

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΠΟΥΛΑΚΗΣ ΑΝΤΩΝΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΚΥΡΙΤΣΗΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ

Μελέτη Θερμικών και Διηλεκτρικών
ιδιοτήτων νανοσύνθετων
πολυμερικών υλικών πολυ (ε-
καπρολακτόνης) (PCL) με νάνο-
εγκλείσματα 1-3 διαστάσεων

ΑΘΗΝΑ, 2017

Περίληψη

Η πολύ(ε-καπρολακτόνη) (PCL) είναι ένας υδρόφοβος, γραμμικός και ημικρυσταλλικός πολυεστέρας γνωστός για τις βιοαποικοδομίσιμες και βιοσυμβατές του ιδιότητες [1]. Στην παρούσα εργασία μελετάμε νανοσύνθετα πολυμερή (PNCs) της πολύ(ε-καπρολακτόνης) (PCL) με εγκλείσματα από γραφένιο, νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNT), πυριτίας (SiO_2) και άργυρου με τις τεχνικές της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC), Διηλεκτρική Θερμιδομετρία Εναλλασόμενου Πεδίου (DRS) και Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC). Τα εγκλείσματα διασπάρθηκαν στην ε-καπρολακτόνη με χρήση υπερήχων και $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ διαλυμένα σε 1 mL τολουολίου χρησιμοποιήθηκε σαν καταλύτης. Τα ποσοστά των εγκλεισμάτων ήταν 0.5, 1.0 και 2.5 wt% για το γραφένιο και 0.5 και 2.5 wt% για τον άργυρο, την πυριτία και MWCNT. Παρατηρήθηκε καλή διασπορά από τη μελέτη που πραγματοποιήσαμε στο SEM. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αυξάνεται στα δείγματα με εγκλείσματα γραφένιου ενώ το άκαμπτο άμορφο πολυμερές (RAF) αυξάνεται στα δείγματα με τα εγκλείσματα σε σχέση με το καθαρό PCL, λόγω της αλληλεπίδρασης με το έγκλεισμα [2]. Ο μηχανισμός α έχει χαμηλό σήμα λόγω της κρυσταλλικότητας και γίνεται καλύτερα αντιληπτός στα ισόχρονα διαγράμματα.

Abstract

Poly(ϵ -caprolactone) (PCL) is a hydrophobic, semicrystalline linear polyester well known for its biocompatibility and biodegradability [1]. In this work we study polymer nanocomposites (PNCs) of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) with inclusions of Graphene, Multi-Wall Carbon Nanotubes (MWCNT), SiO_2 and Ag particles by Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) and TSDC. The inclusions were dispersed in ϵ -caprolactone by sonication and $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ diluted in toluene was used as a catalyst. The filler loading was 0.5, 1.0 and 2.5 wt% for Graphene and 0.5 and 2.5 wt% for Ag, SiO_2 and MWCNT. Good dispersion is observed by SEM. The glass transition temperature increases in graphene nanocomposites while the Rigid Amorphous Fraction (RAF) increases in the nanocomposites due to interaction with the filler [2]. The α -relaxation has very low signal due to high crystallinity and is observed in the isochronal plots.

[1] P. Skoglund, A. Fransson, Continuous cooling and isothermal crystallization of polycaprolactone, *J. Appl. Polym. Sci.* 61 (1996) 2455–2465.

[2] M.P. Weir, D.W. Johnson, S.C. Boothroyd, R.C. Savage, R.L. Thompson, S.M. King, et al., Distortion of Chain Conformation and Reduced Entanglement in Polymer–Graphene Oxide Nanocomposites, *ACS Macro Lett.* (2016) 430–434.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το χρονικό διάστημα Μάρτιος 2016 - Ιούνιος 2017. Η τριμελής επιτροπή απαρτιζόταν από τους Α. Κυρίτση, αν. Καθηγητή (επιβλέποντα), Μ. Κοντού Καθηγήτρια, και Γεωργακίλα Αλέξανδρο αν. Καθηγητή. Αντικείμενο της διπλωματικής ήταν η Θερμική και διηλεκτρική μελέτη του βιοδιασπώμενου πολυμερούς Πολυ (ε-καπρολακτόνη) (PCL) με νάνο-εγκλείσματα Ag, SiO₂, CNT, Graphene.

Ο απαραίτητος εξοπλισμός για την ανάπτυξη των υλικών, καθώς και οι τεχνικές και οι διατάξεις για το χαρακτηρισμό τους, ήταν διαθέσιμοι τόσο στα Εργαστήρια της ομάδας Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π..

Θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω θερμότερα τον κ. Κυρίτση Απόστολο για την ευκαιρία που μου έδωσε και την καθοδήγηση καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον διδάκτορα Κουτσομπή Στέφανο που συνέβαλε αποφασιστικά σε κάθε φάση της πραγματοποίησης της παρούσας εργασίας από τη σχεδίαση των πειραμάτων ως και τη συζήτηση των αποτελεσμάτων. Οι συμβουλές και οι κατευθύνσεις που μου παρείχε ήταν πολύτιμες για την ολοκλήρωση της εργασίας καθώς και για τις γνώσεις που απέκτησα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθ. Π. Πίσση για την συμβολή του στην συζήτηση των αποτελεσμάτων αλλά και σε πειραματικά όσο και θεωρητικά θέματα. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους μεταδιδακτορικούς ερευνητές Δρ. Σ. Κρυπωτού και Π. Κλώνο για την μετάδοση της εμπειρίας τους, τις πολύτιμες συμβουλές τους και το χρόνο που μου αφιέρωσαν. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της Ομάδας Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας για την καλή συνεργασία, την εποικοδομητική ανταλλαγή απόψεων και την βοήθεια τους, τόσο σε καθημερινά, όσο και επιστημονικά θέματα.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την στήριξη που μου παρείχαν όχι μόνο κατά την περίοδο της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής αλλά και κατά το σύνολο των σπουδών μου, αλλά και την Κατερίνα, τον Χάρη και όλους τους άλλους για την υπομονή που επέδειξαν κατά αυτή τη χρονική περίοδο.

Περιεχόμενα

Περίληψη (Abstract)	1
Θεωρία Πολυμερή και νανοσύνθετα	5
Δοκίμια και Πειραματικές Τεχνικές	29
Αποτελέσματα	36
Περίθλαση ακτίνων X (XRD)	36
Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	38
Ψύξη τήγματος με 10 K/min	38
Ψύξη τήγματος με 100 K/min (quench)	51
Ισόθερμη κρυστάλλωση	56
Διηλεκτρική φασματοσκοπία (DRS)	57
Σε θερμοκρασία δωματίου	57
Σε διάφορες θερμοκρασίες(t-scan)	58
Θερμορεύματα Αποπόλωσης (TSDC)	59
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	63
Συμπεράσματα	72
Βιβλιογραφία	73
Παράρτημα	75

1 Θεωρία Πολυμερή και Νανοσύνθετα

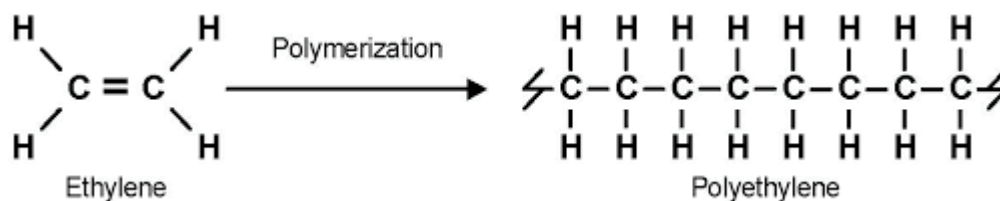
1.1 Ιστορική Αναδρομή

Η ανθρωπότητα έχει χρησιμοποιήσει τα πολυμερή από την αρχή της έγγραφης ιστορίας της (π.χ. το δέρμα, το ξύλο, το μαλί, το βαμβάκι, κλπ., είναι όλες πολυμερικές ουσίες). Σημαντικές εργασίες με το καουτσούκ έγιναν στις αρχές του 19ου αιώνα. Το πρώτο καουτσούκ που κατασκευάστηκε συνθετικά μαλάκωνε με θέρμανση και σκλήραινε με ψύξη. Το 1839 ο Αμερικανός εφευρέτης Charles Goodyear επινόησε τη διεργασία του βουλκανισμού (επιθείωση, δηλ. θερμική επεξεργασία, επονομαζόμενη curing, μείγματος καουτσούκ και θείου), η οποία οδήγησε σε προϊόντα σημαντικής αντοχής. Το 1869 ο John Wesley Hyatt εφεύρε το πρώτο συνθετικό πολυμερικό υλικό από νιτρική κυτταρίνη και καμφορά. Το κυτταρινοειδές (celluloid) είναι ένα σκληρό υλικό που χρησιμοποιείται σε κτένες, φιλμ, παιχνίδια, κλπ. Περαιτέρω πρόοδος οδήγησε σε ίνες rayon. Το 1909 εμφανίστηκε ο "βακελίτης" (μαύρα τηλέφωνα), που επονομάστηκε έτσι από τον εφευρέτη του Leo Bakeland. Η πολυμερική δομή του καουτσούκ και του celluloid δεν είχε γίνει αντιληπτή μέχρι τη δεκαετία του 1920, όταν ο Γερμανός χημικός Hermann Staudinger απέδειξε ότι η πολυμερική δομή εξηγείται με βάση μακρομοριακές έννοιες μακρών αλυσίδων αποτελούμενων από επαναλαμβανόμενες μονάδες (Πριν από το Staudinger σύγχυζαν τα πολυμερή με τα κολλοειδή), το βιβλίο του Staudinger με τίτλο "Die Hochmolekulären Organischen Verbindungen" ("οι οργανικές ενώσεις μεγάλων μορίων") δημοσιεύτηκε το 1932. Μολονότι αρκετοί άλλοι εκτός από το Staudinger συνέβαλαν σημαντικά στην κατανόηση της μακρομοριακής δομής των πολυμερών, θεωρείται γενικά το 1932 σαν ορόσημο για την αρχή μιας νέας εποχής στον τομέα της επιστήμης και τεχνολογίας των πολυμερών.

1.2 Πολυμερή

Τα μεγάλα μόρια των πολυμερών δημιουργούνται από απλά μόρια, τα μονομερή (monomers), τα οποία ενώνονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς, στην πλειοψηφία τους, δεσμούς και σχηματίζουν τις χαρακτηριστικές μακριές αλυσίδες του πολυμερούς. Το μονομερές που επαναλαμβάνεται σε όλη την δομή του πολυμερούς ονομάζεται επαναλαμβανόμενη μονάδα (repeating unit) ή δομική μονάδα (structural unit). Ο αριθμός επανάληψης του μονομερούς στην αλυσίδα του πολυμερούς ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού DP (degree of polymerization) και σχετίζεται με το μήκος της μοριακής αλυσίδας και το μοριακό βάρος του πολυμερούς.

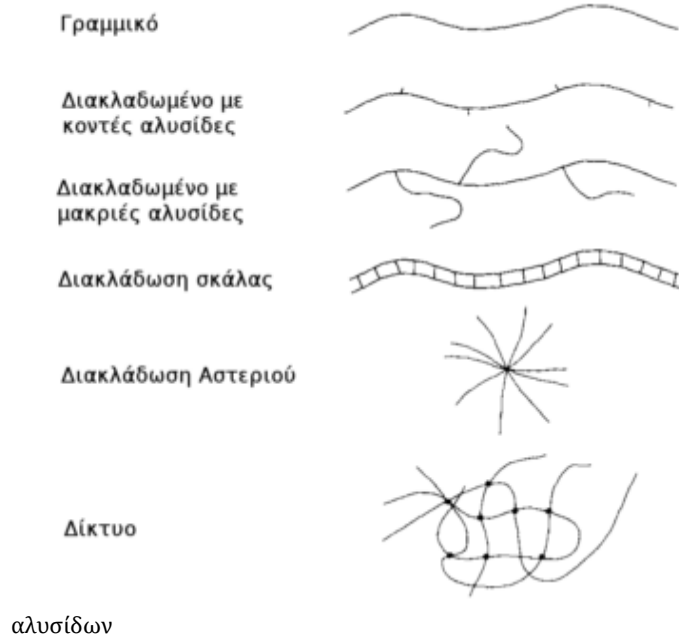
Όπως υποδηλώνει και η ίδια η λέξη, πολυμερές είναι αυτό που αποτελείται από πολλά μέρη (μονομερή). Τα πολυμερή, λοιπόν, είναι γιγαντιαία μόρια, αλλιώς μακρομόρια. Στα μακρομόρια αυτά, τα διάφορα μέρη συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ τα μακρομόρια συνδέονται μεταξύ τους με φυσικές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



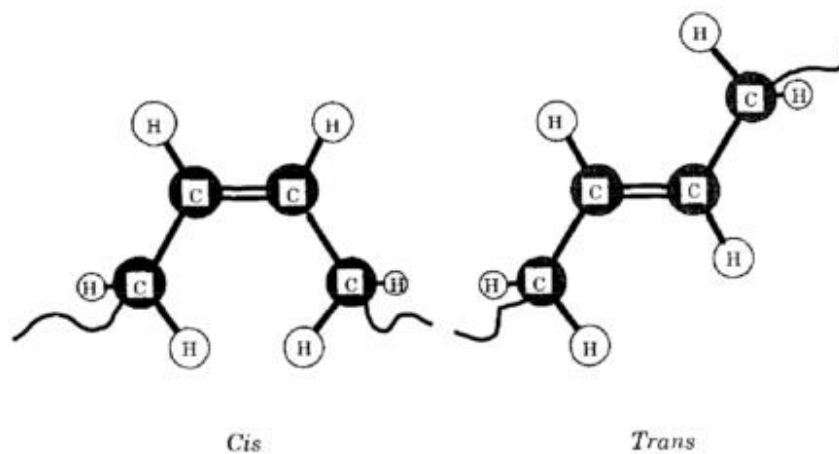
Σχήμα 1.1: Η μορφή ενός μονομερούς (αιθυλένιο) και ενός πολυμερούς (πολυαιθυλένιο). Η επαναλαμβανόμενη μονάδα φαίνεται .

Η διάταξη (configuration) της πολυμερικής αλυσίδας καθορίζεται κατά τη σύνθεση του υλικού και τη διατηρεί μέχρι να αντιδράσει χημικά, αφού για να αλλάξει πρέπει να έχουμε ρήξη κάποιων χημικών δεσμών. Ένα πολυμερές με επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα $-CH_2 - CHX-$ εμφανίζει δύο διαφορετικές διαμορφώσεις τη μορφή d όταν η ομάδα ατόμων X δείχνει προς τα δεξιά (όπως τη βλέπει ο παρατηρητής στην πίσω άκρη) και τη μορφή l όταν δείχνει προς τα αριστερά. Η τακτικότητα της αλυσίδας έχει να κάνει με τη διάταξη των επαναλαμβανόμενων μονάδων σε μία από αυτές τις δύο μορφές. Όταν όλες οι επαναλαμβανόμενες μονάδες έχουν την ίδια μορφή, τότε το πολυμερές μας είναι ισοτακτικό, ενώ όταν εναλλάσσουν μορφή, τότε είναι συνδιοτακτικό. Αν η μορφή τους ακολουθεί τυχαία κατανομή, τότε το λέμε ατακτικό. Πολυμερή με διπλούς δεσμούς στη βασική αλυσίδα, όπως το πολυδιένιο, παρουσιάζουν διαφορετικές δομές. Στην εικόνα 1.3 βλέπουμε τις δύο διατάξεις του 1,4- πολυβουταδιενίου, τη cis και τη trans. Ο διπλός δεσμός δεν επιτρέπει περιστροφή. Επίσης, δεν επιτρέπονται εναλλαγές από τη μία διάταξη στην άλλη. Το φυσικό ελαστικό αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από τη cis διαμόρφωση ενώ η γουταπέρκα από τη trans. Και τα δύο είναι φυσικά πολυμερή. Συναντούμε διάφορες μοριακές αρχιτεκτονικές στις πολυμερικές αλυσίδες. Παραδείγματα φαίνονται στο σχήμα 1.2 .

Η μοριακή αρχιτεκτονική είναι σημαντική για πολλές ιδιότητες. Οι διακλαδώσεις με κοντές αλυσίδες συνήθως μειώνουν την κρυσταλλικότητα. Οι διακλαδώσεις με μακριές αλυσίδες επηρεάζουν τις ρεολογικές ιδιότητες του πολυμερούς. Οι διακλαδώσεις σκάλας είναι συνήθως υψηλής μηχανικής και θερμικής αντοχής. Τα πολυμερή με σταυροδεσμούς δεν λιώνουν και έχουν μικρό ερπυσμό κάτω από συνεχή μηχανική καταπόνηση. Πολλές ιδιότητες των πολυμερών εξαρτώνται από το μέγεθος των πολυμερικών αλυσίδων, γι' αυτό είναι σημαντικό να χαρακτηρίσουμε τις διαστάσεις τους. Ένα μέγεθος που χρησιμοποιούμε είναι το μοριακό βάρος, που εκφράζει τη μάζα ενός mol πολυμερούς και μετρείται σε $g mol^{-1}$, με τυπικές τιμές $10^4 - 10^7 g mol^{-1}$. Σε ένα υλικό με πολλά μόρια, δεν ορίζεται μόνο μία τιμή μοριακού βάρους, αλλά μια κατανομή, αφού δεν υπάρχουν τεχνικές πολυμερισμού που να δίνουν πολυμερικές αλυσίδες αυστηρά ορισμένου μεγέθους. Για πολυμερικά δίκτυα, ως μοριακό βάρος ορίζουμε το βάρος μεταξύ των σημείων διασταυρώσεως. Δεν υπάρχει μέθοδος πολυμερισμού που να δίνει μόνο ένα μέγεθος μοριακών αλυσίδων, αλλά συνήθως έχουμε κάποια κατανομή γύρω από ένα μοριακό βάρος.



Σχήμα 1.2 είδη πολυμερικών αλυσίδων



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

1.2.1 Κατηγοριοποίηση πολυμερών

1.2.1.1 Ως προς είδος των δομικών μονάδων

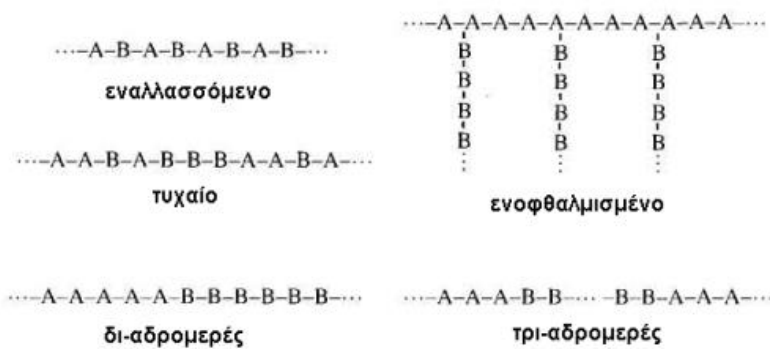
Ως προς είδος των δομικών μονάδων τα πολυμερή διακρίνονται σε [31]:

- Ομοπολυμερή (homopolymers) που αποτελούνται από μόνο ένα είδος μονομερούς π.χ. PE και είναι του τύπου



- Συμπολυμερή (copolymers) (Σχήμα 1,4) αποτελούνται συνήθως από δύο είδη μονομερών A και B και ανάλογα με την διαδοχή των A και B διακρίνονται σε:

- Τυχαία
-A-B-A-B-B-A-A-A-B-A-A-B
- Εναλλασσόμενα
-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B
- Τμηματικά ή μπλοκ
-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B
- Ενοφθαλμισμένα
-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B

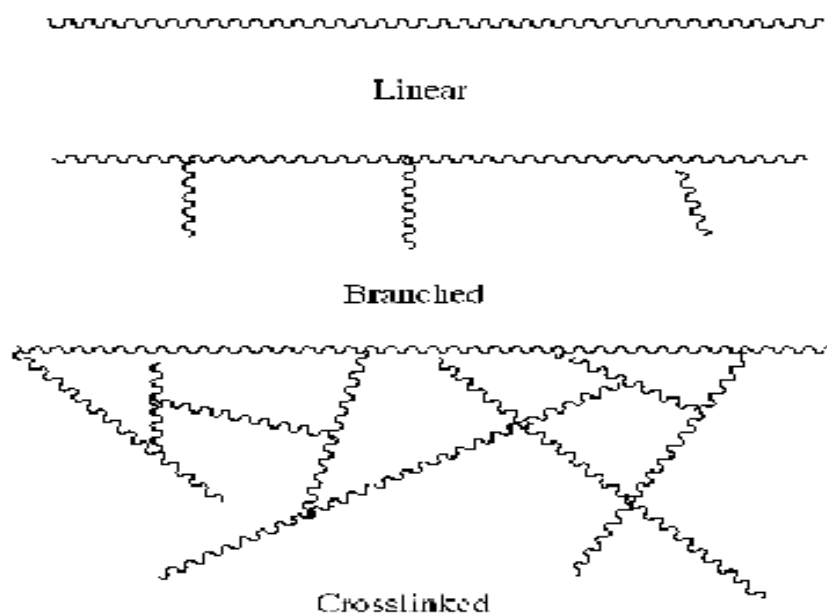


Σχήμα 1,4

1.2.1.2 Με βάση την αρχιτεκτονική

Τα πολυμερή με βάση την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας διακρίνονται σε [32]:

Γραμμικά , Διακλαδισμένα , Δικτυωτά. (Σχήμα 1,5)



Σχήμα 1,5

1.2.1.3 Θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή

Ως προς της ιδιότητες τους τα πολυμερή διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες τεράστιας σημασίας τους για την κατασκευαστική βιομηχανία:

1)Θερμοπλαστικά (thermoplastics). Αποτελούνται από κυρίως γραμμικά μακρομόρια που με την θέρμανση μαλακώνουν και ρέουν, λόγω χαλάρωσης των μοριακών δεσμών και αφού μορφοποιηθούν, αποψύχονται και στερεοποιούνται. Η διεργασία αυτή είναι αντιστρεπτή. Τα θερμοπλαστικά είναι ευαίσθητα στη θερμοκρασία και τους διαλύτες. Στα θερμοπλαστικά ευρείας και βιομηχανικής χρήσεως περιλαμβάνεται το πολυαιθυλένιο PE, το χλωριούχο πολυβινύλιο PVC, το πολυστερένιο PS. Στον πίνακα τα κυριότερα θερμοπλαστικά πολυμερή.

ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΑ	ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΑ	ΧΡΗΣΗ
Πολυαιθυλένιο	PE	Σωλήνες,φιάλες,μονώσεις
Πολυπροπυλένιο	PP	Συσκευασίες,σωλήνες
Πολυστερένιο	PS	Συσκευασίες
Χλωριούχο πολυβινύλιο	PVC	Πλαίσια παραθύρων, δίσκοι γραμμοφώνων
Πολυμεθυλομεθακρυλικό	PMMA	Διαφανή φύλλα, παράθυρα αεροσκαφών
Πολυαμίδιο	PA	Διακόπτες, ταπητές, δικτυωτών ελαστικών

2)Θερμοσκληρυνόμενα (thermosets ή thermosetting plastics). Πρόκειται για δισδιάστατα ή τρισδιάστατα δίκτυα, αποτελούμενα από μικρά, σχετικά, μακρομόρια που προέρχονται από την επανάληψη του μονομερούς μερικές εκατοντάδες φορές. Κατά την ανάμιξη των συστατικών του πολυμερούς(ρητίνη με το αντίστοιχο σκληρυντικό), με ή χωρίς θέρμανση, το πολυμερές σκληραίνει και μορφοποιείται κατά αναντιστρεπτό τρόπο. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή δεν επιδέχονται περαιτέρω κατεργασίας διότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας διασπώνται οι δευτερεύοντες δεσμοί, αν και το πολυμερές δεν τήκεται λόγω ιδιάζουσας δικτυωτής κατανομής των μακρομορίων του. Συνήθως είναι άμορφα. Τα κυριότερα θερμοσκληρυνόμενα είναι τα φαινολικά πολυμερή, οι εποξυδικές ρητίνες, οι αμινοπλάστες, οι πολυεστέρες. Στον πίνακα τα κυριότερα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή.

ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΑ	ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΑ	ΧΡΗΣΗ
Εποξυδική ρητίνη	EP	Μήτρα συνθέτων, κόλλες
Πολυεστέρας	UP	Κολλές, ρούχα
Πολυουρεθανές	PUR	Μονώσεις, δομικό υλικό
Φαινόλες	PF	Ηλεκτρολογικές εφαρμογές, δαπεδά αντοχής

3)Ελαστομερή (elastomers ή rubbers) είναι συνήθως γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες. Κατά την φόρτιση τους μπορούν να υποστούν μεγάλες παραμορφώσεις, και να επανέλθουν στο αρχικό τους σχήμα μετά την άρση του φορτίου,

ιδιότητα υπερελαστικότητας. Οι χαρακτηριστικοί αντιπρόσωποι των ελαστομερών είναι το ελαστικό κόμμι, το συνθετικό και φυσικό καουτσούκ, το πολυχλωροπρένιο και οι σιλικόνες.

ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΗ	ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΑ	ΧΡΗΣΗ
Φυσικό ελαστικό	NR	Αποσβεστήρες, γομμες
Πολυβουταδιένιο	BR	Αυτοκινητοβιομηχανία
Πολυχλωροπρένιο	CR	Κατασκευή σφραγίδων
Σιλικόνες	-	Μονώσεις, στεγανοποίηση

1.2.1.4 Ως προς την προέλευση (Φυσικά, ημισυνθετικά και συνθετικά)

Με κριτήριο την προέλευση τα πολυμερή διακρίνονται σε:

- Φυσικά πολυμερή (natural polymers)
- Ημισυνθετικά πολυμερή (artificial polymers)
- Συνθετικά πολυμερή (synthetic polymers)

Τα φυσικά πολυμερή βρίσκονται στη φύση. Ημισυνθετικά ονομάζονται τα πολυμερή που προκύπτουν από χημική επεξεργασία φυσικών πρώτων υλών. Τα συνθετικά πολυμερή έχουν μη ανανεώσιμες πρώτες ύλες και συντίθενται χημικά.

1.2.1.5 Κρυσταλλικά και άμορφα πολυμερή

Τα πολυμερή που έχουν τη δυνατότητα να κρυσταλλωθούν ονομάζονται κρυσταλλικά πολυμερή, ενώ όσα δεν κρυσταλλώνονται ονομάζονται άμορφα [21]. Όταν σε ένα υλικό συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές, το υλικό ονομάζεται ημικρυσταλλικό. Τα κρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζουν μία θερμοκρασία τήξης και μία θερμοκρασία κρυστάλλωσης, οι οποίες είναι διαφορετικές μεταξύ τους, αντίθετα απ' ό,τι συμβαίνει στα μικρά μόρια, όπου το σημείο τήξης είναι ταυτόσημο με το σημείο πήξης ή κρυστάλλωσης. Ως κρυσταλλικό θεωρείται το πολυμερές του οποίου οι μακρομοριακές αλυσίδες βρίσκονται σε διάταξη περιοδικά επαναλαμβανόμενη, ενώ άμορφο θεωρείται το πολυμερές του οποίου η δομή μοιάζει με αυτή της υγρής φάσης και δεν παρουσιάζει κανονικότητα. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα των πολυμερών είναι η αρχιτεκτονική των αλυσίδων, δηλαδή αν υπάρχει συμμετρία των αλυσίδων ή αν υπάρχουν πλευρικές ομάδες. Επίσης, το βαθμό κρυσταλλικότητας επηρεάζει ο βαθμός πολυμερισμού. Με την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού μειώνεται η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Η αύξηση της θερμοκρασίας μετά τη μορφοποίηση του πολυμερούς ευνοεί την κρυστάλλωση ενώ η άσκηση μηχανικής καταπόνησης, εφελκυσμού για παράδειγμα, προκαλεί την παράλληλη διευθέτηση των αλυσίδων και επομένως διευκολύνει την κρυστάλλωση. Τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι γενικά πιο άκαμπτα από τα άμορφα ή ημικρυσταλλικά πολυμερή. Η αντοχή των ημικρυσταλλικών πολυμερών αυξάνεται όσο αυξάνεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Η διαφάνεια στα πολυμερή έχει άμεση σχέση με την κρυσταλλικότητα. Όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός κρυστάλλωσης, τόσο πιο λίγο φως περνάει από το πολυμερές και επομένως τόσο πιο αδιαφανές είναι το

υλικό. Τα άμορφα πολυμερή γενικά παρουσιάζουν διαφάνεια, ιδιότητα σημαντική για πολλές εφαρμογές, όπως σε συσκευασίες τροφίμων και φακούς επαφής.

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

Η άμορφη κατάσταση των πολυμερών χαρακτηρίζεται από τυχαία κατανομή των μακρομορίων στο χώρο, στην οποία βρίσκονται όλα τα σώματα άνω της θερμοκρασίας τήξης τους. Την άμορφη κατάσταση παίρνουν επίσης και πολυμερή λόγω ασυμμετρίας του μορίου των, ή λόγω απουσίας θερμικής ενεργείας που απαιτείται για τη διευθέτηση των αλύσων σε κρυστάλλους. Το τελευταίο συμβαίνει όταν ένα τήγμα πολυμερούς ψύχεται ταχύτατα (κατάψυξη-quenching). Πειραματικά, τα άμορφα πολυμερή χαρακτηρίζονται από διαγράμματα ακτινών X που δίνουν τα υγρά, ή τα υαλώδη στερεά [29]. Τα πολυμερή παρουσιάζουν μία σειρά μεταβολών καταστάσεως, οι οποίες συνοδεύονται από ουσιώδεις μεταβολές των φυσικών και μηχανικών των ιδιοτήτων. Από τους διάφορους φυσικούς παράγοντες που επιδρούν στις μεταβολές αυτές καταστάσεων, ή όπως λέμε 'μεταβάσεων' [29] ή 'μεταπτώσεων' [30], κυριότερος είναι η θερμοκρασία. Στα πολυμερή οι κυριότερες μεταβάσεις είναι η τήξη στη θερμοκρασία T_m και η μετάβαση υαλού στη θερμοκρασία T_g . Η T_g έχει ιδιαίτερη σημασία στα άμορφα πολυμερή, ενώ στα ημικρυσταλλικά σημασία έχει επίσης και η T_m . Πάντως για όλα τα πολυμερή μεγαλύτερη σημασία από απόψεως αντοχής έχει η T_g , διότι άνω αυτής (και σε θερμοκρασία πολύ χαμηλότερη της T_m) το πολυμερές παραμορφώνεται εύκολα και παρουσιάζει μικρή αντοχή. Εκτός των κυρίων αυτών μεταβάσεων, οι οποίες έχουν σημαντική επίδραση στις ιδιότητες των πολυμερών και μπορούν να εντοπιστούν σχετικά εύκολα, παρατηρήθηκαν και άλλες μορφές κίνησης που ονομάζονται χαλαρώσεις. Αυτές οφείλονται κυρίως σε κινήσεις πλευρικών ομάδων και μικρών τμημάτων της κυρίας αλύσου του στέρεου πολυμερούς και για το λόγο αυτό τα φαινόμενα που προκαλούν είναι μικρότερου μεγέθους. Έτσι, οι χαλαρώσεις μελετώνται μόνο με ειδικές διατάξεις όπως π.χ., μηχανικού, ή πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και διηλεκτρικής φασματοσκοπίας [29].

Θερμοδυναμικός χαρακτηρισμός των μεταπτώσεων και χαλαρώσεων

Οι μεταπτώσεις γενικά περιγράφονται θερμοδυναμικά και χαρακτηρίζονται ως θερμοδυναμικές μεταπτώσεις 1^{ης} ή 2^{ας} τάξεως [31]. Οι θερμοδυναμικές μεταπτώσεις 1ης τάξεως εμφανίζονται ως μια απότομη μεταβολή της πρώτης παραγώγου της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ως προς τη θερμοκρασία T.

$$\left(H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right).$$

Μια τυπική θερμοδυναμική μετάπτωση 1ης τάξεως είναι π.χ. η τήξη. Αντιθέτως οι θερμοδυναμικές μεταπτώσεις 2ας τάξεως ορίζονται από τη πρωτοεμφανιζόμενη μεταβολή της δευτέρας παραγώγου της ενέργειας Gibbs ως προς τη θερμοκρασία T:

$$(C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p,$$

(όπου C_p : ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση ή θερμοχωρητικότητα γενικά). Στη περίπτωση των θερμοδυναμικών μεταπτώσεως 2ας τάξεως οι πρώτες παράγωγοι και η καθαυτή ελεύθερη ενέργεια Gibbs έχουν συνεχούς μορφής πορεία στη θερμοκρασία μεταπτώσεως. Από την άλλη πλευρά, οι θερμικές χαλαρώσεις είναι κινητικά φαινόμενα δηλαδή εξαρτώνται από την συχνότητα της πειραματικής μεθόδου που χρησιμοποιείται και κατά συνέπεια από την κλίμακα του χρόνου. Τυπικές θερμικές χαλαρώσεις προκαλούνται από φαινόμενα κινήσεως και περιστροφής φορτίων, δίπολων και χημικών ομάδων (δηλ. από κινήσεις ατόμων). Μερικές πειραματικές μέθοδοι εφαρμόζονται σε συχνότητες όπου τέτοιες χαλαρώσεις εμφανίζονται ως να είναι θερμικές μεταπτώσεις. Το πλέον γνωστό παράδειγμα αποτελεί η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως T_g , κατά την οποία σκληρά, υαλώδη πολυμερή μετατρέπονται σε μαλακά ελαστικά υλικά για θερμοκρασίες T μεγαλύτερες από την T_g ($T > T_g$) και το αντίστροφο γίνεται για $T < T_g$ [30].

1.3 Ιδιότητες πολυμερών

Οι ιδιότητες του πολυμερούς εξαρτώνται από την φύση του μονομερούς, τις συνθήκες παραγωγής του, το μήκος της μοριακής αλυσίδας και το μοριακό βάρος του πολυμερούς [31].

Πυκνότητα πολυμερών

Τα πολυμερή υλικά είναι ελαφρά, δηλαδή έχουν χαμηλή πυκνότητα, γεγονός που οφείλεται, κατά κύριο λόγο, στα μικρά ατομικά βάρη των στοιχείων H,C κυρίως τις μακρομοριακές αλυσίδες. Τα κρυσταλλικά πολυμερή παρουσιάζουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τα άμορφα λόγω κανονικότερης, άρα και πιο πυκνής διάταξης των αλυσίδων. Η παρουσία διακλαδώσεων ευνοεί την κρυστάλλωση και άρα αυξάνει την πυκνότητα. Τα ελαφρύτερα πολυμερή είναι τα θερμοπλαστικά ενώ τα βαρύτερα είναι αυτά που έχουν στην μοριακή τους αλυσίδα άτομα αλογόνου.

Θερμική αγωγιμότητα

Η θερμική αγωγιμότητα των πολυμερών είναι πολύ μικρή λόγω της απουσίας διεγερμένων ηλεκτρονίων στην δομή τους. Για αυτό χρησιμοποιούνται και σαν θερμομονωτικά. Ο συντελεστής γραμμικής διαστολής αυξάνεται όταν η ένταση των δεσμών είναι χαμηλή, αν έχουμε δευτερεύοντες χαλαρούς δεσμούς τότε ο συντελεστής αυξάνεται. Η ειδική θερμότητα ή θερμοχωρητικότητα των πολυμερών είναι γενικά μεγάλη λόγω των αυξημένων δονήσεων των ατόμων που μετέχουν στην αλυσίδα.

Οπτικές ιδιότητες

Τα πολυμερή υψηλής καθαρότητας είναι άχρωμα και ο συντελεστής διαπερατότητας του φωτός παραμένει σταθερός σε όλο το φάσμα του ορατού. Τα άμορφα πολυμερή είναι

διαφανή αφού δεν υπάρχουν κρύσταλλοι, ώστε να προκαλείται σκέδαση του φωτός. Τα θερμοπλαστικά χρησιμοποιούνται περισσότερο σε οπτικές εφαρμογές όπως τα πολυακρυλικά και πολυανθρακικά πολυμερή. Οι πολυμεθυλακρυλικοί πολυεστέρες έχουν μεγάλη αντοχή και είναι διαφανείς και χρησιμοποιούνται για κατασκευή υαλοπινάκων, αλλά τα περισσότερα πολυμερή έχουν το ελάττωμα να χαράζονται εύκολα. Για αυτό χρειάζεται σωστή επιλογή ανάλογα με την χρήση.

Η μηχανική συμπεριφορά των πολυμερών στηρίζεται κυρίως σε δύο χαρακτηριστικά: στην ακαμψία τους, δηλαδή την αντίστασή τους στην ελαστική παραμόρφωση και στην αντοχή τους, δηλαδή την αντίστασή τους στη θραύση. Κάποιες από τις πιο σημαντικές μηχανικές ιδιότητες που απαιτούνται για τη μελέτη των πολυμερών είναι: το μέτρο ελαστικότητας E (Young's modulus) το όριο διαρροής σ_y (yield strength) ,η αντοχή στον εφελκυσμό (tensile strength), η επιμήκυνση κατά τη θραύση (elongation at break).

Η συμπεριφορά των πολυμερών στις θερμοκρασιακές αλλαγές περιγράφεται γενικά από δύο τιμές. Τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (glass transition temperature T_g) και τη θερμοκρασία τήξης (melting temperature T_m).

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g αποτελεί την κρίσιμη θερμοκρασία πάνω από την οποία το πολυμερές συμπεριφέρεται όλκιμα, ενώ κάτω από αυτή συμπεριφέρεται ως ψαθυρό και εύθραυστο υλικό. Παρακάτω θα αναφερθούμε εκτενέστερα.

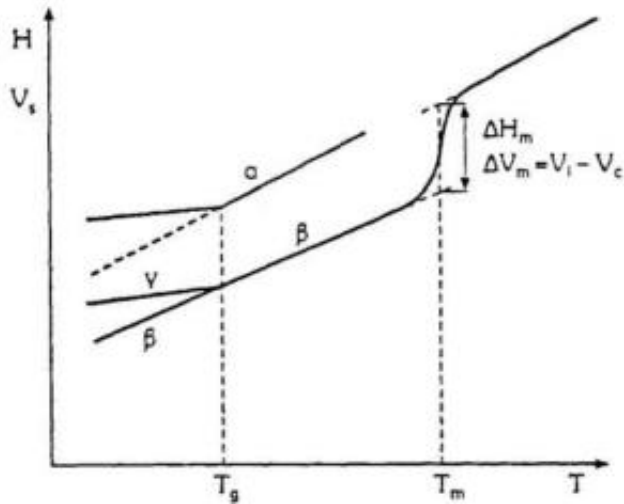
Ως θερμοκρασία τήξης ονομάζουμε τη θερμοκρασία κατά την οποία ένα στερεό πολυμερές με τακτική δομή μοριακών αλυσίδων μετατρέπεται σε παχύρρευστο υγρό με τυχαία δομή. Η κρυσταλλικότητα επηρεάζει και τη θερμοκρασία τήξης. Όσο μεγαλύτερο βαθμό κρυστάλλωσης έχει ένα πολυμερές, τόσο περισσότερη ενέργεια απαιτείται για το διαχωρισμό των μορίων, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η T_m . Συνεπώς, τα άμορφα πολυμερή έχουν χαμηλότερες T_m . Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η τήξη και η υαλώδης μετάβαση σε ένα πολυμερές προσδιορίζονται από μια γραφική παράσταση του ειδικού όγκου (το αντίστροφο της πυκνότητας) συναρτήσει της θερμοκρασίας [6]. Για το κρυσταλλικό υλικό υπάρχει μια ασυνεχής αλλαγή του ειδικού όγκου στη θερμοκρασία τήξης. Για το άμορφο υλικό η καμπύλη είναι συνεχής αλλά υφίσταται μια μικρή μείωση της κλίσης στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Για τα ημικρυσταλλικά πολυμερή η συμπεριφορά είναι ενδιάμεση .

Ο ρυθμός ψύξης καθορίζει και το βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς. Στα άμορφα πολυμερή το υλικό δεν προλαβαίνει να κρυσταλλωθεί κατά την ψύξη και μένει σε άμορφη κατάσταση, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μεταβολή στο ρυθμό μείωσης του ειδικού όγκου του υλικού. Στα κρυσταλλικά, αντίθετα, στη θερμοκρασία τήξης παρατηρείται αλλαγή φάσης από άμορφο σε κρυσταλλικό καθώς το υλικό προλαβαίνει να σχηματίσει περιοδική δομή. Στα ημικρυσταλλικά παρατηρείται μερική κρυστάλλωση στο σημείο τήξης. Αν το υλικό κρυσταλλωθεί παρατηρείται ασυνέχεια στο μοριακό όγκο κατά τη θερμοκρασία τήξης T_m . Αν δεν συμβεί κρυστάλλωση ο ρυθμός μεταβολής όγκου-θερμοκρασίας δεν αλλάζει στη θερμοκρασία τήξης και η υγρή δομή παραμένει και κάτω από την T_m . Κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης το υλικό παρουσιάζει μηχανικές ιδιότητες στερεού παρά υγρού που ψύχεται. Μερικά υλικά κρυσταλλώνονται μερικώς στην θερμοκρασία τήξης και η συμπεριφορά αυτή απεικονίζεται από την καμπύλη c . Μόνο οι απλές πολυμερικές μοριακές αλυσίδες κρυσταλλώνονται εύκολα. Σε

θερμοκρασίες μικρότερες του T_g ένα πολυμερές μπορεί να βρίσκεται σε ημικρυσταλλική μορφή όπου οι κρυσταλλικές περιοχές βρίσκονται σε ισορροπία με άμορφες περιοχές ή σε καθαρά άμορφη, υαλώδη κατάσταση. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες του T_g οι άμορφες περιοχές είναι σε ρευστή κατάσταση. Η θερμοκρασία τήξης και υαλώδους μετάπτωσης καθορίζουν αντίστοιχα το ανώτερο και κατώτερο θερμοκρασιακό όριο για τις κατεργασίες των πολυμερών.

