



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε  
νανοδομημένα πολυμερικά υλικά

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Ν. ΡΑΥΤΟΠΟΥΛΟΣ  
ΦΥΣΙΚΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

*Επιβλέπων:*  
ΛΑΖΑΡΟΣ ΑΠΕΚΗΣ  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2011



# Ευχαριστίες

Για την εκπόνηση αυτής της διατριβής εργάστηκα στον Τομέα Φυσικής του ΕΜΠ, από τον Οκτώβριο του 2005 ως τον Μάιο του 2011. Καθ' όλη αυτή τη διάρκεια ήρθα σε επαφή με έναν σημαντικό αριθμό ανθρώπων που με τον έναν ή τον άλλο τρόπο επέδρασαν θετικά στην εξέλιξή μου ως επιστήμονα και ως άνθρωπο. Θα ήθελα να αναφερθώ σε αυτούς τους ανθρώπους, εκφράζοντας εκ των προτέρων τη συγνώμη μου σε όσους τυχόν, χωρίς πρόθεση, παρέλειψα.

Ευχαριστώ βαθύτατα...

...τον επιβλέποντά μου, καθηγητή Λάζαρο Απόκη, γιατί έδειξε εμπιστοσύνη προς το πρόσωπό μου, μου ανέθεσε αυτή τη διατριβή και την επέβλεψε με συνέπεια. Οι συμβουλές που μου έδωσε κατά τις μακρές συζητήσεις μας είναι για μένα σημαντική παρακαταθήκη.

...τα άλλα δύο μέλη της συμβουλευτικής μου επιτροπής, τον καθηγητή Πολύκαρπο Πίση και τον επίκουρο καθηγητή Βασίλη Πέογλο η συμβολή των οποίων σε αυτή τη διατριβή ήταν καθοριστική.

Ευχαριστώ και τα τρία μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής για όσα με δίδαξαν, με το λόγο και το παράδειγμά τους, εφόδια πολύτιμα για έναν νέο επιστήμονα και άνθρωπο. Τους ευχαριστώ γιατί μου έδωσαν τη δυνατότητα να συμμετάσχω σε ερευνητικά προγράμματα, τα οποία διέυρυναν τα ερευνητικά ενδιαφέροντά μου και μου εξασφάλισαν οικονομικούς πόρους για να ολοκληρώσω αυτή τη διατριβή. Τους ευχαριστώ, επίσης, για την ευκαιρία που μου έδωσαν να επισκεφθώ συνεργαζόμενα εργαστήρια στο εξωτερικό και να αποκομίσω εμπειρίες και γνώσεις.

...τον επίκουρο καθηγητή Απόστολο Κυρίτη γιατί η πόρτα του ήταν ανοιχτή κάθε φορά που χρειάστηκα τη βοήθειά του. Επίσης για την δυνατότητα να συμμετάσχω σε ερευνητικό πρόγραμμα στα πλαίσια ελληνοαμερικανικής συνεργασίας.

...τους μεταδιδακτορικούς ερευνητές Δρ. Άννα Σπανουδάκη, Δρ. Σωτηρία Κρυπωτού και Δρ. Ντάνιελ Φραγκαδάκη γιατί ήταν πάντα πρόθυμοι να μου μεταφέρουν την εμπειρία τους σχετικά με τις αρχές και την πράξη της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Την Δρ. Κρυπωτού ευχαριστώ επιπλέον για την κριτική ανάγνωση του πρώτου δοκιμίου αυτής της διατριβής και τις εύστοχες παρατηρήσεις της.

...τους συναδέλφους μου, με τους οποίους ξεκινήσαμε μαζί την πορεία του διδακτορικού, Δρ. Μάνο Λογκάκη, Δρ. Παναγιώτη Μαρουλά, Δρ. Χρήστο Πανδή και κο Ανδρέα Σταθόπουλο γιατί μοιραστήκαμε την ίδια τροχιά χωρίς ούτε μία στιγμή προστριβής. Τους νέους συναδέλφους κο Παναγιώτη Κλώνο και κο Άννα Παναγοπούλου

για τη στήριξή τους τον τελευταίο δύσκολο καιρό της συγγραφής της διατριβής. Ευχαριστώ όλους για τον όμορφο χρόνο που περάσαμε στο εργαστήριο αλλά και στα ταξίδια μας σε συνέδρια και ερευνητικές αποστολές.

... τα μέλη ΔΕΠ της ομάδας διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, ομότιμη καθηγήτρια Αμαλία Κώνστα, καθηγητή Κώστα Χριστοδουλίδη, αναπληρώτρια καθηγήτρια Δέσποινα Νταουκάκη και επίκουρη καθηγήτρια Πόπη Βάρτζελη-Νικακή γιατί έδειξαν ειλικρινές ενδιαφέρον για την πρόοδο αυτής της διατριβής.

... όλους τους παραπάνω γιατί όλοι μαζί αποτελέσαμε μια ομάδα που λειτουργούσε απρόσκοπτα, χάρη στην καλή συνεννόηση και κατανόηση μεταξύ μας, παρείχε κλίμα υγιές για την ανάπτυξη της επιστημονικής σκέψης και ευχάριστο για τη διάθεση όλων μας.

... την αναπληρώτρια καθηγήτρια του Πανεπιστημίου Αθηνών κα Αγγαία Βασιλικού-Ντόβα γιατί με εισήγαγε στη διηλεκτρική φασματοσκοπία όταν εκπόνθησα, υπό την καθοδήγησή της, την πτυχιακή μου εργασία και γιατί με έφερε σε επαφή με την ομάδα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του ΕΜΠ.

... τον καθηγητή Krzysztof Pielichowski και τον υποψήφιο διδάκτορα κο Bartłomiej Janowski (Πολυτεχνείο Κρακοβίας) για την παρασκευή των δοκιμίων που μελετήθηκαν σε αυτή τη διατριβή και για την άψογη μεταξύ μας συνεργασία.

... την Δρ. Agnieszka Leszynska (Πολυτεχνείο Κρακοβίας) και τον Δρ. Χρήστο Πανδή (ΕΜΠ) για την ανεκτίμητη βοήθεια στην μικροσκοπία ατομικής δύναμης και την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

... τους ερευνητές που με φιλοξένησαν στα εργαστήριά τους, Δρ. Doris Pospiech και Δρ. Saija Ptachek (Ινστιτούτο Έρευνας Πολυμερών, Δρέσδη, Γερμανία) καθηγητή Gamal Turky, καθηγητή Ahmed Ghoneim, Δρ. Mohammed El Nasharty (Εθνικό Ερευνητικό Κέντρο, Κάιρο, Αίγυπτος), καθηγητή Vladimir Gun'ko, Δρ. Anna Turova (Ινστιτούτο Χημείας Επιφανειών, Ακαδημία Επιστημών, Κίεβο, Ουκρανία), καθηγητή Yuri Savelyev, Δρ. Vsevolod Seron (Ινστιτούτο Μακρομοριακής Χημείας, Ακαδημία Επιστημών, Κίεβο, Ουκρανία). Ιδιαίτερος δε, ευχαριστώ τον καθηγητή Christoph Schick, τον Δρ. Albert Sargsyan και τον Δρ. Andreas Wurm (Πανεπιστήμιο Ρόστοκ, Γερμανία) που με εισήγαγαν στην τεχνική της θερμοδομετρίας με διαμόρφωση θερμοκρασίας.

... τους συναδέλφους στον Τομέα Φυσικής, τους οποίους έχω την τιμή να αποκαλώ φίλους, κο Νίκο Καραδημητρίου, Δρ. Ελισσαίο Σταύρου, κα Ευγενία Παναγιωτοπούλου, κο Χρήστο Μπουτόπουλο, κο Ανδρέα Τσιγγάνη, κο Γιώργο Ελευθερίου, κα Μαίρη Διακάκη και κο Νίκο Μαραγκό για την κοινή μας προσπάθεια να βελτιώσουμε τη θέση των υποψηφίων διδακτόρων στον Τομέα και το Ίδρυμα.

... τον νυν και τους πρώην διευθυντές του Τομέα Φυσικής, αναπληρωτές καθηγητές Ηλία Ζουμπούλη, Κων/νο Φαράκο, Ιωάννη Ράπτη και Κων/νο Παρασκευαΐδη αλλά και τον επίκουρο καθηγητή Μιχάλη Κόκκορη για την συνεργασία μας σε όσα θέματα διοικητικής ή οικονομικής φύσης προέκυπταν σχετικά με το σύνολο των υποψηφίων διδακτόρων.



...τους δασκάλους μου στα μαθήματα που παρακολούθησα στα πλαίσια του διδακτορικού, καθηγητή Γιώργο Κουτσούμπα και ερευνητές Δρ. Διονύση Μπονάτσο και Δρ. Κώστα Παπατριανταφύλλου για τις γνώσεις που με μεράκι μου έδωσαν.

...τους επικεφαλής των εκπαιδευτικών εργαστηρίων στα οποία συμμετείχα, κα Κασσιανή Μανωλάτου, Δρ. Σοφία Θύμη, Δρ. Θανάση Κόντο, Δρ. Άννα Σπανουδάκη, Δρ. Χαράλαμπο Ζαρκάδα και κο Ηλία Καρκάνη για την άφογη και απροβλημάτιστη συνεργασία.

...τους νέους επιστήμονες που δούλεψαν κοντά μου για την εκπόνηση της διπλωματικής ή μεταπτυχιακής εργασίας τους, κο Σάκη Πύρδα, κα Σταυρούλα Κοσμά, κο Κωνσταντίνο Κυριάκο, κο Λουκά Παπαθανασίου, κα Άννα Μαλάμου, κα Βασιλική Αλεξανδρούλου και κα Διονυσία Αραβοπούλου για την άφογη συνεργασία.

...τον Τομέα Φυσικής και τον Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας του ΕΜΠ για την υποτροφία που μου χορήγησαν κατά τα έτη 2007-2010.

...το εσωτερικό πρόγραμμα του ΕΜΠ για τη στήριξη της βασικής έρευνας “Λεύκιπος”, για την υποτροφία που μου χορήγησε κατά το έτος 2006.

...τους γονείς μου, Νίκο και Όρσα, για την στήριξη και την αγάπη τους, χωρίς την οποία η πορεία μου ως εδώ δεν θα είχε ξεκινήσει, πόσω μάλλον ολοκληρωθεί.

...τη σύντροφό μου Σωτηρία για την κατανόσή της, την στήριξη και την αγάπη της, που με βοήθησαν να ξεπεράσω άγχη και αγωνίες όλα τα χρόνια του διδακτορικού.

Κων/νος Ν. Ραυτόπουλος  
Αθήνα, Μάιος 2011



# Περιεχόμενα

Πρόλογος	vii
<b>1 Πολυμερή και νανοσύνθετα - Ιδιότητες</b>	<b>1</b>
1.1 Πολυμερή και νανοσύνθετα . . . . .	1
1.1.1 Πολυμερή . . . . .	1
1.1.2 Πολυουρεθάνες . . . . .	2
1.1.3 Σύνθετα και νανοσύνθετα υλικά . . . . .	4
1.1.4 Πολυεδρικά Ολιγομερικά Σιλσεσχιοζάνια, POSS . . . . .	5
1.2 Φυσικά φαινόμενα σε νανοσύνθετα πολυμερή . . . . .	6
1.2.1 Μοριακή κινητική - Υαλώδης μετάβαση . . . . .	6
1.2.2 Κρυστάλλωση πολυμερών . . . . .	13
1.2.3 Διαχωρισμός μικροφάσεων . . . . .	16
1.3 Σύνοψη - ερωτήματα . . . . .	19
<b>2 Αλληλεπίδραση ηλεκτρικού πεδίου και ύλης</b>	<b>21</b>
2.1 Πόλωση . . . . .	21
2.1.1 Μοντέλο ταλαντωτή . . . . .	22
2.1.2 Μοντέλο απλού χρόνου αποκατάστασης . . . . .	23
2.1.3 Κατανομή χρόνων αποκατάστασης - Εμπειρικά μοντέλα . . . . .	26
2.1.4 Διαγράμματα Cole-Cole . . . . .	28
2.2 Ηλεκτρική αγωγιμότητα . . . . .	28
2.3 Διηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού σε ευρεία ζώνη συχνοτήτων . . . . .	29
<b>3 Πειραματικές Τεχνικές</b>	<b>31</b>
3.1 Μορφολογία . . . . .	31
3.1.1 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης, AFM . . . . .	31
3.1.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM . . . . .	32
3.1.3 Οι πειραματικές διατάξεις . . . . .	33
3.2 Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης . . . . .	34
3.2.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, DSC . . . . .	34
3.2.2 . . . με διαμόρφωση θερμοκρασίας, MDSC . . . . .	38
3.2.3 Οι πειραματικές διατάξεις . . . . .	40
3.3 Διηλεκτρικές μέθοδοι . . . . .	40
3.3.1 Θερμικώς διεγερόμενα ρεύματα αποπόλωσης . . . . .	40
3.3.2 Φασματοσκοπία διηλεκτρικής αποκατάστασης, DRS . . . . .	42
3.3.3 Οι πειραματικές διατάξεις . . . . .	43

<b>4</b>	<b>Σύνθεση των Υλικών - Μορφολογία</b>	<b>45</b>
4.1	Σύνθεση των υλικών . . . . .	46
4.2	Μορφολογία . . . . .	47
4.2.1	Σκέδαση ακτίνων X μεγάλων γωνιών, WAXS . . . . .	47
4.2.2	Μικροσκοπία ατομικής δύναμης, AFM . . . . .	48
4.2.3	Μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων, SEM . . . . .	52
4.3	Ανακεφαλαίωση - συμπεράσματα . . . . .	52
<b>5</b>	<b>Πολυμερικές μήτρες</b>	<b>55</b>
5.1	Θερμική συμπεριφορά . . . . .	55
5.1.1	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας, MDSC . . . . .	55
5.2	Μοριακή κινητική . . . . .	58
5.2.1	Θερμικώς διεγερόμενα ρεύματα αποπόλωσης, TSDC . . . . .	58
5.2.2	Φασματοσκοπία διηλεκτρικής αποκατάστασης, DRS . . . . .	61
5.3	Ανακεφαλαίωση - συμπεράσματα . . . . .	77
<b>6</b>	<b>Νανოსύνθετα με εγκλείσματα PHIPOSS</b>	<b>79</b>
6.1	Θερμική συμπεριφορά . . . . .	79
6.1.1	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, DSC . . . . .	79
6.1.2	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας, MDSC . . . . .	81
6.2	Μοριακή κινητική . . . . .	87
6.2.1	Θερμικώς διεγερόμενα ρεύματα αποπόλωσης, TSDC . . . . .	87
6.2.2	Φασματοσκοπία διηλεκτρικής αποκατάστασης, DRS . . . . .	90
6.3	Ανακεφαλαίωση - συμπεράσματα . . . . .	107
<b>7</b>	<b>Νανοςύνθετα με εγκλείσματα DIAPOSS</b>	<b>113</b>
7.1	Θερμική συμπεριφορά . . . . .	113
7.1.1	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας, MDSC . . . . .	113
7.2	Μοριακή κινητική . . . . .	118
7.2.1	Θερμικώς διεγερόμενα ρεύματα αποπόλωσης, TSDC . . . . .	118
7.2.2	Φασματοσκοπία διηλεκτρικής αποκατάστασης, DRS . . . . .	120
7.3	Ανακεφαλαίωση - συμπεράσματα . . . . .	134
<b>8</b>	<b>Συμπεράσματα</b>	<b>137</b>
	<b>Περίληψη</b>	<b>143</b>
	<b>Summary</b>	<b>147</b>

# Πρόλογος

Ένα μεγάλο μέρος των υλικών που βρίσκονται σε χρήση σήμερα, αλλά και παλαιότερα, βρίσκονται στην υγρή κατάσταση ή είναι άμορφα υλικά. Παρ όλη την χρήση τους, αλλά και του μεγάλου αριθμού μελετών στο παρελθόν, πολλά ερωτήματα παραμένουν αναπάντητα σχετικά με τις ιδιότητες της άμορφης ύλης, του τρόπου με τον οποίο αυτή οργανώνεται και του τρόπου με τον οποίο αλληλεπιδρά με το περιβάλλον της. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε ότι η πιο χαρακτηριστική ιδιότητά της, η υαλώδης μετάβαση έγινε αντικείμενο έρευνας μετά την ανακάλυψη της ραδιενέργειας [1] ενώ ακόμα δεν υπάρχει ολοκληρωμένη, κοινά αποδεκτή θεωρία που να περιγράφει πλήρως το βασικότερο φαινόμενο που σχετίζεται με την άμορφη ύλη, την υαλώδη μετάβαση.

Η μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων της άμορφης ύλης και ιδιαιτέρως των πολυμερών υλικών είναι ένα από τα πιο ενεργά πεδία της επιστήμης των υλικών. Η βασική έρευνα κατευθύνεται προς την κατανόηση των βασικών αρχών που διέπουν τις ιδιότητες των πολυμερών. Από την άλλη, ο στόχος του σχεδιασμού νέων τεχνολογικών υλικών πιο αποδοτικών, πιο οικονομικών, πιο φιλικών στο περιβάλλον καθοδηγεί την εφαρμοσμένη έρευνα. Και οι δύο αυτές κατευθύνσεις μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή γνώσης και υλικών που θα βρουν εφαρμογή στο μέλλον.

Η διαθεσιμότητα υλικών με συγκεκριμένες φυσικές, χημικές και τεχνικές λειτουργίες έχει χαρακτηρίσει σε μεγάλο βαθμό τον τεχνικό πολιτισμό [2]. Πραγματικά, οι ιστορικοί κατηγοριοποιούν τις προϊστορικές περιόδους με βάση το κυρίαρχο υλικό χρήσης, δίνοντας διαδοχικά τις ονομασίες *εποχή του λίθου, του χαλκού ή του σιδήρου*. Το δεύτερο μισό του 20<sup>ου</sup> αιώνα χαρακτηρίστηκε από σημαντική πρόοδο στη γνώση και την ικανότητα της επιστημονικής κοινότητας να παράγει νέα υλικά [3]. Η πρόοδος αυτή συντελέστηκε στο πλαίσιο της ισχυρά αμφίδρομης σχέσης της επιστήμης με την τεχνολογία, καθώς η πρώτη κατευθύνθηκε αλλά και έδωσε έναυσμα για την ανάπτυξη νέων εφαρμογών στη δεύτερη. Η οργανική χημεία έπαιξε σημαντικό ρόλο σε αυτή την πορεία με την ανάπτυξη των πολυμερών υλικών. Οι χημικές ιδιότητες του άνθρακα, σε συνδυασμό με την διαθεσιμότητα και το μικρό κόστος των πρώτων υλών, έδωσαν την δυνατότητα παρασκευής υλικών με ιδιαίτερες ιδιότητες που αποδείχθηκαν χρήσιμες λύσεις για τις εφαρμογές.

Οι *πολυουρεθάνες*, που θα μελετηθούν σε αυτή τη διατριβή, είναι μία κλάση πολυμερικών υλικών των οποίων η χημεία επιτρέπει σε μεγάλο βαθμό την διαμόρφωση των φυσικών ιδιοτήτων τους. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται για την παραγωγή εύκαμπτων ινών, υφασμάτων ή αφρών αλλά και άκαμπτων πλαστικών μερών. Επίσης, χάρη στην βιοσυμβατότητά τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν, υπό προϋποθέσεις, και στην ιατρική τεχνολογία. Το ενδιαφέρον που παρουσιάζουν και οι ιδιαίτερες ιδιότητές τους οφείλονται στο γεγονός ότι πρόκειται για ένα ενδογενώς διφασικό συμπολυμερές αποτελούμενο από μία εύκαμπτη συνιστώσα (μαλακή φάση), υπεύθυνη για την ελαστικότητα και μία άκαμπτη συνιστώσα (σκληρή φάση), υπεύθυνη για την αντοχή τους.

Η ιδέα του συνδυασμού υλικών για την βελτίωση της απόδοσης των ήδη υπαρχόντων ή την απόδοση σε αυτά νέων ιδιοτήτων δεν είναι καινούρια. Ωστόσο, με την ενσωμάτωση σωματιδίων με μέγεθος της τάξης των 1 – 100 nm, προς σχηματισμό των λεγόμενων νανοσύνθετων υλικών, ασχολείται η επιστήμη των υλικών τις τελευταίες λίγες δεκαετίες. Η λογική πίσω από αυτή την προσέγγιση είναι ότι η συρρίκνωση των δομικών μονάδων των σύνθετων υλικών αυξάνει την επιφάνεια αλληλεπίδρασης για δεδομένο όγκο και κατά συνέπεια την *συνέργεια* μεταξύ των συστατικών. Με αυτόν τον τρόπο, οι επιθυμητές ιδιότητες επιτυγχάνονται με μικρότερη ποσότητα σωματιδίων. Προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή *συνέργεια* είναι απαραίτητη η καλή διασπορά των νανοσωματιδίων ή ακόμα και η στοχευμένη τοποθέτησή τους σε συγκεκριμένες θέσεις του βασικού υλικού. Για αυτό το σκοπό έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές όπως η επί τόπου παρασκευή των νανοσωματιδίων, η χημική τους τροποποίηση ώστε να είναι άμεσα διαλυτά στο υλικό στο οποίο ενσωματώνονται κ.α. Μία σύγχρονη προσέγγιση είναι η χημική τροποποίηση των νανοσωματιδίων με τέτοιον τρόπο ώστε να περιλαμβάνουν δραστικές ομάδες. Αυτό επιτρέπει πρακτικά την ενσωμάτωση του σωματιδίου στην χημική δομή του βασικού υλικού σε επιλεγμένες θέσεις. Η προσέγγιση αυτή είναι γνωστή και ως προσέγγιση των νανοδομικών μονάδων (nanobuilding blocks). Ιδανικά νανοσωματίδια για χρήση σε αυτή την προσέγγιση αποδείχθηκαν τα πολυεδρικά ολιγομερικά σιλσεσκιοξάνια (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, POSS) που είναι τα μικρότερα δυνατά σωματίδια πυριτίας.

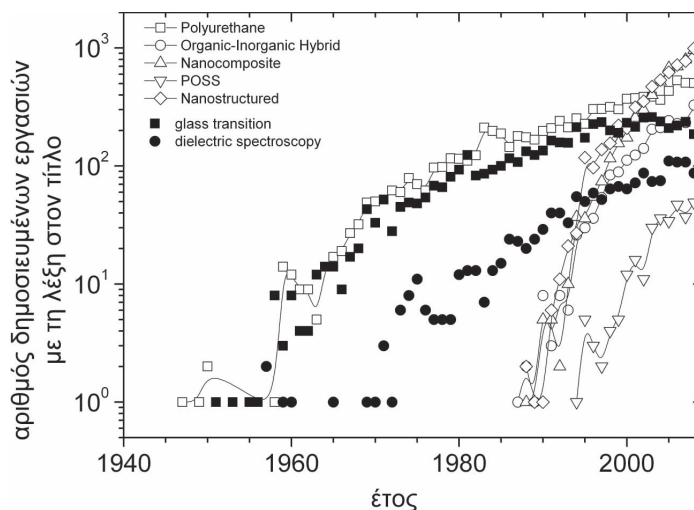
Στο σχήμα 1 προσπαθούμε να απεικονίσουμε την εξέλιξη του ενδιαφέροντος της επιστημονικής κοινότητας για τα θέματα με τα οποία ασχολείται αυτή η διατριβή. Σαν μέτρο αυτού του ενδιαφέροντος επιλέχθηκε ο αριθμός εργασιών που έχουν δημοσιευθεί στις πηγές που παρακολουθούνται από το ISI Web of Knowledge και περιέχουν στον τίτλο τους τον εκάστοτε όρο αναζήτησης που φαίνεται στο υπόμνημα του σχήματος 1. Θα θέλαμε να συμπεριλάβουμε και όρους όπως *σύνθετα υλικά* και *πολυμερή*, όμως αντιμετώπισαμε δυσκολία καθ' ότι με τα σύνθετα υλικά ασχολείται ο κόσμος της επιστήμης και της μηχανικής<sup>1</sup> πολύ πριν αναπτυχθεί η έννοια της επιστημονικής δημοσίευσης, ενώ τα άρθρα με τον όρο *polymer*, στον τίτλο τους, ξεπερνούν κατά πολύ τα 100.000, αριθμό όριο για την εξαγωγή στατιστικών από την διαδικτυακή υπηρεσία που χρησιμοποιήσαμε.

Παρατηρούμε ότι τα νανοσύνθετα, νανοδομημένα και οργανικά-ανόργανα υβριδικά υλικά φαίνεται να απασχολούν την επιστημονική κοινότητα τις τελευταίες τρεις δεκαετίες. Τη στροφή της επιστήμης, προς αυτές τις κατηγορίες υλικών προκάλεσε αφ' ενός μεν η ανάγκη για νέα υλικά με ιδιότητες καλά σχεδιασμένες για τις διάφορες εφαρμογές της τεχνολογίας, αφ' ετέρου δε η δυνατότητα παραγωγής νανοσωματιδίων που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως εγκλείσματα. Το ενδιαφέρον της επιστήμης για αυτές τις κατηγορίες υλικών, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 1, παρουσιάζει ραγδαία αύξηση μέχρι το δεύτερο μισό της δεκαετίας του 1990 ενώ διαρκώς αυξανόμενο βγαίνει και μέχρι τις μέρες μας. Τα σωματίδια POSS εμφανίζονται στη βιβλιογραφία στο δεύτερο μισό της δεκαετίας του 1990, και έκτοτε το ενδιαφέρον για αυτά βγαίνει διαρκώς αυξανόμενο.

Εξ' άλλου, η πολυουρεθάνη φαίνεται να είναι ένα υλικό που αναφέρεται στις επιστημονικές εργασίες ήδη από την δεκαετία του 40, μια εποχή που οριακά βρίσκεται στην περίοδο που καλύπτουν οι ηλεκτρονικές βάσεις δεδομένων επιστημονικών δημοσιεύσεων ενώ το ενδιαφέρον, και εδώ, συνεχώς αυξάνει.

Η βασική ιδιότητα της άμορφης ύλης, η *υαλώδης μετάβαση*, απασχολεί την επιστη-

<sup>1</sup> Με όποιον τρόπο και αν αποκλήθηκαν ανά τους αιώνες αυτοί που αναρωτήθηκαν για τις πρώτες αρχές των πραγμάτων και όσοι φρόντισαν για την αποδοτικότερη αξιοποίηση των ανθρώπινων και φυσικών πόρων



Σχήμα 1: Αριθμός δημοσιευμένων εργασιών ανά έτος, με εμφάνιση στον τίτλο τους επιλεγμένων όρων που σχετίζονται με αυτή τη διατριβή. Δεδομένα από [www.ISIknowledge.com](http://www.ISIknowledge.com)

μονική κοινότητα ήδη από πολύ παλιά και όχι άδικα, καθώς καθορίζει σε μεγάλο βαθμό όλες τις άλλες φυσικές ιδιότητες των υάλων και των πολυμερών. Πίσω από τον φαινομενικά απλό αυτό όρο κρύβεται η έννοια της *μοριακής δυναμικής*, για τη μελέτη της οποίας ισχυρό και ευρέως χρησιμοποιούμενο εργαλείο αποτελεί, από τη δεκαετία του 1970, η *διηλεκτρική φασματοσκοπία*.

Αυτή η διατριβή θα ασχοληθεί με νανοδομημένα υλικά, με μήτρα μια κοινή πολυουρεθάνη και εγκλεισμάτα POSS προσδεδεμένα στην αλυσίδα της. Τέτοιου είδους συστήματα έχουν προταθεί για χρήση σε βιοιατρικές εφαρμογές και ως επιστρώσεις ανθεκτικές στη φλόγα. Το ενδιαφέρον σε αυτά τα υλικά είναι ότι, όπως αναφέραμε προηγουμένως, η ίδια η πολυμερική μήτρα είναι ένα διαφασικό υλικό με ιδιότητες εξαρτώμενες από τη χημική δομή της αλλά και την τελική της μορφολογία. Συνεπώς τα νανοσωματίδια μπορεί να επιδρούν στη μήτρα σε διαφορετικά επίπεδα, μεταβάλλοντας την μορφολογία, τη μοριακή δυναμική της αλλά και την θερμική σταθερότητά της, ενώ παράλληλα κάθε μία από αυτές τις ιδιότητες μπορεί να επιδρά έμμεσα στις υπόλοιπες. Σε αυτή την εργασία προσπαθούμε να κατανοήσουμε τον τρόπο με τον οποίο τα σωματίδια POSS επηρεάζουν

- την μοριακή δυναμική, όπου θα δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στην υαλώδη μετάβαση και την κινητικότητα που σχετίζεται με κινήσεις μικρών τμημάτων της αλυσίδας (δευτερεύοντες μηχανισμοί)
- τον διαχωρισμό μικροφάσεων, το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των πολυουρεθάνων που τους δίνει μερικές από τις χαρακτηριστικές τους ιδιότητες
- την κρυσταλλικότητα της μαλακής φάσης.

καθώς και την όποια επίδραση κάθε ιδιότητας στις άλλες.

Η μελέτη θα γίνει με ανεξάρτητες παραμέτρους

- Το μήκος της αλυσίδας (μοριακό βάρος) της μαλακής φάσης

- Τη συγκέντρωση των POSS στο τελικό υλικό
- Τον χημικό τρόπο με τον οποίο τα σωματίδια προσδένονται στην πολυμερική αλυσίδα.

Οι πειραματικές μέθοδοι που θα αξιοποιηθούν για την μελέτη θα είναι

- η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (atomic force microscopy, AFM) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (scanning electron microscopy, SEM) για τη μελέτη της μικρομορφολογίας.
- η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, (Differential Scanning Calorimetry, DSC), για τη μέτρηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης και τη μελέτη της κρυσταλλικότητας. Η πιο καινούρια μέθοδος της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας (Modulated DSC, MDSC) εφαρμόστηκε για πιο λεπτομερή μελέτη των ως άνω φαινομένων αλλά και του διαχωρισμού μικροφάσεων.
- τα θερμικώς διεγχειρόμενα ρεύματα αποπόλωσης, (Thermally Stimulated Depolarization Currents, TSDC) για την μελέτη των τοπικών μηχανισμών αποκατάστασης, του συνεργασιακού  $\alpha$  που σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση και του διεπιφανειακού μηχανισμού Maxwell Wagner Sillars, που θα δώσει έμμεση πληροφορία για τη μορφολογία και το διαχωρισμό μικροφάσεων των υλικών.
- η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Αποκατάστασης (Dielectric Relaxation Spectroscopy, DRS) για τη μελέτη της δυναμικής υαλώδους μετάβασης και των τοπικών μηχανισμών μοριακής κινητικότητας.

Η εργασία τούτη εκπονήθηκε στον Τομέα Φυσικής του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την καθοδήγηση των κ.κ. Λάζαρου Απέκη, Καθηγητή και κύριου επιβλέποντα, Πολύκαρπου Πίσση, Καθηγητή και Βασιλείου Πέογλου, Επίκουρου Καθηγητή. Όλα τα υπό μελέτη υλικά παρασκευάστηκαν, στα πλαίσια ερευνητικής συνεργασίας, από το Εργαστήριο Πολυμερών του Πολυτεχνείου της Κρακοβίας, (Πολωνία) από τον Δρ. Bartłomiej Janowski, υπό την καθοδήγηση του καθηγητή Krzysztof Pielichowski.

## Δομή της εργασίας

Στο πρώτο κεφάλαιο της διατριβής δίνουμε σαφείς ορισμούς των εννοιών που θα χρησιμοποιηθούν παρακάτω στην εργασία και θα αναφερθούμε σύντομα στις ιδιαίτερες ιδιότητες των πολυμερικών υλικών και πως αυτές μεταβάλλονται με την προσθήκη νανοσωματιδίων, όπως αυτές είναι γνωστές από τη βιβλιογραφία. Θα επιμείνουμε περισσότερο στις ιδιότητες των πολυουρεθανών με έμφαση στην υαλώδη μετάβαση και τον διαχωρισμό μικροφάσεων.

Ο τρόπος με τον οποίο αντικατοπτρίζεται η μοριακή κινητική και οι κινήσεις φορτίων μεγάλης κλίμακας στις διηλεκτρικές ιδιότητες της ύλης είναι το αντικείμενο του δεύτερου κεφαλαίου. Στο ίδιο κεφάλαιο εισάγεται η έννοια του χρόνου αποκατάστασης και της εξάρτησής του από τη θερμοκρασία.

Οι τεχνικές που χρησιμοποιήσαμε στη μελέτη μας περιγράφονται στο τρίτο κεφάλαιο. Αυτό ξεκινά με μια επισκόπηση της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Οι τεχνικές της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και των θερμορευμάτων αποπόλωσης που χρησιμοποιήθηκαν ευρέως είναι καλά τεκμηριωμένες στην ελληνική και ξενόγλωσση βιβλιογραφία. Για λόγους πληρότητας όμως



θα τις περιγράψουμε σύντομα στο τρίτο κεφάλαιο. Στο ίδιο κεφάλαιο θα αναφερθούμε στις θερμικές τεχνικές, επιμένοντας περισσότερο στη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας που είναι μια σχετικά καινούρια τεχνική, ελάχιστα χρησιμοποιημένη στον ελληνικό χώρο και με έλλειψη ελληνικής βιβλιογραφίας.

Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφεται η παρασκευή των υλικών και ο πρώτος μορφολογικός τους χαρακτηρισμός, όπως προέκυψε από τη δουλειά της ομάδας του Πολυτεχνείου της Κρακοβίας με σκέδαση ακτίνων X μεγάλων γωνιών (Wide Angle X-ray Scattering, WAXS). Η περιγραφή της μορφολογίας συμπληρώνεται με δική μας δουλειά με απεικονίσεις Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης και, εν μέρει, Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης.

Οι πολυουρεθάνες, ακόμα και σε καθαρή μορφή είναι σύνθετα συστήματα με ιδιότητες που σχετίζονται ισχυρά με την χημική σύσταση και τη μορφολογία τους. Γιαυτό το λόγο, πριν προχωρήσουμε στη μελέτη της επίδρασης των σωματιδίων POSS στη μοριακή κινητική, κρίναμε σκόπιμο να μελετήσουμε με λεπτομέρεια την μοριακή κινητική και την κρυσταλλικότητα της μαλακής φάσης των πολυουρεθανών σε σύγκριση με αυτές των μακροδιολών που χρησιμοποιήθηκαν ως μαλακά τμήματα. Αυτή η μελέτη είναι το αντικείμενο του πέμπτου κεφαλαίου. Στο ίδιο, παρουσιάζεται και η ιδέα της απεικόνισης των διηλεκτρικών αποτελεσμάτων με διηλεκτρικούς χάρτες.

Στο έκτο κεφάλαιο μελετάται η επίδραση των σωματιδίων POSS στις πολυμερικές μήτρες όταν προσδένονται στα σκληρά τμήματα με ουρεθανικό δεσμό. Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης με Διαμόρφωση Θερμοκρασίας χρησιμοποιείται για την μελέτη της υαλώδους μετάβασης της μαλακής φάσης, της κρυστάλλωσης αυτής όπου αυτή είναι εφικτή και του διαχωρισμού μικροφάσεων. Η υαλώδης μετάβαση της σκληρής μικροφάσης παρατηρείται χάρη στις δυνατότητες της MDSC και γίνεται μια πολύ σύντομη συζήτηση σχετικά με αυτήν χωρίς όμως να προχωρήσουμε σε εξαγωγή ποσοτικών συμπερασμάτων, καθώς κάτι τέτοιο είναι εκτός του σκοπού αυτής της διατριβής. Η δυναμική υαλώδης μετάβαση και οι δευτερεύοντες μηχανισμοί της μαλακής φάσης μελετώνται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια με τις διηλεκτρικές τεχνικές.

Στο έβδομο κεφάλαιο μελετάται η επίδραση των POSS όταν προσδένονται με ουρικό δεσμό με παρόμοια δομή με το προηγούμενο κεφάλαιο.

Τα αποτελέσματα της διατριβής συγκεντρώνονται στο καταληκτικό όγδοο κεφάλαιο με μια κριτική σύγκρισή τους και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.



# Κεφάλαιο 1

## Πολυμερή και νανοσύνθετα - Ιδιότητες

Στο αρχικό κεφάλαιο της διατριβής θα εντάξουμε τα υπό μελέτη υλικά στο γενικότερο πλαίσιο της φυσικής των πολυμερικών σύνθετων υλικών, θα παρουσιάσουμε τις ιδιότητές τους και θα αναφερθούμε σύντομα στις εφαρμογές τους. Θα περιγραφούν τα φυσικά φαινόμενα που θα μελετηθούν στη συνέχεια και ο τρόπος με τον οποίο η εισαγωγή νανοσωματιδίων στο υλικό μπορεί να τα επηρεάσει. Στο τέλος του κεφαλαίου θα διατυπώσουμε τα ερωτήματα με τα οποία θα ασχοληθεί αυτή η διατριβή.

### 1.1 Πολυμερή και νανοσύνθετα

#### 1.1.1 Πολυμερή

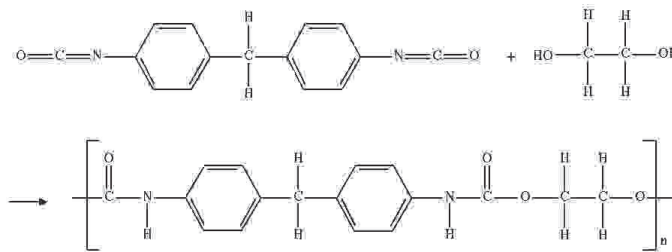
Κατά IUPAC [4], μακρομόριο ή πολυμερικό μόριο καλείται ένα μόριο με μεγάλη σχετική μοριακή μάζα, η δομή του οποίου προκύπτει από πολλαπλή επανάληψη μονάδων που προκύπτουν από μόρια σχετικά μικρής μοριακής μάζας. Θεωρείται δε ότι ένα μόριο έχει μεγάλη σχετική μοριακή μάζα, αν η προσθήκη ή η αφαίρεση μιας από τις μονάδες του έχει αμελητέο αποτέλεσμα στις μοριακές του ιδιότητες, αν και ο ορισμός αυτός αποτυγχάνει σε συγκεκριμένα μακρομόρια που οι ιδιότητες τους εξαρτώνται ισχυρά από τις λεπτομέρειες στη δομή τους. Αν μέρος ή και όλο το μόριο έχει τις ως άνω ιδιότητες, καλείται μακρομοριακό, πολυμερικό ή μπορεί να δεχθεί των όρο πολυμερές ως επίθετο.

Οι ουσίες που αποτελούνται από μακρομόρια καλούνται *πολυμερή*.

Ένα μόριο που μπορεί να πολυμεριστεί και να συμμετάσχει στις δομικές μονάδες του μακρομορίου καλείται μονομερές. Ένα μακρομόριο το οποίο αποτελείται από μόνο ένα είδος πολυμερών καλείται ομοπολυμερές. Αν το μακρομόριο αποτελείται από περισσότερα από ένα είδη μονομερών καλείται συμπολυμερές.

Τα συμπολυμερή μπορεί να είναι:

- τυχαία (random) αν τα είδη των μονομερών έχουν τυχαίες θέσεις, δηλαδή το είδος του μονομερούς σε μία θέση δεν εξαρτάται από το είδος των διπλανών. (κατανομή Bernoulli)
- στατιστικά (statistical) αν τα είδη των μονομερών καταλαμβάνουν τις θέσεις τους υπακούοντας σε στατιστικούς νόμους.



Σχήμα 1.1: Αντίδραση σχηματισμού ουρεθανικού δεσμού.

- εναλλασσόμενα (alternating) αν αποτελείται από δύο είδη μονομερών που εναλλάσσονται ένα προς ένα.
- περιοδικά (periodic) αν αποτελείται από περισσότερα από δύο είδη μονομερών σε περιοδική διάταξη.
- κατά συστάδες (block copolymer) αν αποτελείται από επαναλαμβανόμενες συστάδες οι οποίες αποτελούνται από πολλές δομικές μονάδες και έχουν μεταξύ τους διαφορετικές ιδιότητες.

Μέχρι στιγμής έχουμε κάνει σιωπηρά την υπόθεση ότι η δομή του μακρομορίου είναι γραμμική. Ωστόσο και άλλες γεωμετρίες είναι δυνατές. Μια ευθύγραμμη αλυσίδα μπορεί να έχει διακλαδώσεις με ιδιότητες διαφορετικές από αυτήν. Το προκύπτων υλικό καλείται εμφολιασμένο πολυμερές (graft polymer). Οι αλυσίδες μπορεί να συνδέονται με τις διπλάνες με χημικούς δεσμούς, οπότε προκύπτουν πολυμερικά δίκτυα (polymeric networks). Μια άλλη τοπολογία μπορεί να προκύψει με πολυμερισμό κατάλληλων μονομερών (συνήθως με τρεις ενεργές ομάδες) προς μία διακλαδισμένη δομή που μπορεί να είναι τέλεια (δενδριμερή, dendrimers) ή μη τέλεια (υπερδιακλαδωμένα πολυμερή, hyperbranched polymers).

### 1.1.2 Πολυουρεθάνες

Οι πολυουρεθάνες συγκροτούν μια κλάση πολυμερικών υλικών με ιδιαίζοντα πλουραλισμό στις χημικές και φυσικές ιδιότητές τους. Πολυουρεθάνη φτιάχτηκε για πρώτη φορά από τους Otto Bayer και συνεργάτες, το 1937, στο Leverkusen της Γερμανίας. Η πρώτη σύνθεση έγινε σε βιομηχανικό περιβάλλον και σε μια προσπάθεια να δημιουργηθεί ένα νέο υλικό με ιδιότητες παρόμοιες με το πολυαμίδιο (Nylon) χωρίς να παραβιαστούν οι ευρεσιτεχνίες του Carothers [5].

Οι πολυουρεθάνες οφείλουν τις ιδιαίτερες ιδιότητές τους στην χημική τους δομή που τις καθιστά πρακτικά υλικό δύο συνιστωσών. “Καρδιά” αυτής της δομής αποτελεί ο λεγόμενος ουρεθανικός δεσμός, ο οποίος συνάπτεται μεταξύ ενός υδροξυλίου και μιας κυανικής ομάδας, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1. Ο πολυμερισμός επιτυγχάνεται με αντίδραση μορίων που φέρουν τουλάχιστον δύο ομάδες υδροξυλίων (διόλες ή πολυόλες) και μορίων που φέρουν τουλάχιστον δύο κυανικές ομάδες (-NCO) (δισοκυανικό ή πολυισοκυανικό). Βεβαίως, η αλυσίδα μπορεί να τερματίζεται, σε περίπτωση που αυτό είναι επιθυμητό, με την χρήση μιας αλκοόλης ή κυανικού με μονή δραστηριότητα. Αντιδραστήρια μικρού μοριακού βάρους δίνουν μεγάλη πυκνότητα ουρεθανικών δεσμών, των οποίων οι ομάδες -NH- και -CO- συνάπτουν δεσμούς υδρογόνου καταλήγοντας σε υλικά με υψηλή κρυσταλλικότητα και σκληρότητα, καθώς και χαμηλή διαλυτότητα σε κοινούς

διαλύτες. Η χρήση διολών μεγάλου μοριακού βάρους (μακροδιολών) δίνει υλικά με μεγάλη ελαστικότητα.

Η πιο σύνθηης κατηγορία πολυουρεθανών είναι οι λεγόμενες τμηματικές. Για να παρασκευαστούν, μία εύκαμπτη μακρομοριακή αλυσίδα, με μοριακό βάρος της τάξης των λίγων χιλιάδων, με υδροξύλια (-OH) στα άκρα της, η λεγόμενη *μακροδιόλη* αντιδρά με τις κυανικές ομάδες ενός δισοκυανικού φτιάχνοντας τον ουρεθανικό δεσμό. Η αλυσίδα συνεχίζεται είτε με προσάρτηση μίας ακόμα μακροδιόλης από το ελεύθερο άκρο του δισοκυανικού, είτε με τη σύνδεσή του με ακόμα ένα δισοκυανικό μέσω μιας μικρής και δύσκαμπτης διόλης, κοινώς γνωστής και ως *επεκτατής αλυσίδας (chain extender, CE)*.

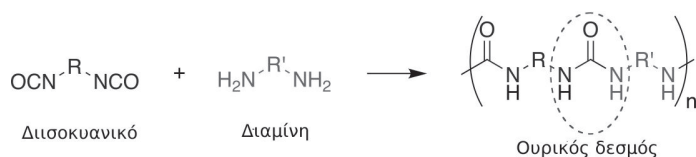
Τα τμήματα της τελικής πολυμερικής αλυσίδας που προέρχονται από την μακροδιόλη είναι γνωστά ως *“μαλακά τμήματα”* (soft segments) ενώ οι αλληλουχίες δισοκυανικού - επεκτατή αλυσίδας είναι γνωστές ως *“σκληρά τμήματα”* (hard segments). Τα δύο είδη τμημάτων είναι κατά κανόνα μη διαλυτά μεταξύ τους και έτσι η τελική μορφολογία των πολυουρεθανών είναι μία εύκαμπτη φάση πλούσια σε μαλακά κομμάτια που καλείται *“μαλακή φάση”* (soft phase) μέσα στην οποία βρίσκονται δομές πλούσιες σε σκληρά κομμάτια καλούμενες *“σκληρές περιοχές”* (hard domains). Το φαινόμενο καλείται *διαχωρισμός μικροφάσεων* (microphase separation) και είναι η αιτία για τις εξαιρετικές ιδιότητες των πολυουρεθανών [6, 7]. Η τελική μορφολογία των υλικών αυτών είναι αρκετά περίπλοκη και θα αποτελέσει αντικείμενο της παραγράφου 1.2.3, ωστόσο μπορούμε από τώρα να πούμε ότι η μαλακή φάση δίνει στις πολυουρεθάνες τη χαρακτηριστική τους ελαστικότητα ενώ οι σκληρές περιοχές δρουν ως ενισχυτικά εγκλείσματα [8].

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

Το πλήθος των δυνατών πολυουρεθανικών δομών επεκτείνεται ακόμα περισσότερο χάρη στην δυνατότητά τους να αναπτύσσονται και σε τοπολογίες αλυσίδας πέρα από τη γραμμική με χρήση όχι πια διδραστικών αλλά πολυδραστικών αντιδραστηρίων. Αναφέροντας μερικές χαρακτηριστικές τοπολογίες, οι Czech και συνεργάτες έχουν μελετήσει, για παράδειγμα, πολυουρεθανικά δίκτυα στα οποία ο επεκτατής αλυσίδας είναι ένας υπερδιακλαδομένος πολυεστέρας με υδροξύλια ως τερματικές ομάδες [9, 10], ενώ οι Kyritsis και συνεργάτες έχουν μελετήσει δείγματα υπερδιακλαδωμένων πολυμερών με ουρεθανικούς δεσμούς [11].

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

Θα θέλαμε να επισημάνουμε τέλος ότι σημαντική ομοιότητα με τον ουρεθανικό δεσμό παρουσιάζει ο λεγόμενος ουριικός. Αυτός συνάπτεται μεταξύ μιας αμινομάδας και μιας κυανικής ομάδας. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2, ομοιάζει πολύ στον ουρεθανικό, ωστόσο έχει μεγαλύτερη πολικότητα και ως εκ τούτου μεγαλύτερη τάση προς σχηματισμό δεσμών υδρογόνου [12]. Επομένως είναι δυνατή η κατασκευή υλικών όμοιων με τις πολυουρεθάνες αλλά με μεγαλύτερο βαθμό διαχωρισμού, με πολυμερισμό διαμινών και



Σχήμα 1.2: Αντίδραση σχηματισμού πολυουρίας

διισοκυανικών [13]. Αυτά τα υλικά καλούνται πολυουρίες. Είναι επιπλέον δυνατή η σύνθεση υλικών που περιέχουν και ουρεθανικούς και ουρικούς δεσμούς αν χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα διόλες και διαμίνες.

### 1.1.3 Σύνθετα και νανοσύνθετα υλικά

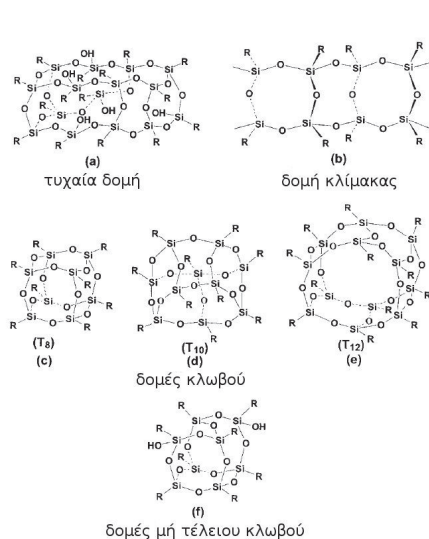
*Σύνθετα υλικά (Composite materials)* καλούνται τα υλικά που συντίθενται από δύο ή περισσότερα συστατικά-συνιστώσες, με σημαντικά διαφορετικές φυσικές ιδιότητες που παραμένουν διακριτά και διακρίσιμα σε μακροσκοπική κλίμακα. Ο λόγος που κατασκευάστηκαν, κατασκευάζονται και μελετάται η κατασκευή νέων σύνθετων υλικών είναι ο συνδυασμός των καλών και επιθυμητών ιδιοτήτων κάθε συνιστώσας για την αξιοποίηση στην τελική εφαρμογή. Εάν υπάρχει κάποια συνιστώσα η οποία είναι κυρίαρχη σε ποσότητα, αυτή καλείται *μήτρα* ενώ οι υπόλοιπες *εγκλείσματα*, *τροποποιητές* ή απλώς *ενισχυτική φάση*.

Εξάλλου, *Νανοσύνθετα (Nanocomposites)* καλούνται τα σύνθετα υλικά των οποίων μία από τις φάσεις έχει χαρακτηριστικές διαστάσεις της τάξης των μερικών νανομέτρων [14] (*νανοσωματίδια*). Η ιδιαιτερότητά τους και το ενδιαφέρον για τη μελέτη τους συνίσταται στο γεγονός ότι οι ιδιότητες του τελικού υλικού δεν είναι πια απλό άθροισμα ή συνδυασμός των ιδιοτήτων των συστατικών, αλλά σε μεγάλο βαθμό αποτέλεσμα της *συνέργειας*, δηλαδή της αλληλεπίδρασης μήτρας εγκλείσματος, που τροποποιεί τη φυσική συμπεριφορά αμοιτέρων. Η *συνέργεια*, σε αυτήν την κατηγορία υλικών, ευνοείται σημαντικά από τον μεγάλο λόγο επιφάνειας προς όγκο που χαρίζουν στα νανοσωματίδια οι πολύ μικρές γραμμικές τους διαστάσεις.

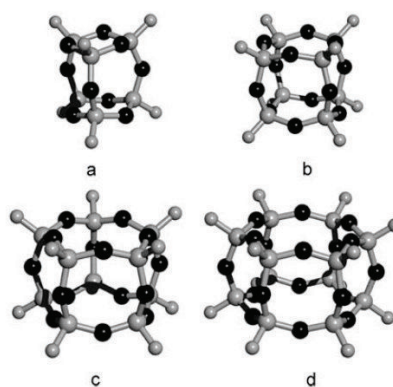
Την κλάση εκείνων των νανοδομημένων υλικών με οργανική μήτρα και ανόργανο εγκλείσμα το οποίο τοποθετείται με χημικό δεσμό σε συγκεκριμένες θέσεις της πρώτης, καλεί κανείς *Οργανικά - Ανόργανα υβριδικά υλικά (Organic Inorganic Hybrids, O-I hybrids)*

Τα πολυμερή, χάρη στην πληθώρα των χημικών δομών που μπορούν να στηριχθούν στον άνθρακα, μπορούν ήδη ως 'καθαρά' υλικά να παρασκευαστούν με τις επιθυμητές ιδιότητες. Οι καλές τους ιδιότητες, η πληθώρα των χημικών τους δομών, η εύκολη κατεργασία και το, συνήθως, μικρό κόστος τους τα καθιστούν ιδανικές μήτρες που μπορούν να βελτιωθούν περαιτέρω με την προσθήκη νανοσωματιδίων.

Τα είδη των σωματιδίων που έχουν χρησιμοποιηθεί για την τροποποίηση πολυμερικών μητρών παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα χημικών δομών και φυσικών και χημικών ιδιοτήτων. Θα θέλαμε εδώ να αναφερθούμε συνοπτικά σε μερικά από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα. Η αιθάλη είναι άμορφος άνθρακας με δομή ισχυρά διαταραγμένου γραφίτη. Έχει χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση της σταθερότητας των διαστάσεων, σαν αγωγίμο εγκλείσμα, σαν σταθεροποιητής έναντι της υπεριώδους ακτινοβολίας και σαν αντιοξειδωτικό για την βελτίωση του χρόνου ζωής των ελαστικών [15–17]. Τα φουλερένια είναι μια σφαιρική δομή αποτελούμενη από 60 ή 70 άτομα άνθρακα [18] που έχει χρησιμοποιηθεί ως αγωγίμο εγκλείσμα κυρίως σε εφαρμογές οπτοηλεκτρονικής και φω-



Σχήμα 1.3: Διαφορετικές δομές των σιλσεσκιοξανίων. Μεταφρασμένο από το [35].



Σχήμα 1.4: Τυπικοί κλωβοί POSS: a) Τριγωνικός πρισματικός ( $n = 6$ ), b) κυβικός ( $n = 8$ ), c) διδυμων πενταγώνων ( $n = 10$ ) d) διδυμων εξαγώνων ( $n = 12$ ). Τα σκούρα σφαιρίδια αντιστοιχούν σε άτομα οξυγόνου, τα μεγάλα γκριζα σε άτομα πυριτίου, τα μικρά γκριζα είναι οι ομάδες  $R$  [36].

τοβολταϊκών [19–21]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι κυλινδρικές δομές με επιφάνεια και δομή όμοια με του γραφίτη [18, 22], έχουν χρησιμοποιηθεί για μηχανική ενίσχυση πολυμερικών υλικών [23, 24] και ως αγώγιμα εγκλείσματα [25]. Οι φυλλόμορφοι πηλοί είναι υλικά με φυλλώδη δομή. Εάν τα φύλλα τους απολεπισθούν (exfoliation) τότε ακόμα και πολύ μικρές περιεκτικότητες προσφέρουν σημαντική βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες του τελικού υλικού αλλά και ενίσχυση της μηχανικής και θερμικής αντοχής [26, 27]. Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέσο φραγμού της κίνησης μικρών μορίων στον όγκο του πολυμερούς [28–30]. Τις μηχανικές ιδιότητες βελτιώνει και η προσθήκη νανοσωματιδίων πυριτίας, τα οποία έχουν επιπλέον τη δυνατότητα να παρασκευάζονται επί τόπου μέσα στο υλικό με τεχνικές λύματος πηκτής ώστε να επιτυγχάνεται καλή διασπορά [26, 31–34]. Η μικρότερη δυνατή μορφή πυριτίας, τα νανοσωματίδια POSS που θα περιγραφούν με λεπτομέρεια στη συνέχεια, χρησιμοποιούνται κυρίως για τη βελτίωση της θερμικής σταθερότητας, αλλά και για την εύκολη ενσωμάτωσή τους με ομοιοπολικό δεσμό στις πολυμερικές αλυσίδες ως νανοδομικές μονάδες.

#### 1.1.4 Πολυεδρικά Ολιγομερικά Σιλσεσκιοζάνια, POSS

Ο όρος σιλσεσκιοζάνιο (silsesquioxane) αναφέρεται σε κάθε δομή με εμπειρικό τύπο  $RSiO_{1.5}^1$ . Η ομάδα  $R$  μπορεί να είναι υδρογόνο ή οποιοδήποτε άλλο αλκύλιο, αλκυλένιο, αρύλιο, αρυλένιο ή παράγωγά τους [37] και μπορεί να έχει ή να μην έχει δραστικές ομάδες [36]. Τα σιλσεσκιοζάνια μπορούν να έχουν τυχαία δομή, δομή κλίμακας, κλωβού ή και μη πλήρους κλωβού, όπως φαίνεται στο σχ.1.3.

Από τα σιλσεσκιοζάνια περισσότερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι δομές κλωβού ονομαζόμενες Πολυεδρικά Ολιγομερικά Σιλσεσκιοζάνια (*Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, POSS*). Στις δομές αυτές το  $n$  είναι ένας άρτιος αριθμός με  $n \geq 4$  [36] (σχ.

<sup>1</sup>Στη λατινική ο όρος sesqui σημαίνει 1,5 και εδώ αναφέρεται στην αναλογία τριών ατόμων Ο ανά δύο άτομα πυριτίου

1.4). Στους κλωβούς οι κορυφές καταλαμβάνονται από άτομα  $Si$  και οι πλευρές από άτομα  $O$ , ενώ οι ομάδες  $P$  προσδένονται στα άτομα  $Si$  των κορυφών. Η πλέον χρησιμοποιούμενη δομή είναι αυτή με  $n = 8$ , δηλαδή η κυβική. Το ιδιαίτερο ενδιαφέρον τους έγκειται στο ότι η άκαμπτη δομή τους προσομοιάζει αυτήν της πυριτίας αλλά και στο ότι, όπως θα διαφανεί στη συνέχεια, προσφέρουν την ευκαιρία για την παρασκευή νανοσύνθετων με πραγματικά μοριακή διασπορά των νανοσωματιδίων [38, 39]. Αυτοί οι νανοδομημένοι κλωβοί έχουν χαρακτηριστικές διαστάσεις 1 – 3 nm και μπορούν να θεωρηθούν ως τα μικρότερα δυνατά σωματίδια πυριτίας [36].

Ποικίλοι υποκαταστάτες μπορούν να προσαρτηθούν στις κορυφές των κλωβών POSS που καταλαμβάνονται από άτομα πυριτίου. Οι υποκαταστάτες μπορεί να είναι μη δραστικοί και να χρησιμεύουν για την βελτιστοποίηση των αλληλεπιδράσεων σωματιδίου-πολυμερούς, ή για να αυξάνουν τη διαλυτότητα σε συγκεκριμένους διαλύτες, διευκολύνοντας έτσι τη διαδικασία της σύνθεσης. Περισσότερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι υποκαταστάτες που περιλαμβάνουν μία ή περισσότερες δραστικές ομάδες. Σε αυτή την περίπτωση, τα σωματίδια μπορούν να αντιδράσουν με οργανικές ομάδες. Ανάλογα με τον αριθμό των δραστικών ομάδων, τα σωματίδια μπορούν να εμβολιαστούν στην αλυσίδα του πολυμερούς, να συμπολυμεριστούν, ή ακόμα και να δημιουργήσουν δίκτυα. Αυτή η “προσέγγιση νανοδομικών μονάδων” είναι ένα εξαιρετικό εργαλείο για τον πλήρη έλεγχο της διασποράς των νανοσωματιδίων στην νανοκλίμακα αλλά και της οργάνωσης αυτών σε μακροσκοπικό επίπεδο και τα POSS είναι ιδανικά για την υλοποίησή της [36, 40–43].

Τα νανοσωματίδια POSS χρησιμοποιούνται ως ενισχυτές της χημικής σταθερότητας και ως επιβραδυντές φλόγας (flame retardants) [44–48]. Έχουν χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές συγκολλητικών οδοντοτεχνίας [49]. Επίσης, σε συνδυασμό με πολυουρεθάνες μπορούν να δώσουν βιοσυμβατά και βιοδιασπώμενα υλικά [43, 50]. Επιπλέον έχει προταθεί η χρήση τους σε εφαρμογές επικάλυψης αντικειμένων σε χαμηλή τροχιά γύρω από τη Γη, χάρη στην δυνατότητα τους να αντιδρούν με το ατομικό οξυγόνο και να δημιουργούν ένα προστατευτικό στρώμα  $SiO_2$  γύρω από το υλικό στο οποίο ενσωματώνονται. Το στρώμα αυτό μπορεί να “αυτοθεραπεύεται” χάρη στην μοριακή διασπορά των σωματιδίων [49].

## 1.2 Φυσικά φαινόμενα σε νανοσύνθετα πολυμερή

Στα νανοδομημένα υλικά πολυμερικής μήτρας είναι δυνατόν να εμφανίζονται νέες ιδιότητες που εισάγονται από το έγκλεισμα, π.χ. η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα που εμφανίζεται όταν σε πολυμερικά υλικά εισάγουμε αγωγίμα εγκλείσματα. Ωστόσο, κατά κανόνα εξακολουθούν να εμφανίζονται τα φυσικά φαινόμενα που εμφανίζονται και στην πολυμερική μήτρα. Τα φυσικά μεγέθη που σχετίζονται με αυτά τα φαινόμενα αναμένεται να τροποποιηθούν λόγω της συνέργειας μήτρας-εγκλείσματος. Στα επόμενα θα περιγράψουμε τα φυσικά φαινόμενα που θα μας απασχολήσουν σε αυτή τη διατριβή και θα περιγράψουμε πώς αυτά επηρεάζονται από την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα, θα αναφερθούμε στην κινητική των πολυμερικών αλυσίδων με μεγαλύτερη έμφαση στο χαρακτηριστικό φαινόμενο της άμορφης ύλης, την υαλώδη μετάβαση, την κρυστάλλωση των πολυμερών και τέλος ένα φαινόμενο, κοινό στα συμπολυμερή και ιδιαίτερα σημαντικό στην κλάση των πολυουρεθάνων, τον διαχωρισμό μικροφάσεων.

### 1.2.1 Μοριακή κινητική - Υαλώδης μετάβαση

Οι δομικές μονάδες των αερίων μπορούν να κινούνται στο χώρο ελεύθερα, πρακτικά χωρίς αλληλεπιδράσεις με τις υπόλοιπες. Στα κρυσταλλικά στερεά οι δομικές μονάδες



οργανώνονται σε περιοδικές δομές μεγάλης κλίμακας (κρυστάλλους). Η κινητικότητά τους περιορίζεται τότε σε ταλαντωτικές κινήσεις γύρω από μία θέση ισορροπίας και συνεπώς αποκλείεται η μετατόπισή τους (με την εξαίρεση διάχυσης μέσω ατελειών ή φαινομένου σήραγγας) και, ως εκ τούτου, τα κρυσταλλικά στερεά μπορούν να διατηρούν το σχήμα τους. Τα υλικά που έχουν πυκνότητα συγκρίσιμη με τα κρυσταλλικά στερεά, πλην όμως δεν παρουσιάζουν περιοδικές δομές, βρίσκονται σε μια ενδιάμεση κατάσταση. Ορισμένες από τις ομάδες που τα συγκροτούν έχουν περιθώρια κίνησης στον ελεύθερο όγκο γύρω τους και μπορούν να κινούνται ανεξάρτητα από την κίνηση των άλλων γειτονικών ομάδων. Τέτοιου είδους κινήσεις καλούνται τοπικοί ή δευτερεύοντες μηχανισμοί κινητικότητας. Αντίθετα, μεγάλες ομάδες ατόμων ή και ολόκληρα μόρια χρειάζονται περισσότερο ελεύθερο όγκο για να εκδηλώσουν τις θερμικές τους κινήσεις, ο οποίος ωστόσο δεν είναι άμεσα διαθέσιμος, οπότε αλλάζουν θέσεις μόνο υπό την προϋπόθεση ότι και ένας αριθμός γειτονικών ομάδων μορίων ή ατόμων κάνουν το ίδιο. Τέτοιου τύπου μηχανισμοί καλούνται συνεργασιακοί μηχανισμοί.

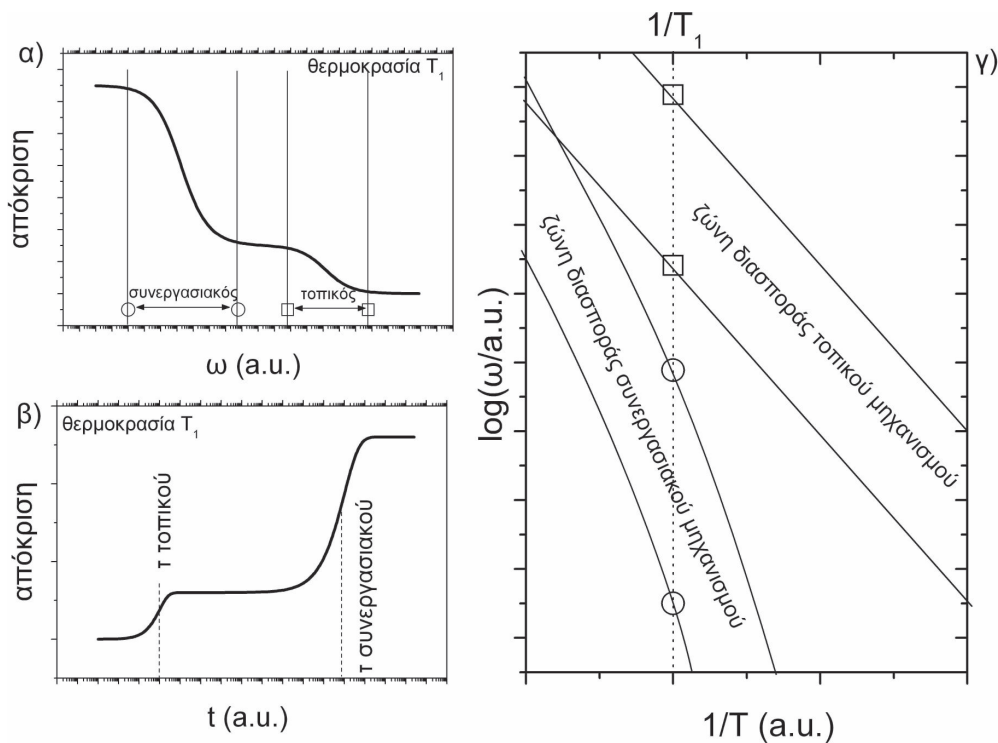
Όπως προκύπτει από το θεώρημα διακύμανσης-απορρόφησης (fluctuation-dissipation theorem) [51], εάν εφαρμόσουμε στο υλικό μια διέγερση αρκετά μικρή ώστε η απόκρισή του να είναι γραμμική, τότε η απόκριση θα εξαρτάται από τις θερμικές διακυμάνσεις των δομικών μονάδων του και μόνο από αυτές. Η διέγερση μπορεί να γίνει είτε βηματικά, οπότε η απόκριση καταγράφεται στο πεδίο του χρόνου, είτε δυναμικά (συνήθως ημιτονοειδώς με γωνιακή συχνότητα  $\omega$ ), οπότε η απόκριση δίδεται στο πεδίο των συχνοτήτων. Χωρίς να μπορούμε σε λεπτομέρειες, τις οποίες αφήνουμε για το επόμενο κεφάλαιο, η απόκριση σε μία βηματική διέγερση αναμένεται να συμβεί σε έναν χαρακτηριστικό χρόνο  $\tau$  που χρειάζονται οι μονάδες του υλικού για να έρθουν στη νέα θέση ισορροπίας τους (σχήμα 1.5(β)). Στο πεδίο των συχνοτήτων αναμένεται μικρή απόκριση σε μεγάλες συχνότητες επειδή το σύστημα δεν έχει αρκετό χρόνο για να φτάσει στη νέα επιβαλλόμενη θέση ισορροπίας, σε μικρές συχνότητες μεγάλη απόκριση, καθώς το υλικό έχει αρκετό χρόνο να φτάσει στη νέα θέση ισορροπίας του, ενώ στην περιοχή συχνοτήτων  $f = \frac{2\pi}{\tau}$  μια ενδιάμεση απόκριση (σχήμα 1.5(α)). Δηλαδή αναμένεται απόκριση φθίνοντος με τη συχνότητα βήματος. Απεικονίζοντας τώρα τα όρια του βήματος στο πεδίο συχνοτήτων, έναντι του αντιστρόφου της θερμοκρασίας (διάγραμμα Arrhenius, σχήμα 1.5(γ)) σχηματίζεται μία “ζώνη διασποράς” [52], της οποίας η μορφή διαφέρει σημαντικά για τα δύο είδη μηχανισμών. Το κέντρο αυτής της ζώνης αντιστοιχεί στον χαρακτηριστικό χρόνο  $\tau$  της απόκρισης που, όπως είδαμε, σχετίζεται με τον ρυθμό των θερμικών κινήσεων.

### Τοπικοί μηχανισμοί

Οι κινήσεις μικρής κλίμακας μπορούν να εκδηλωθούν κατά κανόνα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τους συνεργασιακούς. Προκειμένου για πολυμερικές αλυσίδες, πρόκειται για κινήσεις πλευρικών ή τερματικών ομάδων ή ακόμα και για κινήσεις τύπου στροφαλοφόρου άξονα (crankshaft motion) επί της κύριας αλυσίδας. Η εξάρτηση του χαρακτηριστικού χρόνου της κίνησής τους από τη θερμοκρασία  $T$  είναι ισχυρά φθίνουσα και περιγράφεται από τη σχέση του Arrhenius

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{E_{act}}{kT}}, \quad (1.1)$$

στην οποία ο προεκθετικός παράγοντας  $\tau_0$  είναι μία σταθερά της τάξης  $10^{-13} - 10^{-12}$  s που εκφράζει τον χαρακτηριστικό χρόνο της κίνησης σε πολύ μεγάλες θερμοκρασίες,  $E_{act}$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού της κίνησης και  $k$  είναι η σταθερά



Σχήμα 1.5: Απόκριση μοριακής κινητικότητας στο πεδίο των συχνοτήτων (α) και του χρόνου (β). Ζώνες διασποράς στο πεδίο Arrhenius. Φαίνονται οι διαφορετικές μορφές αυτών για τοπικούς και συνεργασιακούς μηχανισμούς.

του Boltzmann. Στο πεδίο των συχνοτήτων η ίδια σχέση γράφεται ως:

$$f(T) = f_0 e^{-\frac{E_{act}}{kT}}, \quad (1.2)$$

όπου ο προεχθετικός παράγοντας είναι της τάξης  $10^{12} - 10^{14}$  Hz. Η ζώνη διασποράς ενός τέτοιου μηχανισμού, στο διάγραμμα Arrhenius, ορίζεται από παράλληλες ευθείες (σχήμα 1.5(γ)).

### Συνεργασιακοί μηχανισμοί - Δυναμική υαλώδης μετάβαση

Όπως προαναφέραμε, ο ελεύθερος όγκος που διατίθεται για την κίνηση μεγάλων ομάδων ατόμων στα άμορφα υλικά είναι περιορισμένος και αυτές μπορούν μεν να μετατοπίζονται, ωστόσο όχι ανεξάρτητα μεταξύ τους καθώς η μετατόπιση εξαρτάται ισχυρά από τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις [52, 53]. Κάθε μόριο των υγρών ή τμήμα πολυμερικής αλυσίδας μπορεί μεν να αλλάξει θέση, αλλά μόνο αν και ένας συγκεκριμένος αριθμός γειτονικών του κάνουν το ίδιο. Βάσει αυτής της θεώρησης εισήχθη από τους Adam και Gibbs [52, 54] η έννοια της *συνεργασιακά αναδιατασσόμενης περιοχής*, (*cooperatively rearranging region, CRR*) που ορίζεται ως εκείνο το υποσύστημα που μπορεί να αναδιατάσσεται λόγω ενός εξωτερικού αιτίου ανεξάρτητα από το περιβάλλον του. Το μέγεθος των περιοχών αυτών μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας είναι της τάξης των μερικών νανομέτρων [52].

Ο χαρακτηριστικός χρόνος  $\tau$  της αναδιάταξης ή διάχυσης είναι και πάλι ισχυρά φθίνουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η μορφή της ζώνης διασποράς δεν είναι πια ευθύγραμμη αλλά έχει τη μορφή που φαίνεται στο σχήμα 1.5. Η πιο γνωστή και ευρύτατα χρησιμοποιούμενη σχέση που περιγράφει αυτή την εξάρτηση είναι των Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) [1, 52, 55–57]:

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{B}{T-T_0}}, \quad (1.3)$$

όπου ο προεκθετικός παράγοντας  $\tau_0$  είναι μία σταθερά της τάξης  $10^{-13} - 10^{-12}$ s,  $B$  είναι μία σταθερά με διαστάσεις θερμοκρασίας και  $T_0$  είναι η λεγόμενη θερμοκρασία Vogel, της οποίας το φυσικό νόημα έχει απασχολήσει αρκετά την επιστημονική κοινότητα. Κατά την εξίσωση (1.3), η θερμοκρασία αυτή είναι εκείνη στην οποία ο χαρακτηριστικός χρόνος της διάχυσης απειρίζεται, δηλαδή παύει κάθε μοριακή κίνηση. Ένα πρόβλημα προκύπτει στην ακριβή κατανόηση των  $\tau_0$  και  $T_0$ , καθώς και τα δύο είναι δύσκολα προσβάσιμα από το πείραμα: το μεν  $\tau_0$  επειδή αναφέρεται σε άπειρη θερμοκρασία, η δε  $T_0$  επειδή αναφέρεται σε άπειρο χρόνο.

Στο φορμαλισμό των χαρακτηριστικών συχνοτήτων που θα χρησιμοποιήσουμε ευρύτατα στη συνέχεια, η σχέση (1.3) γράφεται [58]

$$f(T) = f_0 e^{-\frac{B}{T-T_0}}, \quad (1.4)$$

όπου  $f_0 = \frac{2\pi}{\tau_0} \approx 10^{12} - 10^{14}$ Hz και καλείται συχνά συχνότητα φωνονίων [59].

Η μορφή της ζώνης διασποράς στο διάγραμμα Arrhenius αποκλίνει από τη γραμμική και παίρνει τη μορφή που φαίνεται στο σχήμα 1.5(γ). Για τη ζώνη διασποράς του συνεργασιακού μηχανισμού χρησιμοποιούμε τον πιο βολικό όρο “δυναμική υαλώδης μετάβαση” [52].

Την απόκλιση της δυναμικής υαλώδους μετάβασης από την γραμμική συμπεριφορά μπορούμε να εκφράσουμε μέσω του αδιάστατου δείκτη σθένους  $D$  που ορίζεται από μία άλλη μορφή της εξίσωσης VTF που προτάθηκε από τον Angell

$$f = f_0 e^{-\frac{D T_0}{T-T_0}}. \quad (1.5)$$

Μικρές τιμές του δείκτη  $D$  σημαίνουν μεγάλη καμπυλότητα, δηλαδή απόκλιση από τη συμπεριφορά Arrhenius. Ο συντελεστής  $D$  συνδέεται επίσης με το χαρακτηριστικό μέγεθος ευθραυστότητα (fragility), το οποίο θα ορίσουμε αργότερα, μετά την εισαγωγή της έννοιας της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης.

### Θερμική υαλώδης μετάβαση - Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης

Ας υποθέσουμε τώρα ότι το άμορφο υλικό βρίσκεται σε μια υψηλή θερμοκρασία και ψύχεται σταδιακά. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η διάχυση των μορίων μέσα στον όγκο είναι αρκετά γρήγορη και η απόκριση του υλικού σε ένα εξωτερικό ερέθισμα είναι άμεσα παρατηρήσιμη στον χρόνο του πειράματος. Λέμε τότε ότι το υλικό βρίσκεται στην *ελαστική ή κομμωδία (rubbery) φάση*. Υπό την προϋπόθεση ότι οι δομικές μονάδες του δεν συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς, το υλικό δεν μπορεί να διατηρήσει το σχήμα του και ρέει, δηλαδή είναι στην υγρή κατάσταση. Ψύχοντας το υλικό, η διάχυση γίνεται όλο και πιο αργή, και κατά συνέπεια το ίδιο συμβαίνει και στην απόκριση σε εξωτερικά ερεθίσματα. Όταν ο χαρακτηριστικός χρόνος της διάχυσης γίνει σημαντικά μεγαλύτερος από το χρόνο της παρατήρησης, τότε το υλικό συμπεριφέρεται πρακτικά ως στερεό και λέμε ότι βρίσκεται στην *υαλώδη φάση*. Το φαινόμενο της μετάβασης από την κομμωδία στην υαλώδη φάση, όπως και αντίστροφα, καλείται *θερμική υαλώδης μετάβαση*.

Η μετάβαση αυτή συμβαίνει σε μια μάλλον στενή περιοχή θερμοκρασιών στην οποία οι χαρακτηριστικοί χρόνοι της διάχυσης είναι συγκρίσιμοι με τον χαρακτηριστικό χρόνο της παρατήρησης. Η περιοχή αυτή έχει πολύ μεγάλη σημασία για την υαλοργία και, εν γένει, την κατεργασία άμορφων υλικών, διότι σε αυτήν το υλικό μπορεί να μορφοποιηθεί και με μικρή περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας μπορεί να διατηρήσει το σχήμα του. Μπορούμε δε αναλόγως με την ιδιότητα του υλικού που μελετάμε να ορίσουμε συμβατικά μια θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$  η οποία θα χαρακτηρίζει αυτήν την περιοχή.

Η θερμική υαλώδης μετάβαση έχει τα χαρακτηριστικά μιας μετάβασης δεύτερης τάξης, ωστόσο δεν είναι μια γνήσια θερμοδυναμική μετάβαση, υπό την έννοια ότι το υλικό που προκύπτει από ψύξη από την κομιμώδη κατάσταση προς την υαλώδη βρίσκεται σε κατάσταση εκτός ισορροπίας. Σε αυτήν εξακολουθεί να υπάρχει κινητικότητα, αν και σημαντικά πιο αργή, οπότε το υλικό μπορεί να φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας αρκεί να του δοθεί αρκετός χρόνος για αυτό. Το φαινόμενο καλείται φυσική γήρανση (physical ageing). Ο κινητικός χαρακτήρας της θερμικής υαλώδους μετάβασης καταδεικνύεται από πειράματα μέτρησης της εξάρτησης των φυσικών ιδιοτήτων (ελεύθερου όγκου, διηλεκτρικής σταθεράς, θερμοχωρητικότητας, μέτρου ελαστικότητας κ.λπ.) κατά την ψύξη ή τη θέρμανση. Τέτοιου είδους πειράματα μετρούν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ως μια συμβατική θερμοκρασία όπου το μετρούμενο μέγεθος ή η παράγωγός του με τη θερμοκρασία αλλάζουν σημαντικά. Αυτή η θερμοκρασία έχει παρατηρηθεί ότι βαίνει μειούμενη καθώς μειώνεται ο ρυθμός ψύξης, οπότε το υλικό έχει περισσότερο χρόνο σε κάθε απειροστή μεταβολή της θερμοκρασίας για να ακολουθήσει την επιφερόμενη μεταβολή και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Θα θέλαμε ωστόσο να σημειώσουμε ότι αυτή η μεταβολή είναι της τάξης των 3 K ανά μεταβολή του ρυθμού ψύξης, ή θέρμανσης, κατά έναν παράγοντα της τάξης 10.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης δεν είναι μέγεθος χαρακτηριστικό του υλικού αλλά εξαρτάται από τον τρόπο μέτρησης και τη σύμβαση μέτρησής του. Ως εκ τούτου, με κάθε αναφορά θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης πρέπει επίσης να δηλώνεται [52]:

1. το ρυθμό με τον οποίο ελήφθη η μέτρηση καθώς πρόκειται για δυναμικό φαινόμενο.
2. το μέγεθος που μετρήθηκε καθώς ενδέχεται ο αποκρίσεις να είναι διαφορετικές
3. το σημείο της πειραματικής καμπύλης που χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά, καθώς οι καμπύλες είναι ομαλές χωρίς χαρακτηριστικές κορυφές ή βήματα.

Ένα μέτρο της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης μπορεί να προκύπτει από δυναμικά πειράματα, συνήθως από υπολογισμό (χωρίς να αποκλείεται και η απευθείας μέτρηση) της θερμοκρασίας για την οποία ο χρόνος αποκατάστασης λαμβάνει μια χαρακτηριστική τιμή, συνήθως 100 s.

Με την υαλώδη μετάβαση σχετίζεται και η έννοια της ευθραυστότητας (fragility) που εισήχθη από τον Angell για να περιγράψει την παραγωγή εντροπίας διαμόρφωσης στο υγρό. Ένα μέτρο της είναι ο δείκτης ευθραυστότητας [60] ή κλίσης [61] που ορίζεται ως

$$m(T_g) = \left. \frac{d \log(\tau)}{d \left( \frac{T_g}{T} \right)} \right|_{T=T_g} \quad (1.6)$$

Αν υποθέσουμε ισχύ του μοντέλου VTF (1.4) και για τον προεχθετικό παράγοντα την τιμή  $f_0 = 10^{13}$  Hz τότε ο δείκτης ευθραυστότητας συνδέεται με τον δείκτη σθένους  $D$  με τη σχέση [62]

$$m = 16 + \frac{590}{D} \quad (1.7)$$

### Θεωρίες για την υαλώδη μετάβαση

Διάφορες θεωρίες έχουν προταθεί για την εξήγηση και περιγραφή του φαινομένου της υαλώδους μετάβασης. Οι κινητικές θεωρίες αντιμετωπίζουν το φαινόμενο αυτής καθαυτής της θερμικής υαλώδους μετάβασης ως εκδήλωση της δυναμικής υαλώδους μετάβασης σε πειράματα στο πεδίο των θερμοκρασιών. Η πιο σημαντική θεωρία είναι αυτή των Gibbs και DiMarzio [63], η οποία ωστόσο υποθέτει την εμφάνιση μιας γνήσιας μετάβασης δεύτερης τάξης, όταν τα πειράματα γίνουν με απειροστά μικρό ρυθμό, στη θερμοκρασία όπου η εντροπία διαμόρφωσης των αλυσίδων μηδενίζεται, περίπου 50 K χαμηλότερα από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Σε αυτή τη θερμοκρασία η προεξβαλλόμενη εντροπία του υγρού γίνεται μικρότερη από την εντροπία του κρυστάλλου [1]. Το αφύσικο αυτής της κατάστασης είναι το λεγόμενο παράδοξο του Kauzmann και οδηγεί στην υπόθεση ότι έχουμε καμπή της καμπύλης της εντροπίας στην περιοχή αυτής της θερμοκρασίας, δηλαδή μια μετάβαση δεύτερης τάξης [1]. Είναι ενδιαφέρον ότι και η θερμοκρασία Vogel, όπως υπολογίζεται για διάφορα πολυμερικά υλικά, βρίσκεται στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή με τη θερμοκρασία Kauzmann και η σχέση των δύο μεταξύ τους και με την “ιδεατή υαλώδη μετάβαση” δηλαδή την γνήσια αλλαγή φάσης που υποθέτουν οι Gibbs και DiMarzio είναι ανοιχτό πεδίο συζήτησης.

Μια συνδυασμένη δυναμική-θερμοδυναμική θεώρηση της υαλώδους μετάβασης δίνει το μοντέλο των Addam και Gibbs [54], που προβλέπει ότι στη θερμοκρασία Vogel μηδενίζεται η εντροπία διαμόρφωσης και απειρίζεται ο αριθμός των δομικών μονάδων ανά συνεργασιακά αναδιατασσόμενη περιοχή. Ο Donth, στο πλαίσιο του μοντέλου διακύμανσης [52], υπολογίζει τη χαρακτηριστική διάσταση των περιοχών αυτών ως

$$\xi(T) \propto \frac{1}{(T - T_0)^{\frac{2}{3}}}. \quad (1.8)$$

Ως ελεύθερος όγκος  $V_f$  θεωρείται ο όγκος που έχουν στη διάθεσή τους οι δομικές μονάδες για να κινηθούν. Οι θεωρίες ελεύθερου όγκου τον συσχετίζουν με την κινητικότητα θεωρώντας ότι η κίνηση των δομικών μονάδων γίνεται μέσω αλμάτων μεταξύ οπών με συχνότητα

$$f \propto e^{-\frac{V^*}{V_f}}, \quad (1.9)$$

όπου  $V^*$  είναι ένας κρίσιμος όγκος. Αυτή η σχέση περιγράφει τη θεώρηση ότι αυξανόμενου του ελεύθερου όγκου επιταχύνεται η δυναμική. Σε αυτή τη θεώρηση, ο ελεύθερος όγκος σε κάθε θερμοκρασία είναι ανάλογος της διαφοράς της από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και προβλέπεται επίσης ότι στη θερμοκρασία Vogel ο ελεύθερος όγκος μηδενίζεται.

### Υαλώδης μετάβαση σε μείγματα, συμπολυμερή και πολυουρεθάνες

Στα μείγματα και τα συμπολυμερή, η υαλώδης μετάβαση, θερμική ή δυναμική, εξαρτάται από την τελική μορφολογία του υλικού. Στην ακραία περίπτωση όπου οι δύο συνιστώσες είναι πλήρως διαχωρισμένες μεταξύ τους, αναμένεται η εμφάνιση δύο υαλώδων μεταβάσεων, με τα ίδια χαρακτηριστικά που οι συνιστώσες έχουν σε καθαρή μορφή. Στην άλλη ακραία περίπτωση, της πλήρους ανάμειξης, προβλέπεται η εμφάνιση μόνο μίας υαλώδους μετάβασης. Διάφορα μοντέλα έχουν προταθεί για τα χαρακτηριστικά αυτής με πιο σημαντικό και συνήθως χρησιμοποιούμενο, αυτό του Fox [64, 65], που για υλικό πλήρως αναμειξιμων συνιστωσών προβλέπει τελική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$  που δίνεται από τη σχέση

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}, \quad (1.10)$$

όπου  $w_i$  και  $T_{g,i}$  είναι το κλάσμα μάζας και η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αυτής σε καθαρή μορφή, αντίστοιχα.

Στην περίπτωση μερικώς αναμειγμένων συνιστωσών, τότε και πάλι αναμένεται η εμφάνιση δύο υαλώδων μεταβάσεων οι οποίες όμως πλησιάζουν μεταξύ τους συγκρινόμενες με αυτές των καθαρών υλικών, και ο βαθμός στον οποίο συμβαίνει αυτό είναι ένα μέτρο του πόσο έχει εισχωρήσει η μία συνιστώσα στην περιοχή της άλλης.

### Επίδραση νανοσωματιδίων στην υαλώδη μετάβαση

Τα νανοσωματίδια εισέρχονται σε μια πολυμερική μήτρα αναμειγνύμενα με αυτήν σε, ιδανικά, μοριακό επίπεδο. Συνεπώς η αλληλεπίδρασή τους με τις αλυσίδες αναμένεται να επηρεάσει σε κάποιο βαθμό την κινητικότητά τους. Αυτό μπορεί να γίνει με μια σειρά άμεσων και έμμεσων μηχανισμών.

Ξεκινώντας με τους άμεσους μηχανισμούς, μπορούμε να αναφερθούμε στην αλληλεπίδραση πολυμερικών αλυσίδων-επιφάνειας νανοσωματιδίου, της οποίας η φύση και η ένταση θα επηρεάσει την κινητική των αλυσίδων στη γειτονιά του νανοσωματιδίου. Αν υπάρχει τέτοιου είδους αλληλεπίδραση, αναμένεται να περιορίζονται οι κινήσεις των αλυσίδων που βρίσκονται κοντά στο νανοσωματίδιο, δηλαδή να καθυστερεί η δυναμική υαλώδης μετάβαση και να αυξάνει η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Έχειδειχθεί επίσης ότι, σε αυτή την περίπτωση, γύρω από τα νανοσωματίδια αναπτύσσεται ένα στρώμα πολυμερούς με καθυστερημένη κινητική το οποίο καλείται ακινητοποιημένο άμορφο στρώμα, καθώς δεν φαίνεται να δίδει θερμοκή υαλώδη μετάβαση. Πρόκειται για το λεγόμενο άκαμπτο άμορφο στρώμα (rigid amorphous fraction, RAF) [31–33]. Το πάχος του άκαμπτου άμορφου στρώματος έχει υπολογιστεί να είναι της τάξης των μερικών nm ή λίγων δεκάδων nm. Ακραία περίπτωση αλληλεπίδρασης με το νανοσωματίδιο αποτελεί η πρόσδεσή του με χημικό τρόπο στην αλυσίδα, είτε με εμβολιασμό (grafting) είτε με ενσωμάτωσή του στην κύρια αλυσίδα.

