι λοιπόν, προφανώς θα ισχύει ότι:

$$\mathbf{RAF_{total} = RAF_{filler} + RAF_{crystal}} \quad \mathbf{(3.7)}$$

3.3. ΠΙΝΑΚΕΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1. STANDARD COOLING/HEATING

N	SAMPLE	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	ΔH _{c,n} (J/g)	ΔT _g (K)	T _{on} (°C)	T _{end} (°C)	T _g (°C)	ΔC _p (J/g*K)	ΔC _{p,NORM} (J/g*K)	ΔH _{cc} (J/g)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _m (J/g)	CF (wt)	MAF (wt)	RAF _{total} (wt)
A	PDMS-400	-90	6	6	1	-130	-129	-130	0.25	0.29	14	-52	-40	27	0.16	0.70	0.14
1	CGP430	-98	3	10	3	-133	-130	-131	0.04	0.16	4	-49	-41	8	0.27	0.33	0.40
2	C681P430	-60	1	3	11	-138	-127	-133	0.05	0.18	0	-50	-	3	0.08	0.47	0.45
3	C730P430	-88	2	7	9	-136	-127	-131	0.02	0.08	0	-49	-	5	0.18	0.19	0.63
4	CGP440	-93	2	5	3	-132	-129	-131	0.10	0.29	4	-58	-41	16	0.13	0.72	0.15
5	CGP450	-96	2	4	2	-132	-130	-131	0.10	0.22	5	-59	-40	14	0.11	0.56	0.33
6	C681P440	-85	6	15	12	-140	-128	-133	0.02	0.08	0	-49	-43	9	0.40	0.14	0.46
7	C730P440	-83	8	20	-	-	-	-	0.00	0.00	0	-49	-43	10	0.53	0.00	0.47
8	C681P450	-83	9	18	12	-139	-127	-132	0.02	0.08	0	-49	-42	11	0.48	0.12	0.40
9	C730P450	-82	10	20	-	-	-	-	0.00	0.00	0	-48	-42	11	0.53	0.00	0.47
B	PDMS-50	-95	11	11	1	-132	-131	-131	0.18	0.25	9	-57	-45	30	0.29	0.49	0.22
11	C681P530	-	-	-	12	-140	-128	-135	0.05	0.17	0	-56	-50	1	0.00	0.47	0.53
12	C681P540	-93	6	15	16	-140	-124	-133	0.03	0.13	0	-55	-47	9	0.40	0.22	0.38
13	C681P550	-86	10	20	-	-	-	-	0.00	0.00	0	-51	-43	12	0.53	0.00	0.47
14	C730P530	-94	5	17	-	-	-	-	0.00	0.00	0	-54	-48	7	0.45	0.00	0.55
15	C730P540	-90	8	20	8	-140	-132	-136	0.01	0.05	0	-54	-47	9	0.53	0.07	0.40
16	C730P550	-89	13	26	-	-	-	-	0.00	0.00	0	-53	-48	15	0.69	0.00	0.31

Ο ανωτέρω Πίνακας 3.1, αφορά στο 2^ο Πρωτόκολλο (standard cooling/heating). Όπου υπάρχει «-», δεν παρατηρήθηκε το αντίστοιχο μέγεθος.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2. QUENCHING

N	SAMPLE	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	ΔH _{c,n} (J/g)	ΔT _g (K)	T _{on} (°C)	T _{end} (°C)	T _g (°C)	ΔC _p (J/g*K)	ΔC _{p,NORM} (J/g*K)	ΔH _{cc} (J/g)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _m (J/g)	CF (wt)	MAF (wt)	RAF _{total} (wt)
A	PDMS-400	-	0	0	2	-131	-129	-130	0.35	0.35	20	-52	-40	28	0.00	1.00	0.00
1	CGP430	-	0	0	2	-132	-130	-131	0.07	0.23	6	-	-	-	0.00	0.66	0.34
2	C681P430	-57	1	3	6	-134	-128	-132	0.03	0.11	1	-	-50	2	0.08	0.29	0.63
3	C730P430	-97	0	0	5	-132	-127	-129	0.03	0.10	1	-52	-44	4	0.00	0.29	0.71
4	CGP440	-	0	0	2	-132	-130	-131	0.10	0.25	9	-59	-41	15	0.00	0.71	0.29
5	CGP450	-	0	0	3	-132	-129	-130	0.14	0.28	6	-59	-41	14	0.00	0.80	0.20
6	C681P440	-97	2	5	9	-135	-126	-131	0.05	0.14	1	-51	-42	8	0.13	0.35	0.52
7	C730P440	-95	5	13	0	-	-	-	0.00	0.00	0	-52	-42	10	0.35	0.00	0.65
8	C681P450	-95	6	12	12	-139	-127	-133	0.05	0.15	0	-52	-42	10	0.32	0.29	0.39
9	C730P450	-94	7	14	17	-133	-116	-124	0.03	0.10	0	-52	-41	11	0.37	0.18	0.45
B	PDMS-50	-	0	0	1	-132	-131	-131	0.36	0.36	21	-54	-44	29	0.00	1.00	0.00
11	C681P530	-	0	0	12	-140	-128	-135	0.05	0.17	0	-56	-50	1	0.00	0.47	0.53
12	C681P540	-107	0	0	5	-133	-128	-131	0.07	0.18	4	-58	-47	7	0.00	0.50	0.50
13	C681P550	-101	3	6	2	-126	-124	-125	0.05	0.12	1	-55	-44	12	0.16	0.28	0.56
14	C730P530	-	0	0	4	-132	-128	-130	0.04	0.13	2	-56	-48	6	0.00	0.36	0.64
15	C730P540	-104	2	5	4	-133	-129	-131	0.04	0.11	1	-57	-47	9	0.13	0.27	0.60
16	C730P550	-104	5	10	2	-132	-130	-131	0.02	0.05	1	-58	-47	15	0.27	0.10	0.63

Κεφάλαιο 4. Παρουσίαση Αποτελεσμάτων

4.1. ΓΕΝΙΚΑ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των DSC μετρήσεων με τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος OriginPro 8[®]. Η δομή των διαγραμμάτων έχει ως εξής: ο κύκλος θέρμανσης-ψύξης DSC έχει χωριστεί σε δύο μέρη- την θέρμανση, η οποία παρουσιάζεται πρώτη και την ψύξη, η οποία αναλύεται μετά. Πρώτα παρουσιάζονται τα διαγράμματα της διαδικασίας του Πρωτοκόλλου 1 (εξάτμισης διαλυτών), έπειτα της διαδικασίας απλής θέρμανσης-ψύξης (Πρωτόκολλο 2 με $dT/dt=10K/min$) και τέλος τα διαγράμματα του Πρωτοκόλλου 3, της απότομης ψύξης (Quenching).

Στο κάθε διάγραμμα έχουν συμπτυχθεί μαζί οι μετρήσεις για το καθαρό πολυμερές (που αναφέρονται ως «PDMS Pure») καθώς επίσης και για κάθε είδος εγκλείσματος (colloidal graphite, CNTs 681 & CNTs 730), ανάλογα και με την περιεκτικότητά τους σε πολυμερές. Με αυτόν τον τρόπο καλύπτουμε όλο το φάσμα των δοκιμών, κάνοντας ταυτόχρονα, επιτόπου σύγκριση των αποτελεσμάτων ανάλογα με το τι είδος εγκλείσματος έχουμε μέσα στο δοκίμιο.

Εν συνεχεία, αναλύουμε *συγκριτικά διαγράμματα (comparatives)* βασικών μεγεθών (όπως ο βαθμός κρυσταλλικότητας CF, το ποσοστό ευκίνητου άμορφου πολυμερούς MAF, το ποσοστό ακίνητου άμορφου πολυμερούς RAF, τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης T_g και η μεταβολή της ενθαλπίας ΔC_p) συναρτήσεως της περιεκτικότητας του δοκιμίου σε πολυμερές αλλά και σε σύγκριση με το καθαρό πολυμερές. Από τη μελέτη αυτών των διαγραμμάτων τεκμαίρονται πολύ χρήσιμα συμπεράσματα σε σχέση με την επίδραση των νανοεγκλεισμάτων στις θερμικές εν γένει ιδιότητες του πολυμερούς, τα οποία θα αναλυθούν παρακάτω.

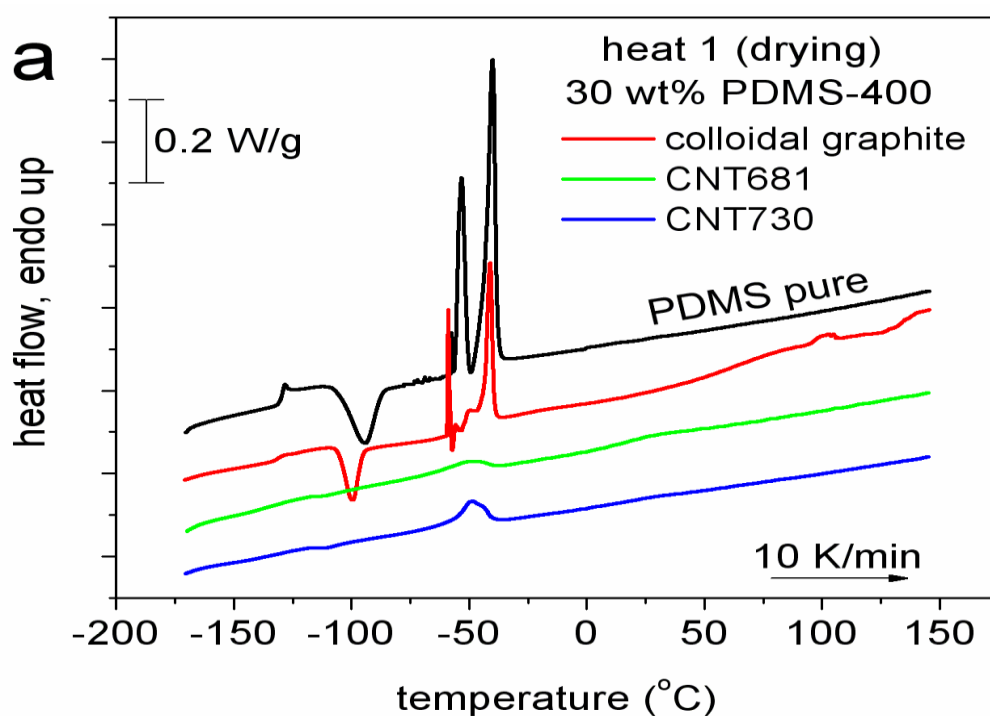
4.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ DSC

4.2.1. Πρωτόκολλο 1. Εξάτμιση διαλυτών

4.2.1.1.^α Θέρμανση (*Heat 1*) για το PDMS 400

Πρώτα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θέρμανσης των δοκιμών με σκοπό την ανίχνευση τυχόν υπολειμμάτων διαλυτών. Τούτο θα ανιχνευθεί ως κορυφή (ενδόθερμη διαδικασία), μετά τις κορυφές τήξης (melting peaks).

(α). PDMS 400 30 wt. %

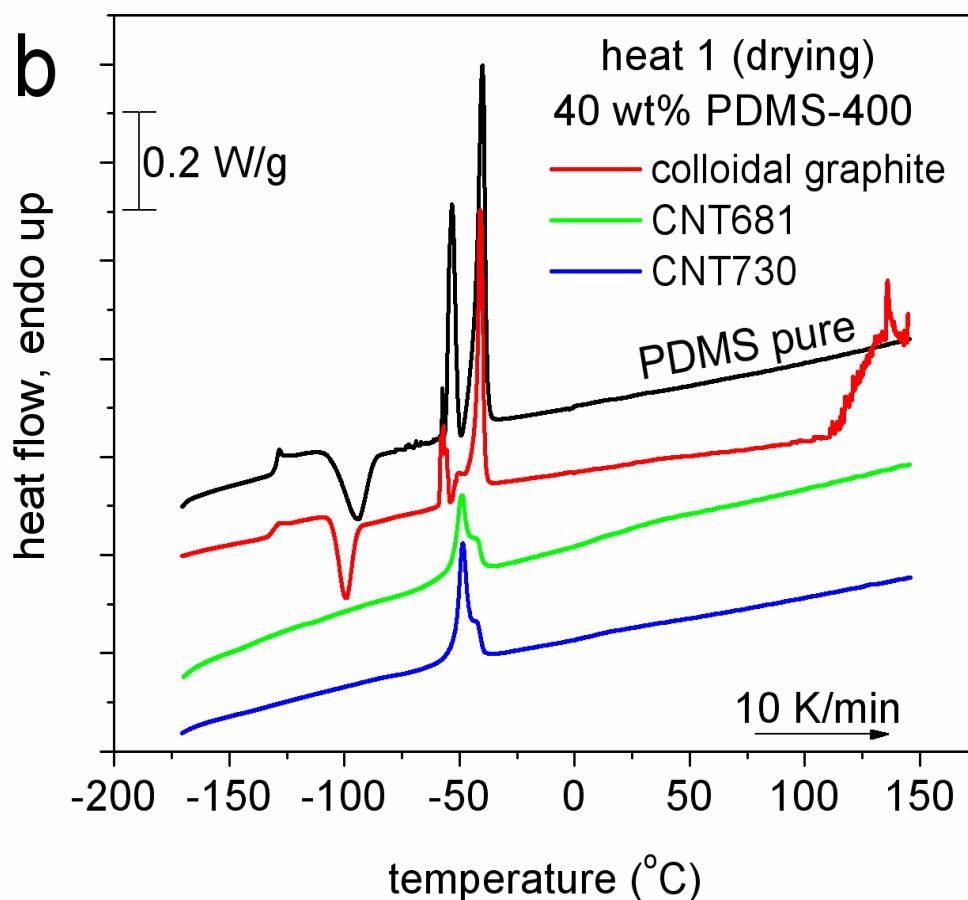


Εικόνα 4.1 (α): Θέρμανση (*heat 1*) του πολυμερούς με περιεκτικότητα 30 wt. %. Η μαύρη καμπύλη αφορά στο καθαρό πολυμερές και αποτελεί «καμπύλη-πρότυπο» καθώς το PDMS υφίσταται όλες τις μεταβάσεις ενός κύκλου DSC.