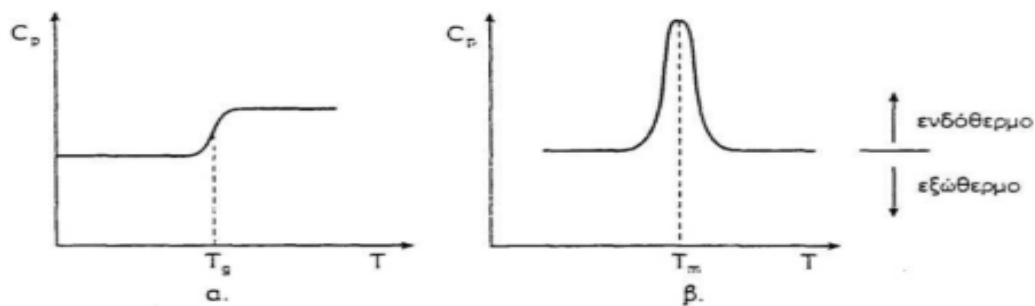
1.4 Τι είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης

Ορίζουμε ως T_g τη θερμοκρασία εκείνη κάτω της οποίας το πολυμερές είναι υαλώδες και άνω της οποίας αποκτά ξωδοελαστικές ιδιότητες. Η ιδιότητα της ξωδοελαστικότητας είναι σπουδαιότατη για την κατανόηση της φυσικής συμπεριφοράς των πολυμερών και συνίσταται στο ότι, ανάλογα με τη χρονική διάρκεια της παραμορφώσεως, το πολυμερές συμπεριφέρεται ως ελαστικό (μικρός χρόνος επιδράσεως της τάσης), ή ως ιξώδες υγρό (μεγάλος χρόνος επιδράσεως της τάσεως). Η ελαστικότητα αυτή άφορα εκείνη που οφείλεται στη φυσική διασύνδεση, λόγω των περιπλοκών των αλύσεων και όχι στην ελαστικότητα λόγω χημικών διασυνδέσεων [29]. Η μοριακή ερμηνεία της μεταβάσεως υάλου μπορεί να περιγράψει ποιοτικά με τον παρακάτω συλλογισμό. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, κοντά στο απόλυτο μηδέν, τα άτομα της μακρομοριακής αλύσου εκτελούν δονήσεις μικρού πλάτους εκατέρωθεν καθορισμένων θέσεων ισορροπίας. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας, το πλάτος των δονήσεων και ο συνεργιακός τους χαρακτήρας αυξάνει, δηλαδή η κίνηση ενός ατόμου (ή ομάδας) διευκολύνει την κίνηση του γειτονικού ατόμου (ή ομάδας). Οι κινήσεις αυτές αυξάνουν ανερχομένης της θερμοκρασίας, μέχρις ότου σε μία ορισμένη θερμοκρασία, την T_g , τμήματα αλύσου μήκους 10-20 ατόμων κινούνται με τρόπο συνεργικό και όχι ανεξάρτητο. Στην θερμοκρασία αυτή το πολυμερές χάνει την υαλώδη δυσκαμψία του και γίνεται εύκαμπτο. Άνω της T_g , τα τμήματα της μακρομοριακής αλύσου εκτελούν συνεργιακές κινήσεις μεταφοράς, περιστροφής και διαχύσεως και το πολυμερές είναι ιξωδοελαστικό. Σε αρκετά ψηλές θερμοκρασίες έχουμε τήξη (στα ημικρυσταλλικά πολυμερή) και το πολυμερές μετατρέπεται σε ιξώδες υγρό. Η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως εμφανίζει πολλά χαρακτηριστικά μιας γνήσιας θερμοδυναμικής μεταπτώσεως 2^{ας} τάξεως, π.χ. ασυνέχεια στη μεταβολή του C_p ως προς τη θερμοκρασία. Παρ' όλα αυτά όμως δεν αποτελεί γνήσια θερμοδυναμική μετάπτωση, επειδή δεν υπάρχει καμιά ισορροπία σε αμφοτέρες τις πλευρές της θερμοκρασίας μεταπτώσεως. Η θέση της θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως εξαρτάται πολύ περισσότερο από την ταχύτητα της αποψύξεως του δείγματος, δηλ. όσον χαμηλότερη είναι η ταχύτητα αποψύξεως, τόσο χαμηλότερα είναι η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως. Για πολύ αργή απόψυξη δεν προκύπτει πια καμιά απότομη μεταβολή του όγκου συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχήμα 2.1) περίπτωση α, όπου η ευθεία συνεχίζεται και στις διακεκομμένες θέσεις), δηλ. έχει εξαφανισθεί η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως.



Σχήμα 2.1. Μεταβολή της ενθαλπίας H και του ειδικού όγκου V_s , συναρτήσει της θερμοκρασίας: α. άμορφο πολυμερές β. κρυσταλλικό (ολοκρυσταλλικό) πολυμερές γ. ημικρυσταλλικό πολυμερές (μετά το σημείο τομής με την καμπύλη β ακολουθεί αυτή την καμπύλη για αυξανόμενη θερμοκρασία) (V_l, V_c : ειδικός όγκος υγρού, κρυστάλλου αντιστοίχως, ΔH_m : ενθαλπία τήξεως).[30]

Η ταπείνωση της θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως για αργή απόψυξη φανερώνει ένα κινητικό αποτέλεσμα. Απ' εναντίας όμως για γνήσιες θερμοδυναμικές μεταπτώσεις 2ας τάξεως, η θερμοκρασία μεταπτώσεως δεν εξαρτάται από την ταχύτητα της αποψύξεως. Εξ άλλου, κατά μιας θερμοδυναμικής αιτίας της θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως συνηγορεί επίσης ότι οι τιμές της C_p κάτω από την θερμοκρασία T_g είναι μικρότερες από ό,τι επάνω από αυτή (Σχήμα 2.2), ενώ αντιθέτως σε γνήσιες θερμοδυναμικές μεταπτώσεις 2ας τάξεως ισχύει ακριβώς το αντίθετο. Γι αυτό η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως T_g είναι ορθότερο να ονομάζεται υαλώδης θερμοκρασία (glass temperature). Σημειώνεται ότι η μεταβολή των H, V_s κατά την τήξη των κρυσταλλικών (ή ημικρυσταλλικών) πολυμερών δεν είναι εντελώς απότομη, αλλά παρουσιάζει κάποια κλίση, ενώ η T_m αντιστοιχεί γενικά στη μέση τιμή της μεταβολής κατά την τήξη.

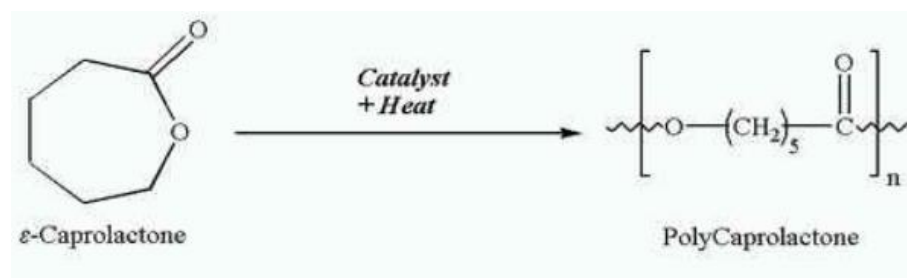


Σχήμα 2.2 Τυπικά διαγράμματα. C_p - T (μέθοδος DSE). α. άμορφα πολυμερή (θερμοκρασία T_g) β. κρυσταλλικά πολυμερή (θερμοκρασία τήξεως T_m) [30]

1.5 Πολυκαπρολακτόνη

Η πολυκαπρολακτόνη ή αλλιώς το PCL είναι ένα βιοδιασπώμενο θερμοπλαστικό πολυμερές του οποίου οι πρώτες ύλες προέρχονται από το πετρέλαιο. Αν και δεν παράγεται από ανανεώσιμες πηγές είναι πλήρως βιοδιασπώμενο. Περιλαμβάνει στη χημική του σύσταση ομάδα εστέρα, και προκύπτει με άνοιγμα του δακτυλίου της ε-

καπρολακτόνης με τη βοήθεια καταλύτη (βλέπε εικόνα). $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO=O}-]_n$.



Σχήμα: Τρόπος παρασκευής PCL

Το PCL έχει χαμηλό σημείο τήξης (58°C - 60°C) και για το λόγο αυτό η μορφοποίησή του πραγματοποιείται εύκολα. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης κυμαίνεται μεταξύ -65 και -60°C [13]. Το μέτρο ελαστικότητας του PCL είναι 0.2 - 0.4 GPa και η αντοχή στον εφελκυσμό έχει τιμή 20 - 25 MPa. Η πυκνότητά του είναι 1.14 g/cm³. Η πολυκαπρολακτόνη (PCL) είναι ένα βιοσυμβατό υλικό το οποίο έχει βρεθεί κατάλληλο για κλινικές εφαρμογές. Ως υδρόφοβο υλικό έχει αργή διάσπαση in-vivo. Εξαιτίας του χαμηλού σημείου τήξεως ευνοείται ως μέθοδος διάσπασης του PCL η κομποστοποίηση, κατά την οποία η θερμοκρασία κυμαίνεται γύρω στους 60°C . Σε περιβάλλον κομποστοποίησης το PCL χωρίς πρόσθετα βιοδιασπάται πλήρως σε 6 εβδομάδες. Στην in vivo διάσπαση, το PCL διασπάται μέσω υδρόλυσης της ομάδας εστέρα στο ανθρώπινο σώμα και γι' αυτό χρησιμοποιείται ως βιοϋλικό σε εμφυτεύματα. Η βιοδιάσπασή του στο σώμα είναι αρκετά αργή. Έχει βρεθεί ότι το PCL χρειάζεται περίπου 2-3 χρόνια για να διασπαστεί αρχικά στο μη τοξικό προϊόν, καπροϊκό οξύ. Σε αναερόβια βιοδιάσπαση σε υδάτινο περιβάλλον (θάλασσα), το PCL διασπάται πλήρως σε περίπου οκτώ εβδομάδες και αυτό συμβαίνει εξαιτίας των ενζύμων που βρίσκονται στο θαλασσινό νερό και επιταχύνουν τη βιοδιάσπαση.

Η πολύ-ε-καπρολακτόνη (PCL) είναι ένα από τα παλαιότερα πολυμερή καθώς πρώτη φορά συντέθηκε από την ομάδα Carothers στις αρχές του 1930. Η πολύ-ε-καπρολακτόνη (PCL) ανήκει στην κατηγορία των αλειφατικών πολυεστέρων. Είναι ένας σύνθετος γραμμικός πολυεστέρας με κρυσταλλικότητα σχεδόν 50%. Σύνθεση της πολύ-ε-καπρολακτόνης γίνεται με πολυμερισμό ανοικτού δακτυλίου του 6-μέλους λακτόνης, ε-καπρολακτόνη (ϵ -CL), χρησιμοποιώντας οκταϊκό κασσίτερο ως καταλύτη παρουσία αζώτου. Οι μηχανισμοί που χρησιμοποιούνται είναι ανιονικοί, κατιονικοί, συντονισμού ή πολυμερισμού. Πρόσφατα έχει αναφερθεί και ενζυμική κατάλυση του πολυμερισμού.

Λόγω της δομής της η πολυκαπρολακτόνη κρυσταλλώνεται εύκολα είναι σκληρή και εύκαμπτη. Διαθέτει εξαιρετική ικανότητα να σχηματίζει μίγματα με μία ποικιλία πολυμερών καθώς και είναι ιδιαίτερα διαλυτή σε οργανικούς διαλύτες. Η θερμοκρασία τήξης της κυμαίνεται από 50 έως 61°C . Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) είναι αρκετά χαμηλή στους -60°C . Έτσι, η πολυκαπρολακτόνη είναι ελαστική και παρουσιάζει υψηλή διαπερατότητα σε χαμηλά μοριακά βάρη στη θερμοκρασία σώματος. Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης της είναι αρκετά αργός. Επιπλέον, οι μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς αυτού μπορούν να ρυθμιστούν και να σχεδιαστούν ανάλογα με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά. Επομένως, όλα όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως σε

συνδυασμό με την αποδεδειγμένη βιοσυμβατότητα, κάνουν την πολυκαπρολακτόνη ένα πολλά υποσχόμενο υποψήφιο συνθετικό πολυμερές για την επιδιόρθωση και αναγέννηση ιστών. Πιο αναλυτικά, ο ρυθμός της βιοαποικοδόμησης συνήθως φτάνει τους 24 μήνες. Σε ορισμένες περιπτώσεις, κατάλληλη συνθετική διαδικασία μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του χρόνου αποικοδόμησης έως και τα 4 χρόνια. Στους μικροοργανισμούς, όπως είναι οι μύκητες και τα βακτήρια η πολυκαπρολακτόνη αποικοδομείται σχετικά γρήγορα λόγω παρουσίας κατάλληλων ενζύμων. Όμως στα θηλαστικά δε συμβαίνει κάτι τέτοιο, καθώς τα ένζυμα αυτά απουσιάζουν με αποτέλεσμα η βιοαποικοδόμηση να γίνεται αποκλειστικά μέσω της υδρόλυσης των εστερικών δεσμών που είναι μια αρκετά αργή διαδικασία. Η διαδικασία υδρόλυσης ξεκινά από την εξωτερική επιφάνεια του πολυμερούς με αποτέλεσμα σταδιακά το πολυμερικό στρώμα λεπταίνει και μειώνεται το συνολικό μοριακό βάρος. Η αποικοδόμηση οφείλεται στη διείσδυση μορίων νερού εντός της πολυμερικής μήτρας γεγονός που προκαλεί υδρόλυση των δεσμών που συγκρατούν την συνολική δομή. Αυτό οδηγεί σε ταυτόχρονη απελευθέρωση μορίων ακετυλο- CoA , τα οποία απομακρύνονται από τον οργανισμό μέσω του κύκλου του κιτρικού οξέος.

Η πολυκαπρολακτόνη έχει χαμηλή αντοχή στον εφελκυσμό (περίπου 23MPa), αλλά μεγάλη επιμήκυνση (4700%). Λόγω της αργής αποικοδόμησης, της υψηλής διαπερατότητας σε πολλά φάρμακα, των μηχανικών της ιδιοτήτων και της μη τοξικότητάς της, η πολυκαπρολακτόνη αρχικά ερευνήθηκε ως υλικό για τη στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων. Εκτός από τη χρήση σε πλατφόρμες μεταφοράς φαρμάκων, έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορες κλινικές μελέτες με ποικίλες μορφές, όπως μικροσφαίρες και νανοίνες που συντίθεται με την τεχνική του *electrospinning* αλλά και με τη μορφή νανοσωματιδίων στα οποία μπορούμε να ενσωματώσουμε διάφορα φάρμακα. Χάρη στην εξαιρετική βιοσυμβατότητά του, το PCL έχει επίσης ερευνηθεί εκτενώς ως ικρίωμα για την μηχανική ιστών, σε ορθοπεδικές εφαρμογές, καθώς και για την κατασκευή ραμμάτων.

Εφαρμογές

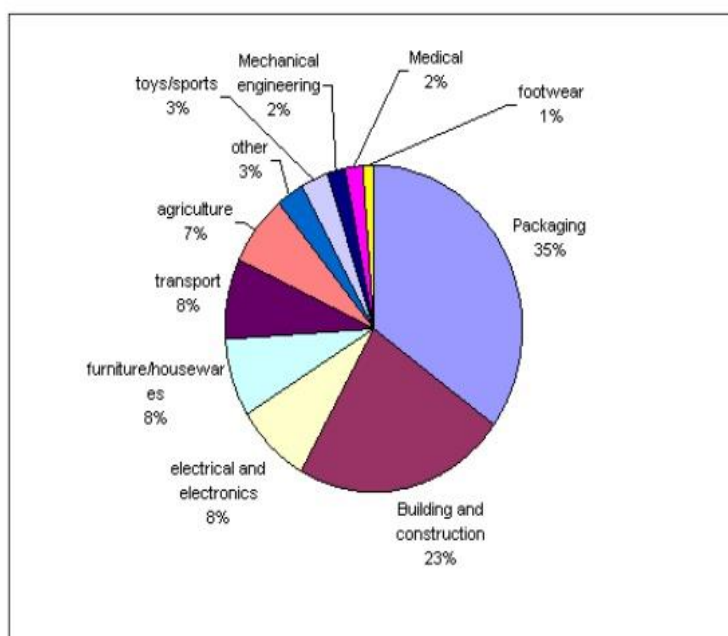
Το PCL και τα μείγματα του έχουν προταθεί για χρήση σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Για ιατρικούς σκοπούς, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συστήματα απελευθέρωσης για απελευθέρωση φαρμάκου στο ανθρώπινο σώμα, ως υλικό για χειρουργική συσκευή ή σε ορθοπεδική για την παρασκευή νάρθηκας. Εκτός του ιατρικού πεδίου, τα προϊόντα με βάση το PCL μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικό αποικοδόμησης εδάφους ή ως ανθεκτικό στο νερό πολυστρωματικό υλικό σε χαρτί. Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή των πολυμερών είναι οι αποθήκες λανθάνουσας θερμότητας. Το πολυαιθυλένιο έχει χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό με πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα. Τα πολυαιθυλενοξείδιο και οι πολυαιθυλενογλυκόλες με χαμηλότερα σημεία τήξης έχουν διερευνηθεί σε θερμικά συστήματα χαμηλής θερμοκρασίας. Σε αυτή την περιοχή, οι αλειφατικοί πολυεστέρες είναι ενδιαφέροντες λόγω της δυνατότητας αλλαγής των χαρακτηριστικών κρυστάλλωσης, μεταβάλλοντας τον αριθμό μονάδων αιθυλενίου μεταξύ των εστερικών ομάδων. Σε υψηλούς αριθμούς αιθυλενίου, οι ιδιότητές τους, κατά κανόνα, προσεγγίζουν το πολυαιθυλένιο. Χαρακτηριστικά του υλικού όπως η λανθάνουσα θερμότητα, η διαπερατότητα των φαρμάκων και η βιοαποδομησιμότητα εξαρτώνται από την κρυσταλλικότητα και επομένως από τη διαδικασία κρυσταλλώσεως. Γενικά, οι αναφερόμενες ιδιότητες βασίζονται κανονικά σε ισοθερμικές διαδικασίες

κρυστάλλωσης, αλλά οι συνήθεις βιομηχανικές διεργασίες συνήθως συμβαίνουν σε μη ισόθερμες συνθήκες. Σε αυτό το άρθρο κάνουμε μια συγκριτική μελέτη της συνολικής συμπεριφοράς κρυστάλλωσης των PCL δειγμάτων διαφορετικών μοριακών χαρακτηριστικών σε συνθήκες ισοθεμίας και συνεχούς ψύξης.

1.6 Που μας είναι χρήσιμα τα πολυμερή

Τα πολυμερή ή αλλιώς πλαστικά, όπως είναι ο ευρέως γνωστός και χρησιμοποιούμενος όρος για αυτά – είναι μια από τις πιο διαδεδομένες κατηγορίες υλικών, καθώς καταλαμβάνουν ήδη μεγάλο ποσοστό χρήσης τους σε πολλές εφαρμογές, ενώ οι ποσότητες που παράγονται αυξάνονται διαρκώς, αφού υπάρχει συνεχώς, αυξανόμενη ζήτηση και απαίτηση από την αγορά [37]. Οι τομείς στους οποίους χρησιμοποιούνται τα υλικά αυτά (εικόνα 1.6.α) παρουσιάζονται αναλυτικά στο διάγραμμα του σχήματος παρακάτω, όπου γίνεται εύκολα αντιληπτή η μεγάλη ποικιλία εφαρμογών, που οφείλεται στη μοναδικότητα των ιδιοτήτων τους.

Uses Of Plastics



εικόνα 1.6.α

Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν τα πολυμερή απαραίτητα σε όλο και περισσότερους τομείς, ενώ παράλληλα γεννάται και η ανάγκη ενίσχυσης των υλικών αυτών, με στόχο την βελτίωση ή ακόμα και τη βελτιστοποίηση των ήδη υπάρχοντων ιδιοτήτων ή τη δημιουργία νέων.

Στο σημείο αυτό, λοιπόν, έρχονται τα νανοσύνθετα πολυμερή, τα οποία είναι νανοσύνθετα υλικά υψηλής απόδοσης που επιδεικνύουν ασυνήθιστους συνδυασμούς ιδιοτήτων και μοναδικές δυνατότητες σχεδιασμού. Με εκτιμώμενο ετήσιο ποσοστό αύξησης της τάξης του 25% και με τη ταχύτερη ζήτηση να είναι σε μηχανικά πλαστικά και ελαστομερή, οι δυνατότητες των νανοσύνθετων αυτών υλικών είναι τόσο

εντυπωσιακές που είναι χρήσιμες σε διάφορους τομείς, από εφαρμογές συσκευασίας μέχρι βιοϊατρικές εφαρμογές, ενώ η φιλικότητά τους προς το περιβάλλον παρέχει στα υλικά αυτά όλο και περισσότερες τεχνολογικές και επιχειρηματικές ευκαιρίες και σε άλλους τομείς, όπως ο αεροδιαστημικός, οι αυτοκινητοβιομηχανίες, τα ηλεκτρονικά και η βιοτεχνολογία [38].

1.7 Βιοδιασπώμενα

Τι είναι όμως τα βιοδιασπώμενα πλαστικά; Είναι πλαστικά που μπορούν να διαλυθούν από μικροοργανισμούς (βακτήρια, μύκητες) στο νερό, από το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και από κάποια βιολικά. Είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι τα βιοδιασπώμενα πλαστικά δεν κατασκευάζονται απαραίτητα από βιολικά (π.χ. φυτά). Αρκετά από αυτά κατασκευάζονται από πετρέλαιο όπως και τα συμβατικά πλαστικά. Γιατί λοιπόν είναι χρήσιμα τα βιοδιασπώμενα πλαστικά; Γενικά τα πλαστικά είναι χρήσιμα γιατί κάνουν δυνατά, ανθεκτικά προϊόντα (για παράδειγμα για αποθήκευση τροφίμων, για τη μεταφορά, για τα κτίρια και τις κατασκευές). Η βιοδιάσπαση συνεπώς θα πρέπει να θεωρηθεί ως μια επιπρόσθετη λειτουργία όταν η εφαρμογή απαιτεί ένα φθινό τρόπο εξουδετέρωσης ενός προϊόντος μετά τη χρήση του. Παραδείγματα χρήσιμων βιοδιασπώμενων προϊόντων είναι:

- Συσκευασίες τροφίμων – συσκευασία που μπορεί να κομποστοποιηθεί μαζί με το περιεχόμενό της όταν έχει λήξει η ημερομηνία κατανάλωσης του προϊόντος ή το προϊόν έχει αλλοιωθεί.
- Γεωργία – πλαστικά υφάσματα που μπορούν να εισαχθούν σε βιοδιασπώμενα φύλλα και σπόρους.
- Ιατρική – ραφές που μπορούν να απορριφθούν, μικροσυσκευές που περιέχουν φάρμακα και σπάνε μέσα στο σώμα.

Η βιοδιάσπαση είναι μια ιδιότητα των υλικών που εξαρτάται από τις περιστάσεις του βιολογικού περιβάλλοντος (το ανθρώπινο σώμα διαφέρει από το έδαφος). Με βάση αυτό μπορεί να αναφερθεί ότι κάνοντας ένα προϊόν ικανό να μετατραπεί σε λίπασμα δεν είναι και τόσο σπουδαίο γιατί αυτή η ικανότητα βιοδιάσπασης δε λύνει το πρόβλημα των απορριμμάτων.

Η ανάπτυξη των βιοδιασπώμενων πολυμερών, δηλαδή των πολυμερών που προέρχονται συνήθως από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και διασπώνται μετά την απόρριψή τους από μικροοργανισμούς που βρίσκονται στο περιβάλλον, αποτελεί μια εναλλακτική λύση στις εφαρμογές των κοινών πλαστικών, αφού έχουν παρόμοιες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες με τα συμβατικά πλαστικά και επιπλέον δίνουν λύση στο πρόβλημα της μόλυνσης του περιβάλλοντος, της εξοικονόμησης χώρου απόθεσης απορριμμάτων και απεξάρτησης από το πετρέλαιο. Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή, σε αντίθεση με τα κοινά πλαστικά, διασπώνται σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα.

Η ανάπτυξη των βιοδιασπώμενων πολυμερών, δηλαδή των πολυμερών που προέρχονται συνήθως από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και διασπώνται μετά την απόρριψή τους από μικροοργανισμούς που βρίσκονται στο περιβάλλον, αποτελεί μια εναλλακτική λύση στις εφαρμογές των κοινών πλαστικών, αφού έχουν παρόμοιες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες με τα συμβατικά πλαστικά και επιπλέον δίνουν λύση στο πρόβλημα της

μόλυνσης του περιβάλλοντος, της εξοικονόμησης χώρου απόθεση απορριμμάτων και απεξάρτησης από το πετρέλαιο. Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή, σε αντίθεση με τα κοινά πλαστικά, διασπώνται σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα. Η ανάπτυξη των καινοτόμων αυτών υλικών είναι σε εξέλιξη εδώ και αρκετά χρόνια, συνεχίζοντας να αποτελεί πηγή ενδιαφέροντος για επιστήμονες και ερευνητές. Το 2002 βρέθηκε ότι η ζήτηση των βιοδιασπώμενων υλικών αυξάνεται σε ποσοστό 30% κάθε χρόνο. Προκειμένου να αποκτήσουν ευρεία αποδοχή από την αγορά, θα πρέπει να ικανοποιούν κάποιες προϋποθέσεις, όπως να συμφωνούν με τους διεθνείς κανόνες διασφάλισης ποιότητας, να διαθέτουν επιθυμητές ιδιότητες, να μορφοποιούνται με συμβατικές μεθόδους μορφοποίησης και να διατίθενται σε ανταγωνιστική τιμή.

Πρακτικά, τα βιοδιασπώμενα πολυμερή δεν πρόκειται αντικαταστήσουν τα συνθετικά πλαστικά, παρά μόνο σε συγκεκριμένες εφαρμογές, κυρίως μιας χρήσεως ή σύντομης διάρκειας. Άλλωστε, τα κοινά πλαστικά αναμένεται να παραμείνουν σε χρήση για αρκετά χρόνια ακόμη. Τη στιγμή όμως που είναι γνωστό ότι η υποβάθμιση του περιβάλλοντος εντείνεται με αυξανόμενο ρυθμό και πολλοί οργανισμοί και κράτη λαμβάνουν μέτρα (συνήθως ανεπαρκή) για τον περιορισμό της, είναι χρήσιμο και θεμιτό για τις κοινότητες να υιοθετήσουν μια στάση ζωής που θα αποσκοπεί στην «περιβαλλοντική αειφορία» χωρίς να χρειάζεται να κάνουν ριζικές περικοπές στις ευκολίες που ήδη παρέχονται από τα υπάρχοντα προϊόντα.

Η κεντρική ιδέα των βιοδιασπώμενων πλαστικών ξεκινάει από τον κύκλο ζωής της φύσης. Ο κύκλος ζωής των βιοδιασπώμενων πολυμερών μοιάζει με τον κύκλο ζωής των φύλλων των δέντρων. Τα φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή ξεκινούν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, φυτικές συνήθως, όπως το άμυλο, αλλά και ζωικές, όπως το κολλαγόνο και η χιτίνη. Από τις πρώτες ύλες παράγονται τα υλικά, τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε προϊόντα. Τα προϊόντα, μετά το τέλος της χρήσης τους απορρίπτονται και συγκεντρώνονται σε χώρους κομποστοποίησης, όπου και βιοδιασπώνται σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα. Τα συστατικά αυτά στη συνέχεια, με τη βοήθεια της φωτοσύνθεσης, συντελούν στη δημιουργία νέων φυτών και ο κύκλος ζωής των βιοδιασπώμενων πολυμερών συνεχίζεται.

Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά ταξινομούνται σε κατηγορίες ανάλογα με τη διαδικασία παραγωγής τους και τις πρώτες ύλες από τις οποίες προέρχονται. Οι κύριες κατηγορίες είναι οι εξής: • Φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή • Συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή

Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή χωρίζονται στα πολυμερή που προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και στα πολυμερή που προέρχονται από πετροχημικές πρώτες ύλες.

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή που παράγονται από τη φύση ή με φυσικές διαδικασίες κατατάσσονται στα φυσικά πολυμερή. Στα φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή ανήκουν τα πολυμερή από πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες, όπως τα πολυμερή με βάση το άμυλο (starch based polymers), το κολλαγόνο και τη χιτίνη, και τα πολυμερή που παράγονται από μικροοργανισμούς μέσω ζυμώσεων (PHAs). Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες είναι πλαστικά τα οποία παράγονται από ανεξάντλητες πρώτες ύλες αλλά μέσω χημικών διεργασιών. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, οι οποίες προκύπτουν μέσω μικροβιακής δράσης, με

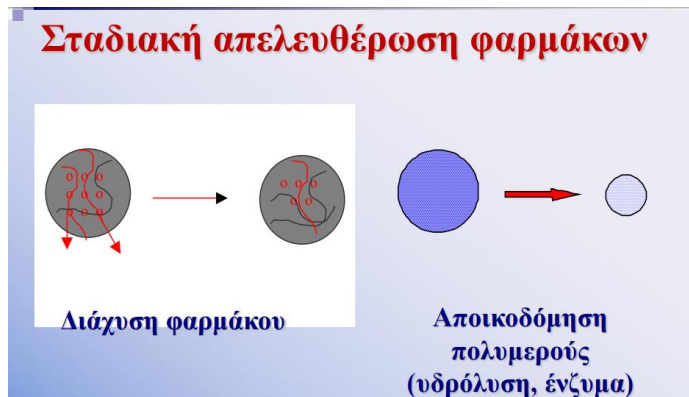
κυριότερο εκπρόσωπο το PLA. Το PLA θεωρείται συνθετικό πολυμερές, εξαιτίας του γεγονότος ότι δεν βρίσκεται αυτούσιο στη φύση. Παρόλα αυτά είναι πλήρως βιοδιασπώμενο [17]. Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πλαστικά από πετροχημικές πρώτες ύλες προέρχονται από το πετρέλαιο, έχοντας όμως την ιδιότητα της πλήρους βιοδιάσπασης. Συνθετικά βιοδιασπώμενα πλαστικά πετροχημικής προέλευσης είναι η πολυκαπρολακτόνη ή PCL, η πολυβινυλική αλκοόλη ή PVOH, οι αλειφατικοί αρωματικοί πολυεστέρες AAC και άλλα. Η PVOH αποτελεί ξεχωριστή κατηγορία υδροβιοδιασπώμενου πολυμερούς του οποίου η βιοδιάσπαση πραγματοποιείται σε δύο φάσεις. Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή και ως σύνθετα με ενίσχυση φυσικών ινών (λινάρι) για τη δημιουργία πλήρως βιοδιασπώμενων σύνθετων και αντικατάστασης των πολυμερικών μητρικών φάσεων και ινών ενίσχυσης, όπως τα υαλοήματα.

Ένας άλλος τρόπος κατάταξης των βιοδιασπώμενων πολυμερών είναι σε πέντε κατηγορίες ανάλογα με την προέλευσή τους. Οι κατηγορίες αυτές είναι τα πολυμερή ζωικής προέλευσης (κολλαγόνο), φυτικής προέλευσης (αμυλούχα), θαλάσσιας προέλευσης (χιτίνη), μικροβιακής προέλευσης (PLA, PHAs) και πετροχημικής προέλευσης (PCL, PVOH, AAC).

1.6.1 Εφαρμογές τους

Αρχικά, οι εφαρμογές των βιοδιασπώμενων πολυμερών παρέμεναν περιορισμένες εξαιτίας της υψηλής τιμής τους. Σήμερα, η τιμή τους είναι ανταγωνιστική με αυτής των κοινών πλαστικών, για το λόγο αυτό οι εφαρμογές τους έχουν επεκταθεί σε αρκετούς τομείς, και μάλιστα ευρείας κατανάλωσης. Ενδεικτικά, η τιμή μίγματος αμύλου και συνθετικού βιοδιασπώμενου πολυμερούς (mater bi) το 2006 έφτανε τα 1.25-4 ευρώ/κιλό όταν η τιμή του PET ήταν 0.5-1.25 ευρώ/κιλό. Γενικά, τα βιοδιασπώμενα πλαστικά είναι κατάλληλα για εφαρμογές των οποίων καλύπτουν τις απαιτήσεις ενώ επιπρόσθετα προσφέρουν περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα, μειώνουν τις απαιτήσεις για κατανάλωση ενέργειας και γενικά μειώνουν τις επιπτώσεις σε περιβαλλοντικό και κοινωνικό επίπεδο, σε σχέση με άλλα πλαστικά υλικά [13].

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή κυρίως σε τομείς όπως η ιατρική, τα γεωργικά προϊόντα, σε προϊόντα μιας χρήσης, όπως οι συσκευασίες, στην υφαντουργία και στην αυτοκινητοβιομηχανία. Πιο αναλυτικά, η αγορά των βιοδιασπώμενων πολυμερών περιλαμβάνει: • Ιατρικά/οδοντιατρικά εμφυτεύματα • Μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό (Σχήμα 1.1.1) • Αποκατάσταση ιστών • Αγροτικά προϊόντα, μεμβράνες • Προϊόντα φαγητού μιας χρήσεως, πλαστικά ποτήρια/πιάτα, σακούλες • Συσκευασίες τροφίμων • Προστατευτικά αφρώδη υλικά για συσκευασίες • Σακούλες σκουπιδιών/νοσοκομείου • Προϊόντα προσωπικής υγιεινής μιας χρήσεως • Υφάσματα, ρουχισμό • Αυτοκινητοβιομηχανία.



Σχήμα 1.1.1

1.8 Νανοσύνθετα Υλικά

1.8.1 Νανοτεχνολογία

Ως νανοτεχνολογία ορίζεται ο κλάδος της επιστήμης που ασχολείται με πάσης φύσεως νανοδομή. Νανοδομή καλείται οποιαδήποτε δομή η οποία έχει τουλάχιστον μια εκ των διαστάσεων της σε νάνο-κλίμακα. Η νανοτεχνολογία αποτελεί, επομένως, ένα διεπιστημονικό αντικείμενο και ως εκ τούτου δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια ανεξάρτητη τεχνολογία αλλά ως ένα σύνολο τεχνολογιών που αποφέρουν μεγάλες τεχνολογικές καινοτομίες και οι οποίες διαχέονται με αργό ρυθμό στις αγορές. Η νανοτεχνολογία είναι ένας τομέας αναπτυσσόμενος τόσο επιστημονικά όσο και τεχνολογικά, για το λόγο αυτό βρίσκει και πάρα πολλές εφαρμογές [32]. Συγκεκριμένα, εφαρμόζεται στα φωτοβολταϊκά, τα μικρο και νάνο-ηλεκτρομηχανικά συστήματα MEMS (micro-electro-mechanical-systems), NEMS (nano-electro-mechanical-systems), τα ηλεκτρονικά συστήματα, τα συστήματα αποθήκευσης δεδομένων, τη βιοτεχνολογία και άλλα. Η εξέλιξη της νανοτεχνολογίας από τα τέλη του 20ου αιώνα μέχρι και σήμερα είναι ραγδαία, κάτι που είναι λογικό καθώς οι τεχνολογίες προχωράνε και βοηθούν όχι μόνο την παρατήρηση και την πρόβλεψη φαινομένων που συμβαίνουν σε νάνο κλίμακα αλλά και στην κατασκευή νανοδιατάξεων. Τα τρία βασικά παρακλάδια της νανοτεχνολογίας είναι τα νανοδομημένα υλικά, τα νανοεργαλεία και οι νανοσυσκευές καθένα από τα οποία περιλαμβάνει πολλές εφαρμογές.

1.8.2 Ορισμός Νανοσύνθετου

Ως σύνθετο υλικό ορίζεται αυτό που έχει τουλάχιστον δύο διακριτές φάσεις. Επιπλέον κριτήρια για τον χαρακτηρισμό ενός υλικού ως σύνθετου είναι το τελικό προϊόν να παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες από αυτές των φάσεων που το αποτελούν, επάρκεια των δύο φάσεων και εξ αρχής παρασκευή του σύνθετου υλικού ως τέτοιου (σε αντιδιαστολή με υλικά που παρουσιάζουν διαχωρισμό φάσεως λόγω π.χ. θερμικής κατεργασίας) [21]. Συνήθως το σύνθετο υλικό αποτελείται από δύο φάσεις, μία συνεχή (μήτρα) και μία διασπαρμένη (έγκλεισμα). Το έγκλεισμα μπορεί να έχει τη μορφή σωματιδίων, ινών, φύλλων ή και τρισδιάστατου πλέγματος. Σε τυπικά σύνθετα υλικά, οι ιδιότητες του υλικού καθορίζονται από τις μακροσκοπικές ιδιότητες της μήτρας και του εγκλείσματος. Για να χαρακτηριστεί κάποιο υλικό ως νανοσύνθετο, πρέπει το έγκλεισμα να έχει μία τουλάχιστον διάσταση σε τάξη μεγέθους μερικών νανομέτρων. Έτσι ορίζουμε εγκλείσματα δύο διαστάσεων (νανοφύλλα), μίας διάστασης (νανοϊνες) και μηδενικής

διάστασης (νανοσωματίδια). Τα υλικά αυτά έχουν προσελκύσει πολλές ερευνητικές προσπάθειες λόγω της σημαντικής βελτίωσης που προσφέρουν ως προς τις μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές κ.α. ιδιότητες, με προσθήκη μικρού μόνο ποσοστού εγκλείσματος. Οι ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών είναι συνήθως τροποποιημένες σε σχέση με ένα αντίστοιχο σύνθετο υλικό με την ίδια σύσταση. Δύο παράγοντες παίζουν καθοριστικό ρόλο για τις ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών: τα φαινόμενα μεγέθους και η τροποποίηση των ιδιοτήτων του πολυμερούς κοντά στις διεπιφάνειες. Τα φαινόμενα μεγέθους είναι καθαρά κβαντικά φαινόμενα, η εμφάνιση των οποίων οφείλεται στις πολύ μικρές διαστάσεις των εγκλεισμάτων και αναφέρονται στην εμφάνιση νέων ιδιοτήτων στα νανοσωματίδια, που δεν υπήρχαν στα αντίστοιχα μακροσκοπικά. Επίσης καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων, αυξάνεται το συνολικό εμβαδόν της διεπιφάνειας μήτρας-εγκλείσματος. Στις διεπιφάνειες έχουμε μια ιδιαίτερη ενεργειακή κατάσταση των ατόμων/μορίων. Επίσης, το πολυμερές στις διεπιφάνειες είναι τροποποιημένο λόγω των χημικών αλληλεπιδράσεων μήτρας/εγκλείσματος. Καθώς, λοιπόν, αυξάνεται το εμβαδό της συνολικής διεπιφάνειας, αυξάνεται και το ποσοστό του τροποποιημένου διεπιφανειακού πολυμερούς και οι ιδιότητές του συνεισφέρουν στις ιδιότητες του νανοσύνθετου [9]. Συχνά, η διασπορά του νανοεγκλείσματος στη μήτρα δεν είναι καλή. Τα εγκλείσματα τείνουν να συσσωματώνονται σε μεγαλύτερα σωματίδια, τάξης μεγέθους μερικών μικρομέτρων ή και παραπάνω και ως αποτέλεσμα έχουμε ένα απλά σύνθετο και όχι νανοσύνθετο υλικό. Γι' αυτό έχει μεγάλη σημασία η διαδικασία παρασκευής του νανοσύνθετου υλικού και η καλή διασπορά του εγκλείσματος μέσα στη μήτρα.