Αν δεν υπάρχει αλληλεπίδραση πολυμερούς-νανοσωματιδίων, τότε είναι σημαντική η υφή της επιφάνειας του εγκλείσματος. Έχειδειχθεί με προσομοιώσεις σε υπολογιστή [66] πως αν η επιφάνεια του εγκλείσματος είναι λεία, η δυναμική υαλώδης μετάβαση επιταχύνεται ενώ αν είναι τραχειά επιβραδύνεται, και αντίστοιχα αναμένεται μείωση ή αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Η επιτάχυνση της δυναμικής κοντά σε μη αλληλεπιδρώντα σωματίδια είναι σε συμφωνία και με τις θεωρίες ελεύθερου όγκου καθώς η παρουσία νανοσωματιδίων αναμένεται να μην επιτρέπει το καλό “πακετάρισμα” των αλυσίδων. Τέτοιου είδους επιτάχυνση έχει παρατηρηθεί σε συστήματα πολυμερών-φουλερενίων [67, 68].

Τα σωματίδια όμως μπορούν να προκαλέσουν και έμμεσες επιδράσεις στην μοριακή κινητική. Η πρώτη περίπτωση που θα θέλαμε να αναφέρουμε είναι η επίδραση στο διαχωρισμό μικροφάσεων των συμπολυμερών ([69] και αναφορές μέσα σε αυτό), που όπως είδαμε είναι σημαντικός για την μοριακή κινητική του συνολικού συστήματος. Επιπλέον η παρουσία νανοσωματιδίων μπορεί να αλλάξει την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς όπως θα περιγράψουμε και στην επόμενη παράγραφο, και αυτή με τη σειρά της την μοριακή κινητική. Τέλος, χάρη στη μεγάλη ενεργή επιφάνειά τους, τα νανοσωματίδια μπορούν να δράσουν ως καταλύτης επιδρώντας στην κινητική των χημικών αντιδράσεων.

Η βιβλιογραφία σχετικά με την μοριακή κινητική σε νανοςύνθετα υλικά καθώς είδαμε και στην εισαγωγή είναι αρκετά εκτεταμένη, ωστόσο θα θέλαμε εδώ να αναφερθούμε σε εργασίες που αναφέρονται σε νανοςύνθετα με τα POSS σαν εγκλείσματα. Οι Huang και συνεργάτες [70] σε συστήματα πολυιμιδίου - POSS με 8 ενεργές ομάδες διαπίστωσαν άνοδο της  $T_g$ , αύξηση του μέτρου ελαστικότητας, δραματική μείωση του συντελεστή θερμικής διαστολής και αύξηση της θερμικής σταθερότητας. Οι Zhao και Shiraldi [71]

με την προσθήκη POSS χωρίς χημική πρόσδεση παρατήρησαν πλαστικοποίηση της υαλώδους μετάβασης. Οι Xu [72] και συνεργάτες σε συστήματα όπου τα σωματίδια ήταν προσδεδεμένα παρατήρησαν πλαστικοποίηση για μικρές περιεκτικότητες, ωστόσο για μεγαλύτερες παρατηρήθηκε το αντίθετο φαινόμενο λόγω αυξημένων αλληλεπιδράσεων POSS-POSS και POSS-αλυσίδων. Οι Kopesky και συνεργάτες [73] συνέκριναν τη μεταβολή της συμπεριφοράς του PMMA όταν σε αυτό προστίθενταν προσδεδεμένα ή μη προσδεδεμένα σωματίδια POSS. Η πρόσδεση προκάλεσε επιβράδυνση της κινητικής ενώ η απλή ανάμειξη οδήγησε σε συσσωμάτωση των POSS αλλά και μείωση του ιξώδους λόγω αύξησης του ελεύθερου όγκου. Μικρή επιτάχυνση της δυναμικής παρατήρησαν οι Kourkoutsaki και συνεργάτες [74] σε συστήματα εποξεικής ρητίνης - POSS με τα σωματίδια να προσδένονται πλευρικά. Η προσθήκη POSS αύξησε την ετερογένεια και προκάλεσε την ακινητοποίηση μέρους του πολυμερούς. Σύμφωνα με παράλληλη μελέτη των ίδιων υλικών, οι μηχανικές ιδιότητες αυξήθηκαν χάρη στην αλληλεπίδραση POSS-POSS [41, 75, 76]. Σε πιο πρόσφατη εργασία με νανοσύνθετα ρητινών-POSS διαπιστώθηκε πλαστικοποίηση της κινητικής όταν τα σωματίδια εμβολιάζονταν πλευρικά στις αλυσίδες, αλλά σημαντική μείωση της κινητικότητας όταν χρησιμοποιούνταν ως σταυροδεσμοί [77]. Οι Hao και συνεργάτες [78] σε συστήματα με τα σωματίδια απλώς αναμειγμένα με πολυκαρβονικό παρατήρησαν επίσης μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης εξαιτίας αύξησης του ελεύθερου όγκου, η οποία αποδείχθηκε και με μετρήσεις πυκνότητας. Οι Devaraju και συνεργάτες [79] σε μια πιο πρόσφατη μελέτη διαπίστωσαν αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης σε συστήματα πολυιμιδίου με POSS με οκταπλή ενεργότητα με διαμίνη η οποία αποδόθηκε στην εξαιρετικά ισχυρή σταυροδέτηση. Στα ίδια υλικά διαπιστώθηκε αύξηση της θερμικής σταθερότητας και μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς. Όμοια, σε πολυουρεθανικά δίκτυα, στα οποία σωματίδια POSS τροποποιημένα με 8 δραστικές ομάδες αμινών ή ισοκυανίων, ώστε να λειτουργούν ως σταυροδεσμοί, οι Liu και συνεργάτες [44] διαπίστωσαν αύξηση της  $T_g$  και ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων. Το ίδιο παρατηρήθηκε σε παρόμοια υλικά από τους Kim και συνεργάτες [80]. Επιπλέον, σύμφωνα με άλλες εργασίες, η προσθήκη των POSS σε πολυμερικές μήτρες έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων τους [70, 81, 82]. Οι Zhou και συνεργάτες [83] σε συστήματα προπυλενίου με POSS προσδεδεμένα ή αναμειγμένα παρατήρησαν αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, σαφώς πιο έντονη για τα υλικά με προσδεδεμένα σωματίδια.

Διαπιστώνουμε ότι ανάλογα με την δομή του πολυμερούς και τον τρόπο εισαγωγής των POSS στις πολυμερικές μήτρες, η επίδρασή τους στη μοριακή κινητική μπορεί να αλλάξει σημαντικά. Στο αποτέλεσμα φαίνεται να συμμετέχουν όλοι οι μηχανισμοί επίδρασης σωματιδίων στη μοριακή δυναμική δηλαδή η αύξηση ελεύθερου όγκου που επιταχύνει, αλληλεπιδράσεις που επιβραδύνουν και έμμεσες αλληλεπιδράσεις μέσω αλλαγής στη μορφολογία. Η σχετική ισχύς αυτών καθορίζει το τελικό αποτέλεσμα.

### 1.2.2 Κρυστάλλωση πολυμερών

Η υαλώδης μετάβαση και εν γένει οι ιδιαίτερες ιδιότητες των υγρών και των άμορφων στερεών εγείρονται από το γεγονός ότι οι δομικές μονάδες τους διατάσσονται στο χώρο με στατιστικό τρόπο. Τα πολυμερή είναι μια κατ' εξοχήν κατηγορία άμορφων υλικών, ωστόσο είναι πολύ συχνό το φαινόμενο οι πολυμερικές αλυσίδες να διατάσσονται στο χώρο σε τριδιάστατες, κανονικές σε ατομικό επίπεδο δομές. Το φαινόμενο αυτό καλείται *κρυστάλλωση*, οι δομές που σχηματίζονται με αυτόν τον τρόπο και έχουν καλά καθορισμένα όρια *κρύσταλλοι* ή *κρυσταλλίτες* στην περίπτωση που είναι μικρές σε μέγεθος [84]. Τα πολυμερή που μπορούν να σχηματίσουν τέτοιες δομές λέγονται *κρυσταλλικά πολυμερή*. Οι κανονικές δομές μπορούν να ανιχνευθούν, είτε με τεχνικές σκέδασης, είτε

με θερμικές τεχνικές μέσω της λανθάνουσας θερμότητας τήξης-κρυστάλλωσης [84]. Το μέγεθος των κρυστάλλων μπορεί να είναι ακόμα και της τάξης των 2 nm σε μία ή περισσότερες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις ενώ είναι συνήθως μικρότερη από 50 nm σε τουλάχιστον μία από αυτές [84].

Είναι εξαιρετικά σπάνιο οι κρύσταλλοι των πολυμερών να περιλαμβάνουν όλο το διαθέσιμο υλικό. Το κλάσμα της μάζας των κρυσταλλιτών επί της συνολικής μάζας πολυμερούς καλείται *βαθμός κρυστάλλωσης*. Η μορφή, το πλήθος και το μέγεθος των κρυστάλλων εξαρτώνται από το πολυμερικό υλικό αλλά και από τη θερμική ιστορία του.

Όσον αφορά τη μορφή των κρυστάλλων, μπορούμε να τους διακρίνουμε σε λαμέλλες που είναι διδιάστατες δομές με πάχος 5–50 nm και σε ινώδεις κρυστάλλους, των οποίων μία διάσταση είναι σημαντικά διαφορετική από τις άλλες δύο. Είναι επίσης δυνατή η εμφάνιση δενδριτών, οι οποίοι είναι δομές που προκύπτουν από σκελετοειδή ανάπτυξη των κρυστάλλων που καταλήγει σε μια δενδροειδή δομή. Οι κρύσταλλοι επίσης έχουν τη δυνατότητα να οργανώνονται σε εκτενέστερες δομές, όπως *αξονίτες (axialites)*, δηλαδή λαμέλλες που αναπτύσσονται ακτινικά από μία κοινή ακμή, ή *σφαιρουλίτες (spherulites)* που προκύπτουν από ανάπτυξη ινώδων κρυστάλλων ή λαμελλών από ένα κοινό κέντρο.

Η διαδικασία ανάπτυξης των κρυστάλλων των πολυμερών είναι μια κινητική διαδικασία, της οποίας η κλίμακα χρόνου εξαρτάται ισχυρά από την θερμοκρασία. Περιλαμβάνει δύο στάδια. Το πρώτο είναι η πυρήνωση (nucleation), δηλαδή η δημιουργία της μικρότερης δυνατής κρυσταλλικής δομής της οποίας η επέκταση θα ευνοείται θερμοδυναμικά. Αν η πυρήνωση προκαλείται από οντότητες με την ίδια χημική σύσταση με το πολυμερές καλείται *αυτοπυρήνωση*. Η πυρήνωση επίσης μπορεί να προκληθεί από εξωγενείς παράγοντες, όπως νανοσωματίδια.

Το δεύτερο στάδιο της κρυστάλλωσης είναι η ανάπτυξη των κρυσταλλιτών, η οποία προχωρά μέσω διάχυσης των μορίων στις κατάλληλες κρυσταλλικές θέσεις. Όταν οι κρυσταλλικές δομές αναπτυχθούν αρκετά ώστε τα όριά τους να συναντηθούν, τότε σταματά η λεγόμενη πρωτογενής κρυστάλλωση και είναι δυνατόν να ξεκινήσει η δευτερογενής κρυστάλλωση που προκύπτει από πυρήνωση στην επιφάνεια των πρωτογενών κρυστάλλων (επιφανειακή πυρήνωση) [85].

Η εξέλιξη της κρυστάλλωσης συχνά περιγράφεται με την εξίσωση του Avrami που περιγράφει την εξέλιξη του κλάσματος όγκου των κρυσταλλιτών  $\phi_c$  με τον χρόνο  $t$  σε μία θερμοκρασία [86–88]:

$$1 - \phi_c = e^{-Kt^n}, \quad (1.11)$$

όπου  $K$  είναι παράμετρος εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία και  $n$  είναι ο εκθέτης Avrami. Ο  $n$  σύμφωνα με την αρχική θεωρία είναι ένας ακέραιος με  $1 \leq n \leq 4$  και είναι εξαρτώμενος από την διάσταση των κρυσταλλικών δομών, ωστόσο σήμερα θεωρείται ως ακόμα μία παράμετρος, όχι κατ'ανάγκη ακέραια, προς προσδιορισμό [84, 85].

Το στάδιο της πυρήνωσης ευνοείται με την πτώση της θερμοκρασίας (υπέρφυση) αρκετά χαμηλότερα από την θερμοκρασία τήξης  $T_m$ , ενώ ο ρυθμός ανάπτυξης θα εξαρτάται βεβαίως από το ρυθμό διάχυσης των αλυσίδων και ως εκ τούτου ευνοείται σημαντικά από αύξηση της θερμοκρασίας. Συμπεραίνουμε ότι θα υπάρχει περιοχή θερμοκρασιών βέλτιστη για την γρήγορη ανάπτυξη των κρυστάλλων, αρκετά χαμηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης, αλλά οπωσδήποτε υψηλότερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης έτσι ώστε να είναι δυνατή η διάχυση στο χρόνο του πειράματος.

Είναι κατανοητό από τα παραπάνω, ότι σε ένα πείραμα γραμμικής ψύξης του πολυμερούς από υψηλή θερμοκρασία, η κρυστάλλωση δεν θα επέλθει σε θερμοκρασία ίδια με αυτή της τήξης όπως θα περίμενε κανείς για κοινά κρυσταλλικά υλικά αλλά χαμηλότερα, όταν θα μπορεί να γίνει πυρήνωση και να αναπτυχθεί η κρυσταλλικότητα.



Αυξανόμενου του ρυθμού ψύξης, η θερμοκρασία όπου θα παρατηρηθεί ο μέγιστος ρυθμός κρυστάλλωσης θα βαίνει προς χαμηλότερες τιμές. Αν ο ρυθμός ψύξης αυξηθεί πολύ και η κρυστάλλωση δεν προλάβει να ολοκληρωθεί πριν συμβεί η υαλώδης μετάβαση, όπου πρακτικά παύει η δυνατότητα διάχυσης, τότε η κρυστάλλωση συνεχίζει να εξελίσσεται όταν το υλικό θερμανθεί και ανακτήσει την κινητικότητά του, δίνοντας το φαινόμενο που είναι γνωστό ως *ψυχρή κρυστάλλωση*.

Η θερμοκρασία στην οποία τελικά θα ταχει το υλικό, εξαρτάται από τη μορφολογία των κρυσταλλιτών και το μέγεθός τους. Μεγάλης τάξης και μεγέθους κρυσταλλίτες τήκονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες [89]. Αυτά τα χαρακτηριστικά εξαρτώνται από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης καθώς σε μικρές θερμοκρασίες ευνοείται η εμφάνιση πολλών πυρήνων που αναπτύσσονται αργά και κατά συνέπεια είναι πολλοί και σχετικά μικροί, ενώ σε μεγάλες θερμοκρασίες δεν ευνοείται η πυρήνωση αλλά η ανάπτυξη, οπότε καταλήγουμε σε μορφολογία λίγων μεγαλύτερων και άρα πιο δύστηκτων πυρήνων. Οι Hoffmann και Weeks κατέληξαν το 1962 [89] στη σχέση που συνδέει τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c$  με τη θερμοκρασία τήξης  $T_m$

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) + \frac{T_c}{2\beta}, \quad (1.12)$$

όπου  $\beta = \frac{\sigma_e l}{\sigma_e}$  με  $\sigma$  την επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια,  $l$  το πάχος των λαμελών και τον δείκτη  $e$  να υποδηλώνει το αντίστοιχο μέγεθος υπό συνθήκες ισορροπίας. Όταν η κρυστάλλωση γίνεται υπό τέτοιες συνθήκες,  $\beta = 1$ .  $T_m^0$  είναι η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας, πρακτικά η μέγιστη δυνατή θερμοκρασία τήξης για πολύ μεγάλους και υψηλής τάξης κρυστάλλους που δημιουργούνται με κρυστάλλωση σε θερμοκρασία τήξης ελάχιστα κάτω από αυτή την τιμή.

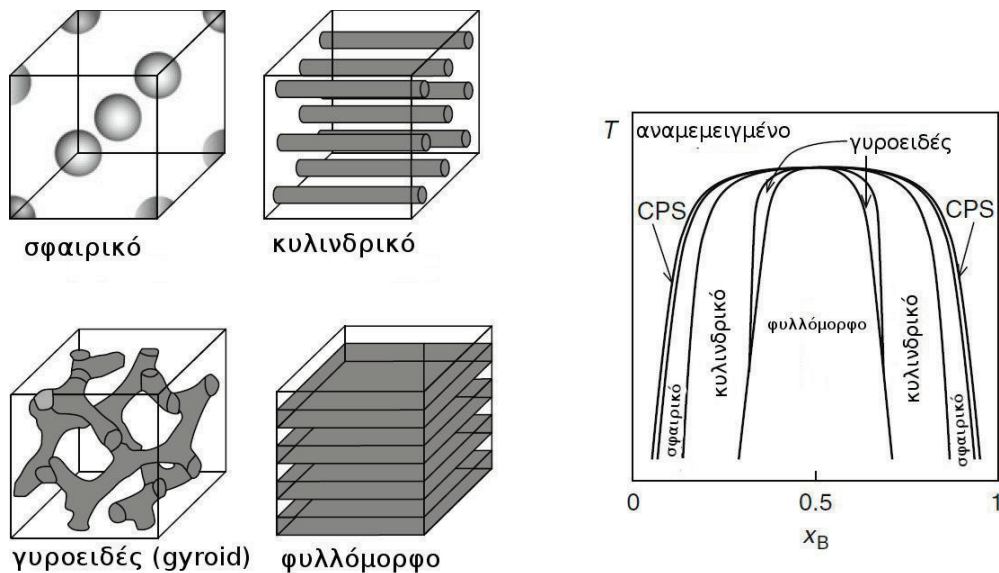
### Επίδραση νανοσωματιδίων στην κρυστάλλωση των πολυμερών

Η παρουσία νανοσωματιδίων έχει βρεθεί να επιδρά στην ανάπτυξη κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς με δύο μηχανισμούς. Ο πρώτος είναι ότι η επιφάνεια των νανοσωματιδίων μπορεί να λειτουργήσει ως κέντρο εξωγενούς πυρήνωσης αυξάνοντας το ρυθμό κρυστάλλωσης [22, 90–95]. Έχει βρεθεί ότι η επίδραση στο ρυθμό κρυστάλλωσης του πολυδιμεθυλοσιλοξανίου (PDMS) εξαρτάται μόνο από την παρουσία της επιφάνειας και όχι από τον τρόπο με τον οποίο οι αλυσίδες αλληλεπιδρούν με το νανοσωματίδιο [96].

Από την άλλη, ο περιορισμός της κινητικότητας των αλυσίδων γύρω από το νανοσωματίδιο αναμένεται να δρα ανασταλτικά ως προς τη δεύτερη φάση της κρυστάλλωσης, επιβραδύνοντάς την. Παράλληλα, οι περιορισμοί που επιβάλλουν τα σωματίδια στη διευθέτηση των αλυσίδων μπορεί να περιορίσει το βαθμό στον οποίο θα επιτευχθεί η κρυσταλλικότητα. Το πολυμερές μακριά από τα νανοσωματίδια θα πρέπει να διατηρεί τις ιδιότητές του ως προς το ρυθμό και την έκταση της κρυσταλλικότητας [31, 32, 97].

Τα νανοσωματίδια επίσης μπορούν να αλλάξουν δραστικά και τη μορφολογία των κρυσταλλιτών. Αναφέρουμε χαρακτηριστικά την ανάπτυξη εγκάρσιας (trans) κρυσταλλικότητας γύρω από νανοσωλήνες άνθρακα [22, 98] ή ακόμα και μικροίνες [99].

Σε συστήματα POSS-πολυεθυλενίου υψηλής πυκνότητας τα νανοσωματίδια φάνηκαν επίσης να λειτουργούν πολύ ασθενικά ως κέντρα πυρήνωσης σε σχετικά μεγάλες περιεκτικότητες της τάξης του 10wt % [100, 101], χωρίς όμως να επιδρούν στην τελική μορφολογία των κρυστάλλων. Θετική επίδραση στην πυρήνωση παρατηρήθηκε και για νανοςύνθετα ισοτακτικού πολυπροπυλενίου-POSS σε περιεκτικότητες χαμηλότερες από 10% [102–104], η οποία όμως εξασθένησε σε υψηλότερες συγκεντρώσεις [104]. Η δράση τους φάνηκε να ενισχύεται επίσης με χημική πρόσδεση των νανοσωματιδίων στην αλυσίδα ή με επικρέμασή τους, καθώς με αυτόν τον τρόπο επετεύχθη καλύτερη διασπορά [83],



Σχήμα 1.6: Μορφολογίες και σχηματικό διάγραμμα φάσης για γραμμικό συμπολυμερές δύο συνιστωσών με συμπεριφορά άνω κρίσιμης θερμοκρασίας.  $\chi_B$  είναι το μοριακό κλάσμα των τμημάτων B. Το CPS σημαίνει σφαίρες σε δομή πυκνότητας τάξης. Μεταφρασμένο από το [107]

επιπλέον, στην ίδια εργασία, η προσθήκη μη προσδεδεμένων σωματιδίων προκάλεσε την εμφάνιση και δευτερου είδους κρυσταλλιτών πολυπροπυλενίου. Ανάλογα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και για νανοσύνθετα με μήτρα πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενίου) [105].

### 1.2.3 Διαχωρισμός μικροφάσεων

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs  $\Delta G_m$  κατά την ανάμειξη δύο συνιστωσών ενός μείγματος ορίζεται ως

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m, \quad (1.13)$$

όπου  $\Delta H_m$  και  $\Delta S_m$  είναι η μεταβολή της ενθαλπίας και της εντροπίας, αντίστοιχα, κατά την ανάμειξη. Ικανή και αναγκαία συνθήκη για την ανάμειξη των δύο συνιστωσών είναι

$$\left. \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_i^2} \right|_{T,P} > 0, \quad (1.14)$$

όπου  $x_i$  είναι η περιεκτικότητα της  $i$ -στης συνιστώσας του μείγματος.

Χωρίς να μπούμε σε περαιτέρω λεπτομέρειες, όταν δεν πληρείται αυτή η συνθήκη, το μείγμα διαχωρίζεται σε φάσεις. Ανάλογα με τη φύση των συνιστωσών, η συνθήκη μπορεί να ικανοποιείται για κάθε περιεκτικότητα από κάποια κρίσιμη θερμοκρασία (άνω κρίσιμη θερμοκρασία ανάμειξης) και άνω, ή από μια κρίσιμη θερμοκρασία (κάτω κρίσιμη θερμοκρασία ανάμειξης) και κάτω. Η διέλευση από αυτή τη θερμοκρασία, ψύχοντας ή θερμαίνοντας, προκαλεί έκλυση ή απορρόφηση ενέργειας [106]. Οι φάσεις που δημιουργούνται σε αυτή την περίπτωση έχουν χαρακτηριστικές διαστάσεις της τάξης των  $\mu\text{m}$ .

Παρόμοια συλλογιστική μπορεί να γίνει και για τα συμπολυμερή, ωστόσο σε αυτή την περίπτωση οι πολυμερικές αλυσίδες των διαφορετικών συνιστωσών (τμήματα) είναι δεμένες μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς οι οποίοι δεν τους επιτρέπουν να απομακρυνθούν. Αυτό έχει ως συνέπεια, μία τουλάχιστον διάσταση των φάσεων να έχει μέγεθος συγκρίσιμο με το μέγεθος των τμημάτων, που είναι μερικά ή μερικές δεκάδες nm. Οι γεωμετρικές δομές που μπορούν να λάβουν οι φάσεις φαίνονται στο σχήμα 1.6. Από το διάγραμμα φάσης του σχήματος 1.6 προκύπτει ότι η μορφολογία των δομών που σχηματίζονται εξαρτάται τόσο από την αναλογία των τμημάτων όσο και από τη θερμοκρασία.

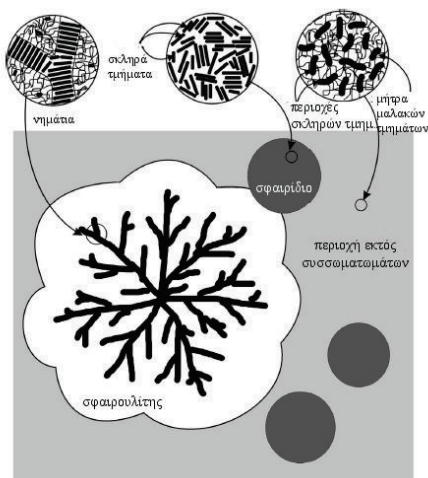
Για τον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας Gibbs πρέπει να ληφθούν υπ όψιν τρεις παράγοντες: (α) αλληλεπιδράσεις και εντροπία ανάμειξης, ανάλογα με τους υπολογισμούς σε μείγματα, (β) έκταση των πολυμερικών αλυσίδων, (γ) επιφανειακή ενέργεια ανάμεσα στις νανοφάσεις.

Εστιάζοντας τώρα στις πολυουρεθάνες και τις πολυουρίες, που ομοιάζουν σημαντικά, ο διαχωρισμός μικροφάσεων είναι το κύριο γνώρισμά τους στο οποίο οφείλουν τις ιδιαίτερες ιδιότητές τους. Ο διαχωρισμός μικροφάσεων σε αυτά τα υλικά είναι κοινά παραδεκτό ότι σχετίζεται με την ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των δραστικών ομάδων [12]. Ποικίλοι δεσμοί υδρογόνου μπορούν να συναφθούν, σε ένα σύστημα που περιέχει ουρεθανικούς και ουρικούς δεσμούς, μεταξύ δύο ειδών “δοτών” πρωτονίων (Ουρικές και ουρεθανικές ομάδες -NH) και τρία είδη αποδεκτών πρωτονίων (ομάδες C=O ουρεθανικού ή ουρικού δεσμού και ομάδες C-O-C). Επιπλέον η ισχύς των δεσμών ανάμεσα στις ουρικές ομάδες είναι πιο ισχυρή απ ότι ανάμεσα στις ουρικές επειδή η πολικότητα των ουρικών είναι ισχυρότερη από αυτή των ουρεθανικών ομάδων [12]. Η τελική μορφολογία τέτοιου είδους υλικών εξαρτάται από το μήκος των σκληρών τμημάτων, την απόσταση μεταξύ τους, που σχετίζεται με το μήκος των μαλακών τμημάτων, τη χημική δομή σκληρών και μαλακών τμημάτων αλλά και από την θερμική ιστορία η οποία έχει επιβληθεί στο υλικό [108]. Στα επόμενα θα προσπαθήσουμε να περιγράψουμε τη μορφολογία των δομών που εμφανίζονται σε πολυουρεθάνες και πώς η τελική ανάμειξη μικροφάσεων αντικατοπτρίζεται στη θερμική ανάλυση.

### Μορφολογία

Η μορφολογία των πολυουρεθάνων έχει αποδειχθεί από διάφορες μελέτες ότι είναι εξαιρετικά σύνθετη με την οργάνωση των σκληρών και μαλακών τμημάτων να γίνεται σε διάφορες κλίμακες μήκους και ποικίλες μορφολογίες. Ο διαχωρισμός σκληρών-μαλακών περιοχών, μπορεί να γίνει σε κλίμακα μήκους της τάξης της χαρακτηριστικής διάστασης των τμημάτων (π.χ. της ακτίνας περιστροφής τους, radius of gyration) [111] καθώς τα άκρα τους είναι αναγκαστικά συνδεδεμένα μέσω του ουρεθανικού δεσμού. Αμφότερες οι περιοχές μπορεί να είναι άμορφες ή κρυσταλλικές. Μορφολογικές μελέτες με σύγχρονες τεχνικές απεικόνισης όπως η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy, AFM) δείχνουν την οργάνωση του υλικού σε μεγαλύτερες δομές, χαρακτηριστικής διάστασης της τάξης των μερικών μm που αναγκαστικά περιλαμβάνουν τμήματα και των δύο ειδών. Πιο συγκεκριμένα, μελέτες με AFM υποδεικνύουν την ύπαρξη των εξής δομών:

- σφαιρουλίτες μεγέθους της τάξης των 10 – 12 μm, αποτελούμενους από ακτινικά αναπτυσσόμενα νηματία/λαμέλες πάχους μερικών δεκάδων nm και μήκους της τάξης των 500 nm. Μεταξύ των νηματίων αναπτύσσονται μαλακά τμήματα [109, 110, 112, 113]. Η ανάπτυξη των σκληρών τμημάτων βρέθηκε να είναι αξιμουθιακή ως προς το κέντρο του κρυσταλλίτη, δηλαδή κάθετη στο άξονα του νηματίου [110].



Σχήμα 1.7: Σχηματική αναπαράσταση των δομών που εμφανίζονται σε μία πολυουρεθάνη. Μεταφρασμένο από το [109].



Σχήμα 1.8: Εσωτερική δομή ενός κρυσταλλίτη. Μεταφρασμένο από το [110].

- σφαιρίδια με μέγεθος μερικά  $\mu\text{m}$  χωρίς προφανή εσωτερική δομή, αποτελούμενα κυρίως από σκληρά τμήματα. [109]
- μία συνεχή περιοχή αποτελούμενη κυρίως από μαλακά τμήματα που ωστόσο έχει διαλελυμένες ραβδοειδείς δομές με πάχος μικρότερο από 20 nm [109,113,114].
- σε μεγάλες περιεκτικότητες σκληρών τμημάτων της τάξης του 50 wt%, σωρευμένες λαμέλλες με μεγάλη περιεκτικότητα σε σκληρά τμήματα [109].

### Θερμική συμπεριφορά

Αντίθετα με τα σύνθητα σταυροδεμένα ελαστομερή όπου οι σταυροδεσμοί δημιουργούνται με ομοιοπολικούς δεσμούς, στις πολυουρεθάνες οι σκληρές δομές που δρουν ως σταυροδεσμοί μπορούν να πάψουν να υπάρχουν με αύξηση της θερμοκρασίας [111]. Η διαδικασία αυτή μπορεί να περιγραφεί ως διάλυση των σκληρών περιοχών ή τήξη σε περίπτωση που είναι κρυσταλλικές. Σε κάθε περίπτωση, η σταδιακή αλλαγή της μορφολογίας προκαλεί την εμφάνιση μιας σειράς φαινομένων, κυρίως ενδόθερμων, στα θερμογράμματα της Διαφορικής Θερμιδομετρία Σάρωσης που αντιστοιχούν στην αποδόμηση των διαφόρων δομών. Τα φαινόμενα αυτά αναπτύσσονται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη σύνθητη περίπτωση εμφανίζονται 3 ή 4 κορυφές των οποίων η προέλευση είναι ακόμα υπό συζήτηση. Στη βιβλιογραφία, εν γένει, αποδίδονται σε διαφορετικές δομές οργάνωσης των σκληρών τμημάτων. Με σειρά αυξανόμενης θερμοκρασίας τα φαινόμενα που παρατηρούνται είναι τα εξής

- κορυφή I. Μία εν γένει ευρεία κορυφή περί τους 50–100 °C. Έχει αποδοθεί από τη βιβλιογραφία σε υαλώδη μετάβαση των σκληρών περιοχών [115–117], ‘Αναδιάταξη’ των σκληρών τμημάτων [118,119] ή και ανάμειξη σκληρών μαλακών περιοχών στις μεσοφάσεις [120]. Η θερμοκρασία της κορυφής αυτής έχει βρεθεί να εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία και το χρόνο απόπτωσης της πολυουρεθάνης [118] και να σχετίζεται με δομές που δημιουργούνται κατά τη γήρανση [108,121].

- κορυφή II. Μία στενότερη κορυφή που σε παλαιότερες έρευνες έχει αποδοθεί στην αποδιοργάνωση μεγάλων σκληρών δομών μεγάλης κλίμακας [108, 118, 119, 122]. Σε συμφωνία με αυτό, νεότερη έρευνα των Tocha και συνεργατών [109], με επίγνωση των δομών μεγάλης κλίμακας, αποδίδεται στην αποδιοργάνωση των σφαιρικών συσσωματωμάτων. Οι Finnigan και συνεργάτες [123] την αποδίδουν σε διάλυση δομών στη μικροκλίμακα.
- κορυφή III. Κατά τους Leung και Koberstein [118] είναι η τήξη σκληρών περιοχών που έχουν υποστεί κρυστάλλωση. Νεώτερη έρευνα [109] το αποδίδει στην τήξη των νηματίων μέσα στους κρυσταλλίτες.

Μια εναλλακτική θεώρηση των κορυφών δίνεται από τους Martin και συνεργάτες [124] που αποδίδουν κάθε μία κορυφή σε διαφορετικό μήκος σκληρών τμημάτων. Δηλαδή η κορυφή I αντιστοιχεί σε σκληρά τμήματα αποτελούμενα μόνο από ένα δισοκυανικό, η II σε τμήματα δύο δισοκυανικών κ.ο.κ.

Σε συμφωνία με τις προηγούμενες εξηγήσεις, οι Pichon και συνεργάτες [112] υποδεικνύουν ότι οι σκληροί κόμβοι και οι λαμέλλες των κρυσταλλιτών διαλύονται ταυτόχρονα και αποδίδουν τις κορυφές II και III σε δύο διαφορετικές φάσεις της διάλυσης τους και όχι σε τήξεις διαφορετικών δομών της μορφολογίας.

### Επίδραση νανοσωματιδίων στον διαχωρισμό μικροφάσεων

Σε συστήματα πολυουρεθανών με αναμειγμένα και επικρεμμάμενα POSS, οι Fu και συνεργάτες [125], με μετρήσεις ακτίνων X, εντόπισαν αύξηση του διαχωρισμού μικροφάσεων σε σχέση με την καθαρή μήτρα. Οι Petrovic και συνεργάτες [113] διαπίστωσαν ότι προσθήκη νανοσωματιδίων πυριτίας διακόπτει την δημιουργία μεγάλων δομών, περιορίζοντας τον διαχωρισμό μικροφάσεων. Οι Madbouly και συνεργάτες, μέσω μηχανικών μετρήσεων, διαπίστωσαν αύξηση της αναμειξιμότητας με ενσωμάτωση μικρής ποσότητας POSS στα σκληρά τμήματα [126].

## 1.3 Σύνοψη - ερωτήματα

Οι πολυουρεθάνες είναι ένα σύνθετο σύστημα του οποίου η μοριακή κινητική εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την μορφολογία του, ήτοι το βαθμό διαχωρισμού μικροφάσεων. Τα σωματίδια POSS, από την άλλη, είναι ένα ενδιαφέρον είδος νανοσωματιδίων με σημαντικό εύρος εφαρμογών και με δυνατότητα στοχευμένης ενσωμάτωσης στις πολυμερικές αλυσίδες.

Η προσθήκη νανοσωματιδίων σε πολυμερικά υλικά είναι ήδη γνωστό ότι επιδρά στη μοριακή δυναμική, είτε επιταχύνοντάς την λόγω αύξησης του ελεύθερου όγκου, είτε επιβραδύνοντάς την μέσω αλληλεπιδράσεων σωματιδίων-αλυσίδας. Ο διαχωρισμός μικροφάσεων στις πολυουρεθάνες εξαρτάται από τη χημική δομή και το μέγεθος των σκληρών τμημάτων, συνεπώς η στοχευμένη ενσωμάτωση νανοσωματιδίων στα σκληρά τμήματα αναμένεται να επιδράσει στο διαχωρισμό μικροφάσεων. Επιπλέον, πολυουρεθάνες με διαφορετικά μήκη σκληρών τμημάτων, και επομένως διαφορετικής μορφολογίας, ενδεχομένως επηρεάζονται διαφορετικά από την προσθήκη νανοσωματιδίων. Διαφοροποίηση, κυρίως στον διαχωρισμό μικροφάσεων αναμένεται επίσης να προκύψει, εάν στην πολυμερική αλυσίδα εισαχθούν και ουρικοί δεσμοί που δημιουργούν πιο σταθερούς δεσμούς υδρογόνου από τους ουρεθανικούς και κατά συνέπεια ευνοούν τον διαχωρισμό μικροφάσεων.

Τα παραπάνω φαινόμενα είναι το αντικείμενο αυτής της διατριβής. Πιο συγκεκριμένα, με αυτή την εργασία προσπαθούμε να κατανοήσουμε:

- τον τρόπο με τον οποίο το μοριακό βάρος των εναλλασσόμενων σκληρών-μαλακών τμημάτων επιδρά στον διαχωρισμό μικροφάσεων, την τελική μορφολογία του υλικού και την κινητικότητα της μαλακής φάσης.
- τους μηχανισμούς με τους οποίους τα σωματίδια POSS επιδρούν στη μορφολογία και τη μοριακή κινητικότητα όταν προσδένονται στα σκληρά τμήματα με ουρεθανικό δεσμό.
- την διαφοροποίηση των μηχανισμών αυτών ανάμεσα σε μήτρες με διαφορετικά μοριακά βάρη εναλλασσόμενων σκληρών-μαλακών τμημάτων.
- την επίδραση που μπορεί να έχει η αλλαγή του δεσμού πρόσδεσης των νανοσωματιδίων από ουρεθανικό σε ουρικό.

## Κεφάλαιο 2

# Αλληλεπίδραση ηλεκτρικού πεδίου και ύλης

### Εισαγωγή

Στο δεύτερο κεφάλαιο της διατριβής εστιάζουμε στην αλληλεπίδραση ηλεκτρικού πεδίου και ύλης, σε μια προσπάθεια να εισάγουμε την έννοια της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης και να την συνδέσουμε, τουλάχιστον φαινομενολογικά, με τις μικροσκοπικές ιδιότητες της ύλης. Η θεωρία αυτή στηρίζει τις διηλεκτρικές τεχνικές και τη δυνατότητά μας να εξάγουμε από αυτές συμπεράσματα για τις μικροσκοπικές ιδιότητες των υλικών.

Με το ηλεκτρικό πεδίο, προφανώς μπορούν να αλληλεπιδράσουν τα φορτία που βρίσκονται στο εσωτερικό του υλικού. Τα φορτία μπορεί να είναι ελεύθερα, οπότε το ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να τα μετατοπίσει σημαντικά, σε όλο τον όγκο του υλικού δίνοντας έτσι ένα ηλεκτρικό ρεύμα αγωγιμότητας. Εναλλακτικά, τα φορτία μπορεί να είναι δέσμια και να τους επιτρέπονται μόνο μικρές σχετικές μεταξύ τους κινήσεις, με αποτέλεσμα η πυκνότητα φορτίου να μην είναι πια ομοιόμορφη, δηλαδή να εμφανίζεται πόλωση του υλικού. Αυτή η δεύτερη περίπτωση σχετίζεται με τη μοριακή κινητική με τον τρόπο, με τον οποίο θα περιγράψουμε αναλυτικά παρακάτω. Τα ελεύθερα φορτία που διανύουν μεγάλες αποστάσεις στο υλικό, μπορούν να μας δώσουν πληροφορία για την μικρομορφολογία του, και για αυτό το λόγο θα αναφερθούμε σε αυτά, πολύ σύντομα, στο τέλος του κεφαλαίου.

### 2.1 Πόλωση

Η πόλωση προκύπτει από την ανομοιογένεια της κατανομής του ηλεκτρικού φορτίου στο χώρο. Σε ένα στερεό υλικό, όταν αυτό βρεθεί υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, η πόλωση μπορεί να αναπτυχθεί με τους εξής μηχανισμούς:

**Επαγόμενα δίπολα** . Δημιουργούνται από το ηλεκτρικό πεδίο και υφίστανται μόνο όσο διαρκεί η επίδρασή του. Η απόκριση τους περιγράφεται κατά κανόνα με όρους και εξισώσεις ταλαντωτή. Τα επαγόμενα δίπολα είναι δύο ειδών: τα ηλεκτρονικά και τα ιοντικά.

**Ηλεκτρονιακή πόλωση** . Η μετατόπιση του κέντρου του ηλεκτρονιακού νέφους ως προς τον πυρήνα των ατόμων

**Ιοντική πόλωση** . Στα ιοντικά στερεά (π.χ. άλατα) το κατιονικό υπόπλεγμα μετακινείται ως προς το ανιονικό.

**Μόνιμα δίπολα** . Τα δίπολα αυτά υπάρχουν λόγω της ανισοκατανομής του φορτίου πάνω στο μόριο. Χωρίς την ύπαρξη προνομιούχας διεύθυνσης αναμένεται να είναι κατανεμημένα στατιστικά στο χώρο, οπότε και οι διπολικές τους ροπές θα δίνουν άθροισμα 0. Σε ηλεκτρικό πεδίο, αναμένεται να προσανατολιστούν μερικώς με αυτό. Η απόκρισή τους περιγράφεται με όρους και εξισώσεις χαλάρωσης.

**Πόλωση φορτίων χώρου - διεπιφανειών** . Πρόκειται στην πραγματικότητα για επαγόμενα δίπολα αλλά, καθώς διαφέρουν ουσιωδώς από τα ατομικά και ιοντικά, κατατάσσονται σε ιδιαίτερη κατηγορία. Οι ελεύθεροι φορείς φορτίου που μπορούν να κινούνται ελεύθερα στο χώρο του υλικού υπό την επίδραση πεδίου, μπορούν να παγιδευτούν στις διεπιφάνειες με διαφορετική αγωγιμότητα και ως εκ τούτου να δημιουργήσουν μεγάλα, τόσο σε μέγεθος όσο και σε διπολική ροπή, δίπολα. Εν γένει και αυτά περιγράφονται με όρους χαλάρωσης [59].

**Μηχανισμός Maxwell-Wagner-Sillars** . Η παγίδευση γίνεται σε διεπιφάνειες εξαιτίας της ανομοιογένειας του υλικού. Γιαυτό το λόγο η μελέτη μπορεί να μας δώσει πληροφορία για την μορφολογία του υλικού σε συνάρτηση και με την μελέτη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας [127, 128].

**Πόλωση ηλεκτροδίων** . Οι φορείς φορτίου παγιδεύονται στα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται για την εφαρμογή του πεδίου. Εν γένει δεν δίνει πληροφορία και θεωρείται πηγή προβλημάτων για τη διηλεκτρική φασματοσκοπία.

Μακροσκοπικά, η πόλωση εκφράζεται και περιγράφεται από την εντατική παράμετρο της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  που ορίζεται από τη σχέση

$$\vec{D} = \epsilon^* \epsilon_0 \vec{E}, \quad (2.1)$$

στην οποία  $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$  είναι το άνυσμα της ηλεκτρικής μετατόπισης και  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$  είναι η διηλεκτρική επιδεκτικότητα του κενού. Από αυτή τη σχέση προκύπτει ότι η  $\epsilon^*$  είναι εν γένει ταυιστής. Ωστόσο, στη συντριπτική τους πλειοψηφία τα υλικά είναι ισότροπα οπότε η  $\epsilon^*$  μπορεί να θεωρηθεί μονοδιάστατος αριθμός. Αν, επιπλέον, υποθέσουμε ότι το υλικό μας είναι γραμμικό, εξ ορισμού η  $\epsilon^*$  είναι ανεξάρτητη της έντασης του πεδίου. Όπως θα δούμε παρακάτω ωστόσο, ο αριθμός αυτός εξαρτάται σημαντικά από την συχνότητα του πεδίου.

### 2.1.1 Μοντέλο ταλαντωτή

Παρόλο που αυτό το είδος των διπλών δεν θα μας απασχολήσει στην παρούσα εργασία, για λόγους πληρότητας αλλά και για να εισάγουμε την έννοια της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης θα παραθέσουμε σύντομα τα χαρακτηριστικά του μοντέλου του ταλαντωτή. Ας υποθέσουμε λοιπόν σύστημα δύο φορτίων  $+e$  και  $-e$ , ανηγμένης μάζας  $M$ , που συνδέονται με ελατήριο σταθεράς  $\gamma$  και το σύστημα έχει και μία απόσβεση ανάλογη της ταχύτητας που περιγράφεται από έναν παράγοντα  $\eta$ . Το σύστημα αυτό διεγείρεται από αρμονικό ηλεκτρικό πεδίο εκπεφρασμένο με μιγαδικό φορμαλισμό  $E(t) = Ee^{i\omega t}$ . Τότε, η ιδιοσυχνότητα του συστήματος είναι βεβαίως  $\omega_0 = \sqrt{2\gamma/M}$  και η διαφορική εξίσωση της κίνησης είναι

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \eta \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{eE}{M} e^{-i\omega t}. \quad (2.2)$$



Η λύση αυτής της εξίσωσης γραμμένη σε μιγαδικό φορμαλισμό

$$x = Ae^{-i\omega t}, \quad (2.3)$$

όπου

$$A = \frac{eE}{M} \frac{\omega_0^2 - \omega^2 + i\eta\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \eta^2\omega^2}. \quad (2.4)$$

Το πλάτος κατά συνέπεια μπορεί να γραφεί ως μιγαδικός αριθμός εκφράζοντας ότι η διέγερση και η απόκριση είναι αρμονικές συναρτήσεις της αυτής συχνότητας που όμως έχουν μεταξύ τους διαφορά φάσης. Το πραγματικό μέρος του μιγαδικού αριθμού εκφράζει την συνιστώσα της πόλωσης που είναι συμφασική με το πεδίο και σχετίζεται με την αποθήκευση ενέργειας στο υλικό. Το φανταστικό μέρος εκφράζει τη συνιστώσα της πόλωσης που έχει με το πεδίο διαφορά φάσης  $\pi/2$  και σχετίζεται με την απώλεια ενέργειας από το σύστημα.

Αν θεωρήσουμε την ύπαρξη  $n$  τέτοιων ταλαντωτών στην μονάδα όγκου του υλικού μας, το αποτέλεσμα για το πλάτος μεταφράζεται σε όρους διηλεκτρικής συνάρτησης σαν [129]

$$\epsilon = \frac{ne^2}{\epsilon_0 M} \frac{\omega_0^2 - \omega^2 + i\eta\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \eta^2\omega^2} \quad (2.5)$$

η οποία μπορεί να γραφεί ως μιγαδικός αριθμός του οποίου το πραγματικό και το φανταστικό μέρος έχουν σημασία αντίστοιχη με όσα αναφέρθηκαν για το πλάτος.

### 2.1.2 Μοντέλο απλού χρόνου αποκατάστασης

Το μοντέλο απλού χρόνου αποκατάστασης περιγράφει τη χρονική εξέλιξη του προσανατολισμού των μόνιμων διπόλων με το πεδίο. Παρόλο που πρόκειται για ένα γενικό μοντέλο, εδώ θα το παρουσιάσουμε με όρους διέγερσης με ηλεκτρικό πεδίο και απόκρισης μέσω πόλωσης.

Αν σε ένα υλικό εφαρμοστεί σταθερό πεδίο  $\vec{E}_0$ , τότε για την τιμή αυτή μπορούμε να ορίσουμε μία τιμή πόλωσης ισορροπίας (κορεσμού)  $P_0$  την οποία θα αποκτήσει το σώμα μετά από πολύ μεγάλο χρόνο. Αν κάνουμε την υπόθεση ότι το υλικό μας είναι γραμμικό, τότε η  $P_0$  θα δίνεται από τη σχέση:

$$P_0 = (\epsilon_s - 1) \cdot \epsilon_0 \cdot E_0, \quad (2.6)$$

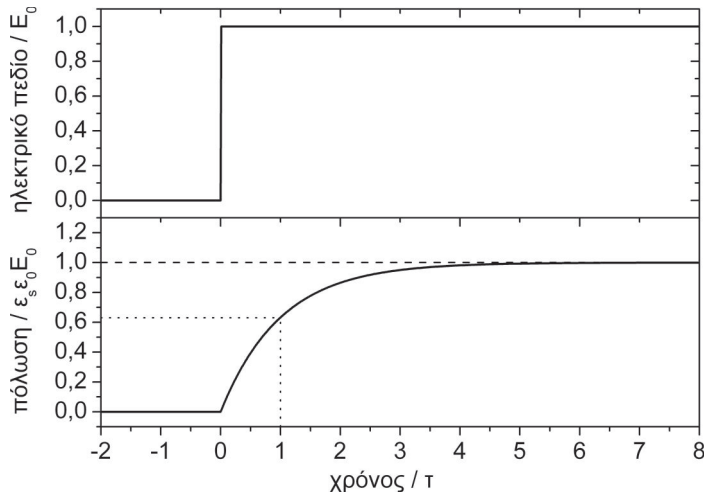
στην οποία  $\epsilon_0$  είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού,  $E_0$  το ηλεκτρικό πεδίο και  $\epsilon_s$  ένας αδιάστατος συντελεστής αναλογίας που θα ονομάσουμε *στατική διηλεκτρική σταθερά* του υλικού.

Στην περίπτωση που το πεδίο είναι εξαρτώμενο από το χρόνο,  $\vec{E}(t)$ , η τιμή της πόλωσης ισορροπίας (κορεσμού) είναι επίσης χρονοεξαρτώμενη  $P_0(t)$  και μπορούμε να την ορίσουμε ως

$$P_0(t) = (\epsilon_s - 1) \cdot \epsilon_0 \cdot E(t) \quad (2.7)$$

Διευκρινίζεται ότι η τιμή  $P_0(t)$  διαφέρει από την πόλωση του υλικού  $P(t)$  τη χρονική στιγμή  $t$ .

Σύμφωνα με το μοντέλο του απλού χρόνου αποκατάστασης, τη χρονική στιγμή  $t$ , ο ρυθμός μεταβολής της πόλωσης  $\frac{dP(t)}{dt}$  είναι ανάλογος της διαφοράς  $P(t) - P_0(t)$ . Το αντίστροφο του συντελεστή αναλογίας έχει διαστάσεις χρόνου και καλείται *χρόνος αποκατάστασης*  $\tau$ .



Σχήμα 2.1: Απόκριση ενός τύπου διπόλων με απλό χρόνο αποκατάστασης σε βηματική τάση.

Μαθηματικά η ως άνω έκφραση περιγράφεται από τη σχέση

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{P(t) - P_0(t)}{\tau} \quad (2.8)$$

Στη συνέχεια θα περιγράψουμε την απόκριση ενός υποθετικού υλικού, αποτελούμενου από μόνο ένα είδος διπόλων που υπακούν στο μοντέλο του απλού χρόνου αποκατάστασης για δύο χαρακτηριστικές μορφές πεδίων, το σταθερό και το αρμονικά εναλλασσόμενο.

### Πόλωση με στατικό πεδίο

Αν σε ένα υλικό με αρχική πόλωση  $P(0) = 0$  εφαρμοστεί τη χρονική στιγμή  $t = 0$  ηλεκτρικό πεδίο  $E_0$  τότε η χρονική εξάρτηση της πόλωσης δίνεται από τη σχέση:

$$P(t) = P_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (2.9)$$

από την οποία προκύπτει ότι ο χρόνος αποκατάστασης  $\tau$  είναι ο χρόνος που απαιτείται για να αποκτήσει η πόλωση το 63% της μέγιστης τιμής της (Σχήμα (2.9)).

### Πόλωση με αρμονικά μεταβαλλόμενο πεδίο

Αν στο υλικό επιβληθεί αρμονική τάση:

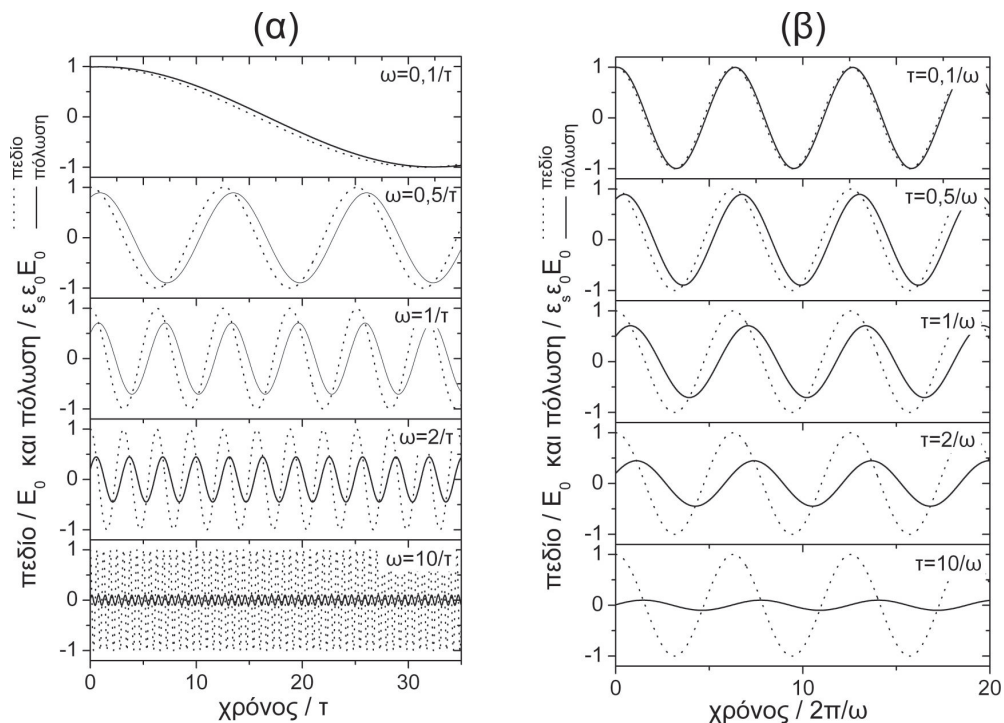
$$E(t) = E_0 \cdot e^{i\omega t}, \quad (2.10)$$

τότε η πόλωση θα δίνεται από τη σχέση [59]:

$$P(t) = \varepsilon_0 E_0 (\varepsilon^*(\omega) - 1) e^{i\omega t}, \quad (2.11)$$

όπου

$$\varepsilon^*(\omega) = 1 + \frac{\varepsilon_s - 1}{1 + i\omega\tau} \quad (2.12)$$



Σχήμα 2.2: (α) Απόκριση της πόλωσης ενός τύπου διπόλων Debye σε διάφορες συχνότητες πεδίου και (β) διπόλων διαφορετικού χρόνου αποκατάστασης στην ίδια συχνότητα πεδίου (β)

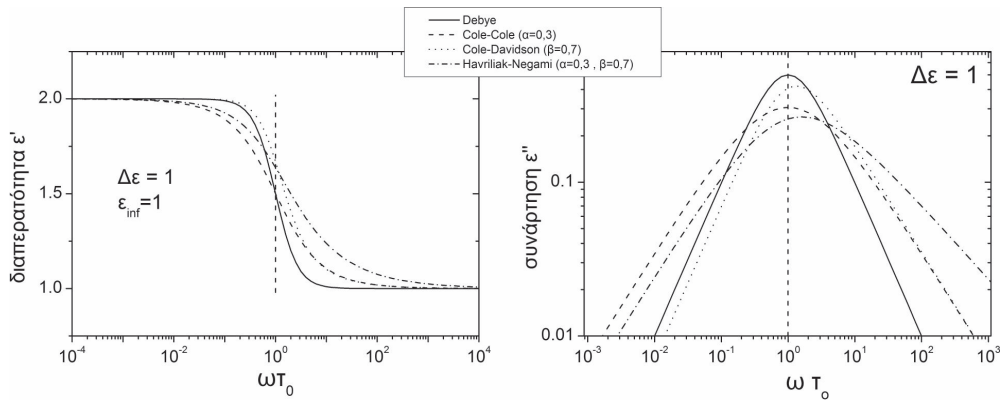
Αν θεωρήσουμε δε ότι έχουμε συνεισφορά στην πόλωση και από δίπολα με χρόνο αποκατάστασης πολύ μικρότερο από τα δίπολα που μελετάμε, τότε η σχέση (2.12) ανάγεται στην σχέση Debye [59, 130]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (2.13)$$

όπου το  $\varepsilon_\infty$  ποσοτικοποιεί τη συνεισφορά των “γρήγορων” διπόλων ενώ το  $\Delta\varepsilon$  αυτή των υπό μελέτη διπόλων. Παρατηρούμε ότι η πόλωση προβλέπεται να είναι περιοδική συνάρτηση με συχνότητα αυτήν του πεδίου, ωστόσο με μια διαφορά φάσης και πλάτος μικρότερο από την τιμή ισορροπίας.

Όπως παρατηρούμε στο σχήμα 2.2(α), όταν το πεδίο έχει συχνότητα σημαντικά μικρότερη από το χρόνο αποκατάστασης του διπόλου, τότε η πόλωση το ακολουθεί φτάνοντας την τιμή ισορροπίας  $P_0$ . Αυξανόμενης της συχνότητας, το πλάτος της πόλωσης ελαττώνεται και η διαφορά φάσης αυξάνει. Ομοίως στο μέρος (β) του ίδιου σχήματος παρατηρούμε πως στην ίδια συχνότητα πεδίου, τα δίπολα με μικρό χρόνο αποκατάστασης (‘γρήγορα’ δίπολα) δεν παρουσιάζουν διαφορά φάσης με το πεδίο και το πλάτος της πόλωσης είναι ίσο με την πόλωση ισορροπίας. Αντίθετα, δίπολα με μεγαλύτερους χρόνους αποκατάστασης (‘αργά’ δίπολα), έχουν απόκριση μικρού πλάτους και σε μεγαλύτερη διαφορά φάσης με το πεδίο.

Όπως προκύπτει από την εξίσωση (2.13), η διηλεκτρική συνάρτηση μπορεί να γραφεί ως μιγαδικός αριθμός, του οποίου το μέτρο εκφράζει το μέγεθος της απόκρισης ενώ η φάση του την διαφορά φάσης πεδίου-πόλωσης. Παραδοσιακά ο φορμαλισμός που



Σχήμα 2.3: Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης σαν συνάρτηση της συχνότητας όπως προβλέπεται από τα μοντέλα Debye, Cole-Cole, και Havriliak-Negami

χρησιμοποιείται ευρύτερα είναι αυτός του πραγματικού και του φανταστικού μέρους:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (2.14)$$

Το πραγματικό μέρος  $\varepsilon'$  ονομάζεται διαπερατότητα (επιτρεπτότητα, permittivity)

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (2.15)$$

και εκφράζει, σε αντιστοιχία με όσα είπαμε για τα επαγόμενα δίπολα, την αποθήκευση ενέργειας στο διηλεκτρικό.

Το αντίθετο του φανταστικού μέρους της  $\varepsilon^*$ ,  $\varepsilon''$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (2.16)$$

περιγράφει την πόλωση που έχει με το πεδίο διαφορά φάσης  $\pi/2$  με το πεδίο και αντιστοιχεί σε απώλεια ενέργειας. Η απώλεια ενέργειας σχετίζεται με το γεγονός ότι καθώς πολώνεται το διηλεκτρικό εμφανίζεται ένα ρεύμα μετατόπισης (ανάλογο του ρυθμού μεταβολής της πόλωσης), το οποίο λόγω της καθυστέρησης φάσης της πόλωσης, δεν βρίσκεται εκτός φάσης με την τάση και ως εκ τούτου το ολοκλήρωμά του γινομένου τάσης ρεύματος σε μεγάλο χρονικό διάστημα δεν μηδενίζεται.

Οι εξαρτήσεις των συναρτήσεων  $\varepsilon'$  και  $\varepsilon''$  από τη συχνότητα του πεδίου απεικονίζονται στο σχήμα 2.3.

### 2.1.3 Κατανομή χρόνων αποκατάστασης - Εμπειρικά μοντέλα

Στην εργαστηριακή πράξη, τα φάσματα διηλεκτρικής αποκατάστασης σπάνια έχουν τη μορφή της εξίσωσης Debye (εξ.(2.13), σχ.2.2) αλλά συνήθως παρατηρούνται πιο ευρείες κορυφές (στα φάσματα φανταστικού μέρους) ή βήματα (στα φάσματα πραγματικού μέρους). Η διεύρυνση σε πολλές περιπτώσεις είναι ασύμμετρη με την έννοια ότι οι κορυφές ή τα βήματα έχουν μικρότερη κλίση στην πλευρά των υψηλών συχνοτήτων απ ότι σε αυτή των χαμηλών [59].

Για το σκοπό αυτό έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα που περιγράφουν αυτή τη διεύρυνση ή ασυμμετρία. Εδώ θα παρουσιάσουμε αυτά που χρησιμοποιούνται ευρύτερα και τα οποία υιοθετήσαμε στη μελέτη μας. Αυτά τα μαθηματικά μοντέλα - εξισώσεις ξεκινούν από την εξίσωση Debye (2.13).

Οι Kenneth Cole και Robert Cole [131] το 1941 πρότειναν την εξίσωση

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha_{CC}}} , \quad (2.17)$$

για να περιγράψουν την συμμετρική διεύρυνση των διηλεκτρικών κορυφών, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2. Στην ίδια εργασία τους εισήγαγαν και τα ευρέως χρησιμοποιούμενα διαγράμματα Cole-Cole στα οποία θα αναφερθούμε στα επόμενα. Ο εκθέτης  $\alpha$  με  $0 \leq \alpha < 1$  περιγράφει αυτή τη συμμετρική διεύρυνση και για  $\alpha = 0$  η (2.17) ανάγεται στην (2.13).

Εννέα χρόνια αργότερα οι Robert Cole και Davidson [132,133] πρότειναν την εξίσωση

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + i\omega\tau)^{\beta_{CD}}} , \quad (2.18)$$

που εισάγει τον εκθέτη  $\beta_{CD}$  με  $0 < \beta_{CD} \leq 1$  για να περιγράψουν την ασύμμετρη διεύρυνση στην πλευρά υψηλών συχνοτήτων, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2. Για  $\beta_{CD} = 1$  η εξίσωση (2.18) ανάγεται στην Debye (2.13).

Αργότερα (1966-67), οι Havriliak και Negami [134,135] πρότειναν τη συγχώνευση των δύο προαναφερθέντων μοντέλων στη γενικότερη εξίσωση

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{\left(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha_{HN}}\right)^{\beta_{HN}}} . \quad (2.19)$$

Η σημασία των εκθετών  $\alpha_{HN}$  και  $\beta_{HN}$  είναι η ίδια με των  $\alpha_{CC}$  και  $\beta_{CD}$  των προηγούμενων μοντέλων.

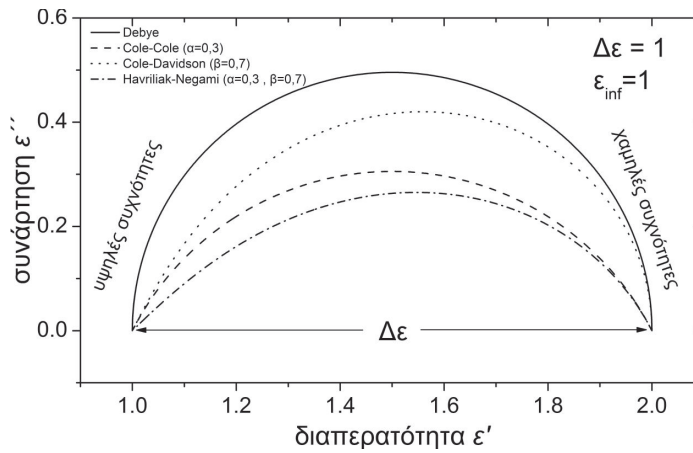
Η θεμελιώδης έννοια για την κατανόηση των φαινομένων αποκατάστασης είναι ο χρόνος αποκατάστασης  $\tau$ , ωστόσο οι μετρήσεις εναλασσόμενου πεδίου γίνονται με ελεύθερη παράμετρο την συχνότητα πεδίου  $f$ . Για αυτό το λόγο, η εξίσωση (2.19) γράφεται συνήθως ως

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{\left(1 + \left(i\frac{f}{f_0}\right)^{1-\alpha_{HN}}\right)^{\beta_{HN}}} \quad (2.20)$$

όπου  $f_0 = \frac{2\pi}{\tau}$  είναι η χαρακτηριστική συχνότητα. Η συχνότητα μεγίστου  $f_{max}$  των κορυφών του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης συμπίπτει με την  $f_0$  μόνο για συμμετρικές κορυφές ( $\beta_{HN} = 1$ ). Εν γένει, μεταξύ των δύο ισχύει η σχέση

$$f_{max} = f_0 \left( \frac{\sin \frac{(1-\alpha_{HN})\pi}{2+2\beta_{HN}}}{\sin \frac{(1-\alpha_{HN})\beta_{HN}\pi}{2+2\beta_{HN}}} \right)^{\frac{1}{1-\alpha_{HN}}} , \quad (2.21)$$

Η προσαρμογή της εξίσωσης (2.20) ή ενός αθροίσματος όρων Havriliak Negami στα διηλεκτρικά φάσματα μπορεί να μας δώσει τελικά πληροφορία για την κλίμακα χρόνου  $f_{max}$  των μηχανισμών, την ισχύ τους  $\Delta\varepsilon$  και έμμεσα την κατανομή των χρόνων αποκατάστασης που τους συνιστούν μέσω των παραμέτρων σχήματος  $\alpha_{HN}$  και  $\beta_{HN}$ . Επίσης, με μια διαδικασία προσαρμογής είναι δυνατόν να διαχωριστούν δύο αλληλεπικαλυπτόμενοι μηχανισμοί.



Σχήμα 2.4: Διάγραμμα Cole-Cole για τα διάφορα μοντέλα που περιγράφουν τη διηλεκτρική αποκατάσταση

### 2.1.4 Διαγράμματα Cole-Cole

Όπως προαναφέραμε, οι Cole και Cole [131] έχουν προτείνει για την ανάλυση των διηλεκτρικών φασμάτων την απεικόνισή τους στο πεδίο  $\epsilon' - \epsilon''$ , δηλαδή την απεικόνιση του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης σαν συνάρτηση του πραγματικού.

Για την περίπτωση ενός μηχανισμού Debye, το διάγραμμα που προκύπτει είναι ένα ημικύκλιο που συναντά τον άξονα  $\epsilon'$  στα σημεία  $\epsilon_\infty$  και  $\epsilon_\infty + \Delta\epsilon$ , δηλαδή η απόσταση ανάμεσα στα δύο σημεία τομής είναι η ένταση του διηλεκτρικού μηχανισμού. Αυτό είναι ωστόσο αληθές για οποιαδήποτε κατανομή χρόνων αποκατάστασης όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.4. Σε αυτό το διάγραμμα, ο μηχανισμός Cole-Cole είναι επίσης τόξο κύκλου, ωστόσο μετατοπισμένου, με κέντρο στα αρνητικά  $\epsilon''$ . Για τους ασύμμετρους μηχανισμούς το τόξο είναι παραμορφωμένο, ωστόσο οι γωνίες που σχηματίζουν οι εφαπτόμενες στα σημεία τομής εξαρτώνται από τις παραμέτρους  $\alpha$  και  $\beta$ . Μια αναλυτική παρουσίαση της μεθοδολογίας σχετικά με τις κλίσεις είναι εκτός του σκοπού αυτής της εργασίας και ο ενδιαφερόμενος αναγνώστης παραπέμπεται στα βιβλία των Kremer και Schönhals [59] και Barsoukov και McDonald [130]. Εδώ, αυτό που θέλουμε να επισημάσουμε είναι η δυνατότητα να προσδιορίσουμε με γραφικό τρόπο, χωρίς την προσαρμογή μοντέλων και χωρίς την εμπλοκή της ανεξάρτητης μεταβλητής “συχνότητα”, την ισχύ των διηλεκτρικών μηχανισμών. Επιπλέον, ο υπολογισμός μπορεί να γίνει, τουλάχιστον για συμμετρικούς μηχανισμούς τύπου Cole-Cole με προσαρμογή τόξου κύκλου στην ομώνυμη απεικόνιση και κατόπιν, μέσω απλών υπολογισμών της αναλυτικής γεωμετρίας του μήκους της χορδής επί του πραγματικού άξονα, η οποία βεβαίως αντιστοιχεί στην συνεισφορά  $\Delta\epsilon$  κάθε μηχανισμού.

## 2.2 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Οι ελεύθεροι φορείς φορτίου, αναμένεται να δημιουργήσουν ένα ρεύμα αγωγιμότητας, πυκνότητας  $j_c$  που θα σχετίζεται με το ηλεκτρικό πεδίο  $\vec{E}$  βάσει της σχέσης

$$\vec{j}_c = \sigma^* \vec{E}, \quad (2.22)$$

γνωστής και ως νόμος του Ohm. Ο όρος  $\sigma^*$  είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία είναι εν γένει ένας τανυστής εξαρτώμενος από την συχνότητα του πεδίου, ο οποίος όμως εκφυλίζεται σε μονόμετρο μέγεθος στην περίπτωση ισότροπου υλικού. Σε χαμηλές συχνότητες η αγωγιμότητα είναι σταθερή, με τιμή που αποκαλούμε αγωγιμότητα συνεχούς  $\sigma_{dc}$ , ενώ από μία χαρακτηριστική συχνότητα και άνω επιδεικνύει μια σημαντική, γραμμική στο λογαριθμικό επίπεδο, αύξηση που καλείται αγωγιμότητα εναλασσομένου  $\sigma_{ac}$ . Επιπλέον, και η αγωγιμότητα μπορεί να πάρει μιγαδικές τιμές, με την έννοια ότι το ρεύμα μπορεί να έχει καθυστέρηση φάσης λόγω κάποιου παράγοντα που προκαλεί αδράνεια.

Σύμφωνα με τους θεμελιώδεις νόμους της ηλεκτροδυναμικής (εξισώσεις του Maxwell) η πυκνότητα ρεύματος  $j_c = \sigma^* E$  (κίνηση ελεύθερων φορτίων) και η χρονική παράγωγος του ανύσματος της διηλεκτρικής μετατόπισης  $\frac{\partial D}{\partial t} = i\omega \epsilon^* E$  (κίνηση δέσμιων φορτίων), είναι απολύτως ισοδύναμα και μάλιστα μη διακρίσιμα από οποιοδήποτε ηλεκτρικό πείραμα. Υπό αυτή την έννοια, η αγωγιμότητα και η διηλεκτρική συνάρτηση είναι μεγέθη ισοδύναμα και σχετίζονται μεταξύ τους με τη σχέση

$$\sigma^* = i\omega\epsilon_0\epsilon^* \quad (2.23)$$

Οπότε η αγωγιμότητα συνεχούς αναμένεται να προκαλεί στο φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης μια συνεισφορά

$$\epsilon''_{cond} = \frac{\sigma_{dc}}{\epsilon_0\omega} = \frac{\sigma_{dc}}{2\pi\epsilon_0} f^{-1}, \quad (2.24)$$

δηλαδή μία ευθεία στο λογαριθμικό επίπεδο, με κλίση 1 ενώ δεν πρέπει να έχει συνεισφορά στο πραγματικό μέρος.

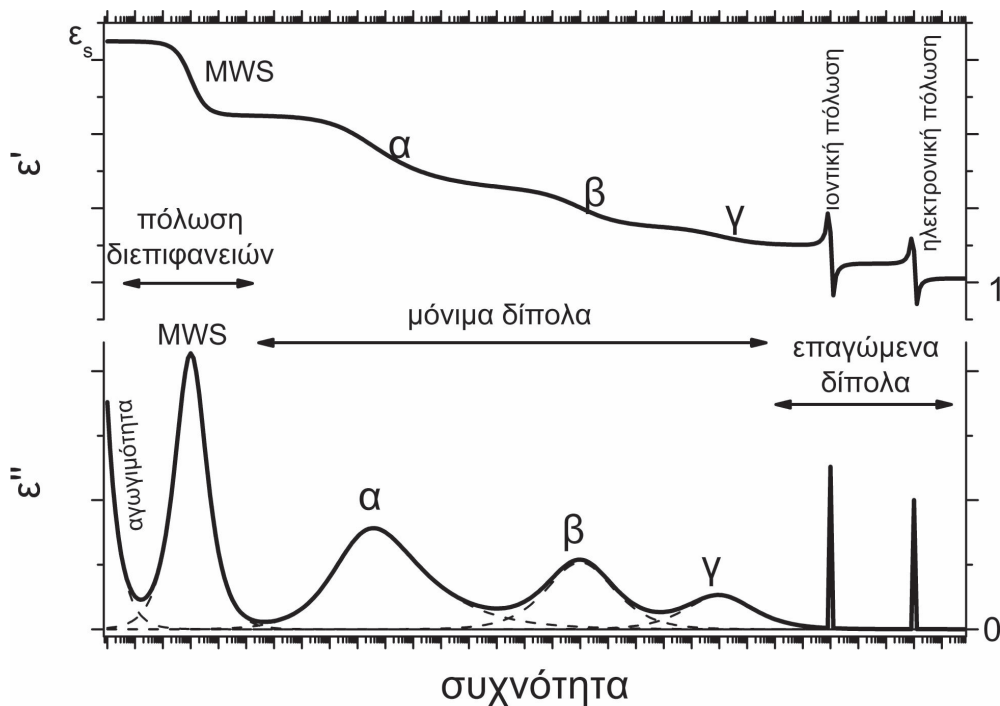
Στην πράξη όμως, η κίνηση των φορτίων δεν είναι απολύτως ελεύθερη, οπότε η συνεισφορά της αγωγιμότητας στο φανταστικό μέρος της  $\epsilon^*$  είναι της μορφής

$$\epsilon''_{cond} = \frac{\sigma_{dc}}{2\pi\epsilon_0} f^{-s} \quad (2.25)$$

ενώ εμφανίζεται συνεισφορά και στο πραγματικό μέρος.

## 2.3 Διηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού σε ευρεία ζώνη συχνοτήτων

Με βάση τα όσα προαναφέραμε, η συνολική συμπεριφορά του υλικού θα εξαρτάται από τα είδη των διπόλων και των ελεύθερων φορέων που φέρει. Κάθε είδος διπόλων αναμένεται να έχει τη συνεισφορά του στην διηλεκτρική σταθερά, που όμως θα εκδηλώνεται από μια συχνότητα και κάτω. Τις συνεισφορές αυτές τις καλούμε μηχανισμούς. Ο μηχανισμός που σχετίζεται με τη δυναμική υαλώδη μετάβαση καλείται *κύριος μηχανισμός α*, ενώ οι υπόλοιποι μηχανισμοί που αντιστοιχούν σε κινήσεις μικρών διπόλων, τοπικού χαρακτήρα, ονομάζονται με γράμματα του ελληνικού αλφαβήτου με σειρά φθίνοντος χρόνου αποκατάστασης. Σε πολύ υψηλές συχνότητες έχουμε τις συνεισφορές των επαγόμενων διπόλων. Σε μικρότερες κατά κανόνα συχνότητες από τους διπολικούς μηχανισμούς εμφανίζεται ο μηχανισμός Maxwell Wagner Sillars (MWS) που σχετίζεται με την παγίδευση φορέων στις διεπιφάνειες περιοχών διαφορετικής αγωγιμότητας σε ετερογενή υλικά. Σε χαμηλότερες συχνότητες κυριαρχεί η κίνηση φορέων αγωγιμότητας. Οι μηχανισμοί εκδηλώνονται ως φθίνοντα βήματα στο φορμαλισμό του πραγματικού μέρους της



Σχήμα 2.5: Συνολική διηλεκτρική απόκριση ενός υλικού στο πεδίο της συχνότητας. Για λόγους ευκρίνειας, οι λόγοι των εντάσεων των μηχανισμών δεν είναι ρεαλιστικοί.

διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon'$  και ως κορυφές στο φανταστικό μέρος (συνάρτησης  $\epsilon''$ ).

Συνοψίζοντας, η διηλεκτρική συνάρτηση θα δίνεται από τη σχέση

$$\epsilon^*(\omega) = \underbrace{i \frac{\sigma_{dc}}{\epsilon_0} \omega^{-s}}_{\text{αγωγιμότητα}} + \underbrace{\sum_k \frac{\Delta \epsilon_k}{\left(1 + \left(i \frac{\omega}{\omega_{0k}}\right)^{1-\alpha_k}\right)^{\beta_k}}}_{\text{διπολικοί και διεπιφανειακοί μηχανισμοί}} + \underbrace{\sum_l \Delta \epsilon_l \frac{\omega_{0l}^2 - \omega^2 + i \eta_l \omega}{(\omega_{0l}^2 - \omega^2)^2 + \eta_l^2 \omega^2}}_{\text{ατομική και ιοντική πόλωση}} + 1 \quad (2.26)$$

η οποία απεικονίζεται στο σχήμα 2.5.

Όπως έχουμε περιγράψει και στο προηγούμενο κεφάλαιο, αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί, εν γένει, επιτάχυνση της μοριακής κινητικής με αποτέλεσμα οι χρόνοι αποκατάστασης των διπόλων να μειώνονται και οι συχνότητες εμφάνισης των μηχανισμών να αυξάνονται. Η έκταση αυτής της αύξησης εξαρτάται από την ενέργεια ενεργοποίησης (προκειμένου για τοπικούς μηχανισμούς) ή από τις κινητικές παραμέτρους της εξίσωσης VTF (1.3) (προκειμένου για τη δυναμική υαλώδη μετάβαση). Συνεπώς με μέτρηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών σε διάφορες θερμοκρασίες μπορούμε να παρακολουθήσουμε την μοριακή κινητική τους, αρκεί η τελευταία να εκδηλώνεται μέσω οντοτήτων που αλληλεπιδρούν με το ηλεκτρικό πεδίο.



## Κεφάλαιο 3

# Πειραματικές Τεχνικές

### 3.1 Μορφολογία

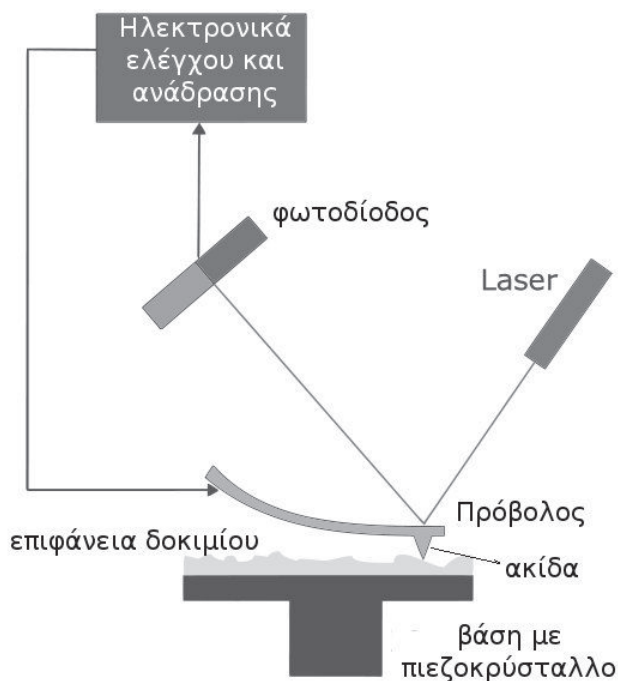
#### 3.1.1 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης, AFM

Στη Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (Atomic Force Microscopy, AFM), μία ακίδα της τάξης μερικών nm τοποθετείται στο κάτω μέρος ενός προβόλου (cantilever) ο οποίος είναι προσαρμοσμένος σε σερβομηχανισμό ελέγχου. Μια ακτίνα laser η οποία ανακλάται πάνω στον πρόβολο και καταλήγει σε έναν φωτοανιχνευτή χρησιμεύει για την καταγραφή της κάθετης θέσης του συστήματος.

Η Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διαφορετικές λειτουργίες, ωστόσο στη μελέτη μας χρησιμοποιήθηκε μόνο αυτή της ελαφράς κρούσης (tapping mode). Σε αυτή τη λειτουργία, ο πρόβολος τίθεται σε εξαναγκασμένη ταλάντωση με συχνότητα κοντά στην ιδιοσυχνότητά του η οποία μετράται λίγο πριν την έναρξη του πειράματος [136]. Μετράται επίσης το πλάτος  $A_0$  των ταλαντώσεων μακριά από το δείγμα και στη συνέχεια, η ακίδα πλησιάζει την επιφάνεια του δείγματος και τίθεται σε ταλάντωση με πλάτος  $A_{sp} < A_0$  το οποίο καθορίζεται από το χρήστη και διατηρείται σταθερό από ένα βρόχο ανατροφοδότησης, του οποίου οι παράμετροι (αναλογικός-ολοκληρωτικός-διαφορικός, PID) καθορίζονται από το χρήστη. Μικρότερο  $A_{sp}$  αντιστοιχεί σε πιο “μαλακό” κτύπο. Η επιλογή των παραμέτρων PID είναι καθοριστικής σημασίας για την ποιότητα της απεικόνισης. Η ακίδα έρχεται σε επαφή για πολύ μικρό χρόνο με το δοκίμιο και αντιλαμβάνεται δυνάμεις Van Der Waals, διπόλου-διπόλου κ.α. με αποτέλεσμα η μετατόπισή της να είναι σε διαφορά φάσης με την εξαναγκάζουσα δύναμη. Αυτή η διαφορά φάσης μετράται σε έναν κλάβο του υλικού με καθορισμένες από το χρήστη διαστάσεις και ανάλυση δίνοντας μία απεικόνιση της επιφάνειας του υλικού όπου η διαφορά φάσης είναι μεγάλη (σκληρές περιοχές) ή μικρή (μαλακές περιοχές). Η απεικόνιση μπορεί να γίνει με ψευδοχρωματισμό όπου οι περιοχές με μεγάλη διαφορά φάσης συνήθως απεικονίζονται ως πιο φωτεινές.

Ταυτόχρονα καταγράφεται η μέση θέση της ακίδας, της οποίας η απεικόνιση δίνει πληροφορία για την τοπογραφία της επιφάνειας του υλικού.

Με την μέθοδο AFM σε tapping mode μπορούν να διαφοροποιηθούν οι περιοχές ενός πολυμερούς με διαφορετική σκληρότητα [138], συνεπώς είναι κατάλληλη μέθοδος για την απεικόνιση εγκλεισμάτων σε σύνθετα πολυμερή υλικά [139,140], άμορφων και κρυσταλλικών περιοχών ημικρυσταλλικών πολυμερών [141], αλλά και διαφορετικών φάσεων σε μείγματα και συμπολυμερή όπως οι πολυουρεθάνες [142].



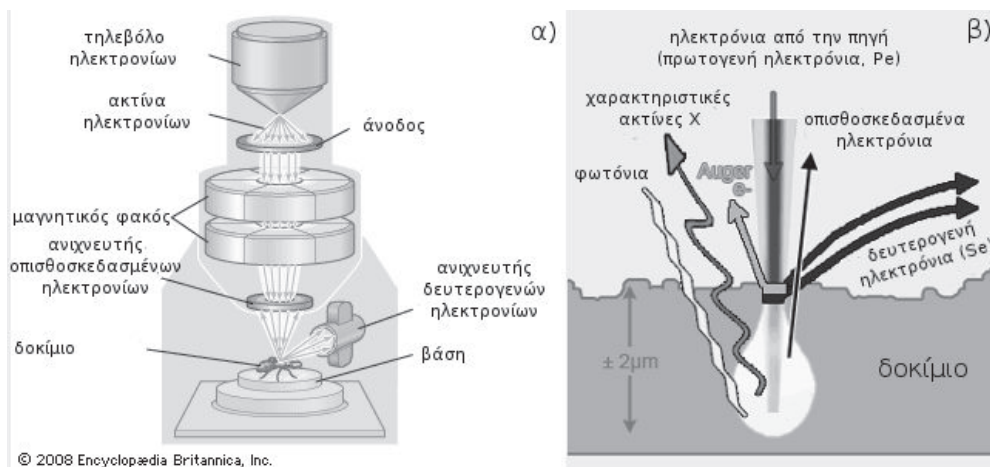
Σχήμα 3.1: Αρχή λειτουργίας της Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης [137]

### 3.1.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM

Στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης, (Scanning electron microscope, SEM, σχήμα 3.2(α)), ηλεκτρόνια εκπέμπονται από μία θερμοϊονική κάθοδο και επιταχύνονται από ηλεκτρικό δυναμικό της τάξης των μερικών δεκάδων kV. Με χρήση ηλεκτρομαγνητικών φακών και διαφραγμάτων δημιουργείται δέσμη ηλεκτρονίων η οποία εστιάζεται από έναν αντικειμενικό ηλεκτρομαγνητικό φακό πάνω στο δείγμα. Η όλη διάταξη βρίσκεται σε υψηλό κενό.

Η αλληλεπίδραση αυτών των “πρωτογενών” ηλεκτρονίων με το υλικό προκαλεί την εμφάνιση σωματιδιακών και ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών διαφόρων τύπων (σχήμα 3.2(β)):

- i **Δευτερογενή ηλεκτρόνια** από ιονισμό των ατόμων του υλικού. Έχουν ενέργεια  $\sim 2 - 3$  eV.
- ii **Οπισθοσκεδασμένα ηλεκτρόνια**, δηλαδή ανακλώμενα προς τα πίσω πρωτογενή ηλεκτρόνια. Έχουν ενέργεια μερικές δεκάδες eV.
- iii **Χαρακτηριστικές ακτίνες-X** που επιτρέπουν, μεταξύ άλλων, και την ταυτοποίηση των στοιχείων που αποτελούν ένα δοκίμιο.
- iv **Φως** από καθοδοφωταύγεια (cathodoluminescence).
- v **Ηλεκτρόνια Auger**, που προκύπτουν από το ομώνυμο φαινόμενο κατά το οποίο ένα εσωτερικό ηλεκτρόνιο του ατόμου απομακρύνεται μετά την κρούση του από ένα



Σχήμα 3.2: (α) Σχηματικό διάγραμμα μικροσκοπίου σάρωσης ηλεκτρονίων. (β) Αποτελέσματα αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων δείγματος. Μεταφρασμένα από τα [143] και [144], αντίστοιχα.

πρωτογενές και η ενέργεια που αποδεδεσμεύεται κατά την κατάληψη της θέσης από ένα ενδιάμεσο απορροφάται από ένα εξωτερικό το οποίο αποδεδεσμεύεται.

Η δέσμη των πρωτογενών ηλεκτρονίων “σαρώνει” το δοκίμιο και μία ή περισσότερες από τις εκπεμπόμενες ακτινοβολίες ανιχνεύονται από τις κατάλληλες κάθε φορά διατάξεις. Το σήμα ενισχύεται και διχοθετείται σε καθοδικό σωλήνα ο οποίος είναι συγχρονισμένος με τη δέσμη και έτσι σχηματίζεται η διδιάστατη απεικόνιση του δοκιμίου σε μία φθορίζουσα οθόνη ή σε κατάλληλη διάταξη συζευγμένου φορτίου (charge-coupled device, CCD) για απεικόνιση σε υπολογιστή. Η καταγραφή του ειδώλου μπορεί να γίνει είτε σε φωτογραφικό φιλμ, είτε σε ηλεκτρονικό αρχείο εικόνας. Η τεχνική αυτή χάρη στον τρόπο λήψης των εικόνων χαρακτηρίζεται από μεγάλο βάθος πεδίου. Επιπλέον χάρη στο μικρό μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μπορεί να επιτύχει διακριτική ικανότητα της τάξης των μερικών nm έναντι μερικών εκατοντάδων nm των οπτικών μικροσκοπίων.

Για τη λήψη των απεικονίσεων είναι αναγκαίο να απομακρύνονται με κάποιον τρόπο τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια προκειμένου να μην φορτίζεται το δοκίμιο. Γιαυτό το λόγο, το δοκίμιο πρέπει είτε να είναι αγώγιμο, τουλάχιστον στην επιφάνεια, είτε να επικαλυφθεί με αγώγιμο υλικό, κατά κανόνα μέσω διαδικασίας εξάχνωσης. Η διαδικασία αυτή, η οποία μεταξύ άλλων ενδεχομένως εισάγει στο υλικό ξένα σώματα, μπορεί να παρακαμφθεί με τη χρήση της μεθόδου χαμηλού κενού. Με αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιείται χαμηλότερο κενό και τα αρνητικά φορτία στην επιφάνεια του δείγματος εξουδετερώνονται από τα θετικά ιόντα που δημιουργούνται από την αλληλεπίδραση της πρωτογενούς ακτινοβολίας με τα άτομα του περιβάλλοντος αερίου. Για την εφαρμογή αυτής της μεθόδου απαιτούνται ειδικά κατασκευασμένοι ανιχνευτές.