Το μόνο δοκίμιο στο οποίο φαίνεται να υπάρχουν διαλύτες είναι αυτό με τον κολλοειδή γραφίτη, καθώς φαίνεται σε θερμοκρασία ~110°C μία ενδόθερμη κορυφή (ο διαλύτης είναι προφανώς το H₂O, καθώς είμαστε κοντά στο σημείο εξάτμισής του).

Τα υπόλοιπα δοκίμια φαίνονται ελεύθερα διαλυτών, καθώς δεν παρουσιάζουν αντίστοιχες κορυφές.

(β). PDMS 400 40 wt. %

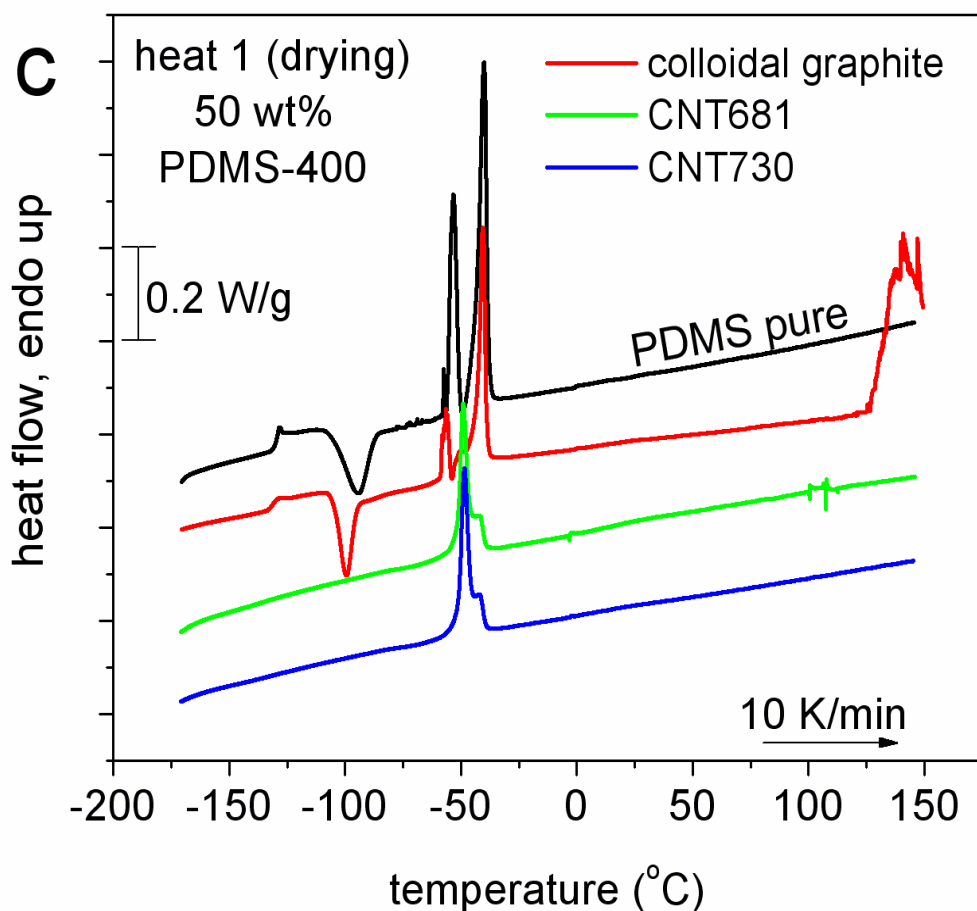


Εικόνα 4.1 (β): Θέρμανση (heat 1) του πολυμερούς με περιεκτικότητα 40 wt. %.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, παρατηρούμε ότι η ενδόθερμη καμπύλη στο δοκίμιο με τον κολλοειδή γραφίτη είναι πολύ πιο έντονη απ' ό,τι στην περίπτωση του PDMS 30 wt. % (μεγαλύτερο εμβαδόν καμπύλης: μεγαλύτερη ΔH). Τούτο σημαίνει αν μη τι άλλο, μεγαλύτερη συγκέντρωση διαλυτών σε όλη την μάζα του δοκιμίου.

Τα υπόλοιπα δοκίμια είναι και πάλι άνευ παρομοίων κορυφών, επομένως εμφανίζονται ελεύθερα διαλυτών.

(γ). PDMS 400 50 wt. %



Εικόνα 4.1 (g): Θέρμανση (heat 1) του πολυμερούς με περιεκτικότητα 50 wt. %. Η κορυφή του κολλοειδούς γραφίτη είναι η μέγιστη από τις τρεις. Επίσης παρουσιάζονται ίχνη διαλύτη και στο δοκίμιο των CNTs 681.

Στο συγκεκριμένο διάγραμμα, παρατηρούμε ότι η περιεκτικότητα σε διαλύτες του δοκιμίου κολλοειδούς γραφίτη, είναι η μεγαλύτερη από τις τρεις που καταγράφηκαν.

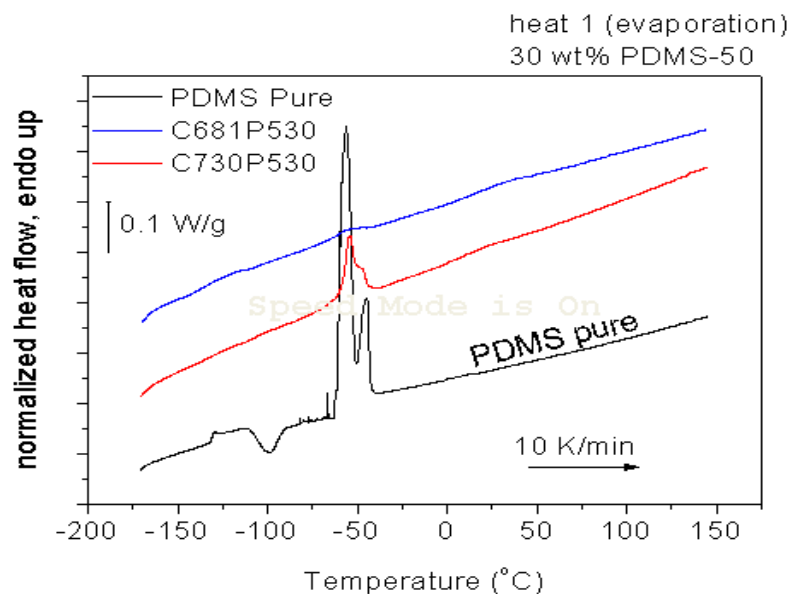
Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο, καθώς η προσρόφηση του CG σε μεγαλύτερης περιεκτικότητας πολυμερικό διάλυμα, απαιτεί ανάμιξη και χρήση περισσότερης ποσότητας διαλυτών για να παρασκευαστεί.

Τέλος, ίχνη παρουσίας διαλυτών φαίνεται να υπάρχουν και στο δοκίμιο των CNTs 681, χωρίς να αποκλείεται η πιθανότητα μετρητικού σφάλματος λόγω της πολύ μικρής έκτασης αυτής της κορυφής.

4.2.1.2. 1^η Θέρμανση (*Heat 1*) για το PDMS 50

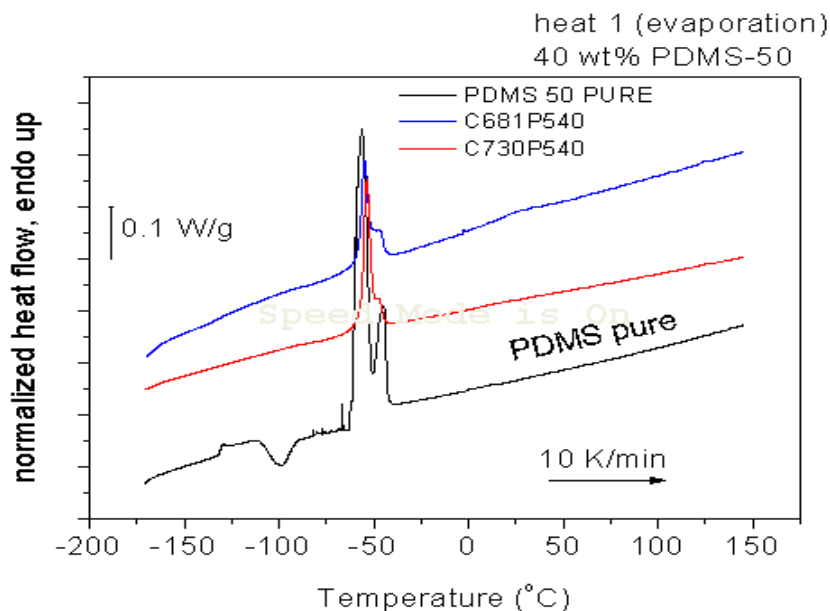
Παρακάτω παρουσιάζονται τα θερμογράμματα του PDMS 50 για το πρωτόκολλο της εξάτμισης των διαλυτών. Στα δοκίμια του PDMS 50, απουσιάζει ο κολλοειδής γραφίτης.

(α). PDMS 50 30 wt. %



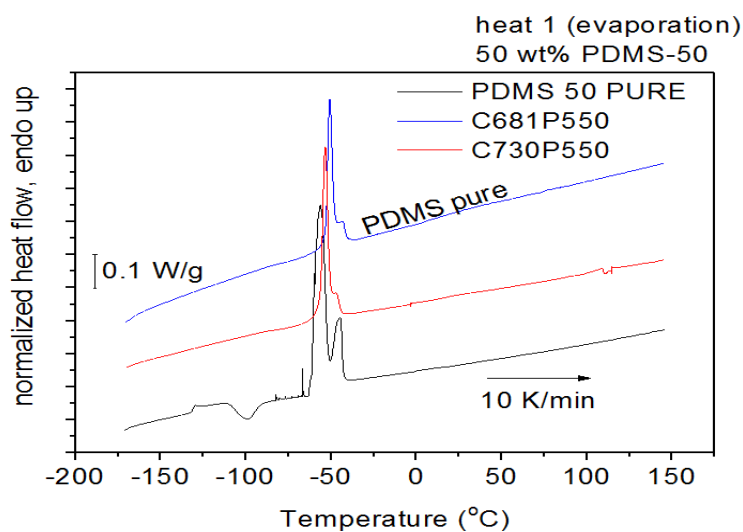
Εικόνα 4.2(α): *Heat 1* για το PDMS 50 30 wt. %

(β). PDMS 50 40 wt. %



Εικόνα 4.2 (β): *Heat 1* για το PDMS 50 40 wt. %

(γ). PDMS 50 50 wt. %



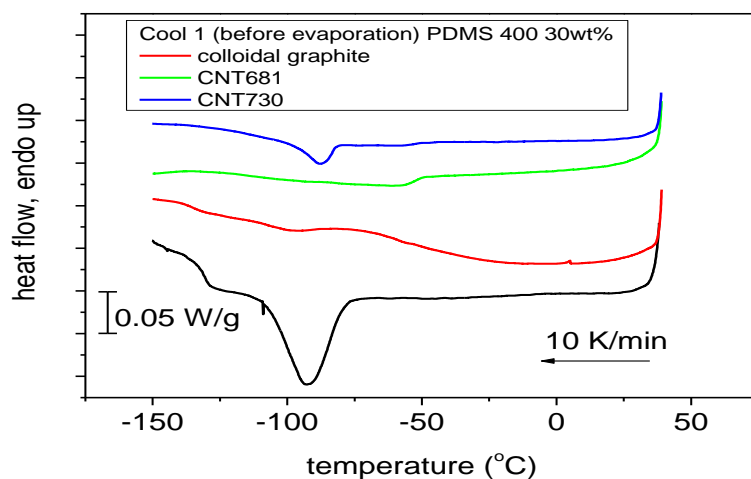
Εικόνα 4.2(γ): Heat 1 για το PDMS 50 50 wt. %

Σε κανένα από τα τρία θερμογράμματα δεν παρατηρείται ενδόθερμη κορυφή μετά την τήξη, επομένως δεν υπάρχει παρατηρήσιμη ποσότητα διαλυτών.

Στη συνέχεια ακολουθούν τα θερμογράμματα της πρώτης ψύξης (cool 1), παρουσία διαλυτών.

