



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

*Παρασκευή και χαρακτηρισμός
νανοσύνθετων πολυπροπυλενίου / τροποποιημένων
νανοσωλήνων άνθρακα*

Μεταπτυχιακή Εργασία
Γκουβιέρου Ναταλία

ΑΘΗΝΑ 2012

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	
Θεωρητικό υπόβαθρο	1
1.1 Πολυμερή και νανοσύνθετα υλικά.....	3
1.1.1 Σύνθετα υλικά.....	3
1.1.2 Κατηγορίες εγκλεισμάτων νανοσκοπικής κλίμακας.....	3
1.1.3 Ιδιότητες νανοσύνθετων πολυμερών.....	4
1.2 Πολυπροπυλένιο.....	5
1.3 Νανοσωλήνες άνθρακα.....	6
1.3.1 Εγκλείσματα σε νανοσύνθετα πολυμερών.....	6
1.3.2 Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα.....	9
1.3.3 Δομή / Ιδιότητες.....	11
1.3.4 Μέθοδοι παρασκευής.....	14
1.4 Μέθοδοι παρασκευής νανοσύνθετων με νανοσωλήνες άνθρακα.....	15
1.5 Διασπορά νανοσωλήνων άνθρακα σε πολυμερική μήτρα.....	20
1.6 Θεωρία διαφυγής.....	23
1.7 Ιδιότητες νανοσύνθετων πολυμερούς / CNT και εφαρμογές.....	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	
Πειραματικές τεχνικές και διατάξεις	39
2.1 Υλικά και παρασκευή δοκιμίων.....	39
2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – Διάταξη SEM.....	40
2.3 Περίθλαση ακτίνων X – Διάταξη XRD.....	43
2.4 Δυναμική θερμομηχανική ανάλυση – Διάταξη DMA.....	47
2.5 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης – Διάταξη DSC.....	48
2.6 Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου – Διάταξη DRS.....	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	
Πειραματικά αποτελέσματα και βιβλιογραφική επισκόπηση	55
3.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός.....	55
3.2 Περίθλαση ακτίνων X.....	58
3.3 Θερμικές ιδιότητες.....	60
3.4 Μηχανικές ιδιότητες.....	69
3.5 Ηλεκτρικές ιδιότητες.....	71
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	
Γενικά συμπεράσματα	77
Περίληψη	81
Abstract	83
Βιβλιογραφία	85

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το χρονικό διάστημα Ιούνιος 2010 – Φεβρουάριος 2012. Η τριμελής συμβουλευτική επιτροπή απαρτιζόταν από τους Π. Πίσση, καθηγητή (επιβλέποντα), Β. Πέογλο, Επίκουρο Καθηγητή και Α. Κυρίτση, Επίκουρο Καθηγητή του Ε.Μ.Π.

Αντικείμενο της εργασίας ήταν η παρασκευή και η μελέτη νανοσύνθετων υλικών, χρησιμοποιώντας ως μήτρα ένα πολυμερές, το πολυπροπυλένιο, και ως εγκλείσματα τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην σύγκριση των αποτελεσμάτων των δοκιμών αυτών με δοκίμια πολυπροπυλενίου / μη τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα της βιβλιογραφίας, που παρασκευάστηκαν με διαφορετική μέθοδο.

Ο απαραίτητος εξοπλισμός για την ανάπτυξη των υλικών, καθώς και οι τεχνικές και οι διατάξεις για τον χαρακτηρισμό τους, ήταν διαθέσιμοι τόσο στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής όσο και σε άλλα συνεργαζόμενα εργαστήρια. Συγκεκριμένα, από τους μεταδιδακτορικούς ερευνητές Δρ. Χ. Πανδή και Δρ. Ε. Λογκάκη πραγματοποιήθηκαν η παρασκευή των δοκιμών σε εργαστήριο του Τ.Ε.Ι. Κοζάνης με τη βοήθεια του κ. Ζουμπουρτικούδη, ο μορφολογικός χαρακτηρισμός τους στη διάταξη SEM του Ερευνητικού Κέντρου "Δημόκριτος" και οι μετρήσεις που αφορούν στην περίθλαση ακτίνων Χ στη διάταξη XRD του παραπάνω Ερευνητικού Κέντρου με την βοήθεια της Μ. Γκικόκα. Επίσης, για τη μηχανική ανάλυση των δοκιμών, χρησιμοποιήθηκε η αντίστοιχη διάταξη του Εργαστηρίου των Πολυμερών του Τομέα Μηχανικής του Ε.Μ.Π., με τη βοήθεια της κ. Κοντού.

Θα ήθελα, αρχικά, να ευχαριστήσω θερμότερα τον κ. Πολύκαρπο Πίσση για την συνέπεια και την διακριτική του καθοδήγηση καθόλη την διάρκεια της πραγματοποίησης της εργασίας, μέσω της σχεδίασης των πειραμάτων και της συζήτησης των αποτελεσμάτων. Οι κατευθύνσεις που μου έδωσε και η υπομονή του αποτέλεσαν πολύτιμη βοήθεια για εμένα, δεδομένου ότι η αναγκαστική απουσία μου από την Αθήνα για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα καθυστέρησε την ολοκλήρωση της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους μεταδιδακτορικούς ερευνητές Δρ. Χ. Πανδή και Δρ. Ε. Λογκάκη για την καθοριστική τους συμβολή στην επιλογή και διεκπεραίωση της εργασίας, τόσο στο πειραματικό όσο και στο θεωρητικό στάδιο. Η άριστη συνεργασία μαζί τους ήταν πάντα σημαντική βοήθεια για εμένα.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου και στα υπόλοιπα μέλη της ομάδας της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας για την καλή συνεργασία και την εποικοδομητική ανταλλαγή απόψεων, σχετικά με επιστημονικά, καθημερινά και άλλα ζητήματα. Η συνύπαρξη και η αλληλεπίδραση μαζί τους δημιουργούσε καθημερινά ένα ευχάριστο κλίμα και μια χαρούμενη διάθεση. Συγκεκριμένα, ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον Α. Κυρίτση, Επίκουρο Καθηγητή του Ε.Μ.Π., στην Σ. Κρυπώτου και στον Κ. Ραυτόπουλο, μεταδιδακτορικούς ερευνητές και φυσικά στον Παναγιώτη Κλώνο και στη φίλη Α. Παναγοπούλου, υποψήφιους διδάκτορες.

Αθήνα, 2012

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας έχουν προσελκύσει τις τελευταίες δύο δεκαετίες το ιδιαίτερο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, τόσο σε επίπεδο βασικής έρευνας όσο και σε σχέση με την τεχνολογική αξιοποίηση αυτών, λόγω της σημαντικής βελτίωσης που δύνανται να προσφέρουν σε διάφορες ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας (π.χ. μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές, ιδιότητες φραγμού, κ.α). Νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά ονομάζονται εκείνα, στα οποία ως μήτρα χρησιμοποιείται ένα πολυμερές και ως εγκλείσμα κάποιο σωματίδιο που έχει τουλάχιστον μία διάσταση στην περιοχή των νανομέτρων. Βασικό τους πλεονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι η βελτίωση των ιδιοτήτων επιτυγχάνεται με πολύ μικρές περιεκτικότητες σε εγκλείσματα, σε αντίθεση με τα μακροσύνθετα, όπου ο συμβιβασμός μεταξύ προηγμένων ιδιοτήτων και εύκολης μορφοποίησης, ή ακόμα και της υποβάθμισης κάποιων άλλων ιδιοτήτων, ήταν αναπόφευκτος. Η αιτία που κατά γενική ομολογία κάνει τα νανοσύνθετα υλικά να ξεχωρίζουν, σε σχέση με τα παραδοσιακά σύνθετα, είναι η εξαιρετικά μεγάλη διεπιφάνεια μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος.

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η παρασκευή νανοσύνθετων υλικών πολυπροπυλενίου με εγκλείσματα τροποποιημένους με καρβοξύλια νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT) και η συστηματική μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων τους, με το συνδυασμό πολλών συμπληρωματικών πειραματικών τεχνικών. Η τροποποίηση των νανοσωλήνων πραγματοποιήθηκε με σκοπό την ανάπτυξη ισχυρών χημικών δεσμών μεταξύ της μήτρας και των εγκλεισμάτων που συνήθως δεν αρέσκονται μεταξύ τους. Αυτό συνήθως έχει σαν αποτέλεσμα την μη ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωλήνων στην πολυμερική μήτρα και την δημιουργία συσσωματωμάτων τους, εξαιτίας και των ισχυρών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ των νανοσωλήνων.

Η εργασία αποτελείται από τέσσερα κεφάλαια. Καθόλη τη διάρκεια του σχολιασμού των πειραματικών αποτελεσμάτων, η σειρά δοκιμίων της παρούσας εργασίας (polypropylene/functionalized carbon nanotubes, iPP/f-CNT) αντιπαραβάλλεται με μία άλλη σειρά δοκιμίων, των οποίων οι ιδιότητες έχουν ήδη μελετηθεί και δημοσιευθεί. Ο τρόπος παρασκευής τους είναι παρόμοιος με αυτόν των δοκιμίων της εργασίας μας και η βασική διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι πρόκειται για νανοσύνθετα πολυμερούς με εγκλείσματα μη τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα (polypropylene/carbon nanotubes, iPP/CNT).

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται γενικά εισαγωγικά στοιχεία για τα σύνθετα και τα νανοσύνθετα υλικά, τις πολυμερικές μήτρες και τα πιθανά εγκλείσματά τους. Εκτενέστερα περιγράφονται τα χαρακτηριστικά του πολυπροπυλενίου, η δομή και οι ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα, καθώς και οι βασικές μέθοδοι παρασκευής τους. Στη συνέχεια, παρατίθενται οι κύριες τεχνικές παρασκευής συστημάτων πολυμερούς/νανοσωλήνων άνθρακα και διάφορες μέθοδοι για τη βελτίωση της διασποράς των νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα. Οι παραπάνω περιγραφές διανθίζονται με πολλά παραδείγματα επιτυχούς εφαρμογής του από ερευνητές. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται συνοπτικά η θεωρία διαφυγής, που αποτελεί ένα μοντέλο για να περιγράψει κανείς τη μετάβαση από τη μονωτική στην αγωγή φάση ενός σύνθετου υλικού, όταν η περιεκτικότητα των αγωγίμων εγκλεισμάτων του, όπως είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα, υπερβεί μια κρίσιμη τιμή (κατώφλι διαφυγής). Τότε σχηματίζεται η πρώτη αγωγή οδός από άκρη σε άκρη στο υλικό. Τέλος, γίνεται αναφορά στις βελτιωμένες ιδιότητες που προσδίδουν οι

νανοσωλήνες άνθρακα στα πολυμερή και κάποιες εφαρμογές των νανοσύνθετων αυτών υλικών, προκειμένου να ενισχυθεί το επιχείρημα ότι αξίζει τον κόπο να μελετηθούν από όλες τις απόψεις και κυρίως γιατί η τεχνολογία και η βιομηχανία σήμερα μπορούν να τα αξιοποιήσουν.

Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφονται οι κυριότερες πειραματικές τεχνικές που εφαρμόστηκαν για τη μελέτη των υλικών (ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, περίθλαση ακτίνων-X, διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, δυναμική θερμομηχανική ανάλυση, διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου), καθώς και οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις. Επιπλέον, στο ίδιο κεφάλαιο περιγράφεται η τεχνική παρασκευής των δοκιμίων iPP/f-CNT και iPP/CNT. Η σειρά των iPP/f-CNT παρασκευάστηκε στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας με την τεχνική ανάμειξης στο τήγμα (melt mixing) ακολουθούμενη από διαμόρφωση με συμπίεση (compression molding) των εκβαλλόμενων νημάτων. Οι τροποποιημένοι ήδη με καρβοξύλια νανοσωλήνες προστέθηκαν στο τήγμα υπό μορφή σκόνης. Η σειρά των iPP/CNT, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, παρασκευάστηκε με την ίδια τεχνική υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες, με τη διαφορά ότι οι νανοσωλήνες προστέθηκαν στο τήγμα ως προαναμειγμένοι κόκκοι πολυμερούς σταθερής περιεκτικότητας σε MWCNT (masterbatch).

Στο τρίτο κεφάλαιο αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν από τη μελέτη των δοκιμίων. Αρχικά, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) παρέχει πληροφορίες που σχετίζονται με τη μορφολογία τους και την ποιότητα της διασποράς των νανοσωλήνων στις μήτρες των πολυμερών. Συνεχίζοντας, με την περίθλαση ακτίνων-X (XRD) προσδιορίστηκε η κρυσταλλική δομή τους και από την ανάλυση των διαγραμμάτων υπολογίστηκε ο βαθμός κρυσταλλικότητάς τους. Η κρυσταλλικότητα των δοκιμίων μελετήθηκε και έμμεσα με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), η οποία δίνει τη δυνατότητα να προβεί κανείς σε συμπεράσματα, όσον αφορά στις θερμικές ιδιότητες των καθαρών δοκιμίων και στο βαθμό που αυτές επηρεάζονται από την προσθήκη των νανοσωλήνων. Η υαλώδης μετάπτωση, η διαδικασία της τήξης, αλλά και της κρυστάλλωσης των υλικών παρέχουν άμεσα σημαντικές πληροφορίες για τις θερμικές ιδιότητες των υλικών και έμμεσα για το βαθμό κρυσταλλικότητάς τους και περαιτέρω για τη δομή τους. Στο ίδιο κεφάλαιο παρατίθενται και σχολιάζονται οι μετρήσεις θερμομηχανικής ανάλυσης (DMA), που είχαν σαν σκοπό τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των δοκιμίων. Πάγια επιδίωξη είναι η διατήρηση και σε πολλές περιπτώσεις η βελτίωση της μηχανικής αντοχής των πολυμερών προσθέτοντας σε αυτά εγκλείσματα σε όσο γίνεται μικρότερη περιεκτικότητα, έτσι ώστε να διατηρούνται παράλληλα οι επιθυμητές καλές ιδιότητες της μήτρας (διαφάνεια, ευκολία μορφοποίησης, μικρή ευθραυστότητα κλπ). Τέλος, ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων υλικών πολυμερούς/νανοσωλήνων άνθρακα και ειδικότερα στο φαινόμενο διαφυγής της αγωγιμότητας. Η μελέτη του φαινομένου αυτού πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου (DRS). Η τεχνική αυτή περιέχει το πλεονέκτημα υπολογισμού του κατωφλίου διαφυγής με διάφορους τρόπους, ένας από τους οποίους είναι μέσω του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης.

Η μεταπτυχιακή εργασία συνεχίζεται με το τέταρτο κεφάλαιο, στο οποίο αναφέρονται τα γενικά συμπεράσματα και ολοκληρώνεται με την περίληψη και την βιβλιογραφία.

1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

1.1 Πολυμερή και νανοσύνθετα υλικά

1.1.1 Σύνθετα υλικά

Ο όρος σύνθετα υλικά (composites) [1], παραπέμπει σε δομή που αποτελείται από δύο ή περισσότερα υλικά τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους μακροσκοπικά ή μικροσκοπικά, με αποτέλεσμα να προκύπτει ένα πολυφασικό σύστημα που έχει μεν φυσικές ιδιότητες διαφορετικές από αυτές των αρχικών υλικών, αλλά μπορεί και διατηρεί και κάποιες από τις αρχικές φυσικές ιδιότητες. Κάθε ομογενές τμήμα ενός σύνθετου υλικού ονομάζεται και φάση. Έτσι ένα σύνθετο αποτελείται από μία ή περισσότερες συνεχείς φάσεις που ονομάζονται μήτρες (matrices), καθώς και από μία ή περισσότερες ασυνεχείς φάσεις που ονομάζονται εγκλείσματα (fillers). Ιδιαίτερο ρόλο διαδραματίζουν οι περιοχές μετάβασης (διεπιφάνειες) μεταξύ των φάσεων, ή αλλιώς ενδιάμεσες φάσεις (interfaces). Στις μεταβατικές αυτές περιοχές πραγματοποιείται ο συσχετισμός δυνάμεων μεταξύ των υλικών.

Τα σύνθετα υλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση το είδος της μήτρας ή των εγκλεισμάτων που αυτά περιέχουν. Έτσι, με βάση το είδος της μήτρας διακρίνονται σύνθετα υλικά με α) μεταλλική μήτρα, β) κεραμική μήτρα και γ) πολυμερική μήτρα. Αντίστοιχα, με βάση το είδος του εγκλείσματος διακρίνονται σύνθετα υλικά π.χ. με εγκλείσματα υπό μορφή κόκκων ή με εγκλείσματα υπό μορφή ινών.

Οι ιδιότητες [2] του σύνθετου υλικού περιγράφονται γενικά από θεωρίες και μοντέλα ενεργού μέσου (effective medium theories). Στα πλαίσια των θεωριών αυτών η ενεργός τιμή μιας ιδιότητας, για παράδειγμα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (σ_{tot}) είναι συνάρτηση των τιμών της αγωγιμότητας στη μήτρα (σ_m) και στο εγκλείσμα (σ_i), του ογκομετρικού κλάσματος p των εγκλεισμάτων, της διαστατικότητας d και της μορφολογίας:

$$\sigma_{tot} = \sigma_{tot}(\sigma_m, \sigma_i, p, d, \text{μορφολογία}) \quad (1.1)$$

Το κύριο πλεονέκτημα των σχέσεων ενεργού μέσου είναι ότι σε γενικές γραμμές επιτρέπουν ποσοτικά καλές προβλέψεις, ιδιαίτερα για μικρές τιμές της περιεκτικότητας σε εγκλείσματα.

1.1.2 Κατηγορίες εγκλεισμάτων στη νανοσκοπική κλίμακα

Μεξεξέλιξη των σύνθετων υλικών με πολυμερική μήτρα αποτελούν τα νανοσύνθετα πολυμερή. Στην περίπτωση αυτή στις πολυμερικές μήτρες παρεμβάλλονται σωματίδια, τα οποία εμφανίζουν το μοναδικό χαρακτηριστικό, μία τουλάχιστον εκ των διαστάσεών τους να ανήκει στη νανοσκοπική κλίμακα. Ανάλογα με τον αριθμό των νανοσκοπικών διαστάσεων τα νανοσύνθετα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- Εγκλείσματα με μία μόνο διάσταση στη νανοσκοπική κλίμακα: Το χαρακτηριστικό αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα νανοεγκλείσματα να αποκτούν τη μορφή ελασμάτων, των οποίων το πάχος δεν ξεπερνά το όριο των μερικών εκατοντάδων νανομέτρων, ενώ είναι δυνατόν να προσεγγίζει και την τάξη

ενός νανομέτρου. Οι δύο άλλες διαστάσεις των εγκλεισμάτων είναι της τάξης των μερικών εκατοντάδων μικρομέτρων. Νανοεγκλείσματα αυτής της κατηγορίας είναι οι φυλλόμορφοι πηλοί ή άργιλοι.

- Εγκλείσματα με δύο διαστάσεις στη νανοσκοπική κλίμακα: Τα εγκλείσματα αυτά λαμβάνουν τη μορφή ευθυτενών τμημάτων, αφού μία εκ των διαστάσεών τους είναι σημαντικά μεγαλύτερου μεγέθους από τις υπόλοιπες. Διάσημοι εκπρόσωποι της κατηγορίας αυτής είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNT) και τα whiskers κυτταρίνης.
- Ισοδιαστατικά εγκλείσματα: Τα εγκλείσματα αυτής της κατηγορίας έχουν όλες τους τις διαστάσεις στη νανοσκοπική κλίμακα. Τα νανοσωματίδια αυτά παρασκευάζονται κυρίως με τεχνικές λύματος πηκτής (Sol-Gel), και χαρακτηριστικοί τους εκπρόσωποι είναι τα κεραμικά σφαιρικά νανοσωματίδια (πυριτία, τιτανία, αλουμίνα, ζirkονία).

1.1.3 Ιδιότητες νανوسύνθετων πολυμερών

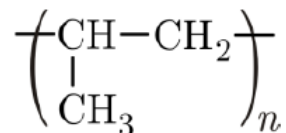
Η ιδιάζουσα δομή των νανوسύνθετων πολυμερών τους επιτρέπει να παρουσιάζουν εξαιρετικά βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με τα συμβατικά πολυμερή. Συγκεκριμένα, τα νανوسύνθετα πολυμερή εμφανίζουν ιδιαίτερα βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες, χαμηλή διαπερατότητα σε αέρια, υγρασία και υδρογονάνθρακες, υψηλό σημείο ανάφλεξης και μειωμένη εκπομπή καυσαερίων. Εμφανίζουν επιπλέον αυξημένη χημική αντοχή και οπτική καθαρότητα. Επίσης σημαντικό είναι το γεγονός ότι ορισμένα νανوسύνθετα πολυμερή εμφανίζουν ιδιότητες των εγκλεισμάτων, οι οποίες δεν προϋπήρχαν στην πολυμερική μήτρα, όπως για παράδειγμα, αγωγιμ συμπεριφορά (dc-conductivity).

Αξιοπρόσεχτο [2] είναι το γεγονός ότι οι ιδιότητες των νανوسύνθετων πολυμερών είναι τροποποιημένες σε σχέση με ένα αντίστοιχο σύνθετο με την ίδια σύσταση. Εδώ υπεισέρχονται τα φαινόμενα μεγέθους ή φαινόμενα κλίμακας (size effects), τα οποία αναφέρονται στην τροποποίηση των φυσικών ιδιοτήτων (οπτικών, μαγνητικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων καθώς και αλλαγές φάσεις) των νανοσωματιδίων ως προς τις αντίστοιχες μακροσκοπικές ιδιότητες και στην εμφάνιση νέων ιδιοτήτων. Τα φαινόμενα μεγέθους αναμένονται και πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν σε νανوسύνθετα υλικά με διαστάσεις των εγκλεισμάτων μικρότερες των 100 nm.

Ένας επιπλέον καθοριστικός παράγοντας για την τροποποίηση των ιδιοτήτων ενός νανوسύνθετου πολυμερούς είναι η τροποποίηση της πολυμερικής μήτρας κοντά στην επιφάνεια των εγκλεισμάτων. Είναι γνωστό ότι μία στερεά επιφάνεια, στη συγκεκριμένη περίπτωση η διεπιφάνεια μήτρας/εγκλείσματος, προκαλεί αλλαγές στη δομή, τις δυναμικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες των πολυμερικών αλυσίδων που βρίσκονται κοντά σε αυτή. Η επίδραση αυτή της διεπιφάνειας εκτείνεται μέσα στο υλικό σε μία απόσταση που εξαρτάται, μεταξύ άλλων, από τις χημικές αλληλεπιδράσεις μήτρας/εγκλείσματος και από την υπό μελέτη ιδιότητα, αλλά τυπικά βρίσκεται στην περιοχή των νανομέτρων. Ο μεγάλος λόγος επιφάνειας/όγκου των νανοσωματιδίων καθιστά δυνατή την αύξηση του ποσοστού του τροποποιημένου διεπιφανειακού πολυμερούς σε τέτοιο βαθμό, ώστε οι ιδιότητές του όχι μόνο να είναι ανιχνεύσιμες πειραματικά, αλλά συχνά να κυριαρχούν στις ιδιότητες του νανوسύνθετου. Τέλος, ο μεγάλος λόγος επιφάνειας/όγκου των εγκλεισμάτων έχει ως απόρροια την σημαντική μεταβολή των ιδιοτήτων του νανوسύνθετου πολυμερούς, με μικρά σχετικά ποσοστά εγκλεισμάτων.

1.2 Πολυπροπυλένιο

Το πολυπροπυλένιο (PP) ανήκει στην οικογένεια των πολυολεφίνων και χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία πλαστικών λόγω της διαθεσιμότητάς του, της χαμηλής του τιμής και της ευελιξίας που παρέχει κατά τη μορφοποίηση του. Χαρακτηρίζεται επίσης από χαμηλή πυκνότητα ($\sim 0.9 \text{ g/cm}^3$), ιδιαίτερος χαμηλή προσροφητικότητα σε νερό, καλή αντοχή σε χημικά, και γενικά επιδεικνύει καλές μηχανικές ιδιότητες. Επίσης κατατάσσεται στα θερμοπλαστικά, ημικρυσταλλικά και μη πολικά πολυμερή. Η χημική του δομή είναι η ακόλουθη:



Το πολυπροπυλένιο παράγεται με πολυμερισμό του προπυλενίου και διακρίνεται σε ισοτακτικό (iPP) και ατακτικό, ανάλογα με τον τρόπο τοποθέτησής του υποκαταστάτη CH_3 στο μακρομόριο [3]. Ατακτικό (άμορφο) πολυμερές παράγεται με κατιοντικό μηχανισμό (με καταλύτες Friedel-Craft), που έχει σχετικά μικρό μοριακό βάρος και δεν παρουσιάζει ενδιαφέρον για εφαρμογές. Η βιομηχανική παραγωγή του πολυπροπυλενίου βασίζεται στον αλυσωτό πολυμερισμό ετερογενούς κατάλυσης με καταλύτες Ziegler-Natta. Εφαρμόζεται η μέθοδος των χαμηλών πιέσεων (1-5 bar) σε θερμοκρασίες $30-80^\circ\text{C}$ με χρησιμοποίηση ενός κορεσμένου υδρογονάνθρακα. Είναι δυνατόν, επίσης, ο πολυμερισμός να γίνεται σε υγροποιημένο μονομερές (τεχνική μάζας) ή να γίνεται στην αέρια φάση με τη βοήθεια ειδικών καταλυτών. Το παραγόμενο πολυμερές αποτελείται από μακρομόρια, τα οποία έχουν μεγάλα τμήματα με ισοτακτική ανάπτυξη που διαχωρίζονται από μικρότερα ατακτικά τμήματα. Η κατεργασία του προϊόντος με υδρογονάνθρακες (π.χ. με n-πεντάνιο στο σημείο ζέσεώς του, δηλαδή σε 36°C) διαχωρίζει ένα διαλυτό μέρος του που χαρακτηρίζεται ως ατακτικό πολυπροπυλένιο, από το αδιάλυτο μέρος που είναι γενικά ισοτακτικό πολυπροπυλένιο.

Το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο εμφανίζει πολύ υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, γι' αυτό έχει μεγάλη αντοχή, καθώς και υψηλή περιοχή υαλώδους μεταπτώσεως (υψηλή T_g) και περιοχή θερμοκρασίας τήξεως. Οι μηχανικές και θερμικές του ιδιότητες βελτιώνονται με προσανατολισμό (τέντωμα φύλλων) ή με προσθήκη ινών ασβέστου ή υάλου. Η περιοχή θερμοκρασιών χρησιμοποίησής του είναι $0-100^\circ\text{C}$ ή έως 150°C για σύντομη παραμονή. Ειδικοί τύποι (π.χ. με προσθήκη ατακτικού πολυπροπυλενίου ή ως συμπολυμερές) μπορούν να χρησιμοποιούνται ακόμη και έως -30°C . Οι ηλεκτρικές ιδιότητες του πολυπροπυλενίου μοιάζουν με αυτές του πολυαιθυλενίου και το ίδιο παρατηρείται και με την ανθεκτικότητά του. Συγκεκριμένα, πρόκειται για πολύ καλά ηλεκτρικά μονωτικά υλικά και παρουσιάζουν πολύ καλή χημική σταθερότητα, είναι μέτριας ή χαμηλής ανθεκτικότητας. Πάντως το πολυπροπυλένιο είναι περισσότερο ευαίσθητο σε οξείδωση από τον αέρα σε σχέση με το πολυαιθυλένιο. Το ισοτακτικό PP χρησιμοποιείται στην ηλεκτροτεχνία, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην κατασκευή συσκευών, σε συσκευές οικιακής χρήσης, στην κατασκευή φύλλων, πλακών και σωλήνων.

Το ατακτικό πολυπροπυλένιο αποτελείται από μακρομόρια που δεν κρυσταλλώνονται, σε αντίθεση με το ισοτακτικό, με αποτέλεσμα αυτό το πολυμερές να έχει μικρή πυκνότητα και αντοχή. Σε θερμοκρασία δωματίου είναι κολλώδους μορφής και μοιάζει με το καουτσούκ. Χρησιμοποιείται συχνά με προσθήκη

ανόργανων πληρωτικών υλικών (άσβεστος, καολίνη κλπ.) για επικάλυψη άλλων υλικών ή προς χύτευση.

Γενικά, τα μη πολικά πολυμερή, όπως το iPP, εμφανίζουν την ελάχιστη δυνατή χημική συγγένεια με τους νανοσωλήνες, με αποτέλεσμα η διασπορά τους να είναι ιδιαίτερος δυσχερής. Γι' αυτό το λόγο, η χρήση συμβατοποιητών δύναται να βελτιώσει τη διασπορά των CNT.

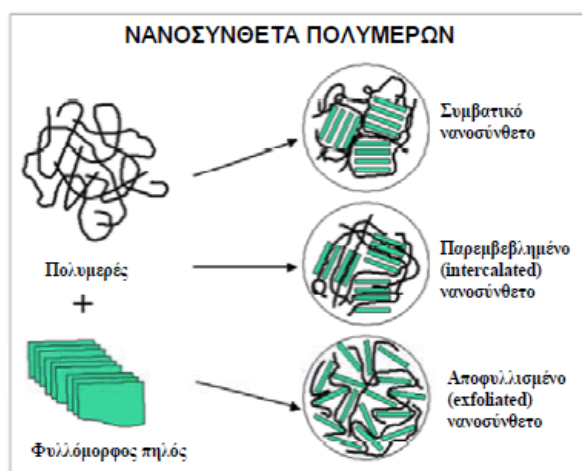
1.3 Νανοδομή άνθρακα

1.3.1 Εγκλείσματα σε νανοδομημένα πολυμερών

Τα κυριότερα είδη νανοδομημάτων που χρησιμοποιούνται ως εγκλείσματα σε νανοδομημένα πολυμερών παρατίθενται παρακάτω.

Φυλλομορφοί πηλοί (layered clays)

Οι φυλλομορφοί πηλοί είναι νανοδομητά που αποτελούνται από μερικές εκατοντάδες διατεταγμένων φύλλων με κυριότερο εκπρόσωπο το μοντμοριλλονίτη [4]. Το πάχος του κάθε φύλλου είναι περίπου 1 nm και οι πλευρικές διαστάσεις μπορεί να κυμαίνονται από 30 nm μέχρι μερικά μικρόμετρα, ανάλογα με το είδος του πηλού. Το κάθε σωματίδιο πηλού αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό στοιβαγμένων στρωμάτων που συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις van der Waals, δημιουργώντας ένα χάσμα ανάμεσα σε δύο διαδοχικά γειτονικά φύλλα (interlayer, gallery). Προκειμένου να χρησιμοποιηθούν τα υλικά αυτά ως εγκλείσματα σε νανοδομημένα πολυμερών, είναι επιθυμητός ο διαχωρισμός των φύλλων σε μεμονωμένα φύλλα. Έτσι, συχνά ακολουθείται διαδικασία τροποποίησης, με σκοπό τη διευκόλυνση του πολυμερούς να εισχωρήσει ανάμεσα στα στρώματα και την αύξηση της αναμειξιμότητάς του. Τα νανοδομημένα που περιέχουν φυλλομορφους πηλούς ως εγκλείσματα διακρίνονται σε παρεμβεβλημένα (intercalated), όπου οι αλυσίδες εισχωρούν ανάμεσα στα φύλλα των φυλλομορφων πηλών, μεταβάλλοντας τις μεταξύ τους αποστάσεις (ωστόσο, υπάρχουν ακόμα ελκτικές δυνάμεις που συγκρατούν τα φύλλα) και τα αποφυλλισμένα (exfoliated), όπου τα φύλλα διαχωρίζονται και διασπείρονται στην πολυμερική μήτρα (Σχήμα 1.1).



Σχήμα 1.1: Περιπτώσεις νανοδομημένων πολυμερούς/φυλλομορφου πηλού.

Νανοσωματίδια πυριτίας και άλλων κεραμικών με τεχνικές λύματος-πηκτής

Η τεχνική λύματος-πηκτής (sol-gel) αποτελεί μία ιδιαίτερα ελκυστική μέθοδο για την παρασκευή της ανόργανης φάσης σε ανόργανα-οργανικά υβριδικά νανوسύνθετα [5]. Η παραπάνω τεχνική πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και περιλαμβάνει την υδρόλυση ακολουθούμενη από συμπύκνωση κάποιου μεταλλικού αλκοξειδίου, το οποίο και αποτελεί την πρόδρομη ένωση. Ως αλκοξείδια ορίζονται οι ενώσεις που προκύπτουν από την αντικατάσταση του υδροξυλίου των αλκοολών από κάποιο μέταλλο. Έτσι, με τη διαδικασία λύματος-πηκτής μπορούν να παρασκευαστούν νανοσωματίδια πυριτίας, αλουμίνας, τιτανίας, ζirkονίας κ.α. Η πιο διαδεδομένη πρόδρομη ένωση για την παρασκευή σωματιδίων πυριτίας είναι το Τετρααιθυλορθοσιλάνιο (tetraethylorthosilicate, TEOS). Προτερήματα της τεχνικής αποτελούν η επίτευξη καλής διασποράς των νανοσωματιδίων και η δυνατότητα δημιουργίας διαπλεκόμενων πολυμερικών πλεγμάτων (interpenetrating polymer networks-IPNs) [6]. Η ρύθμιση των παραμέτρων της διαδικασίας και της στοιχειομετρίας του πρόδρομου υλικού μπορεί να οδηγήσει σε αποτελεσματικό έλεγχο του μεγέθους των νανοσωματιδίων και της μορφολογίας του υλικού, ενώ σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου.

Μεταλλικά νανοσωματίδια

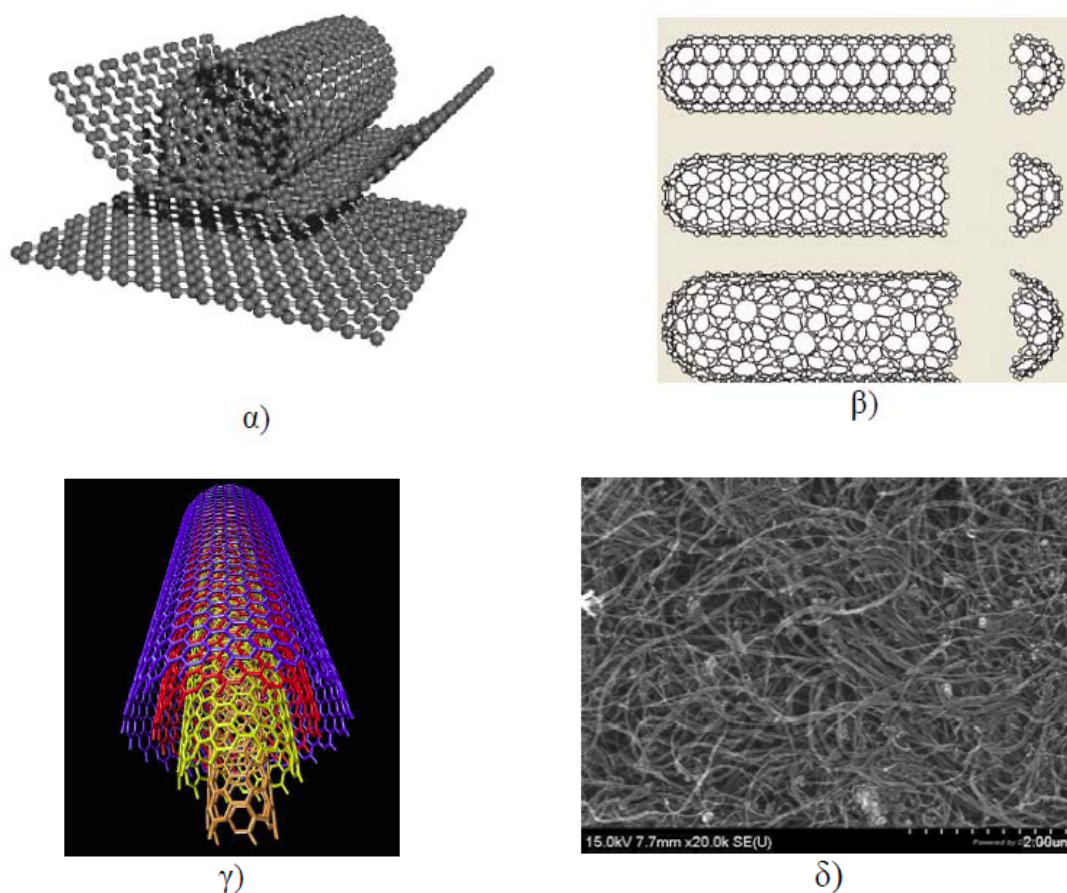
Για τη χρησιμοποίηση μεταλλικών νανοσωματιδίων ως αγωγίων εγκλεισμάτων σε νανوسύνθετα πολυμερικής μήτρας, απαιτείται η παρασκευή επαρκώς προσδιορισμένων νανοσωματιδίων που θα παρουσιάζουν καλή διασπορά με ελεγχόμενη ομοιομορφία και μέγεθος [7]. Οι διαδικασίες για τη σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων καλύπτουν ένα ευρύ πεδίο που εκτείνεται από καθαρά φυσικές μεθόδους, όπως η εξάχνωση των μετάλλων και τεχνικές δέσμης ηλεκτρονίων σε κλασικές μεθόδους χημείας κolloειδών και οργανομεταλλικές τεχνικές [8]. Η αναγωγή διαλυμάτων μεταλλικών ιόντων από κατάλληλα μέσα αναγωγής, η ραδιοκαταλυτική και φωτοχημική μέθοδος ανήκουν στην τελευταία κατηγορία. Γενικά, απομονωμένα μεταλλικά νανοσωματίδια έχουν πολύ μικρή διάρκεια ζωής λόγω της υψηλής τους δραστηριότητας. Μπορούν να σταθεροποιηθούν με την ενσωμάτωσή τους σε κατάλληλες προστατευτικές μήτρες όπως πολυμερή, γυαλιά, μικύλια ή πορώδη στερεά. Μια άλλη προσέγγιση είναι η κάλυψη της επιφάνειάς τους με αγωγίμα μόρια ή συμπλεκτικά σωματίδια (ligands) [9].

Νανοσωματίδια αιθάλης (Carbon black-CB)

Η αιθάλη χρησιμοποιείται ευρύτατα ως έγκλεισμα για την ενίσχυση ελαστικών και για την παρασκευή αγωγίων σύνθετων [10]. Πρόκειται για άμορφο άνθρακα με δομή παρόμοια με εκείνη του γραφίτη, όταν εκείνος παρουσιάζει αταξία. Όταν αρωματικοί υδρογονάνθρακες υπόκεινται σε ημιτελή καύση σε υψηλές θερμοκρασίες, τα μόριά τους αποσυνδέονται μέσω της ρήξης των δεσμών C-H. Ως αποτέλεσμα, άτομα άνθρακα και αρωματικές ρίζες αντιδρούν για το σχηματισμό στρωματικών δομών που αποτελούνται από εξαγωνικούς ανθρακικούς δακτυλίους, οι οποίοι τείνουν να στοιβάζονται σε τρία ή τέσσερα επίπεδα σχηματίζοντας κρυσταλλικές δομές. Οι κρυσταλλίτες στη συνέχεια σχηματίζουν πρόδρομα

σωματίδια, τα οποία ενώνονται σχηματίζοντας πρωταρχικά συσσωματώματα (aggregates), ενώ δυνάμεις van der Waals τα ωθούν σε συσσώρευση για τη δημιουργία μεγαλύτερων δομών (agglomerates). Από τις πολλές τεχνικές που χρησιμοποιούνται και οδηγούν σε διαφορετικές και φυσικές ιδιότητες, οι πιο κοινές είναι η τεχνική καμίνου (furnace) και η θερμική. Με τη μέθοδο του καμίνου παρασκευάζονται νανοσωματίδια CB με διάμετρο από 10 έως 100 μm και εμβαδόν επιφάνειας, ανά μονάδα μάζας, 25 με 1500 m²/g. Η θερμική μέθοδος παρέχει σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου. Προκειμένου για εφαρμογές σε αγώγιμα σύνθετα, απαιτούνται νανοσωματίδια CB μικρής διαμέτρου.

Νανοςωλήνες άνθρακα (Carbon nanotubes)



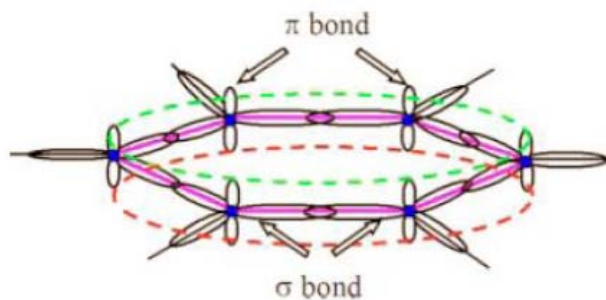
Σχήμα 1.2: α) Γραφική απεικόνιση δημιουργίας νανοςωλήνα άνθρακα από επίπεδο γραφίτη. β) Τρεις διαφορετικές περιπτώσεις χειρομορφίας μονοφλοιού νανοςωλήνα C. γ) Γραφική απεικόνιση νανοςωλήνα C πολλαπλών φλοιών. δ) Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης δεσμίδας νανοςωλήνων C.

Ο νανοςωλήνας άνθρακα αποτελεί μία αλλοτροπική μορφή άνθρακα νανομετρικών διαστάσεων που ανακαλύφθηκε το 1991 από τον Iijima. Μπορεί να θεωρηθεί ότι προκύπτει από ένα επίπεδο γραφίτη, το οποίο, αν τυλιχθεί, σχηματίζει έναν κούφιο σωλήνα. (Σχήμα 1.2(α)), ενώ το κάθε άκρο του είναι καλυμμένο από μισό μόριο φουλλερενίου (Σχήμα 1.2(β)). Παρότι η χημική του σύνθεση είναι παρόμοια με αυτήν του γραφίτη, ο νανοςωλήνας άνθρακα είναι ιδιαίτερα ισοτροπικός, και ακριβώς αυτή η τοπολογία τον κάνει να ξεχωρίζει από όλες τις άλλες δομές του άνθρακα,

προϊκίζοντάς τον με μοναδικές ιδιότητες [11]. Υπάρχουν δύο κύρια είδη νανοσωλήνων: μονού τοιχώματος (Single-walled nanotubes-SWNT), οι οποίοι είναι ξεχωριστοί κύλινδροι διαμέτρου d μερικών νανομέτρων, αποτελώντας ουσιαστικά ένα μόριο, καθώς και πολλαπλού τοιχώματος (Multi-walled nanotubes-MWNT), οι οποίοι είναι συλλογή πολλών ομοκεντρικών κυλίνδρων γραφίτη, όπου δυνάμεις van der Waals ευθύνονται για τη συνοχή τους (Σχήμα 1.2(γ)). Η διάμετρος, η χειρομορφία (chirality) και το είδος τους καθορίζουν τις ιδιότητες που παρουσιάζουν. Το μήκος τους l μπορεί να φτάνει τα δεκάδες μικρόμετρα, δίνοντας αξονικό λόγο (aspect ratio) l/d της τάξης του 10^6 . Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν πυκνότητα $\sim 1,5 \text{ g/cm}^3$ και αντοχή τάνυσης της τάξης των δεκάδων GPa. Πρόκειται για ένα από τα πιο σκληρά υλικά που υπάρχουν με τυπική τιμή του μέτρου Young της τάξης των μερικών TPa. Επίσης, παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας της τάξης των χιλιάδων W/(mK), ενώ οι ηλεκτρικές ιδιότητές τους είναι εξαιρετικές, καθώς μπορούν να φέρουν τεράστιες πυκνότητες ρεύματος της τάξης των εκατοντάδων MA/cm³.

1.3.2 Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα

Το στοιχείο του άνθρακα (C), γνωστό και ως το στοιχείο της ζωής, είναι ξεχωριστό διότι η ηλεκτρονική του δομή του επιτρέπει να σχηματίζει πληθώρα ενώσεων, τόσο με άτομα άλλων στοιχείων όσο και με άλλα άτομα άνθρακα. Συγκεκριμένα, ένα ελεύθερο άτομο C χαρακτηρίζεται από την ακόλουθη ηλεκτρονική δομή: $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$. Για να σχηματίσει ομοιοπολικούς δεσμούς, ένα από τα δύο ηλεκτρόνια της 2s κατάστασης προβιβάζεται στη 2p. Αυτό συνεπάγεται βέβαια δαπάνη ενέργειας (για το λόγο αυτό δεν συμβαίνει στη συνήθη ατομική κατάσταση), η οποία όμως είναι μικρή μπροστά στο μεγαλύτερο ενεργειακό κέρδος που προκύπτει μετά το σχηματισμό του/των δεσμών. Έπειτα, υπάρχει η δυνατότητα μία, δύο ή τρεις p στάθμες να «αναμιχθούν» με την s, με τα ηλεκτρόνια σθένους να καταλάβουν τις νέες στάθμες που προέκυψαν από την ανάμιξη. Ο υβριδισμός λέγεται αντίστοιχα sp^1 , sp^2 και sp^3 .