### 3.1.3 Οι πειραματικές διατάξεις

Οι απεικονίσεις ατομικής δύναμης, AFM, έγιναν σε μικροσκοπία diInnova, κατασκευής Veeco, σε λειτουργία ελαφράς χρούσης (tapping mode). Τα πειράματα για τις πολυουρεθιανικές μήτρες και τα νανοσύνθετα με PHIPOSS έγιναν στο εργαστήριο πολυμερών

του Πολυτεχνείου της Κρακοβίας, από εμάς κατά τη διάρκεια σύντομης επιστημονικής αποστολής (COST). Οι απεικονίσεις των νανοσύνθετων με DIAPOSS έγιναν στο εργαστήριο του Τομέα Φυσικής του ΕΜΠ. Οι απεικονίσεις έγιναν σε κλίμακες  $10 \times 10 \mu\text{m}$ ,  $2 \times 2 \mu\text{m}$  και  $500 \times 500 \text{ nm}$  επί της τομής λεπίδας μικροτόμου, που έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Οι μικρογραφίες σάρωσης ηλεκτρονίων ελήφθησαν στο τομεακό εργαστήριο του Τομέα Φυσικής του ΕΜΠ, με ένα μικροσκόπιο εκπομπής πεδίου τύπου Nova NanoSEM 230, κατασκευής FEI. Ανιχνεύθηκαν τα δευτερογενή ηλεκτρόνια με τους ανιχνευτές LVD και Helix σε λειτουργία χαμηλού κενού, προκειμένου να μην χρειάζεται η επικάλυψη με αγωγίμο στρώμα. Παρόλο που επιχειρήθηκαν μετρήσεις και με τη συμβατική μέθοδο, οι απεικονίσεις που πήραμε σε λειτουργία χαμηλού κενού κρίθηκαν πιο αξιόπιστες και αυτές θα παρουσιαστούν στη συνέχεια. Τα δοκίμια ήταν της ίδιας μορφής με αυτά για την μικροσκοπία ατομικής δύναμης.

## 3.2 Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης

Ο όρος *Θερμική Ανάλυση* είναι ευρύς και αναφέρεται σε πειραματικές τεχνικές που ερευνούν τις ιδιότητες των υλικών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Τα πλεονεκτήματά τους έναντι άλλων αναλυτικών τεχνικών είναι τα εξής [145]: (i) το υλικό μπορεί να μελετηθεί σε ένα ευρύ πεδίο θερμοκρασιών με χρήση διαφόρων θερμοκρασιακών προγραμμάτων. (ii) Το δείγμα μπορεί να βρίσκεται πρακτικά σε οποιαδήποτε φυσική κατάσταση. (iii) Χρειάζεται μικρή ποσότητα δείγματος ( $0,1 - 10 \text{ mg}$ ). (iv) το περιβάλλον (ατμόσφαιρα) του δείγματος μπορεί να ελεγχθεί. (v) Ο χρόνος εκτέλεσης του πειράματος είναι μικρός. (vi) Το κόστος του εξοπλισμού είναι σχετικά μικρό.

Σε αυτή την ενότητα θα αναφερθούμε σύντομα στις τεχνικές θερμικής ανάλυσης που χρησιμοποιήσαμε σε αυτή τη διατριβή.

### 3.2.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, DSC

Η μέθοδος συνίσταται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας ανάμεσα στο υπό μελέτη δοκίμιο και ένα δοκίμιο αναφοράς καθώς αυτά ακολουθούν το ίδιο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Η πιο κοινή πρακτική για το πρόγραμμα είναι θέρμανση ή ψύξη με σταθερό ρυθμό. Η χρήση του δοκιμίου αναφοράς βελτιώνει την παραδοσιακή τεχνική της αδιαβατικής θερμιδομετρίας, διότι υπό την προϋπόθεση της συμμετρίας των δύο δοκιμίων ακυρώνει τα σφάλματα από διαρροή θερμότητας στο περιβάλλον και θερμικές ανωμαλίες του περιβάλλοντος, που τώρα είναι κοινές και στα δύο δοκίμια. Τα δοκίμια τοποθετούνται κατά κανόνα σε θερμοαγώγιμα καψίδια, φτιαγμένα από υλικό που δεν παρουσιάζει μεταβάσεις στην περιοχή θερμοκρασιών που θα μελετηθούν, συνήθως αλουμίνιο. Τα καψίδια είναι σε επαφή με μια ψυχρή δεξαμενή και κατάλληλο σύστημα θέρμανσης που ρυθμίζει τη θερμοκρασία. Για να πραγματοποιηθεί το θερμοκρασιακό πρόγραμμα, θερμότητα μεταφέρεται από το σύστημα ψύξης-θέρμανσης προς τα δύο δοκίμια. Η διαφορά των ροών θερμότητας προς τα δύο δοκίμια είναι ανάλογη της διαφοράς θερμοχωρητικότητας των δύο δοκιμίων. Αν το δοκίμιο αναφοράς είναι ένα άδειο καψίδιο ίδιας μάζας με αυτό στο οποίο είναι τοποθετημένο το υλικό, τότε ισχύει ότι:

$$\Delta \dot{q} = m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (3.1)$$

όπου  $\Delta \dot{q}$  η μετρούμενη διαφορά στη ροή θερμότητας,  $m$  η μάζα του υλικού και  $c_p$  η ειδική θερμότητα αυτού.

Ανάλογα με τη μορφή του συστήματος ψύξης-θέρμανσης και τον τρόπο με τον οποίο μετράται η διαφορά στη ροή θερμότητας, διακρίνουμε τα θερμιδομέτρα σε *αντιστάθμιση ισχύος* και *ροής θερμότητας*.

### Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης με Αντιστάθμιση Ισχύος, Power Compensated Differential Scanning Calorimetry

Με αυτή την τεχνική, το δοκίμιο μελέτης και αυτό της αναφοράς τοποθετούνται σε διαφορετικούς δειγματοφορείς με κοινή βάση η οποία βρίσκεται σε καλή θερμική επαφή με ένα ψυκτικό σύστημα. Κάθε δειγματοφορέας είναι εξοπλισμένος με θερμόμετρο και θερμοαντήρα. Τα δοκίμια θερμαίνονται με το προκαθορισμένο θερμικό πρόγραμμα, το οποίο είναι στην πιο κοινή πρακτική θέρμανση ή ψύξη με σταθερό ρυθμό. Αν λόγω μιας μετάβασης του δείγματος η διαφορά θερμοκρασίας των δύο δοκιμίων υπερβεί ένα κατώφλι, τότε οι θερμοαντήρες αναπροσαρμόζουν την παροχή ισχύος έτσι ώστε το θερμοκρασιακό πρόγραμμα να διατηρηθεί. Η διαφορά στην ισχύ των θερμοαντήρων καταγράφεται σαν συνάρτηση του χρόνου ή της θερμοκρασίας. Προφανώς η διαφορά στην ισχύ είναι ανάλογη της διαφοράς θερμοχωρητικότητας των δύο δοκιμίων.

### Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης Ροής Θερμότητας, Heat Flux Differential Scanning Calorimetry

Σε αυτή τη διαμόρφωση, οι δειγματοφορείς βρίσκονται σε κοινό φούρνο ο οποίος είναι εξοπλισμένος με θερμόμετρο και θερμοαντήρα και βρίσκεται σε καλή θερμική επαφή με ένα ψυκτικό σύστημα. Οι δύο δειγματοφορείς είναι εξοπλισμένοι με θερμόμετρα και σε καλή θερμική επαφή με το φούρνο. Ο φούρνος θερμαίνεται με το προκαθορισμένο πρόγραμμα θερμοκρασίας και μετράται η διαφορά θερμοκρασίας δείγματος-αναφοράς. Για την ροή θερμότητας προς το δείγμα ισχύει:

$$\dot{q}_S = \frac{1}{R}(T_P - T_S), \quad (3.2)$$

όπου  $T_P$  και  $T_S$  οι θερμοκρασίες φούρνου και δείγματος αντίστοιχα.  $R$  είναι η θερμοαντίσταση, ένας παράγοντας εξαρτώμενος από τη γεωμετρία, τα υλικά φούρνου και καψιδίου αλλά και το περιβάλλον (αέριο) στο οποίο βρίσκεται ο φούρνος και το δείγμα. Ανάλογη σχέση ισχύει φυσικά και για το δοκίμιο αναφοράς, και αν υποθέσουμε ίδια θερμοαντίσταση στους δειγματοφορείς δείγματος και αναφοράς, τότε η ροή θερμότητας δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta\dot{q} = \frac{\Delta T}{R}. \quad (3.3)$$

Αν υποθέσουμε, επιπλέον, ότι η αναφορά είναι άδειο καψίδιο ίδιας μάζας με αυτό του δείγματος, τότε:

$$\frac{1}{R}\Delta T = m \cdot c_P \cdot \frac{dT_P}{dt}. \quad (3.4)$$

Η θερμοαντίσταση  $R$  κατά κανόνα μετράται από τον κατασκευαστή του οργάνου με μεθόδους αδιαβατικής θερμιδομετρίας.

Λόγω της μεγάλης ομοιότητας της διαμόρφωσης αυτής με πειράματα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (DTA), η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης Ροής Θερμότητας αποκαλείται και *Ποσοτική Διαφορική Θερμική Ανάλυση*.

### Συστηματικά σφάλματα - Βαθμονόμηση

Ως τώρα έχουν γίνει μία σειρά από υποθέσεις που σχετίζονται με τη συμμετρία των δειγματοφορέων, την σταθερή απόκριση του συστήματος στη θερμοκρασία, την έλλειψη θερμικών μεταβάσεων και τη σταθερή ειδική θερμότητα του υλικού των καψιδίων κ.α. Όλες αυτές οι υποθέσεις-απαιτήσεις είναι τεχνικά αδύνατες, γιατί και σε οποιοδήποτε θερμιδόμετρο, μέτρηση με άδεια καψίδια δίνει μη μηδενική και μη σταθερή καμπύλη ροής θερμότητας, η οποία αναφέρεται ως υπόβαθρο (baseline). Γιαυτό το λόγο, σε συμβατικές μετρήσεις DSC είναι απαραίτητη η αφαίρεση, από την καμπύλη της μέτρησης, μιας baseline που έχει μετρηθεί με το ίδιο θερμικό πρωτόκολλο όσο το δυνατόν κοννότερα χρονικά. Η αφαίρεση της baseline ισοσταθμίζει φαινόμενα που σχετίζονται με μη σταθερή απόκριση της όλης διάταξης (φούρνου, ψύκτη, ηλεκτρονικών κλπ) με τη θερμοκρασία αλλά και με την ασυμμετρία της συσκευής.

Τρεις ακόμα διαδικασίες βαθμονόμησης πρέπει να γίνονται σε κάθε θερμιδόμετρο. Η πρώτη σχετίζεται με τη βαθμονόμηση της θερμοκρασίας που γίνεται κατά κανόνα με την μέτρηση της θερμοκρασίας τήξης ενός μετάλλου, συνήθως Ινδίου. Η δεύτερη σχετίζεται με την βαθμονόμηση της κλίμακας της ροής θερμότητας και γίνεται με τη μέτρηση της ενθαλπίας τήξης ενός δείγματος μετάλλου με καλά μετρημένη μάζα και ειδική λανθάνουσα θερμότητα. Αυτές οι δύο πρώτες βαθμονομήσεις βεβαίως μπορούν να γίνουν ταυτόχρονα. Η μέτρηση της απόλυτης τιμής της θερμοχωρητικότητας απαιτεί ακόμα τη μέτρηση ενός υλικού με γνωστή και εξαιρετικά σταθερή ειδική θερμότητα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Καλό υλικό για αυτή την βαθμονόμηση είναι το συνθετικό ζαφείρι.

### Σύγκριση των συμβατικών τύπων θερμιδομετρίας Σάρωσης

Ο πλέον χρησιμοποιούμενος από τους δύο τύπους DSC είναι αυτός της ροής θερμότητας. Ο λόγος είναι ότι έχει σταθερότερη, πιο επίπεδη baseline και τα θερμιδόμετρα αυτού του τύπου μπορούν έχουν πιο στιβαρή κατασκευή του φούρνου.

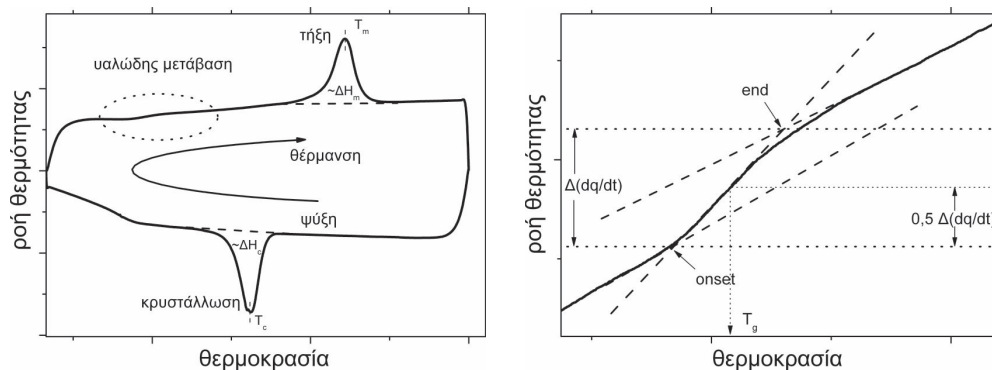
Από την άλλη, τα θερμιδόμετρα τύπου ροής θερμότητας έχουν φούρνους μικρής μάζας με αποτέλεσμα να έχουν χαμηλότερη θερμική αδράνεια και συνεπώς πιο γρήγορη απόκριση. Αυτό προσφέρει καλύτερη ανάλυση (πιο οξείες στη θερμοκρασία καμπύλες) και τη δυνατότητα να χρησιμοποιούνται πιο γρήγοροι ρυθμοί θέρμανσης χωρίς να μειώνεται η ακρίβεια στη μέτρηση.

### Η τεχνολογία $T_{zero}$ <sup>®</sup>

Η τεχνική αυτή έχει αναπτυχθεί από την εταιρεία *Thermal Analysis (TA)* [146]. Τα θερμιδόμετρα που χρησιμοποιούν αυτή την τεχνολογία είναι τύπου ροής θερμότητας, ωστόσο λαμβάνουν υπ όψιν τους την ασυμμετρία του θερμιδομέτρου, υποθέτοντας διαφορετική θερμαντίσταση και θερμοχωρητικότητα των δύο δειγματοφορέων καθώς και την διαφορά της θερμοκρασίας του δείγματος  $T_s$  από αυτήν του δειγματοφορέα  $T_0$ . Αν  $\Delta T$  είναι η διαφορά θερμοκρασίας δείγματος και αναφοράς,  $\Delta T_0$  η διαφορά θερμοκρασίας δείγματος και φούρνου,  $R_s$  και  $C_s$  η θερμαντίσταση και θερμοχωρητικότητα αντίστοιχα του δειγματοφορέα του δοκιμίου και τέλος  $R_r$  και  $C_r$  τα αντίστοιχα του δειγματοφορέα αναφοράς, τότε η διαφορά ροής θερμότητας  $\dot{q}$  προκύπτει ως [146]:

$$\dot{q} = -\frac{\Delta T}{R_r} + \Delta T_0 \left( \frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_r} \right) + (C_r - C_s) \frac{dT_s}{dt} - C_r \frac{d\Delta T}{dt}, \quad (3.5)$$

Σε αυτήν την εξίσωση, ο πρώτος όρος είναι αυτός που χρησιμοποιείται στα συμβατικά θερμιδόμετρα ροής θερμότητας, ο δεύτερος και ο τρίτος είναι διορθώσεις της



Σχήμα 3.3: Παραδείγματα θερμογραμμάτων DSC και υπολογισμού παραμέτρων μεταβάσεων

ασυμμετρίας των δύο δειγματοφορέων, ενώ ο τελευταίος είναι διόρθωση που σχετίζεται με το διαφορετικό ρυθμό θέρμανσης του δείγματος και της αναφοράς. Είναι γενικά 0 εκτός από την περίπτωση που συμβαίνει θερμοκή μετάβαση στο υλικό ή σε πειράματα με διαμόρφωση θερμοκρασίας (μη γραμμική θέρμανση, βλ. ενότητα 3.2.2). Οι αναφερθείσες σταθερές της διάταξης μετρώνται κατά τη διάρκεια μιας εξειδικευμένης διαδικασίας βαθμονόμησης. Μερικές ακόμη διορθώσεις εφαρμόζονται για να λάβουν υπ όψιν τους και την επίδραση της γεωμετρίας και του υλικού των καψιδίων. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται δειγματοφορείς προτυποποιημένοι από τον κατασκευαστή. Οι διορθώσεις αυτές δεν θα μας απασχολήσουν εδώ αλλά ο ενδιαφερόμενος αναγνώστης μπορεί να βρει περισσότερα στο άρθρο του R.L. Danley [146].

Η τεχνολογία  $T_{zero}$  βελτιώνει δραστικά το υπόβαθρο (baseline) εφόσον λαμβάνει υπ όψιν της τα φαινόμενα που το προκαλούν, αρκετά ώστε να μην χρειάζεται μέτρησή του. Επίσης βελτιώνει την διακριτική ικανότητα καθώς λαμβάνει υπ όψιν της τις καθυστερήσεις στην απόκριση των συστημάτων. Τέλος, για τον ίδιο λόγο επιτρέπει την πραγματοποίηση πειραμάτων σε ρυθμούς μεγαλύτερους από τα συμβατικά θερμοιδόμετρα ροής θερμότητας.

### Θερμικές μεταβάσεις των πολυμερών στη διαφορική θερμοιδομετρία σάρωσης

Στο σχήμα 3.3, αριστερά, φαίνεται ένα τυπικό θερμογράμμα DSC ενός ημικρυσταλλικού υλικού με τη σύμβαση ότι τα ενδόθερμα φαινόμενα απεικονίζονται προς τα άνω. Οι μεταβάσεις πρώτης τάξης (τήξη και κρυστάλλωση) εμφανίζονται ως κορυφές. Το εμβαδόν  $E$  μεταξύ των καμπυλών και του υποβάθρου (εστιγμένη γραμμή) είναι ανάλογο της ειδικής ενθαλπίας μετάβασης η οποία υπολογίζεται ως

$$\Delta H = \frac{E}{b \cdot m}, \quad (3.6)$$

όπου  $b$  ο ρυθμός της σάρωσης και  $m$  η μάζα του δοκιμίου. Αν γνωρίζουμε επιπλέον την ειδική ενθαλπία μετάβασης του πλήρως κρυσταλλωμένου υλικού  $\Delta H_0$ , τότε μπορούμε να υπολογίσουμε το βαθμό κρυσταλλικότητας ως:

$$\chi = \frac{\Delta H}{\Delta H_0}. \quad (3.7)$$

Η υαλώδης μετάβαση έχει τα χαρακτηριστικά μετάβασης δεύτερης τάξης και εμφανίζεται ως ένα ευρύ βήμα. Η χαρακτηριστική θέση της, κοινώς αναφερόμενη ως

θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης,  $T_g$  και η χαρακτηριστική ένταση αυτής, γνωστή ως βήμα θερμοχωρητικότητας  $\Delta c_P$  μπορούν να καθοριστούν με βάση διάφορες συμβάσεις με πιο διαδεδομένη αυτή του μισού βήματος θερμοχωρητικότητας (βλ. σχήμα 3.3 δεξιά). Αρχικά φέρονται εφαπτόμενες στις γραμμικές περιοχές της υαλώδους και κομμωδούς φάσης. Ακόμα μία εφαπτόμενη φέρεται στο σημείο καμπής. Οι τομές αυτής με τις προηγούμενες καλούνται σημείο έναρξης (onset) και λήξης (end). Η κάθετη απόσταση αυτών  $\Delta \frac{dq}{dt}$  είναι ανάλογη του βήματος θερμοχωρητικότητας βάσει της σχέσης

$$\Delta c_P = \frac{\Delta \frac{dq}{dt}}{b \cdot m} \quad (3.8)$$

Η θερμοκρασία όπου η ροή θερμότητας είναι το ήμισυ του βήματος θεωρείται ως θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$ . Η απόσταση έναρξης λήξης στον άξονα των θερμοκρασιών καλείται εύρος της υαλώδους μετάβασης.

### 3.2.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης με Διαμόρφωση Θερμοκρασίας, MDSC

Σε αυτή την τεχνική, στη γραμμική θέρμανση ή ψύξη ενός υλικού υπερτίθεται μία ημιτονοειδής διαμόρφωση, δηλαδή το θερμοκρασιακό πρόγραμμα  $T_s(t)$  δίνεται από τη σχέση:

$$T_s(t) = \beta t + \Re(\tilde{T}_s e^{i(\omega t)}) \quad (3.9)$$

όπου  $\beta$  είναι ο ρυθμός θέρμανσης/ψύξης,  $\omega$  η κυκλική συχνότητα και  $\tilde{T}_s$  το πλάτος της διαμόρφωσης.

Τότε η απόκριση σε όρους ροής θερμότητας δίνεται από μία σχέση της μορφής:

$$\dot{q}(t) = \bar{q} + \Re(\tilde{q} e^{i(\omega t + \delta)}) \quad (3.10)$$

Η πιο κοινή προσέγγιση [147] στην αξιολόγηση των δεδομένων είναι ο διαχωρισμός της συνολικής ροής θερμότητας στις λεγόμενες αντιστρεπτή (*reversing*) και μη αντιστρεπτή (*non reversing*) συνιστώσες (ή σήματα). Η προσέγγιση αυτή προτάθηκε από τον Reading [148] και χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα και από άλλους ερευνητές [149–151] και κατασκευαστές εργαστηριακού εξοπλισμού.

Η συνολική ροή θερμότητας προκύπτει ως ο μετακινούμενος μέσος όρος της ροής θερμότητας σε μία περίοδο της διαμόρφωσης, δηλαδή:

$$\dot{q}_{tot} = \bar{q} \quad (3.11)$$

όπου το  $\bar{\quad}$  υποδηλώνει μέσο όρο της υποκείμενης ποσότητας σε μία περίοδο της διαμόρφωσης.

Η αντιστρεπτή συνιστώσα της ροής θερμότητας προκύπτει ως

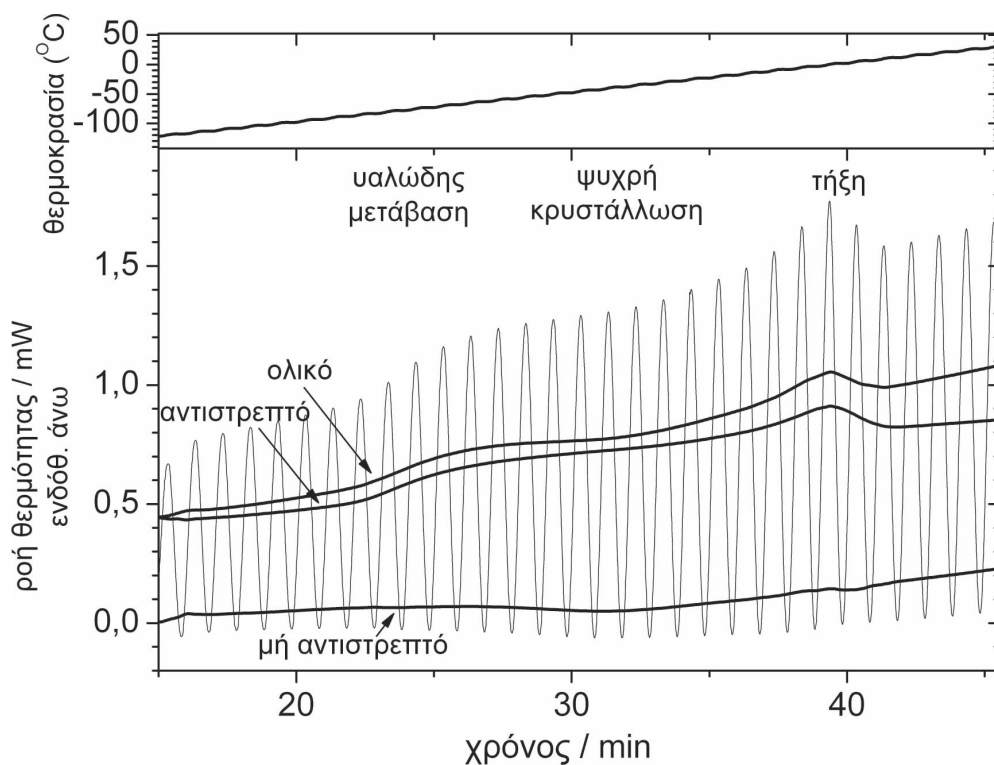
$$\dot{q}_{rev} = \bar{q} \frac{\beta}{\tilde{T}_s} \quad (3.12)$$

όπου η περισπωμένη ( $\bar{\quad}$ ) υποδηλώνει πλάτος της υποκείμενης ποσότητας και η υπερκείμενη τελεία ( $\dot{\quad}$ ) ρυθμό αυτής.

Η μη αντιστρεπτή συνιστώσα προκύπτει ως διαφορά της αντιστρεπτής από την ολική ροή θερμότητας.

$$\dot{q}_{nonrev} = \dot{q}_{tot} - \dot{q}_{rev} \quad (3.13)$$





Σχήμα 3.4: Τυπική μέτρηση MDSC ενός πολυμερούς (εδώ μιας από τις πολυουρεθάνες που μελετήθηκαν), και η αναπαράσταση των αποτελεσμάτων στο φορμαλισμό ολικής ροής θερμότητας και αντιστρεπτής και μη αντιστρεπτής συνιστώσας. Διακρίνονται η υαλώδης μετάβαση στην αντιστρεπτή συνιστώσα, η ψυχρή κρυστάλλωση στην μη αντιστρεπτή και η τήξη και στις δύο.

Η ολική ροή θερμότητας είναι απολύτως ισοδύναμη με ένα συμβατικό πείραμα DSC με τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης [152].

Η αντιστρεπτή συνιστώσα επηρεάζεται από φαινόμενα τα οποία είναι αντιστρεπτά στην περίοδο της διαμόρφωσης. Τέτοιου είδους φαινόμενα σχετίζονται με την ειδική θερμότητα του υλικού όπως αυτή προκύπτει από ταλαντωτικές και μεγάλης κλίμακας κινήσεις των δομικών στοιχείων του υλικού αλλά και αντιστρεπτές αλλαγές φάσης [153]. Τέτοιου είδους μεταβολή είναι η υαλώδης μετάβαση.

Στη μη αντιστρεπτή συνιστώσα συμμετέχουν φαινόμενα μη αντιστρεπτά στην περίοδο της διαμόρφωσης. Τέτοια είναι για παράδειγμα οι κρυσταλλώσεις των πολυμερών, ανοπτήσεις και οι χημικές αντιδράσεις και η χαλάρωση εντροπίας που συνοδεύει την υαλώδη μετάβαση [154, 155].

Η τήξη των πολυμερών φαίνεται να έχει συνεισφορά και στις δύο συνιστώσες [149, 154–157]. Οι αλυσίδες που τήκονται κοντά ή πάνω σε έναν κρυσταλλίτη, με απειροστά μικρή ψύξη αναμένεται να ανακρυσταλλωθούν πάνω του συμμετέχοντας έτσι στο αντιστρεπτό σήμα. Αντίθετα, οι κρυσταλλικοί πυρήνες που τήκονται εντελώς δεν μπορούν να ανακρυσταλλωθούν αμέσως, έτσι συμμετέχουν στο μη αντιστρεπτό σήμα [149, 154, 158].

Είναι προφανές ότι με τη χρήση της μεθόδου MDSC, είναι δυνατός ο διαχωρισμός φαινομένων που συμβαίνουν ταυτόχρονα ή σε πολύ κοντινές θερμοκρασίες [154, 155].

Ένα δεύτερο πλεονέκτημα της μεθόδου, που επίσης βοηθά στον διαχωρισμό των φαινομένων είναι ότι παρόλο που οι μετρήσεις γίνονται με μικρό υποκείμενο ρυθμό, η διαμόρφωση προκαλεί κάθε στιγμή έναν ρυθμό ικανό να δώσει ισχυρή και ως εκ τούτου εύκολα μετρήσιμη απόκριση.

### 3.2.3 Οι πειραματικές διατάξεις

Τα δοκίμια ήταν κομμάτια υλικού μάζας 5–10 mg εγκλεισμένα σε αλουμινένια καψίδια του εκάστοτε κατασκευαστή της πειραματικής διάταξης. Οι μετρήσεις συμβατικής Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης που θα παρουσιαστούν στη διατριβή πραγματοποιήθηκαν με το θερμιδόμετρο Pyris 6 κατασκευής Perkin Elmer, τύπου ροής θερμότητας. Η ψύξη γίνονταν με ροή υγρού αζώτου, ενώ ροή 20 mL/min αέριου αζώτου υψηλής καθαρότητας διοχετεύονταν στο περιβάλλον των δοκιμίων για την αποφυγή οξείδωσης του φούρνου ή των υλικών, συμπύκνωσης υγρασίας που θα δημιουργούσε προβλήματα οξείδωσης ή τεχνουργημάτων στη ροή θερμότητας. Επίσης η ροή αζώτου αποτρέπει τη δημιουργία θερμικών ανωμαλιών που θα μπορούσαν να προκαλέσουν σφάλματα στην ροή θερμότητας. Η βαθμονόμηση έγινε με πρότυπα Ινδίου. Η καταγραφή των αποτελεσμάτων, καθώς και η επεξεργασία τους έγινε με το εμπορικό πρόγραμμα της ίδιας εταιρείας, το οποίο συνοδεύει τη συσκευή.

Οι μετρήσεις με Διαμόρφωση Θερμοκρασίας έγιναν με το θερμιδόμετρο Q200 κατασκευής Thermal Analysis (TA). Πρόκειται για θερμιδόμετρο τύπου ροής θερμότητας. Η ψύξη γίνονταν με υγρό άζωτο που διοχετευόταν από την μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας LNCS κατασκευής της ίδιας εταιρείας. Στο θάλαμο η αδρανοποίηση γίνονταν με αέριο ήλιο υπό ροή 23 mL/min. Η βαθμονόμηση θερμοκρασίας και ενθαλπίας έγινε με πρότυπα Ινδίου. Η καταγραφή και επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με το εμπορικό πρόγραμμα της TA που συνόδευε τη συσκευή.

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο θερμικής ανάλυσης της ομάδας διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στον Τομέα Φυσικής του ΕΜΠ.

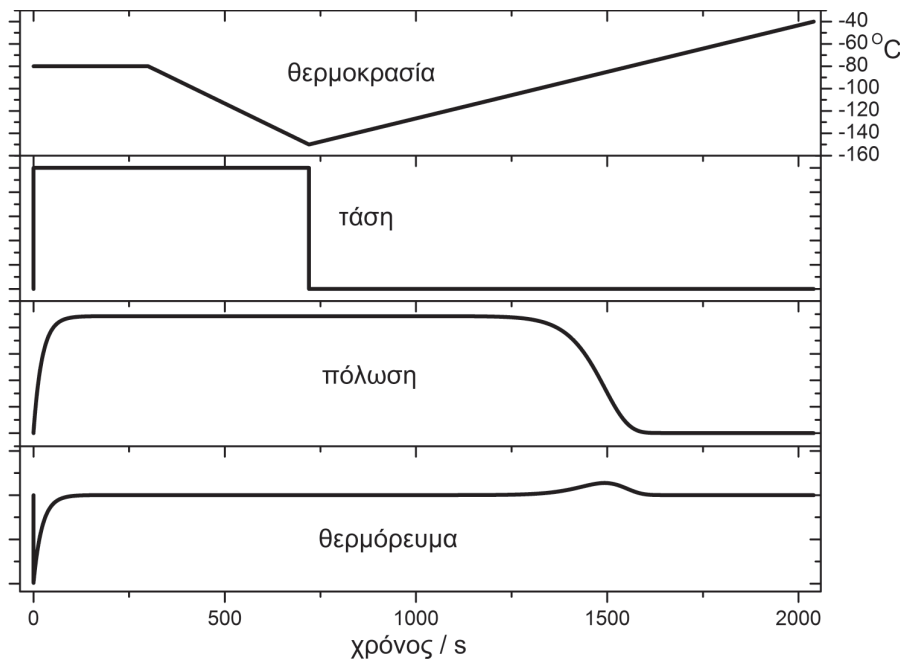
## 3.3 Διηλεκτρικές μέθοδοι

Διηλεκτρικές μέθοδοι είναι αυτές που μελετούν το υλικό μέσω της αλληλεπίδρασής του με το ηλεκτρικό πεδίο, όπως αυτή περιγράφηκε στο κεφάλαιο 2. Στην εργασία, χρησιμοποιήσαμε τις τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ανάλυσης συχνότητας και την θερμοδιηλεκτρική τεχνική των θερμικώς διεγερμένων ρευμάτων αποπόλωσης που θα περιγραφούν εν συντομεία στη συνέχεια.

### 3.3.1 Θερμικώς διεγερόμενα ρεύματα αποπόλωσης

Πρόκειται για μία διηλεκτρική τεχνική στο πεδίο της θερμοκρασίας. Επειδή η ισοδύναμη συχνότητά του είναι της τάξης των mHz, έχει μεγάλη διακριτική ικανότητα. Η συχνότητα αυτή είναι δύσκολα προσβάσιμη για τις συμβατικές μεθόδους εναλασσόμενου πεδίου. Ένα άλλο ισχυρό πλεονέκτημά του είναι ότι η διέγερση με το ηλεκτρικό πεδίο συμβαίνει σε διαφορετική χρονική περίοδο από την καταγραφή της απόκρισης μέσω του θερμορεύματος αποπόλωσης, έτσι είναι θεωρητικά απαλλαγμένο από φαινόμενα ωμικής αγωγιμότητας που είναι ένα από τα συνήθη προβλήματα των μεθόδων εναλασσόμενου πεδίου.

Το δοκίμιο του υλικού τοποθετείται ανάμεσα στους οπλισμούς πυκνωτή και θερμαίνεται ή ψύχεται σε μια θερμοκρασία αρκετά υψηλή ώστε ο χρόνος αποκατάστασης των



Σχήμα 3.5: Πείραμα TSDC όπως προέκυψε από προσομοίωση σε υπολογιστή για έναν μηχανισμό τύπου Arrhenius με ενέργεια ενεργοποίησης 0.58 eV και προεκθετικό παράγοντα  $10^{13}$  Hz με θερμοκρασία πόλωσης  $-80^{\circ}\text{C}$

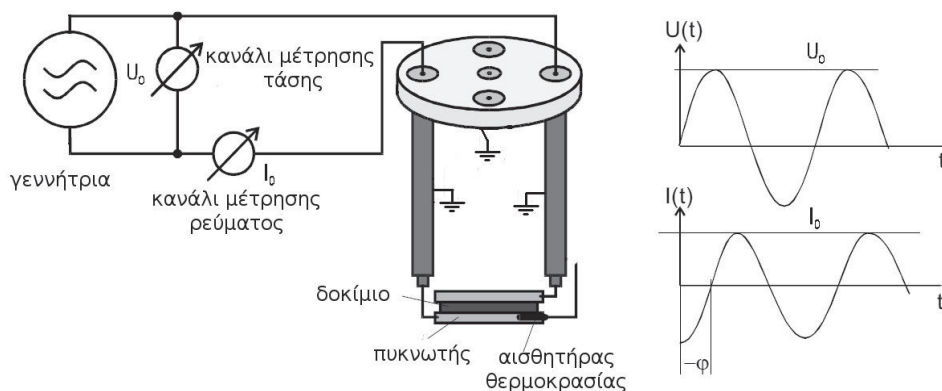
μηχανισμών που μελετώνται να είναι της τάξης των λεπτών ή μικρότερους. Τότε εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο (στη γραμμική περιοχή του υλικού), της τάξης των μερικών kV/mm για χρόνο  $t_P$  πολύ μεγαλύτερου από τον χρόνο αποκατάστασης των μηχανισμών. Ακολούθως, και ενώ η εφαρμογή του πεδίου παραμένει, ο πυκνωτής ψύχεται με σταθερό ρυθμό σε μια θερμοκρασία αρκετά χαμηλή ώστε οι χρόνοι αποκατάστασης των διπόλων να είναι μεγαλύτεροι από την κλίμακα χρόνου του πειράματος. Τότε το πεδίο αφαιρείται και η πόλωση είναι πρακτικά παγωμένη. Ακολούθως ο πυκνωτής βραχυκυκλώνεται μέσω ενός ευαίσθητου ηλεκτρομέτρου και θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό  $b$ . Καθώς σταδιακά οι χρόνοι αποκατάστασης των διπόλων μικραίνουν και αυτά αποπολώνονται λόγω θερμικών κινήσεων. Ο πυκνωτής τότε εκφορτίζεται και το ηλεκτρομέτρο που καταγράφει το θερμόρρευμα αποπόλωσης. Κατόπιν, το θερμόγραμμα απεικονίζεται σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Στο θερμόγραμμα που προκύπτει, κάθε μηχανισμός θα απεικονίζεται σαν μία κορυφή στην περιοχή θερμοκρασιών όπου ενεργοποιείται.

Για έναν μηχανισμό με απλό χρόνο αποκατάστασης αποδεικνύεται ότι η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από τη σχέση [159]:

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau(T)} e^{-\frac{1}{b} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')}} , \quad (3.14)$$

όπου  $\tau(T)$  η θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης. Αποδεικνύεται ακόμη [159] ότι κορυφές του θερμορεύματος που αντιστοιχούν σε μηχανισμό τύπου Arrhenius, θα έχουν μέγιστο στη θερμοκρασία

$$T_m = \sqrt{\frac{bE_{act}}{k\tau(T_m)}} , \quad (3.15)$$



Σχήμα 3.6: Αρχή της μέτρησης διηλεκτρικής φασματοσκοπίας με αναλυτή συχνότητας. Προσαρμοσμένο από το [163]

ενώ αυτές που αντιστοιχούν σε μηχανισμό τύπου VTF έχουν μέγιστο στη θερμοκρασία

$$T_m = T_0 + \sqrt{\frac{bB}{kT(T_m)}} \quad (3.16)$$

Από αυτές τις εξισώσεις μπορεί να υπολογιστεί ο χρόνος αποκατάστασης στη θερμοκρασία μεγίστου της κορυφής. Η αντίστοιχη συχνότητα αυτού καλείται *ισοδύναμη συχνότητα* του TSDC και αντιστοιχεί στη συχνότητα εκείνη όπου το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης θα παρουσίαζε μέγιστο στη θερμοκρασία της κορυφής. Για τυπικές τιμές των παραμέτρων της θερμοκρασιακής εξάρτησης του χρόνου αποκατάστασης των μηχανισμών και των παραμέτρων του πειράματος, προκύπτει ότι ο χρόνος αυτός είναι της τάξης των 100 s και η ισοδύναμη συχνότητα  $f = \frac{2\pi}{\tau} \approx 1,6 \times 10^{-3} \text{ Hz}$  [160].

### 3.3.2 Φασματοσκοπία διηλεκτρικής αποκατάστασης, DRS

Η φασματοσκοπία διηλεκτρικής αποκατάστασης (Dielectric Relaxation Spectroscopy, DRS) είναι στην πραγματικότητα μια οικογένεια μεθόδων που μετρούν την σύνθετη διηλεκτρική συνάρτηση σαν συνάρτηση της συχνότητας, καλύπτοντας συμπληρωματικά ένα φάσμα από  $10^{-5}$  ως  $10^{12}$  Hz. Οι πειραματικές λεπτομέρειες της οικογένειας των μεθόδων δεν μπορούν να καλυφθούν σε ένα εισαγωγικό κεφάλαιο διδακτορικής διατριβής και ο αναγνώστης παραπέμπεται στα πολύ πιο πλήρη συγγράμματα των Kremer και Schönhals [59], Barsoukov και Macdonald [130], Runt και Fitzgerald [161] ή ακόμα και στο παλαιότερο και με πιο μεγάλη επιμονή στη βασική φυσική και τις αναλογίες μηχανικών και διηλεκτρικών μετρήσεων, των McCrum, Read και Williams [162]. Εδώ θα περιοριστούμε στην αρχή λειτουργίας του αναλυτή απόκρισης συχνότητας η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη μας. Η μέθοδος αυτή μπορεί να καλύψει το εύρος συχνοτήτων  $10^{-5} - 10^7$  Hz.

Στον αναλυτή απόκρισης συχνότητας, μία εναλλασσόμενη τάση με πλάτος μερικών V εφαρμόζεται στους οπλισμούς πυκνωτή παράλληλων επίπεδων οπλισμών ανάμεσα στους οποίους και σε επαφή με αυτούς τοποθετείται το υπό μελέτη υλικό (σχήμα 3.6, αριστερά). Σε άλλο κανάλι της διάταξης καταγράφεται ταυτόχρονα το ρεύμα στο κύκλωμα και μετράται το πλάτος αυτού και η διαφορά φάσης του με την τάση (σχήμα 3.6 δεξιά). Αν

η εφαρμοζόμενη τάση είναι

$$V(t) = \Re \left( \tilde{V} e^{i\omega t} \right), \quad (3.17)$$

η απόκριση στο ρεύμα θα είναι της μορφής

$$I(t) = \frac{dD}{dt} = \Re \left( \tilde{I} e^{i\omega t + \varphi} \right) \quad (3.18)$$

(βλ. παράγραφο 2.1.2, σελ.23) δηλαδή το ρεύμα “προπορεύεται” κατά γωνία  $\varphi$ .

Είναι κατά συνέπεια δυνατόν να μετρηθεί η σύνθετη αντίσταση

$$Z^*(\omega) = \frac{\tilde{V} e^{i\omega t}}{\tilde{I} e^{i(\omega t + \varphi)}} = \frac{\tilde{V}}{\tilde{I}} e^{-i\varphi} \quad (3.19)$$

ή η σύνθετη μακροσκοπική αγωγιμότητα

$$Y^*(\omega) = \frac{\tilde{I} e^{i(\omega t + \varphi)}}{\tilde{V} e^{i\omega t}} = \frac{\tilde{I}}{\tilde{V}} e^{i\varphi}. \quad (3.20)$$

Η σύνθετη διηλεκτρική συνάρτηση του υλικού  $\varepsilon^*(\omega)$  και η σύνθετη ειδική αγωγιμότητα του  $\sigma^*(\omega)$  θα δίνονται αντίστοιχα από τις σχέσεις

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega) C_0} \quad (3.21)$$

όπου  $C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d}$  είναι η χωρητικότητα του κενού πυκνωτή, και

$$\sigma^*(\omega) = Y^*(\omega) \frac{d}{A}. \quad (3.22)$$

Πρέπει να τονίσουμε εδώ ότι η μέτρηση DRS, από τη φύση της δεν μπορεί να διαχωρίσει φαινόμενα που σχετίζονται με ρεύμα μετατόπισης (προσανατολισμός ή επαγωγή διπόλων) ή με ρεύμα αγωγιμότητας (ελεύθεροι φορείς). Γιαυτό το λόγο, οι φορμαλισμοί  $\varepsilon^*(\omega)$  και  $\sigma^*(\omega)$  που μετρώνται με αυτόν τον τρόπο περιέχουν την ίδια πληροφορία και μπορούν να χρησιμοποιηθούν αμφότεροι για περιγραφή τόσο της πόλωσης όσο και της κίνησης φορέων. Ωστόσο στην πράξη, ανάλογα με το φαινόμενο που μελετάμε, χρησιμοποιείται και ο κατάλληλος φορμαλισμός.

Θα θέλαμε να κλείσουμε αυτή την παράγραφο με την αναφορά στο ηλεκτρικό μέτρο  $M^*(\omega)$  που ορίζεται ως

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} \quad (3.23)$$

Στο φορμαλισμό του ηλεκτρικού μέτρου που έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για τη μελέτη μακροσκοπικής κίνησης φορέων, δηλαδή αγωγιμότητας και μηχανισμού διεπιφανειών καθώς σε αυτόν η αγωγιμότητα φορέων εκδηλώνεται ως κορυφή στο πεδίο συχνοτήτων επιτρέποντας αφ ενός μεν τη μελέτη της με όρους χρόνου αποκατάστασης και αφ ετέρου στην αποκάλυψη μηχανισμών που υπερκαλύπτονται από την ισχυρή άνοδο της στην αναπαράσταση της διηλεκτρικής συνάρτησης [8, 164–168].

### 3.3.3 Οι πειραματικές διατάξεις

Στα πειράματα των δύο διηλεκτρικών τεχνικών χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια δοκίμια υλικών. Τα δοκίμια αυτά ήταν τετράγωνα με πλευρά  $a = 10 - 30$  mm και πάχος  $d = 0,5 - 3$  mm.

Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε κυκλικούς ορειχάλκινους οπλισμούς με διαμέτρους ίσες ή κατά 1 mm μικρότερες από την εκάστοτε πλευρά του δείγματος. Για λόγους προστασίας του ελαστομερούς από χημική ή θερμική αλλοίωση δεν χρησιμοποιήθηκε ούτε κάποιο είδος αγωγίμης βαφής αλλά ούτε και εξαχνωμένα ηλεκτρόδια.

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του ΕΜΠ. Ο έλεγχος θερμοκρασίας και για τα δύο είδη πειραμάτων έγινε από ένα σύστημα Quattro κατασκευής Novocontrol.

Για τα πειράματα θερμορευμάτων αποπόλωσης χρησιμοποιήθηκε κυψελίδα TSDC κατασκευής Novocontrol. Τα θερμορεύματα καταγράφηκαν με ένα ηλεκτρόμετρο Keithley 617, ενώ το πεδίο εφαρμοζόταν από μία πηγή τάσης κατασκευής του εργαστηρίου. Ο αυτοματοποιημένος έλεγχος και καταγραφή των αποτελεσμάτων έγιναν με λογισμικό κατασκευασμένο από το εργαστήριο διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του ΕΜΠ (NovoTSDC).

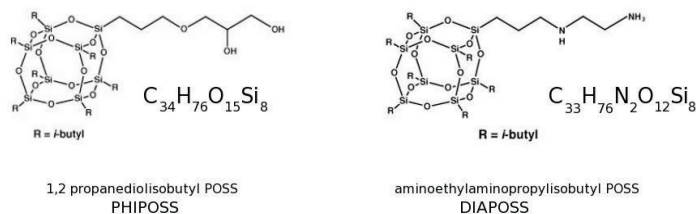
Τα πειράματα εναλλασσόμενου πεδίου πραγματοποιήθηκαν με μία κυψελίδα - δειγματοφορέα κατασκευής Novocontrol. Η εφαρμογή τάσης, καταγραφή του ρεύματος και ανάλυση αυτών προς υπολογισμό της σύνθετης αντίστασης από έναν αναλυτή Alpha της ίδιας εταιρείας. Ο έλεγχος, η συλλογή των δεδομένων και η παρουσίαση των αποτελεσμάτων στους διάφορους φορμαλισμούς έγιναν με εμπορικό λογισμικό της ίδιας εταιρείας (WinDETA).

## Κεφάλαιο 4

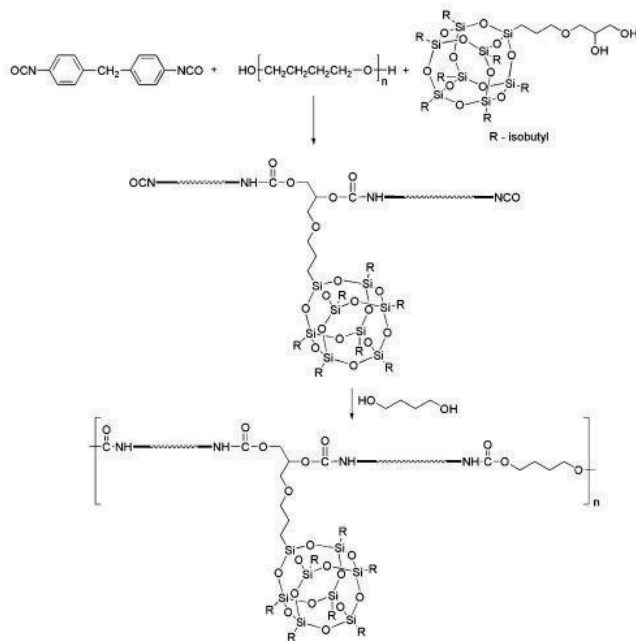
# Σύνθεση των Υλικών - Μορφολογία

Τα υλικά που μελετήθηκαν σε αυτή τη διατριβή έχουν ως βάση μια κοινή πολυουρεθάνη. Τα μαλακά τμήματα αυτής αποτελούνται από πολυτετραμεθυλεν-εθερο-γλυκόλη (Poly(tetramethylene-ether)-glycol, PTMEG) και τα σκληρά από αλληλουχίες 4,4'-μεθυλέν - δι (φενύλ - ισοκυάνιο) (4,4'-methylenebis(phenylisocyanate), MDI) και βουτανодиόλης (BD) που λειτουργεί ως επεκτατής αλυσίδας. Παρασκευάστηκαν τρεις πολυουρεθανικές μήτρες, όλες με αναλογία 50 : 50 κατά βάρος σε σκληρά και μαλακά τμήματα. Η διαφοροποίησή τους είναι στο μοριακό βάρος της μακροδιόλης που πήρε τις τιμές 1000, 1400 και 2000. Για να διατηρηθεί η αναλογία κατά βάρος σταθερή 50 : 50 τα ίδια μέσα μοριακά βάρη οφείλουν να έχουν και οι αλληλουχίες MDI-BD. Οι μήτρες θα συμβολίζονται εφεξής ως PU1000, PU1400 και PU2000 όπου ο αριθμός αναφέρεται στο μοριακό βάρος των μαλακών τμημάτων. Οι αντίστοιχες μακροδιόλες θα συμβολίζονται ως T1000, T1400 και T2000.

Δύο τύποι χημικά τροποποιημένων πολυεδρικών ολιγομερικών σιλσεσκιοξανίων (POSS) χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη. Οι χημικές δομές τους απεικονίζονται στο σχήμα 4.1. Τα πρώτα, 1,2 προπανοδιολισοβουτυλ POSS (1,2-propanediolisobutyl POSS) φέρουν στις επτά από τις κορυφές τους ισοβουτύλια, ενώ στην όγδοη, μία αλυσίδα που φέρει δύο υδροξύλια. Τα σωματίδια αυτά θα αναφέρονται εφεξής ως PHIPOSS. Τα δύο υδροξύλια μπορούν να αντιδράσουν με τις κυανικές ομάδες του MDI και να δώσουν ουρεθανικό δεσμό, λειτουργώντας έτσι σαν επεκτατές αλυσίδας. Με αυτό τον τρόπο, τα σωματίδια ενσωματώνονται στην πολυμερική αλυσίδα και αποτελούν μέ-



Σχήμα 4.1: Χημικές δομές των νανοσωματιδίων, όπως δίνονται από τους καταλόγους του κατασκευαστή [169].



Σχήμα 4.2: Διαδικασία σύνθεσης των νανოსύνθετων. [45]

ρος αυτής. Ο δεύτερος τύπος POSS είναι τα αμινοεθυλαμινοπροπυλισοβουτυλ POSS (aminoethylaminopropylisobutyl POSS), εφεξής DIAPOSS. Αυτά ομοιάζουν με τα PHIPOSS στο ότι οι επτά υποκαταστάτες τους είναι ισοβουτύλια, ενώ η αλυσίδα που είναι προσδεσμένη στην όγδοη κορυφή φέρει δύο αμινομάδες οι οποίες μπορούν να δώσουν ουρικό δεσμό με τις κυανικές του MDI. Ο ουρικός δεσμός έχει, εν γένει, μεγαλύτερη τάση προς δημιουργία δεσμών υδρογόνου με όμοιους του αλλά και με ουρεθανικούς, και άρα προς διαχωρισμό μικροφάσεων [170].

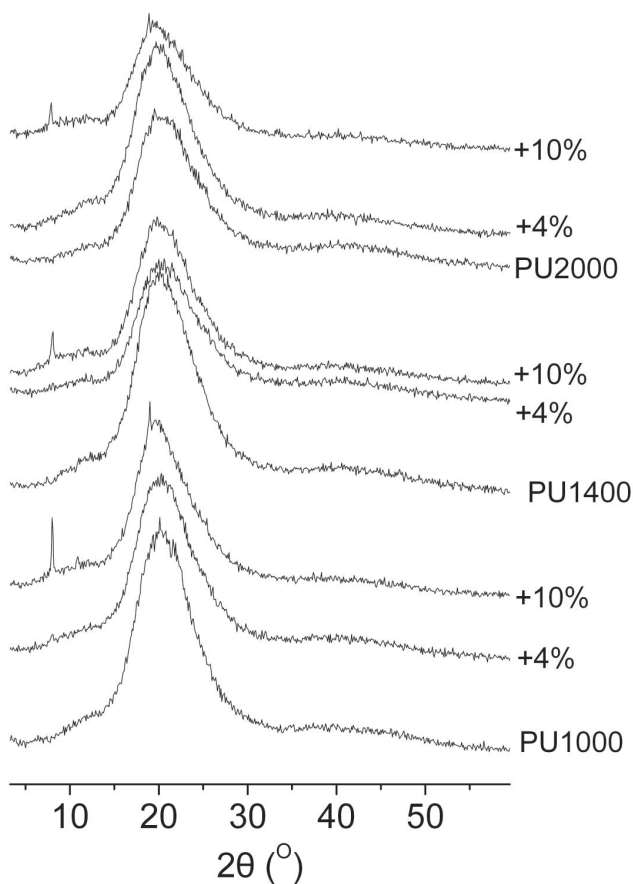
## 4.1 Σύνθεση των υλικών

Σχηματικά, η διαδικασία παρασκευής των υλικών φαίνεται στο σχήμα 4.2. Σε αυτό φαίνεται η σύνθεση των νανოსύνθετων με PHIPOSS, ωστόσο η διαδικασία είναι απολύτως ανάλογη και για τα νανοςύνθετα με DIAPOSS. Η μόνη διαφορά είναι ότι η πρόσδεση των νανοσωματιδίων DIAPOSS γίνεται με ουρικό δεσμό.

Το MDI τοποθετήθηκε σε τρίστομη σφαιρική φιάλη, εξοπλισμένη με μηχανικό αναδευτήρα και παροχή αζώτου και τήχθηκε στους 70 °C. Κατάλληλο διάλυμα των νανοσωματιδίων στο PTMEG θερμάνθηκε στους 120°C για να διευκολυνθεί η διάλυση. Κατόπιν ψύχθηκε στους 60 °C και προστέθηκε στη φιάλη σε ένα στάδιο. Η αντίδραση προχώρησε σε ατμόσφαιρα αζώτου στους 80 °C, για 2 h για τη σύνθεση του προπολυμερούς. Κατόπιν προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα σε ελεύθερες ομάδες -NCO και προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα βουτανοδιόλης. Το μείγμα απλώθηκε σε τριβλία Petri και ακολούθηθηκε διαδικασία σκλήρυνσης - πολυμερισμού (post curing), για 2 h, στους 110 °C και 16 h στους 80 °C.

Με αυτό τον τρόπο για κάθε μία από τις μήτρες παρασκευάστηκαν νανοςύνθετα με 2,4,6,8 και 10 wt% PHIPOSS και 4 και 6wt % DIAPOSS.





Σχήμα 4.3: Μετρήσεις WAXS σε επιλεγμένα νανοσύνθετα με PHIPOSS.

## 4.2 Μορφολογία

### 4.2.1 Σκέδαση ακτίνων X μεγάλων γωνιών, WAXS

Σε επιλεγμένα δοκίμια της σειράς PHIPOSS έγιναν μετρήσεις σκέδασης ακτίνων X σε ευρείες γωνίες από το συνεργαζόμενο εργαστήριο οι οποίες απεικονίζονται στο σχήμα 4.3. Η ευρεία κορυφή περί τις  $20^{\circ}$  είναι η άμορφη άλως, χαρακτηριστική των πολυμερικών υλικών [116, 171, 172] και σχετίζεται με τις δομές αυτών των υλικών που δεν εμφανίζουν αυστηρή περιοδικότητα. Περί τις  $8^{\circ}$  και  $19^{\circ}$ , για τα υλικά με περιεκτικότητα 10 wt% σε POSS παρατηρούνται οξείες κορυφές που είναι η “υπογραφή” των κρυστάλλων POSS [41, 48, 73, 83, 173]. Συμπεραίνουμε ότι τουλάχιστον για μεγάλες περιεκτικότητες σε έγκλεισμα είναι δυνατή η κρυστάλλωση των νανοσωματιδίων. Η κρυστάλλωση είναι πιο έντονη για τα υλικά με κοντύτερα τμήματα. Έχοντας στο νού μας ότι τα σωματίδια είναι προσδεμένα χημικά στα σκληρά τμήματα της πολυουρεθανικής αλυσίδας, το φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί από την μεγαλύτερη ευελιξία αυτών των

μικρών τμημάτων να μετακινηθούν μέσα στο πολυμερές και να καταλάβουν θέσεις στις οποίες τα οδηγεί η τάση των POSS για κρυστάλλωση. Επιπλέον, μεγάλα σκληρά τμήματα έχουν πιο έντονη τάση να σχηματίζουν μεταξύ τους συσσωματώματα (microphase separation) ενδεχομένως παρασύροντας μαζί τους τα σωματίδια POSS τα οποία πλέον δεν μπορούν να κρυσταλλωθούν.

#### 4.2.2 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης, AFM

Οι απεικονίσεις φάσης και τοπογραφίας της Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης σε κλίμακα  $10 \times 10 \mu\text{m}$  φαίνονται στο σχήμα 4.4. Υπενθυμίζουμε ότι στις εικόνες φάσης “χαρτογραφείται” η σκληρότητα του υλικού ενώ στις εικόνες τοπογραφίας η απόσταση της επιφάνειας του υλικού από ένα επίπεδο αναφοράς (βλ. και παράγραφο 3.1.1). Οι φωτεινές περιοχές στις εικόνες φάσης αποδίδονται σε περιοχές με μεγαλύτερη σκληρότητα ενώ στις εικόνες τοπογραφίας σε μεγαλύτερο ύψος.

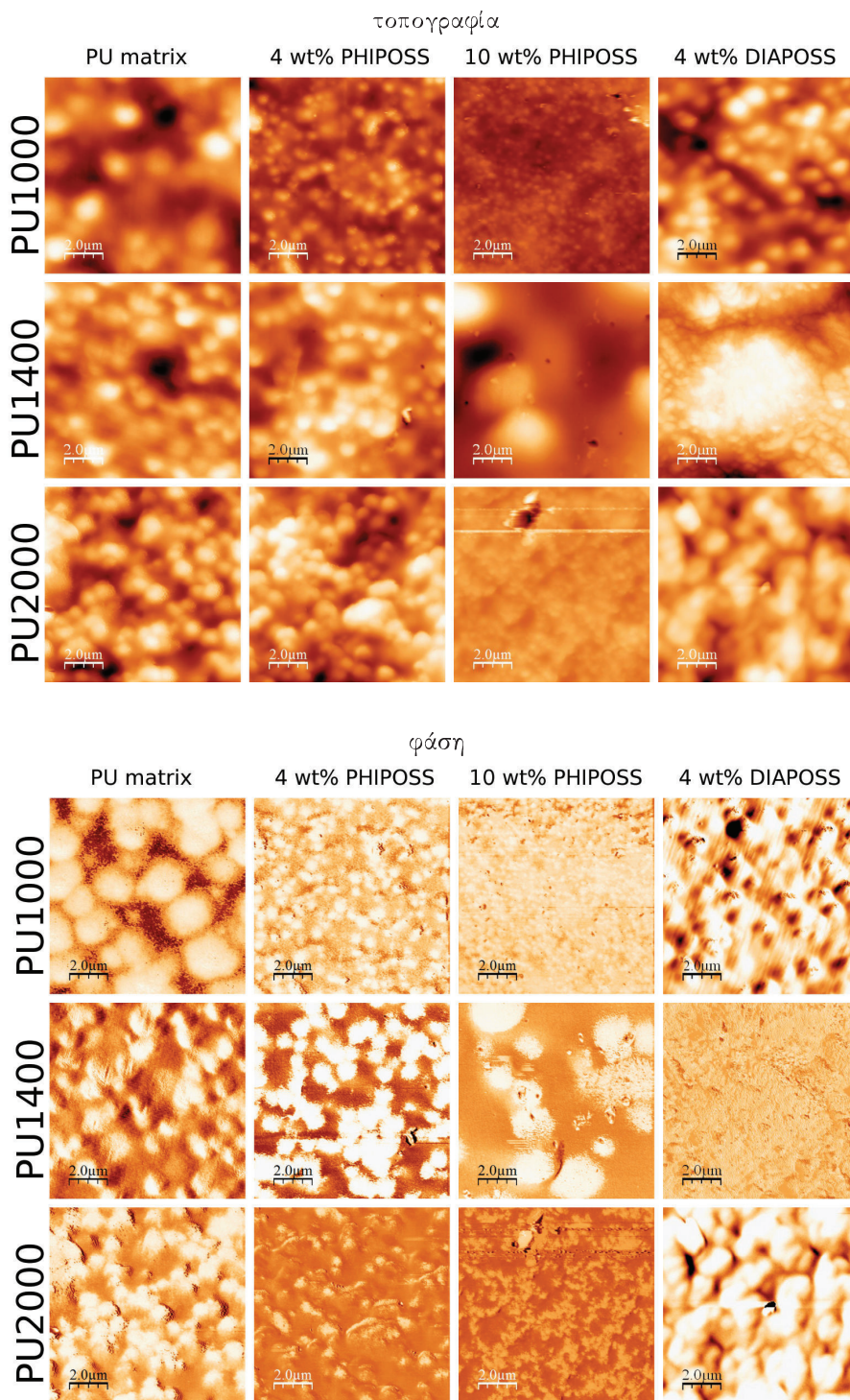
Στις καθαρές πολυουρεθανικές μήτρες είναι ευδιάκριτες σφαιρικές σκληρές δομές διαμέτρου μερικών  $\mu\text{m}$ . Όπως περιγράψαμε στην εισαγωγή, (παρ. 1.2.3, σελ. 17), οι δομές αυτές μπορεί να είναι είτε άμορφες περιοχές (“σφαιρίδια”) με μεγάλη περιεκτικότητα σε σκληρά τμήματα, είτε δομές με έναν σκελετό από κρυσταλλωμένα σκληρά τμήματα, πάνω στον οποίο αναπτύσσονται μαλακά τμήματα (“σφαιρουλίτες”). Η χαρακτηριστική τους διάσταση ταιριάζει πιο πολύ σε αυτή των σφαιριδίων [109] και δεν φαίνεται να έχουν εσωτερική ακτινική δομή όπως προβλέπεται για τους σφαιρουλίτες, ωστόσο δεν αποκλείεται να είναι σφαιρουλίτες μικρού μεγέθους και η εσωτερική τους δομή να μην είναι ορατή λόγω μικρής ανάλυσης του οργάνου μας. Είναι ενδιαφέρον ότι η μήτρα με μικρά τμήματα φαίνεται να σχηματίζει μεγαλύτερες τέτοιες δομές από τις άλλες μήτρες. Μια εξήγηση θα μπορούσε να είναι ότι τα μικρά σκληρά τμήματα βρίσκονται σε μικρότερες αποστάσεις μεταξύ τους και ως εκ τούτου μπορούν πιο εύκολα να αλληλεπιδράσουν και να πλησιάσουν μεταξύ τους.

Η πρόσδεση νανοσωματιδίων PHIPOSS στην αλυσίδα φαίνεται να προκαλεί περιορισμούς στην δημιουργία αυτών των δομών. Στην πολυουρεθάνη με κοντά τμήματα (PU1000), αυτό εκδηλώνεται με μείωση του μεγέθους των δομών ενώ στην PU2000, αρχικά με μείωση (για 4wt % PHIPOSS) και κατόπιν με πλήρη εκφυλισμό των δομών σε σκληρές περιοχές ακανόνιστου σχήματος με ξεκάθαρη ύπαρξη μαλακών περιοχών στο εσωτερικό τους. Στην PU1400 η προσθήκη 4 wt% PHIPOSS δεν έχει κάποια ξεκάθαρη επίδραση, ωστόσο προσθήκη 10wt % προκαλεί μείωση του αριθμού και του συνολικού όγκου τους, αλλά σημαντική αύξηση του μεγέθους τους.

Η πρόσδεση 4 wt% σωματιδίων DIAPOSS στην PU1000 φαίνεται και πάλι να περιορίζει το μέγεθος των δομών, ωστόσο η επίδραση είναι μικρότερη από αυτήν αντίστοιχου ποσοστού PHIPOSS. Στην PU2000, με την ίδια προσθήκη οι δομές ενισχύονται σημαντικά. Η απεικόνιση φάσης της PU1400 με 4 wt% DIAPOSS δεν δίνει σαφή εικόνα. Στην απεικόνιση τοπογραφίας ωστόσο διακρίνονται σφαιρικές δομές, μικρότερου μεγέθους που προεξέχουν στις “παρυφές” ενός εξογκώματος μεγάλης διαμέτρου.

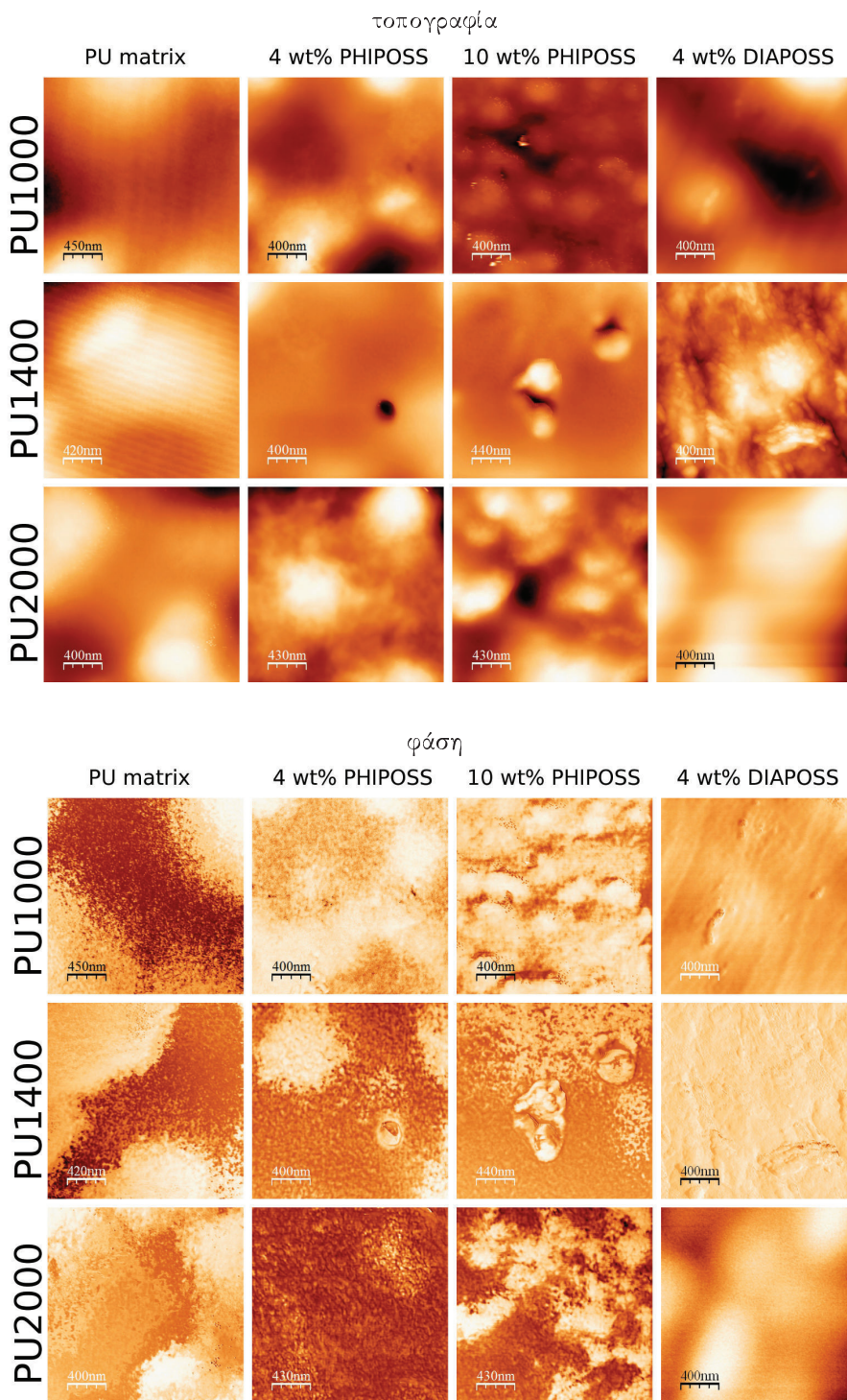
Στη συνέχεια, προχωρήσαμε σε πειραματική μεγέθυνση σε κλίμακα περίπου  $2 \times 2 \mu\text{m}$  σε περιοχές που επιλέξαμε να περιλαμβάνουν, τόσο σκληρές δομές όσο και μαλακές (σκοτεινές) περιοχές (σχ.4.5). Όπου είχαμε ενδείξεις άλλων δομών, που θα μπορούσαν να αποδοθούν σε POSS, φροντίσαμε να περιλαμβάνονται και αυτές.

Από τις απεικονίσεις φάσης προκύπτει ότι τόσο οι σκληρές όσο και οι μαλακές περιοχές φαίνεται να έχουν εσωτερική δομή και η μετάβαση από τη μία στην άλλη να είναι αρκετά ομαλή με τη δημιουργία ενός “στρώματος διάχυσης”. Στοιχεία ακτινικής ανάπτυξης κρυσταλλιτών δεν παρατηρήθηκαν ούτε σε αυτή την μεγέθυνση ούτε στην περαιτέρω πειραματική μεγέθυνση των  $500 \times 500 \text{ nm}$  (σχ.4.6). Οι δομές που θα μπορούσαν

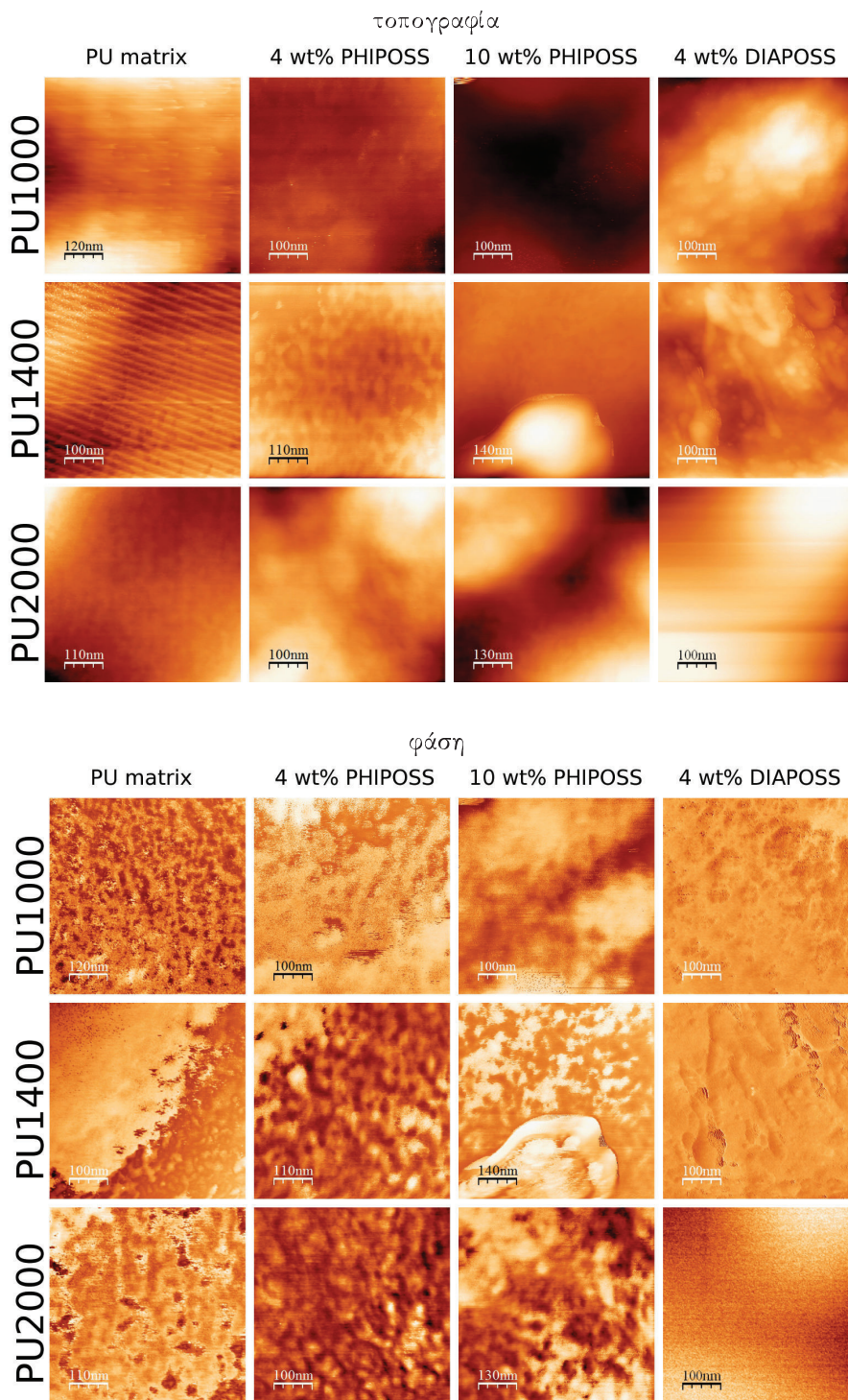


Σχήμα 4.4: Εικόνες τοπογραφίας (άνω) και φάσης (κάτω) όλων των υπό εξέταση υλικών σε κλίμακα  $10 \times 10 \mu\text{m}$





Σχήμα 4.5: Εικόνες τοπογραφίας (άνω) και φάσης (κάτω) όλων των υπό εξέταση υλικών σε κλίμακα  $2 \times 2 \mu\text{m}$



Σχήμα 4.6: Εικόνες τοπογραφίας (άνω) και φάσης (κάτω) όλων των υπό εξέταση υλικών σε κλίμακα  $500 \times 500$  nm

να αποδοθούν σε POSS ή συσσωματώματά τους φαίνονται στις απεικονίσεις των νανο-συνθέτων της PU1400 με PHIPOSS. Η σύγκριση με τις εικόνες τοπογραφίας δείχνει ότι θα μπορούσαν να αποδοθούν σε μια σκληρή οντότητα (συμβατή με συσσωμάτωμα POSS) που αφαιρέθηκε βίαια από τη λεπίδα του μικροτόμου.

Οι απεικονίσεις των νανοσυνθέτων με DIAPOSS σε αυτές τις μεγεθύνσεις δεν δείχνουν κάποια ικανοποιητική αντίθεση για να βγάλουμε συμπεράσματα για την μικρομορφολογία των υλικών.

### 4.2.3 Μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων, SEM

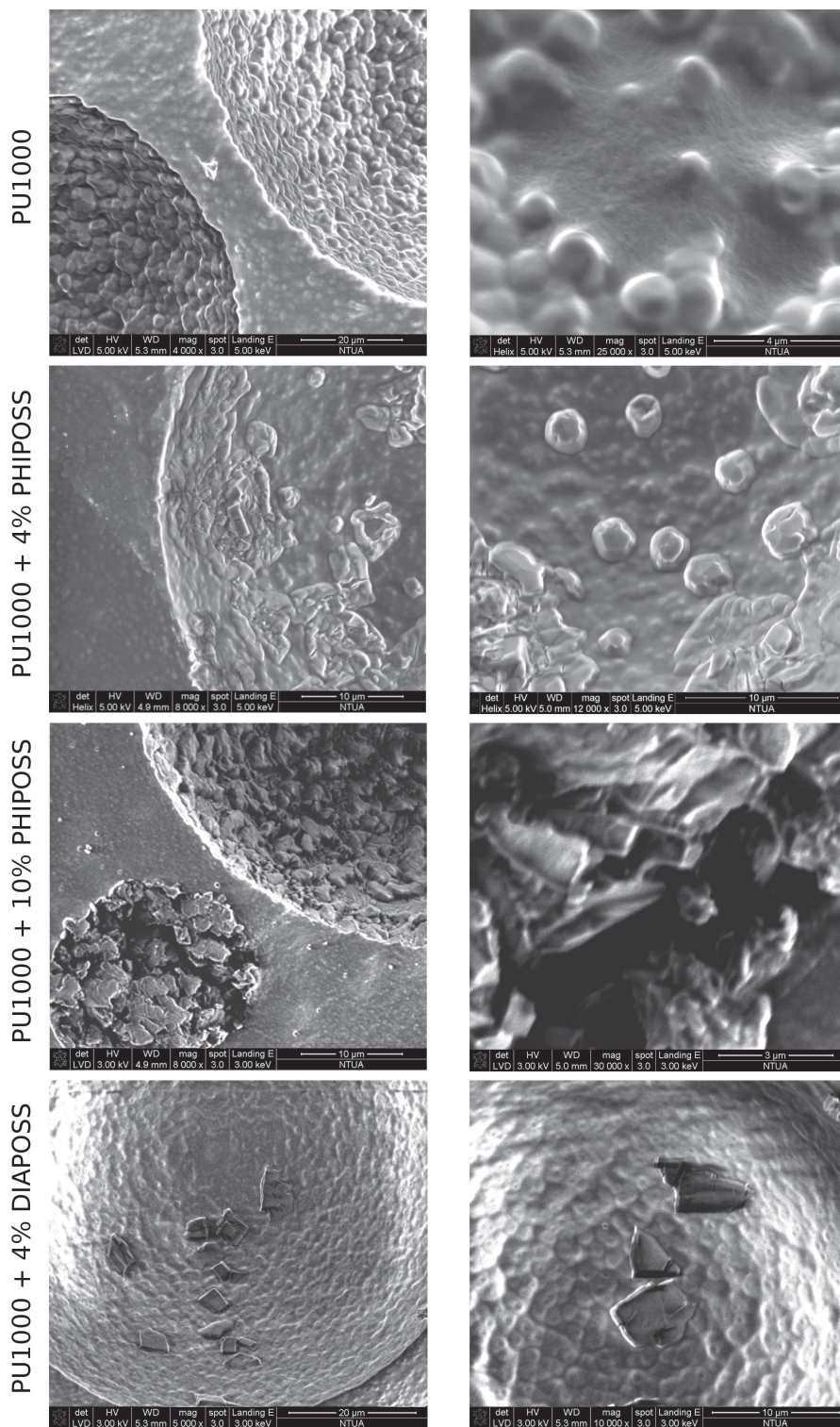
Συμπληρωματική πληροφορία για τις χαρακτηριστικές δομές που σχηματίζουν τα υλικά πήραμε από τις απεικονίσεις σάρωσης ηλεκτρονίων που όμως πραγματοποιήθηκαν μόνο για τη μήτρα PU1000 και τα νανοςύνθετά της με 4 και 10 wt% PHIPOSS και 4 wt% DIAPOSS. Οι μετρήσεις έγιναν σε κομμάτια του υλικού που κόπηκαν σε μικροτόμο. Οι απεικονίσεις ελήφθησαν και στην επιφάνεια της τομής αλλά και στο εσωτερικό των πόρων. Επιλεγμένες μικρογραφίες φαίνονται στο σχήμα 4.7, όπου φαίνεται η τομή και το εσωτερικό των πόρων (αριστερά) και χαρακτηριστικές για κάθε υλικό δομές (δεξιά).

Παρατηρώντας παράλληλα τα δύο σχήματα, και κοιτώντας αρχικά στην επιφάνεια (σχήμα 4.7, αριστερά), παρατηρούμε και πάλι τις σφαιροειδείς δομές που παρατηρήσαμε και στην μικροσκοπία ατομικής δύναμης οι οποίες μικραίνουν καθώς προσθέτουμε νανοσωματίδια. Διαπιστώνουμε επίσης ότι οι σφαιροειδείς δομές της επιφάνειας βρίσκουν συνέχεια στο εσωτερικό των πόρων. Στην καθαρή πολυουρεθάνη οι σφαιροειδείς δομές βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους και καθώς διαπιστώνουμε από το σχήμα 4.7 (δεξιά) σε λίγα σημεία φαίνεται υλικό εκτός τέτοιου είδους δομής. Στο εσωτερικό των πόρων του νανοςύνθετου με 4 wt% PHIPOSS είναι ορατές οι ίδιες σφαιροειδείς δομές αλλά είναι μικρότερες και όχι πια σε επαφή μεταξύ τους. Η παρουσία των POSS δίνει επίσης τραχειές περιοχές στα τοιχώματα του πόρου, όπως φαίνεται στη μικρογραφία του υλικού με 10 wt% PHIPOSS οι οποίες είναι όμοιες με αυτές που παρατηρήθηκαν σε σύνθετα πολυπροπυλενίου-POSS [174] ή εποξεικής ρητίνης POSS [175] και μπορούν να αποδοθούν σε συσσωματώματα POSS, ενώ είναι ακόμα ορατός και ένας κρυσταλλίτης POSS με ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο σχήμα, όμοιο με αυτά που έχουν παρατηρηθεί και σε άλλες εργασίες [83, 173, 175]. Επιπλέον σχηματίζονται μεγαλύτερες δομές στον πυθμένα των πόρων με ακανόνιστο πολυεπιπεδικό σχήμα που εικάζουμε ότι προέρχονται από κρυσταλλίτες POSS καλυμένους με πολυμερές. Παρόμοιες δομές έχουν παρατηρηθεί για καθαρά POSS με ισοβουτύλια ως υποκαταστάτες [173]. Για τη μέγιστη συγκέντρωση PHIPOSS, οι επιφάνειες των πόρων είναι τραχειές με μεγάλες ποσότητες πολυεπιπεδικών δομών που τις καλύπτουν σχεδόν εξ ολοκλήρου. Και εδώ είναι ορατοί οι χαρακτηριστικοί κυβικοί κρυσταλλίτες. Τα DIAPOSS φαίνεται ότι οργανώνονται σε καλά σχηματισμένες παραλληλεπίπεδες δομές μικρού πάχους που προεξέχουν στο εσωτερικό των πόρων.

## 4.3 Ανακεφαλαίωση - συμπεράσματα

Τόσο οι πολυουρεθάνες, όσο και τα νανοςύνθετα είναι πορώδη υλικά. Μέρος του υλικού οργανώνεται σε σφαιροειδείς δομές, για τις οποίες η βιβλιογραφία αναφέρει ότι μπορούν να έχουν ένα δενδροειδή σκελετό από κρυσταλλωμένα σκληρά κομμάτια, πάνω στον οποίο αναπτύσσεται η μαλακή φάση. Η προσθήκη των νανοσωματιδίων με ουρεθανικό δεσμό (PHIPOSS) τείνει να περιορίζει την ανάπτυξη αυτών των δομών. Αυτό ενδεχομένως σημαίνει ότι η ογκώδης δομή των σωματιδίων μπορεί να αποτρέπει την προσέγγιση





Σχήμα 4.7: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για όσα υλικά μελετήθηκαν με αυτή την τεχνική. Φαίνονται (αριστερά) μέρος της μικροτετημημένης επιφάνειας και το εσωτερικό των πόρων (δεξιά) χαρακτηριστικές δομές που σχηματίζει η πολυουρεθάνη και τα νανοσωματίδια.

των σκληρών τμημάτων και άρα τον διαχωρισμό μικροφάσεων. Η προσθήκη των σωματιδίων με ουρικό δεσμό (DIAPOSS) στα συστήματα με τμήματα μικρού μοριακού βάρους τείνει επίσης να περιορίζει την ανάπτυξη των σφαιρικών δομών, ωστόσο σε μικρότερο βαθμό από την προσθήκη αντίστοιχης ποσότητας PHIPOSS, ενώ στο σύστημα με τμήματα μεγαλύτερου μοριακού βάρους (2000) φαίνεται ακόμα και να ενισχύει τις δομές. Τη συμπεριφορά αυτή αποδίδουμε στο γεγονός ότι οι ουρεθάνιοι δεσμοί έχουν μεγαλύτερη τάση να συνάπτουν δεσμούς υδρογόνου, απ' ό,τι οι ουρεθάνιοι και άρα να εξουδετερώνουν σε έναν βαθμό την ανασταλτική προς συσσωμάτωση δράση της ογκώδους δομής των POSS.

Τα ίδια τα σωματίδια, τείνουν επίσης να σχηματίσουν συσσωματώματα και μάλιστα διαφορετικής μορφής. Τα μεν PHIPOSS οργανώνονται σε πολυεδρικά συσσωματώματα τριών διαστάσεων, τα δε DIAPOSS σε παραλληλεπίπεδα με μία τουλάχιστον διάσταση μικρότερη από τις υπόλοιπες.



## Κεφάλαιο 5

# Πολυμερικές μήτρες

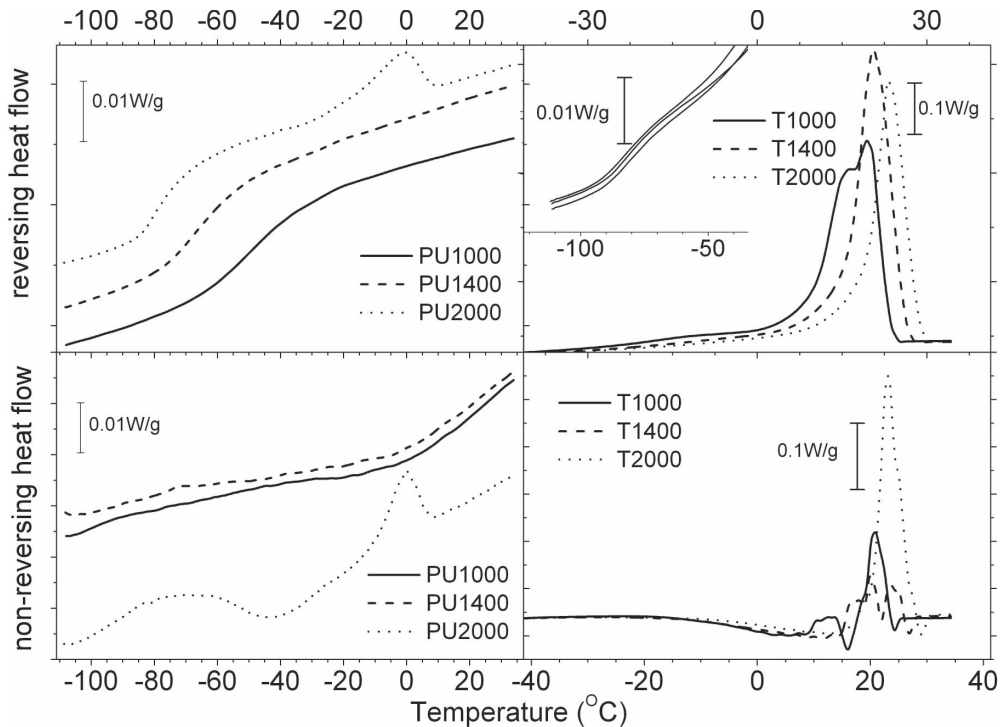
Προκειμένου να κατανοήσουμε τη συμπεριφορά των υβριδικών υλικών, κρίθηκε σημαντική η μελέτη των ίδιων των πολυουρεθανικών μητρών και το πως εξαρτάται η μοριακή τους δυναμική από το μήκος των τμημάτων τους. Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται με λεπτομέρεια η μοριακή δυναμική και η κρυσταλλικότητα της μακροδιόλης που χρησιμοποιήθηκε ως μαλακά τμήματα, δηλαδή της πολυτετραμεθυλεν-έθερ-γλυκόλης όταν αυτή είναι σε καθαρή μορφή και όταν εντάσσεται στην πολυουρεθανική δομή. Η μελέτη γίνεται με ελεύθερη παράμετρο το μοριακό βάρος της πολυτετραμεθυλενογλυκόλης καθώς το κλάσμα μάζας της στην πολυουρεθάνη παραμένει 50%.