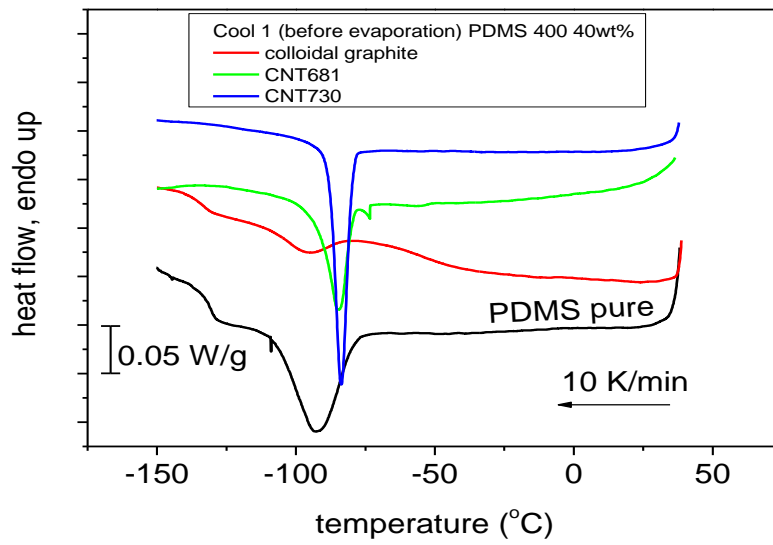
4.2.1.3. 1^η Ψύξη (Cool 1) για το PDMS 400

(α). PDMS 400 30 wt. %



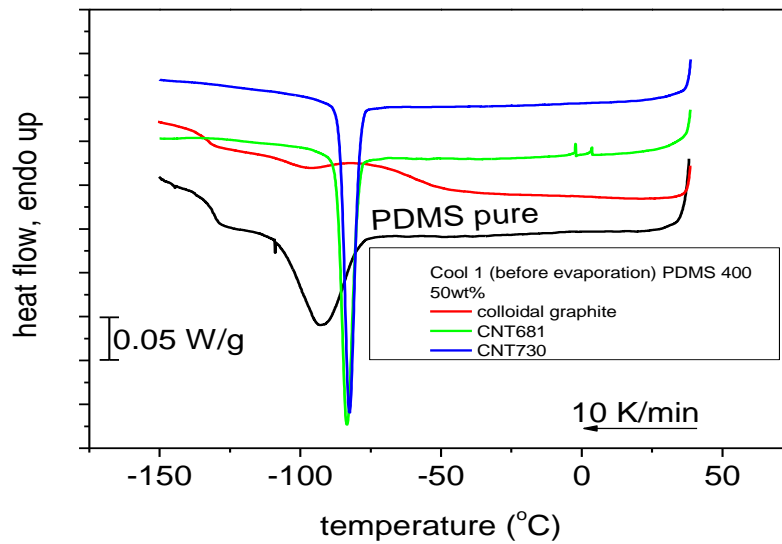
Εικόνα 4.3 (α): Θερμογράμμα πρώτης ψύξης για το PDMS 400 30wt%

(β). PDMS 400 40 wt. %



Εικόνα 4.3 (β): Cool 1 για το PDMS 50 40 wt. %

(γ). PDMS 400 50 wt. %



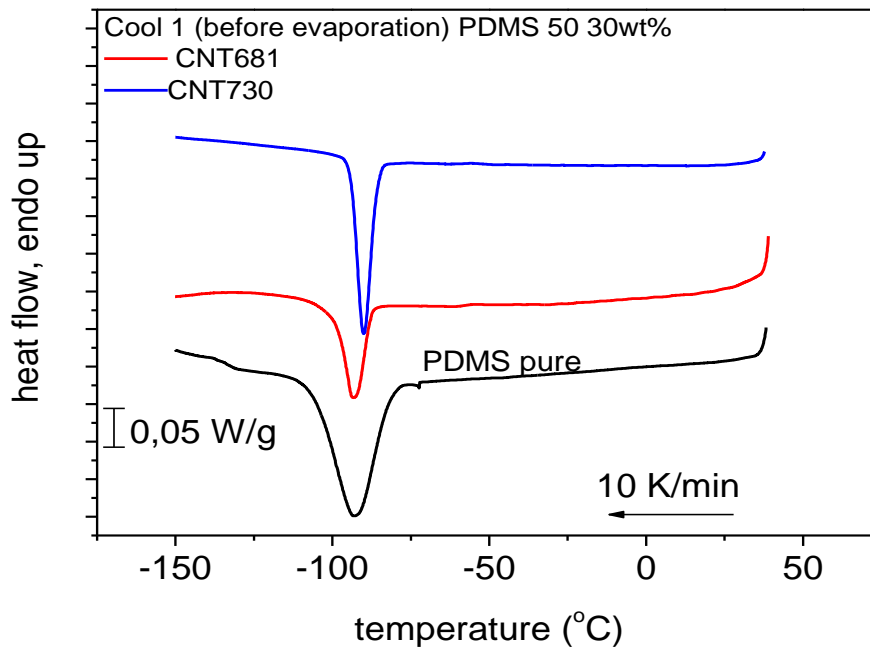
Εικόνα 4.3 (γ): Cool 1 για το PDMS 50 30 wt. %

- Στα τρία παραπάνω διαγράμματα γίνεται φανερή η επίδραση των νανοςωλήνων άνθρακα στο φαινόμενο της κρυστάλλωσης, σε σχέση με τον κολλοειδή γραφίτη. Όσο μεγαλώνει η περιεκτικότητα σε πολυμερές, τόσο εντείνεται το φαινόμενο αυτό.

Ακολουθούν τα διαγράμματα πρώτης ψύξης για το PDMS 50.

4.2.1.4. 1^η Ψύξη (Cool 1) για το PDMS 50

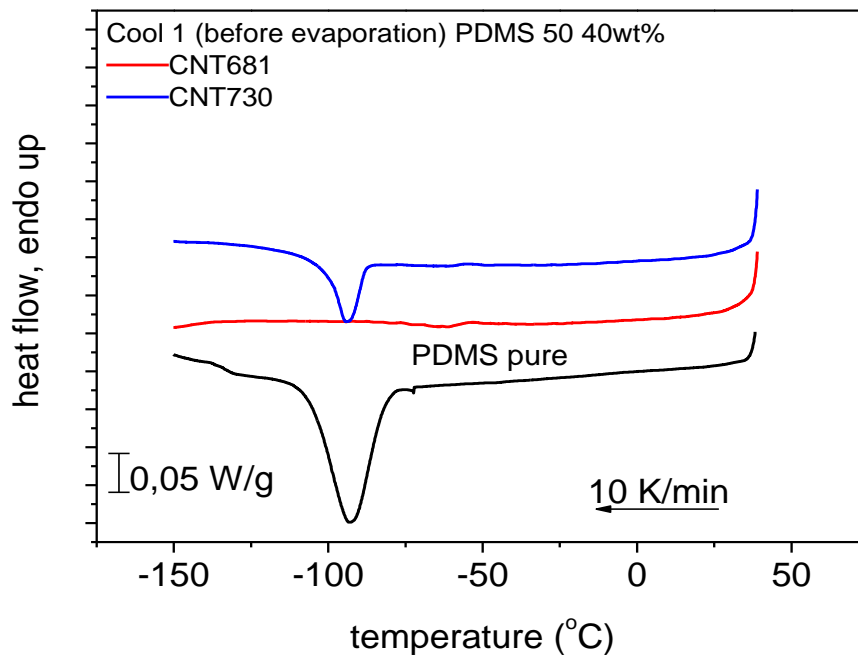
(α). PDMS 50 30 wt. %



Εικόνα 4.4 (α): 1^η Ψύξη (Cool 1) για το PDMS 50 30 wt. %

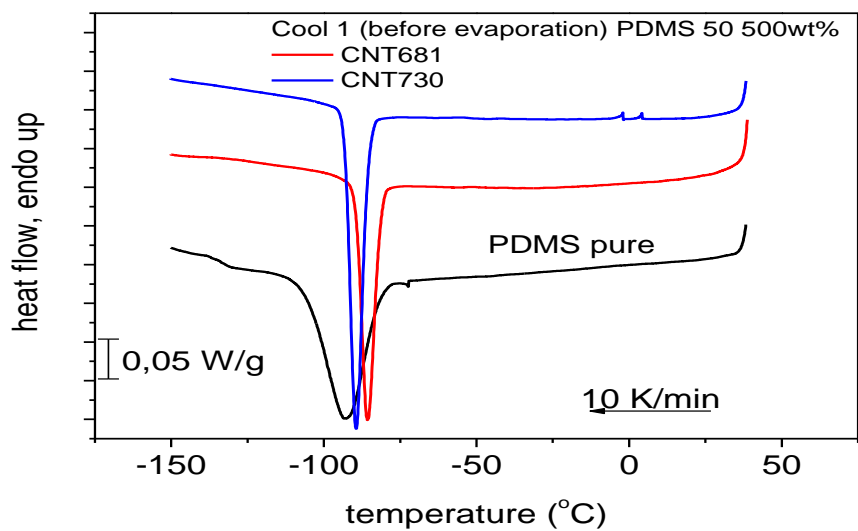
- Σε αντίθεση με το PDMS 400 30wt%, όπου δεν υπήρχε αξιοσημείωτη κρυστάλλωση για τους νανοςωλήνες, το συγκεκριμένο διάγραμμα παρουσιάζει εμφανή κρυστάλλωση και για τα δύο είδη νανοςωλήνων. Φαίνεται πως υπάρχει κάποια σχέση μεταξύ του μοριακού βάρους και της επίδρασης των νανοςωλήνων στην κρυστάλλωση της πολυμερικής μήτρας.

(β). PDMS 50 40 wt. %



Εικόνα 4.4 (β): 1^η Ψύξη (Cool 1) για το PDMS 50 40 wt. %

(γ). PDMS 50 50 wt. %



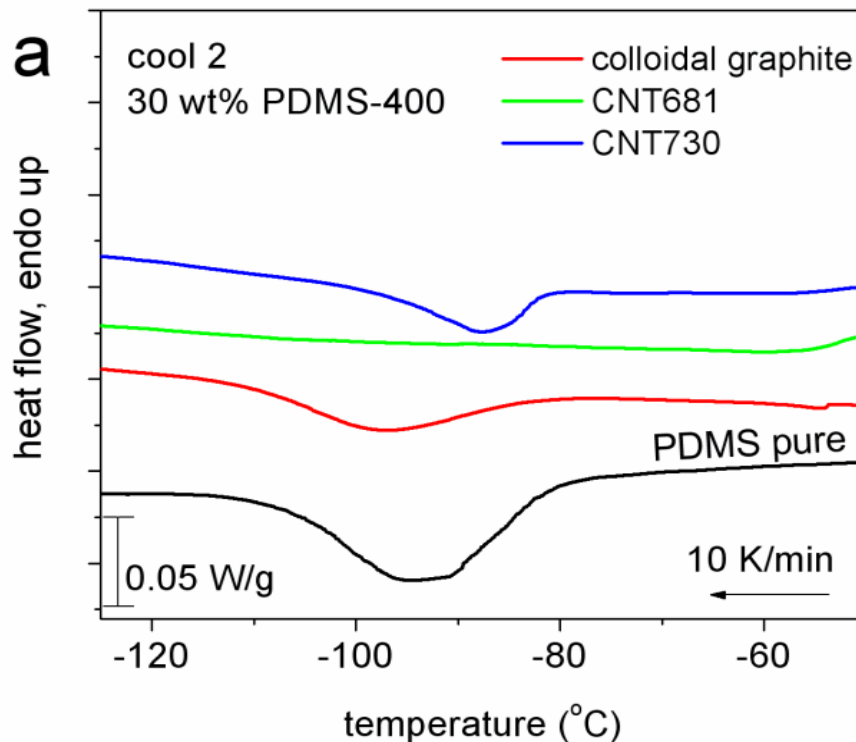
Εικόνα 4.4 (γ): 1^η Ψύξη (Cool 1) για το PDMS 50 50 wt. %

- Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στα δοκίμια περιεκτικότητας 40wt%, η κρυστάλλωση φαίνεται να μειώνεται, ενώ στη συνέχεια, για το 50wt%, εντείνεται και πάλι.

4.2.2. Πρωτόκολλο 2. Standard Cooling-Heating. Ψύξη-θέρμανση μετά την εξότμιση των διαλυτών

4.2.2.1 2^η Ψύξη (Cool 2) για το PDMS 400

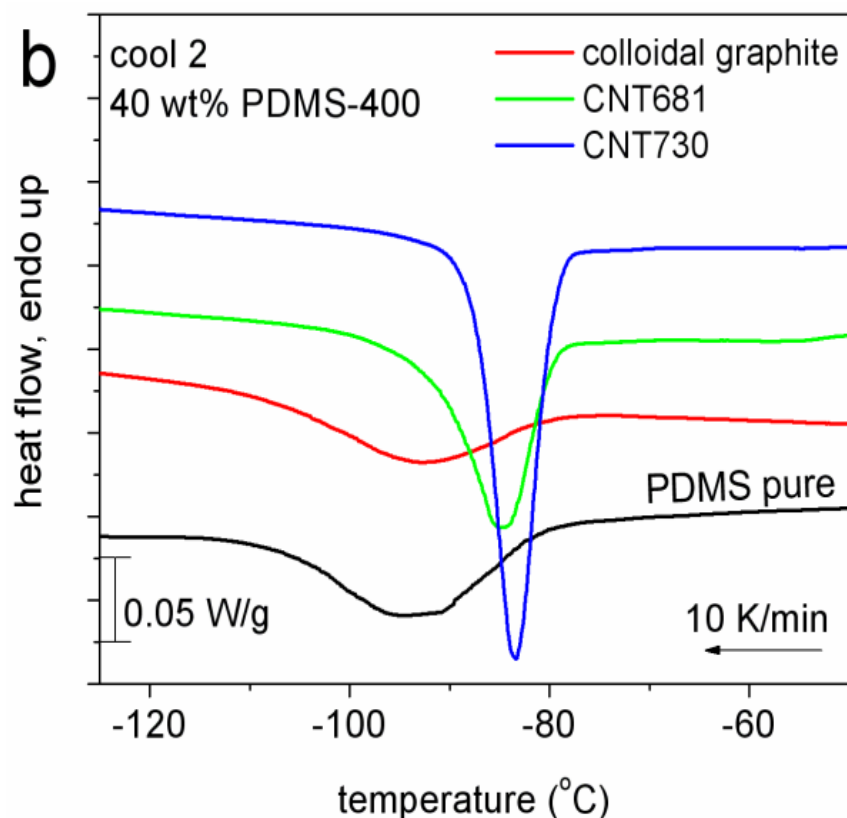
(α). PDMS 400 30 wt.%



Εικόνα 4.5 (α): Διάγραμμα Cool 2 για το PDMS 400 30 wt. %. Στην ψύξη το βασικό φαινόμενο που μελετάται είναι η κρυστάλλωση και δευτερευόντως η υαλώδης μετάβαση.

Ένα πρώτο άμεσο συμπέρασμα από την παρατήρηση του ανωτέρω διαγράμματος είναι η διευκόλυνση της κρυστάλλωσης παρουσία των CNTs 730. Κρυστάλλωση υφίσταται και το δοκίμιο του CG αλλά σε χαμηλότερη θερμοκρασία, δηλαδή πιο δύσκολα. Η κρυστάλλωση απουσιάζει από το δοκίμιο των CNTs 681. Βλέπουμε ότι σε σχέση με το καθαρό πολυμερές, εκείνο το στοιχείο που διευκολύνει την κρυστάλλωση (δηλαδή μεγαλώνει την T_c), είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα και όχι ο κολλοειδής γραφίτης.