1.8.3 Χαρακτηριστικά των νανοσύνθετων πολυμερών

Σκοπός της παρασκευής των σύνθετων είναι η αξιοποίηση των καλών ιδιοτήτων των φάσεων στο τελικό υλικό. Το αποτέλεσμα ενός τέτοιου συνδυασμού είναι ο σχηματισμός ενός υλικού, του οποίου οι ιδιότητες διαφέρουν ουσιαστικά από εκείνες των αρχικών συστατικών. Πρωταρχικά, το έγκλεισμα εισάγεται για την ενίσχυση της μήτρας. Ο μηχανισμός της ενίσχυσης εξαρτάται από το τύπο του εγκλείσματος, την ποσότητα του, τη διασπορά του καθώς και από τη χημική φύση του εγκλείσματος και της μήτρας. Η προσθήκη αυτή οδηγεί επίσης σε αλλαγές των ηλεκτρικών, διηλεκτρικών, θερμικών, φυσικοχημικών και πολλών άλλων ιδιοτήτων. Το παραπάνω δείχνει ότι η εισαγωγή μιας δεύτερης συνιστώσας δεν μπορεί να θεωρηθεί μόνο σαν μέθοδος ενίσχυσης της πολυμερικής μήτρας, αλλά σαν ένας τρόπος δημιουργίας νέων ιδιοτήτων ενδογενών μόνο σε αυτά τα υλικά. Στα παραδοσιακά σύνθετα, οι διαστάσεις των εγκλεισμάτων κυμαίνονται συνήθως στην κλίμακα των μικρομέτρων, ενώ η ανάγκη προσθήκης μεγάλης συγκέντρωσης εγκλεισμάτων για την εμφάνιση μιας ιδιότητας π.χ. ηλεκτρικής αγωγιμότητας γίνεται θυσιάζοντας άλλες επιθυμητές ιδιότητες των πολυμερών π.χ. της επεξεργασιμότητάς τους. Η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας ως ξεχωριστής επιστήμης, που συντελείται από τα τέλη του προηγούμενου αιώνα, συμβαδίζει και με την καλά εδραιωμένη επιστήμη των πολυμερών παρέχοντας διεργασίες τόσο για την ανάπτυξη νέων πολυμερικών υλικών όσο και τεχνικών για τη μελέτη τους. Η σημαντικότερη σύγκλιση της νανοτεχνολογίας και της επιστήμης των πολυμερών λαμβάνει χώρα στον τομέα των νανοσύνθετων πολυμερών. Έτσι, αξιοποιώντας τα επιτεύγματα της νανοτεχνολογίας παρέχεται μια πληθώρα από νανοδομές με εξαιρετικές ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εγκλείσματα για την παρασκευή νανοσύνθετων πολυμερών. Ως νανοσύνθετα πολυμερή ορίζονται τα σύνθετα που αποτελούνται από μια

πολυμερική μήτρα στην οποία περιλαμβάνονται εγκλείσματα με μια τουλάχιστον διάσταση μικρότερη των 100 νανομέτρων. Η σημαντικότερη διαφορά που παρουσιάζουν τα νανοσωματίδια σε σχέση με τα σωματίδια της τάξης των μικρομέτρων αποτελεί ο εξαιρετικά μεγάλος λόγος επιφάνειας προς όγκο που παρουσιάζουν τα πρώτα. Αυτή η εξέχουσα διαφοροποίηση των νανοσωματιδίων σε συνδυασμό με άλλες πλεονεκτικές ιδιότητες είναι ικανή να οδηγήσει σε νέες βελτιωμένες ιδιότητες των νανοςύνθετων σε σχέση με τα παραδοσιακά σύνθετα σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις εγκλείσματος. Το τελευταίο γεγονός είναι ιδιαίτερα σημαντικό γιατί έτσι διατηρούνται τα καλά χαρακτηριστικά των πολυμερών στα νανοςύνθετα, όπως είναι οι ελαστικές ιδιότητες και η εξαιρετική επεξεργασιμότητα. Επίσης, γίνεται εκμετάλλευση του μεγέθους και του σχήματος των νανοϋλικών στα νανοςύνθετα με χαρακτηριστικό παράδειγμα τις ιδιότητες φραγμού, ενώ τα φαινόμενα συνέργειας γίνονται εντονότερα. Ένα άλλο παράδειγμα υπεροχής των νανοσωματιδίων οφείλεται στο γεγονός ότι δεν σκεδάζουν σημαντικά το ορατό φως και έτσι είναι δυνατή η παρασκευή νανοςύνθετων με βελτιωμένες ιδιότητες χωρίς να χάνεται η οπτική διαύγεια του πολυμερούς.

1.8.4 Τρόποι παρασκευής τους

Τρεις είναι η τεχνικές για την παρασκευή του [10]:

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

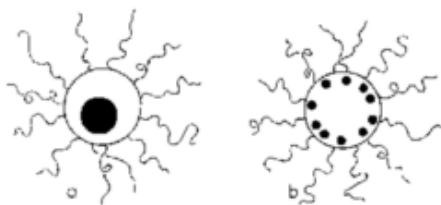
Ως νανοεγκλείσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα υλικά, όπως νανοπηλοί μοντμοριλλονίτη (Montmorillonite organoclays, MMT), νανοϊνες άνθρακα (carbon nanofibers, CNFs), νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs), πυριτία (nanosilica), οξείδια αλουμινίου και τιτανίου, καθώς και άλλα [9].

1.8.5 Είδη εγκλεισμάτων

1.8.5.1 Μεταλλικά νανοσωματίδια

Η έρευνα σε μεταλλικά νανοσωματίδια εγκλωβισμένα σε οργανικές ή ανόργανες μήτρες παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί αυτά τα υλικά προσφέρουν τη δυνατότητα συνδυασμού ιδιοτήτων που προέρχονται τόσο από το ανόργανο συστατικό όσο και από το οργανικό. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες λόγω του μικρού τους μεγέθους και του μεγάλου αριθμού επιφανειακών ατόμων που

διαθέτουν. Η μήτρα του πολυμερούς ή η ανόργανη προσδίδει επιπλέον ιδιότητες στο σύστημα, όπως διαλυτότητα ή θερμική σταθεροποίηση του τελικού υλικού[40]. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων μέσα σε οργανικές ή ανόργανες μήτρες οι οποίες βασίζονται σε in situ αντιδράσεις. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια σχηματίζονται από πρόδρομες ενώσεις τους παρουσία της ανόργανης ή οργανικής μήτρας. Μια μέθοδος είναι αυτή της διασποράς κατά την οποία τα διαλύματα της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου και της μήτρας αναμιγνύονται και η αναγωγή του μετάλλου σε νανοσωματίδιο γίνεται στο διάλυμα. Μια άλλη μέθοδος είναι αυτή της εμβάπτισης κατά την οποία το στερεό πολυμερές τοποθετείται στο διάλυμα του μετάλλου. Η εισροή του μετάλλου γίνεται μέσω της διάχυσης του υλικού στη διογκωμένη πολυμερική μήτρα. Αφού απομακρυνθεί ο διαλύτης γίνεται η αναγωγή στο στερεό δείγμα[41]. Μια τρίτη μέθοδος είναι η εναπόθεση. Το διάλυμα που περιέχει το πολυμερές ή αυτό που περιέχει την ανόργανη μήτρα καθώς και αυτό που περιέχει το άλας του μετάλλου αναμιγνύονται και εναποτίθενται σε ένα υπόστρωμα με τη μορφή λεπτού υμενίου. Η αναγωγή του μετάλλου γίνεται στο λεπτό υμένιο μετά την απομάκρυνση του διαλύτη. Η μήτρα, η οποία περιβάλλει τα μεταλλικά νανοσωματίδια επηρεάζει τόσο τα νανοσωματίδια όσο και τις τελικές ιδιότητες του υλικού. Λειτουργεί ως ενεργό μέσο και μπορεί να ρυθμίσει τα μεγέθη και τη μορφολογία των νανοσωματιδίων δίνοντας έτσι τη δυνατότητα σχεδιασμού νέων υλικών για συγκεκριμένες εφαρμογές[42]. Η μέθοδος αναγωγής και το αναγωγικό μέσο επηρεάζουν εξίσου το σχηματισμό των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Συνήθως σχηματίζονται πολλά και μικρά νανοσωματίδια όταν η αναγωγή γίνεται γρήγορα, ενώ όταν η αναγωγή είναι αργή, παρατηρείται ο σχηματισμός ενός μεγαλύτερου νανοσωματιδίου. Αυτό οφείλεται κυρίως στην ισχύ και το είδος της σύμπλεξης προδρόμων-μήτρας, καθώς και στις σχετικές ταχύτητες των διαδικασιών σχηματισμού και ανάπτυξης των σωματιδίων. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια που είναι καταναμημένα σε διηλεκτρικές μήτρες εμφανίζουν γραμμικές και μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες λόγω της ισχυρής διέγερσης του επιφανειακού πλασμονίου. Η εμφάνιση ζώνης συντονισμού πλασμονίου στο φάσμα απορρόφησης φασματοσκοπίας ορατού αντανακλά τον διηλεκτρικό χαρακτήρα των νανοσωματιδίων και η έντασή της σχετίζεται άμεσα με το μέγεθός τους[32]. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια που βρίσκονται καταναμημένα σε κolloειδή συστήματα εμφανίζουν χαρακτηριστικές κορυφές ή και ευρείες περιοχές απορρόφησης στην περιοχή του ορατού. Πολλά μεταλλικά νανοσωματίδια και ειδικότερα ο άργυρος, ο χαλκός και ο χρυσό έχουν χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης στην περιοχή του ορατού με αποτέλεσμα την εμφάνιση έντονων χαρακτηριστικών χρωμάτων.



Σχήμα: Σχηματική απεικόνιση της μορφολογίας μεταλλικών νανοσωματιδίων στον πυρήνα συμπολυμερών [32].

1.8.5.2 Άργυρου

Τα νανοσωματίδια αργύρου, καταρχάς είναι σφαιρικά και παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες και βρίσκουν εφαρμογή και σε βιολογικά συστήματα σαν βιολογικοί αισθητήρες ανίχνευσης ουσιών, επίσης λόγω των αντιβακτηριδιακών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών όπως σε ρούχα, χρώματα . Εντούτοις, εξαιτίας της μικρής σταθερότητας του επιδεικνύουν σε σύγκριση με τα νανοσωματίδια χρυσού, δεν χρησιμοποιούνται ευρέως. Τα νανοσωματίδια Ag έχουν έντονο κίτρινο χρώμα και εμφανίζουν SPR μεταξύ 400 nm και 450 nm ανάλογα με το μέγεθός τους. Σε κάποιες περιπτώσεις, στην περιοχή του ορατού, παρατηρείται ώμος στην κορυφή απορρόφησης του SPR, ο οποίος οφείλεται στην ύπαρξη νανοσωματιδίων αργύρου πεπλατυσμένου σφαιρικού σχήματος [43].

1.8.5.3 Νανοσωλήνες άνθρακα

Ο νανοσωλήνας άνθρακα αποτελεί μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα νανομετρικών διαστάσεων που ανακαλύφθηκε το 1991 από τον Iijima [11]. Μπορεί να θεωρηθεί ότι προκύπτει από ένα επίπεδο γραφίτη, το οποίο αν τυλιχτεί σχηματίζει έναν κούφιο σωλήνα, ενώ το κάθε άκρο του είναι καλυμμένο από μισό μόριο φουλλερενίου . Παρότι η χημική του σύνθεση είναι παρόμοια με αυτήν του γραφίτη, ο νανοσωλήνας άνθρακα είναι ιδιαίτερα ιστροπικός, και ακριβώς αυτή η τοπολογία τον κάνει να ξεχωρίζει από άλλες δομές του άνθρακα προικίζοντας τον με μοναδικές ιδιότητες [44]. Υπάρχουν δυο κύρια είδη νανοσωλήνων: μονού τοιχώματος (Single-walled nanotubes-SWNT), οι οποίοι είναι ξεχωριστοί κύλινδροι διαμέτρου d μερικών νανομέτρων, αποτελώντας ουσιαστικά ένα μόριο, και οι πολλαπλού τοιχώματος (Multi-walled nanotubes-MWNT), οι οποίοι είναι συλλογή πολλών ομοκεντρικών κυλίνδρων γραφίτη όπου δυνάμεις van der Waals ευθύνονται για τη συνοχή τους . Η διάμετρος, η χειρομορφία (chirality) και το είδος τους καθορίζουν τις ιδιότητες που παρουσιάζουν. Το μήκος τους l μπορεί να φτάνει τα δεκάδες μικρόμετρα δίνοντας αξονικό λόγο (aspect ratio) l/d της τάξης του 106 [45]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν πυκνότητα $\rho \sim 1,5 \text{ g/cm}^3$ και αντοχή τάνυσης της τάξης των δεκάδων GPa. Πρόκειται για ένα από τα πιο σκληρά υλικά που υπάρχουν με τυπική τιμή του μέτρου Young της τάξης των TPa. Επίσης παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας της τάξης των εκατοντάδων W/(mK), ενώ οι ηλεκτρικές ιδιότητες τους είναι επίσης εξαιρετικές, καθώς μπορούν να φέρουν τεράστιες πυκνότητες ρεύματος της τάξης των εκατοντάδων MA/cm³. Όλες οι παραπάνω ιδιότητες μπορούν να δικαιολογήσουν την ενθουσιώδη υποδοχή τους από την επιστημονική κοινότητα και την έντονη επιθυμία της βιομηχανίας για τη χρησιμοποίησή τους σε πολλές εφαρμογές που προς το παρόν περιορίζεται από το υψηλό κόστος παρασκευής τους. Ωστόσο, η βελτιστοποίηση του τρόπου παρασκευής και η μαζική παραγωγή τους αναμένεται να οδηγήσει σε αύξηση της καθαρότητας και να μειώσει το κόστος τους [45]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να παρασκευαστούν με μεθόδους ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης (arc-discharge), με χημική εναπόθεση από ατμούς (Chemical Vapor Deposition - CVD), με εξάχνωση γραφίτη, με χρήση λέιζερ (laser ablation) καθώς και με τη μέθοδο μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση (High pressure CO conversion- HIPco). Τα προϊόντα των παραπάνω είναι συνήθως μείγμα από MWNT και SWNT και ακολουθεί διαχωρισμός τους.

1.8.5.4 Νανοεγκλείσματα Γραφενίου

Ανάμεσα στα νανοϋλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως για την ενίσχυση πολυμερών είναι και το γραφένιο (graphene), το οποίο είναι στην ουσία ένα απομονωμένο ατομικό επίπεδο(πλακκάκι) του γραφίτη, το πρώτο υλικό με διάσταση 2D, και αποτελεί δομικό υλικό όλων των γραφιτικών υλικών. Ανακαλύφθηκε το 2004 στο πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ από τους Andre Geim και Kostya Novoselov και σύμφωνα με έναν απλό και περιεκτικό μη τεχνικό ορισμό, «το γραφένιο είναι επίπεδα από μονοστρωματικά άτομα άνθρακα καλά συσκευασμένα σε ένα δισδιάστατο (2D) πλέγμα κυψελών και αποτελεί βασικό στοιχείο για την οικοδόμηση γραφιτικών υλικών όλων των διαστάσεων. Μπορεί να είναι κλεισμένο σε 0-D φουλερένια, τυλιγμένο σε 1-D νανοσωλήνες ή στοιβάζονται σε 3-D γραφίτη. Το γραφένιο έχει μοναδικές φυσικές ιδιότητες και είναι αυτή είναι η αιτία που κατέστησε το υλικό αυτό τόσο μοναδικό. Πρόκειται για το λεπτότερο γνωστό υλικό με πάχος μόλις ενός ατόμου [47] με εξαιρετική μηχανική αντοχή, αλλά και με υψηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα και θερμική σταθερότητα [46]. Το γραφένιο στο σύνολό του είναι εντελώς διαφορετικό από τα περισσότερα συμβατικά τρισδιάστατα υλικά, αφού μεταξύ άλλων είναι ένα ημι-μέταλλο ή μηδενικού κενού ημιαγωγός, ενώ έχει μοναδικές ηλεκτρονικές ιδιότητες, οι οποίες οφείλονται για την αδιαφάνεια του υλικού, που είναι απροσδόκητα μεγάλη για την μονοατομική του στρώση. Οι ξεχωριστές ιδιότητες του γραφενίου εκτείνονται και σε άλλες μορφές του, όπως το οξειδίο του γραφενίου (Graphene Oxide – GO) και το ανηγμένο οξειδίο του γραφενίου (Reduced Graphene Oxide – RGO), αλλά και διάφορες μορφές αυτών, όπως το τροποποιημένο οξειδίο του γραφενίου (Functionalized Graphene Oxide – FGO). Οι πολλά υποσχόμενες ιδιότητές τους, σε συνδυασμό με την ευκολία επεξεργασίας και αξιοποίησης του γραφενίου και των μορφών τους αυτών, καθιστούν τα βασισμένα σε γραφένιο υλικά ιδανικούς υποψηφίους για ενσωμάτωση σε διάφορα λειτουργικά υλικά με στόχο την βελτίωση των ιδιοτήτων τους και γι' αυτό συναντώνται σε πληθώρα εφαρμογών [46].

Η εισαγωγή του γραφενίου και των παραγώγων του σε ποικίλα υλικά και κυρίως σε πολυμερικές μήτρες είναι ένα αντικείμενο έρευνας και μελέτης, εξαιτίας των εξαιρετικών ιδιοτήτων των προκύπτοντων νανოსύνθετων υλικών. Η ανάπτυξη, λοιπόν, των νανοαιωρημάτων γραφενίου σε μια πολυμερική μήτρα έχει ανοίξει ένα νέο και πολύ ενδιαφέρον παράθυρο στην περιοχή της επιστήμης των υλικών τα τελευταία χρόνια. Αυτά τα νανοϋβριδικά υλικά δείχνουν αξιοπρόσεκτη μεταβολή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων, η οποία δεν μπορεί να επιτευχθεί υπό φυσιολογικές συνθήκες στα συμβατικά σύνθετα υλικά ή στα καθαρά πολυμερή. Ο βαθμός της μεταβολής αυτής συνδέεται άμεσα με το βαθμό διασποράς της γραφενιτικής δομής στη πολυμερική μήτρα, ενώ το σημαντικότερο κομμάτι της ενίσχυσης αυτής αποτελεί το γεγονός ότι μπορεί να επιτευχθεί με πολύ μικρά ποσοστά υλικού πλήρωσης ενώ κατά άλλους αρκεί ένα ποσοστό ενίσχυσης 1 – 4 % κ.β. για να επιτευχθεί η επιθυμητή βελτίωση αντοχής. Τα σύνθετα υλικά, λοιπόν, που χρησιμοποιούν το γραφένιο ή κάποιο παράγωγό του ως ενισχυτική φάση είναι κατάλληλα για εφαρμογές που απαιτούν υψηλής απόδοσης σύνθετα υλικά, όπου απαιτούνται πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, όπως υψηλή αντοχή και ελασικότητα με μικρό ποσοστό ενίσχυσης. Ανάλογα με τις τελικές επιθυμητές ιδιότητες και τον επιθυμητό τομέα εφαρμογής, επιλέγεται και η κατάλληλη πολυμερική μήτρα για να εισαχθεί ως έγκλεισμα η γραφενιτική δομή, ώστε να συντεθεί ο ιδανικότερος δυνατός συνδυασμός νανოსύνθετου πολυμερικού υλικού με βάση γραφενιτική δομή.

1.8.5.5 Νανόεγκλείσματα SiO₂

Καταρχάς τα νανοεγκλείσματα πυριτία; είναι σφαιρικά. Σε αντίθεση με τα μέταλλα ,το διοξείδιο του πυριτίου είναι κακός αγωγός και του ηλεκτρισμού και της θερμότητας. Τα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου είναι χρήσιμα σε αρκετές βιοϊατρικές εφαρμογές λόγω της βιοσυμβατότητας τους, τη χαμηλή τοξικότητα και κλιμακούμενη συνθετικότητα. Είναι δυνατό να ελέγχετε με ακρίβεια το μέγεθος των σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου, το πόσο πορώδη, κρυσταλλικά και το σχήμα τους αυτό τα κάνει χρήσιμα σε διάφορες εφαρμογές. Ακόμα οι πολλές τροποποιήσεις που μπορούν να γίνουν στο σχήμα τους μας επιτρέπουν τον ακριβή έλεγχο της χημείας στην επιφάνεια του εγκλείσματος, έτσι μπορούν να ρυθμίζουν τη δόση ενός φαρμάκου ή κάποιας ουσίας καθώς , τη διασπορά της και τη στόχευσή της. Αυτές οι ιδιότητες είναι που κάνουν την πυριτία χρήσιμη σε ιατρικές εφαρμογές [48].

2 Δοκίμια και Πειραματικές Τεχνικές

2.1 Παρασκευή ε-PCL και δοκιμών

Για την παρασκευή της ε-πολύκαπρολακτόνης εισήχθησαν 30 g απεσταγμένης ε-καπρολακτόνης (απαλαγμένης από UV σταθεροποιητή) σε σφαιρική φιάλη των 100 mL με 400 ppm καταλύτη $Ti(BuO)_4$ διαλυμένα σε 1 mL τολουλίου. Κατά το πρώτο στάδιο το μίγμα της αντίδρασης θερμάνθηκε στους 190 °C υπό ανάδευση και εφαρμόστηκε ροή αζώτου ώστε να απομακρυνθεί το τολουόλιο για 5 λεπτά. Το πρώτο στάδιο διήρκεσε συνολικά 2 ώρες και στη συνέχεια αυξήσαμε τη θερμοκρασία ανά διαστήματα 30 λεπτών στους 210-230-250 °C και εφαρμόστηκε υψηλό κενό για απομάκρυνση της ποσότητας της ε-καπρολακτόνης που δεν αντέδρασε. Μετά τη λήξη και του δεύτερου σταδίου που κράτησε περίπου 1,5 ώρα και αφού αφέθηκε να κρυώσει προέκυψε σκληρό στερεό ανοιχτού καφέ χρώματος με $[\eta] \approx 1$. Όταν παρασκευάζονται σύνθετα υλικά PCL ζυγίζεται η ποσότητα του προσθέτου σύμφωνα με τη ζητούμενη αναλογία και προστίθεται στην ε-καπρολακτόνη όπου εφαρμόζεται ανάδευση με υπερήχους (sonication) για 15 λεπτά ώστε να επιτευχθεί όσο το δυνατό καλύτερη διασπορά του προσθέτου στην πολυμερική μήτρα. Στη συνέχεια ακολουθεί το πρώτο και δεύτερο στάδιο του πολυμερισμού, όπως περιγράφεται παραπάνω.

Στο εργαστήριο παρασκευάστηκαν για να εξετάσουμε πέρα από το καθαρό δείγμα PCL, δείγματα PCL με νανοεγκλείσματα γραφενίου σε περιεκτικότητες 0,5% , 1% , 2,5 % καθώς και δείγματα άργυρου, πυριτίας και νανοσωλήνων άνθρακα σε περιεκτικότητες 0,5 % , 2,5 %. (πίνακας 2.1.1).

Δοκίμια	Έγκλεισμα	Περιεκτικότητες
PCL	-	-
PCL	+ graphene	0,5% , 1% , 2,5 %
PCL	+ MWCNT's	0,5% , 2,5 %
PCL	+ Ag	0,5 % , 2,5 %
PCL	+ SiO ₂	0,5 % , 2,5 %

πίνακας 2.1.1 :δοκίμια που εξετάσαμε.

2.2 Πειραματικές Τεχνικές

2.2.1 Differential Scanning Calorimetry (Διαφορική θερμοδομετρία σάρωσης)

Η διαφορική θερμοδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry-DSC) επιτρέπει τη μελέτη των θερμικών μεταβάσεων στα πολυμερή, μέσω μέτρησης της ενέργειας που απαιτείται ώστε η θερμοκρασία του υπό μελέτη δοκιμίου να παραμένει ίση με αυτή ενός υλικού αναφοράς, καθώς τα δυο δοκίμια θερμαίνονται ή ψύχονται με σταθερό ρυθμό [8]. Η διαφορά στην παρεχόμενη ισχύ, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δοκιμίου, αντιστοιχεί στην ποσότητα θερμότητας που απορροφάτε ή εκλύεται κατά τη διεργασία που μελετάται. Οι διεργασίες που μελετώνται είναι η τήξη, η κρυστάλλωση και η υαλώδης μετάβαση. Οι δυο πρώτες διεργασίες, που αποτελούν θερμοδυναμικές μεταβάσεις πρώτης τάξης, αποτυπώνονται στα θερμογράμματα ως ενδόθερμες και εξώθερμες κορυφές, αντίστοιχα. Η υαλώδης μετάβαση, που έχει θερμικά χαρακτηριστικά αλλαγής φάσης δεύτερας τάξης με κινητικό χαρακτήρα, αποτυπώνεται σαν ένα βήμα στο θερμογράμμα που λαμβάνεται κατά τη θέρμανση του υλικού. Οι χαρακτηριστικές

θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης αντιστοιχούν στις κορυφές των καμπύλων των μεταβάσεων αυτών, ενώ ο υπολογισμός των μεταβολών της ενθαλπίας γίνεται από την επιφάνεια κάτω από τις αντίστοιχες καμπύλες του θερμογράμματος DSC. Επίσης, από τα θερμογράμματα υπολογίζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και η αντίστοιχη μεταβολή της ειδικής θερμότητας (ΔC_p).

2.2.1.1 Πειραματική διάταξη

Για τις μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης χρησιμοποιήθηκαν οι συσκευή Q 200. Μικρή ποσότητα (4-6 mg) από το προς εξέταση υλικό κλείνεται αεροστεγώς σε ειδική κάψουλα από αλουμίνιο για την επίτευξη καλής θερμικής επαφής με τη συσκευή μέτρησης, ενώ για τον καθαρισμό του χώρου τοποθέτησης των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε ροή 20 ml/min αερίου αζώτου.

2.2.2 Dielectric Relaxation Spectroscopy (Διηλεκτρική φασματοσκοπία)

Με τις τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, μελετώνται οι διηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού όπως η διηλεκτρική συνάρτηση και η αγωγιμότητά του. Συχνά χρησιμοποιούνται και για τη μελέτη των μηχανισμών μοριακής κινητικότητας στο υλικό συμβάλλοντας, έτσι, στη μελέτη της σχέσης μεταξύ σύνθεσης, δομής, μορφολογίας και ιδιοτήτων του υλικού. Το κύριο πλεονέκτημα των τεχνικών διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, έναντι άλλων τεχνικών μελέτης μοριακής κινητικότητας, είναι η εξαιρετικά ευρεία περιοχή μεταβολής της συχνότητας διέγερσης (δηλαδή της συχνότητας του εφαρμοζόμενου πεδίου), από 10^{-3} - 10^{-4} μέχρι 10^{10} - 10^{11} Hz. Όταν ένα υλικό βρεθεί σε ένα στατικό εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, όλα τα φορτισμένα σωματίδια θα δεχτούν δυνάμεις που θα τείνουν να τα μετακινήσουν κατά μήκος του πεδίου [21]. Τα σωματίδια αυτά μπορούν να είναι λιγότερο ή περισσότερο ευκίνητα και το καθένα, στο βαθμό που θα μετακινηθεί, θα συνεισφέρει στην πόλωση του υλικού. Στην πόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού μπορούν να συνεισφέρουν οι εξής μηχανισμοί:

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

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

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

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (2.1)$$

Το πραγματικό μέρος ε' (διηλεκτρική επιτρεπτότητα) της σχετικής διηλεκτρικής συνάρτησης σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό και το φανταστικό ε'' (λόγος απωλειών) με την απώλεια ενέργειας. Σε γενικές γραμμές, η διηλεκτρική συνάρτηση εξαρτάται από τη συχνότητα, γιατί ανάλογα με την ταχύτητα εναλλαγής του πεδίου, κάθε μηχανισμός πόλωσης προλαβαίνει ή όχι να παρακολουθήσει το πεδίο. Έτσι, το ε' αυξάνει με την ποσότητα των διπόλων που προσανατολίστηκαν, ενώ το ε'' παίρνει τη μέγιστη τιμή στην περιοχή συχνοτήτων που ο χαρακτηριστικός χρόνος της κίνησης των μόνιμων μοριακών διπόλων είναι συγκρίσιμος με την περίοδο του πεδίου [23]. Σε εκείνη τη περιοχή συχνοτήτων, η απορρόφηση ενέργειας και η μετατροπή της σε θερμότητα γίνεται μέγιστη (Σχήμα 2,1). Από την διηλεκτρική συνάρτηση μπορούμε εύκολα να ορίσουμε την μιγαδική αγωγιμότητα του συστήματος:

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

Η αγωγιμότητα AC ορίζεται ως το πραγματικό μέρος της παραπάνω συνάρτησης και μπορεί

$$\sigma_{ac}(f) = \varepsilon''(f)\omega\varepsilon_0 \quad (2,3)$$

εύκολα να υπολογιστεί από τον παρακάτω τύπο (2,3): όπου ε_0 είναι η διηλεκτρική επιτρεπτότητα του κενού. Ο χρόνος που χρειάζεται το υλικό για να σταθεροποιήσει την τιμή της διηλεκτρικής του συνάρτησης ονομάζεται χρόνος αποκατάστασης/χαλάρωσης.

2.2.2.1 Εξισώσεις Havriliak-Negami και Arrhenius

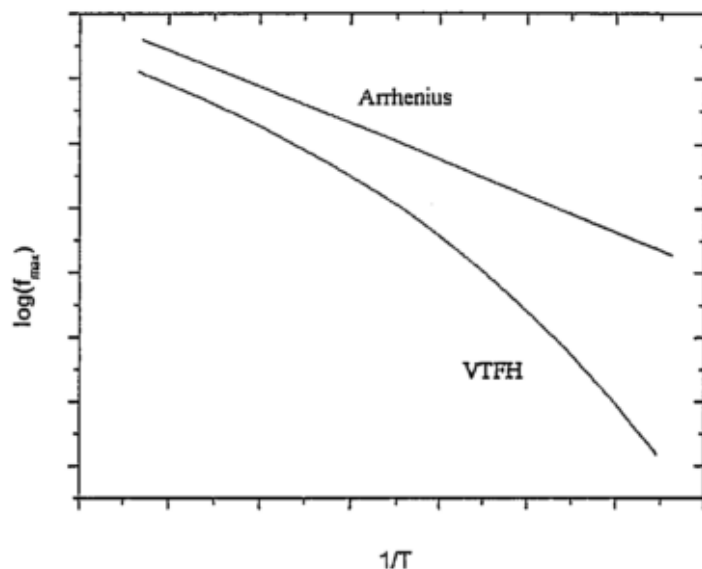
Μια χρήσιμη εμπειρική σχέση που περιγράφει τη συμπεριφορά της σχετικής διηλεκτρικής συνάρτησης ως προς τη συχνότητα του πεδίου, λαμβάνοντας υπόψη ότι δεν υπάρχει ένας μοναδικός χρόνος, αλλά μια κατανομή χρόνων αποκατάστασης του υλικού, είναι η σχέση των Havriliak και Negami (H-N) [50]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[(1+i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta} \quad \text{Σχέση (2,4)}$$

όπου τα α και β περιγράφουν την ασυμμετρία και το εύρος της κορυφής και ε_∞ είναι η διηλεκτρική συνάρτηση σε πολύ μεγάλες συχνότητες, δηλαδή αυτή που οφείλεται στην ατομική και ηλεκτρονική πόλωση [24]. Υπάρχει και θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης. Δύο είναι οι σχέσεις που την περιγράφουν καλύτερα, η σχέση Arrhenius (σχέση 2.5) και η σχέση VTF (σχέση 2.6).

$$f = f_0 e^{-\frac{E_{act}}{kT}} \quad (2,5) \quad \text{και} \quad f = f_0 e^{-\frac{B}{T-T_0}} \quad (2,6)$$

όπου E_{act} στην σχέση Arrhenius είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού, B και T_0 είναι παράμετροι θερμοκρασίας.



Σχήμα 2,1: Διάγραμμα Arrhenius. Φαίνονται οι συναρτήσεις Arrhenius και VTF. [24]

Συχνά ορίζεται και ο παράγοντας D ως ο λόγος των δύο προηγούμενων και δίνει την πληροφορία για το πόσο η σχέση VTF προσομοιάζει τη σχέση Arrhenius. Στα πολυμερή εμφανίζονται μεταβάσεις που δεν περιλαμβάνουν μεγάλης κλίμακας δομική αναμόρφωση (μετάβαση πλέγματος), αλλά αλλάζει η τοπική κίνηση μερικών σημείων. Τέτοια μετάβαση είναι π.χ. η απελευθέρωση της περιστροφής των πλευρικών ομάδων που είναι προσκολλημένες στην πολυμερική αλυσίδα. Η θερμική κίνηση των πλευρικών ομάδων είναι προφανώς διαφορετική από αυτή της κύριας αλυσίδας. Αυτό σημαίνει ότι οι πλευρικές ομάδες χαρακτηρίζονται από έναν δικό τους χρόνο χαλάρωσης. Αν η πλευρική ομάδα περιέχει πολικούς δεσμούς, η απελευθέρωση της περιστροφής αντιπροσωπεύεται από μια σημαντική αλλαγή στη διηλεκτρική επιτρεπτότητα ϵ' και τον λόγο απωλειών ϵ'' [10]. Δύο είναι οι πιο σημαντικοί μηχανισμοί χαλάρωσης που εμφανίζονται κατά τη μελέτη ενός πολυμερούς: Ο μηχανισμός α , που έχει να κάνει με την κίνηση των κύριων αλυσίδων του πολυμερούς. Εμφανίζεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g και ο χρόνος χαλάρωσης ακολουθεί μία θερμοκρασιακή σχέση VTF. Ο μηχανισμός β , που εμφανίζεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g και ο χρόνος χαλάρωσης ακολουθεί μία θερμοκρασιακή σχέση Arrhenius. Υπάρχουν ακόμα μηχανισμοί α και β (όταν οι δύο κορυφές συμπίπτουν), α' , γ και δ , αλλά δεν παρατηρούνται πάντα [11]. Η καμπύλη της συνάρτησης VTF προσφέρει ακόμα έναν τρόπο υπολογισμού της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Εξ ορισμού, ο χρόνος χαλάρωσης σε θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι $\tau(T_g) = 100$ s. Έτσι, προσαρμόζοντας τη συνάρτηση στα πειραματικά σημεία, υπολογίζεται η θερμοκρασία για συχνότητα που αντιστοιχεί σε χρόνο αποκατάστασης 100 s και αυτή είναι η T_g του υλικού. Ανάλογα με τον αριθμό των πειραματικών σημείων και κατά πόσο ακολουθούν τη συνάρτηση, η τιμή αυτή ανταποκρίνεται ή όχι στην πραγματική [24]. Η πειραματική διάταξη DRS αποτελείται από δύο επίπεδα ηλεκτρόδια, μεταξύ των οποίων τοποθετείται το υπό μελέτη διηλεκτρικό, σχηματίζοντας έναν πυκνωτή. Στη συνέχεια εφαρμόζεται μια εναλλασσόμενη τάση ως διέγερση και υπολογίζεται η μιγαδική χωρητικότητα. Το ρεύμα που διέρχεται στο υπόλοιπο κύκλωμα δίνεται από τη σχέση: $I^*(\omega, t) = iC^*(\omega)V^*(\omega)$.

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

Η μέτρηση αυτή επαναλαμβάνεται για ένα εύρος συχνοτήτων του εφαρμοζόμενου σήματος, που μπορούν να είναι από 10^{-2} έως 10^7 Hz και θερμοκρασιών από 110K μέχρι μία θερμοκρασία αρκετά πριν τη τήξη του υλικού (για να μη το καταστρέψουμε). Η ψύξη σε θερμοκρασίες υπό το μηδέν, επιτυγχάνεται μέσω ψύξης με υγρό άζωτο [8]. Από την κορυφή της καμπύλης που δίνει ο κάθε μηχανισμός (α ή β) εξάγονται τα σημεία που θα προσαρμοστούν οι εξισώσεις Arrhenius και VTF [24].

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

2.2.3 X-Ray Diffraction (Περίθλαση Ακτινών-X)

Η περίθλαση ακτινών-X (XRD) είναι μια μη καταστροφική μέθοδος για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση κρυσταλλικών υλικών σε μορφή πούδρας ή σε στερεά μορφή. Περίθλαση ακτινών-χ είναι η ανάκλαση μίας ακτίνας-χ από μια οικογένεια παράλληλων και ισαπέχοντων ατομικών επιπέδων. Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg όταν μία μονοχρωματική δέσμη ακτινών-χ με μήκος κύματος L προσπίπτει στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος υπό γωνία θ , πραγματοποιείται περίθλαση της δέσμης αν η διαδρομή των ακτινών που αντανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα (με απόσταση d) είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος L . Με μέτρηση των γωνιών περίθλασης, είναι δυνατόν να υπολογιστούν οι ενδοκρυσταλλικές αποστάσεις d .

Από την καταγραφή της γωνίας περίθλασης και του αντίστοιχου αριθμού ακτινών-X που ανιχνεύτηκαν στην συγκεκριμένη γωνία περίθλασης, προκύπτει το φάσμα περίθλασης του υπό εξέταση υλικού. Το φάσμα συγκρίνεται με τη βάση δεδομένων φασμάτων ενός μεγάλου αριθμού υλικών και έτσι ταυτοποιείται ποιοτικά η δομή του υλικού αλλά και ποσοτικά η περιεκτικότητά κάθε φάσης στο υλικό.

Με τη χρήση της περίθλασης ακτινών-χ μπορούν επίσης να προσδιοριστούν πολλές φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών όπως: Παραμένουσες τάσεις, μέγεθος κρυστάλλων και μικροτάσεις, ο προσανατολισμός των κρυστάλλων και η κρυσταλλογραφική δομή του υλικού.

Εφαρμογές:

- Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση σε κεραμικά υλικά, μέταλλα, πολυμερή, τσιμέντο, πετρελαιοειδή, καταλύτες, καλλυντικά, γεωλογικά δείγματα, φάρμακα, χρωστικές, ανάλυση υμένων
- Μέτρηση του ωστενίτη σε θερμικά κατεργασμένους χάλυβες
- Μέτρηση των παραμενουσών τάσεων σε μέταλλα

2.2.4 Thermally Stimulated Discharge Current (Θερμορεύματα Αποπόλωσης)

Η μέθοδος των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC) χρησιμοποιείται συμπληρωματικά της τεχνικής Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS) για τη μελέτη της μοριακής κινητικότητας των πολυμερών. Οι μετρήσεις με την τεχνική αυτή αντιστοιχούν σε μετρήσεις των διηλεκτρικών απωλειών, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, σε χαμηλές συχνότητες στην περιοχή $10^{-2} - 10^{-4}$ Hz και παρέχουν, με μεγάλη ακρίβεια, μία γρήγορη καταγραφή των μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης. Ένα βασικό πείραμα TSDC περιλαμβάνει δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, το δοκίμιο βρίσκεται μεταξύ των οπλισμών ενός επίπεδου πυκνωτή κυκλικών οπλισμών και σε θερμοκρασία T_p , τέτοια ώστε οι διπολικές μονάδες να έχουν μεγάλη κινητικότητα. Εφαρμόζεται συνεχές πεδίο E_p για χρόνο τ_p , τέτοιο ώστε η πόλωση να βρίσκεται σε ισορροπία με το ηλεκτρικό πεδίο (πόλωση κορεσμού). Στη συνέχεια το δοκίμιο ψύχεται γρήγορα σε θερμοκρασία T_0 , τέτοια ώστε ο χρόνος αποκατάστασης των διπόλων να είναι αρκετά μεγάλος και η πόλωση $P(T_0) = P_s(T_p)$. Στο δεύτερο στάδιο, το δοκίμιο βραχυκυκλώνεται μέσω ενός ευαίσθητου ηλεκτρόμετρου και μηδενίζεται το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Θερμαίνοντάς το γραμμικά, καταγράφεται το ρεύμα αποπόλωσης, που προέρχεται από την απελευθέρωση των επαγόμενων φορτίων στους οπλισμούς του πυκνωτή. Το ρεύμα παίρνει τις μεγαλύτερες τιμές του όταν ο ρυθμός μείωσης της πόλωσης, λόγω των μοριακών κινήσεων στο εσωτερικό του δοκιμίου με την προσφορά θερμικής ενέργειας, γίνεται συγκρίσιμος με το χρόνο του πειράματος. Το διάγραμμα του ρεύματος αποπόλωσης, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, ονομάζεται θερμόγραμμα αποπόλωσης. Ένα τέτοιο διάγραμμα συνήθως αποτελείται από διάφορες κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε μοριακές κινήσεις, που ενεργοποιούνται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι μηχανισμοί που παρουσιάζουν μεγάλους χρόνους αποκατάστασης, εμφανίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ως εκ τούτου, με σειρά αυξανόμενης θερμοκρασίας εμφανίζονται οι δευτερεύοντες μηχανισμοί γ, β, \dots , ο κύριος μηχανισμός α και οι μηχανισμοί που οφείλονται στη διεπιφανειακή πόλωση. Οι πληροφορίες που εξάγονται από ένα τέτοιου είδους διάγραμμα είναι οι θερμοκρασίες μεγίστου T_{max} του ρεύματος αποπόλωσης και η συνεισφορά του κάθε μηχανισμού στη στατική διηλεκτρική σταθερά. Η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται ο κάθε μηχανισμός σημειώνεται και θεωρείται ότι αντιστοιχεί σε θερμοκρασία με χρόνο αποκατάστασης ίσο με 100 s. Υπολογίζοντας την ισοδύναμη συχνότητα σε αυτή τη θερμοκρασία, συμπληρώνεται ακόμα ένα σημείο στο διάγραμμα Arrhenius που εξάγεται από την τεχνική DRS [25]. Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκε κυψελίδα μετρήσεων που διατίθεται από την εταιρεία Novocontrol. Η πειραματική διάταξη περιλάμβανε ένα ηλεκτρόμετρο μεγάλης ευαισθησίας (Keithley 617), το σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας Quattro Novocontrol και κατάλληλο πρόγραμμα για την καταγραφή των δεδομένων.