### 5.1 Θερμική συμπεριφορά

#### 5.1.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας, MDSC

Τα πειράματα MDSC που παρουσιάζονται σε αυτό το κεφάλαιο είχαν ως στόχο τη μελέτη των φαινομένων που σχετίζονται μόνο με τη μαλακή φάση των υλικών. Γιαυτό το λόγο, περιορίστηκαν στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών. Δείγματα μάζας 6 – 10 mg κλείστηκαν σε προτυποποιημένες κυψελίδες  $T_{zero}$  από αλουμίνιο και ψύχθηκαν από τους 40 °C στους -120 °C και κατόπιν θερμάνθηκαν με ρυθμό 3 K/min και με υπερτεθειμένη διαμόρφωση πλάτους 1 K και περιόδου 60 s.

Τα θερμογράμματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο σχήμα 5.1. Αρχίζοντας από τις μακροδιόλες, στο δεξί μέρος, παρατηρούμε πρώτα στο αντιστρεπτό σήμα, πάνω, σε χαμηλές θερμοκρασίες (ένθετο γράφημα) ένα ασθενές βήμα υαλώδους μετάβασης περί τους -80 °C το οποίο ακολουθείται, σε θερμοκρασίες -20 ως -30 °C, από μία σύνθετη ενδόθερμη κορυφή που αντιστοιχεί στην τήξη συστάδων των πολυμερικών αλυσίδων στην επιφάνεια των κρυστάλλων. Αυτές οι συστάδες εμφανίζονται στο αντιστρεπτό σήμα επειδή με ελάχιστη ψύξη είναι ικανές να κρυσταλλωθούν ξανά επάνω στον κρυσταλλικό πυρήνα που εξακολουθεί να υφίσταται [154,155]. Στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή (-20 ως -30 °C) στο μη αντιστρεπτό σήμα, στο κάτω δεξιά μέρος της εικόνας παρατηρεί κανείς μία πολύ σύνθετη συμπεριφορά τόσο με ενδόθερμα όσο και με εξώθερμα φαινόμενα. Τα ενδόθερμα αντιστοιχούν στην πλήρη τήξη του πυρήνα, ο οποίος δεν μπορεί να αναδημιουργηθεί χωρίς την αντίστοιχη υπέρψυξη (supercooling) [155] και γιαυτό εκδηλώνονται στο μη αντιστρεπτό σήμα. Τα εξώθερμα φαινόμενα αντιστοιχούν σε ανακρυστάλλωση των αλυσίδων και ανατακτοποίηση των κρυστάλλων προς μία πιο



Σχήμα 5.1: Θερμογράμματα MDSC των καθαρών πολυουρεθανών (αριστερά) και των μακροδιολών (δεξιά). Παρουσιάζονται το αντιστρεπτό σήμα πάνω και το μη αντιστρεπτό κάτω. Περισσότερες λεπτομέρειες στο κείμενο.

σταθερή δομή [155].

Μία ευρεία κορυφή τήξης στο αντιστρεπτό σήμα όλων των μακροδιολών αρχίζει ήδη στην περιοχή των  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , σχεδόν ταυτόχρονα με μια εξώθερμη που υποδηλώνει ανακατάταξη “κακής” ποιότητας κρυσταλλιτών προς πιο σταθερές δομές. Η δεύτερη και ισχυρότερη φάση της τήξης ξεκινά περί τους  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Η κύρια αυτή κορυφή για την κοντύτερη μακροδιόλη T1000 έχει διπλή δομή. Η πρώτη συνιστώσα του αντιστρεπτού σήματος συνοδεύεται από μια εξώθερμη ανακρυστάλλωσης στο μη αντιστρεπτό, ενώ η δεύτερη συνιστώσα του αντιστρεπτού σήματος συνοδεύεται από μία όμοια στο μη αντιστρεπτό, υποδεικνύοντας πλήρη τήξη του τύπου των κρυστάλλων που αντιστοιχούν σε αυτήν. Αξίζει να σημειωθεί ότι η κορυφή τήξης περί τους  $19\text{ }^{\circ}\text{C}$  είναι περίπου  $30\text{ K}$  χαμηλότερη από την θερμοκρασία τήξεως ισορροπίας όπως αυτή μετρήθηκε από τους Jenkins et al [176], ως επίσης και  $5\text{ K}$  χαμηλότερη από την χαμηλότερη θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ) που αναφέρεται από τον κατασκευαστή [177]. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την χαμηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_c$ ), δηλαδή την μεγαλύτερη υπέρψυξη, στα δικά μας πειράματα σε σύγκριση με αυτά των Jenkins et al [176], η οποία οδήγησε στη δημιουργία περισσότερων, πλην όμως μικρότερου μεγέθους κρυσταλλιτών που αναμένεται να λιώνουν σε μικρότερη θερμοκρασία [178]. Η εξάρτηση της  $T_m$  από την  $T_c$  για το PTMEG έχει μελετηθεί διεξοδικά στο [176].

Για την T1400, ενώ το αντιστρεπτό σήμα δεν εμφανίζει κάποια προφανή δομή, το μη αντιστρεπτό υποδεικνύει μια μάλλον περίπλοκη διαδικασία καταστροφής κρυστάλλων και ανακρυστάλλωσης. Η T2000 επιδεικνύει μία πολύ καθαρότερη, οξεία αντιστρεπτή

Πίνακας 5.1: Θερμοκρασία  $T_g$  και βήμα θερμοχωρητικότητας  $\Delta c_p$  της υαλώδους μετάβασης, θερμοκρασία  $T_m$  και ενθαλπία  $\Delta H_m$  τήξης και βαθμός κρυσταλλικότητας  $\chi$  όπως μετρήθηκαν με τη θερμιδομετρία με διαμόρφωση θερμοκρασίας.

υλικό	$T_g$ °C	$\Delta c_p$ J/gK	$T_m$ °C	$\Delta H_m$ J/g	$\chi$ %
PU1000	-49	0,40			
PU1400	-67	0,35			
PU2000	-79	0,29	-1,0	3,2	
T1000	-83	0,16	20,2	74,8	43
T1400	-82	0,14	20,4	82,1	48
T2000	-81	0,16	23,1	86,2	50

κορυφή τήξης που συνοδεύεται από μία ισχυρή, σύνθετη, πλην όμως ενδόθερμη κορυφή. Μπορούμε να υποθέσουμε λοιπόν ότι οι μακρύτερες αλυσίδες κρυσταλώνονται ευκολότερα σε σταθερές δομές που δεν ανακρυσταλώνονται περαιτέρω. Αυτό συμβαίνει πιθανότατα λόγω της μικρότερης συγκέντρωσης τερματικών ομάδων που μπορούν είτε να αναστείλουν την ανάπτυξη του κρυστάλλου είτε να αποτελέσουν ατέλεια.

Οι θερμοκρασίες  $T_m$  και ενθαλπίες  $\Delta H$  τήξης υπολογίστηκαν από την συνολική ροή θερμότητας, που είναι αντίστοιχη ενός κοινού πειράματος DSC και συμπεριλαμβάνονται στον πίνακα 5.1. Χρησιμοποιώντας από τη βιβλιογραφία ως ενθαλπία πλήρους κρυστάλλωσης την τιμή  $\Delta H_0 = 172,2$  J/g [179], ο βαθμός κρυσταλλικότητας  $\chi$  υπολογίστηκε ως  $\chi = \Delta H / \Delta H_0$  και συμπεριελήφθη στον ίδιο πίνακα. Η θερμοκρασία τήξης αυξάνει με το μοριακό βάρος, αντικατοπτρίζοντας τόσο την μεγαλύτερη τιμή θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας όπως μετρήθηκε από τους Jenkins και συνεργάτες [176] όσο και τη μικρότερη υπέρψυξη που χρειάστηκαν για να κρυσταλλωθούν οι μακρύτερες διόλες. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας αυξάνει και αυτός με το μοριακό βάρος σε συμφωνία με την ερμηνεία που δώσαμε παραπάνω για την ανασταλτική δράση των τερματικών ομάδων όσον αφορά στην κρυσταλλικότητα.

Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης  $T_g$  και τα αντίστοιχα βήματα θερμοχωρητικότητας  $\Delta C_p$ , όπως προσδιορίστηκαν με την μέθοδο του σημείου καμπής ενθαλπίας από το λογισμικό του κατασκευαστή του θερμιδόμετρου, φαίνονται στον πίνακα 5.1. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αυξάνει κατά λίγους βαθμούς όπως προβλέπεται για ολιγομερή σε αυτή την περιοχή μοριακών βαρών [180]. Οι μεταβολές στο βήμα θερμοχωρητικότητας βρίσκονται στα όρια της ακρίβειας του υπολογισμού ( $\pm 0,02$  J/gK).

Στρεφόμαστε τώρα στο αριστερό μέρος του σχήματος 5.1, όπου απεικονίζονται τα θερμογράμματα των πολυουρεθάνων. Όλες οι πολυουρεθάνες εμφανίζουν ένα βήμα υαλώδους μετάβασης στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών της αντιστρεπτής συνιστώσας της ροής θερμότητας. Η μόνη πολυουρεθάνη που εμφανίζει κρυσταλλικότητα είναι η PU2000 και η τήξη της φαίνεται σαν μια ευρεία ενδόθερμη κορυφή περί τους 0 °C και στις δύο συνιστώσες της ροής θερμότητας. Η αντίστοιχη εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης παρατηρείται περί τους -40 °C μόνο στη μη αντιστρεπτή συνιστώσα όπως αναμένεται για κορυφές κρυστάλλωσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι αντίστοιχη κορυφή κρυστάλλωσης δεν εμφανίζεται κατά την ψύξη που προηγήθηκε αλλά ούτε και κατά την διάρκεια ισόθερων πειραμάτων. Σύμφωνα με την εξήγηση των Vallance et al. [181,182], η υπέρψυξη που απαιτείται για την δημιουργία πυρήνων κρυστάλλωσης βρίσκεται κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και ως εκ τούτου το φαινόμενο δεν εξελίσσεται κατά την ψύξη. Κατά τη θέρμανση, μόλις το υλικό ανακτήσει την κινητικότητα

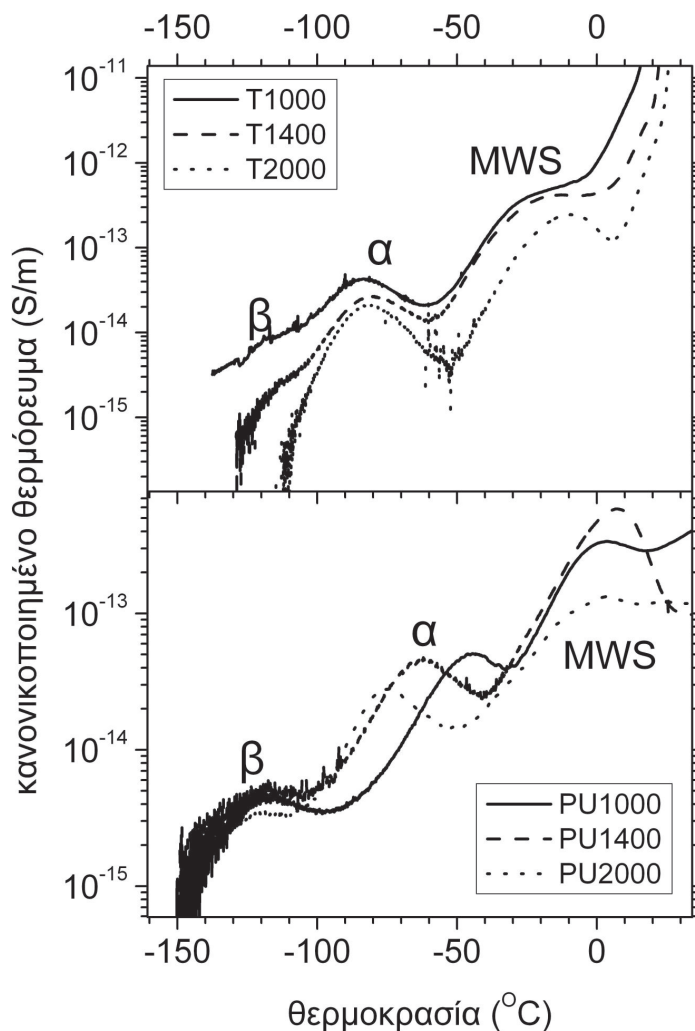
του εμφανίζεται η κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης. Η συμβατική τεχνική DSC δεν είναι ικανή να εντοπίσει καθαρά αυτή την κορυφή λόγω του μεγάλου εύρους της αλλά και της εγγύτητάς της με την υαλώδη μετάβαση και την τήξη, ωστόσο η διαμόρφωση θερμοκρασίας προκαλεί το διαχωρισμό των μη αντιστρεπτών από τα αντιστρεπτά φαινόμενα αλλά και επιτρέπει την χρήση χαμηλότερων ρυθμών θέρμανσης που εν γένει βοηθούν το διαχωρισμό φαινομένων σε τέτοιου είδους πειράματα. Η τήξη βρίσκεται περίπου στην ίδια θερμοκρασία με την πρώτη εξώθερμη κορυφή των μακροδιολών και αποδίδεται σε περιοδικές δομές μικρότερης σταθερότητας και μεγέθους [179]. Επειδή η αναδίπλωση των αλυσίδων δεν είναι δυνατή μέσα στην πολυουρεθανική μήτρα, αυτές οι δομές μπορούν να αποδοθούν σε διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε γειτονικές αλυσίδες ή σε μερική αναδίπλωση των κεντρικών τμημάτων της ίδιας αλυσίδας.

Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης  $T_g$  και τα βήματα θερμοχωρητικότητας  $\Delta C_p$  για τις πολυουρεθάνες υπολογίστηκαν με τον ίδιο τρόπο όπως και για τις μακροδιόλες. Όπως φαίνεται στον πίνακα 5.1, η  $T_g$  παρουσιάζει ισχυρή μείωση με το μοριακό βάρος και πλησιάζει την τιμή της καθαρής μακροδιόλης καθώς αυτό αυξάνεται. Αυτό το φαινόμενο παρατηρήθηκε και από τους Vallance και συνεργάτες [181] και είναι ποιοτικά συνεπές με το μοντέλο των Koberstein και Stein για την δομή των μικροπεριοχών στις πολυουρεθάνες [183–185] και τα μοντέλα ανάμειξης που προβλέπουν θερμοκρασίες και βήματα θερμοχωρητικότητας υαλώδους μετάβασης για μείγματα και συμπολυμερή, όπως αυτό του Fox [64]. Το πρώτο μοντέλο εισάγει την έννοια του κρίσιμου μήκους σκληρού τμήματος. Σκληρά τμήματα κοντύτερα από αυτό θα παραμείνουν διαλελυμένα στην μαλακή φάση και θα συμμετάσχουν στη διαδικασία της υαλώδους μετάβασης, ενώ τα μακρύτερα θα συσσωματωθούν σε σκληρές περιοχές με μέγεθος του κρίσιμου μήκους. Αυτό το κρίσιμο μήκος βρέθηκε να είναι περίπου 3-4 επαναλαμβανόμενες μονάδες [184]. Ένας απλός υπολογισμός με βάση την 1:1 κατά βάρος αναλογία σκληρών και μαλακών συνιστωσών στο υλικό μας και το μοριακό βάρος 340 μιας επαναλαμβανόμενης μονάδας MDI-BD, δείχνει ότι το μέσο μήκος των σκληρών τμημάτων στην PU1000 είναι περίπου 3 δομικές μονάδες ενώ για την PU2000 περίπου 6. Ακόμα και μη γνωρίζοντας την ακριβή κατανομή των μηκών των σκληρών τμημάτων μπορούμε να υποθέσουμε ότι περισσότερα σκληρά τμήματα θα είναι διαλελυμένα στη μαλακή φάση της πολυουρεθάνης με κοντά τμήματα και αυτά θα συμμετέχουν στην υαλώδη μετάβαση ανεβάζοντας τη θερμοκρασία της. Για τον ίδιο λόγο αναμένεται να αυξάνεται και το βήμα θερμοχωρητικότητας  $\Delta C_p$  καθώς μειώνεται το μοριακό βάρος των τμημάτων. Πράγματι, αυτό παρατηρείται όπως φαίνεται στον πίνακα 5.1.

## 5.2 Μοριακή κινητική

### 5.2.1 Θερμικώς διεγερόμενα ρεύματα αποπόλωσης, TSDC

Τα θερμορεύματα αποπόλωσης που μετρήθηκαν με τις μακροδιόλες και τις καθαρές μήτρες φαίνονται στο σχήμα 5.2. Στο πεδίο θερμοκρασιών που μελετάμε φαίνονται τρεις μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης. Ξεκινώντας από χαμηλές θερμοκρασίες, ο μηχανισμός  $\beta$  φαίνεται σαν μία κορυφή στους  $-117^\circ\text{C}$  των θερμορευμάτων των πολυουρεθανών (εικόνα 5.2, κάτω). Ο μηχανισμός αυτός αποδίδεται από τη βιβλιογραφία σε κινήσεις πολικών καρβονυλίων [186,187] με προσδεσμένα μόρια νερού που δρουν σαν ιχνηθέτες [188]. Η συγκέντρωση των μονάδων MDI είναι ίδια και για τα τρία δοκίμια πολυουρεθάνης, άρα και αυτή των καρβονυλίων των οποίων η κίνηση παρατηρείται ως μηχανισμός  $\beta$ . Ωστόσο η ισχύς του μηχανισμού φαίνεται να μειώνεται με αύξηση του μοριακού βάρους. Αυτό υποδεικνύει ότι τα καρβονύλια που είναι παγιδευμένα μέσα στις



Σχήμα 5.2: Θερμορεύματα αποπόλωσης των μακροδιολών (άνω) και των πολυουρεθανών (κάτω).

σκληρές περιοχές, ενδεχομένως παίρνοντας μέρος στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου, συμμετέχουν λιγότερο στο μηχανισμό, είτε επειδή έχουν περιορισμένη κινητικότητα είτε επειδή το νερό δεν μπορεί να εισχωρήσει στα σκληρά τμήματα και να ιχνηθετήσει την κίνησή τους [187].

Παρόλο που οι μακροδιόλες στερούνται καρβονυλικών ομάδων, μία κορυφή διηλεκτρικής αποκατάστασης παρατηρείται στην ίδια περίπου περιοχή (σχήμα 5.2, άνω). Η δραστηκή αύξηση της ισχύος με μείωση του μοριακού βάρους υποδεικνύει ότι προκαλείται από ομάδες στα άκρα της αλυσίδας, δηλαδή από τα υδροξύλια. Η θερμοκρασία μεγίστου της κορυφής της παρουσιάζει μια μικρή αυξητική τάση με το μοριακό βάρος υποδεικνύοντας μικρή επιβράδυνση της δυναμικής.

Μια πιο έντονη κορυφή παρατηρείται στην περιοχή των  $-90 - -30$   $^{\circ}\text{C}$  και αντιστοιχεί στον μηχανισμό  $\alpha$  που συνδέεται με την υαλώδη μετάβαση. Επειδή η μέθοδος των θερμορευμάτων αποπόλωσης έχει παρόμοια κλίμακα χρόνου με την διαφορική θερμιδο-

Πίνακας 5.2: Θερμοκρασίες κορυφών των μηχανισμών  $\alpha$ ,  $T_\alpha$  και MWS,  $T_{mws}$  και διαφορά αυτών  $\Delta T$ , επίσης κανονικοποιημένο ρεύμα μεγίστου του μηχανισμού  $\alpha$ ,  $I_{norm,max,\alpha}$ , όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις θερμορευμάτων αποπόλωσης.

υλικό	$T_\alpha$ °C	$I_{norm,max,\alpha}$ fS/m	$T_{MWS}$ °C	$\Delta T$ K
PU1000	-44	52	3,5	48
PU1400	-63	46	7,2	70
PU2000	-76	27	4,6	80
T1000	-79	43		
T1400	-83	28		
T2000	-79	20	-10	69

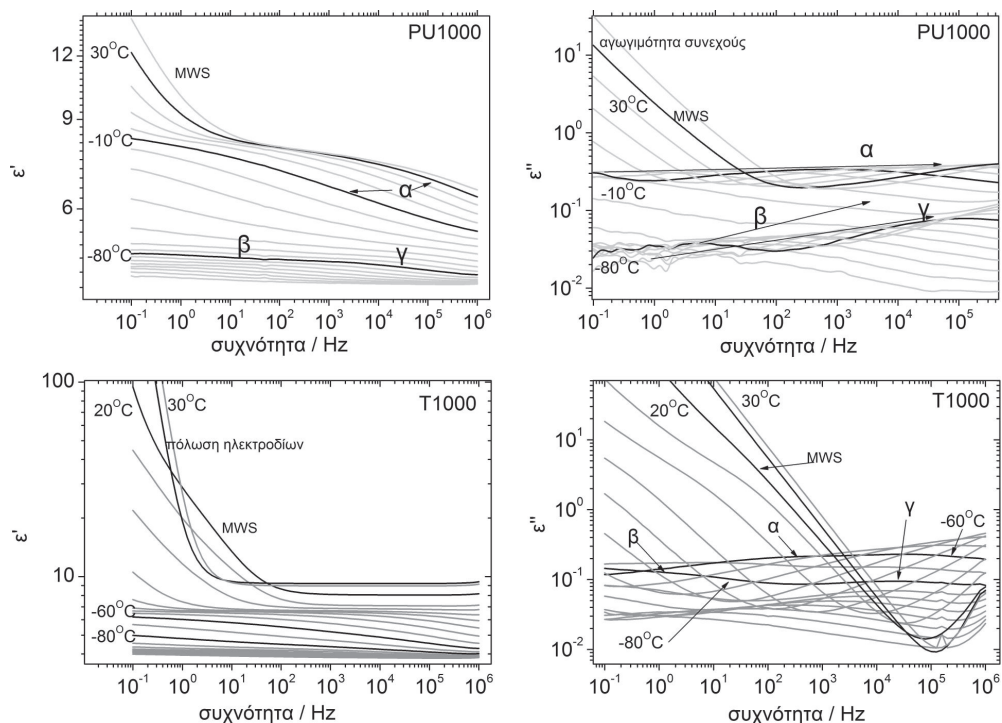
μετρία σάρωσης, η θερμοκρασία μεγίστου  $T_\alpha$  αυτής της κορυφής είναι ένα καλό μέτρο της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης  $T_g$  [160]. Πραγματικά, τα αποτελέσματα παρουσιάζουν τις ίδιες τάσεις με τη θερμομετρική  $T_g$  όπως φαίνεται στον πίνακα 5.2 όπου συμπεριλαμβάνεται η  $T_\alpha$  των υλικών σαν συνάρτηση του μοριακού βάρους. Τα σχόλιά μας για αυτές τις τάσεις έχουν ήδη εκφραστεί στην παράγραφο 5.1.1. Η  $T_\alpha$  των πολυουρεθανών εμφανίζεται περίπου 5 °C υψηλότερα από την  $T_g$  εξαιτίας της αλληλεπικάλυψης με την κορυφή του διεπιφανειακού μηχανισμού Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) που ακολουθεί, αλλά και την μικρή πλην όμως αναπόφευκτη διαφορά στην κλίμακα χρόνου.

Η ένταση των μηχανισμών στα θερμορευματα αποπόλωσης ποσοτικοποιείται με βάση το ολοκλήρωμα του ρεύματος στο πεδίο του χρόνου, δηλαδή το δέσμιο φορτίο που αντιστοιχεί σε αυτό το μηχανισμό, κατάλληλα κανονικοποιημένο [32, 159]. Μία τέτοια ανάλυση εδώ είναι δύσκολη καθώς ο μηχανισμός  $\alpha$  αλληλεπικαλύπτεται έντονα με τον MWS. Παρόλα αυτά, ως ένα μέτρο της έντασης επιλέξαμε το κανονικοποιημένο ρεύμα μεγίστου του μηχανισμού  $\alpha$ ,  $I_{norm,max,\alpha}$  το οποίο συμπεριλάβαμε στον πίνακα 5.2. Μπορούμε για τις πολυουρεθάνες να παρατηρήσουμε μια πτωτική τάση με το μοριακό βάρος σε συμφωνία με όσα παρατηρήθηκαν για το βήμα θερμοχωρητικότητας  $\Delta C_P$ . Για τις μακροδιόλες παρατηρείται μια παρόμοια φθίνουσα τάση που δεν είναι σε συμφωνία με την θερμομετρία, ωστόσο πρέπει να επισημάνουμε ότι οι διαφορές στα θερμοικά πρωτόκολλα των δύο μεθόδων μπορούν να οδηγήσουν σε διαφορετικούς βαθμούς κρυσταλλικότητας και άρα διαφορές στο ποσοστό άμορφης φάσης της οποίας η κινητικότητα δίνει τον μηχανισμό  $\alpha$ .

**Μηχανισμός Maxwell-Wagner-Sillars** Στην περιοχή  $-40 - 10$  °C, παρατηρούμε την κορυφή που σχετίζεται με τον διεπιφανειακό μηχανισμό Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). Περισσότερα σχετικά με την φύση αυτού του μηχανισμού έχουμε αναφέρει στην παράγραφο 2.1 (σελ. 21).

Για τις πολυουρεθάνες, αυτός ο μηχανισμός αναπτύσσεται λόγω συγκέντρωσης φορέων στις διεπιφάνειες σκληρών-μαλακών περιοχών για τις πολυουρεθάνες ενώ στις διεπιφάνειες άμορφων-κρυσταλλικών περιοχών στις μακροδιόλες. Είναι ενδιαφέρον ότι αυτός ο μηχανισμός φαίνεται να έχει διπλή δομή στην PU2000 που αναμένεται να παρουσιάζει και τα δύο είδη διεπιφανειών.

Έχει δειχθεί ότι η θερμοκρασιακή διαφορά αυτού του MWS από τον μηχανισμό  $\alpha$ ,  $\Delta T_1$ , είναι ένα μέτρο των διεπιφανειακών αποστάσεων [128]. Μεγάλες τιμές του  $\Delta T_1$  σημαίνουν μεγάλες διεπιφανειακές αποστάσεις. Από τα θερμορευματα του σχήματος 5.2 προκύπτει ότι μικρότερες αποστάσεις αναμένονται για τις διεπιφάνειες των υλικών



Σχήμα 5.3: Φάσματα διηλεκτρικής συνάρτησης σε διάφορες θερμοκρασίες για την μακροδιάλυτη T1000 (κάτω) και την αντίστοιχη πολυουρεθάνη (πάνω). Τα φάσματα δίνονται με βήμα 10 K. Επιλεγμένες θερμοκρασίες έχουν τονιστεί και επισημανθεί.

με μικρά τμήματα. Αυτό είναι σε συμφωνία με τις εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης σχετικά με τις δομές νανοκλίμακας. Οι δομές μεγάλης κλίμακας (σφαιρίδια ή δενδρίτες) δεν φαίνεται να προκαλούν αντίστοιχο φαινόμενο στην περιοχή θερμοκρασιών του πειράματός μας.

### 5.2.2 Φασματοσκοπία διηλεκτρικής αποκατάστασης, DRS

Τυπικά φάσματα της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  για ένα αντιπροσωπευτικό δοκίμιο (PU1000) φαίνονται στο σχήμα 5.3(πάνω) σε βήματα των 10K. Όπως έχουμε επισημανεί και στην εισαγωγή, στο φορμαλισμό του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon''$ , οι μηχανισμοί παρουσιάζονται ως κορυφές ενώ στον φορμαλισμό του πραγματικού μέρους  $\epsilon'$  (διαπερατότητα) ως φθίνοντα βήματα. Οι θερμοκρασίες όπου οι υπό μελέτη μηχανισμοί είναι εύκολα ορατοί έχουν τονιστεί και η θερμοκρασιακή εξάρτηση των αντίστοιχων κορυφών έχει επισημανθεί με βέλη.

Ξεκινώντας από χαμηλές θερμοκρασίες, στους  $-80^\circ\text{C}$ , σε χαμηλές συχνότητες είναι ορατός ο δευτερεύων μηχανισμός  $\beta$  που παρατηρήσαμε και στο TSDC. Στην ίδια θερμοκρασία αλλά σε υψηλότερη συχνότητα παρατηρείται ο μηχανισμός  $\gamma$ . Αυτός αποδίδεται από την βιβλιογραφία [187,189] στην κίνηση τύπου στροφαλοφόρου άξονα των μεθυλενίων ( $-CH_2-$ ) κατά μήκος της αλυσίδας των μαλακών τμημάτων. Ο μηχανισμός  $\gamma$  δεν παρατηρήθηκε στο TSDC καθώς στην ισοδύναμη συχνότητα της μεθόδου (περίπου  $10^{-3}$  Hz) θα έπρεπε να παρουσιάζεται σε θερμοκρασίες κάτω από τα όρια της πειραματικής διάταξης.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες ο μηχανισμός  $\alpha$ , που σχετίζεται με τη δυναμική υαλώδη μετάβαση γίνεται αρκετά γρήγορος ώστε να μπει στο παράθυρο συχνοτήτων του πειράματος και για την PU1000 είναι ορατός στους  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  στην περιοχή των kHz. Η ύπαρξη ενός ακόμα μηχανισμού σε συχνότητα λίγο μικρότερη από του  $\alpha$  διαπιστώνεται λόγω της ασυνήθιστα μικρής κλίσης του τελευταίου σε αυτή την περιοχή. Ο μηχανισμός αυτός έχει παρατηρηθεί και από τους Fragiadakis και συνεργάτες [13] σε συστήματα πολυουρίας και έχει αποδοθεί σε αμινικές ομάδες που δεν έχουν αντιδράσει και ιχνηθετούν τις κινήσεις των γειτονικών τους αλυσίδων κοντά στα όρια με τις σκληρές περιοχές. Δηλαδή σχετίζεται με καθυστερημένη δυναμική στις περιοχές αυτές. Σε συστήματα ιονομερούς πολυουρεθάνης ο ίδιος ερευνητής έχει εντοπίσει έναν παρόμοιο μηχανισμό που αποδίδει στην εντοπισμένη κίνηση ιόντων ή σε καθυστερημένη δυναμική των μαλακών αλυσίδων, και πάλι όμως σε σχέση με τα ιόντα [190]. Στο σύστημα που μελετάται εδώ, ούτε ιόντα περιλαμβάνονται στο σύστημα ούτε περίσσεια αμινομάδων. Ωστόσο, εκτιμούμε ότι ακόμα και οι ουρεθάνικοί δεσμοί στις διεπιφάνειες σκληρών μαλακών περιοχών μπορούν να ιχνηθετούν την καθυστερημένη δυναμική των αλυσίδων σε αυτή την περιοχή και να εγείρουν τον  $\alpha'$ .

Σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες (π.χ.  $30\text{ }^\circ\text{C}$  για την PU1000) είναι ορατός ο μηχανισμός MWS σαν αρχή ενός βήματος σε χαμηλές συχνότητες και ως ώμος στη συνεισφορά της αγωγιμότητας στα φάσματα του φανταστικού μέρους.

Τα φάσματα των μακροδιολών, όπως φαίνεται για ένα τυπικό δοκίμιο (T1000) στο σχήμα 5.3 (κάτω) είναι λιγότερο ευανάγνωστα. Αυτό συμβαίνει κυρίως γιατί ο μηχανισμός  $\alpha$  είναι εξαιρετικά ευρύς, εισέρχεται στο πεδίο συχνοτήτων σε χαμηλή θερμοκρασία και ως εκ τούτου αλληλεπικαλύπτεται ισχυρά και με τους δύο δευτερεύοντες. Στην θερμοκρασία  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  φαίνονται οι δύο δευτερεύοντες μηχανισμοί ενώ στους  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  μία υπέρθεση των τριών μηχανισμών. Θα επανέλθουμε σε αυτό το σημείο αργότερα με την παρουσίαση των φασμάτων σε τριδιάστατη απεικόνιση. Σε θερμοκρασίες  $0-20\text{ }^\circ\text{C}$ , τόσο στο πραγματικό όσο και στο φανταστικό μέρος φαίνεται ο μηχανισμός Maxwell Wagner Sillars υπερθεθειμένος πάνω στην καμπύλη της αγωγιμότητας. Σε αμέσως μεγαλύτερες θερμοκρασίες, το υλικό γνωρίζουμε ότι τήκεται και ως εκ τούτου, ο μηχανισμός MWS παύει να υφίσταται και μόνο η καμπύλη της αγωγιμότητας συνεχώς είναι ορατή στα φάσματα φανταστικού μέρους. Στα φάσματα πραγματικού μέρους, φαίνεται μόνο ένα πολύ ισχυρό βήμα που αποδίδουμε στην πόλωση ηλεκτροδίων.

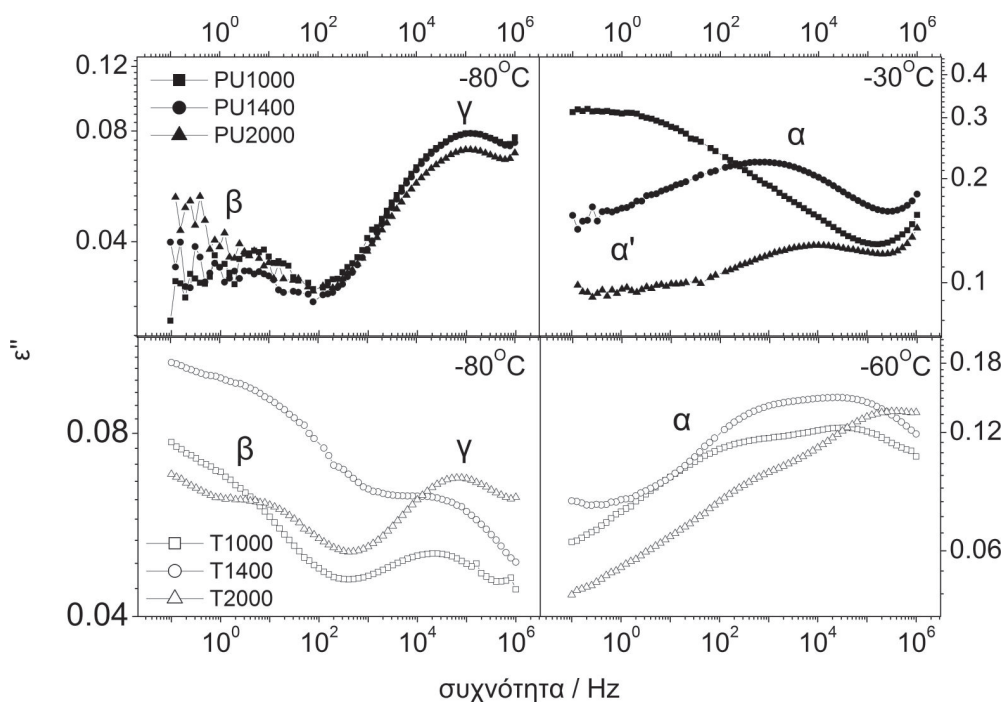
### Ισόθερμη αναπαράσταση

Πριν προχωρήσουμε σε οποιαδήποτε ανάλυση των διηλεκτρικών φασμάτων θα θέλαμε να εξαγάγουμε κατά το δυνατόν περισσότερη πληροφορία από τα πρωτογενή δεδομένα.

Στο αριστερό μέρος του σχήματος 5.4 απεικονίζονται τα φάσματα διηλεκτρικών απωλειών  $\epsilon''$  στη θερμοκρασία  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  για τις μακροδιόλες (κάτω) και τις αντίστοιχες πολυουρεθάνες (άνω). Σε αυτή τη θερμοκρασία είναι ορατοί στο παράθυρο των θερμοκρασιών οι μηχανισμοί  $\beta$  και  $\gamma$  για όλα τα δοκίμια.

Ο  $\beta$  μηχανισμός εμφανίζεται στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων, καθαρά για τις πολυουρεθάνες και σαν ώμος στην πλευρά υψηλών συχνοτήτων του μηχανισμού  $\alpha$  ο οποίος στην θερμοκρασία  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  βρίσκεται ακόμα έξω από το παράθυρο συχνοτήτων. Για τις πολυουρεθάνες δεν παρατηρείται μεταβολή στην κλίμακα χρόνου του μηχανισμού, ενώ για τις μακροδιόλες γίνεται ελαφρά πιο αργός με αύξηση του μοριακού βάρους. Και οι δύο αυτές παρατηρήσεις είναι σε συμφωνία με όσα παρατηρήθηκαν στα θερμορεύματα αποδόλωσης. Σχετικά με την ένταση του μηχανισμού, η ελάττωση που παρατηρήθηκε για την PU2000 με τα θερμορεύματα επιβεβαιώνεται. Για τις μακροδιόλες, εξαιτίας της υπέρθεσης με τον μηχανισμό  $\alpha$  δεν μπορούμε να εξαγάγουμε ασφαλή





Σχήμα 5.4: Συγκριτικά διαγράμματα φασμάτων διηλεκτρικών απωλειών σε επιλεγμένες θερμοκρασίες

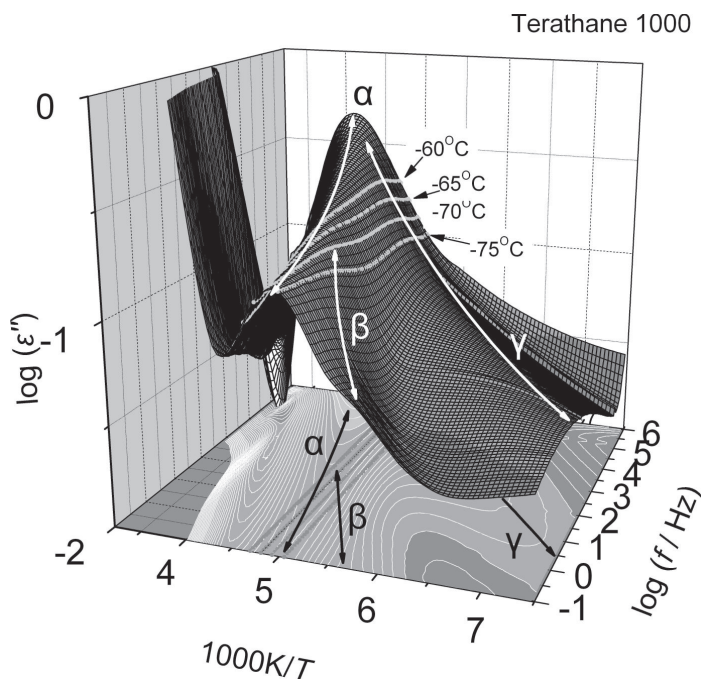
συμπεράσματα.

Στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων, οι κορυφές του  $\gamma$  μηχανισμού είναι καθαρά εμφανείς για όλα τα υλικά. Καμία σημαντική αλλαγή της κλίμακας χρόνου δεν παρατηρείται. Αυτό απορρέει από το γεγονός ότι ο μηχανισμός  $\gamma$  προέρχεται από τοπικές κινήσεις στα μαλακά τμήματα της αλυσίδας.

Εξαιτίας των μεγάλων διαφορών στις υαλώδεις μεταβάσεις των πολυουρεθανών και των μακροδιολών, δεν υπάρχει θερμοκρασία στην οποία να φαίνεται ο μηχανισμός  $\alpha$  για όλα τα υλικά. Γιαυτό το λόγο επιλέχθηκαν διαφορετικές θερμοκρασίες για την απεικόνισή του για τις πολυουρεθάνες ( $-30^\circ\text{C}$ ) και τις μακροδιόλες ( $-60^\circ\text{C}$ ) και τα αντίστοιχα φάσματα απεικονίζονται στο σχήμα 5.4, δεξιά.

Για τις πολυουρεθάνες (σχήμα 5.4, άνω, δεξιά) τα αποτελέσματα της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα της θερμιδομετρίας και των θερμορευμάτων, που έδειχναν επιτάχυνση της μοριακής δυναμικής με αύξηση του μήκους των τμημάτων. Παρόλο που παρατηρείται μια μείωση της ισχύος των μηχανισμών με αύξηση του μοριακού βάρους, σε συμφωνία με τα θερμορεύματα, δεν μπορούμε να σχολιάσουμε σε αυτή τη φάση εφόσον είναι γνωστό [52, 59] ότι η ισχύς  $\Delta\epsilon$  της δυναμικής υαλώδους μετάβασης αναμένεται να είναι φθίνουσα συνάρτηση της θερμοκρασιακής απόστασης από την  $T_g$ . Θα επιστρέψουμε σε αυτό το σημείο αργότερα, μετά την ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Θα εστιάσουμε τώρα στα φάσματα των μακροδιολών στην περιοχή της δυναμικής υαλώδους μετάβασης (σχήμα 5.4, άνω, δεξιά). Διαπιστώνουμε ότι παρουσιάζουν μία αρκετά σύνθετη δομή. Προκειμένου να ξεκαθαρίσουμε την προέλευση κάθε κορυφής κατασκευάσαμε το σχήμα 5.5 όπου απεικονίζεται η εξάρτηση του φανταστικού μέρους της



Σχήμα 5.5: Τριδιάστατη απεικόνιση του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης σαν συνάρτηση της συχνότητας και της θερμοκρασίας σε άξονες Arrhenius

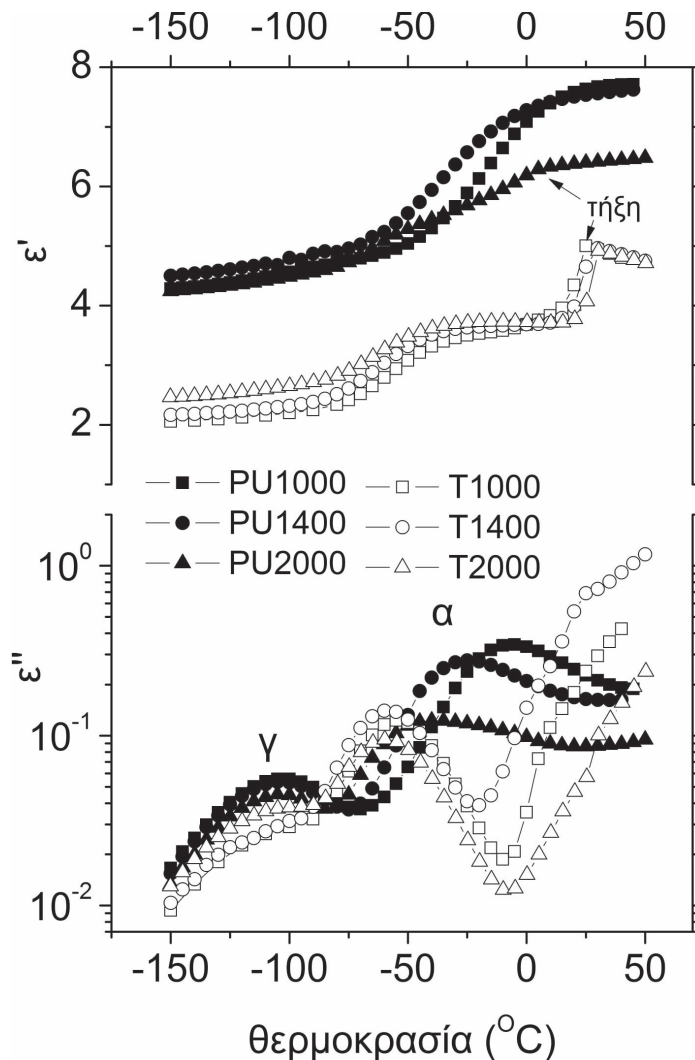
διηλεκτρικής συνάρτησης της T1000 από την συχνότητα του πεδίου και τη θερμοκρασία. Η απεικόνιση έχει γίνει σε άξονες Arrhenius, ήτοι στο λογάριθμο της συχνότητας και το αντίστροφο της θερμοκρασίας. Λευκά βέλη υποδεικνύουν τη θέση των υπό μελέτη μηχανισμών. Οι μηχανισμοί φαίνεται να συγχωνεύονται στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών-υψηλών συχνοτήτων, με τον  $\beta$  να συναντά τον  $\alpha$  σε θερμοκρασίες λίγο χαμηλότερες από  $-65^\circ\text{C}$  όπως φαίνεται από επιλεγμένα φάσματα που έχουν επισημανθεί. Συμπεραίνουμε ότι η σύνθετη δομή των φασμάτων δεν επιτρέπει την εξαγωγή αδιαμφισβήτητων αποτελεσμάτων, ωστόσο παρατηρούμε ξανά ότι οι μηχανισμοί  $\alpha$  έχουν παρόμοια δυναμική σε συμφωνία με τη θερμομετρία και τα θερμορεύματα.

### Ισόχρονη αναπαράσταση

Στρέφουμε τώρα την προσοχή μας στη θερμοκρασιακή εξάρτηση της διηλεκτρικής συνάρτησης των υλικών μας. Οι τιμές του πραγματικού και του φανταστικού μέρους που καταγράφηκαν ισόθερμα για συχνότητα 1 kHz έχουν απεικονιστεί σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας στο σχήμα 5.6. Αυτή η συχνότητα επιλέχθηκε επειδή είναι αρκετά υψηλότερη από αυτές στις οποίες εμφανίζονται φαινόμενα που σχετίζονται με πόλωση φορτίων χώρου και εδώ θέλουμε να εστιάσουμε σε διπολικά φαινόμενα [191].

Ξεκινώντας από τα διαγράμματα του πραγματικού μέρους  $\epsilon'$  (άνω), οι δευτερεύοντες μηχανισμοί δεν μπορούν να παρατηρηθούν καθαρά ως βήματα [59] στην κλίμακα του σχήματος εξαιτίας της μικρής έντασής τους. Ωστόσο, το βήμα του μηχανισμού  $\alpha$  σχηματίζεται καθαρά για όλα τα υλικά.

Οι μακροδιόλες εμφανίζουν και ένα βήμα λίγο πριν την αντίστοιχη θερμοκρασία τήξης τους. Θεωρούμε ότι η άνοδος οφείλεται στον διεπιφανειακό μηχανισμό Maxwell



Σχήμα 5.6: Ισόχρονη αναπαράσταση του πραγματικού (άνω) και του φανταστικού (κάτω) μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης, όπως καταγράφηκε σε ισόχρονα πειράματα με τις πολυουρεθάνες και τις μακροδιόλες στη συχνότητα 1kHz. Ο άνω κάθετος άξονας είναι γραμμικός ενώ ο κάτω λογαριθμικός.

Wagner Sillars μεταξύ άμορφων-χρυσταλλικών περιοχών ενώ η σταθεροποίηση και αλλαγή κλίσης σε συνδυασμό δύο φαινομένων, της τήξης που επιτρέπει σε περισσότερο υλικό να πολωθεί και της εξαφάνισης του MWS επειδή παύει να υφίσταται η αιτία του.

Στην περιοχή όπου το υλικό είναι άμορφο (μετά την τήξη), το  $\epsilon'$  φθίνει με τη θερμοκρασία εξαιτίας της σταδιακής επικράτησης του εντροπικού έναντι του ενθαλπικού όρου στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs [52]. Δεν παρατηρείται αντίστοιχη εξάρτηση στην περιοχή θερμοκρασιών όπου το υλικό είναι ημικρυσταλλικό, σε συμφωνία με όσα έχουν παρατηρηθεί σε άλλα ημικρυσταλλικά πολυμερή [191, 192] ή νανοσύνθετα [74, 193, 194].

Για τις πολυουρεθάνες, μετά το βήμα του μηχανισμού  $\alpha$  επίσης δεν παρατηρείται μείωση του  $\epsilon'$  με τη θερμοκρασία, μάλιστα για την PU2000 παρατηρείται αύξηση. Αυτό

Πίνακας 5.3: Κινητικές παράμετροι και εντάσεις των διπολικών μηχανισμών  $\gamma$  και  $\alpha$ , βαθμός κρυσταλλικότητας  $\chi$  και ενέργειες ενεργοποίησης των μηχανισμών που σχετίζονται με ελεύθερους φορείς, όπως προέκυψαν από τα πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας χαλάρωσης. Περισσότερες πληροφορίες στο κείμενο.

υλικό	μηχανισμός $\gamma$			μηχανισμός $\alpha$				κρυστ. $\chi_{DRS}$ %	MWS $E_{act}$ eV	CR $E_{act}$ eV
	$\log(f_0)$ $f_0$ σε Hz	$E_{act}$ eV	$\Delta\varepsilon$	$D$	$T_0$ °C	$m$	$\Delta\varepsilon$			
PU1000	14,91	0,39	0,54	11,4	-95	67,9	4,0		0,89	
PU1400	14,63	0,38	0,54	12,5	-112	63,1	2,4		0,78	
PU2000	13,59	0,34	0,58	12,3	-124	63,8	1,3	28	0,72	
T1000	13,53	0,35	0,52	8,4	-114	86,1	1,3	53	1,53	0,36
T1400	13,14	0,35	0,50	9,5	-120	77,9	1,3	53	1,07	0,23
T2000	13,70	0,35	0,43	6,3	-108	109,6	1,2	61	1,01	0,40

εξηγείται από την σταδιακή, με αυξανόμενη θερμοκρασία, άρση περιορισμών στην κινητικότητα που επιβάλλουν οι κρυσταλλίτες ή οι σκληρές περιοχές που λειτουργούν ως φυσικοί σταυροδεσμοί. Θα επιστρέψουμε σε αυτό το σημείο μετά από την κατάλληλη επεξεργασία των δεδομένων. Επιπλέον θα θέλαμε να παρατηρήσουμε ότι για την πολυουρεθάνη PU2000 επίσης παρατηρείται μία αλλαγή κλίσης στην θερμοκρασία τήξης της που αντικατοπτρίζει επίσης την αλλαγή στη μορφολογία.

Εάν υποθέσουμε ένα απλό μοντέλο δύο φάσεων, κρυσταλλικής και άμορφης, τότε ένας απλός υπολογισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας μπορεί να γίνει από το μέγεθος του βήματος λόγω τήξης. Έστω  $\Delta\varepsilon'_\alpha$  το βήμα του μηχανισμού  $\alpha$  είναι ενώ ακόμα  $\Delta\varepsilon'_{melt}$  προστίθενται κατά την τήξη. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας τότε θα δίνεται προσεγγιστικά από τη σχέση:

$$\chi \approx \frac{\Delta\varepsilon'_{melt}}{\Delta\varepsilon'_\alpha + \Delta\varepsilon'_{melt}} \quad (5.1)$$

Τα αποτελέσματα αυτού του υπολογισμού περιλαμβάνονται στον πίνακα 5.3. Άυξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας των μακροδιολών με το μοριακό βάρος παρατηρείται και εδώ όπως και στη θερμοιδιομετρία, όμως οι τιμές είναι μεγαλύτερες κατά περίπου 0,1 (10% επί του συνολικού υλικού). Πρέπει να παρατηρήσουμε όμως ότι η θερμοιδιομετρία και η διηλεκτρική φασματοσκοπία χρησιμοποιούν πολύ διαφορετικά πρωτόκολλα θερμοκρασίας τα οποία μπορούν να καταλλάξουν σε υλικά με πολύ διαφορετικούς βαθμούς κρυσταλλικότητας. Επιπλέον, μέρος της αύξησης του  $\varepsilon'$  αναμένεται να προκύψει και από τη συνεισφορά του λεγόμενου *άκαμπτου άμορφου κλάσματος* (rigid amorphous fraction, RAF, [33,195–197]) που διαλύεται σταδιακά στη θερμοκρασιακή περιοχή ανάμεσα στην υαλώδη μετάβαση και την τήξη [198,199]. Είναι ένα ενδιαφέρον σημείο που αξίζει να εστιάσει κανείς πραγματοποιώντας παράλληλα πειράματα θερμοιδιομετρίας και διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, ακολουθώντας την μεθοδολογία των Huo και Cebce [199].

Θα εστιάσουμε τώρα στα διαγράμματα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\varepsilon''$  όπως απεικονίζονται στο σχήμα 5.6 (κάτω). Στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών, ο μηχανισμός  $\gamma$  εμφανίζεται σαν μια καθαρή κορυφή περίπου στους  $-105^\circ\text{C}$  για όλα τα υλικά. Ακολουθώντας τις καμπύλες του  $\varepsilon''$  προς υψηλές θερμοκρασίες, οι κορυφές του μηχανισμού  $\alpha$  παρατηρούνται στο θερμοκρασιακό εύρος  $-70$  ως  $+5^\circ\text{C}$ . η θερμοκρασία της κορυφής τους ακολουθεί, ως αναμένεται, τις ίδιες τάσεις με τις κορυφές των θερμορευμάτων (σχήμα 5.2, σελ.59) αλλά είναι τώρα μετατοπισμένες

σε υψηλότερες θερμοκρασίες εξαιτίας της υψηλότερης συχνότητας της αναπαράστασης.

Η κορυφή του μηχανισμού  $\alpha$  της PU2000 εμφανίζει μια ασυνήθιστα μικρή κλίση στην πλευρά των υψηλών θερμοκρασιών. Αυτό εξηγείται από την ύπαρξη του μηχανισμού  $\alpha'$  που αναφέρθηκε και στην περιγραφή της ισόθερμης αναπαράστασης, όπως επίσης και από την σταδιακή διάλυση του άκαμπτου άμορφου στρώματος. Στην πραγματικότητα τα φάσματα αυτού του υλικού είναι περισσότερο πολύπλοκα όπως θα δειχθεί αργότερα με τη συνολική αναπαράσταση του  $\epsilon''$  στο πεδίο θερμοκρασίας-συχνότητας.

Πάνω από  $0^\circ\text{C}$ , οι πολυουρεθάνες και οι μακροδιόλες εμφανίζουν πολύ διαφορετική συμπεριφορά. Οι πρώτες παρουσιάζουν την τυπική για πολυουρεθάνες μορφή, δηλαδή την έναρξη του μηχανισμού MWS σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των θερμορευμάτων. Οι καμπύλες των μακροδιολών, από την άλλη, παρουσιάζουν δύο διακριτές περιοχές. Η περιοχή από  $0^\circ\text{C}$  ως την αντίστοιχη θερμοκρασία τήξης τους κυριαρχείται από τη συνεισφορά της αγωγιμότητας (απότομη αύξηση του  $\epsilon''$ ). Ωστόσο μετά την τήξη στην περιοχή περί τους  $20^\circ\text{C}$  παρατηρείται αλλαγή στην κλίση εξαιτίας της μεταβολής του μηχανισμού αγωγιμότητας που προκαλείται από την δραστική αλλαγή της μορφολογίας του υλικού από ημικρυσταλλικό σε άμορφο.

### Ανάλυση των φασμάτων των πολυουρεθανών

Προκειμένου να εξάγουμε ποσοτικά αποτελέσματα για την εξάρτηση της κλίμακας χρόνου και της έντασης των μηχανισμών  $\alpha$  και  $\alpha'$  των πολυουρεθανών από τη θερμοκρασία προχωρήσαμε σε προσαρμογή εμπειρικών μοντέλων στα ισόθερμα φάσματα. Παρόλο που είναι γνωστό ότι οι συνεργασιακοί μηχανισμοί έχουν εν γένει ασύμμετρη μορφή και άρα ακολουθούν το μοντέλο Havriliak-Negami (εξίσωση (2.20)), η “απελευθέρωση” της παραμέτρου  $\beta$  οδήγησε σε απόκλιση τον αλγόριθμο για τα φάσματα της PU1000 εξαιτίας του μεγάλου βαθμού αλληλεπικάλυψης των κορυφών  $\alpha$  και  $\alpha'$  όπως και για αυτά της PU2000 εξαιτίας αντίστοιχης αλληλεπικάλυψης των κορυφών  $\alpha$  και  $\beta$ . Η χρήση του μοντέλου Havriliak Negami και ο προσδιορισμός του παράγοντα ασυμμετρίας ήταν εφικτά για την PU1400 και τα αποτελέσματα θα παρουσιαστούν σε επόμενο κεφάλαιο σε σύγκριση με τα νανοσύνθετά της. Παρόλα αυτά, για λόγους συνέπειας στη σύγκριση των αποτελεσμάτων, στην ανάλυση που παρουσιάζεται εδώ, και για την PU1400 ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με τις άλλες πολυουρεθάνες.

Με βάση τα ως άνω, το μοντέλο που προσαρμόστηκε τελικά για όλους τους μηχανισμούς ήταν το, συμμετρικό, Cole-Cole (εξίσωση (2.17)). Για κάθε φάσμα φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης σε θερμοκρασία όπου οι μηχανισμοί  $\alpha$  και  $\alpha'$  ήταν ορατοί προσαρμόστηκε ένα άθροισμα δύο όρων Cole-Cole (2.17)

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha_{cc}}}$$

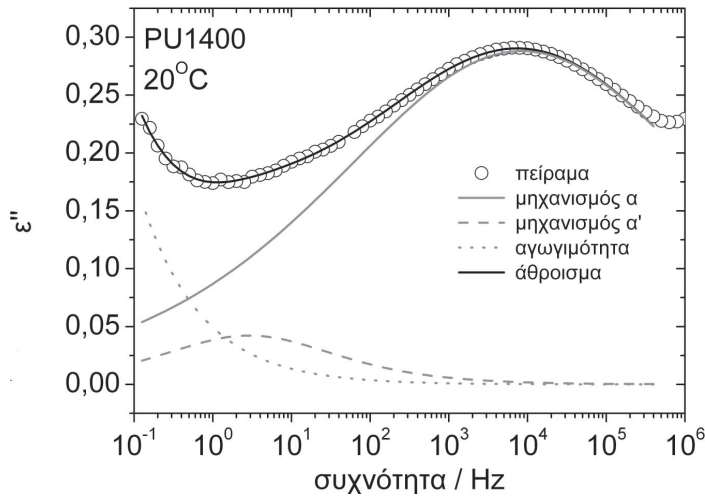
ένας για κάθε μηχανισμό, και μιας ευθείας στο λογαριθμικό επίπεδο

$$\epsilon^* = i\dot{A}f^s \quad (5.2)$$

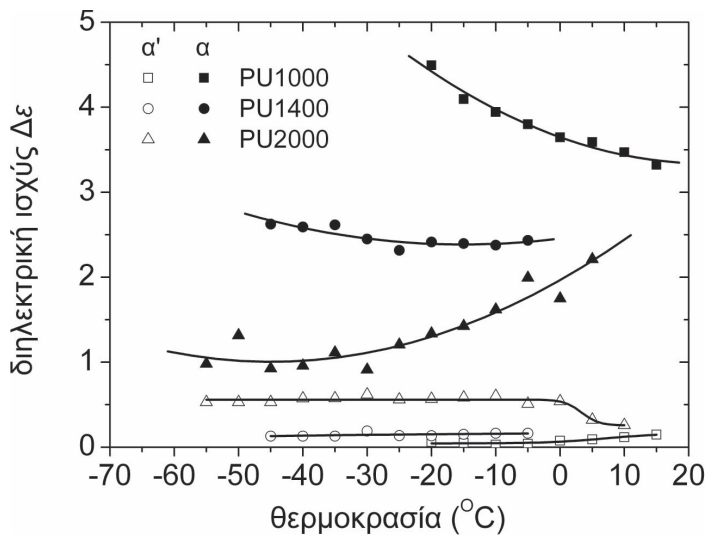
για να λάβουμε υπ' όψιν την αθροιστική συνεισφορά του μηχανισμού MWS και της αγωγιμότητας συνεχούς στις χαμηλές συχνότητες.

Υπολογίστηκαν με αυτόν τον τρόπο η ένταση κάθε μηχανισμού (ύψος του βήματος του  $\epsilon'$ )  $\Delta\epsilon$ , η συχνότητα μεγίστου του και η αδιάστατη παράμετρος  $\alpha$ , που σχετίζεται με το εύρος αυτού λόγω κατανομής των χρόνων αποκατάστασης.

Η προσαρμογή των εξισώσεων ήταν ικανοποιητική, όπως φαίνεται ενδεικτικά στο σχήμα 5.7.



Σχήμα 5.7: Ένα παράδειγμα προσαρμογής των μοντέλων για τη πολυουρεθάνη PU1400 στη θερμοκρασία 20 °C.

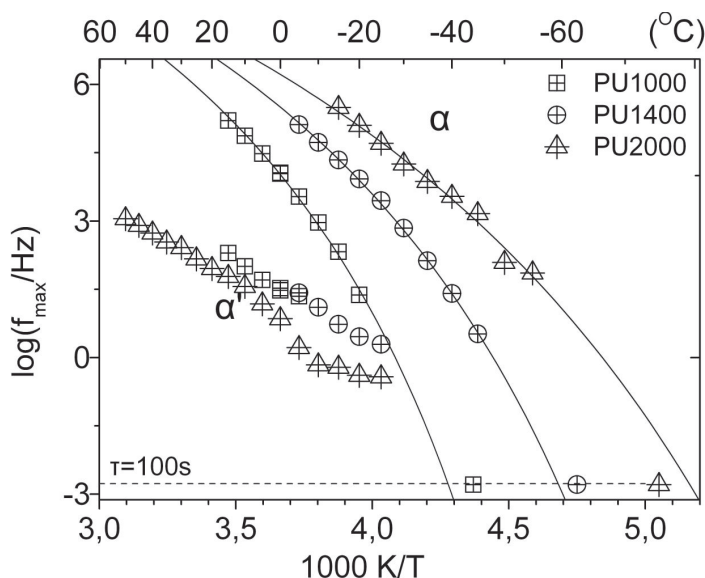


Σχήμα 5.8: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της έντασης των μηχανισμών  $\alpha$  και  $\alpha'$  για τις πολυουρεθάνες. Οι γραμμές είναι οδηγοί για το μάτι.

Τα αποτελέσματα σχετικά με την ένταση των μηχανισμών σε θερμοκρασίες όπου αυτά κρίθηκαν αξιόπιστα φαίνονται στο σχήμα 5.8. Ο μηχανισμός  $\alpha'$  των PU1000 και PU1400 δεν παρουσιάζει αξιόσημειωτη αλλαγή με τη θερμοκρασία. Αντίθετα, αυτός της PU2000 παρουσιάζει μία πτώση στην περιοχή της τήξης. Επιπλέον, παρατηρείται μια συστηματική αύξηση του μεγέθους του  $\alpha'$  με το μοριακό βάρος της μαλακής φάσης. Αυτό είναι συμβατό με την αντιστοίχσή του σε συνεργασιακές κινήσεις στη μεσοφάση μεταξύ σκληρών και μαλακών τμημάτων, σε συνδυασμό με την παρατήρηση από την μικροσκοπία ατομικής δύναμης ότι η έκταση της μεσοφάσης μεγάλης κλίμακας αυξάνει με το μοριακό βάρος. Την μείωση της ισχύος στους 0 °C μπορούμε να αποδώσουμε στο ότι πριν την τήξη, που συμβαίνει εκεί, στον  $\alpha'$  συμμετέχει και το υλικό στην μεσοφάση άμορφων-κρυσταλλικών περιοχών.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ισχύος του μηχανισμού  $\alpha$  διαφέρει πολύ ανάμεσα στα υλικά. Μία σημαντική μείωση της ισχύος για την PU1000 ακολουθείται από μία λιγότερο ισχυρή για την PU1400 και μια σημαντική άνοδο για την PU2000. Διαφορετικά φαινόμενα μπορούν να συνεισφέρουν στην θερμοκρασιακή εξάρτηση του  $\Delta\epsilon$ . Η επικράτηση του εντροπικού όρου έναντι του ενθαλπικού στη ελεύθερη ενέργεια Gibbs αναμένεται να προκαλέσει πτώση [52,199] με το αντίστροφο της θερμοκρασίας, όπως παρατηρείται σε υγρά που σχηματίζουν υαλώδη φάση (glass forming liquids) και γραμμικά πολυμερή [160]. Η σταδιακή άρση των περιορισμών στην κίνηση από φυσικούς σταυροδεσμούς, όπως κρυσταλλίτες [191,192], ισχυρά αλληλεπιδρώντα νανοσωματίδια [74,193] ή άλλου είδους φυσικούς σταυροδεσμούς αναμένεται να προκαλέσει αύξηση του  $\Delta\epsilon$ . Άύξηση του  $\Delta\epsilon$  αναμένεται να προκαλέσει και η σταδιακή διάλυση του άκαμπτου άμορφου στρώματος [199], σε θερμοκρασίες ανάμεσα στην υαλώδη μετάβαση και την τήξη. Το πρώτο φαινόμενο φαίνεται να επηρεάζει της συμπεριφορά της PU1000 που η δομή της είναι πιο κοντά σε αυτήν του απλού συμπολυμερούς. Η άρση περιορισμών και η διάλυση του άκαμπτου στρώματος επηρεάζει τη συμπεριφορά της PU2000, που είναι ημικρυσταλλική αλλά και καλύτερα διαχωρισμένη σε μικροφάσεις. Μία υπέρθεση των δύο φαίνεται να συμβαίνει στην PU1400. Η πτώση της ισχύος με αύξηση του μοριακού βάρους φαίνεται να είναι πιο ισχυρή σε σχέση με αυτή που παρατηρήθηκε για το βήμα θερμοχωρητικότητας. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την υψηλή πολικότητα των σκληρών τμημάτων που βρίσκονται διαλελυμένα στη μαλακή φάση, προκαλώντας εντονότερη απόκριση στην ηλεκτρική διέγερση απ' ό,τι στη θερμική.

Τα αποτελέσματα για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της κλίμακας χρόνου παρουσιάζονται στο συγκριτικό διάγραμμα Arrhenius του σχήματος 5.9. Στο ίδιο διάγραμμα έχουν απεικονιστεί οι θερμοκρασίες των κορυφών των θερμορευμάτων στην ισοδύναμη συχνότητα  $f = 1,6 \times 10^{-3} \text{ Hz}$  που αντιστοιχεί σε χρόνο αποκατάστασης  $\tau = 100 \text{ s}$  [159]. Όπως αναμένεται για συνεργασιακούς μηχανισμούς, τα ίχνη των μηχανισμών  $\alpha$  δεν ακολουθούν συμπεριφορά Arrhenius αλλά παρεκκλίνουν από αυτήν. Οι δύο μέθοδοι φαίνεται να βρίσκονται σε καλή συμφωνία μεταξύ τους, καθώς τα ίχνη των μηχανισμών  $\alpha$  προεκβαλλόμενα στην ισοδύναμη συνάρτηση του TSDC προσεγγίζουν τα αντίστοιχα σημεία. Σχετικά με τα ίχνη των μηχανισμών  $\alpha'$  δεν μπορούμε να αποφανθούμε αν ακολουθούν συμπεριφορά Arrhenius ή Vogel Tammann Fulcher πολύ μικρής ευθραυστότητας, δηλαδή μικρής απόκλισης από τη συμπεριφορά Arrhenius (βλ. ενότητα 1.2.1, σελ.8). Είναι ενδιαφέρον ότι ο  $\alpha'$  της PU2000 στη θερμοκρασία τήξης εμφανίζει απότομη αλλαγή στην κλίμακα χρόνου του, ενδεικτικό του ότι έχει συνεισφορά που σχετίζεται με την κρυσταλλικότητα η οποία έχει διαφορετική δυναμική σε σχέση με αυτήν που προέρχεται από τη μεσοφάση σκληρών - μαλακών περιοχών.



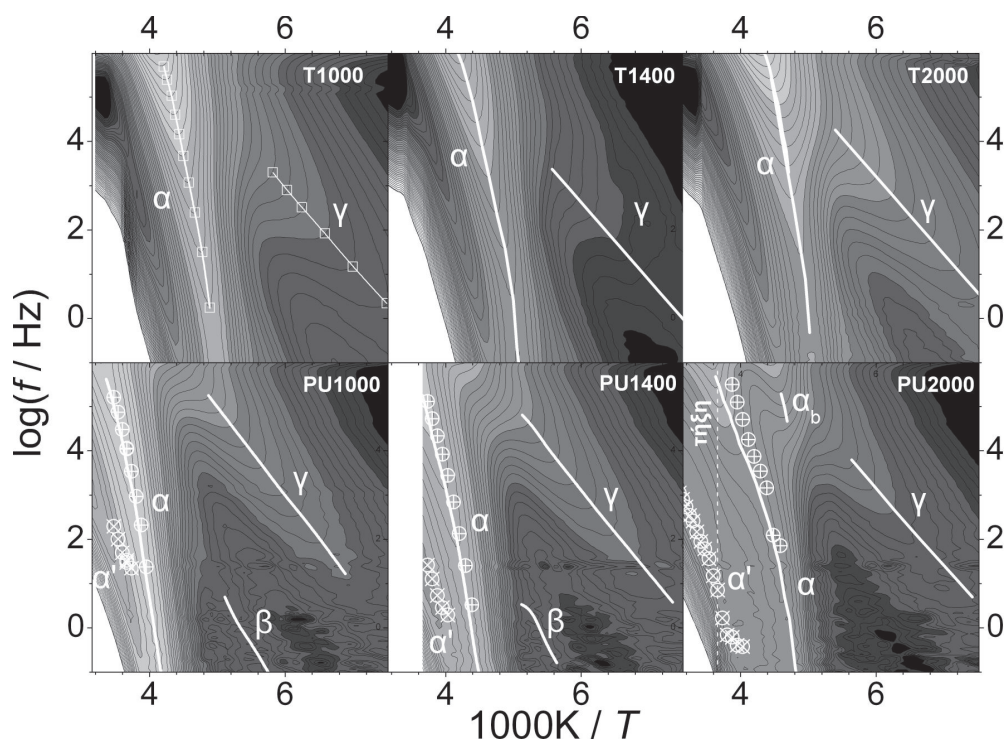
Σχήμα 5.9: Διάγραμμα Arrhenius των μηχανισμών  $\alpha$  και  $\alpha'$  για τις πολυουρεθανικές μήτρες όπως προέκυψε από προσαρμογή του μοντέλου Cole-Cole. Οι γραμμές είναι οδηγοί για το μάτι.

#### Αναπαράσταση διηλεκτρικών χαρτών

Πριν προχωρήσουμε σε περαιτέρω σχόλια και ανάλυση της συμπεριφοράς στην κλίμακα χρόνου, θα θέλαμε να συμπεριλάβουμε και δεδομένα για τις μακροδιόλες. Μια ανάλυση παρόμοια με αυτή που κάναμε για τις πολυουρεθάνες δεν ήταν επιτυχής. Το πλήθος των μηχανισμών σε ένα μόνο φάσμα στην περιοχή του μηχανισμού  $\alpha$  καθώς και το μεγάλο εύρος αυτών οδήγησε τον αλγόριθμο προσαρμογής με διάφορους συνδυασμούς μοντέλων σε απόκλιση ή σε μη ρεαλιστικά αποτελέσματα. Το πρόβλημα θα μπορούσε να αντιμετωπιστεί με ανάγνωση των στενότερων κορυφών  $\alpha$  στις ισόχρονες αναπαραστάσεις όπως αυτή του σχ.5.6. Ωστόσο αποφασίσαμε να ακολουθήσουμε μια πιο ευθεία αντιμετώπιση που παρέχει καλύτερη εποπτεία της εξάρτησης της μοριακής δυναμικής από τη θερμοκρασία στις διάφορες κλίμακες χρόνου.

Η αναπαράσταση των διηλεκτρικών καμπύλων ίσου φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης, στο επίπεδο θερμοκρασίας - συχνότητας, δεν είναι άγνωστη στη βιβλιογραφία προκειμένου να παρασταθεί η θερμοκρασιακή εξέλιξη των διηλεκτρικών μηχανισμών [10, 200]. Ωστόσο ο θερμοκρασιακός άξονας είναι πάντα άξονας απόλυτης θερμοκρασίας. Εξάλλου, η πιο κοινή απεικόνιση δεδομένων κλίμακας χρόνου - θερμοκρασίας ήταν και παραμένει το διάγραμμα Arrhenius, δηλαδή το πεδίο λογαρίθμου συχνότητας - αντίστροφης θερμοκρασίας. Στη βάση του διαγράμματος Arrhenius γίνεται σήμερα όλη η συζήτηση σχετικά με τη δυναμική των μηχανισμών, καταπονήσιμη με όρους ζωνών διασποράς (dispersion zones) [52]. Με βάση αυτές τις θεωρήσεις, απεικονίσαμε τις καμπύλες ίσου λογαρίθμου του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης στο πεδίο Arrhenius. Τα διαγράμματα που προέκυψαν θα αποκαλούμε διηλεκτρικούς χάρτες. Οι διηλεκτρικοί χάρτες των υλικών που μελετάμε φαίνονται στο σχήμα 5.10. Στο διάγραμμα αυτό οι διηλεκτρικοί μηχανισμοί φαίνονται σαν ζώνες μέγιστης διασποράς (ανοιχτόχρωμες ζώνες). Οι μηχανισμοί  $\gamma$  και  $\alpha$  φαίνονται καθαρά για





Σχήμα 5.10: Διηλεκτρικοί χάρτες για τις μακροδιόλες και τις πολυμερικές μήτρες. Τα ίχνη των μηχανισμών έχουν επισημανθεί με λευκές γραμμές. Έχουν συμπεριληφθεί επίσης τα σημεία από την διαδικασία προσαρμογής της παραγράφου 5.2.2 (χιαστί κύκλοι) για σύγκριση. Στον χάρτη της μακροδιόλης T1000 έχουν απεικονιστεί και τα σημεία που θα χρησιμοποιηθούν αργότερα για αναφορά (ανοιχτά τετράγωνα).

όλα τα υλικά και έχουν επισημανθεί με λευκές γραμμές. Ο μηχανισμός  $\beta$  είναι εμφανής μόνο όπου δεν αλληλεπικαλύπτεται με τον  $\alpha$ . Ο μηχανισμός  $\alpha'$  λόγω της μικρής του έντασης δεν είναι ορατός. Η PU2000 παρουσιάζει μια ιδιάζουσα συμπεριφορά που θα σχολιαστεί στη συνέχεια.

Στο σχήμα 5.10 έχουν συμπεριληφθεί και τα σημεία που προέκυψαν από την διαδικασία προσαρμογής που περιγράψαμε στην παράγραφο 5.2.2. Μπορεί κανείς να παρατηρήσει την σύμπτωση των σημείων με το κέντρο των ζωνών διασποράς. Προκειμένου να προχωρήσει κανείς σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δοκίμια είναι δυνατόν να χρησιμοποιήσει για την κατασκευή ενός διαγράμματος Arrhenius σημεία αναφοράς από το κέντρο των ζωνών όπως αυτά που φαίνονται στο σχ. 5.10 για την μακροδιόλη T1000.

Είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσει κανείς ότι στην περιοχή ( $-70\text{ }^\circ\text{C}, 1\text{ Hz}$ ) των μακροδιολών T1000 και T1400, εκεί που ο μηχανισμός  $\beta$  συναντά τον  $\alpha$ , εμφανίζεται ένα σαγματικό σημείο. Στην περιοχή αυτή, την λεγόμενη περιοχή διασταύρωσης (crossover region), η συμπεριφορά της κλίμακας χρόνου αναμένεται να αλλάξει από συμπεριφορά χαμηλών θερμοκρασιών (μηχανισμός  $\alpha$ ) σε συμπεριφορά υψηλών θερμοκρασιών (μηχανισμός  $\alpha'$ ) [52]. Οι Beiner και συνεργάτες, με φασματοσκοπία θερμοχωρητικότητας σε Poly(n-hexyl methacrylate) έχουν παρατηρήσει ένα παρόμοιο σαγματικό σημείο στην περιοχή διασταύρωσης και το έχουν αποδώσει στην μείωση της ισχύος του μηχανισμού  $\alpha$  (συνεργασιακό μηχανισμό σε χαμηλές θερμοκρασίες) και την ενίσχυση του  $\alpha$  (συνεργα-

σιακό μηχανισμό υψηλών θερμοκρασιών) [200]. Δεν είναι ξεκάθαρο αν το σαγματικό σημείο εδώ προκύπτει εξαιτίας αυτού του φαινομένου ή αν πρόκειται απλά για την συνεισφορά της αγωγιμότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά θα ήταν ενδιαφέρον να διερευνηθεί περισσότερο σε μελλοντική δουλειά.

Ακόμα ένα ενδιαφέρον σημείο είναι ότι στον χάρτη της PU2000, ένας μηχανισμός, που θα ονομάσουμε  $\alpha_b$  εμφανίζεται σε συχνότητα  $f = 10^4$  Hz και στην περιοχή θερμοκρασιών όπου εμφανίζεται και η ψυχρή κρυστάλλωση αυτού του υλικού στα πειράματα TMDSC. Θα σχολιάσουμε αυτή της συμπεριφορά αργότερα, όταν κατασκευάσουμε το συγκριτικό διάγραμμα Arrhenius. Επιπλέον, σε συχνότητες και θερμοκρασίες μεγαλύτερες από αυτήν του  $\alpha_b$ , το κέντρο της ζώνης  $\alpha$  παρεκκλίνει από την συμπεριφορά VTF. Παρόλο που, πράγματι, μια παρόμοια απόκλιση παρατηρείται και στο ίχνος του  $\alpha$ , όπως προέκυψε από την προσαρμογή (σχήματα 5.9 και 5.10), αυτή είναι πιο ήπια από την απόκλιση της ζώνης. Γιαυτό πιστεύουμε ότι αυτή η συμπεριφορά είναι μάλλον τεχνούργημα που προκαλείται από την αύξηση της έντασης του μηχανισμού από τους  $-30$  °C, και πάνω και της περαιτέρω αύξησης με την τήξη περί τους  $0$  °C.

### Συγκριτική αξιολόγηση της κλίμακας χρόνου

Μετά από όλες τις προηγούμενες παρατηρήσεις, μπορούμε τώρα να συμπληρώσουμε το διάγραμμα Arrhenius (σχήμα 5.9) με δεδομένα για όλα τα υλικά για τους μηχανισμούς  $\alpha$  και  $\gamma$  και να κατασκευάσουμε έτσι το σχήμα 5.11. Για τα υλικά στα οποία φαίνεται ο μηχανισμός  $\beta$ , τα σημεία του έχουν επίσης απεικονιστεί. Προκειμένου να συγκρίνουμε μακροδιόλες και πολυουρεθάνες, θα συνεχίσουμε την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιώντας τα ίχνη που προέκυψαν από την αναπαράσταση των διηλεκτρικών χαρτών.

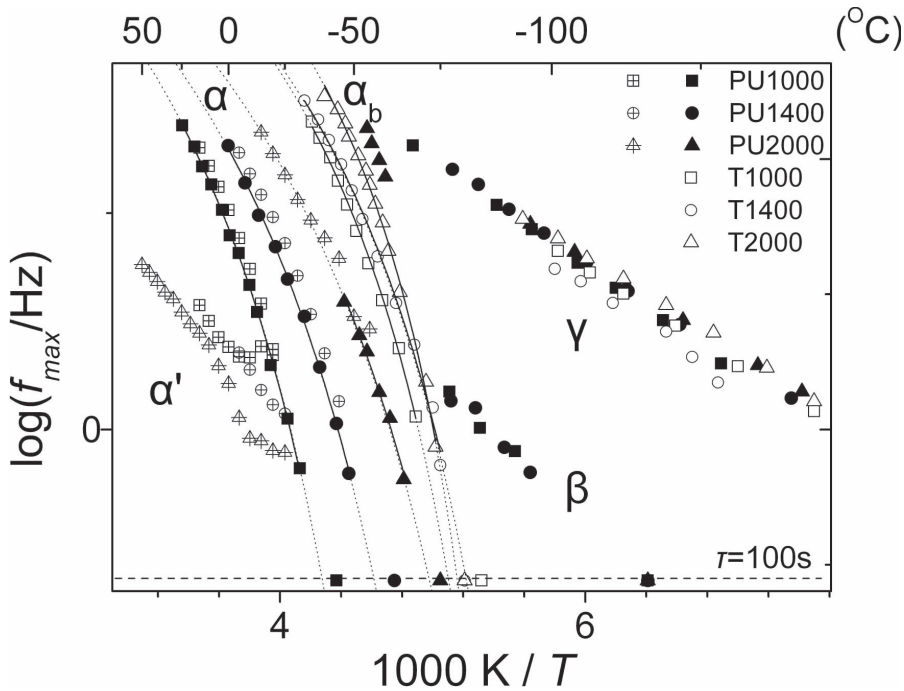
Ξεκινώντας από χαμηλές θερμοκρασίες, σε όλα τα υλικά ο μηχανισμός  $\gamma$  ακολουθεί συμπεριφορά Arrhenius, όπως αναμένεται για τοπικούς μηχανισμούς [59].

Προσαρμόζοντας την εξίσωση Arrhenius (1.2) στα ίχνη του μηχανισμού, υπολογίσαμε την ενέργεια ενεργοποίησης  $E_{act}$  του και τον προεχθετικό παράγοντα  $f_0$  και τα συμπεριλάβαμε στον πίνακα 5.3 (σελ.66). Οι μεταβολές μεταξύ των υλικών είναι μικρότερες από την ακρίβεια του πειράματος.

Η ένταση  $\Delta\epsilon$  του μηχανισμού  $\gamma$  υπολογίστηκε με τη μέθοδο των διαγραμμάτων Cole-Cole [131, 201] (παρ.2.1.4), στην αντιπροσωπευτική θερμοκρασία των  $-80$  °C. Αφού απεικονίστηκε το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης έναντι του πραγματικού, προσαρμόστηκε τόξο κύκλου σε σημεία μακριά από κοντινούς μηχανισμούς. Με μεθόδους της αναλυτικής γεωμετρίας υπολογίστηκε το μήκος της χορδής πάνω στον άξονα των  $\epsilon'$  που ισούται με το  $\Delta\epsilon$  του μηχανισμού. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα υπολογισμού για την μακροδιόλη T1000 και την πολυουρεθάνη PU1000 φαίνονται στα αντίστοιχα διαγράμματα του σχήματος 5.12. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν βρίσκονται στον πίνακα 5.3 (σελ.66). Οι διαφορές για τις μακροδιόλες βρίσκονται στα όρια του πειραματικού σφάλματος, ενώ η PU2000 εμφανίζει μικρότερη τιμή από τις υπόλοιπες πολυουρεθάνες.

Παρόλο που η ζώνη του μηχανισμού  $\beta$  δεν είναι ορατή για όλα τα υλικά στους διηλεκτρικούς χάρτες, τα λίγα σημεία που αφορούν την PU1000 και την PU1400 και έχουν συμπεριληφθεί στο διάγραμμα Arrhenius (σχ.5.11) δεν παρουσιάζουν μεταβολή. Η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίστηκε με προσαρμογή της εξίσωσης Arrhenius και βρέθηκε ίση με περίπου 0,60 eV.

Στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών του διαγράμματος Arrhenius (σχ.5.11) παρακολουθούμε τη δυναμική υαλώδη μετάβαση (μηχανισμό  $\alpha$ ) και τον μηχανισμό  $\alpha'$ . Οι συνεργασιακοί μηχανισμοί είναι γνωστό ότι ακολουθούν τη συμπεριφορά VTF [52,



Σχήμα 5.11: Διάγραμμα Arrhenius για όλα τα υλικά και μηχανισμούς υπό μελέτη. Τα ανοιχτά με σταυρό σύμβολα αντιστοιχούν σε τιμές που προέκυψαν από προσαρμογή μοντέλων ενώ τα υπόλοιπα διαβάστηκαν με το μάτι από διηλεκτρικούς χάρτες όπως αυτός στην εικόνα. Τα σημεία που προέκυψαν από το TSDC έχουν απεικονιστεί στο χαρακτηριστικό χρόνο  $\tau = 100\text{s}$  ( $\log(f_{max}/\text{Hz}) = -2,79$ ). Οι γραμμές είναι προσαρμογές της VTF στα σημεία που προέκυψαν από τους διηλεκτρικούς χάρτες.

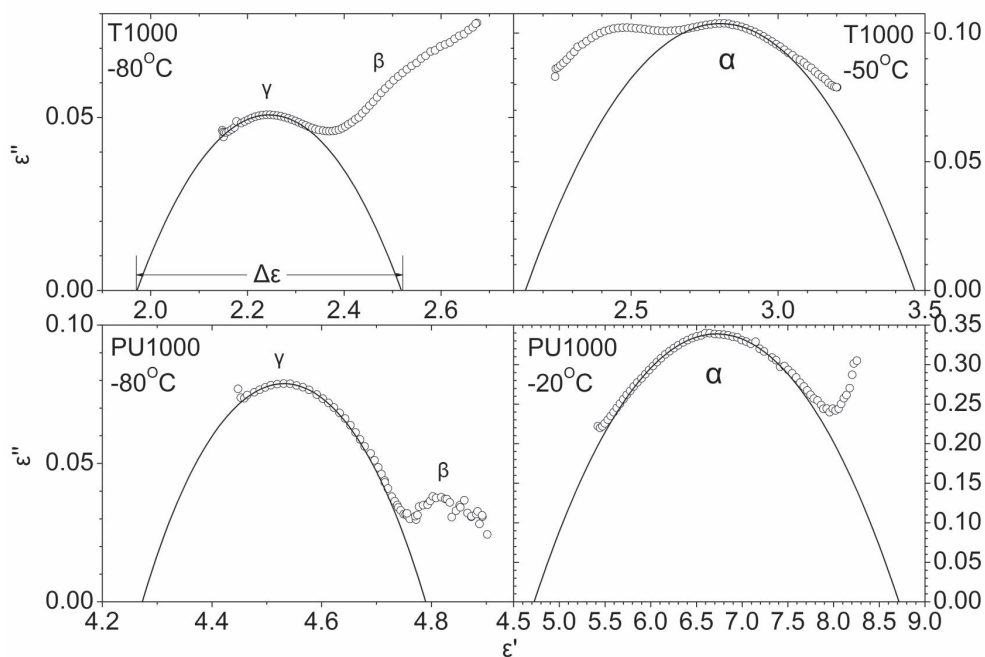
58,59]. Αυτή περιγράφεται από την εξίσωση(1.5)

$$f = f_0 \cdot e^{-\frac{DT_0}{T-T_0}},$$

την οποία και προσαρμόσαμε στα ίχνη των μηχανισμών.

Ακολουθώντας την κοινή πρακτική, ο προεκθετικός παράγοντας  $f_0$  καθορίστηκε στην τιμή της συχνότητας φωνονίων  $10^{13} \text{ Hz}$  και, μετά, με μια διαδικασία προσαρμογής προσδιορίστηκαν οι παράμετροι  $D$  (παράγοντας σθένους) και  $T_0$  (θερμοκρασία Vogel). Τα αποτελέσματα έχουν συμπεριληφθεί στον πίνακα 5.3 και έχουν ρεαλιστικές για πολυμερή τιμές. Πρέπει ωστόσο να σημειώσουμε ότι για την PU2000, εξαιτίας της ιδιόζουσας συμπεριφοράς της, μόνο τα σημεία χαμηλών συχνοτήτων-θερμοκρασιών, που αντιστοιχούν στο άμορφο υλικό ελήφθησαν υπ' όψιν για τον υπολογισμό. Με προεκβολή των προσαρμοσμένων εξισώσεων σε χρόνο αποκατάστασης  $\tau = 100\text{s}$  ( $\log(f_{max}/\text{Hz}) = -2,79$ , υπολογίσαμε την λεγόμενη διηλεκτρική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_{g,diel}$  που επίσης περιλαμβάνεται στον πίνακα 5.3 και απεικονίζεται στο σχήμα 5.16 (σελ.78). Οι τάσεις της όσον αφορά στις πολυουρεθάνες είναι σε συμφωνία με τις άλλες δύο τεχνικές.

Η παράμετρος κλίσης (steepness) [60] ή ευθραυστότητας (fragility) [61], υποθέτοντας ότι η VTF ισχύει και θεωρώντας ως συχνότητα φωνονίων την τιμή  $f = 10^{13} \text{ Hz}$ , συνδέεται με την  $D$  με την σχέση (1.7) [62].



