



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (NANO)ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

**Γεώργιος Δ. Παπαλάμπρης**

Ηλεκτρολόγος Μηχανικός & Μηχανικός Η/Υ

Επιβλέπουσα: Παναγιώτα Βασιλείου, Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ

**ΑΘΗΝΑ, ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2023**



**NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS**

SCHOOL OF CHEMICAL ENGINEERING

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

PHYSICAL CHEMISTRY AND APPLIED ELECTROCHEMISTRY LABORATORY

**DOCTORAL THESIS**

**DIELECTRIC PROPERTIES OF (NANO)COMPOSITE MATERIALS**

**Georgios D. Papalampris**

Electrical & Computer Engineer

Supervisor: Panayota Vassiliou, Professor Emeritus

**ATHENS, NOVEMBER 2023**

*Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα (Ν.5343/1932, Άρθρο 202)*

## **Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή**

### **Παναγιώτα Βασιλείου**

Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ (επιβλέπουσα), Σχολή Χημικών Μηχανικών

### **Κωνσταντίνα Κόλλια**

Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών

### **Ευάγγελος Χριστοφόρου**

Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Η/Υ

### **Ανδρέας Ανδρεόπουλος**

Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών

### **Γεώργιος Ματσόπουλος**

Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Η/Υ

### **Κωνσταντίνος Κορδάτος**

Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών

### **Αντώνιος Καραντώνης**

Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών

*Αφιερώνεται  
στους αγαπημένους μου γονείς  
και στους αξιόλογους εκείνους συνοδοιπόρους  
που με τις απόψεις και τις πράξεις τους  
προήγαγαν την αυτογνωσία μου*

## Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της παρούσας διατριβής υλοποιήθηκε στους χώρους του εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας με την συμβολή πρωτίστως των ακόλουθων στελεχών του ΕΜΠ:

- Δρ Π. Βασιλείου, Επιβλέπουσα Καθηγήτρια σχ. Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ
- Μέλη 3μελούς επιτροπής: Δρ Κ. Δέρβος διατελ. Καθηγητής σχ. Ηλεκτρολόγων Μηχ/κών και Μηχ/κών Η/Υ ΕΜΠ, Δρ Ευ. Χριστοφόρου Καθηγητής σχ. Ηλεκτρολόγων Μηχ/κών και Μηχ/κών Η/Υ ΕΜΠ και Δρ Κ. Κόλλια Καθηγήτρια σχ. Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ
- Δρ Αν. Ανδρεόπουλος Ομότ. Καθηγητής σχ. Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ
- Δρ Π. Γεωργίου ΕΔΙΠ (εργαστήριο Προηγμένων Πολυμερών και Συνθέτων Υλικών)

Ουσιαστική και ανεκτίμητη υπήρξε η συνεισφορά των ειδικών επιστημόνων, συνεργατών, φίλων, καθώς και της οικογένειάς μου:

- Δρ Απ. Κυρίτσης Αναπλ. Καθηγητής σχ. Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών
- Δρ Θ. Αργυρόπουλος και Δρ Γ.Β. Γλένης (εργ. Υλικών και Περιβάλλοντος)
- Δρ Όλ. Παπαδοπούλου και κ. Μ. Δελαγραμμάτικας
- Δρ Ζ. Κατσανεβάκη, ΥΔ Κ. Μυλωνάκου και προσωπικό εργαστηρίου Οργανικής Χημείας
- Δρ. Δ. Κορρές και προσωπικό εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών
- ΥΔ Ι. Μαρκοδημητράκης (Ηλιακό εργαστήριο)
- κ. Ν. Ρούσσοι, Δρ Στ. Χιονόπουλος και κ. Αιμ. Ζέρβας (Innovation Hub, ΔΕΗ ΑΕ)
- Δρ Λ.Α. Τσακανίκα (εργ. Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας)
- Δρ Αικ. Μικέδη (εργ. Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας)
- κ. Γ. Μήτσης (καθηγητής β' βαθμιας εκπαίδευσης)
- Δρ. Π. Σχοινάς και Δρ Π. Παπανδρεόπουλος (υποστήριξη Οριζοντίου εργαστηρίου)
- Δρ Ευ. Γογγολίδης και Δρ Αθ. Σμυρνάκης (ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος)
- Δρ Ειρ. Κανελλοπούλου και Δρ Σπ. Σούλης (εργ. Προηγμένων Πολυμερών και Συνθέτων Υλικών)
- κ. Ελ. Πασπαλιάρη και αείμνηστη κ. Αν. Πατεστή (γραφείο Διασύνδεσης ΕΜΠ)
- κ. Αγγ. Μάνεση, κ. Ελ. Καραμέτου και προσωπικό Γραμματείας σχολής Χημικών Μηχανικών
- κ. Αλ. Παπαλάμπρης και κ. Β. Παπαλάμπρη (αδέρφια)

Ειδικές ευχαριστίες για την παραχώρηση των εργαστηριακών εγκαταστάσεων, την αξιοποίηση ειδικών οργάνων και εξοπλισμού, καθώς και στην παροχή τεχνογνωσίας στους υπεύθυνους μονάδων:

- Δρ Λ. Ζουμπουλάκη Καθηγητής σχ. Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ
- Δρ Π. Ταραντίλη Καθηγήτρια σχ. Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ
- Δρ Αθ. Παπαθανασίου Καθηγητής σχ. Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

## Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες.....	6
Πίνακας Περιεχομένων.....	7
Περίληψη.....	13
Σκοπός.....	17
Συντομογραφίες.....	19
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	21
Εισαγωγή.....	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Σύνθετα Υλικά.....	25
1.1 Γενικά για τα σύνθετα υλικά.....	25
1.1.1 Φυσικά σύνθετα υλικά.....	26
1.1.2 Τεχνητά σύνθετα υλικά.....	26
1.2 Μήτρες σύνθετων υλικών.....	27
1.2.1 Σύνθετα πολυμερικής μήτρας (PMCs).....	27
1.2.1.1 Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή.....	27
1.2.1.2 Θερμοπλαστικά πολυμερή.....	28
1.2.2 Σύνθετα μεταλλικής μήτρας (MMCs).....	28
1.2.3 Σύνθετα κεραμικής μήτρας (CMCs).....	29
1.2.4 Σύνθετα μήτρας άνθρακα (CAMCs).....	30
1.3 Πρόσθετα υλικά.....	31
1.3.1 Ορισμός.....	31
1.3.2 Ταξινόμηση πρόσθετων υλικών.....	31
1.3.3 Παράμετροι που επηρεάζονται από τα πρόσθετα υλικά.....	32
1.3.3.1 Κόστος.....	33
1.3.3.2 Πυκνότητα.....	33
1.3.3.3 Οπτικές ιδιότητες.....	34
1.3.3.4 Χρωματισμός.....	34
1.3.3.5 Δομή επιφανειών.....	35
1.3.3.6 Σχήμα.....	35
1.3.3.7 Ευφλεκτότητα.....	35
1.3.3.8 Απαγωγή θερμότητας / θερμομόνωση.....	36
1.3.3.9 Ηλεκτρική αγωγιμότητα / μόνωση.....	36
1.3.3.10 Προστασία από ραδιενέργεια.....	37
1.3.3.11 Μηχανικές ιδιότητες.....	38
1.3.3.12 Προστασία από UV ακτινοβολία.....	38
1.3.3.13 Διηλεκτρικές ιδιότητες.....	39
1.3.3.14 Βιοαποικοδόμηση.....	39
1.4 Τα υλικά της εργασίας.....	39
1.4.1 Εποξειδικές ρητίνες.....	39
1.4.1.1 Ιστορική αναδρομή.....	40
1.4.1.2 Αραιωτικά μέσα.....	41
1.4.1.3 Σκληρυντικοί παράγοντες.....	42
1.4.1.4 Ιδιότητες εποξειδικών ρητινών.....	43
1.4.1.4.1 Πλεονεκτήματα.....	43
1.4.1.4.2 Μειονεκτήματα.....	43
1.4.1.5 Εφαρμογές εποξειδικών ρητινών.....	43
1.4.1.6 Εποξειδική ρητίνη DGEBF.....	44
1.4.2 Πρόσθετα υλικά.....	45
1.4.2.1 Το οξείδιο του αλουμινίου.....	45
1.4.2.1.1 Πρώτες ύλες πειράματος.....	47
1.4.2.1.1i γ-αλούμινα.....	47
1.4.2.1.1ii δ-αλούμινα.....	47
1.4.2.1.2 Μέθοδοι παραγωγής Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	48
1.4.2.1.2i Διαδικασία Bayer.....	48
1.4.2.1.2ii Διαδικασία Le Chatelier.....	49
1.4.2.1.2iii Διαδικασία Pedersen.....	49
1.4.2.1.2iv Λοιπές διαδικασίες.....	49
1.4.2.1.3 Εφαρμογές Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	50
1.4.2.2 Οξείδιο του ψευδαργύρου.....	51

1.4.2.2.1	Μέθοδοι παρασκευής ZnO	52
1.4.2.2.1i	Έμμεση διαδικασία	52
1.4.2.2.1ii	Άμεση διαδικασία	53
1.4.2.2.1iii	Πυρόλυση ψεκάσμου	53
1.4.2.2.1iv	Διαδικασία λύματος-πηκτής (sol-gel)	54
1.4.2.2.1v	Υδροθερμική διαδικασία	55
1.4.2.2.1vi	Διαδικασία ελεγχόμενης καθίζησης	58
1.4.2.2.1vii	Σύνθεση ZnO από περιβάλλον γαλακτώματος ή μικρογαλακτώματος	58
1.4.2.2.1viii	Μηχανοχημική διαδικασία	59
1.4.2.2.1ix	Σύνθεση αέριας φάσης	59
1.4.2.2.1x	Σύνθεση ZnO ως παραπροϊόν από άλλες διαδικασίες	59
1.4.2.2.2	Μεθοδολογίες τροποποίησης ZnO	60
1.4.2.2.3	Εφαρμογές ZnO	62
1.4.2.2.3i	Βιομηχανία ελαστικών	63
1.4.2.2.3ii	Βιομηχανίες φαρμάκων και καλλυντικών	63
1.4.2.2.3iii	Βιομηχανία παραγωγής υφασμάτων	64
1.4.2.2.3iv	Βιομηχανίες ηλεκτρονικής και ηλεκτροτεχνολογίας	64
1.4.2.2.3v	Φωτοκατάλυση	65
1.4.2.2.3vi	Λοιπές εφαρμογές	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	Διηλεκτρικά Υλικά και Φαινόμενα	67
2.1	Γενικά για τα διηλεκτρικά υλικά	67
2.2	Θεμελιώδεις νόμοι ηλεκτρομαγνητισμού	68
2.2.1	Εξισώσεις Maxwell	68
2.2.2	Νόμος διατήρησης φορτίου	69
2.2.3	Εξίσωση Lorentz	70
2.3	Ηλεκτρική πόλωση και χαλάρωση	70
2.3.1	Βασικές έννοιες	70
2.3.1.1	Ηλεκτρομηχανικά φαινόμενα	72
2.3.1.1.1	Δύναμη που ασκείται στο διαχωριστικό όριο μεταξύ δύο διηλεκτρικών	74
2.3.1.1.2	Δύναμη που ασκείται στις επιφάνειες των αγωγών	75
2.3.1.1.3	Δύναμη που προκαλεί επιμήκυνση σε φυσαλίδες / σφαιρίδια εντός διηλεκτρικού υγρού	76
2.3.1.1.4	Διηλεκτροφορητική δύναμη	76
2.3.1.1.5	Δύναμη ηλεκτροσυστολής	77
2.3.1.2	Ροπή προσανατολισμού στερεού σώματος	78
2.3.1.3	Ηλεκτροστατική επαγωγή	79
2.3.2	Ηλεκτρική πόλωση και χαλάρωση σε στατικά ηλεκτρικά πεδία	80
2.3.2.1	Επιτρεπτότητα κενού	81
2.3.2.2	Επιτρεπτότητα αγώγιμων υλικών	81
2.3.2.3	Επιτρεπτότητα διηλεκτρικών υλικών	82
2.3.3	Μηχανισμοί ηλεκτρικής πόλωσης	86
2.3.3.1	Πόλωση σε ήπια και ισχυρά πεδία	86
2.3.3.1.1	Μέτρια πεδία	86
2.3.3.1.2	Ισχυρά πεδία	87
2.3.3.2	Ηλεκτρονική πόλωση	87
2.3.3.3	Ατομική ή ιοντική πόλωση	89
2.3.3.4	Πόλωση προσανατολισμού	91
2.3.3.5	Αυθόρμητη πόλωση	94
2.3.3.6	Πόλωση χωρικών φορτίων	95
2.3.3.6.1	Πόλωση μεταπήδησης	95
2.3.3.6.2	Διεπιφανειακή πόλωση	98
2.3.4	Κατηγορίες διηλεκτρικών υλικών	100
2.3.4.1	Μη σιδηροηλεκτρικά υλικά	100
2.3.4.1.1	Μη πολικά υλικά	100
2.3.4.1.2	Πολικά υλικά	100
2.3.4.1.3	Διπολικά υλικά	101
2.3.4.2	Σιδηροηλεκτρικά υλικά	101
2.3.5	Εσωτερικά πεδία	102
2.3.5.1	Τοπικά πεδία σε μη διπολικά υλικά	102
2.3.5.1.1	Η εξίσωση Clausius-Mossotti	103