Σχήμα 1.3: Σχηματική απεικόνιση των τροχιακών και των δεσμών σε ένα γραφιτικό πλέγμα. Οι κουκκίδες αντιστοιχούν σε άτομα άνθρακα, οι γραμμές σε δεσμούς σ και οι διακεκομμένες γραμμές σε δεσμούς π.

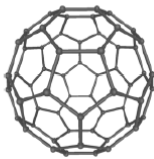
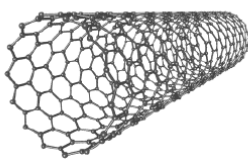
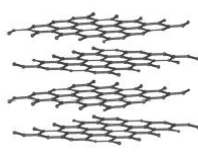
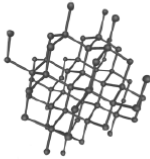
Μέχρι το 1985 οι μοναδικές γνωστές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα ήταν ο γραφίτης και το διαμάντι. Στο γραφίτη, τα τρία sp^2 τροχιακά διευθετούνται στο χώρο πάνω σε ένα επίπεδο σχηματίζοντας μεταξύ τους γωνία 120° , έτσι ώστε να βρίσκονται όσο το δυνατό πιο απομακρυσμένα μεταξύ τους. Η επικάλυψη των sp^2 τροχιακών από άλλα γειτονικών ατόμων άνθρακα που ανήκουν στο ίδιο επίπεδο παρέχει τους ισχυρούς σ δεσμούς (Σχήμα 1.3). Έτσι, κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται μέσω σ δεσμών με άλλα τρία γειτονικά με αυτό. Τα μη υβριδοποιημένα p τροχιακά

βρίσκονται κάθετα στο επίπεδο και σχηματίζουν τους π δεσμούς. Η μερική επικάλυψη των π δεσμών παρέχει τους ασθενείς δεσμούς μεταξύ των διαφορετικών γειτονικών επιπέδων [12]. Σημειώνεται ότι οι π δεσμοί είναι πιο ασθενείς από τους σ και είναι αυτοί που συνεισφέρουν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, καθορίζοντας έτσι τις τελικές ηλεκτρικές ιδιότητες. Στο διαμάντι, αντίθετα, έχουμε sp^3 υβριδισμό, με αποτέλεσμα την εμφάνιση τεσσάρων σ δεσμών. Έτσι, κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με τέσσερα γειτονικά δίνοντας μία τετραεδρική δομή. Η έλλειψη π δεσμών στο διαμάντι έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζει χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Το 1985 οι Smalley, Curl και Kroto ανακάλυψαν μία νέα δομή του άνθρακα, το φουλερένιο (fullerene) [13]. Σε αυτή τη δομή κάθε άτομο C συνδέεται με άλλα τρία γειτονικά δίνοντας μια σχεδόν σφαιρική δομή. Ακριβέστερα, πρόκειται για ένα πολυέδρο που απαρτίζεται από 60 άτομα άνθρακα, έχοντας 32 έδρες, εκ των οποίων οι 12 είναι πενταγωνικές και οι υπόλοιπες εξαγωνικές. Ο υβριδισμός στα φουλερένια είναι sp^2 κατά κύριο λόγο, ωστόσο, λόγω της κυρτότητας του μορίου, οι σ δεσμοί παύουν να βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, ενώ επίσης το νέφος των π ηλεκτρονίων παραμορφώνεται κάνοντας το φουλερένιο περισσότερο ενεργό χημικά. Πέρα από τον C60 απαντώνται και άλλες παρόμοιες σταθερές δομές με περισσότερα άτομα άνθρακα, όπως οι C70, C72, C76, C84 και άλλες ακόμα και με περισσότερα από 100 άτομα άνθρακα.

Η επόμενη ανακάλυψη, σε αυτή τη σειρά, ήρθε το 1991. Συγκεκριμένα, ο Iijima παρατήρησε με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM), μία δομή άνθρακα, η οποία μπορεί να περιγραφεί σαν ένα γραφитικό φύλλο (graphene) τυλιγμένο σε σχήμα κυλίνδρου με διάμετρο μερικών νανομέτρων. Η δομή αυτή έγινε γνωστή με την ονομασία νανοσωλήνας άνθρακα (carbon nanotube, CNT) και έμελε από τότε να τύχει του ιδιαίτερου ενδιαφέροντος της επιστημονικής κοινότητας και της βιομηχανίας, με απώτερο σκοπό την αξιοποίηση των εξαιρετικών μηχανικών, θερμικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων που επιδεικνύει. Όπως και στο γραφίτη, ο υβριδισμός που παρουσιάζεται στα τροχιακά των ατόμων άνθρακα που συμμετέχουν είναι sp^2 . Διεξοδικότερη περιγραφή της δομής τους πραγματοποιείται στις ενότητες 1.3.1 και 1.3.3, καθώς τα συστήματα που θα μελετηθούν στην παρούσα πτυχιακή εργασία περιέχουν εγκλείσματα CNT.

Πίνακας 1.1: Κύρια χαρακτηριστικά των σημαντικότερων αλλοτροπικών μορφών του C.

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

Οι κυριότερες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα μαζί με τα βασικά τους χαρακτηριστικά συνοψίζονται στον πίνακα 1.1. Όπως φαίνεται σε αυτόν το πίνακα,

το στοιχείο του άνθρακα εμφανίζει ισομερή από μηδενική διάσταση (0-Δ) ως και τριών διαστάσεων (3-Δ), ένα χαρακτηριστικό που τον καθιστά μοναδικό ανάμεσα στα υπόλοιπα στοιχεία του περιοδικού πίνακα.

1.3.3 Δομή / Ιδιότητες

Όπως έχουμε αναφέρει και στην ενότητα 1.3.1, ο πιο απλός τρόπος να περιγράψουμε τη δομή ενός νανοσωλήνα άνθρακα (CNT) είναι πως πρόκειται για ένα γραφιτικό φύλλο τυλιγμένο σε σχήμα κυλίνδρου, στο οποίο τουλάχιστον το ένα από τα δύο άκρα καλύπτεται από ένα ημισφαίριο φουλερενίου. Το ποιο από όλα τα φουλερένια της οικογένειας θα χρησιμοποιηθεί ως «τελείωμα» (cup) των άκρων του, καθορίζεται από τη διάμετρο του νανοσωλήνα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT) [14] αποτελούνται από 2-30 ομόκεντρα γραφιτικά φύλλα κυλινδρικού σχήματος και ανάλογα με τον αριθμό τους έχουν εξωτερική διάμετρο 3-50 nm. Αντίθετα, οι νανοσωλήνες άνθρακα απλού τοιχώματος (SWCNT) [15] είναι αρκετά λεπτότεροι με τυπικές διαμέτρους 1-3 nm. Τυπικό μήκος για τους νανοσωλήνες είναι 3-50 μm και όπως είδαμε, οι διαστάσεις αυτές προσδίδουν στους νανοσωλήνες ιδιαίτερες υψηλές τιμές αξονικού λόγου (>1000), καθιστώντας τους ιδανικό έγκλεισμα για την παρασκευή νανოსύνθετων υλικών.



Σχήμα 1.4: Σχηματικό διάγραμμα στο οποίο εμφανίζεται ο τρόπος με τον οποίο τυλίγεται ένα γραφιτικό πλέγμα για να σχηματίσει νανοσωλήνα άνθρακα [15].

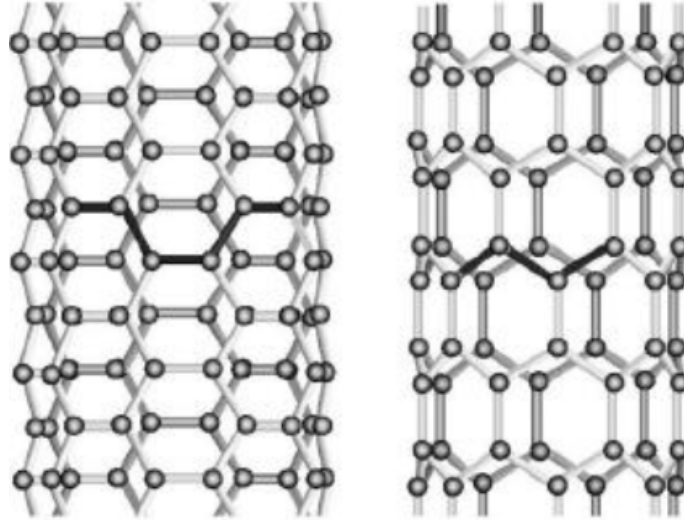
Οι ιδιότητες των CNT καθορίζονται από τη χειρομορφία (chirality), τη διάμετρο και το μήκος αυτών [16]. Ο τρόπος δηλαδή, με τον οποίο θα τυλιχθεί το γραφιτικό πλέγμα είναι καθοριστικός για τις τελικές ιδιότητες του νανοσωλήνα. Για να γίνει καλύτερα κατανοητό αυτό ορίζεται πάνω στο γραφιτικό πλέγμα ένα διάνυσμα (χειραϊκό διάνυσμα, chiral vector):

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (1.2)$$

με διεύθυνση όμοια με αυτή της περιτυλίξης, όπου a_1 και a_2 τα θεμελιώδη διανύσματα του εξαγωνικού πλέγματος (σχηματίζουν γωνία $\pi/3$) και n, m ακέραιοι (Σχήμα 1.4) [16, 17]. Προφανώς, μετά την περιτύλιξη του γραφιτικού πλέγματος η αρχή και το πέρας του διανύσματος θα ταυτίζονται. Επιπλέον, η χειραϊκή γωνία θ (chiral angle), που ορίζεται ως η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ των διανυσμάτων C_h και a_1 , δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\cos\theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| \cdot |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (1.3)$$

με $0^\circ \leq |\theta| \leq 30^\circ$, λόγω της εξαγωνικής συμμετρίας. Για τις ακραίες τιμές της χειραϊκής γωνίας προκύπτουν κάποιες χαρακτηριστικές περιπτώσεις νανοσωλήνων άνθρακα. Έτσι, για $\theta = 0^\circ$ ή αλλιώς για ζεύγη $(n,0)$ παίρνουμε CNT τύπου «zig-zag» (Σχήμα 1.5), η πλειονότητα των οποίων είναι ημιαγωγοί. Αντίθετα, για $\theta = 30^\circ$ ή αλλιώς για ζεύγη (n,n) παίρνουμε CNT τύπου «armchair» (Σχήμα 1.5), οι οποίοι επιδεικνύουν πάντα μεταλλική συμπεριφορά (αγωγοί) [18]. Οι νανοσωλήνες που εμπίπτουν στις παραπάνω δύο κατηγορίες ονομάζονται μη χειραϊκοί. Όλοι οι υπόλοιποι, δηλαδή για γωνίες $0^\circ < \theta < 30^\circ$ (ή αλλιώς για $m \neq n$ και $m \neq 0$), ονομάζονται χειραϊκοί (chiral). Η ονομασία τους οφείλεται στο γεγονός ότι έχουν τέτοια δομή, ώστε η κατοπτρική τους εικόνα να μην μπορεί να ταυτιστεί με κανέναν τρόπο με την αρχική. Όπως είδαμε λοιπόν η χειρομορφία είναι αυτή που καθορίζει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων [17]. Για δεδομένα (n, m) ισχύει ο κανόνας ότι αν $2n + m = 3q$ (όπου q ακέραιος), τότε ο CNT είναι μεταλλικός, διαφορετικά είναι ημιαγωγός (Σχήμα 1.6).



Σχήμα 1.5: Παρουσίαση της δομής ενός armchair (αριστερά) και ενός zig-zag (δεξιά) νανοσωλήνα, ανάλογα με τον τρόπο περιτύλιξης του γραφιτικού πλέγματος [16].

Τέλος, το μήκος της περιφέρειας (L) και η διάμετρος του CNT (d) δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις, αντίστοιχα:

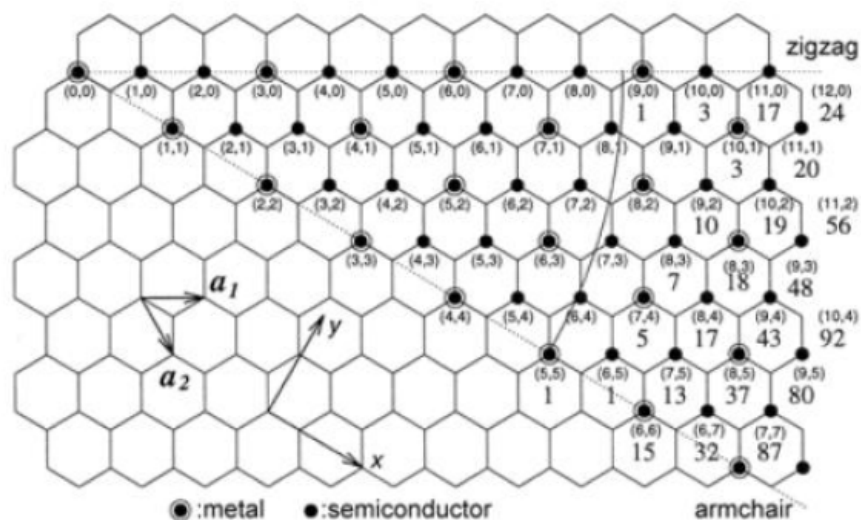
$$L = |\vec{C}_h| = a\sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.4)$$

$$d = L / \pi \quad (1.5)$$

όπου a το μήκος του μοναδιαίου διανύσματος ($a = \sqrt{3}a_{C-C}$, με a_{C-C} το μήκος δεσμού C-C).

Η δομή των νανοσωλήνων άνθρακα είναι αυτή που τους προσδίδει τις εξαιρετικές φυσικές ιδιότητες που εμφανίζουν, οι οποίες παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα 1.2. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί πως οι τελικές ιδιότητες

του κάθε CNT καθορίζονται σύμφωνα με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά αυτού. (μήκος, διάμετρο, χειραϊκό διάνυσμα, χειραϊκή γωνία, ατέλειες πλέγματος, κλπ.), καθιστώντας κάθε CNT ξεχωριστό και ουσιαστικά ανεπανάληπτο.



Σχήμα 1.6: Ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων ανάλογα με το χειραϊκό διάνυσμα δίπλωσης του γραφιτικού πλέγματος [17].

Πίνακας 1.2: Ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα απλού (SWCNT) και πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT) [19].

Ιδιότητα	SWCNT	MWCNT
Μήκος	μερικά nm	
Διάμετρος	1-3 nm	3-50 nm
Αριθμός γραφιτικών φύλλων	1	20 - 30
Πυκνότητα (g/cm ³)	0.8	1.8
Μέτρο ελαστικότητας (TPa)	~ 1	~ 0.3 - 1
Αντοχή (GPa)	50 - 500	10 - 60
Ειδική αντίσταση (μΩ cm)	5 - 50	
Θερμική αγωγιμότητα (W m ⁻¹ K ⁻¹)	3000	
Μαγνητική επιδεικτικότητα	22 x 10 ⁶ (κάθετα στο επίπεδο) 0.5 x 10 ⁶ (παράλληλα στο επίπεδο)	
Θερμική διαστολή	αμελητέα	
Θερμική σταθερότητα	>700 °C (στον αέρα) και >2800 °C (στο κενό)	
Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	10 - 20	

Όλες οι παραπάνω ιδιότητες μπορούν να δικαιολογήσουν την ενθουσιώδη υποδοχή των νανοσωλήνων άνθρακα από την επιστημονική κοινότητα και την έντονη επιθυμία της βιομηχανίας για τη χρησιμοποίησή τους σε πολλές εφαρμογές που προς το παρόν περιορίζεται από το υψηλό κόστος παρασκευής τους. Ωστόσο, η βελτιστοποίηση του τρόπου παρασκευής και η μαζική παραγωγή τους αναμένεται να οδηγήσει σε αύξηση της καθαρότητας και να μειώσει το κόστος τους. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να παρασκευαστούν με μεθόδους ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης (arc-discharge), με χημική εναπόθεση από ατμούς (Chemical Vapor Deposition-CVD), με εξάχνωση γραφίτη, με χρήση λέιζερ (laser ablation) καθώς και με τη μέθοδο μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση (High pressure CO conversion-HIPco). Τα προϊόντα των παραπάνω είναι συνήθως μείγμα από MWCNT και SWCNT και ακολουθεί διαχωρισμός τους.

1.3.4 Μέθοδοι παρασκευής

Νανοσωλήνες άνθρακα απλού τοιχώματος (SWCNT) και πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT) μπορούν να παραχθούν με ποικίλες διαδικασίες, οι οποίες διακρίνονται συνήθως σε εξάχνωση υπό υψηλή θερμοκρασία, χρησιμοποιώντας είτε εκκένωση τόξου [20,21], είτε θερμική αποδόμηση με Laser [22,23] και σε τεχνικές χημικής εναπόθεσης ατμών. Στις διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών, οι MWCNT παράγονται από την εξάχνωση καθαρού άνθρακα. Η σύνθεση των SWCNT απαιτεί την παρουσία ενός μεταλλικού καταλύτη. Η προσέγγιση της χημικής εναπόθεσης ατμών προϋποθέτει την ύπαρξη καταλυτών και για τους δύο τύπους νανοσωλήνων. Παρέχει επίσης τη δυνατότητα σχηματισμού νανοϊνών άνθρακα (carbon nanofibers, CNF).

Πίνακας 1.3: Συνηθέστερες μέθοδοι για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα.

Μέθοδος	Σύνοψη	Απόδοση	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Εκκένωση τόξου [20]	Εξάχνωση γραφίτη μέσω δημιουργίας πλάσματος	30 - 50 %	SWCNT και MWCNT με ελάχιστες δομικές ατέλειες	Νανοσωλήνες μικρού μήκους και περιπλεγμένοι
Θερμική αποδόμηση με Laser [22]	Ακτινοβολήση γραφίτη με ισχυρούς παλμούς Laser	>70 %	Έλεγχος της διαμέτρου μέσω της θερμοκρασίας της αντίδρασης	Πιο ακριβή σε σχέση με τις άλλες μεθόδους
Χημική εναπόθεση ατμών (CVD) [24]	Διάσπαση αερίων υδρογονανθράκων	20 – 100 %	Ευκολία να περάσει σε κλίμακα μαζικής παραγωγής	Τυπικοί MWCNT με μεγάλη πυκνότητα ατελειών
Μετατροπή CO κάτω από υψηλή πίεση (HiPCO)	SWCNT δημιουργούνται πάνω σε μεταλλικούς καταλύτες σε υψηλές P και T	~95 %	Άριστη δομική τελειότητα (για μια CVD διαδικασία)	Οι ρυθμοί παραγωγής είναι σχετικά χαμηλοί ακόμα

Η μέθοδος της ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου (arc discharge) στηρίζεται στη δημιουργία πλάσματος μεταξύ δύο ηλεκτροδίων από γραφίτη, τα οποία βρίσκονται σε περιβάλλον κάποιου αερίου (συνήθως ήλιο), μέσω της επιβολής ενός ισχυρού *dc* ρεύματος. Καθώς η άνοδος καταναλώνεται, ένα μαλακό, σκούρο και ινώδες απόθεμα σχηματίζεται στην κάθοδο. Αυτό αποτελείται συνήθως από 50 % ίσια MWCNT. Προσθήκη κατάλληλου καταλύτη (πχ Ni-Co, Co-Y, Ni-Y) οδηγεί στο σχηματισμό αλληλοσυνδεόμενων δεσμίδων SWCNT πάνω στα τοιχώματα του θαλάμου της αντίδρασης. Μακριά σχοινιά (ropes) από ευθυγραμμισμένα SWCNT μπορούν επίσης να σχηματιστούν χρησιμοποιώντας ατμόσφαιρα υδρογόνου.

Η θερμική αποδόμηση (Laser ablation) γραφίτη είναι παρόμοια με την παραπάνω διεργασία, με τη διαφορά ότι οι ατμοί άνθρακα δημιουργούνται με ακτινοβολήση ενός στόχου γραφίτη (ο οποίος περιέχει 1-2 % μεταλλικούς καταλύτες), με ισχυρούς παλμούς Laser. Όλο το σύστημα βρίσκεται στο εσωτερικό κλιβάνου σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (~1200 °C). Παρόλο που η εν λόγω μέθοδος δύναται να σχηματίσει MWCNT, συνήθως χρησιμοποιείται για την παραγωγή SWCNT, φτάνοντας σε απόδοση μεγαλύτερη του 70 %.

Στην τεχνική της χημικής εναπόθεσης από ατμό (Chemical Vapor Deposition, CVD), αέριες ενώσεις του άνθρακα (συνήθως υδρογονάνθρακες)

διασπώνται καταλυτικά, σε θερμοκρασίες 500-1200 °C, με χρήση μεταλλικών καταλυτών (Fe, Co, Ni) υποστηριγμένων σε υποστρώματα οξειδίων μετάλλων ή αιωρούμενων στην αέρια φάση. Οι αέριες πρώτες ύλες αποδομούνται πάνω στους μεταλλικούς καταλύτες και ο σχηματιζόμενος άνθρακας αναπτύσσεται πάνω στο υπόστρωμα με τη μορφή νανοσωλήνα. Η διάμετρος των MWCNT είναι αντίστοιχη με εκείνη των μεταλλικών καταλυτών, καθώς η πυρήνωση των νανοσωλήνων ξεκινάει πάνω σε αυτούς. Παραλλαγή της παραπάνω μεθόδου αποτελεί η καταλυτική μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση (High-Pressure CO Conversion, HiPCO), με τελικό προϊόν SWCNT [24]. Μειονέκτημά της αποτελεί το υψηλό κόστος.

Συνοψίζοντας, τόσο η ποιότητα όσο και η απόδοση (κλάσμα μάζας νανοσωλήνων προς τη συνολική μάζα των προϊόντων) εξαρτώνται από την τεχνική παρασκευής, καθώς και από τις επιβαλλόμενες συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση, καταλύτης, υπόστρωμα, κλπ). Γενικά, τα προϊόντα των διεργασιών υψηλών θερμοκρασιών εμφανίζουν μικρή πυκνότητα δομικών ατελειών, αλλά η απόδοσή τους κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα. Επίσης, εφαρμόζονται σε κλίμακα γραμμαρίου και είναι κοστοβόρες. Όμως, για τη χρήση των CNT στην Παρασκευή νανοςύνθετων απαιτούνται μεγάλες ποσότητες σε χαμηλό κόστος και όσο το δυνατόν απαλλαγμένες από πολύπλοκες διαδικασίες διαχωρισμού των υποπροϊόντων (π.χ. άμορφος άνθρακας, νανοσωματίδια άνθρακα). Προς το παρόν, μόνο η τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών ικανοποιεί τις παραπάνω απαιτήσεις και για αυτό το λόγο είναι κυρίαρχουσα, τόσο σε ερευνητικό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Τα υποπροϊόντα της CVD μεθόδου είναι υπολείμματα καταλυτών, τα οποία είναι συνήθως ενσωματωμένα στους CNT. Από την άλλη μεριά, οι τεχνικές υψηλών θερμοκρασιών παρέχουν νανοσωλήνες με μεγαλύτερη δομική τελειότητα. Στον πίνακα 1.3 παρουσιάζεται μία σύνοψη όλων των τεχνικών και των κυριότερων πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων αυτών.

1.4 Μέθοδοι παρασκευής νανοςύνθετων με νανοσωλήνες άνθρακα

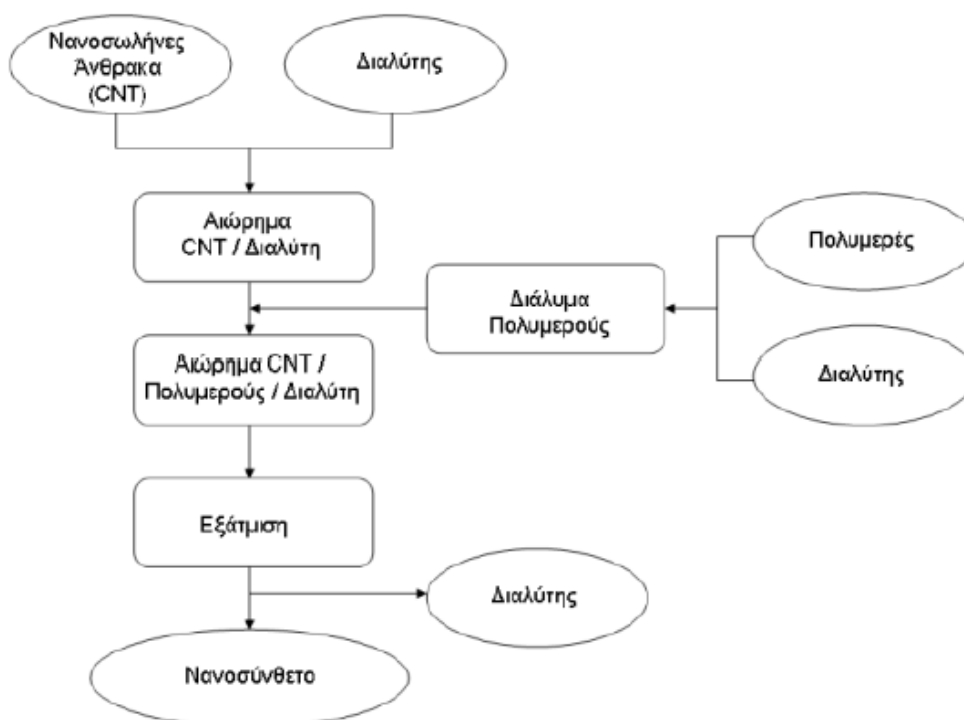
Διάφορες μέθοδοι για την παρασκευή σύνθετων πολυμερούς/νανοσωλήνων άνθρακα είναι διαθέσιμες και βρίσκουν εφαρμογή τόσο σε θερμοπλαστικά όσο και σε θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Κύριο ζητούμενο σε όλες τις τεχνικές είναι η βελτιστοποίηση της διασποράς των νανο-εγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα, καθώς και η εξάλειψη κατά το δυνατό της συσσωμάτωσης αυτών. Επιπλέον, ανάλογα με τις τελικές επιδιωκόμενες ιδιότητες του υλικού, επιθυμητός είναι ο προσανατολισμός των εγκλεισμάτων προς κάποια προτιμητέα διεύθυνση ή ακόμα και η ανάπτυξη δεσμών μεταξύ αυτών και της μήτρας. Τα δύο τελευταία είναι ιδιαίτερα σημαντικά στην περίπτωση που κύριο ζητούμενο είναι η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων [25,26,16]. Αντίθετα, όταν δίνεται έμφαση στις ηλεκτρικές ιδιότητες (χαμηλό κατώφλι αγωγιμότητας, υψηλές τιμές αγωγιμότητας) επιδιώκεται στατιστική διασπορά των εγκλεισμάτων χωρίς την παρουσία ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της μήτρας και των εγκλεισμάτων. Σε κάθε περίπτωση βέβαια, θα πρέπει να αποφευχθεί, όσο το δυνατό, η θραύση των νανοσωλήνων κατά τη διάρκεια της παρασκευής των νανοςύνθετων, γεγονός που επιφέρει μείωση του αξονικού τους λόγου, και κατ' επέκταση υποβάθμιση των τελικών μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων [26].

Οι κυριότερες τεχνικές παρασκευής σύνθετων πολυμερούς/CNT είναι η τεχνική της παρασκευής από διάλυμα, η ανάμειξη στο τήγμα και ο επί τόπου πολυμερισμός [11]. Συνοπτική περιγραφή αυτών, καθώς και τα κυριότερα

πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που παρουσιάζουν φαίνονται ακολούθως. Επίσης, τα τελευταία χρόνια αναπτύσσονται και νέες τεχνικές, όπως η αποτελούμενη από στρώσεις, αρχιτεκτονική μέσω διαδοχικών αποθέσεων (layer-by-layer assembly). Πλεονέκτημα της εν λόγω τεχνικής είναι η δυνατότητα που παρέχει για κατασκευή υλικών με ιδιαίτερα μεγάλη περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες (ως και 50 % κ.β.)[27].

Παρασκευή από διάλυμα (solution processing)

Αποτελεί την πιο κοινή μέθοδο παρασκευής σύνθετων πολυμερούς/CNT. Αρχικά οι νανοσωλήνες διασπείρονται στον κατάλληλο διαλύτη, η επιλογή του οποίου στηρίζεται στο ότι θα πρέπει να είναι παράλληλα διαλύτης και του πολυμερούς που θα χρησιμοποιηθεί κατόπιν. Η διάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο σε οργανικούς διαλύτες όσο και σε νερό [28]. Η διασπορά των νανοσωλήνων επιτυγχάνεται με μηχανική ή μαγνητική ανάδευση, με χρήση υπερήχων ή με συνδυασμένη δράση των παραπάνω, έως ότου σχηματιστεί ένα ομογενές αιώρημα. Στη συνέχεια το πολυμερές, υπό μορφή διαλύματος, προστίθεται στο αιώρημα και η ανάδευση συνεχίζεται, ώστε οι πολυμερικές αλυσίδες να εισχωρήσουν μεταξύ των νανοσωλήνων. Το τελευταίο βήμα συνίσταται στην απομάκρυνση του διαλύτη με εξάτμιση. Η μορφοποίηση των δοκιμίων πραγματοποιείται συνήθως με απλή χύτευση (casting) ή με χύτευση εκ περιστροφής (spin-casting), όταν επιδιώκεται η παραγωγή λεπτών φιλμ. Στο σχήμα 1.7 παρουσιάζεται σχηματικά η τεχνική της παρασκευής από διάλυμα.



Σχήμα 1.7: Διάγραμμα ροής της τεχνικής παρασκευής από διάλυμα.

Πλεονεκτήματα της εν λόγω τεχνικής αποτελεί το χαμηλό ιξώδες σε όλη τη διάρκεια της παρασκευής, γεγονός που διευκολύνει την καλή διασπορά των νανοσωλήνων. Επιπλέον, μπορεί να βρει εφαρμογή τόσο σε θερμοπλαστικές όσο και σε θερμοσκληρυνόμενες μήτρες.

Στη συνέχεια παρατίθενται διάφορα χαρακτηριστικά παραδείγματα παρασκευής νανოსύνθετων υλικών μέσω της τεχνικής της παρασκευής από διάλυμα:

- Οι Cadek et al. παρασκεύασαν νανοσύνθετα PVA (polyvinyl alcohol)/MWCNT και PVK (poly(9-vinyl carbazole))/MWCNT, χρησιμοποιώντας ως διαλύτες απιονισμένο νερό και διχλωρομεθάνιο, αντίστοιχα [28]. Τόσο το μέτρο ελαστικότητας όσο και η σκληρότητα παρουσίασαν αξιοσημείωτη βελτίωση με την προσθήκη των CNT. Σημειώνεται ότι η ερμηνεία της προαναφερθείσας βελτίωσης των μηχανικών ιδιοτήτων δεν οφείλεται αποκλειστικά στους νανοσωλήνες, αλλά και στις επακόλουθες μεταβολές που προκαλεί η προσθήκη αυτών στην κρυσταλλικότητα των μητρών.
- Οι Quian et al. διέλυσαν πολυστυρένιο (PS) σε τολουόλιο και στη συνέχεια προσέθεσαν MWCNT υπό την επίδραση υπερήχων [29]. Σε επόμενο στάδιο απομακρύνθηκε ο διαλύτης. Βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων της μήτρας αναφέρεται, η οποία επιτυγχάνεται μέσω της μεταφοράς των τάσεων από τη μήτρα στους νανοσωλήνες.
- Οι Biercuk et al. διέσπειραν SWCNT σε οργανικό διαλύτη (διχλωροαιθάνιο ή διμεθυλο-φορμαμίδιο) με υπερήχους και στη συνέχεια προσέθεσαν τη ρητίνη συνεχίζοντας την ανάδευση [30]. Στη συνέχεια απομακρύνθηκαν οι διαλύτες και προστέθηκε το μέσο σκλήρυνσης. Τα νανοσύνθετα εμφάνιζαν βελτιωμένες θερμικές και μηχανικές ιδιότητες, και ηλεκτρικό κατώφλι αγωγιμότητας μεταξύ 0.1-0.2 % κ.β. SWCNT.

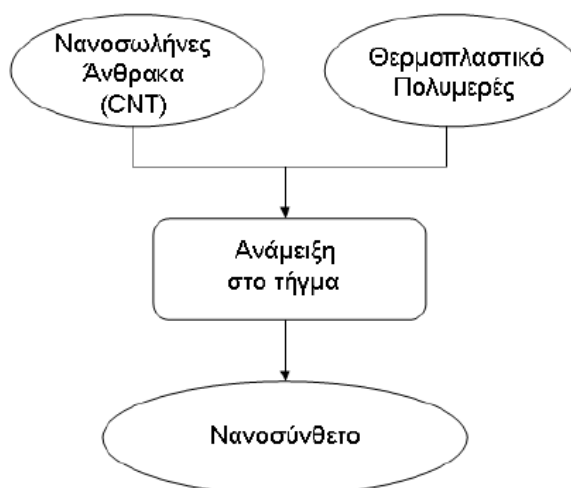
Ανάμειξη στο τήγμα (melt mixing)

Η τεχνική της ανάμειξης στο τήγμα νανοσωλήνων άνθρακα σε θερμοπλαστικές μήτρες χρησιμοποιώντας συμβατικές συσκευές παρασκευής (π.χ. εκβολείς, μονάδες χύτευσης πλαστικών, κτλ), είναι ιδιαίτερος διαδεδομένη εξαιτίας της ταχύτητας και της απλότητας που παρέχει, καθώς και της διαθεσιμότητας του απαιτούμενου εξοπλισμού στη βιομηχανία πλαστικών. Επίσης, πλεονεκτεί καθώς είναι απαλλαγμένη από τη χρήση διαλυτών, σε αντίθεση με τις άλλες δύο τεχνικές. Επιπλέον, παρέχει τη δυνατότητα προσανατολισμού των νανοσωλήνων (κατά τη διεύθυνση εκβολής), μέσω της διεργασίας της ινοποίησης τήγματος (melt spinning), παράμετρος που επιδρά ευεργετικά στις τελικές μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων. Ένα ακόμα πλεονέκτημα είναι ότι η συγκεκριμένη τεχνική δύναται να χρησιμοποιηθεί στην ανακύκλωση συμβατικών μακρο-σύνθετων θερμοπλαστικών υλικών. Προσθήκη σε αυτά νανοεγκλεισμάτων μπορεί να τα μετατρέψει σε σύγχρονα προηγμένα υλικά υψηλών απαιτήσεων, ελαχιστοποιώντας παράλληλα το κόστος και προστατεύοντας το περιβάλλον.

Η αρχή της μεθόδου, όπως προαναφέρθηκε, είναι ιδιαίτερα απλή. Το πολυμερές προστίθεται σε ένα θάλαμο μηχανικής ανάδευσης (συνήθως υπό κοκκώδη μορφή) και φτάνει σε κατάσταση τήγματος, αφού αυξάνεται η θερμοκρασία του θαλάμου. Στη συνέχεια, προστίθενται οι νανοσωλήνες είτε υπό μορφή σκόνης είτε ως προ-αναμειγμένοι κόκκοι ενός πολυμερούς με κάποια σταθερή περιεκτικότητα σε CNT (η τελευταία μορφή αναφέρεται ως masterbatch) [31]. Η διασπορά των CNT επιτυγχάνεται μέσω των διατμητικών δυνάμεων που ασκεί στο τήγμα το σύστημα ανάδευσης (συνήθως δύο περιστρεφόμενοι κοχλίες). Η τελική μορφοποίηση των δοκιμίων γίνεται συνήθως με διαμόρφωση με συμπίεση (compression molding) των

εκβαλλόμενων νημάτων (strands). Το διάγραμμα ροής της τεχνικής της ανάμειξης στο τήγμα παρουσιάζεται στο σχήμα 1.8.

Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το υψηλό ιξώδες, κατά τη διάρκεια της παρασκευής, ειδικά όταν προστίθεται μεγάλη ποσότητα νανοσωλήνων. Το γεγονός αυτό μπορεί να παρακαμφθεί με αύξηση της ταχύτητας ανάμειξης, της θερμοκρασίας καθώς και του χρόνου μείξης. Βέβαια, θα πρέπει να σημειωθεί πως όλοι οι παραπάνω παράγοντες μπορεί από τη μια μεριά να βελτιώνουν τη διασπορά των νανοσωλήνων (μέσω της μείωσης του ιξώδους), αλλά από την άλλη, όμως, συντελούν στη θραύση αυτών, μειώνοντας έτσι τον αξονικό τους λόγο [27]. Για αυτό το λόγο κρίνεται αναγκαία αρχικά η βελτιστοποίηση των παραμέτρων της ανάμειξης.



Σχήμα 1.8: Διάγραμμα ροής της τεχνικής ανάμειξης στο τήγμα.

Ακολουθούν διάφορα χαρακτηριστικά παραδείγματα παρασκευής νανοςύνθετων υλικών μέσω της τεχνικής της ανάμειξης στο τήγμα:

- Οι Potschke et al. παρασκεύασαν νανοςύνθετα πολυανθρακικού (PC)/MWCNT διαλύοντας με την τεχνική της ανάμειξης στο τήγμα ένα αρχικό masterbatch PC περιεκτικότητας 15 % κ.β. σε MWCNT. Το ηλεκτρικό και το ρεολογικό κατώφλι ευρέθησαν να είναι περίπου 1.0 [32] και 0.5 % κ.β. MWCNT [33]. Επίσης, η ίδια ερευνητική ομάδα κατασκεύασε με ινοποίηση του τήγματος ίνες PC/MWCNT στις οποίες οι νανοσωλήνες εμφάνιζαν προσανατολισμό [32]. Η μελέτη των μηχανικών τους ιδιοτήτων ανέδειξε τη σημαντική ενίσχυση αυτών στα νανοςύνθετα. Η ίδια τεχνική έχει εφαρμοστεί από την εν λόγω ερευνητική ομάδα και σε άλλες πολύ μερικές μήτρες τόσο με χρήση masterbatch, όπως πολυπροπυλένιο (PP) [34], πολυαμίδιο 6 (PA6) [35] (διερευνάται η επίδραση της προσθήκης νανοσωλήνων στη διάδοση φωτιάς στο PA6), όσο και με προσθήκη των νανοσωλήνων υπό μορφή σκόνης, π.χ. σε πολυαιθυλένιο (PET) [36].
- Οι Zhang et al. παρατήρησαν αύξηση του μέτρου εφελκυσμού, της αντοχής εφελκυσμού και της σκληρότητας κατά 115 %, 120 % και 67 % με προσθήκη μόλις 1 % κ.β. MWCNT σε μήτρα πολυαμιδίου 6 [37].

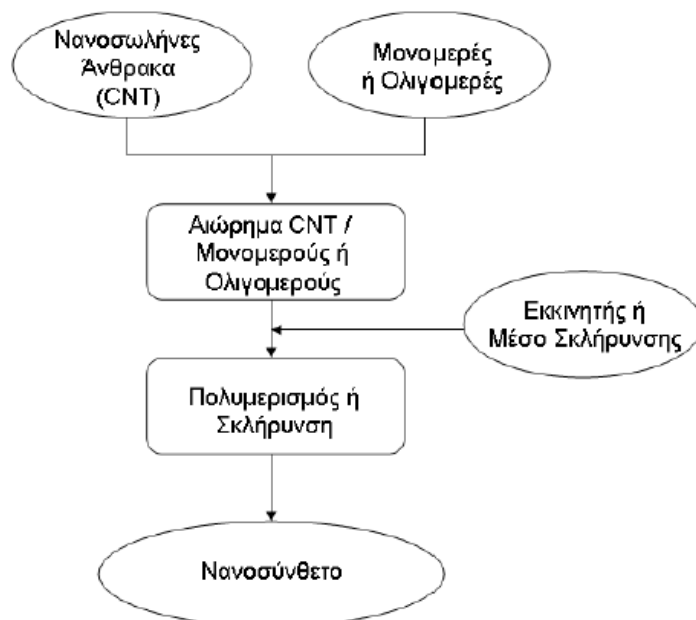
Επί τόπου πολυμερισμός (*in-situ polymerization*)

Κατά την διαδικασία αυτή οι νανοσωλήνες άνθρακα προστίθενται σε ένα μονομερές ή oligομερές, προσφέροντας παράλληλα ενέργεια στο σύστημα (π.χ. μηχανική ανάδευση, υπέρηχοι, κτλ) ώστε να σχηματιστεί ένα ομογενές μείγμα. Στη συνέχεια συμπληρώνεται η απαιτούμενη ποσότητα εκκινητή (σε θερμοπλαστικά), ή μέσου σκλήρυνσης (σε θερμοσκληρυνόμενα), ώστε να πραγματοποιηθεί ο πολυμερισμός ή η σκλήρυνση, αντίστοιχα, παρουσία των νανοσωλήνων. Η τεχνική παρουσιάζεται συνοπτικά στο σχήμα 1.10.

Κύρια πλεονεκτήματα της διαδικασίας του επί τόπου πολυμερισμού είναι το χαμηλό ιξώδες και οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μήτρας και εγκλεισμάτων, μέσω του σχηματισμού ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ αυτών. Το τελευταίο έχει συνήθως ευεργετική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες των νανოსυνθετων, καθώς οι ασκούμενες τάσεις μεταφέρονται αποτελεσματικά από τη μήτρα στα εγκλείσματα. Επιπλέον, μέσω της μεθόδου αυτής μπορούν να παρασκευαστούν νανοσύνθετα υψηλής περιεκτικότητας σε εγκλείσματα.

Ακολουθούν χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογής της τεχνικής:

- Οι Shadier et al. παρασκεύασαν νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης/MWCNT, τα οποία εμφανίζουν ικανοποιητικές τιμές αγωγιμότητας για αντιστατικές εφαρμογές από περιεκτικότητες μόλις 0.005 % κ.β. σε MWCNT [38].
- Οι Velasco-Santos et al. πολύ μείρισαν μονομερές μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) παρουσία χημικά τροποποιημένων MWCNT. Τα νανοσύνθετα εμφάνιζαν εκπληκτικές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες (το μέτρο ελαστικότητας αυξήθηκε κατά 1135 % στους 90 °C ενώ η θερμοκρασία υαλώδους μεταβάσεως ανυψώθηκε κατά 40 °C με μόλις 1 % κ.β. MWCNT) [39].



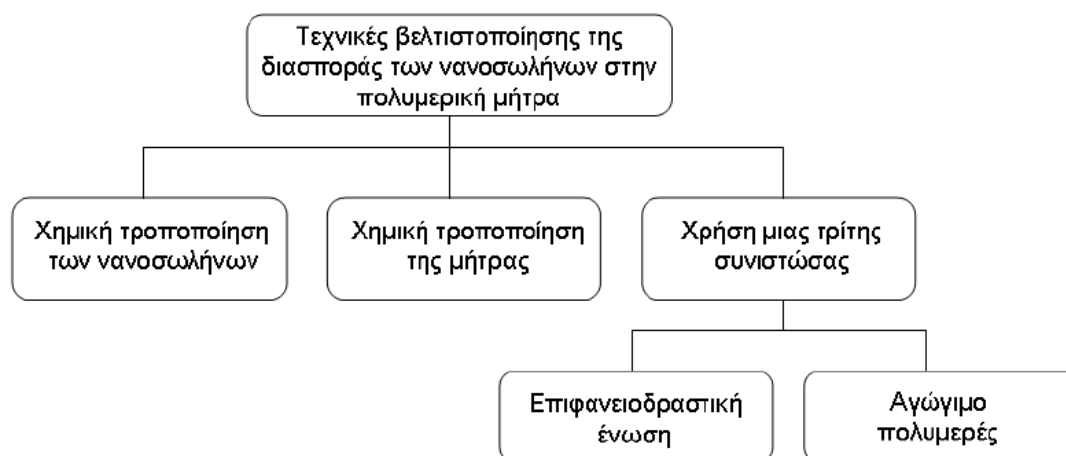
Σχήμα 1.9: Διάγραμμα ροής της τεχνικής του επί τόπου πολυμερισμού.

Σημειώνεται ότι οι παραπάνω τεχνικές μπορούν να εφαρμοστούν για την παρασκευή νανოსύνθετων με διαφορετικά εγκλείσματα, όπως αιθάλη (carbon black), νανο-φύλλα γραφίτη (expanded graphite sheets), μεταλλικά σωματίδια, καθώς και στην περίπτωση όπου πολυμερική μήτρα είναι ένα ελαστομερές. Παραπάνω δόθηκε έμφαση σε νανοσύνθετα θερμοπλαστικής ή θερμοσκληρυνόμενης μήτρας με εγκλείσματα CNT, διότι αντίστοιχα συστήματα μας απασχολούν συνήθως.

1.5 Διασπορά νανοσωλήνων άνθρακα σε πολυμερική μήτρα

Όποια μέθοδος και να επιλεγεί για την παρασκευή συνθέτων πολυμερούς/νανοσωλήνων άνθρακα, κύριο ζητούμενο παραμένει η ομοιόμορφη διασπορά των CNT στο εσωτερικό της πολυμερικής μήτρας. Το κύριο πρόβλημα, το οποίο πρέπει να ξεπεραστεί, είναι η συσσωμάτωση των CNT εξαιτίας των ισχυρών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals μεταξύ αυτών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία δεσμίδων (bundles), συγκροτούμενων από μερικές δεκάδες ως και μερικές εκατοντάδες νανοσωλήνες [40], καθώς επίσης και άλλων περιπλεγμένων δομών αυτών (entanglements). Άμεση συνέπεια των παραπάνω είναι οι φτωχές τελικές ιδιότητες των νανοσύνθετων (μηχανικές, ηλεκτρικές, κ.ά.) σε σχέση με τις θεωρητικά αναμενόμενες.