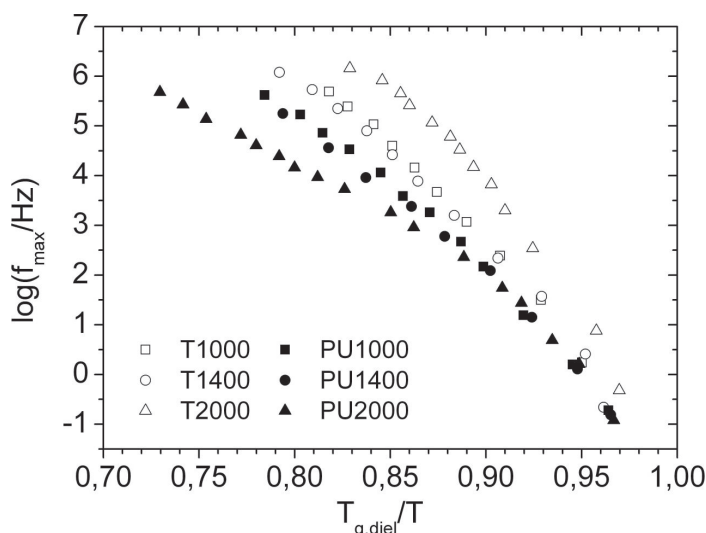
Σχήμα 5.12: Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα υπολογισμού του  $\Delta\epsilon$  από διαγράμματα Cole-Cole, για την μακροδιόλη T1000 και την αντίστοιχη πολυουρεθάνη PU1000 στην περιοχή των μηχανισμών  $\alpha$  και  $\gamma$ .

$$m = 16 + \frac{590}{D}$$

Οι τιμές του  $m$  που υπολογίσαμε με αυτό τον τρόπο περιλαμβάνονται στον πίνακα 5.3. Το διάγραμμα Angell [202] του σχήματος 5.13 που απεικονίζει τη χαρακτηριστική συχνότητα έναντι του  $T_g/T$  κατασκευάστηκε για να απεικονίσει τις τάσεις της ευθραυστότητας σε μια προσέγγιση με λιγότερη ανάλυση.

Τόσο από τις τιμές της ευθραυστότητας  $m$  όσο και από το διάγραμμα Angell παρατηρούμε τα εξής. Η μακρύτερη μακροδιόλη T2000 έχει σημαντικά μεγαλύτερη ευθραυστότητα από τις κοντύτερες μακροδιόλες. Αυτό το φαινόμενο έχει παρατηρηθεί ξανά για το πολυστυρένιο [180], το PMMA [203] και την πολυπροπυλενογλυκόλη [203], ωστόσο η αιτία του δεν είναι γνωστή. Περαιτέρω μείωση της ευθραυστότητας συμβαίνει κατά τον περιορισμό των αλυσίδων των μακροδιολών στο πλέγμα της πολυουρεθάνης, Αυτό αντικατοπτρίζει τον περιορισμό των εσωτερικών βαθμών ελευθερίας που χαρακτηρίζει τους μηχανισμούς που οδηγούν τις δομικές χαλαρώσεις των αλυσίδων [62, 189]. Το ότι οι πολυουρεθάνες εμφανίζουν παρόμοιες τιμές ευθραυστότητας είναι συνέπεια των παρόμοιων διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μέσα στα υλικά.

Η ένταση  $\Delta\epsilon$  του μηχανισμού  $\alpha$  υπολογίστηκε για όλα τα υλικά σε θερμοκρασία 30 °C πάνω από τη θερμομετρική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, πάλι με διαγράμματα Cole-Cole με τρόπο πανομοιότυπο όπως και για τον μηχανισμό  $\gamma$ . Αντιπροσωπευτικά διαγράμματα φαίνονται στο σχήμα 5.12. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν παρόμοιες τιμές ανάμεσα στις μακροδιόλες και υψηλότερες τιμές για τις πολυουρεθά-



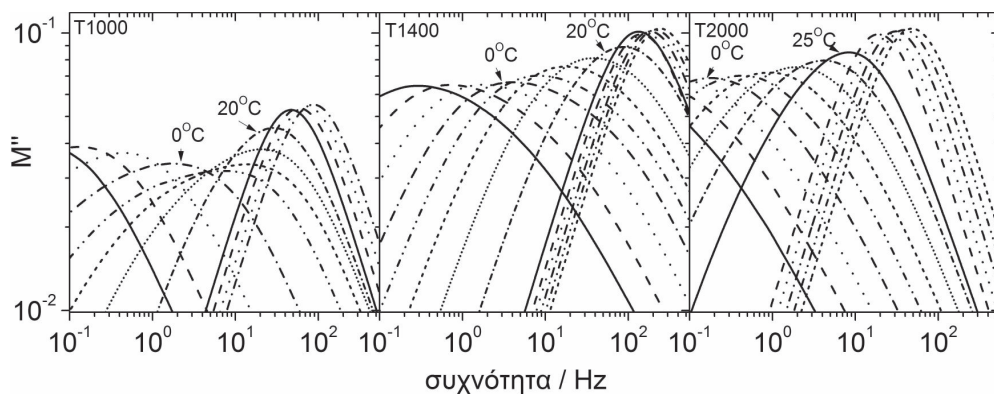
Σχήμα 5.13: Διάγραμμα Angell για τα υπό μελέτη υλικά.

νες, που όμως μικραίνουν με το μοριακό βάρος, σε συμφωνία με τη θερμοδομετρία και τα αποτελέσματα της διαδικασίας προσαρμογής της παραγράφου 5.2.2.

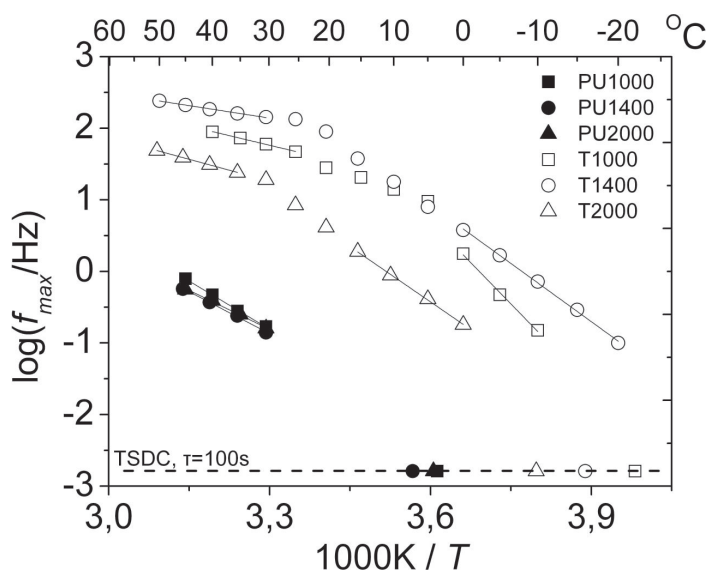
### Φαινόμενα αγωγιμότητας

Η αναπαράσταση του ηλεκτρικού μέτρου  $M^* = 1/\epsilon^*$  έχει αποδειχθεί στο παρελθόν κατάλληλη για τη μελέτη της αγωγιμότητας και των διεπιφανειακών φαινομένων [164, 168] επειδή σε αυτό το σχηματισμό καταστέλλονται τα φαινόμενα πόλωσης φορτίων χώρου και της αγωγιμότητας [8]. Σε αυτή την αναπαράσταση, σε συχνότητες μικρότερες αυτής του  $\alpha$  κυριαρχούν δύο φαινόμενα που σχετίζονται με την αγωγιμότητα [8], που συχνά εμφανίζονται ως διπλές κορυφές. Πρόκειται για τον μηχανισμό Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) και την διαδικασία χαλάρωσης αγωγιμότητας (conductivity relaxation, CR). Η χαλάρωση αγωγιμότητας εμφανίζεται στο φάσμα του φανταστικού μέρους  $M''$  του  $M^*$  ως μία κορυφή στη συχνότητα όπου παρατηρείται αλλαγή της συμπεριφοράς της αγωγιμότητας από plateau (αγωγιμότητα συνεχούς) σε εκθετική άνοδο (αγωγιμότητα εναλασσομένου).

Τα φαινόμενα αγωγιμότητας στις μακροδιόλες αντικατοπτρίζουν την αλλαγή της μορφολογίας των υλικών κατά την τήξη. Στο σχήμα 5.14 έχουμε απεικονίσει τα φάσματα του  $M''$  για τις τρεις υπό μελέτη μακροδιόλες. Στο φάσμα της T1000, φαίνονται τρεις διακριτές περιοχές. Ξεκινώντας από χαμηλές θερμοκρασίες, μέχρι τους 0°C, όπου παρατηρήθηκε ένα πρώτο στάδιο τήξης στα θερμογράμματα TMDSC, παρατηρείται μία σταδιακά φθίνουσα κορυφή που μετακινείται προς υψηλότερες συχνότητες. Μετά από αυτή τη θερμοκρασία, εμφανίζεται μια δεύτερη, στενότερη, συνιστώσα που κυριαρχεί στο φάσμα μέχρι τους 20°C όπου εμφανίστηκε η κύρια τήξη του υλικού. Αυτή η συνιστώσα γίνεται διαρκώς στενότερη, αντικατοπτρίζοντας μια σταδιακή ομογενοποίηση του υλικού. Σε θερμοκρασίες πάνω από την τήξη, αυτή η συνιστώσα στενεύει δίνοντας εικόνα μηχανισμού Debye και μπορεί να αποδοθεί στον μηχανισμό CR, εφόσον δεν δικαιολογείται η ύπαρξη μηχανισμού MWS στο ομογενές τήγμα. Μπορούμε συνεπώς να υποθέσουμε ότι η συνιστώσα χαμηλών συχνοτήτων είναι αποτέλεσμα της διεπιφανειακής πόλωσης MWS. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για τις άλλες δύο



Σχήμα 5.14: Εξέλιξη των φασμάτων του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου με τη θερμοκρασία για τις τρεις μακροδιόλες. Το βήμα της θερμοκρασίας είναι  $5^\circ\text{C}$  και θερμοκρασίες για καθοδήγηση έχουν επισημανθεί με βέλη.



Σχήμα 5.15: Διάγραμμα Arrhenius για τους μηχανισμούς αγωγιμότητας για όλα τα υπό μελέτη υλικά. Οι γραμμές είναι προσαρμογές της εξίσωσης Arrhenius που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των ενεργειών ενεργοποίησης. Τα σημεία από το TSDC έχουν συμπεριληφθεί στην ισοδύναμη συχνότητα της μεθόδου.

μακροδιόλες. Με αύξηση του μοριακού βάρους, η διπλή δομή των κορυφών είναι λιγότερο εμφανής. Στην T2000 οι κορυφές είναι εν γένει στενότερες από τις κοντύτερες μακροδιόλες, ενδεικτικό πιο ομογενούς δομής, σε συμφωνία με το MDCS.

Παρά την πολυπλοκότητα των φασμάτων, ακολουθήσαμε τις κορυφές και φτιάξαμε το διάγραμμα Arrhenius του σχήματος 5.15. Στο ίδιο διάγραμμα έχουμε απεικονίσει και τα λίγα σημεία που αντιστοιχούν στις κορυφές MWS των πολυουρεθανών. Εδώ οι αλλαγές στη μορφολογία κατά την τήξη αντικατοπτρίζονται στην αλλαγή της κλίσης των ιχνών εξαιτίας της αλλαγής του κυρίαρχου φαινομένου από MWS σε χαλάρωση

αγωγιμότητας. Οι ενέργειες ενεργοποίησης υπολογίστηκαν με προσαρμογή της εξίσωσης Arrhenius (1.2) στα δεδομένα και έχουν συμπεριληφθεί στον πίνακα 5.3 (σελ.66). Με δεδομένη την σύνθετη εικόνα των κορυφών και την ακρίβεια στην ανάγνωση των κορυφών, δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις, υποδεικνύοντας παρόμοια μορφολογία των υλικών.

### Ο ρόλος της κρυσταλλικότητας στη δυναμική της PU2000

Όπως ήδη επισημάνθηκε, ένας μηχανισμός  $\alpha_6$  εμφανίζεται στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων του διηλεκτρικού χάρτη της PU2000 (σχ.5.10, σελ.71) στην περιοχή  $-60$ — $-50^\circ\text{C}$ . Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Arrhenius (σχήμα 5.11, σελ. 73), η θέση αυτού του μηχανισμού είναι πολύ κοντά στον μηχανισμό  $\alpha$  της καθαρής T2000. Αυτό είναι συμβατό με την εμφάνιση στο υλικό τάξης πριν από την κρυστάλλωση όπως αυτή που παρατηρήθηκε από τους Wurm και συνεργάτες [204] και μελετήθηκε θεωρητικά από τους Olmsted και συνεργάτες [205]. Βάσει αυτού του μοντέλου, πριν την κρυστάλλωση του ημικρυσταλλικής συνιστώσας ενός μείγματος, δημιουργείται μία φάση με μεγάλη περιεκτικότητα σε αυτό το συστατικό. Εδώ η T2000 αναμένεται να σχηματίσει μια τέτοια φάση, που ακολουθεί δυναμική ίδια με αυτή που ακολουθεί σε καθαρή κατάσταση.

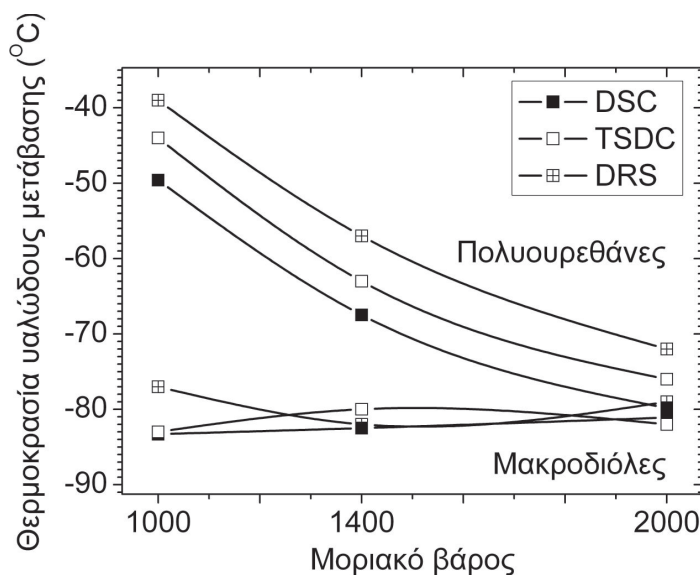
## 5.3 Ανακεφαλαίωση - συμπεράσματα

Η πολυτετραμεθυλεν-εθερο-γλυκόλη (PTMEG), που αποτελεί τη ‘μαλακή’ συνιστώσα στα υλικά που μελετάμε, είναι ένα ημικρυσταλλικό олиγομερές. Η κρυστάλλωση γίνεται πιο έντονη και σχηματίζονται πιο ομογενείς δομές καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος. Αυτό προέκυψε αφ ενός μεν από τη σύνθετη δομή των κορυφών τήξης των κοινότερων μακροδιολών στη θερμοδομετρία TMDSC και αφ’ ετέρου από την πιο ευρεία δομή των μηχανισμών τους που σχετίζονται με την αγωγιμότητα, στην αναπαράσταση του  $M''$ . Από τις πολυουρεθάνες, μόνο αυτή που φτιάχτηκε με την μακρύτερη διόλη έδειξε μια ασθενή τήξη. Η αντίστοιχη κρυστάλλωση που δεν ήταν δυνατόν να παρατηρηθεί με συμβατική θερμοδομετρία, χάρη στη διαμόρφωση θερμοκρασίας παρατηρήθηκε καθαρά. Όπως προέκυψε από την αναπαράσταση διηλεκτρικών χαρτών, η κρυστάλλωση της μαλακής φάσης σε αυτή την πολυουρεθάνη συνέβη μετά από μια διαδικασία δομικού διαχωρισμού (spinodal decomposition).

Στο εύρος θερμοκρασιών που μελετήσαμε, εμφανίζονται δύο τοπικοί μηχανισμοί που δεν επηρεάζονται ισχυρά από το μοριακό βάρος. Ο μηχανισμός  $\gamma$  αντιστοιχεί σε κινήσεις τύπου στροφαλοφόρου άξονα των μεθυλενίων της κύριας αλυσίδας της μακροδιόλης και η κινητική του δεν παρουσιάζει καμία μεταβολή ούτε με την κατάσταση της μακροδιόλης (σε καθαρή μορφή ή ως μέρος της πολυουρεθθανικής δομής), ούτε με το μοριακό βάρος. Ο μηχανισμός  $\beta$  των πολυουρεθθανών αντιστοιχεί σε κινήσεις καρβονυλίων με προσαρτημένα μόρια νερού και η δυναμική του επίσης δεν διαφοροποιείται με τα μήκη των τμημάτων. Ο μηχανισμός  $\beta$  των μακροδιολών αποδόθηκε σε κινήσεις των τερματικών υδροξυλίων και η δυναμική του επιβραδύνεται ελάχιστα με αύξηση του μοριακού βάρους των μακροδιολών που ισοδυναμεί με μικρότερη συγκέντρωση τερματικών ομάδων.

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης της μακροδιόλης, όπως παρατηρήθηκε από τρεις τεχνικές (σχήμα 5.16), δεν επηρεάζεται σημαντικά από το μοριακό βάρος στο εύρος που μελετήσαμε. Η ενσωμάτωσή της ωστόσο στην πολυουρεθθανική αλυσίδα προκάλεσε περιορισμό της μοριακής κινητικότητας, δηλαδή αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Η αύξηση αυτή γίνεται μεγαλύτερη όσο τα τμήματα της αλυσίδας μικραίνουν





Σχήμα 5.16: Τρία μέτρα της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης για τις μακροδιόλες και τις αντίστοιχες πολυουρεθάνες

και κατά συνέπεια αυξάνει ο βαθμός αναμειξιμότητας.

Από μεθοδολογικής άποψης, η απεικόνιση καμπυλών ίσου φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon''$  αποδείχθηκε ένα καλό εργαλείο για πιο πλήρη εποπτεία της μοριακής κινητικής στο επίπεδο θερμοκρασία-κλίμακα χρόνου. Ιδιαίτερα δε αποδείχθηκε χρήσιμη στη μελέτη της δυναμικής υαλώδους μετάβασης καθώς και των θερμικών μεταβάσεων κρυστάλλωσης - τήξης. Αποδείχθηκε επίσης χρήσιμη και στην παρατήρηση της δημιουργίας μιας φάσης αποτελούμενης μόνο από εύκαμπτες αλυσίδες πριν την μερική κρυστάλλωση της μαλακής φάσης μέσα στο πλέγμα της πολυουρεθάνης PU2000.

Ο υπολογισμός του παράγοντα ευθραυστότητας στα υλικά υπέδειξε τον περιορισμό των εσωτερικών βαθμών ελευθερίας μετά την ενσωμάτωση της μακροδιόλης στην πολυουρεθανική αλυσίδα. Αύξηση του μοριακού βάρους οδήγησε σε αύξηση της ευθραυστότητας, που είναι ένα μέτρο της συνεργασιμότητας μεταξύ των αλυσίδων.

Στο επόμενο κεφάλαιο θα μελετήσουμε την θερμική συμπεριφορά των πολυουρεθάνων και σε υψηλότερες θερμοκρασίες προκειμένου να εξάγουμε συμπεράσματα για τη συμπεριφορά και τις θερμικές μεταβάσεις των σκληρών τμημάτων. Ταυτόχρονα θα παρατηρήσουμε την επίδραση των σωματιδίων POSS, όταν αυτά ενσωματώνονται στη σκληρή φάση, σε όλες τις μεταβάσεις και μηχανισμούς των πολυουρεθάνων.



## Κεφάλαιο 6

# Νανοσύνθετα με εγκλείσματα PHIPOSS

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων με τα υβριδικά υλικά στα οποία τα σωματίδια POSS έχουν προσαρτηθεί στην αλυσίδα με ουρεθανικούς δεσμούς (PHIPOSS). Ο τρόπος παρασκευής τους και η μορφολογία τους έχουν περιγραφεί στο κεφάλαιο 4.

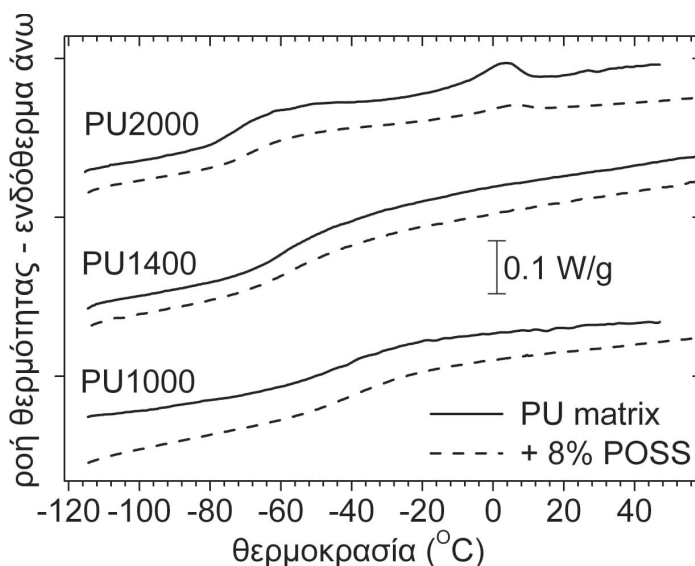
### 6.1 Θερμική συμπεριφορά

#### 6.1.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, DSC

Προκειμένου να κάνουμε έναν πρώτο θερμικό χαρακτηρισμό των υλικών πραγματοποιήσαμε μετρήσεις συμβατικής διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στη θερμοκρασιακή περιοχή  $-120$  ως  $50$  °C με ρυθμό  $10$  K/min. Ενδεικτικά θερμογράμματα των μητρών και των νανοσυνθέτων τους με  $8$  wt% PHIPOSS φαίνονται στο σχήμα 6.1.

Στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών ( $-100$  ως  $-20$  °C) παρατηρείται το χαρακτηριστικό βήμα της υαλώδους μετάβασης για όλα τα υλικά. Στην περιοχή  $3$  ως  $7$  °C για τα υλικά με μήτρα PU2000 εμφανίζεται ένα μάλλον ασθενές ενδόθερμο φαινόμενο που σχετίζεται με την τήξη των κρυστάλλων των μαλακών τμημάτων. Είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι σε κανένα από τα νανοσύνθετα δεν παρατηρήθηκε κορυφή κρυστάλλωσης κατά την ψύξη (η οποία δεν φαίνεται εδώ). Όπως θα φανεί αργότερα σε πειράματα θερμιδομετρίας σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας, η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα μόνο κατά την θέρμανση του υλικού (ψυχρή κρυστάλλωση). Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης που προέκυψαν με τη σύμβαση μισού βήματος φαίνονται στον πίνακα 6.1. Τα αντίστοιχα βήματα θερμοχωρητικότητας  $\Delta C_p$  δεν αναφέρονται καθώς το σφάλμα στον προσδιορισμό τους είναι μεγαλύτερο από οποιαδήποτε μεταβολή μεταξύ δοκιμίων. Πιο ακριβής μελέτη αυτού του μεγέθους θα γίνει με τη μέθοδο της θερμιδομετρίας με διαμόρφωση θερμοκρασίας. Στον ίδιο πίνακα φαίνεται και η θερμοκρασία τήξης της μαλακής φάσης και η αντίστοιχη ενθαλπία μετάβασης κανονικοποιημένη στη μάζα της πολυουρεθάνης.

Ήδη από το προηγούμενο κεφάλαιο έχουμε παρατηρήσει την μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης με αύξηση του μήκους των τμημάτων στην πολυουρεθανική αλυσίδα και έχουμε εξηγήσει την προέλευση του φαινομένου. Η προσθήκη των νανοσω-



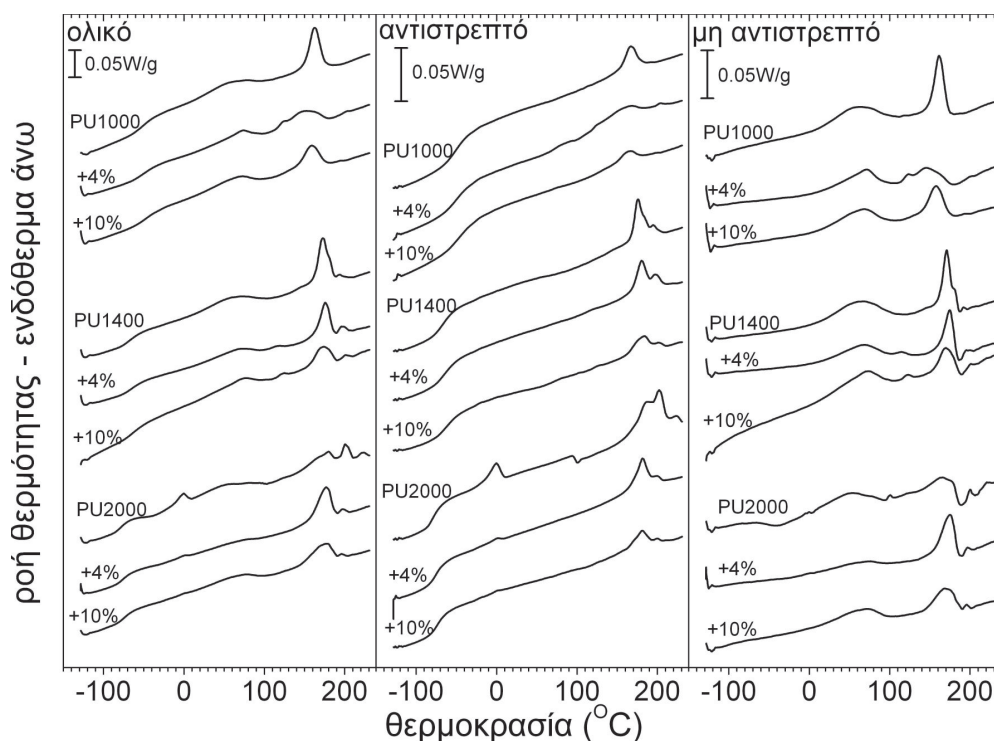
Σχήμα 6.1: Θερμογράμματα DSC για τις μήτρες και τα νανοσύνθετά τους με 8wt% PHSOSS. Τα θερμογράμματα έχουν μετακινηθεί κάθετα για ευκολία στην ανάγνωση.

Πίνακας 6.1: Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης  $T_g$  για όλα τα δοκίμια που μελετήθηκαν με διαφορεική θερμιδομετρία σάρωσης καθώς και θερμοκρασίες τήξης μαλακής φάσης  $T_m$  με τις αντίστοιχες ενθαλπίες  $\Delta H_n$  κανονικοποιημένες στη μάζα της πολυουρεθάνης για τα δοκίμια μήτρας PU2000.

	PU1000	PU1400	PU2000		
περιεκτικότητα wt%	$T_g$ °C	$T_g$ °C	$T_g$ °C	$T_m$ °C	$\Delta H_n$ J/g
0	-39.6	-56.7	-69.8	3.25	2.79
2		-50.5	-69.0	2.40	1.57
4	-41.1	-53.7			
6	-35.6	-54.2	-68.0	4.70	1.04
8	-34.8	-54.2	-66.1	6.07	0.74
10		-48.8			

ματιδίων φαίνεται να αυξάνει την θερμοκρασία του βήματος κατά μερικούς βαθμούς, υποδεικνύοντας δυσχέρεια στην κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων. Σε αυτή τη φάση δεν μπορούμε να δώσουμε μία καθοριστική απάντηση αν το φαινόμενο προκαλείται από την άμεση αλληλεπίδραση νανοσωματιδίων-αλυσίδων ή αν είναι έμμεσο αποτέλεσμα μέσω της αλλαγής στη μορφολογία των δοκιμίων και την αύξηση στο βαθμό αναμειξιμότητας όπως την παρατηρήσαμε με την μικροσκοπία ατομικής δύναμης. Μια πιο συστηματική συζήτηση θα δοθεί στο τέλος του κεφαλαίου, μετά την αξιοποίηση των αποτελεσμάτων και των άλλων μεθόδων.

Η κρυσταλλικότητα της μαλακής φάσης φαίνεται να περιορίζεται σημαντικά με την προσθήκη νανοσωματιδίων. Και σε αυτήν την περίπτωση, δεν είναι σαφές αν αυτή προκύπτει λόγω αλληλεπίδρασης σωματιδίων-πολυμερούς όπως αυτήν που παρατήρησε ο Φραγκιαδάκης σε συστήματα πολυδιμεθιλοσιλοξανίου-πυριτίας [32] ή αν προκύπτει επί-



Σχήμα 6.2: Τα τρία σήματα που καταγράφηκαν από τα πειράματα MDSC για όλα τα υλικά που μελετήθηκαν με αυτή τη μέθοδο. Τα θερμογράμματα έχουν μετατοπιστεί κάθετα για ευκολία στην ανάγνωση.

σης από αλλαγή στην μικρομορφολογία, με την έννοια ότι η ανάμειξη σκληρών τμημάτων με τα μαλακά θα πρέπει να εμποδίζει την διάταξη των δεύτερων σε κανονικές δομές. Θα θέλαμε ωστόσο να παρατηρήσουμε ότι με την προσθήκη των νανοσωματιδίων, η θερμοκρασία τήξης έχει αυξητική τάση, κατά λίγους βαθμούς, υποδεικνύοντας την δημιουργία πιο σταθερών κρυσταλλικών δομών.

### 6.1.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας, MDSC

Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε σε επιλεγμένα υλικά προκειμένου να εξαχθούν αξιόπιστα αποτελέσματα σχετικά με το βήμα  $\Delta c_p$  της υαλώδους μετάβασης καθώς και για την μελέτη του διαχωρισμού μικροφάσεων και της επίδρασης των νανοσωματιδίων σε αυτόν, μέσω του φαινομένου της ανάμειξης μικροφάσεων σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ακολουθώντας την κοινή πρακτική, τα πειράματα MDSC που παρουσιάζονται σε αυτό το κεφάλαιο έχουν γίνει με ρυθμό θέρμανσης 5 K/min και διαμόρφωση με περίοδο 60 s και πλάτος 1 K. Πραγματοποιήθηκαν δύο θερμάνσεις, η πρώτη μετά από γρήγορη ψύξη από το περιβάλλον στους  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  και μέχρι τους  $240\text{ }^\circ\text{C}$ , ακολούθησε γραμμική ψύξη με 40 K/min ως τους  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  και αμέσως πραγματοποιήθηκε η δεύτερη θέρμανση ως τους  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Στο σχήμα 6.2 φαίνονται κατά σειράν, από αριστερά προς τα δεξιά, το ολικό σήμα ροής θερμότητας, το αντιστρεπτό και το μη αντιστρεπτό. Ξεκινώντας από χαμηλές θερ-

Πίνακας 6.2: Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$ , βήμα θερμοχωρητικότητας κανονικοποιημένο στη μάζα της πολυουρεθάνης  $\Delta c_{p,n}$  και εύρος υαλώδους μετάβασης,  $\Delta T$ , όπως προέκυψαν από την πρώτη θέρμανση.

υλικό	$T_g$ °C	$\Delta c_{p,n}$ J/gK	$\Delta T$ K
PU1000	-50,9	0,41	32,2
+4% PHIPOSS	-47,0	0,46	34,8
+10% PHIPOSS	-42,1	0,48	42,3
PU1400	-66,7	0,33	24,1
+4% PHIPOSS	-64,3	0,32	27,6
+10% PHIPOSS	-59,2	0,31	26,6
PU2000	-77,1	0,30	19,0
+4% PHIPOSS	-74,4	0,30	19,1
+10% PHIPOSS	-72,5	0,29	19,6

μοκρασίες, ακολουθούμε κατά σειράν τα φαινόμενα της υαλώδους μετάβασης της μαλακής φάσης ( $-100$  ως  $0$  °C) την ψυχρή κρυστάλλωση και τήξη των μαλακών τμημάτων ( $-50$  ως  $+10$  °C) και κατόπιν τις κορυφές που σχετίζονται με τη σταδιακή αποδόμηση του διαχωρισμού μικροφάσεων. Με αυτή τη σειρά θα τα περιγράψουμε αναλυτικά στη συνέχεια.

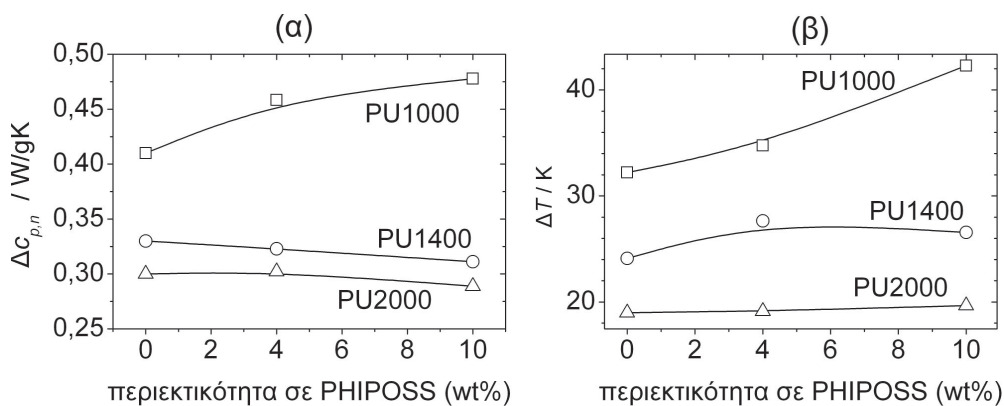
### Υαλώδης μετάβαση

Το ενδόθερμο βήμα στην περιοχή  $-100$  ως  $0$  °C του αντιστρεπτού σήματος αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση της μαλακής φάσης. Τα θερμογράμματα ποσοτικοποιήθηκαν σε όρους θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης  $T_g$ , βήματος θερμοχωρητικότητας και εύρους ( $\Delta T \equiv T_{end} - T_{onset}$ ) σύμφωνα με τη σύμβαση του ημίσεος βήματος (παρ.3.2.1).

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 6.2, τα υλικά με μακρύτερα τμήματα εμφανίζουν  $T_g$  εγγύτερα στην τιμή της καθαρής μακροδιόλης, που είναι στην περιοχή των  $-80$  °C [182], όπως παρατηρήσαμε και συζητήσαμε εκτενώς στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η προσθήκη PHIPOSS στις πολυουρεθανικές μήτρες προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, σε συμφωνία με τη συμβατική θερμοδομετρία. Όπως προαναφέραμε, δεν είναι ξεκάθαρο αυτή τη στιγμή αν πρόκειται για άμεση επίδραση των νανοσωματιδίων στην κινητικότητα της μαλακής φάσης λόγω αλληλεπιδράσεων ή για έμμεσο αποτέλεσμα λόγω επίδρασης στο διαχωρισμό μικροφάσεων. Στην πρώτη περίπτωση αναμένεται το βήμα θερμοχωρητικότητας να μειώνεται λόγω της δημιουργίας του λεγόμενου άκαμπτου άμορφου στρώματος (rigid amorphous fraction, RAF, [31, 33]) ενώ στη δεύτερη να αυξάνεται λόγω της συμμετοχής περισσότερου υλικού στην άμορφη μαλακή φάση.

Το βήμα θερμοχωρητικότητας, κανονικοποιημένο στη μάζα της πολυουρεθάνης,  $\Delta c_{p,n}$ , παρουσιάζεται στον πίνακα 6.2 και το σχήμα 6.3. Μεγαλύτερες τιμές δίνουν τα υλικά με κοντά τμήματα, όπως παρατηρήσαμε και στο κεφάλαιο 5. Η προσθήκη των νανοσωματιδίων προκαλεί μια φθίνουσα τάση για τα υλικά με ενδιάμεσα και μακρά τμήματα.

Το θερμοκρασιακό εύρος της υαλώδους μετάβασης  $\Delta T$  μειώνεται με αύξηση του μήκους των τμημάτων, ενδεικτικό πιο ομοιογενούς δομής, με την έννοια της δημιουργίας πιο “διακριτών” μαλακών και σκληρών περιοχών. Υπό αυτήν την έννοια, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το εύρος ως ένα μέτρο του βαθμού διαχωρισμού μικροφάσεων. Παρατηρούμε μια πολύ έντονη αύξηση στη μήτρα PU1000 με την προσθήκη νανοσωματιδίων. Η αύξηση αυτή υποδεικνύει συμμετοχή περισσότερων σκληρών τμημάτων στην



Σχήμα 6.3: (α) Βήμα θερμοχωρητικότητας κανονικοποιημένο στη μάζα της πολυουρεθάνης  $\Delta c_{p,n}$  και (β) εύρος υαλώδους μετάβασης  $\Delta T$  όπως προέκυψαν από την πρώτη θέρμανση με διαμόρφωση θερμοκρασίας.

υαλώδη μετάβαση που είναι συμβατή με ενίσχυση της αναμειξιμότητας μεταξύ των δύο φάσεων. Η τάση αυτή εξασθενεί καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος των τμημάτων με την προσθήκη PFIPOSS στην μήτρα PU2000 να μην προκαλεί σχεδόν καμία αύξηση.

Από τις παρατηρήσεις του βήματος θερμοχωρητικότητας και του εύρους της υαλώδους μετάβασης υποδεικνύεται ότι στα υλικά με μικρά τμήματα είναι κυρίαρχος ο έμμεσος μηχανισμός αύξησης της υαλώδους μετάβασης μέσω αύξησης του βαθμού ανάμειξης. Καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος η επίδραση αυτού του παράγοντα φαίνεται να περιορίζεται ενώ η καθυστέρηση της δυναμικής φαίνεται να οφείλεται περισσότερο σε άμεσες αλληλεπιδράσεις σωματιδίων-αλυσίδων.

### Κρυστάλλωση μαλακών τμημάτων

Το σχετικά μεγάλο μήκος των αλυσίδων του PTMEG μέσα στην πολυουρεθανική μήτρα τους επιτρέπει, όπως είδαμε στο κεφάλαιο 5, να αναπτύσσουν κρυσταλλικότητα. Όπως φαίνεται καθαρά στα θερμογράμματα των υλικών με μήτρα PU2000 το φαινόμενο εξασθενεί σημαντικά με την προσθήκη των PFIPOSS, σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα της συμβατικής θερμοδομετρίας σάρωσης. Μείωση της κρυσταλλικότητας με την προσθήκη νανοσωματιδίων έχει παρατηρηθεί και σε συστήματα Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιου/πυριτίας [32, 97, 206] και έχει αποδοθεί σε περιορισμούς στις διαμορφώσεις των πολυμερικών αλυσίδων που βρίσκονται κοντά σε και σε αλληλεπίδραση με τα σωματίδια. Εδώ μπορούμε να το αποδώσουμε και σε παρουσία περισσότερων σκληρών τμημάτων μέσα στη μαλακή φάση, που αναστέλλουν την ανάπτυξη των κρυσταλλιτών.

### Ανάμειξη μικροφάσεων

Στρέφουμε τώρα την προσοχή μας στα φαινόμενα που σχετίζονται με τα σκληρά τμήματα των αλυσίδων και συμβαίνουν σε θερμοκρασίες πάνω από την θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στο μη αντιστρεπτό σήμα (σχήμα.6.2) παρατηρείται για όλα τα υλικά η ευρεία κορυφή  $I$  (βλ. παρ. 1.2.3) στην περιοχή 20 ως 100 °C. Όπως ήδη έχουμε αναφέρει στην ενότητα 1.2.3, η κορυφή  $I$  έχει αποδοθεί είτε στην διατάραξη της τάξης μικρών αλληλουχιών MDI-BD [124, 207] ή σε υαλώδη μετάβαση των σκληρών περιοχών [115–117].

Είναι ενδιαφέρον ότι στο αντιστρεπτό σήμα ορισμένων από τα υλικά (π.χ. PU1400 + 10%PHIPOSS), φαίνεται στην ίδια περιοχή ένα ασθενές βήμα που θα μπορούσε να αποδοθεί στην υαλώδη μετάβαση σκληρών τμημάτων, υποστηρίζοντας έτσι τις αντίστοιχες θεωρίες. Το φαινόμενο θα φανεί καλύτερα στη δεύτερη θέρμανση των υλικών. Η παρατήρηση αυτή ενισχύει την σύνδεση της κορυφής I με την υαλώδη μετάβαση σε άμορφες σκληρές περιοχές.

Τις κορυφές II και III, εξαιτίας της παρόμοιας φύσης τους, θα τις παρακολουθήσουμε ταυτόχρονα. Και οι δύο εμφανίζονται τόσο στο αντιστρεπτό όσο και στο μη αντιστρεπτό σήμα, σε ομοιότητα με το φαινόμενο της κρυστάλλωσης. Ξεκινώντας από το αντιστρεπτό σήμα της PU1000 και των νανοσύνθετών της, παρατηρούμε ότι είναι ορατή μόνο η κορυφή II, πεπλατυσμένη για περιεκτικότητα 4 wt%. Αυτό υποδεικνύει ομοιογένεια στον τύπο των δομών που σχηματίζουν τα σκληρά τμήματα. Η μη αντιστρεπτή κορυφή φαίνεται να είναι πιο έντονη από την αντιστρεπτή, υποδεικνύοντας ότι αυτές οι δομές δεν αναδημιουργούνται γρήγορα με μικρή πτώση της θερμοκρασίας. Επιπλέον, η μη αντιστρεπτή κορυφή προηγείται της αντιστρεπτής στη θερμοκρασία, υποδεικνύοντας ότι οι πιο σταθερές δομές είναι και αυτές που μπορούν να αναδημιουργηθούν γρήγορα. Αυτή η ιδιότητα διαφοροποιεί την αποδόμηση των σκληρών δομών από την τήξη ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς. Στην κοινή τήξη, το μη αντιστρεπτό σήμα προκύπτει από την τήξη του πυρήνα των κρυσταλλιτών ο οποίος δεν μπορεί να αναδημιουργηθεί με ελάχιστη ψύξη και ως εκ τούτου το μη αντιστρεπτό σήμα έπεται του αντιστρεπτού.

Η προσθήκη POSS φαίνεται να μειώνει την ένταση του φαινομένου και να το μετατοπίζει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό είναι σε συμφωνία με την παρατήρηση από τη μορφολογία ότι τα PHIPOSS περιορίζουν την ανάπτυξη των σκληρών δομών. Οι πιο μικρές δομές φαίνεται να αποδομούνται και πιο εύκολα.

Στην PU1400, η κορυφή II έχει δύο συνιστώσες ενώ εμφανίζεται ασθενώς και η κορυφή III. Με προσθήκη POSS, η κορυφή II ξαναγίνεται απλή, και τα δύο φαινόμενα περιορίζονται συστηματικά. Είναι ενδιαφέρον ότι σε αυτή την περίπτωση, οι δομές που δημιουργούνται φαίνεται να είναι πιο σταθερές με προσθήκη νανοσωματιδίων καθώς αποδομούνται σε πιο υψηλές θερμοκρασίες.

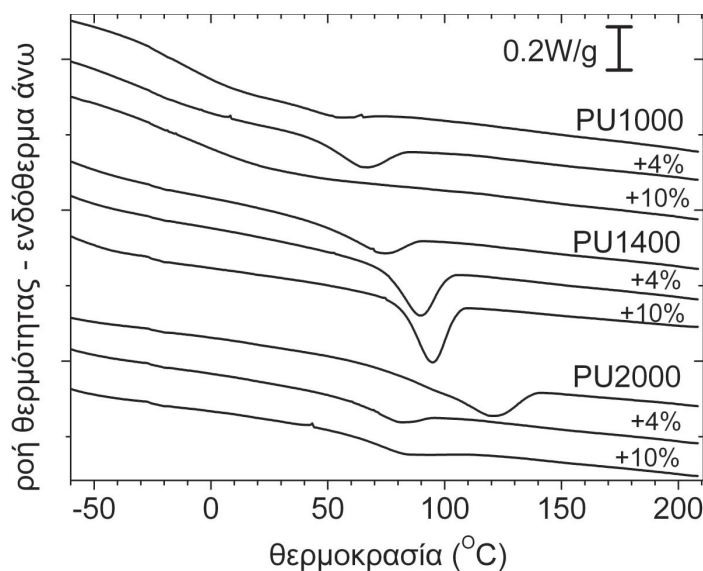
Στην PU2000, κυρίαρχο φαινόμενο είναι η κορυφή III, η οποία εμφανίζεται κυρίως στο αντιστρεπτό σήμα, ενδεικτικό της σταθερότητας της δομής στην οποία αντιστοιχεί. Την κορυφή αυτή συνοδεύει ένα εξώθερμο, μη αντιστρεπτό φαινόμενο. Παρόμοια εξώθερμη κορυφή έχουν παρατηρήσει και οι Finnigan και συνεργάτες [123] και προτείνουν την απόδοσή της σε μείωση της ελεύθερης ενέργειας που προκαλείται από την αύξηση της κινητικότητας των σκληρών τμημάτων η οποία γίνεται ικανή ώστε αυτά να διαχωριστούν και να μειώσουν την επιφανειακή ενέργεια. Η προσθήκη PHIPOSS περιορίζει και τις δύο κορυφές και τις μετατοπίζει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε πλήρη ομοιότητα με όσα παρατηρήθηκαν για την PU1000 και τα νανοσύνθετά της.

### Κρυστάλλωση των νανοσωματιδίων

Στα νανοσύνθετα των μητρών με τμήματα μικρού και ενδιάμεσου μοριακού βάρους, παρατηρείται μια μικρή εξώθερμη κορυφή, περί τους 120 °C στο μη αντιστρεπτό σήμα. Στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή, οι Abad και συνεργάτες [175] έχουν παρατηρήσει μία κορυφή τήξης των POSS με ισοβουτύλια ως υποκαταστάτες.

### Ψύξη - 2<sup>η</sup> θέρμανση - ποιοτικές παρατηρήσεις

Μετά την πρώτη θέρμανση που περιγράφηκε εκτενώς στις προηγούμενες παραγράφους, πραγματοποιήσαμε ψύξη των υλικών χωρίς διαμόρφωση θερμοκρασίας και με ρυθμό

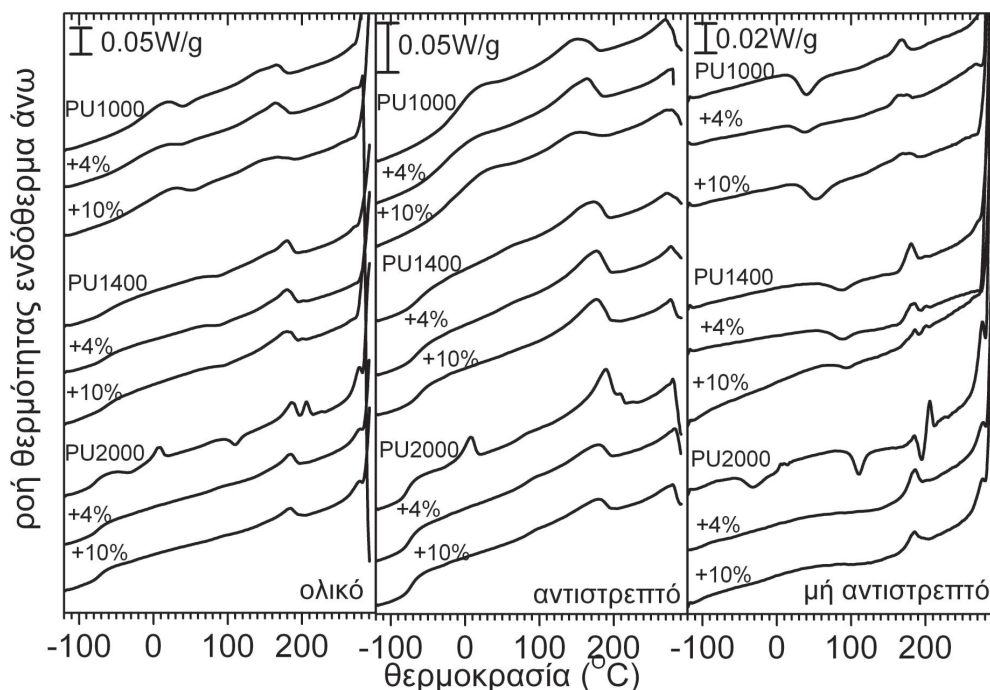


Σχήμα 6.4: Θερμογράμματα MDSC κατά την ψύξη για όλα τα δοκίμια που μελετήθηκαν με τη μέθοδο.

40 K/min ως τους  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  και κατόπιν θέρμανση με τα ίδια χαρακτηριστικά όπως προηγουμένως, με τη διαφορά ότι αυτή αφέθηκε να εξελιχθεί μέχρι και την αποδόμηση των υλικών.

Τα θερμογράμματα της ψύξης φαίνονται στο σχήμα 6.4. Σχεδόν σε όλα τα υλικά παρατηρείται μία έντονη εξώθερμη κορυφή η οποία αποδίδεται στην αναδημιουργία του διαχωρισμού μικροφάσεων. Συγκρίνοντας μεταξύ τους τις πολυουρεθανικές μήτρες παρατηρούμε ότι αυτή είναι πιο έντονη και εξελίσσεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες όσο αυξάνει το μήκος των τμημάτων, σε συμφωνία με το μοντέλο των Koberstein και Stein. Η επίδραση των σωματιδίων στην κινητική του φαινομένου είναι διαφορετική σε κάθε μήτρα. Για την PU2000 τα σωματίδια φαίνεται να εμποδίζουν την εξέλιξη του φαινομένου καθώς αυτό πλέον γίνεται πιο ασθενές και, χρειάζεται μεγαλύτερη μείωση θερμοκρασίας (υπέρψυξη, κατ' αναλογία με το φαινόμενο της κρυστάλλωσης) για να εκκινηθεί. Στην PU1400 τα σωματίδια φαίνεται να ευνοούν σημαντικά την εξέλιξη του φαινομένου, αυξάνοντας την ισχύ του και την θερμοκρασία έναρξής του. Για την PU1000, προσθήκη 4wt % PHIPOSS ενισχύει το φαινόμενο ενώ προσθήκη 10wt % το εξαφανίζει τελείως. Η διαφορετική συμπεριφορά της PU2000 εκτιμούμε ότι μπορεί να σχετίζεται με την εμφάνιση σε αυτή τη μήτρα του εξώθερμου φαινομένου περί τους  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  κατά την πρώτη θέρμανση. Αν η ερμηνεία των Finnigan και συνεργατών [123] περί απόδοσης αυτής σε “αναδιαχωρισμού φάσης” ευσταθεί, τότε το υλικό που ψύχεται είναι σε κάποιο βαθμό ήδη διαχωρισμένο και τότε τα σκληρά τμήματά του έχουν πιο ευνοϊκό περιβάλλον για να κρυσταλλωθούν.

Όπως φάνηκε, η σχετικά γρήγορη ψύξη δεν επιτρέπει στον διαχωρισμό μικροφάσεων να εξελιχθεί πλήρως. Κάθε υλικό φαίνεται να έχει διαφορετική κινητική του φαινομένου που οδηγεί σε συστήματα πολύ διαφορετικά μεταξύ τους για να επιχειρήσουμε οποιαδήποτε περαιτέρω ποσοτικοποίηση και σύγκριση. Η μέθοδος της διαφορικής θερμιδομετρίας με διαμόρφωση θερμοκρασίας δίνει τις δυνατότητες για περαιτέρω έρευνα αυτού του πολύ ενδιαφέροντος συστήματος και ενδεχομένως να απαντήσει στα ανοιχτά



Σχήμα 6.5: Τα τρία σήματα MDSC κατά τη δεύτερη θέρμανση, για όλα τα υλικά. Τα θερμογράμματα έχουν μετακινηθεί κάθετα για ευκολία στην ανάγνωση.

ερωτήματα της φύσης του διαχωρισμού μικροφάσεων και των δομών που σχηματίζονται. Μια τέτοια προσέγγιση είναι εκτός του σκοπού αυτής της διατριβής. Παρόλα αυτά, από την παρατήρηση των θερμογραμμάτων της δεύτερης θέρμανσης μπορούμε να εξαγάγουμε ποιοτικά συμπεράσματα, που αξίζουν πιο συστηματική μελέτη στο μέλλον.

Στα θερμογράμματα που καταγράφηκαν κατά τη δεύτερη θέρμανση (σχήμα 6.4) μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι στα υλικά στα οποία δεν φάνηκε να εξελίχθηκε ο διαχωρισμός μικροφάσεων, η υαλώδης μετάβαση αυξήθηκε πολύ. Αυτή η παρατήρηση είναι σε συμφωνία με την υπόθεσή μας ότι μείωση του βαθμού διαχωρισμού, δηλαδή καλύτερα αναμειγμένο υλικό, θα έχει μεγαλύτερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Υπό αυτή την έννοια, ο διαχωρισμός φάσης των υλικών με μεγάλα τμήματα (σειρά PU2000) εξελίσσεται γρήγορα και επιτρέπει στο υλικό να επανέλθει στον ίδιο ή και μεγαλύτερο βαθμό διαχωρισμού που είχε πριν την θέρμανση. Σε συμφωνία με αυτό, η πιο έντονη κρυστάλλωση της μαλακής φάσης στη δεύτερη θέρμανση υποδεικνύει καλύτερο διαχωρισμό φάσεων. Στις άλλες σειρές η αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης των σκληρών τμημάτων αυξάνει κατά πολύ, καθώς φθίνει το μέγεθος των τμημάτων.

Περί τους 90 °C, είναι ορατό ένα βήμα στο αντιστρεπτό σήμα το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην υαλώδη μετάβαση των σκληρών περιοχών που βρίσκονται ακόμη σε άμορφη κατάσταση. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει στην περιοχή όπου κατά την πρώτη θέρμανση εμφανίστηκε η κορυφή ανάμιξης I. Η παρατήρηση αυτή ενισχύει τις θεωρίες που συνδέουν αυτή την κορυφή με την υαλώδη μετάβαση των σκληρών περιοχών.

Αυτήν την υαλώδη μετάβαση, ακολουθεί σε ορισμένα υλικά μία μη αντιστρεπτή εξώθερμη κορυφή η οποία μπορεί να αποδοθεί σε συνέχεια της εξέλιξης του διαχωρισμού μικροφάσεων, όμοια με την σύνθητη ψυχρή κρυστάλλωση των ημικρυσταλλικών πολυ-



Πίνακας 6.3: Θερμοκρασίες έναρξης,  $T_{onset}$  και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης  $T_{DTG,max}$  των υλικών όπως μετρήθηκαν με θερμοβαρυτική ανάλυση και θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης όπως μετρήθηκε με τη θερμιδομετρία MDSC.

υλικό	θερμοβαρυτική ανάλυση [45]		θερμιδομετρία
	$T_{onset}$ °C	$T_{DTG,max}$ °C	$T_{onset,MDSC}$ °C
PU1000	301,1	324,0	269
+4% PHIPOSS	303,5	323,8	279
+10% PHIPOSS	301,7	322,6	279
PU1400	295,1	321,0	271
+4% PHIPOSS	306,6	331,2	277
+10% PHIPOSS	303,5	327,9	277
PU2000	297,7	323,7	279
+4% PHIPOSS	303,5	319,5	282
+10% PHIPOSS	301,7	321,7	280

μερών. Τα σκληρά τμήματα, μόλις ανακτήσουν την κινητικότητά τους μπορούν να διαχυθούν, σχηματίζοντας κανονικές δομές ή ξεχωριστές φάσεις.

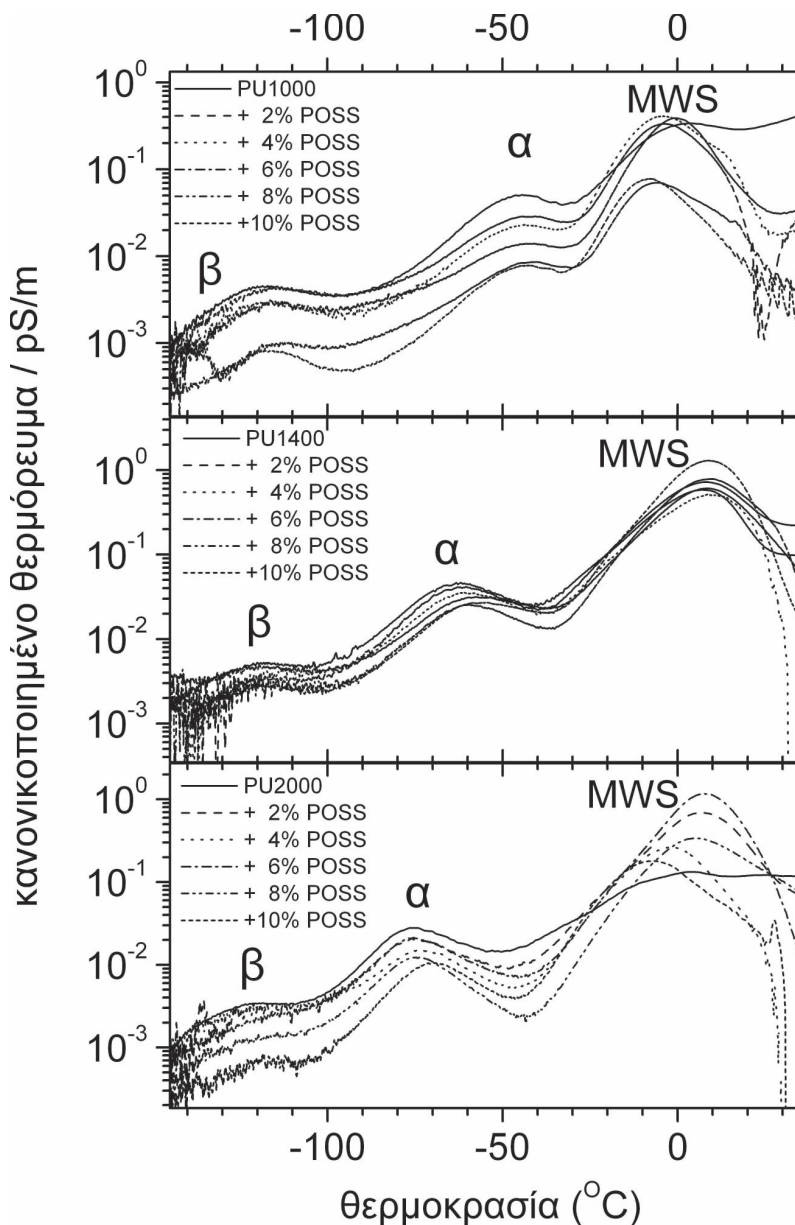
Σε αρκετά μεγαλύτερες θερμοκρασίες λαμβάνει χώρα η ανάμειξη μικροφάσεων. Κατά κανόνα εμφανίζεται μόνο η κορυφή II, πιο πλατιά και πιο ασθενής συγκρινόμενη με την πρώτη θέρμανση.

Περί τους 270 °C εμφανίζεται μία απότομη πτώση στο αντιστρεπτό σήμα και μία πολύ ισχυρή αύξηση στο μη αντιστρεπτό. Το φαινόμενο εκτιμούμε ότι συνδέεται με την αποδόμηση της πολουρεθάνης. Στον πίνακα 6.3 απεικονίζεται η θερμοκρασία έναρξης της πτώσης του αντιστρεπτού σήματος  $T_{onset,MDSC}$  και η θερμοκρασία έναρξης της αποδόμησης  $T_{onset}$  και μέγιστου ρυθμού απώλειας μάζας  $T_{DTG,max}$  από πειράματα θερμοβαρυτικής ανάλυσης. Τα πειράματα θερμοβαρυτικής ανάλυσης έχουν γίνει σε όλα τα υλικά και έχουν δείξει ότι η προσθήκη των PHIPOSS αυξάνει τη θερμοκή σταθερότητα, με καλύτερα αποτελέσματα στην περιοχή 4 – 6 wt%. Η βελτίωση αυτή έχει αποδοθεί σε μειωμένη διάχυση των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης αποδόμησης στον όγκο του υλικού εξαιτίας της επιβράδυνσης της δυναμικής που προκαλούν τα POSS [45]. Τα αποτελέσματά μας είναι συμβατά με αυτά της θερμοβαρυτικής ανάλυσης, ωστόσο οι θερμοκρασίες έναρξης που παρατηρήσαμε με την MDSC είναι περίπου 20 – 30 K χαμηλότερα από τις θερμοκρασίες έναρξης που παρατηρήθηκαν με τη θερμοβαρυτική ανάλυση. Αυτό ενδεχομένως να συμβαίνει λόγω του σαφώς χαμηλότερου ρυθμού θέρμανσης που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις θερμιδομετρίας έναντι των 10K/min που χρησιμοποιήθηκαν στη θερμοβαρυτική ανάλυση. Επίσης, η θερμοβαρυτική ανάλυση απαιτεί από τα προϊόντα της αποδόμησης να εγκαταλείψουν το υλικό μέσω διαδικασίας διάχυσης η οποία, ενδεχομένως, χρειάζεται περισσότερο χρόνο από την ανίχνευση της παραγωγής θερμότητας.

## 6.2 Μοριακή κινητική

### 6.2.1 Θερμικώς διεγερόμενα ρεύματα αποπόλωσης, TSDC

Τα πειράματα θερμορευμάτων αποπόλωσης πραγματοποιήθηκαν με θερμοκρασία πόλωσης  $T_P = 20$  °C, τάση πόλωσης  $V_P = 1000$  V, χρόνο πόλωσης  $t_P = 5$  min, ρυθμό ψύξης  $b_{cool} = 10$  K/min και ρυθμό θέρμανσης  $b_{heat} = 3$  K/min. Τα αποτελέσματα

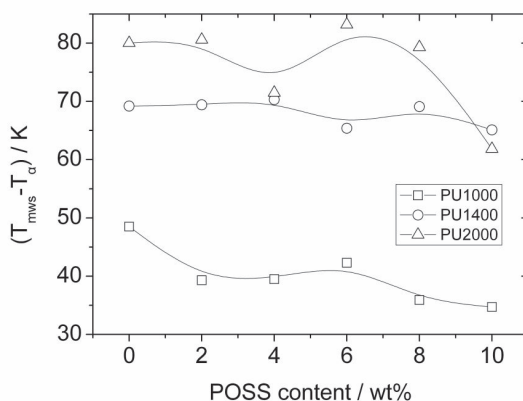


Σχήμα 6.6: Κανονικοποιημένα θερμορεύματα αποπόλωσης για τις μήτρες και τα νανοσύνθετα με ΡΗΙPOSS.

κανονικοποιήθηκαν με το εμβαδόν των ηλεκτροδίων  $A$  και το πεδίο  $E = V_P/d$ , όπου  $d$  το πάχος του δοκιμίου, κατά τη σχέση:

$$I_{norm} = \frac{Id}{AV_P} \quad (6.1)$$

Τα κανονικοποιημένα θερμορεύματα για όλα τα δοκίμια φαίνονται στο σχήμα 6.6. Η προσθήκη των νανοσωματιδίων POSS δεν εγείρει νέους μηχανισμούς σε σύγκριση με



Σχήμα 6.7: Διαφορά θερμοκρασίας μεγίστου του μηχανισμού MWS από αυτήν του μηχανισμού  $\alpha$  για τις μήτρες και τα νανοσύνθετα με PHIPOSS.

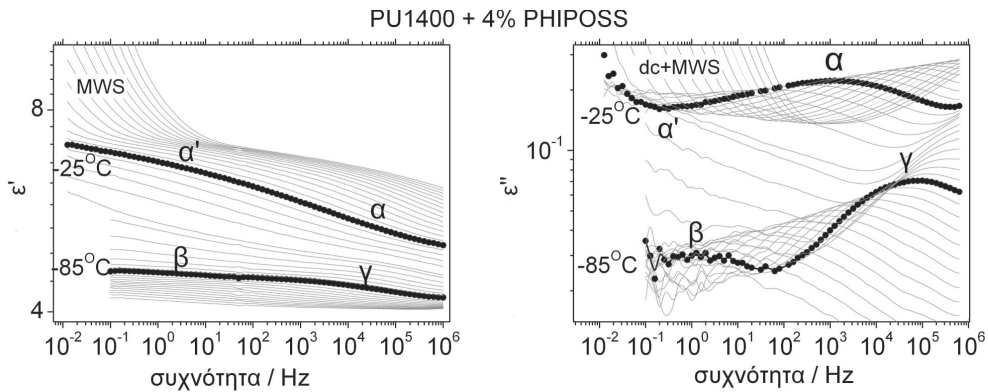
αυτούς που παρατηρούνται στις μήτρες (βλ. και παράγραφο 5.2.1, σελ.60).

Το ολικό θερμορεύμα φαίνεται να μειώνεται αισθητά με την προσθήκη νανοσωματιδίων, κυρίως στις σειρές με μήτρα PU1000 και PU2000. Όπως έχουμε παρατηρήσει τα υλικά είναι πορώδη και ενδεχομένως αυτή η μείωση οφείλεται στην αύξηση του πορώδους μετά από την προσθήκη των POSS. Παρόλα αυτά θα θέλαμε να παρατηρήσουμε ότι ισχυρή μείωση του θερμορεύματος έχει παρατηρηθεί και σε όμοια πολυουρεθαική μήτρα με κορώνες αιθέρες ως επεκτατή αλυσίδας [208, 209]. Οι συγγραφείς παρατηρούν μια συσχέτιση της αύξησης του βαθμού διαχωρισμού μικροφάσεων με την αύξηση στο μέγιστο του θερμορεύματος και τη μείωση του  $\Delta c_p$ . Υπό αυτή την έννοια τα αποτελέσματά μας είναι συμβατά με την παρατήρηση της μείωσης του μεγέθους των σκληρών δομών στις απεικονίσεις AFM, και της αύξησης του εύρους της υαλώδους μετάβασης.

Ξεκινώντας από χαμηλές θερμοκρασίες, ο τοπικός μηχανισμός  $\beta$ , δηλαδή ο προσανατολισμός των καρβονυλίων του ουρεθαικού δεσμού με το πεδίο [186], δεν επηρεάζεται από την προσθήκη POSS.

Στη συνέχεια, και στη θερμοκρασιακή περιοχή όπου με τις θερμικές τεχνικές παρατηρήθηκε η υαλώδης μετάβαση, εμφανίζεται, ως αναμενόμενο, η ισχυρότερη κορυφή του μηχανισμού  $\alpha$  που αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, η θερμοκρασία μεγίστου της κορυφής  $\alpha$  είναι ένα μέτρο της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης [160]. Πράγματι, οι τάσεις που παρατηρούνται είναι οι ίδιες με αυτές που παρατηρήθηκαν με τη θερμιδομετρία όπως θα διαφανεί αργότερα.

Σε θερμοκρασίες κοντά στους 0 °C εμφανίζεται, για όλα τα υλικά, η κορυφή που αντιστοιχεί στον μηχανισμό Maxwell-Wagner-Sillars, εξαιτίας της αποπόλωσης φορτίων που κατά τη φάση της πόλωσης παγιδεύτηκαν στις διεπιφάνειες μεταξύ περιοχών με διαφορετική αγωγιμότητα. Συνεπώς τα χαρακτηριστικά του θα πρέπει να δίνουν πληροφορία για την μορφολογία του υλικού. Έχει δείχθει ότι η διαφορά της θερμοκρασίας μεγίστου  $\Delta T$  του μηχανισμού Maxwell-Wagner-Sillars,  $T_{MWS}$ , από τη θερμοκρασία του μηχανισμού  $\alpha$ ,  $T_\alpha$ , είναι ένα μέτρο του διαχωρισμού μικροφάσεων και, πιο συγκεκριμένα, της απόστασης μεταξύ των διεπιφανειών μεταξύ σκληρών και μαλακών τμημάτων [128]. Αυτή την διαφορά των δύο θερμοκρασιών έχουμε απεικονίσει στο σχήμα 6.7. Πράγματι, οι αποστάσεις μεταξύ των δομών μεγάλης κλίμακας, όπως φαίνεται στις απεικονίσεις



Σχήμα 6.8: Φάσματα πραγματικού  $\epsilon'$  και φανταστικού  $\epsilon''$  μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης σε διάφορες θερμοκρασίες για ένα τυπικό δοκίμιο. Επιλεγμένες θερμοκρασίες έχουν επισημανθεί. Το βήμα μεταξύ των φασμάτων είναι  $5^\circ\text{C}$

της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM, σχήμα 4.4, σελ. 49), είναι σημαντικά μικρότερες για τα υλικά με μήτρα PU1000 από αυτές για τις άλλες δύο μήτρες. Για τα νανοσύνθετα με μήτρα PU1000 φαίνεται μία σημαντική ελάττωση της θερμοκρασιακής απόστασης με αύξηση της περιεκτικότητας των POSS, που αντικατοπτρίζει την μείωση του μεγέθους των δομών μεγάλης κλίμακας, αλλά και της απόστασης μεταξύ τους, σε συμφωνία με τις απεικονίσεις φάσης AFM και το εύρος της υαλώδους μετάβασης από την MDSC. Για την μήτρα PU1400 παρατηρείται μόνο μια ελαφρά πτώση της θερμοκρασιακής διαφοράς με την προσθήκη των POSS, σε συμφωνία και πάλι με τη μορφολογία και τη θερμομετρία. Στα νανοσύνθετα της μήτρας PU2000 έχουμε μια ιδιόζουσα εξάρτηση. Τα υλικά για τα οποία έχουμε απεικονίσεις AFM, δηλαδή με 4 και 10 wt% POSS, εμφανίζουν μια σημαντική πτώση στη θερμοκρασιακή διαφορά, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της μορφολογίας. Για τα υπόλοιπα υλικά, η εξάρτηση της  $\Delta T$  από τα POSS δεν είναι ισχυρή.

### 6.2.2 Φασματοσκοπία διηλεκτρικής αποκατάστασης, DRS

Οι μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας έγιναν, όπως και για τις πολυουρεθανικές μήτρες, στο εύρος συχνοτήτων  $10^{-2}$  ως  $10^6$  Hz με πυκνότητα σημείων 10 σημεία ανά δεκάδα και στο εύρος θερμοκρασιών  $-150$  ως  $50^\circ\text{C}$  με βήμα  $5^\circ\text{C}$ . Οι μετρήσεις καταγράφηκαν στο φορμαλισμό του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης. Τυπικά φάσματα σε αυτό το φορμαλισμό φαίνονται στο σχήμα 6.8. Όπως και στις μήτρες και σε συμφωνία με τα θερμορεύματα, η προσθήκη PHIPOSS δεν εγείρει νέους μηχανισμούς. Και εδώ, σε όλα τα υλικά φαίνονται οι δευτερεύοντες  $\gamma$  και  $\beta$ , ως ευδιάκριτες κορυφές στα φάσματα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon''$ , στους  $-85^\circ\text{C}$ , αλλά και ως ασθενή βήματα στα φάσματα του πραγματικού μέρους  $\epsilon'$ . Εξίσου ευδιάκριτη είναι η κορυφή, στα φάσματα του  $\epsilon''$ , και το βήμα, στα φάσματα του  $\epsilon'$ , του  $\alpha$  μηχανισμού στους  $-25^\circ\text{C}$ . Στην ίδια θερμοκρασία φαίνεται ο πιο αργός μηχανισμός  $\alpha'$  ως μια ασυνήθιστα ασθενής κλίση στην πλευρά χαμηλών συχνοτήτων της κορυφής του  $\alpha$ . Το βήμα αυτού του μηχανισμού είναι ελάχιστα ορατό στα φάσματα  $\epsilon'$ .

### Ισόχρονη αναπαράσταση

Πριν προχωρήσουμε σε αναλυτική μελέτη και ποσοτικοποίηση των μεγεθών που σχετίζονται με τους μηχανισμούς διηλεκτρικής χαλάρωσης θα θέλαμε να δώσουμε μια εισαγωγική συγκριτική εικόνα της διηλεκτρικής συμπεριφοράς των υλικών. Αυτό θα μας επιτρέψει επίσης να εξάγουμε κατά το δυνατόν περισσότερα συμπεράσματα από τα πρωτογενή δεδομένα, σε μια προσέγγιση “ελάχιστης ανάλυσης”. Γιαυτό το λόγο απεικονίσαμε τα δεδομένα των δύο μερών της διηλεκτρικής συνάρτησης που καταγράφθηκαν με ισόθερμο τρόπο σε επιλεγμένες συχνότητες, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Επιλέχθηκαν μία χαμηλή συχνότητα (10 Hz, σχήμα 6.9) στην οποία έχουμε καλύτερη διακριτική ικανότητα, προκειμένου να είναι κατά το δυνατόν διακριτοί όλοι οι μηχανισμοί, και μία υψηλή (10 kHz, σχήμα 6.10) η οποία στα πειράματά μας είναι ανεπηρέαστη από την συνεισφορά φαινομένων που σχετίζονται με την ηλεκτρική αγωγιμότητα [191].

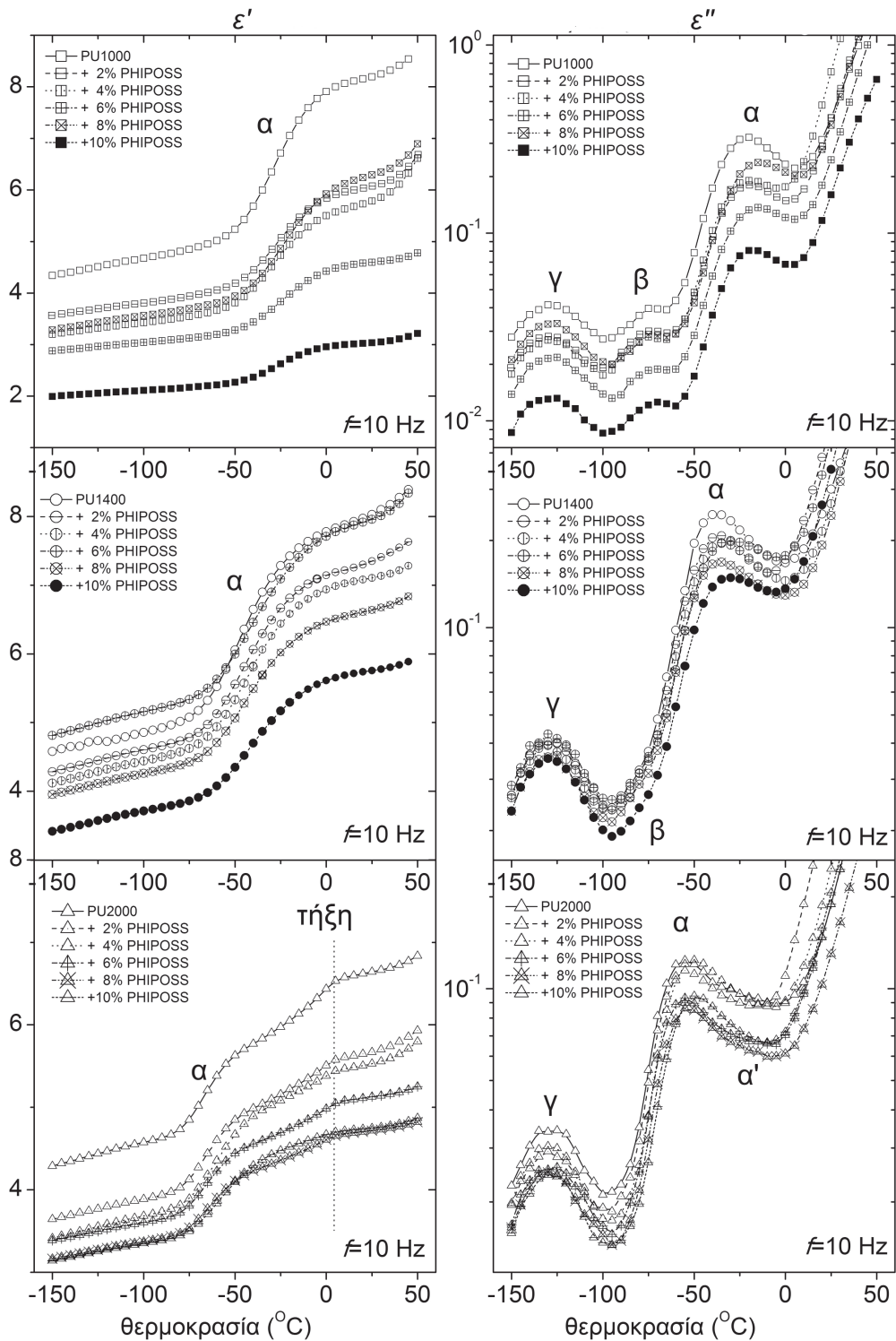
Στρέφουμε πρώτα την προσοχή μας στην ισόχρονη αναπαράσταση στη χαμηλή συχνότητα (σχήμα 6.9). Η πρώτη παρατήρηση είναι ότι η συνολική διηλεκτρική απόκριση (απεικόνιση  $\epsilon'$ , αριστερά) φαίνεται να περιορίζεται σημαντικά με την προσθήκη των νανοσωματιδίων, σε συμφωνία με όσα παρατηρήθηκαν με τα θερμορεύματα.

Τώρα, θα παρακολουθήσουμε παράλληλα την εξέλιξη της διαπερατότητας  $\epsilon'$  (αριστερά) και της συνάρτησης  $\epsilon''$  (δεξιά) με την αύξηση της θερμοκρασίας. Περί τους  $-120\text{ }^\circ\text{C}$ , σε όλα τα δοκίμια, παρατηρούμε το ασθενές βήμα ( $\epsilon'$ ) και την ευδιάκριτη κορυφή ( $\epsilon''$ ) του μηχανισμού  $\gamma$ , ο οποίος δεν ήταν ορατός με τη μέθοδο των θερμορευμάτων διότι στην ισοδύναμη συχνότητα αυτής, ο μηχανισμός εκδηλώνεται σε θερμοκρασίες εκτός του πεδίου του πειράματός μας. Ο μηχανισμός  $\gamma$ , όπως έχουμε προαναφέρει, αποδίδεται στην αξονική περιστροφή μεθυλενίων κατά μήκος της αλυσίδας της μακροδιάλυσης. Η θερμοκρασία στην οποία εκδηλώνεται είναι ίδια για όλα τα δοκίμια όπως αναμένεται για έναν τοπικό μηχανισμό [210].

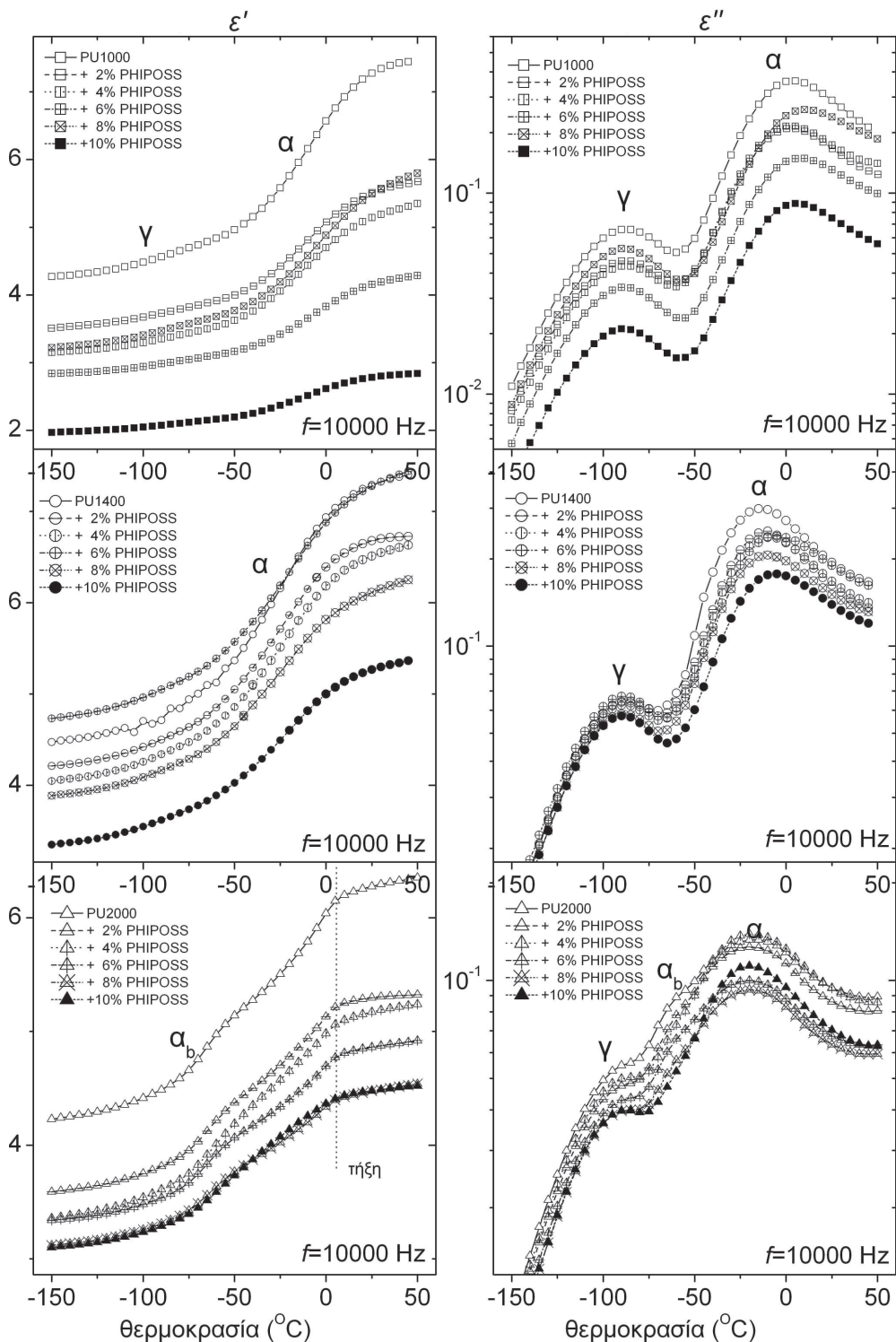
Στην απεικόνιση φανταστικού μέρους ( $\epsilon''$ ), καθαρά για την σειρά της PU1000 και σαν ασθενές ώμος στη σειρά της PU1400, εκδηλώνεται περί τους  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  η κορυφή του μηχανισμού  $\beta$ , που παρατηρήθηκε και με τη μέθοδο των θερμορευμάτων. Στην σειρά της PU2000 η κορυφή του  $\beta$  δεν είναι ορατή καθώς καλύπτεται από αυτήν του μηχανισμού  $\alpha$  που ακολουθεί. Εδώ έχει εκδηλωθεί σε θερμοκρασία 50 K υψηλότερα από ότι στο TSDC λόγω μεγαλύτερης αντίστοιχης συχνότητας απεικόνισης. Το βήμα στην απεικόνιση του  $\epsilon'$  δεν είναι αρκετά ισχυρό για κανένα υλικό, ώστε να παρατηρηθεί στην παρούσα κλίμακα. Η θερμοκρασία μεγίστου του μηχανισμού δεν φαίνεται να μεταβάλλεται με την προσθήκη νανοσωματιδίων, σε συμφωνία με τα θερμορεύματα.

Στην περιοχή  $-75$  ως  $0\text{ }^\circ\text{C}$  εκδηλώνονται τα βήματα ( $\epsilon'$ ) και οι κορυφές ( $\epsilon''$ ) του μηχανισμού  $\alpha$  για όλα τα υλικά. Η θερμοκρασία της κορυφής είναι πάντα περί τα 20 K υψηλότερα από την αντίστοιχη των θερμορευμάτων εξαιτίας της υψηλότερης συχνότητας της απεικόνισης. Οι τάσεις της θερμοκρασίας ακολουθούν αυτές της θερμομετρικής  $T_g$  και από τις δύο θερμικές μεθόδους και της  $T_\alpha$  από τα θερμορεύματα.

Στα υλικά των σειρών PU2000 και PU1400, εκδηλώνεται ο μηχανισμός  $\alpha'$  ως ασυνήθιστα ομαλή πτώση του  $\epsilon''$  με τη θερμοκρασία. Την προέλευση αυτού του μηχανισμού περιγράψαμε προηγουμένως σε αυτό το κεφάλαιο, καθώς και στην παράγραφο 5.2.2. Λόγω της μικρής έντασης του μηχανισμού και της γειτνίασης με τον  $\alpha$ , τα βήματα στην απεικόνιση του  $\epsilon'$  είναι ορατά μόνο στη σειρά PU2000. Αξίζει δε να σημειωθεί ότι το βήμα αυτό διακόπτεται στο σημείο τήξης αυτών των υλικών, περί τους  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , και η καμπύλη  $\epsilon'(T)$  αλλάζει κλίση. Αυτό είναι σε συμφωνία με την υπόθεση ότι σε αυτό το υλικό, το οποίο εμφανίζει κρυσταλλικότητα, στον  $\alpha'$  συμμετέχει και υλικό με μειωμένη κινητικότητα που βρίσκεται γύρω από τους κρυσταλλίτες, το οποίο κατά την τήξη αναμένεται να αποκτήσει την κινητικότητα του κύριου όγκου του υλικού. Σε συμφωνία



Σχήμα 6.9: Απεικόνιση των δύο μερών της διηλεκτρικής συνάρτησης όπως καταγράφονται ισόθερμα στη συχνότητα 10 Hz ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τις πολυουρεθάνες και τα υβριδικά υλικά με PHiPOSS.



Σχήμα 6.10: Απεικόνιση των δύο μερών της διηλεκτρικής συνάρτησης όπως καταγράφθηκαν ισόθερμα στη συχνότητα 10 kHz ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τις πολυουρεθάνες και τα υβριδικά υλικά με PHIPOSS.



με την ως άνω θεώρηση, για το υλικό PU2000 με 10% PHIPOSS το βήμα του μηχανισμού  $\alpha$  είναι σαφώς πιο ομαλό, σε συμφωνία με τη θερμοδομετρία που έδειξε ελάχιστη ή καθόλου κρυστάλλωση σε αυτό το υλικό. Παρατηρούμε επίσης ότι κατά την τήξη δεν παρατηρείται ασυνέχεια στην τιμή του  $\epsilon'$ .

Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, στην απεικόνιση του  $\epsilon'$  φαίνεται η έναρξη ενός βήματος πιθανότατα σχετιζόμενου με τον MWS, ενώ στην απεικόνιση  $\epsilon''$  μία απότομη αύξηση που είναι η υπέρθεση του μηχανισμού MWS και της συνεισφοράς της αγωγιμότητας συνεχούς.

Στρέφουμε τώρα την προσοχή μας στην ισόθερμη απεικόνιση στη σχετικά μεγάλη συχνότητα 10 kHz (σχήμα 6.10). Οι εκδηλώσεις του μηχανισμού  $\gamma$  (ασθενή βήματα στην απεικόνιση  $\epsilon'$ , κορυφές στην απεικόνιση  $\epsilon''$ ) είναι πάλι ορατά για όλα τα δοκίμια σε θερμοκρασία περί τους  $-90^\circ\text{C}$ . Οι αντίστοιχες εκδηλώσεις του μηχανισμού  $\beta$  δεν είναι ορατές καθώς αυτός έχει συγχωνευθεί με τους ισχυρότερους  $\gamma$  και  $\alpha$ .

Οι κορυφές του μηχανισμού  $\alpha$  είναι και εδώ ορατές για όλα τα δοκίμια σε θερμοκρασίες υψηλότερες από αυτές στην απεικόνιση στα 10 Hz, ως αναμενόταν εφόσον παρακολουθούμε τους μηχανισμούς σε μικρότερη κλίμακα χρόνου. Το ίδιο συμβαίνει για τα βήματα του  $\epsilon'$  που αντιστοιχούν σε αυτό το μηχανισμό για τις σειρές PU1000 και PU1400. Στα ίδια διαγράμματα ωστόσο, το ευδιάκριτο βήμα περί τους  $-60^\circ\text{C}$  δεν αντιστοιχεί στην κορυφή του μηχανισμού  $\alpha$ , που βρίσκεται περί τους  $-20^\circ\text{C}$  αλλά στον μηχανισμό  $\alpha_b$  του οποίου την ύπαρξη διαπιστώσαμε στην παράγραφο 5.2.2 και αποδώσαμε, στην παράγραφο 5.2.2, στη δυναμική περιοχών εξαιρετικά πλούσιων σε μαλακά τμήματα που δημιουργούνται πριν την ανάπτυξη της κρυστάλλωσης. Το βήμα αυτό υπερτίθεται στο πιο ευρύ βήμα του μηχανισμού  $\alpha$  που εκτείνεται από  $-50^\circ\text{C}$  ως  $0^\circ\text{C}$  όπου και παρατηρείται η ασυνέχεια στην κλίση που διαπιστώσαμε και στις αναπαραστάσεις στη συχνότητα 10 Hz. Επιπλέον, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το υλικό PU2000 με 10% PHIPOSS που δεν παρουσιάζει κρυστάλλωση δεν εμφανίζει καμία ένδειξη αυτού του μηχανισμού, αλλά αντίθετα, παρουσιάζει αντίστοιχα αυξημένο μηχανισμό  $\alpha$ .