(β). PDMS 400 40 wt.%

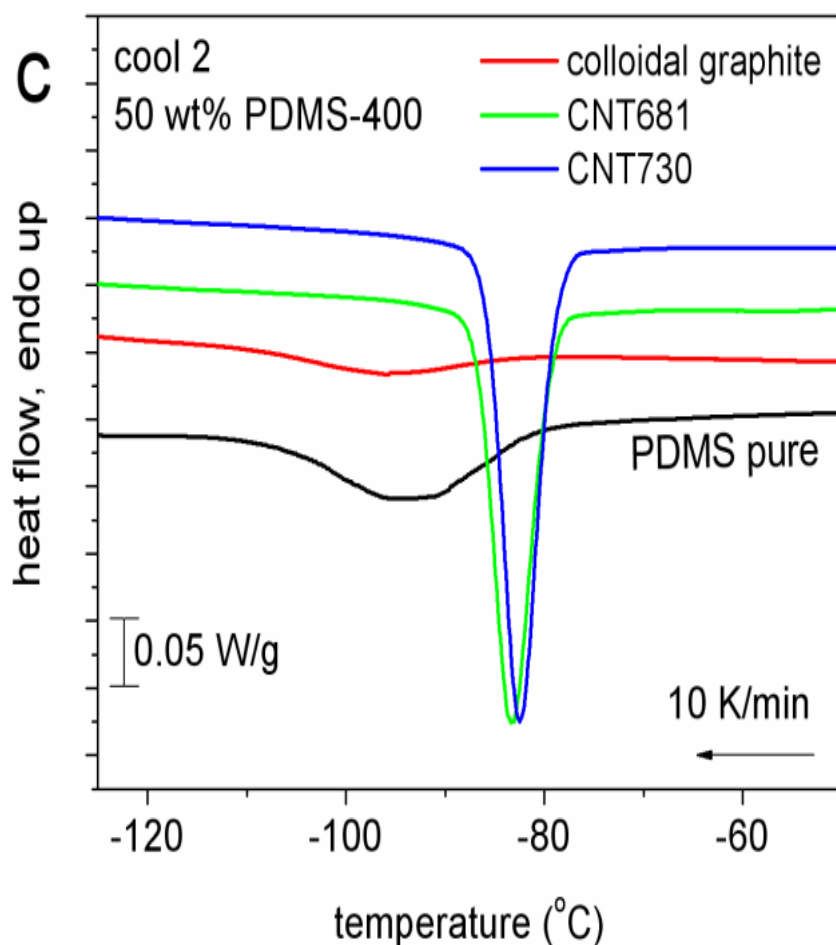


Εικόνα 4.5 (β): Διάγραμμα Cool 2 για το PDMS 400 40 wt. %. Η κρυστάλλωση ευνοείται πλέον πάρα πολύ από την παρουσία των νανοσωλήνων.

Είναι πλέον εμφανές ότι και τα δύο είδη νανοσωλήνων, ευνοούν την κρυστάλλωση, η οποία γίνεται σε αρκετά υψηλότερη θερμοκρασία από αυτήν του καθαρού πολυμερούς (~ -85°C) αλλά και σε πολύ μεγαλύτερη έκταση. Το εμβαδόν της καμπύλης για κάθε είδος νανοσωλήνα είναι σαφώς μεγαλύτερο από τα εμβαδά του καθαρού πολυμερούς και του δοκιμίου CG. Αυτό θα πει ότι οι περιοχές κρυσταλλωμένου πολυμερούς είναι και περισσότερες και μεγαλύτερες, καθώς η απαιτούμενη ενθαλπία είναι περισσότερη.

Αντίστοιχα συμπεράσματα βγαίνουν και από την μελέτη του διαγράμματος για περιεκτικότητα PDMS 400 στα 50wt.%.

(γ). PDMS 400 50 wt.%



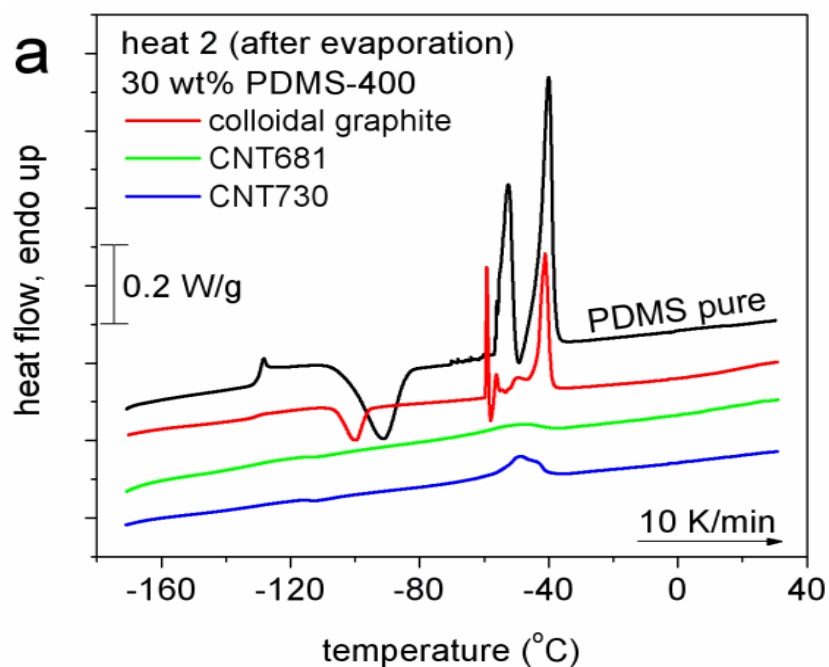
Εικόνα 4.5 (γ): Διάγραμμα Cool 2 για το PDMS 400 50 wt. %. Η κρυστάλλωση ευνοείται το ίδιο για τα δύο είδη νανოსωλήνων.

Στα δοκίμια με ακόμη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πολυμερές, η κρυστάλλωση που προκαλείται και από τα δύο είδη νανοςωλήνων είναι σχεδόν ίδια, σε αντίθεση με τον CG, όπου παρατηρούμε ότι είναι ελάχιστη και σε θερμοκρασία ακόμη χαμηλότερη και από αυτήν του καθαρού πολυμερούς.

Σε αντιπαραβολή προς την διαδικασία της δεύτερης ψύξης, παρατίθενται παρακάτω και τα διαγράμματα για την δεύτερη θέρμανση (heat 2 after evaporation), αμέσως μετά.

4.2.2.2. Δεύτερη θέρμανση (heat 2) για το PDMS 400

(α). PDMS 400 30 wt.%

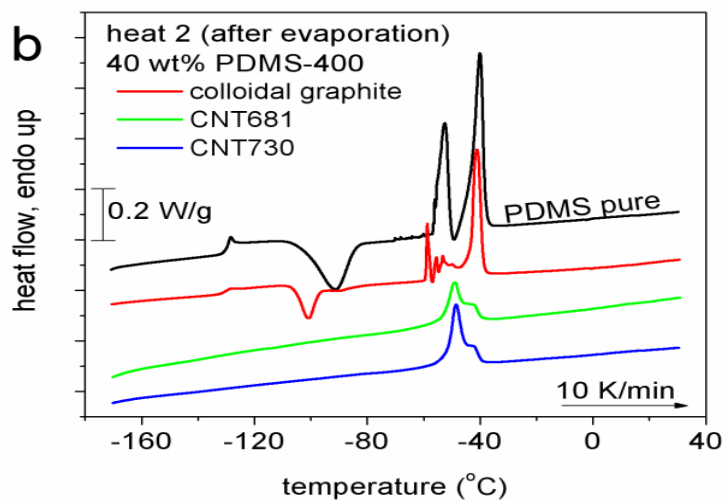


Εικόνα 4.6 (α): Διάγραμμα Heat 2 για το PDMS 400 30 wt. %.

Παρατηρούμε τα εξής:

- Απουσία ψυχρής κρυστάλλωσης στα δύο είδη νανοσωλήνων
- Μικρή ψυχρή κρυστάλλωση ($T_{cc} \sim -100^\circ\text{C}$) για τον κολλοειδή γραφίτη
- Κανονικές κορυφές τήξης για τον κολλοειδή γραφίτη
- Ασθενείς κορυφές τήξης για τα δύο είδη νανοσωλήνων άνθρακα
- Ανεπαίσθητη υαλώδη μετάβαση για τον CG και πλατιά αλλά όχι απότομη για τους νανοσωλήνες (βλ. Πίνακα 3.1)
- Δύο κορυφές τήξης για τον κολλοειδή γραφίτη
- Πολύ μικρές μονές κορυφές τήξης για τους νανοσωλήνες.

(β). PDMS 400 40 wt.%



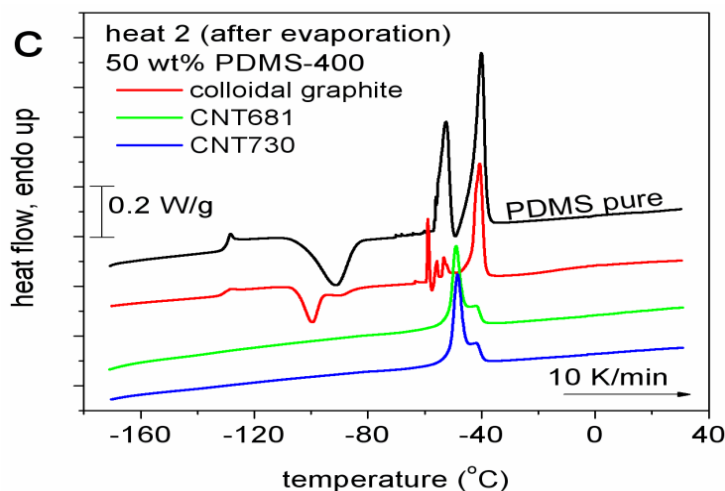
Εικόνα 4.6 (β): Διάγραμμα Heat 2 για το PDMS 400 40 wt. %.

Παρατηρούμε τα εξής:

- Απότομο σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης για τον CG, πολύ χαμηλό για τους CNTs 681 και καθόλου υαλώδη μετάβαση για τους CG 730 (βλ. Πίνακα 3.1)
- Παρουσία και δεύτερης, μικρής, κορυφής τήξης για τους νανοσωλήνες
- Απουσία ψυχρής κρυστάλλωσης για τους νανοσωλήνες και αρκετά εμφανής για τον CG.

Ακολουθεί και το διάγραμμα για το PDMS 50 wt. %, με μόνη διαφορά από το προηγούμενο τις εντονότερες, διπλές κορυφές τήξης:

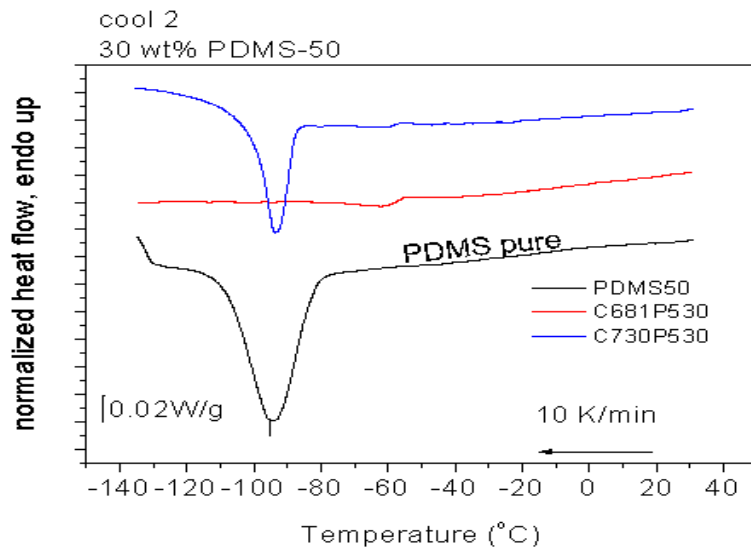
(γ). PDMS 400 50 wt.%



Εικόνα 4.6 (γ): Διάγραμμα Heat 2 για το PDMS 400 50 wt. %. Η μόνη διαφορά που παρατηρείται είναι ότι οι πρώτες κορυφές τήξης στους CNTs είναι υψηλότερες.

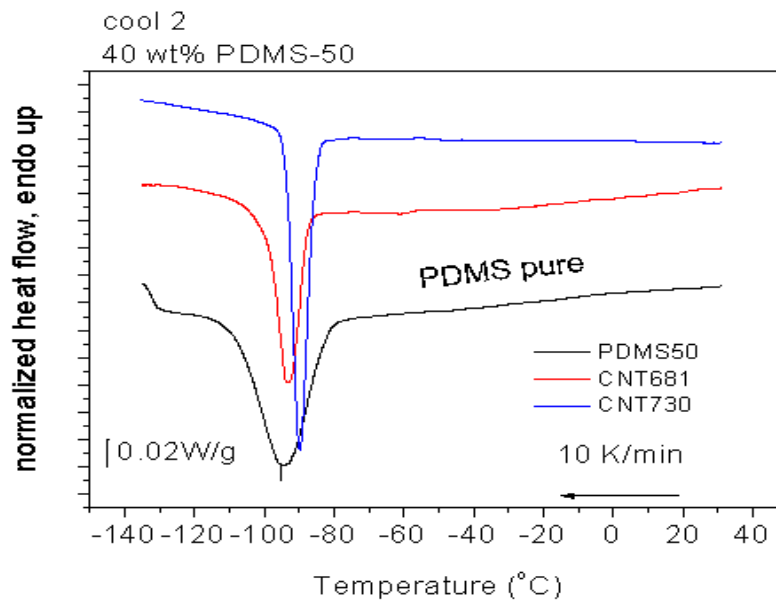
4.2.2.3 2^η Ψύξη (Cool 2) για το PDMS 50