2.3.5.1.2 Η εξίσωση Lorentz–Lorenz .....	103
2.3.5.2 Πεδία αντίδρασης σε διπολικά υλικά .....	104
2.3.5.2.1 Εξίσωση Debye .....	105
2.3.5.2.2 Εξίσωση Onsager .....	105
2.3.5.2.3 Εξίσωση Kirkwood .....	106
2.3.5.2.4 Εξίσωση Fröhlich .....	107
2.3.6 Ηλεκτρική πόλωση και χαλάρωση σε χρονικά μεταβαλλόμενα πεδία .....	108
2.3.6.1 Απόκριση διηλεκτρικών υλικών στο πεδίο συχνότητας και στο πεδίο χρόνου .....	108
2.3.6.2 Μιγαδική επιτρεπτότητα .....	109
2.3.6.3 Χρονοεξαρτώμενη ηλεκτρική πόλωση .....	110
2.3.6.4 Σχέσεις Kramers - Kronig .....	112
2.3.6.4.1 Επίδραση τοπικού πεδίου .....	113
2.3.6.4.2 Επίδραση αγωγιμότητας DC .....	114
2.3.6.5 Διάγραμμα Cole-Cole .....	114
2.3.6.6 Εξάρτηση μιγαδικής επιτρεπτότητας από τη θερμοκρασία .....	115
2.3.6.7 Εξάρτηση μιγαδικής επιτρεπτότητας από το πεδίο .....	116
2.3.7 Διηλεκτρική χαλάρωση .....	116
2.3.7.1 Κατανομή χρόνων χαλάρωσης .....	117
2.3.7.2 Διηλεκτρική χαλάρωση και χημική δομή .....	118
2.3.8 Πολυμερή διηλεκτρικά υλικά .....	120
2.3.8.1 Δομή πολυμερών .....	120
2.3.8.2 Επιστρώσεις διηλεκτρικών πολυμερών .....	121
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 UV Αποικοδόμηση Πολυμερών .....	123
3.1 Γενικά για την αποικοδόμηση των πολυμερών .....	123
3.1.1 Αντιδράσεις αποικοδόμησης .....	123
3.1.1.1 Τυχαίος αποπολυμερισμός .....	124
3.1.1.2 Αλυσωτός αποπολυμερισμός .....	124
3.1.1.3 Θερμοκρασία οροφής .....	124
3.1.2 Αποσύνθεση πολυμερών .....	125
3.2 Φωτοαποικοδόμηση .....	125
3.2.1 Σχηματισμός ηλεκτρονικά διεγερμένων καταστάσεων .....	128
3.2.2 Μεταφορά ενέργειας στα πολυμερή .....	129
3.2.3 Μηχανισμός ηλεκτρονικής-δονητικής σύζευξης .....	130
3.2.4 Φωταύγεια πολυμερών .....	131
3.2.5 Επίδραση θερμοκρασίας .....	131
3.2.6 Επίδραση ελεύθερου χώρου .....	131
3.2.7 Επίδραση κρυσταλλικότητας .....	132
3.2.8 Επίδραση μηχανικής καταπόνησης .....	132
3.2.9 Παγίδευση ριζών σε πολυμερική μήτρα .....	133
3.2.10 Κινητική της φωτοαποικοδόμησης .....	133
3.2.11 Μεταβολές και κατανομή μοριακού βάρους κατά την φωτοαποικοδόμηση πολυμερών .....	134
3.2.12 Γενικός μηχανισμός φωτοοξειδωτικής αποικοδόμησης .....	135
3.2.12.1 Αντιδράσεις σταδίου έναρξης .....	135
3.2.12.2 Αντιδράσεις σταδίου προόδου .....	136
3.2.12.3 Αντιδράσεις σταδίου τερματισμού .....	136
3.2.13 Φωτοαποικοδόμηση εποξειδικών ρητινών .....	136
3.2.13.1 Εποξειδικές ρητίνες βασισμένες σε δισφαινόλη A .....	136
3.2.13.2 Λεπτές επιστρώσεις εποξειδικών αμινών .....	139
3.2.14 Επίδραση του ZnO στην αποικοδόμηση πολυμερών .....	141
3.2.15 Αποικοδόμηση πολυμερών λόγω ριζών από φωτόλυση διαφορετικών ενώσεων .....	142
3.2.16 Αποικοδόμηση πολυμερών λόγω δραστικών μορφών οξυγόνου από φωτοαντιδράσεις οξυγόνου .....	142
3.2.16.1 Όζον .....	142
3.2.16.2 Ατομικό οξυγόνο .....	143
3.2.16.3 Μονήρες οξυγόνο .....	143
3.3 Μηχανισμοί UV σταθεροποίησης .....	144
3.3.1 Απορρόφηση, ανάκλαση και διάθλαση .....	144
3.3.2 Απώλεια ενέργειας .....	145
3.3.3 Απενεργοποίηση ριζών και ανάσχεση/καθυστέρηση προόδου αλυσωτών αντιδράσεων .....	146
3.3.4 Απόσβεση μονήρους οξυγόνου .....	147

3.3.5 Αποικοδόμηση από υπεροξειδία και υδροϋπεροξειδία .....	147
3.3.6 Εξουδετέρωση οξέων .....	148
3.3.7 Συνεργισμός σταθεροποιητών .....	149
3.3.8 Ανταγωνισμός σταθεροποιητών .....	149
Βιβλιογραφικές Αναφορές Θεωρητικού Μέρους .....	151
<b>B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>161</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Σύνθετα Υλικά Εποξειδικής Ρητίνης Ενισχυμένης με <math>Al_2O_3</math> .....</b>	<b>163</b>
1.1 Βελτίωση θερμικής αντοχής εποξειδικών ρητινών με προσθήκη $Al_2O_3$ .....	163
1.2 Κατασκευή σύνθετων υλικών .....	164
1.2.1 Πρώτες ύλες .....	164
1.2.1.1 Εποξειδική ρητίνη .....	164
1.2.1.2 Πρόσθετο υλικό: κονία $Al_2O_3$ .....	165
1.2.2 Κατασκευή δοκιμίων .....	165
1.2.2.1 Όργανα υποστήριξης πειραματικής διαδικασίας .....	165
1.2.2.1.1 Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας Ohaus Galaxy G110 .....	165
1.2.2.1.2 Λουτρό υπερήχων Bek Nilas U25H .....	166
1.2.2.2 Καλούπια δοκιμίων .....	166
1.2.2.3 Κατασκευή τελικών δοκιμίων .....	167
1.2.2.4 Διασπορά πρόσθετου $Al_2O_3$ .....	169
1.2.2.4.1 Ανάμιξη πρόσθετου $Al_2O_3$ με συστατικό Α εποξειδικής ρητίνης .....	169
1.2.2.4.2 Σκλήρυνση ρητίνης .....	170
1.2.2.4.3 Σκληρυμένα δοκίμια .....	170
1.3 Χαρακτηρισμοί .....	170
1.3.1 Όργανο διηλεκτρικής φασματοσκοπίας 20 Hz - 1 MHz Hewlett Packard 4284A .....	170
1.3.2 Αντιμετώπιση σφαλμάτων .....	172
1.3.2.1 Διόρθωση μετρούμενης χωρητικότητας $C_p$ .....	172
1.3.2.2 Διόρθωση μετρούμενης αγωγιμότητας $G$ .....	173
1.3.3 Μετρήσεις .....	173
1.3.3.1 Επίδραση θέσης $\Theta 1 - \Theta 4$ στο καλούπι στις διηλεκτρικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού .....	174
1.3.3.2 Επίδραση μορφολογίας $Al_2O_3$ και ποσοστού ενίσχυσης στις διηλεκτρικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού .....	175
1.3.4 Συμπεράσματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας .....	178
1.3.5 Συμπεράσματα μελέτης .....	179
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Σύνθετα Υλικά Εποξειδικής Ρητίνης Ενισχυμένης με <math>ZnO</math> .....</b>	<b>181</b>
2.1 Γενικά για τα σύνθετα υλικά εποξειδικών ρητινών με $ZnO$ .....	181
2.2 Κατασκευή σύνθετων υλικών .....	181
2.2.1 Πρώτες ύλες .....	181
2.2.1.1 Εποξειδική ρητίνη .....	181
2.2.1.2 Εργαστηριακά παραχθείσα κονία $ZnO$ .....	182
2.2.1.2.1 Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή κονίας $ZnO$ .....	182
2.2.1.2.1i Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας Ohaus Galaxy G110 .....	182
2.2.1.2.1ii Αυτόκλειστο δοχείο (autoclave) .....	182
2.2.1.2.1iii Φυγόκεντρος Hettich Rotofix 32A .....	182
2.2.1.2.2 Διαδικασία παρασκευής κονίας $ZnO$ .....	183
2.2.2 Κατασκευή 4 ομάδων δοκιμίων .....	184
2.2.2.1 Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των δοκιμίων .....	184
2.2.2.1.1 Ηλεκτρικός αναδευτήρας Janke & Kunkel RE 16 .....	184
2.2.2.1.2 Λουτρό υπερήχων Bek Nilas U25H .....	184
2.2.2.1.3 Κυκλοφορητής Julabo F30-VC/3 .....	184
2.2.2.2 Διαδικασία κατασκευής δοκιμίων .....	185
2.2.2.2.1 Διασπορά $ZnO$ .....	185
2.2.2.2.2 Καλούπια δοκιμίων .....	186
2.2.2.2.3 Ομοιογένεια δοκιμίων .....	187
2.2.2.2.4 Χύτευση και σκλήρυνση .....	188
2.2.2.2.5 Εξαγωγή από καλούπια .....	188
2.3 Πειράματα και μετρήσεις .....	189
2.3.1 Προπαρασκευαστικές δοκιμές .....	189
2.3.2 Έκθεση σε περιβάλλον επιταχυνόμενης γήρανσης .....	190
2.3.2.1 Συσκευή Επιταχυνόμενης Γήρανσης QUV Spray .....	190
2.3.2.2 Επιλογή πειραματικής διαδικασίας .....	191