Στις επόμενες παραγράφους θα εμβαθύνουμε στη συμπεριφορά κάθε μηχανισμού και θα προσπαθήσουμε να εξάγουμε ποσοτικά αποτελέσματα.

### Δευτερεύοντες μηχανισμοί

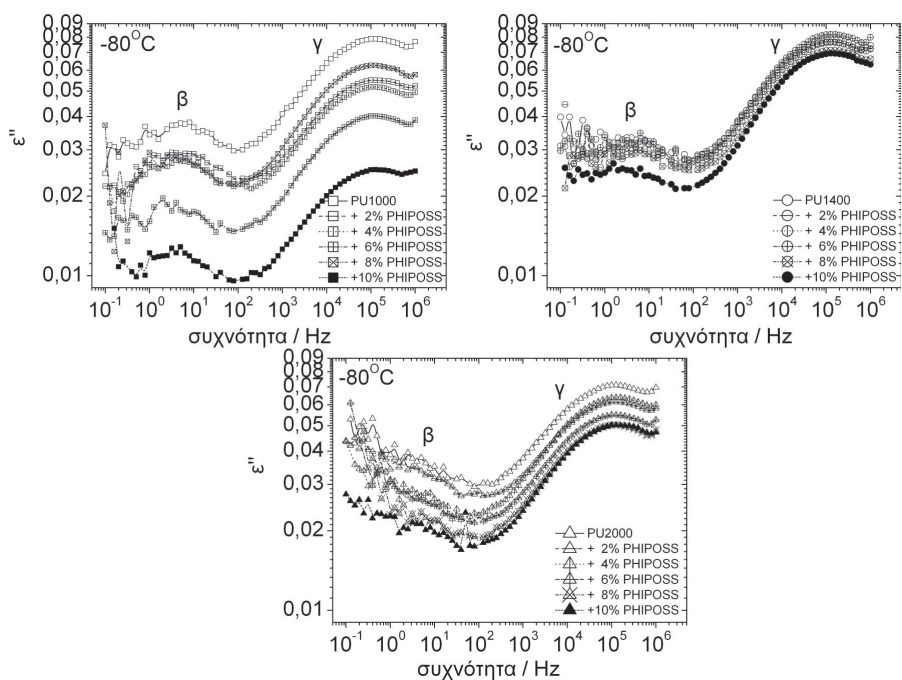
Στο σχήμα 6.11 απεικονίζονται συγκριτικά διαγράμματα φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης στη θερμοκρασία  $-80^\circ\text{C}$  όπου φαίνονται και οι δύο δευτερεύοντες μηχανισμοί που εντοπίζονται στα υλικά μας. Σε συμφωνία με τα θερμορεύματα και τα ισόχρονα διαγράμματα, η προσθήκη νανοσωματιδίων δεν επηρεάζει τον μηχανισμό  $\beta$  όσον αφορά στην κλίμακα χρόνου του. Το ίδιο παρατηρείται και για τον μηχανισμό  $\gamma$ .

Τα φάσματα  $\epsilon''(f)$ , σε όλο το εύρος θερμοκρασιών όπου οι μηχανισμοί ήταν ορατοί, αναλύσαμε με μια διαδικασία προσαρμογής εξισώσεων-μοντέλων στα φάσματα  $\epsilon''$ . Οι δευτερεύοντες μηχανισμοί θεωρούνται, εν γένει, συμμετρικοί και ως εκ τούτου, χρησιμοποιήθηκε ένα άθροισμα δύο όρων Cole-Cole (εξ. (2.17), σελ.27).

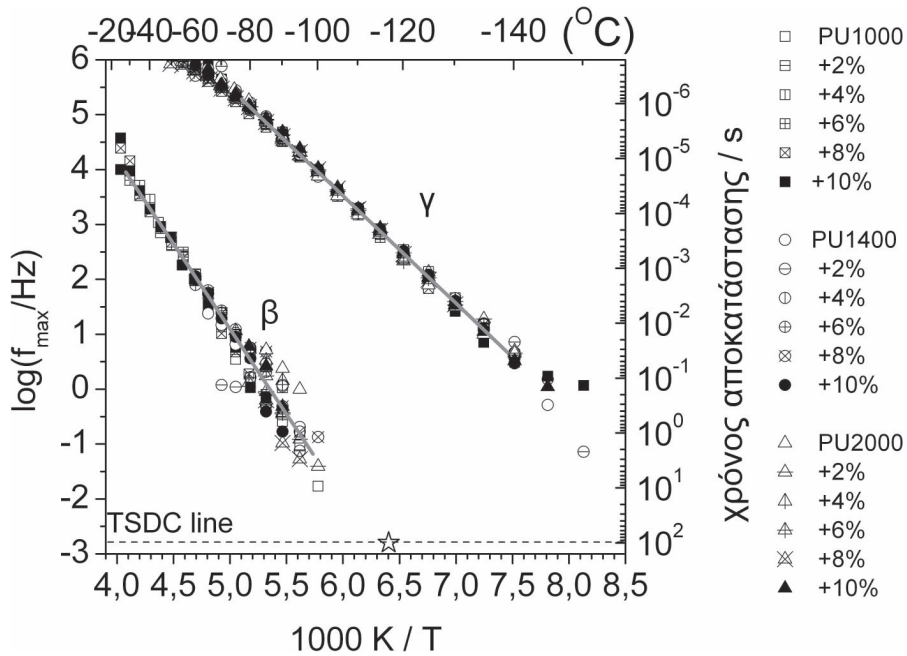
$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad ((2.17))$$

Υπενθυμίζεται πως στην εξίσωση αυτή,  $\epsilon_\infty$  είναι η διηλεκτρική συνάρτηση σε συχνότητες αρκετά υψηλότερες από την συχνότητα μεγίστου του εκάστοτε μηχανισμού,  $\Delta\epsilon$  η συνεισφορά του μηχανισμού στη στατική διηλεκτρική σταθερά του υλικού ή αλλιώς ένταση του μηχανισμού,  $\tau$  ο χρόνος αποκατάστασής του και  $\alpha$  ο παράγοντας διεύρυνσης σε σχέση με ένα μηχανισμό Debye, για τον οποίο  $\alpha_{CC} = 0$ .

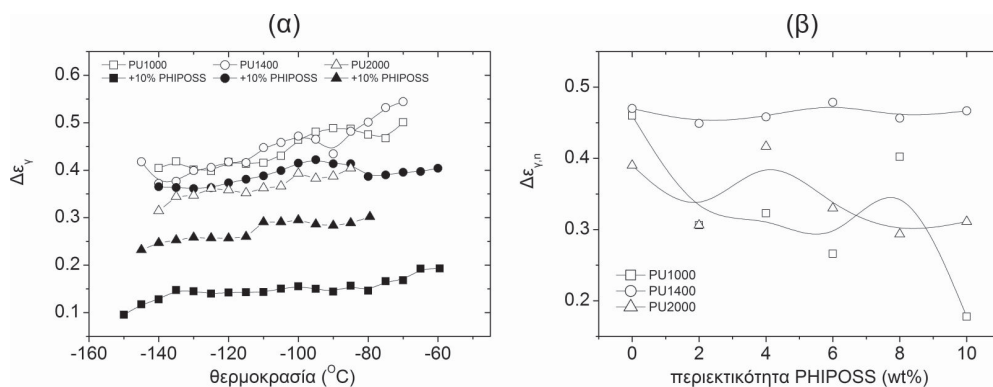




Σχήμα 6.11: Συγκριτικά διαγράμματα φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon''$  για τις μήτρες και όλα τα νανοσύνθετα με PHIPOSS στην περιοχή των δευτερευόντων μηχανισμών.



Σχήμα 6.12: Διάγραμμα Arrhenius για τους δευτερεύοντες μηχανισμούς για τις τρεις μήτρες και τα νανοσύνθετα με rhiposs. Έχει επίσης συμπεριληφθεί στην ισοδύναμη συχνότητα  $f = 1,6 \text{ mHz}$  ένα σημείο που δείχνει τη θέση του μηχανισμού  $\beta$  για όλα τα δοκίμια στα θερμορεύματα. Οι γκριζες γραμμές είναι προσαρμογές της εξίσωσης Arrhenius.



Σχήμα 6.13: (α) Ένταση του μηχανισμού  $\gamma$  για τις μήτρες και τα νανοσύνθετα με τη μέγιστη περιεκτικότητα, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. (β) Ένταση του μηχανισμού  $\gamma$  κανονικοποιημένη στο ποσοστό της πολυουρεθάνης σαν συνάρτηση της περιεκτικότητας σε νανოსωματίδια στους  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

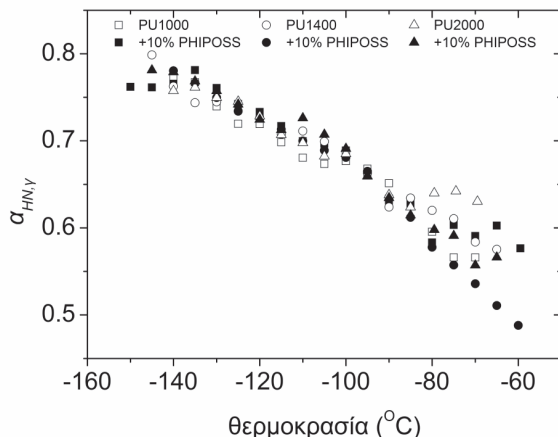
Στις θερμοκρασίες όπου η κορυφή του μηχανισμού  $\beta$  βρισκόταν σε προφανή υπέρθεση με την πλευρά υψηλών συχνοτήτων του  $\alpha$ , στην τελευταία προσαρμοζόταν μια ευθεία στο λογαριθμικό διάγραμμα, του τύπου  $e''(f) = A \cdot f^s$  όπου  $A$  και  $s$  είναι σταθερές προς προσδιορισμό. Με αυτό τον τρόπο προχωρήσαμε σε εξαγωγή αποτελεσμάτων σε όρους κλίμακας χρόνου, μέσω της συχνότητας μεγίστου  $f_{max}$ , μεγέθους μέσω της έντασης  $\Delta \epsilon$  και σχήματος μέσω του συντελεστή διεύρυνσης  $\alpha_{CC}$ .

Θα θέλαμε να επισημάνουμε εκ των προτέρων ότι για τον ασθενή μηχανισμό  $\beta$  ο οποίος υπερκαλύπτεται στις περισσότερες θερμοκρασίες έντονα από τους γειτονικούς του  $\gamma$  και  $\alpha$ , τα αποτελέσματα είναι αρκούντως αξιόπιστα μόνο για την συχνότητα μεγίστου.

Ξεκινώντας με την μελέτη της κλίμακας χρόνου, στο σχήμα 6.12 φαίνεται το διάγραμμα Arrhenius και των δύο μηχανισμών για όλα τα υπό μελέτη δοκίμια. Παρατηρούμε ότι τα ίχνη και των δύο μηχανισμών συμπίπτουν επακριβώς για όλα τα υλικά, σε συμφωνία με όλες τις μέχρι τώρα παρατηρήσεις μας από τα θερμορεύματα και την απευθείας παρατήρηση των συγκριτικών διαγραμμάτων από τη διηλεκτρική φασματοσκοπία. Η απόκλιση ορισμένων σημείων θεωρούμε ότι προκύπτει από συστηματικό σφάλμα στη διαδικασία προσαρμογής. Για τον μηχανισμό  $\beta$  παρατηρούμε καλή σύμπτωση των αποτελεσμάτων της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας με τα θερμορεύματα. Από το διάγραμμα προκύπτει επίσης ότι η θερμοκρασία της κορυφής θερμορευμάτων του  $\gamma$  βρίσκεται κάτω από όριο θερμοκρασιών της διάταξης.

Επειδή προκύπτει ταύτιση των μηχανισμών, προκειμένου να υπολογίσουμε την ενέργεια ενεργοποίησης αυτών, προσαρμόσαμε την εξίσωση Arrhenius συνολικά σε όλα τα σημεία για κάθε έναν από αυτούς. Με αυτό τον τρόπο προέκυψε για τον προεχθετικό παράγοντα του μηχανισμού  $\gamma$  η τιμή  $\log(f_{0,\gamma}/\text{Hz}) = 15.3 \pm 0.1$  και για την ενέργεια ενεργοποίησης  $E_{act,\gamma} = 0,39 \pm 0.01$  eV. Οι τιμές αυτές είναι σε καλή συμφωνία με αυτές που έχουν μετρηθεί στο παρελθόν [187, 211, 212]. Οι αντίστοιχες τιμές για τον μηχανισμό  $\beta$  είναι  $\log(f_{0,\beta}/\text{Hz}) = 16.6 \pm 0.3$  και  $E_{act,\beta} = 0,62 \pm 0.01$  eV που βρίσκεται αρκετά κοντά στην τιμή 0,66 eV που έχει μετρήσει ο Γεωργούσης [213] σε ημιδιαπλεκόμενα πολυμερικά δίκτυα πολυκυανικού εστέρα - πολυουρεθάνης.

Σχετικά με την ένταση και τη διεύρυνση των μηχανισμών, μόνο τα αποτελέσματα που αφορούν στον μηχανισμό  $\gamma$  κρίθηκαν αξιόπιστα και θα αξιολογηθούν περαιτέρω.



Σχήμα 6.14: Παράγοντας διεύρυνσης  $\alpha_{HN}$  για τον μηχανισμό  $\gamma$  των μητρών και των νανοσυνθέτων με τη μέγιστη περιεκτικότητα σε νανοσωματίδια.

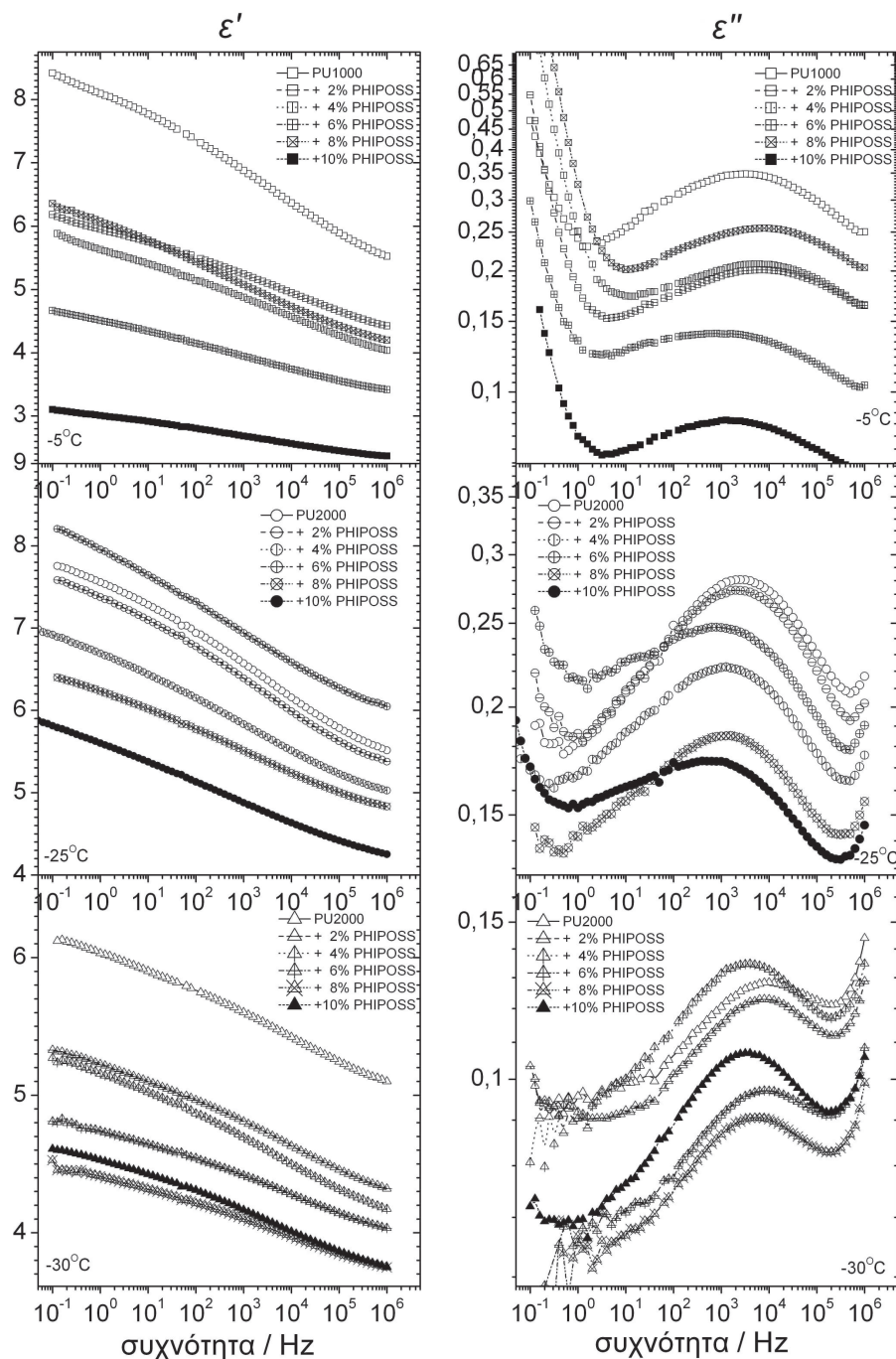
Στο σχήμα 6.13(α) φαίνεται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ελαφρά και η ένταση του μηχανισμού, τόσο στις μήτρες όσο και στα νανοσύνθετα, πιθανότατα ως αποτέλεσμα της απελευθέρωσης περιορισμών στην κίνηση των μεθυλενίων με την αύξηση της θερμοκρασίας. Από το σχήμα 6.13(β) προκύπτει σημαντική μείωση της ισχύος του μηχανισμού με την προσθήκη νανοσωματιδίων στη μήτρα PU1000, ενώ κάτι τέτοιο δεν μπορεί να στοιχειοθετηθεί για τις άλλες δύο μήτρες. Έχουμε ήδη επισημάνει την επίδραση που αναμένεται να έχει το πορώδες στις εντάσεις των μηχανισμών. Από τις μετρήσεις μικροσκοπίας έχουμε παρατηρήσει ποιοτικά την αύξησή του με την προσθήκη POSS και εικάζουμε ότι αυτή είναι η κύρια αιτία της μείωσης της έντασης του μηχανισμού. Θα ήταν ενδιαφέρον σε μελλοντική δουλειά να γίνουν μετρήσεις πυκνότητας για την επιβεβαίωση του ισχυρισμού.

Κλείνοντας τη συζήτηση σχετικά με τους δευτερεύοντες μηχανισμούς των νανοσυνθέτων θα θέλαμε να σχολιάσουμε και την εξάρτηση του εύρους του από τη θερμοκρασία. Όπως προκύπτει από το σχήμα 6.14, ο παράγοντας εύρους  $\alpha_{HN}$  του μηχανισμού  $\gamma$  φαίνεται να μειώνεται σημαντικά και συστηματικά (“στένεμα” του μηχανισμού) με την αύξηση της θερμοκρασίας, υποδηλώνοντας ομογενοποίηση του περιβάλλοντος των μεθυλενίων των μαλακών τμημάτων.

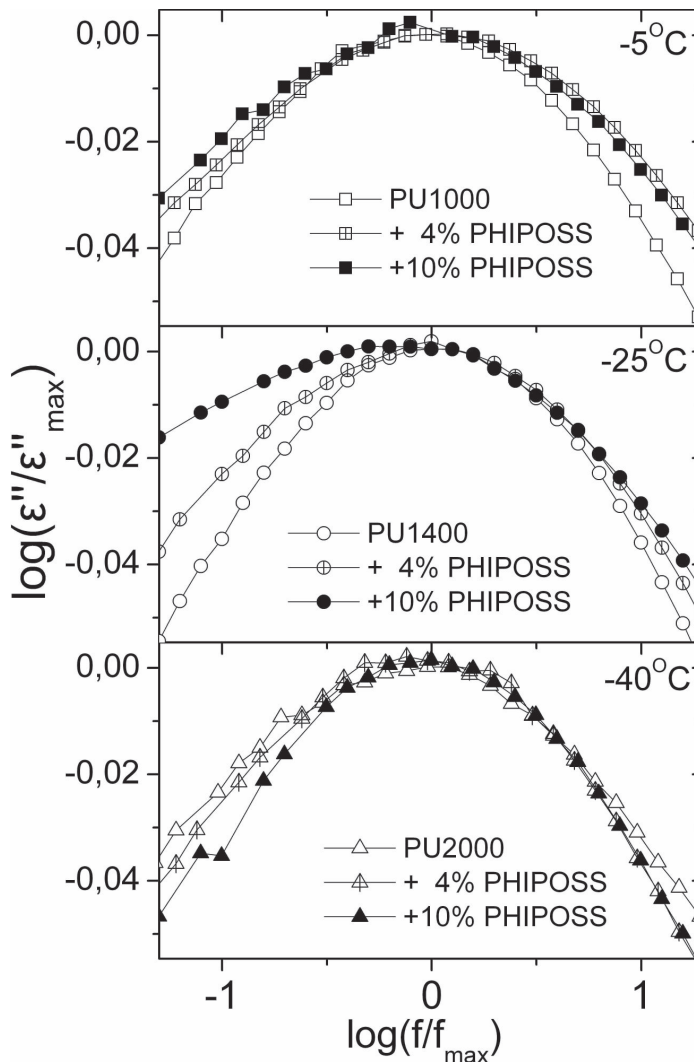
### Δυναμική υαλώδης μετάβαση

Περνάμε τώρα στην μελέτη της υαλώδους μετάβασης, όπως αυτή παρατηρήθηκε από τη δυναμική μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Όπως και με τους δευτερεύοντες μηχανισμούς, πρώτα θα προσπαθήσουμε να εξάγουμε κατά το δυνατόν περισσότερη πληροφορία από τα πρωτογενή δεδομένα και κατόπιν θα προχωρήσουμε σε ποσοτικοποίηση των παρατηρήσεων μέσω μιας διαδικασίας προσαρμογής μοντέλων.

Στο σχήμα 6.15 παρουσιάζονται, για λόγους πληρότητας, συγκριτικά φάσματα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης σε μια επιλεγμένη κατά μήτρα θερμοκρασία στην οποία είναι παρατηρήσιμοι και οι δύο μηχανισμοί  $\alpha$  και  $\alpha'$ . Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι με την προσθήκη νανοσωματιδίων οι κορυφές του φανταστικού μέρους που αντιστοιχούν στη δυναμική υαλώδη μετάβαση (μηχανισμός  $\alpha$ )



Σχήμα 6.15: Ισόθερμα φάσματα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τις μήτρες και τα νανοσύνθετα με PHiPOSS.



Σχήμα 6.16: Ανηγμένα διαγράμματα φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\varepsilon''$  για τις μήτρες και επιλεγμένα νανοσύνθετα σε επιλεγμένες κατά σειρά θερμοκρασίες που φαίνονται στα αντίστοιχα διαγράμματα.

και τα αντίστοιχα βήματα στα φάσματα πραγματικού μέρους μετατοπίζονται προς χαμηλότερες συχνότητες. Αυτό υποδεικνύει καθυστέρηση στη δυναμική, σε συμφωνία με όλες τις προηγούμενες παρατηρήσεις μας σχετικά με τη θερμοκρασία ναλδούς μετάβασης. Η ισχυρή αλληλεπικάλυψη του  $\alpha$  με τον  $\alpha'$  μας αποτρέπει σε αυτή τη φάση από οποιαδήποτε σχόλια σχετικά με τη δυναμική του δεύτερου.

Σχετικά με την ένταση των μηχανισμών παρατηρείται μια πτωτική τάση με την προσθήκη νανοσωματιδίων, την οποία έχουμε σχολιάσει κατά την επισκόπηση των ισόχρονων διαγραμμάτων. Μια πιο συστηματική ποσοτικοποίηση θα παρουσιαστεί αργότερα στο ίδιο κεφάλαιο μετά από διαδικασία προσαρμογής μοντέλων.

Προκειμένου να εκτιμήσουμε, σε μια προσέγγιση “λιγότερης ανάλυσης” την επίδραση των νανοσωματιδίων στο σχήμα των μηχανισμών, δηλαδή την κατανομή των

χρόνων αποκατάστασης, προχωρήσαμε στην κατασκευή ανηγμένων διαγραμμάτων φανταστικού μέρους. Σε αυτή την απεικόνιση, οι μηχανισμοί ανάγονται στο ίδιο μέγιστο και είναι δυνατή η ποιοτική παρατήρηση μεταβολών στο εύρος τους [213]. Τα ανηγμένα διαγράμματα απεικονίζουν τον λόγο  $\frac{\varepsilon''(f)}{\varepsilon''(f_{max})}$  έναντι του  $\frac{f}{f_{max}}$ , όπου  $f_{max}$  είναι η συχνότητα μεγίστου του μηχανισμού. Τα ανηγμένα διαγράμματα για επιλεγμένα δοκίμια εμφανίζονται στο σχήμα 6.16. Για τις σειρές με μήτρες PU1000 και PU1400 παρατηρείται μία διεύρυνση του μηχανισμού  $\alpha$  αποδιδόμενη σε μεγαλύτερη ετερογένεια των άμορφων περιοχών που τον αποδίδουν, δηλαδή σε μεγαλύτερη ανάμειξη σκληρών τμημάτων στις μαλακές περιοχές. Αντίστοιχη διεύρυνση δεν παρατηρείται στη σειρά με μήτρα PU2000. Οι παρατηρήσεις αυτές είναι συμβατές με τα όσα παρατηρήθηκαν για τη διεύρυνση του βήματος της υαλώδους μετάβασης στη θερμομετρία με διαμόρφωση θερμοκρασίας.

**Ανάλυση** Προκειμένου να εξαγάγουμε ποσοτικά συμπεράσματα σχετικά με τη συμπεριφορά της δυναμικής υαλώδους μετάβασης, όσον αφορά στην κλίμακα χρόνου και την ισχύ, προχωρήσαμε σε ανάλυση των φασμάτων του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς στην περιοχή των μηχανισμών  $\alpha$  και  $\alpha'$ . Ακολουθώντας την γενική πρακτική, προχωρήσαμε σε προσαρμογή των μοντέλων που περιγράφηκαν αναλυτικά στην παράγραφο 2.1.3. Όπως ήδη αναφέραμε, ο συνεργασιακός μηχανισμός  $\alpha$  έχειδειχθεί ότι ακολουθεί με τη συχνότητα συμπεριφορά Havriliak-Negami [59] και, αν ευσταθεί η υπόθεσή μας ότι ο  $\alpha'$  σχετίζεται με συνεργασιακές κινήσεις τμήματος του πολυμερούς, το ίδιο θα πρέπει να ισχύει και για αυτόν. Επιπλέον, τουλάχιστον στις υψηλότερες θερμοκρασίες και η συνδυασμένη συνεισφορά MWS και αγωγιμότητας θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν ως μία ευθεία στο λογαριθμικό διάγραμμα. Τα προηγούμενα θα απαιτούσαν τον προσδιορισμό 10 παραμέτρων. Ωστόσο η ισχυρή επικάλυψη των μηχανισμών  $\alpha$  και  $\alpha'$  μεταξύ τους, με τον παρακείμενο  $\beta$  καθώς και με τη συνεισφορά της αγωγιμότητας, οδήγησαν τον αλγόριθμο της προσαρμογής σε απόκλιση ή σε μη επαναλήψιμη συμπεριφορά, δηλαδή μικρή αλλαγή των αρχικών τιμών οδηγούσε σε σημαντικές διαφορές στις τιμές των παραμέτρων. Γιαυτό το λόγο, έγιναν οι εξής συμβιβασμοί:

- Στον μηχανισμό  $\alpha'$  προσαρμόστηκε σε κάθε περίπτωση η συμμετρική εξίσωση Cole-Cole (2.17).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \left(i\frac{f}{f_0}\right)^{1-\alpha_{CC}}}$$

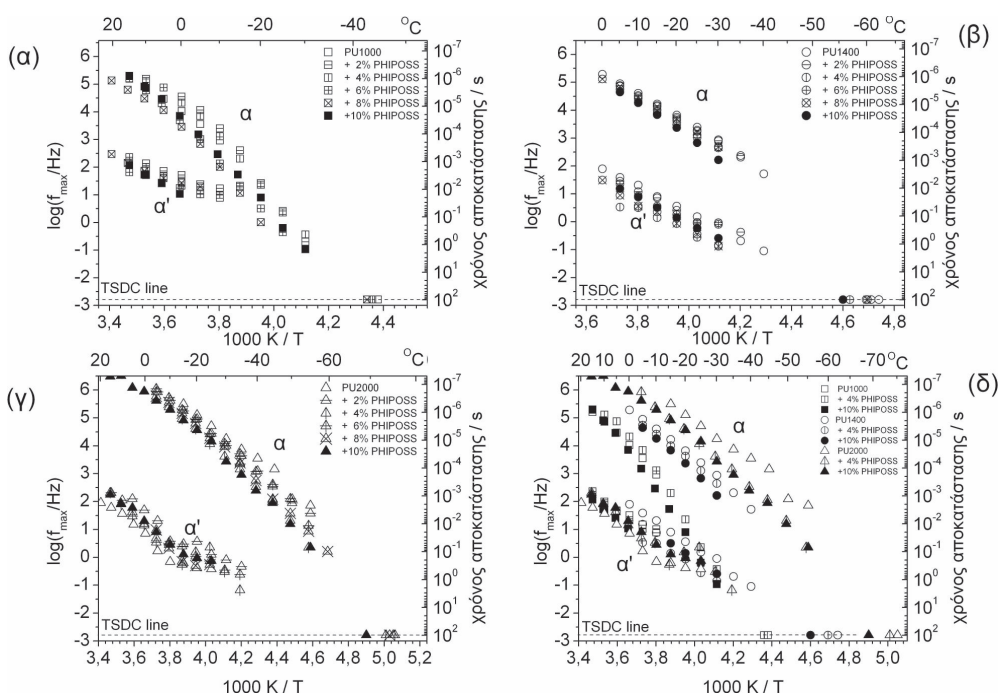
Επιπλέον, ο παράγοντας εύρους της,  $\alpha_{CC}$ , προσδιορίστηκε στα φάσματα των λίγων (2 ή 3) θερμοκρασιών όπου αυτό ήταν εφικτό και αξιόπιστο, και “κλειδώθηκε” στο μέσο όρο των τιμών που προέκυψαν.

- Στον μηχανισμό  $\alpha$  ελήφθη υπ' όψιν η ασυμμετρία με προσαρμογή της εξίσωσης Havriliak Negami (2.20)

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{\left(1 + \left(i\frac{f}{f_0}\right)^{1-\alpha_{HN}}\right)_{HN}^{\beta}}$$

όπου αυτό ήταν εφικτό, ήτοι στη σειρά με μήτρα την πολυουρεθάνη PU1400<sup>1</sup>. Στις

<sup>1</sup> Λόγω αυτού, ο προσεκτικός αναγνώστης θα διαπιστώσει μικρές διαφορές ανάμεσα στα αποτελέσματα της μήτρας PU1400 σε αυτού του κεφαλαίου και του προηγούμενου, όπου προσαρμόστηκε και στον  $\alpha$  της PU1400 η Cole-Cole. Εδώ, επειδή η σύγκριση κάθε μήτρας γίνεται με τα νανοσύνθετά της κρίναμε σκόπιμο να παρουσιάσουμε την ανάλυση με τους λιγότερους συμβιβασμούς.



Σχήμα 6.17: Διαγράμματα Arrhenius για τις τρεις σειρές δοκιμών. (α) PU1000, (β) PU1400, (γ) PU 2000. Στο (δ) απεικονίζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα των τριών μητρών και των νανοσύνθετων με 4 wt% και 10 wt% PHIPOSS.

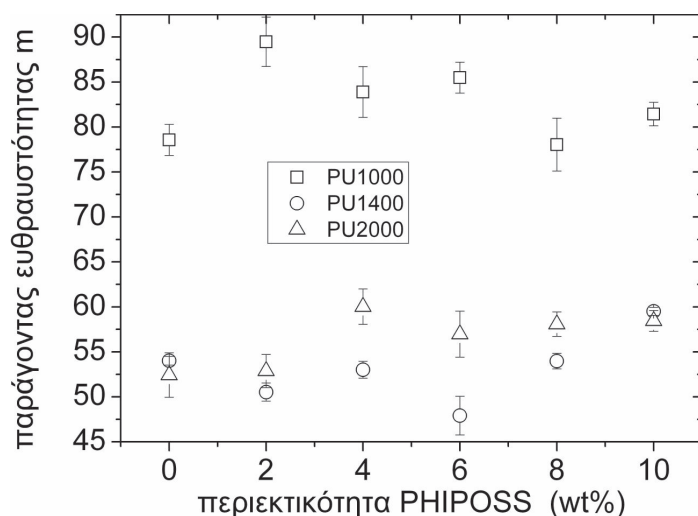
άλλες δύο σειρές προσαρμόστηκε η εξίσωση Cole-Cole. Επιπλέον, ακόμα και στη σειρά PU1400, ο εκθέτης ασυμμετρίας  $\beta_{HN}$  προσδιορίστηκε για κάθε υλικό σε μια θερμοκρασία όπου οι συνθήκες ήταν καλές για την προσαρμογή, και “κλειδώθηκε” σε αυτή την τιμή.

- Στη συνδυασμένη συνεισφορά της αγωγιμότητας και του μηχανισμού MWS προσαρμόστηκε μία ευθεία στο λογαριθμικό διάγραμμα, της μορφής  $\epsilon'' = A \cdot f^s$ . Ο εκθέτης  $s$  προσδιορίστηκε σε μια μεγάλη θερμοκρασία όπου βρισκόταν σε ικανή απόσταση από τους μηχανισμούς  $\alpha$  και  $\alpha'$  και “κλειδώθηκε” σε αυτή την τιμή.

Από την ως άνω διαδικασία εξήχθησαν ποσοτικά αποτελέσματα για την κλίμακα χρόνου των μηχανισμών  $\alpha$  και  $\alpha'$  σε όρους συχνότητας μεγίστου  $f_{max}$  όπως προέκυψε από την εξίσωση(2.21), για την διηλεκτρική ισχύ τους σε όρους  $\Delta\epsilon$  και για το σχήμα τους με όρους παράγοντα εύρους  $\alpha_{CC}$  ή  $\alpha_{HN}$ . Με αυτή τη σειρά θα παρουσιαστούν στη συνέχεια.

**Κλίμακα χρόνου** Στο σχήμα 6.17 απεικονίζονται τα διαγράμματα Arrhenius, όπως προέκυψαν από τη διαδικασία της προσαρμογής. Σε συμφωνία με όλες τις προηγούμενες παρατηρήσεις, όπως προκύπτει από το πεδίο (δ), η κινητική του μηχανισμού  $\alpha$  εξαρτάται κυρίως από το μήκος των τμημάτων. Έτσι, τα υλικά των οποίων τα τμήματα είναι μικρότερα να έχουν σαφώς αργότερη δυναμική. Όπως φαίνεται στο πεδίο (δ) και πιο αναλυτικά στα πεδία (α-γ), πραιτέρω μικρότερη, αλλά σχετικά συστηματική μείωση της συχνότητας μεγίστου των μηχανισμών παρατηρείται με την προσθήκη νανοσωματιδίων.





Σχήμα 6.18: Παράγοντας ευθραυστότητας  $m$  ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε νανοσωματίδια.

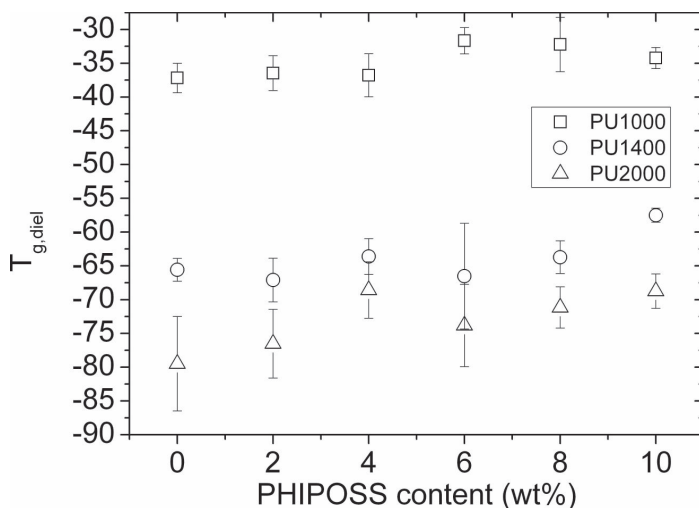
Τα αποτελέσματα της σχέσης κλίμακας χρόνου - θερμοκρασίας που απεικονίζονται στο σχήμα 6.17 αναλύθηκαν περαιτέρω με προσαρμογή της εξίσωσης Vogel-Tammann-Fulcher στην τροποποιημένη της μορφή, όπως προτάθηκε από τον Angell (εξίσωση (1.5))

$$f = f_0 \cdot e^{-\frac{DT_0}{T-T_0}}$$

η οποία είναι χαρακτηριστική των συνεργασιακών μηχανισμών. Σε αυτήν, οι προς προσδιορισμό, ανεξάρτητες από τη θερμοκρασία, σταθερές είναι ο προεχθετικός παράγοντας  $f_0$  (συχνότητα ταλαντώσεων πλέγματος), ο παράγοντας  $D$  που σχετίζεται με την ευθραυστότητα και η θερμοκρασία Vogel  $T_0$ . Ακολουθώντας την κοινή πρακτική προκειμένου να μειώσουμε τις σταθερές προς προσδιορισμό, κρατήσαμε τον προεχθετικό παράγοντα στην σταθερή τιμή  $f_0 = 10^{13}$  Hz [59, 214, 215]. Οι τιμές που προέκυψαν για τον παράγοντα  $D$  και τη θερμοκρασία Vogel  $T_0$  είναι ρεαλιστικές, με την  $T_0$  να βρίσκεται κάτω από την θερμιδομετρική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης περί τους 40 K για τη σειρά με μήτρα PU1000 και περί τους 65K για τις σειρές με μήτρες PU1400 και PU2000.

Από τον δείκτη σθένους  $D$  υπολογίσαμε την παράμετρο ευθραυστότητας  $m$  μέσω της σχέσης (1.7), ενώ τις τιμές που προέκυψαν απεικονίσαμε στο σχήμα 6.18. Τα αποτελέσματα διαφέρουν σημαντικά από τις τιμές που υπολογίσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο όπου για όλες τις μήτρες προέκυψαν τιμές στην περιοχή 63–68, βασισμένες στα ίχνη του μηχανισμού όπως προέκυψαν από την προσέγγιση των διηλεκτρικών χαρτών. Παρόλα αυτά και εδώ φαίνεται ότι η σειρά PU1000 έχει μεγαλύτερη ευθραυστότητα σε σχέση με τις άλλες δύο μήτρες που έχουν παρόμοιες τιμές. Αυτό είναι ενδεικτικό ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των τμημάτων των αλυσίδων με μικρά εναλλασσόμενα τμήματα.

Η τομή της προεχβολής των προσαρμοσμένων καμπυλών VTF με την ευθεία στον ισοδύναμο χρόνο  $\tau = 100$ s δίνει ένα μέτρο της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, την λεγόμενη διηλεκτρική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_{g,die}$ . Οι τιμές που προέκυψαν απεικονίζονται στο σχήμα 6.19. Οι τιμές αυτές είναι σε καλή συμφωνία με τη θερμιδομετρική  $T_g$  και με τη θέση της κορυφής θερμορευμάτων  $T_\alpha$  για τις σειρές των PU1400 και PU2000 ενώ αποκλίνουν κατά περίπου 10K για την σειρά της PU1000.



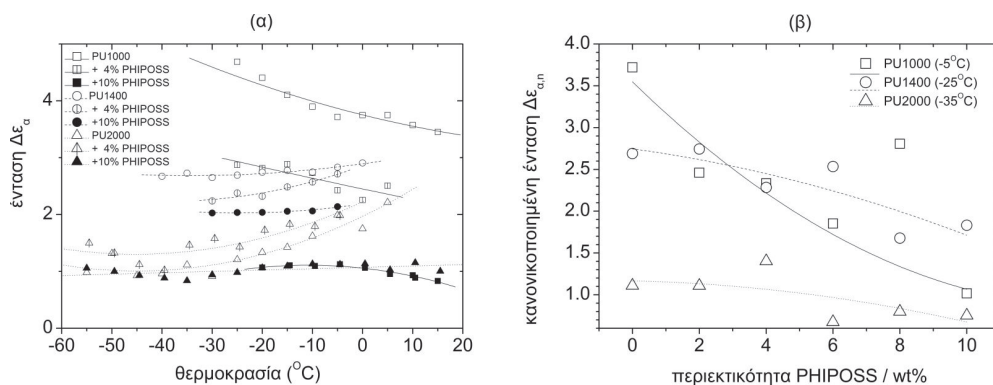
Σχήμα 6.19: Διηλεκτρική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για τις μήτρες και τα νανοσύνθετα με PHIPOSS.

Σε κάθε περίπτωση, η τάση ελαφράς ανόδου της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης με προσθήκη νανοσωματιδίων επιβεβαιώνεται.

Η ιδιάζουσα συμπεριφορά του μηχανισμού  $\alpha$  της PU1000 σε σχέση με τις άλλες δύο σειρές (σημαντική διαφορά στα μεγέθη  $T_g - T_0$  και  $m$  και η εξ αυτών προκύπτουσα διαφορά στην  $T_{g,diel}$ ) πιθανότατα προκύπτει από συστηματική αλλοίωση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής λόγω της σημαντικά μεγαλύτερης γειτνίασης του  $\alpha$  με τον  $\alpha'$ . Θα θέλαμε να επισημάνουμε ότι αυτή η απόκλιση δεν παρατηρήθηκε στη μέθοδο χάραξης του Arrhenius με διηλεκτρικούς χάρτες (παράγραφος 5.2.2) όπου ωστόσο οι τιμές της  $T_{g,diel}$  προέκυπταν συστηματικά 10 K πάνω από την  $T_g$  όπως προέκυψε από την θερμιδομετρία με διαμόρφωση θερμοκρασίας.

Σχετικά με την δυναμική του  $\alpha'$  θα θέλαμε να παρατηρήσουμε ότι για όλα τα δοκίμια η θέση του στο Arrhenius προκύπτει στην ίδια περίπου περιοχή. Η απροσδιοριστία που προκύπτει από την αλληλεπικάλυψη της κορυφής του με αυτήν του  $\alpha$ , μας αποτρέπει από οποιαδήποτε περαιτέρω σύγκριση μεταξύ των δοκιμίων, μένοντας στα όσα έχουμε αναφέρει για αυτόν στο κεφάλαιο 5.

**Ένταση** Η εξάρτηση της ισχύος του μηχανισμού  $\alpha$  από τη θερμοκρασία απεικονίζεται στο σχήμα 6.20(α) για τις μήτρες και για επιλεγμένα νανοσύνθετα. Παρατηρούμε ότι η εξάρτηση της ισχύος από τη θερμοκρασία για τις μήτρες, ακολουθείται για τα αντίστοιχα νανοσύνθετά τους, δηλαδή, τα νανοσύνθετα της μήτρας PU1000 φαίνεται να έχουν φθίνουσα συμπεριφορά, της PU1400 περίπου σταθερή, ή με ασθενή αύξηση. Η PU2000 και το νανοσύνθετό της με 4 wt% αύξουσα συμπεριφορά, ενώ το νανοσύνθετο με 10 wt% PHIPOSS, σταθερή. Μια εξήγηση αυτών των τάσεων είχαμε δώσει στην παράγραφο 5.2.2. Εκεί είχαμε αποδώσει την αύξηση της έντασης για την PU2000 είτε στην άρση περιορισμών που προκύπτουν από φυσικούς σταυροδεσμούς, είτε στη σταδιακή διάλυση του άκαμπτου άμορφου στρώματος γύρω από τους κρυσταλλίτες με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η παρατήρηση ότι το νανοσύνθετο της PU2000 με 10 wt% PHIPOSS δεν εμφανίζει αύξηση ενισχύει την εξήγησή μας καθώς παρουσιάζει ασθενή ή καθόλου κρυσταλλικότητα. Φαίνεται ως εκ τούτου ότι η άρση των περιορισμών από τα σκληρά



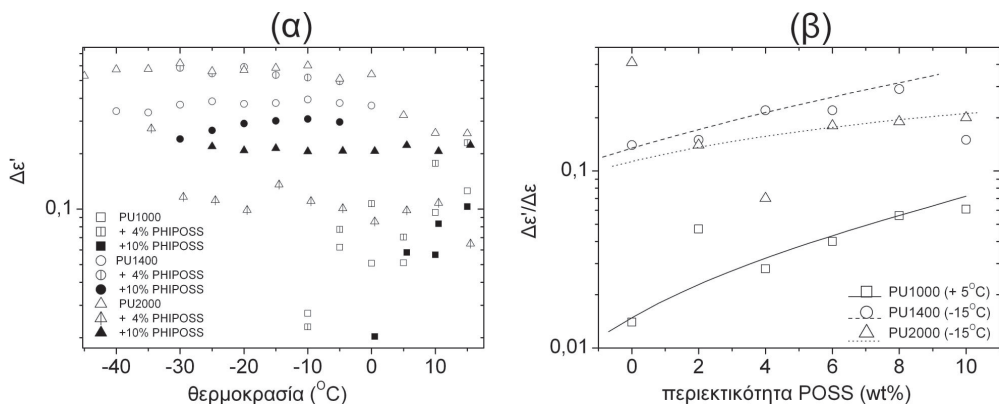
Σχήμα 6.20: (α) Εξέλιξη της έντασης του μηχανισμού  $\alpha$  με τη θερμοκρασία, για τις μήτρες και τα νανოსύνθετα με 4 wt% και 10 wt% PHIPOSS. (β) Ένταση του μηχανισμού  $\alpha$  κανονικοποιημένη στο κλάσμα μάζας της πολυουρεθάνης. Οι γραμμές σε κάθε περίπτωση είναι προσαρμογές παραβολής, χωρίς φυσικό νόημα, για να οδηγήσουν το μάτι.

συσσωματώματα δεν είναι σημαντική για την εξέλιξη της έντασης των μηχανισμών.

Σε συμφωνία με τα θερμογράμματα και τις ποιοτικές παρατηρήσεις των προηγούμενων παραγράφων, αλλά σε ενδιαφέρουσα ασυμφωνία με τη θερμοδομετρία με διαμόρφωση θερμοκρασίας, η ένταση του μηχανισμού μειώνεται, και μάλιστα ισχυρά, με την προσθήκη νανοσωματιδίων στα νανοσύνθετα με μήτρα PU1000. Η παρατήρηση των υλικών σε προκαταρκτικά στάδια των μορφολογικών τεχνικών, υπέδειξε ότι τα υλικά είναι πορώδη και μάλιστα για τα υλικά με μήτρα PU1000 το πορώδες αυξανόταν με την προσθήκη νανοσωματιδίων. Επομένως μόνο μετά από μέτρηση του πορώδους των υλικών μπορούν να γίνουν οι κατάλληλες κανονικοποιήσεις για την εκτίμηση της πραγματικής συνεισφοράς των νανοσωματιδίων στην ένταση των μηχανισμών. Μείωση παρατηρείται και στην ένταση του μηχανισμού  $\alpha$  με την προσθήκη νανοσωματιδίων και στις άλλες δύο σειρές αλλά συστηματικά μικρότερη με την αύξηση του μοριακού βάρους των τμημάτων. Θα θέλαμε να το απεικονίσουμε αυτό στο σχήμα 6.20(β) όπου φαίνεται η κανονικοποιημένη ισχύς των μηχανισμών σαν συνάρτηση της περιεκτικότητας σε νανοσωματίδια. Η μείωση είναι μεγαλύτερη αναλογικά σε σχέση με αυτήν που αναμένουμε λόγω της αντικατάστασης μέρους του υλικού από νανοσωματίδια. Η περαιτέρω μείωση μπορεί να οφείλεται είτε σε αύξηση του πορώδους, είτε σε ακινητοποίηση πολυμερούς γύρω από τα νανοσωματίδια (ακινητοποιημένο άμορφο κλάσμα), είτε, τέλος, στην αλλαγή του βαθμού διαχωρισμού που προβλέπεται να αλλάζει την ισχύ των μηχανισμών [213].

Η ένταση του μηχανισμού  $\alpha'$  του στρώματος με τροποποιημένη δυναμική κοντά σε σκληρές δομές, κρυσταλλίτες ή νανοσωματίδια, φαίνεται να έχει παρατηρήσιμη εξάρτηση από τη θερμοκρασία μόνο για τα υλικά με μήτρα PU1000 όπου παρατηρείται αύξηση (σχήμα 6.21(α)). Αυτό είναι σε ασυμφωνία με τα αποτελέσματα για τον  $\alpha'$  του τροποποιημένου στρώματος σε νανοσύνθετα ο οποίος αναμένεται να φθίνει ελαφρά με τη θερμοκρασία [32]. Μία πιθανή εξήγηση για την αύξουσα συμπεριφορά εδώ, θα μπορούσε να είναι μικρή μεταβολή της μικρομορφολογίας που δημιουργεί περισσότερες διεπιφάνειες. Η συμπεριφορά των νανοσύνθετων προσομοιάζει, εν γένει, αυτή της μήτρας τους με την εξαίρεση της PU2000+10 wt% PHIPOSS στο οποίο δεν φαίνεται απότομη μείωση κατά την τήξη εφόσον το υλικό δεν είναι κρυσταλλικό.

Η απεικόνιση της έντασης του μηχανισμού σαν συνάρτηση της περιεκτικότητας σε



Σχήμα 6.21: (α) εξάρτηση της έντασης του μηχανισμού  $\alpha'$  από τη θερμοκρασία για τις μήτρες και επιλεγμένα νανοσύνθετα. (β) Εξάρτηση του λόγου εντάσεων των μηχανισμών  $\alpha'$  και  $\alpha$  από την περιεκτικότητα PFIPOSS. Οι γραμμές είναι οδηγίες για το μάτι.

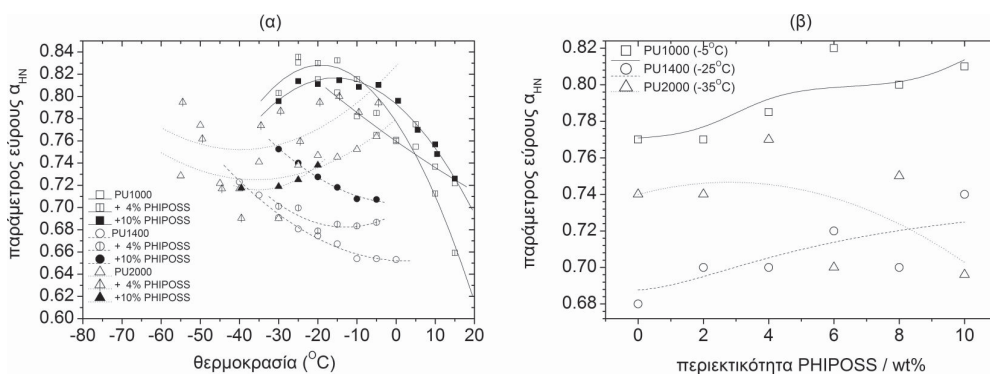
PFIPOSS θα αντιμετώπιζε την απροσδιοριστία λόγω πορώδους που έχουμε ήδη επισημάνει. Το πορώδες ωστόσο δεν αναμένεται να επηρεάζει το λόγο εντάσεων  $\frac{\Delta \varepsilon'}{\Delta \varepsilon}$  του μηχανισμού  $\alpha'$  έναντι του  $\alpha$ . Αυτόν τον λόγο απεικονίσαμε στο σχήμα 6.21 (β) για επιλεγμένες ανά μήτρα θερμοκρασίες. Για όλες τις σειρές προκύπτει ασθενής αύξηση αυτού του λόγου με την προσθήκη νανοσωματιδίων. Αυτό υποδεικνύει αύξηση του τροποποιημένου στρώματος σε βάρος της μαλακής φάσης μακριά από δομές. Στην παρούσα φάση δεν μπορούμε να διακρίνουμε αν οφείλεται σε αύξηση των διεπιφανειών της μαλακής φάσης με τις σκληρές δομές ή με τα νανοσωματίδια.

**Σχήμα** Η παράμετρος  $\alpha_{CC}$  που εκφράζει τη διεύρυνση του μηχανισμού, σε σύγκριση με τον μηχανισμό Debye (όπου  $\alpha_{CC} = 0$ ) απεικονίζεται στο σχήμα 6.22(α) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, για επιλεγμένα δοκίμια. Με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται πτωτική τάση, δηλαδή ελάττωση της διεύρυνσης σε σύγκριση με τον μηχανισμό Debye, για τα υλικά με μήτρες PU1000 και PU2000, υποδεικνύοντας ομογενοποίηση του υλικού. Το αντίθετο φαινόμενο παρατηρείται για τα υλικά μήτρες PU2000, γεγονός που αντικατοπτρίζει την πιο πολύπλοκη δομή τους. Επιπλέον ο μηχανισμός  $\alpha$  φαίνεται να είναι συστηματικά πιο ευρύς για τα υλικά μήτρες PU1000 έναντι αυτών με μήτρα PU1400 αντικατοπτρίζοντας το μεγαλύτερο βαθμό ανάμειξης στα πρώτα.

Η προσθήκη των νανοσωματιδίων φαίνεται να επηρεάζει το εύρος του μηχανισμού, σε συμφωνία με τις ανηγμένες απεικονίσεις  $\varepsilon''$  του σχήματος 6.16. Θα θέλαμε να το δείξουμε αυτό στο σχήμα 6.22(β) όπου έχουμε απεικονίσει τον παράγοντα διεύρυνσης  $\alpha_{CC}$  σαν συνάρτηση της περιεκτικότητας σε νανοσωματίδια σε επιλεγμένες ανά σειρά θερμοκρασίες. Η τάση της αύξησης είναι εμφανής στις σειρές με μήτρα PU1000 και PU1400, ενώ για τα υλικά μήτρες PU2000 παρατηρείται μόνο μία ασαφής πτωτική τάση. Η διεύρυνση αυτή υποδεικνύει μείωση του βαθμού διαχωρισμού μικροφάσεων με την προσθήκη νανοσωματιδίων.

### Μηχανισμός Maxwell Wagner Sillars

Προκειμένου να εξαγάγουμε πληροφορία σχετικά με τα φαινόμενα που σχετίζονται με τη διεπιφανειακή πόλωση Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) χρησιμοποιήσαμε τον φορ-



Σχήμα 6.22: (α) Παράμετρος διεύρυνσης  $\alpha$  για τις μήτρες και επιλεγμένα νανοσύνθετα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. (β) Παράμετρος διεύρυνσης για τις μήτρες και τα νανοσύνθετα, σαν συνάρτηση της περιεκτικότητας σε PHIPOSS στις θερμοκρασίες που φαίνονται στο υπόμνημα. Οι γραμμές, σε κάθε περίπτωση, είναι οδηγοί για το μάτι.

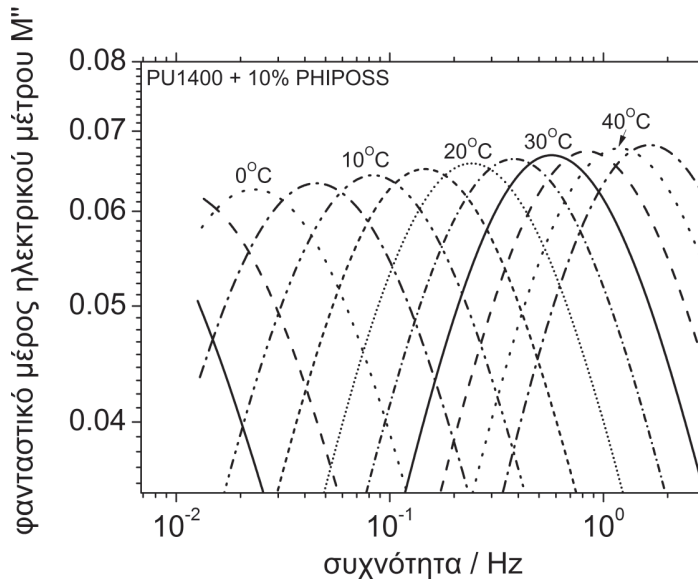
μαλισμό του ηλεκτρικού μέτρου  $M^* = 1/\epsilon^*$ . Ο φορμαλισμός αυτός είναι κατάλληλος για τη μελέτη τέτοιου είδους φαινομένων καθώς σε αυτόν καταστέλλεται η συνεισφορά της αγωγιμότητας που υπερκαλύπτει τις κορυφές MWS στα φάσματα  $\epsilon''$  [164–166, 189]. Στα φάσματα φανταστικού μέρους  $M''$  του ηλεκτρικού μέτρου ο μηχανισμός MWS φαίνεται ως οξεία κορυφή, ενίοτε συνοδευόμενος και από την κορυφή της αποκατάστασης αγωγιμότητας που εμφανίζεται περί τη συχνότητα όπου η αγωγιμότητα αλλάζει συμπεριφορά και από ανεξάρτητη της συχνότητας για χαμηλές τιμές της τελευταίας, τρέπεται σε εξαρτώμενη από αυτήν [189]. Τυπικές καμπύλες ηλεκτρικού μέτρου στην περιοχή του MWS φαίνονται στο σχήμα 6.23.

Διαβάζοντας αυτές της κορυφές με το μάτι, κατασκευάσαμε τα διαγράμματα Arrhenius του σχήματος 6.24. Παρόλο που η συμπεριφορά δεν είναι συστηματική, μπορούμε να παρατηρήσουμε μια καθυστέρηση στο μηχανισμό. Παρατηρούμε επίσης ασυμφωνία με τα αντίστοιχα σημεία που προέκυψαν από τα θερμορεύματα.

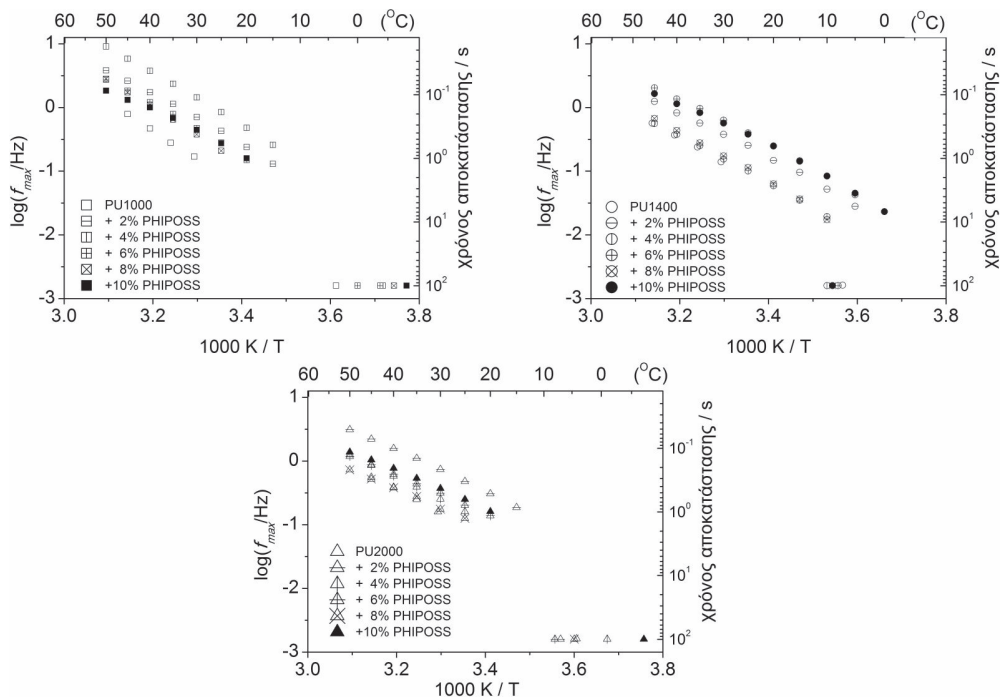
Παρόλο που η εξάρτηση της κλίμακας χρόνου του μηχανισμού φαίνεται να αποκλίνει από την συμπεριφορά Arrhenius, ενδεικτικό συνεργασιακού μηχανισμού, υπολογίσαμε τη φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης, κατά το σύνηθη τρόπο, δηλαδή με προσαρμογή της εξίσωσης Arrhenius. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο σχήμα 6.25. Παρατηρούμε μία μη συστηματική τάση για μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης με την προσθήκη νανοσωματιδίων, που υποδεικνύει διευκόλυνση της κινητικότητας φορέων. Αξίζει να αναφέρουμε ότι και για τις τρεις σειρές οι τάσεις της ενέργειας ενεργοποίησης με την περιεκτικότητα σε PHIPOSS είναι ίδιες.

### 6.3 Ανακεφαλαίωση - συμπεράσματα

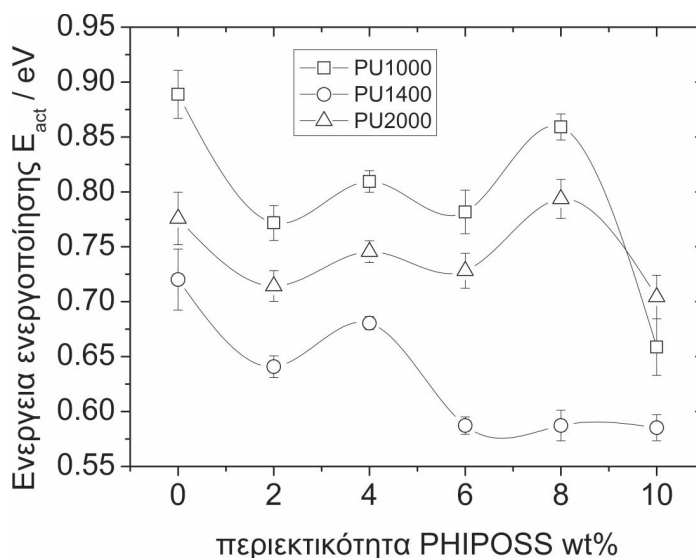
Από τις δύο θερμικές και δύο διηλεκτρικές τεχνικές που περιγράφησαν σε αυτό το κεφάλαιο προέκυψε μία ασθενής τάση αύξησης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, δηλαδή επιβράδυνση της κινητικής, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.26. Δεν είναι ξεκάθαρο ως αυτή τη στιγμή αν η επιβράδυνση αυτή προέρχεται άμεσα λόγω αλληλεπιδράσεων εγκλεισματος-αλυσίδων ή αν προκύπτει από μείωση του βαθμού διαχωρισμού μικροφάσεων. Θα προσπαθήσουμε τώρα να συζητήσουμε αυτό το σημείο ανακεφαλαιώνοντας τα αποτελέσματα των τεσσάρων τεχνικών αυτού του κεφαλαίου και της μορφολογίας.



Σχήμα 6.23: Φάσματα φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου  $M''$  στην περιοχή του μηχανισμού MWS, για το δοκίμιο PU1400 + 10 % PHIPOSS.



Σχήμα 6.24: Διαγράμματα Arrhenius του μηχανισμού MWS για τις πολυουρεθάνες και τα νανοσύνθετα με PHIPOSS. Οι συχνότητες μεγίστου είναι αυτές των καμπυλών φανταστικού ηλεκτρικού μέτρου  $M''$ . Στη συχνότητα  $1,6 \cdot 10^{-3}$  kHz έχουν απεικονιστεί τα αντίστοιχα σημεία από το TSDC.

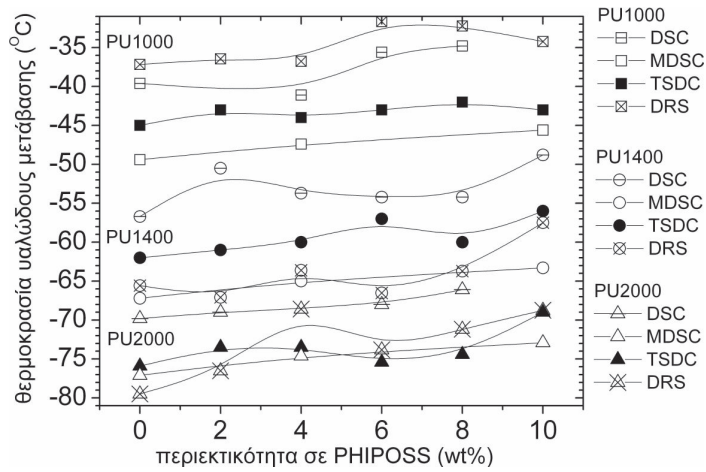


Σχήμα 6.25: Ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού MWS σαν συνάρτηση της περιεκτικότητας σε νανοσωματίδια για τις τρεις σειρές νανοσυνθέτων με PHIPOSS. Οι γραμμές είναι οδηγοί για το μάτι.

Ξεκινώντας από την σειρά με μήτρα PU1000 (τμήματα μικρού μοριακού βάρους), με την προσθήκη νανοσωματιδίων, παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα. Οι απεικονίσεις μικροσκοπίας ατομικής δύναμης και σάρωσης ηλεκτρονίων έδειξαν μείωση του μεγέθους των δομών μεγάλης κλίμακας, δηλαδή μικρότερη τάση των σκληρών τμημάτων προς συσσωμάτωση. Αυτό ήρθε σε συμφωνία με την θερμιδομετρία με διαμόρφωση θερμοκρασίας η οποία έδειξε διεύρυνση του βήματος υαλώδους μετάβασης, μικρότερες κορυφές ανάμειξης σε μεγάλες θερμοκρασίες. Ωστόσο, προσθήκη 4 wt% νανοσωματιδίων φάνηκε να επιταχύνει τον διαχωρισμό κατά την ψύξη του πλήρως αναμειγμένου πολυμερούς. Στα θερμορεύματα και την φασματοσκοπία εναλασσομένου παρατηρήθηκε μείωση της ολικής διηλεκτρικής απόκρισης, που σε συνδυασμό με τη μείωση του βήματος θερμοχωρητικότητας, στο παρελθόν έχει συσχετιστεί με μείωση του βαθμού διαχωρισμού. Τα θερμορεύματα έδειξαν σαφή μείωση της θερμοκρασίας μεγίστου του μηχανισμού Maxwell-Wagner-Sillars και προσέγγιση του με την κορυφή του μηχανισμού  $\alpha$ . Ο μηχανισμός  $\alpha$ , όπως καταγράφηκε από την φασματοσκοπία εναλασσομένου σαφώς διευρύνθηκε, γεγονός που επίσης έχει συσχετιστεί στο παρελθόν με μείωση του βαθμού διαχωρισμού μικροφάσεων. Όλες οι ως άνω παρατηρήσεις συνηγούνται στο ότι η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων στη μήτρα PU1000 επιφέρει δυσχέρεια στο διαχωρισμό των μικροφάσεων.

Στα νανοσύνθετα μήτρας PU1400 οι απεικονίσεις της μορφολογίας δεν ήταν σαφείς ως προς την επίδραση των POSS στη μικρομορφολογία. Ασθενής ήταν επίσης η μεταβολή της απόστασης  $T_{MWS} - T_{\alpha}$ , οπότε πιστεύουμε ότι σε αυτή την περίπτωση η μικρομορφολογία δεν αλλάζει πολύ. Η διεύρυνση του μηχανισμού  $\alpha$  φαίνεται να είναι μικρότερη από ότι στα νανοσύνθετα της PU1000, αλλά εν τέλει οι μεταβολές της  $T_g$  φαίνεται να είναι ισχυρότερες. Εκτιμούμε λοιπόν, πως τα σωματίδια POSS έχουν και άμεση επιβραδυντική δράση στην μοριακή κινητική.

Πριν προχωρήσουμε σε περαιτέρω σχόλια σχετικά με την επίδραση των νανοσωματιδίων στη μήτρα PU2000, θα θέλαμε να επισημάνουμε πως όπως όπως προκύπτει



Σχήμα 6.26: Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης όλων των υλικών, όπως προσδιορίστηκαν με όλες τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη.

Πίνακας 6.4: Επίδραση των PHIPOSS στο διαχωρισμό μικροφάσεων από διάφορες τεχνικές, σύμφωνα με μέτρα που έχουν περιγραφεί στο κείμενο.  $\uparrow$  ισχυρή ενίσχυση,  $\leftrightarrow$  χωρίς επίδραση,  $\downarrow$  ασθενής μείωση,  $\Downarrow$  σαφής μείωση,  $\sim$  ασαφείς ενδείξεις

σειρά	AFM	SEM	MDSC	TSDC	DRS
			κορυφές ανάμειξης $\Delta T$	ψύξη $T_{MWS} - T_{\alpha}$	$\alpha_{HN}$
PU1000	$\Downarrow$	$\Downarrow$	$\downarrow$	$\sim$	$\Downarrow$
PU1400	$\sim$		$\Downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$
PU2000	$\Downarrow$		$\Downarrow$	$\leftrightarrow$	$\sim$



από τη θέση της κορυφής του Maxwell-Wagner-Sillars και τη διαφορά της από αυτήν του  $\alpha$ , τα δοκίμια που επιλέξαμε για αναλυτική μελέτη μορφολογίας και θερμοιδομετρίας με διαμόρφωση θερμοκρασίας είναι μάλλον ιδιάζοντα, καθώς μόνα αυτά υποδεικνύουν προσέγγιση των μηχανισμών, σε συμφωνία με τη μορφολογία, ενώ τα υπόλοιπα μάλλον ασθενή άνοδο. Έχοντας κάνει αυτή την παρατήρηση, σχετικά με τα αναλυτικά μελετημένα δοκίμια παρατηρούμε τα εξής. Στις απεικονίσεις μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, προσθήκη 4 wt% PHIPOSS προκάλεσαν μείωση του μεγέθους των σφαιρικών δομών, ενώ προσθήκη 10 wt% την πλήρη εξαφάνιση αυτών και μορφολογία μάλλον διάχυτων σκληρών-μαλακών περιοχών. Διεύρυνση του βήματος θερμοχωρητικότητας στην υαλώδη μετάβαση παρατηρείται και εδώ, ωστόσο όχι τόσο εντυπωσιακή όσο αυτή στη σειρά PU1000. Επιπλέον, η προσθήκη νανοσωματιδίων φαίνεται να περιορίζει δραστικά και την κρυσταλλικότητα της μαλακής φάσης, υποδεικνύοντας ότι προκαλείται μείωση του μεγέθους των περιοχών που είναι “καθαρές” σε μαλακά τμήματα και κατά συνέπεια έχουν την δυνατότητα να κρυσταλλωθούν, δηλαδή μείωση του βαθμού διαχωρισμού. Όπως προκύπτει επίσης από τη θερμοιδομετρία με διαμόρφωση θερμοκρασίας, στη μήτρα αυτή δημιουργούνται δύο είδη μορφολογικών δομών του διαχωρισμού μικροφάσεων οι οποίες περιορίζονται με την προσθήκη των PHIPOSS και μάλιστα σημαντικότερη μείωση επέρχεται στην πιο σταθερή, δηλαδή αυτή που διαλύεται σε πιο υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, η προσθήκη νανοσωματιδίων παρόλο που περιορίζει τον ολικό βαθμό διαχωρισμού, φαίνεται να επιταχύνει την επαναδημιουργία του κατά την ψύξη του πλήρως αναμειγμένου πολυμερούς. Το μέγεθος του βήματος θερμοχωρητικότητας φαίνεται να μειώνεται ελάχιστα όπως και το συνολικό θερμόρευμα. Οι ως άνω παρατηρήσεις, πλην της επιτάχυνσης της διαδικασίας του διαχωρισμού, συνηγορούν σε περιορισμό αυτού με την προσθήκη νανοσωματιδίων.

Στρεφόμαστε τώρα σε αποτελέσματα που αφορούν όλα τα δοκίμια της σειράς με μήτρα PU2000. Από τα αποτελέσματα των θερμορευμάτων φαίνεται να υπάρχει μια συσχέτιση ανάμεσα στις θερμοκρασίες μεγίστου των μηχανισμών  $\alpha$  και την διαφορά αυτής από τη θερμοκρασία του MWS, ήτοι, τα δοκίμια με υψηλές  $T_{\alpha}$  έχουν ιδιάζόντως χαμηλότερες αποστάσεις  $\alpha$ -MWS. Επίσης υπάρχει μια μικρή μείωση της διηλεκτρικής απόκρισης. Οι δύο ως άνω παρατηρήσεις συνηγορούν σε αύξηση της αναμειξιμότητας με την προσθήκη νανοσωματιδίων. Διεύρυνση του μηχανισμού  $\alpha$  δεν παρατηρείται. Αυτό έχει παρατηρηθεί στο παρελθόν και από τους Pissis και συνεργάτες [209] οι οποίοι δεν παρατήρησαν διεύρυνση ακόμα και σε συστήματα των οποίων ο διαχωρισμός φάσης ήταν καλά ποσοτικοποιημένος από μετρήσεις ακτίνων X. Συμπεραίνουμε και εδώ ότι η άμεση επίδραση των νανοσωματιδίων είναι ο κυρίαρχος παράγοντας που επιβραδύνει την υαλώδη μετάβαση.

Συνοψίζοντας, φαίνεται ότι η προσθήκη νανοσωματιδίων σε υλικά με μικρό μήκος εναλλασσόμενων τμημάτων αποτρέπει τον ήδη αδύναμο διαχωρισμό μικροφάσεων. Κυρίως μέσω αυτού του μηχανισμού φαίνεται να επιβραδύνει τη μοριακή κινητική και να αυξάνει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Καθώς αυξάνεται το μήκος των τμημάτων, η επίδραση της ενσωμάτωσης των PHIPOSS στον διαχωρισμό μικροφάσεων γίνεται πιο μικρή ενώ η αλληλεπίδραση των αλυσίδων με τα νανοσωματίδια γίνεται ο κυρίαρχος μηχανισμός επιβράδυνσης της μοριακής δυναμικής.



## Κεφάλαιο 7

# Νανοσύνθετα με εγκλείσματα DIAPOSS

Τα σωματίδια POSS μπορούν να τροποποιηθούν εύκολα ώστε να περιλαμβάνουν πρακτικά οποιαδήποτε δραστική ομάδα σε έναν ή περισσότερους υποκαταστάτες τους, δίνοντας ευελιξία στον τρόπο πρόσδεσής τους στις πολυμερικές αλυσίδες. Μία εναλλακτική προσέγγιση στην πρόσδεσή τους με ουρεθανικό δεσμό, της οποίας η επίδραση μελετήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, είναι η πρόσδεση με ουρικό δεσμό. Ο ουρικός δεσμός έχει μεγαλύτερη τάση από τον ουρεθανικό προς σχηματισμό δεσμών υδρογόνου και επομένως αναμένεται να διευκολύνει τον διαχωρισμό μικροφάσεων [170]. Γιαυτό το λόγο, παρασκευάστηκαν υλικά στα οποία ενσωματώθηκαν σωματίδια τα οποία έφεραν δύο αμινομάδες σε έναν από τους υποκαταστάτες τους (DIAPOSS) και τα οποία μπορούν να συνδεθούν με τις ισοκυανικές ομάδες, συνάπτοντας ουρικό δεσμό.

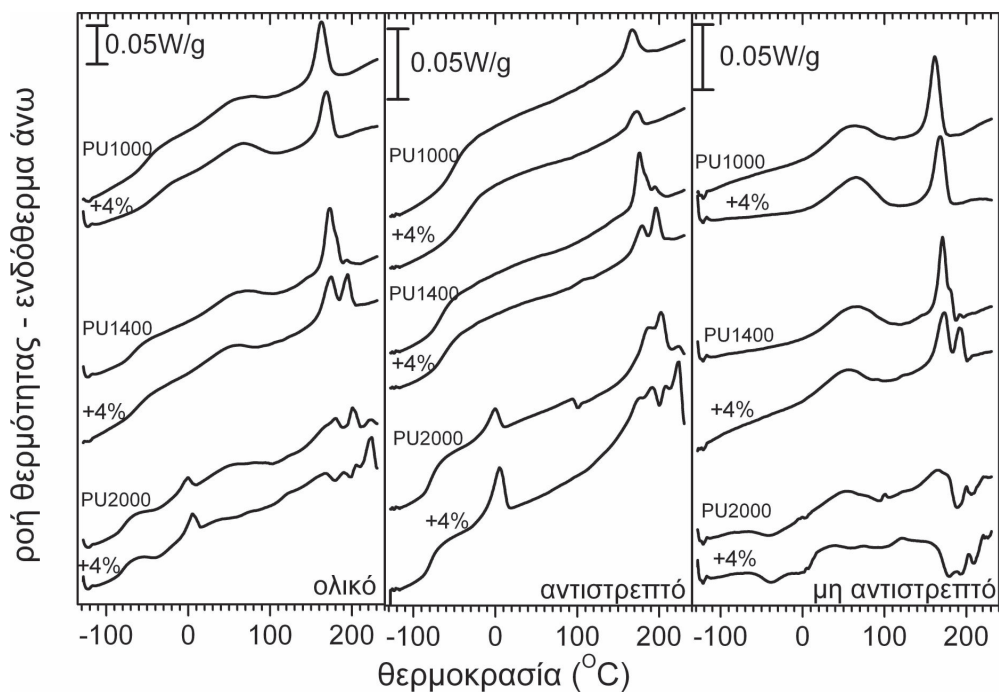
Η επίδραση αυτού του τύπου πρόσδεσης των νανοσωματιδίων στη μοριακή κινητική, το διαχωρισμό μικροφάσεων, την κρυστάλλωση της μαλακής φάσης και την θερμική σταθερότητα της πολυουρεθάνης, είναι το αντικείμενο αυτού του κεφαλαίου.

Τα υπό μελέτη υλικά παρασκευάστηκαν με περιεκτικότητες 4 και 6 wt% και μελετήθηκαν διεξοδικά με τις δύο διηλεκτρικές τεχνικές. Τα δοκίμια με περιεκτικότητα 4 wt% μελετήθηκαν επιπλέον με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας ενώ για αυτά ελήφθησαν επιπλέον απεικονίσεις μικροσκοπίας ατομικής δύναμης που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 4.2.2 και για το νανοσύνθετο της μήτρας PU1000 με 4% PHIPOSS πραγματοποιήθηκε και απεικόνιση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

### 7.1 Θερμική συμπεριφορά

#### 7.1.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας, MDSC

Όπως και με τα υλικά που τροποποιήθηκαν με PHIPOSS, πραγματοποιήθηκαν δύο θερμάνσεις των υλικών με ρυθμό θέρμανσης 5 K/min και διαμόρφωση με περίοδο 60 s και πλάτος 1 K. Η πρώτη θέρμανση πραγματοποιήθηκε μετά από γρήγορη ψύξη από το περιβάλλον ως τους  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  και ακολούθησε θέρμανση ως τους  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ακολούθησε γραμμική ψύξη με 40K/min στους  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  και αμέσως πραγματοποιήθηκε η δεύτερη θέρμανση μέχρι την αποδόμηση των υλικών.



Σχήμα 7.1: Τα τρία σήματα MDSC όπως προέκυψαν από την πρώτη θέρμανση των μητρών και των νανοσυνθέτων με 4 wt% DIAPOSS. Τα θερμογράμματα έχουν μετατοπιστεί κάθετα για ευκολία στην ανάγνωση.

Τα θερμογράμματα που ελήφθησαν κατά την πρώτη θέρμανση φαίνονται στο σχήμα 7.1. Όπως προκύπτει, η προσθήκη των DIAPOSS, δεν φαίνεται να εγείρει κάποιο νέο φαινόμενο, ωστόσο παρουσιάζονται ενδιαφέρουσες διαφοροποιήσεις ανάμεσα στην επίδραση αυτών και την επίδραση των PHIPOSS στις πολυουρεθανικές μήτρες.

Το βήμα υαλώδους μετάβασης στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών ( $-90$  ως  $0^{\circ}\text{C}$ ) ποσοτικοποιήθηκε σε όρους θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης  $T_g$ , βήματος θερμοχωρητικότητας  $\Delta C_p$  και εύρους βήματος  $\Delta T$ , σύμφωνα με τη σύμβαση του ημίσεος βήματος. Τα αποτελέσματα, φαίνονται στον πίνακα 7.1. Προκύπτει ότι η  $T_g$  των μητρών PU1000 και PU1400, όπως και τα αντίστοιχα  $\Delta C_p$  και  $\Delta T$ , αυξάνουν μετά την προσθήκη των νανοσωματιδίων. Η αύξηση μάλιστα είναι κατά πολύ ισχυρότερη σε σχέση με αυτήν μετά από προσθήκη αντίστοιχης ποσότητας PHIPOSS. Αντίθετα, μικρή μείωση όλων των παραπάνω μεγεθών παρατηρείται με την προσθήκη των νανοσωματιδίων στη μήτρα PU2000. Σε αντιστοιχία με το προηγούμενο κεφάλαιο θα συζητήσουμε περισσότερο την συμπεριφορά της υαλώδους μετάβασης όταν θα έχουμε συγκεντρώσει στοιχεία για αυτήν από όλες τις διαθέσιμες τεχνικές.

Η κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης των μαλακών τμημάτων στο νανοςύνθετο της PU2000 βρίσκεται στην ίδια περίπου θέση με το αντίστοιχο της μήτρας στο μη αντιστρεπτό σήμα. Στο ίδιο σήμα, το ακολουθεί μια ισχυρή εξώθερμη κορυφή της οποίας την προέλευση δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε σε αυτή τη φάση, εικάζουμε ωστόσο ότι μπορεί να σχετίζεται με μια διαδικασία περαιτέρω ενίσχυσης του διαχωρισμού μικροφάσεων. Η τήξη των κρυστάλλων των μαλακών αλυσίδων, που βρίσκεται κυρίως στο αντιστρεπτό σήμα, είναι ισχυρότερη στο νανοςύνθετο, ενδεικτικό μεγαλύτερης κα-

Πίνακας 7.1: Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$ , βήμα θερμοχωρητικότητας κανονικοποιημένο στη μάζα της πολυουρεθάνης  $\Delta c_P$  και εύρος υαλώδους μετάβασης  $\Delta T$ , για τις μήτρες και τα νανοσύνθετα με 4 wt% όπως προέκυψαν από τη θερμομετρία με διαμόρφωση θερμοκρασίας.

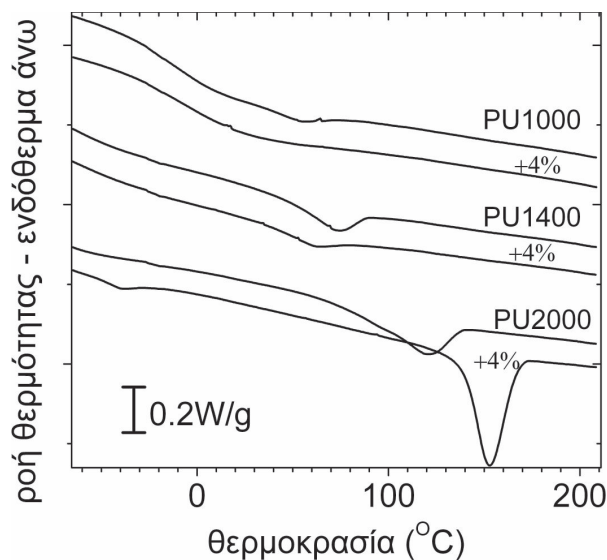
υλικό	$T_g$ °C	$\Delta c_P$ J/g	$\Delta T$ K
PU1000	-49,4	0,41	34,2
PU1000+4wt% DIAPOSS	-35,9	0,49	45,3
PU1400	-67,2	0,33	25,8
PU1400+4wt% DIAPOSS	-59,6	0,34	30,9
PU2000	-77,1	0,30	17,7
PU2000+4wt% DIAPOSS	-78,4	0,29	17,0

θαρότητας της μαλακής φάσης, δηλαδή αυξημένου βαθμού διαχωρισμού, σε συμφωνία με την μικροσκοπία ατομικής δύναμης.

Η κορυφή ανάμειξης I, στην περιοχή 50-100 °C στα νανοσύνθετα των μητρών PU1000 και PU1400 είναι παρούσα στο μη αντιστρεπτό σήμα περίπου στην ίδια θέση με αυτήν των αντίστοιχων μητρών. Αντίθετα, το νανοσύνθετο της μήτρας PU2000 στην ίδια θέση παρουσιάζει μία ακανόνιστη δομή.

Στρέφουμε τώρα την προσοχή μας στην περιοχή πάνω από τους 120 °C, δηλαδή στην περιοχή των κύριων κορυφών ανάμειξης II, III κλπ. Η προσθήκη των POSS στην PU1000 δεν φαίνεται να αλλάζει ποιοτικά την δομή της μήτρας καθώς δεν εγείρει νέες κορυφές, ενώ η ήδη υπάρχουσα στη μήτρα κορυφή II φαίνεται να περιορίζεται, κυρίως στο αντιστρεπτό μέρος της, ενδεικτικό μικρότερου βαθμού διαχωρισμού. Στην PU1400, η προσθήκη των POSS φαίνεται να περιορίζει κάπως την κορυφή II αλλά προς όφελος της κορυφής III, η οποία κρίνοντας από την υψηλότερη θερμοκρασία της πρέπει να αντιστοιχεί σε πιο ισχυρές δομές. Αντίστοιχα, η προσθήκη νανοσωματιδίων στην PU2000 ενισχύει σημαντικά την κορυφή τύπου IV στο αντιστρεπτό σήμα ενώ και οι άλλες δομές παραμένουν ισχυρές, υποδεικνύοντας διευκόλυνση της δημιουργίας σταθερών σκληρών δομών με την προσθήκη νανοσωματιδίων. Στο μη αντιστρεπτό σήμα, τόσο για τη μήτρα όσο και για το νανοσύνθετο, οι αντίστοιχες κορυφές ανάμειξης φαίνεται να υπερτίθενται σε ένα ισχυρό εξώθερμο φαινόμενο το οποίο ενδεχομένως [123] να σχετίζεται με έναν νέο διαχωρισμό φάσεων. Το φαινόμενο αυτό είναι ισχυρότερο στο νανοσύνθετο. κατά τη φάση της ψύξης (σχήμα 7.3) διευκολύνει τη διαδικασία κρυστάλλωσης των σκληρών τμημάτων σε σχέση με τη μήτρα, όπως προκύπτει από την μεγαλύτερη θερμοκρασία έναρξης αλλά και το μικρότερο εύρος της εξώθερμης κορυφής.