2.2.5 SEM (Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης)

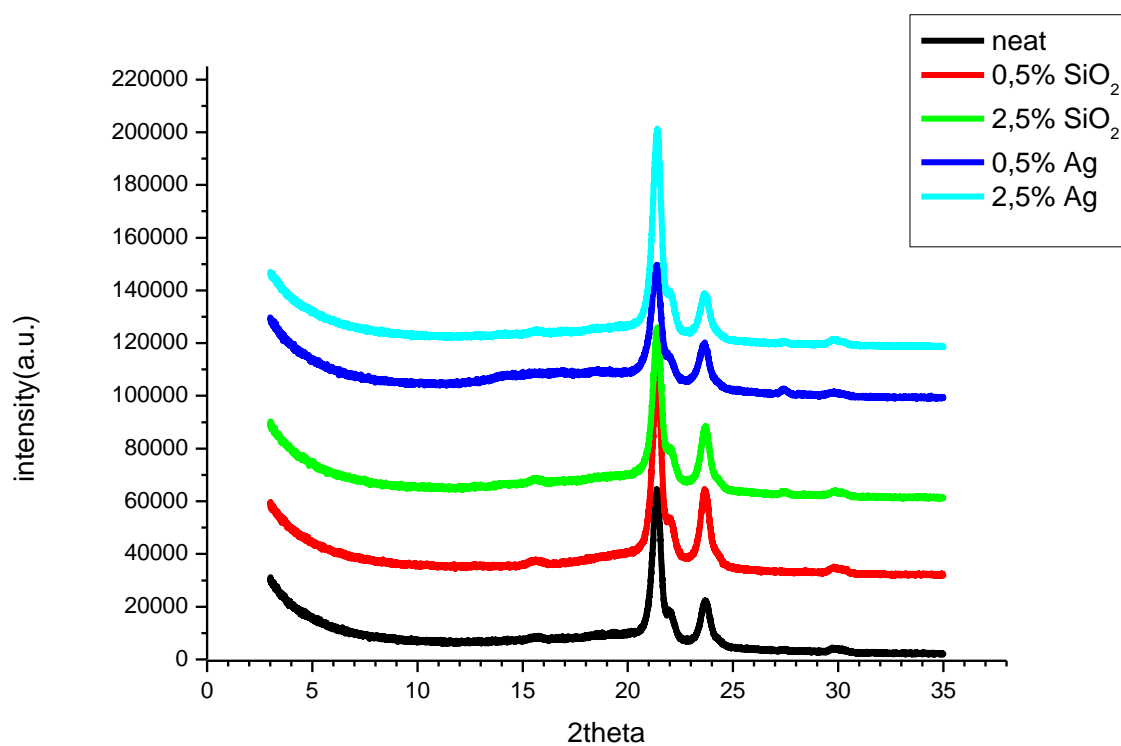
Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης [49] (Scanning Electron Microscope-SEM), ηλεκτρόνια, τα οποία εκπέμπονται θερμιονικά από μια κάθοδο, επιταχύνονται με τη βοήθεια υψηλού δυναμικού της τάξης των 10 - 100 keV. Η δέσμη των ηλεκτρονίων σχηματίζεται με τη βοήθεια διάταξης ηλεκτρομαγνητικών συγκεντρωτικών φακών και διαφραγμάτων. Στη συνέχεια, αφού εισέλθει από τον αντικειμενικό φακό, προσκρούει στο υπό εξέταση δοκίμιο. Οι τύποι των σημάτων που συλλέγονται από το SEM περιλαμβάνουν δευτερεύοντα ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια από οπισθοσκέδαση, χαρακτηριστικές ακτίνες X, φως εκπομπής καθόδου, καθώς και ηλεκτρόνια που διαπερνούν το δείγμα. Όλοι οι παραπάνω τύποι σημάτων προέρχονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης των ηλεκτρονίων με τα άτομα, κοντά ή πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου και συλλέγονται από εξειδικευμένους, για την κάθε κατηγορία ανιχνευτές. Η δέσμη ηλεκτρονίων, αφού εστιαστεί, σαρώνει το δείγμα, ενώ το ρεύμα του συλλέκτη ενισχύεται και χρησιμοποιείται για να διαμορφώσει τη δέσμη ηλεκτρονίων σε έναν καθοδικό σωλήνα, ο οποίος σαρώνεται σε συγχρονισμό με τη δέσμη του μικροσκοπίου. Συνεπώς, ο καθοδικός σωλήνας παρουσιάζει ένα πολύ μεγεθυμένο είδωλο. Εξαιτίας του τρόπου που δημιουργούνται οι εικόνες, οι μικρογραφίες του SEM παρουσιάζουν ένα πολύ μεγάλο βάθος πεδίου, οδηγώντας στη χαρακτηριστική τρισδιάστατη απεικόνιση της δομής κάτω από την επιφάνεια του δοκιμίου. Η προσεκτική προετοιμασία των δειγμάτων, που προηγείται της απεικόνισης, αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την επιτυχία της μελέτης της μορφολογίας με τη βοήθεια μικροσκοπίων. Τα δοκίμια που πρόκειται να εξεταστούν με τη βοήθεια του SEM επικαλύπτονται από ένα λεπτό στρώμα αγωγίμου υλικού. Τα ηλεκτρόνια που προσκρούουν στο δείγμα, είτε σκεδάζονται και στη συνέχεια καταγράφονται από τον ανιχνευτή της συσκευής, είτε άγονται στο γειωμένο ηλεκτρόδιο. Η επικάλυψη επιτυγχάνεται με εξάχνωση υπό κενό ή με τη μέθοδο εκτίναξης (sputtering) βαρέων μετάλλων (Au, Pt) ή άνθρακα. Το δείγμα τοποθετείται με τη βοήθεια αγωγίμης συγκολλητικής ουσίας στη μεταλλική βάση του δειγματοφορέα με σκοπό την επίτευξη καλής ηλεκτρικής επαφής με το ηλεκτρόδιο της γείωσης. Πειραματική διάταξη Για τις μετρήσεις SEM χρησιμοποιήθηκε ένα μικροσκόπιο SEM LEO 435 VP (LEO Electron Microscopy Ltd, UK), λειτουργώντας με δυναμικό επιτάχυνσης 4 ή 5 kV.

3 Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων

3.1 Περίθλαση ακτινών X (XRD)

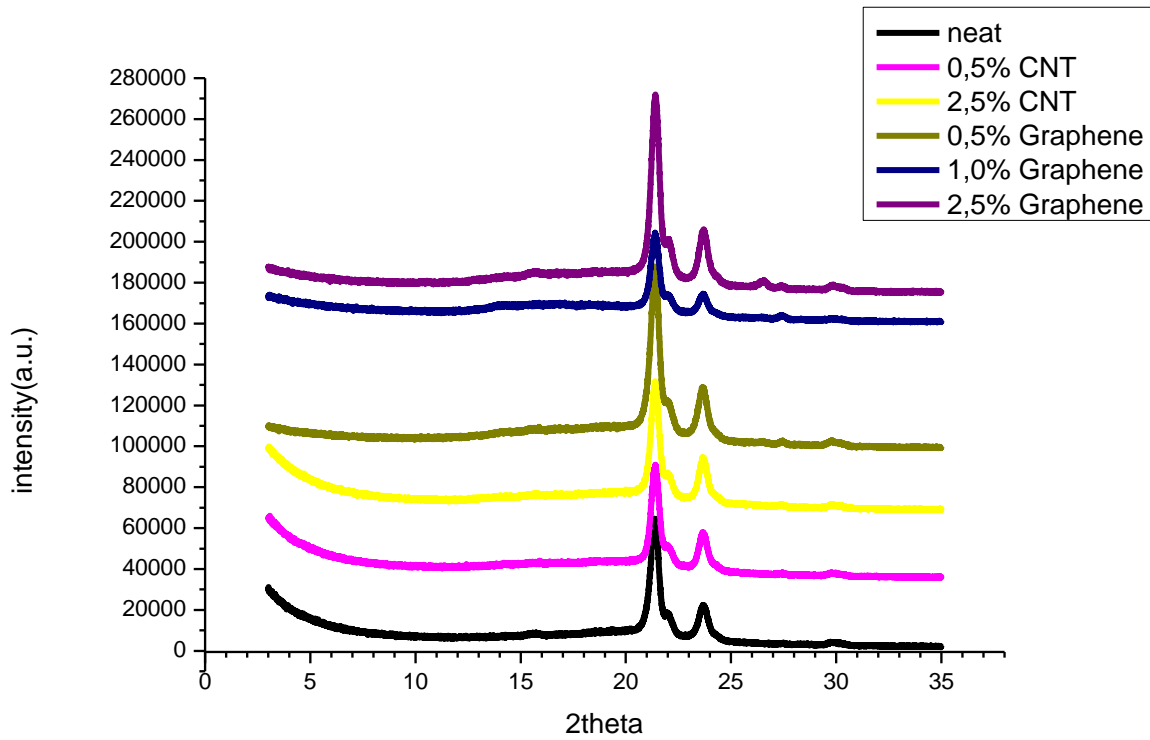
Είναι η μέτρηση που πραγματοποιήσαμε προκειμένου να μετρήσουμε την κρυσταλλικότητα των δοκιμών μας.

Αρχικά παρουσιάζουμε το συγκριτικό διάγραμμα των κατανομών του καθαρού PCL με τα νανοσωματίδια πυριτίας και αργύρου.



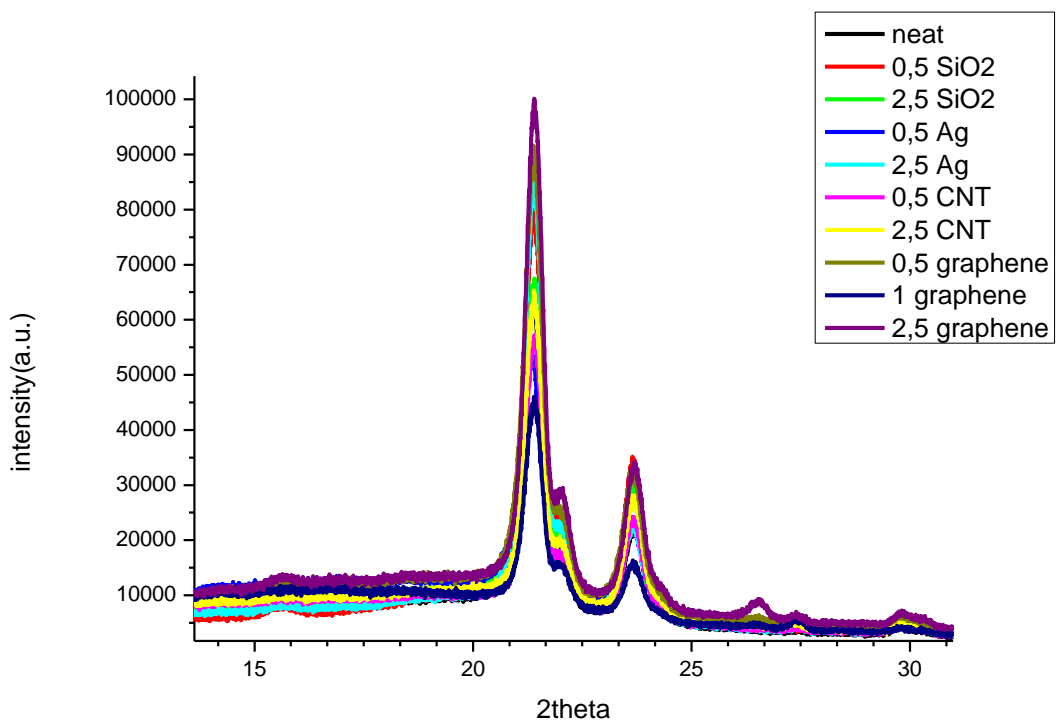
Διάγραμμα σχήμα 3.1.α: Διάγραμμα για τα δοκίμια καθαρού PCL και άργυρου, πυριτίας.

Στη συνέχεια το διάγραμμα καθαρού με τα νανοσωματίδια άνθρακα και γραφενίου:



Διάγραμμα 3.1.β: Διάγραμμα για τα δοκίμια καθαρού PCL και γραφένιου , νανοσωλήνων άνθρακα.

Καθώς και το συνολικό διάγραμμα με όλα τα δοκίμια :



Διάγραμμα 3.1.γ: Διάγραμμα για το σύνολο των δοκιμών

Το XRD είναι μια κατάλληλη μέθοδος για την επιβεβαίωση της διάταξης της παρεμβολής των πολυμερικών αλυσίδων με το μοριακό στρώμα. Από τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουμε την κρυσταλλικότητα που ξέρουμε βιβλιογραφικά για το PCL ακόμα για το καθαρό βλέπουμε τη κύρια και τη δευτερεύουσα κορυφή περίπου στην ίδια τιμή που έχουμε ξαναδεί στη βιβλιογραφία.[1]

Παρατηρούμε αύξηση στο ύψος της κορυφής κρυστάλλωσης σε όλα τα δείγματα με μεγαλύτερη διαφορά από το καθαρό τα δείγματα με εγκλείσματα άργυρου και γραφενίου. Στους 27° -28° παρατηρούμε κορυφές ξανά σε αρκετά δείγματα με ψηλότερες εκείνες των δειγμάτων γραφενίου . Παρόμοιες κορυφές συναντάμε και σε άλλες μελέτες της ε-PCL και με άλλα εγκλείσματα , που χρησιμοποιούνται CS whiskers. [1]

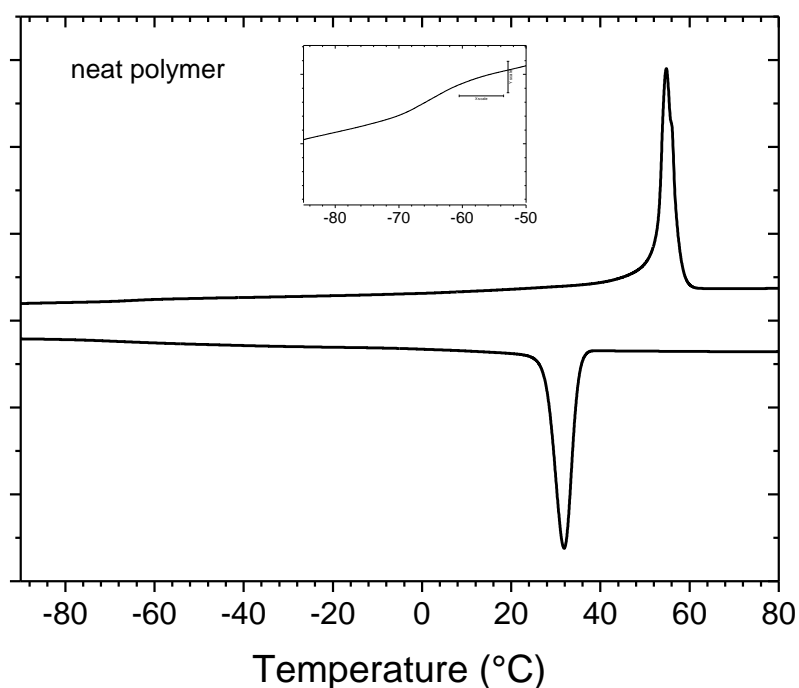
Από τα αποτελέσματα που βγάλαμε συγκρίνοντας τα δείγματα μας με το καθαρό αξίζει να σημειώσουμε πως διακρίναμε μια ακόμα μικρή κορυφή στους 27° στο δείγμα CNT, και αύξηση της δεύτερης κορυφής στα δείγματα SiO₂.

Για περαιτέρω επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων μας κάναμε smoothing στις καμπύλες και δεν άλλαξε κάτι. Στις 15° παρατηρούμε «ουρές», ίσως, λόγω τεχνικών ζητημάτων του σήματος υποβάθρου.

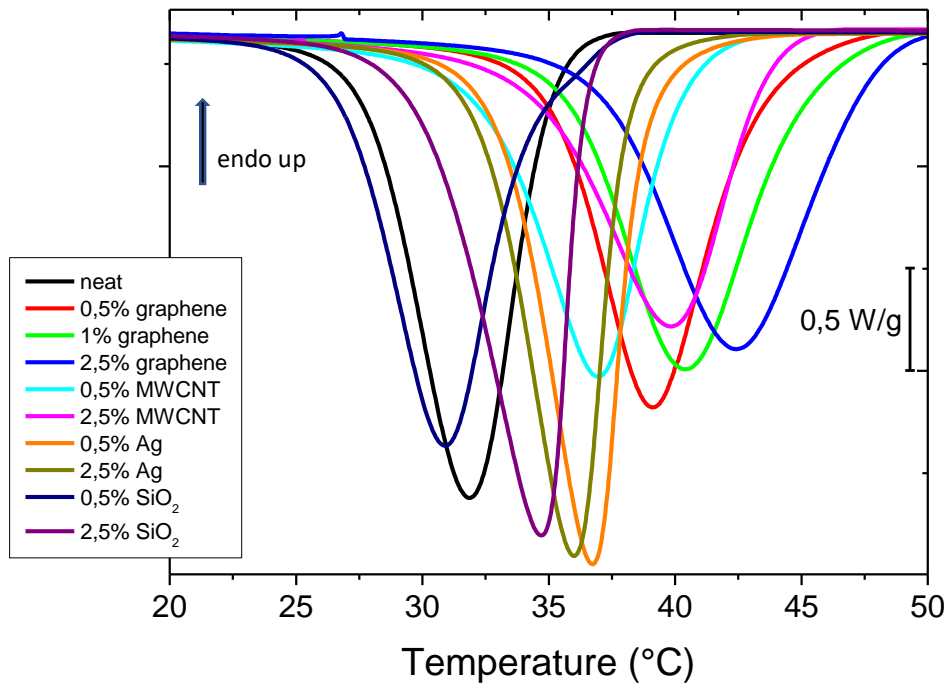
3.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

3.2.1 Ψύξη τήγματος με 10 K/min (πρώτο πρωτόκολλο)

Το διάγραμμα του καθαρού πολυμερούς PCL για το συγκεκριμένο πρωτόκολλο ψύξης-θέρμανσης με 10 K/ min φαίνεται στο διάγραμμα 3.2.1.α :



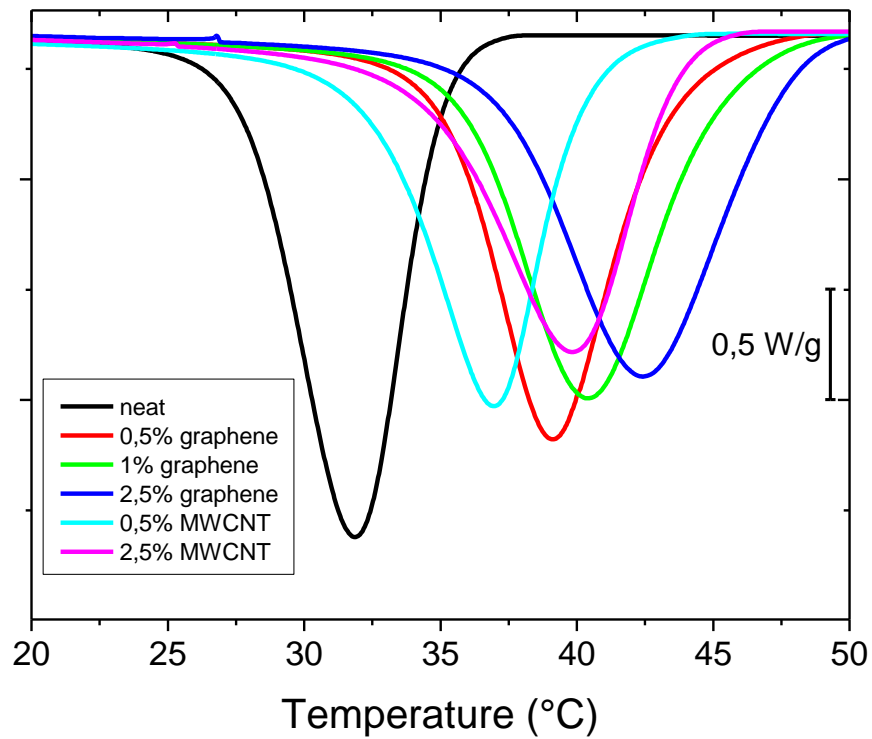
Διάγραμμα 3.2.1.α: Συνολικό διάγραμμα ψύξης θέρμανσής για το καθαρό PCL για το πρωτόκολλο που εφαρμόσαμε



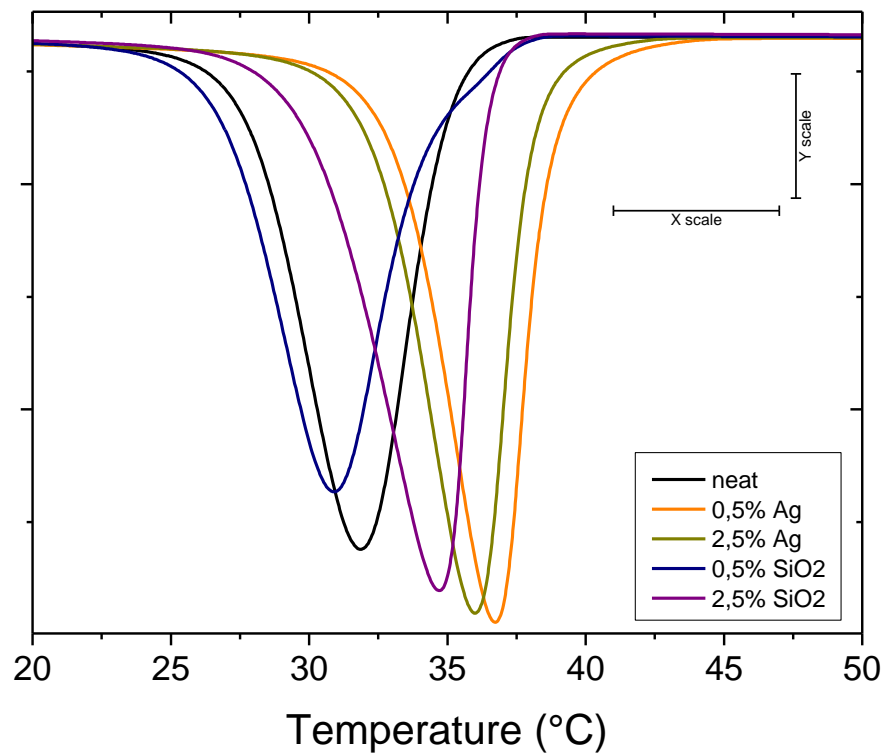
Διάγραμμα 3.2.1.β : Διάγραμμα για τις κορυφές κρυστάλλωσης

Κατά τη διάρκεια της ψύξης παρατηρείτε η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (διάγραμμα 3.2.1.β), εδώ φαίνονται τα αποτελέσματα για τη κορυφή που σημειώνεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, παρατηρούμε πως για όλα τα δείγματα εκτός από το 0,5% SiO₂ η θερμοκρασία που κρυσταλλώνεται το πολυμερές αυξάνεται ,ειδικά στα δείγματα γραφενίου αγγίζει ως και 12 βαθμούς πιο πάνω.

Στη συνέχεια το ίδιο διάγραμμα για το καθαρό PCL με εγκλείσματα γραφενίου και MWCNT καθώς και για Ag και SiO₂ (διαγράμματα 3.2.1.γ και 3.2.1.δ).

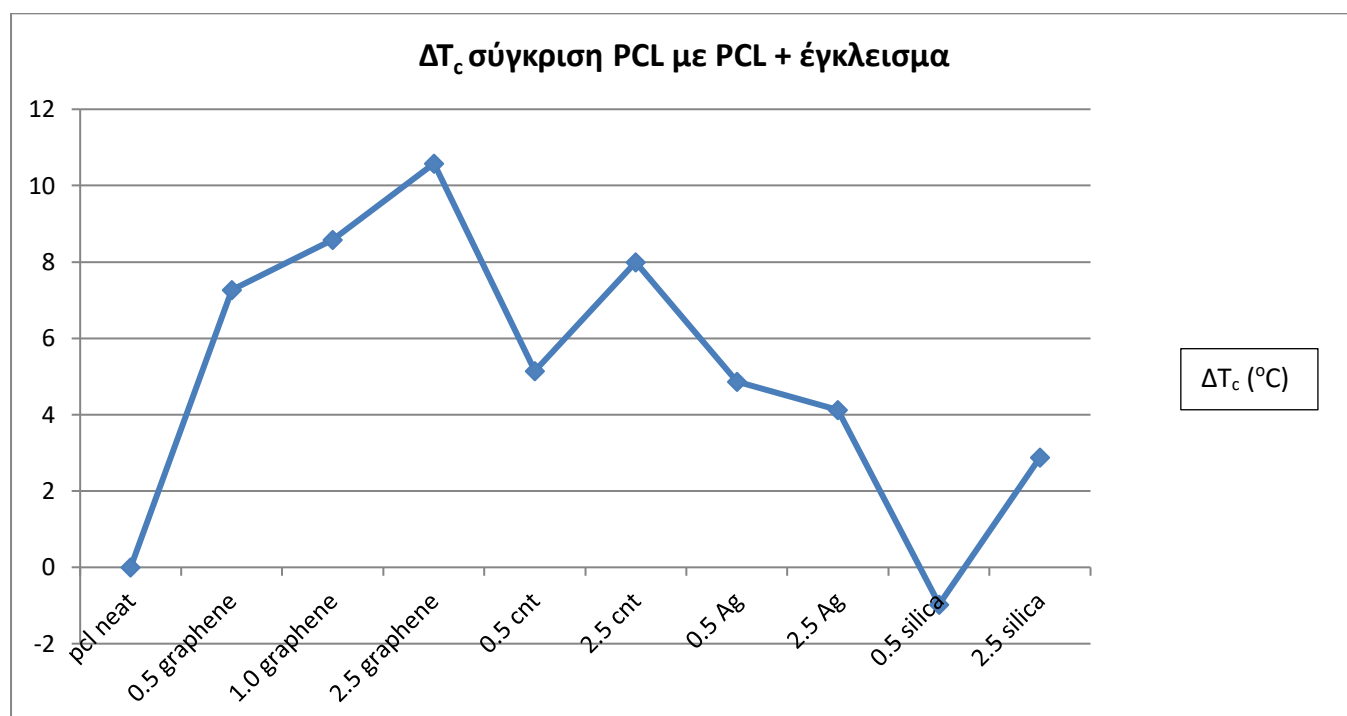


Διάγραμμα 3.2.1.γ : Διάγραμμα για τις κορυφές κρυστάλλωσης PCL και γραφένιου , νανοσωλήνων άνθρακα



Διάγραμμα 3.2.1.δ : διάγραμμα για τις κορυφές κρυστάλλωσης PCL και άργυρου, πυριτίας

Παρατηρήσαμε αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης σε απόλυτη διαφορά από την θερμοκρασία που καταγράψαμε για το καθαρό σε όλα τα υπόλοιπα δείγματα εκτός του 0,5% πυριτία (διάγραμμα 3.2.1.ε):

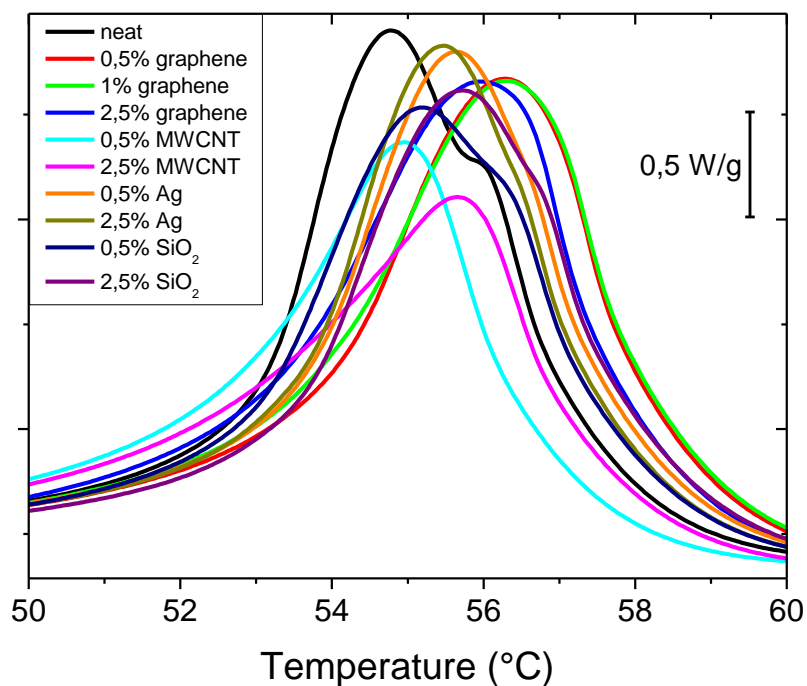


Διάγραμμα 3.2.1.ε : διάγραμμα για τη διαφορά της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης σε σχέση με το καθαρό για κάθε δείγμα.

Όπου παρατηρούμε σχεδόν σε όλα τα δείγματα απόκλιση από τη θερμοκρασία του καθαρού, με πιο αισθητή άνοδο στα δείγματα γραφενίου, όπως σημειώσαμε και πιο πάνω.

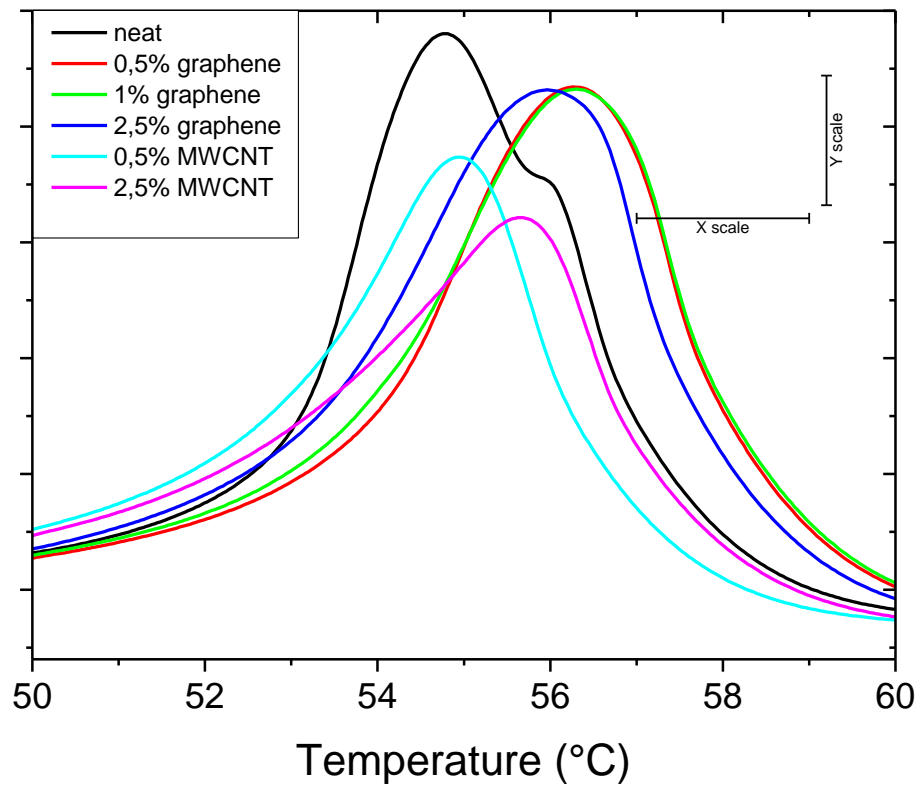
Στη συνέχεια στο διάγραμμα (3.2.1.στ) παρατηρούμε το σημείο του διαγράμματος που φαίνεται η κορυφή της θερμοκρασίας τήξης για το σύνολο των δοκιμών, αλλά και

ξεχωριστά(3.2.1.ζκαι3.2.1.η).

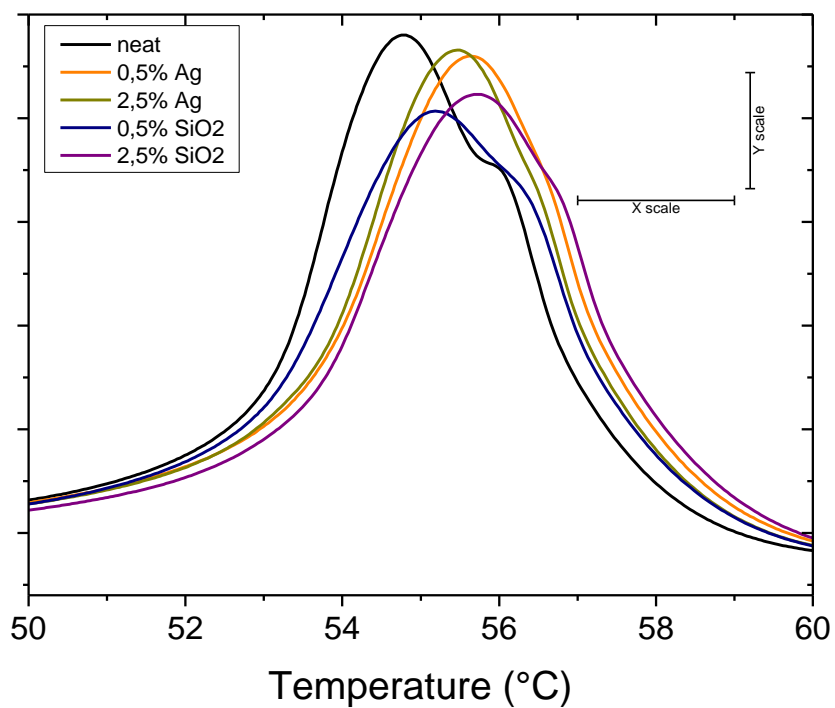


Διάγραμμα 3.2.1.στ: κορυφή της θερμοκρασίας τήξης για το σύνολο των δοκιμίων

Στη μέτρηση του καθαρού παρατηρούμε έναν ώμο πέρα από τη κορυφή, κάτι το οποίο και εξαφανίζεται στις μετρήσεις με τα εγκλείσματα, σε κάποια δείγματα όπως των νανοσωλήνων φαίνεται η κορυφή της καμπύλης να ακολουθεί αυτή τη δεύτερη κορυφή σε σχέση με το καθαρό, κατά τα άλλα παρατηρούμε μικρή άνοδο της θερμοκρασίας τήξεως σε όλα τα δείγματα σε σχέση με το καθαρό δείγμα.



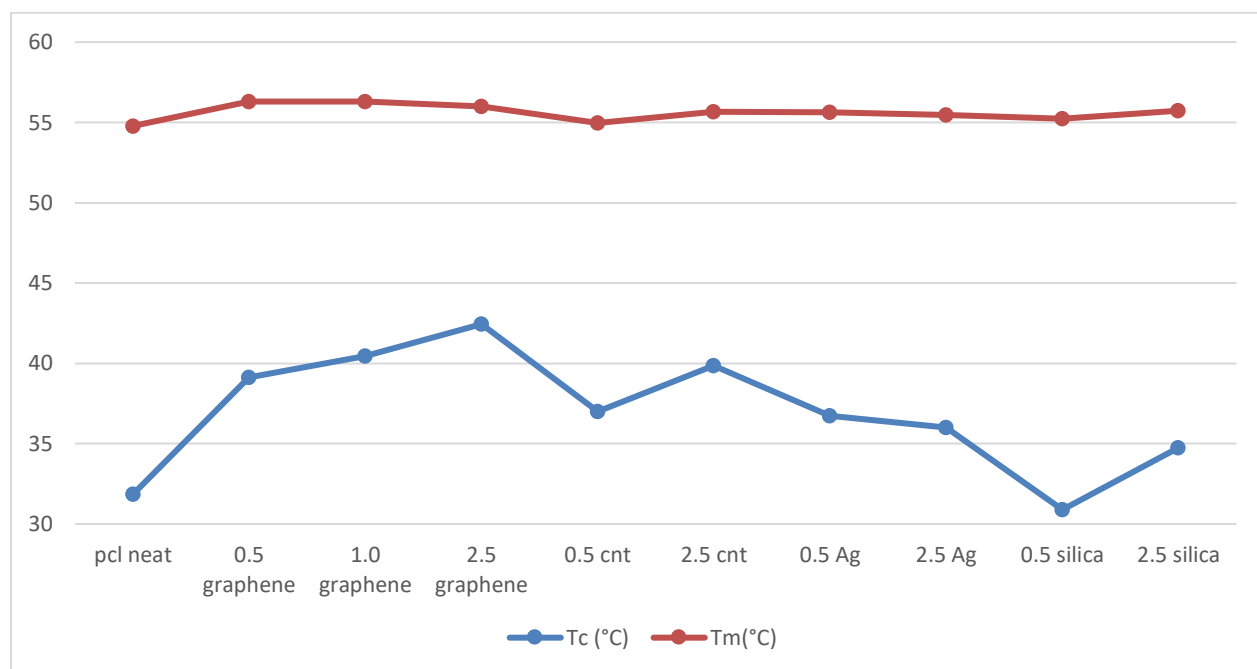
Διάγραμμα 3.2.1.ζ: θερμοκρασίας τήξης για τα δοκίμια καθαρού γραφενίου και νανοσωλήνων.



Διάγραμμα 3.2.1.η: θερμοκρασίας τήξης και για τα εγκλείσματα καθαρού, αργύρου και πυριτίας.

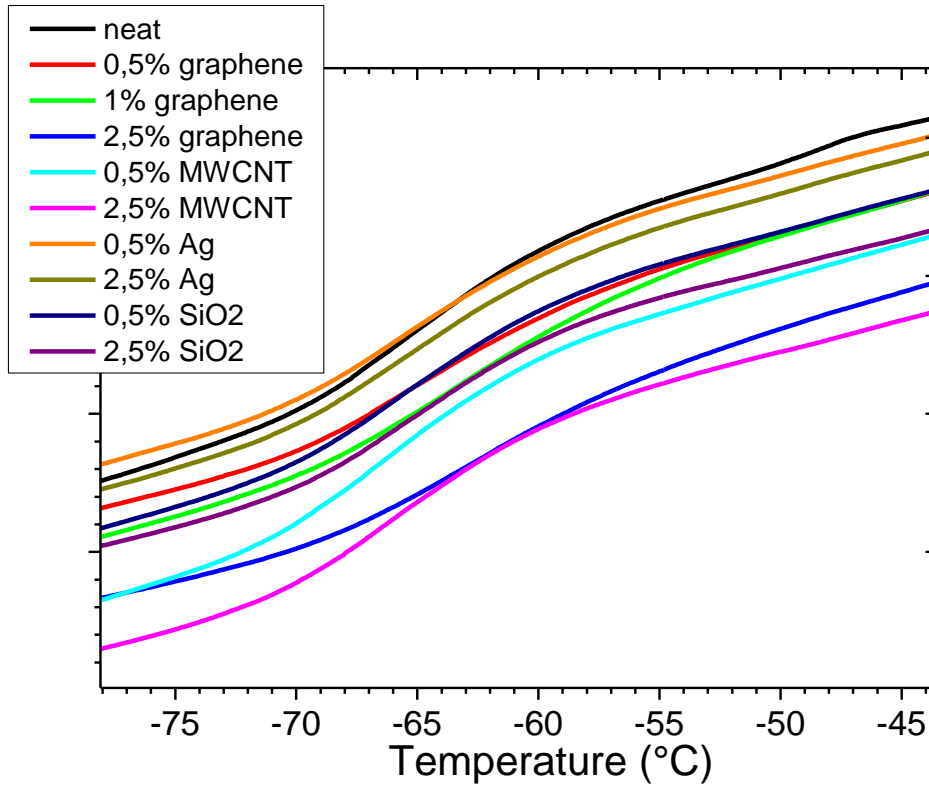
Για τη θερμοκρασία τήξης δεν παρατηρούμε μεγάλες αλλαγές σε κανένα έγκλεισμα όμως για τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης παρατηρούμε αύξηση της σε όλα τα υπόλοιπα δείγματα με μεγαλύτερη αυτή των δειγμάτων γραφένιου (σχήμα 3.2.1.θ).

Σχήμα 3.2.1.θ: Συγκριτικό διάγραμμα για τις τιμές των θερμοκρασιών τήξης και κρυστάλλωσης για όλα τα δοκίμια



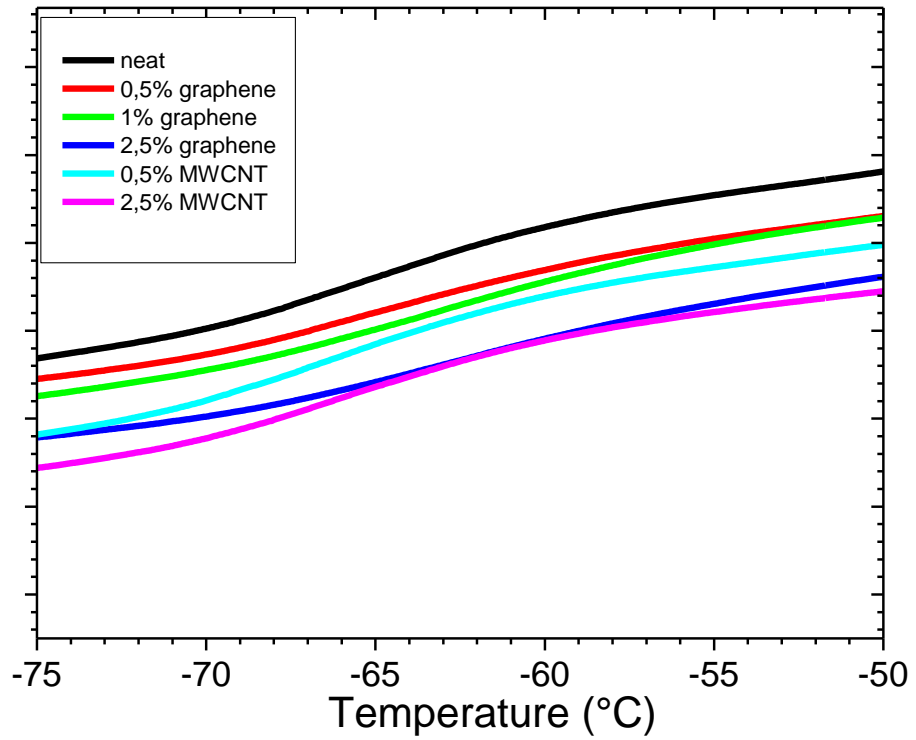
Σε σχέση με τη κύρια κορυφή του καθαρού έχουμε συνεισφορά θερμοκρασίας που προκύπτει από τη παρουσία εγκλείσματος.