2.3.3 Έκθεση σε περιβάλλον 100% RH και 40 °C .....	193
2.3.3.1 Διάταξη κυκλοφορητή θερμού νερού Lauda και θαλάμου υγρασίας.....	193
2.3.3.2 Χρήση διάταξης κυκλοφορητή θερμού νερού Lauda και θαλάμου υγρασίας.....	194
2.3.4 Έκθεση σε μέσο κενό.....	194
2.3.4.1 Διάταξη κενού.....	194
2.3.4.2 Χρήση διάταξης κενού.....	194
2.3.5 Μετρήσεις πάχους δοκιμίων .....	194
2.3.5.1 Μικρόμετρο Mitutoyo Digimatic Micrometer 293-812.....	194
2.3.5.2 Χρήση μικρόμετρου.....	195
2.3.6 Μετρήσεις βάρους και προσροφημένης υγρασίας .....	195
2.3.6.1 Όργανο Ohaus Galaxy G110 .....	195
2.3.6.2 Μετρήσεις απώλειας βάρους και προσροφημένης υγρασίας .....	195
2.3.6.2.1 Απώλεια βάρους.....	195
2.3.6.2.2 Προσροφημένη υγρασία.....	197
2.3.6.2.3 Έλεγχος κορεσμού προσροφημένης υγρασίας (ΠΥ).....	198
2.3.6.3 Συμπεράσματα μεθόδου.....	199
2.3.7 Θερμογραφική κάμερα.....	200
2.3.7.1 Συσκευή FLIR ThermoCAM P620 .....	200
2.3.7.2 Μετρήσεις θερμογραφικών εικόνων.....	201
2.3.7.3 Συμπεράσματα μεθόδου.....	202
2.4 Χαρακτηρισμοί.....	202
2.4.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	202
2.4.1.1 Όργανα FEI Quanta 200 & ThermoFischer Scientific Phenom XL G2.....	202
2.4.1.2 Μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM.....	203
2.4.1.3 Συμπεράσματα μεθόδου.....	207
2.4.2 Κρυσταλλογραφία ακτίνων X (XRD).....	208
2.4.2.1 Όργανο Bruker D8 Advance .....	208
2.4.2.2 Μετρήσεις κρυσταλλογραφίας XRD .....	208
2.4.2.3 Συμπεράσματα μεθόδου.....	209
2.4.3 Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA).....	209
2.4.3.1 Όργανο Mettler Toledo TGA/SDTA 851 .....	209
2.4.3.2 Μετρήσεις TGA/SDTA .....	210
2.4.3.3 Συμπεράσματα μεθόδου.....	211
2.4.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	212
2.4.4.1 Όργανο Mettler Toledo DSC 1 .....	212
2.4.4.2 Μετρήσεις DSC .....	212
2.4.4.3 Συμπεράσματα μεθόδου.....	213
2.4.5 Στιλπνότητα (Gloss).....	213
2.4.5.1 Όργανο Sheen TriMicroGloss 20-60-85 .....	213
2.4.5.2 Μετρήσεις στιλπνότητας.....	214
2.4.5.3 Συμπεράσματα μεθόδου.....	215
2.4.6 Διαβροχή/Γωνία επαφής (Contact Angle).....	215
2.4.6.1 Όργανο Rame-hart 590 .....	215
2.4.6.2 Μετρήσεις διαβροχής.....	216
2.4.6.3 Συμπεράσματα μεθόδου.....	217
2.4.7 Φασματοσκοπία UV-Vis.....	217
2.4.7.1 Όργανο Jasco V770 .....	217
2.4.7.2 Μετρήσεις διαπερατότητας.....	218
2.4.7.2.1 Διαπερατότητα κατά τα ΔΕ0 - ΔΕ2880.....	218
2.4.7.2.2 Επίδραση ΠΥ στη διαπερατότητα κατά τα ΔΕ0 - ΔΕ2880 .....	220
2.4.7.3 Συμπεράσματα μεθόδου.....	221
2.4.8 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).....	221
2.4.8.1 Όργανο Jasco FT/IR 4200.....	221
2.4.8.2 Μετρήσεις φασματοσκοπίας FTIR .....	222
2.4.8.3 Συμπεράσματα μεθόδου.....	226
2.4.9 Χρωματομετρία.....	226
2.4.9.1 Όργανο Sheen Micromatch Plus 181/2.....	226
2.4.9.2 Μετρήσεις χρωματομετρίας.....	226
2.4.9.2.1 Χρωματικές παράμετροι σε επιφάνειες δοκιμίων σε ΔΕ0.....	227
2.4.9.2.2 Χρωματικές παράμετροι σε επιφάνειες δοκιμίων σε ΔΕ576 - ΔΕ2880.....	229

2.4.9.2.3 Χρωματικές παράμετροι σε οπίσθιες επιφάνειες δοκιμίων σε ΔΕ2880 .....	230
2.4.9.3 Συμπεράσματα μεθόδου.....	232
2.4.10 Διηλεκτρική φασματοσκοπία 10 MHz - 1 GHz .....	233
2.4.10.1 Όργανο Agilent 4287A RF LCR Meter .....	233
2.4.10.2 Μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας .....	233
2.4.10.2.1 Επίδραση πρόσθετου ZnO σε διηλεκτρικές ιδιότητες δοκιμίων προ γήρανσης .....	237
2.4.10.2.2 Επίδραση πρόσθετου ZnO σε διηλεκτρικές ιδιότητες δοκιμίων κατά την γήρανση.....	238
2.4.10.2.3 Επίδραση προσροφημένης υγρασίας στις διηλεκτρικές ιδιότητες (ΔΕ0 - ΔΕ2880).....	243
2.4.10.3 Συμπεράσματα μεθόδου.....	246
2.5 Αποτελέσματα μελέτης.....	246
Γ. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	249
Μελλοντική Έρευνα .....	251
Βιογραφικό Σημείωμα Συντάκτη.....	253
Βιβλιογραφικές Αναφορές Πειραματικού Μέρους.....	255
Παράρτημα .....	261

## Περίληψη

Η εργασία αυτή πραγματεύεται την μελέτη σύνθετων υλικών βασισμένα σε εποξειδική ρητίνη του εμπορίου (Epoxy 2874), στην οποία ενσωματώθηκαν σε δύο ξεχωριστά πειράματα τα εξής πρόσθετα υλικά: α) κόκκοι  $Al_2O_3$  σε μικροκλίμακα της εταιρείας Merck και β) εργαστηριακά παραχθείσες ράβδοι ZnO σε (νανο)-κλίμακα (μικτό περιεχόμενο ράβδων σε μικρο- και νανο-κλίμακα). Κοινό παρονομαστή της όλης μελέτης αποτέλεσε ο διηλεκτρικός χαρακτηρισμός, ενώ διαφορετική προσέγγιση ακολουθήθηκε όσον αφορά στην πραγματοποίηση μετρήσεων και χαρακτηρισμών για την εξαγωγή συμπερασμάτων για τα υλικά αυτά.

Τα σύνθετα υλικά με κόκκους  $Al_2O_3$  κατασκευάστηκαν εργαστηριακά και μελετήθηκαν εν μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για συχνότητες 100 Hz - 1 MHz με γνώμονα τρεις παραμέτρους σχετικά με το πρόσθετο: α) την διασπορά του, β) την μορφολογία του ( $\gamma$ - και  $\delta$ -αλούμινα) και γ) τα ποσοστά ενίσχυσης (1, 5 wt%). Η μελέτη της μορφολογίας  $\delta$ -αλούμινας επιδιώχθηκε λόγω των περιορισμένων διαθέσιμων στοιχείων για την μεταβατική αυτή μορφή της αλούμινας στην βιβλιογραφία.

Τα σύνθετα υλικά με ράβδους ZnO κατασκευάστηκαν εξ' ολοκλήρου εργαστηριακά και μελετήθηκαν σε μεταβαλλόμενες συνθήκες εν μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για συχνότητες 10 MHz - 1 GHz, φασματοσκοπιών UV-VIS για μήκη κύματος 300 - 850 nm, φασματοσκοπίας FTIR για εύρος κυματαριθμών 4000 - 400  $cm^{-1}$ , χρωματομετρίας στον χρωματικό χώρο CIELAB, καθώς και μετρήσεων στυλνότητας και γωνίας επαφής, με γνώμονα την μεταβολή των εξής παραμέτρων: α) χημική σύσταση υλικού, με σταδιακή έκθεση για χρονικά διαστήματα 576 ωρών σε περιβάλλον επιταχυνόμενης γήρανσης συνολικής διάρκειας 2880 ωρών, β) κατά βάρος ποσοστό πρόσθετου ZnO, με κατασκευή τριών διαφορετικών ομάδων δοκιμίων ενισχυμένα με ποσοστά 0.1, 0.5 και 2 wt% και γ) επίπεδα προσροφημένης υγρασίας, με τον καθορισμό δύο διαφορετικών καταστάσεων προσροφημένης υγρασίας εντός της πολυμερικής μήτρας (κατάσταση χαμηλής και υψηλής προσροφημένης υγρασίας). Στην υπάρχουσα βιβλιογραφία η διερεύνηση της διηλεκτρικής συμπεριφοράς σύνθετων υλικών εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με οξείδιο του ψευδαργύρου για εύρος συχνοτήτων 10 MHz - 1 GHz μέχρι και σήμερα είναι περιορισμένη, πιθανότατα λόγω των δυσκολιών που υπάρχουν στην ανάδειξη των φαινομένων που την καθορίζουν. Περαιτέρω, η διερεύνηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων στο ίδιο πεδίο συχνοτήτων κατά την σταδιακή φωτοαποικοδόμηση λόγω γήρανσης (φυσικής ή τεχνητής) δεν ήταν διαθέσιμη και επομένως η παρούσα εργασία συνιστά καινοτόμο προσθήκη στην υπάρχουσα βιβλιογραφία, θέτοντας τις βάσεις για την ανάπτυξη ανθεκτικότερων και κατ' επέκταση αποδοτικότερων διηλεκτρικών υλικών για τηλεπικοινωνιακές εφαρμογές.

Εν κατακλείδι, οι διηλεκτρικές ιδιότητες διαμορφώθηκαν με ποικίλους τρόπους για όλα τα υπό εξέταση υλικά, καθιστώντας δυνατή την πρόκριση μεμονωμένων συνθέσεων. Ειδικότερα, σχετικά με τα σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με τις δύο μορφολογίες κόκκων  $Al_2O_3$  σε μικροκλίμακα προκρίνονται αυτά που περιέχουν πορώδη αλούμινα σε ποσοστό ενίσχυσης 5 wt%, ενώ

σχετικά με τα σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης με (νανο)ράβδους ZnO προκρίνονται αυτά με ποσοστό ενίσχυσης 0.5 wt%. Οι προκρινόμενες συνθέσεις ικανοποιούν τον στόχο της διατήρησης των διηλεκτρικών ιδιοτήτων στα χαμηλότερα δυνατά επίπεδα. Ειδικότερα, με την ενσωμάτωση των πρόσθετων υλικών και εν συγκρίσει με την καθαρή ρητίνη, η εφαπτομένη απωλειών διατηρήθηκε σχεδόν αμετάβλητη και η επιτρεπτότητα μειώθηκε περαιτέρω για τα προκρινόμενα υλικά, ενώ συγκεκριμένα για αυτά που περιέχουν ZnO, οι διηλεκτρικές ιδιότητες χαρακτηρίζονται από σταθερότητα έναντι της επιβαλλόμενης φωτοαποικοδόμησης, με την επιτρεπτότητα να διατηρεί ικανοποιητικά την αρχική μείωση (σε σχέση με την ρητίνη). Παράλληλα η μεγιστοποίηση της προσροφημένης υγρασίας ως απόρροια της αποικοδόμησης του υλικού αποτέλεσε τον παράγοντα που επέφερε την μεγαλύτερη μεταβολή (αύξηση) των τιμών των διηλεκτρικών ιδιοτήτων, ακόμα και σε σχέση με την όλη επιβαλλόμενη γήρανση.