Στρέφουμε τώρα την προσοχή μας στο σχήμα 7.2 που απεικονίζει τα θερμογράμματα κατά την φάση της ψύξης. Το κύριο φαινόμενο που εμφανίζεται σε όλα σχεδόν τα θερμογράμματα είναι η εξώθερμη κορυφή του διαχωρισμού μικροφάσεων. Διαπιστώνουμε ότι η προσθήκη DIAPOSS εμποδίζει τελείως τον ήδη ασθενή διαχωρισμό της PU1000. Όμοια, στη μήτρα PU1400 τα DIAPOSS περιορίζουν το διαχωρισμό, σε αντίθεση με όσα παρατηρήθηκαν για τα PHIPOSS. Τέλος, για τη μήτρα PU2000, η προσθήκη των POSS διευκολύνει σημαντικά τον διαχωρισμό, ο οποίος συντελείται σε υψηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με τη μήτρα και γίνεται σαφώς οξύτερος, πάλι σε αντίθεση με τα όσα παρατηρήσαμε στην περίπτωση των PHIPOSS. Η παρατήρηση είναι συμβατή με την απόδοση του εξώθερμου φαινομένου περί τους 190 °C κατά τη θέρμανση σε αναδιαχωρισμό φάσεων. Η κορυφή είναι πιο έντονη για το νανοσύνθετο και άρα οι σκληρές περιοχές

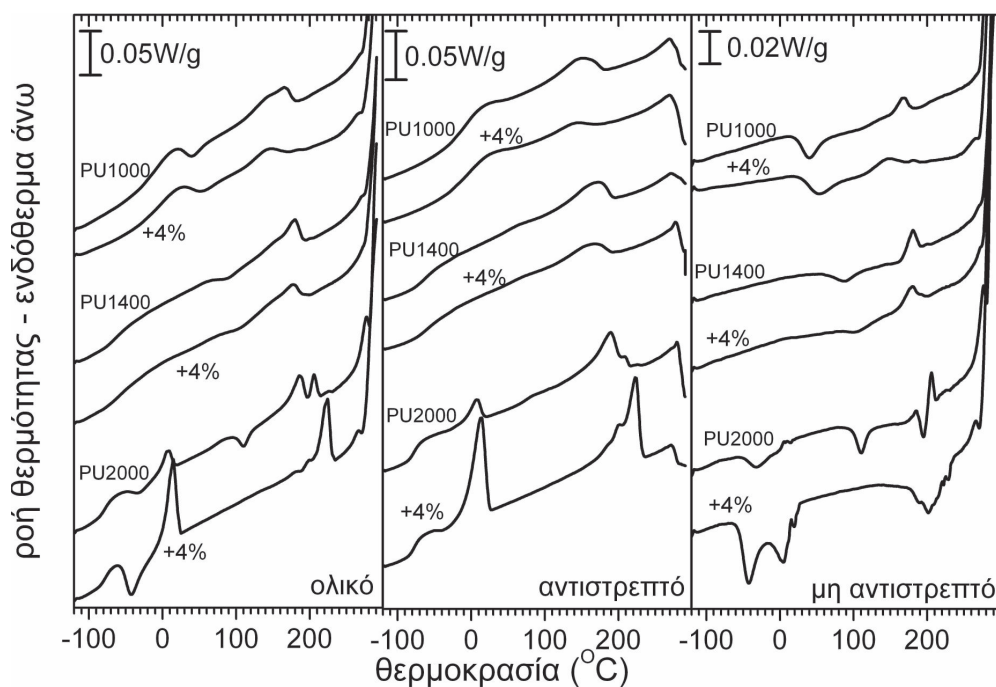


Σχήμα 7.2: Θερμογράμματα των μητρών και των νανοσυνθέτων τους με 4 wt% κατά την φάση της ψύξης με ρυθμό 40 K/min. Τα θερμογράμματα έχουν μετατοπιστεί κάθετα για ευκολία στην ανάγνωση.

που δημιουργούνται πρέπει να είναι μεγαλύτερες έναντι αυτές της μήτρας. Κατά την ψύξη, αυτές αναμένεται να μπορούν να κρυσταλλωθούν πιο εύκολα. Είναι ενδιαφέρον ότι ο διαχωρισμός εντέλει προχωρά αρκετά έτσι ώστε να παρατηρηθεί και μία ασθενής κορυφή κρυστάλλωσης της μαλακής φάσης περί τους  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  κατά την ψύξη, κάτι που δεν παρατηρήθηκε σε κανένα άλλο υλικό.

Τα θερμογράμματα της δεύτερης θέρμανσης φαίνονται στο σχήμα 7.3. Σε συμφωνία με όσα παρατηρήθηκαν για τα νανοσύνθετα με PHIPOSS, παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης έχει αυξηθεί συγκριτικά με την πρώτη θέρμανση κυρίως για τα υλικά τα οποία επέδειξαν μικρές κορυφές διαχωρισμού κατά την ψύξη. Περί τους  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  διακρίνεται το βήμα της υαλώδους μετάβασης των σκληρών περιοχών. Σε όσα υλικά ο διαχωρισμός δεν ολοκληρώθηκε κατά την ψύξη, αυτός συνεχίζεται αμέσως μετά την υαλώδη μετάβαση των σκληρών τμημάτων, σε ομοιότητα με την ψυχρή κρυστάλλωση, και εκδηλώνεται ως μία εξώθερμη κορυφή στο μη αντιστρεπτό σήμα. Η ανάμειξη ξεκινά σε χαμηλότερη θερμοκρασία, σε σχέση με την πρώτη θέρμανση, για τα υλικά μήτρας PU1000 και PU1400 και ολοκληρώνεται σε μία ενδόθερμη κορυφή που εκδηλώνεται τόσο στο ενδόθερμο όσο και στο εξώθερμο σήμα. Στο νανοσύνθετο μήτρας PU2000 όπως και στη μήτρα, η κρυστάλλωση της μαλακής φάσης ενισχύεται σημαντικά στη δεύτερη θέρμανση, ενδεικτικό πιο καλά διαχωρισμένου υλικού. Στο ίδιο νανοσύνθετο η ανάμειξη πραγματοποιείται σε πιο υψηλές θερμοκρασίες συγκρινόμενο με τη μήτρα, ενδεικτικό της διαφορετικής φύσης και της υψηλότερης σταθερότητας των σκληρών δομών που σχηματίζονται.

Στον πίνακα 7.2 φαίνεται η θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης  $T_{onset}$  για τα δοκίμια που μελετήθηκαν με την τεχνική MDSC. Παρατηρούμε ότι μόνο για τη μήτρα PU1400 παρατηρήθηκε βελτίωση, ενώ για τις μήτρες PU1000 και PU2000 η θερμοκή σταθερότητα δεν μεταβλήθηκε και μειώθηκε αντιστοίχως.



Σχήμα 7.3: Τα τρία σήματα MDSC όπως προέκυψαν από τη δεύτερη θέρμανση των μητρών και των νανοσυνθέτων με 4 wt% DIAPOSS. Τα θερμογράμματα έχουν μετατοπιστεί κάθετα για ευκολία στην ανάγνωση.

Πίνακας 7.2: Θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης,  $T_{onset}$ , όπως προέκυψε από το αντιστρεπτό σήμα της θερμοδομετρίας με διαμόρφωση θερμοκρασίας.

θερμοδομετρία	
ολικό	$T_{onset}$ °C
PU1000	269
+4% DIAPOSS	269
PU1400	271
+4% DIAPOSS	278
PU2000	279
+4% DIAPOSS	272

Πίνακας 7.3: Θέσεις κορυφών  $\alpha$ ,  $T_{\alpha}$  και MWS,  $T_{MWS}$  και θερμοκρασιακή απόσταση αυτών  $\Delta T$ , όπως προέκυψαν από τη μέθοδο θερμορευμάτων αποπόλωσης.

υλικό	$T_{\alpha}$ °C	$T_{MWS}$ °C	$\Delta T$ K
PU1000	-45,0	3,5	48,5
+4wt% DIAPOSS	-30,0	20,5	50,5
+6wt%DIAPOSS	-30,0	18,7	48,7
PU1400	-62,0	7,2	69,2
+4wt% DIAPOSS	-54,5	11,6	66,1
+6wt%DIAPOSS	-60,4	16,5	76,9
PU2000	-75,9	4,1	80,0
+4wt% DIAPOSS	-77,0	7,0	84,0
+6wt%DIAPOSS	-77,1	5,6	82,7

## 7.2 Μοριακή κινητική

### 7.2.1 Θερμικώς διεγερόμενα ρεύματα αποπόλωσης, TSDC

Τα πειράματα θερμορευμάτων αποπόλωσης έγιναν και στα νανοσύνθετα με DIAPOSS με το ίδιο ακριβώς πρωτόκολλο που χρησιμοποιήθηκε και για τα νανοσύνθετα με PHIPOSS, δηλαδή με θερμοκρασία πόλωσης  $T_P = 20$  °C, τάση πόλωσης  $V_P = 1000$  V, χρόνο πόλωσης  $t_P = 5$  min, ρυθμό ψύξης  $b_{cool} = 10$  K/min και ρυθμό θέρμανσης  $b_{heat} = 3$  K/min. Τα κανονικοποιημένα κατά τη σχέση (6.1) θερμογράμματα απεικονίζονται στο σχήμα 7.4.

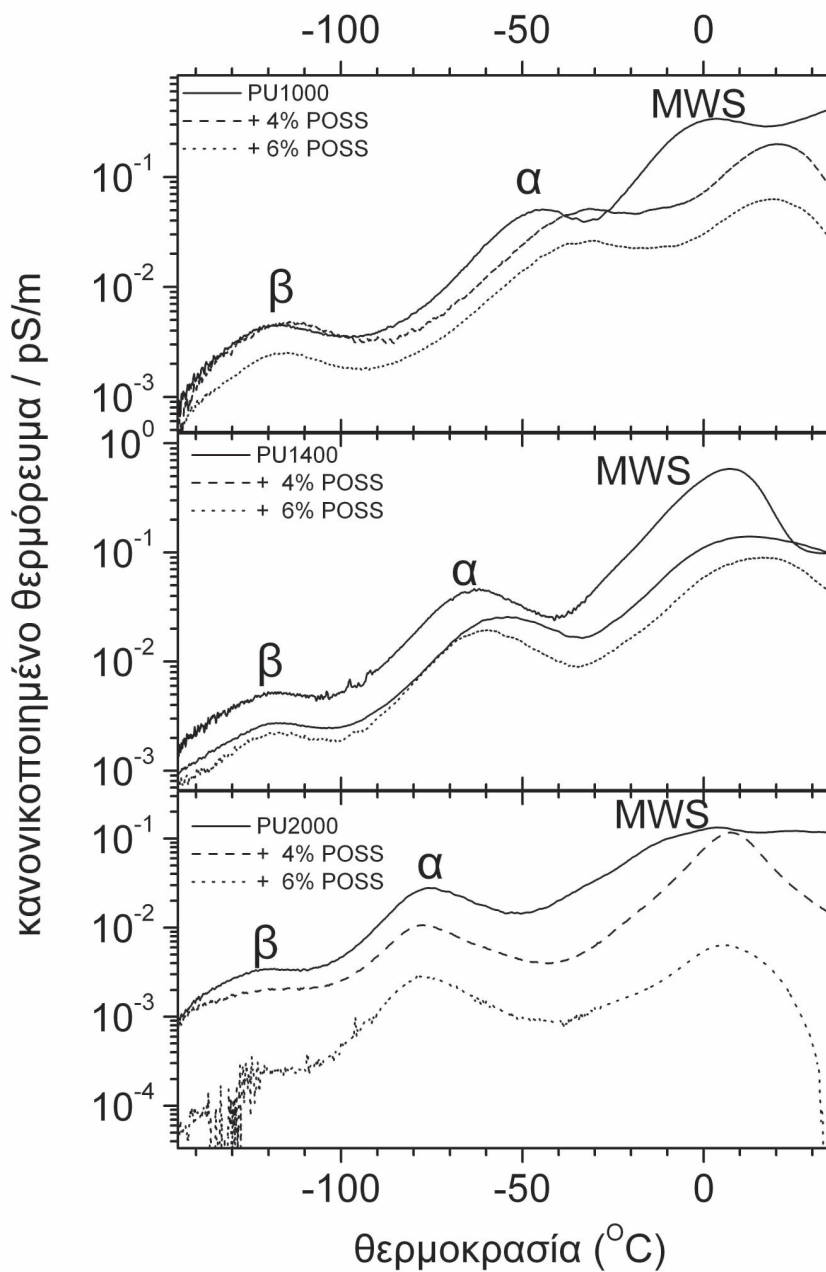
Όπως και με την προσθήκη PHIPOSS, έτσι και εδώ (σχήμα 7.4), δεν εγείρονται νέοι μηχανισμοί σε σχέση με την πολουρεθανική μήτρα. Ξεκινώντας από την περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών, ο δευτερεύων μηχανισμός  $\beta$  παραμένει αμετάβλητος ως προς την θερμοκρασία της κορυφής του η οποία βρίσκεται περί τους  $-117$  °C, ωστόσο το μέγεθός του φαίνεται να μειώνεται δραστικά με την προσθήκη νανοσωματιδίων, όπως άλλωστε και εν γένει η διηλεκτρική απόκριση.

Στην περιοχή  $-80$  ως  $-40$  °C εμφανίζεται η κορυφή του μηχανισμού  $\alpha$  της οποίας η θερμοκρασία μεγίστου  $T_{\alpha}$  είναι ένα καλό μέτρο της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης [209,216,217]. Η θέση αυτής της κορυφής καταγράφηκε και τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 7.3. Και από αυτή τη μέθοδο προκύπτει αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης με προσθήκη νανοσωματιδίων στις σειρές με μήτρες PU1000 και PU1400 η οποία είναι πιο έντονη συγκρινόμενη με αυτή που προέκυψε από προσθήκη αντίστοιχων ποσοστών PHIPOSS. Εξαιρέση αποτελεί το δοκίμιο PU1400 με 6 wt% DIAPOSS για το οποίο η  $T_{\alpha}$  μειώνεται συγκρινόμενη με αυτή του δοκιμίου με 4 wt% έγκλεισμα. Για τη σειρά PU2000 η ελαφρά μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που παρατηρήθηκε στη θερμοδομετρία με την προσθήκη DIAPOSS επιβεβαιώνεται και για το υλικό με 6 wt% έγκλεισμα.

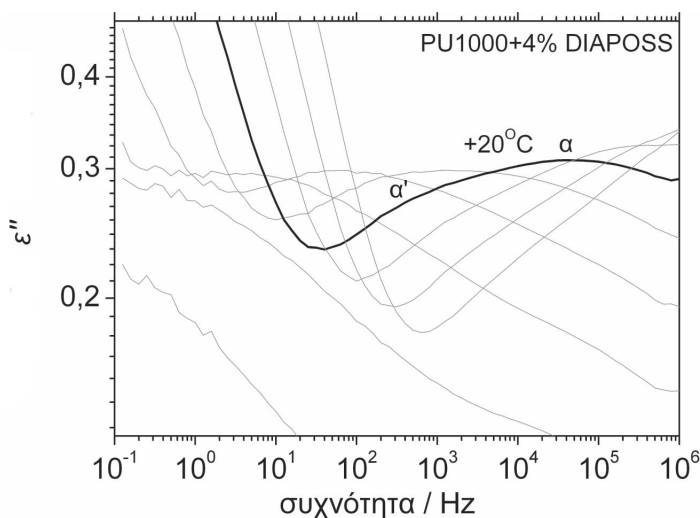
Στην περιοχή θερμοκρασιών  $-10$  ως  $+20$  °C κυριαρχεί η κορυφή του μηχανισμού MWS η οποία, καθώς προκύπτει και από τον πίνακα 7.3, μετακινείται σε σαφώς μεγαλύτερες θερμοκρασίες αλλά δεν απομακρύνεται πολύ από τον μηχανισμό  $\alpha$ .

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι λόγω της μετακίνησης του μηχανισμού MWS σε υψηλότερες θερμοκρασίες, τώρα φαίνεται καλύτερα ένας “ώμος” στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών αυτού, περί τους  $-20$  °C για όλα τα δοκίμια με DIAPOSS. Ο ώμος αυτός μπορεί να αποδοθεί στον μηχανισμό  $\alpha'$  που έχουμε ήδη περιγράψει στα





Σχήμα 7.4: Κανονικοποιημένα θερμореύματα αποπόλωσης για τις μήτρες και τα νανοσύνθετα με DIAPOSS.



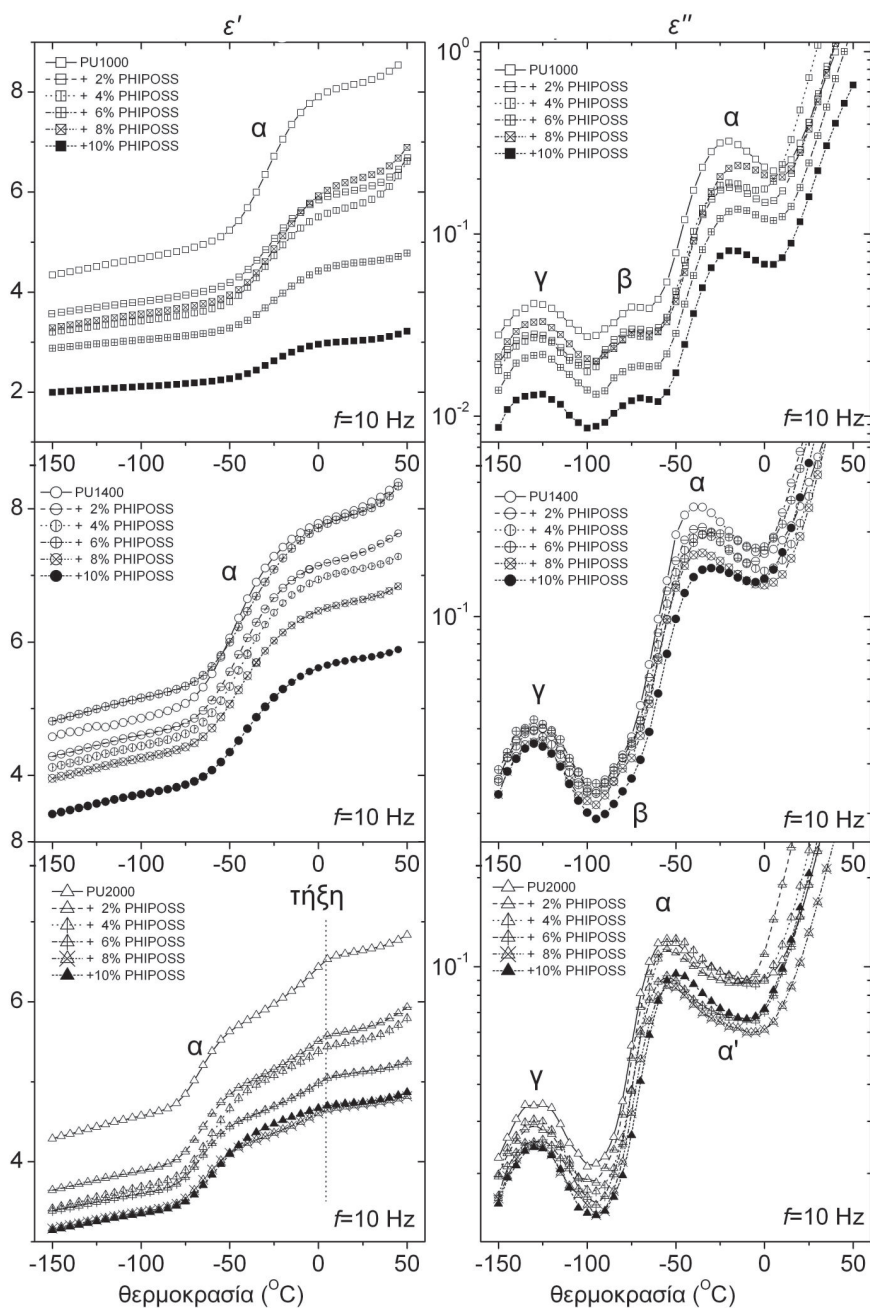
Σχήμα 7.5: Φάσματα φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης στην περιοχή των συνεργασιακών μηχανισμών  $\alpha$  και  $\alpha'$ . Το βήμα μεταξύ φασμάτων είναι 10 K και μία κορυφή έχει τονιστεί και η θερμοκρασία της επισημανθεί για καθοδήγηση.

προηγούμενα κεφάλαια.

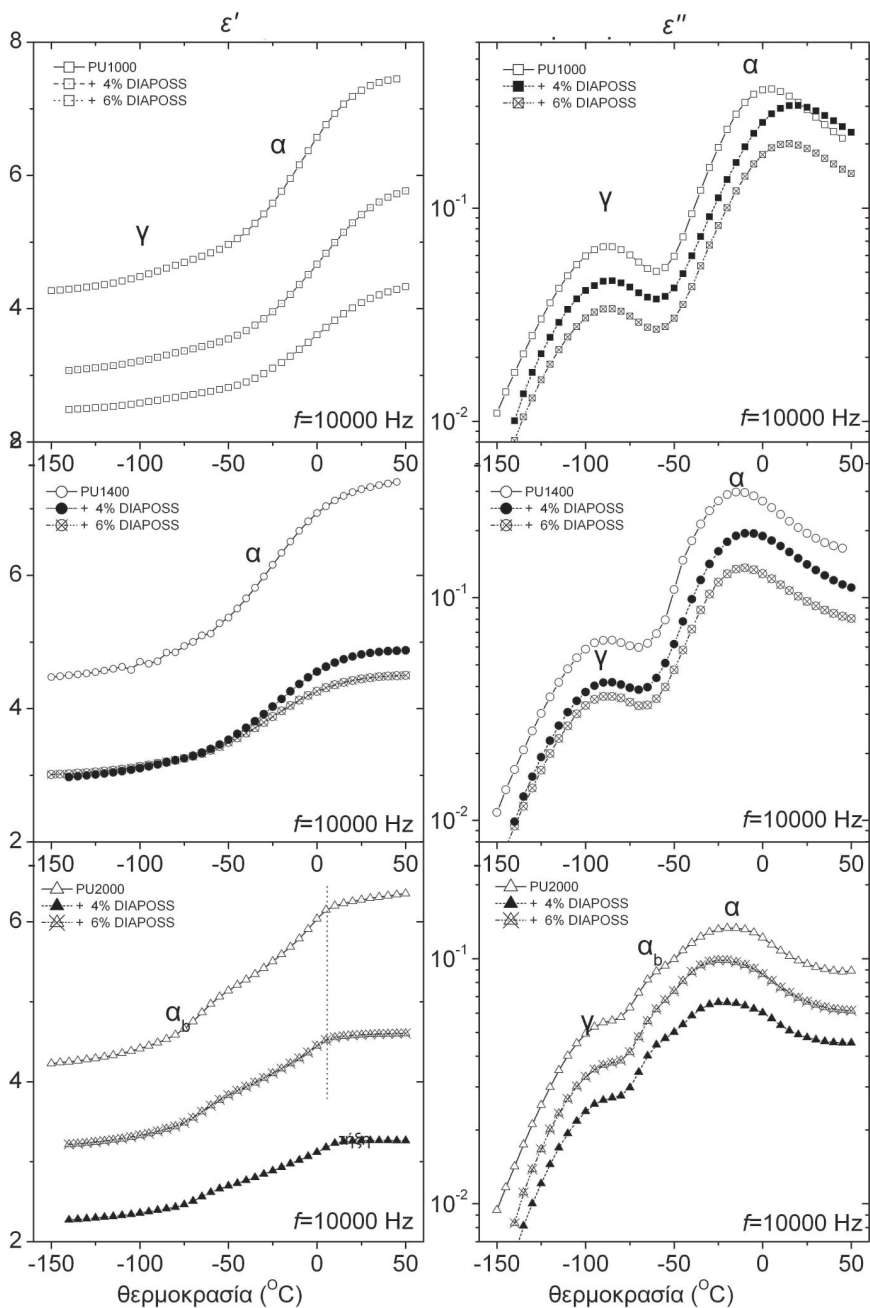
### 7.2.2 Φασματοσκοπία διηλεκτρικής αποκατάστασης, DRS

Στα νανοσύνθετα με DIAPOSS, οι μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας πραγματοποιήθηκαν ισόθερμα σε θερμοκρασιακό εύρος  $-150$  ως  $45$  °C με βήμα 5 K στην περιοχή συχνοτήτων  $10^{-1} - 10^6$  Hz, ξεκινώντας από χαμηλές θερμοκρασίες μετά από μη ελεγχόμενη ψύξη από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα φάσματα που προέκυψαν είναι ως προς τη μορφή τους όμοια με αυτά των καθαρών πολυουρεθανών και των νανοσυνθέτων με PHIPOSS, όπως αυτά που απεικονίζονται στο σχήμα 6.8, σελ.90. Θα θέλαμε ωστόσο να επιστήσουμε την προσοχή σε μια σημαντική διαφοροποίηση. Τα νανοσύνθετα της PU1000 παρουσίασαν ασυνήθιστα έντονο τον μηχανισμό  $\alpha'$  ο οποίος σε αρκετές θερμοκρασίες ήταν ευδιάκριτος ως ώμος στην πλευρά χαμηλών θερμοκρασιών του  $\alpha$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 7.5. Σε αυτό παρατηρούμε επίσης ότι καθώς μεγαλώνει η θερμοκρασία, οι κορυφές των δύο μηχανισμών ξεχωρίζουν όλο και περισσότερο. Θα επανέλθουμε στο σημείο αυτό αργότερα, μετά από συγκριτική αξιολόγηση των φασμάτων στην περιοχή των συνεργασιακών μηχανισμών.

Μια συνολική εικόνα της διηλεκτρικής απόκρισης απεικονίζεται στα σχήματα 7.6 και 7.7 όπου φαίνεται η ισόχρονη αναπαράσταση των δύο μερών της διηλεκτρικής συνάρτησης στις συχνότητες 10 Hz και 10 kHz, αντίστοιχα. Όπως ακριβώς και στα νανοσύνθετα με PHIPOSS, έτσι και εδώ παρατηρείται στις απεικονίσεις του  $\epsilon'$  μία μείωση της συνολικής διηλεκτρικής απόκρισης και στις δύο συχνότητες, αν και μη συστηματική στην περίπτωση των νανοσυνθέτων της μήτρας PU2000. Στην ίδια απεικόνιση, είναι ευδιάκριτα τα βήματα των μηχανισμών  $\alpha$  σε όλα τα δοκίμια και στις απεικονίσεις στη συχνότητα 10 Hz. Στη συχνότητα 10 kHz τα ευδιάκριτα βήματα στην μήτρα PU2000 και στα νανοσύνθετά της αντιστοιχούν όπως ήδη έχουμε παρατηρήσει στον μηχανισμό  $\alpha_b$  που σχετίζεται με την κινητικότητα πολυμερικών αλυσίδων της μακροδιάλης σε περιοχές υψηλής περιεκτικότητας σε αυτήν, που σχηματίζονται λίγο πριν την χρυστάλλωση.



Σχήμα 7.6: Απεικόνιση των δύο μερών της διηλεκτρικής συνάρτησης όπως καταγράφηκαν ισόθερμα στη συχνότητα 10 Hz ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τις πολυουρεθάνες και τα υβριδικά υλικά με DIAPOSS.



Σχήμα 7.7: Απεικόνιση των δύο μερών της διηλεκτρικής συνάρτησης όπως καταγράφηκαν ισόθερμα στη συχνότητα 10 kHz ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τις πολυουρεθάνες και τα υβριδικά υλικά με DIAPOSS.

Οι ισόχρονες απεικονίσεις φανταστικού μέρους προσφέρονται για άμεση σύγκριση με τα θερμορεύματα καθώς τα τελευταία αντιστοιχούν σε μέτρηση των διηλεκτρικών απωλειών σε μια χαμηλή συχνότητα της τάξης των  $10^{-3}$  Hz. Λόγω της υψηλότερης συχνότητας στις απεικονίσεις που δίνονται εδώ, αναμένεται οι κορυφές να μετατοπίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι, στις απεικονίσεις φανταστικού μέρους, στη χαμηλή συχνότητα (σχήμα 7.6), στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών, περί τους  $-125$  °C φαίνεται η κορυφή του μηχανισμού  $\gamma$  ο οποίος δεν εντοπίστηκε στα θερμορεύματα επειδή σε αυτή την τεχνική η θερμοκρασία του είναι εκτός των δυνατοτήτων της πειραματικής διάταξης. Η θέση του μηχανισμού δεν φαίνεται να μεταβάλλεται, όπως αναμένεται για μηχανισμό που οφείλεται σε τοπικές κινήσεις που προέρχονται από την αλυσίδα της μαλακής φάσης που είναι κοινή σε όλα τα υλικά. Περὶ τους  $-70$  °C φαίνεται για τα υλικά με μήτρα PU1000 και PU1400 η κορυφή του μηχανισμού  $\beta$ . Σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις από τα θερμορεύματα αποπόλωσης, η θέση της κορυφής  $\beta$  είναι αμετάβλητη, ωστόσο η σχετική έντασή του, συγκρινόμενη με αυτήν του  $\gamma$  φαίνεται να ενισχύεται με την προσθήκη 4wt % DIAPOSS. Ο μηχανισμός  $\beta$  είναι ελάχιστα ορατός στα θερμογράμματα των υλικών μήτρας PU2000 καθώς υπερκαλύπτεται από την πολύ έντονη κορυφή του γειτονικού μηχανισμού  $\alpha$ . Η τελευταία φαίνεται στις απεικονίσεις στη χαμηλή συχνότητα, στην περιοχή  $-70$  ως  $0$  °C. Είναι ενδιαφέρον ότι για τα υλικά με μήτρα PU1000 και PU1400, παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας τους με προσθήκη 4wt % εγκλεισματος, αλλά μείωση με προσθήκη 6 wt%. Η παρατήρηση συμφωνεί με τα αποτελέσματα των θερμορευμάτων για την σειρά της PU1400 αλλά όχι για αυτήν της PU1000 όπου τα θερμορεύματα έδειξαν σταθεροποίηση. Για τη σειρά PU2000, οι τάσεις των θερμοκρασιών των κορυφών  $\alpha$  συμφωνούν με τα θερμορεύματα, ενώ είναι, καθώς αναμενόταν, ορατή και η συνεισφορά του μηχανισμού  $\alpha'$ .

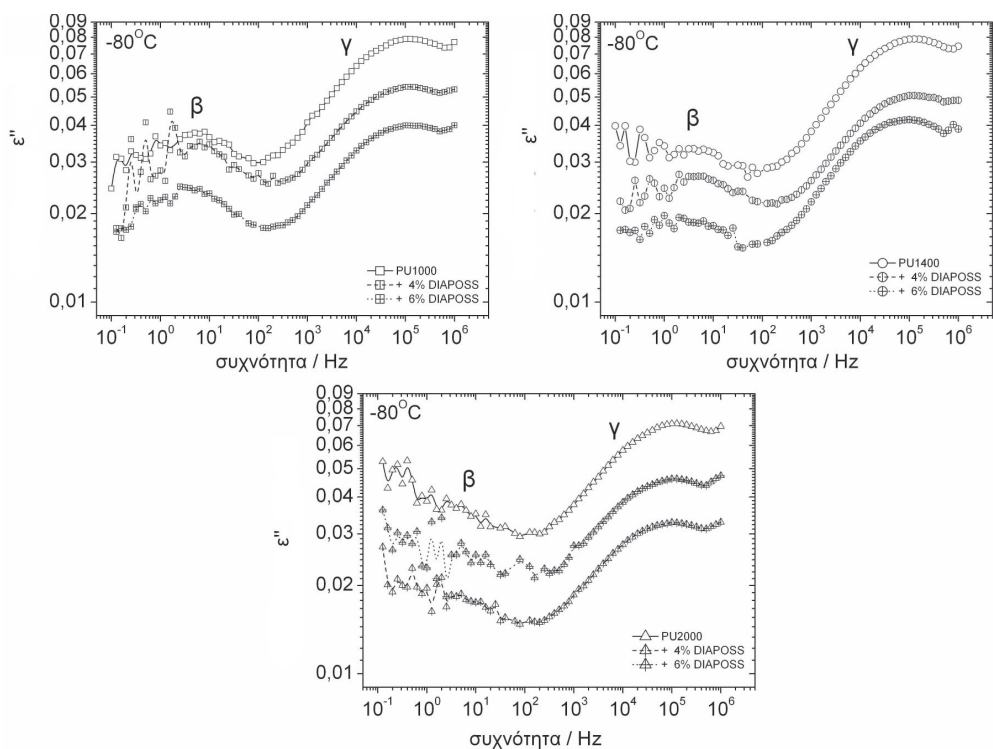
Στις ισόχρονες απεικονίσεις φανταστικού μέρους στη μεγάλη συχνότητα 10 kHz (σχήμα 7.7) η κορυφή του δευτερεύοντα μηχανισμού  $\beta$  έχει υπερκαλυφθεί από αυτήν του γειτονικού ισχυρού  $\alpha$ . Η απεικόνιση σε αυτή τη συχνότητα δεν προσφέρει περαιτέρω πληροφορία για τους μηχανισμούς  $\gamma$  και  $\alpha$ , των οποίων η κορυφές είναι απολύτως ευδιάκριτες και μετατοπισμένες σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με τις απεικονίσεις στα 10 Hz. Ωστόσο, θα θέλαμε να παρατηρήσουμε την εμφάνιση του μηχανισμού  $\alpha_6$  ως ώμο στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών του  $\alpha$  περί τους  $-70$  °C, στην μήτρα PU2000 και στα νανοσύνθετά της. Είναι ενδιαφέρον ότι η προσθήκη των νανοσωματιδίων μετατοπίζει τον ώμο σε ελαφρώς χαμηλότερες θερμοκρασίες, υποδεικνύοντας διευκόλυνση της δημιουργίας των καθαρών σε μακροδιάστημα περιοχών και ως εκ τούτου της κρυστάλλωσης, σε συμφωνία με την θερμιδομετρία με διαμόρφωση θερμοκρασίας.

Στα επόμενα θα μελετήσουμε με λεπτομέρεια τους μηχανισμούς που παρατηρήθηκαν.

### Δευτερεύοντες μηχανισμοί

Στο σχήμα 7.8 απεικονίζονται φάσματα φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης στην περιοχή των δευτερευόντων μηχανισμών. Τον μηχανισμό  $\beta$ , στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων, έχουμε αποδώσει σε κινήσεις καρβονυλίων με προσαρτημένα μόρια νερού [186]. Παρόλο που στα νανοσύνθετα με DIAPOSS υπάρχει στο υλικό ένα σημαντικό ποσοστό καρβονυλίων που συμμετέχει σε ουρικό (έναντι του σύννηθους ουρεθανικού) δεσμού, η δυναμική του μηχανισμού δεν φαίνεται να αλλάζει, ή να παρατηρείται οποιαδήποτε ένδειξη δεύτερης συνιστώσας, υποδεικνύοντας είτε ασθενή απόκριση των “ουρικών” καρβονυλίων, είτε ταυτόσημη δυναμική με τα “ουρεθανικά”. Ο μηχανισμός  $\gamma$ , στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων, που οφείλεται στις αλληλουχίες μεθυλενίων της μακροδιάλυσης, όπως αναμένεται, επίσης δεν παρουσιάζει μεταβολή ως προς την θέση του.

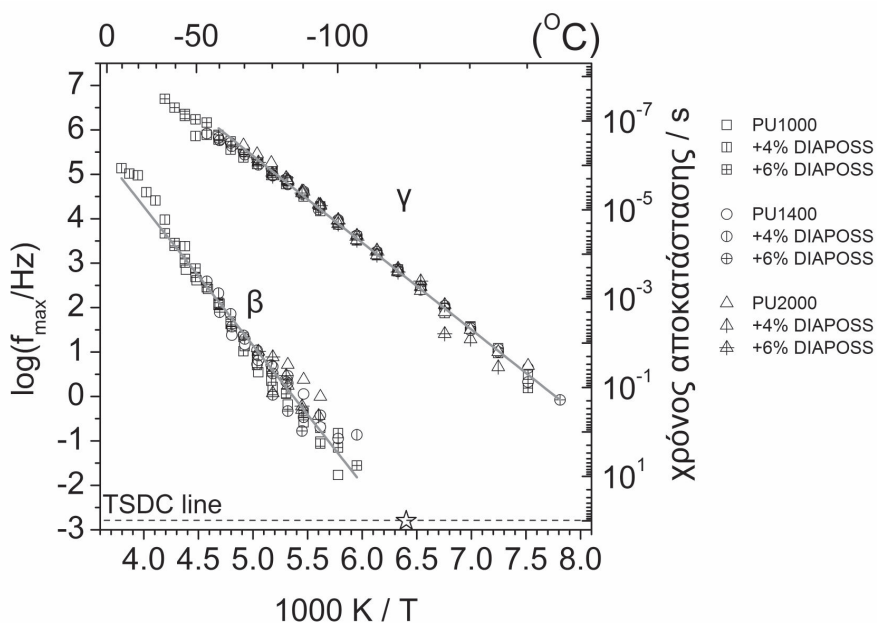
Προκειμένου να εξάγουμε ποσοτικά αποτελέσματα, προχωρήσαμε σε ανάλυση με



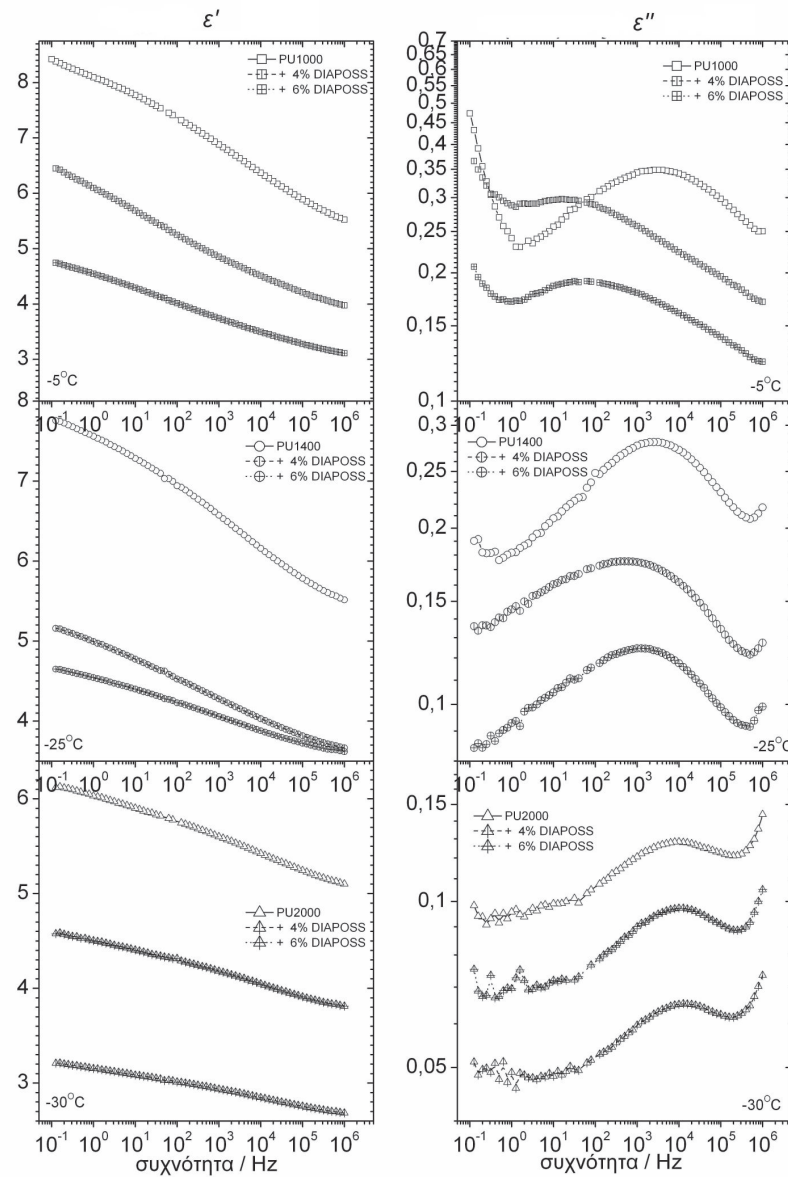
Σχήμα 7.8: Συγκριτικά διαγράμματα φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τις μήτρες και για τα νανοσύνθετα με 4 wt% και 6 wt% DIAPOSS, στη θερμοκρασία  $-80^\circ\text{C}$ .

συναρτήσεις-μοντέλα, με τον ίδιο τρόπο που περιγράψαμε στην παράγραφο 6.2.2. Δηλαδή πραγματοποιήσαμε προσαρμογή του αθροίσματος δύο συναρτήσεων τύπου Cole-Cole (εξ. (2.17)) στα ισόθερμα φάσματα. Έτσι, ποσοτικοποιήσαμε τον κάθε μηχανισμό σε όρους κλίμακας χρόνου με τον προσδιορισμό της συχνότητας μεγίστου  $f_{max}$ , έντασης  $\Delta\epsilon$  και σχήματος μέσω του εκθέτη διεύρυνσης  $\alpha_{HN}$ . Μόνο τα αποτελέσματα σχετικά με την κλίμακα χρόνου κρίθηκαν αξιόπιστα και για τους δύο μηχανισμούς, ενώ τα αποτελέσματα για την ένταση και το σχήμα θα δωθούν μόνο για τον μηχανισμό  $\gamma$ .

Στο σχήμα 7.9 απεικονίζεται το διάγραμμα Arrhenius και για τους δύο μηχανισμούς. Προκύπτει, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, ότι καμία διαφοροποίηση στην κλίμακα χρόνου τους δεν παρατηρείται ούτε με την προσθήκη σωματιδίων ούτε και με την αλλαγή στο μοριακό βάρος των τμημάτων. Από προσαρμογή της εξίσωσης Arrhenius συνολικά σε όλα τα σημεία που προέκυψαν από την ανάλυση για τον μηχανισμό  $\gamma$  προκύπτει προεκθετικός παράγοντας  $\log(f_{0,\gamma}/\text{Hz}) = 15,2 \pm 0,1$  και ενέργεια ενεργοποίησης  $E_{act,\gamma} = 0,38 \pm 0,01$  eV. Αντίστοιχα, για τον  $\beta$  ο προεκθετικός παράγοντας είναι  $\log(f_{0,\beta}/\text{Hz}) = 16,8 \pm 0,3$  και η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_{act,\beta} = 0,61 \pm 0,1$  eV. Οι τιμές αυτές είναι σε συμφωνία με τις αντίστοιχες που προέκυψαν από τα νανοσύνθετα με PHIPOSS και με τη βιβλιογραφία. Επίσης, η θέση του μηχανισμού  $\beta$  συμφωνεί πολύ καλά με την κορυφή  $\beta$  των θερμορευμάτων που σημειώνεται στο σχήμα 7.9 με αστέρι.

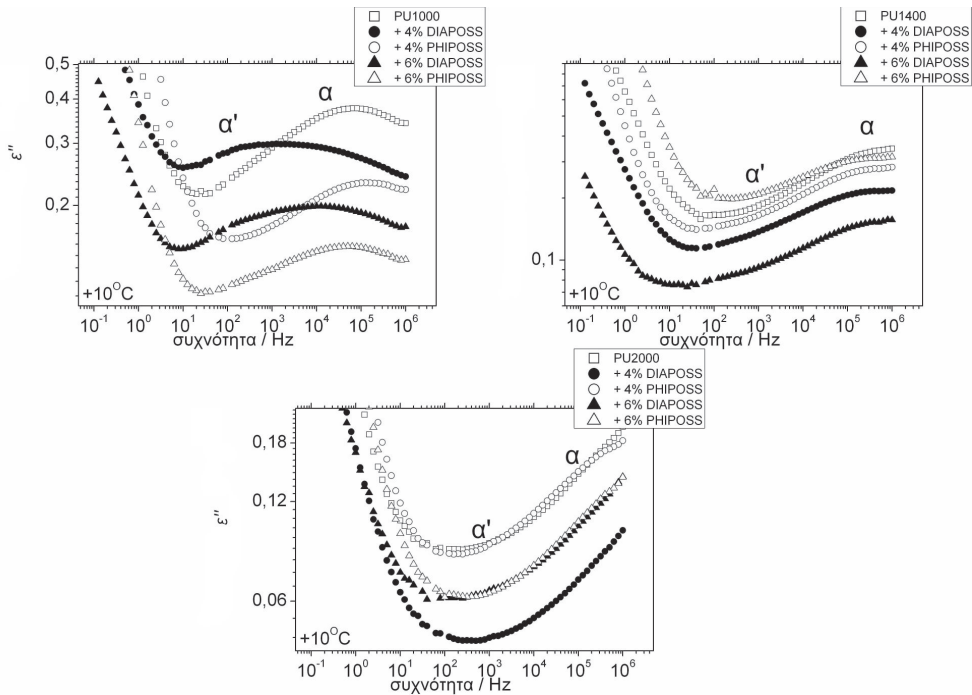


Σχήμα 7.9: Διάγραμμα Arrhenius για τους δευτερεύοντες μηχανισμούς για τις τρεις μήτρες και τα νανοσύνθετα με rhiposs. Έχει επίσης συμπεριληφθεί στην ισοδύναμη συχνότητα  $f = 1,6 \text{ mHz}$  ένα σημείο που δείχνει τη θέση του μηχανισμού  $\beta$  για όλα τα δοκίμια στα θερμορεύματα. Οι γκριζες γραμμές είναι προσαρμογές της εξίσωσης Arrhenius.



Σχήμα 7.10: Συγκριτικά διαγράμματα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τις μήτρες και για τα νανοσύνθετα με 4 wt% και 6 wt% DIAPOSS, σε επιλεγμένες κατά σειρά θερμοκρασίες που σημειώνονται στα αντίστοιχα σχήματα.





Σχήμα 7.11: Συγκριτικά διαγράμματα φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τις μήτρες και για τα νανοσύνθετα με 4 wt% και 6wt % νανοσωματίδια και των δύο ειδών, στη θερμοκρασία 10 °C.

### Δυναμική υαλώδης μετάβαση

Στο σχήμα 7.10 απεικονίζονται το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης στην περιοχή του μηχανισμού  $\alpha$ . Σε συμφωνία με όσα παρατηρήθηκαν στις ισόχρονες απεικονίσεις και τα θερμορεύματα, οι κορυφές  $\alpha$  των υλικών με μήτρα PU2000 παραμένουν σχεδόν ανεπηρέαστες ως προς την θέση τους από την προσθήκη νανοσωματιδίων, παρά τον σημαντικό περιορισμό της συνολικής διηλεκτρικής απόκρισης. Προσθήκη 4 wt% νανοσωματιδίων στη μήτρα PU1400 μετακινεί την κορυφή  $\alpha$  σε μικρότερες συχνότητες, υποδεικνύοντας περιορισμό της κινητικότητας ενώ προσθήκη 6wt % ξαναεπιταχύνει τη δυναμική.

Το ίδιο προκύπτει και για τα νανοσύνθετα της μήτρας PU1000. Ωστόσο θα θέλαμε εδώ να παρατηρήσουμε ότι για αυτά τα υλικά, η κύρια κορυφή του φάσματος παρουσιάζεται περίπου στην ίδια θέση με την κορυφή  $\alpha'$  της μήτρας. Όπως έχουμε επισημάνει και στην αρχή του κεφαλαίου, στα νανοσύνθετα PU1000/DIAPOSS ο μηχανισμός  $\alpha'$  είναι ασυνήθιστα ισχυρός και είναι διακριτός στα ισόθερμα φάσματα ως ώμος, σε αντιδιαστολή με τα άλλα νανοσύνθετα και τις πολυουρεθάνες, ήταν αισθητός μόνο ως ασθενής αλλαγή της κλίσης στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων των κορυφών του μηχανισμού  $\alpha$ . Θα θέλαμε να δείξουμε πιο έντονα την παρατήρηση αυτή στο σχήμα 7.11 όπου απεικονίζονται τα φάσματα των πολυουρεθανών και των νανοσυνθέτων με DIAPOSS στη θερμοκρασία +10°C. Στα ίδια σχήματα έχουν προστεθεί και τα φάσματα των αντίστοιχων νανοσυνθέτων με PHIPOSS για σύγκριση. Όπως επισημάναμε και στην αρχή της ενότητας, στα φάσματα των νανοσυνθέτων της πολυουρεθάνης PU1000 ο μηχανισμός  $\alpha'$  είναι ασυνήθιστα ευδιάκριτος ως “ώμος” στην πλευρά χαμηλών συχνοτήτων του  $\alpha$ ,

παρόλο που τώρα βρίσκεται σε μεγαλύτερη εγγύτητα με τον τελευταίο. Αυτό συμβαίνει ενδεχομένως λόγω αλλαγής της σχετικής μεταξύ τους έντασης. Το φαινόμενο είναι παρατηρήσιμο, αν και σε σαφώς μικρότερο βαθμό στα νανοσύνθετα της PU1400 ενώ δεν παρατηρείται στα νανοσύνθετα της PU2000.

Στο σχήμα 7.12 απεικονίζονται κανονικοποιημένα διαγράμματα διηλεκτρικών απωλειών. Για τα νανοσύνθετα μήτρας PU1000 φαίνεται μια διεύρυνση στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων που όμως σχετίζεται με την εντυπωσιακή ενίσχυση του μηχανισμού  $\alpha'$  με την προσθήκη DIAPOSS κυρίως για περιεκτικότητα 4%. Η προσθήκη DIAPOSS στη μήτρα PU1400 διευρύνει το μηχανισμό, υποδεικνύοντας ετερογένεια των μαλακών περιοχών δηλαδή μεγαλύτερο βαθμό αναμειξιμότητας. Τέλος, καμία διαφορά στο σχήμα δεν παρατηρείται με την προσθήκη νανοσωματιδίων στην μήτρα PU2000, παρόλο που σύμφωνα με τις μετρήσεις θερμοδομετρίας με διαμόρφωση θερμοκρασίας θα αναμέναμε μια ομογενοποίηση της μαλακής φάσης και κατά συνέπεια στένεμα του μηχανισμού.

### Ανάλυση

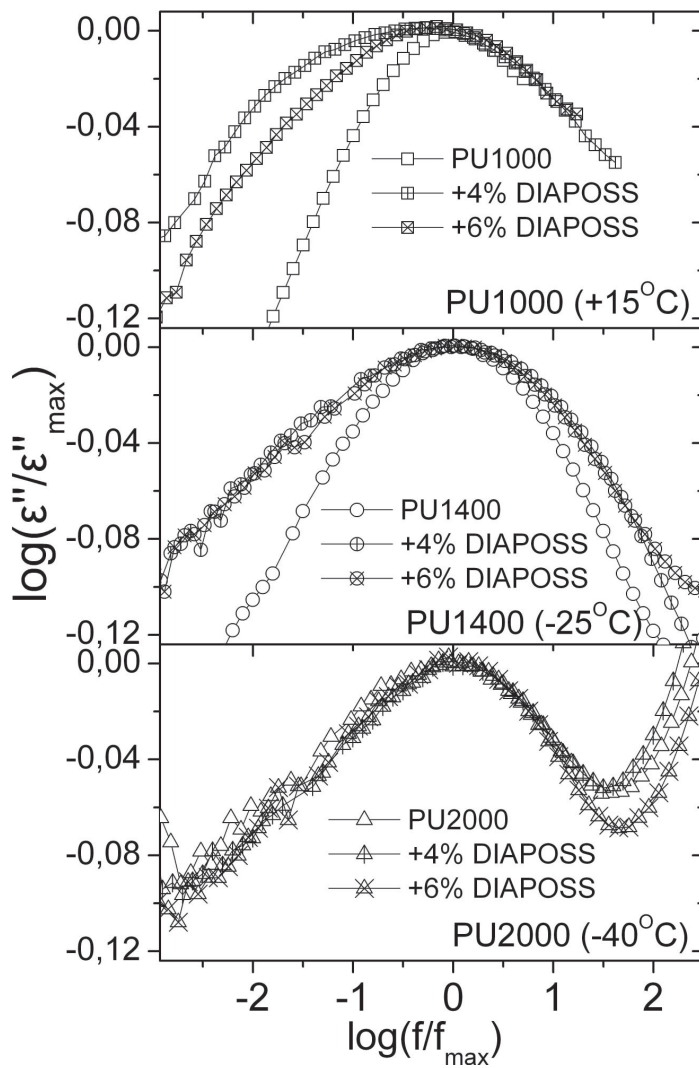
Ακολουθώντας την ίδια πρακτική που ακολουθήσαμε με τα νανοσύνθετα με PHIPOSS (παράγραφος 6.2.2, σελ. 101), πραγματοποιήσαμε προσαρμογή συναρτήσεων-μοντέλων στα φάσματα που προέκυψαν στην περιοχή των συνεργασιακών μηχανισμών, προκειμένου αφ' ενός μεν να διαχωρίσουμε τους δύο μηχανισμούς και αφ' ετέρου να εξάγουμε ποσοτικά αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα, προσαρμόσαμε ένα άθροισμα δύο συναρτήσεων Cole-Cole (εξ.(2.17)) ή Havriliak Negami (2.20) (εξ. (2.20)), μία για κάθε μηχανισμό, και μιας ευθείας στο λογαριθμικό επίπεδο, τύπου  $\epsilon'' = A\omega^s$  προκειμένου να λάβουμε υπόψιν μας την συνδυασμένη συνεισφορά του μηχανισμού MWS και της αγωγιμότητας συνεχούς σε χαμηλές συχνότητες. Με αυτό τον τρόπο εξάγαμε πληροφορία για την κλίμακα χρόνου των μηχανισμών μέσω της συχνότητας μεγίστου  $f_{max}$  των μηχανισμών, της ισχύος τους  $\Delta\epsilon$  και της διεύρυνσής τους μέσω του εκθέτη  $\alpha_{HN}$ .

**Κλίμακα χρόνου.** Ξεκινώντας από την κλίμακα χρόνου, παρουσιάζουμε στο σχήμα 7.13 τα διαγράμματα Arrhenius των μηχανισμών. Για πρώτη φορά εδώ, χάρη στην ισχυρή παρουσία του  $\alpha'$  στα φάσματα των νανοσυνθέτων PU1000/DIAPOSS φαίνεται με αξιόπιστο τρόπο πως ο μηχανισμός αυτός αποκλίνει σημαντικά από την ευθύγραμμη συμπεριφορά Arrhenius αλλά ακολουθεί συμπεριφορά VTF, χαρακτηριστική συνεργασιακών μηχανισμών. Ταυτόχρονα δεν επιβεβαιώνεται οποιαδήποτε διαφοροποίηση ως προς την κλίμακα χρόνου με την προσθήκη νανοσωματιδίων. Επιπλέον, δεν παρατηρείται μεταβολή στην κλίμακα χρόνου του μηχανισμού  $\alpha$ , και αυτό οπωσδήποτε δεν συμφωνεί με την παρατήρηση μίας πολύ μεγάλης μεταβολής στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Πιστεύουμε, ως εκ τούτου, ότι αυτή η φαινόμενη αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης δεν οφείλεται στην πραγματικότητα σε καθυστέρηση του μηχανισμού  $\alpha$  αλλά μάλλον στην ισχυροποίηση του  $\alpha'$ .

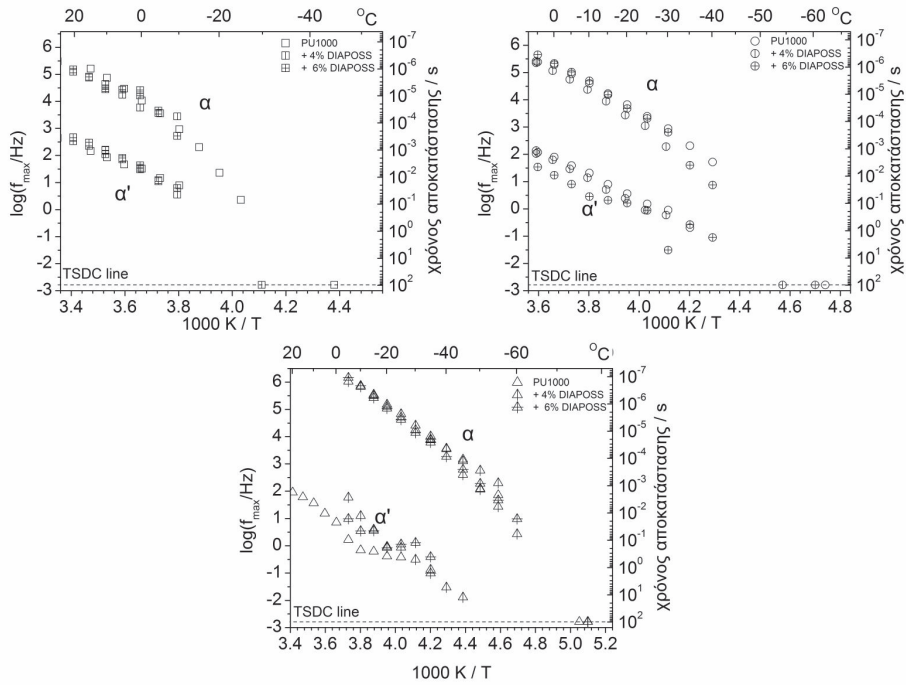
Στα νανοσύνθετα μήτρας PU1400 επιβεβαιώνονται οι ποιοτικές παρατηρήσεις περί κλίμακας χρόνου που κάναμε στην προηγούμενη παράγραφο. Η κλίμακα χρόνου του μηχανισμού  $\alpha'$  φαίνεται επίσης να μεταβάλλεται, ωστόσο η μεταβολή θεωρούμε ότι είναι εντός του σφάλματος της προσαρμογής. Το αυτό θεωρούμε και για τον  $\alpha'$  της σειράς PU2000, στην οποία, επιπλέον ο  $\alpha$  φαίνεται να επιταχύνεται ελαφρά και συστηματικά με την προσθήκη νανοσωματιδίων, σε συμφωνία με όσα παρατηρήσαμε και προηγουμένως.

Στο επόμενο στάδιο ποσοτικοποίησης προχωρήσαμε σε προσαρμογή της εξίσωσης Vogel Tammann Fulcher: (1.5)

$$f(T) = f_0 e^{-\frac{B}{T-T_0}},$$



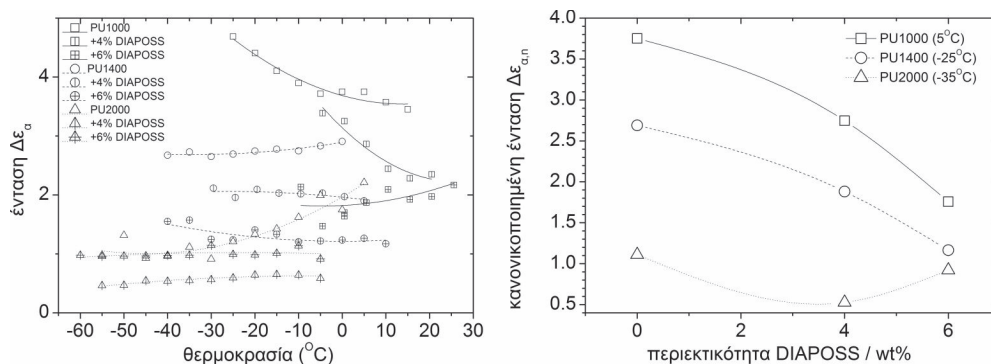
Σχήμα 7.12: Κανονικοποιημένα διαγράμματα φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για επιλεγμένες ανά μήτρα θερμοκρασίες.



Σχήμα 7.13: Διαγράμματα Arrhenius για τις μήτρες και τα νανοσύνθετα με DIAPOSS.

Πίνακας 7.4: Θερμοκρασία Vogel  $T_0$ , παράμετρος ευθραυστότητας  $m$  και διηλεκτρική θερμοκρασία ναλδώνος μετάβασης για τις μήτρες και τα νανοσύνθετα με DIAPOSS.

υλικό	$T_0$ K	$m$	$T_{g,diel}$ °C
PU1000	187±1	78,6±1,7	-37±1
+4% DIAPOSS	157±9	53,4±5,0	-49±9
+6% DIAPOSS	173±8	63,1±5,2	-40±8
PU1400	146±1	54,0±0,5	-65±1
+4% DIAPOSS	152±1	56,3±0,9	-60±1
+6% DIAPOSS	154±2	59,4±1,4	-61±2
PU2000	134±4	52,4±2,5	-79±4
+4% DIAPOSS	142±5	58,2±3,7	-76±5
+6% DIAPOSS	137±2	54,2±1,4	-78±2



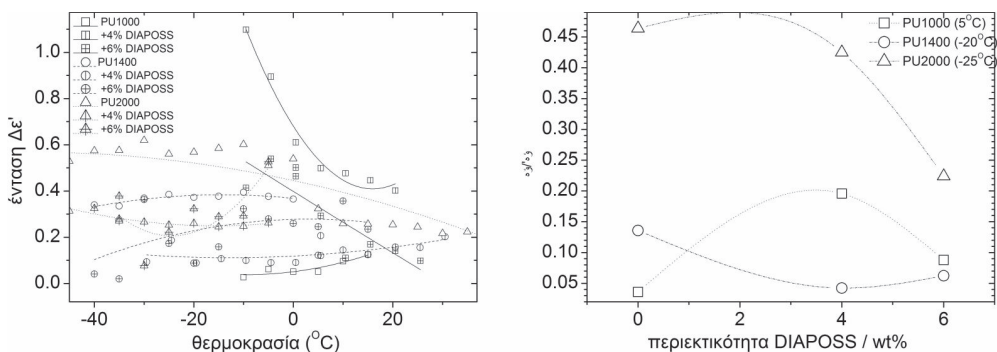
Σχήμα 7.14: (α) Εξέλιξη της έντασης του μηχανισμού  $\alpha$  με τη θερμοκρασία, για τις μήτρες και τα νανοσύνθετα με DIAPOSS. (β) Ένταση του μηχανισμού  $\alpha$  κανονικοποιημένη στο κλάσμα μάζας της πολυουρεθάνης ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε έγκλεισμα. Οι γραμμές σε κάθε περίπτωση είναι οδηγοί για το μάτι.

στα ίχνη των μηχανισμών  $\alpha$  στο διάγραμμα Arrhenius. Στην προσαρμογή αυτή, ακολουθώντας τη γενική πρακτική, “κλειδώσαμε” τον προεκθετικό παράγοντα στη συχνότητα  $f_0 = 10^{13}$  Hz. Επιπλέον, όπως και στην περίπτωση των νανοσύνθετων με PHIPOSS, υπολογίσαμε την παράμετρο ευθραυστότητας  $m$  και με προεκβολή της προσαρμοσμένης εξίσωσης VTF στον ισοδύναμο χρόνο  $\tau = 100$  s υπολογίσαμε την διηλεκτρική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_{g,diel}$ . Τα μεγέθη αυτά, μαζί με τη θερμοκρασία Vogel  $T_0$  παρουσιάζονται στον πίνακα 7.4. Οι τιμές της θερμοκρασίας Vogel και της ευθραυστότητας είναι ρεαλιστικές αν και με σημαντικά σφάλματα. Όσον αφορά στην διηλεκτρική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης,  $T_{g,diel}$ , στη σειρά της PU1000 θα θέλαμε να παρατηρήσουμε ότι παρά το πολύ μεγάλο σφάλμα, αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης κατά 15 K που παρατηρήθηκε με τη θερμιδομετρία δεν μπορεί να υποστηριχθεί, επιβεβαιώνοντας την υπόθεσή μας ότι η μετρούμενη αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης στο σύστημα αυτό δημιουργείται μάλλον λόγω της ισχυροποίησης του μηχανισμού  $\alpha'$  παρά λόγω της καθυστέρησης της δυναμικής του  $\alpha$ . Στα νανοσύνθετα των άλλων δύο μητρών, στα όρια των σφαλμάτων επιβεβαιώνονται οι τάσεις που έχουμε παρατηρήσει με διάφορες τεχνικές ως τώρα.

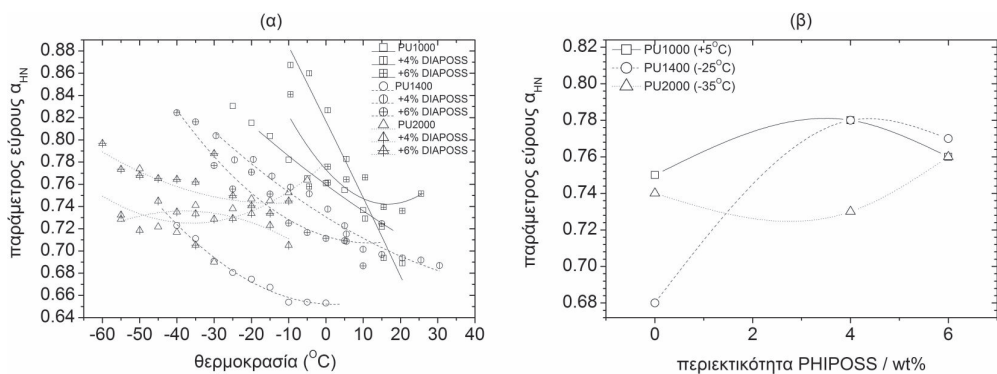
**Ένταση.** Στο σχήμα 7.14(α) φαίνεται η εξέλιξη της έντασης του μηχανισμού  $\alpha$  με τη θερμοκρασία. Η πτωτική τάση για την PU1000 επιβεβαιώνεται και μάλιστα πιο έντονα για το νανοσύνθετό της με 4wt % DIAPOSS αλλά όχι και για αυτό με 6wt %. Τα νανοσύνθετα της PU1400 ακολουθούν τη μάλλον σταθερή συμπεριφορά της μήτρας. Τα νανοσύνθετα της PU2000 δεν ακολουθούν την αύξουσα τάση της, παρόλο που μέχρι τώρα δεν έχουμε επιβεβαιώσει οποιαδήποτε διαφορά στη μορφολογία ή την κρυσταλλικότητα.

Η πτωτική τάση της ισχύος του μηχανισμού  $\alpha$  με την προσθήκη DIAPOSS όπως αυτή απεικονίζεται στο σχήμα 7.14(β) είναι όμοια με αυτήν που παρατηρήθηκε και για την προσθήκη PHIPOSS (σχήμα 6.20, σελ.105). Στα όρια της ακριβείας της εκτίμησής μας δε, η διαφοροποίηση του δεσμού πρόσδεσης των σωματιδίων δεν αλλάζει το μέγεθος της μείωσης. Ωστόσο, η εξαγωγή οποιουδήποτε συμπεράσματος θα ήταν παρακινδυνευμένη εφόσον η μείωση μπορεί να οφείλεται σε αλλαγή του βαθμού διαχωρισμού μικροφάσεων και στην ανάπτυξη του άκαμπτου άμορφου κλάσματος ενώ επιπλέον δεν έχουμε λάβει υπόψιν το πορώδες των υλικών.

Η ένταση του μηχανισμού  $\alpha'$  των νανοσυνθέτων μήτρας PU1000 και PU1400 παρου-



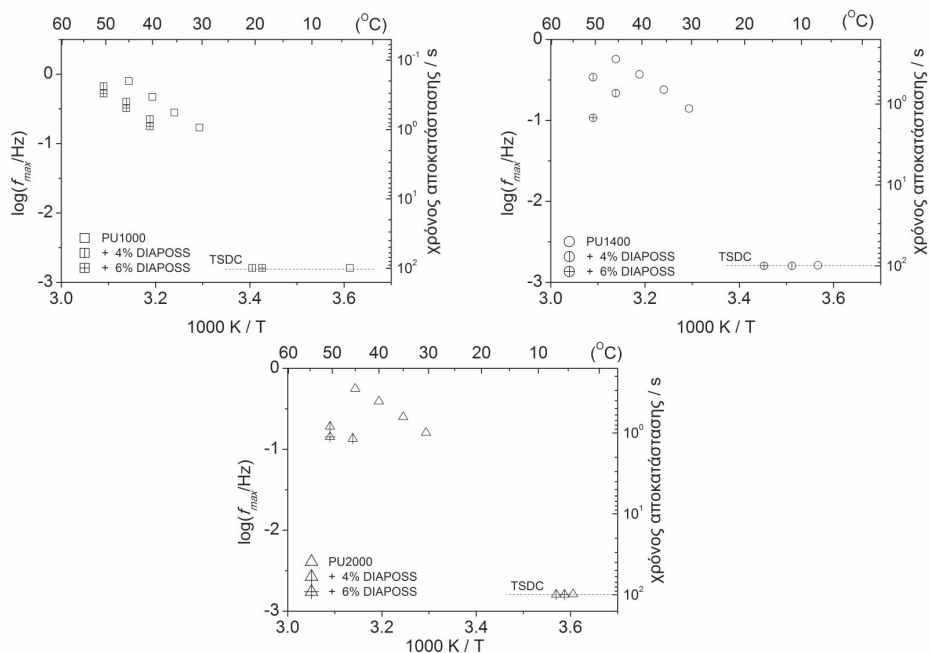
Σχήμα 7.15: (α) Εξάρτηση της έντασης του μηχανισμού  $\alpha'$  από τη θερμοκρασία για τις μήτρες και τα νανοσύνθετα με DIAPOSS. (β) Λόγος εντάσεων των δύο συνεργασιακών μηχανισμών σαν συνάρτηση της περιεκτικότητας σε νανοσωματίδια. Οι γραμμές είναι οδηγοί για το μάτι.



Σχήμα 7.16: (α) Παράμετρος διεύρυνσης για τις μήτρες και επιλεγμένα νανοσύνθετα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. (β) Παράμετρος διεύρυνσης για τις μήτρες και τα νανοσύνθετα, σαν συνάρτηση της περιεκτικότητας σε DIAPOSS στις θερμοκρασίες που φαίνονται στο υπόμνημα. Οι γραμμές, σε κάθε περίπτωση, είναι οδηγοί για το μάτι.

σιάζει παρόμοια εξέλιξη με τη θερμοκρασία με αυτόν της αντίστοιχης μήτρας (σχήμα 7.14(α)). Αντίθετα, ενώ για την μήτρα PU1000 φαίνεται να έχει μια ελαφρά αύξηση, για τα νανοσύνθετά της φαίνεται να είναι εντυπωσιακά ενισχυμένος για χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ φθίνει γρήγορα σε τιμές παρόμοιες με αυτή τις μήτρες για υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτή η συμπεριφορά είναι συμβατή με δυναμική τροποποιημένου στρώματος γύρω από νανοσωματίδια, όπως την παρατήρησε ο Φραγκιαδάκης [32]. Η εξάρτηση του κλάσματος εντάσεως των δύο συνεργασιακών μηχανισμών  $\frac{\Delta \epsilon'}{\Delta \epsilon}$  από την προσθήκη νανοσωματιδίων φαίνεται για επιλεγμένες θερμοκρασίες στο σχήμα 7.16(β). Αντίθετα με όσα παρατηρήθηκαν για την προσθήκη PHIPOSS, εδώ για τις μήτρες PU1400 και PU2000 η προσθήκη νανοσωματιδίων περιορίζει σημαντικά τον μηχανισμό. Για την μήτρα PU1000, η προσθήκη νανοσωματιδίων DIAPOSS όπως και PHIPOSS προκαλεί ενίσχυση της σχετικής συνεισφοράς του  $\alpha'$  στη δυναμική υαλώδη μετάβαση.

**Σχήμα.** Όπως προκύπτει από το σχήμα 7.16(α), η διεύρυνση του μηχανισμού  $\alpha$  για τα υλικά μήτρες PU1000 και PU1400 μειώνεται αρκετά με την αύξηση της θερμοκρασίας,



Σχήμα 7.17: Διαγράμματα Arrhenius για τον μηχανισμό MWS των μητρών και των νανοσυνθέτων με DIAPOSS. Στο ίδιο διάγραμμα έχουν απεικονιστεί και οι θερμοκρασίες της αντίστοιχων κορυφών των θερμορευμάτων στην ισοδύναμη συχνότητα 1,6 mHz.

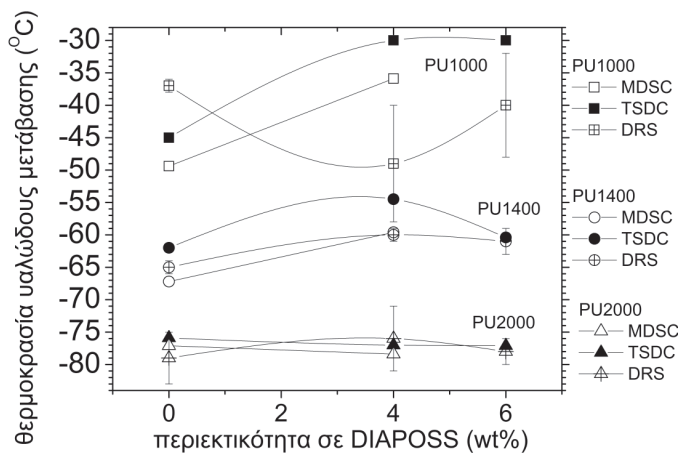
δηλαδή η κατανομή των χρόνων αποκατάστασης γίνεται όλο και στενότερη, υποδεικνύοντας ομογενοποίηση των μικροπεριοχών. Τα υλικά μήτρας PU2000 διατηρούν μάλλον σταθερή την διεύρυνσή τους, πιθανόν ως αποτέλεσμα της αλλαγής της μορφολογίας τους με την αύξηση της θερμοκρασίας, λόγω της εκδήλωσης της κρυσταλλικότητας. Η προσθήκη νανοσωματιδίων φαίνεται να προκαλεί διεύρυνση, ωστόσο όχι τόσο μεγάλη όσο αυτή των PHIPOSS.

### Μηχανισμός Maxwell-Wagner-Sillars

Σε αντιστοιχία με την μεθοδολογία που ακολουθήσαμε για τα νανოსύνθετα με PHIPOSS, προσπαθήσαμε και εδώ να μελετήσουμε τον μηχανισμό Maxwell-Wagner-Sillars, όπως αυτός μπορεί να παρατηρηθεί στα φάσματα φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου. Όπως όμως παρατηρήσαμε στα θερμορευματα, ο μηχανισμός αυτός μετατοπίζεται με την προσθήκη των DIAPOSS σε αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες. Λόγω αυτού, και της μικρής ενέργειας ενεργοποίησης του (μικρής κλίσης στο διάγραμμα Arrhenius), στην περιοχή θερμοκρασιών που μελετήσαμε, η κορυφή του βρίσκεται στο εύρος συχνοτήτων των μετρήσεών μας μόνο σε λίγες (1-3) θερμοκρασίες κάθε φορά. Παρόλα αυτά, για λόγους πληρότητας, κατασκευάσαμε τα διαγράμματα του σχήματος 7.17. Σε αυτό επιβεβαιώνεται η καθυστέρηση του μηχανισμού με την προσθήκη νανοσωματιδίων. Λόγω του μικρού αριθμού διαθέσιμων σημείων δεν προχωρήσαμε σε μέτρηση της ενέργειας ενεργοποίησης.

Πίνακας 7.5: Επίδραση των DIAPOSS στο διαχωρισμό μικροφάσεων από διάφορες τεχνικές, σύμφωνα με μέτρα που έχουν περιγραφεί στο κείμενο. ↑ μεγάλη ενίσχυση, ↔ χωρίς επίδραση, ↓ μικρή μείωση, ↓↓ σαφής μείωση, ~ ασαφείς ενδείξεις.

σειρά	AFM	SEM	MDC			TSDC	DRS
			κορυφές ανάμειξης	$\Delta T$	ψύξη	$T_{MWS} - T_{\alpha}$	$\alpha_{HN}$
PU1000	↓	↓	↓	↓↓	~	↔	~
PU1400	~		↑	↓	↓	↑	↓
PU2000	↑		↑↑	↔	↑	↑	~



Σχήμα 7.18: Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης σαν συνάρτηση της περιεκτικότητας σε DIAPOSS, όπως προσδιορίστηκε από όλες τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη.

### 7.3 Ανακεφαλαίωση - συμπεράσματα

Η επίδραση των σωματιδίων DIAPOSS στο διαχωρισμό μικροφάσεων και τη μοριακή δυναμική της πολυουρεθάνης φαίνεται να διαφοροποιείται σημαντικά, ανάλογα με το μήκος των τμημάτων της. Ακολουθώντας τα μέτρα που χρησιμοποιήσαμε και για τα νανοσύνθετα με PHIPOSS, για να εκτιμήσουμε την επίδραση των DIAPOSS στον βαθμό διαχωρισμού μικροφάσεων φτιάξαμε τον πίνακα 7.5.

Ανακεφαλαιώνοντας, προσθήκη DIAPOSS στη μήτρα με τα κοντά τμήματα (PU1000) φαίνεται να περιορίζει λίγο τον διαχωρισμό φάσεων αλλά να ενισχύει σημαντικά το στρώμα περιορισμένης κινητικότητας που δίνει τον μηχανισμό  $\alpha'$ , κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον τα DIAPOSS έχουν μεγάλη τάση να κρυσταλλώνονται, κατ' ανάγκη παρασύροντας μαζί τους και τις προσδεδεμένες πολυμερικές αλυσίδες, οι οποίες, κυρίως αν δεν έχουν ικανά μεγάλο μήκος, αναμένεται να τροποποιήσουν την δυναμική τους στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών. Επιπλέον, η ανάλυση των φασμάτων της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας έδειξε ότι η θερμική υαλώδης μετάβαση που παρατηρήθηκε ήταν αποτέλεσμα αυτού του μηχανισμού και η εντυπωσιακή αύξηση της δεν αντικατόπτριζε την μάλλον ασθενή επιβράδυνση της δυναμικής του  $\alpha$ .

Στην πολυουρεθάνη με ενδιάμεσο μήκος, οι ενδείξεις για την επίδραση των POSS



στην μορφολογία είναι μάλλον αντικρουόμενες, ωστόσο, παρατηρείται μια αύξηση στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Παρόλο που και σε αυτή την περίπτωση ο μηχανισμός  $\alpha'$  εμφανίζεται ενισχυμένος, η διηλεκτρική φασματοσκοπία έδειξε πως η αύξηση είναι μάλλον γνήσια συνέπεια της καθυστέρησης της δυναμικής του κύριου μηχανισμού  $\alpha$ .

Στις μακρές αλυσίδες, η εικόνα είναι πως ο διαχωρισμός φάσης ενισχύεται πολύ ασθενώς από την προσθήκη των DIAPOSS, ενδεχομένως λόγω της τάσης τους για συσσωμάτωση και της τάσης του ουρικού δεσμού να δημιουργεί ισχυρότερους δεσμούς υδρογόνου από τον ουρεθανικό. Ο λόγος για τον οποίο αυτό εκδηλώνεται ισχυρότερα στις αλυσίδες με μακρά τμήματα δεν μας είναι απόλυτα κατανοητός σε αυτή τη φάση. Σε κάθε περίπτωση, η αύξηση του βαθμού διαχωρισμού είναι συμβατή με τη μικρή μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που παρατηρήθηκε με όλες τις τεχνικές. Στην πολυουρεθάνη αυτή, δεν παρατηρείται ενίσχυση του  $\alpha'$  έναντι του  $\alpha$  με την προσθήκη νανοσωματιδίων, αλλά αντίθετα παρατηρείται μείωση, πιθανόν λόγω της μείωσης των διεπιφανειών.



## Κεφάλαιο 8

# Συμπεράσματα

Αντικείμενο αυτής της διατριβής είναι η συστηματική μελέτη των μηχανισμών μοριακής κινητικότητας και των αλλαγών φάσης που συμβαίνουν σε μια κοινή πολυουρεθάνη και σε οργανικά-ανόργανα συστήματα με πολυεδρικές ολιγομερικές σιλσεσκιοζάνες (σωματίδια POSS) προσδεδεμένες χημικά στα σκληρά τμήματά της. Για σύγκριση μελετήθηκε λεπτομερώς η πολυτετραμεθυλεν-εθερο-γλυκόλη (PTMEG), που χρησιμοποιήθηκε ως μαλακά τμήματα της πολυουρεθάνης, με μοριακά βάρη αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στη σύνθεση (1000, 1400 και 2000). Η μελέτη έγινε με μικροσκοπικές, θερμοδομετρικές και διηλεκτρικές τεχνικές. Ελεύθερες παράμετροι της έρευνας είναι το μοριακό βάρος των τμημάτων των πολυουρεθανών, η περιεκτικότητά τους σε εγκλείσματα καθώς και ο τρόπος πρόσδεσης των νανοσωματιδίων στην μακρομοριακή αλυσίδα. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη μελέτη της θερμοδομετρικής και της δυναμικής υαλώδους μετάβασης. Μελετήθηκε επίσης η μορφολογία των συστημάτων. Οι ιδιότητες των υλικών συσχετίστηκαν με τη δομή και τη μορφολογία τους.

Για τη μελέτη της θερμοδυναμικής υαλώδους μετάβασης και των αλλαγών φάσης χρησιμοποιήθηκε συμβατική διαφορική θερμοδομετρία σάρωσης, καθώς και η σχετικά καινούρια τεχνική της θερμοδομετρίας σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας. Οι τοπικοί μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας και ο κύριος μηχανισμός  $\alpha$  που συνδέεται με τη δυναμική υαλώδη μετάβαση μελετήθηκαν με τις διηλεκτρικές τεχνικές θερμορευμάτων αποπόλωσης και διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσομένου πεδίου. Η μορφολογία μελετήθηκε με τεχνικές μικροσκοπίας ατομικής δύναμης και σάρωσης δέσμης ηλεκτρονίων.

Τα κυριότερα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι τα εξής:

Στην περιοχή μοριακών βαρών που μελετήσαμε, η μοριακή κινητική της PTMEG δεν εξαρτάται σημαντικά από το μοριακό της βάρος. Αυτό παρατηρήθηκε με μια θερμική και δύο διηλεκτρικές τεχνικές. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μετρήθηκε για όλες τις μακροδιόλες στην περιοχή των  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  και δεν διαφοροποιήθηκε με μεταβολή του μοριακού βάρους. Μικρή αύξηση της συνεργασιμότητας στην κινητική των πολυμερικών αλυσίδων παρατηρήθηκε με αύξηση του μοριακού βάρους της μακροδιόλης, όπως προκύπτει από την αύξηση της ευθραυστότητας. Η PTMEG είναι ημικρυσταλλικό υλικό. Οι κρύσταλλοί της γίνονται πιο σταθεροί και ομοιογενείς με αύξηση του μοριακού βάρους ως αποτέλεσμα της μικρότερης περιεκτικότητας σε θερματικές ομάδες, όπως παρατηρήθηκε από πειράματα διαφορικής θερμοδομετρίας σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας.

Σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν στην μοριακή κινητικότητα της PTMEG όταν αυτή χρησιμοποιήθηκε ως μαλακή φάση σε πολυουρεθάνες. Η θερμοκρασία υαλώδους

μετάβασης της μαλακής φάσης της πολυουρεθάνης στην οποία χρησιμοποιήθηκε η μακροδιόλη με μοριακό βάρος 1000 είναι κατά λίγα K μεγαλύτερη από αυτήν της καθαρής PTMEG. Αύξηση κατά 30 K παρατηρήθηκε όταν το μοριακό βάρος των μαλακών τμημάτων μειώθηκε σε 1000, σε συμφωνία και με παλαιότερες έρευνες [181]. Η μεταβολή αυτή αποδόθηκε σε συμμετοχή στην υαλώδη μετάβαση και των πιο βαρέων σκληρών τμημάτων που είναι αναμειγμένα με τα μαλακά, σε αντιδιαστολή με αυτά που συγχροτούν σκληρές δομές. Η παρατήρησή μας είναι σε συμφωνία με την παρατήρηση ότι το ποσοστό των “αναμειγμένων” σκληρών τμημάτων αναμένεται να αυξάνει καθώς το μήκος τους μειώνεται [183]. Η ευθραυστότητα της δυναμικής υαλώδους μετάβασης, που είναι ένα μέτρο της συνεργασιμότητας μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, μειώθηκε ελαφρά σε σύγκριση με την καθαρή PTMEG ως αποτέλεσμα της πρόσδεσής της στα σκληρά τμήματα. Ένας ακόμα μηχανισμός κινητικότητας α' εμφανίστηκε ως αποτέλεσμα της τροποποίησης της μοριακής κινητικής κοντά στα σκληρά τμήματα, σε αναλογία με όσα έχουν παρατηρηθεί στο παρελθόν σε επιφάνειες κρυσταλλινών σε ημικρυσταλλικά πολυμερή [33] και σε επιφάνειες νανοσωματιδίων σε νανοσύνθετα [31]. Η κινητικότητα αυτού του μηχανισμού δεν φάνηκε να εξαρτάται από το μοριακό βάρος της αλυσίδας.

Τα μαλακά τμήματα της πολυουρεθάνης με μεγάλο μοριακό βάρος τμημάτων (2000) μπορούν να κρυσταλλώνονται ως αποτέλεσμα της ικανότητάς τους να δημιουργούν πιο εκτεταμένες περιοχές χωρίς σκληρά τμήματα. Οι περιοχές αυτές οργανώνονται κατά την θέρμανση του υλικού λίγο υψηλότερα από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και η ανίχνευσή τους έγινε με παρατήρηση ενός συνεργασιακού μηχανισμού με κλίμακα χρόνου όμοια με της καθαρής PTMEG. Η παρατήρηση αυτή έγινε με απεικόνιση καμπυλών σταθερού φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης στο επίπεδο Arrhenius (“διηλεκτρικοί χάρτες”).

Από τη σκοπιά της μεθοδολογίας, η χρήση των διηλεκτρικών χαρτών φαίνεται να διευκολύνει πολύ την κατανόηση των μηχανισμών που παρατηρούνται στις ισόθερμες και ισόχρονες απεικονίσεις, δίνοντας μια συνολική θεώρηση της κινητικής στο επίπεδο θερμοκρασία-κλίμακα χρόνου. Επιπλέον, οι διηλεκτρικοί χάρτες διευκολύνουν την γρήγορη χάραξη των διαγραμμάτων Arrhenius, κυρίως αν οι μηχανισμοί έχουν μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης, οπότε είναι ορατοί σε πολύ περιορισμένο εύρος θερμοκρασιών. Ωστόσο δεν μπορούν να αντικαταστήσουν τη συμβατική διαδικασία αξιολόγησης των φασμάτων καθώς είναι πολύ δύσκολα ορατοί οι μηχανισμοί οι οποίοι στις ισόχρονες και ισόθερμες απεικονίσεις φαίνονται ως ασθενείς ώμοι επάνω σε ευδιάκριτες κορυφές.

Όλες οι πολυουρεθάνες φαίνεται να οργανώνονται σε σφαιροειδείς δομές διαμέτρου μερικών  $\mu\text{m}$ , οι οποίες υποθέτουμε ότι έχουν ως σκελετό τους δένδροειδείς κρυσταλλικές δομές αποτελούμενες από σκληρά τμήματα. Οι σφαιρικές περιοχές δεν πρέπει να συγχέονται με τις “σκληρές περιοχές” δηλαδή περιοχές με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σκληρά τμήματα, καθώς το χαρακτηριστικό μέγεθος αυτών περιορίζεται στο μήκος των τμημάτων, δηλαδή μερικές δεκάδες nm. Είναι αξιοσημείωτο ότι οι πολυουρεθάνες με μικρότερα εναλασσόμενα τμήματα φαίνεται να μπορούν να οργανώνονται σε μεγαλύτερες σφαιρικές δομές, υποδεικνύοντας αντίστοιχη αύξηση της έκτασης του σκληρού σκελετού.

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών έδειξε ότι τα μεγαλύτερα σκληρά τμήματα μπορούν να οργανώνονται σε πιο σταθερές δομές από τα κοντύτερα, οι οποίες τήκονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, αυτά τα μακρύτερα σκληρά τμήματα, κατά την ψύξη, από το πλήρως αναμειγμένο πολυμερές τείνουν να αναδημιουργούν πιο γρήγορα τις σταθερές δομές τους. Κατά την γρήγορη ψύξη του υλικού, εκτός από κρυσταλλικές σκληρές δομές, δημιουργούνται και περιοχές πλούσιες σε σκληρά τμήματα που όμως παραμένουν

άμορφες. Αυτό υποδεικνύεται από την εμφάνιση μιας δεύτερης υαλώδους μετάβασης που αποδίδεται σε αυτές ακριβώς τις περιοχές. Επιπλέον, αυτή η υαλώδης μετάβασης παρατηρήθηκε στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή (περί τους 90 °C) με την κορυφή τύπου I της ανάμειξης μικροφάσεων, ενισχύοντας τις θεωρίες που συσχετίζουν τα δύο φαινόμενα.