Στη συνέχεια τα διαγράμματα θέρμανσης όπου αποτυπώνεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για όλα τα δοκίμια (3.2.1.ι) και ξεχωριστά (3.2.1.ια και 3.2.1.ιβ):

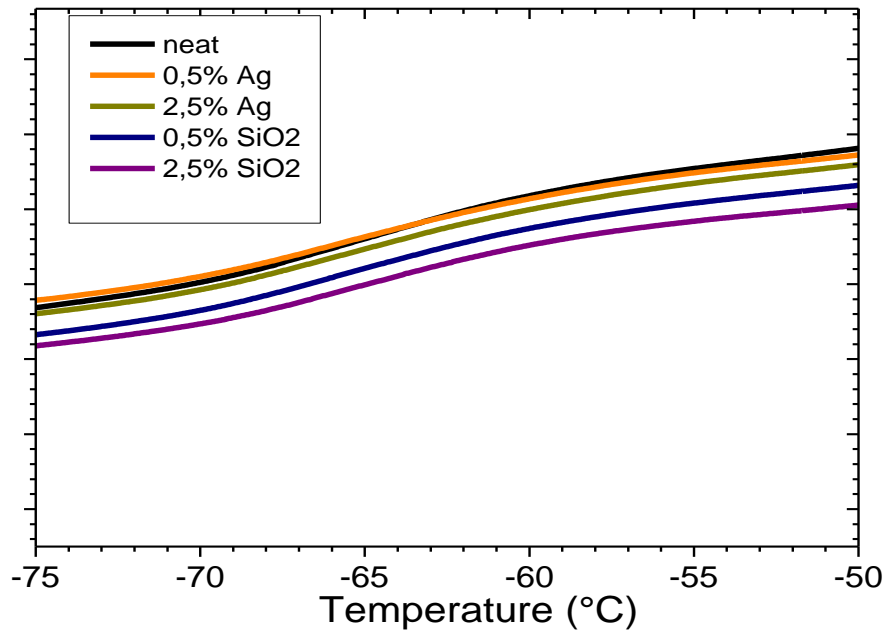


Σχήμα 3.2.1.ι το διάγραμμα στη περιοχή της υαλώδους μετάβασης για τα όλα τα δείγματα.

Παρατηρούμαι μια αύξηση στο εύρος του σκαλοπατιού στα δείγματα νανοσωλήνων, για την τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης δεν παρατηρούμε μεγάλες διαφορές από το καθαρό (-65,9 °C) με υψηλότερη την -63,6 °C για το δείγμα 2,5% γραφένιου και την χαμηλότερη για το δείγμα 0,5% MWCNT (-66,8 °C).

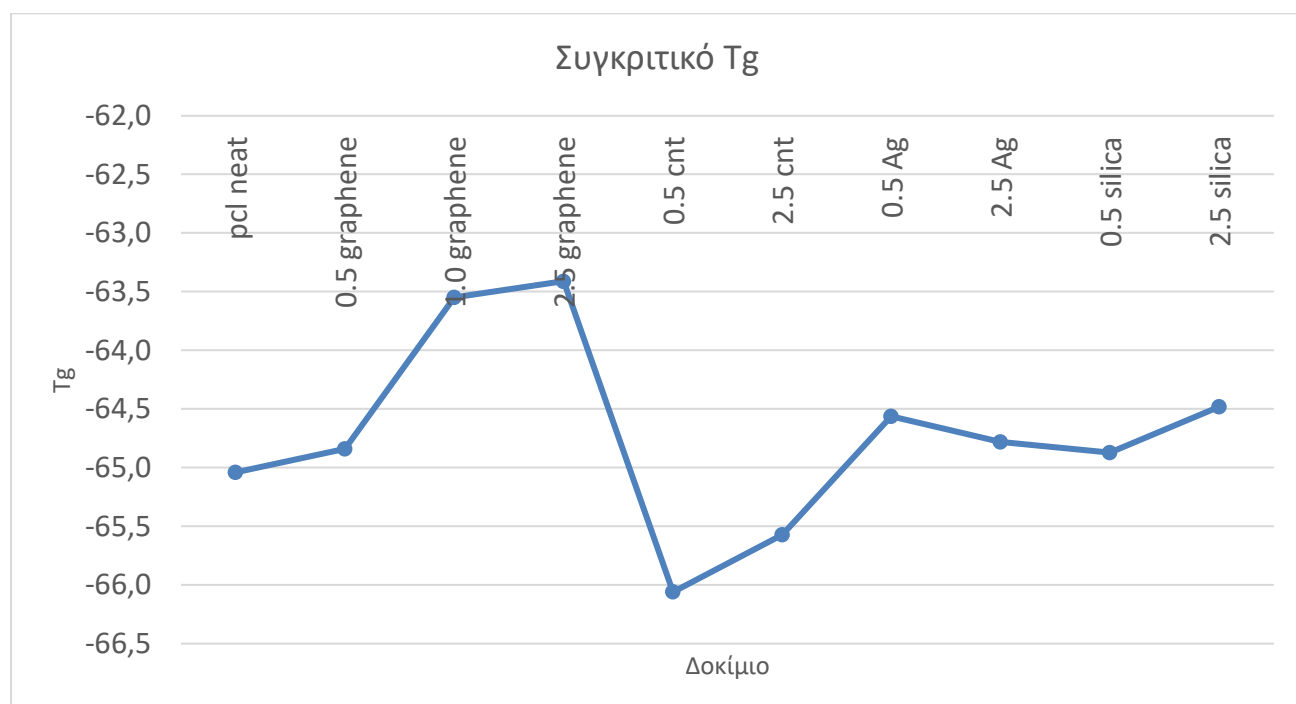


Σχήμα 3.2.1.α το διάγραμμα στη περιοχή της ναλώδους μετάβασης για τα δείγματα γραφένιου και νανοςωλήνων.



Σχήμα 3.2.1.β το διάγραμμα στη περιοχή της ναλώδους μετάβασης για τα δείγματα άργυρου και πυριτίας.

Όπου παρατηρούμε άνοδο της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης σε σχέση με το καθαρό δείγμα στα δείγματα γραφένιου, ενώ παρατηρείται μείωση σε αυτά των νανοσωληνών άνθρακα (σχήμα 3.2.1.ιγ).



Σχήμα 3.2.1.ιγ ένα συγκριτικό διάγραμμα για τις Tg όλων των δοκιμών που φανερώνει την μείωση της σε σχέση με το καθαρό δείγμα για αυτά των νανοσωληνών και αύξηση για αυτά του γραφενίου.

Από το λογισμικό PYRIS της διάταξης υπολογίστηκαν οι τιμές για την ενθαλπία κρυστάλλωσης και τήξης ΔH_c και ΔH_m αντίστοιχα. Δεδομένων των τιμών για την ενθαλπία υπολογίστηκε ο της εκατό βαθμός κρυσταλλικότητας των δειγμάτων X_c σύμφωνα με τη σχέση (α) [12,27]:

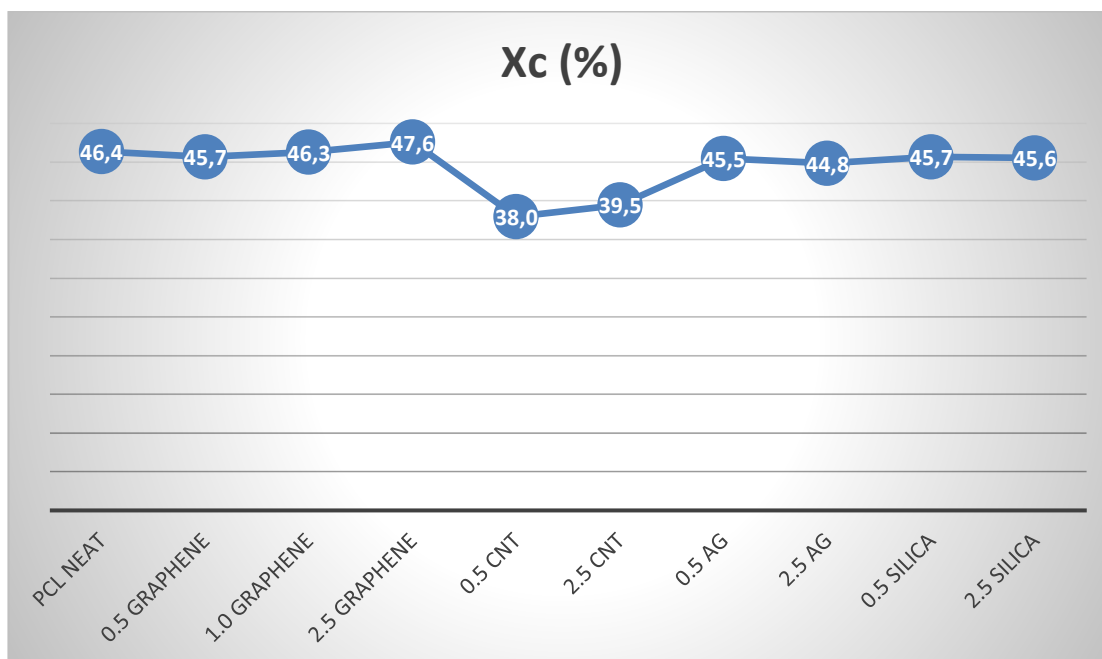
$$X_c = \frac{\Delta H_c}{(1 - X_f) \times \Delta H_{100\%}} \times 100\% \quad (\alpha)$$

όπου X_f το ποσοστό των νανოსωματιδίων στο δοκίμιο και $\Delta H_{100\%}$ η ενθαλπία τήξης του 100% κρυσταλλικού PCL. Για την ενθαλπία τήξης του κρυσταλλικού PCL χρησιμοποιήθηκε η βιβλιογραφική τιμή $\Delta H_{100\%} = 142 \text{ J/g}$ [26,20]. Έτσι προκύπτουν οι τιμές των φυσικών μονάδων (πίνακας1):

SAMPLE	T _c (°C)	ΔH (J/g)	ΔH* (J/g)	X _c (%)	T _m (°C)	T _g (°C)
PCL	31,9	65,8	65,8	46,4	54,8	-65,0
+0.5% graphene	39,1	64,5	64,9	45,7	56,3	-64,8
+1.0% graphene	40,4	65,1	65,7	46,3	56,3	-63,6
+2.5% graphene	42,4	65,9	67,6	47,6	56,0	-63,4
+0.5% MWCNT	37,0	53,6	53,9	38,0	55,0	-66,1
+2.5% MWCNT	39,9	54,7	56,1	39,5	55,7	-65,6
+0.5% Ag	36,7	64,2	64,6	45,5	55,6	-64,6
+2.5% Ag	36,0	62,1	63,7	44,8	55,5	-64,8
+0.5% SiO ₂	30,9	64,5	64,8	45,7	55,2	-64,9
+2.5% SiO ₂	34,7	63,1	64,7	45,6	55,7	-64,5

Πίνακας1: οι τιμές που λαμβάνουμε για T_c(°C), ΔH, ΔH*, X_c(%), T_m(°C), T_g (°C).

Με ΔH^* να είναι η ενθαλπία μετά από κανονικοποίηση αφαιρώντας το βάρος του εγκλείσματος και X_c η κρυσταλλικότητα, για την οποία παρατηρείται μείωση στο σύνολο των δειγμάτων με νανοεγκλείσματα με πιο αισθητή αυτή στα δείγματα νανοσωλήνων, εκτός του δείγματος PCL με 2,5% προσθήκη γραφένιου που εμφανίζει άνοδο (σχήμα 3.2.1.ιδ).



Σχήμα 3.2.1.ιδ ένα συγκριτικό διάγραμμα για την κρυσταλλικότητα :

Όπου παρατηρούμε μικρή αλλαγή στη πλειοψηφία των περιπτώσεων αλλά καλύτερη μείωση του ποσοστού της στα δείγματα νανοσωλήνων άνθρακα.

Στη συνέχεια υπολογίσαμε τα ΔC_p και ΔC_p^* δηλαδή την διαφορά της θερμοχωρητικότητας χωρίς και με κανονικοποίηση. Με την κανονικοποιημένη να δίνεται από τη σχέση (β) :

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

Καταλήγοντας στον πίνακα τιμών 2, γνωρίζοντας από τη βιβλιογραφία πως:

$$\Delta C_p = 0,6 \text{ (J/g K)} \text{ [2,16]:}$$

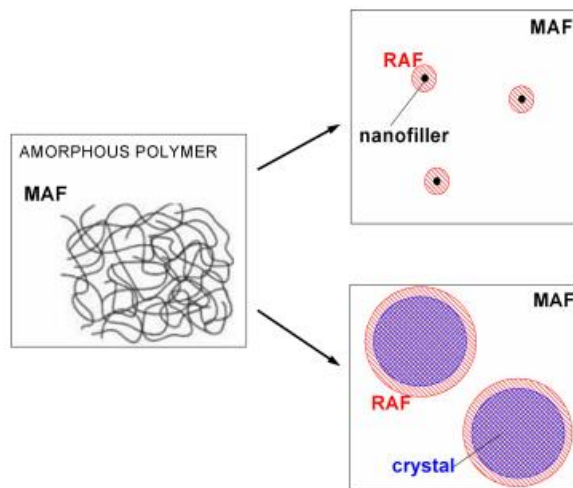
Sample	ΔC_p (J/g)	ΔC_p^* (J/g)
PCL	0,12	0,22
+0.5%Gf	0,08	0,14
+1.0%Gf	0,12	0,20
+2.5%Gf	0,09	0,16

+0.5% <i>CNT</i>	0,11	0,19
+2.5% <i>CNT</i>	0,11	0,17
+0.5% <i>Ag</i>	0,08	0,14
+2.5% <i>Ag</i>	0,09	0,16
+0.5% <i>SiO2</i>	0,09	0,15
+2.5% <i>SiO2</i>	0,09	0,17

Πίνακας τιμών 2: τιμές ΔC_p (J/g), ΔC_p^* (J/g)

Οι ποσότητες αυτές είναι απαραίτητες προκειμένου να υπολογίσουμε στη συνέχεια τα κλάσματα του κινούμενου άμορφου (MAF) πολυμερούς κατά συνέπεια και του άκαμπτου άμορφου πολυμερούς (RAF). [Σχήμα 3.2.1.ιε]

- Rigid Amorphous Phase
- Origins
- Characteristics – Methods



1

Σχήμα 3.2.1.ιε [13]

Στη συνέχεια βασιζόμενοι στη θεώρηση πως ένα κλάσμα του πολυμερούς είναι ακινητοποιημένο γύρω από το νανοέγκλεισμα ,θεωρούμε πως αυτό το μέρος δεν συνεισφέρει στην υαλώδη μετάβαση [14,15]. Έτσι υπολογίζουμε το ευκίνητο τμήμα άμορφου (MAF) με τη βοήθεια της σχέσης (γ) [13] :

$$MAF = \frac{\Delta C_p^*}{\Delta C_p} (1 - Xf) \quad (\gamma)$$

Στην περίπτωση που εξετάζουμε πρέπει να λάβουμε υπόψη πως έχουμε η μήτρα μας είναι ημικρυσταλλικό υλικό ,αφού μαζί με το κρυσταλλικό μέρος συνυπάρχει ένα άκαμπτο άμορφο τμήμα γύρω και από τους πυρήνες κρυστάλλωσης ($RAF_{crystal}$) αλλά και γύρω από

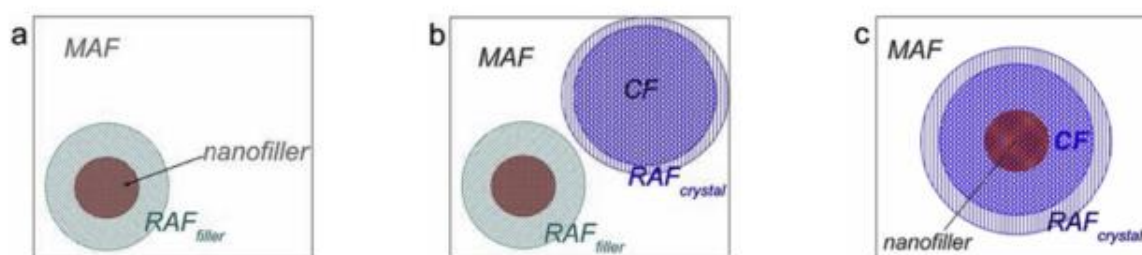
το νανοέγκλεισμα (RAF_{int}) [12,13] που δεν συνεισφέρουν στην υαλώδη μετάπτωση (Σχήμα 3,2). Άρα τα υπολογίζω με βάση τη σχέση (δ), με $RAF_{crystal} = X_f \cdot C$ [17] όπου C μια σταθερά που εκφράζει για την καθαρή μήτρα το συνολικό RAF προς το ποσοστό της κρυσταλλικότητας, για την περίπτωση του PCL έχουμε $C=0,44$.

$$RAF_{total} = RAF_{int} + RAF_{crystal} = 1 - X_c - MAF \quad (\delta)$$

Καταλήγοντας για το RAF_{int} έχουμε από τη σχέση (δ) :

$$RAF_{int} = RAF_{total} - RAF_{crystal}$$

Καλό είναι να πάρουμε υπόψη πως με την αλλαγή της θερμοκρασίας οι τιμές των RAF_{int} [19], $RAF_{crystal}$ και X_c [13,18] αλλάζουν, έτσι στη προκειμένη αναφερόμαστε στις μετρημένες τιμές των MAF, RAF_{total} γύρω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.



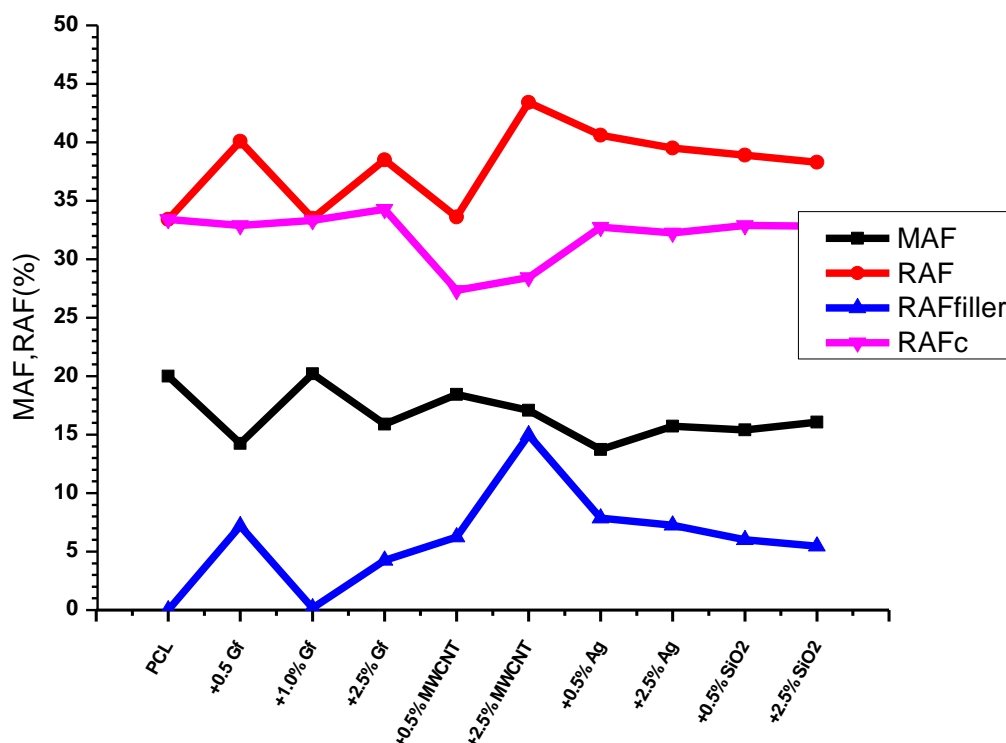
Σχήμα 3,2 [17]

Στη συνέχεια ο πίνακας τιμών 2 που προκύπτει από τις μετρήσεις:

Sample	MAF	RAF_{total}	RAF_{int}	RAF_{crystal}
<i>PCL</i>	20,0	33,4	0,0	33,4
<i>+0.5%Gf</i>	14,2	40,1	7,2	32,9
<i>+1.0%Gf</i>	20,2	33,5	0,2	33,3
<i>+2.5%Gf</i>	15,9	38,5	4,2	34,3
<i>+0.5%CNT</i>	18,4	33,6	6,2	27,4
<i>+2.5%CNT</i>	17,1	43,4	15,0	28,4
<i>+0.5% Ag</i>	13,7	40,6	7,8	32,8
<i>+2.5% Ag</i>	15,7	39,5	7,3	32,2
<i>+0.5%SiO2</i>	15,4	38,9	6,0	32,9
<i>+2.5%SiO2</i>	16,1	38,3	5,5	32,8

Πίνακας τιμών 2 πίνακας για RAF_{int} , RAF_{total} , $RAF_{crystal}$ και MAF συνάρτησή του δοκιμίου

Παρατηρώ πως σε σχέση με το καθαρό δείγμα έχουμε άνοδο του συνολικού RAF στα δείγματα με νανοεγκλείσματα εκτός από δυο δείγματα 1% γραφένιο και 0,5% νανοςωλήνες που μένει σταθερό, έτσι συμπεραίνουμε πως τα εγκλείσματα λειτουργούν σαν πυρήνες κρυστάλλωσης (διάγραμμα 3.2.1.ιστ). Τέλος αξίζει να σημειώσουμε πως το RAF γύρω από τους κρυστάλλους στα δείγματα καθαρού σημειώνει τη μεγαλύτερη άνοδο στο δείγμα με 2,5% προσθήκη νανοςωλήνων ενώ έχει καλή άνοδο και στα δείγματα άργυρου και πυριτίας.



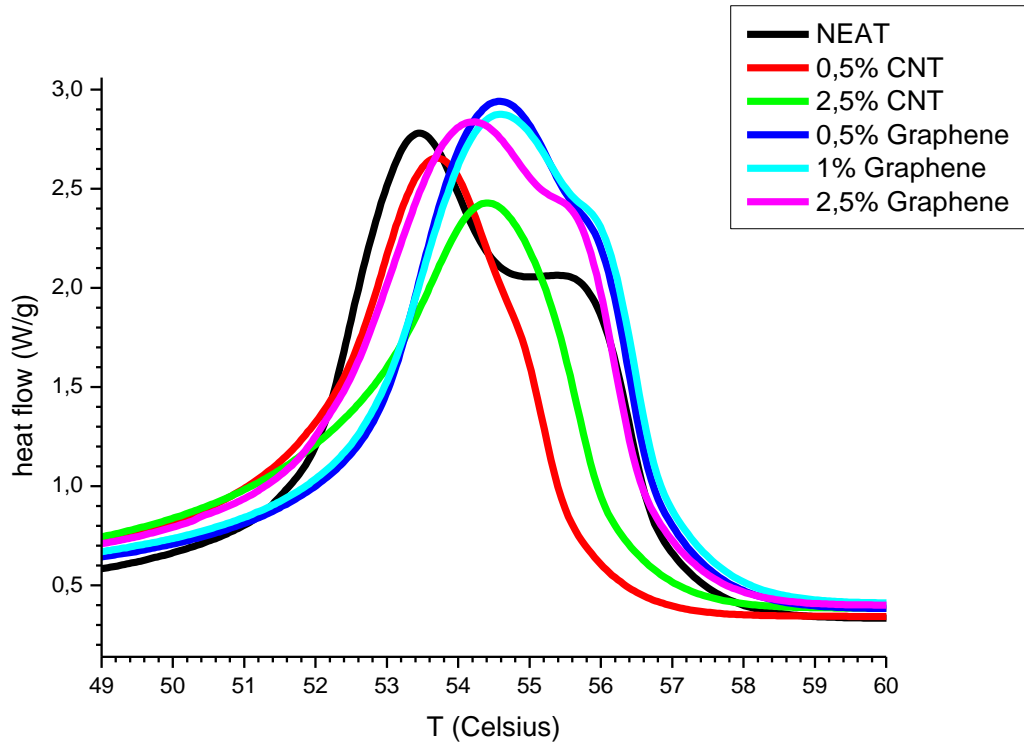
Διάγραμμα 3.2.1.ιστ: διάγραμμα RAFint, RAFtotal, RAFcrystal και MAF συνάρτησή του δοκιμίου

3.2.2 Ψύξη τήγματος με 100 K/min (quench)

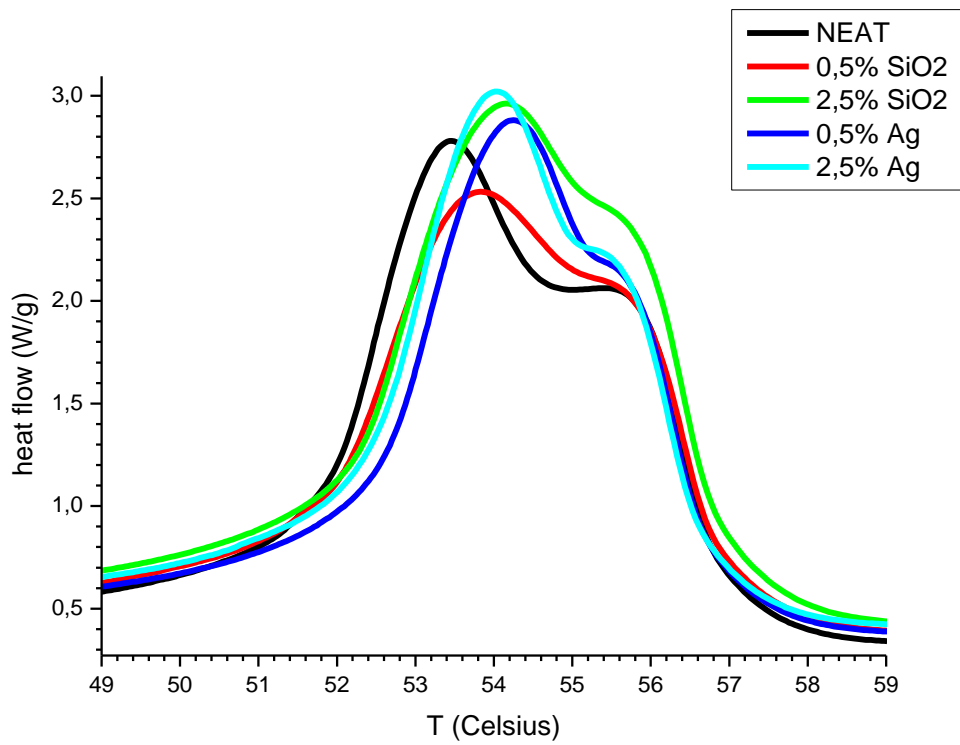
Σε αυτή την περίπτωση θερμάναμε το υλικό μας μέχρι τους 90 °C, αφήνοντας τα δείγματά μας σε αυτή τη θερμοκρασία για δύο λεπτά, κάνουμε θερμοκρασιακό άλμα στους -100 °C όπου πάλι τα αφήσαμε για τον ίδιο χρόνο, στη συνέχεια τα θερμάναμε μέχρι τους 90 °C πάλι με βήμα 10 °C/min.

Προσπαθώντας να πετύχουμε αμορφία στα δείγματά μας κάναμε και αυτή την πειραματική μέτρηση χωρίς να το πετύχουμε αφού όλα τα δείγματα κρυσταλλώθηκαν. Την αμορφία του PCL με πολύ απότομη ψύξη έχουν καταφέρει μόνο σε επίπεδο σταγόνας με την μέθοδο chip calorimetry [22]. Παρόλα αυτά πήραμε ενδιαφέρουσες μετρήσεις που τις παραθέτουμε.

Ξεκινάμε με τα διαγράμματα των κορυφών για την θερμοκρασία τήξης (διαγράμματα 3.2.2.α και 3.2.2.β)



Διάγραμμα 3.2.2.α οι κορυφές για τη θερμοκρασία τήξης στα δείγματα καθαρού, γραφένιου και νανοσωλήνων.

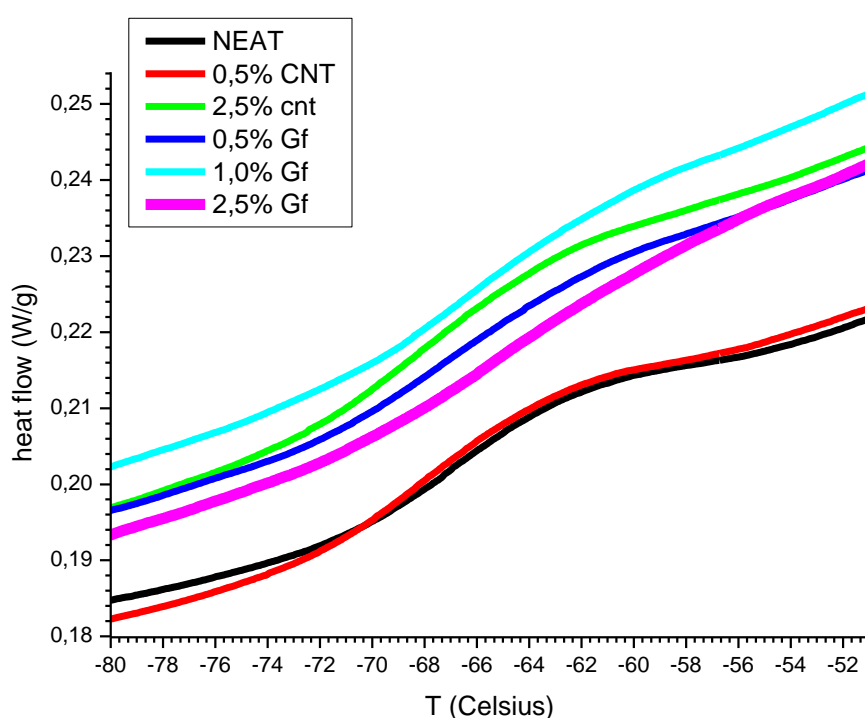


Διάγραμμα 3.2.2.β οι κορυφές για τη θερμοκρασία τήξης στα δείγματα καθαρού ,πυριτίας και άργυρου.

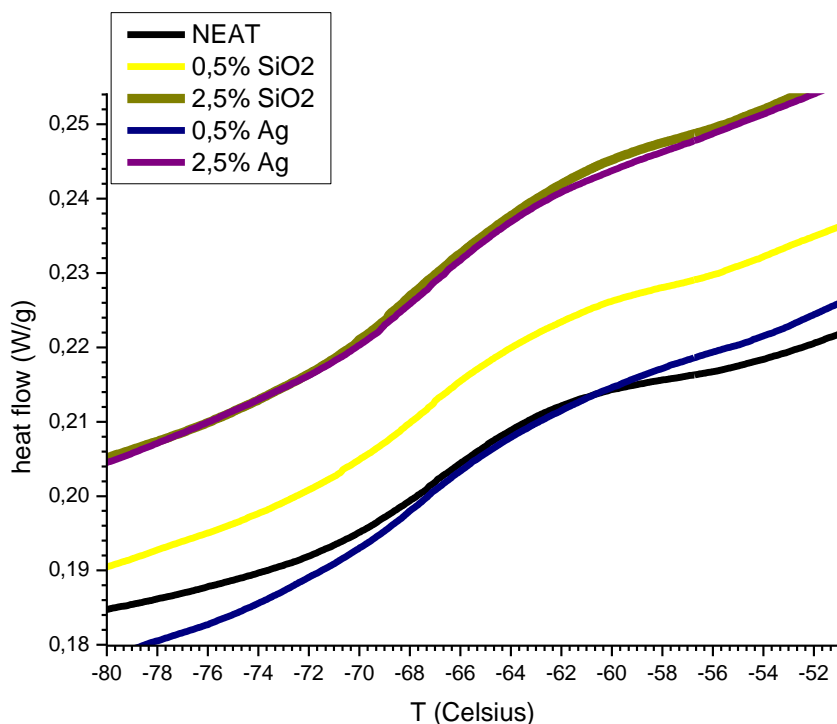
Σχεδόν σε όλα τα δείγματα παρατηρούμε αύξηση της θερμοκρασίας τήξης, ενώ μια διπλή υποκορυφή φαίνεται σε όλα τα δείγματα εκτός των νανοσωλήνων με πιο έντονα στα δείγματα άργυρου.

Παρατηρούμε για το καθαρό PCL να εμφανίζει κορυφή που συνοδεύεται από έναν «ώμο» που έχει να κάνει με το ρυθμό ψύξης, και την ποιότητα των κρυστάλλων που σχηματίζονται, λόγω της πολύ γρήγορης ψύξης είναι μάλλον κακής ποιότητας κρυσταλλίτες και μικρότεροι σε μέγεθος.

Για τις τιμές της θερμοκρασίας ναλώδους μετάβασης παρατηρούμε περαιτέρω μείωση της (διάγραμμα 3.2.2.δ) με εξαίρεση το δείγμα 2,5% γραφένιο που εμφανίζει μικρή αύξηση, με πιο μεγάλη τη διαφορά στα δείγματα νανοσωλήνων άνθρακα (διάγραμμα 3.2.2.γ).



Διάγραμμα 3.2.2.γ το διάγραμμα στη περιοχή της ναλώδους μετάβασης για τα δείγματα γραφένιου και νανοσωλήνων.



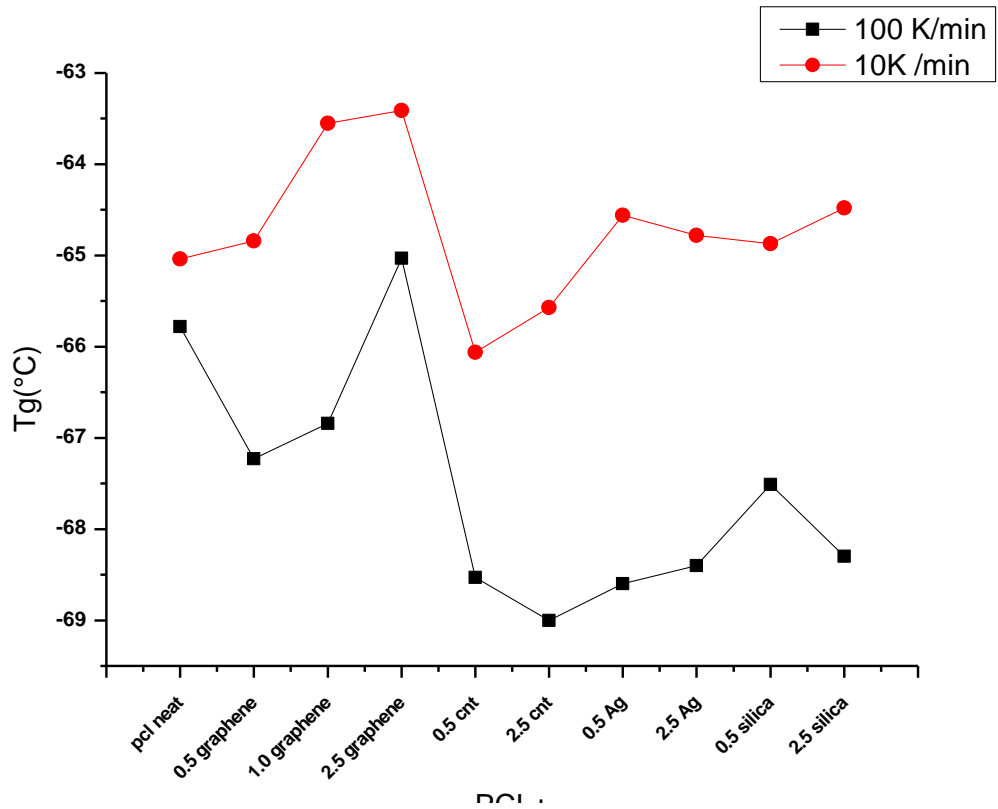
Διάγραμμα 3.2.2.δ: διάγραμμα στη περιοχή της ναλώδους μετάβασης για τα δείγματα άργυρου και πυριτίας.

Με τα αποτελέσματα να συγκεντρώνονται αναλυτικά στον πίνακα 3 :

Filler	Tg (°C)
PCL	-65,8
+0.5% graphene	-67,2
+1.0% graphene	-66,8
+2.5% graphene	-65,0
+0.5% MWCNT	-68,5
+2.5% MWCNT	-69,0
+0.5% Ag	-68,6
+2.5% Ag	-68,4
+0.5% SiO ₂	-67,5
+2.5% SiO ₂	-68,3

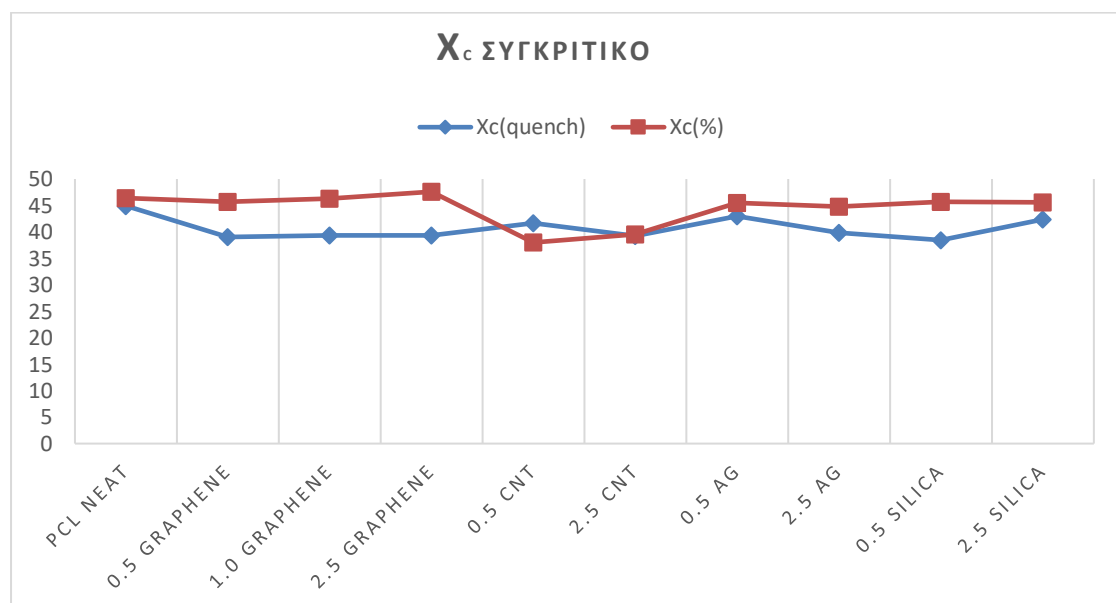
Πίνακας 3 τιμές της Tg (°C) για κάθε δοκίμιο

Όσον αφορά τη σύγκριση των δυο πρωτοκόλλων (διάγραμμα 3.2.2.ε) πάνω στην θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης, αρχικά παρατηρούμε στο δεύτερο πτώση της κατά 1 °C σε σχέση με το πρώτο πρωτόκολλο ψύξης-θέρμανσης. Και στα δυο πρωτόκολλα παρατηρούμε πως τα δείγματα με νανοεγκλείσματα η θερμοκρασία μειώνεται σε σχέση με το καθαρό PCL, με εξαίρεση το δείγμα PCL με 2,5% γραφένιο που αυξάνεται και για τα δύο πρωτόκολλα.



Διάγραμμα 3.2.2.ε: Συγκριτικό για την θερμοκρασία αλωδους μετάβασης για όλα τα δείγματα και από τα δύο πρωτόκολλα.

Για τις τιμές της κρυσταλλικότητας παρατηρούμε πως ακολουθούν ένα παρόμοιο μοτίβο (διάγραμμα 3.2.2.στ), βέβαια παρατηρούμαι μείωση της τιμής της T_g στο 2^ο πρωτόκολλο που ενδέχεται η διαφορά που εμφανίζεται στις δυο τεχνικές να προκύπτει από το ρυθμό ψύξης. Η κρυσταλλικότητα είναι λίγο μικρότερη στα δείγματα που ψύχθηκαν με 100 K/λεπτό, όπως αναμενότανε.



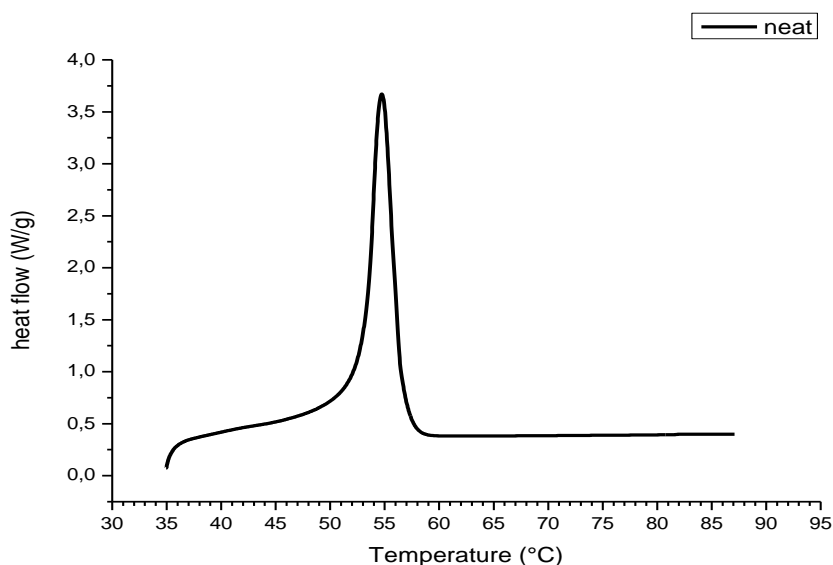
Διάγραμμα 3.2.2.στ Συγκριτικό για την κρυσταλλικότητα για όλα τα δείγματα και από τα δύο πρωτόκολλα.