### **Λέξεις Κλειδιά**

σύνθετα υλικά, εποξειδική ρητίνη, οξείδιο του ψευδαργύρου, οξείδιο του αλουμινίου, αλούμινα, νανοϋλικά, επιταχυνόμενη γήρανση, υπεριώδεις, προσροφημένη υγρασία, διηλεκτρικές μετρήσεις, διηλεκτρική φασματοσκοπία, διηλεκτρικά υλικά, επιτρεπτότητα, εφαπτομένη απωλειών, αποικοδόμηση, φωτοαποικοδόμηση, κενό, σφαίρα ολοκλήρωσης, στιλπνότητα, gloss, γωνία επαφής, χρωματομετρία.

## Abstract

This work deals with the study of composite materials based on a commercial epoxy resin (Epoxol 2874) in which two filler materials were introduced constituting two distinct experiments respectively: a) micro-scale  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grains by Merck and b) as-produced (nano)-scale ZnO rods (hybrid mixture of micro- and nano-scale). The common denominator of the study was the dielectric characterization, while a different approach was applied in terms of experimental design and measurements for these two materials.

The composites reinforced with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  were lab-fabricated and underwent dielectric characterization for frequencies of 100 Hz - 1 MHz regarding three filler parameters: a) dispersion, b) morphology ( $\gamma$ - and  $\delta$ -alumina) and c) content (1, 5 wt%). The study of  $\delta$ -alumina morphology was pursued due to limited data in the literature available for this transition form of alumina.

ZnO reinforced composites were lab-fabricated in their entirety and studied in variable conditions by means of dielectric spectroscopy for frequencies 10 MHz - 1 GHz, UV-VIS spectroscopy for wavelengths 300 - 850 nm, FTIR spectroscopy for wavenumber range 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ , colorimetry in the CIELAB color space, as well as gloss and contact angle measurements based on the change of the following parameters: a) chemical composition of material, by gradual exposure at 576-hour time intervals in an accelerated weathering environment for a total duration of 2880 hours, b) filler content (0.1, 0.5 and 2 wt%) and c) sorbed moisture content, by conditioning of samples accordingly. In the existing literature, the investigation of the dielectric behavior of zinc oxide reinforced epoxy resin composites for a frequency range of 10 MHz - 1 GHz is currently limited, probably due to the difficulties in highlighting the phenomena that determine it. Furthermore, the investigation of dielectric properties in the same frequency domain amid gradual photodegradation due to aging (natural or artificial) was unavailable and therefore the present work constitutes an innovative addition to the existing literature, laying the groundwork for the development of more durable and thus, more efficient dielectric materials for a multitude of telecom applications.

In conclusion, the dielectric properties were formed in a different manner for the materials under consideration, making it possible to qualify individual compositions. In specific, regarding the epoxy resin composites reinforced with the two  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grain morphologies on a micro-scale, those containing porous  $\delta$ -alumina at a reinforcement percentage of 5 wt% are preferred, while regarding the epoxy resin composites with ZnO (nano)rods, those with a reinforcement percentage of 0.5 wt% are preferred. The qualified composites meet the objective of keeping the dielectric properties at the lowest possible levels. In particular, with the incorporation of fillers and compared to the neat resin, the loss tangent was kept almost unchanged and the permittivity was further reduced for the selected materials, while specifically for those containing ZnO, the dielectric properties are characterized by stability against imposed photodegradation, with the permittivity also maintaining initial decrease for a considerable period of time. At the same time, the maximization of adsorbed moisture, as a consequence

of material degradation, was the most prominent factor introducing changes (increase) to dielectric properties, even compared to the full accelerated aging exposure.

### **Keywords**

composite materials, epoxy resin, filler, zinc oxide, ZnO, aluminium oxide, alumina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, micromaterials, nanomaterials, UV aging, artificial weathering, ultraviolet, UV, sorbed moisture, humidity, dielectric measurements, dielectric spectroscopy, dielectric, permittivity, loss tangent, degradation, photodegradation, vacuum, XRD, SEM, DSC, TGA, SDTA, UV-Vis, integration sphere, FTIR, gloss, contact angle, colorimetry, thermal camera, infrared thermography, ASTM, CIELAB, LCR meter.



## Σκοπός

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων εποξειδικής ρητίνης κατά την ενίσχυσή της με τα ανόργανα πρόσθετα υλικά  $Al_2O_3$  και  $ZnO$ , τα οποία λόγω των εγγενών ιδιοτήτων τους μπορούν να βελτιώσουν την αντοχή της σε θερμοκρασία και σε έκθεση σε ακτινοβολία UV αντίστοιχα, με τα χαμηλότερα δυνατά ποσοστά ενίσχυσης ( $< 5$  wt%) και με την μείωση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των σύνθετων ή την διατήρησή τους στα χαμηλότερα δυνατά επίπεδα. Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε εν μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, αρχικά στο πεδίο των συχνοτήτων 100 Hz - 1 MHz για τα δοκίμια με  $Al_2O_3$  και ακολούθως στο πεδίο των συχνοτήτων 10 MHz - 1 GHz για τα δοκίμια με  $ZnO$ .

Ειδικότερα, η πειραματική διαδικασία που αφορά στα σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης με κόκκους  $\gamma$ - και  $\delta$ -αλούμινας ( $Al_2O_3$ ) σε μικροκλίμακα, αποσκοπούσε εν πρώτοις στην βελτιστοποίηση της διαδικασίας κατασκευής μέσω της παρατήρησης των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των παραπάνω μορφολογιών αλούμινας σε ποσοστό 5 wt%, ενώ σε επόμενο στάδιο, στην αναζήτηση των καταλληλότερων σύνθετων υλικών εξ' αυτών, χαμηλής επιτρεπτότητας και χαμηλού συντελεστή απωλειών, με υψηλή θερμική αντοχή, προοριζόμενα για τηλεπικοινωνιακές εφαρμογές στο φάσμα συχνοτήτων SLF (Super Low Frequency) έως MF (Medium Frequency). Δοκιμάστηκαν διάφορες τεχνικές, άλλοτε επιτυχώς και άλλοτε όχι, ενώ με βάση την βιβλιογραφία επιλέχθηκαν τρόποι και μέσα αντιμετώπισης ανεπιθύμητων φαινομένων, όπως ο σχηματισμός συσσωματωμάτων από τα σωματίδια του πρόσθετου υλικού και η καθίζησή του κατά το στάδιο της κατασκευής. Η πρωτοτυπία της μελέτης αυτής έγκειται στην περιορισμένη βιβλιογραφική τεκμηρίωση της  $\delta$ -αλούμινας ως ενισχυτικό μέσο και ως διηλεκτρικό υλικό, στην ενίσχυση εποξειδικής ρητίνης με αυτή, καθώς και στην αντιπαραβολή των διηλεκτρικών ιδιοτήτων εν συγκρίσει με την πιο κοινή μορφολογία της  $\gamma$ -αλούμινας.

Ακολούθως, η πειραματική διαδικασία που περιλαμβάνει τη μελέτη σύνθετων υλικών με (νανο)ράβδους  $ZnO$  σε μικρο- και νανο-κλίμακα, αποτέλεσε τη φυσική εξέλιξη της προηγούμενης μελέτης, με βάση όμως το φάσμα ραδιοσυχνοτήτων VHF (Very High Frequency) και UHF (Ultra High Frequency) που αξιοποιούνται στην σύγχρονη αεροναυτιλία για την παροχή αεροναυτικών υπηρεσιών, αποσκοπώντας στην ανάπτυξη υλικών χαμηλής διηλεκτρικής επιτρεπτότητας και χαμηλού συντελεστή απωλειών, επιτυγχάνοντας ανθεκτικότητα στην παρατεταμένη περιβαλλοντική καταπόνηση. Για τα υλικά αυτά, η διαδικασία κατασκευής βελτιώθηκε περαιτέρω σε πλήθος σημείων για την εξασφάλιση ικανοποιητικής διασποράς του πρόσθετου, ομοιογένειας και αρτιότητας των υπό εξέταση δειγμάτων, τα σφάλματα μετρήσεων μειώθηκαν με την αύξηση του αριθμού δειγμάτων και των σημείων μέτρησης σε αυτά, ενώ η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε την εκτεταμένη έκθεση των δοκιμίων σε περιβάλλον επιταχυνόμενης γήρανσης, την μελέτη της επίδρασης της προσροφημένης υγρασίας, καθώς και την διενέργεια πρόσθετων μετρήσεων και χαρακτηρισμών για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την αποικοδόμηση του υλικού. Η πρωτοτυπία της μελέτης αυτής, έγκειται στην εξαιρετικά περιορισμένη βιβλιογραφική τεκμηρίωση, τόσο για τον διηλεκτρικό χαρακτηρισμό σύνθετων υλικών

εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένα με (νανο)ράβδους ZnO σε φάσμα υψηλών συχνοτήτων, όσο και για την διαμόρφωση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων τους κατά την διάρκεια μακρόχρονης επιταχυνόμενης γήρανσης.

Εν κατακλείδι, στόχο της εργασίας αποτέλεσε η ανάπτυξη σύνθετων υλικών με βάση εποξειδική ρητίνη του εμπορίου, η οποία να διαθέτει αντοχή στις καταπονήσεις του εξωτερικού περιβάλλοντος, διατηρώντας στα χαμηλότερα δυνατά επίπεδα τις διηλεκτρικές τους ιδιότητες. Ένα τέτοιο υλικό θα ήταν κατάλληλο για τηλεπικοινωνιακές εφαρμογές στο φάσμα των VHF και UHF συχνοτήτων, όπως επικοινωνίες φωνής, αλλά και δεδομένων, όπου ο εγκιβωτισμός ή η επικάλυψη των σχετικών διατάξεων ή μέρους αυτών θα μπορούσε να προσφέρει προστασία από την φωτοαποικοδόμηση, με τις λιγότερες δυνατές ενεργειακές απώλειες κατά την διέλευση του πεδίου από το υλικό αυτό.

## Συντομογραφίες

**ΑΒ:** Απώλεια Βάρους

**Αx:** ομάδα δοκιμίων με πρόσθετο  $Al_2O_3$  Νο x

**γ-Αx:** ομάδα δοκιμίων μη πορώδους γ-αλούμινας

**δ-Αx:** ομάδα δοκιμίων πορώδους δ-αλούμινας

**ΒΔ:** Βάρος Δοκιμίου

**ΔΑ:** Δοκίμιο Αναφοράς

**ΔΕx:** Διάστημα Έκθεσης σε ΠΕΓ Νο x

**Zx:** ομάδα δοκιμίων με πρόσθετο  $ZnO$  Νο x

**Η/Υ:** Ηλεκτρονικός Υπολογιστής

**ΘΑΜ:** Θεωρία Αποτελεσματικών Μέσων

**Θx:** Θέση δοκιμίου στο καλούπι Νο x

**ΠΕΓ:** Περιβάλλον Επιταχυνόμενης Γήρανσης

**ΠΥ:** Προσροφημένη Υγρασία

**ΣΥλ:** Σύνθετο Υλικό

**ΠρΥλ:** Πρόσθετο Υλικό

**ΥΕΔ:** Υπό Εξέταση Δείγμα

**ΥΟx:** ΥποΟμάδα δισκίων ίδιας θέσης στο καλούπι και με το ίδιο ποσοστό πρόσθετου  $Al_2O_3$  Νο x

**ΥΠΥ:** Υψηλή Προσροφημένη Υγρασία

**ΧΠΥ:** Χαμηλή Προσροφημένη Υγρασία



---

## **Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



## Εισαγωγή

Η αξιοποίηση των υλικών που βρίσκονται στη φύση και η διαμόρφωσή τους έχει συμβάλλει χαρακτηριστικά στην πρόοδο του ανθρώπου. Πλήθος δομικών υλικών έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή κατοικιών, μνημείων και λατρευτικών χώρων, ενώ υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή τεχνουργημάτων (εργαλεία, σκεύη, ειδώλια, όπλα, κλπ) αποτέλεσαν και τη βάση για την οριοθέτηση των περιόδων της προϊστορίας (εποχές του λίθου/χαλκού/σιδήρου) [1]. Με την σύνθεση του πολυστυρένιου κατά τον 19<sup>ο</sup> αιώνα [2] εμφανίζονται τα πρώτα πλαστικά, τα οποία από τον 20<sup>ο</sup> αιώνα και μετά εξελίσσονται ραγδαία αναφορικά με τις ιδιότητές τους, με χαρακτηριστικότερη την μαζική παραγωγή των σύνθετων υλικών [3]. Κατ' επέκταση, η ανακάλυψη μονοκρυστάλλων πυριτίου και η κατανόηση των ιδιοτήτων τους άνοιξαν τον δρόμο προς την εποχή της πληροφορίας (information age) [4, 5].