Πέρα από τις συνήθεις μεθόδους για τον διαχωρισμό των νανοσωλήνων, όπως η μηχανική ανάδευση στο τήγμα ή στο διάλυμα, καθώς και η χρήση υπερήχων, τα τελευταία χρόνια εφαρμόζονται και πιο εκλεπτυσμένες τεχνικές σε συνδυασμό με τις προαναφερθείσες. Μια πρώτη προσέγγιση περιλαμβάνει την χημική τροποποίηση είτε των CNT είτε της πολυμερικής μήτρας (functionalization) με σκοπό την βελτίωση των αλληλεπιδράσεων στη διεπιφάνεια μήτρας-εγκλείσματος, και συνεπακόλουθα της διασποράς τους. Μία άλλη οδός είναι η χρήση μιας τρίτης συνιστώσας. Η συνιστώσα αυτή μπορεί να είναι μια επιφανειοδραστική (ή αλλιώς τασιενεργή) ένωση (surfactant) ή ακόμα και κάποιο αγώγιμο πολυμερές. Στο σχήμα 1.10 απεικονίζονται συνοπτικά οι προαναφερθείσες τεχνικές.



Σχήμα 1.10: Συνοπτική παρουσίαση των μεθόδων βελτίωσης της διασποράς των νανοσωλήνων.

Παρακάτω παρατίθεται αναλυτική περιγραφή της κάθε μεθόδου καθώς επίσης και χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογής αυτής.

Χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα

Η χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα συνίσταται στην προσβολή αυτών με κάποιο οξύ. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση δραστικών ομάδων (π.χ. -OH, -COOH, -NH₂) στα τοιχώματα των CNT. Η επιλογή του τύπου της τροποποίησης καθορίζεται από την πολυμερική μήτρα που θα χρησιμοποιηθεί με σκοπό να μεγιστοποιηθεί η συνάφεια μεταξύ των δύο φάσεων. Κατά αυτόν τον τρόπο οι δραστικές ομάδες στα τοιχώματα των νανοσωλήνων αναπτύσσουν χημικούς δεσμούς με το πολυμερές. Ακολουθούν χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογής της εν λόγω μεθόδου:

- Οι Ramanathan et al. χρησιμοποίησαν SWCNT τροποποιημένους με αμιδο-ομάδες, σε μήτρα πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA), με την τεχνική της παρασκευής από διάλυμα. Μετρήσεις SEM ανέδειξαν την βελτίωση της διασποράς των νανοσωλήνων μετά την τροποποίηση τους. Το μέτρο ελαστικότητας στην υαλώδη φάση, και με μόλις 1 % κ.β. SWCNT, παρουσίαζε αύξηση 48 και 86 % στα δοκίμια με τους μη τροποποιημένους και τους τροποποιημένους νανοσωλήνες, αντίστοιχα. Επίσης, ενώ η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης στα μη τροποποιημένα δοκίμια παρέμενε αμετάβλητη, με την τροποποίηση των SWCNT αύξηση της τάξης των 30 °C αναφέρθηκε, επιβεβαιώνοντας τη σημαντική ενίσχυση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μήτρας και εγκλεισμάτων [41].
- Αντίστοιχα με τα παραπάνω ευρήματα, αναφορικά με τις μηχανικές ιδιότητες και την υαλώδη μετάβαση, παρουσιάζονται από τους Gojny et al. σε μήτρα εποξειδικής ρητίνης με εγκλείσματα τροποποιημένους με αμινο-ομάδες (-NH₂) MWCNT [42]. Αντίθετα, η χημική τροποποίηση των CNT επέφερε υποβάθμιση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων (υψηλότερο κατώφλι αγωγιμότητας) και της θερμικής αγωγιμότητας.

Συμπερασματικά, μπορούμε να πούμε πως η χημική τροποποίηση των CNT αυξάνει τις αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια μήτρας/εγκλείσματος, βελτιώνοντας έτσι την διασπορά αυτών. Η αύξηση στη συνάφεια των δύο φάσεων και η ανάπτυξη χημικών δεσμών μεταξύ αυτών, έχει ευεργετικές επιπτώσεις στις μηχανικές ιδιότητες των νανοςύνθετων, αφού τα ασκούμενα φορτία μπορούν να μεταφερθούν πιο αποτελεσματικά στα υψηλής αντοχής νανοσωματίδια. Αντίθετα, όταν κύριο ζητούμενο είναι οι ηλεκτρικές ιδιότητες, τα αποτελέσματα είναι αντίθετα από τα αναμενόμενα. Η βελτίωση της διασποράς αντισταθμίζεται από τη μείωση του αξονικού λόγου των εγκλεισμάτων και την παραμόρφωση του γραφιτικού πλέγματος εξαιτίας της διαδικασίας τροποποίησης των CNT. Πιο συγκεκριμένα, η εισαγωγή δραστικών ομάδων στο γραφιτικό πλέγμα επιφέρει την μετατροπή των sp^2 υβριδικών τροχιακών σε sp^3 . Αυτή η διατάραξη του π δεσμού μεταξύ των sp^2 τροχιακών, ο οποίος συνεισφέρει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αγωγιμότητας του κάθε νανοσωλήνα [43]. Τέλος, η αύξηση των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ενός μονωτικού στρώματος πολυμερούς γύρω από την επιφάνεια των CNT, εμποδίζοντας την εκδήλωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Χημική τροποποίηση της πολυμερικής μήτρας

Με τη χημική τροποποίηση του πολυμερούς επιδιώκεται η προσθήκη κάποιων δραστικών ομάδων, ή ακόμα και μεγαλύτερων αλυσίδων, στην μήτρα με σκοπό τη βελτίωση της συνάφειας αυτής με τα εγκλείσματα. Η συμβατοποίηση επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ένα κατάλληλο αντιδραστήριο σύζευξης (coupling agent), συνήθως κάποιο αδρομερές (block) ή εμβολιασμένο συμπολυμερές (graft copolymer), το οποίο βελτιώνει τη σύμφυση και τη “διαβροχή” του εγκλείσματος από τη μήτρα. Η εν λόγω τεχνική εφαρμόζεται κυρίως σε συστήματα στα οποία ως μήτρα έχει επιλεγεί κάποιο μη πολικό πολυμερές (π.χ. πολυπροπυλένιο). Μη πολικά πολυμερή εμφανίζουν την ελάχιστη δυνατή χημική συγγένεια με τους νανοσωλήνες με αποτέλεσμα η διασπορά τους να είναι ιδιαίτερος δυσχερής. Ιδιαίτερος διαδεδομένη είναι η χρήση συμβατοποιητών μηλεϊνικού ανυδρίτη (maleic anhydride) [44]. Συχνά επιχειρείται παράλληλη τροποποίηση και των νανοσωλήνων, όπου σε αυτήν την περίπτωση η διασπορά των CNT επιτυγχάνεται μέσω της ανάπτυξης ισχυρών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλικών ομάδων των CNT και του μηλεϊνικού ανυδρίτη. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των δραστικών ομάδων του συμβατοποιητή και των αμινοομάδων ή καρβοξυλομάδων των CNT επιφέρει περαιτέρω βελτίωση της συνάφειας μήτρας/νανοσωλήνων. Ακολουθούν μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα:

- Οι Lee et al. μελέτησαν συστήματα πολυπροπυλενίου/χημικά τροποποιημένων MWCNT παρασκευασμένων με την τεχνική της ανάμειξης στο τήγμα, και παρατήρησαν βελτίωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των νανოსύνθετων με την προσθήκη συμβατοποιητών μηλεϊνικού ανυδρίτη [44].
- Οι Kim et al. για να βελτιώσουν τη διασπορά των MWCNT σε συμπολυμερές στυρενίου/ακρυλονιτριλίου (SAN) [45], καθώς και σε πολυμεθακρυλικό μεθυλεστέρα (PMMA), χρησιμοποίησαν εμβολιασμένο συμπολυμερές poly(3-hexylthiophene)-graft-poly(methyl methacrylate) (P3HT-g-PMMA). Τα νανοςύνθετα παρασκευάστηκαν με την τεχνική της παρασκευής από διάλυμα. Οι αυξημένες αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια μήτρας / εγκλείσματος, όπως φανέρωσαν μετρήσεις Raman, επέφεραν σημαντική βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες των νανοςύνθετων.

Χρήση μιας τρίτης συνιστώσας

Η μέθοδος αυτή συνίσταται, όπως προαναφέρθηκε, στην προσθήκη είτε μιας επιφανειοδραστικής (ή αλλιώς τασιενεργής) ένωσης είτε κάποιου αγωγίμου πολυμερούς. Οι επιφανειοδραστικές ενώσεις ελαττώνουν την επιφανειακή τάση ενός ρευστού, αυξάνοντας κατά αυτό τον τρόπο τη διαβρεκτική του ικανότητα. Κάθε επιφανειοδραστική ουσία διαθέτει ένα υδρόφιλο τμήμα (ιοντικό ή μη) και ένα λιπόφιλο τμήμα (συνήθως ένα μεγάλο αλκύλιο). Διακρίνονται σε ανιοντικές, κατιοντικές, διοντικές και μη ιοντικές. Κάτι αντίστοιχο συμβαίνει και με τη χρήση ενδογενώς αγωγίμων πολυμερών (χαρακτηρίζονται από συζυγείς διπλούς δεσμούς, συμπεριλαμβανομένων και των δακτυλίων, οι οποίοι είναι οι φορείς της ηλεκτρικής αγωγιμότητας). Εξαιτίας της χημικής συγγένειας που παρουσιάζουν με τους CNT, δημιουργείται ένα στρώμα γύρω από αυτούς το οποίο αυξάνει τη συνάφεια μήτρας/εγκλείσματος, βελτιώνοντας έτσι τη διασπορά τους. Ακολουθούν μερικά παραδείγματα εφαρμογής της μεθόδου:

- Οι Gong et al., προσθέτοντας μια τασιενεργή ένωση σε συστήματα εποξειδικής ρητίνης/CNT παρατήρησαν αξιοσημείωτη βελτίωση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων με μόλις 1 % κ.β. CNT. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αυξήθηκε κατά 25 °C και το μέτρο ελαστικότητας παρουσίασε αύξηση μεγαλύτερη του 30 %. Αντίθετα, το ίδιο σύστημα χωρίς την προσθήκη της επιφανειοδραστικής ένωσης δεν εμφάνισε σημαντικές μεταβολές σε σχέση με την καθαρή εποξειδική ρητίνη [46].
- Οι Ramasubramaniam et al. ενσωμάτωσαν SWCNT σε μήτρες πολυανθρακικού (PC) και πολυστυρενίου (PS) χρησιμοποιώντας ως τρίτη συνιστώσα το ενδογενώς αγωγίμο πολυμερές poly(phenylene-ethynylene) (PPE), με την τεχνική της παρασκευής από διάλυμα. Η εξαιρετική διασπορά των SWCNT επέφερε την εκδήλωση αγωγιμότητας με μόλις 0.045 και 0.11 % κ.β. νανοσωλήνες στο PS και στο PC, αντίστοιχα [47].

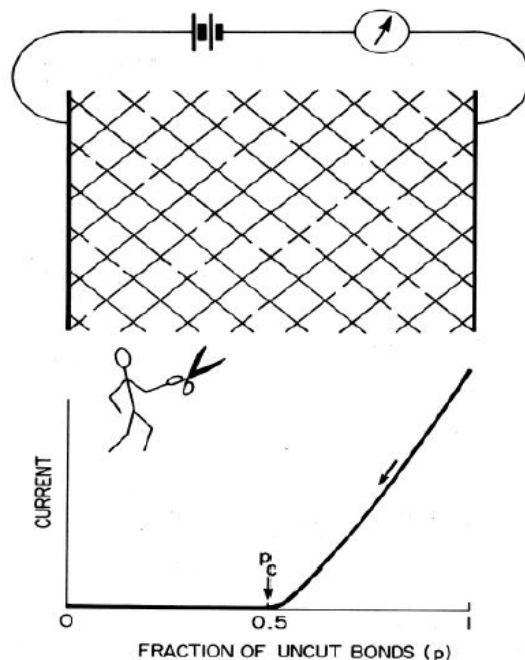
Πλεονέκτημα της εν λόγω τεχνικής είναι η διατήρηση των εξαιρετικών μηχανικών, θερμικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων εξαιτίας της απουσίας ομοιοπολικών δεσμών με την επιφάνεια τους. Από την άλλη μεριά, κατά την προσθήκη τασιενεργών ενώσεων θα πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή: μικρή αναλογία οδηγεί σε φτωχή διασπορά των CNT, ενώ μεγάλη, εξαιτίας της δράσης τέτοιων μορίων ως πλαστικοποιητές, μπορεί να οδηγήσει σε υποβάθμιση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων.

1.6 Θεωρία διαφυγής

Ο πιο απλός τρόπος για να γίνει κατανοητή η θεωρία διαφυγής και τι είδους φαινόμενα αυτή περιγράφει, είναι μέσω ενός απλοϊκού παραδείγματος. Στο σχήμα 1.11 απεικονίζεται ένα τετραγωνικό πλέγμα. Κάθε θέση (site) του πλέγματος συνδέεται με τις πλησιέστερες γειτονικές θέσεις με ένα αγωγίμο σύρμα, ή αλλιώς δεσμό (bond), σχηματίζοντας κατά αυτόν τον τρόπο το εικονιζόμενο δίκτυο συρμάτων (network). Το όλο δίκτυο συνδέεται με μια πηγή συνεχούς τάσης και το ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα καταγράφεται από ένα αμπερόμετρο. Ας υποθέσουμε τώρα ότι αρχίζουμε σταδιακά και αποκόπτουμε με τυχαίο τρόπο τους δεσμούς του δικτύου. Μια τέτοια ενέργεια θα προκαλέσει τη σταδιακή μείωση του ρεύματος που καταγράφεται από το αμπερόμετρο, καθώς όλο και λιγότερες διαδρομές θα κλείνουν από άκρη σε άκρη το κύκλωμα. Μάλιστα, από ένα κρίσιμο αριθμό κομμένων δεσμών και μετά, το κύκλωμα θα πάψει να διαρρέεται από ρεύμα, καθώς πλέον δε θα υπάρχει ούτε μια αγωγίμη διαδρομή μεταξύ των δύο παράλληλων πλακών. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα προκύπτει ότι το παραπάνω συμβαίνει όταν το κλάσμα των τυχαία κομμένων δεσμών (ρ) γίνει μικρότερο από 0.5, η αλλιώς όταν κοπεί έστω και ένας επιπλέον από τους μισούς δεσμούς του αγωγίμου δικτύου.

Τέτοιου είδους φαινόμενα, όπου παρατηρείται μια απότομη μεταβολή φάσης πραγματεύεται η θεωρία διαφυγής ή διαγωγιμότητας (percolation theory). Η χρησιμότητα της μάλιστα στη μελέτη και ερμηνεία φαινομένων με αντίστοιχα χαρακτηριστικά (απότομη μεταβολή μιας ιδιότητας από μια κρίσιμη τιμή και μετά), εκτείνεται σε όλο το φάσμα των φυσικών επιστημών. Έτσι, η θεωρία διαφυγής ερμηνεύει ικανοποιητικά τη ροή υγρών σε πορώδη μέσα, τη διάδοση μεταδιδόμενων ασθενειών στον πληθυσμό, τη μετάβαση από τη μονωτική στην αγωγίμη φάση

σύνθετων υλικών (στα οποία η μια φάση είναι μονωτική και η άλλη αγώγιμη), την υαλώδη μετάπτωση, το σχηματισμό πηκτώματος στα πολυμερή (ζελατινοποίηση), το μηχανισμό μέσω αλμάτων της αγωγιμότητας σε άμορφους ημιαγωγούς, και άλλα πολλά.



Σχήμα 1.11: Τετραγωνικό πλέγμα με τυχαία αποκομμένους δεσμούς, σαν ένα παράδειγμα της θεωρίας διαφυγής [48].

Για να προχωρήσουμε στην περιγραφή της θεωρίας διαφυγής είναι απαραίτητο πρώτα να εισαχθούν κάποιες βασικές έννοιες. Ας θεωρήσουμε λοιπόν ένα σύνολο απείρων σημείων ($S = \{s_1, s_2, \dots\}$) στον ευκλείδειο χώρο διάστασης d , τα οποία στο εξής θα αναφέρονται ως θέσεις, ενώ το σύνολο “δίκτυο”. Η ευθεία η οποία συνδέει δύο γειτονικές θέσεις s_i και s_j ονομάζεται δεσμός (bond) $b(s_i, s_j)$, με τους $b(s_i, s_j)$ και $b(s_j, s_k)$ να καλούνται διαδοχικοί δεσμοί. Επίσης, ως κανονικά δίκτυα ορίζονται αυτά που προκύπτουν από την επανάληψη μιας δομικής μονάδας. Συνδετικότητα (z) είναι το πλήθος των πλησιέστερων γειτονικών θέσεων της κάθε θέσης. Προφανώς, για τα κανονικά δίκτυα η z είναι κοινή για όλες τις θέσεις, αποτελώντας μια θεμελιώδη παράμετρο του δικτύου. Η κατάσταση κάθε θέσης μπορεί να περιγραφεί από έναν αριθμό $\omega_s(s_i)$ ο οποίος παίρνει την τιμή 0 ή 1, ανάλογα με το εάν η θέση είναι κατειλημμένη ή μη. Επιπλέον, ως συστάδα θέσεων (cluster) $C_s(0)$ ή $C_s(1)$ ορίζεται κάθε υποσύνολο του S του οποίου όλα τα στοιχεία βρίσκονται στην ίδια κατάσταση και το καθένα από αυτά συνδέεται με τα υπόλοιπα μέσω διαδοχικών δεσμών, χωρίς να παρεμβάλλονται θέσεις με διαφορετική κατάσταση. Ας υποθέσουμε τώρα ότι η πιθανότητα μιας θέσης να πάρει την τιμή 0 είναι p (αντίστοιχα η πιθανότητα για την κατάσταση 1 θα είναι $1-p$). Για μικρή p οι σχηματιζόμενες συστάδες $C_s(0)$ περιέχουν πεπερασμένο αριθμό μελών. Η τιμή p_{cs} πάνω από την οποία σχηματίζεται μια συστάδα $C_s(0)$ με άπειρο πλήθος μελών ονομάζεται κατώφλι διαφυγής ή διαγωγιμότητας θέσης (site percolation threshold), και εξαρτάται από τη διαστατικότητα του συστήματος και τη συνδετικότητα των θέσεων. Ανάλογα ορίζεται και το κατώφλι διαφυγής ή διαγωγιμότητας δεσμού (bond percolation threshold, p_{cb}), ενώ αποδεικνύεται ότι για δεδομένο δίκτυο ισχύει [49]:

$$p_{cb} < p_{cs} \quad (1.6)$$

Οι τιμές των κατώφλιων διαφυγής για διάφορα δίκτυα, δύο ή τριών διαστάσεων παρατίθενται στον πίνακα 1.4. Οι τιμές που αντιστοιχούν στα δίκτυα δύο διαστάσεων είναι ακριβείς και προκύπτουν από αναλυτικές εκφράσεις, ενώ αυτές για τα δίκτυα τριών διαστάσεων είναι προσεγγιστικές και εξάγονται κατόπιν αριθμητικών υπολογισμών. Επίσης, ενδιαφέρον παρουσιάζει η συσχέτιση μεταξύ της συνδετικότητας, της διαστατικότητας και του κατώφλιου διαφυγής, μεγέθη τα οποία συνδέονται με την ακόλουθη προσεγγιστική σχέση:

$$zp_{cb} \approx \frac{d}{d-1} \quad (1.7)$$

Στην πράξη, βέβαια, τα δίκτυα έχουν πεπερασμένο και όχι άπειρο μέγεθος, και συνεπώς ως κατώφλι διαφυγής θεωρείται το κλάσμα των θέσεων ή των δεσμών που βρίσκονται στην κατάσταση 0, για το οποίο σχηματίζεται για πρώτη φορά μια συστάδα, η οποία εκτείνεται από άκρο σε άκρο στο δίκτυο (συστάδα διαφυγής).

Ας εστιάσουμε τώρα την προσοχή μας στη συμπεριφορά θεμελιωδών ιδιοτήτων των δικτύων στην περιοχή όπου βρισκόμαστε πολύ κοντά στο κατώφλι διαφυγής. Η περιοχή αυτή όπου $|p - p_c| \ll 1$ ονομάζεται κρίσιμη περιοχή. Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των δικτύων στην κρίσιμη περιοχή υπακούουν νόμους δύναμης της απόστασης από το κατώφλι διαφυγής $p - p_c$. Η απόκλιση του μέσου μεγέθους (s_{av}) και του μέσου μήκους (l_{av}) των συστάδων προσεγγίζεται από τις ακόλουθες εξαρτήσεις [50,48]:

$$\sigma \sim (p - p_c)^t \quad (1.8)$$

$$\varepsilon' \sim (p_c - p)^{-s} \quad (1.9)$$

όπου p είναι η περιεκτικότητα κ.ό. της αγωγίμης φάσης και p_c η κρίσιμη περιεκτικότητα κ.ό. όπου σχηματίζεται η πρώτη αγωγή οδός από άκρη σε άκρη στο υλικό, και συνεπώς παρατηρείται η μετάβαση από τη μονωτική στην αγωγή κατάσταση.

Πίνακας 1.4: Κρίσιμες συγκεντρώσεις για το κατώφλι διαφυγής δεσμού (p_{cb}) και θέσης (p_{cs}) για μια ποικιλία πλεγμάτων [48].

Διαστατικότητα (d)	Πλέγμα ή δομή	Κατώφλι διαφυγής δεσμού (p_{cb})	Κατώφλι διαφυγής θέσης (p_{cs})	Συνδετικότητα	zp_{cb}
1	Αλυσίδα	1	1	2	2
2	Τριγωνικό	0.3473	0.5000	6	2.08
2	Τετραγωνικό	0.5000	0.539	4	2.00
2	Κυψελοειδές	0.6527	0.698	3	1.96
3	fcc	0.0119	0.198	12	1.43
3	bcc	0.179	0.245	8	1.43
3	sc	0.247	0.311	6	1.48
3	Diamond	0.388	0.428	4	1.55

Όπως έχουμε δει παραπάνω η τιμή του p_c τροποποιείται σημαντικά από πλέγμα σε πλέγμα (πίνακας 1.4). Το αξιοσημείωτο όμως χαρακτηριστικό των εξαρτήσεων των νόμων δύναμης 1.6-1.9 είναι ότι οι εκθέτες, οι οποίοι από εδώ και στο εξής θα καλούνται κρίσιμοι εκθέτες, δεν εξαρτώνται ούτε από το είδος του

προβλήματος διαφυγής (θέσης ή δεσμού), ούτε από τις λεπτομέρειες τις γεωμετρίας του πλέγματος, παρά μόνο από τη διαστατικότητα του δικτύου [48]. Οι τιμές των κρίσιμων εκθέτων των παραπάνω σχέσεων για πλέγματα σε δύο και τρεις διαστάσεις παρουσιάζονται στον πίνακα 1.5. Οι κρίσιμοι εκθέτες συνοδεύονται από το κατάλληλο πρόσημο, ώστε οι τιμές αυτών να είναι πάντα θετικές.

Πίνακας 1.5: Κρίσιμοι εκθέτες των νόμων δύναμης στα φαινόμενα διαφυγής [48,50].

Μορφή της συνάρτησης κοντά στο p_c	Κρίσιμος εκθέτης	Τιμή του εκθέτη για διάσταση $d = 2$	Τιμή του εκθέτη για διάσταση $d = 3$
$s_{av} \sim (p_c - p)^{-\gamma}$	γ	2.4	1.7
$l_{av} \sim (p_c - p)^{-\nu}$	ν	1.35	0.85
$\sigma \sim (p - p_c)^t$	t	1.3	2.0
$\varepsilon' \sim (p_c - p)^{-s}$	s	1.3	0.7

1.7 Ιδιότητες νανოსύνθετων πολυμερούς / CNT και εφαρμογές

Τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια αντικατάστασης κάποιων συμβατικών εγκλεισμάτων σύνθετων υλικών από νανοσωλήνες άνθρακα, εξαιτίας των εξαιρετικών μηχανικών, ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων που επιδεικνύουν [51]. Συγκεκριμένα, όπως είδαμε, οι CNTs εμφανίζουν μικρό βάρος, υψηλό αξονικό λόγο (aspect ratio), έχουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και μεγάλο όριο θραύσης (fracture strain). Συνεπώς, παρά τις δυσκολίες που συναντά κανείς ως προς την παρασκευή των CNTs, αλλά και των σύνθετων πολυμερούς/CNTs, διότι οι νανοσωλήνες δεν αρέσκονται στα πολυμερή, αξίζει ωστόσο τον κόπο η προσπάθεια συμβατοποίησής τους.

Από την περίοδο που ανακαλύφθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν παρασκευαστεί πολλά σύνθετα υλικά με CNTs, με σκοπό την βελτίωση ή την εμφάνιση κάποιων ιδιοτήτων, όπως ηλεκτρική αγωγιμότητα, μηχανική αντοχή, ικανότητα ανίχνευσης ακτινοβολίας, ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης ή και οπτικές ιδιότητες. Οι δύο πρώτες ιδιότητες έχουν μελετηθεί σε ευρεία κλίμακα, ενώ οι υπόλοιπες βρίσκονται σε σχετικά πρώιμο στάδιο. Οι νανοσωλήνες C βελτιώνουν τις ιδιότητες των πολυμερών ήδη από πολύ χαμηλές περιεκτικότητες (συνήθως <5 % κ.β.), σε αντίθεση με τα μακρο-σύνθετα, όπου ο συμβιβασμός μεταξύ προηγμένων ιδιοτήτων και εύκολης μορφοποίησης ήταν ανπόφευκτος. Παρακάτω αναφέρονται κάποιες από τις εφαρμογές που έχουν ή προορίζονται να έχουν στο μέλλον.

Ηλεκτρικές ιδιότητες και εφαρμογές

Σύνθετα υλικά πολυμερούς/CNTs βρίσκουν διάφορες εφαρμογές λόγω των ηλεκτρικών ιδιοτήτων που τους προσδίδουν οι νανοσωλήνες άνθρακα. Είναι κατάλληλα ως τμήματα ηλεκτρονικών συσκευών και διατάξεων (H/Y, εκτυπωτές, ραδιοφωνία, τηλεόραση κλπ) και ως στοιχεία ημιαγωγών και κυκλωμάτων. Κάθε εφαρμογή απαιτεί συγκεκριμένες τιμές αγωγιμότητας, οι οποίες είναι δυνατόν να επιτευχθούν κατά την παρασκευή τους. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα επιτυγχάνεται μέσω προσθήκης των αγώγιμων εγκλεισμάτων στα μονωτικά, συνήθως πολυμερή, σε περιεκτικότητα κατάλληλη, ώστε να σχηματιστεί μια αγώγιμη οδός από άκρη σε

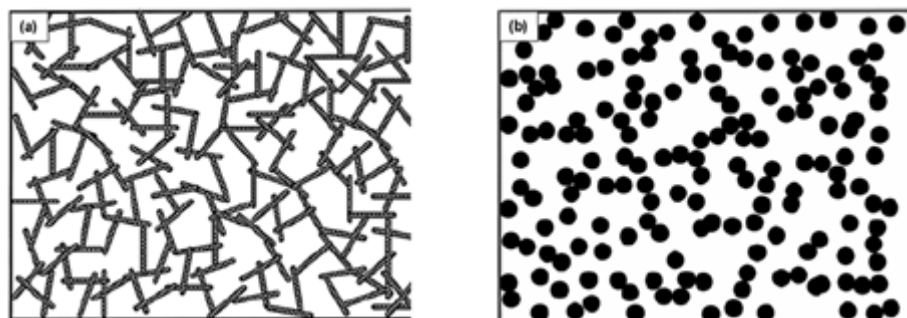
άκρη στο υλικό. Η κρίσιμη αυτή περιεκτικότητα, στην οποία πραγματοποιείται η μετάβαση από τη μονωτική στην αγώγιμη φάση ονομάζεται ηλεκτρικό κατώφλι διαφυγής της αγωγιμότητας (percolation threshold, p_c).

Στα κλασικά σύνθετα, ως εγκλείσματα χρησιμοποιούνταν μεταλλικά σωματίδια (πχ. σιδήρου, χαλκού, νικελίου, αργύρου), σφαιρικού σχήματος, στα οποία ο αξονικός λόγος είναι περίπου ίσος με τη μονάδα. Τα σύνθετα αυτά, για τυχαία διασπορά των εγκλεισμάτων, εμφανίζουν αγωγιμότητα σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες του 16 % κ.ό., όπως προβλέπεται θεωρητικά από το γεωμετρικό μοντέλο. Η υψηλή, όμως, περιεκτικότητα που απαιτούνταν, σε συνδυασμό με την μεγάλη πυκνότητα των σωματιδίων αυτών, περιόριζαν σημαντικά τις δυνατότητες των συνθέτων, σε σχέση με τις διαρκείς απαιτήσεις που θέτει η βιομηχανία για εύκολη μορφοποίηση και χαμηλό βάρος. Επιπλέον, η εκδήλωση της αγωγιμότητας συχνά συνοδευόταν από υποβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες εξαιτίας του μεγάλου ποσοστού των εγκλεισμάτων. Παρόλο ότι με το πέρασμα των χρόνων αναπτύχθηκαν νέες τεχνικές ώστε να μειωθούν οι τιμές του κατωφλίου αγωγιμότητας, όπως η ανάπτυξη στο εσωτερικό των υλικών διακριτών περιοχών με διαφορετική σύσταση (segregated materials) [52] ή ακόμα η χρήση ενός δεύτερου πολυμερούς με σκοπό τη δημιουργία διπλού κατωφλίου (double percolation) [53], κάποια μειονεκτήματα δεν ήταν εφικτό να ξεπεραστούν. Ένα από αυτά αποτελούσε η οξειδωση των μεταλλικών σωματιδίων με το πέρασμα του χρόνου, με συνέπεια την εμφάνιση ενός μονωτικού στρώματος (οξειδίου) γύρω από την επιφάνειά τους.

Τα παραπάνω οδήγησαν τους ερευνητές να στραφούν σε άλλου είδους εγκλείσματα, όπως αιθάλη (carbon black, CB) [54], ανοξειδωτες μεταλλικές ίνες, ίνες άνθρακα (carbon fibers, CF), κ.ά. Τυπικές τιμές ενίσχυσης στα σύνθετα ινών (μεταλλικών ή άνθρακα) είναι 10 – 50 % κ.β., ανάλογα με τα επιθυμητά επίπεδα αγωγιμότητας. Τέτοια υλικά εμφανίζουν καλές μηχανικές ιδιότητες, ιδιαίτερα στις διευθύνσεις προσανατολισμού των ινών, αλλά η διαδικασία παρασκευής τους είναι πολύπλοκη και δαπανηρή. Επιπλέον, οι δυνατότητες κατά τη μορφοποίηση τους είναι περιορισμένες εξαιτίας του μεγάλου ποσοστού ενίσχυσης. Αντίθετα, στα σύνθετα πολυμερούς/αιθάλης το κατώφλι αγωγιμότητας είναι σημαντικά χαμηλότερο και κυμαίνεται τυπικά από 1 έως 4 % κ.β. ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη μήτρα και τις συνθήκες παρασκευής [55,54]. Παρότι τα μεμονωμένα σωματίδια αιθάλης έχουν σχήμα σχεδόν σφαιρικό, ο λόγος για τον οποίο εμφανίζουν χαμηλό p_c είναι η εμφάνιση στο εσωτερικό τους δομών, από συστάδες συσσωματωμάτων αιθάλης (clusters) [56], οι οποίες χαρακτηρίζονται από αξονικό λόγο μεγαλύτερο της μονάδας (~10). Η αύξηση αυτή του l/d επέφερε τη μείωση του p_c κατά μία τάξη μεγέθους περίπου, σε σύγκριση με τα σύνθετα με μεταλλικά σωματίδια. Στο σχήμα 1.12 βλέπουμε αριστερά ένα σχέδιο, στο οποίο φαίνεται η δημιουργία διαφυγής για τυχαία διασπαρμένα σωματίδια μεγάλου αξονικού λόγου, ενώ δεξιά την απουσία διαφυγής για σφαιρικά σωματίδια που κατέχουν τον ίδιο συνολικά όγκο με τα προηγούμενα. Και σε αυτή την περίπτωση, όμως, για να επιτευχθούν υψηλές τιμές αγωγιμότητας απαιτείται η προσθήκη πολύ μεγαλύτερων ποσοστών CB (ως και 50 % κ.β.) [57], με άμεση συνέπεια την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων. Μια ακόμα προσέγγιση για την παρασκευή αγώγιμων υλικών είναι η χρήση ενδογενώς αγώγιμων πολυμερών [59]. Μειονέκτημα σε αυτά αποτελεί η περιορισμένη σταθερότητα τους στο περιβάλλον, καθώς και η ιδιαίτερα δύσκολη μορφοποίηση τους.

Η ανακάλυψη, που έδωσε νέα πνοή στην εν λόγω κλάση υλικών ήταν αυτή των νανοσωλήνων άνθρακα (carbon nanotubes, CNT). Οι CNT αποτελούν συνέχεια στην αλυσίδα των διαδοχικών ανακαλύψεων, από το 1985 και μετά, νέων αλλοτροπικών μορφών του στοιχείου του άνθρακα, με χαρακτηριστικές διαστάσεις

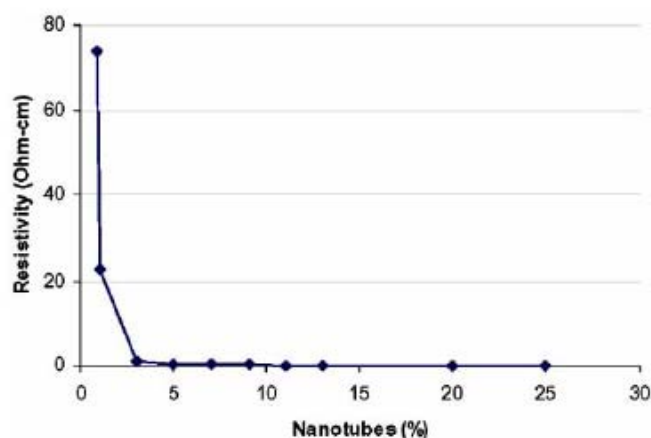
στην κλίμακα των νανομέτρων. Χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές φυσικές ιδιότητες (μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές), χαμηλή πυκνότητα, και πολύ υψηλό αξονικό λόγο, ο οποίος μπορεί να υπερβεί το 1000. Φράσεις όπως «οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ισχυρότεροι από το ατσάλι, ελαφρότεροι από το αλουμίνιο και πιο αγώγιμοι από το χαλκό» ή «οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι το σκληρότερο υλικό του σύμπαντος» [59], οι οποίες απαντώνται κατά κόρον στην εισαγωγή σχετικών δημοσιεύσεων, μπορεί να ακούγονται ως διαφημιστικές, παρόλα αυτά είναι ενδεικτικές των δυνατοτήτων τους.



Σχήμα 1.12: (a) Σχέδιο στο οποίο φαίνεται η δημιουργία διαφυγής για τυχαία διεσπαρμένα σωματίδια μεγάλου αξονικού λόγου.

(b) Απουσία διαφυγής για σφαιρικά σωματίδια που κατέχουν τον ίδιο συνολικό όγκο με αυτόν του (a) [58].

Οι Niu et al [51] παρασκεύασαν νανοςύνθετα πολυμερούς/CNT (polyvinylidene fluoride, PVDF/CNT) καταφέροντας με περιεκτικότητα 13 % κ.β. σε CNT να πετύχουν τιμές αγωγιμότητας της τάξης των τιμών των καθαρών νανοσωλήνων. Ισχυρίστηκαν δε ότι οποιαδήποτε επιθυμητή ενδιάμεση τιμή αγωγιμότητας είναι εφικτή, μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα αυτή. Σύμφωνα με τις μετρήσεις τους, η ηλεκτρική αντίσταση ποικίλει όπως φαίνεται στο σχήμα 1.13, στο οποίο βλέπουμε ότι η τιμή R μειώνεται απότομα για περιεκτικότητα >3 % κ.β..



Σχήμα 1.13: Διάγραμμα της ηλεκτρικής αντίστασης των νανοςύνθετων PVDF/CNT ως συνάρτηση της περιεκτικότητάς τους σε νανοσωλήνες άνθρακα [51].

Η χρήση των CNT επιτρέπει την παρασκευή αγώγιμων νανοςύνθετων υλικών με τυπικό κατώφλι αγωγιμότητας $0.01 < p_c < 10$ % κ.β. και υψηλές τιμές αγωγιμότητας, ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής, τον τύπο της πολυμερικής μήτρας, τον αξονικό λόγο και τον τύπο των χρησιμοποιούμενων νανοσωλήνων,

καθώς και πλήθος άλλων παραγόντων. Επιπλέον, οι προηγμένες αυτές ηλεκτρικές ιδιότητες συνδυάζονται με το χαμηλό βάρος και την εύκολη μορφοποίηση των συνθέτων, και συχνά ακόμα και με βελτίωση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων της πολυμερικής μήτρας. Αγωγή λεπτά φιλμ τα οποία χαρακτηρίζονται παράλληλα από οπτική διαφάνεια, δύνανται επίσης να παρασκευαστούν.

Μηχανικές ιδιότητες και εφαρμογές

Η ιδιαίτερη δομή των νανοσωλήνων άνθρακα τους καθιστά κατάλληλους για μηχανική ενίσχυση, ως εγκλείσματα σε μήτρες πολυμερών. Τέτοια σύνθετα υλικά λέγεται ότι μπορεί να είναι πιο σκληρά από το ατσάλι και ταυτόχρονα πιο ελαφριά από το αλουμίνιο. Μελετώνται, λοιπόν, και παρασκευάζονται για να βρουν εφαρμογές σε διαστημικές εγκαταστάσεις, αλεξίσφαιρα γιλέκα, αθλητικούς εξοπλισμούς κλπ.

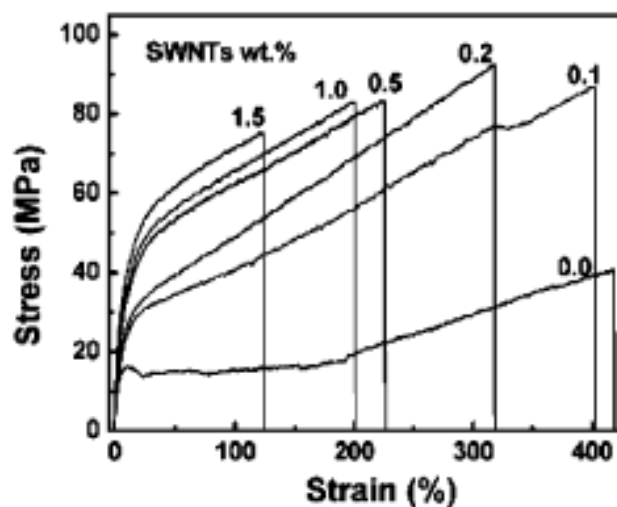
Αρχικά, οι Dalton et al. [60] παρασκεύασαν σύνθετα πολυμερούς (poly(vinyl alcohol)/SWCNT σε περιεκτικότητα 60 % κ.β. με δυναμικό μέτρο αποθήκευσης 1,8 GPa. Το ποσοστό αυτό θεωρήθηκε πολύ υψηλό, καθώς δεν ήταν δυνατόν να διατηρηθούν κάποιες ιδιότητες της μήτρας, όπως η ελαστικότητα και η οπτική διαφάνεια. Άλλωστε, για μεγάλες περιεκτικότητες, αυξάνεται πολύ το ιξώδες, με αποτέλεσμα η ομοιόμορφη διασπορά και η μορφοποίηση να γίνονται δύσκολα. Για τους λόγους αυτούς επιθυμούμε συνήθως η περιεκτικότητα των εγκλεισμάτων να είναι πολύ μικρότερη από την παραπάνω.

Γενικά, το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (storage modulus, G') σε νανοςύνθετα πολυμερούς/CNT φαίνεται να αυξάνεται με την περιεκτικότητα σε νανοςωλήνες, την ομοιόμορφη διασπορά τους και την ευθυγράμμισή τους. Ωστόσο, τα αποτελέσματα όσον αφορά στις μηχανικές τους ιδιότητες, πρακτικά παραμένουν αρκετά μακριά από τα επιθυμητά και τις θεωρητικές προβλέψεις για χαμηλές περιεκτικότητες. Για παράδειγμα, οι Haggemueller et al. [60] βελτίωσαν το E' του πολυμερούς (polyethylene) από 0,65 σε 1,25 GPa με προσθήκη 5 % κ.β. σε SWCNT (aspect ratio ~380), ενώ το θεωρητικό μοντέλο προέβλεπε αύξηση του G' στα 16 GPa.

Η μεγάλη αυτή απόσταση της θεωρίας από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει λόγω μη ομοιόμορφης διασποράς των CNT στην πολυμερική μήτρα, αλλά και λόγω δυσκολίας στη μεταφορά της μηχανικής τάσης μέσα στον όγκο του νανοςύνθετου. Η κακής ποιότητας διασπορά δημιουργεί συσσωματώματα από CNT, με αποτέλεσμα να μειώνεται το G' του υλικού, αφού υπάρχουν πολλές μαλακές φάσεις πολυμερούς γύρω από τους CNT, διαχωρισμένες από αυτούς. Επιπροσθέτως, οι Schadler et al. [60] παρατήρησαν μέσω φασματοσκοπίας Raman αστοχίες, είτε ανάμεσα στα τοιχώματα των MWCNT είτε μέσα στο τοίχωμα των SWCNT, όπου πιθανώς δεν έχει καταφέρει να εισχωρήσει το πολυμερές. Το γεγονός αυτό εμποδίζει τη μεταφορά τάσης από το ένα σημείο στο άλλο μέσα στο υλικό. Επιπλέον, οι CNT διαθέτουν μη δραστικές επιφάνειες, γεγονός που κάνει δύσκολη τη δημιουργία δεσμών μεταξύ των νανοςωλήνων και των πολυμερικών αλυσίδων.

Παρόλο που η μεταφορά τάσης μέσω της διεπιφάνειας πολυμερούς/νανοςωλήνων άνθρακα δεν είναι ιδανική, ωστόσο υπάρχουν αναφορές ισχυρών αλληλεπιδράσεων. Για παράδειγμα, οι Wagner et al. [60] μέτρησαν την τάση που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός SWCNT από πολυμερική (polyethylene-butene) μήτρα στα 47 MPa, τιμή 10 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη ενός ανθρακονήματος (carbon fiber). Είναι λοιπόν κατ'έκταση μείζονος σημασίας να

κατανοήσει κανείς σε μοριακό επίπεδο τους μηχανισμούς που καθορίζουν τις ιδιότητες της διεπιφάνειας πολυμερούς-CNT και να τις βελτιστοποιήσει.



Σχήμα 1.14: Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης των νανოსύνθετων nylon-6/τροποποιημένων με καρβοξύλια SWCNT, για τις τιμές περιεκτικότητας που αναγράφονται στις καμπύλες [60].

Η χημική τροποποίηση των νανοςωλήνων άνθρακα αποτελεί μια πιθανή λύση. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι αυτό των Gao et al. [60], οι οποίοι παρασκεύασαν σύνθετα nylon-6/SWCNT. Το προφίλ τάσης – παραμόρφωσης (σχήμα 1.14) καταδεικνύει μια αύξηση στο μέτρο του Young κατά 153 % και στην τάση 103 %, με περιεκτικότητα μόλις 1 % κ.β. σε τροποποιημένους με καρβοξύλια νανοςωλήνες άνθρακα. Επιπλέον, για χαμηλές περιεκτικότητες (<0,5 % κ.β.) η πειραματική αυτή τιμή του μέτρου του Young προσέγγισε τις θεωρητικές προβλέψεις για ευθυγραμμισμένους νανοςωλήνες, πάνω δηλαδή από τις προσδοκίες, ενώ η τιμή της μηχανικής τάσης ήταν ακόμη μεγαλύτερη της θεωρητικής. Συνεπώς, ο ισχυρός δεσμός ανάμεσα στη μήτρα και τα εγκλείσματα είναι σίγουρα ένα ζητούμενο, καθώς έχει σημαντική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού.

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να τονίσουμε ότι η αυξημένη μηχανική αντοχή συνοδεύεται συνήθως από μειωμένη ευελιξία και αντοχή στη θραύση. Τα δεδομένα αυτά θέτουν έναν περιορισμό, όσον αφορά εφαρμογές που σχετίζονται για παράδειγμα με εμπορικά συνήθη ελαστομερή, που χρησιμοποιούνται σε λάστιχα αυτοκινήτων, ζώνες κλπ. Μια πολλά υποσχόμενη έρευνα των Dyke et al. [60] έδειξε ότι για νανοςύνθετα poly(dimethylsiloxane), PDMS/τροποποιημένων SWCNT βελτιώνει τη μηχανική αντοχή, αφήνοντας το όριο θραύσης στα ίδια επίπεδα.