Συμπερασματικά παρατηρούμε πως σε σχέση με το quench δείγμα από τα δείγματα του πρώτου πρωτόκολλου έχουμε μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας καθώς και της T_g . Αυτό το μοτίβο δεν το παρατηρούμε μόνο στα δείγματα MWCNT που έχουμε μείωση της T_g χωρίς να συνοδεύεται από μείωση της κρυσταλλικότητας.

Τέλος παρατηρούμε πως το καθαρό δείγμα και οι δυο ποσότητες σχεδόν δεν μεταβάλλονται όμως στα υπόλοιπα δείγματα έχουμε μεταβολή στο βαθμό κρυσταλλικότητας ειδικά στα δείγματα γραφένιου και αργύρου. Ενώ στα δείγματα νανοσωλήνων δεν επηρεάζει ο ρυθμός ψύξης την κρυστάλλωση.

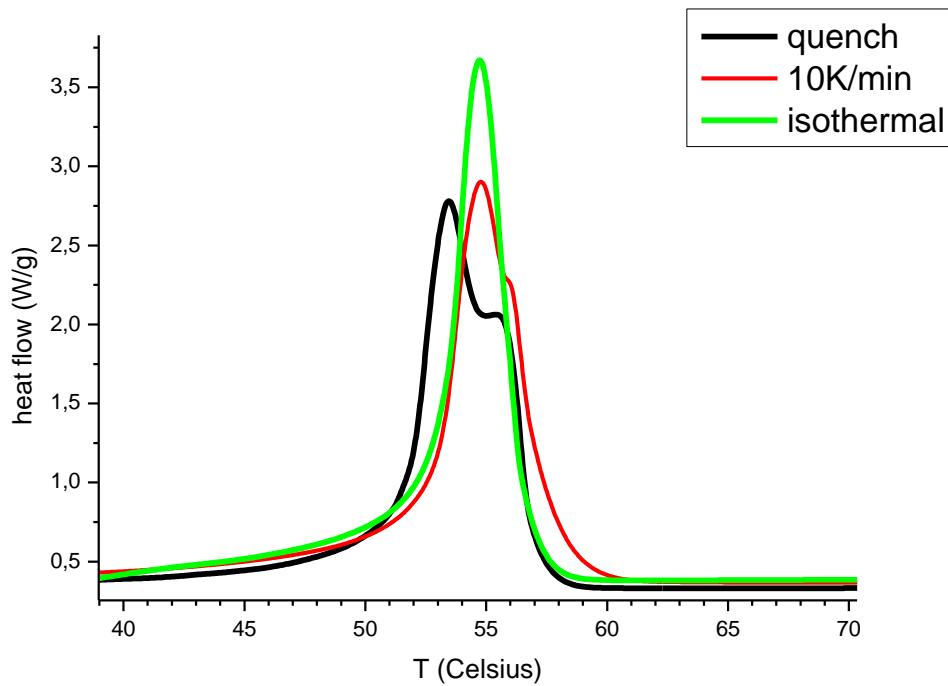
3.2.3 Ισόθερμη κρυστάλλωση

Αυτή τη μέθοδο την εφαρμόσαμε προκειμένου να πετύχουμε καλή κρυστάλλωση, κάτι που βλέπουμε (διάγραμμα 3.2.2.ζ).



Διάγραμμα 3.2.2.ζ :διάγραμμα για το ισόθερμο πρωτόκολλο ψύξης-θέρμανσης.

Παρατηρούμε πως το ισόθερμο πρωτόκολλο δίνει τη δυνατότητα καλύτερης κρυστάλλωσης. Εύκολα διακρίνουμε πως σε αυτή περίπτωση έχουμε τη καλύτερη ποιότητα κρυστάλλων, αφού δεν γίνεται μπράτσο, ενώ η ροή θερμότητας αυξάνεται περίπου μια μονάδα. Λογικό γιατί υπήρχε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα στο οποίο έμενε το δείγμα για κάθε θερμοκρασία. Ενώ συμπερασματικά επιβεβαιώνουμε και στα τρία πρωτόκολλα πως το PCL κρυσταλλώνεται αρκετά εύκολα (διάγραμμα 3.2.2.η).



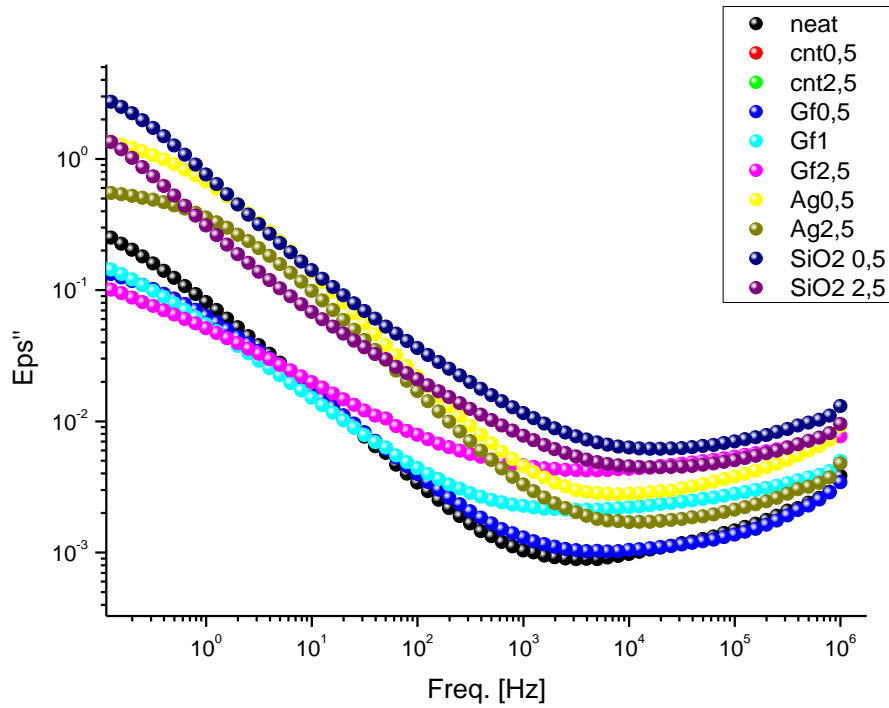
Διάγραμμα 3.2.2.η: Συγκριτικό διάγραμμα της κορυφής της θερμοκρασίας τήξης και για τα τρία πρωτόκολλα.

3.3 Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS)

3.3.1 Σε θερμοκρασία δωματίου

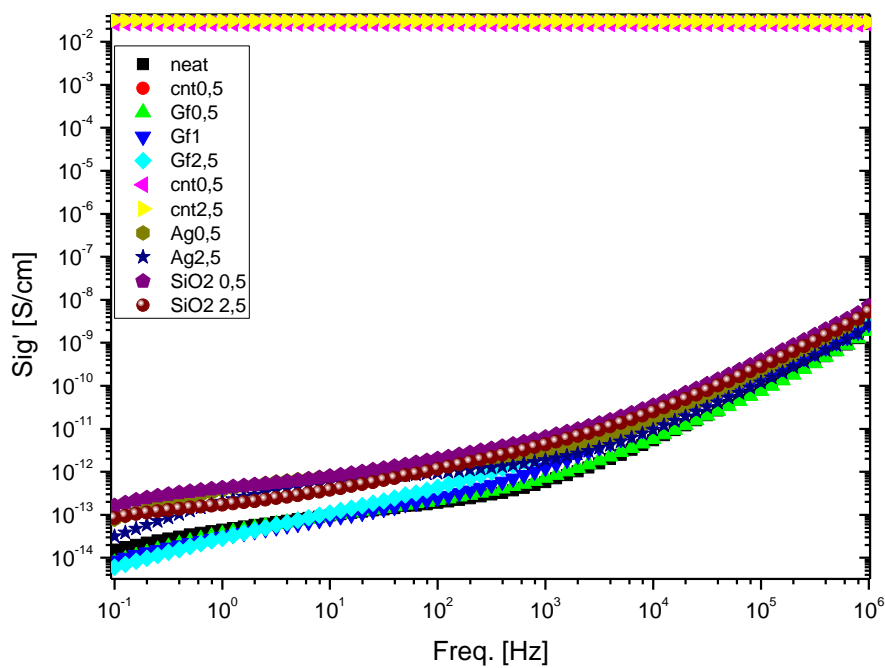
Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία $T=29$ °C. Τα δείγματα νανοσωλήνων ήταν αγωγικά γι' αυτό και δεν φαίνονται με τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς να κυμαίνονται σε τάξη από 10^{12} ως 10^5 .

Από τις μετρήσεις παρατηρούμε αύξηση της τιμής για τη διηλεκτρική απώλεια σε όλα τα υπόλοιπα δείγματα (διάγραμμα 3.3.1.α):



Διάγραμμα 3.3.1.α: συγκριτικό για τις τιμές της διηλεκτρικής απώλειας.

Τα δείγματα MWCNT ήταν αγωγίμα με τιμές της τάξης 10^{-2} S/cm αφού δε φαίνονται στο διάγραμμα (διάγραμμα 3.3.1.β), ενώ από την αγωγιμότητα (Σ) παρατηρούμε πως η μοριακή δυναμική δεν φαίνεται να επηρεάζεται με το έγκλεισμα.



Διάγραμμα 3.3.1.β: Διάγραμμα της αγωγιμότητας συνάρτησή της συχνότητας.

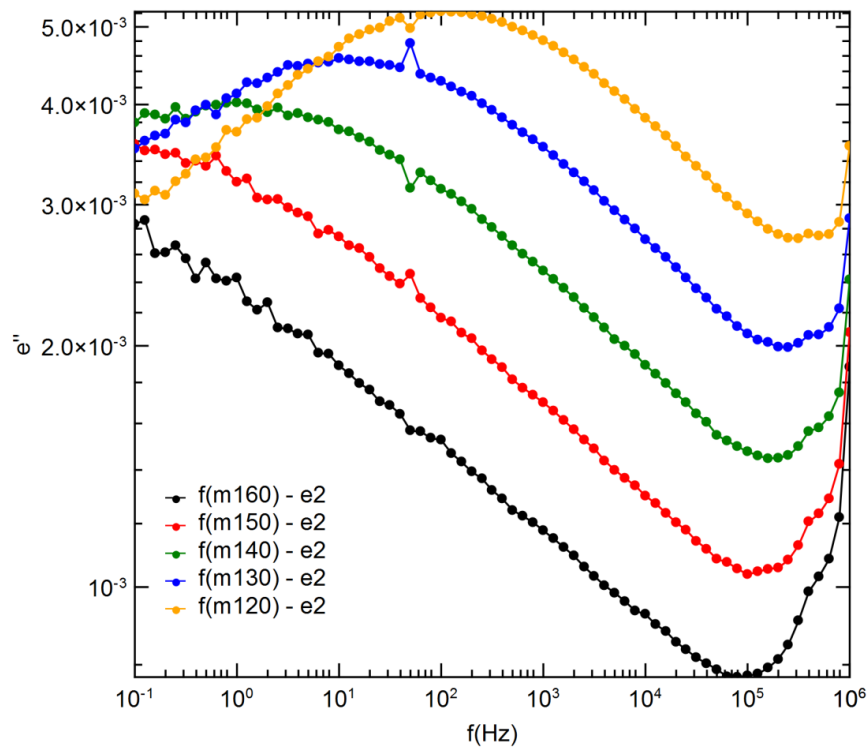
3.3.2 Σε διάφορες θερμοκρασίες(t-scan)

Σε αυτό το πρωτόκολλο ψύξης ξεκινήσαμε από -150 °C ως -70 °C με βήμα 10 °C ,στη συνέχεια από τους -70 °C ως τους -30 °C με βήμα 2,5 °C και από τους -30 °C ως τους 20 °C με βήμα 10 °C. Δεν μετρήθηκαν τα δοκίμια MWCNT που είναι αγωγίμα καθώς και γραφένιο 2,5%, αφού δεν υπήρχε διαθέσιμο υπόλοιπο. Από τις μετρήσεις μας μετρήσαμε την διηλεκτρική σταθερά (πραγματική και μιγαδική) σε συνάρτηση της συχνότητας και της θερμοκρασίας.

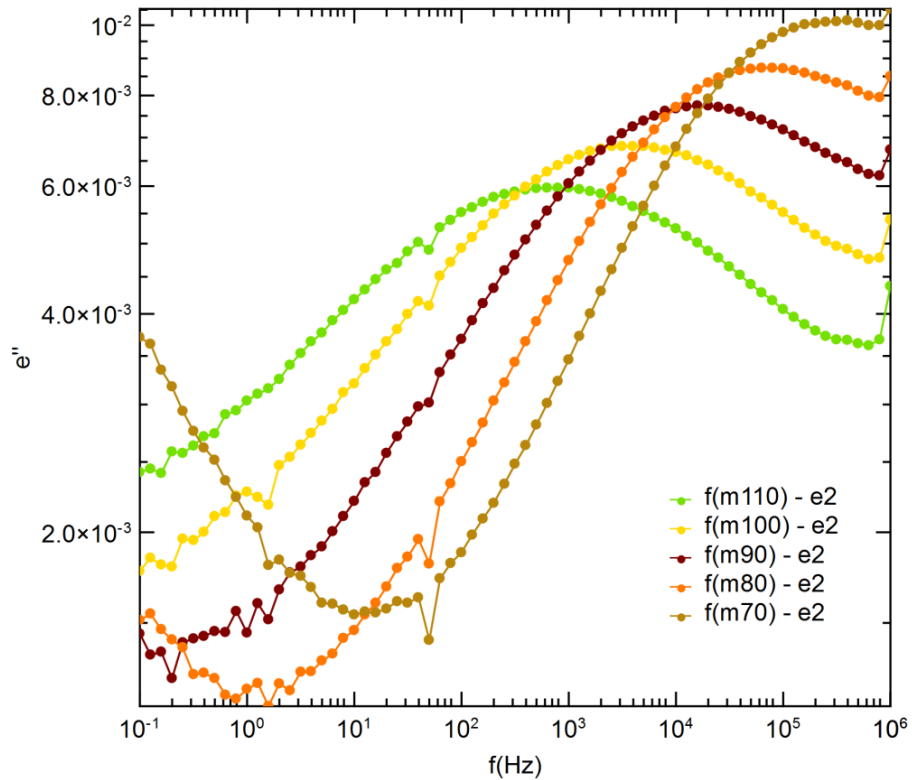
3.3.2.1 Ισόθερμες Μετρήσεις

Αρχικά καταγράψαμε τα αποτελέσματα της διηλεκτρικής απώλειας προς τη συχνότητα (ϵ'' -f) με ισόθερμες μετρήσεις όπου προσπαθήσαμε να παρατηρήσουμε τη μοριακή δυναμική των δοκιμίων για το καθαρό PCL. Εύκολα παρατηρούμε τον μηχανισμό β (διάγραμμα 3.3.1.α).

διάγραμμα3.3.2.1.α: Διάγραμμα διηλεκτρικής απώλειας σύναρτηση της συχνότητας.

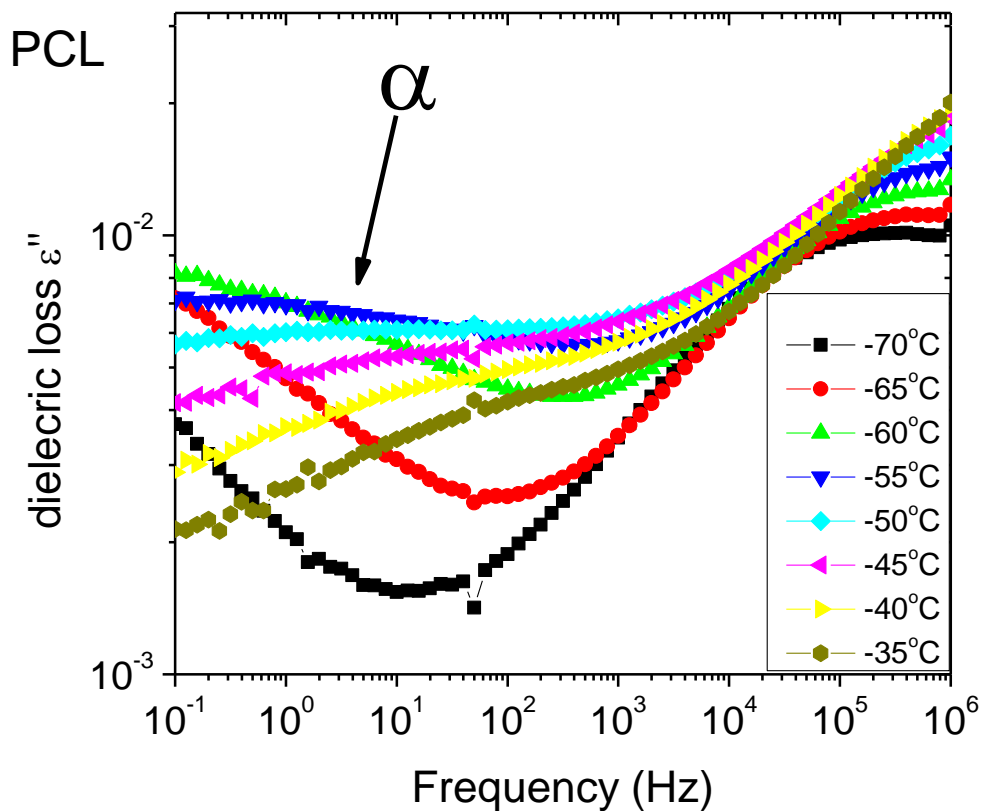


Όπου παρατηρήσαμε κορυφή, πρόκειται για τον τοπικό μηχανισμό (β), όπου στη συνέχεια αυξάνεται μέχρι που φεύγει από το παράθυρο (διάγραμμα 3.3.2.1.β):



Διάγραμμα 3.3.2.1.β: Διάγραμμα διηλεκτρικής απώλειας συνάρτηση της συχνότητας με το β μηχανισμό να μην φαίνεται πλέον.

Στη συνέχεια συλλέγοντας τις τιμές της διηλεκτρικής απώλειας σε συνάρτηση της συχνότητας για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας παρατηρήσαμε χαμηλό σήμα για τον α μηχανισμό (διάγραμμα 3.3.2.1.γ) :



Διάγραμμα 3.3.2.1.γ: Διάγραμμα διηλεκτρικής απώλειας συνάρτηση της συχνότητας με τον α μηχανισμό να είναι ασθενής.

Που αποδεικνύει το ανίσχυρο σήμα του μηχανισμού α καθώς και την παραπάνω υπόθεσή μας για το ανίσχυρο της ισχύος του μηχανισμού.

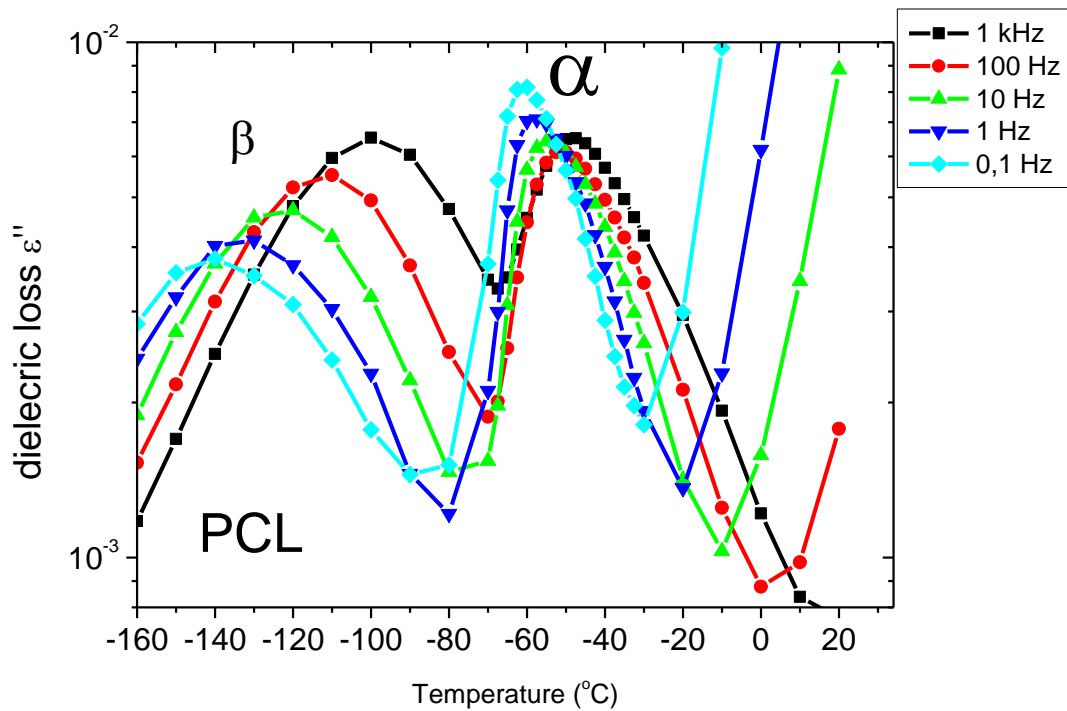
Συνεχίσαμε με τα διαγράμματα ϵ' - f , όπου παραθέτουμε στο παράρτημα αφού δεν είχαμε κάποιο ενδιαφέρον συμπέρασμα από αυτά.

3.3.2.2 Ισόχρονα διαγράμματα

Προσπαθώντας να διακρίνουμε την παρουσία του κύριου μηχανισμού δοκιμάσαμε μια ακόμα φόρμα μετρήσεων από ισόχρονες μετρήσεις για διαφορετικές τιμές της συχνότητας, σε αυτές τις μετρήσεις βλέπουμε πιο ξεκάθαρα τη παρουσία των μηχανισμών (διάγραμμα 3.3.2.2.α).

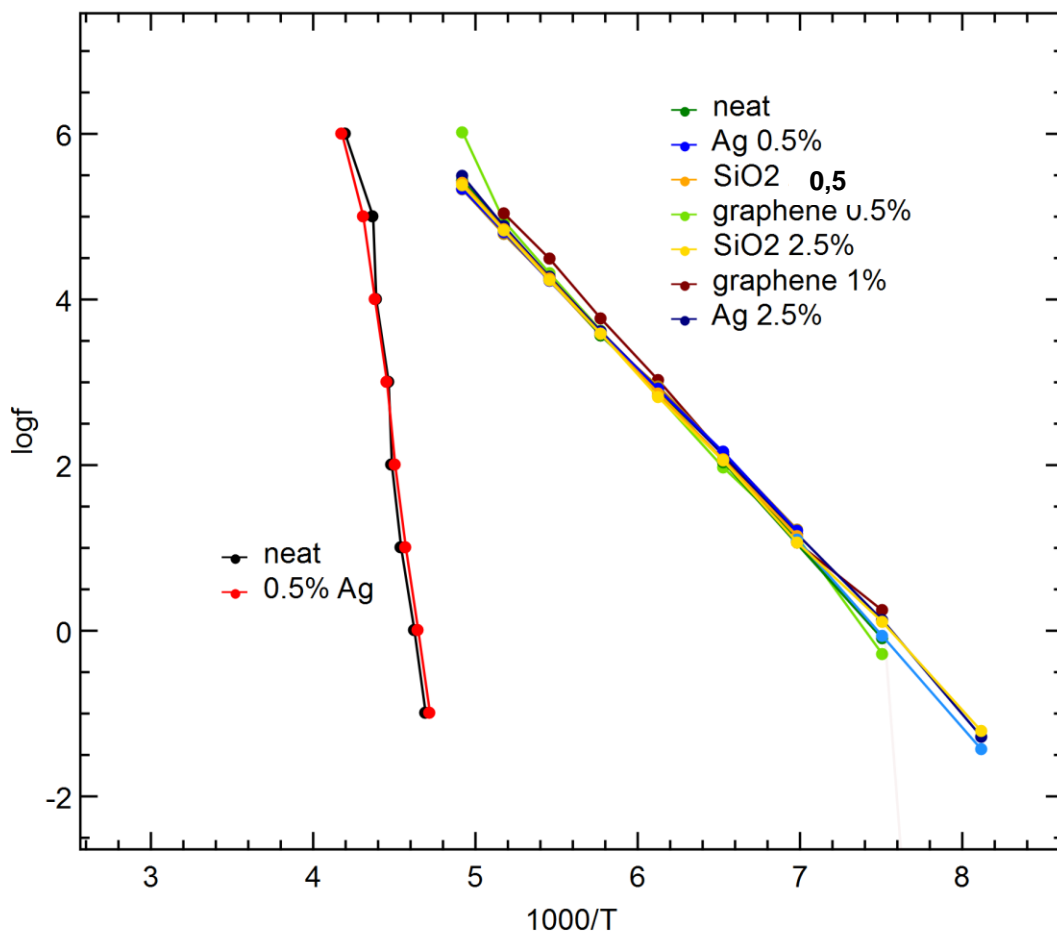
Από τα διαγράμματα παρατηρούμε πως η θερμοκρασία αλλάζει ανεπαίσθητα για κάθε κορυφή της διηλεκτρικής απώλειας.

Εδώ ένα συγκριτικό διάγραμμα για όλες τις τιμές της συχνότητας που φαίνεται καθαρά η ύπαρξη πρωτογενούς και δευτερεύοντος μηχανισμού για το καθαρό PCL :



Διάγραμμα 3.3.2.2.α ισόχρονο διάγραμμα της διηλεκτρικής απώλειας με τη θερμοκρασία.

Και από τους δυο φορμαλισμούς που επιλέξαμε για να επεξεργαστούμε τις μετρήσεις μας κάναμε το σχετικό διάγραμμα Arrhenius (διάγραμμα 3.3.2.2.β) κάνοντας fitting τις σχετικές ισόθερμες μετρήσεις, όπου φαίνεται το σήμα που δίνει ο μηχανισμός β (τοπικός μηχανισμός) για το σύνολο των δοκιμιών που μελετήσαμε κατά αυτόν τον τρόπο χωρίς να διακρίνουμε κάτι ιδιαίτερο για την εξέλιξη των μετρήσεών μας. Αντίστοιχα φαίνεται και για τον μηχανισμό α, από τα ισόχρονα διαγράμματα.



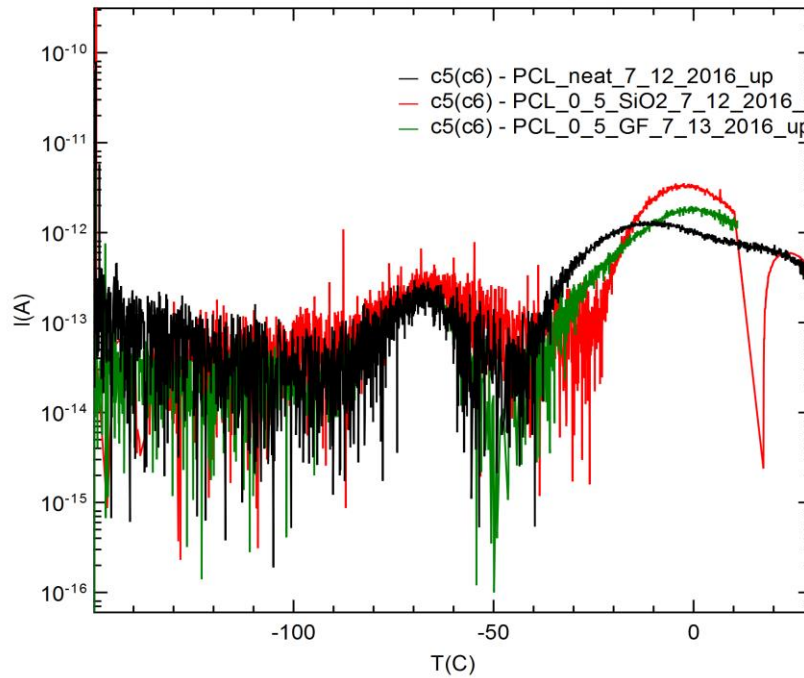
Διάγραμμα 3.3.2.2.β: Διάγραμμα Arrhenius όπου φαίνεται η ύπαρξη του μηχανισμού α στα δείγματα καθαρού PCL και 0.5 % άργυρου, καθώς και του μηχανισμού β για τα δείγματα καθαρού PCL, 0.5% και 2.5% για τα δείγματα άργυρου και πυριτίας και 0,5% , 1% για τα δείγματα γραφένιου.

Όπου για τον α και β μηχανισμό υπολογίσαμε την καμπύλη με βάση την περιγραφή της παραγράφου 2.2.2 . Χρήσιμες ποσότητες για τον υπολογισμό των ποσοτήτων είναι για τον β μηχανισμό ο μέσος όρος των $E_{act} = 0,41 \text{ eV}$ και $\text{Log}(f_0) = 15,7$, ενώ για τον υπολογισμό του α μηχανισμού οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης για τα δυο δείγματα που εξετάσαμε είναι : $T_{g,diel \text{ neat}} = -63 \text{ }^\circ\text{C}$ και $T_{g,diel \text{ Ag}} = -65 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4 Θερμορεύματα Αποπόλωσης (TSDC)

Στα δοκίμια του καθαρού PCL, της 0,5% πυριτίας και του 0,5% γραφένιου έγιναν μετρήσεις και με θερμορεύματα αποπόλωσης (βλ. παράγραφο 2.2.4) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα παρακάτω. Η μέτρηση είχε αρχική θερμοκρασία $20 \text{ }^\circ\text{C}$ με $V_p=500 \text{ V/mm}$ και στη συνέχεια ακολούθησε ψύξη μέχρι τους $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ με βήμα $10 \text{ }^\circ\text{C /min}$ και μετά θέρμανση μέχρι τους $30 \text{ }^\circ\text{C}$ με βήμα $3 \text{ }^\circ\text{C /min}$. Το σήμα που καταγράφηκε είχε πολύ θόρυβο (διάγραμμα 3.4.α) και δεν μπορούσαμε να αξιοποιήσουμε τα αποτελέσματα. Γι' αυτό δεν μετρήσαμε και όλα τα δείγματα. Παρόλα αυτά μπορούμε να παρατηρήσουμε τη κύρια κορυφή στην περιοχή $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ έως $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ για την ακρίβεια με κορυφή περίπου στο ύψος της T_g , που αποδίδονται στον μηχανισμό α καθώς και μία κορυφή υψηλότερα που αποδίδεται στον μηχανισμό MWS. Κορυφές για τους μηχανισμούς β και γ δεν είναι ορατές στο φάσμα λόγω του υψηλού θορύβου σε

χαμηλές θερμοκρασίες. Στις μετρήσεις μας είχαμε για την πόλωση $T_{pol}=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $V_{pol}=500\text{ V/mm}$.

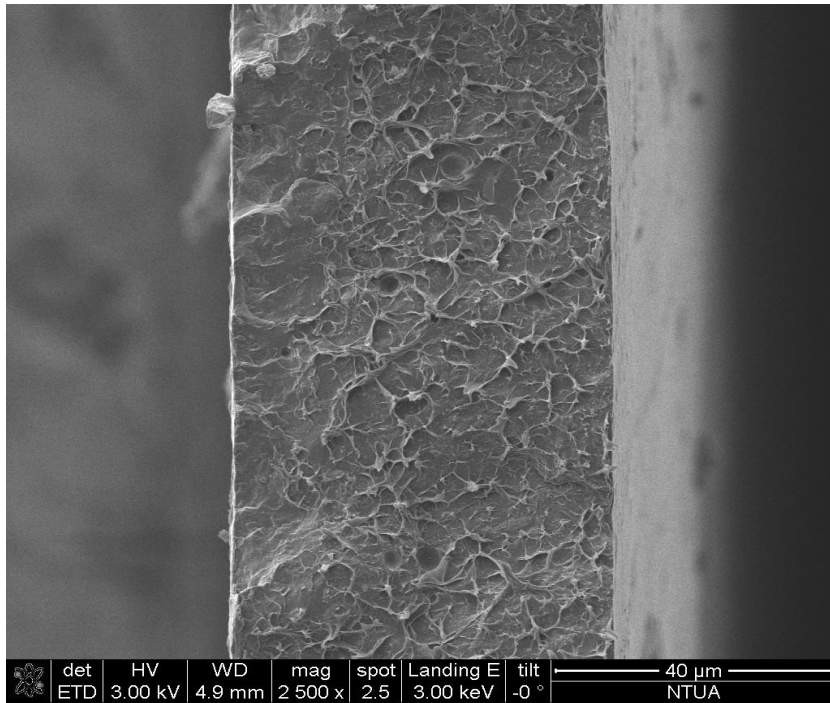


Διάγραμμα 3.4.α: Διάγραμμα έντασης με τη θερμοκρασία για τα δοκίμια του καθαρού PCL 0.5% SiO₂ και γραφένιου.

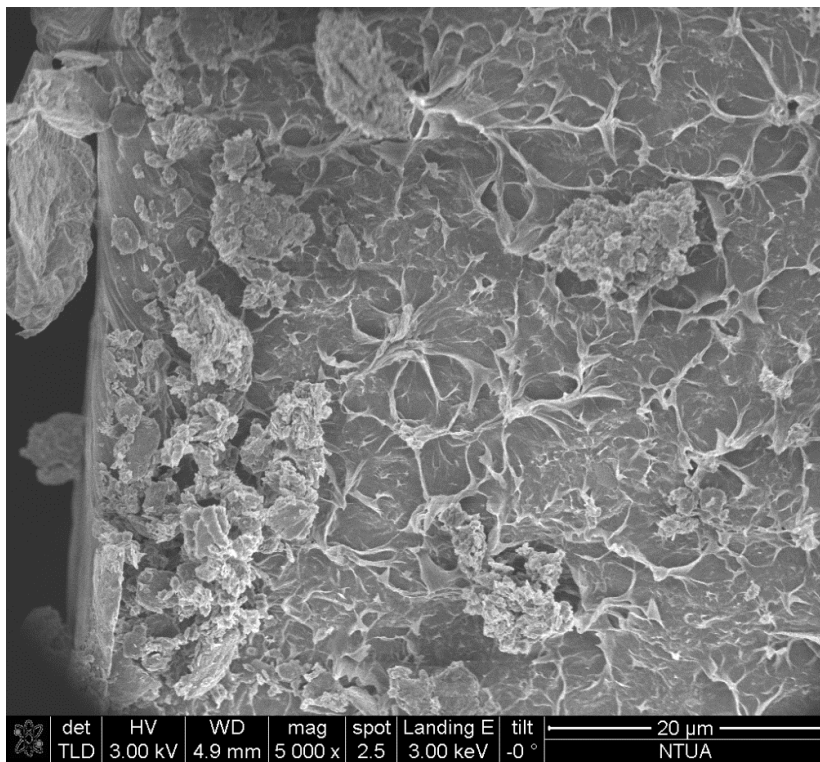
3.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Για την διάταξη και πως πραγματοποιήθηκε το πείραμα δίνονται στοιχεία στο κεφάλαιο 2.2.5. Πήραμε μέτρηση από όλα τα δείγματα με ποσοστό εγκλείσματος 0,5%.

Από τη μέτρηση παρατηρούμε στο δείγμα αργύρου πως είναι αρκετά πορώδες με αρκετά καλή διασπορά (εικόνα 3.5.α), ενώ παρατηρούμε πως το μητρικό υλικό ενσωματώνει πολύ καλά το έγκλεισμα (εικόνα 3.5.β).

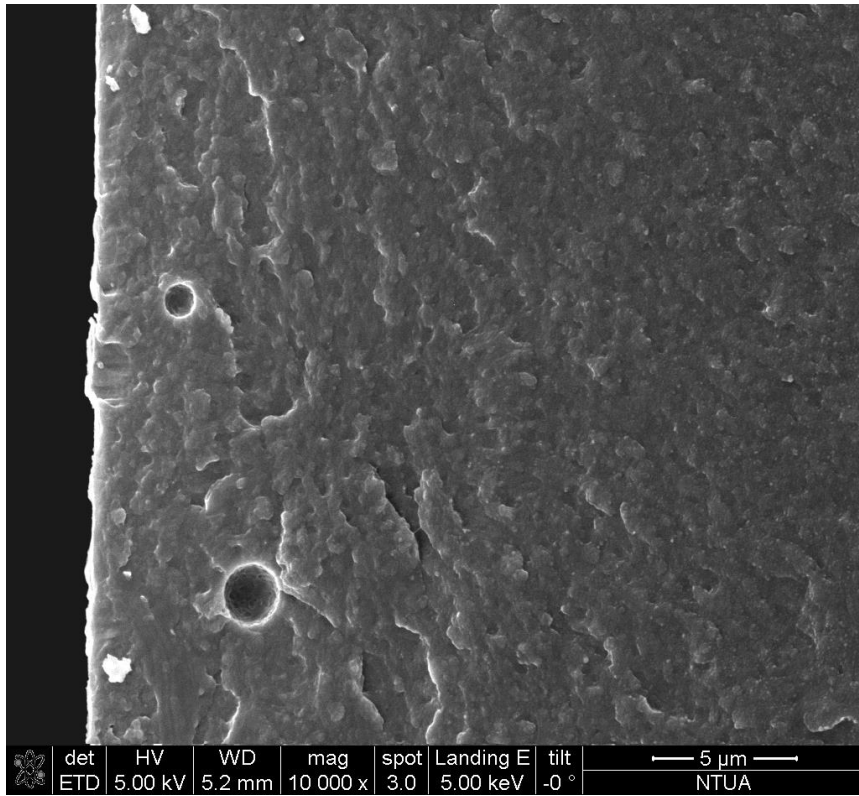


εικόνα 3.5.α

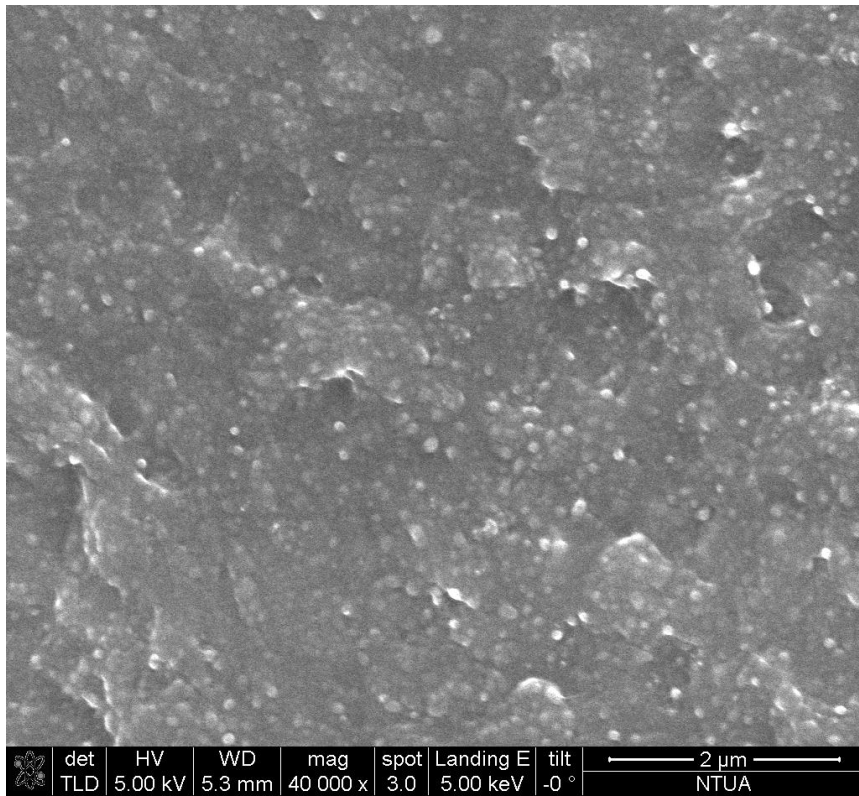


εικόνα 3.5.β

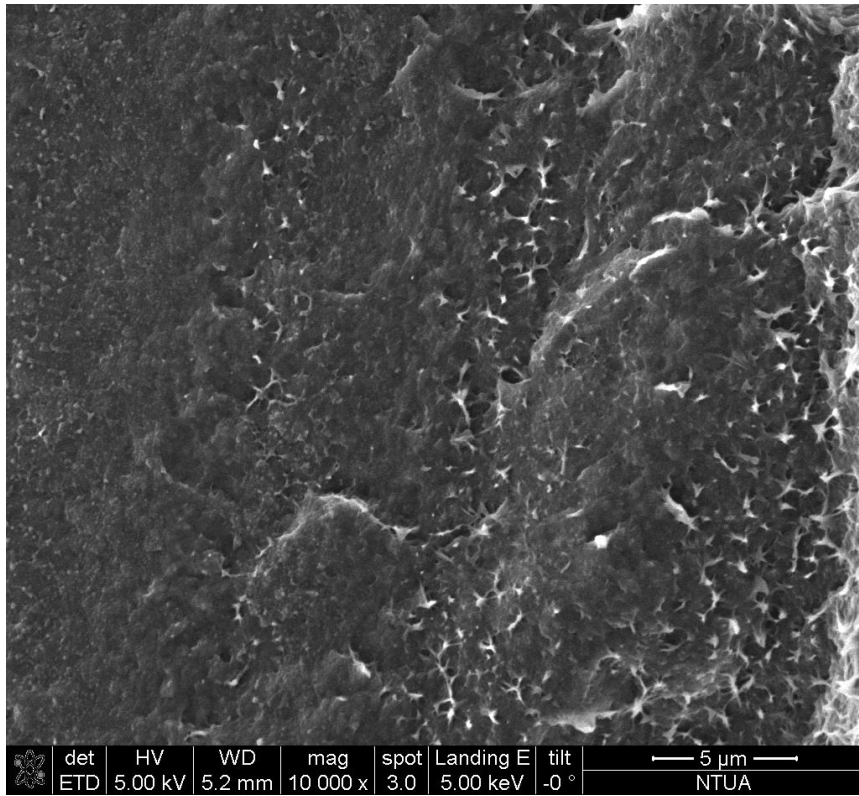
Για το δείγμα SiO_2 παρατηρούμε καλές στρώσεις και δεν είναι αρκετά πορώδες (εικόνα 3.5.γ), ενώ αυξάνοντας την ανάλυση παρατηρήσαμε και πολύ καλή διασπορά των εγκλεισμάτων (εικόνα 3.5.δ και εικόνα 3.5.ε).