Στις μέρες μας οι μηχανικοί μελετούν εκτενώς τα υλικά, επειδή αυτά αποτελούν τους θεμελιώδεις λίθους των κατασκευών που σχεδιάζουν. Κατά συνέπεια, είναι σχεδόν αναπόφευκτη η αντιμετώπιση ενός προβλήματος σχεδιασμού ή αστοχίας υλικού, όπως σε ένα γρανάζι μετάδοσης κίνησης, στον σκελετό ενός κτιρίου, σε ένα προστατευτικό ένδυμα ή σε ένα ολοκληρωμένο ηλεκτρονικό κύκλωμα.

Πολλές φορές, ένας μηχανικός έχει την επιλογή να επιλέξει το καταλληλότερο υλικό ανάμεσα από πλήθος διαθέσιμων. Η τελική απόφαση βασίζεται συνήθως σε πολλά κριτήρια. Κατά πρώτον, θα πρέπει να χαρακτηριστούν οι συνθήκες χρήσης, διότι αυτές υπαγορεύουν τις ιδιότητες που απαιτούνται από το υλικό. Μόνο σε σπάνιες περιπτώσεις ένα υλικό προσφέρει τον βέλτιστο ή έστω ικανοποιητικό συνδυασμό ιδιοτήτων. Συχνά καθίσταται απαραίτητος ο συμβιβασμός με ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά, όπως στην περίπτωση της μηχανικής αντοχής και της ολκιμότητας, όπου ένα υλικό που έχει υψηλή αντοχή, διαθέτει μόνο περιορισμένη ολκιμότητα. Κατά δεύτερον θα πρέπει να ληφθεί υπόψη τυχόν υποβάθμιση των ιδιοτήτων του υλικού κατά τη χρήση / λειτουργία του. Για παράδειγμα, σημαντικές μειώσεις στη μηχανική αντοχή μπορεί να προκύψουν από την έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες ή διαβρωτικά περιβάλλοντα. Τέλος, κυρίαρχο ζήτημα είναι το οικονομικό: πόσο θα κοστίσει το τελικό προϊόν; Μπορεί να σχεδιαστεί ένα υλικό που να συγκεντρώνει τις απαιτούμενες ιδιότητες, αλλά να είναι απαγορευτικά ακριβό. Και εδώ, κάποιος συμβιβασμός θα είναι δύσκολο να αποφευχθεί [6].

Συμπερασματικά, όσο πιο εξοικειωμένος είναι ένας μηχανικός ή επιστήμονας, εν μέσω ταχύτατων τεχνολογικών μεταβολών, με τα διάφορα χαρακτηριστικά, τις σχέσεις δομών - ιδιοτήτων και τις τεχνικές επεξεργασίας των υλικών που απαρτίζουν τις σχεδιαζόμενες κατασκευές, τόσο αποτελεσματικότερα θα επιτελέσει το έργο του εξασφαλίζοντας βραχυπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα οφέλη για τον κοινωνικό ιστό και το περιβάλλον.





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### Σύνθετα Υλικά

#### 1.1 Γενικά για τα σύνθετα υλικά

Ως σύνθετο ορίζεται ένα πολύ-φασικό (multi-phase) υλικό που συντίθεται από δύο ή περισσότερα υλικά με διαφορετικές ιδιότητες μέσω ειδικών διαδικασιών σύνθεσης (compounding processes), ενώ διατηρεί τα χαρακτηριστικά των αρχικών συστατικών αποκτώντας και νέα που δεν προϋπήρχαν σε κανένα συστατικό [7]. Επίσης τα συστατικά από τα οποία αποτελείται το σύνθετο υλικό (ΣΥλ) διατηρούν την αρχική τους δομή και δεν είναι διαλυτά το ένα στο άλλο [8]. Η φάση της μήτρας (matrix phase) είναι συνεχής [9, 10] αποτελώντας την πρώτη φάση για τη σύνθεση ενός ΣΥλ και επιλέγεται με κριτήρια που σχετίζονται με την τελική χρήση του υλικού. Για την επιλογή αυτή, σημαντικό ρόλο παίζουν οι ιδιαίτερες ιδιότητες της κάθε μήτρας. Ωστόσο, παρότι τα υλικά μήτρας μπορεί να προσφέρουν πλήθος ελκυστικών χαρακτηριστικών, συνήθως συνοδεύονται και από μη επιθυμητά, τα οποία περιορίζουν δραστικά το εύρος των εφαρμογών που θα μπορούσε να αξιοποιηθεί το υλικό. Τη λύση δίνει η ασυνεχής φάση ενίσχυσης (reinforcement phase) [9, 10] την οποία συνιστούν τα πρόσθετα υλικά (ΠρΥλ) που διασπείρονται εντός της μήτρας, ενώ οι ιδιαίτερες ιδιότητές τους τείνουν να αμβλύνουν ή ακόμα και να αναιρούν τα ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά της, ενώ παράλληλα μπορεί να προσδώσουν νέες ελκυστικές ιδιότητες στο τελικό ΣΥλ. Έτσι, τα σύνθετα υλικά φέρουν βελτιωμένες ιδιότητες κυρίως βασιζόμενες σε αυτές των συστατικών τους, όπως αντοχή σε μηχανικές, θερμικές, χημικές καταπονήσεις. Επιπλέον, μπορεί να καθοριστεί και μια τρίτη φάση, η φάση των διεπιφανειών, η οποία αφορά στις διεπιφάνειες μεταξύ μήτρας και ΠρΥλ (interphase), επειδή αποτελεί μια πολύπλοκη διακριτή δομή που διαφοροποιείται από τις υπόλοιπες [7]. Η δομή και η φύση των τριών αυτών φάσεων, καθώς και η διαμόρφωση και η αλληλεπίδραση μεταξύ τους καθορίζουν την απόδοση του ΣΥλ.

Μια από τις πρώτες καταγεγραμμένες εφαρμογές ΣΥλ ήταν κατά τη νεολιθική εποχή η χρήση αργιλόδους λάσπης ενισχυμένης με πεπλεγμένες ξύλινες βέργες (wattle and daub) στην τοιχοποιία κατοικιών στην Καλαβρία της Νότιας Ιταλίας, η οποία μάλιστα με τη βοήθεια ειδικών αναλύσεων εκτιμήθηκε ότι είχε σκληρυνθεί με φωτιά [11]. Στην Εικόνα 1 απεικονίζεται αντίγραφο κατοικίας της περιόδου της Μισσισιπιανής κουλτούρας (800 - 1600 ΚΧ), στην αρχαιολογική τοποθεσία Etowah Indian Mounds της πολιτείας Τζόρτζια (ΗΠΑ), η τοιχοποιία της οποίας κατασκευάστηκε με την τεχνική των πεπλεγμένων ξύλινων βεργών.

Η ονομασία των ΣΥλ στην αγγλική γλώσσα προκύπτει επικρατέστερα από την ονομασία του ΠρΥλ ακολουθούμενη από το είδος της μήτρας. Έτσι, επί παραδείγματι, το ΣΥλ εποξειδικής μήτρας ενισχυμένης με ίνες ύαλου E-glass (E-GF) θα ονομάζεται “E-GF epoxy composite material”. Εν

κατακλείδι, με βάση την προέλευσή τους τα ΣΥλ θα μπορούσαν να καταταγούν σε δύο βασικές κατηγορίες: α) φυσικά και β) τεχνητά [3, 12].



**Εικόνα 1.** Τοιχοποιία κατοικίας κατασκευασμένης με την τεχνική πεπλεγμένων ξύλινων βεργών [πηγή: [Wikimedia Commons](#), Creative Commons CC0 1.0 [Universal Public Domain Dedication](#)]

#### 1.1.1 Φυσικά σύνθετα υλικά

Ως φυσικά ΣΥλ λογίζονται τα ανθρώπινα οστά τα οποία αποτελούνται κυρίως από διάφορες οργανικές μήτρες, μήτρα υδροξυαπατίτη και ινίδια κολλαγόνου. Το ξύλο είναι ένα άλλο φυσικό ΣΥλ αποτελούμενο από μια πολύπλοκη δομή μικροϊνιδίων κυτταρίνης σε μήτρα ημικυταρρινών, λιγνίνης και γλυκοπρωτεϊνών [3, 12, 13].

#### 1.1.2 Τεχνητά σύνθετα υλικά

Τα τεχνητά ΣΥλ κατασκευάζονται στοχευμένα με γνώμονα κάποια ανάγκη. Για παράδειγμα, η ανάγκη κατασκευής κτισμάτων ανθεκτικών στα στοιχεία της φύσης οδήγησε στη σύνθεση του σκυροδέματος το οποίο αποτελεί παγκοσμίως το πιο διαδεδομένο καταναλισκόμενο υλικό μετά από το νερό [14]. Η τεχνολογική πρόοδος που έχει επιτευχθεί στην εποχή μας έχει βασιστεί στην ανάπτυξη πληθώρας τεχνητών ΣΥλ (πχ στα μεταφορικά μέσα), ενώ οι απαιτήσεις για νέα υλικά σε ολοένα και ευρύτερα πεδία εφαρμογών βαίνουν αυξανόμενες (ιατρική, μικροηλεκτρονική, αεροδιαστημική, κλωστοϋφαντουργία, φαρμακευτική κλπ).

Τα τεχνητά ΣΥλ αποτελούνται από τη μήτρα, η οποία αποτελεί το υλικό βάσης και το πρόσθετο υλικό (ΠρΥλ), το οποίο περιστοιχίζεται από τη μήτρα. Το ΠρΥλ αποτελεί το συστατικό ενίσχυσης και προστίθεται σε κατάλληλο κατά βάρος ποσοστό επί της μάζας της μήτρας. Κατηγοριοποιούνται συνήθως με βάση: α) το υλικό της μήτρας και β) το ΠρΥλ. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι ένα ΣΥλ μπορεί να κατασκευαστεί ενισχύοντας μια μήτρα με παραπάνω από ένα είδος ΠρΥλ με σκοπό την συνεισφορά των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους στο τελικό υλικό, σχηματίζοντας υβριδικά ΣΥλ. Έτσι, τα διαφορετικά ΠρΥλ μπορούν να τοποθετηθούν στην ίδια ή σε διαφορετική περιοχή της μήτρας, αλλά και σε διαφορετικά φύλλα [10].

Επίσης, ένα ΣΥλ χαρακτηρίζεται ως ιστροπικό, όταν οι ιδιότητές του δεν επηρεάζονται από την διεύθυνση του φορτίου, όπως στην περίπτωση της ενίσχυσης μιας μήτρας με κόκκους ή ως ανιστροπικό όταν οι ιδιότητές του επηρεάζονται άμεσα από τη διεύθυνση του φορτίου, όπως χαρακτηριστικά οι μήτρες ενισχυμένες με ίνες [10].

## 1.2 Μήτρες σύνθετων υλικών

Αναλόγως της χρησιμοποιούμενης μήτρας, τα ΣΥλ διακρίνονται στις εξής βασικές κατηγορίες: α) ΣΥλ πολυμερικής μήτρας (Polymer Matrix Composites / PMCs) τα οποία είναι και τα πιο διαδεδομένα, β) ΣΥλ μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites / MMCs), γ) ΣΥλ κεραμικής μήτρας (Ceramic Matrix Composites / CMCs) και δ) ΣΥλ μήτρας άνθρακα (Carbon Matrix Composites / CAMCs) [3, 7, 15, 16].