(α). PDMS 50 30 wt.%



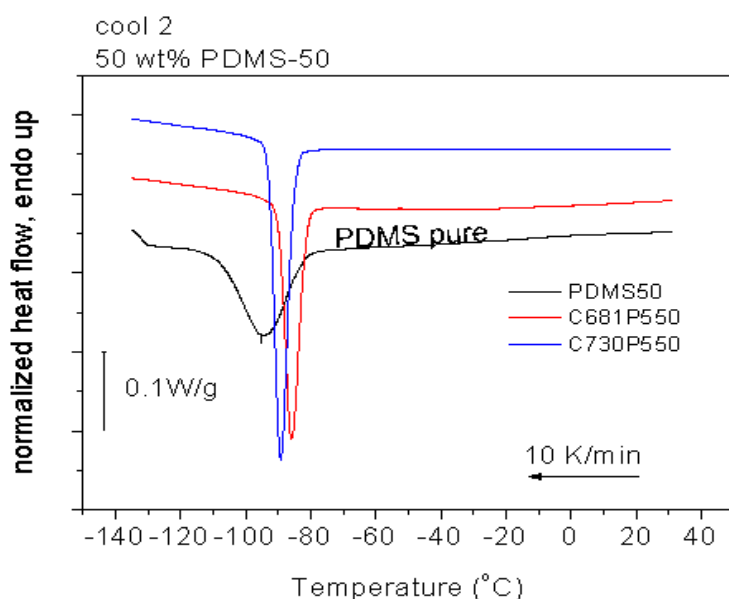
Εικόνα 4.7 (α): 2^η Ψύξη (Cool 2) για το PDMS 50 30 wt.%

(β). PDMS 50 40 wt.%



Εικόνα 4.7 (β): 2^η Ψύξη (Cool 2) για το PDMS 50 40 wt.%

(γ). PDMS 50 50 wt.%



Εικόνα 4.7 (γ): 2^η Ψύξη (Cool 2) για το PDMS 50 50 wt.%

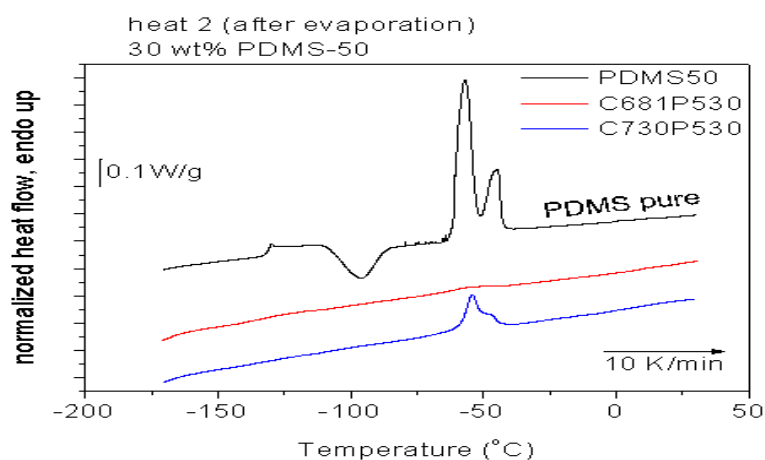
Σχόλιο:

- Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε πολυμερές, τόσο ενισχύεται το φαινόμενο της κρυστάλλωσης, με πιο απότομες εξώθερμες κορυφές.
- Είναι εμφανές ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα δρουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης. Αυτό θα φανεί αργότερα με την μελέτη των συγκριτικών διαγραμμάτων.

4.2.2.4 2^η Θέρμανση (Heat 2) για το PDMS 50

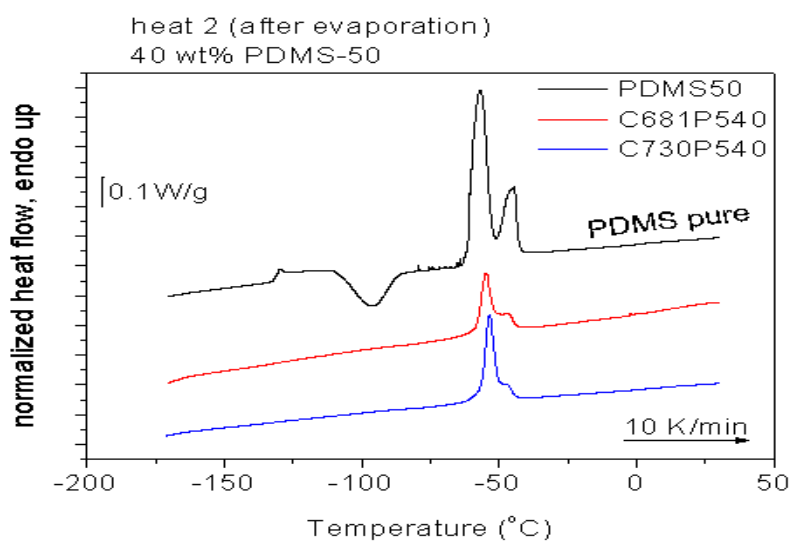
Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα του δεύτερου κύκλου θέρμανσης (μετά την εξάτμιση των διαλυτών) για το 50.

(α). PDMS 50 30 wt.%



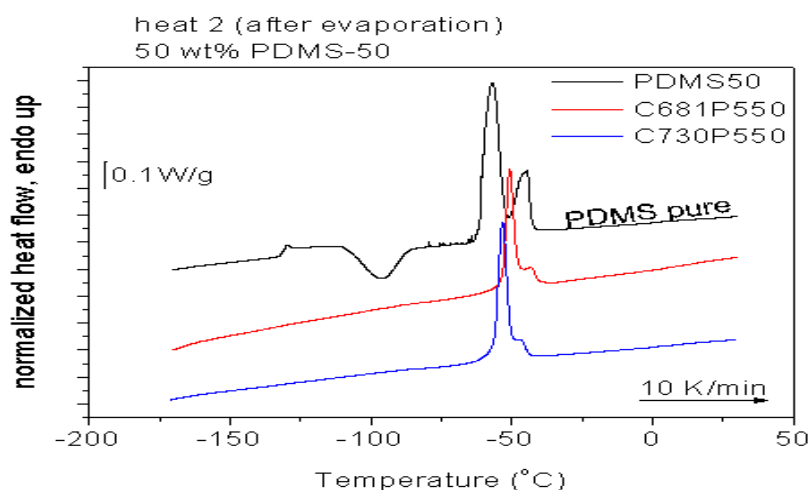
Εικόνα 4.8 (α): 2^η Θέρμανση (Heat 2) για το PDMS 50 30 wt.%

(β). PDMS 50 40 wt.%



Εικόνα 4.8 (β): 2^η Θέρμανση (Heat 2) για το PDMS 50 40 wt.%

(γ). PDMS 50 50 wt.%



Εικόνα 4.8 (γ): 2^η Θέρμανση (Heat 2) για το PDMS 50 50 wt.%

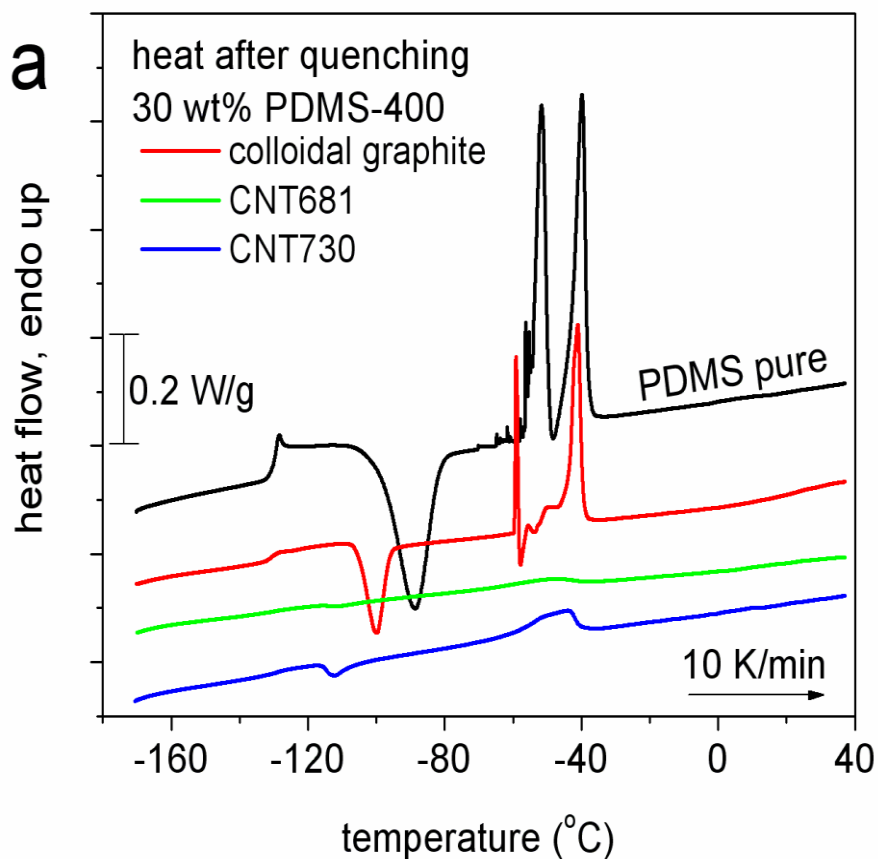
Στα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε τα εξής:

- Πολύ μικρά σκαλοπάτια υαλώδους μετάβασης (πιο συγκεκριμένα, στο PDMS 50 30wt.%, η υαλώδη μετάβαση απουσιάζει για τους CNTs 730, ενώ για το 50 50wt%, απουσιάζει εντελώς και για τα δύο είδη νανοσωλήνων.
- Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε PDMS, τόσο αυξάνεται και η τήξη, όπως αναμένεται.
- Παρατηρούμε ίδια συμπεριφορά και κατά την πρώτη αλλά και κατά την δεύτερη θέρμανση· ψυχρή κρυστάλλωση εμφανίζει μόνο ο CG, ενώ οι νανοσωλήνες δεν εμφανίζουν. Η καμπύλη τήξης και για τους δύο CNT αυξάνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε πολυμερές και οι υαλώδεις μεταβάσεις τους είναι πολύ ασθενείς ή μηδενικές.

4.2.3. Πρωτόκολλο 3. Θέρμανση μετά την απότομη ψύξη (heat after quenching - εφεξής: “HAQ”)

4.2.3.1. HAQ για το PDMS 400

(α). PDMS 400 30 wt.%



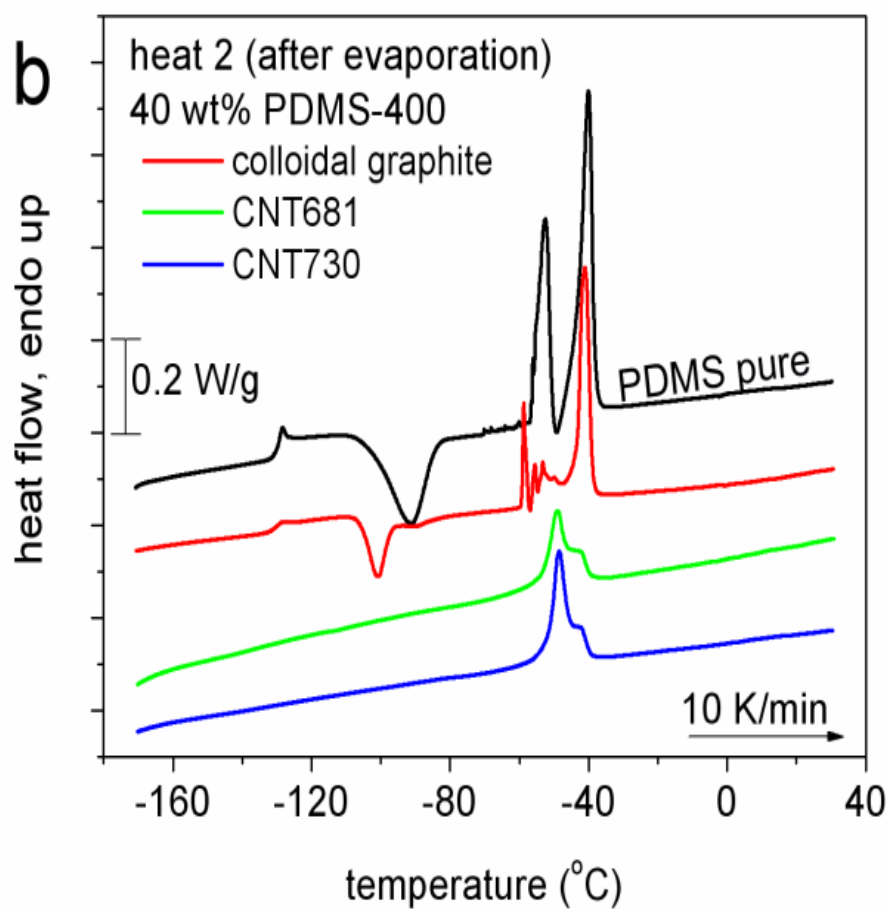
Εικόνα 4.9 (α): Διάγραμμα HAQ για το PDMS 400 30 wt. %.

Υπενθυμίζουμε ότι η απότομη ψύξη πραγματοποιήθηκε με σκοπό την δημιουργία τμημάτων άμορφου υλικού.

Παρατηρούμε τα εξής:

- Πολύ μικρή ψυχρή κρυστάλλωση για τους νανοσωλήνες και φυσιολογική για τον CG
- Εμφανές σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης για τον CG και μη εμφανές αλλά υπαρκτό (βλ. Πίνακα 3.2) για τους νανοσωλήνες
- Ελάχιστη ενθαλπία τήξης (μικρό melting peak) για τους νανοσωλήνες και δύο κορυφές για τον CG.

(β). PDMS 400 40 wt.%

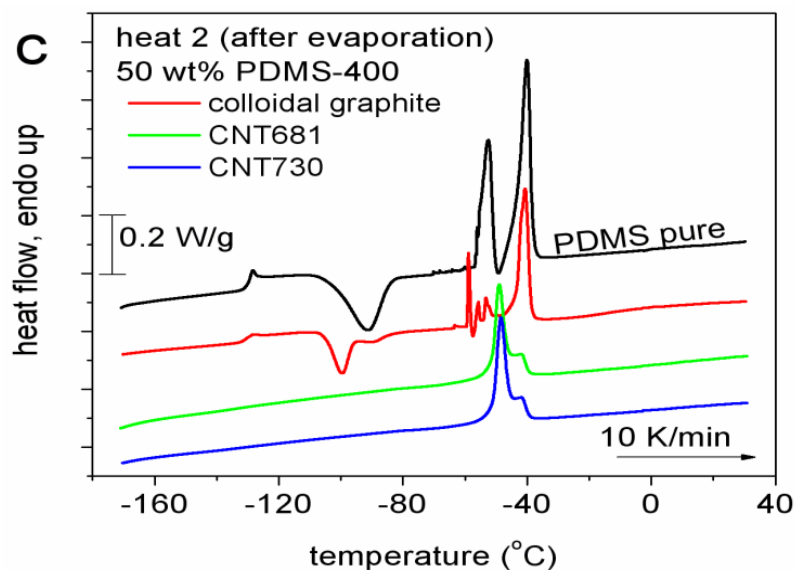


Εικόνα 4.9 (β): Διάγραμμα ΗΑQ για το PDMS 400 40 wt. %.