Τα σωματίδια POSS που προσδέθηκαν στην πολυμερική αλυσίδα φάνηκαν να μην αναμειγνύονται πλήρως, αλλά να σχηματίζουν και κρυσταλλικές δομές κυρίως σε μεγάλες περιεκτικότητες. Η μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης για τα νανοσύνθετα της πολυουρεθάνης με τμήματα μικρού μοριακού βάρους (1000) έδειξε, επιπλέον, ότι το πορώδες της πολυουρεθάνης έχει μία τάση αύξησης ενώ οι κρυσταλλίτες των νανοσωματιδίων φαίνεται να αναπτύσσονται κυρίως στο εσωτερικό των πόρων.

Η πρόσδεση νανοσωματιδίων POSS στα σκληρά τμήματα με ουρεθανικό δεσμό (PHIPOSS) δεν αναμένεται να αλλάξει, σε σχέση με την καθαρή πολυουρεθάνη, την φύση ή την συγκέντρωση των ομάδων που σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου και επομένως οδηγούν στο διαχωρισμό μικροφάσεων. Η προσθήκη των POSS προκάλεσε μια γενική τάση επιβράδυνσης της μοριακής δυναμικής, όπως παρατηρήθηκε με όλες τις τεχνικές που αξιοποιήθηκαν.

Προκειμένου να κρίνουμε αν η επιβράδυνση της μοριακής δυναμικής είναι αποτέλεσμα της άμεσης αλληλεπίδρασης με τα προσδεδωμένα σωματίδια ή την αλλαγή της μορφολογίας, δηλαδή του διαχωρισμού μικροφάσεων, αυτός αξιολογήθηκε με διάφορα μέτρα. Τα μέτρα αυτά προήλθαν από τις μορφολογικές τεχνικές (έκταση των σφαιρικών δομών), τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας (ένταση και θερμοκρασία των κορυφών ανάμειξης), τα θερμορεύματα αποπώλωσης (απόσταση μηχανισμών  $\alpha$  και MWS στη θερμοκρασία) και τη διηλεκτρική φασματοσκοπία (σχήμα της κορυφής του μηχανισμού  $\alpha$ ). Η γενική τάση που παρατηρήθηκε είναι ότι η προσθήκη των νανοσωματιδίων περιορίζει το διαχωρισμό μικροφάσεων κυρίως στα υλικά με μικρά τμήματα. Αυτό σημαίνει ότι περισσότερα σκληρά τμήματα είναι διαλελυμένα στη μαλακή φάση και επιβραδύνουν την κινητικότητά της. Από την άλλη πλευρά, η μείωση του βήματος θερμοχωρητικότητας με προσθήκη των POSS στις μήτρες με ενδιάμεσα (1400) και μεγάλα (2000) μοριακά βάρη τμημάτων υποδεικνύει ότι τμήματα του πολυμερούς ακινητοποιούνται λόγω της αλληλεπίδρασης με τα νανοσωματίδια.

Συμπεραίνουμε από τα παραπάνω ότι η προσθήκη POSS με ουρεθανικό δεσμό, επιβραδύνει τη δυναμική και με άμεσο τρόπο, μέσω αλληλεπιδράσεων με το πολυμερές αλλά και με έμμεσο, περιορίζοντας το διαχωρισμό μικροφάσεων. Στην πολυουρεθάνη με μικρό μοριακό βάρος εναλλασσόμενων τμημάτων ο δεύτερος παράγοντας είναι κυρίαρχος, ενώ καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος των τμημάτων, η αλληλεπίδραση με τα σωματίδια γίνεται πιο σημαντική.

Η πρόσδεση των POSS με ουρεθανικό δεσμό περιορίζει επίσης την κρυσταλλικότητα της μαλακής φάσης που παρατηρήθηκε για μεγάλα μοριακά βάρη τμημάτων, όπως παρατηρήθηκε από τη θερμιδομετρία αλλά και από τον δραστικό περιορισμό του μηχανισμού  $\alpha_b$  που σχετίστηκε με τη δημιουργία περιοχών καθαρών σε μαλακά τμήματα. Ο περιορισμός αυτός αποδόθηκε επίσης στον μεγαλύτερο βαθμό ανάμειξης των σκληρών τμημάτων στη μαλακή φάση που δυσχεραίνει την ανάπτυξη περιοδικών δομών.

Είναι ενδιαφέρον ότι, ως προς τον ρυθμό διαχωρισμού μικροφάσεων κατά την ψύξη, τα νανοσωματίδια φάνηκαν να επιδρούν διαφορετικά σε κάθε μήτρα. Η δράση ήταν επιβραδυντική για αυτήν με μακρά τμήματα και επιταχυντική για αυτήν με ενδιάμεσα. Στην πολυουρεθάνη με μικρά τμήματα, προσθήκη μικρής ποσότητας φαίνεται να επιταχύνει ενώ μεγαλύτερης να μην επιτρέπει παρατήρηση. Το φαινόμενο αυτό αξίζει περαιτέρω διερεύνηση σε μελλοντική δουλειά.

Τέλος, η προσθήκη των POSS φαίνεται, όπως προκύπτει από τη διαφορική θερμιδομε-

τρία σάρωσης, να αυξάνει τη θερμική αντοχή των υλικών, αφού αυξάνει τη θερμοκρασία αποδόμησής τους κατά 5 – 6 K, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτικής ανάλυσης.

Η πρόσδεση των POSS με ουρικό δεσμό (DIAPOSS) εισάγει στο υλικό ουρικούς δεσμούς του οποίου οι ομάδες -NH έχουν μεγαλύτερη τάση για ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου απ' ό,τι αντίστοιχες του ουρεθανικού και επομένως αναμένεται να ευνοήσουν το διαχωρισμό μικροφάσεων. Αυτό πράγματι παρατηρείται με τις μορφολογικές, θερμικές και διηλεκτρικές τεχνικές, σύμφωνα με τα μέτρα που εισήγαμε προηγουμένως. Για αντίστοιχες ποσότητες PHIPOSS και DIAPOSS, τα DIAPOSS προκαλούν μικρότερη μείωση του βαθμού διαχωρισμού, σε σύγκριση με την πολουρεθάνη, στις μήτρες με εναλλασσόμενα τμήματα μικρού (1000) και ενδιάμεσου (1400) μοριακού βάρους ενώ για τη μήτρα με μεγάλα εναλλασσόμενα τμήματα (MB=2000) παρατηρείται ακόμα και αύξηση του βαθμού διαχωρισμού.

Η προσθήκη των POSS με ουρικό δεσμό προκάλεσε αύξηση της θερμομετρικής θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης για τις μήτρες με μικρά και ενδιάμεσα μήκη τμημάτων και, μάλιστα, σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη που προκάλεσε η πρόσδεση με ουρεθανικό δεσμό. Στην πολουρεθάνη με μακρά τμήματα η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αυτή μειώθηκε ελαφρά. Το αποτέλεσμα επιβεβαιώθηκε από τα θερμορεύματα, όμως η διηλεκτρική φασματοσκοπία έδειξε ότι η αύξηση αυτή είναι μάλλον αποτέλεσμα της σημαντικής ενίσχυσης του πιο αργού μηχανισμού  $\alpha'$  (κινητική σε διεπιφάνειες με σκληρές περιοχές) έναντι του  $\alpha$  στα υλικά με μικρά και ενδιάμεσα τμήματα και, ως εκ τούτου, η κύρια θερμική υαλώδης μετάβαση οφείλεται σε αυτόν. Ο μηχανισμός  $\alpha$  επιβεβαιώνεται ότι επιβραδύνεται, αλλά όχι αρκετά για να δικαιολογεί τόσο μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Η αύξηση της έντασης του  $\alpha'$  έναντι του  $\alpha$  μπορεί να αποδοθεί, σύμφωνα με την προέλευση που του αποδώσαμε, σε αύξηση των διεπιφανειών που προκαλούν την καθυστέρηση στην κινητική των μαλακών περιοχών.

Η κινητική των δευτερευόντων μηχανισμών μοριακής κινητικότητας που ανιχνεύθηκαν στις πολουρεθάνες δεν φαίνεται να μεταβάλλονται από καμία από τις ελεύθερες μεταβλητές της έρευνάς μας. Αυτό είναι αναμενόμενο για τον μηχανισμό  $\gamma$ , που αποδίδεται σε κίνηση τύπου στροφαλοφόρου άξονα των μεθυλενίων της κύριας αλυσίδας των μαλακών τμημάτων. Είναι όμως ενδιαφέρον ότι το είδος του δεσμού στον οποίο συμμετέχουν τα καρβονύλια που εγείρουν τον μηχανισμό  $\beta$  (ουρικός-ουρεθανικός) δεν παρουσιάζει παρατηρήσιμη αλλαγή ούτε στην κλίμακα χρόνου, ούτε στην ενέργεια ενεργοποίησής του. Ο μηχανισμός  $\gamma$  της PTMEG για όλα τα μοριακά βάρη έχει επίσης τα ίδια χαρακτηριστικά με αυτά των πολουρεθανών, επιβεβαιώνοντας την προέλευσή του από τα μαλακά τμήματα. Ο μηχανισμός  $\beta$  τής μακροδιάλης αποδόθηκε στα τερματικά υδροξύλια και η δυναμική του φαίνεται να επιβραδύνεται με αύξηση του μήκους των μακροδολιών, δηλαδή μείωσης της πυκνότητας υδροξυλίων.

Συνοψίζοντας, η προσθήκη των νανοσωματιδίων POSS φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την τελική μορφολογία των πολουρεθανών. Συνεπώς είναι κατάλληλο μέσον για τον έλεγχο αυτής της τόσο σημαντικής παραμέτρου που καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις φυσικές ιδιότητες των πολυμερών. Η επίδραση στην μοριακή κινητική (έμμεση και άμεση), είναι μικρή αλλά παρατηρήσιμη, σε συμφωνία με όσα έχουν παρατηρηθεί και στη βιβλιογραφία σε ομοπολυμερή και, σε μικρότερο βαθμό, σε συμπολυμερή όπως οι πολουρεθάνες. Σε μελλοντική δουλειά, θα ήταν ενδιαφέρουσα η συστηματικότερη μελέτη του διαχωρισμού μικροφάσεων και της χρυστάλλωσης μαλακών τμημάτων με αξιοποίηση της διαφορικής θερμιδομετρίας με διαμόρφωση θερμοκρασίας αλλά και μορφολογικών τεχνικών (μικροσκοπίας, σχέδασης ακτίνων X κλπ). Αυτή η προσέγγιση θα μπορούσε να δώσει περισσότερη πληροφορία για τη φύση των σκληρών δομών και την εσωτερική

τους δομή και τον τρόπο με τον οποίο τα παραπάνω επιρρεάζονται από την παρουσία νανοσωματιδίων.

Οι μηχανισμοί με τους οποίους επιδρούν τα νανοσωματίδια στις ιδιότητες των πολυουρεθανών διαφοροποιούνται με την δομή της μήτρας. Θα ήταν, κατά συνέπεια, ενδιαφέρουσα η μελέτη παρόμοιων συστημάτων με διαφοροποίηση των μητρών στην αναλογία και την φύση σκληρών και μαλακών τμημάτων. Επίσης, παρατηρήθηκε εξάρτηση του τρόπου επίδρασης των νανοσωματιδίων στις ιδιότητες της πολυουρεθάνης από τον τρόπο πρόσδεσης των νανοσωματιδίων στην αλυσίδα. Υπάρχει αρκετή ευελιξία στην επιλογή των ομάδων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκαταστάτες στα σωματίδια POSS. Αυτό μας δίνει κίνητρο για την παρασκευή και μελέτη συστημάτων με διαφορετική δραστηριότητα νανοσωματιδίων, για παράδειγμα με περισσότερες από δύο δραστικές ομάδες ώστε τα νανοσωματίδια να λειτουργούν ως σταυροδεσμοί στις αλυσίδες. Αυτή η προσέγγιση αναμένεται να βοηθήσει στην περαιτέρω κατανόηση των μηχανισμών επίδρασης των νανοσωματιδίων σε σύνθετα συστήματα, όπως οι πολυουρεθάνες, αλλά και τη διεύρυνση των δυνατοτήτων παρασκευής υλικών με καλά καθορισμένες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες.





# Περίληψη

Οι πολυουρεθάνες είναι συμπολυμερή αποτελούμενα από τα λεγόμενα εύκαμπτα (μαλακά) τμήματα, συνήθως μία μακροδιόλη, και τα δύσκαμπτα (σκληρά) τμήματα. Τα σκληρά τμήματα επιδεικνύουν τάση προς συσσωμάτωση, δημιουργώντας στο τελικό υλικό μια μορφολογία σκληρών περιοχών στο εσωτερικό μιας μαλακής φάσης (διαχωρισμός μικροφάσεων). Οι πολυεδρικές ολιγομερικές σιλσεσχιοζάνες (σωματίδια POSS) είναι η μικρότερη δυνατή μορφή της πυριτίας και η χημική τους δομή εξυπηρετεί την χημική ενσωμάτωση στις πολυμερικές αλυσίδες (νανοδομικές μονάδες). Αυτή η διατριβή εκπονήθηκε με κύριο στόχο να μελετηθούν οι φυσικές ιδιότητες της πολυουρεθάνης, όταν στα σκληρά τμήματά της προσδένονται, χημικά, σωματίδια POSS. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκαν συστηματικά οι μηχανισμοί με τους οποίους επιδρούν τα σωματίδια POSS στην μοριακή κινητικότητα, το διαχωρισμό μικροφάσεων και στην κρυσταλλικότητα της μαλακής φάσης.

Μελετήθηκαν τρεις πολυουρεθάνες με διαφοροποίηση στο μοριακό βάρος των σκληρών και μαλακών τμημάτων και νανοσύνθετα αυτών με POSS ενσωματωμένα στην πολυμερική αλυσίδα με δύο είδη δεσμών (ουρεθανικό - ουρικό). Επειδή τα πλέον ενδιαφέροντα φαινόμενα στις πολυουρεθάνες εκδηλώνονται στις λεγόμενες μαλακές περιοχές, μελετήθηκαν, για σύγκριση, και οι μακροδιόλες που χρησιμοποιήθηκαν ως εύκαμπτα (μαλακά) τμήματα.

Η πολυουρεθάνη που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα είναι ένας κοινός εκπρόσωπος του είδους με πολυτετραμεθυλεν-εθερο-γλυκόλη (PTMEG), ως μαλακά τμήματα, και αλληλουχία μεθυλικού δισοκυάνιου (MDI)-βουτανοδιόλης, ως σκληρά τμήματα. Τρεις μήτρες χρησιμοποιήθηκαν, όλες με αναλογία μάζας σκληρών μαλακών τμημάτων 1:1, με διαφοροποίηση στο μοριακό βάρος των μαλακών τμημάτων (1000, 1400 και 2000). Η σταθερή 1:1 αναλογία μαζών μεταξύ σκληρών και μαλακών τμημάτων σημαίνει ότι και τα μέσα μοριακά βάρη των σκληρών τμημάτων θα πρέπει να παίρνουν τις ίδιες τιμές.

Σωματίδια POSS με δύο υδροξύλια στον έναν από τους 8 υποκαταστάτες (PHIPOSS) ενσωματώθηκαν στην πολυουρεθανική αλυσίδα με ουρεθανικό δεσμό, υποκαθιστώντας μέρος της βουτανοδιόλης, προς σχηματισμό νανοσυνθέτων με περιεκτικότητες ως 10 wt% σε νανοσωματίδια. Μελετήθηκαν επίσης συστήματα με νανοσωματίδια POSS με δύο αμινομάδες σε έναν υποκαταστάτη (DIAPOSS), τα οποία ενσωματώθηκαν με ουρικό δεσμό με περιεκτικότητα ως 6 wt% σε νανοσωματίδια. Η παρασκευή των δοκιμών έγινε από το εργαστήριο πολυμερών του Πολυτεχνείου της Κρακοβίας.

Η μορφολογία των δοκιμών μελετήθηκε με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Η θερμική υαλώδης μετάβαση και η κρυσταλλικότητα της μαλακής φάσης μελετήθηκαν με συμβατική διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Πρόσθετη πληροφορία για τα παραπάνω αλλά και για το διαχωρισμό μικροφάσεων, και σε ένα βαθμό για τη θερμική σταθερότητα, εξήχθη από πειράματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας (MDSC). Η μοριακή κινητικότητα (δυναμική υαλώδης μετάβαση και τοπικοί μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης) μελετήθηκαν λεπτομερώς με δύο διηλεκτρικές τεχνικές, τα θερμικώς διεγερόμενα ρεύματα αποπόλωσης (TSDC) και τη διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS).

**Μορφολογία.** Όπως προέκυψε από τη μελέτη της μορφολογίας, τα υλικά που μελετήθηκαν είναι πορώδη. Το μεγαλύτερο μέρος του υλικού οργανώνεται σε σφαιρικές δομές μεγάλης

κλίμακας (μερικά  $\mu\text{m}$ ). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι σφαιρικές δομές έχουν έναν δενδροειδή σκαλετό από σκληρά τμήματα πάνω στον οποίο αναπτύσσεται η μαλακή φάση. Διαπιστώθηκε ότι οι σφαιρικές δομές έχουν μεγαλύτερο διάμετρο στα υλικά με τμήματα μικρού μοριακού βάρους, πιθανότατα λόγω της μεγαλύτερης ευκινησίας των μικρών σκληρών τμημάτων. Η προσθήκη νανοσωματιδίων με PHIPOSS περιορίζει την έκταση αυτών των δομών. Η προσθήκη DIAPOSS περιορίζει τις δομές στα υλικά με μικρά τμήματα ( $\text{MB}=1000$ ) ενώ τις ενισχύει στα υλικά με μεγάλα μοριακά βάρη τμημάτων ( $\text{MB}=2000$ ).

Τα νανοσωματίδια δείχνουν τάσεις κρυστάλλωσης, μεγαλύτερη όταν ενσωματώνονται σε υλικά με τμήματα μικρού μοριακού βάρους. Τα συσσωματώματα-κρυστάλλοι εμφανίζονται κυρίως στο εσωτερικό των πόρων σε μορφολογίες που διαφέρουν σημαντικά ανάμεσα στους δύο τρόπους πρόσδεσης στην πολυμερική αλυσίδα.

**Τοπικοί μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας.** Δύο δευτερεύοντες μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας παρατηρούνται, με διηλεκτρικές μεθόδους, σε όλα τα υλικά που μελετήθηκαν.

Ο μηχανισμός  $\gamma$  είναι εκδήλωση της κίνησης τύπου στροφαλοφόρου άξονα των μεθυλενίων της κύριας αλυσίδας. Για όλα τα υλικά είχε συμπεριφορά Arrhenius, τυπική των δευτερευόντων μηχανισμών με προεκθετικό παράγοντα, στην περιοχή συχνοτήτων-θερμοκρασιών που μελετήσαμε,  $f_0 \approx 10^{15} \text{Hz}$  και ενέργεια ενεργοποίησης  $E_{act} \approx 0,4 \text{eV}$ .

Ο μηχανισμός  $\beta$  στις πολυουρεθάνες και τα υβριδικά υλικά είναι εκδήλωση της κίνησης των καρβονυλίων του ουρεθανικού δεσμού με προσδεδεμένα μόρια νερού, ενώ στις μακροδιόλες προκαλείται από την κίνηση των τερματικών ομάδων ( $-\text{OH}$ ). Για όλες τις πολυουρεθάνες και τα νανοσύνθετα, ο μηχανισμός  $\beta$  εμφανίζεται στα θερμορεύματα περί τους  $-120^\circ \text{C}$  ενώ έχει συμπεριφορά Arrhenius με προεκθετικό παράγοντα, στην περιοχή συχνοτήτων-θερμοκρασιών που μελετήσαμε,  $f_0 \approx 10^{16,5} \text{Hz}$  και ενέργεια ενεργοποίησης  $E_{act} \approx 0,6 \text{eV}$ . Στις μακροδιόλες διαπιστώθηκε ασθενής επιβράδυνση της μοριακής δυναμικής με αύξηση του μοριακού βάρους όπως προέκυψε από την μετατόπιση της κορυφής θερμορευμάτων κατά λίγους K προς υψηλότερες θερμοκρασίες (στην περιοχή και πάλι των  $-120^\circ \text{C}$ )

**Υαλώδης μετάβαση.** Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των καθαρών μακροδιολών, όπως παρατηρήθηκε από τις δύο θερμοδομετρικές τεχνικές και τα θερμορεύματα, δεν φαίνεται να μεταβάλλεται σημαντικά σε αυτή την περιοχή μοριακών βαρών, έχοντας τιμές περί τους  $-80^\circ \text{C}$ . Αυτό δεν συμβαίνει για την υαλώδη μετάβαση της μαλακής φάσης των πολυουρεθάνων. Η πολυουρεθάνη με μακρά ( $\text{MB}=2000$ ) τμήματα έχει θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) ελάχιστα μεγαλύτερη από τη μακροδιόλη, ενδεικτικό του ότι τα τμήματα του PTMEG είναι καλώς διαχωρισμένα από τα σκληρά τμήματα. Αντίθετα, όταν μικραίνουν τα τμήματα των δύο συνιστωσών, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αυξάνει σημαντικά (κατά περίπου  $30^\circ \text{C}$  για μοριακό βάρος 1000). Αυτό συμβαίνει διότι με μικρότερα τμήματα αναμένεται μεγαλύτερος βαθμός αναμειξιμότητας και άρα αλληλεπίδρασης μεταξύ τμημάτων. Μεγαλύτερη ποσότητα σκληρών τμημάτων αναμένεται να είναι διαλελυμένη στη μαλακή φάση και να συμμετέχει στην υαλώδη μετάβαση, επιβραδύνοντάς την.

Η μοριακή κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων επιβραδύνεται ασθενώς με την προσθήκη νανοσωματιδίων PHIPOSS, όπως προκύπτει από την αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης κατά λίγους  $^\circ \text{C}$  σε σχέση με τις μήτρες. Η επιβράδυνση αυτή της κινητικότητας μπορεί να προκύπτει είτε από άμεση αλληλεπίδραση των πολυμερικών αλυσίδων με τα νανοσωματίδια είτε λόγω της αλλαγής στη μικρομορφολογία, δηλαδή μεγαλύτερο βαθμό αναμειξιμότητας, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσομένου πεδίου (DRS) εκτός από τον κύριο μηχανισμό  $\alpha$  που σχετίζεται με την δυναμική υαλώδη μετάβαση, υπέδειξε την ύπαρξη ενός μηχανισμού  $\alpha'$  με δυναμική πιο αργή από τον  $\alpha$ . Ο  $\alpha'$  αποδόθηκε σε επιβράδυνση της δυναμικής υαλώδους μετάβασης των αλυσίδων που βρίσκονται κοντά σε σκληρά συσσωματώματα και κρυσταλλίτες των μαλακών τμημάτων (όπου αυτοί παρατηρήθηκαν). Από τα αποτελέσματα της διατριβής αυτής, δεν στοιχειοθετείται μεταβολή της δυναμικής του  $\alpha'$  ούτε με το μοριακό βάρος της μαλακής φάσης ούτε με το ποσοστό PHIPOSS στο τελικό υλικό. Η δυναμική του μηχανισμού

α φαίνεται να ακολουθεί τις μεταβολές που παρατηρήθηκαν με τη θερμοδομετρία και τα θερμορεύματα. Γίνεται σημαντικά πιο αργός με μείωση του μοριακού βάρους των τμημάτων της αλυσίδας και σε μικρότερο βαθμό επιβραδύνεται με την προσθήκη νανοσωματιδίων PHIPOSS.

Η ενσωμάτωση των DIAPOSS προκαλεί σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης στα υλικά με μικρά τμήματα (κατά 15 °C για περιεκτικότητα 4 wt%), ωστόσο η διηλεκτρική φασματοσκοπία υποδεικνύει ότι αυτό δεν είναι αποτέλεσμα επιβράδυνσης του κύριου μηχανισμού α, αλλά της ενίσχυσης του μηχανισμού α'. Στα υλικά με μεγάλα τμήματα παρατηρείται ακόμα και ένδειξη μικρής μείωσης της  $T_g$  (κατά 1 – 2 °C) λόγω ενίσχυσης του διαχωρισμού μικροφάσεων.

**Κρυσταλλικότητα μαλακής φάσης.** Όλες οι μακροδιόλες παρουσιάζουν κρυσταλλικότητα της τάξης του 45-50 %, όπως προέκυψε από τη θερμοδομετρία με διαμόρφωση θερμοκρασίας. Οι κρυσταλλικές δομές είναι πιο σταθερές και ομογενείς στις μακροδιόλες με μεγάλα μοριακά βάρη. Η κρυσταλλικότητα της μακροδιόλης στην πολυουρεθάνη εκδηλώνεται μόνο όταν η μακροδιόλη έχει αρκούντως μεγάλο μέγεθος ώστε να μπορεί να αναδιπλωθεί. Αυτό παρατηρήθηκε μόνο για την πολυουρεθάνη με μοριακό βάρος μαλακών τμημάτων 2000. Επιπλέον η κρυστάλλωση παρατηρήθηκε μόνο κατά την θέρμανση του υλικού (ψυχρή κρυστάλλωση), ενδεικτικό ότι το στάδιο της πυρήνωσης απαιτεί ψύξη του υλικού κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

Η προσθήκη νανοσωματιδίων PHIPOSS (με ουρεθανικό δεσμό) περιορίζει σημαντικά το φαινόμενο (κατά  $\approx$  70 % για περιεκτικότητα 8 %), πιθανότατα λόγω της δυσχέρειας που προκαλεί στο διαχωρισμό μικροφάσεων. Αντίθετα, τα νανοσωματίδια DIAPOSS (ενσωμάτωση με ουρικό δεσμό) ενισχύουν την κρυστάλλωση ως αποτέλεσμα του καλύτερου διαχωρισμού μικροφάσεων. Η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσομένου πεδίου, μέσω της αναπαράστασης διηλεκτρικών χαρτών που προτείνεται σε αυτή την εργασία, υπέδειξε την εμφάνιση ενός μηχανισμού διηλεκτρικής αποκατάστασης, στην πολυουρεθάνη με μοριακό βάρος τμημάτων 2000, όμοιου με τον μηχανισμό α της καθαρής μακροδιόλης. Αυτό υποδεικνύει την ανάπτυξη περιοχών καθαρών σε μακροδιόλη, οι οποίες εν τέλει δίνουν την ψυχρή κρυστάλλωση που αναφέρθηκε προηγουμένως.

**Διαχωρισμός μικροφάσεων.** Η θερμοδομετρία με διαμόρφωση θερμοκρασίας υπέδειξε ότι το θερμοκρασιακό εύρος της υαλώδους μετάβασης είναι συστηματικά μεγαλύτερο με μείωση του μοριακού βάρους των τμημάτων. Για υλικά με μικρό μοριακό βάρος τμημάτων (1000) παρατηρήθηκε σημαντική αύξησή του με προσθήκη PHIPOSS. Η μεταβολή ήταν σαφώς μικρότερη για τις μήτρες με ενδιάμεσο και μεγάλο μοριακό βάρος τμημάτων (1400 και 2000 αντίστοιχα). Το εύρος της υαλώδους μετάβασης είναι ενδεικτικό της ετερογένειας της μαλακής φάσης. Υπό αυτή την έννοια το αποτέλεσμα είναι συμβατό με την υπόθεσή μας ότι τα μικρά σκληρά τμήματα αναμειγνύονται πιο εύκολα με τη μαλακή φάση. Η προσθήκη PHIPOSS φαίνεται λοιπόν να αλλάζει δραστικά τη μικρομορφολογία μόνο στα υλικά με μικρό μοριακό βάρος.

Οι παρατηρήσεις έρχονται σε συμφωνία και με το εύρος του μηχανισμού α όπως προέκυψε από την διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσομένου πεδίου.

Στα θερμορεύματα, ο μηχανισμός Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) προκαλείται από απόπλωση φορτίων παγιδευμένων στις διεπιφάνειες μεταξύ σκληρών και μαλακών περιοχών (διεπιφανειακή πόλωση). Η θερμοκρασιακή διαφορά του μηχανισμού α και του μηχανισμού MWS είναι ακόμα ένα μέτρο των αποστάσεων των διεπιφανειών στα υλικά και, επομένως, του βαθμού διαχωρισμού. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την εικόνα που προέκυψε από τη μελέτη του εύρους της υαλώδους μετάβασης.

Η μελέτη των ενδόθερμων κορυφών ανάμειξης φάσεων (αποδιοργάνωσης των σκληρών δομών) σε μεγάλες θερμοκρασίες (50-250 °C) με τη μέθοδο MDSC υπέδειξε ότι τα μεγάλα σκληρά τμήματα έχουν μεγαλύτερη τάση προς συσσωμάτωση έναντι των μικρών και δημιουργούν πιο σταθερές δομές. Η προσθήκη PHIPOSS περιορίζει την εκδήλωση του διαχωρισμού μικροφάσεων.

Η ενσωμάτωση των DIAPOSS φαίνεται να διευρύνει τη θερμοκή υαλώδη μετάβαση των υλικών με μικρά και ενδιάμεσα τμήματα, ωστόσο αυτό είναι αποτέλεσμα μάλλον της ενίσχυ-

σης του μηχανισμού  $\alpha'$ , και όχι της αλλαγής της μικρομορφολογίας, όπως προκύπτει από τα άλλα δύο κριτήρια (θερμοκρασιακή απόσταση των κορυφών  $\alpha$  και MWS στα θερμορεύματα και εύρος κορυφής  $\alpha$  στη διηλεκτρική φασματοσκοπία). Στα υλικά με τμήματα μεγάλου μοριακού βάρους μόνο μικρή διεύρυνση παρατηρείται. Οι σκληρές δομές φαίνονται επίσης να γίνονται πιο σταθερές στις μήτρες με μεγάλα και ενδιάμεσα τμήματα.

**Θερμική σταθερότητα.** Τα πειράματα MDSC σε υψηλές θερμοκρασίες, πάνω από 250 °C, επιβεβαίωσαν την ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας των υλικών με προσθήκη PHIPOSS που έχει παρατηρηθεί σε παράλληλη εργασία με θερμοβαρυτική ανάλυση. Τα σωματίδια DIAPOSS δεν έχουν αντίστοιχη επίδραση.

Από τα ως άνω συνάγεται ότι ενώ τα σωματίδια έχουν σημαντική ανασταλτική δράση στην ανάπτυξη σφαιρικών δομών μεγάλης κλίμακας, εντούτοις η επίδρασή τους στη μοριακή κινητικότητα είναι μάλλον περιορισμένη. Η μικρή επιβράδυνση της μοριακής κινητικής που παρατηρείται είναι συνδυασμένο αποτέλεσμα της επίδρασης των νανοσωματιδίων στη μικρομορφολογία (διαχωρισμός μικροφάσεων στη νανοκλίμακα) αλλά και της άμεσης αλληλεπίδρασής τους με τις πολυμερικές αλυσίδες. Στην περίπτωση πρόσδεσης των νανοσωματιδίων με ουρεθανικό δεσμό (PHIPOSS), ο πρώτος παράγοντας είναι κυρίαρχος στα υλικά με μικρό μοριακό βάρος ενώ ο δεύτερος γίνεται ισχυρότερος με την αύξηση αυτού του μοριακού βάρους. Όταν τα POSS προσδένονται στην αλυσίδα με ουρικό δεσμό, η επίδραση στη μορφολογία φαίνεται να είναι πιο καθοριστική σε όλα τα υλικά.

# Summary

Polyurethanes are block copolymers consisting of the so called soft segments, typically a macrodiol and the hard segments. Hard segments exhibit a tendency to aggregation, thus the material has a final morphology of hard domains dispersed in a soft phase (microphase separation). Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS particles) are the smallest possible form of Silica and their chemical structure facilitates, upon proper modification, their chemical incorporation in the chemical structure of a polymer. This dissertation deals with the procedures by which POSS particles affect the molecular mobility, the microphase separation and the crystallinity of the soft phase of a polyurethane when incorporated in its hard segments.

Materials under investigation were three polyurethanes differing in molecular weight of the hard and soft segments and their composites with POSS incorporated by two kinds of bonds (urethane and urea). The most technologically important and interesting phenomena in polyurethanes are related to the soft phase, so the corresponding macrodiols which were used as soft segments are also studied for comparison.

The matrices are common polyurethanes with polytetramethylene-ether-glycol PTMEG of three different molecular weights (1000, 1400, 2000) as soft phase. Hard segments are sequences of methylene-bis-diisocyanate (MDI) and butanediol. All matrices have 1:1 mass ratio of hard and soft segments, so the average molecular weight of the hard segments is always expected to be the same as that of the macrodiol. POSS particles with a double OH functionality in one of their vertices (PHIPOSS) were incorporated by urethane bonds in the polyurethane chain, by proper substitution of butanediol forming materials with POSS content up to 10wt%. Similarly POSS particles with double amine functionality (DIAPOSS) in one vertex were incorporated in the matrices to form hybrid materials with up to 6 wt% loading.

Atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) were employed to study the morphology of the materials. Thermal glass transition and crystallinity of the soft phase were studied by conventional differential scanning calorimetry (DSC). More information on those phenomena as well as on the microphase separation and the thermal stability was obtained by means of temperature modulated differential scanning calorimetry (MDSC). Molecular mobility (dynamic glass transition and local dynamics) were studied in detail by thermally stimulated depolarization currents (TSDC) and in a broad temperature and frequency range by means of dielectric relaxation spectroscopy (DRS).

**Morphology** Materials under investigation are porous. Most of the material is organized in spherical structures with diameters of the order of  $\mu\text{m}$ . According to literature these spherical structures have a dendroid backbone consisting of hard segments, covered by the soft phase. The spherical structures are larger in the materials with smaller segments presumably because of better mobility of small hard segments and closer distance between them. Incorporation of PHIPOSS reduces the size of the structure while incorporation of DIAPOSS suppresses them for materials with segments with molecular weight 1000 but enhances them in the materials with longer (MW=2000) segments.

Nanoparticles exhibit a tendency to crystalize/aggregate, which is more prominent in

materials with shorter segments. The aggregates/crystals have different morphology, depending on the type of POSS (PHIPOSS, DIAPOSS) and are typically developed mainly within the pores.

**Local relaxations** Two secondary relaxations are observed with the dielectric techniques in all materials under investigation.

Local  $\gamma$  relaxation is attributed to the crankshaft motion of methylene sequences along the macrodiol chain contour. For all materials it exhibits Arrhenius behavior with preexponential factor  $f_0 \approx 10^{15}$  Hz and activation energy  $E_{act} \approx 0,4$  eV.

$\beta$  relaxation of the polyurethanes and the hybrids is attributed to the relaxation of carbonyl groups of the urethane bond with attached water molecules. The  $\beta$  relaxation of macrodiols is attributed to motions of OH terminal groups. For all materials, it is observed by TSDC in the vicinity of  $-120^\circ\text{C}$ . No variation is observed on its molecular mobility in the polyurethanes and the hybrids and it follows an Arrhenius behavior with preexponential factor  $f_0 \approx 10^{16,5}$  Hz and activation energy  $E_{act} \approx 0,6$  eV. For macrodiols a deceleration of its dynamics with increasing molecular weight is observed as evidenced by reduction of its peak frequency in DRS spectra and the increase of the temperature of the TSDC peak.

**Glass transition** The glass transition temperature of the neat macrodiols is not altered significantly in the studied molecular weight range. As evidenced by MDSC and TSDC it has a value  $\approx -80^\circ\text{C}$ . This is not the case for the glass transition of polyurethanes. The matrix with long ( $M_w = 2000$ ) segments has glass transition temperature only a few K higher than the macrodiols, which suggests that soft segments are well separated by the hard ones. With decreasing molecular weight of the segments, the glass transition temperature,  $T_g$  increases significantly (by about 30 K for segment  $M_w$  1000). This happens because shorter segments are expected to dissolve more easily in the soft phase and thus contribute to the glass transition and decelerate it.

The molecular mobility of the polymeric chains is further slightly decelerated by incorporation of PHIPOSS, as evidenced by the increase of  $T_g$  upon addition of particles by a few K as compared to the respective matrices ( $\approx 7$  K for 10 wt% loading). This deceleration could be either due to direct polymer particle interaction or the change in micromorphology (higher degree of mixing) and thus indirect deceleration of dynamics.

Broadband dielectric spectroscopy, besides the primary  $\alpha$  relaxation, which is connected to the dynamic glass transition, revealed the existence of an  $\alpha'$  relaxation, slower than  $\alpha$ .  $\alpha'$  was attributed to decelerated segmental dynamics of the chains close to hard structures or soft chain crystallites (wherever they are observed). No evidence was provided for alteration of  $\alpha'$  neither by the molecular weight of the segments, nor by incorporation of particles. The time scale of  $\alpha$  relaxation followed the trends observed by DSC and TSDC, being significantly slower with decreasing molecular weight and further slightly decelerated with addition of POSS.

Incorporation of DIAPOSS causes a significant increase of the glass transition temperature for the material with short segments (by  $\approx 15$  K for 4 wt% loading), however, DRS revealed that this is not due to the deceleration of  $\alpha$  relaxation but rather due to increase of the strength of the  $\alpha'$  relaxation. For the matrix with longer segments, there is also an indication of slight reduction of  $T_g$  (by 1 – 2 K) due to slightly enhanced microphase separation.

**Soft phase crystallinity** As observed with MDSC, all macrodiols are semicrystalline with degree of crystallinity in the range 45 – 50%. Crystal structures are more stable and homogeneous in macrodiols with higher molecular weights. PTMEG as part of a polyurethane structure may crystallize, only if its chain is long enough to fold and form the crystal structure. This was only observed for  $M_w = 2000$ . Moreover, the crystallization was observed only during heating of the material (cold crystallization), suggesting that the nucleation phase is initiated only upon cooling below the glass transition temperature. Addition of PHIPOSS (with urethane bond) hinders crystallization (by about 70 % for 8 wt% loading), this is

considered an indirect effect of increased microphase mixing. On the contrary, DIAPOSS (incorporated by urea bond) enhance the crystallinity as a result of increased microphase separation. Representation of dielectric loss data on dielectric maps (contours of equal dielectric loss on the Arrhenius plane), proposed in this Thesis, suggested the existence of a relaxation mechanism with time scale similar to that of the  $\alpha$  relaxation of the neat macrodiol. This observation suggests that domains pure in macrodiol are formed in the material, which are then able to crystallize.

**Microphase separation** MDSC suggested that the temperature width of the glass transition step, becomes systematically higher with decreasing molecular weight of the segments. For the materials with short segments ( $M_w = 1000$ ) it was further increased by addition of PHIPOSS. A less prominent but observable increase was observed for the other two matrices upon incorporation of PHIPOSS. The glass transition temperature width is a measure of the heterogeneity of the soft phase. In that sense, our observations are compatible with the hypothesis that shorter hard segments are more likely to mix with the soft phase. Also, PHIPOSS reduce the microphase separation of the matrices with more prominent effect on materials with short segments.

The aforementioned observations are also compatible with the width in the frequency range of the  $\alpha$  relaxation as observed by DRS.

Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) relaxation observed by TSDC, reflects the depolarization of charge carriers trapped at the interfaces of areas with different conductivity. Its temperature difference from the segmental  $\alpha$  relaxation is a measure of the distance between interfaces and thus the microphase separation. The results confirm the observations by MDSC (temperature width of glass transition) and DRS (frequency width of  $\alpha$  relaxation).

The study of endothermic microphase mixing peaks at high temperatures (50–250 °C) by MDSC reveal that longer (of higher molecular weight) hard segments have a stronger tendency to aggregate/crystallize than the smaller ones and tend to form more stable structures. Addition of PHIPOSS tends to disrupt this aggregation/crystallization.

Incorporation of DIAPOSS increases the width of the glass transition step in MDSC, however, this is due to the increase of strength of the  $\alpha'$  relaxation, and not the change in micromorphology as evidenced by the other two criteria ( $\alpha$  and MWS peak temperature difference as observed by TSDC, and width of  $\alpha$  relaxation peak as observed by DRS). For the materials with longer segments only a small increase of width is observed. Also, for materials with long segments, the hard structures (aggregates/crystals) tend to be more stable with addition of PHIPOSS, presumably due to the enhanced tendency of the urea bond for hydrogen bond formation.

**Thermal stability** MDSC thermograms at temperatures higher than 250 °C confirmed enhancement of thermal stability upon addition of PHIPOSS which was observed in a parallel work with thermogravimetric analysis. No similar effect was observed upon addition of DIAPOSS.

From all aforementioned observations, it is concluded that POSS particles have a significant hindering effect on the long range order of polyurethane matrices, however their effect in molecular mobility is rather small. The mild deceleration of dynamics is a combined effect of hindering of microphase separation (phase separation in the nanometer scale) and the direct POSS-chain interaction. In the case of incorporation by urethane bond (PHIPOSS) the first mechanism is dominant for materials with low molecular weight of the segments while the second becomes more significant as molecular weight of the segment increases. In the case of incorporation by urea bond, it is the effect on micromorphology which mainly controls the molecular dynamics, for all matrices.





# Βιβλιογραφία

- [1] H. Suga, “Introduction: Some essential attributes of glassiness regarding the nature of non-crystalline solids,” in *Glassy, Amorphous and Nano-Crystalline Materials* (J. Simon, J. ěstak, J. J. Mareć, and P. Hubvk, eds.), vol. 8 of *Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry*, pp. 1–19, Springer Netherlands, 2011.
- [2] M. P. Society, “Solid state research/material sciences.” [www.mpg.de/english/researchFields/CPT/FM/SolidStateResearch/index.html](http://www.mpg.de/english/researchFields/CPT/FM/SolidStateResearch/index.html). óπως πρόσπελάστηκε στις 20/10/2010.
- [3] M. Rühle and M.-P.-I. für Metallforschung, *European white book on fundamental research in materials science*. Max-Planck-Institut für Metallforschung, 2001.
- [4] A. Jenkins, P. Kratochvil, R. Stepto, and U. Suter, “Glossary of basic terms in polymer science,” *Pure and applied chemistry*, vol. 68, no. 12, pp. 2287–2311, 1996.
- [5] R. Seymour and G. Kauffman, “Polyurethanes: A class of modern versatile materials,” *Journal of Chemical Education*, vol. 69, no. 11, p. 909, 1992.
- [6] V. Bliznyuk, T. Tereshchenko, M. Gumenna, Y. Gomza, A. Shevchuk, N. Klimenko, and V. Shevchenko, “Structure of segmented poly (ether urethane) s containing amino and hydroxyl functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS),” *Polymer*, vol. 49, no. 9, pp. 2298–2305, 2008.
- [7] A. Charnetskaya, G. Polizos, V. Shtompel, E. Privalko, Y. Kercha, *et al.*, “Phase morphology and molecular dynamics of a polyurethane ionomer reinforced with a liquid crystalline filler,” *European Polymer Journal*, vol. 39, no. 11, pp. 2167–2174, 2003.
- [8] G. Georgoussis, A. Kanapitsas, P. Pissis, Y. Savelyev, V. Veselov, and E. Privalko, “Structure-property relationships in segmented polyurethanes with metal chelates in the main chain,” *European Polymer Journal*, vol. 36, no. 6, pp. 1113–1126, 2000.
- [9] 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*, vol. 351, no. 33-36, pp. 2735–2741, 2005.
- [10] P. Czech, L. Okrasa, F. Méchin, G. Boiteux, and J. Ulanski, “Investigation of the polyurethane chain length influence on the molecular dynamics in networks

- crosslinked by hyperbranched polyester,” *Polymer*, vol. 47, no. 20, pp. 7207–7215, 2006.
- [11] A. Kyritsis, K. Raftopoulos, M. Rehim, S. Shabaan, *et al.*, “Structure and molecular dynamics of hyperbranched polymeric systems with urethane and urea linkages,” *Polymer*, vol. 50, no. 16, pp. 4039–4047, 2009.
- [12] L. Ning, W. De-Ning, and Y. Sheng-Kang, “Hydrogen-bonding properties of segmented polyether poly (urethane urea) copolymer,” *Macromolecules*, vol. 30, no. 15, pp. 4405–4409, 1997.
- [13] D. Fragiadakis, R. Gamache, R. Bogoslovov, and C. Roland, “Segmental dynamics of polyurea: Effect of stoichiometry,” *Polymer*, vol. 51, no. 1, pp. 178–184, 2010.
- [14] W. Work, K. Horie, M. Hess, R. Stepto, and W. WORK, “Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials,” *Pure Appl. Chem*, vol. 76, no. 11, pp. 1985–2007, 2004.
- [15] J. Huang, “Carbon black filled conducting polymers and polymer blends,” *Advances in Polymer Technology*, vol. 21, no. 4, pp. 299–313, 2002.
- [16] H. Tang, X. Chen, A. Tang, and Y. Luo, “Studies on the electrical conductivity of carbon black filled polymers,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 59, no. 3, pp. 383–387, 1996.
- [17] M. Sumita, K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka, and H. Nakagawa, “Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black,” *Polymer bulletin*, vol. 25, no. 2, pp. 265–271, 1991.
- [18] C. Wang, Z. Guo, S. Fu, W. Wu, and D. Zhu, “Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures,” *Progress in Polymer Science*, vol. 29, no. 11, pp. 1079–1141, 2004.
- [19] F. Zhou, Q. Ma, Y. Huang, Z. She, and C. Pan, “Effects of Phosphoric Acid on the Photovoltaic Properties of Photovoltaic Cells with Laminated Polypyrrole-Fullerene Layers,” in *Materials Science Forum*, vol. 663, pp. 861–864, Trans Tech Publ, 2011.
- [20] H. Lange, P. Baranowski, A. Huczko, and P. Byszewski, “An optoelectronic control of arc gap during formation of fullerenes and carbon nanotubes,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 68, no. 10, pp. 3723–3727, 2009.
- [21] S. Urnikaite, T. Malinauskas, V. Gaidelis, R. Maldzius, V. Jankauskas, and V. Getautis, “Solution processable C60 fullerene-hydrazone dyads for optoelectronics,” *Carbon*, 2010.
- [22] Ε. Λογκάκης, *Σύνθεση νανο-πολυμερικών υλικών και οι ηλεκτρικές και θερμομηχανικές τους ιδιότητες*. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2009.
- [23] W. De Zhang, L. Shen, I. Phang, and T. Liu, “Carbon nanotubes reinforced nylon-6 composite prepared by simple melt-compounding,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 2, pp. 256–259, 2004.

- [24] T. Liu, I. Phang, L. Shen, S. Chow, and W. Zhang, "Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites," *Macromolecules*, vol. 37, no. 19, pp. 7214–7222, 2004.
- [25] E. Logakis, P. Pissis, D. Pospiech, A. Korwitz, B. Krause, U. Reuter, and P. P. "otschke, "Low electrical percolation threshold in poly (ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites," *European Polymer Journal*, vol. 46, no. 5, pp. 928–936, 2010.
- [26] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, and R. Gorga, "Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview," *Journal of composite materials*, vol. 40, no. 17, p. 1511, 2006.
- [27] J. Gilman, "Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites1," *Applied Clay Science*, vol. 15, no. 1-2, pp. 31–49, 1999.
- [28] R. Bharadwaj, "Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 34, no. 26, pp. 9189–9192, 2001.
- [29] B. Xu, Q. Zheng, Y. Song, and Y. Shangguan, "Calculating barrier properties of polymer/clay nanocomposites: Effects of clay layers," *Polymer*, vol. 47, no. 8, pp. 2904–2910, 2006.
- [30] Α. Μαλάμου, *Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυουρεθάνης και φυλλόμορφων πηλών*. Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2010.
- [31] D. Fragiadakis, P. Pissis, and L. Bokobza, "Glass transition and molecular dynamics in poly (dimethylsiloxane)/silica nanocomposites," *Polymer*, vol. 46, no. 16, pp. 6001–6008, 2005.
- [32] Δ. Φραγκιαδάκης, *Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής - ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά*. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2006.
- [33] A. Sargsyan, A. Tonoyan, S. Davtyan, and C. Schick, "The amount of immobilized polymer in PMMA SiO<sub>2</sub> nanocomposites determined from calorimetric data," *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 8, pp. 3113–3127, 2007.
- [34] D. Paul and J. Mark, "Fillers for polysiloxane," *Progress in Polymer Science*, vol. 35, no. 7, pp. 893–901, 2010.
- [35] R. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, and T. Suzuki, "Silsesquioxanes," *Chemical Reviews*, vol. 95, no. 5, pp. 1409–1430, 1995.
- [36] K. Pielichowski, J. Njuguna, B. Janowski, and J. Pielichowski, "Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)-containing nanohybrid polymers," *Supramolecular Polymers Polymeric Betains Oligomers*, pp. 225–296, 2006.
- [37] G. Li, L. Wang, H. Ni, and C. Pittman, "Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, vol. 11, no. 3, pp. 123–154, 2001.

- [38] C. Ramírez, J. Vilariño, M. Abad, L. Barral, R. Bouza, J. Cano, F. Díez, S. García-Garabal, and J. López, "Selection of a precursor of a monofunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane reacted with aromatic diamines," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 92, no. 3, pp. 1576–1583, 2004.
- [39] G. Li, L. Wang, H. Toghiani, T. Daulton, K. Koyama, and C. Pittman Jr, "Viscoelastic and mechanical properties of epoxy/multifunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites and epoxy/ladderlike polyphenylsilsesquioxane blends," *Macromolecules*, vol. 34, no. 25, pp. 8686–8693, 2001.
- [40] J. Choi, S. Kim, and R. Laine, "Organic/inorganic hybrid epoxy nanocomposites from aminophenylsilsesquioxanes," *Macromolecules*, vol. 37, no. 1, pp. 99–109, 2004.
- [41] L. Matějka, A. Strachota, J. Pleštil, P. Whelan, M. Steinhart, and M. Šlouf, "Epoxy networks reinforced with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS). Structure and morphology," *Macromolecules*, vol. 37, no. 25, pp. 9449–9456, 2004.
- [42] C. Sanchez, G. de AA Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. Mayer, and V. Cabuil, "Designed Hybrid Organic- Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks," *Chem. Mater*, vol. 13, no. 10, pp. 3061–3083, 2001.
- [43] K. Williams, S. Gido, and E. Coughlin, "Polymers and Copolymers Containing Covalently Bonded Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Moieties," *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, pp. 167–207, 2011.
- [44] H. Liu and S. Zheng, "Polyurethane networks nanoreinforced by polyhedral oligomeric silsesquioxane," *Macromolecular rapid communications*, vol. 26, no. 3, pp. 196–200, 2005.
- [45] B. Janowski and K. Pielichowski, "Thermo (oxidative) stability of novel polyurethane/POSS nanohybrid elastomers," *Thermochimica Acta*, vol. 478, no. 1-2, pp. 51–53, 2008.
- [46] E. Devaux, M. Rochery, and S. Bourbigot, "Polyurethane/clay and polyurethane/POSS nanocomposites as flame retarded coating for polyester and cotton fabrics," *Fire and materials*, vol. 26, no. 4-5, pp. 149–154, 2002.
- [47] A. Fina, H. Abbenhuis, D. Tabuani, and G. Camino, "Metal functionalized POSS as fire retardants in polypropylene," *Polymer degradation and stability*, vol. 91, no. 10, pp. 2275–2281, 2006.
- [48] S. Madbouly and J. Otaigbe, "Recent advances in synthesis, characterization and rheological properties of polyurethanes and POSS/polyurethane nanocomposites dispersions and films," *Progress in Polymer Science*, vol. 34, no. 12, pp. 1283–1332, 2009.
- [49] S. Phillips, T. Haddad, and S. Tomczak, "Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 8, no. 1, pp. 21–29, 2004.

- [50] J. Wu and P. Mather, "POSS polymers: physical properties and biomaterials applications," *Polymer Reviews*, vol. 49, no. 1, pp. 25–63, 2009.
- [51] J. Weber, "Fluctuation dissipation theorem," *Phys. Rev.*, vol. 101, pp. 1620–1626, Mar 1956.
- [52] E. Donth, *The glass transition*. Springer Heidelberg, 2001.
- [53] V. Dimitrov, "Theory of fluidity of liquids, glass transition, and melting," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, no. 3, pp. 216–231, 2006.
- [54] G. Adam and J. Gibbs, "On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids," *The journal of chemical physics*, vol. 43, pp. 139–146, 1965.
- [55] H. Vogel, "Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten," *Phys. Z*, vol. 22, pp. 645–646, 1921.
- [56] G. Fulcher, "Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 8, no. 6, pp. 339–355, 1925.
- [57] G. Tammann and W. Hesse, "Temperature dependence of viscosity of melted supercooled liquids," *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, vol. 156, pp. 245–247, 1926.
- [58] C. Angell, "Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals—strong/fragile patterns and problems\* 1," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 131, pp. 13–31, 1991.
- [59] F. Kremer and A. Schönhals, *Broadband dielectric spectroscopy*. Springer, 2003.
- [60] D. Plazek and K. Ngai, "Correlation of polymer segmental chain dynamics with temperature-dependent time-scale shifts," *Macromolecules*, vol. 24, no. 5, pp. 1222–1224, 1991.
- [61] R. Böhmer and C. Angell, "Correlations of the nonexponentiality and state dependence of mechanical relaxations with bond connectivity in Ge-As-Se supercooled liquids," *Physical Review B*, vol. 45, no. 17, pp. 10091–10094, 1992.
- [62] R. Böhmer, K. Ngai, C. Angell, and D. Plazek, "Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 99, p. 4201, 1993.
- [63] J. Gibbs and E. DiMarzio, "Nature of the glass transition and the glassy state," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 28, pp. 373–383, 1958.
- [64] T. Fox, "Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system," *Bull. Am. Phys. Soc.*, vol. 1, no. 123, pp. 22060–6218, 1956.
- [65] L. Wood, "Glass transition temperatures of copolymers," *Journal of Polymer Science*, vol. 28, no. 117, pp. 319–330, 1958.
- [66] P. Scheidler, W. Kob, and K. Binder, "Cooperative motion and growing length scales in supercooled confined liquids," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 59, p. 701, 2002.

- [67] Α. Πύρδας, *Πολυμερικές μήτρες με εγκλείσματα Φουλερενίων*. Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2006.
- [68] A. Sanz, M. Ruppel, J. Douglas, and J. Cabral, “Plasticization effect of C60 on the fast dynamics of polystyrene and related polymers: an incoherent neutron scattering study,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 104209, 2008.
- [69] Y. Lipatov, A. Nesterov, T. Ignatova, and D. Nesterov, “Effect of polymer-filler surface interactions on the phase separation in polymer blends,” *Polymer*, vol. 43, no. 3, pp. 875–880, 2002.
- [70] J. Huang, C. He, Y. Xiao, K. Mya, J. Dai, and Y. Siow, “Polyimide/POSS nanocomposites: interfacial interaction, thermal properties and mechanical properties,” *Polymer*, vol. 44, no. 16, pp. 4491–4499, 2003.
- [71] Y. Zhao and D. Schiraldi, “Thermal and mechanical properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/polycarbonate composites,” *Polymer*, vol. 46, no. 25, pp. 11640–11647, 2005.
- [72] H. Xu, S. Kuo, J. Lee, and F. Chang, “Preparations, thermal properties, and Tg increase mechanism of inorganic/organic hybrid polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxanes,” *Macromolecules*, vol. 35, no. 23, pp. 8788–8793, 2002.
- [73] E. Kopesky, T. Haddad, R. Cohen, and G. McKinley, “Thermomechanical properties of poly (methyl methacrylate) s containing tethered and untethered polyhedral oligomeric silsesquioxanes,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 24, pp. 8992–9004, 2004.
- [74] T. Kourkoutsaki, E. Logakis, I. Kroutilova, L. Matejka, J. Nedbal, and P. Pissis, “Polymer dynamics in rubbery epoxy networks/polyhedral oligomeric silsesquioxanes nanocomposites,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 113, no. 4, pp. 2569–2582, 2009.
- [75] A. Strachota, I. Kroutilová, J. Kovárová, and L. Matejka, “Epoxy networks reinforced with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS). Thermomechanical properties,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 25, pp. 9457–9464, 2004.
- [76] A. Strachota, P. Whelan, J. Kriz, J. Brus, M. Urbanová, M. Slouf, and L. Matejka, “Formation of nanostructured epoxy networks containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) blocks,” *Polymer*, vol. 48, no. 11, pp. 3041–3058, 2007.
- [77] J. Bocek, L. Matejka, V. Mentlík, P. Trnka, and M. Slouf, “Electrical and thermomechanical properties of epoxy-POSS nanocomposites,” *European Polymer Journal*, 2011.
- [78] N. Hao, M. Böhning, H. Goering, and A. Schönhals, “Nanocomposites of polyhedral oligomeric phenethylsilsesquioxanes and poly (bisphenol A carbonate) as investigated by dielectric spectroscopy,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 8, pp. 2955–2964, 2007.

- [79] S. Devaraju, M. Vengatesan, and M. Alagar, "Studies on thermal and dielectric properties of ether linked cyclohexyl diamine (ELCD)-based polyimide POSS nanocomposites (POSS-PI)," *High Performance Polymers*, 2011.
- [80] E. Kim, S. Myoung, Y. Jung, and U. Paik, "Polyhedral oligomeric silsesquioxane-reinforced polyurethane acrylate," *Progress in Organic Coatings*, vol. 64, no. 2-3, pp. 205–209, 2009.
- [81] G. Li, L. Wang, H. Toghiani, T. Daulton, C. Pittman, *et al.*, "Viscoelastic and mechanical properties of vinyl ester (VE)/multifunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites and multifunctional POSS-styrene copolymers," *Polymer*, vol. 43, no. 15, pp. 4167–4176, 2002.
- [82] J. Schwab and J. Lichtenhan, "Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-based polymers," *Applied organometallic chemistry*, vol. 12, no. 10-11, pp. 707–713, 1998.
- [83] Z. Zhou, L. Cui, Y. Zhang, Y. Zhang, and N. Yin, "Preparation and properties of POSS grafted polypropylene by reactive blending," *European Polymer Journal*, vol. 44, no. 10, pp. 3057 – 3066, 2008.
- [84] G. Allegra, P. Corradini, H. Elias, P. Geil, H. Keith, and B. Wunderlich, "IUPAC Commission on Macromolecular Nomenclature," *Pure & Appl Chem*, vol. 61, no. 4, pp. 769–785, 1989.
- [85] V. Sencadas, C. Costa, J. Gómez Ribelles, and S. Lanceros-Mendez, "Isothermal crystallization kinetics of poly (vinylidene fluoride) in the  $\alpha$ -phase in the scope of the Avrami equation," *Journal of materials science*, vol. 45, no. 5, pp. 1328–1335, 2010.
- [86] M. Avrami, "Kinetics of phase change. I General theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 7, p. 1103, 1939.
- [87] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 8, p. 212, 1940.
- [88] M. Avrami, "Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III," *J. chem. Phys.*, vol. 9, no. 2, pp. 177–84, 1941.
- [89] J. Hoffman and J. Weeks, "Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene," *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, pp. 13–28, 1962.
- [90] N. Guskos, J. Typek, B. Padyak, Y. Gorelenko, I. Pelech, U. Narkiewicz, E. Piesowicz, A. Guskos, and Z. Roslaniec, "In situ synthesis, morphology and magnetic properties of poly (ether-ester) multiblock copolymer/carbon-covered nickel nanosystems," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010.
- [91] S. Kim, S. Ahn, and T. Hirai, "Crystallization kinetics and nucleation activity of silica nanoparticle-filled poly (ethylene 2, 6-naphthalate)," *Polymer*, vol. 44, no. 19, pp. 5625–5634, 2003.

- [92] J. Li, C. Zhou, and W. Gang, "Study on nonisothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposite," *Polymer Testing*, vol. 22, no. 2, pp. 217–223, 2003.
- [93] T. Fornes and D. Paul, "Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites," *Polymer*, vol. 44, no. 14, pp. 3945–3961, 2003.
- [94] E. Assouline, A. Lustiger, A. Barber, C. Cooper, E. Klein, E. Wachtel, and H. Wagner, "Nucleation ability of multiwall carbon nanotubes in polypropylene composites," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 41, no. 5, pp. 520–527, 2003.
- [95] L. Valentini, J. Biagiotti, J. Kenny, and S. Santucci, "Morphological characterization of single-walled carbon nanotubes-PP composites," *Composites Science and Technology*, vol. 63, no. 8, pp. 1149–1153, 2003.
- [96] T. Dollase, M. Wilhelm, H. Spiess, Y. Yagen, R. Yerushalmi-Rozen, and M. Gottlieb, "Effect of Interfaces on the Crystallization Behavior of PDMS," *Interface Science*, vol. 11, no. 2, pp. 199–209, 2003.
- [97] M. Aranguren, "Crystallization of polydimethylsiloxane: effect of silica filler and curing," *Polymer*, vol. 39, no. 20, pp. 4897–4903, 1998.
- [98] S. Zhang, M. Minus, L. Zhu, C. Wong, and S. Kumar, "Polymer transcrystallinity induced by carbon nanotubes," *Polymer*, vol. 49, no. 5, pp. 1356–1364, 2008.
- [99] Y. Cai, J. Petermann, and H. Wittich, "The oriented growth of iPP spherulites and iPP transcrystallites in thermal gradients," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 14, no. 24, pp. 1773–1776, 1995.
- [100] M. Joshi and B. Butola, "Studies on nonisothermal crystallization of HDPE/POSS nanocomposites," *Polymer*, vol. 45, no. 14, pp. 4953–4968, 2004.
- [101] M. Joshi, B. S. Butola, G. Simon, and N. Kukaleva, "Rheological and viscoelastic behavior of hdpe/octamethyl-poss nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 39, no. 5, pp. 1839–1849, 2006.
- [102] J.-H. Chen, B.-X. Yao, W.-B. Su, and Y.-B. Yang, "Isothermal crystallization behavior of isotactic polypropylene blended with small loading of polyhedral oligomeric silsesquioxane," *Polymer*, vol. 48, no. 6, pp. 1756 – 1769, 2007.
- [103] J.-H. Chen and Y.-D. Chiou, "Crystallization behavior and morphological development of isotactic polypropylene blended with nanostructured polyhedral oligomeric silsesquioxane molecules," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 44, no. 15, pp. 2122–2134, 2006.
- [104] B. X. Fu, L. Yang, R. H. Somani, S. X. Zong, B. S. Hsiao, S. Phillips, R. Blanski, and P. Ruth, "Crystallization studies of isotactic polypropylene containing nanostructured polyhedral oligomeric silsesquioxane molecules under quiescent and shear conditions," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 39, no. 22, pp. 2727–2739, 2001.



- [105] J. Zeng, S. Kumar, S. Iyer, D. Schiraldi, and R. Gonzalez, "Reinforcement of poly (ethylene terephthalate) fibers with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)," *High Performance Polymers*, vol. 17, no. 3, p. 403, 2005.
- [106] I. Krakovský and Y. Ikeda, "Thermal Portrayal of Phase Separation in Polymers Producing Nanophase Separated Materials," *Glassy, Amorphous and Nano-Crystalline Materials*, pp. 115–127, 2011.
- [107] F. Bates and G. Fredrickson, "Block copolymers—designer soft materials," *Physics today*, vol. 52, p. 32, 1999.
- [108] T. Hesketh, J. Van Bogart, and S. Cooper, "Differential scanning calorimetry analysis of morphological changes in segmented elastomers," *Polymer Engineering & Science*, vol. 20, no. 3, pp. 190–197, 1980.
- [109] E. Tocha, H. Janik, M. Debowski, and G. Vancso, "Morphology of polyurethanes revisited by complementary AFM and TEM," *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 41, no. 4, pp. 1291–1304, 2002.
- [110] A. Aneja and G. Wilkes, "A systematic series of  $\square$  model PTMO based segmented polyurethanes reinvestigated using atomic force microscopy," *Polymer*, vol. 44, no. 23, pp. 7221–7228, 2003.
- [111] P. Laity, J. Taylor, S. Wong, P. Khunkamchoo, K. Norris, M. Cable, G. Andrews, A. Johnson, and R. Cameron, "A review of small-angle scattering models for random segmented poly (ether-urethane) copolymers," *Polymer*, vol. 45, no. 21, pp. 7273–7291, 2004.
- [112] P. Pichon, L. David, F. Mechin, and H. Sautereau, "Morphologies of Cross-Linked Segmented Polyurethanes. Evolution during Maturation and Consequences on Elastic Properties and Thermal Compressive Fatigue," *Macromolecules*, vol. 43, no. 4, pp. 1888–1900, 2010.
- [113] Z. Petrovic, Y. Cho, I. Javni, S. Magonov, N. Yerina, D. Schaefer, J. Ilavski, and A. Waddon, "Effect of silica nanoparticles on morphology of segmented polyurethanes," *Polymer*, vol. 45, no. 12, pp. 4285–4295, 2004.
- [114] L. Xu and C. Siedlecki, "Microphase separation structure influences protein interactions with poly (urethane urea) surfaces," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 92, no. 1, pp. 126–136, 2010.
- [115] L. Cuve, J. Pascault, G. Boiteux, and G. Seytre, "Synthesis and properties of polyurethanes based on Polyolefine: 1. Rigid polyurethanes and amorphous segmented polyurethanes prepared in polar solvents under homogeneous conditions," *Polymer*, vol. 32, no. 2, pp. 343–352, 1991.
- [116] J. Koberstein, A. Galambos, and L. Leung, "Compression-molded polyurethane block copolymers. 1. Microdomain morphology and thermomechanical properties," *Macromolecules*, vol. 25, no. 23, pp. 6195–6204, 1992.
- [117] S. Pongkitwittoon, R. Hernández, J. Weksler, A. Padsalgikar, T. Choi, and J. Runt, "Temperature dependent microphase mixing of model polyurethanes with different intersegment compatibilities," *Polymer*, vol. 50, no. 26, pp. 6305–6311, 2009.

- [118] L. Leung and J. Koberstein, "DSC annealing study of microphase separation and multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers," *Macromolecules*, vol. 19, no. 3, pp. 706–713, 1986.
- [119] J. Jin, M. Song, and K. Yao, "A MTDSC analysis of phase transition in polyurethane-organoclay nanocomposites," *Thermochimica Acta*, vol. 447, no. 2, pp. 202–208, 2006.
- [120] A. Saiani, C. Rochas, G. Eeckhaut, W. Daunch, J. Leenslag, and J. Higgins, "Origin of multiple melting endotherms in a high hard block content polyurethane. 2. Structural investigation," *Macromolecules*, vol. 37, no. 4, pp. 1411–1421, 2004.
- [121] L. Wang, "Effect of soft segment length on the thermal behaviors of fluorinated polyurethanes," *European Polymer Journal*, vol. 41, no. 2, pp. 293–301, 2005.
- [122] J. Koberstein and T. Russell, "Simultaneous SAXS-DSC study of multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers," *Macromolecules*, vol. 19, no. 3, pp. 714–720, 1986.
- [123] B. Finnigan, D. Martin, P. Halley, R. Truss, and K. Campbell, "Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates," *Polymer*, vol. 45, no. 7, pp. 2249–2260, 2004.
- [124] D. Martin, G. Meijs, G. Renwick, P. Gunatillake, and S. McCarthy, "Effect of soft-segment CH<sub>2</sub>/O ratio on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 60, no. 4, pp. 557–571, 1996.
- [125] B. Fu, B. Hsiao, H. White, M. Rafailovich, P. Mather, H. Jeon, S. Phillips, J. Lichtenhan, and J. Schwab, "Nanoscale reinforcement of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) in polyurethane elastomer," *Polymer International*, vol. 49, no. 5, pp. 437–440, 2000.
- [126] S. Madbouly, J. Otaigbe, A. Nanda, and D. Wicks, "Rheological behavior of POSS/polyurethane-urea nanocomposite films prepared by homogeneous solution polymerization in aqueous dispersions," *Macromolecules*, vol. 40, no. 14, pp. 4982–4991, 2007.
- [127] B. Hamon, "Maxwell-Wagner Loss and Absorption Currents in Dielectrics," *Australian journal of physics*, vol. 6, p. 304, 1953.
- [128] C. Tsonos, L. Apekis, C. Zois, and G. Tsonos, "Microphase separation in ion-containing polyurethanes studied by dielectric measurements," *Acta Materialia*, vol. 52, no. 5, pp. 1319–1326, 2004.
- [129] P. Hofmann, *Solid state physics: an introduction*. Physics textbook, Wiley-VCH, 2008.
- [130] E. Barsoukov and J. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. Wiley-Interscience, 2005.
- [131] K. Cole and R. Cole, "Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, p. 341, 1941.

- [132] D. W. Davidson and R. H. Cole, "Dielectric relaxation in glycerine," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 18, no. 10, pp. 1417–1417, 1950.
- [133] D. W. Davidson and R. H. Cole, "Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 19, no. 12, pp. 1484–1490, 1951.
- [134] S. Havriliak and S. Negami, "A complex plane analysis of  $\alpha$ -dispersions in some polymer systems," in *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, vol. 14, pp. 99–117, Wiley Online Library, 1966.
- [135] S. Havriliak and S. Negami, "A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers," *Polymer*, vol. 8, pp. 161–210, 1967.
- [136] N. Martínez and R. García, "Measuring phase shifts and energy dissipation with amplitude modulation atomic force microscopy," *Nanotechnology*, vol. 17, p. S167, 2006.
- [137] R. Murray, "Amwiki." [http://www.cds.caltech.edu/~murray/amwiki/index.php?title=Atomic\\_force\\_microscope](http://www.cds.caltech.edu/~murray/amwiki/index.php?title=Atomic_force_microscope). όπως προσπελάστηκε στις 22/01/2011.
- [138] S. Magonov, J. Cleveland, V. Elings, D. Denley, and M. Whangbo, "Tapping-mode atomic force microscopy study of the near-surface composition of a styrene-butadiene-styrene triblock copolymer film," *Surface Science*, vol. 389, no. 1-3, pp. 201–211, 1997.
- [139] M. Greene, C. Kinser, D. Kramer, L. Pingree, and M. Hersam, "Application of scanning probe microscopy to the characterization and fabrication of hybrid nanomaterials," *Microscopy research and technique*, vol. 64, no. 5-6, pp. 415–434, 2004.
- [140] R. Adhikari, S. Henning, W. Lebek, R. Godehardt, S. Ilisch, and G. Michler, "Structure and properties of nanocomposites based on SBS block copolymer and alumina," in *Macromolecular Symposia*, vol. 231, pp. 116–124, Wiley Online Library, 2005.
- [141] R. Godehardt, W. Lebek, R. Adhikari, M. Rosenthal, C. Martin, S. Frangov, and G. Michler, "Optimum topographical and morphological information in AFM tapping mode investigation of multicomponent polyethylene," *European Polymer Journal*, vol. 40, no. 5, pp. 917–926, 2004.
- [142] R. McLean and B. Sauer, "Tapping-mode AFM studies using phase detection for resolution of nanophases in segmented polyurethanes and other block copolymers," *Macromolecules*, vol. 30, no. 26, pp. 8314–8317, 1997.
- [143] Encyclopædia Britannica, "λήμα: scanning electron microscope (sem)." <http://www.britannica.com/EBchecked/media/110970/Scanning-electron-microscope>. όπως προσπελάστηκε στις 15/03/2011.
- [144] Radboud University Nijmegen, Virtual Classroom Biology, "How does an em work? (tem-fesem)." <http://www.vcbio.science.ru.nl/en/fesem/info/principe/>. όπως προσπελάστηκε στις 15/03/2011.

- [145] T. Hatakeyama and F. Quinn, *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*. Wiley, 1994.
- [146] R. Danley, "New heat flux DSC measurement technique," *Thermochimica Acta*, vol. 395, no. 1-2, pp. 201–208, 2002.
- [147] S. Simon, "Temperature-modulated differential scanning calorimetry: theory and application," *Thermochimica Acta*, vol. 374, no. 1, pp. 55–71, 2001.
- [148] M. Reading, "Modulated differential scanning calorimetry—a new way forward in materials characterization," *Trends Polym. Sci.*, vol. 1, no. 8, pp. 248–253, 1993.
- [149] B. Sauer, W. Kampert, E. Neal Blanchard, S. Threefoot, and B. Hsiao, "Temperature modulated DSC studies of melting and recrystallization in polymers exhibiting multiple endotherms," *Polymer*, vol. 41, no. 3, pp. 1099–1108, 2000.
- [150] W. Kampert and B. Sauer, "Temperature modulated DSC studies of melting and recrystallization in poly (ethylene-2, 6-naphthalene dicarboxylate)(PEN) and blends with poly (ethylene terephthalate)(PET)," *Polymer*, vol. 42, no. 21, pp. 8703–8714, 2001.
- [151] P. Royall, D. Craig, and C. Doherty, "Characterisation of the glass transition of an amorphous drug using modulated DSC," *Pharmaceutical research*, vol. 15, no. 7, pp. 1117–1121, 1998.
- [152] M. Sorai and N. Gakkai, *Comprehensive handbook of calorimetry and thermal analysis*. J. Wiley, 2004.
- [153] B. Wunderlich, M. Pyda, J. Pak, and R. Androsch, "Measurement of heat capacity to gain information about time scales of molecular motion from pico to megaseconds\* 1," *Thermochimica Acta*, vol. 377, no. 1-2, pp. 9–33, 2001.
- [154] I. Okazaki and B. Wunderlich, "Reversible melting in polymer crystals detected by temperature-modulated differential scanning calorimetry," *Macromolecules*, vol. 30, no. 6, pp. 1758–1764, 1997.
- [155] Y. Shieh and G. Liu, "Effects of carbon nanotubes on crystallization and melting behavior of poly (L-lactide) via DSC and TMDSC studies," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 45, no. 14, pp. 1870–1881, 2007.
- [156] C. Schick, M. Merzlyakov, A. Minakov, and A. Wurm, "Crystallization of polymers studied by temperature modulated calorimetric measurements at different frequencies," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 59, no. 1, pp. 279–288, 2000.
- [157] A. Wurm, M. Merzlyakov, and C. Schick, "Reversible melting probed by temperature modulated dynamic mechanical and calorimetric measurements," *Colloid & Polymer Science*, vol. 276, no. 4, pp. 289–296, 1998.
- [158] I. Okazaki and B. Wunderlich, "Reversible local melting in polymer crystals," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 18, no. 4, pp. 313–318, 1997.

- [159] J. van Turnhout, “Thermally stimulated discharge of electrets,” in *Electrets* (G. Sessler, ed.), vol. 33 of *Topics in Applied Physics*, pp. 81–215, Springer Berlin / Heidelberg, 1987.
- [160] A. Vatalis, C. Delides, G. Georgoussis, A. Kyritsis, O. Grigorieva, L. Sergeeva, A. Brovko, O. Zimich, V. Shtompel, E. Neagu, *et al.*, “Characterization of thermoplastic interpenetrating polymer networks by various thermal analysis techniques,” *Thermochimica Acta*, vol. 371, no. 1-2, pp. 87–93, 2001.
- [161] J. Runt and J. Fitzgerald, *Dielectric spectroscopy of polymeric materials: fundamentals and applications*. American Chemical Society Washington, DC, 1997.
- [162] N. McCrum, B. Read, and G. Williams, *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*. John Wiley & Sons Ltd, 1967.
- [163] Analytical Instruments Systems GmbH, *Alpha high resolution dielectric / impedance analyzer, user’s manual*. Germany. Issue: 6/2003 Rev 1.80.
- [164] G. Tsangaris, G. Psarras, and N. Kouloumbi, “Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems,” *Journal of Materials Science*, vol. 33, no. 8, pp. 2027–2037, 1998.
- [165] G. Psarras, E. Manolakaki, and G. Tsangaris, “Electrical relaxations in polymeric particulate composites of epoxy resin and metal particles,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 33, no. 3, pp. 375–384, 2002.
- [166] G. Psarras, E. Manolakaki, and G. Tsangaris, “Dielectric dispersion and ac conductivity in Iron particles loaded polymer composites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 34, no. 12, pp. 1187–1198, 2003.
- [167] K. Gatos, J. Martínez Alcázar, G. Psarras, R. Thomann, and J. Karger-Kocsis, “Polyurethane latex/water dispersible boehmite alumina nanocomposites: Thermal, mechanical and dielectrical properties,” *Composites science and technology*, vol. 67, no. 2, pp. 157–167, 2007.
- [168] P. Xu and X. Zhang, “Investigation of MWS polarization and dc conductivity in polyamide 610 using dielectric relaxation spectroscopy,” *European Polymer Journal*, 2011.
- [169] Hybrid Plastics®, “Nanostructured® POSS® Chemicals.” <http://www.hybridplastics.com/products/catalog.htm>. όπως προσπελάστηκε στις 17/03/2011.
- [170] L. Ning, W. De-Ning, and Y. Sheng-Kang, “Crystallinity and hydrogen bonding of hard segments in segmented poly (urethane urea) copolymers\* 1,” *Polymer*, vol. 37, no. 16, pp. 3577–3583, 1996.
- [171] D. Dounis and G. Wilkes, “Structure-property relationships of flexible polyurethane foams,” *Polymer*, vol. 38, no. 11, pp. 2819–2828, 1997.
- [172] A. Kyritsis, P. Pissis, O. Grigorieva, L. Sergeeva, A. Brouko, O. Zimich, E. Privalko, V. Shtompel, and V. Privalko, “Structure–property relationships in thermoplastic-apparent interpenetrating polymer networks based on crystallizable polyurethane and styrene–acrylic acid copolymer,” *Journal of applied polymer science*, vol. 73, no. 3, pp. 385–397, 1999.

- [173] L. Liu, M. Tian, W. Zhang, L. Zhang, and J. Mark, "Crystallization and morphology study of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/polysiloxane elastomer composites prepared by melt blending," *Polymer*, vol. 48, no. 11, pp. 3201–3212, 2007.
- [174] M. Pracella, D. Chionna, A. Fina, D. Tabuani, A. Frache, and G. Camino, "Polypropylene-POSS Nanocomposites: Morphology and Crystallization Behaviour," in *Macromolecular symposia*, vol. 234, pp. 59–67, Wiley Online Library, 2006.
- [175] M. Abad, L. Barral, D. Fasce, and R. Williams, "Epoxy networks containing large mass fractions of a monofunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)," *Macromolecules*, vol. 36, no. 9, pp. 3128–3135, 2003.
- [176] M. Jenkins, Y. Cao, and S. Kukureka, "The effect of molecular weight on the crystallization kinetics and equilibrium melting temperature of poly (tetramethylene ether glycol)," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 17, no. 1, pp. 1–5, 2006.
- [177] Invista, "Terathane products data sheet." [http://terathane.invista.com/doc/-files/812/Terathane\\_Technical\\_Data\\_Sheet\\_April11.pdf](http://terathane.invista.com/doc/-files/812/Terathane_Technical_Data_Sheet_April11.pdf). όπως προσπελάστηκε στις 29/10/2010.
- [178] J. Hoffman and J. Weeks, "Rate of spherulitic crystallization with chain folds in polychlorotrifluoroethylene," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 37, p. 1723, 1962.
- [179] P. Dreyfuss, "Polytetrahydrofuran; Polymer Monographs 8," *Gordon & Breach: New York*, 1982.
- [180] P. Santangelo and C. Roland, "Molecular weight dependence of fragility in polystyrene," *Macromolecules*, vol. 31, no. 14, pp. 4581–4585, 1998.
- [181] M. Vallance, A. Yeung, and S. Cooper, "A dielectric study of the glass transition region in segmented polyether-urethane copolymers," *Colloid & Polymer Science*, vol. 261, no. 7, pp. 541–554, 1983.
- [182] M. Vallance, J. Castles, and S. Cooper, "Microstructure of as-polymerized thermoplastic polyurethane elastomers," *Polymer*, vol. 25, no. 12, pp. 1734–1746, 1984.
- [183] J. Koberstein and R. Stein, "Small-angle X-ray scattering studies of microdomain structure in segmented polyurethane elastomers," *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 21, no. 8, pp. 1439–1472, 1983.
- [184] J. Koberstein and L. Leung, "Compression-molded polyurethane block copolymers. 2. Evaluation of microphase compositions," *Macromolecules*, vol. 25, no. 23, pp. 6205–6213, 1992.
- [185] L. Leung and J. Koberstein, "Small-angle scattering analysis of hard-microdomain structure and microphase mixing in polyurethane elastomers," *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 23, no. 9, pp. 1883–1913, 1985.

- [186] L. Apekis, P. Pissis, C. Christodoulides, G. Spathis, M. Niaounakis, E. Kontou, E. Schlosser, A. Schoenhals, and H. Goering, "Physical and chemical network effects in polyurethane elastomers," *Physics of Polymer Networks*, pp. 144–150, 1992.
- [187] P. Pissis, L. Apekis, C. Christodoulides, M. Niaounakis, A. Kyritsis, and J. Nedbal, "Water effects in polyurethane block copolymers," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 34, no. 9, pp. 1529–1539, 1996.
- [188] K. N. Raftopoulos, C. Pandis, L. Apekis, P. Pissis, B. Janowski, K. Pielichowski, and J. Jaczewska, "Polyurethane-POSS hybrids: Molecular dynamics studies," *Polymer*, vol. 51, no. 3, pp. 709–718, 2010.
- [189] G. Georgoussis, A. Kyritsis, V. Bershtein, A. Fainleib, and P. Pissis, "Dielectric studies of chain dynamics in homogeneous semi-interpenetrating polymer networks," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 38, no. 23, pp. 3070–3087, 2000.
- [190] D. Fragiadakis, S. Dou, R. Colby, and J. Runt, "Molecular mobility, ion mobility, and mobile ion concentration in poly (ethylene oxide)-based polyurethane ionomers," *Macromolecules*, vol. 41, no. 15, pp. 5723–5728, 2008.
- [191] E. Neagu, P. Pissis, and L. Apekis, "Electrical conductivity effects in polyethylene terephthalate films," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, p. 2914, 2000.
- [192] E. Neagu, P. Pissis, L. Apekis, and J. Ribelles, "Dielectric relaxation spectroscopy of polyethylene terephthalate (PET) films," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 30, p. 1551, 1997.
- [193] A. Kanapitsas, P. Pissis, and R. Kotsilkova, "Dielectric studies of molecular mobility and phase morphology in polymer-layered silicate nanocomposites," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 305, no. 1-3, pp. 204–211, 2002.
- [194] S. Kosma, K. Raftopoulos, P. Pissis, L. Strachota, A. Matejka, F. Ribot, and J. Nedbal, "Molecular mobility of Stannoxane modified epoxy resins," *Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites*, vol. 3, no. 4, pp. 144–156, 2007.
- [195] A. Wurm, M. Ismail, B. Kretzschmar, D. Pospiech, and C. Schick, "Retarded Crystallization in Polyamide/Layered Silicates Nanocomposites caused by an Immobilized Interphase," *Macromolecules*, vol. 43, no. 3, pp. 1480–1487, 2010.
- [196] C. Schick, A. Wurm, and A. Mohammed, "Vitrification and Devitrification of the Rigid Amorphous Fraction in Semicrystalline Polymers Revealed from Frequency Dependent Heat Capacity," *Polymer Crystallization*, pp. 252–274, 2003.
- [197] J. Pak, M. Pyda, and B. Wunderlich, "Rigid Amorphous Fractions and Glass Transitions in Poly (oxy-2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene) $\dot{\eta}$ ," *Macromolecules*, vol. 36, no. 2, pp. 495–499, 2003.
- [198] H. Xu and P. Cebe, "Heat capacity study of isotactic polystyrene: dual reversible crystal melting and relaxation of rigid amorphous fraction," *Macromolecules*, vol. 37, no. 8, pp. 2797–2806, 2004.

- [199] P. Huo and P. Cebe, "Temperature-dependent relaxation of the crystal-amorphous interphase in poly (ether ether ketone)," *Macromolecules*, vol. 25, no. 2, pp. 902–909, 1992.
- [200] M. Beiner, S. Kahle, E. Hempel, K. Schroter, and E. Donth, "Crossover region of dynamic glass transition in poly (n-hexyl methacrylate) by heat capacity spectroscopy," *Macromolecules*, vol. 31, no. 25, pp. 8973–8980, 1998.
- [201] A. Espadero Berzosa, J. Gomez Ribelles, S. Kriptomou, and P. Pissis, "Relaxation spectrum of polymer networks formed from butyl acrylate and methyl methacrylate monomeric units," *Macromolecules*, vol. 37, no. 17, pp. 6472–6479, 2004.
- [202] D. Huang and G. McKenna, "New insights into the fragility dilemma in liquids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, p. 5621, 2001.
- [203] Y. Ding, V. Novikov, A. Sokolov, A. Cailliaux, C. Dalle-Ferrier, C. Alba-Simionesco, and B. Frick, "Influence of molecular weight on fast dynamics and fragility of polymers," *Macromolecules*, vol. 37, no. 24, pp. 9264–9272, 2004.
- [204] A. Wurm, R. Soliman, J. Goossens, W. Bras, and C. Schick, "Evidence of pre-crystalline-order in super-cooled polymer melts revealed from simultaneous dielectric spectroscopy and SAXS," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, no. 33-36, pp. 2773–2779, 2005.
- [205] P. Olmsted, W. Poon, T. McLeish, N. Terrill, and A. Ryan, "Spinodal-assisted crystallization in polymer melts," *Physical Review Letters*, vol. 81, no. 2, pp. 373–376, 1998.
- [206] P. Klonos, A. Panagopoulou, L. Bokobza, A. Kyritsis, V. Peoglos, and P. Pissis, "Comparative studies on effects of silica and titania nanoparticles on crystallization and complex segmental dynamics in poly (dimethylsiloxane)," *Polymer*, 2010.
- [207] R. Seymour and S. Cooper, "Thermal analysis of polyurethane block polymers," *Macromolecules*, vol. 6, no. 1, pp. 48–53, 1973.
- [208] Y. Savelyev, E. Akhranovich, A. Grekov, E. Privalko, V. Korskanov, V. Shtompel, V. Privalko, P. Pissis, and A. Kanapitsas, "Influence of chain extenders and chain end groups on properties of segmented polyurethanes. I. Phase morphology," *Polymer*, vol. 39, no. 15, pp. 3425–3429, 1998.
- [209] P. Pissis, A. Kanapitsas, Y. Savelyev, E. Akhranovich, E. Privalko, and V. Privalko, "Influence of chain extenders and chain end groups on properties of segmented polyurethanes. II. Dielectric study," *Polymer*, vol. 39, no. 15, pp. 3431–3435, 1998.
- [210] R. Kotsilkova, D. Fragiadakis, and P. Pissis, "Reinforcement effect of carbon nanofillers in an epoxy resin system: Rheology, molecular dynamics, and mechanical studies," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 43, no. 5, pp. 522–533, 2005.
- [211] A. Kanapitsas and P. Pissis, "Dielectric relaxation spectroscopy in crosslinked polyurethanes based on polymer polyols," *European Polymer Journal*, vol. 36, no. 6, pp. 1241–1250, 2000.



- [212] A. Kanapitsas, E. Lebedev, O. Slisenko, O. Grigoryeva, and P. Pissis, “Thermoplastic apparent interpenetrating polymer networks of polyurethane and styrene/acrylic acid block copolymer: Structure–property relationships,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 101, no. 2, pp. 1021–1035, 2006.
- [213] Γ. Γεωργιούσης, *Δυναμική υαλώδης μετάβαση και μορφολογία σε συστήματα πολυουρεθανών - μελέτη με τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας*. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2000.
- [214] S. Kripotou, P. Pissis, E. Kontou, A. Fainleib, O. Grigoryeva, and I. Bey, “Polycyanurate networks modified by polyoxytetramethylene glycol,” *Polymer Bulletin*, vol. 58, no. 1, pp. 93–104, 2007.
- [215] R. Richert and C. Angell, “Dynamics of glass-forming liquids. V. On the link between molecular dynamics and configurational entropy,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 108, p. 9016, 1998.
- [216] P. Pissis, A. Anagnostopoulou-Konsta, L. Apekis, D. Daoukaki-Diamanti, and C. Christodoulides, “Dielectric effects of water in water-containing systems,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 131, pp. 1174–1181, 1991.
- [217] P. Pissis and L. Apekis, “A dielectric study of molecular mobility at glass transition,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 131, pp. 95–98, 1991.