### 1.2.1 Σύνθετα πολυμερικής μήτρας (PMCs)

Τα πολυμερή έχουν τις πιο περίπλοκες δομές σε σχέση με τα μέταλλα και τα κεραμικά. Παρότι έχουν χαμηλό κόστος και εύκολη επεξεργασία, διαθέτουν μέτριες μηχανικές ιδιότητες και περιορισμένα όρια θερμοκρασιακών μεταβολών, ενώ επίσης η παρατεταμένη έκθεση σε UV ακτινοβολία και σε ορισμένους διαλύτες μπορεί να επιφέρει αποικοδόμησή τους [16]. Από δομικής άποψης, τα πολυμερή είναι τεράστια αλυσιδωτά μόρια (μακρομόρια) με άτομα άνθρακα συνδεδεμένα με ομοιοπολικούς δεσμούς να αποτελούν τους θεμέλιους λίθους της αλυσίδας. Η διαδικασία σχηματισμού μεγάλων μορίων από μικρότερα, τα μονομερή, ονομάζεται πολυμερισμός. Οι πολυμερικές μήτρες αποτελούνται από οργανικά συστατικά [8, 17], ενώ τα χαρακτηριστικά τους επεκτείνονται και βελτιώνονται με την προσθήκη πρόσθετων υλικών. Ωστόσο, το περιβαλλοντικό αποτύπωμα των PMCs ως μη βιοδιασπώμενα υλικά αποτελεί το κύριο μειονέκτημά τους [8, 18]. Οι βασικές κατηγορίες των πολυμερών που χρησιμοποιούνται ως υλικά μήτρας είναι οι εξής δύο: τα θερμοσκληρυνόμενα (thermosets) και τα θερμοπλαστικά (thermoplastics).

#### 1.2.1.1 Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή

Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι υλικά που αποκτούν μη αναστρέψιμους χημικούς δεσμούς κατά τη σκλήρυνση, διαδικασία η οποία ξεκινά με έκθεση σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, πίεση, ακτινοβολία, ή με την προσθήκη κάποιου καταλύτη. Με την ολοκλήρωση της σκλήρυνσης οριστικοποιείται η δομή του πολυμερούς λόγω του σχηματισμού διασταυρώσεων πλέγματος (cross-linking) εν μέσω πολλαπλών ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων. Η περαιτέρω θέρμανση ενός θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς θα επιφέρει χημική αποικοδόμηση και εκτεταμένες δομικές αλλοιώσεις [19].

Απαραίτητη προϋπόθεση για τη δημιουργία ενός θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς είναι το βασικό μονομερές ή κάποιο από τα συμμομερή (comonomers) να περιέχουν τουλάχιστον τρεις

δραστικές ομάδες ανά μόριο [20, 21]. Τυπικά θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι ουρίας-φορμαλδεΐδης / μελαμίνης-φορμαλδεΐδης, εποξειδικές ρητίνες, ακόρεστοι πολυεστέρες (Unsaturated Polyesters / UPs), πολυουρεθάνες (PolyUrethanes / PUs), καθώς και δισμαλειμίδια (BisMaleImides / BMIs), δικυκλοπενταδιένια (DiCycloPentaDienes / DCPDs) και διαλλυλοφθαλικές ενώσεις (Diallyl Phthalates / DAPs). Χρησιμοποιούνται ευρέως σε επιστρώσεις (coatings), κόλλες (adhesives), σύνθετα υλικά, εξαρτήματα ηλεκτρικών/ηλεκτρονικών εφαρμογών, μονωτικούς αφρούς κλπ [21].

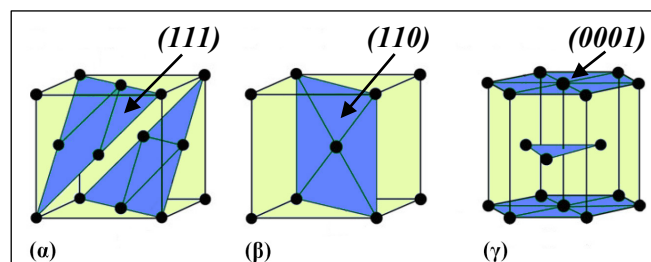
### 1.2.1.2 Θερμοπλαστικά πολυμερή

Οι αλυσίδες των θερμοπλαστικών πολυμερών, σε αντίθεση με τα θερμοσκληρυνόμενα, δεν σχηματίζουν διασυνδέσεις (cross-linking) μεταξύ τους [13], ενώ όταν αυτά θερμανθούν αρκετά, μπορούν να καταστούν εύκαμπτα ή ακόμα και χυτευόμενα. Τα συστατικά τους μπορούν να κάνουν δύο δεσμούς ανά μόριο. Διακρίνονται σε τρεις βασικούς τύπους: άμορφα, κρυσταλλικά και υγρών κρυστάλλων [15]. Παραδείγματα άμορφων πολυμερών είναι τα παρακάτω: πολυανθρακικά (polycarbonate), συμπολυμερή ακρυλονιτριλίου βουταδιενίου στυρενίου (Acrylonitrile Butadiene Styrene / ABS), πολυστυρένιο, πολυσουλφόνη και πολυαιθεριμίδιο. Κρυσταλλικά θερμοπλαστικά είναι τα: νάιλον, πολυαιθυλένιο, πολυφαινυλενο-σουλφίδιο, πολυπροπυλένιο, ακετάλη, πολυαιθεροσουλφόνη, πολυαιθεροαιθεροκετόνη (Polyether Ether Ketone / PEEK) και θερμοπλαστικά υγρών κρυστάλλων: υγροί κρυσταλλικοί πολυεστέρες, πολυ-παραφαινυλενοτερεφθαλαμίδιο (poly-paraphenylene terephthalamide / Kevlar).

### 1.2.2 Σύνθετα μεταλλικής μήτρας (MMCs)

Τα μέταλλα είναι υλικά που βρίσκουν πολλαπλές εφαρμογές, λόγω της αντοχής στη θραύση και στην παραμόρφωση, καθώς και της δυνατότητας να επιδέχονται πλαστικές παραμορφώσεις. Επίσης μπορούν εύκολα να σκληρυνθούν με διάφορες τεχνικές που κατά το πλείστον περιλαμβάνουν περιορισμό των γραμμικών ατελειών (lineal defects) [16]. Με εξαίρεση τα άμορφα, τα μέταλλα είναι κρυσταλλικά υλικά και απαντώνται με τις παρακάτω πιο συνηθισμένες δομές:

- Ολοεδρικά κεντρωμένο κυβικό πλέγμα (face-centered cubic) (Σχήμα 1α)
- Ενδοκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (body-centered cubic) (Σχήμα 1β)
- Εξαγωνική δομή πυκνής τάξης (hexagonal close-packed) (Σχήμα 1γ)



**Σχήμα 1(α-γ).** Κρυσταλλικές δομές μετάλλων: **(α)** ολοεδρικά κεντρωμένο κυβικό πλέγμα, **(β)** ενδοκεντρωμένο κυβικό πλέγμα, **(γ)** εξαγωνική δομή πυκνής τάξης

[βασισμένο σε σχήμα βιβλίου: K.K. Chawla - Composite Materials Science and Engineering 2012]

Οι μεταλλικές μήτρες προσφέρουν έναντι των πολυμερικών το πλεονέκτημα υψηλής μηχανικής και θερμικής αντοχής. Το αλουμίνιο είναι ένα από τα πιο συνηθισμένα μέταλλα για τις μήτρες αυτές, ενώ συχνά χρησιμοποιούνται το μαγνήσιο και το τιτάνιο [13]. Στον Πίνακα 1 [22, 23] παρατίθενται τα κατάλληλα μέταλλα για ενδεικτικές ειδικές εφαρμογές. Οι ιδιότητές τους μπορούν να βελτιωθούν περαιτέρω με την προσθήκη των κατάλληλων ενισχυτικών μέσων, συνήθως υπό τη μορφή διαφόρων μορφών ινών, ενώ μέριμνα θα πρέπει να υπάρξει για την αποφυγή: α) της διαβροχής των κεραμικών ινών από υγρά μέταλλα, β) των χημικών αντιδράσεων μεταξύ της μήτρας και των ινών και γ) της φθοράς των ινών κατά την σύνθεση [22]. Ωστόσο η κατασκευή ΣΥλ με μεταλλικές μήτρες απαιτεί ειδικό εξοπλισμό επιφέροντας αυξημένο κατασκευαστικό κόστος, το οποίο μπορεί να επιβαρυνθεί ακόμα περισσότερο εάν απαιτηθεί κάποιο ειδικό ή πολύτιμο μέταλλο [24].

ΣΥλ μήτρας αλουμινίου έχουν χρησιμοποιηθεί εμπορικά στην αυτοκινητοβιομηχανία σε πλήθος εξαρτημάτων κινητήρων εσωτερικής καύσης, αλλά και στην αεροναυπηγική σε κινητά μέρη κινητήρων jet [24, 25].

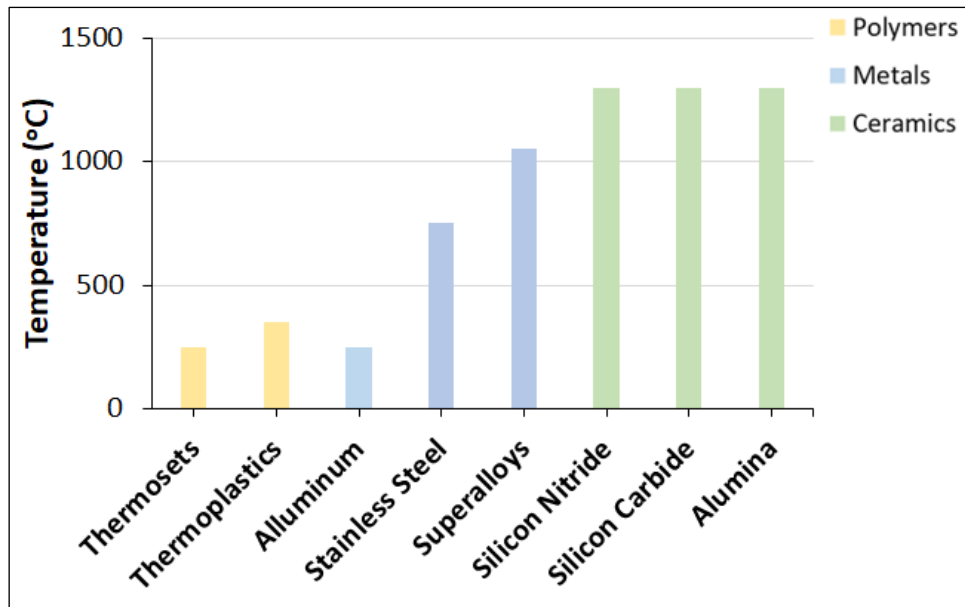
**Πίνακας 1.** Επιλογή στοιχείων μεταλλικής μήτρας με βάση την εφαρμογή

Εφαρμογή	Στοιχείο
Χαμηλές πυκνότητες, μεμονωμένες χαρ/κές ιδιότητες	Al, Mg
Υψηλές θερμοκρασίες	Ni, Ti, Cr
Υψηλή ηλ/κή αγωγιμότητα	Cu, Al, Ag
Χαμηλός συντελεστής τριβής	Cu, Zn
Αποθήκευση ενέργειας	Pb, Li

### 1.2.3 Σύνθετα κεραμικής μήτρας (CMCs)

Τα κεραμικά υλικά είναι πολύ σκληρά και ψαθυρά. Αποτελούνται από ένα ή περισσότερα μέταλλα συνδυασμένα με ένα αμέταλλο στοιχείο, όπως οξυγόνο, άνθρακα ή άζωτο. Αναπτύσσουν πολύ ισχυρούς ομοιοπολικούς και ιοντικούς δεσμούς με ελάχιστα διαθέσιμα συστήματα ολίσθησης εν συγκρίσει με τα μέταλλα. Κατά συνέπεια τα κεραμικά έχουν χαμηλές παραμορφώσεις αστοχίας, καθώς και χαμηλές ενέργειες ανθεκτικότητας ή θραύσης. Επίσης στερούνται ομοιομορφίας, ενώ επιπλέον έχουν χαμηλή αντοχή σε θερμικά και μηχανικά σοκ, καθώς και σε εφελκυσμό [16].