Εδώ παρατηρούνται οι εξής αλλαγές σε σχέση με το διάγραμμα 4.9 (α):

- Παντελής απουσία υαλώδους μετάβασης για τους CNTs 730
- Παντελής απουσία ψυχρής κρυστάλλωσης και για τα δύο είδη νανοσωλήνων
- Υψηλότερες, διπλές κορυφές τήξης και για τα δύο είδη νανοσωλήνων.

(γ). PDMS 400 50 wt.%



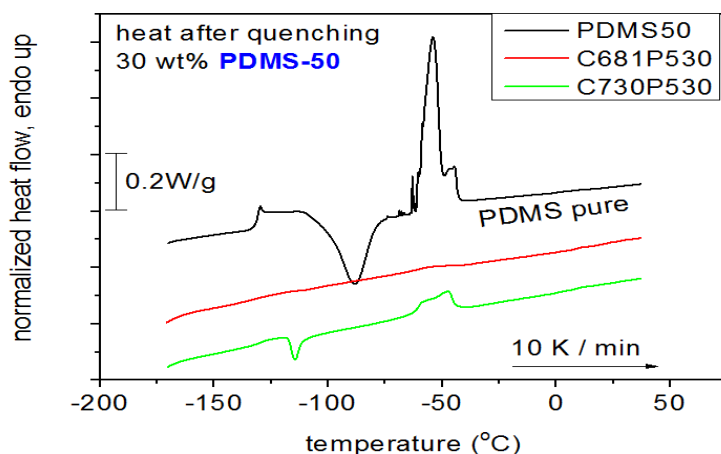
Εικόνα 4.9 (γ): Διάγραμμα HAQ για το PDMS 400 50 wt. %.

Οι παρατηρήσεις μας δεν διαφέρουν καθόλου από το διάγραμμα 4.9 (β), εκτός από τις παρατηρούμενες υψηλότερες, διπλές κορυφές τήξης των νανοσωλήνων.

4.2.3.2. HAQ για το PDMS 50

(α). PDMS 50 30 wt.%

Στα δείγματα του πολυμερούς PDMS 50 δεν υπήρχε δοκίμιο με κολλοειδή γραφίτη.

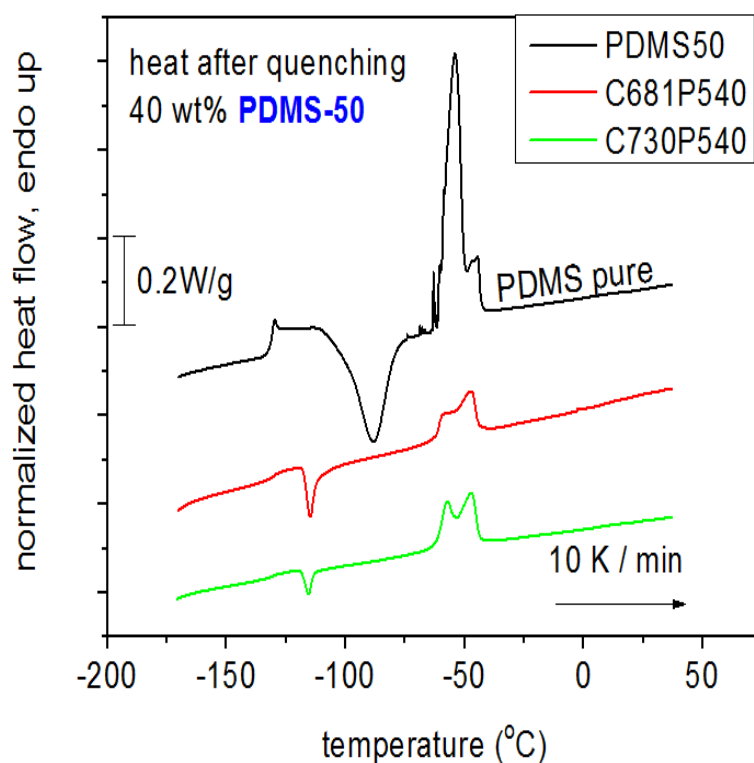


Εικόνα 4.10 (α): Διάγραμμα HAQ για το PDMS 50 30 wt. %.

Τρία στοιχεία ξεχωρίζουν σε αυτήν την περίπτωση:

- Η απουσία υαλώδους μετάβασης για τους CNTs 730
- Πολύ μικρή ενθαλπία τήξης: $\Delta H_{m,CNT681}=1J/g$, $\Delta H_{m,CNT730}=7J/g$
- Μηδενική ψυχρή κρυστάλλωση για τους CNTs 681 και πολύ μικρή για του CNTs 730 ($\Delta H_{cc,CNT730}= 2 J/g$)

(β). PDMS 50 40 wt.%



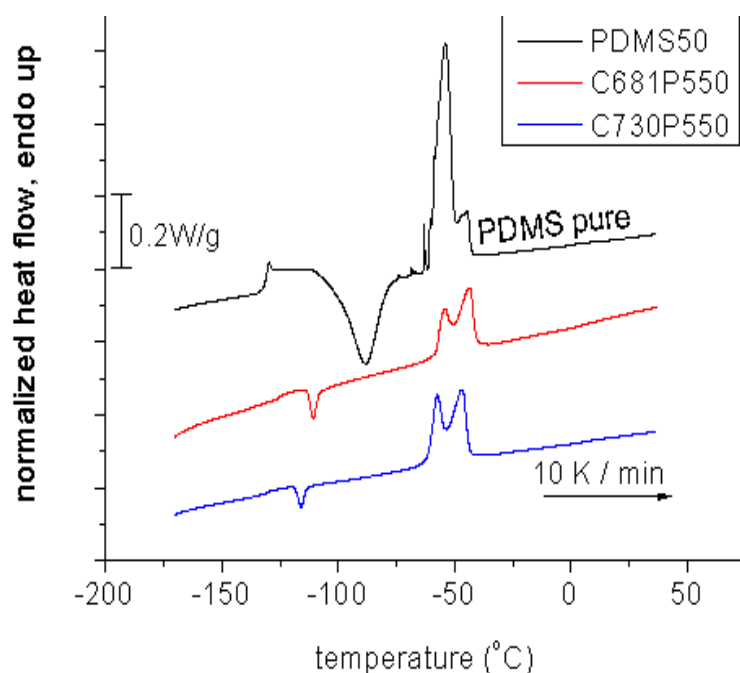
Εικόνα 4.10 (β): Διάγραμμα HAQ για το PDMS 50 40 wt. %.

Η ψυχρή κρυστάλλωση είναι πλέον εμφανής και στους δύο νανοσωλήνες, ενώ εμφανείς είναι και οι κορυφές τήξεως. Όσο για την υαλώδη μετάβαση, αυτή είναι υπαρκτή αλλά με πολύ μικρό σκαλοπάτι ($T_{g,CNT681}= T_{g,CNT730}= -131\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Εντονότερη υαλώδη μετάβαση παρουσιάζουν οι CNTs 681 ($T_g= -125^{\circ}\text{C}$).

Για μία ακόμη φορά γίνεται εμφανής ο ρόλος των νανοσωλήνων στα φαινόμενα της κρυστάλλωσης, ασχέτως του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Η ψυχρή κρυστάλλωση ενισχύθηκε επίσης και από τη δημιουργία άμορφου υλικού λόγω της απότομης ψύξης.

(γ). PDMS 50 50 wt.%



Εικόνα 4.10 (γ): Διάγραμμα ΗΑQ για το PDMS 50 50 wt. %.

Στο συγκεκριμένο διάγραμμα, το άμορφο υλικό των δοκιμίων μετά την γρήγορη ψύξη, κρυσταλλώθηκε και πάλι κατά τη θέρμανση και αυτό παρατηρείται στις δύο εξώθερμες κορυφές ψυχρής κρυστάλλωσης.

Κατά τη διάρκεια της απότομης ψύξης, πρέπει να σημειωθεί ότι δεν παρατηρήθηκε καθόλου κρυστάλλωση. Αυτός ήταν άλλωστε και ο λόγος για τον οποίο πραγματοποιήσαμε αυτό το πρωτόκολλο- δημιουργία όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ποσότητας άμορφου υλικού.

Κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης

Διαβάζοντας τα θερμογράμματα παρατηρούμε, σε μερικά από τα δοκίμια, την εμφάνιση μίας εξώθερμης κορυφής. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στο φαινόμενο της ψυχρής κρυστάλλωσης του άμορφου πολυμερούς και εμφανίζεται στην περιοχή της θέρμανσης, μετά την υαλώδη μετάβαση, σε θερμοκρασίες αντίστοιχες όπου παρατηρήθηκε η κρυστάλλωση κατά την ψύξη¹⁵.

Είναι εμφανές, ότι η παρουσία του κολλοειδούς γραφίτη αφήνει περισσότερο άμορφο υλικό, γι αυτό και παρατηρείται πιο έντονα το φαινόμενο της ψυχρής κρυστάλλωσης στα δοκίμια με τον CG, ειδικά μετά την γρήγορη ψύξη (πρωτόκολλο 3) η οποία πραγματοποιήθηκε γι αυτόν ακριβώς το λόγο: για τη δημιουργία περιοχών άμορφου υλικού.

¹⁵ Sorai M., 2004

4.3. Συγκριτικά διαγράμματα (comparatives)

Στο κομμάτι αυτό του κεφαλαίου, θα ασχοληθούμε με συνδυαστικά διαγράμματα παραγώγων μεγεθών της διαδικασίας DSC όπως:

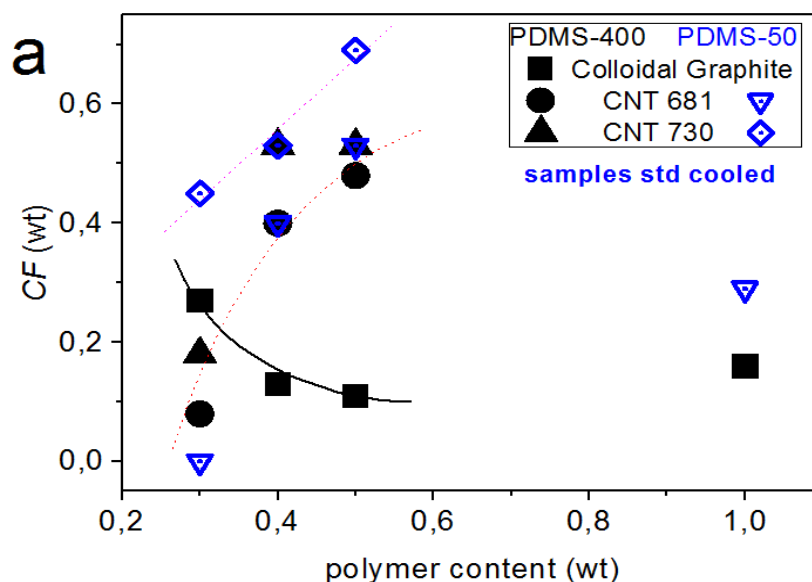
- Η σχέση του Mobile Amorphous Fraction (MAF) με το είδος του εγκλείσματος, με την περιεκτικότητα του πολυμερούς αλλά και το μοριακό του βάρος
- Η σχέση του Rigid Amorphous Fraction (RAF) με το είδος του εγκλείσματος, με την περιεκτικότητα του πολυμερούς αλλά και το μοριακό του βάρος
- Ομοίως για την διαφορά της κανονικοποιημένης θερμοχωρητικότητας, $\Delta C_{p, norm}$, η οποία μας δείχνει το ποσοστό του άμορφου πολυμερούς που δεν συμμετείχε στην υαλώδη μετάβαση
- Ομοίως για τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και υαλώδους μετάβασης αλλά και για τον βαθμό κρυσταλλικότητας.
- Για το πρωτόκολλο ταχείας ψύξης, μελετήθηκαν τα μεγέθη T_g και MAF, λόγω της ύπαρξης άμορφου πολυμερούς.

Αναλυτικότερα:

4.3.1. Standard Cooling Protocol

Τα παρακάτω διαγράμματα αφορούν στη διαδικασία του 2^{ου} κύκλου ψύξης θέρμανσης (Πρωτόκολλο 2).

Α. Εξάρτηση του βαθμού κρυσταλλικότητας από την περιεκτικότητα σε πολυμερική μήτρα και το είδος του εγκλείσματος.

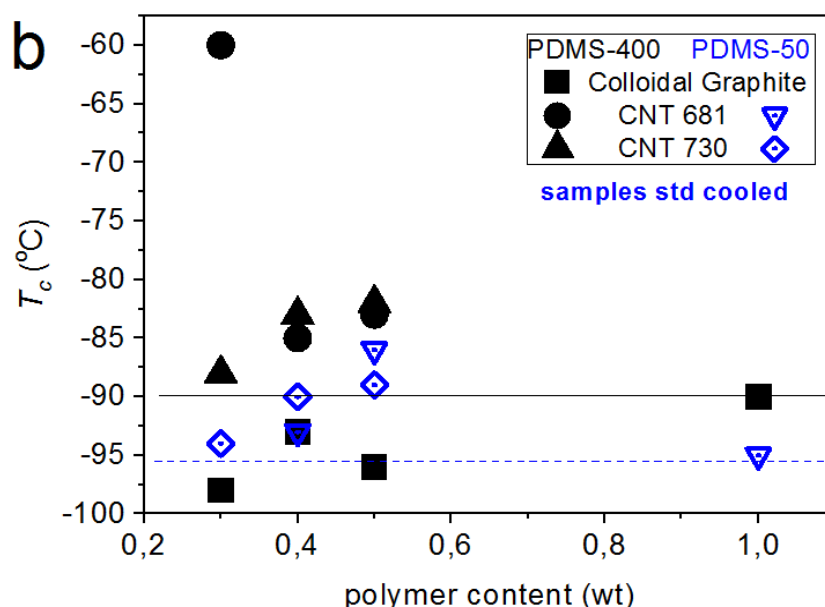


Εικόνα 4.11 (α): Συγκριτικό διάγραμμα CF-περιεκτικότητας.