εικόνα 3.5.γ

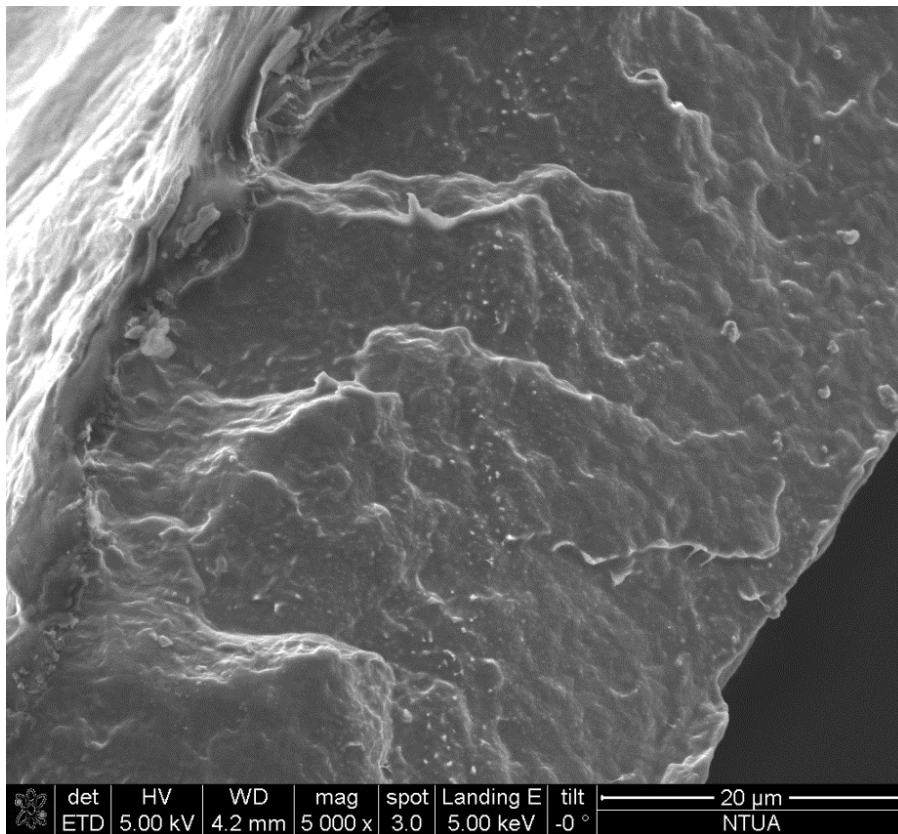


εικόνα 3.5.δ

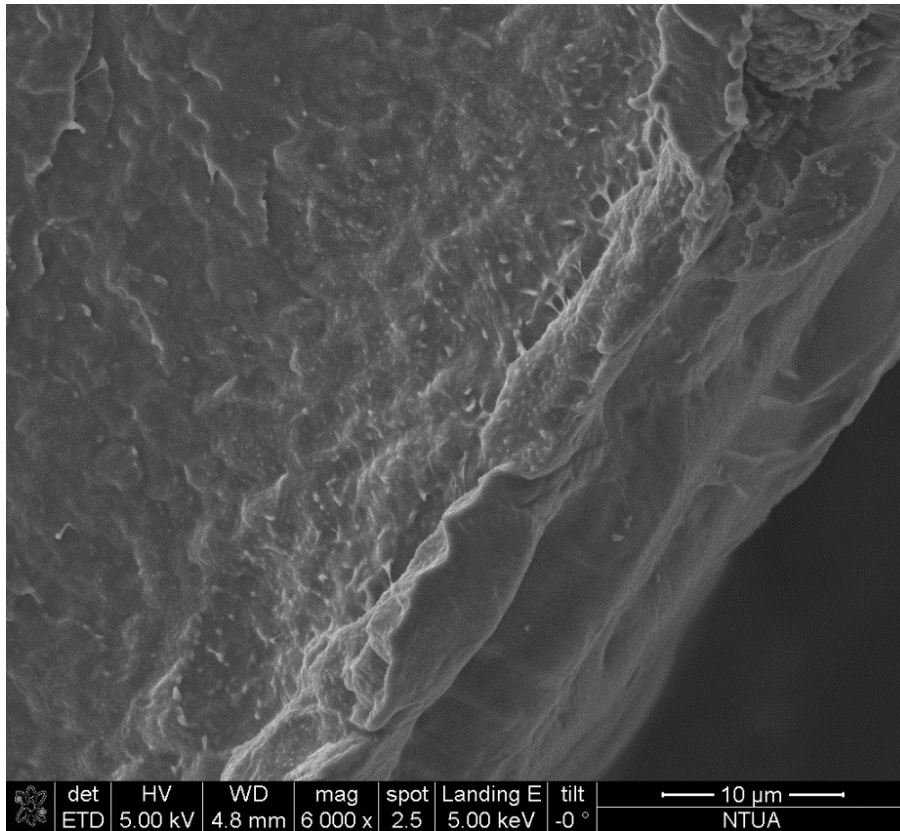


εικόνα 3.5.ε

Για το δείγμα MWCNT δεν πήραμε καλές πληροφορίες όμως από τις απεικονίσεις, επιβεβαιώνουμε την καλή διασπορά (εικόνα 3.5.στ) και τη καλή ενσωμάτωση με τη μήτρα επιβεβαιώνοντας παλαιότερες μετρήσεις [1](εικόνα 3.5.ζ).

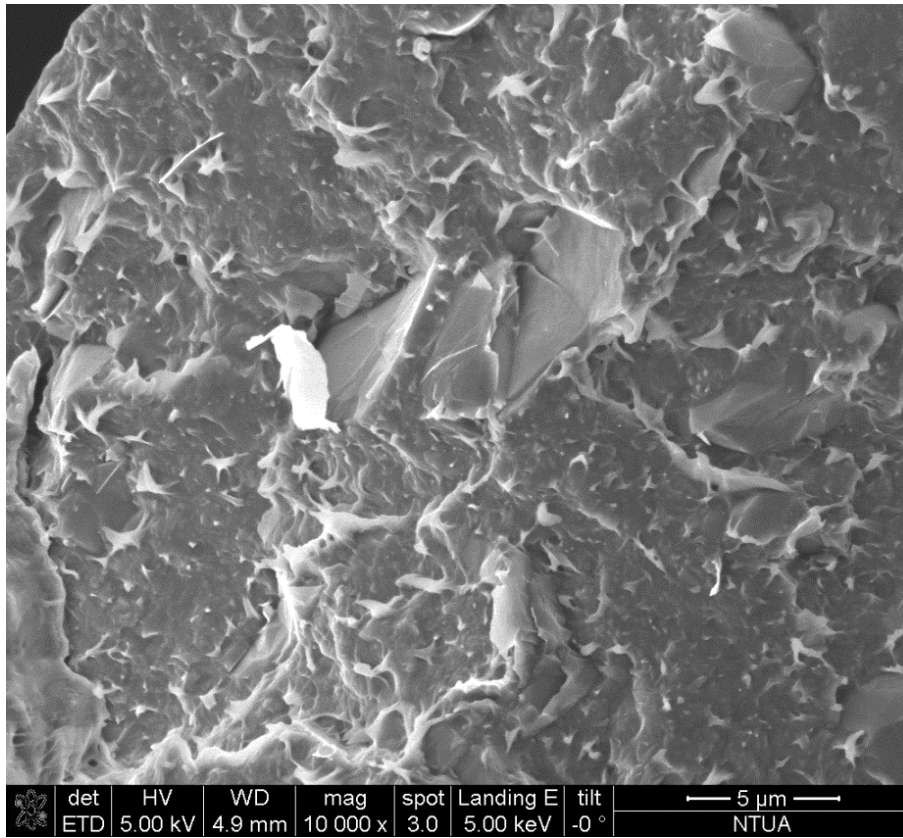


εικόνα 3.5.στ

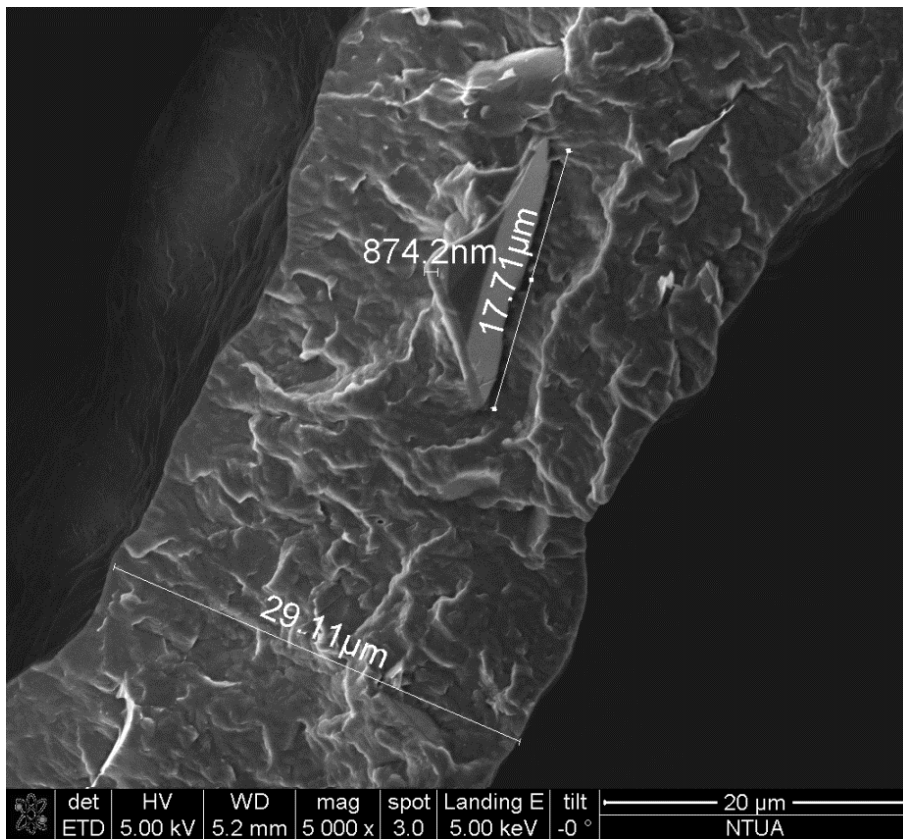


εικόνα 3.5.ζ

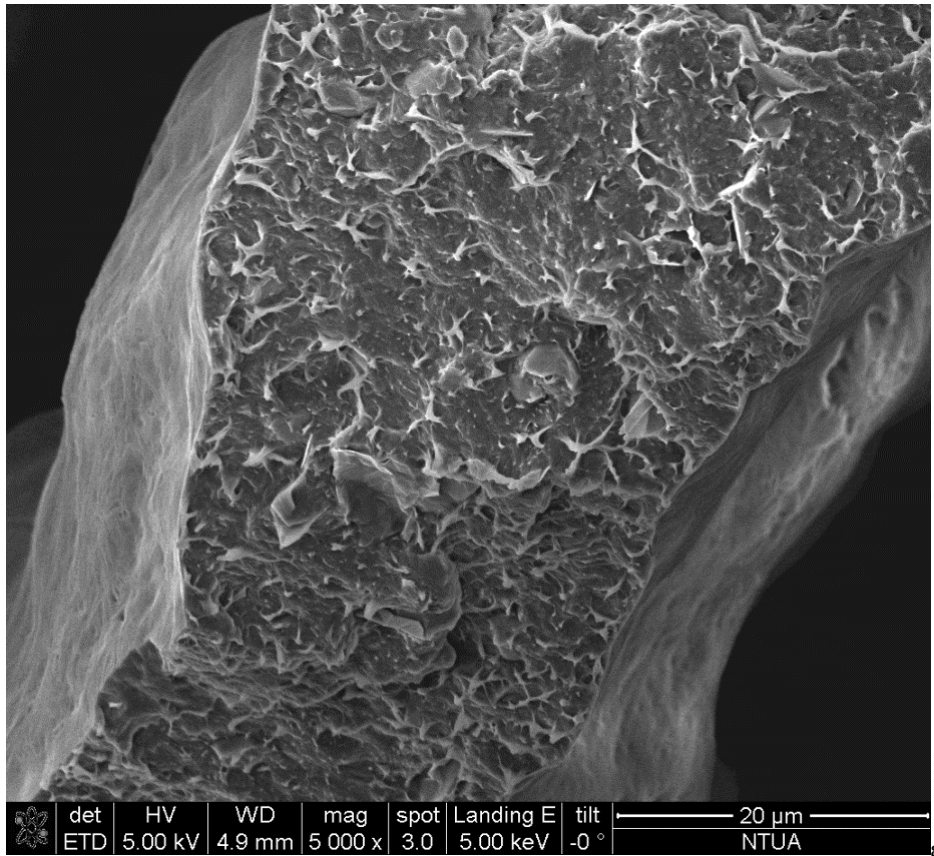
Τα πιο ποιοτικά δείγματα λάβαμε για το δείγμα γραφενίου όπου είδαμε πάλι καλή διασπορά (εικόνα 3.5.η) ενώ παρατηρήσαμε διαφόρων μεγεθών εγκλείσματα (εικόνα 3.5.θ), τα οποία είναι καλά ενσωματωμένα στη μήτρα (εικόνα 3.5.ια) ενώ ακόμα είδαμε ανομοιομορφία στο πάχος του δοκιμίου (εικόνα 3.5.ι)



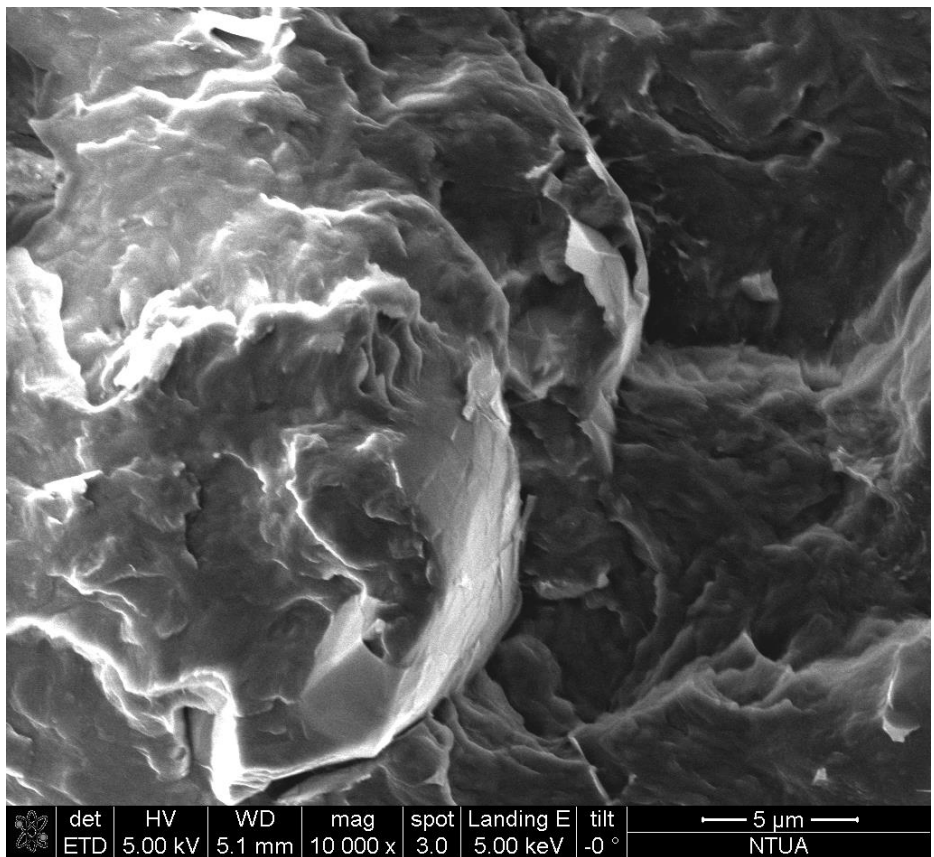
εικόνα 3.5.η



εικόνα 3.5.θ



εικόνα 3.5.ι



εικόνα 3.5.ια

Γενικά παρατηρήσαμε καλή διασπορά των εγκλεισμάτων αφού δεν υπάρχουν συγκεντρώσεις εγκλεισμάτων, κάτι που βοηθάει να επιβεβαιώσουμε και τα

αποτελέσματα από το XRD [26]. Ακόμα σε περιπτώσεις όπως τα εγκλείσματα άργυρου παρατηρούμε πως οι στρώσεις των εγκλεισμάτων είναι αρκετά άτακτα διατεταγμένες αλλά και ενσωματωμένες καλά στη πολυμερική μήτρα.

4 Συμπεράσματα

Από τις μετρήσεις μας και την υπάρχουσα θεωρία καταλήγουμε σε κάποια συμπεράσματα.

Από τις μετρήσεις SEM προκύπτει καλή διασπορά, ειδικά στα νανοσύνθετα με SiO_2 , εκτός των δοκιμίων άργυρου που βλέπουμε κάποια συσσωματώματα. Ακόμα φαίνεται καλή αλληλεπίδραση πολυμερικής μήτρας εγκλείσματος, ειδικά στα δείγματα MWCNT, καθώς όπως φάνηκε στις μετρήσεις DRS που τα δείγματα των πολυμερών μας ήταν αγωγίμα. Επιβεβαιώνουμε την ημικρυσταλλικότητα του υλικού αφού από τις μετρήσεις μας σε XRD, DSC βλέπουμε φαινόμενα κρυστάλλωσης, τήξης και υαλώδους μετάβασης, χωρίς να παρατηρούμε κάποιο νέο τύπο κρυσταλλικότητας από το XRD, όπως είχαμε υποπτευθεί πως μπορεί να υπάρχει από τις DSC μετρήσεις.

Από τις DSC μετρήσεις δεν παρατηρούμε αύξηση της κρυσταλλικότητας στα δείγματα MWCNT όπως βιβλιογραφικά συνήθως παρατηρούμε, ακόμα παρατηρήσαμε αύξηση της T_g στα νανοσύνθετα πολυμερή με γραφένιο και μείωση σε αυτά με νανοσωλήνες άνθρακα. Από την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και την άνοδο της κρυσταλλικότητας παρατηρούμε πως το έγκλεισμα λειτουργεί ως πυρήνας κρυστάλλωσης για τα δείγματα γραφένιου. Ενώ δεν μπορέσαμε να πετύχουμε άμορφο κάνοντας απότομη ψύξη, κάτι που έχουμε παρατηρήσει πως συμβαίνει σε παρόμοια πολυμερή.

Τέλος από τις DRS μετρήσεις βλέπουμε πως τα εγκλείσματα δεν επηρεάζουν τη μοριακή δυναμική του πολυμερούς είτε τον δευτερεύοντα είτε τον κύριο μηχανισμό α.

5 Βιβλιογραφία

- [1] M. Nerantzaki, G. Z. Papageorgiou, and D. N. Bikiaris, "Effect of nanofiller's type on the thermal properties and enzymatic degradation of poly(ϵ -caprolactone)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 108, pp. 257–268, 2014.
- [2] P. Skoglund and A. Fransson, "Continuous cooling and isothermal crystallization of polycaprolactone," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 61, pp. 2455–2465, 1996.
- [3] Stefanos Koutsoumpis, Konstantinos N. Raftopoulos, Oguzhan Oguz, Christine M. Papadakis, Yusuf Z. Menceloglu and Polycarpos Pissis^a, "Dynamic glass transition of the rigid amorphous fraction in polyurethane-urea/SiO₂ nanocomposites".
- [4] Raymond B. Seymour and George B. Kauffman. Polyurethanes: A class of modern versatile materials. *Journal of Chemical Education*, 69(11):909, 1992.
- [5] G Georgoussis, A Kanapitsas, P Pissis, Y V Savelyev, V Y Veselov, and E G Privalko. Structure-property relationships in segmented polyurethanes with metal chelates in the main chain. *European Polymer Journal*, 36(6):1113--1126, 2000.
- [6] D. Fragiadakis, R. Gamache, R.B. Bogoslovov, and C.M. Roland. Segmental dynamics of polyurea: Effect of stoichiometry. *Polymer*, 51(1):178 -- 184, 2010.
- [7] P. Czech, L. Okrasa, G. Boiteux, F. Mechin, and J. Ulanski. Polyurethane networks based on hyperbranched polyesters: Synthesis and molecular relaxations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(33–36):2735 -- 2741, 2005. Proceedings of 3rd International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications.
- [8] Κωνσταντίνος Ν. Ραυτόπουλος. Μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοδομημένα πολυμερικά υλικά. PhD thesis, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, ΕΜΠ, 2011.
- [9] Δανιήλ Φραγκιαδάκης. Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοςύνθετα πολυμερικά υλικά. PhD thesis, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, ΕΜΠ, 2006.
- [10] M.R. Kamal S.N. Bhattacharya, R.K. Gupta. *Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice*. Hanser, 2008.
- [11] Sumio Iijima . Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* **354**, 56 - 58 (07 November 1991).
- [12] P. Klonos *et al.*, "Glass transition and segmental dynamics in poly(l-lactic acid)/graphene oxide nanocomposites," *Thermochim. Acta*, vol. 617, pp. 44–53, 2015.

- [13] Panagiotis Klonos , Zoi Terzopoulou, Stefanos Koutsoumpis a, Spilios Zidropoulos a, Sotiria Kripotou, George Z. Papageorgiou, Dimitrios N. Bikiaris , Apostolos Kyritsis , Polycarpus Pissis. "Rigid amorphous fraction and segmental dynamics in nanocomposites based on poly(L-lactic acid) and nano-inclusions of 1-3D geometry studied by thermal and dielectric techniques", European Polymer Journal, vol. 82, pp 16-34, 2016.
- [14] A. Wurm, M. Ismail, B. Kretzschmar, D. Pospiech, C. Schick, Retarded crystallization in polyamide/layered silicates nanocomposites caused by an immobilized interphase, *Macromolecules* 43 (2010) 1480–1487.
- [15] J. Dobbertin, A. Hensel, C. Schick, Dielectric spectroscopy and calorimetry in the glass transition region of semicrystalline poly(ethylene terephthalate), *J. Thermal Anal. Calorim.* 47 (1996) 1027–1040.
- [16] R. Sabater i Serra, Kyritsis, J. L. Escobar Ivirico, J. L. Gómez Ribelles, P. Pissis, and M. Salmerón-Sánchez, "Molecular mobility in biodegradable poly(ϵ -caprolactone)/poly(hydroxyethyl acrylate) networks.," *Eur. Phys. J. E. Soft Matter*, vol. 34, no. 4, pp. 1–10, 2011.
- [17] P. Klonos, I.Y. Sulym, M.V. Borysenko, V.M. Gun'ko, S. Kripotou, A. Kyritsis, P. Pissis, Interfacial interactions and complex segmental dynamics in systems based on silica-polydimethylsiloxane core-shell nanoparticles: dielectric and thermal study, *Polymer* 58 (2015) 9–21.
- [18] A. Wurm, M. Ismail, B. Kretzschmar, D. Pospiech, C. Schick, Retarded crystallization in polyamide/layered silicates nanocomposites caused by an immobilized interphase, *Macromolecules* 43 (2010) 1480e1487.
- [19] P. Klonos, A. Kyritsis, P. Pissis, Effects of surface modification and thermal annealing on the interfacial dynamics in core-shell nanocomposites based on silica and adsorbed PDMS, *Eur. Polym. J.* 70 (2015) 342e359.
- [20] T. Elzein, M. Nasser-eddine, C. Delaite, S. Bistac, and P. Dumas, "FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces," no. June, 2004.
- [21] Στέφανου Κουτσομπή, "Μελέτη της δυναμικής σε νανοσύνθετα πολυουρεθάνης/πυριτίας με διηλεκτρικές τεχνικές, Ε.Μ.Π." 2014.
- [22] A. Wurm *et al.*, "Crystallization and Homogeneous Nucleation Kinetics of Poly(ϵ -caprolactone) (PCL) with Different Molar Masses," 2012.
- [23] Michael Wübbenhorst and Jan van Turnhout. Analysis of complex dielectric spectra. I. One-dimensional derivative techniques and three-dimensional modelling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 305(1-3):50--58, July 2002.
- [24] Δ. Παπαδημητριου Π. Πίσσης. Σημειώσεις για το μάθημα: Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2002.

- [25] Σωτηρία Κρυπωτού. Μελέτη της Σχέσης Δομής-Ιδιοτήτων σε Υβριδικά Πολυμερικά Πλέγ-ματα. PhD thesis, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, ΕΜΠ, 2005.
- [26] K. Fukushima, D. Tabuani, and G. Camino, "Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, no. 4, pp. 1433–1441, 2009.
- [26] P.J. Purohit, D.Y. Wang, A. Wurm, C. Schick, A. Schönhals, Comparison of thermal and dielectric spectroscopy for nanocomposites based on polypropylene and Layered Double Hydroxide - Proof of interfaces, *Eur. Polym. J.* 55 (2014) 48–56. doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.03.005.
- [27] P. Klonos, A. Kyritsis, P. Pissis, Interfacial and confined dynamics of PDMS adsorbed at the interfaces and in the pores of silicaegel: Effects of surface modification and thermal annealing, *Polymer (Guildf)*. 86 (2016) 38–51. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.07.038.
- [28] A. Kyritsis, K. Raftopoulos, M. Abdel Rehim, Sh. Said Shabaan, A. Ghoneim, and G. Turky. Structure and molecular dynamics of hyperbranched polymeric systems with urethane and urea linkages. *Polymer*, 50(16):4039 -- 4047, 2009.
- [29] Νίκος Κ. Καλφόγλου Δομή και Ιδιότητες Μακρομορίων, Εκδόσεις Π.Πατρών, Πάτρα, 2001, σελ.213-242.
- [30] Ιωάννης Χρ.Σιμιτζής Θερμοανλυτικές μέθοδοι και θερμικές ιδιότητες υλικών (σημειώσεις),ΕΜΠ-ΔΠΜΣ 'Επιστήμη και τεχνολογία υλικών',Αθήνα,2004,σελ. 9,46- 53.
- [31] Μαρουλάς Παναγιώτης, "Μελέτη σχέσης δομής - Ιδιοτήτων σε νανοδομημένα πολυμερικά υλικά προηγμένων τεχνολογιών," 2005.
- [32] Χατζηαντωνακης Δημητριος «Μελετη Της Αλληλεπιδρασης Μεταλλικων Νανοσωματιδιων Με Αμφιφιλα Συσταδικα Συμπολυμερη. 2014.
- [33] V.N. Bliznyuk, T.A. Tereshchenko, M.A. Gumenna, Yu P. Gomza, A.V. Shevchuk, N.S. Klimenko, and V.V. Shevchenko. Structure of segmented poly(ether urethane)s containing amino and hydroxyl functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes (poss). *Polymer*, 49(9):2298 -- 2305, 2008.
- [34] A. G. Charnetskaya, G. Polizos, V. I. Shtompel, E. G. Privalko, Yu. Yu. Kercha, and P. Pissis. Phase morphology and molecular dynamics of a polyurethane ionomer reinforced with a liquid crystalline filler. *European Polymer Journal*, 39:2167--2174, 2003.
- [35] P. Czech, L. Okrasa, G. Boiteux, F. Mechin, and J. Ulanski. Polyurethane networks based on hyperbranched polyesters: Synthesis and molecular relaxations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(33–36):2735 -- 2741, 2005.
- [36] Przemyslaw Czech, Lidia Okrasa, Françoise Méchin, Gisele Boiteux, and Jacek Ulanski. Investigation of the polyurethane chain length influence on the molecular dynamics in networks crosslinked by hyperbranched polyester. *Polymer*, 47(20):7207 -- 7215, 2006. Containing: Structure and Dynamics of Complex Polymeric Materials. Commemorating Tadeusz Pakula.
- [37] PlasticsEurope, 2013. Plastics – the Facts 2013.

- [38] Τσότσου Στυλιανή, “Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών με βάση τον Πολύ (Μεθακρυλικό Υδροξυαιθυλεστέρα), PHEMA , ενισχυμένο με Τροποποιημένο Οξείδιο του Γραφενίου” ,2016.
- [39] Joseph H. Koo. Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization and Applications. McGraw-Hill, Nanoscience and Technology Series, 2006.
- [40] Mayer, A.B.R. Polym. Adv. Technol. 2001, 1, 296.
- [41] Clay, R.T.; Cohen, R.E. Supramol. Sci. 1997, 4, 113.
- [42] Pomogailo, A.D. Platinum Metals Rev. 1994, 82, 153.
- [43] Sarkar, D.K.; Cloutier, F.; El Khakani, M.A. J. Appl. Phys. 2005, 97, 084302.
- [44] J. C. Galin, M.G., Water sorption in poly(zwitterions) of the ammonioalkoxydicyanoethenolate type. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1995. 33(14): p. 2033-2043.
- [45] Χρήστος Πανδής, “Ανάπτυξη και μελέτη πολυμερικών υλικών για χρήση σε χημικούς αισθητήρες,” Διδακτορική Διατριβή , 2009.
- [46] Huang, X., Yin, Z., Wu, S., Qi, X., He, Q., Zhang, Q., Yan, Q., Boey, F., Zhang, H., 2011. Graphene-based materials: Synthesis, characterization, properties, and applications. Small 7, 1876–1902.
- [47] Geim, a K., 2009. Status and Prospects. Science (80-.). 324, 1530–1534.
- [48] Alexander Liberman, Natalie Mendez, William C. Trogler and Andrew C. Kummel. “Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine”, Surf Sci Rep. 2014 September-October; 69(2-3): 132–158.
- [49] Michler, G.H., Electron Microscopy of Polymers. Springer Laboratory, ed. H. Pasch. 2008, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- [50] S. Havriliak, S. Negami, “A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers”, Polymer, Volume 8, 1967, Pages 161-210.
- [51] M.P. Weir, D.W. Johnson, S.C. Boothroyd, R.C. Savage, R.L. Thompson, S.M. King, et al., Distortion of Chain Conformation and Reduced Entanglement in Polymer–Graphene Oxide Nanocomposites, ACS Macro Lett. (2016) 430–434.

6 Παράρτημα

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, τα ευρήματα της παραπάνω μελέτης παρουσιάστηκαν στο σεμινάριο πολυμερών που διοργάνωσε η ομάδα dielectrics Group του ΕΜΠ μαζί με το TUM, σε συνεδρίαση αφίσας. Το συνέδριο πραγματοποιήθηκε 21-24 Σεπτεμβρίου 2016 στην Αθήνα. Στην επόμενη σελίδα ακολουθεί αντίγραφο της αφίσας που παρουσιάστηκε.



Thermal and Dielectric Study of biodegradable nanocomposites of polymer poly(ϵ -caprolactone) with nano-inclusions.

Antonios Poulakis^{1*}, Stefanos Koutsoumpis¹, Vasilis Tsanakis², Dimitrios Bikiaris², Apostolos Kyritsis¹, Polycarpus Pissis¹

¹Department of Physics, National Technical University of Athens, Iroon Polytechniou 9, Zografou Campus, 157 80, Athens, Greece.

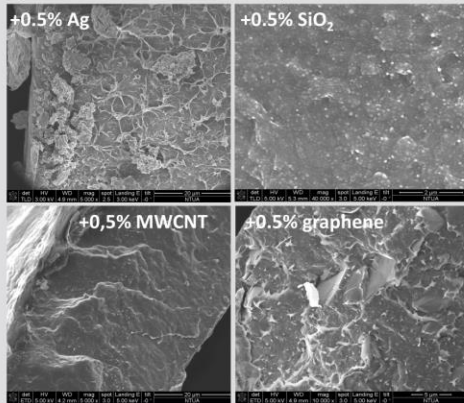
²Department of Chemistry, Laboratory of Polymer Chemistry and Technology, Aristotle University of Thessaloniki, GR-541 24 Thessaloniki, Greece

*corresponding author; e-mail: poulantonis@gmail.com

Aim and Measurements

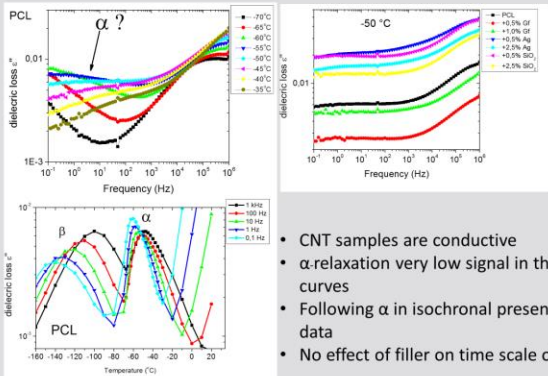
In this work we study polymer nanocomposites (PNCs) of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) with inclusions of Graphene, Multi-Wall Carbon Nanotubes (MWCNT), SiO₂ and Ag particles by Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS). This study is part of a diploma thesis.

Scanning Electron Microscope results:



- Cross section studied
- Pores of 2-5 μm were observed in the Ag samples
- Sheets of graphene, thickness < 1 μm , width ca. 15-30 μm
- Good dispersion observed

Dielectric Relaxation Spectroscopy results:



- CNT samples are conductive
- α -relaxation very low signal in the isothermal curves
- Following α in isochronal presentation of the data
- No effect of filler on time scale of α is found

Materials

The inclusions were dispersed in ϵ -caprolactone by sonication. Ti(BuO)₄ diluted in toluene was used as a catalyst. The mixture was agitated at 190°C under nitrogen purge, the temperature was increased up to 250 °C and vacuum was applied to remove the non reacted ϵ -caprolactone. Then it was cooled and a hard solid was obtained. The samples were thermopressed at 120 °C in order to obtain thin films. The filler loading was 0.5, 1.0 and 2.5 wt% for graphene (Gf) and 0.5 and 2.5 wt% for Ag, SiO₂ and MWCNT.

Differential Scanning Calorimetry results:

Sample	T _c (°C)	CF (%)	T _m (°C)	T _g (°C)
PCL	31,9	62,1	54,8	-65,0
+0.5% Gf	39,1	61,2	56,3	-64,8
+1.0% Gf	40,4	62,0	56,3	-63,6
+2.5% Gf	42,4	63,7	56,0	-63,4
+0.5% CNT	37,0	50,8	55,0	-66,1
+2.5% CNT	39,9	52,9	55,7	-65,6
+0.5% Ag	36,7	60,9	55,6	-64,6
+2.5% Ag	36,0	60,0	55,5	-64,8
+0.5% SiO ₂	30,9	61,2	55,2	-64,9
+2.5% SiO ₂	34,7	61,0	55,7	-64,5

- T_g ca. -65.0 °C
- Increases most for the graphene samples
- RAF increases in the PNCs due to interaction with the filler
- CF reduces in MWCNT PNCs

Useful equations:

$$RAF + MAF + CF = 1$$

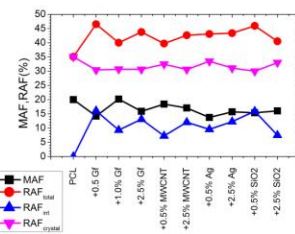
$$RAF = RAF_{int} + RAF_{crystal} = RAF_{int} + c \times CF$$

$$CF = \frac{\Delta H_c}{(1 - X_f) \times \Delta H_{100\%PCL}} \times 100\%$$

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

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

X_f is the filler fraction, $\Delta C_{p,am} = 0.6 \text{ J/g}^\circ\text{C}$, $\Delta H_{100\%PCL} = 142 \text{ J/g}$ and CF is the crystalline fraction. [1,4]



Conclusions:

- We study PCL nanocomposites with four different fillers: Ag, SiO₂, MWCNT, graphene
- Good dispersion is observed by SEM
- Glass transition temperature increases in graphene nanocomposites
- RAF increases in the nanocomposites due to interaction with the filler
- α -relaxation has very low signal due to high crystallinity and is observed in the isochronal plots

Future Work:

- Analysis of the DRS spectra to follow the effect of filler on α -relaxation
- X-Ray Diffraction measurements to follow the crystallinity

Selected Literature

- [1] P. Skoglund, A. Fransson, *Continuous Cooling and Isothermal Crystallization of Polycaprolactone*, Journal of Applied Polymer Science, 61 (1996) 2455-2465
- [2] R. Sabater i Serra, A. Kyritsis, J.L. Escobar Ribelles, P. Pissis, M. Salmeron-Sanchez, *Molecular mobility in biodegradable poly(ϵ -caprolactone)/poly(hydroxyethyl acrylate) networks*, European Physical Journal E, 34 (2011) 37
- [3] M. P. Weir, D. W. Johnson, S. C. Boothroyd, R. C. Savage, R. L. Thompson, S. M. King, S. E. Rogers, K. S. Coleman, N. Clarke, *Distortion of Chain Conformation and Reduced Entanglement in Polymer-Graphene Oxide Nanocomposites*, ACS Macro Letters, 5 (2016) 430-434
- [4] T. Eizen, M. Nasser-eddine, C. Delaite, S. Bistac, and P. Dumas, "FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces" FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces, *Pro*, June, 2004.

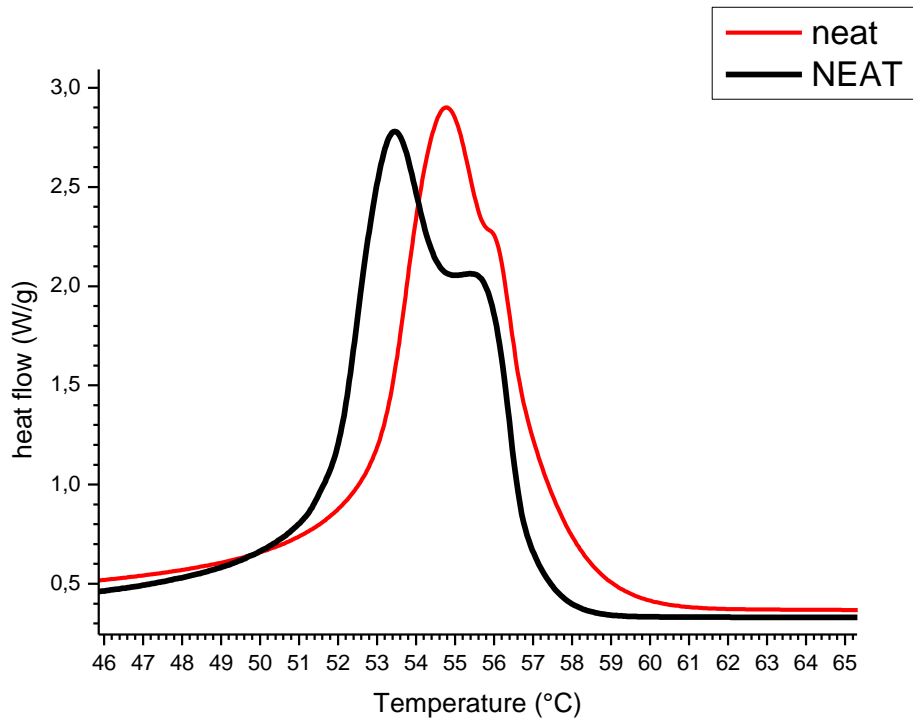


Ακολουθούν διαγράμματα και σχόλια που μελετήθηκαν και πάρθηκαν υπόψη για τα τελικά μας συμπεράσματα :

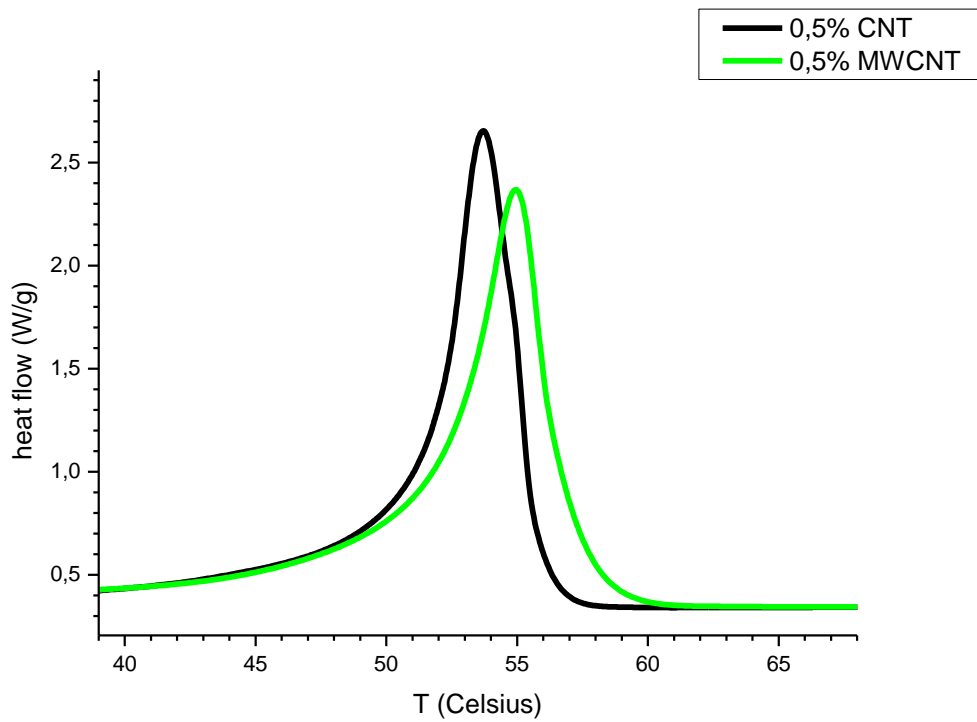
Κεφάλαιο 3.2.2

Παρατίθενται διαγράμματα συγκριτικά μεταξύ των θερμοκρασιών τήξης για τα δείγματα μας ανάμεσα στα δύο πρωτόκολλα ψύξης που πραγματοποιήσαμε :

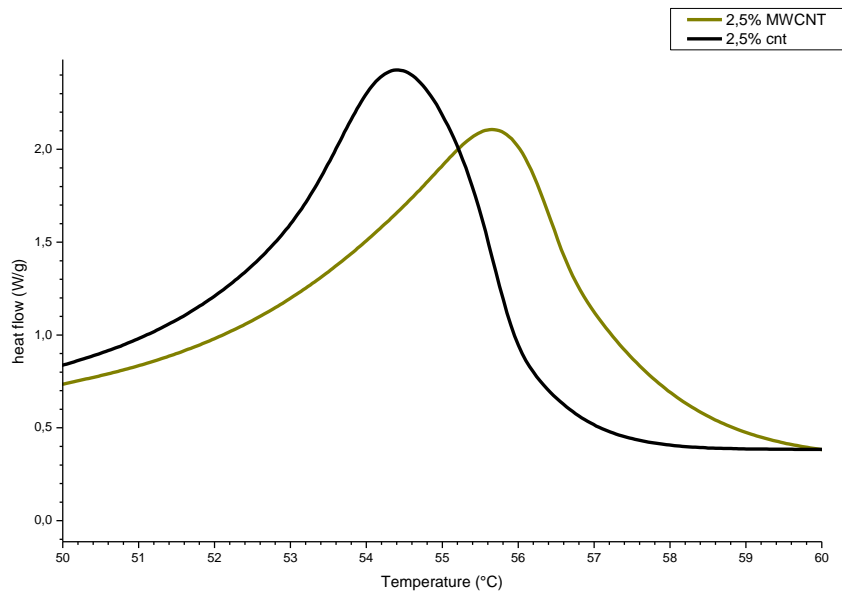
Με μαύρο η κατανομή από το 2^ο πρωτόκολλο.