Θερμικές ιδιότητες και εφαρμογές

Τα νανοςύνθετα πολυμερούς/CNT με καλές θερμικές ιδιότητες μελετώνται επίσης τα τελευταία χρόνια για να βρουν εφαρμογές σε ηλεκτρικά κυκλώματα, σε διεπιφάνειες υλικών ως απαγωγείς θερμότητας και σε άλλα θερμικά συστήματα υψηλής απόδοσης [60]. Η εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα των νανοςωλήνων άνθρακα δημιούργησε τις προσδοκίες για βελτίωση των θερμικών ιδιοτήτων κάποιων πολυμερών, όπως ακριβώς έγινε και με τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Σε αντίθεση με το μέγεθος της ενίσχυσης, όσον αφορά στις τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με πολύ μικρές

περιεκτικότητες σε νανοσωλήνες, η αύξηση της θερμικής τους αγωγιμότητας αποδείχθηκε δυσκολότερος στόχος. Η προσθήκη των νανοσωλήνων στα πολυμερή επιφέρει σίγουρα όμως μία θερμική σταθερότητα και δυσκολεύει την αποδόμησή τους, όπως θα δούμε παρακάτω.

Οι υψηλότερες τιμές θερμικής αγωγιμότητας (κ) που έχουν καταγραφεί για τους CNT είναι της τάξης των 10^3 W/(m K), ενώ υπάρχουν και CNT με πολύ χαμηλή θερμική αγωγιμότητα (30 W/(m K)). Να σημειωθεί ότι οι τυπικές τιμές του κ για ένα σύνηθες θερμοπλαστικό υλικό είναι περίπου 0.1 W/(m K). Ωστόσο, θα περίμενε κανείς ότι η μετακίνηση των φωνονίων, που είναι υπεύθυνα για τη θερμική αγωγιμότητα στα νανοσύνθετα πολυμερούς/CNT, θα είναι πιο εύκολη μέσα στη μάζα του υλικού, από ότι η μετακίνηση των ηλεκτρονίων, δεδομένου ότι $\frac{\kappa_{CNT}}{\kappa_{polymer}} \sim 10^4$ σε

σύγκριση με $\frac{\sigma_{CNT}}{\sigma_{polymer}} \sim 10^{15} - 10^{19}$, δηλαδή η αντίθεση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα

των CNT με την πολυμερική μήτρα είναι πολύ μεγαλύτερη από ότι στη θερμική τους αγωγιμότητα.

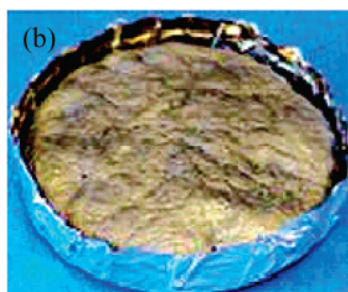
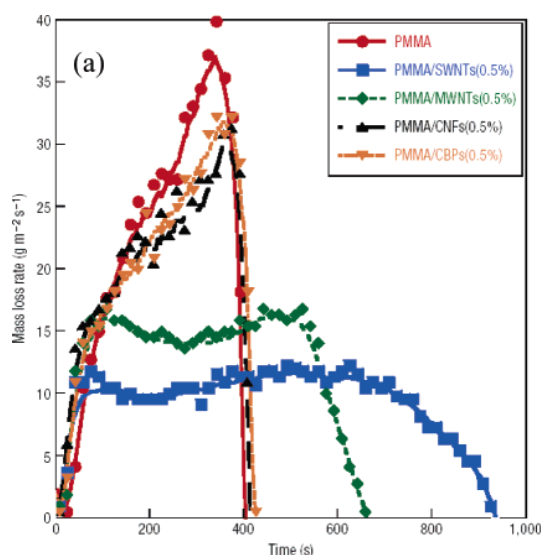
Οι Biercuk et al. παρασκεύασαν νανοσύνθετα epoxy/SWCNT περιεκτικότητας 1 % κ.β., που εμφάνισαν 125 % αύξηση της κ σε θερμοκρασία δωματίου. Οι Choi et al. ανέφεραν αντίστοιχη αύξηση 300 % με περιεκτικότητα 3 % κ.β. σε SWCNT και μία επιπλέον αύξηση 10 % όταν επρόκειτο για ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες. Οι Du et al. επίσης παρασκεύασαν τέτοια δοκίμια κακής σχετικά διασποράς των CNT, των οποίων η θερμική αγωγιμότητα αυξήθηκε κατά 220 % με μόνο 2.3 % κ.β. σε νανοσωλήνες. Αυτό το διφασικό υλικό με πολύ κακή διασπορά στη νανοκλίμακα καταδεικνύει μια προσέγγιση, η οποία παρακάμπτει την ανάγκη της καλής διασποράς, για να παραχθούν ευνοϊκές ιδιότητες. Τα παραπάνω παραδείγματα αποτελούν μερικά από τα πιο πολλά υποσχόμενα πειραματικά αποτελέσματα. Παρόλα αυτά, η βελτίωση του κ που αναφέρεται σε αυτά είναι αρκετά κάτω από τις αναμενόμενες θεωρητικές προβλέψεις.

Οι Huxtable et al. [60] απέδωσαν αυτή την ασυμφωνία στην εξαιρετικά μικρή θερμική αγωγιμότητα ($G \sim 12 \frac{MW}{m^2 K}$) της διεπιφάνειας πολυμερούς/CNT,

δηλαδή στην υψηλή θερμική διεπιφανειακή αντίσταση. Προσομοιώσεις μεταφοράς θερμότητας μεταξύ δύο νανοσωλήνων, χωρίς τη μεσολάβηση μήτρας παρουσιάζουν επίσης υψηλή θερμική αντίσταση. Μια προσέγγιση για τη μείωση της υψηλής θερμικής διεπιφανειακής αντίστασης αποτελεί η εισαγωγή ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ νανοσωλήνων και πολυμερικής μήτρας. Οι Shengoin et al. μελέτησαν τέτοια συστήματα πολυμερούς και χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα και το όριο στη θερμική τους αντίσταση, παρουσία χημικών δεσμών, εμφανίστηκε μειωμένο. Δυστυχώς όμως, οι δεσμοί αυτοί οδηγούν και σε ταυτόχρονη μείωση της εγγενούς αγωγιμότητας των νανοσωλήνων, γιατί λειτουργούν ως κέντρα σκέδασης για τα φωνόνια που κινούνται κατά μήκος τους. Προγράμματα προσομείωσης έδειξαν ότι η θερμική αγωγιμότητα τέτοιων συστημάτων βελτιώνεται μόνο στην περίπτωση που πρόκειται για νανοσωλήνες αξονικού λόγου 100 με 1000. Για μεγαλύτερους αξονικούς λόγους τελικά οι μη τροποποιημένοι νανοσωλήνες αποτελούν καλύτερα εγκλείσματα, όσον αφορά στη βελτίωση των θερμικών ιδιοτήτων.

Μια πρόσφατη έκθεση από τους Huang et al. [60] απέφερε, μέχρι στιγμής, τα πιο ελπιδοφόρα αποτελέσματα, σχετικά με την θερμική αγωγιμότητα που μπορεί να προσφέρει η ενίσχυση των πολυμερών με νανοσωλήνες. Ξεκίνησαν από συστοιχίες ευθυγραμμισμένων MWCNT (ύψους 0,05 - 0,5 mm), τις οποίες μέσω

χύτευσης περιέβαλαν με σιλικόνη ελαστομερούς (injection molding method). Η δομή αυτή εξασφάλισε καλύτερη επαφή με την πηγή θερμότητας. Η θερμική αγωγιμότητα ενός τέτοιου σύνθετου που περιέχει ευθυγραμμισμένα MWCNT 0.4 % κ.ο. (0.3 % κ.β.) είναι 115-280 % υψηλότερη, από την αντίστοιχη του καθαρού πολυμερούς ή την αντίστοιχη των τυχαία διεσπαρμένων MWCNT 0.4 % κ.ο.. Αυτή η μέθοδος παρασκευής θα μπορούσε να φέρει μελλοντική βελτίωση των αποτελεσμάτων, καθώς η ενσωμάτωση ακόμη και 10% κ.ο. είναι εφικτή και θα έδινε τιμές θερμικής αγωγιμότητας τάξης μεγέθους δύο φορές μεγαλύτερης από τις τρέχουσες τιμές των θερμικών υλικών διεπαφής του εμπορίου.



Σχήμα 1.15: (α) Διαγράμματα ρυθμού απώλειας μάζας, όταν σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας PMMA εκτίθενται σε άζωτο με ροή 50 kW/m^2 .

(β) Εικόνα υπολείμματος νανοσύνθετου PMMA/SWCNT, μετά από δοκιμή ανάφλεξης του [60].

Σχετικές μελέτες (thermogravimetric analysis, TGA) έχουν αποδείξει ότι η προσθήκη των CNT σε πολυμερή συμβάλλει σημαντικά στη θερμική τους σταθερότητα. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη μέθοδο υπολογίζουμε τις θερμοκρασίες T_{onset} , στην οποία αρχίζει η αποδόμηση του υλικού και T_{peak} , στην οποία παρατηρούμε τον εντονότερο ρυθμό αποδόμησης, δηλαδή την μεγαλύτερη απώλεια βάρους. Οι διεσπαρμένοι νανοσωλήνες άνθρακα εμποδίζουν σε μεγάλο βαθμό το ρυθμό αποδόμησης των πολυμερικών υλικών και ταυτόχρονα καθυστερούν και την έναρξή της, που σημαίνει ότι ξεκινάει να πραγματοποιείται από υψηλότερες θερμοκρασίες. Τα τμήματα του πολυμερούς που βρίσκονται δίπλα στους CNT

υποβαθμίζονται με πιο αργούς ρυθμούς, δηλαδή η T_{peak} μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες.

Η θερμική σταθερότητα που παρέχουν οι νανοσωλήνες άνθρακα στα πολυμερή, είναι πιθανό να σημαίνει ότι αποτρέπει και την ανάφλεξή τους. Πράγματι, για δοκίμια ethylene-vinyl acetate (EVA)/MWCNT περιεκτικότητας 2.5 % κ.β., ο Beyer βρήκε ότι ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας μειώνεται σημαντικά σε σχέση με του καθαρού EVA. Οι MWCNT συνεργούν στην επιβράδυνση της φλόγας μέσα στην πολυμερική μήτρα. Οι Kashiwagi et al. διαπίστωσαν ότι οι SWCNT δρουν ακόμα καλύτερα ως επιβραδυντές φλόγας και ως ασπίδα θερμότητας μέσα στα νανოსύνθετα, σε σχέση με τους MWCNT και άλλα εγκλείσματα (σχήμα 1.15).

Τα νανοςύνθετα πολυμερούς/νανοσωλήνων άνθρακα μελετώνται επίσης για να χρησιμοποιηθούν σαν ασπίδα προστασίας από βλαβερή ακτινοβολία, συμπεριλαμβανομένης και της κοσμικής ακτινοβολίας. Η ανάγκη σύνθεσης διαφανών ανθεκτικών υλικών για διαστημικά οχήματα και σταθμούς είναι πλέον επιτακτική. Τελευταία, το πολυαιθυλένιο (polyethylene-PE) χρησιμοποιείται για τέτοιου είδους προστασία στο διάστημα. Ωστόσο, η χρήση του είναι περιορισμένη, όσον αφορά στις χαμηλές θερμοκρασίες.

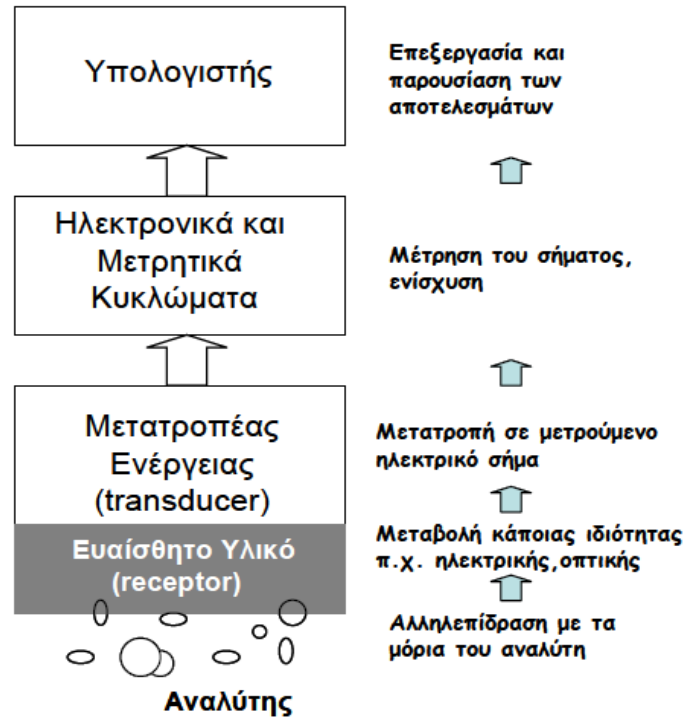
Πρόσφατα, οι Harmon et al. [60] κατοχύρωσαν μια πατέντα, παρασκευάζοντας διαφανή νανοςύνθετα πολυμερούς (poly(4-methyl-1pentene), PMP)/SWCNT για να χρησιμοποιηθούν σε τέτοιου είδους εφαρμογές στο διάστημα, αλλά και ως υλικά βιοϊατρικών εφαρμογών (π.χ. τεχνητά επιθέματα, τεχνητοί μυς κλπ.) Άλλωστε, η συμπεριφορά των νανοσωλήνων άνθρακα, όταν ευθυγραμμιστούν σε κατάλληλη μήτρα πολυμερούς είναι παρόμοια με αυτή των μυών του σώματος. Σε σύγκριση με το PE, τα υλικά αυτά παρουσίασαν καλύτερη μηχανική αντοχή, θερμικές και οπτικές ιδιότητες και θερμοκρασία τήξης στους 265 °C (σε αντιστοιχία με τους 136 °C του PE), γεγονός που διευρύνει το φάσμα ακτινοβολίας που μπορεί να δεχθεί. Επιπλέον, το PMP είναι διαφανές στην περιοχή του ορατού ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και είναι δυνατόν, προσθέτοντας κατάλληλη οργανική βαφή ή φωτοανιχνευτές, να ανιχνεύονται τα σωματίδια υψηλής ενέργειας και να καταγράφονται διαρκώς.

Χημική αίσθηση και εφαρμογές

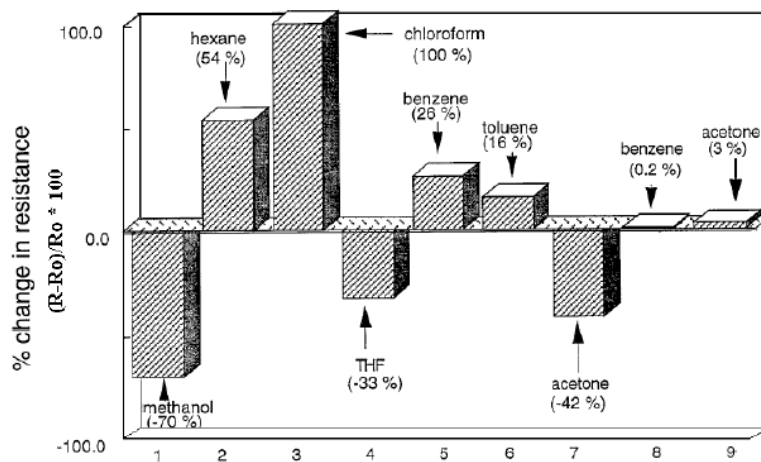
Η ικανότητα ανίχνευσης ουσιών και κυρίως αέριων μορίων είναι πλέον απαραίτητη για μετρήσεις της ατμόσφαιρας και του διαστήματος, αλλά βρίσκει εφαρμογές και στη βιομηχανία, την ιατρική και τη γεωργία [60]. Για παράδειγμα, η ποσότητες των αερίων NO₂ και CO είναι τα βασικά αέρια που καθορίζουν τα επίπεδα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, ενώ η ανίχνευση της ποσότητας της NH₃ επιβάλλεται πλέον σε ιατρικούς χώρους ή χώρους εργοστασίων. Η ανίχνευση τέτοιων ουσιών πραγματοποιείται με τη χρήση χημικών αισθητήρων, πολλοί από τους οποίους αποτελούνται από πολυμερή υλικά, που παρουσιάζουν ιδιότητες χρήσιμες για αίσθηση. Τα τελευταία χρόνια τα νανοςύνθετα πολυμερούς/νανοσωλήνων άνθρακα μελετώνται για εφαρμογή σε μηχανισμούς αίσθησης.

Οι χημικοί αισθητήρες είναι διατάξεις που ανταποκρίνονται σε κάποιο εξωτερικό ερέθισμα και το μετατρέπουν σε μετρήσιμο ηλεκτρικό σήμα. Οι συσκευές αυτές έχουν την δυνατότητα να ανιχνεύουν την παρουσία και πολλές φορές να προσδιορίζουν την συγκέντρωση στοιχείων και χημικών ενώσεων. Στο σχήμα 1.16 φαίνεται η αρχή λειτουργίας ενός χημικού αισθητήρα. Ο μηχανισμός αίσθησης από νανοςύνθετα υλικά πολυμερούς/αγωγίμων εγκλεισμάτων βασίζεται στη ρόφηση μορίων του αναλύτη, δηλαδή της υπό μέτρηση χημικής ουσίας, από την πολυμερική

μήτρα (υποδοχέας). Η ουσία αυτή έχει την ιδιότητα να απορροφάται από το πολυμερές και να προκαλεί με αυτόν τον τρόπο τη διόγκωσή του. Αυτό έχει ως συνέπεια τη διεύρυνση των αποστάσεων ανάμεσα στα εγκλείσματα, την μερική καταστροφή του αγωγίμου δικτύου και φυσικά την αύξηση της αντίστασης του νανοσύνθετου. Σε τέτοιου είδους αισθητήρες ένα σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι, απομακρύνοντας το ερέθισμα τα υλικά επιστρέφουν στην αρχική κατάσταση, οπότε η χρήση τους μπορεί να επαναληφθεί πολλές φορές.



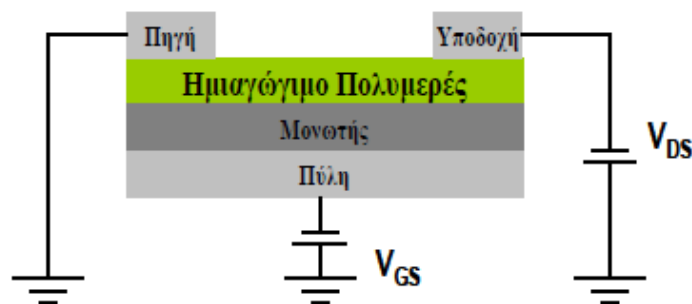
Σχήμα 1.16: Σχηματικά η αρχή λειτουργίας ενός χημικού αισθητήρα.



Σχήμα 1.17: Η % μεταβολή της αντίστασης ενός αισθητήρα με υποδοχέα νανοσύνθετο πολυμερές/CNT (polypropylene/CNT) μετά από έκθεση σε διάφορα ρυπογόνα αέρια για 5sec σε θερμοκρασία δωματίου [61].

Μέχρι πρόσφατα χρησιμοποιούνταν για χημικούς αισθητήρες σύνθετα υλικά κυρίως πολυμερούς/αιθάλης, οι οποίοι λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, αφού δεν χαρακτηρίζονται από μεγάλη ευαισθησία και δεν έχουν τόσο γρήγορη απόκριση σε θερμοκρασία δωματίου. Αρκετές μελέτες σήμερα καθιστούν τα νανοσύνθετα πολυμερούς/νανοσωλήνων άνθρακα ιδανικά για αίσθηση. Στο σχήμα 1.17 φαίνεται ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα [61], όπου βλέπουμε την % μεταβολή της αντίστασης ενός αισθητήρα με υποδοχέα νανοσύνθετο πολυμερές/CNT (polyrpyrrole/CNT) μετά από έκθεση σε διάφορα ρυπογόνα αέρια για 5 sec σε θερμοκρασία δωματίου. Ο αισθητήρας αυτό είναι τύπου αντίστασης και μετράει τις διαφορές στην ειδική αντίσταση του υμενίου-υποδοχέα. Η μεταβολή της αντίστασης για κάθε αναλύτη είναι συγκεκριμένη και καταγεγραμμένη ήδη σε πίνακες. Από αυτό το παράδειγμα είναι εμφανές, ότι ο ίδιος αισθητήρας είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για ανίχνευση δύο ή περισσότερων διαφορετικών ουσιών ταυτόχρονα.

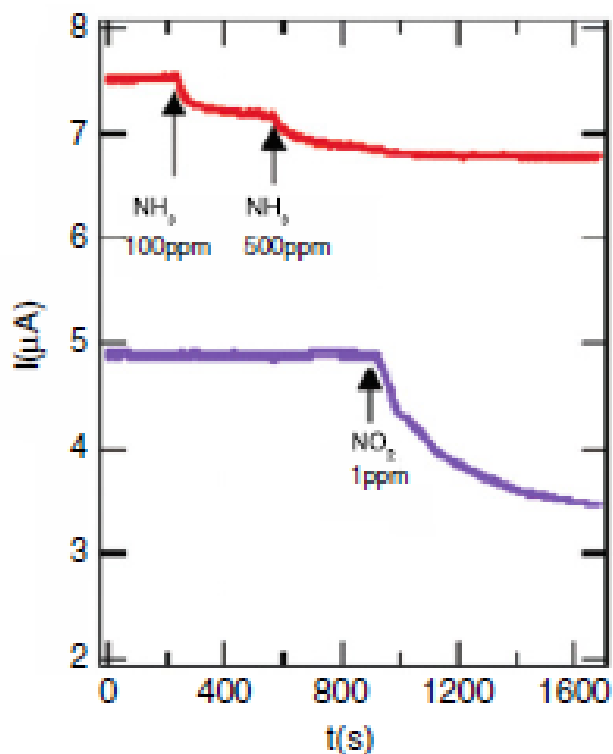
Ένας άλλος τύπος χημικού αισθητήρα είναι ο αισθητήρας τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (OFET) [62], στον οποίο επίσης χρησιμοποιούνται νανοσύνθετα πολυμερούς/CNT. Η αρχή λειτουργίας του φαίνεται στο σχήμα 1.18. Συγκεκριμένα, αρχικά εφαρμόζουμε τάση στην πύλη του και δημιουργείται με αυτόν τον τρόπο κανάλι. Στη συνέχεια αν εφαρμόσουμε διαφορά δυναμικού στα ηλεκτρόδια της πηγής και της υποδοχής θα έχουμε διέλευση ρεύματος, το οποίο καταγράφουμε. Τέτοιου τύπου αισθητήρες χρησιμοποιούνται κυρίως για ανίχνευση αερίων μορίων, όπως NO_2 , NH_3 , CO κ.α. σε περιβάλλον βιομηχανικό, γεωργικό ή ιατρικό ή ανίχνευση NO στην αναπνοή. Επίσης, οι πολυμερικές μήτρες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι polyaniline, polyrpyrrole, polythiophene κ.α. Αυτή η μέθοδος μας παρέχει τη δυνατότητα διαχωρισμού, αλλά και ποσοτικού προσδιορισμού τοξικών αερίων, όπως φαίνεται και στο παράδειγμα του σχήματος 1.19.



Σχήμα 1.18: Η αρχή λειτουργίας ενός αισθητήρα τύπου τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (OFET) [62].

Πέρα από τα παραδείγματα που αναφέραμε παραπάνω, σήμερα μελετάται η αλληλεπίδραση μεταξύ CNT, βιολογικών μορίων και πολυμερών για δημιουργία νέου τύπου αισθητήρων, των λεγόμενων βιοαισθητήρων [64]. Ένα μεγάλο μέρος της έρευνας έχει στραφεί προς τη δημιουργία νανοσύνθετων υλικών πολυμερούς/CNT που να είναι βιοσυμβατά και βιοαπεικδομήσιμα. Τα υλικά αυτά, εισερχόμενα στον οργανισμό του ανθρώπου και πρόκειται να έχουν δράση παρόμοια με αυτή των πρωτεϊνών. Θα παρασκευάζεται με τέτοιο τρόπο, που θα μπορεί να περικλείει και να μεταφέρει ένα ένζυμο ή κάποια άλλη ουσία (π.χ. φάρμακο) που θα κατευθύνεται σε κάποιο σημείο στον οργανισμό. Ανιχνεύοντας τον κατάλληλο καταλύτη, θα αντιδρά

γρήγορα απορροφώντας τον, ενώ οι νανοσωλήνες άνθρακα θα καταλύουν την αντίδραση. Η εισαγωγή CNT σε ήδη εφαρμόσιμους βιοαισθητήρες έχει δείξει ότι οι CNT επιταχύνουν την ανίχνευση, ενεργοποιούν ή και ενισχύουν ιδιότητες, όπως την ευαισθησία και την επιλεκτικότητα των αισθητήρων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αναλυτών, δηλαδή ανιχνεύσιμων ουσιών είναι η ντοπαμίνη, το ουρικό οξύ, η γλυκόζη, το DNA κλπ.



Σχήμα 1.19: Αποτελέσματα ανίχνευσης και ποσοτικού προσδιορισμού αερίων αμμωνίας (NH_3) και διοξειδίου του αζώτου (NO_2) [63].

Οπτικές ιδιότητες και εφαρμογές

Για εφαρμογές που απαιτούν οπτικά ενεργά υλικά χρησιμοποιούνται κυρίως, μέχρι τώρα, οργανικά υλικά που είναι πιο ευαίσθητα για ανίχνευση. Η μαζική παραγωγή τους για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές ακόμη αποτελεί πρόβλημα, διότι δεν αντέχουν μεγάλες μηχανικές τάσεις και καθίστανται μακροπρόθεσμα ασταθή, εξαιτίας φωτοχημικών αλλοιώσεων λόγω χαμηλής θερμοηλεκτρικής αγωγιμότητας, που είναι συνήθως απαραίτητη [60]. Πολυμερή πολυιμιδίου (polyimide, PE) χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα ως οπτικοί κυματοδηγοί σε μικροεπεξεργαστές.

Το 2004 οι Zhao et al. κατοχύρωσαν μια πατέντα ενός πολύ γρήγορου, ευαίσθητου και κατάλληλου για όλο το ορατό φάσμα νανοςύνθετου υλικού PI/SWCNT. Με περιεκτικότητα μόλις 0.1 % κ.β. σε νανοσωλήνες. Το υλικό αυτό διαχωρίζει με επιτυχία και ταχύτητα ηλεκτρικά και οπτικά σήματα (1 ps, για μήκη κύματος περίπου 1.55 μm). Πρόκειται για ένα ουσιαστικά διαφανές, αλλά οπτικά μη γραμμικό υλικό. Τη μη γραμμικότητα προσδίδουν οι νανοσωλήνες άνθρακα, που λειτουργούν ως παγίδες ακτινοβολίας. Το φαινόμενο αυτό θα μπορούσε να βρει εφαρμογές στην προστασία οπτικών αισθητήρων από υψηλής έντασης ακτίνες laser, στην κατασκευή γυαλιών ηλίου μεγαλύτερης προστασίας.

Ολοκληρώνοντας το παρόν κεφάλαιο, μπορούμε να πούμε ότι, παρόλο που τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν ιδιαίτερα βελτιωμένες ιδιότητες, δεν έχουν χρησιμοποιηθεί προς το παρόν ευρέως και σε μαζικό επίπεδο από τη βιομηχανία [60]. Προκειμένου να συνειδητοποιήσουμε το μεγάλο εύρος εφαρμογών τους, είναι απαραίτητη η προσπάθεια μαζικής παραγωγής των νανοσωλήνων άνθρακα, με σχετικά χαμηλό κόστος. Προς το παρόν, ο ρυθμός παραγωγής τους είναι αρκετός μόνο για έρευνα σχετικά με τις δυνατότητές τους. Ωστόσο, το μεγάλο ενδιαφέρον που έχουν προκαλέσει οι CNT μετά την ανακάλυψή τους και η συνεχής έρευνα πάνω σε νέες εξελιγμένες τεχνικές παρασκευής τους, είναι σημάδια που καταδεικνύουν ότι η παραγωγή CNT με επιθυμητές, ομοιόμορφες διαστάσεις και με χαμηλό κόστος θα είναι μια πραγματικότητα στο μέλλον. Ήδη οι CNT είναι διαθέσιμοι στο εμπόριο σε μεγαλύτερες ποσότητες, της τάξης του κιλού. Μια δεύτερη παράμετρος που θα οδηγήσει σε ευρεία χρήση των σύνθετων υλικών πολυμερούς/CNT είναι η βελτιστοποίηση των συνθηκών και τεχνικών παρασκευής τους. Για να επιτευχθεί αυτό, απαιτούνται, πέρα από την κατάλληλη επιλογή του πολυμερούς, CNT υψηλού αξονικού λόγου, μεγάλης καθαρότητας, αλλά και σωστή διασπορά ή αυθυγράμμισή τους στην πολυμερική μήτρα. Ο υψηλός αξονικός λόγος προϋποθέτει CNT μεγάλου μήκους και μικρής διαμέτρου. Όμως, μεγάλου μήκους νανοσωλήνες συσχεραίνουν την ομοιόμορφη διασπορά τους, ενώ πολύ μικρή διάμετρος περιορίζει το μέγιστο όριο αντοχής τους. Για αυτούς τους λόγους είναι χρήσιμη η έρευνα πάνω στη βελτιστοποίηση των διαστάσεών τους. Αρκετές μεθοδολογίες που αφορούν τη σύνθεση των σύνθετων αυτών υλικών έχουν δημοσιευθεί και υπάρχουν στη βιβλιογραφία, όμως κάθε μία από αυτές είναι συνήθως επικεντρωμένη στις συγκεκριμένες τελικές επιθυμητές ιδιότητες που θα έχουν αυτά, μειωνεκτώντας σε άλλες. Δεν έχει βρεθεί ακόμη μια τεχνική που να συνθέτει όλες τις ιδιότητες και που να είναι ταυτόχρονα σε μεγάλο βαθμό επαναλήψιμη, ώστε είναι σε θέση η βιομηχανία να τη στηρίξει.

2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

Οι κύριες τεχνικές, που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, για την μελέτη των θερμικών, μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών που παρασκευάστηκαν, ήταν η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, η δυναμική θερμομηχανική ανάλυση και η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου, αντίστοιχα. Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Επίσης, προκειμένου να διερευνηθεί η κρυσταλλική δομή των υλικών μας προβήκαμε στη μέθοδο περίθλασης ακτίνων Χ. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται οι τεχνικές αυτές, καθώς και οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν.

2.1 Υλικά και παρασκευή δοκιμίων

Παρασκευή νανοσύνθετων iPP/τροποποιημένων MWCNT (iPP/f-CNT)

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν νανοσύνθετα δοκίμια πολυπροπυλενίου με εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα. Για την παρασκευή των δοκιμίων ελήφθησαν από την εταιρία Nanothninx (Πάτρα) τροποποιημένοι με καρβοξύλια (-COOH) νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (*carboxylated MWCNTs*) σε μορφή σκόνης, καθαρότητας 97 %. Είναι γεγονός ότι τα μη πολικά πολυμερή, όπως το πολυπροπυλένιο, εμφανίζουν την ελάχιστη δυνατή χημική συγγένεια με τους νανοσωλήνες, με αποτέλεσμα η διασπορά τους να είναι ιδιαίτερος δυσχερής. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται συμβατοποιητές, τροποποιώντας είτε την πολυμερική μήτρα είτε τους νανοσωλήνες, έτσι ώστε να επιτευχθεί καλύτερης ποιότητας διασπορά.

Η εξωτερική διάμετρος (D) των νανοσωλήνων είναι 10-15 nm και το μήκος τους (L) μεγαλύτερο των 10 μm . Τα μεγέθη αυτά παρέχουν έναν αρκετά μεγάλο αξονικό λόγο (*aspect ratio, L/D*) περίπου ίσο με 1000. Επίσης, αποτελούνται από 8-10 φλοιούς (ή τοιχώματα) και παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο CVD (*Chemical Vapor Deposition*).

Τα νανοσύνθετα iPP/f-CNT παρασκευάστηκαν με την τεχνική ανάμειξης των νανοσωλήνων στο τήγμα χαμηλού ιξώδους (*low viscous*) ισοτακτικού πολυπροπυλενίου (*isotactic polypropylene, iPP*). Το πολυπροπυλένιο ελήφθη από την εταιρία Aldrich Polymer Products (Melt Flow Index, MFI: 35 g/10 min (230 °C/2.16 kg, ASTM D 1238), M_n :50,000, M_w :190,000). Η ανάμειξη πραγματοποιήθηκε σε θάλαμο μηχανικής ανάμειξης (co-rotating, conical, twin-screw micro-extruder/compounder, ThermoHaake Minilab) στους 180 °C για περισσότερο από 30 min και ταχύτητα περιστροφής 200 rpm σε περιβάλλον N_2 . Στη συνέχεια παρήχθησαν επίπεδα δοκίμια πάχους 0,5 mm με τη βοήθεια θερμοπρέσας υπό πίεση 15 Mpa για 5 min αρχικά και στη συνέχεια υπό πίεση 30 Mpa για επιπλέον 5 min. Η θερμοκρασία παρέμενε σταθερή στους 170 °C. Με μείωση της θερμοκρασίας στους 40 °C ελήφθησαν τα τελικά δοκίμια, περιεκτικότητας μεταξύ 0.1 και 4 % κ.β. σε νανοσωλήνες άνθρακα.

Να σημειώσουμε σε αυτό το σημείο ότι και τα καθαρά δοκίμια που μελετήθηκαν, μορφοποιήθηκαν στις ίδιες διαστάσεις με τα νανοσύνθετα, με τη

βοήθεια της θερμοπρέσας. Το ένα δοκίμιο συμπίεστηκε σε χαμηλή θερμοκρασία (iPPcm, cold mixed), ενώ το δεύτερο σε υψηλή θερμοκρασία (iPPmm, melt mixed).

Η παρασκευή όλων των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε στο ΤΕΙ Κοζάνης στο εργαστήριο του κ. Ζουμπουρτικούδη από τον Χ. Πανδή και Ε. Λογκάκη.

Παρασκευή νανοσύνθετων iPP/μη τροποποιημένων MWCNT (iPP/CNT)

Για την παρασκευή των δοκιμίων ελήφθησαν από την εταιρία Hyperion Catalysis International (USA) προ-αναμειγμένοι κόκκοι πολυπροπυλενίου με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, περιεκτικότητας 20 % κ.β. (masterbatch). Το πολυπροπυλένιο του masterbatch έχει δείκτη ροής 11,8 g/10 min (MFI). Η πυκνότητα των νανοσωλήνων μετρήθηκε μέσω φασματοσκοπίας Raman και βρέθηκε περίπου ίση με 1,74 g/cm³.

Τα νανοσύνθετα iPP/CNT παρασκευάστηκαν με την τεχνική ανάμειξης στο τήγμα, αραιώνοντας το masterbatch προς χαμηλότερες περιεκτικότητες, χρησιμοποιώντας χαμηλού ιξώδους ισοτακτικό πολυπροπυλένιο (iPP). Το πολυπροπυλένιο ελήφθη από την εταιρία Aldrich Polymer Products (Melt Flow Index, MFI: 35 g/10 min (230 °C/2.16 kg, ASTM D 1238), M_n:50,000, M_w:190,000), ακριβώς το ίδιο με αυτό των παραπάνω δοκιμίων της εργασίας μας. Η ανάμειξη πραγματοποιήθηκε σε θάλαμο μηχανικής ανάμειξης (ThermoHaake Minilab) στους 180 °C για περισσότερο από 30 min και ταχύτητα περιστροφής 200 rpm σε περιβάλλον N₂.

Στη συνέχεια παρήχθησαν επίπεδα δοκίμια πάχους 0,5 mm με τη βοήθεια θερμοπρέσας υπό πίεση 15 Mpa για 5 min αρχικά και στη συνέχεια υπό πίεση 30 Mpa για επιπλέον 5 min. Η θερμοκρασία παρέμενε σταθερή στους 170 °C. Με μείωση της θερμοκρασίας στους 40 °C ελήφθησαν τα τελικά δοκίμια, περιεκτικότητας μεταξύ 0.3 και 5 % κ.β. σε νανοσωλήνες άνθρακα.

2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – Διάταξη SEM

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) είναι θεμελιώδους σημασίας για τη μελέτη μικροδομών. Η τεχνική αυτή σάρωσης προσδιορίζει μία ορισμένη φυσική ποσότητα με χωρική διακριτική ικανότητα, ως συνάρτηση της θέσης της επάνω στην επιφάνεια του υλικού, πράγμα που σημαίνει ότι προσδιορίζεται η χωρική κατανομή μιας ποσότητας.

Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-ύλης

Όταν τα ηλεκτρόνια μιας λεπτής δέσμης προσπίπτουν σε ένα υλικό, τότε αυτά υφίστανται λίγες ή πολλαπλές σκεδάσεις, μέχρι να μηδενιστεί η ταχύτητά τους. Οι σκεδάσεις αυτές διακρίνονται σε ελαστικές και ανελαστικές, σύμφωνες και ασύμφωνες. Στο σχήμα 2.1 φαίνονται τα πιθανά αποτελέσματα των αλληλεπιδράσεων ηλεκτρονίων-ύλης, που θα προσπαθήσουμε να αναφέρουμε και να περιγράψουμε παρακάτω [65].

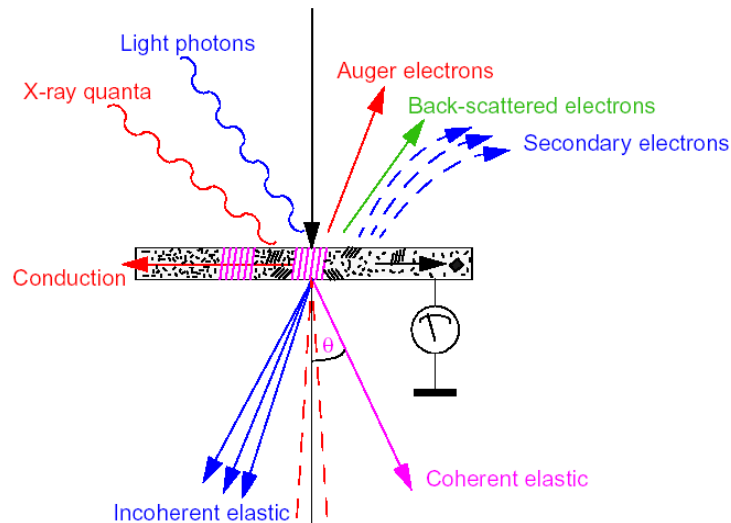
- Η πρώτη περίπτωση είναι κάποια ηλεκτρόνια της πρωτογενούς δέσμης να σκεδαστούν σε μεγάλες γωνίες από πυρήνες των ατόμων μέσα στο υλικό. (σκεδάση Rutherford). Καθώς η σκέδαση είναι ελαστική, προκαλείται μόνο μία αλλαγή στην κατεύθυνσή τους, ενώ η ενέργειά τους διατηρείται σταθερή.

Η δέσμη ηλεκτρονίων που προκύπτει με αυτό τον τρόπο ονομάζεται **οπισθοσκεδαζόμενη** (Back-scattered electrons).

Τα ηλεκτρόνια αυτά μας δίνουν την δυνατότητα να λάβουμε πληροφορία σχετικά με τον ατομικό αριθμό Z του υλικού, αφού όσο πιο βαρύς είναι ο πυρήνας, τόσο περισσότερα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια θα ανιχνευθούν. Συνεπώς μπορούν να μας δώσουν μία εικόνα της χημικής σύστασης του δείγματος.

- Η δεύτερη περίπτωση είναι κάποια πρωτογενή ηλεκτρόνια να ιονίσουν άτομα του υλικού, διεγείροντας ηλεκτρόνια εσωτερικών ή εξωτερικών στοιβάδων. Αν απομακρυνθεί ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας, τότε απελευθερώνεται ακτινοβολία χαμηλής ενέργειας, τα ελαφριά φωτόνια (light photons), που αντιστοιχεί στο ορατό φάσμα. Η απομάκρυνση ηλεκτρονίου εσωτερικής στοιβάδας προκαλεί είτε μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από εξωτερική στοιβάδα του ατόμου, έτσι ώστε να επέλθει ισορροπία, με παράλληλη εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που αντιστοιχεί στο φάσμα των ακτίνων X (X-ray quanta) είτε εκπομπή ενός ηλεκτρονίου Auger (Auger electrons).

Η πληροφορία που αντλούμε από την ανίχνευση των ακτίνων X έχει να κάνει με τη στοιβάδα που είναι διαθέσιμη να ιονιστεί, δεδομένο που μας δίνει την δυνατότητα να προσδιορίσουμε χημικά την σύσταση του υλικού, αφού η ενέργεια των ακτίνων X είναι χαρακτηριστική του είδους του ατόμου και της στοιβάδας. Αν το υλικό αποτελείται από πολλά στοιχεία, είναι δυνατή τόσο η χαρτογράφηση της κατανομής των στοιχείων από τα οποία αποτελείται, καθώς και ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης των στοιχείων αυτών.



Σχήμα 2.1: Πιθανά αποτελέσματα των αλληλεπιδράσεων ηλεκτρονίων-ύλης [66].

- Μία άλλου είδους πληροφορία που μπορούμε να λάβουμε μέσω της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με ένα υλικό προέρχεται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary electrons). Πρόκειται για ηλεκτρόνια που έχουν χαμηλή ενέργεια 1-10 eV και είναι είτε κάποια που διαφεύγουν από την πλευρά εισόδου της δέσμης είτε κάποια, τα οποία στο τέλος της τροχιάς τους φτάνουν στη επιφάνεια με ήδη πολύ χαμηλή ενέργεια είτε ηλεκτρόνια του δείγματος, στα οποία έχει μεταφερθεί μία μικρή ποσότητα ενέργειας, μέσω

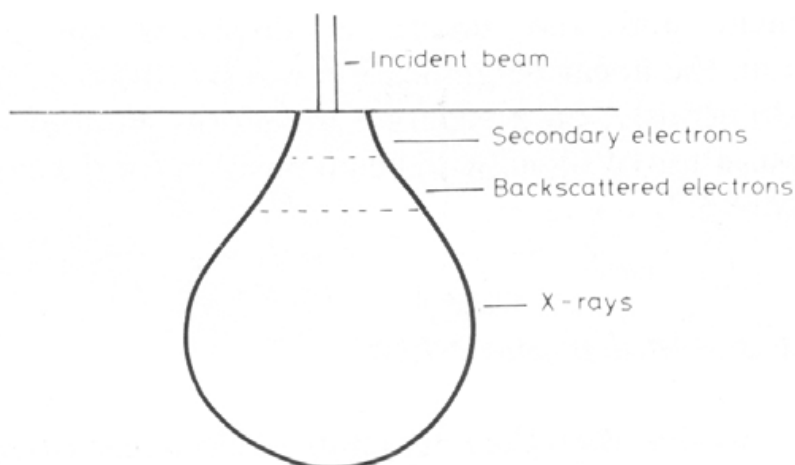
ενός μηχανισμού ανελαστικής σκέδασης πολύ κοντά στην επιφάνεια. Επειδή έχουν χαμηλή ενέργεια, είναι δυνατόν να διαφύγουν από το δείγμα, άρα και να ανιχνευθούν, μόνο βέβαια αν βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό του ειδώλου της επιφάνειας του δείγματος και, όπως θα δούμε, για τη λήψη της εικόνας της μορφολογίας της, λόγω του μικρού πάχους, από το οποίο προέρχονται. Μεγαλύτερος αριθμός ηλεκτρονίων ή οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε προεξοχές, ενώ οι σκοτεινές, σε εσοχές της επιφάνειας.

Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι τα παραπάνω τρία είδη αποτελεσμάτων της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων-ύλης που αναφέρθηκαν αφορούν την περιοχή πάνω από την επιφάνεια του υλικού, δηλαδή την ίδια περιοχή από την οποία προσπίπτει η αρχική δέσμη των πρωτογενών ηλεκτρονίων. Αυτού του είδους τα αποτελέσματα ανιχνεύουμε και μελετάμε με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, όταν η λεπτή δέσμη προσπιπτώντων ηλεκτρονίων σαρώνεται πάνω στην επιφάνεια.

Όγκος αλληλεπίδρασης

Όγκος αλληλεπίδρασης ονομάζεται ο όγκος, μέσα στον οποίο σκεδάζονται τα ηλεκτρόνια της δέσμης μέσα στο δείγμα. Αν και τα δευτερογενή φαινόμενα συμβαίνουν σε όλο αυτόν τον όγκο, μπορούμε να ανιχνεύσουμε την παραγόμενη ακτινοβολία τους, μόνο εάν αυτή διαφύγει από το δείγμα. Τα σήματα αυτά, λόγω της διαφορετικής απορρόφησής τους από το δείγμα, προέρχονται από διαφορετικό όγκο αυτού [67]. Στο σχήμα 2.2 φαίνεται ο όγκος αλληλεπίδρασης και οι περιοχές, από τις οποίες προέρχονται τα δευτερογενή, τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και οι ακτίνες X που ανιχνεύουμε με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. Χρησιμοποιώντας κατάλληλους ανιχνευτές είναι δυνατόν να πάρουμε εικόνες που να αντιστοιχούν στα φαινόμενα αυτά που προαναφέραμε.