Και στα δύο μοριακά βάρη του PDMS, παρατηρούμε ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα αυξάνουν το ποσοστό κρυστάλλωσης της πολυμερικής αλυσίδας. Ειδικότερα δε, όσο αυξάνει η περιεκτικότητα, τόσο το φαινόμενο αυτό εντείνεται. Αυτό είναι ένα πρώτο πολύ σημαντικό συμπέρασμα, σχετικά με την επίδραση των συγκεκριμένων εγκλεισμάτων στις εγγενείς ιδιότητες της μήτρας. Κάτι αντίστοιχο εξάλλου δεν παρατηρείται στην περίπτωση του κολλοειδούς γραφίτη.

Η διευκόλυνση της κρυστάλλωσης, φαίνεται και στο αντίστοιχο διάγραμμα της ίδιας της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, ως ακολούθως:

B. Εξάρτηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης από την περιεκτικότητα σε πολυμερική μήτρα και το είδος του εγκλείσματος.



Εικόνα 4.11 (β): Συγκριτικό διάγραμμα T_c -περιεκτικότητας.

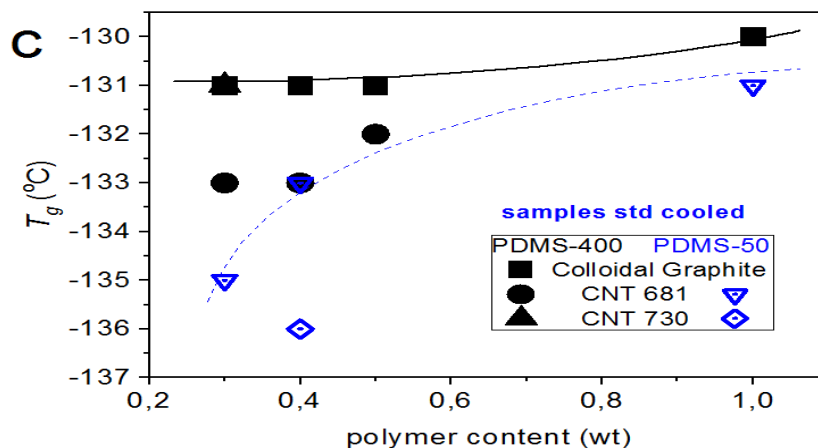
Είναι φανερό, ότι η παρουσία των νανοσωλήνων- και όχι του CG- διευκολύνει την κρυστάλλωση καθώς αυξάνει την θερμοκρασία στην οποία αυτή πραγματοποιείται. Αυτό δεν εντείνεται, κατ' αναλογία με το προηγούμενο διάγραμμα, όσο αυξάνει η περιεκτικότητα, αλλά αυτό δεν μειώνει την αξία της συγκεκριμένης παρατήρησης. Άλλωστε, το διάγραμμα αυτό μάς δείχνει την «θερμοκρασία εκκίνησης» του φαινομένου, ενώ το προηγούμενο μας δείχνει το ποσοστό του υλικού που κρυσταλλώθηκε, δηλαδή την ένταση και την έκταση του φαινομένου της κρυστάλλωσης.

Τα επόμενα μεγέθη σχετίζονται άμεσα ή έμμεσα με την υαλώδη μετάβαση. Αφενός, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης η οποία μάς δείχνει σε ποιο θερμοκρασιακό εύρος το υλικό μεταβαίνει πλήρως σε μία άκαμπτη, υαλώδη κατάσταση, ενδιάμεση της υγρής και της στερεής. Αφετέρου, το μέγεθος του Mobile Amorphous Fraction (MAF), το οποίο καταδεικνύει το ποσοστό του πολυμερούς που δεν συμμετέχει στην υαλώδη μετάβαση και είναι ευκίνητο. Επίσης το $\Delta C_{p, Norm}$, καταδεικνύει το ποσοστό του πολυμερούς που δεν συμμετέχει στην υαλώδη μετάβαση.

Τέλος, το Rigid Amorphous Fraction (RAF), το οποίο μάς δείχνει το ποσοστό του πολυμερούς που είτε παρέμεινε ακίνητο και άμορφο γύρω από τα εγκλείσματα (RAF_{filler}), είτε παρέμεινε ακίνητο και άμορφο γύρω από πυρήνες κρυστάλλωσης ($RAF_{crystal}$).

Αναλυτικότερα:

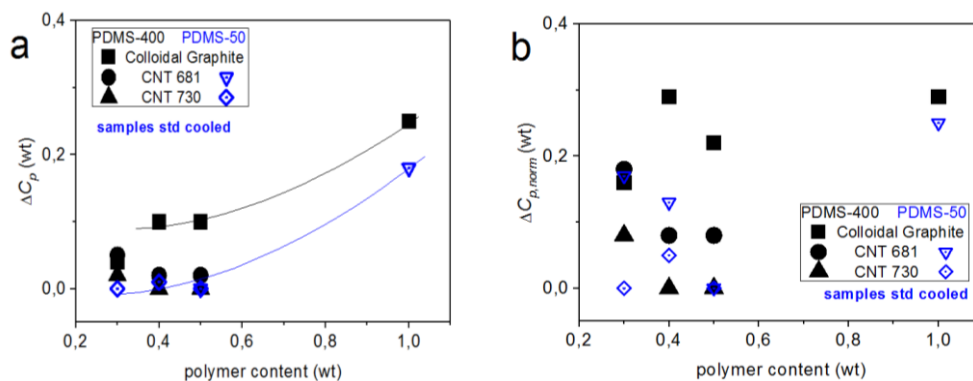
Γ. Εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης από την περιεκτικότητα σε πολυμερική μήτρα και το είδος του εγκλείσματος.



Εικόνα 4.11 (γ): Συγκριτικό διάγραμμα T_g-περιεκτικότητας.

Στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρατηρούμε μία σχετική ομοιομορφία αυξανόμενης της περιεκτικότητας. Παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα, η T_g χαμηλώνει, σε σχέση με τον κολλοειδή γραφίτη (εκτός της περίπτωσης των CNTs 730 για PDMS 400, 30wt%, όπου παρατηρούμε ίδια T_g με τον κολλοειδή γραφίτη στους -131°C). Επίσης, στην μπλε διακεκομμένη γραμμή, φαίνεται ότι η T_g για τους CNTs 681 στο PDMS 50 μειώνεται, όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε πολυμερές.

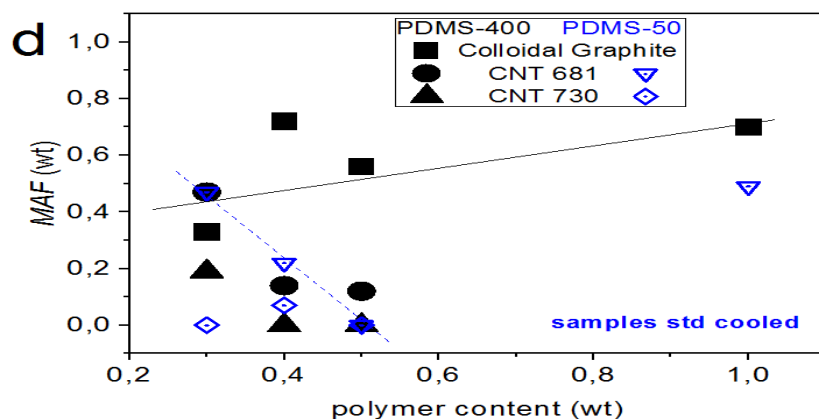
Δ. Εξάρτηση του ΔC_p(wt) και ΔC_{p, norm} από την περιεκτικότητα σε πολυμερική μήτρα και το είδος του εγκλείσματος.



Εικόνες 4.11 (δ),(ε): Συγκριτικά διαγράμματα ΔC_p και ΔC_{p, norm} συναρτήσει της περιεκτικότητας.

Παρατηρούμε ότι το ποσοστό του κολλοειδούς γραφίτη που δεν συμμετέχει στην υαλώδη μετάβαση είναι μεγαλύτερο από αυτό των CNTs.

Ε. Εξάρτηση του MAF(wt) από την περιεκτικότητα σε πολυμερική μήτρα και το είδος του εγκλείσματος.

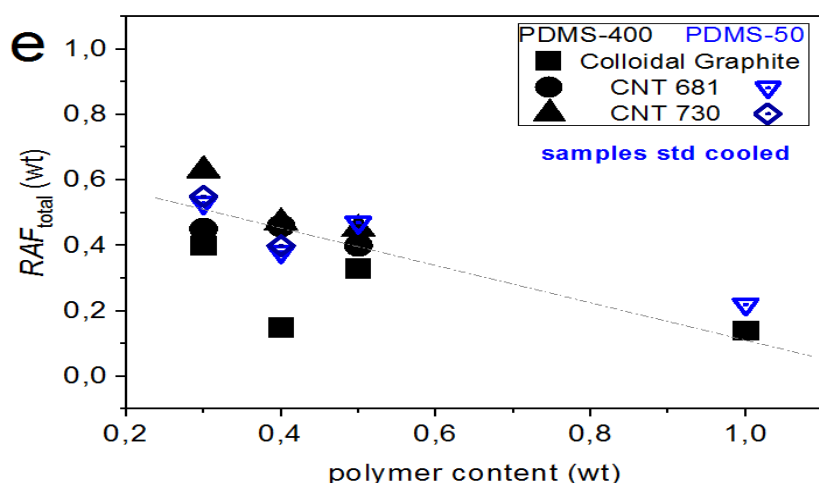


Εικόνα 4.11 (στ): Συγκριτικό διάγραμμα MAF-περιεκτικότητας.

Σε γενικές γραμμές παρατηρείται χαμηλότερο ποσοστό MAF στους νανοσωλήνες απ' ό,τι στον κολλοειδή γραφίτη. Επιπλέον, για τους CNTs 681 στο PDMS 50, παρατηρούμε μία μείωση του MAF αυξανόμενης της περιεκτικότητας.

ΣΤ. Εξάρτηση του RAF(wt) από την περιεκτικότητα σε πολυμερική μήτρα και το είδος του εγκλείσματος.

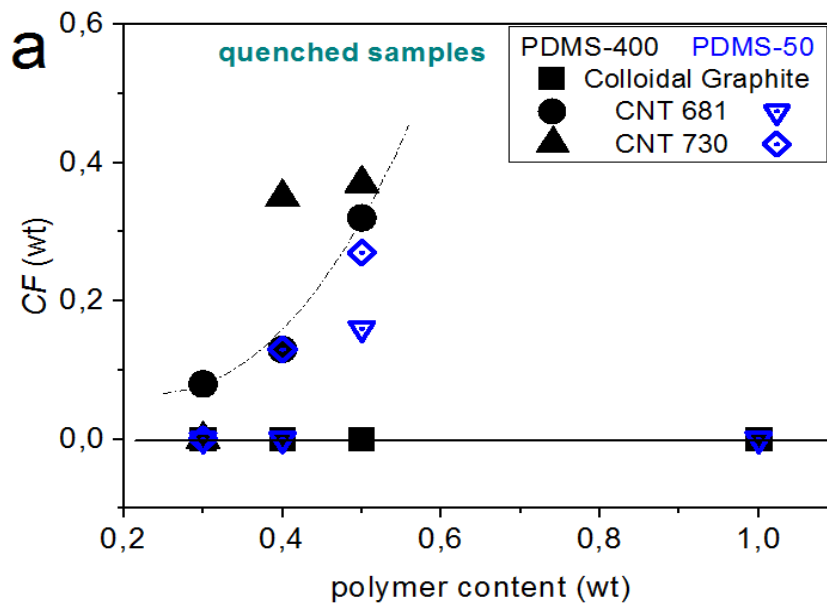
Το μέγεθος αυτό είναι στην ουσία αντίστροφο του MAF, και τα αποτελέσματα είναι και αυτά αντίστροφα όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Σε κάθε περίπτωση, η παρουσία των νανοσωλήνων προσδίδει *αυξημένο RAF* σε σχέση με τον κολλοειδή γραφίτη, σε αντίθεση με το *μειωμένο MAF* του προηγούμενου διαγράμματος.



Εικόνα 4.11 (ζ): Συγκριτικό διάγραμμα RAF-περιεκτικότητας.

4.3.2. Quenched Samples (Πρωτόκολλο 3- Ταχεία Ψύξη)

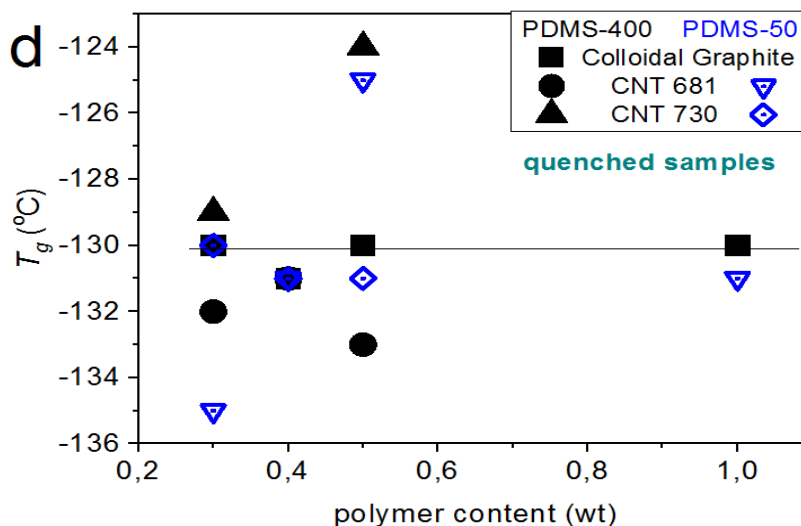
Α. Εξάρτηση του βαθμού κρυσταλλικότητας από την περιεκτικότητα σε πολυμερική μήτρα και το είδος του εγκλείσματος.