Τα ΣΥλ που βασίζονται σε κεραμική μήτρα παρουσιάζουν πλήθος πλεονεκτημάτων, όπως υψηλή μηχανική αντοχή και ακαμψία σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, χημική αδράνεια, χαμηλή πυκνότητα και χαμηλό βάρος [26]. Στο Σχήμα 2 απεικονίζεται ενδεικτικά η υπεροχή των κεραμικών, αναφορικά με το εύρος θερμοκρασιών που δύναται να εκτίθενται, ενώ σε σχέση με τα μέταλλα και τα πολυμερή διαθέτουν χαμηλότερη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, καθώς και χαμηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής [9].



**Σχήμα 2.** Αντιπαραβολή εύρους θερμοκρασιών λειτουργίας (service temperatures) πολυμερών, μετάλλων και κεραμικών [βασισμένο σε γράφημα βιβλίου: K.K. Chawla - Ceramic Matrix Composites]

Όμως, σημαντικές αδυναμίες τους αποτελούν η ψαθυρότητα και η χαμηλή ολκιμότητά τους, στοιχεία που καθιστούν τα σύνθετα αυτά επιρρεπή σε καταστροφή με την εμφάνιση ατελειών, είτε στην επιφάνεια, είτε στο εσωτερικό τους. Μειονεκτούν σε σχέση με τα ΣΥλ μεταλλικής μήτρας στην δυνατότητα να επιδέχονται πλαστικές παραμορφώσεις πριν επέλθει η θραύση [9], ενώ επιπλέον είναι ευαίσθητα σε θερμικά σοκ [26]. Τα πιο συνηθισμένα υλικά των κεραμικών μητρών διακρίνονται σε οξειδία, όπως η αλούμινα, καθώς και σε αργιλοπυριτικές ενώσεις και μη οξειδία, όπως ο άνθρακας, το καρβίδιο πυριτίου, το καρβίδιο τιτανίου, το καρβίδιο βολφραμίου [27].

Χρησιμοποιούνται συχνά σε εργαλεία κοπής, επιστρώσεις θερμικής φραγής (thermal barrier coatings) και γενικότερα σε δομικά υλικά για βιομηχανικές εφαρμογές αεροδιαστημικής και παραγωγής ενέργειας [28].

#### 1.2.4 Σύνθετα μήτρας άνθρακα (CAMCs)

Ο άνθρακας αποτελεί στοιχείο που χαρακτηρίζεται από σταθερότητα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (έχει θερμοκρασία εξάχνωσης στους 3626.85 °C σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και θερμοκρασία τήξης στους 4526.85 °C), είναι ανθεκτικό στα πιο συνηθισμένα διαβρωτικά χημικά αντιδραστήρια και έχει πολύ χαμηλή πυκνότητα σε σχέση με μέταλλα και κράματα. Επίσης έχει θερμική αγωγιμότητα μεγαλύτερη από τις περισσότερες ρητίνες, αλλά μικρότερη από αυτή των περισσότερων μετάλλων. Έτσι, οι μήτρες άνθρακα ενισχυμένες επίσης με ίνες άνθρακα (Carbon-Carbon Composites / CCCs) αποτελούν τη βασικότερη υποκατηγορία CAMCs, η οποία ξεκίνησε να εξαπλώνεται στα τέλη της δεκαετίας του '60 λόγω των αναγκών της τότε νέο-εξελισσόμενης αεροδιαστημικής για υλικά χαμηλού βάρους, ανθεκτικά σε θερμικά σοκ, χαμηλού συντελεστή θερμικής διαστολής, υψηλής ακαμψίας, θλιπτικής αντοχής, κλπ. Ωστόσο, παρά την αντοχή τους σε θερμοκρασίες

έως και 3000 °C, μειονέκτημα αποτελεί η οξείδωση του άνθρακα στην ατμόσφαιρα σε θερμοκρασίες 500 - 600 °C, γεγονός που απαιτεί την επικάλυψη των CCCs από ειδικές προστατευτικές επιστρώσεις [29, 30]. Επίσης η κατασκευή ΣΥΛ άνθρακα συνοδεύεται από υψηλό οικονομικό κόστος, λόγω την υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων που ενέχουν οι σχετικές διαδικασίες κατασκευής [31].

Τα CCCs χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές αεροδιαστημικής, όπως σε εξαγωγές προωθητικών πυραύλων (rocket nozzles) και σε κάψουλες επανεισόδου στην ατμόσφαιρα (reentry bodies), σε εναλλάκτες θερμότητας [32], ενώ έχουν χρησιμοποιηθεί και στην κατασκευή θερμικά αγωγίμων τοιχωμάτων σε πυρηνικούς αντιδραστήρες [29].

### 1.3 Πρόσθετα υλικά

#### 1.3.1 Ορισμός

Οι διαθέσιμοι ορισμοί για το τι είναι ένα πρόσθετο υλικό (ΠρΥλ) είναι πολλοί και διαφέρουν στην προσέγγισή τους, όπως ενδεικτικά αποδίδονται από τον οργανισμό ASTM International, από αναγνωρισμένα λεξικά (Merriam Webster, Polymer Technology Dictionary), καθώς και από εγκυκλοπαίδειες (Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering) [33]. Επειδή όμως οι παραπάνω ορισμοί είτε εκλαμβάνουν ένα ΠρΥλ ως αδρανές στερεό για την μείωση κόστους, είτε δεν συμπεριλαμβάνουν τη μορφολογία ινών, είτε δεν προσδιορίζουν τις συνθήκες υπό τις οποίες μειώνεται το κόστος ή/και επηρεάζονται λοιπές ιδιότητες, προτείνεται ο παρακάτω ορισμός του G. Wyruch: *“Πρόσθετο υλικό είναι ένα στερεό που μπορεί να μεταβάλλει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών δια της επιφανειακής αλληλεπίδρασής του ή της έλλειψής της με αυτά, και δια των φυσικών του χαρακτηριστικών”*.

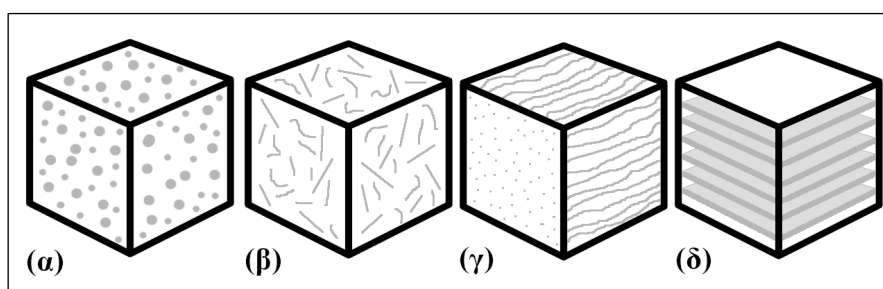
Τα πρόσθετα υλικά τυπικά αναμιγνύονται με πλαστικά και χρησιμοποιούνται ως αραιωτικά, πλαστικοποιητές, θερμικοί σταθεροποιητές, αντιοξειδωτικά, σταθεροποιητές UV, αντιστατικά, επιβραδυντικά φλόγας, παραγωγείς αερίων (πχ άζωτο), λιπαντικά και χρωστικές [34].

#### 1.3.2 Ταξινόμηση πρόσθετων υλικών

Παρότι η ταξινόμηση των ΠρΥλ διευκολύνει τη διαχείριση του μεγάλου πλήθους τους και την κατανόηση των ιδιοτήτων τους, αυτή δεν μπορεί να γίνει χωρίς να ληφθούν υπόψη οι τομείς εφαρμογών στους οποίους απευθύνονται. Ωστόσο, παρακάτω αναπτύσσονται ορισμένες βασικές κατηγορίες οι οποίες είναι απαραίτητες για την θεμελίωση της παρούσας εργασίας.

Αρχικά τα ΠρΥλ θα μπορούσαν να διακριθούν σε φυσικά, εάν είναι ακατέργαστα προϊόντα του φυσικού περιβάλλοντος, ή τεχνητά, εάν είναι προϊόντα κάποιας κατεργασίας, όπως τα εργαστηριακά παραχθέντα. Φυσικά ΠρΥλ είναι ο γραφίτης, ο βαρίτης (BaSO<sub>4</sub>), ο ψευδαργυρίτης (zincite) και οι ίνες κυτταρίνης. Τεχνητά ΠρΥλ είναι τα προϊόντα υδροθερμικής σύνθεσης, όπως το TiO<sub>2</sub>, το NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> και το ZnO [35].

Αναφορικά με τη χημική σύσταση τα ΠρΥλ θα μπορούσαν να διαχωριστούν σε οργανικά και ανόργανα, ενώ με βάση το Σχήμα 3, οι πιο συνηθισμένες μορφές τους είναι: κόκκοι, ίνες [13, 15] και φύλλα (laminates) [26], καθώς και νιφάδες [8, 36]. Οι κόκκοι μπορούν να ποικίλουν αναφορικά με το σχήμα τους (σφαίρες, κύβοι, δίσκοι κλπ) [37, 38] και τη δομή τους (πορώδεις ή μη πορώδεις) [39], ενώ κατά τον ίδιο τρόπο, οι ίνες μπορούν να είναι συνεχείς ή ασυνεχείς σε συμπαγή ή σωληνωειδή μορφή [40]. Επίσης οι ίνες κατάλληλα προσανατολισμένες ή σε πλέξεις χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό φύλλων (laminates) τα οποία αποτελούν στρώματα ενός φυλλωτού ΣΥλ [41], τυπικά αποτελούμενου από 4 - 40 διαφορετικά φύλλα [38]. Οι τριχώδεις ίνες (whiskers) αποτελούν επιμήκεις μονοκρυστάλλους με πολύ υψηλή μηχανική αντοχή λόγω απουσίας κρυσταλλικών ατελειών, όπως μετατοπίσεις (dislocations) και όρια κόκκων (grain boundaries) [16].



**Σχήμα 3.** Βασικοί τύποι πρόσθετων υλικών με βάση τη μορφολογία τους **(α)** κόκκοι, **(β)** ασυνεχείς τριχώδεις ίνες, **(γ)** συνεχείς ίνες, **(δ)** φύλλα [σύνθεση: Γ. Παπαλάμπρης]

Με βάση το μέγεθος, ένα ΠρΥλ θα μπορούσε να ταξινομηθεί σε υλικό μακροκλίμακας, μικροκλίμακας και νανοκλίμακας (macroscale/microscale/nanoscale) [36]. Η μακροκλίμακα αφορά σε διαστάσεις στην περιοχή των χιλιοστομέτρων, όπως η άμμος και το χαλίκι που ενισχύουν το τσιμέντο για την κατασκευή του σκυροδέματος. Η μικροκλίμακα αφορά σε διαστάσεις στην περιοχή των μικρομέτρων και αποτελεί την πιο διαδεδομένη διάσταση ΠρΥλ με χαρακτηριστικότερη την περίπτωση των ιών ύαλου και άνθρακα σε πολυμερικές μήτρες. Η νανοκλίμακα αφορά σε διαστάσεις στην περιοχή των νανομέτρων σε τουλάχιστον μία εκ των διαστάσεων, με αντιπροσωπευτικά παραδείγματα νανοσωλήνες και πολυμερικούς νανοπηλούς (nanoclays). Τα ΣΥλ ενισχυμένα με ΠρΥλ σε νανοκλίμακα ονομάζονται νανოსύνθετα, ενώ οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι παρασκευής έχουν σχέση με την επεξεργασία πρόδρομων υλικών σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο, όπως μέσω χημικής ή φυσικής εναπόθεσης από ατμώδη φάση (chemical or physical vapor deposition), συμπύκνωσης αερίων, χημικής καθίζησης ή με την επεξεργασία πρόδρομων υλικών μεγάλου όγκου/μάζας (bulk precursors), όπως μέσω άλεσης, κρυστάλλωσης από άμορφη κατάσταση και διαχωρισμού φάσεων [42].