Σχήμα 2.2: Ο όγκος αλληλεπίδρασης και οι περιοχές, από τις οποίες προέρχονται τα δευτερογενή, τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και οι ακτίνες X που ανιχνεύουμε με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, επειδή έχουν μικρή ενέργεια, απορροφώνται εύκολα και άρα προέρχονται μόνο από ένα σώμα κοντά στην επιφάνεια. Η ενέργεια που έχουν όταν εξέρχονται από το δείγμα είναι μικρότερη από 50 eV και εκτιμάται

ότι έρχονται από βάθος λίγων nm. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, λόγω της μεγαλύτερης ενέργειάς τους, προέρχονται από μεγαλύτερο όγκο, βάθους μερικών εκατοντάδων nm. Οι ακτίνες X έχουν πολύ μεγάλη ενέργεια και απορροφούνται λιγότερο, αφού δεν πρόκειται για ηλεκτρόνια, δηλαδή σωματίδια, αλλά είναι φωτόνια που αλληλεπιδρούν πολύ λιγότερο από την ύλη, με αποτέλεσμα να προέρχονται από ακόμη μεγαλύτερο όγκο και βάθος της τάξης των μm.

Διάταξη SEM – Συνθήκες μετρήσεων

Σε ένα κοινό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παράγεται μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων από το ηλεκτρονικό κανόνι, μέσω θερμιονικής εκπομπής ενός θερμαινόμενου νήματος, συνήθως από Βολφράμιο. Σε θάλαμο υψηλού κενού τα ηλεκτρόνια αυτά επιταχύνονται με επιβολή ηλεκτρικού πεδίου και με την βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών δημιουργείται μία παράλληλη δέσμη ταχέως κινουμένων ηλεκτρονίων που εστιάζεται τελικά σε ένα σημείο πάνω στο δείγμα. Η πρωτογενής αυτή δέσμη εισέρχεται στο δείγμα, σκεδάζεται και αλληλεπιδρά με αυτό με τρόπους που περιγράψαμε παραπάνω.

Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, το οποίο χρησιμοποιούμε για την μελέτη παχιών δειγμάτων, μας ενδιαφέρει το αποτέλεσμα της σκέδασης των ηλεκτρονίων για την περιοχή πάνω από το δείγμα και από αυτήν λαμβάνουμε την οποιαδήποτε πληροφορία.

Τα δείγματα που εξετάστηκαν είχαν διαστάσεις λίγων εκατοστών και σχήμα σχεδόν κυβικό, ενώ στην μία έδρα τους υπήρχε μία κοιλότητα. Αποτελούνταν από το κυρίως σώμα, την λεγόμενη *μήτρα*, η οποία είχε επικαλυφθεί από ένα λεπτό υμένιο χρυσού, με σκοπό να φορτίζεται η επιφάνεια του υλικού.

Όλη η διαδικασία πραγματοποιείται σε υψηλό κενό της τάξης των 10^{-6} Torr στη διάταξη SEM του Ερευνητικού Κέντρου “Δημόκριτος”. Η μέθοδος είναι μη καταστρεπτική, οπότε είναι εφικτή η μελέτη οποιουδήποτε δείγματος, πχ. κυκλωμάτων, χωρίς να επηρεαστεί η λειτουργικότητα τους. Μοναδικοί περιορισμοί είναι το μέγεθος του δείγματος, δηλαδή δεν μπορεί να είναι πολύ μεγάλο για πρακτικούς λόγους, και η απαίτηση να αντέχει στο κενό.

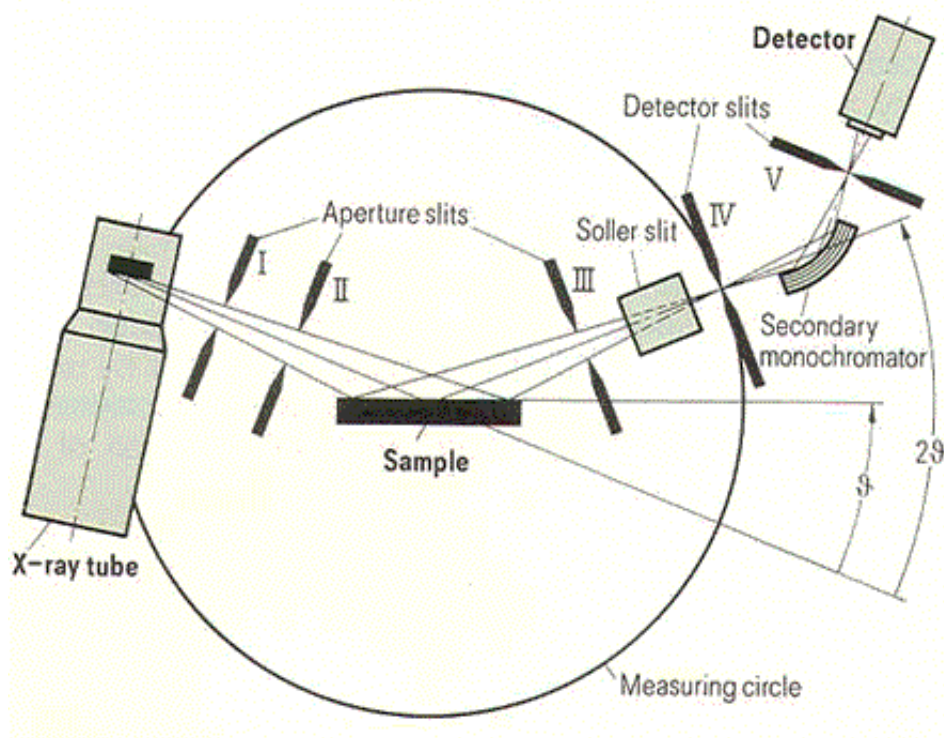
2.3 Περίθλαση ακτίνων X – Διάταξη XRD

Με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (*X-Ray Diffraction, XRD*) μελετώνται πειραματικά πολυκρυσταλλικά δείγματα χρησιμοποιώντας ακτίνες X. Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος της τάξης των 10^{-10} m και βρίσκουν ευρύτατη εφαρμογή στην έρευνα της κρυσταλλικής δομής των υλικών, καθώς το μήκος κύματός τους είναι συγκρίσιμο με τις ενδοατομικές αποστάσεις. Η μέθοδος που θα περιγράψουμε παρακάτω δίνει την πρώτη πληροφορία στην προσπάθεια χαρακτηρισμού ενός υλικού. Τα άμορφα υλικά δίνουν μία συνεχή καμπύλη, οπότε δεν είναι δυνατό να αντλήσουμε άλλη πληροφορία. Αντίθετα, η περιοδικότητα που χαρακτηρίζει τα πολυκρυσταλλικά υλικά, τα οποία λειτουργούν ως διαφράγματα περίθλασης των ακτίνων X, μας παρέχει κορυφές σε συγκεκριμένες γωνίες πρόσπτωσης της ακτινοβολίας. Ανατρέχοντας στο τέλος στη βάση δεδομένων, στην οποία περιέχονται οι κορυφές των υλικών που έχουν μελετηθεί και καταγραφεί, είμαστε σε θέση να ταυτοποιήσουμε το υπό μελέτη δείγμα μας μέσα σε λίγα λεπτά.

Διάταξη XRD

Για την μελέτη των δειγμάτων χρησιμοποιούμε το πλήρως αυτοματοποιημένο περιθλασίμετρο, τα κύρια μέρη του οποίου είναι η πηγή ακτίνων X, ο δειγματοφορέας και ο ανιχνευτής. Το περιθλασίμετρο της μεθόδου φαίνεται στο σχήμα 2.3. Η διάταξη περιλαμβάνει επίσης τρία φωτοκύτταρα που βοηθούν στη σάρωση της περιοχής γύρω από το δείγμα, για να εντοπίζουν κάθε στιγμή που βρίσκεται αυτό, σύστημα ψύξης με νερό για να απορροφά μέρος της θερμότητας που αναπτύσσεται, ενώ υπάρχουν και γωνιόμετρα που βρίσκονται σε αντικραδασμικό έδαφος, αφού η παραμικρή κίνηση προκαλεί σημαντικές αλλαγές στις γωνίες που είναι απαραίτητο να ορίζονται και να εντοπίζονται με μεγάλη ακρίβεια.

Η πηγή ακτίνων-X περιλαμβάνει ένα νήμα Βολφραμίου, στο οποίο όταν εφαρμόσουμε τάση, πετυχαίνουμε τη θερμοϊονική εκπομπή ηλεκτρονίων του. Με άλλη γεννήτρια υψηλής τάσης δημιουργούμε διαφορά δυναμικού, που κατευθύνει τα ηλεκτρόνια που παρήχθησαν στην κάθοδο προς το υλικό της ανόδου, όπου και προσκρούουν. Κατά την σύγκρουση, ένα μέρος της κινητικής ενέργειας μετατρέπεται σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, λόγω της επιβράδυνσης των ηλεκτρονίων [69]. Τα ηλεκτρόνια αυτά επίσης διεγείρουν και ιονίζουν τα άτομα του υλικού της ανόδου, αναγκάζουν δηλαδή ηλεκτρόνια εσωτερικών στοιβάδων να ελευθερωθούν, ενώ κατά την αποδιέγερση των ατόμων εκπέμπονται φωτόνια υψηλής ενέργειας, οι ακτίνες X. Η ακτινοβολία αυτή εκπέμπεται από την πηγή, κατευθύνεται προς το δείγμα και για κάποιες γωνίες περιθλάται από αυτό. Στη συνέχεια προσπίπτει στον ανιχνευτή, όπου καταγράφεται.



Σχήμα 2.3: Περιθλασίμετρο της μεθόδου XRD.

Αν η επιφάνεια του δείγματος σχηματίζει γωνία θ με τη διεύθυνση διάδοσης της αρχικής δέσμης, ο ανιχνευτής ή ένας μονοχρωμάτορας που οδηγεί τη δέσμη σε αυτόν, βρίσκεται πάνω σε κύκλο μέτρησης σε γωνία 2θ ως προς την αρχική δέσμη. Άρα, αν περιστρέφεται το δείγμα με γωνιακή ταχύτητα ω , ο ανιχνευτής περιστρέφεται

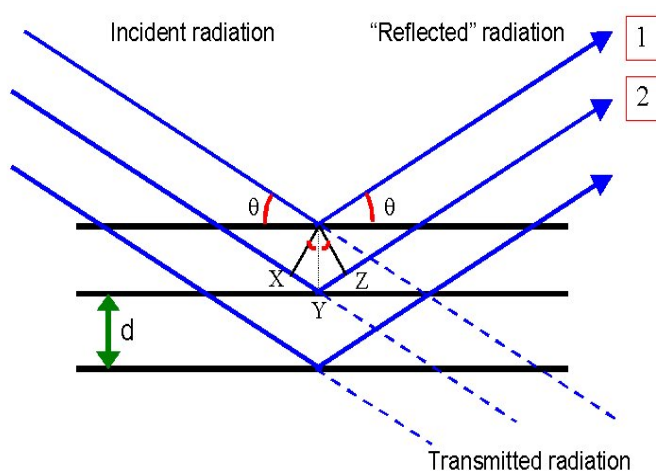
ταυτόχρονα με ταχύτητα 2ω . Η γωνία πρόσπτωσης, ως εκ τούτου, δεν μπορεί να γίνει 90° , διότι ο ανιχνευτής θα έπρεπε να καταγράψει σε γωνία 180° , πράγμα αδύνατο διότι τότε η δέσμη θα επιστρέψει στην πηγή. Πρακτικά το ανώτατο όριο για την γωνία 2θ είναι οι 160° , αφού όσο αυξάνεται η γωνία θ , μειώνονται οι εντάσεις, άρα δεν έχει νόημα να μετράμε σε γωνίες πρόσπτωσης κοντά στις 90° .

Από την παραπάνω περιγραφή είναι κατανοητό ότι η πηγή με τον ανιχνευτή βρίσκονται πάντα σε σχέση αντικειμένου-ειδώλου. Σαν κάτοπτρο λειτουργεί κάθε οικογένεια των κρυσταλλογραφικών επιπέδων του πολυκρυσταλλικού υλικού, ανάλογα με τη γωνία που προσπίπτει κάθε φορά η ακτινοβολία. Τα επίπεδα αυτά είναι πάντα παράλληλα μεταξύ τους και ισαπέχουν απόσταση d . Σύμφωνα με τον **νόμο του Bragg**, για συγκεκριμένο μήκος κύματος, κάθε οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων και κάθε γωνία θα συνδέονται με την σχέση:

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (2.1)$$

για συγκεκριμένο μήκος κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4.

Το αποτέλεσμα της περίθλασης των ακτίνων X μέσα από το πολυκρυσταλλικό δείγμα είναι η λήψη ενός διαγράμματος περίθλασης, το οποίο έχει τη μορφή διαδοχικών κορυφών συναρτήσεως της γωνίας θ . Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στον τυχαίο προσανατολισμό του μεγάλου αριθμού των μικροκρυσταλλιτών μέσα στο δείγμα. Η ένταση που μετράμε σε μία γωνία είναι το αποτέλεσμα της συμβολής πολλών κρυσταλλιτών που έχουν τα αντίστοιχα κρυσταλλογραφικά επίπεδα στην ίδια γωνία. Η απαίτηση αυτή εξασφαλίζει υψηλή ένταση για κάθε γωνία ανάκλασης.



Σχήμα 2.4: Σχηματική απεικόνιση του νόμου του Bragg. Κάθε οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων και κάθε γωνία θα συνδέονται με την σχέση $2d\sin\theta = \lambda$, για συγκεκριμένο μήκος κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Διαδικασία – Συνθήκες μετρήσεων

Όλες οι μετρήσεις που αφορούν την περίθλαση ακτίνων X πραγματοποιήθηκαν σε εργαστήριο του Ερευνητικού Κέντρου "Δημόκριτος", στην Αθήνα, με τη βοήθεια της Μ. Γκιόκα. Ξεκινώντας τη διαδικασία για την πραγματοποίηση του πειράματος είναι σημαντική η κατάλληλη προετοιμασία του δείγματος, προκειμένου αυτό να τοποθετηθεί στη διάταξη και να μελετηθεί. Είναι απαραίτητο το δείγμα μας να έχει

μετατραπεί σε μορφή σκόνης. Η μετατροπή αυτή αποτελεί άλλοτε μία εύκολη (π.χ. με ένα γουδί) και άλλοτε μία πιο επίπονη διαδικασία, ανάλογα με το είδος του υλικού και το μέγεθός τους καθορίζεται από τις ιδιότητες που θέλουμε να μελετήσουμε. Με τον τρόπο αυτό, οι μικροκρύσταλλοι κατανέμονται τυχαία, με αποτέλεσμα κάθε κατεύθυνση, δηλαδή κάθε γωνία να ικανοποιεί τον νόμο του Bragg, οπότε θα λάβουμε πληροφορία για όλες τις οικογένειες επιπέδων του πολυκρυσταλλικού υλικού που μελετάμε. Έχει αποδειχθεί ότι το ιδανικό μέγεθος των κόκκων στην περίπτωση μας είναι διαμέτρου 5 μm και χρησιμοποιούμε περίπου 20 εκατομμύρια από αυτούς. Επιπλέον, σημαντικό είναι να φροντίζουμε το δείγμα μας να είναι καθαρό από προσμείξεις, γεγονός που προσπαθούμε να εξασφαλίσουμε καθαρίζοντας πάντα τα “εργαλεία” με τα οποία το φέρνουμε σε επαφή.

Τοποθετούμε λοιπόν το δείγμα σε έναν πλαστικό κυκλικό δειγματοφορέα και το απλώνουμε με μία ειδική σπάτουλα, προσπαθώντας να πετύχουμε μία όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη κατανομή του. Στη συνέχεια το τρίβουμε και το πιέζουμε ελάχιστα με γυαλί σαγρέ επιφάνειας, διώχνοντας την σκόνη που έχει απομείνει γύρω από το χείλος του, ώστε ο χώρος του δειγματοφορέα να είναι γεμάτος από υλικό, αλλά το χείλος του καθαρό. Αμέσως μετά το δείγμα είναι έτοιμο να τοποθετηθεί στη βάση πολλαπλών θέσεων μέσα στο μηχάνημα. Η συγκεκριμένη βάση επιτρέπει τη μελέτη περισσότερων του ενός δειγμάτων, έχει περίπου 25 θέσεις, οπότε διευκολύνει τη μέθοδο κάνοντάς την πιο σύντομη, στην περίπτωση που επιθυμούμε να χαρακτηρίσουμε περισσότερα υλικά. Επίσης, η τοποθέτηση του δειγματοφορέα πάνω στην βάση πρέπει να γίνεται προσεκτικά, έχοντας σαν σημείο αναφοράς το χείλος του, διότι μικρές μόλις αποκλίσεις μετατοπίζουν τις τελικές κορυφές δεξιά ή αριστερά από την πραγματική τους θέση.

Αφού στην συνέχεια θωρακίσουμε τον χώρο του πειράματος, δεδομένου ότι οι ακτίνες X είναι ιοντίζουσες ακτινοβολίες εξαιρετικά επιβλαβείς, ορίζουμε μέσω υπολογιστή τα δεδομένα μας. Αρχικά κάνουμε reset, έτσι ώστε το κέντρο της προσπίπτουσας δέσμης, του δειγματοφορέα και του ανιχνευτή να ορίζουν μία ευθεία. Σε όλη την διάρκεια της μέτρησης τα τρία αυτά σημεία ορίζουν το ίδιο επίπεδο. Αμέσως μετά δίνουμε τις κατάλληλες εντολές, σχετικά με το εύρος των γωνιών θ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, άρα και των γωνιών 2θ που σαρώνονται από τον ανιχνευτή. Στο συγκεκριμένο πείραμα ορίζουμε να έχουμε ανίχνευση για γωνίες 2θ από 20° έως 90° με βήμα $0,04^\circ/\text{sec}$. Η διαδικασία αναμένουμε λοιπόν να διαρκέσει μισή ώρα περίπου για ένα δείγμα. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που δημιουργεί η πηγή και που προσπίπτει στα δείγματα είναι $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$.

Όταν ολοκληρωθεί η μέτρηση λαμβάνουμε μία καμπύλη της σχετικής έντασης της ακτινοβολίας που έχει λάβει ο ανιχνευτής σαν συνάρτηση της γωνίας 2θ . Η μορφή της καμπύλης, όταν πρόκειται για πολυκρυσταλλικά υλικά, είναι κορυφές γύρω από συγκεκριμένες γωνίες. Κάθε σειρά κορυφών είναι χαρακτηριστική για την κρυσταλλική δομή των υλικών. Σαν πρώτο βήμα αφαιρούμε το θόρυβο (background), ο οποίος είναι αναπόφευκτο να συνοδεύει κάθε μέτρηση. Στη συνέχεια, ανατρέχοντας σε μία βάση δεδομένων, θα πρέπει να συγκρίνουμε τις πειραματικές τιμές με τις αντίστοιχες θεωρητικές. Στην βάση δεδομένων είναι καταγεγραμμένες οι κορυφές των υλικών που έχουν μελετηθεί, αλλά και για κάθε νέα ένωση που συντίθεται υπάρχουν προγράμματα που μπορούν να προβλέπουν την δομή της θεωρητικά. Το πρόγραμμα ακολουθεί μία διαδικασία που εξετάζει τις αποκλίσεις θεωρητικών και πειραματικών δεδομένων και όταν η απόκλιση μηδενιστεί, αναγνωρίζει το αντίστοιχο στοιχείο ή την αντίστοιχη ένωση, παρέχοντάς μας τις χημικές πληροφορίες που αναζητούμε για το υλικό μας. Η διαδικασία που περιγράψαμε είναι αρκετά σύντομη, δεδομένου ότι σε λίγο χρόνο είμαστε σε θέση να

έχουμε τις πρώτες πληροφορίες που θέλουμε για την ταυτοποίηση ενός ή περισσότερων υλικών άγνωστης σύστασης.

2.4 Δυναμική θερμομηχανική ανάλυση

Στη δυναμική θερμο-μηχανική ανάλυση (*Dynamic Thermomechanical Analysis, DMA*) μετράται η τάση και η παραμόρφωση ενός δοκιμίου, όταν εφαρμόζεται μία περιοδικά μεταβαλλόμενη μηχανική φόρτιση [69]. Η μέτρηση πραγματοποιείται πολλές φορές, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αν η μεταβολή της τάσης με τον χρόνο είναι ημιτονοειδής:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t, \quad (2.2)$$

όπου σ_0 είναι το πλάτος της και ω η κυκλική συχνότητα, η παραμόρφωση $\varepsilon(t)$ καθυστερεί της τάσης κατά γωνία δ ως εξής:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta), \quad (2.3)$$

όπου ε_0 είναι το πλάτος της.

Στα πειράματα εφελκυσμού-θλίψης, η τάση και η παραμόρφωση συνδέονται μεταξύ τους με την σχέση:

$$\sigma(t) = |E^*(\omega)| \varepsilon(t), \quad (2.4)$$

όπου $E^*(\omega)$ είναι το μιγαδικό δυναμικό μέτρο ελαστικότητας, το οποίο μπορεί να γραφεί ως:

$$E^* = E'(\omega) + iE''(\omega), \quad (2.5)$$

όπου $E'(\omega)$ το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (*storage modulus*) και $E''(\omega)$ το δυναμικό μέτρο απωλειών (*loss modulus*). Το E' εκφράζει την ενέργεια παραμόρφωσης που μπορεί να ανακτηθεί και αποτελεί ένα μέτρο της δυσκαμψίας του υλικού, ενώ το E'' συνδέεται με την απορρόφηση ενέργειας και την μετατροπή της σε θερμότητα. Συχνά, στα πειράματα που ακολουθείται η μέθοδος DMA, παρίσταται με την θερμοκρασία η ποσότητα $\tan \delta$ που ορίζεται ως ο λόγος του μέτρου απωλειών προς το μέτρο αποθήκευσης, δηλαδή:

$$\tan \delta = E''/E' \quad (2.6)$$

Το μέγεθος αυτό είναι γνωστό και ως συντελεστής απωλειών (*loss factor*) και αποτελεί ένα μέρος της απόσβεσης. Ενεργειακά, ορίζεται ως ο λόγος της ενέργειας που χάνεται ως θερμότητα προς την μέγιστη ενέργεια που αποθηκεύεται κατά την διάρκεια μίας περιόδου της ταλάντωσης.

Στην τεχνική DMA μπορούν να εφαρμοστούν διάφοροι τρόποι φορτίσεως (θλίψη, εφελκυσμός, διάτμηση, κάμψη, κ.α.). Σε όλες τις περιπτώσεις η διέγερση είναι αρμονική συνάρτηση του χρόνου και μετράται η απόκριση συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου ή της συχνότητας. Έτσι, μπορούμε είτε να διατηρούμε

σταθερή τη συχνότητα και να μεταβάλλουμε με σταθερό ρυθμό τη θερμοκρασία είτε να διατηρούμε σταθερή τη θερμοκρασία και να μεταβάλλουμε τη συχνότητα της ταλάντωσης. Ένα σημαντικό στοιχείο που προκύπτει είναι η εκτίμηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g), καθώς στην θερμοκρασιακή αυτή περιοχή η ικανότητα αποθήκευσης μειώνεται απότομα αυξανόμενης της θερμοκρασίας, ενώ οι απώλειες μεγιστοποιούνται. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι εμφανίζεται ένα «σκαλοπάτι» προς τα κάτω στο μέτρο αποθήκευσης συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή της T_g . Όταν $T < T_g$, το υλικό αποθηκεύει ενέργεια και οι απώλειες μειώνονται. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι ο συντελεστής απωλειών εμφανίζει μέγιστο στην περιοχή της T_g .

Διάταξη DMA – Συνθήκες μετρήσεων

Οι πειραματικές μετρήσεις δυναμικής μηχανικής ανάλυσης πραγματοποιούνται με επιβολή ενός σημειακού φορτίου σε δοκίμια κατάλληλων διαστάσεων. Τα δοκίμια τοποθετούνται σε περιβάλλον ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας, ώστε να μελετάται η απόκρισή τους σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Το φορτίο ασκείται στο μέσο των δοκιμίων, εξαναγκάζοντάς τα σε κάμψη τριών σημείων. Η εξάσκηση του φορτίου γίνεται μέσω μεταλλικής ράβδου, η οποία τίθεται σε κίνηση από μοτέρ. Ένας αισθητήρας παρεμβάλλεται μεταξύ του μοτέρ και της ράβδου, ώστε να καταγράφονται η συχνότητα, το πλάτος της δόνησης και η θερμοκρασία. Ο αισθητήρας αυτός δέχεται και ανάδραση από το μοτέρ, ώστε να διατηρούνται σταθερά το αρχικό πλάτος και η προεπιλεγμένη συχνότητα δόνησης. Η επιπλέον δύναμη που απαιτείται για να συμβεί αυτό, παρέχει πληροφορία για τον υπολογισμό του μέτρου απωλειών. Όλη η θερμομηχανική διάταξη είναι αυτοματοποιημένηως προς τις επιθυμητές παραμέτρους (συχνότητα/περίοδος φόρτισης, μέγιστο πλάτος τάσης, θερμοκρασία).

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις είναι η Perkin-Elmer DMA 7e του Εργαστηρίου Πολυμερών του Τομέα Μηχανικής του ΕΜΠ, με τη βοήθεια της κ. Κοντού. Είναι συνδεδεμένη με μονάδα ελέγχου λήψης δεδομένων και με Η/Υ, εφοδιασμένο με ειδικό λογισμικό ανάλυσης των πειραματικών μετρήσεων. Οι χαμηλές θερμοκρασίες πετυχαίνονται μέσω ψύξης με υγρό άζωτο.

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ορθογωνικής διατομής μέσω διαστάσεων $2 \times 4 \text{ mm}^2$ και μήκους 20 mm. Η εφαρμοζόμενη συχνότητα ήταν 1 Hz, ενώ το θερμοκρασιακό εύρος ήταν από $-110 \text{ }^\circ\text{C}$ έως $125 \text{ }^\circ\text{C}$. Τελικά, λαμβάνουμε αποτελέσματα για τις τιμές E' , E'' και $\tan \delta$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

2.5 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης – Διάταξη DSC

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*) επιτρέπει τη μελέτη των θερμικών μεταβάσεων των πολυμερών, μέσω της μέτρησης της πρόσθετης ενέργειας που απαιτείται, ώστε η θερμοκρασία του υπό μελέτη δοκιμίου να παραμένει ίση με αυτή ενός υλικού αναφοράς, καθώς τα δύο δοκίμια είτε θερμαίνονται ή ψύχονται με σταθερό ρυθμό είτε διατηρούνται σε σταθερή θερμοκρασία.

Οι πειραματικές διατάξεις DSC διακρίνονται σε δύο τύπους, υπάρχουν διατάξεις ροής θερμότητας (heat flux) και αντιστάθμισης ισχύος (power compensation) [70]. Στην πρώτη περίπτωση το εξεταζόμενο δοκίμιο και το δοκίμιο

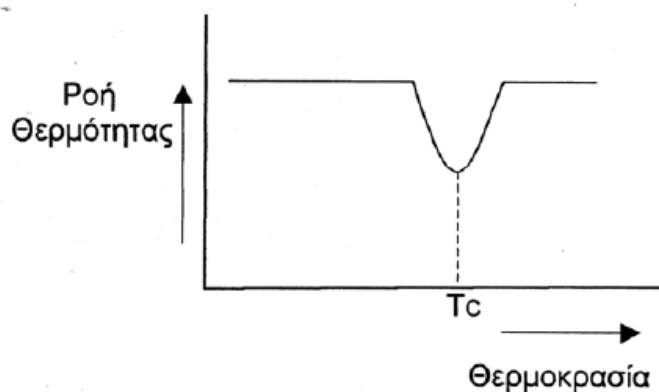
αναφοράς βρίσκονται σε κοινό φούρνο. Η καλή θερμική επαφή μεταξύ αυτών εξασφαλίζεται μέσω ενός κοινού μεταλλικού δίσκου. Οι μεταβολές στην ενθαλπία και στην ειδική θερμότητα του δείγματος προκαλούν μία διαφορά θερμοκρασίας (ΔT) σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Η διαφορά αυτή μετράται και, στη συνέχεια, για δεδομένη θερμική αντίσταση, συνδέεται με τη ροή θερμότητας στο σύστημα. Στις διατάξεις αντιστάθμισης ισχύος τα δύο δοκίμια τοποθετούνται σε ξεχωριστούς φούρνους και επιδιώκεται η διατήρηση αυτών σε μία κοινή θερμοκρασία, αυξάνοντας ή μειώνοντας κατάλληλα την ισχύ που παρέχεται σε κάθε κυψελίδα. Η διαφορά στην παρεχόμενη ισχύ, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δοκιμίου, αντιστοιχεί στην ποσότητα θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται κατά την διεργασία που μελετάται. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε διάταξη της δεύτερης μεθόδου.

Οι διεργασίες που καταγράφονται σε ένα διάγραμμα ροής είναι η τήξη, η κρυστάλλωση και η υαλώδης μετάβαση. Οι δύο πρώτες διεργασίες, που αποτελούν μεταβάσεις πρώτης τάξης, αποτυπώνονται στα θερμογράμματα σαν ενδόθερμες και εξώθερμες κορυφές, αντίστοιχα. Η υαλώδης μετάβαση, που έχει θερμικά χαρακτηριστικά αλλαγής φάσης δεύτερας τάξης με κινητικό χαρακτήρα, αποτυπώνεται με ένα βήμα (ή «σκαλοπάτι») στο θερμογράμμα που λαμβάνεται κατά την θέρμανση του υλικού.

Ανάλυση κορυφών τήξης και κρυστάλλωσης

Η τήξη και η κρυστάλλωση εμφανίζεται στα κρυσταλλικά ή ημικρυσταλλικά πολυμερή. Αν ένα τέτοιου είδους υλικό θερμανθεί αρκετά, θα φτάσουν σε μία θερμοκρασία, στην οποία θα έχει αποκτήσει αρκετή ενέργεια, ώστε να ανασυνταχθεί και από άμορφο να μετατραπεί σε (ημι)κρυσταλλικό. Η κρυστάλλωση είναι μία εξώθερμη διεργασία. Εφόσον το δείγμα παράγει θερμότητα καθώς κρυσταλλώνεται, στη φάση αυτή απαιτείται λιγότερη ροή θερμότητας για να διατηρηθεί σταθερός ο ρυθμός θέρμανσης. Το διάγραμμα DSC θα παρουσιάζει την μορφή του σχήματος 2.5.

Η εμφανιζόμενη κοιλότητα στο διάγραμμα αποτελεί μία αντεστραμμένη κορυφή και παρέχει σημαντικές πληροφορίες [71]. Η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο κατώτατο σημείο της κοιλότητας θεωρείται συνήθως ως η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c του πολυμερούς. Το εμβαδόν της κοιλότητας είναι ανάλογο της λανθάνουσας θερμότητας κρυστάλλωσης του πολυμερούς και ίσο με την μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH_c) κατά την κρυστάλλωση.



Σχήμα 2.5: Σχηματική απεικόνιση της κρυστάλλωσης ενός πολυμερούς, όπως εμφανίζεται σε ένα θερμογράμμα DSC [71].

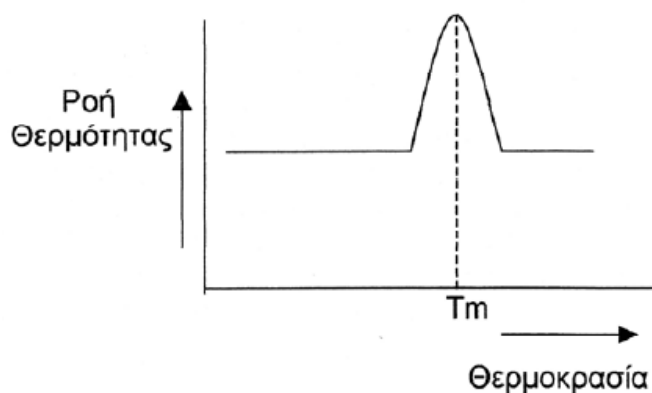
Εάν συνεχιστεί η θέρμανση του πολυμερούς πέραν της κρυστάλλωσης, θα προκύψει ακόμα μία θερμική μετάπτωση, η τήξη των κρυστάλλων του πολυμερούς. Δεδομένου ότι η τήξη συμπεριλαμβάνεται στις μεταπτώσεις πρώτης τάξης, η θερμοκρασία δεν θα αυξηθεί πριν τακεί και ο τελευταίος κρύσταλλος. Η τήξη είναι ενδόθερμη διαδικασία, επομένως το πολυμερές θα απορροφήσει πολύ περισσότερη θερμότητα από αυτή του δείγματος αναφοράς, προκειμένου να διατηρηθεί σταθερός ρυθμός θέρμανσης και για τα δύο υλικά. Αυτή η διαφορά στη ροή θερμότητας εμφανίζεται στο διάγραμμα DSC σαν μία κορυφή, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.6.

Η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο ανώτατο σημείο της κορυφής αυτής λαμβάνεται ως η θερμοκρασία τήξης T_m του πολυμερούς. Η λανθάνουσα θερμότητα τήξης, και άρα η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH_m) κατά την τήξη, μπορεί να υπολογιστεί μετρώντας το εμβαδόν της κορυφής. Στην συνέχεια είναι δυνατόν, ακολουθώντας μία διαδικασία, να προσδιοριστεί το ποσοστό του άμορφου και του κρυσταλλικού του μέρους. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας υπολογίζεται τελικά από την σχέση:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \times 100 \quad (2.7)$$

όπου ΔH_0 είναι η μεταβολή που αντιστοιχεί σε ένα 100 % κρυσταλλικό πολυμερές.

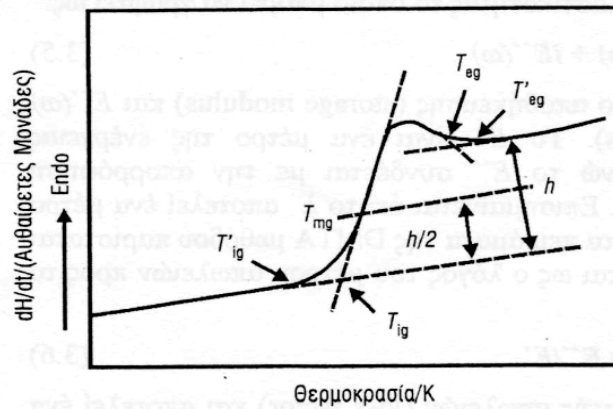
Επισημαίνεται ότι όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά μεγέθη, ιδιαίτερα οι θερμοκρασίες που σχετίζονται με την κρυστάλλωση, καθώς και οι μεταβολές της ενθαλπίας, επηρεάζονται σημαντικά από την θερμική προΐστορία του δοκιμίου.



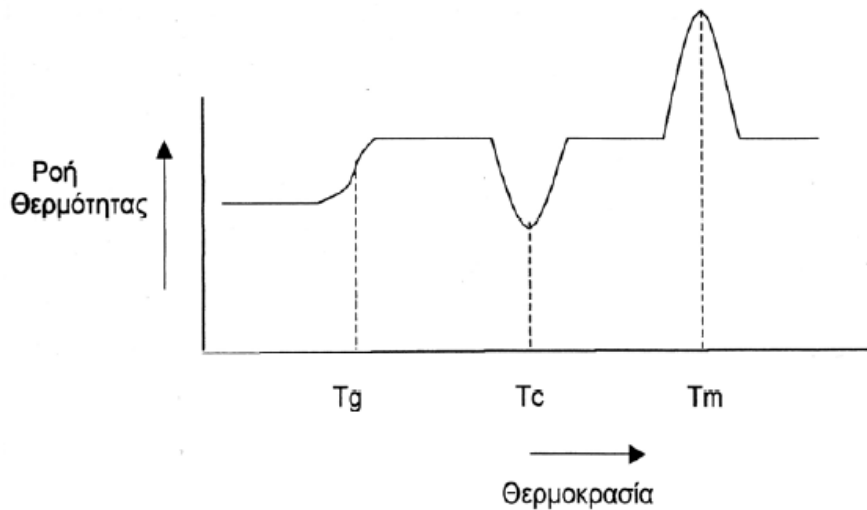
Σχήμα 2.6: Σχηματική απεικόνιση της κρυστάλλωσης ενός πολυμερούς, όπως εμφανίζεται σε ένα θερμογράμμα DSC [71].

Ανάλυση υαλώδους μεταπτώσεως

Η υαλώδης μετάπτωση εμφανίζεται στα άμορφα πολυμερή ή στις άμορφες περιοχές των μερικώς κρυσταλλικών πολυμερών, όταν μία ιξώδης ή ελαστική κατάσταση του πολυμερούς μετασχηματίζεται σε μία σκληρή, εύθραυστη κατάσταση που συμπεριφέρεται σαν γυαλί [70]. Στο σχήμα 2.7 παρουσιάζεται ένα τυπικό θερμογράμμα DSC στην περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης, όπου παρατηρείται μία αύξηση της θερμοχωρητικότητας ή της ροής της παρεχόμενης θερμότητας του δείγματος, με την μορφή ενός «σκαλοπατιού», κατά την διαδικασία της θέρμανσης, η οποία οφείλεται στην αύξηση της μοριακής κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων.



Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση της καμπύλης υαλώδους μετάπτωσης ενός πολυμερούς, όπως εμφανίζεται σε ένα θερμόγραμμα DSC [70].



Σχήμα 2.8: Σχηματική αναπαράσταση της καμπύλης που λαμβάνουμε από μία διάταξη DSC, για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές.

Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g), σύμφωνα με την πιο διαδεδομένη μέθοδο, επιτυγχάνεται φέροντας αρχικά μία εφαπτόμενη στο σημείο καμψής του «σκαλοπατιού». Στη συνέχεια, οι θερμοκρασίες έναρξης T_{ig} (ή $T_{g,onset}$) και περάτωσης T_{eg} (ή $T_{g,end}$) ορίζονται αντίστοιχα από την τομή των προεκτάσεων των εφαπτόμενων πριν και μετά την υαλώδη μετάβαση, με την προέκταση της εφαπτομένης στο σημείο καμψής. Η μεταβολή στη θερμοχωρητικότητα κατά την υαλώδη μετάβαση (ΔC_p) ορίζεται τότε ως η διαφορά των θερμοχωρητικοτήτων στις δύο αυτές θερμοκρασίες. Υπενθυμίζεται ότι, σε ισοβαρείς μεταβολές, η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH ισούται με το απορροφούμενο ή το εκλυόμενο ποσό θερμότητας Q , οπότε $dH/dt = dQ/dt = \Delta C_p$. Τέλος, η T_g λαμβάνεται ως η θερμοκρασία, στην οποία η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας γίνεται ίση με την μισή της συνολικής. Σημειώνεται ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης κάποιες φορές είναι δύσκολο να προσδιοριστεί με ακρίβεια, κυρίως στα πολυμερή, τα οποία παρουσιάζουν μεγάλα ποσοστά κρυσταλλικότητας.

Από την ένωση των διαγραμμάτων που παρατέθηκαν για την μέθοδο DSC προκύπτει η τελική συνολική καμπύλη για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές, που έχει την μορφή του σχήματος 2.8. Εάν το πολυμερές είναι άμορφο και όχι κρυσταλλικό, το διάγραμμα περιλαμβάνει μόνο το πρώτο βήμα της καμπύλης αυτής.

Διάταξη DSC – Συνθήκες μετρήσεων

Όλες οι μετρήσεις της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ του ΕΜΠ, χρησιμοποιώντας μία συσκευή Pyris 6 (Perkin-Elmer). Περιέχει αισθητήρες θερμοκρασίας Χρωμίου-Νικελίου (Cr-10 %, Ni-90 %) και έχει ακρίβεια καλύτερη από $\pm 2\%$. Λειτουργεί σε περιοχές θερμοκρασιών από -150 έως 450 °C με ακρίβεια $\pm 0,2\%$ και η μέγιστη θερμική ισχύς που μπορεί να παρέχει είναι $\pm 250mW$. Οι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης βρίσκονται στην περιοχή $0,2 - 100$ °C και για την ψύξη των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε υγρό άζωτο.

Το βάρος του εκάστοτε δοκιμίου ήταν 3-10 mg, με τα υλικά να κλείνονται πρώτα σε κυνελίδες αλουμινίου, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται καλή θερμική επαφή με την συσκευή μέτρησης. Τα θερμογράμματα, που θα παρατεθούν στο αντίστοιχο κεφάλαιο, αντιστοιχούν στην δεύτερη σάρωση, ενώ σε όλα τα αποτελέσματα έχει γίνει κανονικοποίηση ως προς τη μάζα του δοκιμίου. Η πρώτη σάρωση είχε ως σκοπό την εξάλειψη της θερμικής ιστορίας των δοκιμίων. Το θερμοκρασιακό εύρος των μετρήσεων ήταν για όλα τα δείγματα -70 έως 180 °C. Τόσο η διαδικασία της θέρμανσης όσο και της τήξης πραγματοποιήθηκαν με ρυθμό 10 K/min.

2.6 Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου

Στη διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (*Dielectric Relaxation Spectroscopy, DRS*) το δείγμα αρχικά τοποθετείται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια, ώστε να σχηματιστεί ένας πυκνωτής. Στην συνέχεια εφαρμόζεται εναλλασσόμενη τάση ως διέγερση και, μετρώντας την μιγαδική χωρητικότητα $C^*(\omega)$ με γέφυρα ή αναλυτή απόκρισης συχνότητας, υπολογίζεται η σύνθετη αντίσταση του κυκλώματος $Z^*(\omega)$ σύμφωνα με τη σχέση [72]:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)}, \quad (2.8)$$

όπου ω είναι η κυκλική συχνότητα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά του υλικού $\varepsilon^*(\omega)$ υπολογίζεται τότε ως εξής:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \frac{C^*}{C_0}, \quad (2.9)$$

όπου C_0 είναι η χωρητικότητα του κενού πυκνωτή. Το πραγματικό μέρος σ' της σύνθετης αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας προκύπτει από την σχέση:

$$\sigma'(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon''(\omega), \quad (2.10)$$

όπου ε_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$).

Διάταξη DRS – Συνθήκες μετρήσεων

Οι μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ του ΕΜΠ. Η πειραματική διάταξη του αναλυτή απόκρισης συχνότητας αποτελείται από την μονάδα του αναλυτή απόκρισης συχνότητας, *Alpha analyzer*, με εύρος μετρήσεων σύνθετης αντίστασης από 10 mW έως 100 MW, ενώ οι απώλειες μετρώνται με διακριτική ικανότητα $\tan \delta < 10^4$. Επίσης, η διάταξη περιλάμβανε την κυψελίδα μέτρησης και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η κυψελίδα μέτρησης είναι συνδεδεμένη με *dewar*, το οποίο περιέχει υγρό άζωτο, επιτρέποντας έτσι τη λήψη φασμάτων στο θερμοκρασιακό εύρος -150 με 150 °C. Επίσης, η κυψελίδα είναι με τέτοιο τρόπο κατασκευασμένη, ώστε να ασκείται συνεχής μηχανική πίεση στους οπλισμούς του πυκνωτή που περιέχει το δείγμα, προκειμένου να διασφαλιστεί καλή ηλεκτρική επαφή. Ένας Η/Υ που είναι συνδεδεμένος με τον αναλυτή, με κατάλληλο λογισμικό, εκτελεί και ελέγχει τη διαδικασία μέτρησης και αποθηκεύει τα αποτελέσματα.