Εικόνα 4.12 (α): Συγκριτικό διάγραμμα CF-περιεκτικότητας.

Και πάλι όπως φάνηκε και στο διάγραμμα 4.11(α), η κρυστάλλωση είναι σαφώς εντονότερη παρουσία των νανοσωλήνων απ' ό,τι στον κολλοειδή γραφίτη. Ειδικότερα, η επίδραση των CNTs 681 για το PDMS 400 εντείνεται, όσο αυξάνει η περιεκτικότητα (διακεκομμένη γραμμή), ενώ φαίνεται να είναι λιγότερο έντονη για το πολυμερές μικρότερου μοριακού βάρους (PDMS 50).

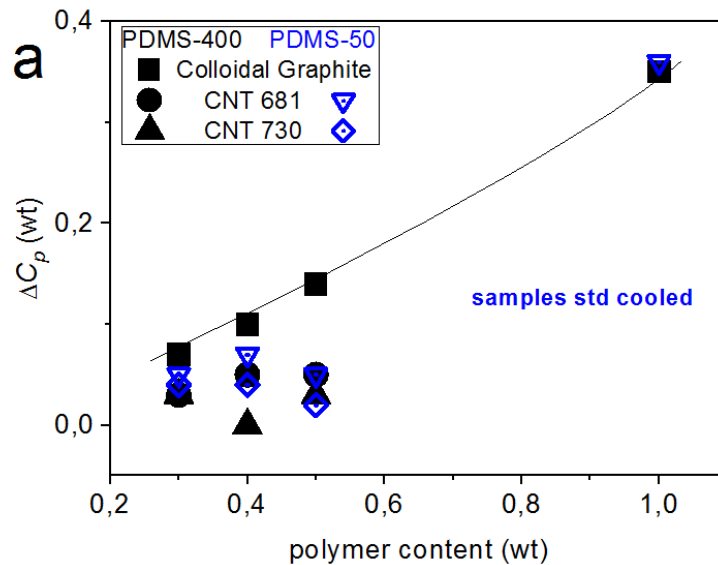
B. Εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλόδους μετάβασης από την περιεκτικότητα σε πολυμερική μήτρα και το είδος του εγκλείσματος.



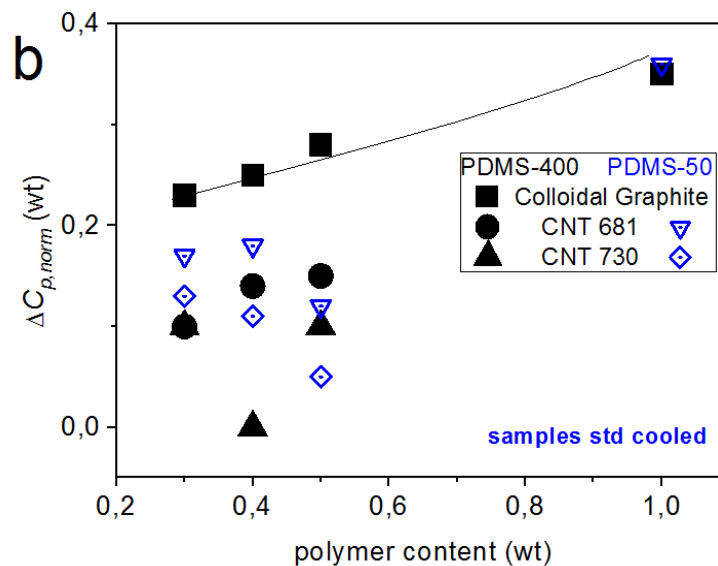
Εικόνα 4.12 (β): Συγκριτικό διάγραμμα T_g-περιεκτικότητας.

Στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρατηρούμε ότι τα περισσότερα δείγματα νανοσωλήνων, μειώνουν την T_g σε σχέση με τον κολλοειδή γραφίτη.

Γ. Εξάρτηση του ΔC_p (wt) και $\Delta C_{p, norm}$ από την περιεκτικότητα σε πολυμερική μήτρα και το είδος του εγκλείσματος.



Εικόνα 4.12 (γ): Συγκριτικό διάγραμμα ΔC_p -περιεκτικότητας

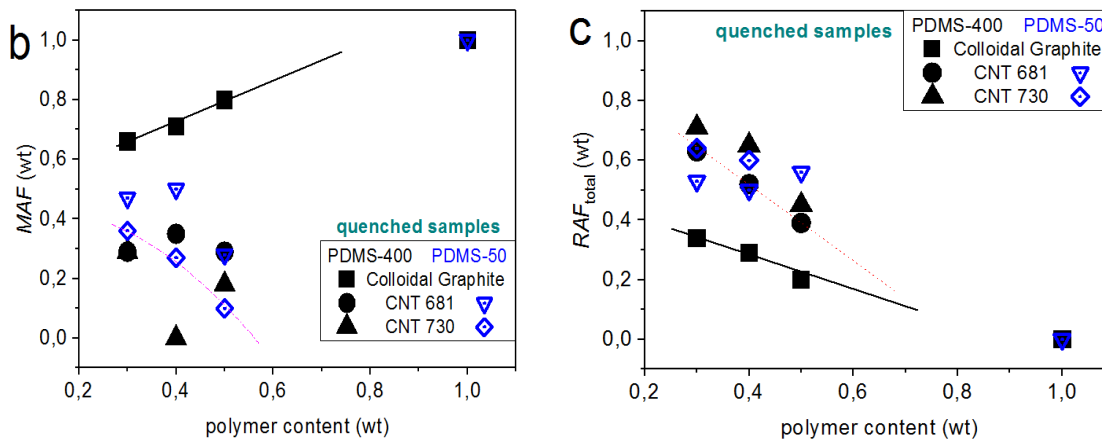


Εικόνα 4.12 (δ): Συγκριτικό διάγραμμα $\Delta C_{p, norm}$ -περιεκτικότητας

Όπως ακριβώς και στη διαδικασία του standard cooling, έτσι και τώρα, το ποσοστό του κολλοειδούς γραφίτη που δεν συμμετέχει στην υαλώδη μετάβαση είναι μεγαλύτερο από αυτό των CNTs. Περισσότερο άμορφο υλικό έχουμε λοιπόν από τον CG και όχι από τους CNTs.

Δ. Εξάρτηση των MAF & RAF (wt) από την περιεκτικότητα σε πολυμερική μήτρα και το είδος του εγκλείσματος.

Σε αντιπαράβολη παρουσιάζονται τα διαγράμματα για το MAF και το RAF.



Εικόνες 4.12 (ε),(στ): Συγκριτικά διαγράμματα MAF-περιεκτικότητας και RAF-περιεκτικότητας.

Και πάλι είναι εμφανής η επίδραση των CNTs στην μείωση του MAF και στην κατ' αναλογίαν αύξηση του RAF σε σχέση με τα δείγματα του κολλοειδούς γραφίτη. Στο αριστερό διάγραμμα, παρατηρούμε ότι τα μεγέθη MAF και περιεκτικότητα είναι αντιστρόφως ανάλογα στην περίπτωση των CNTs 730 για μήτρα PDMS 50, ενώ στο δεξιό διάγραμμα το ίδιο παρατηρούμε για CNTs 681 σε μήτρα PDMS 400.

Κεφάλαιο 5. Συμπεράσματα

Αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής, εργασίας είναι οι επιδράσεις στις θερμικές ιδιότητες και στα φαινόμενα που παρατηρούνται κατά την θέρμανση και την ψύξη του γραμμικού ημικρυσταλλικού πολυμερούς πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS), προσροφημένο στην επιφάνεια νανοσωματιδίων κολλοειδούς γραφίτη και νανοσωλήνων άνθρακα δύο ειδών, ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής τους. Για λόγους σύγκρισης, μελετήσαμε δύο μοριακά βάρη του πολυμερούς και σε διάφορες περιεκτικότητες σε νανοσωματίδια. Ύστερα από θερμικές (DSC), καταλήγουμε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Πρώτον ότι οι νανοσωλήνες εντείνουν το φαινόμενο της κρυστάλλωσης του πολυμερούς (και για τα δύο μοριακά βάρη), καθώς λειτουργούν ως πυρήνες κρυστάλλωσης. Αυτό κατεδείχθη στα συγκριτικά διαγράμματα CF(wt)-περιεκτικότητας του προηγούμενου κεφαλαίου. Εξάλλου, η περιεκτικότητα παίζει και αυτή σημαντικό ρόλο στο φαινόμενο αυτό· όσο αυξάνει, τόσο η κρυστάλλωση εντείνεται, καθώς το υλικό της πολυμερικής μήτρας είναι περισσότερο.
- Εξάλλου, παρατηρήσαμε ότι η κρυστάλλωση ξεκινά και πιο εύκολα (ήτοι σε μεγαλύτερη T_c) όταν έχουμε PDMS προσροφημένο σε νανοσωλήνες, απ' ό,τι σε κολλοειδή γραφίτη.
- Φαίνεται επίσης πως το μοριακό βάρος του πολυμερούς παίζει ρόλο στο ποσοστό κρυστάλλωσης. Στα συγκριτικά διαγράμματα CF(wt)-περιεκτικότητας, το ποσοστό κρυστάλλωσης για το PDMS 50 είναι κατά τι μικρότερο από το αντίστοιχο του PDMS 400. Το μήκος των αλυσίδων παίζει σημαντικό ρόλο στο πόσο και το πώς κρυσταλλώνεται το υλικό και όσο μεγαλύτερες είναι αυτές (μεγάλο M_r) τόσο πιο έντονη είναι η κρυστάλλωση.
- Δευτερεύουσα παρατήρηση αποτελεί το γεγονός ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα χαμηλώνουν αισθητά την T_g , σε σχέση με τον CG.
- Τα ανωτέρω συμπεράσματα είναι εμφανή, εκτός από το πρωτόκολλο αργής ψύξης-θέρμανσης (standard cooling) και στο πρωτόκολλο απότομης ψύξης (quench).

Τα παραπάνω συμπεράσματα μας έδωσαν τη δυνατότητα να σχηματίσουμε μια γενικότερη εικόνα για τα νανοςύνθετα πολυδιμεθυλοσιλοξάνης-CNTs, αφήνοντας όμως αρκετά σημεία για περαιτέρω διερεύνηση. Για λόγους πληρότητας της έρευνας στο συγκεκριμένο υλικό, θα ήταν χρήσιμη η συνέχιση ανάλογων μετρήσεων με αυτές που ήδη πραγματοποιήθηκαν, με διαφορετικά πρωτόκολλα μέτρησης, ώστε να αποκομίσουμε μία πιο σαφή εικόνα της κινητικότητας και της θερμικής κατάστασης του υλικού.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις αφορούν ένα σύνολο πειραματικών δεδομένων, που προέκυψαν από τις μετρήσεις DSC που έγιναν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Κρίνεται σκόπιμος ο συνδυασμός και η σύνδεση των παρατηρήσεων αυτών με αντίστοιχες προηγούμενες μελέτες, που αφορούν παρόμοια συστήματα υλικών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική:

1. Κλώνος Π, Μεταπτυχιακή Εργασία, 'Μοριακή δυναμική και αλλαγές φάσης σε πολυμερή προσροφημένα σε νανοσωματίδια οξειδίων', ΕΜΠ, Αθήνα 2009
2. Μαρουλάς Π, Μεταπτυχιακή Εργασία, 'Μελέτη σχέση δομής-ιδιοτήτων σε νανοδομημένα πολυμερικά υλικά προηγμένων τεχνολογιών', ΕΜΠ, Αθήνα 2005
3. Νταπέϊ, Τ, Μεταπτυχιακή εργασία, 'Αλλαγές φάσης και μοριακή δυναμική σε πολυδιμεθυλοσιλοξάνη προσροφημένη σε νανοσωματίδια τιτανίας', Αθήνα 2012
4. Πίσσης Π., Ράπτης Ι., 'Κεραμικά και Διηλεκτρικά', ΕΜΠ, Αθήνα 2003
5. Ραυτόπουλος Κ., , Διδακτορική Διατριβή, 'Μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοδομημένα πολυμερικά υλικά', ΕΜΠ, Αθήνα 2011
6. Σαφάκας Κ, Μεταπτυχιακή Εργασία, 'Νανοσωλήνες Άνθρακα', Αθήνα 2015
7. Φραγκιαδάκης Δ., 2006, Διδακτορική Διατριβή, 'Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοςύνθετα πολυμερικά υλικά', ΕΜΠ, Αθήνα 2006
8. Ψαρράς Γ. Χ., Διδακτορική Διατριβή, 'Μελέτη ηλεκτρικών ιδιοτήτων του σύνθετου υβριδικού συστήματος εποξειδικής ρητίνης-αραμιδικών ινών-κόκκων μετάλλου', ΕΜΠ, Αθήνα 1994

Ξενόγλωσση:

1. Aranguren Mirta, 'Crystallization of polydimethylsiloxane: effect of silica filler and curing', Polymer, 1998
2. Callister William JR, 'Επιστήμη και τεχνολογία υλικών', Τζιόλα, 2004
3. Cheremisinoff P. Nicholas, 'Polymer characterization laboratory techniques and analysis', Noyes publications, 1996
4. Hull D., Clyne T.W., 'An introduction to composite materials', Cambridge University Press, 1981
5. Ulf W. Gedde, Polymer physics, Chapman and Hall, 1995
6. Kickelbick G., 'Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale', Prog. Polym. Sci., 2003
7. Sorai M., 'Comprehensive handbook of calorimetry and thermal analysis', Wiley, West Sussex, 2004
8. L. H. Sperling, 'Introduction to physical polymer science', fourth edition, Wiley, 2006
9. Sundararajan P.R., 'Crystalline morphology of poly(dimethylsiloxane)', Polymer, 2002