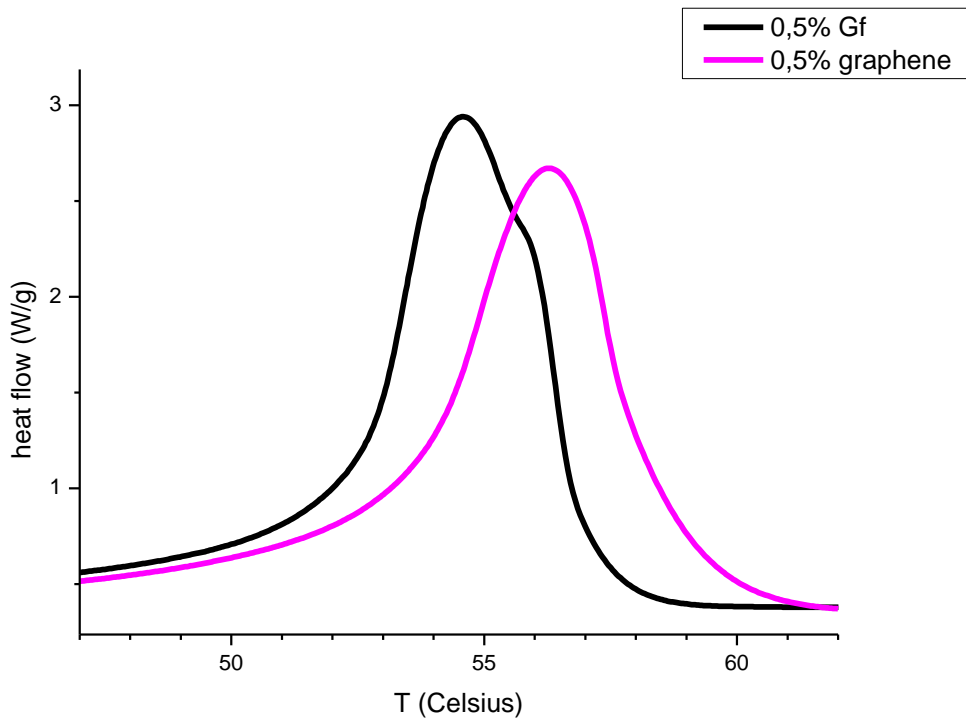
0.5% MWCNT



2,5%MWCNT

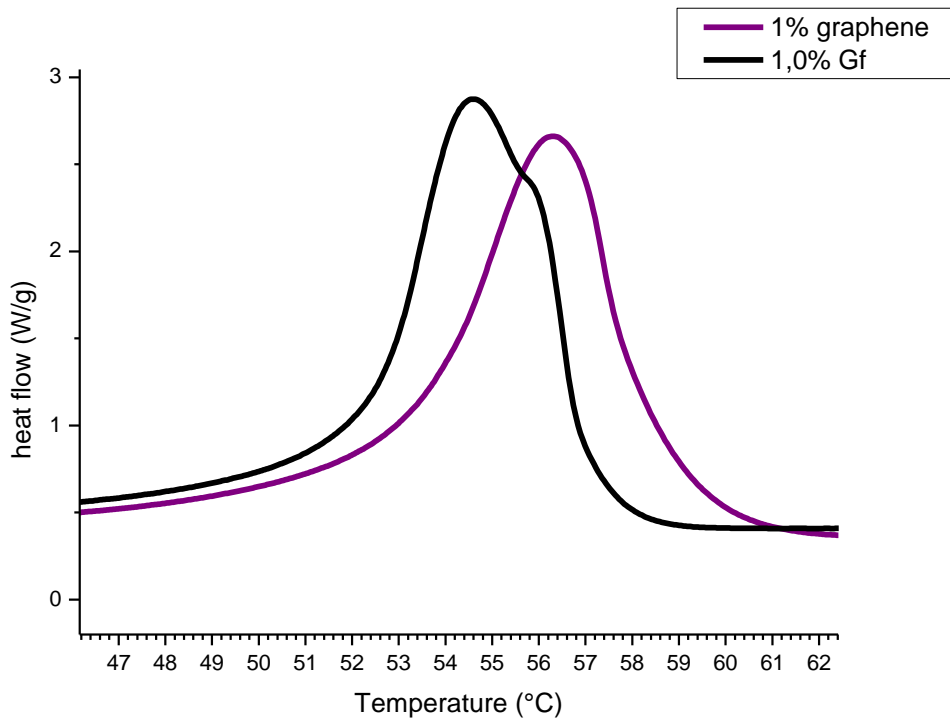


0.5% Graphene

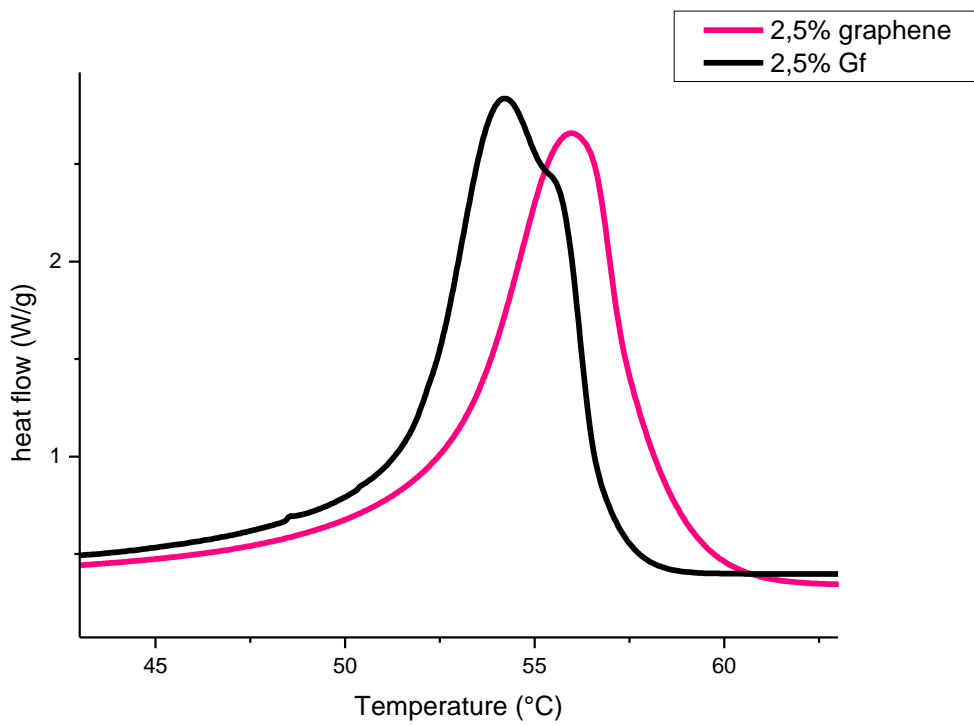


Φαίνεται όταν έχω ψύξη με σταθερό ρυθμό έχω δυο τύπους (ποιότητες) κρυστάλλων γι' αυτό κάνει διπλή κορυφή.

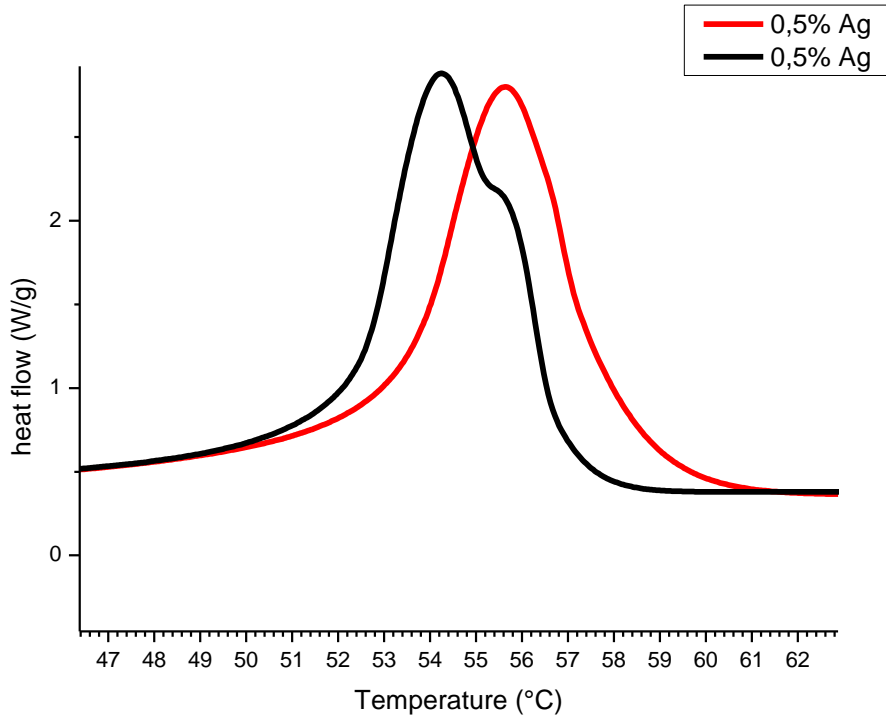
1% graphene



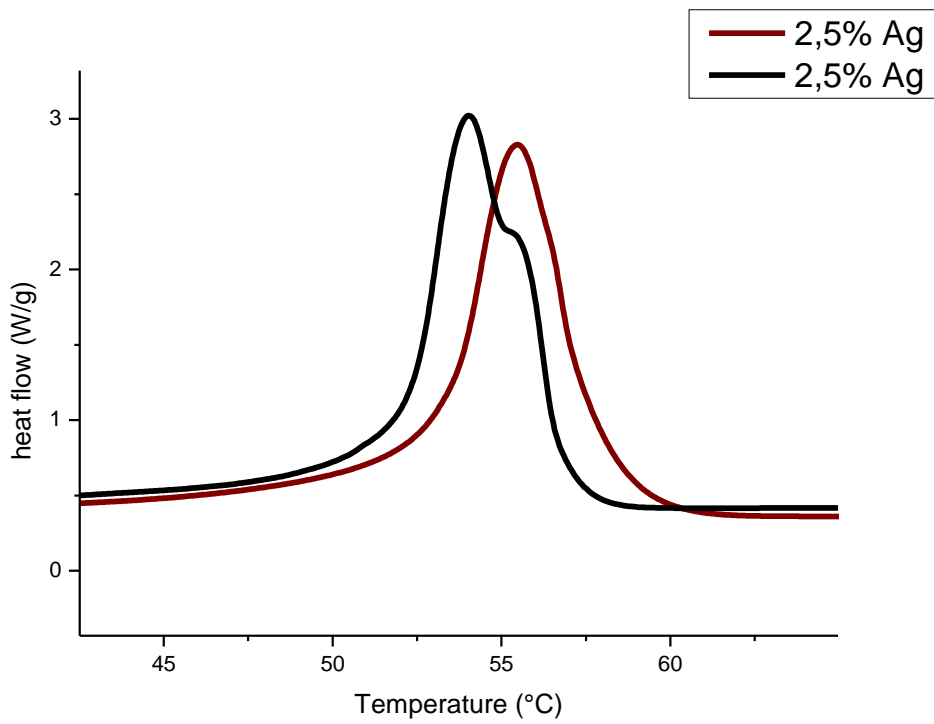
2.5% graphene



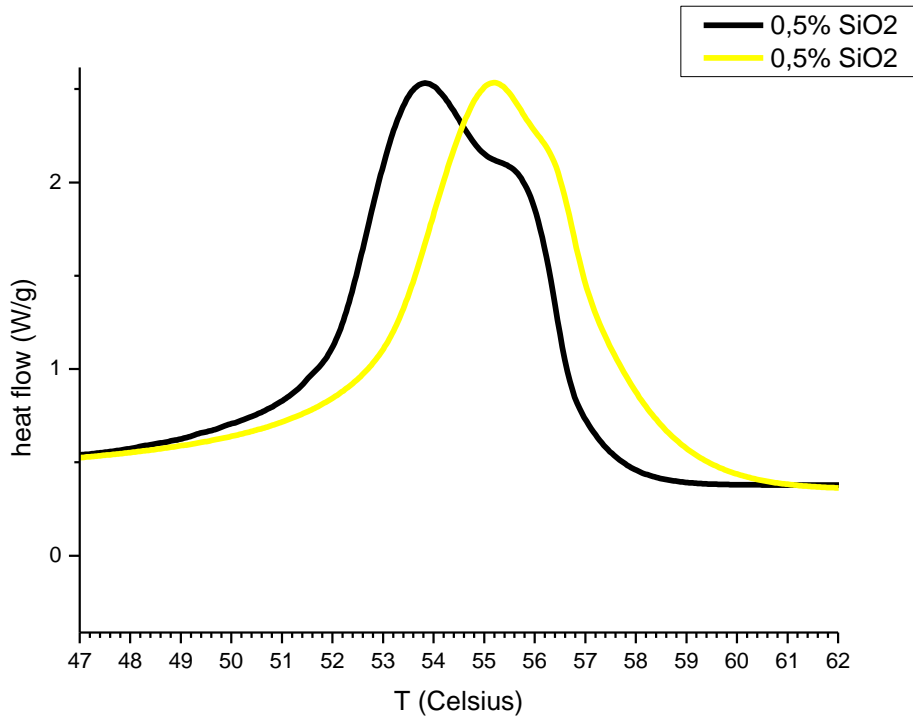
0.5% Ag



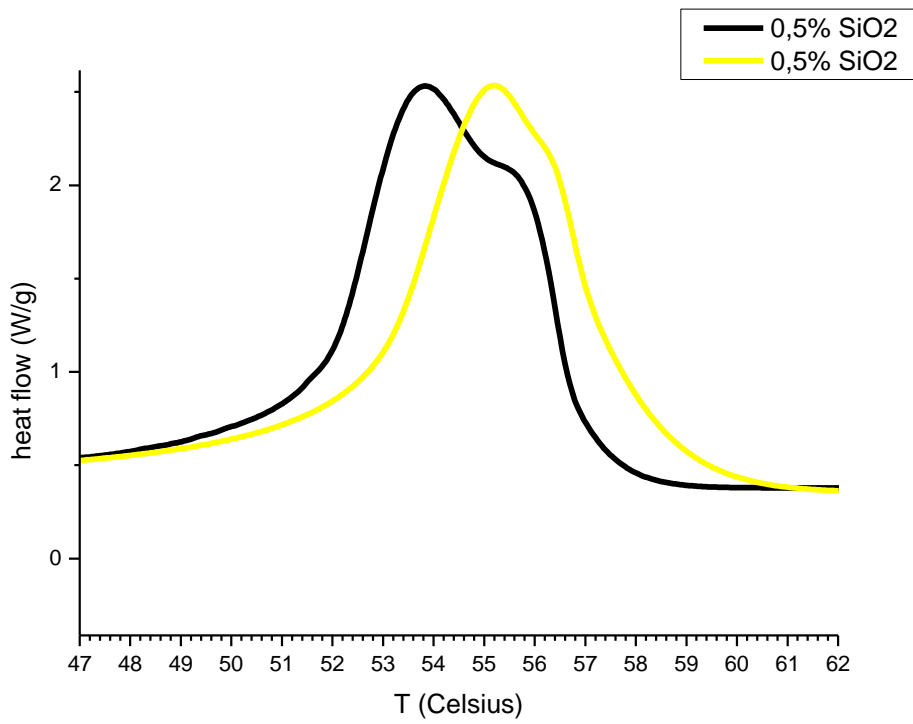
2.5% Ag



0.5% SiO₂



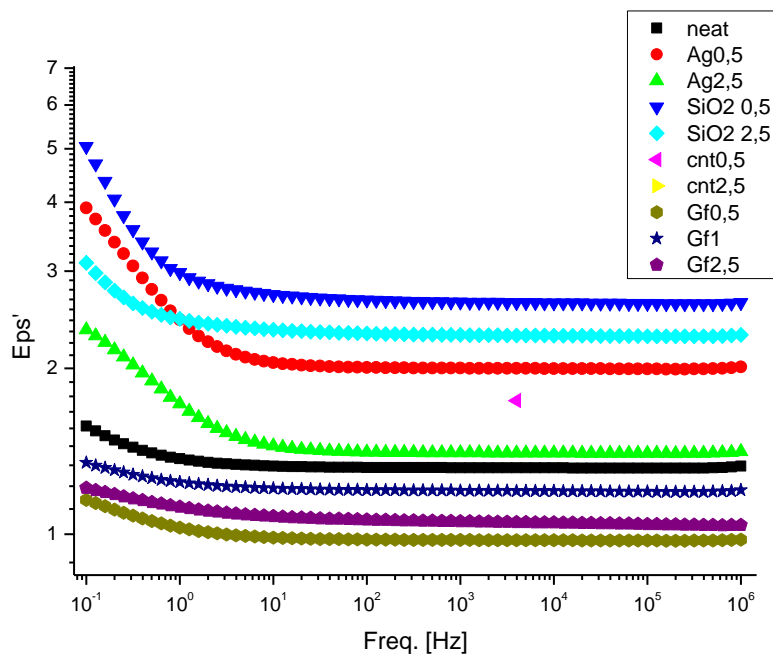
2.5% SiO₂



Κεφάλαιο 3.3.1

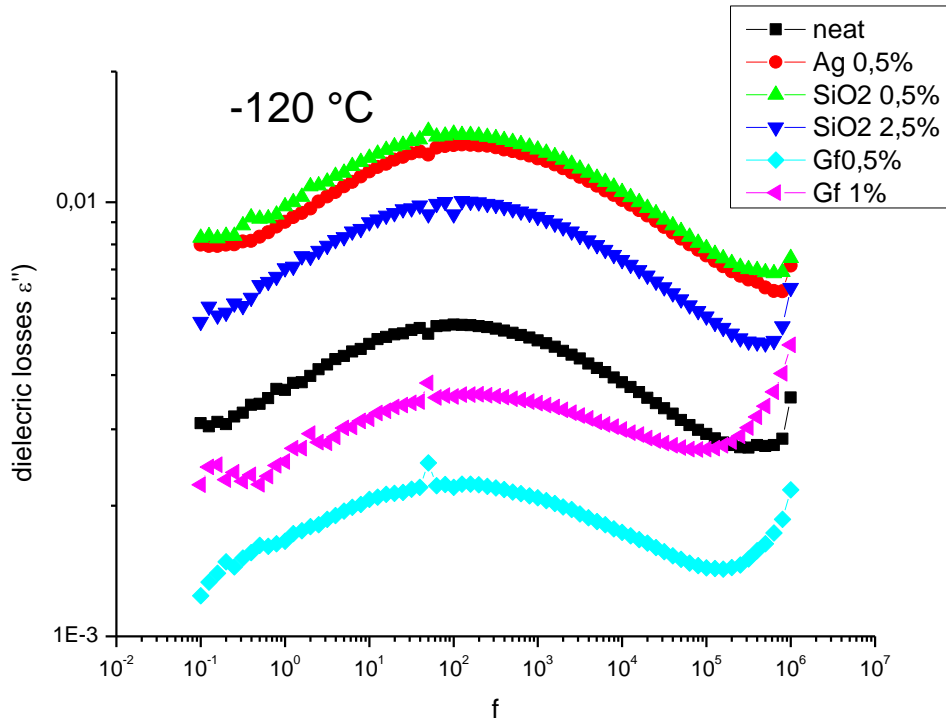
Μετρώντας τη διηλεκτρική σταθερά βλέπουμε λάθος τιμές για τα δείγματα, αφού δεν γίνεται η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς να είναι κάτω από 2, που πιθανόν οφείλονται σε λάθος υπολογισμούς του πάχους των δοκιμίων, τα παραθέτουμε αφού για κάποια δοκίμια υπάρχουν και κανονικά δεδομένα :

Μετρώντας τη διηλεκτρική σταθερά βλέπουμε

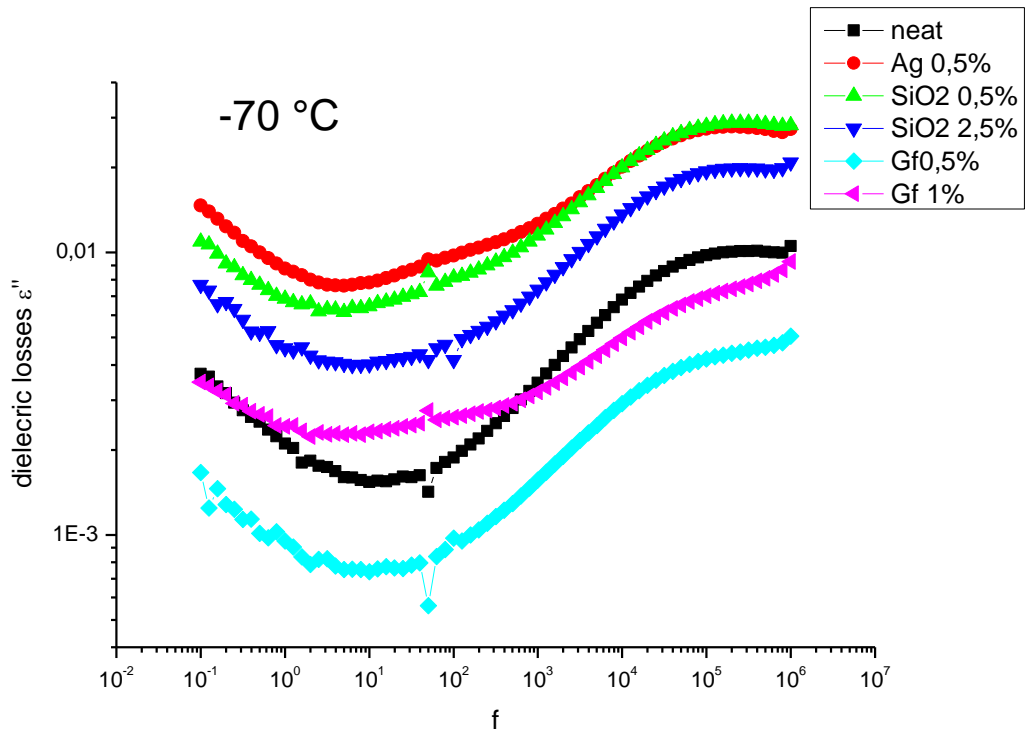


Από το κεφάλαιο 3.3.2.1 μετρήσεις για διάφορες θερμοκρασίες

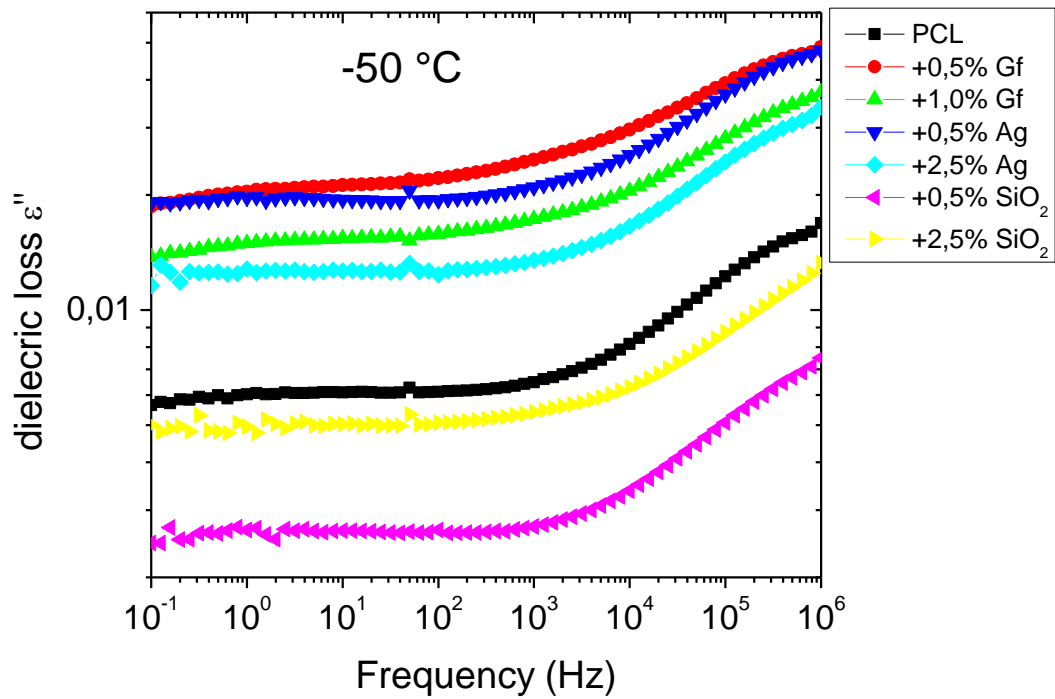
Αρχικά στους -120 βαθμούς Κελσίου :



Στους -70

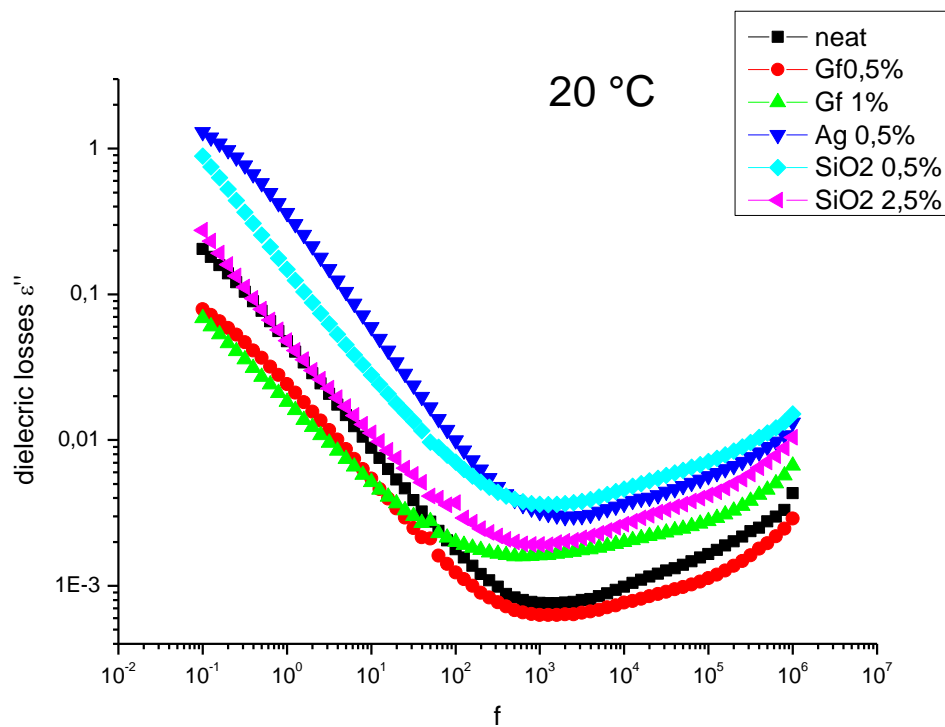


στους -50: έχοντας περάσει τη T_g δεν βλέπουμε ισχυρό σήμα του μηχανισμού A.



Όπου μέχρι στιγμής φαίνεται η παρουσία ενός δευτερευόντος μηχανισμού αλλά δεν έχουμε ορμητική είσοδο του κύριου μηχανισμού

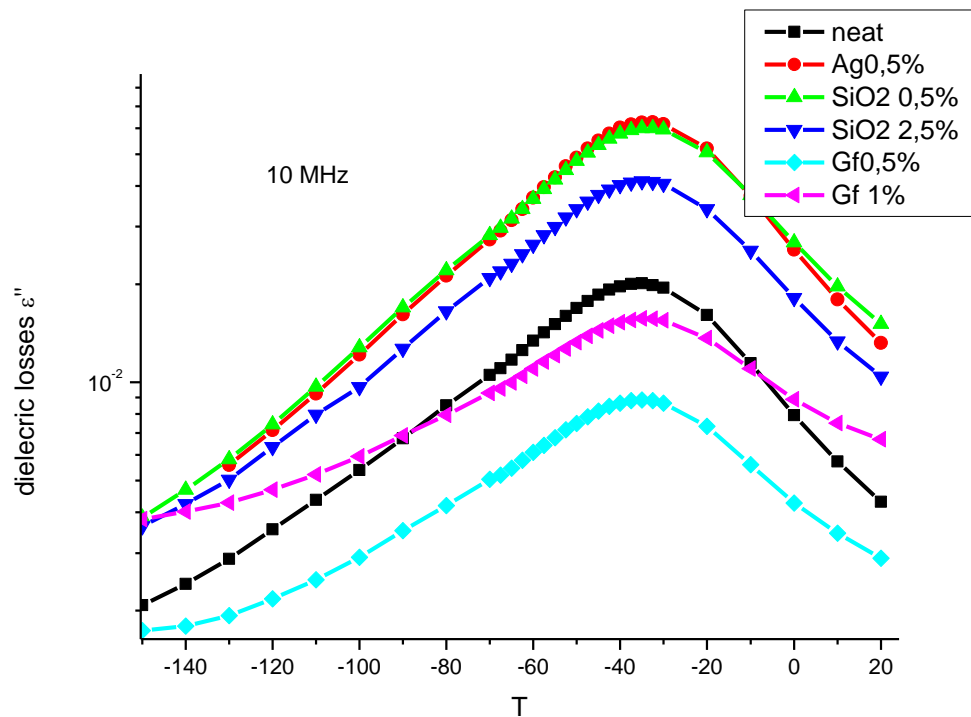
Και στους 20:



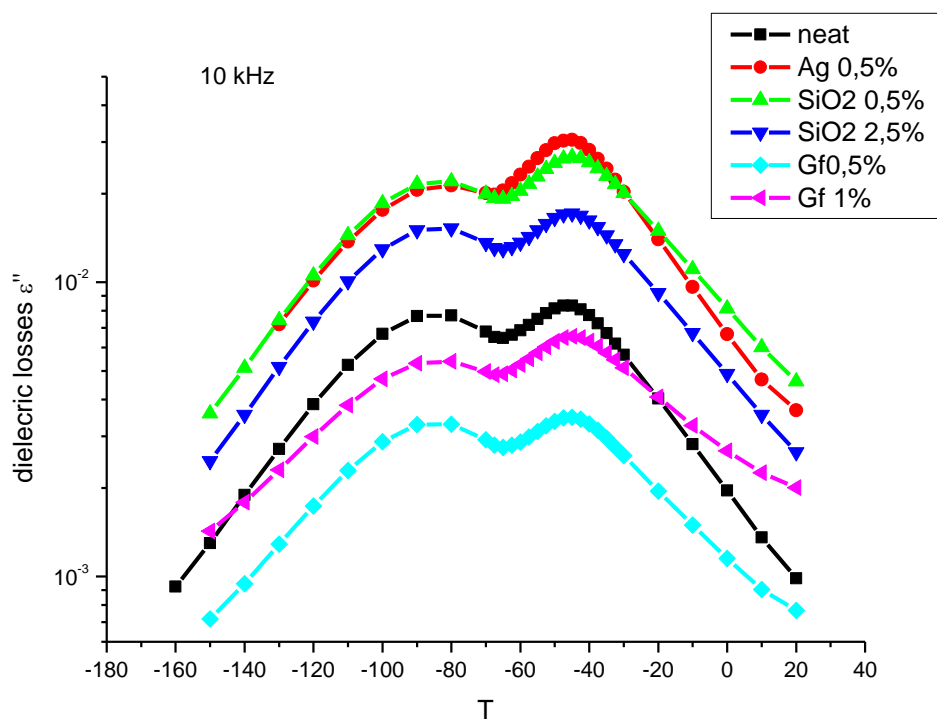
Όπου δεν έχουμε καθαρό σήμα του μηχανισμού Α.

Κεφάλαιο 3.3.2.2

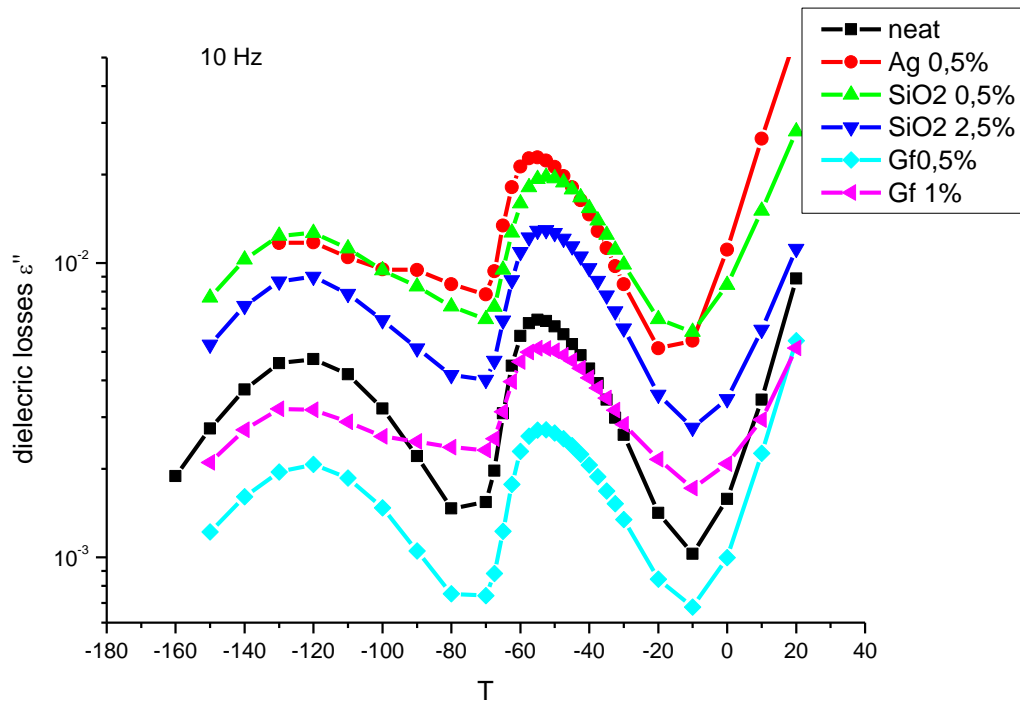
Προσπαθώντας να διακρίνουμε την παρουσία του μηχανισμού A δοκιμάσαμε μια ακόμα φόρμα μετρήσεων από ισόχρονες μετρήσεις για διαφορετικές τιμές της συχνότητας. Παραθέτουμε τα αποτελέσματα:



Όπου βλέπουμε πιο ξεκάθαρα τη παρουσία των μηχανισμών.



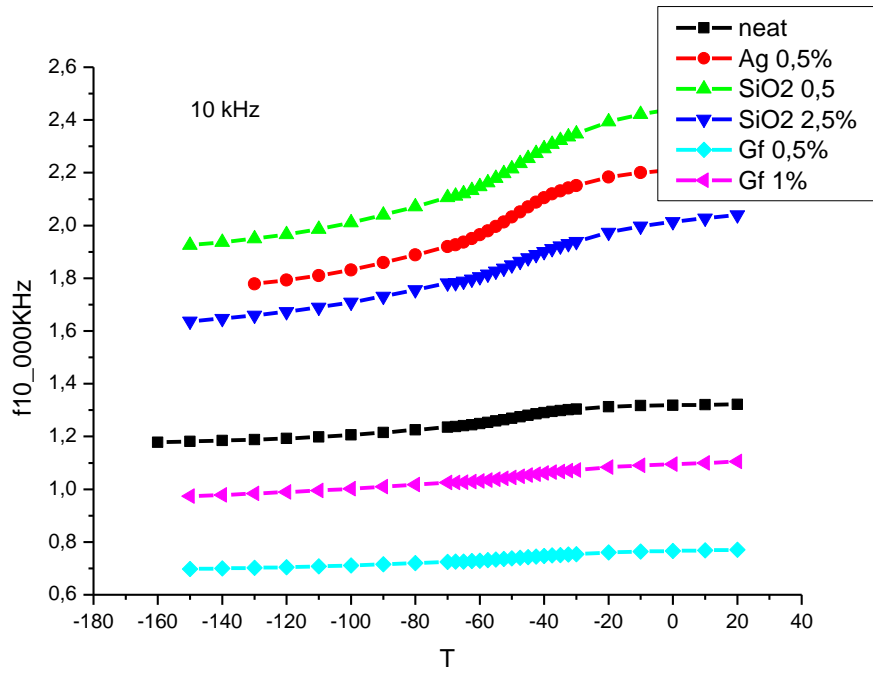
Ακόμα πιο καθαρά:



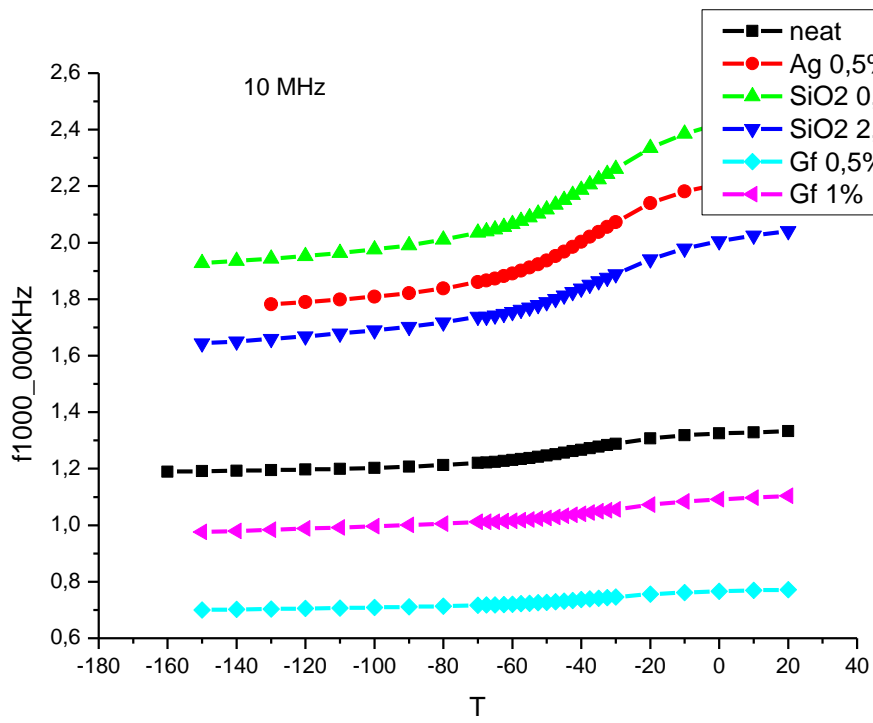
Από τα διαγράμματα παρατηρούμε πως δεν αλλάζει η θερμοκρασία σχεδόν για καμία κορυφή της συχνότητας

Όντως παρατηρήσαμε και τον μηχανισμό A φαίνεται στο συγκριτικό διάγραμμα που βρίσκεται στο εν λόγω κεφάλαιο για όλες τις τιμές της συχνότητας που φαίνεται η ύπαρξη πρωτογενούς και δευτερεύοντος μηχανισμού.

Ενώ στη συνέχεια προχωρήσαμε στα διαγράμματα ϵ' -T:



KαL



Copyright © 2017

Πουλάκης Αντώνιος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος, All rights reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.