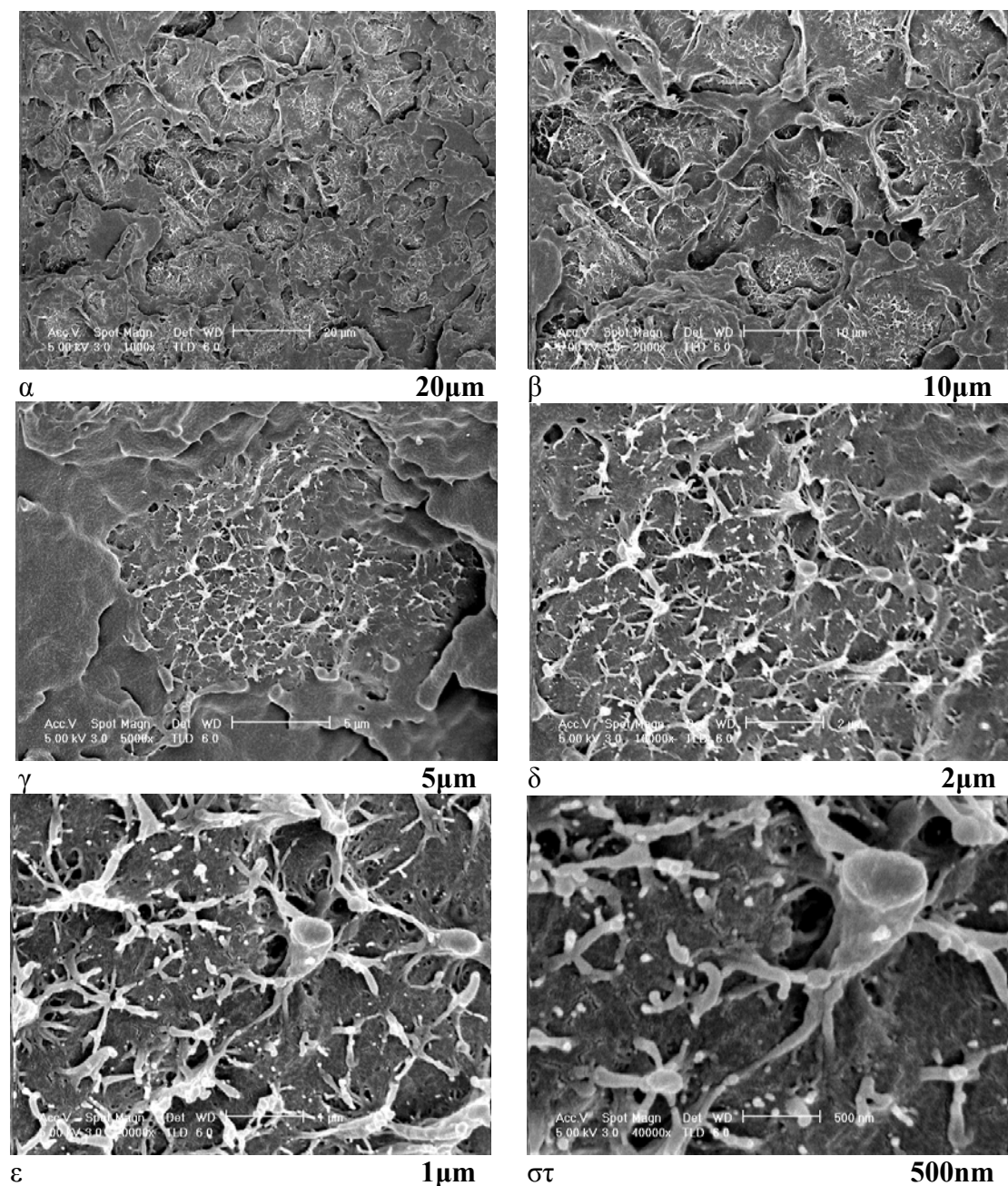
Το εκάστοτε δοκίμιο τοποθετήθηκε μεταξύ δύο κυκλικών ορειχάλκινων ηλεκτροδίων διαμέτρου 22 mm στην κυψελίδα των μετρήσεων, η οποία συνδέεται μέσω καλωδίων BNC με τον αναλυτή. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Η διάταξη αυτή παρέχει την δυνατότητα μετρήσεων μεγάλης ακρίβειας των ηλεκτρικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων, στην περιοχή συχνοτήτων από 10^{-2} έως 10^6 Hz.

Προκειμένου να διασφαλιστεί ακόμα καλύτερη επαφή των δοκιμίων με τους οπλισμούς του πυκνωτή, πραγματοποιήθηκε εξάχνωση σε αυτά ηλεκτροδίων χρυσού κυκλικού σχήματος, με την τεχνική του ατομικού θρυμματισμού (*sputtering*). Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ του ΕΜΠ.

3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ

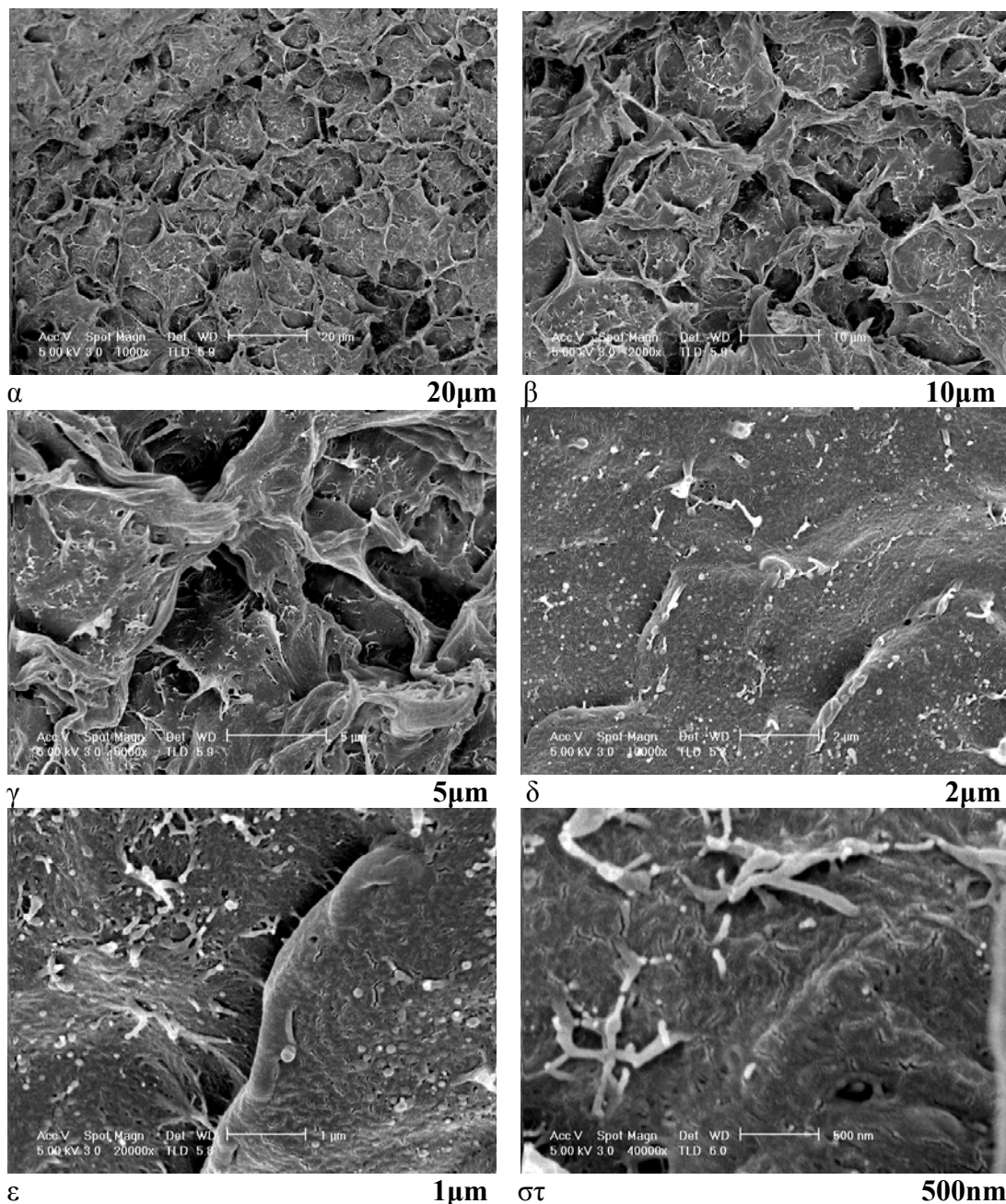
3.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός



Σχήμα 3.1: Εικόνες SEM του νανοςύνθετου iPP/0.1f-CNT, για έξι διαφορετικές μεγεθύνσεις, οι οποίες αναγράφονται σε κάθε εικόνα.

Στα σχήματα 3.1, 3.2 και 3.3 παρουσιάζονται αποτελέσματα SEM για τα νανοςύνθετα iPP/0.1f-CNT, iPP/1f-CNT και iPP/4f-CNT, αντίστοιχα. Τα επίπεδα μεγέθυνσης ποικίλουν από 1000X έως 40000X, ούτως ώστε να πετύχουμε μία όσο

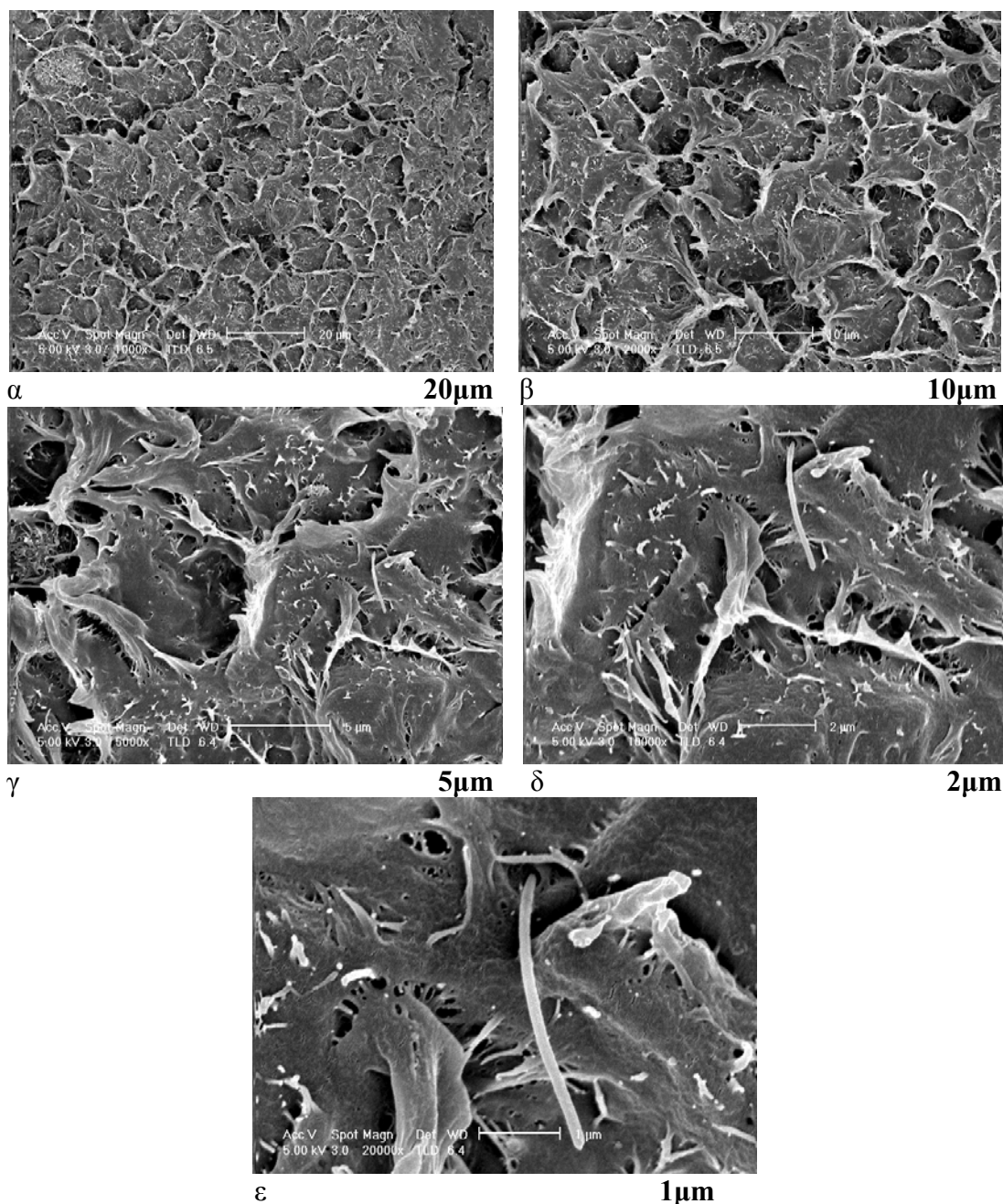
πιο ολοκληρωμένη εικόνα για τη μορφολογία των δοκιμίων μας. Μία πρώτη παρατήρηση που μπορεί να γίνει αφορά στο δίκτυο που σχηματίζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα, το οποίο γίνεται ολοένα και πυκνότερο, όπως είναι αναμενόμενο άλλωστε, καθώς αυξάνεται η % κ.β. περιεκτικότητά τους. Αυτό φαίνεται από την αύξηση των λευκών περιοχών που αντιστοιχούν στους νανοσωλήνες άνθρακα του δοκιμίου iPP/4f-CNT σε σχέση με τα δοκίμια χαμηλότερων περιεκτικότητων.



Σχήμα 3.2: Εικόνες SEM του νανοςύνθετου iPP/1f-CNT, για έξι διαφορετικές μεγεθύνσεις, οι οποίες αναγράφονται σε κάθε εικόνα.

Όπως φαίνεται, οι περισσότερες εικόνες που ελήφθησαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και κυρίως κάποιες από αυτές, όπως για παράδειγμα η 3.1-γ και η 3.2-ε, καταδεικνύουν πως η διασπορά των νανοσωλήνων δεν πραγματοποιήθηκε όπως αναμέναμε. Στην εικόνα 3.1-γ βλέπουμε να

εμφανίζονται περιοχές διαφορετικής μορφολογίας, σαφώς διαχωρισμένες μεταξύ τους. Η σκουρόχρωμη περιοχή είναι πιθανό για περιοχή καλής διασποράς των νανοσωλήνων, ωστόσο στο κέντρο της εικόνας φαίνεται μία αρκετά ανοιχτόχρωμη περιοχή, η οποία αντιστοιχεί μάλλον σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση νανοσωλήνων, προφανώς σε μία περιοχή συσσωματωμάτων αυτών. Σε όλες τις εικόνες μπορεί να παρατηρήσει κανείς τέτοιου είδους μεγάλες αντιθέσεις, δηλαδή έντονα σκούρες περιοχές σχεδόν καθαρού πολυπροπυλενίου, δίπλα σε έντονα ανοιχτόχρωμες περιοχές αδιάσπαρτων νανοσωλήνων άνθρακα.

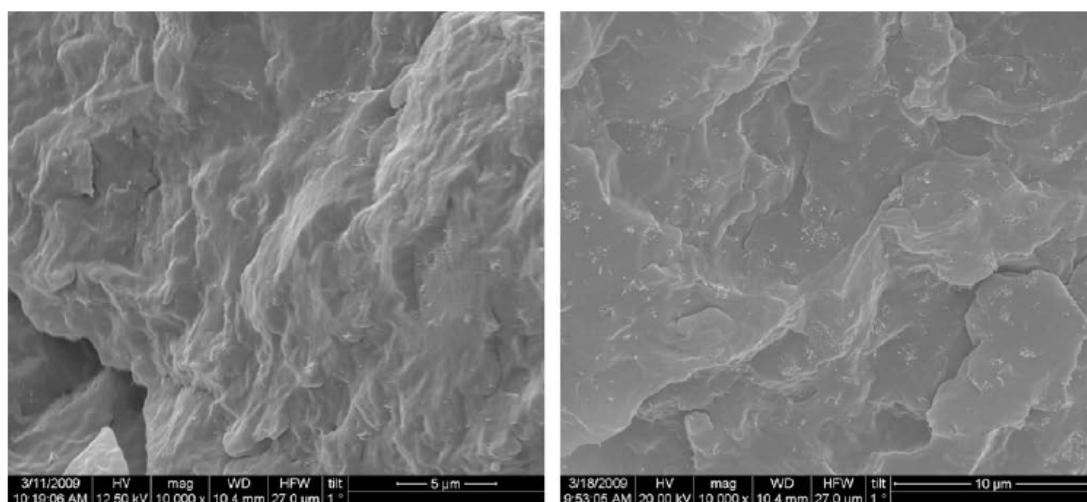


Σχήμα 3.3: Εικόνες SEM του νανოსύνθετου iPP/4f-CNT, για πέντε διαφορετικές μεγεθύνσεις, οι οποίες αναγράφονται σε κάθε εικόνα.

Στο σχήμα 3.4 παρατίθενται αντίστοιχες εικόνες SEM για τα δοκίμια iPP/CNT, όπως ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία [73]. Η σειρά αυτή των δοκιμίων

έχει παρασκευαστεί με διαφορετική μέθοδο από τη δική μας, όπως έχουμε ήδη αναφέρει. Από τα γραφήματα αυτά είναι εμφανές το γεγονός ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ομοιόμορφα διασκορπισμένοι στην πολυμερική μήτρα, σχηματίζοντας λίγα μόνο συσσωματώματα, τουλάχιστον πολύ λιγότερα από αυτά των δοκιμίων της παρούσης εργασίας.

Οι διαφορετικές μέθοδοι παρασκευής των υλικών iPP/CNT κατέληξαν σε διαφορετικής ποιότητας διασπορά των νανοσωλήνων, όπως φάνηκε από τις εικόνες που παραθέσαμε. Παρόλα αυτά, θα προχωρήσουμε σε μία πιο διεξοδική μελέτη της συμπεριφοράς των δοκιμίων μας, που θα σχετίζεται με την κρυσταλλική δομή τους και τις θερμικές, μηχανικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες, προκειμένου να προβούμε σε ασφαλέστερα συμπεράσματα, όσον αφορά την ανεπαρκή η επιτυχημένη τελικά μέθοδο παρασκευής τους.



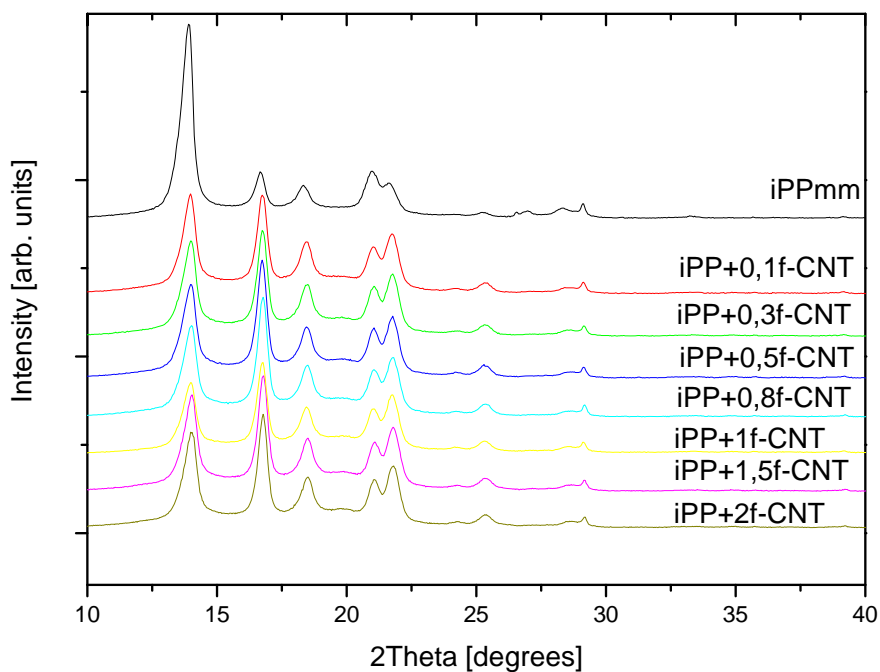
Σχήμα 3.4: Εικόνες SEM των νανοςύνθετων iPP/CNT της βιβλιογραφίας. Αριστερά παρουσιάζεται το δοκίμιο iPP/1CNT και δεξιά το iPP/3CNT [73].

3.2 Περίθλαση ακτίνων X

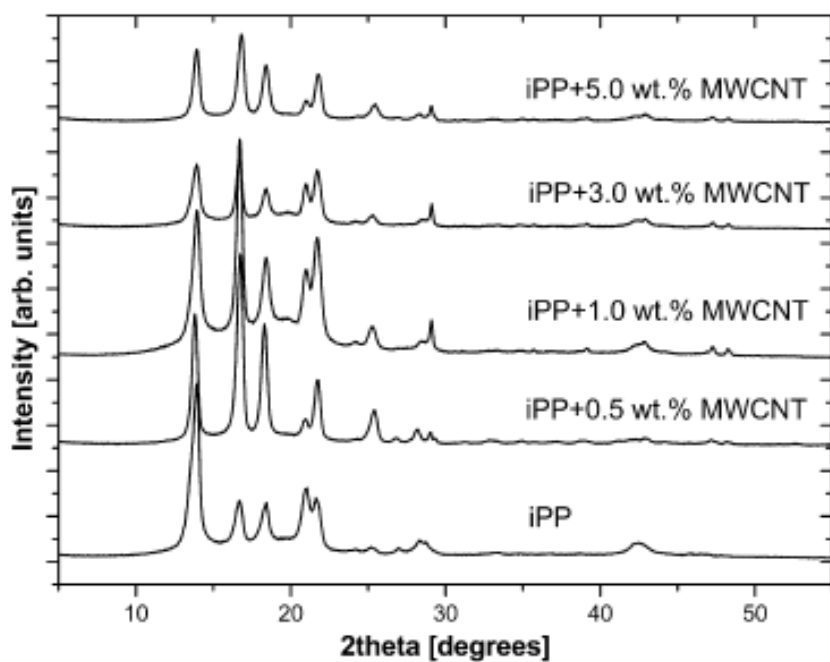
Η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα στη μήτρα πολυπροπυλενίου είναι δυνατόν να προκαλέσει μεταβολές στο βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς iPP, όπως επίσης και στην κρυσταλλική του διάταξη. Για να διερευνηθεί αυτή η δυνατότητα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X. Στα σχήματα 3.5 και 3.6 παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων, δηλαδή τα φάσματα σκέδασης ακτίνων X, των υλικών της εργασίας μας και ομοίων υλικών που ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία, αντίστοιχα, και που έχουν παρασκευαστεί, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, με διαφορετική μέθοδο, προκειμένου να σχολιάσουμε τις ομοιότητες και τις διαφορές μεταξύ τους. Οι περιεκτικότητες σε νανοσωλήνες άνθρακα αναγράφονται στα διαγράμματα.

Στα δύο αυτά σχήματα μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι, τόσο τα καθαρά δοκίμια iPP όσο και τα νανοςύνθετα iPP/CNT, εμφανίζουν χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης για γωνίες 2θ στις 13.9° , 16.7° , 18.3° και 21.6° που αντιστοιχούν στα πλεγματικά επίπεδα (1 1 0), (0 4 0), (1 3 0) και (1 1 1), κρυσταλλιτών τύπου α . Οι κορυφές για γωνίες 2θ στις 16.2° και 21.2° , που θα μαρτυρούσαν την ύπαρξη κρυσταλλιτών τύπου β , απουσιάζουν και από τις δύο ομάδες iPP/f-CNT και iPP/CNT

[73]. Παρόλο που ορισμένες φορές το πολυπροπυλένιο είναι δυνατόν να εμφανίσει κρυσταλλική δομή τύπου β , βλέπουμε αποκλειστικά κορυφές που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική δομή τύπου α .



Σχήμα 3.5: Φάσματα σκέδασης ακτίνων X για το καθαρό πολυμερές iPP και τα νανοσύνθετα iPP/f-CNT της παρούσης εργασίας.



Σχήμα 3.6: Φάσματα σκέδασης ακτίνων X για το καθαρό πολυμερές iPP και τα νανοσύνθετα iPP/CNTs, όπως ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία για προηγούμενα δοκίμια [73].

Από την ανάλυση της φάσματος XRD μπορεί να υπολογιστεί ο βαθμός κρυσταλλικότητας της ημικρυσταλλικού πολυμερούς [74]. Οι κορυφές αντιστοιχούν στην κρυσταλλική φάση του πολυμερούς. Επεξεργαζόμενοι τα διαγράμματα, καταφέραμε να διαχωρίσουμε την επιφάνεια που αντιστοιχεί στην κρυσταλλική από αυτή που αντιστοιχεί στην άμορφη φάση. Θεωρήσαμε ότι το εμβαδόν της επιφάνειας κάτω από της κορυφές οφείλεται αποκλειστικά στο άμορφο πολυμερές (background). Αν το εμβαδόν της περιοχής που αποδίδεται στην περίθλαση των κρυσταλλιτών του πολυμερούς είναι I_c ενώ το εμβαδόν που περικλείεται στη νοητή καμπύλη που ορίζει το background είναι I_a (άμορφη φάση), τότε για το βαθμό κρυσταλλικότητας χ_c θα ισχύει η σχέση:

$$\frac{\chi_c}{1 - \chi_c} = \frac{I_c}{I_a} \Leftrightarrow \chi_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \Leftrightarrow \chi_c = \frac{I_c}{I_{ολ.}} \quad (3.1)$$

Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 3.1) παρατίθενται τα αποτελέσματα που αφορούν το βαθμό κρυσταλλικότητας για τα δοκίμια που αναγράφονται.

Πίνακας 3.1: Βαθμός κρυσταλλικότητας (X_c) για το καθαρό δοκίμια iPPmm και τα νανოსύνθετα iPP/CNT-COOH της παρούσας εργασίας.

Δοκίμιο	Βαθμός κρυσταλλικότητας X_c (%)
iPPmm	54
iPP/0.1f-CNT	56
iPP/0.3f-CNT	57
iPP/0.5f-CNT	57
iPP/0.8f-CNT	58
iPP/1f-CNT	57
iPP/1.5f-CNT	59
iPP/2f-CNT	54

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών του βαθμού κρυσταλλικότητας δείχνουν να έχουν την ίδια τάση με αυτή των μετρήσεων DSC, όπως θα δούμε παρακάτω, δηλαδή αύξηση του X_c , καθώς η περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες αυξάνεται. Εξαιρέση αποτελούν τα δοκίμια υψηλότερων περιεκτικότητας (>1,5 % κ.β.) και στην περίπτωση μας του δοκιμίου περιεκτικότητας 2 % κ.β. σε νανοσωλήνες. Σε αυτό μόνο παρατηρούμε μείωση του X_c σε σχέση με το αμέσως χαμηλότερης περιεκτικότητας (1,5 % κ.β.), όπως ακριβώς και στο δοκίμιο υψηλότερης περιεκτικότητας (4 % κ.β.) σε σχέση με το προηγούμενό του (1 % κ.β.) που μετρήθηκαν με τη μέθοδο της θερμιδομετρίας. Τις πιθανές αιτίες, για τις οποίες συμβαίνει αυτό θα αναφέρουμε παρακάτω, όταν θα έχουμε περισσότερα στοιχεία και μία πιο ολοκληρωμένη εικόνα.

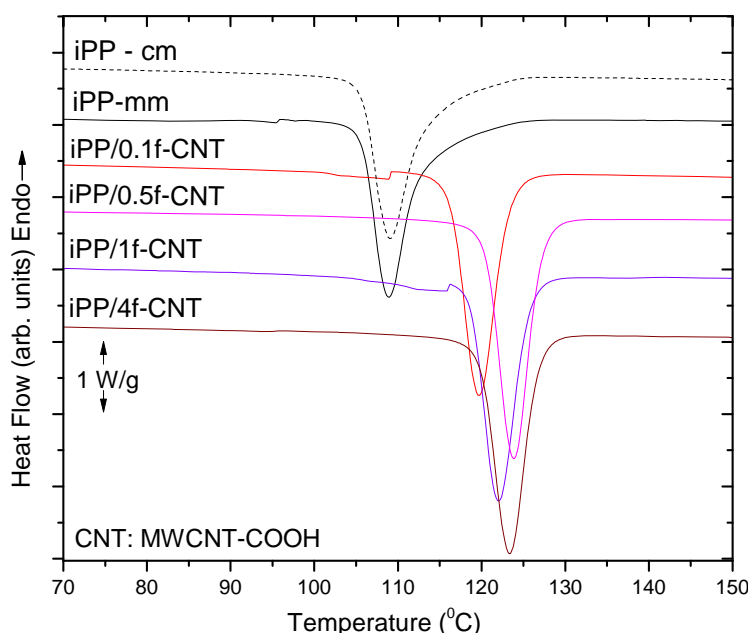
3.3 Θερμικές ιδιότητες

Οι θερμικές μεταβάσεις των καθαρών δοκιμίων (iPPcm, iPPmm) και η επίδραση σε αυτές της προσθήκης των τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα μελετήθηκαν με την τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) στην περιοχή θερμοκρασιών από -70 °C έως 180 °C. Οι χρησιμοποιούμενοι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης ήταν 10 K/min. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε ατμόσφαιρα αερίου αζώτου. Πριν την λήψη των θερμογραμμάτων, τα δοκίμια διατηρήθηκαν στους 180

$^{\circ}\text{C}$ για χρονικό διάστημα 5 min, έτσι ώστε να διαγραφεί η όποια θερμική προϊστορία έφεραν.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν θα συγκριθούν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα από την βιβλιογραφία, που έχουν ληφθεί από την μελέτη των σύνθετων iPP/CNT, με την διαφορά ότι, στην περίπτωση αυτή οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι μη τροποποιημένοι και ότι, για την παρασκευή των δοκιμίων, χρησιμοποιήθηκαν προ-αναμειγμένοι κόκκοι (*masterbatch*) πολυπροπυλενίου με νανοσωλήνες άνθρακα, περιεκτικότητας 20 % κ.β.. Η μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των τελευταίων πραγματοποιήθηκε υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες, οι οποίες ορίστηκαν και τα δοκίμια της παρούσας εργασίας. Οι ομοιότητες και οι διαφορές των αποτελεσμάτων αυτών θα σχολιαστούν και στην πορεία θα γίνει μία προσπάθεια ερμηνείας τους.

Κρυστάλλωση

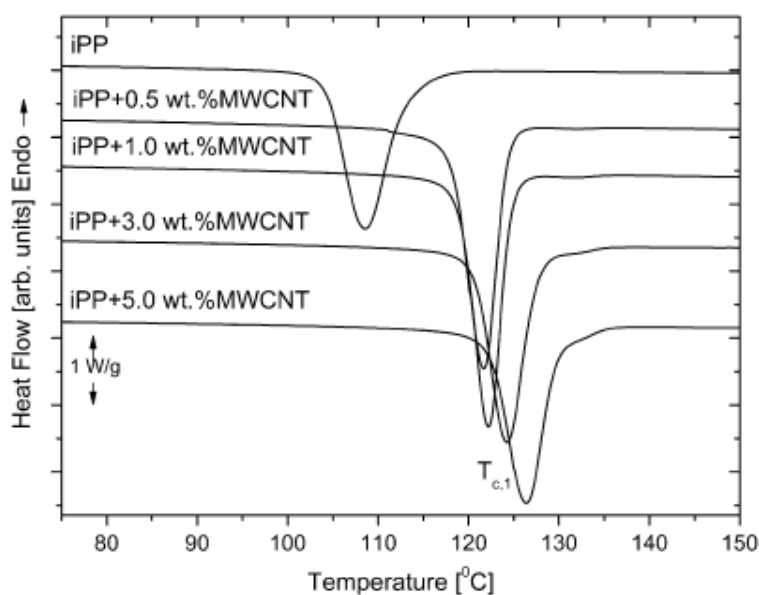


Σχήμα 3.7: Ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την ψύξη των καθαρών iPP και των νανوسύνθετων iPP/f-CNT με ρυθμό 10 K/min.

Πίνακας 3.2: Θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c), εύρος κρυστάλλωσης (ΔT_c), ενθαλπία κρυστάλλωσης (ΔH_c) και βαθμός κρυσταλλικότητας (X_c) για τα καθαρά δοκίμια iPPcm και iPPmm και τα νανوسύνθετα iPP/f-CNT.

Δοκίμιο	Κρυστάλλωση					
	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{end} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c (J/g)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	X_c (%)
iPPcm	113.8	105.8	8.0	90	109.0	43
iPPmm	113.1	105.8	7.4	87	109.0	42
iPP/0.1f-CNT	123.4	116.3	7.1	93	119.7	45
iPP/0.5f-CNT	127.3	120.5	6.8	93	123.8	45
iPP/1f-CNT	125.8	118.8	7.1	102	122.1	50
iPP/4f-CNT	126.9	119.9	7.0	87	123.3	43

Στα σχήματα 3.7 και 3.8 παρουσιάζονται τα θερμογράμματα για τις οικογένειες των δοκιμίων iPP/f-CNT που μελετήθηκαν ενόψει της παρούσας εργασίας και των δοκιμίων iPP/CNT, όπως ελήφθησαν από την βιβλιογραφία αντίστοιχα, κατά την ψύξη των δοκιμίων [73]. Σημειώνεται ότι και στα δύο σχήματα εμφανίζεται η κανονικοποιημένη ισχύς που παρέχεται ανά γραμμάριο του εκάστοτε δοκιμίου. Επίσης, όλες οι καμπύλες έχουν μετατοπιστεί παράλληλα κατά τον άξονα ψ, προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη ευκρίνεια. Στα διαγράμματα παρατηρούμε την εξώθερμη διαδικασία της κρυστάλλωσης, στην οποία συμμετέχουν αποκλειστικά τα κρυσταλλικά μέρη των δοκιμίων και της οποίας η κορυφή αποδίδεται κατά σύμβαση, προς τα κάτω. Στους πίνακες 3.2 και 3.3 παρατίθενται τα σχετικά με την κρυστάλλωση αποτελέσματα για τα σύνθετα των δύο κατηγοριών.



Σχ. 3.8: Ροή θερμότητας συναρτήσει τα θερμοκρασίας κατά την ψύξη του καθαρού iPP και των νανοσύνθετων iPP/CNT με ρυθμό 10 K/min, όπως ελήφθησαν από παλαιότερες μετρήσεις [73].

Πίνακας 3.3: Θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) για το καθαρό δοκίμιο iPP και τα νανοσύνθετα iPP/CNT, όπως ελήφθησαν από παλαιότερες μετρήσεις.

Κρυστάλλωση	
Δοκίμιο	T_c ($^{\circ}C$)
iPP	108.6
iPP/0.5CNT	121.7
iPP/1CNT	122.3
iPP/3CNT	124.4
iPP/5.0CNT	126.4

Ξεκινώντας τον σχολιασμό των αποτελεσμάτων που προέκυψαν για τα δοκίμια τα κατηγορίας iPP/f-CNT που μελετήσαμε, θα αναφερθούμε στο σχήμα 3.7 και τον αντίστοιχο πίνακα 3.2, ο οποίος περιλαμβάνει τα τιμές που ελήφθησαν για την θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c), το εύρος κρυστάλλωσης (ΔT_c), την ενθαλπία κρυστάλλωσης (ΔH_c) και το βαθμό κρυσταλλικότητας (X_c). Ο βαθμός κρυσταλλικότητας υπολογίστηκε από την ακόλουθη σχέση:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_c}{(1-\varphi)\Delta H_0} \cdot 100, \quad (3.2)$$

όπου ΔH_0 είναι η ενθαλπία τήξης που αντιστοιχεί σε 100 % κρυσταλλικό iPP ($\Delta H_0=209$ J/g) και φ το κλάσμα βάρους των νανοσωλήνων άνθρακα στα νανوسύνθετα [75]. Σχετικά με το εύρος θερμοκρασιών της κρυστάλλωσης, φαίνεται να διατηρείται περίπου το ίδιο για όλη την σειρά των δοκιμίων. Η ενθαλπία κρυστάλλωσης, που εκφράζεται από το εμβαδόν τα κορυφής, μεταβάλλεται ελαφρώς, αλλά όχι συστηματικά, ώστε να θεωρηθεί ότι οι μεταβολές αυτές βρίσκονται εκτός των ορίων του σφάλματος υπολογισμού της. Τέλος, μπορεί να παρατηρηθεί μία τάση αύξησης του βαθμού κρυσταλλικότητας με την προσθήκη και την αύξηση τα περιεκτικότητας των CNT. Για περιεκτικότητα 4 % κ.β., η τιμή του X_c μειώνεται, οπότε δεν είναι κανείς σε θέση να προβεί σε σαφή και αδιαμφισβήτητα συμπεράσματα. Παρόμοια τάση παρουσίασαν τα δοκίμια, όταν προσπαθήσαμε να προσδιορίσουμε τον βαθμό κρυσταλλικότητας με τα δεδομένα που λάβαμε από την περιθλαση ακτίνων-X.

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα από μία άλλη σκοπιά, φαίνεται πως το δοκίμιο περιεκτικότητας 1 % κ.β. σε νανοσωλήνες διαφοροποιείται από τα υπόλοιπα, όσον αφορά στην ενθαλπία κρυστάλλωσης και, ως εκ τούτου, στον βαθμό κρυσταλλικότητάς του, που αυξάνεται κατά 8% σε σχέση με το καθαρό iPPmm. Δεν είμαστε ακόμη σε θέση να γνωρίζουμε εάν στο συγκεκριμένο δοκίμιο διασπείραμε πιο αποτελεσματικά τα νανοσωλήνες, δημιουργώντας περισσότερους πυρήνες κρυστάλλωσης ή εάν πρόκειται για τυχαίο γεγονός.

Αναφορικά με τις καμπύλες και την ίδια σειρά δοκιμίων (iPP/f-CNT), παρατηρούμε ότι η θερμοκρασιακή περιοχή της κρυστάλλωσης τοποθετείται στο διάστημα από τα 105 °C έως τα 125 °C περίπου. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε τροποποιημένους με καρβοξύλια νανοσωλήνες φαίνεται να διευκολύνει τη διαδικασία της κρυστάλλωσης, αφού, αυξανόμενου του ποσοστού νανোসωματιδίων, η κορυφή της T_c μετατοπίζεται στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Αυτό σημαίνει ότι η κρυστάλλωση πραγματοποιείται πιο γρήγορα καθώς ψύχουμε, υποδεικνύοντας την δράση των CNT ως εξωγενών πυρήνων κρυστάλλωσης. Αυτή η συμπεριφορά των νανοσωλήνων άνθρακα έχει αναφερθεί προηγουμένα στη βιβλιογραφία για διάφορες πολυμερικές μήτρες, τα ισοτακτικό πολυπροπυλένιο [76, 77], πολυαμίδιο 6 [78, 79] [80]. Η μετατόπιση της T_c δεν είναι συστηματική με την αύξηση τα περιεκτικότητας των CNT, οι διαφορές ανάμεσα στα νανوسύνθετα είναι τα ελάχιστες. Σημαντική αύξηση στην T_c βλέπουμε ήδη από το δοκίμιο με την χαμηλότερη περιεκτικότητα (ήδη για 0.1 % κ.β. η μεταβολή είναι 10 °C) σε σχέση με τα καθαρά δοκίμια. Η περαιτέρω προσθήκη οδηγεί σαφώς σε μικρότερες μεταβολές θέσης κορυφής κρυστάλλωσης.

Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και στα συστήματα iPP/CNT, που φαίνεται στο σχήμα 3.8 και στα δεδομένα του πίνακα 3.3 [73]. Στα δοκίμια αυτά παρατηρήθηκε μία μεγάλη αύξηση της T_c κατά 13 °C με την προσθήκη μόλις 0.5 % κ.β. νανοσωλήνων, ενώ με επιπλέον προσθήκη σε CNT η μετατόπιση γίνεται πιο ασθενής. Συγκρίνοντας τα δεδομένα των πινάκων 3.2 και 3.3, οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα, τόσο για τα καθαρά δοκίμια όσο και για τα νανوسύνθετά τους, ανεξαρτήτως του τρόπου παρασκευής τους, είτε πρόκειται για τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα ή μη.

Ωστόσο, μία ιδιαίτερος ενδιαφέρουσα παρατήρηση, όσον αφορά τα αποτελέσματα της οικογένειας των δοκιμίων iPP/CNT, τα φαίνεται στο σχήμα 3.8, αποτελεί η εμφάνιση κορυφής κρυστάλλωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες της κύριας κορυφής. Η κορυφή αυτή εμφανίζεται μόνο στα νανوسύνθετα δοκίμια, στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 125 °C και 135 °C, υποδηλώνοντας με αυτόν τον

τρόπο τη συσχέτισή της με την παρουσία των μη τροποποιημένων νανοσωλήνων. Η προέλευσή τους αποδίδεται στην εμφάνιση της trans-κρυσταλλικής δομής γύρω από τα τοιχώματα των CNT. Το φαινόμενο αυτό έχει εμφανισθεί σε διάφορα ήδη νανοσωλήνων άνθρακα, τροποποιημένων ή μη. Αρχικά, μπορούσε να ερμηνευθεί είτε με την ύπαρξη δύο διαφορετικών κρυσταλλικών δομών είτε δύο διαφορετικών μορφολογιών, του ίδιου τύπου κρυσταλλιτών. Η πρώτη εκδοχή δεν ήταν ευσταθής, καθώς από τα φάσματα σκέδασης ακτινών X δεν προέκυπτε κάτι τέτοιο, για παράδειγμα, η εμφάνιση μιας επιπλέον κορυφής για τα δοκίμια με τα εγκλείσματα. Σύμφωνα με την δεύτερη πιθανότατη εκδοχή, η κρυστάλλωση ξεκινά από την κυλινδρική επιφάνεια των νανοσωλήνων και οι κρυσταλλίτες αναπτύσσονται παράλληλα με την διεύθυνση της καθέτου στην επιφάνειάς της. Αυτή η ξεχωριστή μορφολογία είναι γνωστή ως trans-κρυσταλλική δομή [81] και έχει αναφερθεί προηγούμενα σε μικροσύνθετα πολυμερούς/ινών [82, 83] και σε νανοςύνθετα πολυπροπυλενίου/νανοσωλήνων [84, 85]. Επιπλέον, οι Liu et al. [86], με μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και οι Bower et al. [87], με μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM), έδειξαν το σχηματισμό μιας δομής τύπου «χάντρας» ή «μπάλας» των πολυμερικών αλυσίδων γύρω από ατέλειες νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων σε συστήματα πολυαμιδίου6/MWCNT και polyhydroxyaminoether/MWCNT, αντίστοιχα. Σε περιοχές μακριά από τα νανοσωλήνες, οι κρυσταλλίτες του πολυμερούς αναπτύσσονται κατά τη συνηθέστερη υπερμοριακή δομή των σφαιρουλιτών. Συνδυασμός των δύο παραπάνω διαφορετικών μορφολογιών μπορεί να αιτιολογήσει την παρατηρούμενη διπλή κορυφή κρυστάλλωσης.

Τήξη

Περνώντας στην περιοχή της τήξης, στο σχήμα 3.9 και τον πίνακα 3.4 βλέπουμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα δοκίμια iPP/f-CNT. Στο σχήμα 3.9 παρουσιάζεται η ροή της θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την ενδόθερμη διαδικασία της τήξης, της οποίας η κορυφή αποδίδεται κατά σύμβαση προς τα πάνω. Στον πίνακα 3.4 παρατίθενται τα σχετικά με την τήξη αποτελέσματα για τα νανοςύνθετα που μελετήσαμε. Συγκεκριμένα, φαίνονται το εύρος των θερμοκρασιών στις οποίες πραγματοποιήθηκε η τήξη (ΔT_m), η θερμοκρασία τήξης (T_m), η ενθαλπία τήξης (ΔH_m) και ο βαθμός κρυσταλλικότητας (X_c). Ο βαθμός κρυσταλλικότητας υπολογίστηκε από την ακόλουθη σχέση:

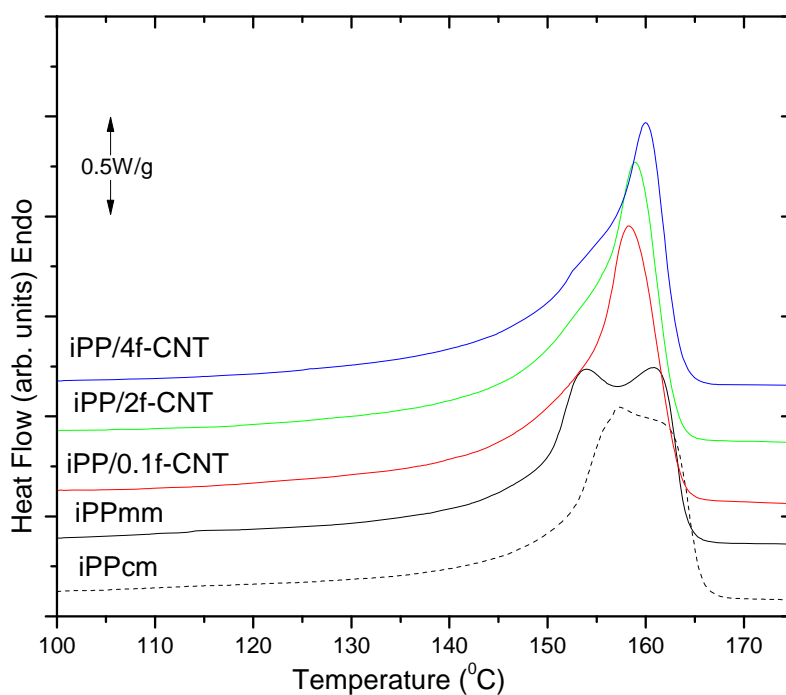
$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{(1 - \varphi)\Delta H_0} \cdot 100, \quad (3.3)$$

όπου ΔH_0 η ενθαλπία τήξης, που αντιστοιχεί σε 100 % κρυσταλλικό iPP ($\Delta H_0 = 209 \text{ J/g}$) και φ το κλάσμα βάρους των νανοσωλήνων άνθρακα στα νανοςύνθετα [75].

Στα καθαρά δοκίμια iPPcm και iPPmm εμφανίζονται δύο κορυφές τήξης. Η υψηλότερης θερμοκρασίας κορυφή αποδίδεται στην τήξη των α -κρυσταλλιτών, ενώ η χαμηλότερης θερμοκρασίας κορυφή στην τήξη των β -κρυσταλλιτών ή των μικρότερων και ατελών α -κρυσταλλιτών. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της σκέδασης ακτίνων X δεν καταδεικνύουν την παρουσία β -κρυσταλλιτών. Όπως βλέπουμε στον πίνακα 4, το εύρος των θερμοκρασιών, στις οποίες λαμβάνει χώρα η

διαδικασία της τήξης (ΔT_m) μειώνεται αισθητά αφού προσθέσουμε νανοσωλήνες άνθρακα στο πολυπροπυλένιο, δηλαδή στα νανოსύνθετα δοκίμια οι κορυφές τήξης εμφανίζονται πιο στενές και απότομες, αποτέλεσμα που δείχνει μία μειωμένη συνεισφορά των μικρότερων ή ατελών α -κρυσταλλιτών στη διαδικασία της τήξης σε σχέση με τα καθαρά δοκίμια. Η εμφάνιση των στενότερων αυτών κορυφών μπορεί να αποδοθεί, εν μέρει, και στο γεγονός ότι η σημαντικά μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα των CNT, σε σύγκριση με αυτή του μη αγώγιμου πολυπροπυλενίου, επιτρέπει στη θερμότητα να κατανεμηθεί πιο ομοιόμορφα στα νανοςύνθετα δοκίμια.

Σχετικά με τη θερμοκρασία τήξης T_m , δεν παρατηρούμε μεταβολές αξιοσημείωτες, αφού οποιαδήποτε αυξομείωση δεν ξεπερνά τους 3 °C, με εξαίρεση, μάλλον, τη χαμηλή θερμοκρασία τήξης του καθαρού δοκιμίου iPPmm σε σχέση με τις υπόλοιπες. Με βάση την τελευταία περίπτωση, η αύξηση της θερμοκρασίας τήξης με το που προσθέτουμε CNT, θα μπορούσε να υποδεικνύει ότι η προσθήκη των νανοσωλήνων επιφέρει τη δημιουργία τελειότερων δομικά κρυσταλλιτών. Είναι λογικό, οι καλύτερης ποιότητας κρυσταλλίτες να τήκονται δυσκολότερα, δηλαδή σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Απόλυτα όμως δεν είμαστε σε θέση να προβούμε στο παραπάνω συμπέρασμα, αν λάβουμε υπόψη όλες τις μετρήσεις μας.



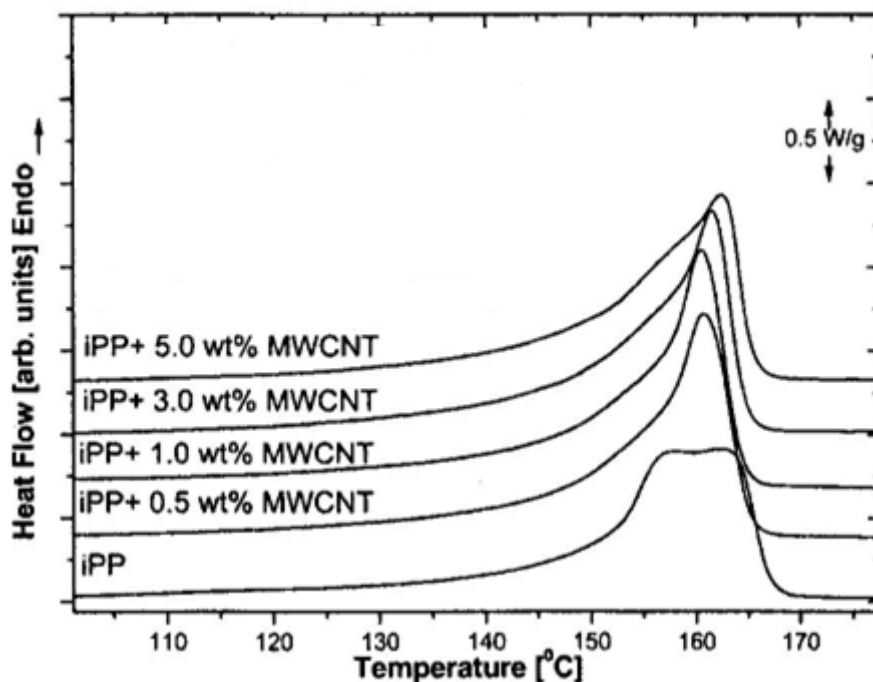
Σχήμα 3.9: Ροή θερμότητας συναρτήσει τα θερμοκρασίας κατά την τήξη των καθαρών iPP και των νανοςύνθετων iPP/CNT-COOH με ρυθμό 10 K/min.

Όσον αφορά στην ενθαλπία τήξης (ΔH_m), που εκφράζεται από το εμβαδόν της κορυφής της, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι μεταβάλλεται ελαφρώς, αλλά όχι συστηματικά, ώστε να θεωρηθεί ότι οι μεταβολές αυτές βρίσκονται εκτός των ορίων του σφάλματος υπολογισμού τους. Επιπλέον, όμοια με το βαθμό κρυστάλλωσης που ελήφθη από την ενθαλπία κρυστάλλωσης, και στην περίπτωση αυτή ο X_c έχει μία τάση αύξησης με την προσθήκη των νανοσωλήνων και την αύξηση της περιεκτικότητάς τους. Για περιεκτικότητα όμως 4% κ.β. η τιμή του και πάλι

μειώνεται, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τα προηγούμενα αποτελέσματα που προέκυψαν από την κρυστάλλωση.

Πίνακας 3.4: Θερμοκρασία τήξης (T_m), εύρος τήξης (ΔT_m), ενθαλπία τήξης (ΔH_m) και βαθμός κρυσταλλικότητας (X_c) για τα καθαρά δοκίμια iPPcm και iPPmm και τα νανοσύνθετα iPP/CNT-COOH της παρούσας εργασίας.

Δοκίμιο	Τήξη					
	T_{onset} ($^{\circ}C$)	T_{end} ($^{\circ}C$)	ΔT_m ($^{\circ}C$)	ΔH_m (J/g)	T_m ($^{\circ}C$)	X_c (%)
iPPcm	150.2	165.7	15.5	89	157.4 και 161.5	43
iPPmm	148.2	164.3	16.1	81	153.9 και 160.9	39
iPP/0.1f-CNT	152.7	163.5	10.8	99	158.3	47
iPP/0.5f-CNT	153.5	162.9	9.4	99	159.1	47
iPP/1f-CNT	153.2	163.0	9.9	95	158.8	46
iPP/4f-CNT	153.8	163.5	9.7	92	160.0	46



Σχήμα 3.10: Ροή θερμότητας συναρτήσει τα θερμοκρασίας κατά την τήξη του καθαρού iPP και των νανοσύνθετων iPP/CNT με ρυθμό 10 K/min, όπως ελήφθησαν από παλαιότερες μετρήσεις [73].

Στο σχήμα 3.10 παρουσιάζονται τα θερμογράμματα, στα οποία αναπαρίσταται η κορυφή που αντιστοιχεί στη δεύτερη τήξη των δοκιμίων iPP και iPP/CNTs, όπως ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία, δηλαδή παλαιότερες μετρήσεις. Στο πίνακα 3.5 αναγράφονται τα αντίστοιχα δεδομένα, και συγκεκριμένα η θερμοκρασία τήξης (T_m), η ενθαλπία τήξης (ΔH_m) και ο βαθμός κρυσταλλικότητας (X_c), προκειμένου να τα συγκρίνουμε με αυτά της εργασίας μας. Ο ρυθμός θέρμανσης είναι 10 K/min, όπως και των υπό μελέτη δοκιμίων μας.

Η πρώτη ομοιότητα που μπορεί κανείς να παρατηρήσει αφορά το καθαρό δοκίμιο iPP, που εμφανίζει δύο κορυφές τήξης στους 158.2 και 162.4 $^{\circ}C$. Όπως και

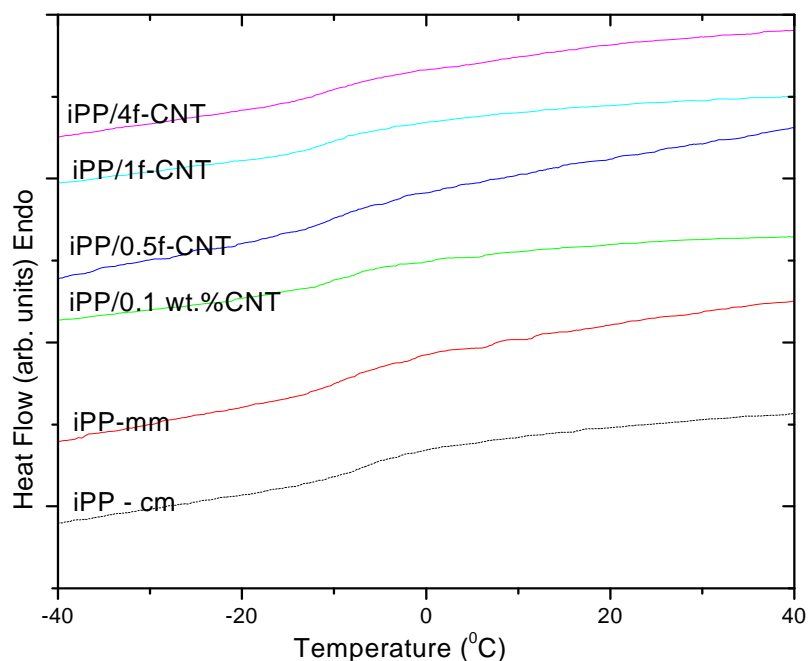
προηγούμενα, η κορυφή που αντιστοιχεί στη μεγαλύτερη θερμοκρασία αποδίδεται στην τήξη των τέλειων α -κρυσταλλιτών, ενώ η δεύτερη κορυφή στην τήξη των μικρότερων ή ατελών α -κρυσταλλιτών.

Πίνακας 3.5: Θερμοκρασία τήξης (T_m), ενθαλπία τήξης (ΔH_m) και βαθμός κρυσταλλικότητας (X_c) για το καθαρό δοκίμιο iPP και τα νανοσύνθετα iPP/CNT, όπως ελήφθησαν από παλαιότερες μετρήσεις [73].

Δοκίμιο	Τήξη		
	ΔH_m (J/g)	T_m ($^{\circ}$ C)	X_c (%)
iPP	88	158.2 και 162.4	39
iPP/0.5CNT	92	160.8	47
iPP/1CNT	93	160.5	47
iPP/3CNT	92	161.6	46
iPP/5CNT	89	162.4	46

Σχετικά με το εύρος θερμοκρασιών, στις οποίες λαμβάνει χώρα η τήξη, η εικόνα είναι όμοια με αυτή των δοκιμίων της εργασίας μας. Στα νανοσύνθετα δοκίμια οι κορυφές τήξης είναι στενότερες σε σχέση με το καθαρό πολυπροπυλένιο. Όσον αφορά το βαθμό κρυσταλλικότητας, κυμαίνεται στις ίδιες τιμές (42-45 %), υπάρχει μία τάση αύξησής του με την προσθήκη νανοσωλήνων, αλλά δεν βλέπουμε περεταίρω αύξηση. Ομοίως, και στα δοκίμιά μας οι τιμές του βαθμού κρυσταλλικότητας κυμαίνονται σχεδόν στα ίδια επίπεδα (39-46 %).

Υαλώδης Μετάβαση



Σχήμα 3.11: Ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη θέρμανση των καθαρών iPP και των νανοσύνθετων, για το θερμοκρασιακό εύρος, στο οποίο παρατηρείται η υαλώδης μετάβαση.

Πίνακας 3.6: Θερμοκρασία υαλώδους (T_g), μεταβολή της θερμοχωρητικότητας (ΔC_p), κανονικοποιημένη ως προς την άμορφη φάση μεταβολή της θερμοχωρητικότητας (ΔC_p^*) και εύρος της υαλώδους μετάβασης (ΔT_g) για το καθαρό δοκίμιο iPP και τα νανοσύνθετα iPP/CNT-COOH.

Υαλώδης Μετάβαση						
Δοκίμιο	T_g ($^{\circ}C$)	ΔC_p (J/g)	ΔC_p^* (J/g)	T_{onset} ($^{\circ}C$)	T_{end} ($^{\circ}C$)	ΔT_g ($^{\circ}C$)
iPPcm	-4.2	0.117	0.204	-10.34	-1.26	9.05
iPPmm	-7.3	0.115	0.188	-10.32	-4.51	5.81
iPP/0.1f-CNT	-7.0	0.145	0.275	-15.07	-1.63	13.44
iPP/0.5f-CNT	-3.0	0.148	0.283	-14.49	-0.28	14.21
iPP/1f-CNT	-6.5	0.126	0.237	-11.14	-5.50	5.64

Περνώντας στη συνέχεια σε μία άλλη περιοχή θερμοκρασιών, μεταξύ -10 και 0 $^{\circ}C$, εντοπίζεται ένα "σκαλοπάτι" στα θερμογράμματα κατά τη θέρμανση, το οποίο αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση του πολυπροπυλενίου. Συστηματική μελέτη αυτής της περιοχής πραγματοποιήθηκε και υπολογίστηκαν η θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης (T_g), το εύρος της (ΔT_g) και η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας (ΔC_p). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 3.11 και τον πίνακα 3.6. Στον πίνακα 3.6 εμφανίζεται η κανονικοποιημένη ως προς τη μάζα του άμορφου πολυμερούς μεταβολή της θερμοχωρητικότητας που υπολογίστηκε από την ακόλουθη σχέση:

$$\Delta C_p^* = \frac{\Delta C_p}{(1-\phi)(1-\chi_c)}, \quad (3.4)$$

όπου χ_c είναι ο βαθμός κρυσταλλικότητας, όπως ελήφθη από τον πίνακα 3.4, δηλαδή όπως προέκυψε κατά την τήξη των δοκιμίων μας και ϕ είναι το κλάσμα βάρους των νανοσωλήνων στα νανοσύνθετα. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα βαρύνονται από σημαντικά σφάλματα και ένας λόγος είναι το γεγονός ότι γενικά στα ημικρυσταλλικά πολυμερή το σήμα της υαλώδους μετάπτωσης είναι πολύ ασθενές, καθιστώντας αρκετά αβέβαιη την ανάλυση των μετρήσεων.

Τα διαγράμματα του σχήματος 3.11 ελήφθησαν από τη δεύτερη σάρωση των δοκιμίων που αναγράφονται, αφού με την πρώτη σάρωση διεγράφη η όποια προϊστορία των δοκιμίων μας. Αναφέρουμε επίσης πως και στα δύο διαγράμματα εμφανίζεται η κανονικοποιημένη παρεχόμενη ισχύς ανά γραμμάριο καθαρού πολυμερούς συναρτήσει της θερμοκρασίας. Επίσης, οι καμπύλες έχουν μετατοπιστεί, όπως και προηγουμένως, παράλληλα κατά τον άξονα ψ , προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη ευκρίνεια. Η υαλώδης μετάβαση αποτελεί μία ενδόθερμη διαδικασία, συνεπώς σύμφωνα με τη σύμβαση που έχουμε επιλέξει, παρουσιάζεται με βήμα προς τα πάνω.

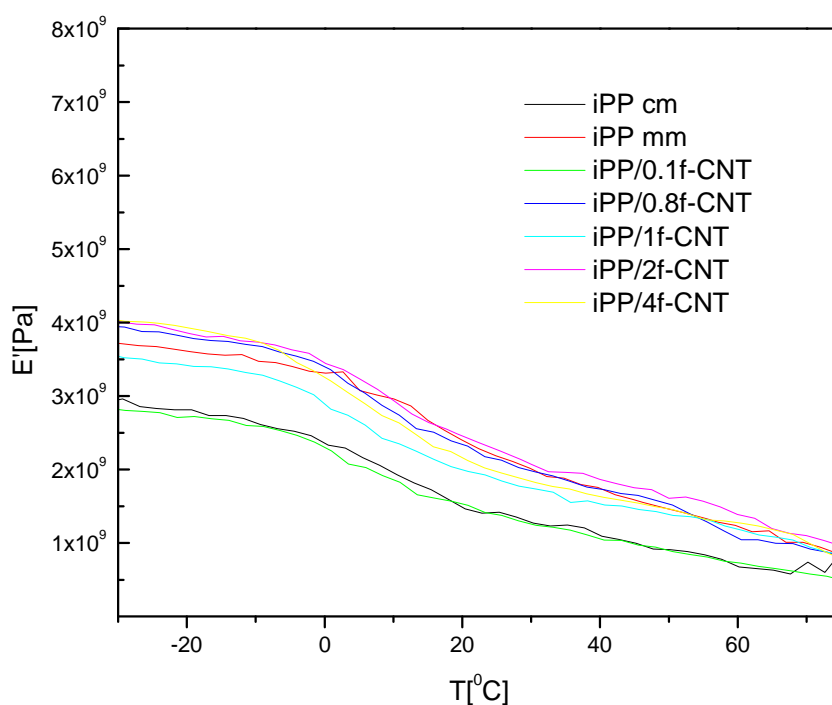
Η προσθήκη των νανοσωλήνων άνθρακα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των μετρήσεων που λάβαμε, δεν φαίνεται να επιφέρει σημαντικές αλλαγές στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης του πολυπροπυλενίου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και με προηγούμενες μετρήσεις, η ίδια εικόνα εμφανίζεται, με τη θερμοκρασία υαλώδους του πολυπροπυλενίου να υπολογίζεται στους -7 $^{\circ}C$ περίπου και μη σημαντικές αλλαγές να παρατηρούνται με την προσθήκη των CNT, τόσο όσον αφορά στην θερμοκρασία T_g όσο και στην κανονικοποιημένη και μη μεταβολή της

θερμοχωρητικότητας. Για τον παραπάνω λόγο δεν θεωρήθηκε σκόπιμη η παρουσία των εν λόγω δεδομένων στην εργασία μας, αφού δεν υπάρχουν νέα ή διαφορετικά δεδομένα.

3.4 Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων εξετάστηκαν με την τεχνική της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα προηγούμενων μετρήσεων που ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία. Τα «σκαλοπάτια» που εμφανίζονται στα φάσματα του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης E' (σχήμα 3.12) οφείλονται στην υαλώδη μετάβαση του iPP. Σε χαμηλές θερμοκρασίες τα υλικά βρίσκονται στην υαλώδη φάση, ενώ σε υψηλότερες του «σκαλοπατιού» στην ελαστική φάση.

Επιλέξαμε τη θερμοκρασία των -20°C , η οποία αντιστοιχεί στην υαλώδη φάση και τη θερμοκρασία των 60°C , η οποία αντιστοιχεί στην ελαστική φάση, προκειμένου να παρακολουθήσουμε τη συμπεριφορά του μέτρου αποθήκευσης καθώς αυξάνουμε την περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 3.7. Παρόλο που παρατηρούμε μία τάση προς αύξηση του E' , καθώς προσθέτουμε νανοσωλήνες και, ως εκ τούτου, μία βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των δοκιμίων μας, ωστόσο η αύξηση αυτή δεν είναι ούτε σημαντική ούτε συστηματική. Ίδια εικόνα φαίνεται να επικρατεί και στις δύο φάσεις.



Σχήμα 3.12: Διάγραμμα της θερμοκρασιακής εξάρτησης του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης E' , για τα δοκίμια που αναγράφονται.

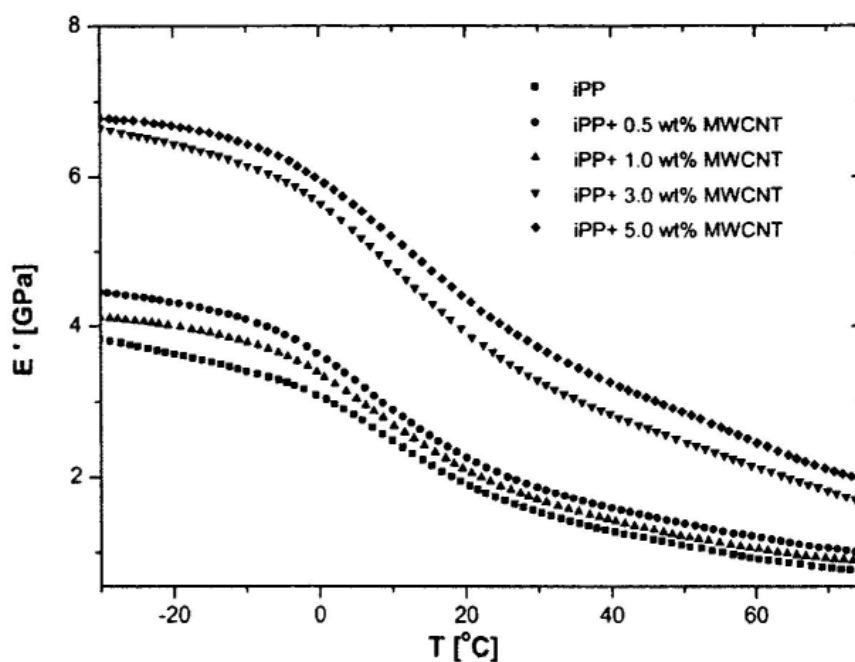
Συγκεκριμένα, το E' έχει τιμή 2.8 GPa και 3.6 GPa αντίστοιχα για τα καθαρά δοκίμια iPPcm και iPPmm αντίστοιχα και αυξάνεται για το νανοςύνθετο iPP/2f-CNT στα 3.9 GPa . Πρόκειται για ενίσχυση 39% και 8% αντίστοιχα. Ίδια

ενίσχυση σε σχέση με τα καθαρά δοκίμια παρατηρούμε και για το υλικό iPP/4f-CNT. Αυτό σημαίνει ότι με επιπλέον προσθήκη νανοσωλήνων 2 % κ.β. δεν παρατηρούμε περαιτέρω βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του πολυπροπυλενίου. Ανατρέχοντας και στα αποτελέσματα των μετρήσεων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (πίνακας 3.7) και στα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X βλέπουμε ότι ο βαθμός κρυσταλλικότητας, συγκεκριμένα του δοκιμίου iPP/4f-CNT, είναι αρκετά μικρότερος από αυτόν του iPP/1f-CNT και μάλιστα περίπου ίσος με το βαθμό κρυσταλλικότητας των καθαρών δοκιμίων, γεγονός που έρχεται να επιβεβαιώσει την παρούσα μέτρηση που αφορά στις μηχανικές ιδιότητές του.

Πίνακας 3.7: Δυναμικό μέτρο αποθήκευσης E' στην υαλώδη και την ελαστική φάση για τα καθαρά iPP και τα νανوسύνθετα iPP/f-CNT που αναγράφονται.

Δοκίμιο	E' στην υαλώδη φάση (στους $-20^{\circ}C$) [Gpa]	E' στην ελαστική φάση (στους $60^{\circ}C$) [Gpa]
iPPcm	2.8	0.7
iPPmm	3.6	1.2
iPP/0.1f-CNT	2.7	0.7
iPP/0.8f-CNT	3.9	1.0
iPP/1f-CNT	3.4	1.2
iPP/2f-CNT	3.8	1.4
iPP/4f-CNT	3.9	1.3

Συγκρίνοντας αυτά τα αποτελέσματα με αντίστοιχες μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν σε συστήματα iPP/CNT, μπορούμε να διαπιστώσουμε διαφοροποιήσεις σε σχέση με αυτά της εν λόγω εργασίας [73]. Στο σχήμα 3.13 και τον πίνακα 3.8 παρατίθενται τα αντίστοιχα δεδομένα. Συγκεκριμένα, το E' αυξάνεται από τα 3.6 Gpa για το καθαρό iPP, στα 6.4 Gpa για το νανوسύνθετο iPP/3CNT και στα 6.7 Gpa για το νανوسύνθετο iPP/3CNT, αντικατοπτρίζοντας μία ενίσχυση 78 % και 86 % αντίστοιχα.



Σχ. 3.13: Διάγραμμα της θερμοκρασιακής εξάρτησης του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης E' , για τα δοκίμια που αναγράφονται [73].

Πίνακας 3.8 : Δυναμικό μέτρο αποθήκευσης E' στην υαλώδη και την ελαστική φάση για το καθαρό iPP και τα νανοσύνθετα iPP/CNT που αναγράφονται.

Δοκίμιο	E' στην υαλώδη φάση (στους $-20^{\circ}C$) [Gra]	E' στην υαλώδη φάση (στους $60^{\circ}C$) [Gra]
iPP	3.6	0.9
iPP/0.5CNT	4.3	1.2
iPP/1CNT	4.0	1.0
iPP/3CNT	6.4	2.1
iPP/5CNT	6.7	2.5

Η ενίσχυση αυτή των μηχανικών ιδιοτήτων σχετίζεται με την εμφάνιση της trans-κρυσταλλικότητας στο iPP με την προσθήκη των νανοσωλήνων άνθρακα, όπως έχει επιβεβαιωθεί για τα συγκεκριμένα δοκίμια από τις μετρήσεις της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (παράγραφος 3.3). Άλλωστε, δε θα ήταν δυνατόν η ενίσχυση αυτή να αποδοθεί αποκλειστικά στην αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας του iPP λόγω της προσθήκης των νανοσωλήνων, διότι η αύξηση αυτή θα ήταν μικρή σε σύγκριση με τη σημαντική αύξηση του E' που παρατηρήθηκε. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, η δομή της trans-κρυσταλλικότητας εμφανίζεται σε όλα τα νανοσύνθετα, αλλά καθίσταται σημαντική στα ίδια δοκίμια με αυτά που εδώ εμφανίζουν τη μεγαλύτερη ενίσχυση στις μηχανικές τους ιδιότητες. Αυτό το κρυσταλλικό στρώμα που σχηματίζεται γύρω από τους νανοσωλήνες, φαίνεται να μεσολαβεί μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και των εγκλεισμάτων, μεταφέροντας αποτελεσματικά τα ασκούμενα φορτία από το πολυμερές στους υψηλού μέτρου ελαστικότητας νανοσωλήνες [88].

Μετά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που αφορούν τις μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων iPP/f-CNT της παρούσης εργασίας και των αντίστοιχων δοκιμίων της βιβλιογραφίας, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η μέθοδος παρασκευής και διασποράς των νανοσωλήνων άνθρακα στα δοκίμια της εργασίας μας δεν εμφανίζει το κρυσταλλικό στρώμα γύρω από τους νανοσωλήνες, γεγονός που θα επιδείκνυε έναν συνεργασιακό χαρακτήρα στην αλληλεπίδραση των δύο φάσεων. Η σχετικά μικρή ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων με την προσθήκη των νανοσωλήνων άνθρακα είναι ούτως ή άλλως αναμενόμενη, αφού στο πολυπροπυλένιο χαμηλού E' προσθέτουμε νανοσωλήνες άνθρακα υψηλού E' , αλλά οι δύο αυτές φάσεις δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους όσο θα επιθυμούσαμε, αλλά δρουν περισσότερο ανεξάρτητα η μία από την άλλη. Συνεπώς, θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι το γεγονός ότι οι ιδιότητες που εμφανίζουν τα νανοσύνθετα δοκίμια δεν διαφέρουν ιδιαίτερα από αυτές του καθαρού πολυπροπυλενίου, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι τελικές αυτές ιδιότητες έχουν προκύψει περισσότερο με έναν προσθετικό τρόπο παρά με έναν συνεργατικό τρόπο από τις δύο διαφορετικές φάσεις.

Στο τέλος της παρούσας εργασίας μας και έχοντας πλέον μία συνολική εικόνα για τα υλικά που παρασκευάσαμε με την συγκεκριμένη μέθοδο, θα είμαστε ίσως σε θέση να παραθέσουμε πιθανές αιτίες για την παρατηρούμενη συμπεριφορά και τις ιδιότητες των δοκιμίων μας.

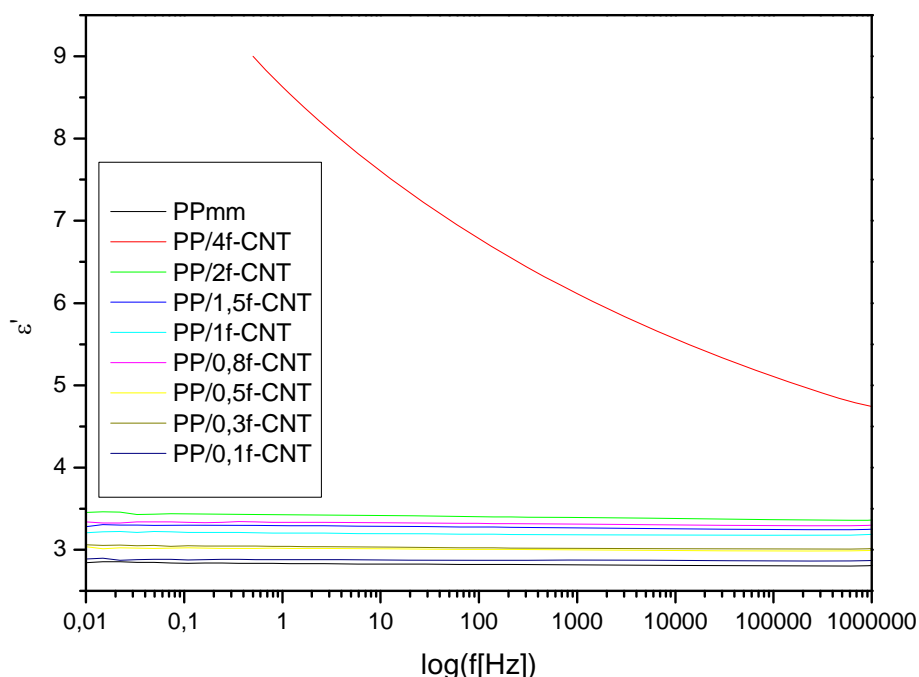
3.5 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των παρασκευασθέντων δοκιμίων iPP/f-CNT μελετήθηκαν στο πλαίσιο της εργασίας μας με τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Στο παρόν κεφάλαιο, αφού παραθέσουμε τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των μετρήσεών

μας, θα συγκρίνουμε τις ιδιότητες των υλικών αυτών με εκείνες που ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία για τον ίδιο συνδυασμό υλικών, παρασκευασμένα όμως με διαφορετικό τρόπο, όπως έγινε και με τις προηγούμενες μεθόδους. Η διαδικασία αυτή θα προσθέσει επιπλέον πληροφορίες στην κατανόηση της συμπεριφοράς των δοκιμίων μας, ολοκληρώνοντας, όσο είναι δυνατόν, την εικόνα τους. Μετά το πέρας αυτού του κεφαλαίου θα έχει διαμορφωθεί μία σφαιρική άποψη γύρω από τα υλικά της παρούσας εργασίας και θα είμαστε σε θέση να προβούμε στα γενικά συμπεράσματά μας.

Αρχικά, θα υπολογίσουμε το κατώφλι αγωγιμότητας p_c για τη σειρά των δοκιμίων iPP/f-CNT, τα οποία γνωρίζουμε εκ των προτέρων ότι είναι μη αγωγίμα, μέσω του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ' , που μετρήσαμε πειραματικά. Στο σχήμα 3.14 παρουσιάζεται η διηλεκτρική σταθερά ϵ' συναρτήσει της συχνότητας f σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με μία πρώτη προσέγγιση, παρατηρώντας το διάγραμμα, μπορεί να διαπιστωθεί ότι τουλάχιστον μέχρι και την περιεκτικότητα 2 % κ.β. σε νανοσωλήνες, τα υλικά παραμένουν μονωτικά σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων.

Η προσθήκη των αγωγίμων εγκλεισμάτων στην μονωτική μήτρα του πολυμερούς επιφέρει μία σταδιακή αύξηση του ϵ' από την τιμή 2.8 του καθαρού πολυπροπυλενίου στην τιμή 3.7 για το δοκίμιο iPP/2f-CNT, ενώ αυξάνεται σημαντικά στο 5.1 για το δοκίμιο iPP/4f-CNT, για συχνότητα 10^6 Hz. Από τα δεδομένα αυτά καταλαβαίνουμε ότι μόνο το τελευταίο δοκίμιο μπορεί να έχει περάσει στην αγωγίμη φάση ή έστω να βρίσκεται κοντά στην περιοχή, όπου πραγματοποιείται το φαινόμενο διαφυγής της αγωγιμότητας. Αυτό όμως θα το διαπιστώσουμε υπολογίζοντας το κατώφλι αγωγιμότητας. Στον πίνακα 3.9 παραθέτουμε αναλυτικότερα την σταδιακή αύξηση του ϵ' προσθέτοντας νανοσωλήνες για συχνότητες 1 Hz και 100 Hz αντίστοιχα.



Σχ.3.14: Συχνотική εξάρτηση του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης σε θερμοκρασία δωματίου, για τα δοκίμια που αναγράφονται.

Πίνακας 3.9 : Το πραγματικό μέρος ϵ' της διηλεκτρικής συνάρτησης για το καθαρό iPP και τα νανοσύνθετα iPP/CNTs στις συχνότητες που αναγράφονται.

Δοκίμιο	ϵ' (1 Hz)	ϵ' (100 Hz)
PPmm	2.83	2.82
PP/0.1f-CNT	2.88	2.87
PP/0.3f-CNT	3.04	3.02
PP/0.5f-CNT	3.02	3.00
PP/0.8f-CNT	3.33	3.32
PP/1f-CNT	3.20	3.19
PP/1.5f-CNT	3.29	3.28
PP/2f-CNT	3.43	3.40
PP/4f-CNT	8.63	6.78

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία μας δίνει τη δυνατότητα να υπολογίσουμε το κατώφλι αγωγιμότητας p_c μέσω των τιμών του ϵ' για μη αγώγιμα δείγματα, δηλαδή για περιεκτικότητες εγκλεισμάτων μικρότερες του κατωφλίου. Τα δείγματά μας εξακολουθούν να βρίσκονται στην μονωτική τους φάση ακόμη και όταν προσθέσαμε σημαντική ποσότητα νανοσωλήνων, άρα η συγκεκριμένη μέθοδος ενδείκνυται για την περίπτωσή μας. Ο ακριβής υπολογισμός του κατωφλίου αγωγιμότητας μέσω της διηλεκτρικής σταθεράς μπορεί να γίνει με τη βοήθεια της ακόλουθης σχέσης (σχέση 3.5), σύμφωνα με τη θεωρία διαφυγής.

$$\epsilon' \sim (p_c - p)^{-s}, \quad (3.5)$$

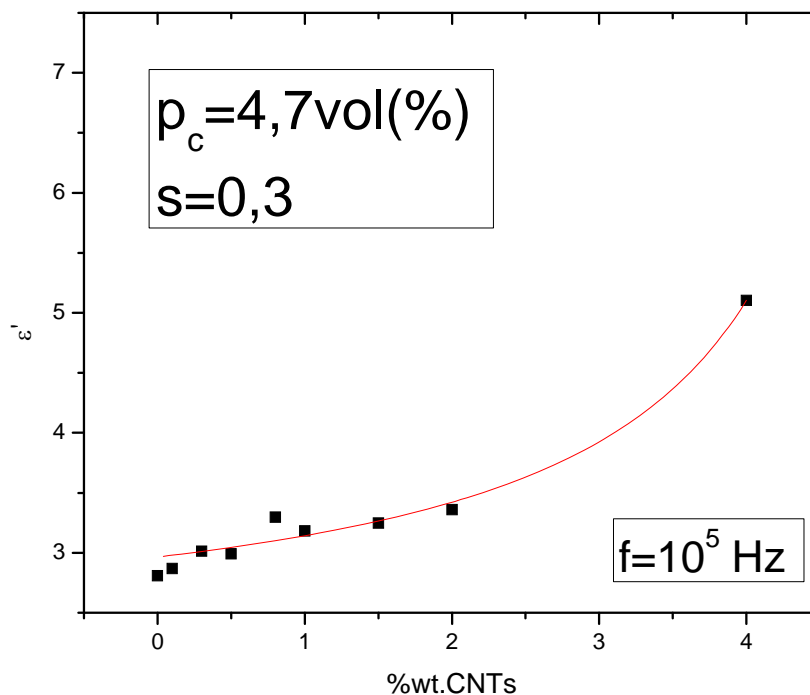
όπου p είναι η περιεκτικότητα % κ.ο. του εκάστοτε δοκιμίου σε νανοσωλήνες άνθρακα και s ένας κρίσιμος εκθέτης, ο οποίος σχετίζεται με τη διαστατικότητα του υπό μελέτη συστήματος. Για ένα στατιστικό δίκτυο διαφυγής σε τρεις διαστάσεις προβλέπεται θεωρητικά $s \approx 0.7$ [89]. Τιμές του s γύρω από την συγκεκριμένη τιμή με $0 \leq s \leq 1$, σημαίνουν ότι το σύστημα μπορεί να περιγραφεί με ένα τρισδιάστατο δίκτυο πυκνωτών που αντιστοιχούν στην πολυμερική μήτρα, η οποία παρεμβάλλεται μεταξύ των αγώγιμων εγκλεισμάτων [90]. Ως τιμή για το ϵ' επιλέγουμε κάποια από την περιοχή των υψηλών συχνοτήτων, ούτως ώστε να αποκλείσουμε τη συνεισφορά διπολικών μηχανισμών στη διηλεκτρική συνάρτηση. Στην περίπτωσή μας επιλέξαμε τη συχνότητα 10^5 Hz. Η παρουσία ενός διπολικού μηχανισμού υποδηλώνεται σαν ένα “σκαλοπάτι” στο φάσμα $\epsilon'(f)$. Ο παραπάνω κίνδυνος εξαλείφεται όμως στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου, δεδομένου ότι αυτό συγκαταλέγεται στα μη πολικά πολυμερή. Αυτός είναι και ο λόγος, για τον οποίο το ϵ' εμφανίζεται πρακτικά σταθερό σε ολόκληρο το εύρος συχνοτήτων. Το δοκίμιο iPP/4f-CNT αποκλίνει από την προαναφερθείσα συμπεριφορά, με το ϵ' να παρουσιάζει μία αύξηση καθώς μειώνεται η συχνότητα, ενισχύοντας τον ισχυρισμό ότι βρίσκεται κοντά στην περιοχή, όπου λαμβάνει χώρα το φαινόμενο διαφυγής της αγωγιμότητας.

Η προσαρμογή της εξίσωσης 3.5 στα πειραματικά δεδομένα οδήγησε στον υπολογισμό του κρίσιμου εκθέτη $s = 0.3$ και του κατωφλίου αγωγιμότητας $p_c = 4,7$ % κ.ο. ή $p_c = 7$ % κ.β., όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.15. Οι απαραίτητες μετατροπές των περιεκτικότητων των δοκιμίων από % κ.β. σε % κ.ο. πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια της σχέσης που ακολουθεί:

$$\varphi_{vol} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{CNT}}{\rho_{Pol}} \left(\frac{1}{\varphi_{wt}} - 1 \right)}, \quad (3.6)$$

όπου φ_{vol} και φ_{wt} είναι η κ.ο. και κ.β. περιεκτικότητα, αντίστοιχα, σε νανοσωλήνες άνθρακα, ρ_{Pol} η πυκνότητα της πολυμερικής μήτρας ($\rho_{Pol} = 1.15 \text{ g/cm}^3$ για το iPP) και ρ_{CNT} η πυκνότητα των νανοσωλήνων άνθρακα ($\rho_{CNT} = 1,75 \text{ g/cm}^3$). [91]. Η πυκνότητα των νανοσωλήνων προσδιορίστηκε από μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman [92, 93].

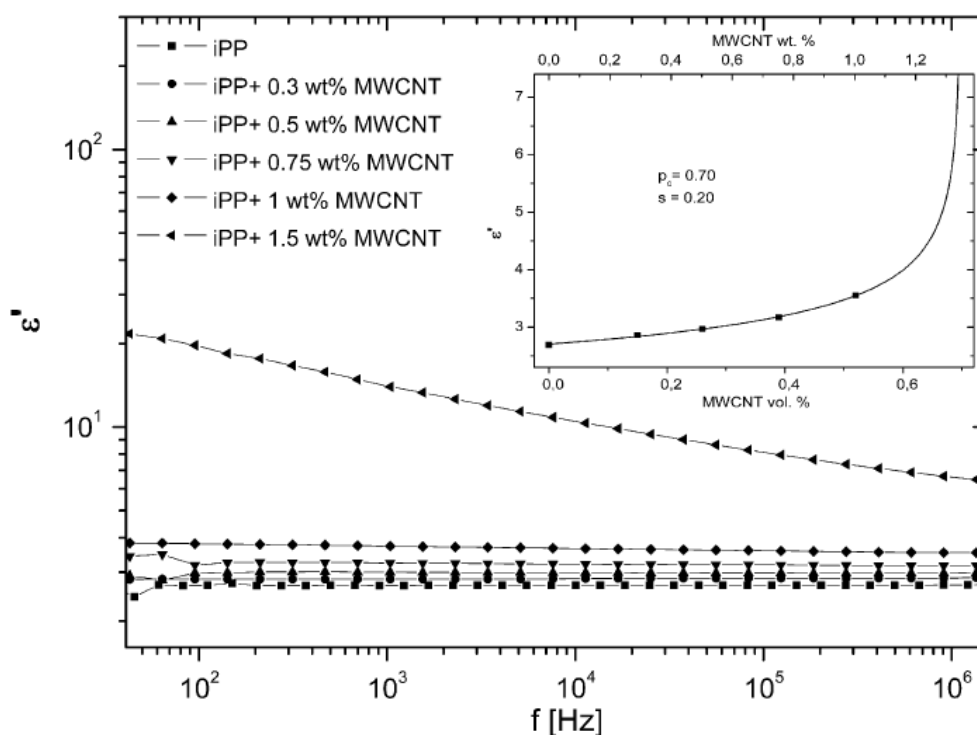
Ως προς την τιμή του εκθέτη s της σχέσης 3.5 παρατηρείται απόκλιση αυτής από τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή που προβλέπει η θεωρία διαφυγής. Η απόκλιση αυτή επιβεβαιώνεται και από τιμές του κρίσιμου αυτού εκθέτη πολλών συστημάτων πολυμερικής μήτρας – αγώγιμων εγκλεισμάτων. Αντίστοιχα ευρήματα έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, οι Mamunya et al. αναφέρουν αποκλίσεις σε μείγματα πολυαιθυλενίου (PE)/πολύ-οξυ-μεθυλενίου (POM) που περιείχαν εγκλείσματα σωματίδια σιδήρου [94]. Επίσης, απόκλιση από την αναμενόμενη τιμή έχει αναφερθεί από τους Ezquerro et al. σε σύνθετα υλικά πολυαιθυλενίου (PE) με εγκλείσματα φύλλα γραφίτη [90]. Αυτή η ασυμφωνία πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι στα συμβατικά μοντέλα διαφυγής προβλέπεται φυσική επαφή μεταξύ των αγώγιμων εγκλεισμάτων. Η αγωγιμότητα όμως μπορεί να εκδηλωθεί ακόμα και χωρίς αυτή την επαφή, αν τα εγκλείσματα βρίσκονται σε κοντινές αποστάσεις, μέσω αλμάτων των φορέων φορτίου ή του φαινομένου σήραγγας [95].



Σχήμα 3.15: Οι τιμές του ε' που ελήφθησαν για δεδομένη συχνότητα (10^5 Hz) συναρτήσει της % κ.β. περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα, για διάφορα δοκίμια PP/f-CNT.

Η απουσία φυσικών επαφών μεταξύ των νανοσωλήνων, ενισχύεται, καθώς σε συστήματα πολυαμιδίου δ/νανοσωλήνων άνθρακα βρέθηκε μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης ο σχηματισμός ενός στρώματος πολυμερούς γύρω από τα τοιχώματα των CNTs, το οποίο αποτρέπει την απευθείας επαφή τους. Επιπροσθέτως, η διερεύνηση του μηχανισμού αγωγιμότητας κατέδειξε πως η αγωγιμότητα εκδηλώνεται μέσω του μηχανισμού σήραγγας, γεγονός που ενισχύει τις προαναφερθείσες εικασίες περί μη συμβατικού μοντέλου διαφυγής [86]. Άλλωστε η κλασική θεωρία διαφυγής προϋποθέτει στατιστική διασπορά εγκλεισμάτων με προκαθορισμένη γεωμετρία. Φυσικά, ένα πραγματικό σύστημα, όπως αυτό που μελετάται εδώ, παρεκκλίνει από το γεωμετρικό μοντέλο, δίνοντας ένα επιπλέον επιχειρήμα για την απόκλιση στην τιμή του εκθέτη s . Τέλος, τέτοιες τιμές του εκθέτη s συνδέονται με τη σταδιακή αύξηση της αγωγιμότητας και της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' για $p > p_c$, καθώς μεγαλώνει η περιεκτικότητα των δοκιμίων σε MWCNT, σε αντίθεση με τη συνήθη συμπεριφορά, όπου μετά από μία απότομη μεταβολή από την μονωτική στην αγώγιμη φάση, η αγωγιμότητα και άρα η σταθερά ϵ' τείνουν να πάρουν μία σταθερή τιμή. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η τιμή του κρίσιμου εκθέτη s δεν μπορεί να δώσει οποιαδήποτε αξιόπιστη πληροφορία σχετικά με τη γεωμετρία των CNT.

Στη συνέχεια θα συγκρίνουμε τα αποτελέσματα που προέκυψαν μελετώντας τις ηλεκτρικές ιδιότητες των δοκιμίων μας με αντίστοιχα αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία, με σκοπό να διαμορφώσουμε μία ολοκληρωμένη εικόνα της συγκεκριμένης μεθόδου παρασκευής τους σε σχέση με άλλες μεθόδους.



Σχήμα 3.16: Οι τιμές του ϵ' που ελήφθησαν για δεδομένη συχνότητα (10^5 Hz) συναρτήσει της % κ.β. περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα, για διάφορα δοκίμια iPP/CNTs, όπως ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία.

Στο σχήμα 3.16 παρουσιάζεται η σταθερά ϵ' συναρτήσει της συχνότητας f για παρόμοια με τα δικά μας δοκίμια iPP/CNT που εμφανίζουν μονωτική

συμπεριφορά. Όπως φαίνεται, η τιμή του ε' αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα. Η σημαντική αύξησή του όσον αφορά στο δοκίμιο περιεκτικότητας 1.5 % κ.β. αποτελεί ένδειξη της εμφάνισης του κατωφλίου αγωγιμότητας. Συνεπώς, η τιμή του p_c βρίσκεται γύρω από την συγκεκριμένη τιμή. Η μέθοδος που περιγράψαμε και προηγουμένως για τα δοκίμια της εργασίας μας οδήγησε στον υπολογισμό τόσο του κρίσιμου εκθέτη ($s = 0.20 \pm 0.03$) όσο και του κατωφλίου αγωγιμότητας ($p_c = 1,5$ % κ.β. ή $p_c = 0,7$ % κ.ο.). Όπως παρατηρούμε, η τιμή του κρίσιμου εκθέτη s διαφέρει και στην περίπτωση αυτή από την αναμενόμενη τιμή για τρισδιάστατο παρόμοιο σύστημα που είναι $s_{αναμ} = 0.7$.

Συγκρίνοντας τις δύο τιμές αντιλαμβάνεται κανείς ότι η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των υλικών της βιβλιογραφίας είναι σαφώς αποτελεσματικότερη σε σχέση με αυτή της εργασίας μας, αν ο σκοπός μας είναι να παρασκευάσουμε αγωγίμα υλικά προσθέτοντας όσο το δυνατόν μικρότερη ποσότητα νανοσωλήνων σε μία μονωτική πολυμερική μήτρα, έτσι ώστε να διατηρηθούν ταυτόχρονα και οι επιθυμητές ιδιότητες της μήτρας (πχ. μηχανικές, θερμικές κλπ...). Τα αποτελέσματα και ο σχολιασμός θα πραγματοποιηθούν διεξοδικά στα συμπεράσματα, όπου θα διερευνηθούν και οι λόγοι, για τους οποίους η συγκεκριμένη μέθοδος παρασκευής απέφερε τα συγκεκριμένα αποτελέσματα.

4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην μεταπτυχιακή αυτή εργασία παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν νανοσύνθετα δοκίμια ισοτακτικού πολυπροπυλενίου με εγκλείσματα τροποποιημένου με καρβοξύλια νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (iPP/f-CNT). Τα δοκίμια παρασκευάστηκαν με την τεχνική ανάμειξης στο τήγμα και οι τροποποιημένοι νανοσωλήνες προστέθηκαν σε μορφή σκόνης. Η τελική μορφοποίησή τους έγινε με την τεχνική της διαμόρφωσης με συμπίεση. Καθόλη τη διάρκεια της επεξεργασίας, τα δοκίμιά μας αντιπαραβάλλονταν με αποτελέσματα παρόμοιων δοκιμίων της βιβλιογραφίας (iPP/CNT), με σκοπό να εντοπίσουμε ομοιότητες και διαφορές στη μορφολογία και τις ιδιότητές τους. Η διαφορά της σειράς αυτής δοκιμίων με αυτή της παρούσας εργασίας έγκειται στο γεγονός ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι μη τροποποιημένοι. Η μέθοδος παρασκευής τους είναι η ίδια, με τη διαφορά ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα προστέθηκαν στο τήγμα ως προαναμειγμένοι κόκκοι πολυμερούς περιεκτικότητας 20 % κ.β., οι οποίοι στη συνέχεια αραιώθηκαν.

Ανεξαρτήτως της μεθόδου παρασκευής που επιλέγεται, μόνιμο ζητούμενο αποτελεί η ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στην πολυμερική μήτρα. Το κύριο πρόβλημα που πρέπει να αντιμετωπιστεί είναι η δημιουργία δεσμίδων και συσσωματωμάτων εξαιτίας των ισχυρών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ των νανοσωλήνων. Η ποιότητα της διασποράς τους, η οποία εξαρτάται κυρίως από τις συνθήκες παρασκευής, την επιλογή κατάλληλου πολυμερούς, αλλά και την τροποποίηση της μήτρας ή των νανοσωλήνων, διερευνήθηκε είτε άμεσα, με μετρήσεις μικροσκοπίας είτε έμμεσα, από τις τιμές των κατωφλίων διαφυγής, τον υπολογισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας, τη μηχανική ενίσχυση, αλλά και τις θερμικές ιδιότητες των δοκιμίων.

Η πρώτη επαφή με τη μορφολογία των δοκιμίων μας (iPP/f-CNT) πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (εικόνες SEM). Στις εικόνες αυτές παρατηρήσαμε το δίκτυο των νανοσωλήνων άνθρακα να γίνεται ολοένα και πυκνότερο με την αύξηση της περιεκτικότητας σε CNT. Σχετικά με την ομοιομορφία του δικτύου, ήταν εμφανείς κάποιες περιοχές διαφορετικής μορφολογίας, σαφώς διαχωρισμένες μεταξύ τους, που θα μπορούσαν να απεικονίζουν περιοχές καλής ή κακής διασποράς των εγκλεισμάτων, συσσωματωμάτων αυτών ή και απουσίας τους.

Η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα στη μήτρα πολυπροπυλενίου είναι δυνατόν να προκαλέσει μεταβολές στο βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς iPP, όπως επίσης και στην κρυσταλλική του διάταξη. Για να διερευνηθεί αυτή η δυνατότητα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X. Τόσο τα καθαρά δοκίμια iPP όσο και τα νανοσύνθετα iPP/f-CNT και iPP/CNT, εμφανίζουν χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης για γωνίες 2θ που αντιστοιχούν στα πλεγματικά επίπεδα κρυσταλλιτών τύπου α . Οι κορυφές για γωνίες που θα μαρτυρούσαν την ύπαρξη κρυσταλλιτών τύπου β , απουσιάζουν και από τις δύο ομάδες δοκιμίων. Μία πρώτη απόπειρα υπολογισμού του βαθμού κρυσταλλικότητας (X_c) για τα δοκίμια iPP/f-CNT έδειξε την τάση για αύξηση με την προσθήκη των νανοσωλήνων και την αύξηση της περιεκτικότητάς τους, με εξαίρεση το δοκίμιο υψηλής περιεκτικότητας (4 % κ.β.), για το οποίο παρατηρούμε απότομη μείωση του X_c .

Στη συνέχεια, μελετήσαμε τις θερμικές ιδιότητες της σειράς των δοκιμίων μας, καθώς αποτελεί πάγια επιδίωξη η διατήρηση ή ακόμα και βελτίωσή τους στα νανοσύνθετα. Σχετικά με τις θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάπτωσης δεν παρατηρούμε σημαντικές μεταβολές και στις δύο σειρές δοκιμίων, iPP/f-CNT και iPP/CNT, πέραν του γεγονότος ότι η τήξη των νανοσύνθετων πραγματοποιείται σε ελαφρώς χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με τα καθαρά δοκίμια. Αυτό ήταν αναμενόμενο, αφού η προσθήκη των CNT επιφέρει τη δημιουργία τελειότερων δομικά κρυσταλλιτών που τήκονται δυσκολότερα. Μία άλλη παρατήρηση που αφορά την τήξη και των δύο σειρών δοκιμίων, σχετίζεται με τη διπλή κορυφή που εμφανίζεται στα καθαρά δοκίμια, η οποία εξαλείφεται με την προσθήκη των CNT. Η υψηλότερη κορυφή αποδόθηκε σε τήξη κρυσταλλιτών τύπου α , ενώ η χαμηλότερη σε τήξη μικρότερων ή ατελών α -κρυσταλλιτών, δεδομένου ότι με την μέθοδο XRD δεν ανιχνεύσαμε κρυσταλλίτες τύπου β , για να την αποδόσουμε σε αυτούς. Με την προσθήκη των νανοσωλήνων το εύρος της κορυφής μειώνεται και όλα τα στοιχεία αποδεικνύουν την μειωμένη συνεισφορά των μικρότερων ή ατελών α -κρυσταλλιτών. Αυτό σημαίνει ότι η θερμική αγωγιμότητα των CNT επιτρέπει στη θερμότητα να κατανεμηθεί πιο ομοιόμορφα στα νανοσύνθετα.

Η αύξηση της περιεκτικότητας σε τροποποιημένους με καρβοξύλια νανοσωλήνες φαίνεται να διευκολύνει τη διαδικασία της κρυστάλλωσης, αφού, αυξανόμενου του ποσοστού νανοσωματιδίων, η κορυφή T_c μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Αυτό σημαίνει ότι η κρυστάλλωση πραγματοποιείται πιο γρήγορα καθώς ψύχουμε, υποδεικνύοντας την δράση των CNT ως εξωγενών πυρήνων κρυστάλλωσης. Η μετατόπιση ωστόσο της T_c δεν είναι συστηματική με την αύξηση της περιεκτικότητας των CNT, καθώς οι διαφορές ανάμεσα στα νανοσύνθετα είναι ελάχιστες. Σημαντική αύξηση στην T_c βλέπουμε ήδη από το δοκίμιο με την χαμηλότερη περιεκτικότητα (ήδη για 0.1 % κ.β. η μεταβολή είναι 10 °C) σε σχέση με τα καθαρά δοκίμια. Η περαιτέρω προσθήκη οδηγεί σαφώς σε μικρότερες μεταβολές θέσης κορυφής κρυστάλλωσης. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στα συστήματα iPP/CNT.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε επίσης η εμφάνιση μιας δεύτερης κορυφής κρυστάλλωσης μετά την προσθήκη των CNT στα δοκίμια iPP/CNT της βιβλιογραφίας και η απουσία αυτής στα δοκίμια iPP/f-CNT. Η κορυφή αυτή αποδόθηκε στην ανάπτυξη της trans-κρυσταλλικής δομής γύρω από τα τοιχώματα των νανοσωλήνων. Οι ίδιοι τύπου κρυσταλλίτες του πολυμερούς εμφάνισαν διαφορετική μορφολογία κοντά στην επιφάνεια των νανοσωλήνων και μακριά από αυτή διατήρησαν τη συνήθη μορφολογία τους, αυτή των σφαιρουλιτών. Το κρυσταλλικό αυτό στρώμα εξαφανίστηκε, όταν οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς/εγκλεισμάτων μεταβλήθηκαν με την τροποποίηση των νανοσωλήνων με καρβοξύλια στα δοκίμια iPP/f-CNT. Τα καρβοξύλια είναι πιθανόν να προσροφώνται στις διεπιφάνειες πολυμερούς-νανοσωλήνων εμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο την ανάπτυξη της trans-κρυσταλλικότητας.

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων που μας έδωσε η μέθοδος DSC, υπολογίσαμε τους βαθμούς κρυσταλλικότητας, μελετώντας τις περιοχές τήξης και κρυστάλλωσης των δοκιμίων iPP/f-CNT. Και στις δύο αυτές περιοχές μπορεί να παρατηρηθεί μία τάση αύξησης του βαθμού κρυσταλλικότητας με την προσθήκη και την αύξηση τα περιεκτικότητας των CNT. Για μεγάλες σχετικά περιεκτικότητες όμως (> 2 % κ.β.), η τιμή του X_c μειώνεται. Παρόμοια τάση παρουσίασαν τα δοκίμια, όταν προσδιορίσαμε το βαθμό κρυσταλλικότητας με τα δεδομένα που λάβαμε από την περίθλαση ακτίνων-X. Επιχειρώντας να εξηγήσουμε το φαινόμενο αυτό, υποθέτουμε ότι η μικρή περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες συνεισφέρει θετικά στην

κρυστάλλωση των νανοςύνθετων, αφού οι CNT λειτουργούν ως εξωγενείς πυρήνες κρυστάλλωσης για το πολυμερές. Η επιπλέον προσθήκη τους όμως είτε λόγω κακής ποιότητας διασποράς τους και δημιουργία συσσωματωμάτων είτε λόγω μεγάλης περιεκτικότητας απλώς παρεμβάλλονται ανάμεσα στο πολυμερές και καταστρέφουν αρκετούς από τους ήδη υπάρχοντες κρυσταλλίτες ή τουλάχιστον δεν δημιουργούν νέους.

Σχετικά με τις μηχανικές ιδιότητες των δοκιμών iPP/f-CNT, παρόλο που παρατηρούμε μία σημαντική αύξηση του E' της τάξης του 10%, καθώς προσθέτουμε νανοσωλήνες και, ως εκ τούτου, μία βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των δοκιμών μας, ωστόσο η αύξηση αυτή δεν είναι συστηματική. Η ίδια εικόνα φαίνεται να επικρατεί και στην υαλώδη και στην ελαστική φάση. Οι μηχανικές ιδιότητες των δοκιμών μας βελτιώνονται πολύ με την προσθήκη μόλις 0,1 % νανοσωλήνων άνθρακα, με επιπλέον προσθήκη νανοσωλήνων δεν βελτιώνονται περαιτέρω. Αντίθετα, στα δοκίμια iPP/CNT παρατηρούμε μεγάλη αύξηση του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης με την προσθήκη των CNT. Η ενίσχυση αυτή των μηχανικών ιδιοτήτων σχετίζεται με την εμφάνιση της trans-κρυσταλλικότητας στο iPP με την προσθήκη των νανοσωλήνων άνθρακα, όπως έχει επιβεβαιωθεί για τα συγκεκριμένα δοκίμια από τις μετρήσεις της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Αυτό το κρυσταλλικό στρώμα που σχηματίζεται γύρω από τους νανοσωλήνες, φαίνεται να μεσολαβεί μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και των εγκλεισμάτων, μεταφέροντας αποτελεσματικά τα ασκούμενα φορτία από το πολυμερές στους υψηλού μέτρου ελαστικότητας νανοσωλήνες. Μετά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που αφορούν στις μηχανικές ιδιότητες των δοκιμών iPP/f-CNT και iPP/CNT, τα πρώτα δεν εμφανίζουν το κρυσταλλικό στρώμα γύρω από τους νανοσωλήνες, γεγονός που θα επιδείκνυε έναν συνεργασιακό χαρακτήρα στην αλληλεπίδραση των δύο φάσεων. Συνεπώς, θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι το γεγονός ότι οι ιδιότητες που εμφανίζουν τα νανοςύνθετα δοκίμια δεν διαφέρουν ιδιαίτερα από αυτές του καθαρού πολυπροπυλενίου, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι τελικές αυτές ιδιότητες έχουν προκύψει περισσότερο με έναν προσθετικό τρόπο παρά με έναν συνεργατικό τρόπο από τις δύο διαφορετικές φάσεις. Η σημαντική ενίσχυση που παρατηρούμε, ωστόσο, στο iPP/0.1f-CNT, καταδεικνύει πως ακόμη και με μη ομοιόμορφη διασπορά και με έλλειψη ισχυρών δεσμών ανάμεσα στη μήτρα και τα εγκλείσματα, είναι δυνατόν να πετύχει κανείς αύξηση του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας με ελάχιστη προσθήκη σε CNT. Η επιπλέον προσθήκη νανোসωματιδίων είναι περιττή, άρα διατηρούνται και οι επιθυμητές ιδιότητες της μήτρας (αθραυστότητα, διαφάνεια κλπ).

Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και από τη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων με την τεχνική DRS. Τα δοκίμια της σειράς iPP/f-CNT εξακολουθούσαν να είναι στη μονωτική τους φάση με την προσθήκη ακόμα και 4 % κ.β. νανοσωλήνων άνθρακα. Η τεχνική DRS παρέχει το πλεονέκτημα υπολογισμού του κατωφλίου διαφυγής p_c μέσω των τιμών του ϵ' για μη αγωγίμα δείγματα, δηλαδή για περιεκτικότητες εγκλεισμάτων μικρότερες του κατωφλίου. Η τιμή αυτή βρέθηκε ίση με 7 % κ.β. σε νανοσωλήνες άνθρακα, αρκετά υψηλότερη από την αναμενόμενη και την επιθυμητή. Αντίστοιχα υπολογίστηκε το κατώφλι διαφυγής για τη σειρά δοκιμών iPP/CNT και βρέθηκε ίσο με 1,5 % κ.β. σε μη τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα, τιμή πολύ πιο κοντά στις επιδιωκόμενες. Προσπαθώντας να εξηγήσουμε τις παρατηρήσεις αυτές, καταλήξαμε στο συμπέρασμα, ότι η βελτίωση της διασποράς που θέλουμε να επιφέρει η τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα αντισταθμίζεται από τη μείωση του αξονικού λόγου και την παραμόρφωση του πλέγματος των

νανοσωλήνων. Πιο συγκεκριμένα, η εισαγωγή δραστικών ομάδων στο πλέγμα επιφέρει την μετατροπή των sp^2 υβριδικών τροχιακών σε sp^3 . Αυτή η διατάραξη του π δεσμού μεταξύ των sp^2 τροχιακών, ο οποίος συνεισφέρει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αγωγιμότητας του κάθε νανοσωλήνα. Τέλος, η αύξηση των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ενός μονωτικού στρώματος πολυμερούς γύρω από την επιφάνεια των CNT, εμποδίζοντας την εκδήλωση της αγωγιμότητας.

Ο παραπάνω ισχυρισμός δεν ευσταθεί απόλυτα, διότι οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι εξαιρετικά αγωγά και ακόμη και μία σημαντική μείωση της αγωγιμότητάς τους της τάξης του 10 %, για παράδειγμα, δεν θα ήταν επαρκής για να τους μετατρέψει σε μονωτές. Αντιθέτως, θα εξακολουθούσαν να είναι εξαιρετικά αγωγά. Η μοναδική επιφύλαξη και υποψία που έχουμε είναι, δεδομένου ότι η εταιρία παρασκευής τους αρνήθηκε να δώσει τιμές για την αγωγιμότητά τους, είναι οι νανοσωλήνες να μην ήταν αγωγά εξ αρχής και για κάποιο λόγο να έχασαν κατά την παρασκευή τους την αγωγιμότητά τους ή να μην ήταν αγωγά εκ κατασκευής.

Η τελευταία αιτία που θα ήταν κατάλληλη να εξηγήσει την δυσκολία στην εμφάνιση αγωγιμότητας είναι η μη ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωλήνων στην πολυμερική μήτρα. Κάποιες εικόνες που ελήφθησαν από το μικροσκόπιο ενισχύει το παραπάνω επιχείρημα. Ένα πιθανό σενάριο είναι η αγωγιμότητα να συγκεντρώνεται στις περιοχές των συσσωματωμάτων των νανοσωλήνων, οι οποίες να ενώνονται αγωγή με μεμονωμένους νανοσωλήνες που τυχαίνει να βρίσκονται μέσα σε μεγάλη μάζα μονωτικού πολυπροπυλενίου. Με αυτό τον τρόπο είναι αρκετά δύσκολη η δημιουργία αγωγίου δρόμου κατά μήκος όλης της μάζας του κάθε δοκιμίου και το φαινόμενο διαφυγής παρατηρείται για μεγάλες περιεκτικότητες σε εγκλείσματα. Πιθανή είναι και η μείωση του αξονικού λόγου των νανοσωλήνων λόγω θραύσης τους, αφού η μέθοδος παρασκευής τους θεωρείται αρκετά βίαιη.

Τέλος, ως προς την τιμή του εκθέτη s παρατηρείται απόκλιση αυτής από τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή που προβλέπει η θεωρία διαφυγής. Η απόκλιση αυτή επιβεβαιώνεται και από τιμές του κρίσιμου αυτού εκθέτη πολλών συστημάτων πολυμερικής μήτρας/αγωγίων εγκλεισμάτων. Αυτή η ασυμφωνία πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι στα συμβατικά μοντέλα διαφυγής προβλέπεται φυσική επαφή μεταξύ των αγωγίων εγκλεισμάτων. Η αγωγιμότητα όμως μπορεί να εκδηλωθεί ακόμα και χωρίς αυτή την επαφή, αν τα εγκλείσματα βρίσκονται σε κοντινές αποστάσεις, μέσω αλμάτων των φορέων φορτίου ή του φαινομένου σήραγγας. Η απουσία φυσικών επαφών μεταξύ των νανοσωλήνων ενισχύεται, καθώς σε διάφορα συστήματα πολυμερούς/νανοσωλήνων άνθρακα βρέθηκε ο σχηματισμός ενός στρώματος πολυμερούς γύρω από τα τοιχώματα των CNT, το οποίο αποτρέπει την απευθείας επαφή τους. Άλλωστε η κλασική θεωρία διαφυγής προϋποθέτει στατιστική διασπορά εγκλεισμάτων με προκαθορισμένη γεωμετρία. Φυσικά, ένα πραγματικό σύστημα, όπως αυτό που μελετάται εδώ, παρεκκλίνει από το γεωμετρικό μοντέλο, δίνοντας ένα επιπλέον επιχείρημα για την απόκλιση στην τιμή του εκθέτη s . Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η τιμή του κρίσιμου εκθέτη s δεν μπορεί να δώσει οποιαδήποτε αξιόπιστη πληροφορία σχετικά με τη γεωμετρία των CNT.

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας μελετήθηκαν νανοσύνθετα πολυμερικά συστήματα, τα οποία είχαν ως εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT). Η πολυμερική μήτρα που χρησιμοποιήθηκε ήταν θερμοπλαστική και συγκεκριμένα το πολυπροπυλένιο, ενώ οι νανοσωλήνες άνθρακα ήταν τροποποιημένοι με καρβοξύλια (σειρά δοκιμών iPP/f-CNT). Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αντίστοιχα της βιβλιογραφίας, με τη διαφορά ότι τα δοκίμια αυτά περιείχαν μη τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα (σειρά δοκιμών iPP/CNT). Κύριο ζητούμενο αποτέλεσε η παρασκευή και η διερεύνηση των σχέσεων δομής - ιδιοτήτων αγώγιμων νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών. Τέτοια υλικά προορίζονται να βρουν εφαρμογή ως υλικά ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης, υλικά κατάλληλα για την απαγωγή ηλεκτρικών φορτίων και ως αντιστατικά υλικά.

Αρχικά, με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μελετήθηκε η ποιότητα της διασποράς των νανοσωλήνων στην πολυμερική μήτρα. Στη συνέχεια, με τη μέθοδο της περίπλασης ακτίνων X (XRD) βρέθηκε ο τύπος της κρυσταλλικότητας των δοκιμών και ο βαθμός κρυσταλλικότητάς τους. Με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) ελήφθησαν επιπλέον πληροφορίες για τις ιδιότητές τους, μέσω των κορυφών κρυστάλλωσης και τήξης. Η μηχανική ενίσχυση των νανοσύνθετων υλικών υπολογίστηκε με τη βοήθεια της δυναμικής θερμομηχανικής ανάλυσης (DMA). Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στο φαινόμενο διαφυγής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των συστημάτων, όπου πραγματοποιείται η μετάβαση από τη μονωτική στην αγώγιμη φάση με το σχηματισμό της πρώτης αγώγιμης οδού από άκρη σε άκρη στο υλικό. Η μελέτη διεξήχθη με την τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσομένου πεδίου (DRS).

Η προσθήκη των νανοσωλήνων προκάλεσε κάποιες μεταβολές σε φαινόμενα που άπτονται της κρυστάλλωσης, στα ημικρυσταλλικά συστήματα. Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε η δράση των νανοσωλήνων ως εξωγενών πυρήνων κρυστάλλωσης και η αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας. Απουσίαζε όμως για τα δοκίμια iPP/f-CNT μία κορυφή κρυστάλλωσης που ήταν εμφανής στη βιβλιογραφία, η οποία αποδόθηκε στην ανάπτυξη της trans-κρυσταλλικής δομής. Η ύπαρξη της δομής αυτής, μάλιστα, είναι ιδιαίτερος σημαντική, σε σχέση με τις τελικές μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων. Το κρυσταλλικό στρώμα, γύρω από τους MWCNT, φαίνεται πως μεσολαβεί μεταξύ της μήτρας και των εγκλεισμάτων, μεταφέροντας αποτελεσματικά τα ασκούμενα μηχανικά φορτία από το πολυμερές στους υψηλού μέτρου ελαστικότητας νανοσωλήνες.

Βασικό στόχο αποτελούσε ο υπολογισμός του κατωφλίου διαφυγής των δοκιμών iPP/f-CNT. Η τιμή αυτή βρέθηκε ίση με 7 % κ.β. σε νανοσωλήνες άνθρακα, αρκετά υψηλότερη από την επιθυμητή. Αντίστοιχα, το κατώφλι αγωγιμότητας για τη σειρά δοκιμών iPP/CNT βρέθηκε ίσο με 1,5 % κ.β. σε μη τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα, τιμή πολύ πιο κοντά στις επιδιωκόμενες. Η υψηλή τιμή του ρ_c αποδόθηκε στη μη ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωλήνων στην πολυμερική μήτρα, παρόλο που τροποποιήθηκαν με σκοπό να αναπτύξουν ισχυρούς δεσμούς με το πολυπροπυλένιο, γεγονός που θα διευκόλυνε τη διασπορά τους. Ένα δεύτερο πιθανό σενάριο είναι οι νανοσωλήνες για κάποιους λόγους να μην ήταν εξαρχής αγώγιμοι. Σχετικά με τις μηχανικές ιδιότητες των δοκιμών iPP/f-CNT, παρατηρούμε μία σημαντική αύξηση του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης προσθέτοντας μόλις 0,1 % κ.β. CNT και, ως εκ τούτου, μία βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των δοκιμών μας. Περαιτέρω προσθήκη δεν βελτιώνει περισσότερο τη μηχανική αντοχή των δοκιμών.

Abstract

The master thesis presented, focuses on polymer nanocomposites containing multi-walled carbon nanotubes (MWCNT). As polymer matrix was used a thermoplastic polymer, polypropylene and the carbon nanotubes were functionalized with carboxyl (iPP/f-CNT). These kinds of nanocomposites were compared to similar that were already published in the past. Those materials were made of the same matrix, except that the carbon nanotubes were not functionalized (iPP/CNT). The main objective was the preparation of conductive nanocomposites and the investigation of their structure - property relations scheme. Such type of nanocomposites can be used for electromagnetic interference shielding, electrostatic dissipation and antistatic materials.

At first, the quality of the nanotube dispersion was investigated through Scanning Electron Microscopy (SEM). Then, the X-Ray diffraction method (XRD) revealed the type of crystallinity of the samples and the degree of crystallinity. By differential scanning calorimetry (DSC) additional information on properties were received, through crystallization and melting peaks. The mechanical reinforcement of nanocomposites was calculated by using the dynamic mechanical analysis technique (DMA). Particular emphasis is given to the escape phenomenon of electrical conductivity of the systems, meaning the transition from the insulating to the conductive phase, with the formation of the first conductive path through the mass of the materials. This study was conducted using the dielectric spectroscopy method (DRS).

The addition of carbon nanotubes induced significant changes, especially in the crystallization of the semicrystalline systems. In particular, it was shown the action of MWCNT as nuclei agents and the increase of the degree of crystallinity. However, the appearance of a new crystallization peak, which was attributed to trans-crystallinity for the iPP/CNT materials, did not exist, as for the iPP/f-CNT, although we expected to see it. The existence of this structure is of a great interest, as concerns the mechanical properties of the nanocomposites. This crystalline layer around the carbon nanotubes walls seems to intervene between the matrix and the inclusions, transferring effectively the loads from the polymer to the stiff nanotubes.

A main aim of this master thesis was to calculate the percolation threshold of iPP/f-CNT system. This value was equal to 7 % w.t. in functionalized carbon nanotubes, much higher than desired and expected. Similarly, the percolation threshold of iPP/CNT series was found equal to 1.5 % w.t. in non-functionalized carbon nanotubes, a percentage much lower. The high value of the percolation threshold of iPP/f-CNT materials was attributed to non-uniform dispersion of nanotubes in the polymer matrix, although they were modified in order to develop strong links with the polypropylene. This functionalization would facilitate their dispersion. A second possibility is that, for some reason, the nanotubes were not conductive from the beginning that were prepared.

As far as the mechanical properties of the iPP/CNT samples is concerned, a significant increase in storage modulus is observed by adding only 0,1 % w. t. CNT, and, therefore, an improvement of mechanical properties. A further addition of CNT does not improve the mechanical strength of our specimens.

Βιβλιογραφία

- [1] Λογκάκης Ε., *Διηλεκτρική φασματοσκοπία σε υβριδικά νανοσύνθετα διηλεκτρικά υλικά μικροηλεκτρονικής*. Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα (2005).
- [2] Φραγκιαδάκης Δ., *Πειραματική Μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά*. Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα (2006).
- [3] Ιωάννης Χρ. Σμιτζής, *Πολυμερή*, p.333, Αθήνα, 1994.
- [4] Ray, S.S. and M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in Polymer Science, 2003. **28**(11):p. 1539-1641.
- [5] Mark, I.E., *The sol-gel route to inorganic-organic composites*. Heterogeneous Chemistry Reviews, 1996. **3**(4): p.307-326.
- [6] Rodriguez Hernandez, J.C., M. Monleón Pradas, and J.L. Gómez Ribelles, *Properties of poly (2-hydroxyethyl acrylate)-silica nanocomposites obtained by the sol-gel process*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(17): p. 1900-1908.
- [7] Gangopadhyay, R., A. De, and S. Das, *Transport properties of polypyrrole-ferric oxide conducting nanocomposites*. Journal of Applied Physics, 2000. **87**(5): p. 2363-2371.
- [8] Pelster, R. and U. Simon, *Nanodispersions of conducting particles: Preparation, microstructure and dielectric properties*. Colloid and Polymer Science, 1999. **277**(1): p. 2-14.
- [9] Tatro, S.R., L.M. Clayton, P.A. O'Rourke Muisener, A.M. Rao, and J.P. Harmon, *Probing multi-walled nanotube/poly(methyl methacrylate) composites with ionizing radiation*. Polymer, 2004 **45**(6): p. 1971-1979.
- [10] Virji, S., J. Huang, R.B. Kaner, and B.H. Weiller, *Polyaniline nanofiber gas sensors: Examination of response mechanisms*. Nano Letters, 2004. **4**(3): p. 491-496.
- [11] Breuer, O. and U. Sundararaj, *Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites*. Polymer Composites, 2004. **25**(6): p. 630-645.
- [12] P. Ruffieux. *Interaction of hydrogen with sp²-bonded carbon: Effects on the local electronic structure*. Ph. D. thesis, University of Fribourg, Switzerland, 2002.
- [13] H.W.Kroto, J.R. Heath, S.C.O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *C₆₀: Buckminsterfullerene*. Nature, **318**, 162, 1985.
- [14] S. Iijima, T. Ichihashi. *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature, **354**, 56, 1991.
- [15] S. Iijima. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, **354**, 56, 1991.
- [16] E.T. Thostenson, Z. Ren, T.W. Chou. *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. Compos. Sci. Technol., **61**, 1899, 2001.
- [17] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. San Diego: Academic Press, 1996.

- [18] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, C.T. White. *Are fullerene tubules metallic?*. Phys. Rev. Lett., **68**, 631, 1992.
- [19] X.L. Xie, Y.W. Mai, Zhou. *Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review*. Mat. Sci. Eng. R., **49**, 89, 2005.
- [20] C.Journet, W.K. Maser, P. Berinier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, A. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer. *Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique*. Nature, **388**, 756, 1997.
- [21] M. Cadek, R. Murphy, B. McCrthy, A. Drury, B. Lahr, R.C. Barklie, M. i. h. Panhuis, J.N. Coleman, W.J. Blau. *Optimisation of thw arc-discharge production of multi-walled carbon nanotubes*. Carbon, **40**, 923, 2002.
- [22] A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai P. Nikolaev, C.B. Huffman, F.J. Rodriguez-Macías, P.J. Boul, A.H. Lu, D. Heymann, D.T. Colbert, R.S. Lee, J.E. Fischer, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.E. Smalley. *Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization*. Appl. Phys. A, 1998, **67**, 29, 1998.
- [23] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley. *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*. Chem. Phys. Lett., **313**, 91, 1999.
- [24] M. Endo, K. Takeuci, K. Kobori, K. Takahashi, H.W. Kroto, A. Sarkar. *Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers*. Carbon, **33**, 873, 1995.
- [25] J.C. Kearns, R.L. Shambaugh. *Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes*. J. Appl. Polym.Sci., **86**, 2079, 2002.
- [26] K.T. Lau, D. Hui. *The revolutionary creation of new advanced materials-carbon nanotube composites*. Composites Part B, **33**, 263, 2002.
- [27] R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, T. Rantell. *Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube/Polymer Composites by Shear Mixing*. Macromol. Mater. Eng., **287**, 395, 2002.
- [28] M. Cadek, J.N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke, W.J. Blau. *Morphological and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Reinforced Semi-crystalline and Amorphous Polymer Composites*. Appl. Phys. Lett, **81**, 5123, 2002.
- [29] D. Quian, E.C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell. *Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites*. Appl. Phys. Lett, **76**, 2868, 2000.
- [30] A.R. Bhattacharyya, P. Potschke, L. HauBler, D. Fischer. *Reactive Compatibilization of Melt Mixed PA6/SWNT Composites: Mechanical Properties and Morphology*. Macromol. Chem. Phys, **206**, 2084, 2005.
- [31] Hyperion Catalysis International. *Carbon Nanotubes for Static Dissipation*. Plast. Add. Comp., **3**, 20, 2001.

- [32] Petra Potschke, M. Abdel-Goad, I. Alig, S. Dudkin, D. Lellinger. *Rheological and dielectrical characterization of melt mixed poly carbonate-multiwalled carbon nanotube composites*. *Polymer*, **45**, 8863, 2004.
- [33] M. Abdel-Goad, P. Potschke. *Rheological characterization of melt processed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites*. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **128**, 2, 2005.
- [34] B.K. Satapathy, M. GanB, R. Weidisch, P. Potschke, D. Jehnichen, T. Keller, K. D. Jandt. *Ductile-to-Semiductile Transition in PP-MWNT Nanocomposites*. *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 834, 2007.
- [35] B. Schartel, P. Potschke, U. Knoll, M. Abdel-Goad. *Fire behaviour of poly amide 6/multiwall carbon nanotube nanocomposites*. *Eur. Polym. J.*, **41**, 1061, 2005.
- [36] T. McNally, P. Potschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S.E.J. Bell, G.P. Brennan, D. Bein, P. Lemoine, J.P. Quinn. *Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites*. *Polymer*, **46**, 8222, 2005.
- [37] W.D. Zhang, L. Shen, I.Y. Phang, T. Liu. *Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composite Prepared by Simple Melt-Compounding*. *Macromolecules*, **37**, 256, 2004.
- [38] J.K.W. Sandler, J.E. Kirk, L.A. Kinloch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle. *Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites*. *Polymer*, **44**, 5893, 2003.
- [39] C. Velasco-Santos, A.L. Martinez-Hernandez, F.T. Fisher, R. Ruoff, V.M. Castano. *Improvement of Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Composites through Chemical Functionalization*. *Chem. Mater.*, **15**, 4470, 2003.
- [40] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R. E. Smalley. *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes*. *Science*, **273**, 483, 1996.
- [41] T. Ramanathan, H. Liu, L.C. Brinson. *Functionalized SWCNT/polymer nanocomposites for dramatic property improvement*. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2269, 2005.
- [42] F.H. Gojny, K. Schulte. *Functionalisation effect on the thermo-mechanical behaviour of multi-wall carbon nanotube/epoxy-composites*. *Comp. Sci. Technol*, **64**, 2303, 2004.
- [43] A. Hirsch. *Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1853, 2002.
- [44] S.H. Lee, E. Cho, S. H. Jeon, J. R. Youn. *Rheological and electrical properties of polypropylene composites containing functionalized multi-walled carbon nanotubes and compatibilizers*. *Carbon*, **45**, 2810, 2007.

- [45] K.H. Kim, W.H. Jo. *Synthesis of Polythiophene-graft-PMMA and Its Role as Compatibilizer for Poly(styrene-co-acrylonitrile)/MWCNT Nanocomposites*. *Macromolecules*, **40**, 3708, 2007.
- [46] X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R.D. Voise, J.S. Young. *Surfactant-Assisted Processing of Carbon Nanotube/Polymer Composites*. *Chem. Mater.*, **12**, 1049, 2000.
- [47] R. Ramasubramaniam, J. Chen, H. Liu. *Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications*. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2928, 2003.
- [48] R. Zallen. *The Physics of Amorphous Solids*. Blacksburg, Virginia: John Wiley & Sons, 1998.
- [49] J.M. Hammersley. *Comparison of Atom and Bond Percolation Processes*. *J. Math. Phys.*, **2**, 728, 1961.
- [50] D. Stauffer, A. Aharony. *Introduction to percolation theory*. Taylor & Francis, 2nd Revised Edition, 2003.
- [51] K. Mylvaganam, L. C. Zhang. *Fabrication and Application of Polymer Composites Comprising Carbon Nanotubes*. Center for advanced Materials Technology, Sydney, Australia, 2006.
- [52] Y.P. Mamunya, V.V. Davydenko, P. Pissis, E.V. Lebedev. *Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders*. *Eur. Polym. J.*, **38**, 1887, 2002.
- [53] Y.P. Mamunya, Y.V. Muzychenko, P. Pissis, E.V. Lebedev, M.I. Shut. *Percolation Phenomena in Polymers Containing Dispersed Iron*. *Polym. Eng. Sci.* **42**, 90, 2002.
- [54] J.C. Huang. *Carbon Black Filled Conducting Polymers and Polymer Blends*. *Adv. Polym. Tech.*, **21**, 299, 2002.
- [55] J.B. Donnet, R.C. Bansal, M.J. Wang. *Carbon black: Science and Technology*. CRC Press, 2nd Edition, pp. 275, 1993.
- [56] J. Pionteck, G. Wypych. *Handbook of Antistatics*. ChemTec Publishing, pp. 77, 2006.
- [57] J.M. Margolis. *Conductive polymers and plastics*. Chapman and Hall, Chapter 4, 1989.
- [58] Nazeer, K.P., M. Thalamiselvan, D. Mangalaray, S.K. Naravandass, *Journal of Polymer Research*, 2006.
- [59] C. Pandis, E. Logakis, V. Peoglos, P. Pissis, M. Omastova, M. Mravkova, A. Janke, J. Pionteck, Y. Peneva, L. Minkova. *Porphylog, Microhardness, and Electrical Properties of Composites Based on Polypropylene, Montmorillonite, and Polypyrrole*. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **47**, 407, 2009.
- [60] M. Moniruzzaman, K.I. Winey. *Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes*. *Macromolecules*, **39**, 5194, 2006.

- [61] Liming Dai, Prabhu Soundarrajan, and Taehyung Kim, *Sensors and sensor arrays based on conjugated polymers and nanotubes*, 2002 USA.
- [62] Sun, Y., Y.Liu and D.Zhu, *Advances in organic field-effect transistors*, Journal of materials Chemistry 2005.
- [63] Ting Zhang, Syed Mubeen, Nosang V. Myung and Marc A. Deshusses, *Recent progress in Carbon nanotube-based gas sensors*, 2008, California.
- [64] Ida Tiwari, K.P.Singh, and Manorama Singh, *An Insight Review on the Application of Polymer-Carbon Nanotubes Based Composite Material in Sensor Technology*, 2009, India.
- [65] D.B. Williams and C.B. Carter, Plenum Press, New York, 1996.
- [66] J.M. Cowley, *Electron Diffraction Techniques*, IUCR, Oxford University Press, 1993.
- [67] R.F. Egerton Springer, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, AFM*, New York, 2005.
- [68] O. Glatter, O.Cratky, *Small angle X-Ray Scattering*, Academic Press, 1982.
- [69] J. Russias, E. Saiz, R.K. Nalla, K. Gryn, R.O. Ritchie, A.P. Tomsia, *Fabrication and mechanical properties of PLA/HA composites: A study in vitro degradation*, Materials Science and Engineering, 2005.
- [70] T. Hatakeyama and F.X. Quinn, *Thermal analysis*, Wiley, New York, 1995.
- [71] L.H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley, New York, 1986.
- [72] Π. Πίσσης, *Φυσική των Διηλεκτρικών Υλικών*, ΕΜΠ, Αθήνα, 1992.
- [73] E. Logakis, E. Pollatos, Ch. Pandis, V. Peoglos, *Structure-property relationships in isotactic polypropylene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites*, Composites Science and Technology, Athens, 2009.
- [74] D. Cambell and J.R. White. *Polymer characterization, Physical techniques*, New York, p.182,1989.
- [75] J. Brandrup, E.H. Immergut. *Polymer Handbook*. 3rd ed., John Wiley & Sons, 1989.
- [76] E. Assouline, A. Lustiger, A.H. Barber, C.A. Cooper, E. Klein, E. Wachtel, H.D. Wagner. *Nucleation Ability of Multiwall Carbon Nanotubes in Polypropylene Composites*. J Polym Sci Part B: Polym. Phys., **41**, 520, 2003.

- [77] L. Valentini, J. Biagiotti, J. M. Kenny, S. Santucci. *Morphological characterization of single-walled carbon nanotubes-PP composites*. Compos. Sci. Technol., **63**, 1149, 2003.
- [78] I.Y. Phang, J. Ma, L. Shen, T. Liu, W.D. Zhang. *Crystallization and melting behavior of multi-walled carbon nanotube- reinforced nylon-6 composites*. Polym. Int., **55**, 71, 2006.
- [79] J. Li, Z. Fang, L. Tong, A. Gu, F. Liu. *Polymorphism of Nylon-6 in Multiwalled Carbon Nanotubes/Nylon-6 Composites*. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., **44**, 1499, 2006.
- [80] X. Hiong, Y. Gao, H.M. Li. *Non-isothermal crystallization kinetics of syndiotactic polystyrene — polystyrene functionalized SWNTs nanocomposites*. EXPRESS Polym. Lett, **1**, 416, 2007.
- [81] W. Gedde. *Polymer physics*. London: Chapman & Hall, 1995.
- [82] Y. Cai, J. Petermann, H. Wittich. *The oriented growth of iPP spherulites and iPP transcrystallites in thermal gradients*. J. Mater. Sci. Lett, **14**, 1773, 1995.
- [83] A. Feldman, M.F. Gonzalez, G. Marom. *Transcrystallinity in Surface Modified Aramid Fiber Reinforced Nylon 66 Composites*. Macromol. Mater. Eng, **288**, 861, 2003.
- [84] S. Zhang, M. L. Minus, L. Zhu, C.P. Wong, S. Kumar. *Polymer transcrystallinity induced by carbon nanotubes*. Polymer, **49**, 1356, 2008.
- [85] C. Liu, H.-M. Cheng, H.T. Cong, F. Li, G. Su, B.L. Zhou, M.S. Dresselhaus. *Synthesis of macroscopically long ropes of well-aligned single-wall carbon nanotubes*. Adv. Mater. **12**, 1190, 2000.
- [86] T. Liu, I.Y. Phang, L. Shen, S.Y. Chow, W.D. Zhang. *Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites*. Macromolecules, **37**, 7214, 2004.
- [87] C. Bower, R. Rosen, L. Jin, J. Han, O. Zhou. *Deformation of carbon nanotubes in nanotube—polymer composites*. Appl. Phys. Lett, **74**, 3317, 1999.
- [88] J.N. Coleman, M. Cadek, K.P. Ryan, A. Fonseca, J.B. Nagy, W.J. Blau, M.S. Ferreira. *Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modelling*. Polymer, **47**, 8556, 2006.
- [89] B.D. Gingold, C.J. Lobb. *Percolative conduction in three dimensions*. Phys. Rev. B, **42**, 8220, 1990.

- [90] T.A. Ezquerra, M. Kulescza, C. Santa Cruz, F.J. Balta-Calleja, *Charge Transport in Polyethylene-Graphite Composite Materials*. Adv. Mater, **2**, 597, 1990.
- [91] M.S.P. Shaffer, A.H. Windle. *Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composites*. Adv. Mater., **11**, 937, 1999.
- [92] Ε. Πολλάτος, *Μορφολογία και δομή των νανο-πολυμερικών υλικών και η συμπεριφορά τους σε εφαρμογές ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης*. Διδακτορική διατριβή, ΕΚΠΑ, Αθήνα, 2009.
- [93] E. Logakis, E. Pollatos, Ch. Pandis, V. Peoglos, I. Zoubourtikoudis, C.G. Delidis, A. Vatalis, M. Gjoka, E. Syskakis, K. Viras, P. Pissis, *Structure-property relationships in isotactic polypropylene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites*. Compos. Sci. Technol., submitted.
- [94] Y.P. Mamunya, Y.V. Muzychenko, P. Pissis, E.V. Lebedev, M.I. Shut. *Percolation Phenomena in Polymers Containing Dispersed Iron*. Polym. Eng. Sci., **42**, 90, 2002.
- [95] I. Balberg. *A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black—polymer composites*. Carbon, **40**, 139, 2002.
- [96] I. Balberg. *Tunneling and Nonuniversal Conductivity in Composite Materials*. Phys. Rev. Lett, **59**, 1305, 1987.