### 1.3.3 Παράμετροι που επηρεάζονται από τα πρόσθετα υλικά

Το φάσμα των εφαρμογών που απαιτούν εξειδικευμένα ΣΥλ συνεχώς διευρύνεται με αποτέλεσμα να απαιτείται η τροποποίηση εξίσου μεγάλου φάσματος ιδιοτήτων, όπως μηχανικές, χημικές, οπτικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, ραδιολογικές, ακουστικές ιδιότητες ή και συνδυασμού



αυτών. Στην πράξη, η ενσωμάτωση ενός ΠρΥλ σε μια μήτρα υλοποιείται συνήθως για την τροποποίηση περισσότερων από μία ιδιοτήτων και διαφορετικών κατηγοριών τους. Εν προκειμένω, η ανάγκη για βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων ενός υλικού μπορεί να συνοδεύεται από την απαίτηση για βελτίωση των θερμικών του ιδιοτήτων, όπως στην περίπτωση των ΣΥλ που χρησιμοποιούνται σε μηχανές εσωτερικής καύσης, ενώ σε κάθε περίπτωση η μείωση του κόστους αποτελεί παράμετρο που σπανίως εκλείπει από τον σχεδιασμό ενός ΣΥλ. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι δεν είναι πάντα δυνατή η βελτίωση πολλών ιδιοτήτων ταυτόχρονα, ενώ σε περιπτώσεις που βελτιώνεται κάποια ιδιότητα, μπορεί να χειροτερεύει κάποια άλλη. Αυτό αντιμετωπίζεται συχνά με την εφαρμογή ειδικών κατά περίπτωση τεχνικών (πχ χημική επεξεργασία), την ενσωμάτωση περισσότερων από ένα ΠρΥλ, ενώ ενδεχομένως και να συνίσταται η αναζήτηση νέων υλικών ή συνδυασμού αυτών.

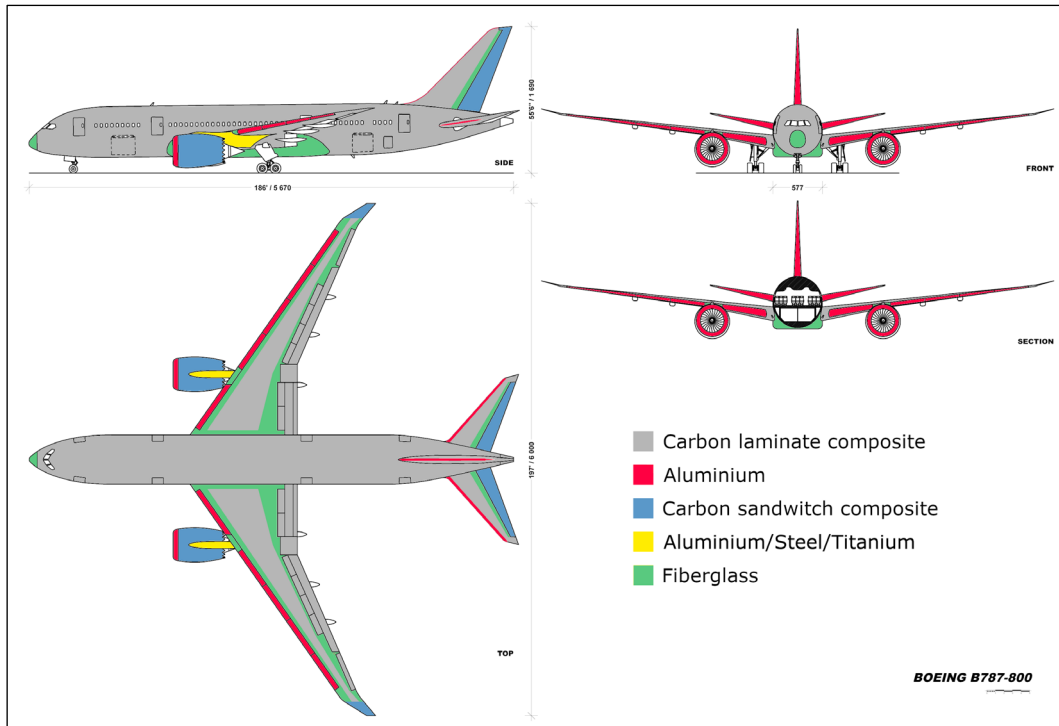
Ακολούθως αναπτύσσονται ενδεικτικές περιπτώσεις παραμέτρων καθοριστικής σημασίας για πλήθος εφαρμογών.

#### *1.3.3.1 Κόστος*

Οι τιμές των πρόσθετων υλικών μπορούν να μειωθούν σημαντικά με τη χρήση κατάλληλων ΠρΥλ, όπως στην περίπτωση σωματιδίων για πλήρωση πολυμερών [36] στα οποία μπορούν να προστεθούν τάλκης (talc), άργιλος (clay), μαρμαρυγία (mica), πυριτία (silica) και πυριτικά άλατα [13]. Μάλιστα, σε πολλές περιπτώσεις τυχόν αρνητική επίδραση τέτοιου πρόσθετου, πχ στις μηχανικές ιδιότητες του ΣΥλ, μπορεί να αγνοηθεί. Από την άλλη μεριά, το κόστος κατασκευής του ΣΥλ μπορεί να ανέβει όταν απαιτούνται ειδικά χαρακτηριστικά στη μορφολογία των ΠρΥλ, όπως διαστάσεις, είδος επιφάνειας, σχήμα, πλοκή, καθαρότητα κλπ, αλλά και όταν απαιτούνται ειδικές ιδιότητες. Έτσι, επί παραδείγματι, το σημαντικό κόστος των συνεχών ινών μεγάλου μήκους (long fibers) για ενίσχυση μεταλλικών μητρώων έχει περιορίσει τη χρήση τέτοιων ΣΥλ [15].

#### *1.3.3.2 Πυκνότητα*

Η πυκνότητα του πρόσθετου μπορεί να έχει άμεση επίπτωση στο βάρος του ΣΥλ, κάτι που έχει βρει πολλαπλές εφαρμογές στην αεροναυτιλία [43-45], όπου η μείωση του βάρους των αεροσκαφών είναι παράγοντας κρίσιμης σημασίας. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση του αεροσκάφους Boeing 787 (Σχήμα 4), στο οποίο έχει γίνει εκτεταμένη χρήση ΣΥλ, ενώ ενδεικτικά έχουν χρησιμοποιηθεί 32 tn CFRP (Carbon Fiber Reinforced Polymer) επί συνολικού βάρους περίπου 250 tn [46]. Επειδή η πυκνότητα των ΠρΥλ μπορεί να ποικίλει από  $0.03 \text{ gr/cm}^3$  έως  $19.35 \text{ gr/cm}^3$ , η ενσωμάτωσή τους σε ένα σύνθετο υλικό μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα είτε την αύξηση, είτε τη μείωση της πυκνότητας του σύνθετου [33]. Έτσι, μπορεί να κατασκευαστούν σύνθετα με χαμηλή πυκνότητα, όπως πολυμερή ενισχυμένα με ίνες ύαλου για προφυλακτήρες αυτοκινήτων [47] ή με υψηλή πυκνότητα, όπως πολυμερή ενισχυμένα με υψηλής πυκνότητας ίνες πολυαιθυλενίου για βαλλιστική προστασία [15].



**Σχήμα 4.** Ενδεικτική χρήση υλικών στο αεροσκάφος Boeing 787 Dreamliner

[πηγή: [Wikimedia Commons](#), Julien.scavini, color/data enriched by G. Papalampris, Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported License]

### 1.3.3.3 Οπτικές ιδιότητες

Ο κατάλληλος συνδυασμός πρόσθετου υλικού και μήτρας μπορεί να καθορίσει τις οπτικές ιδιότητες του σύνθετου, γεγονός που ποσοτικοποιείται με την μέτρηση του δείκτη διάθλασης. Έτσι, στο τελικό σύνθετο μπορεί να επιτευχθούν διαφορετικοί βαθμοί διαφάνειας, όπως για την περίπτωση υλικών οδοντοτεχνικής, τα οποία θα πρέπει να έχουν οπτική ημιδιαφάνεια για το ταίριασμα του υλικού με τη γειτονική οδοντοστοιχία, καθώς και διαφάνεια στις κοπτικές άκρες (incisal edges) [42]. Σταθμός για την επίτευξη ειδικών οπτικών ιδιοτήτων σε υλικά υπήρξε η εφεύρεση των διχρωματικών πολωτικών φύλλων (dichroic sheet polarizers) από τον Edwin Herbert Land κατά το έτος 1928 αποτελούμενα από υπερωδική θειϊκή κινίνη (quinine sulfate periodide) και τα οποία κυκλοφόρησαν με την εμπορική ονομασία Polaroid J-Sheet.

### 1.3.3.4 Χρωματισμός

Ο εγγενής χρωματισμός των πρόσθετων υλικών συχνά αξιοποιείται για τον καθορισμό του χρώματος του τελικού σύνθετου, όπως αποτυπώνεται στον Πίνακα 2. Συγκεκριμένα η χρήση χρωστικών ουσιών σε πλαστικά συχνά συνοδεύεται από πρόσθετα οφέλη, όπως πχ οι χρωστικές με Cd οι οποίες προστατεύουν τις πολυολεφίνες από τη γήρανση απορροφώντας την UV ακτινοβολία, ενώ κατά περιπτώσεις πρέπει να προηγηθεί ειδική επεξεργασία της χρωστικής για τη διατήρηση της θερμικής σταθερότητας του χρωματισμού, όπως με την επίστρωση SiO<sub>2</sub> σε χρωστικές βισμούθιου για πολυαμίδια [48].

**Πίνακας 2.** Ενδεικτικά πρόσθετα υλικά για χρωματισμό

Χρωματισμός	Υλικό
Άσπρο	TiO <sub>2</sub> , ZnS, ZnO, lithopone
Κόκκινο	Cadmium red, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Κίτρινο	CdS, PbCrO <sub>4</sub>
Μπλε	Cobalt blue, ultramarine
Μαύρο	Carbon black, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Μεταλλική απόχρωση	Al flakes
Φθορίζουσα απόχρωση	Ag-doped ZnS
Φωσφορίζουσα απόχρωση	Cu-doped ZnS

#### 1.3.3.5 Δομή επιφανειών

Με την προσθήκη των κατάλληλων ΠρΥλ είναι δυνατή η διαμόρφωση των επιφανειών των σύνθετων ούτως ώστε να γίνονται πιο λείες ή πιο τραχείς: η προσθήκη πυριτιούχων ενώσεων σε βαφές μπορεί να κάνει μια επιφάνεια θαμπή (matte), ενώ η προσθήκη γραφίτη μπορεί να μειώσει τον συντελεστή τριβής της [33]. Πέραν της υφής της επιφάνειας, ΠρΥλ όπως το TiO<sub>2</sub> (ανατάσης), όταν εκτίθενται σε UV ακτινοβολία μπορούν να προσδώσουν αντιμικροβιακή συμπεριφορά σε ένα υδρόφοβο υλικό όπως το PTFE, κάτι που θα ήταν ιδιαίτερα χρήσιμο σε νοσοκομειακά περιβάλλοντα [49].

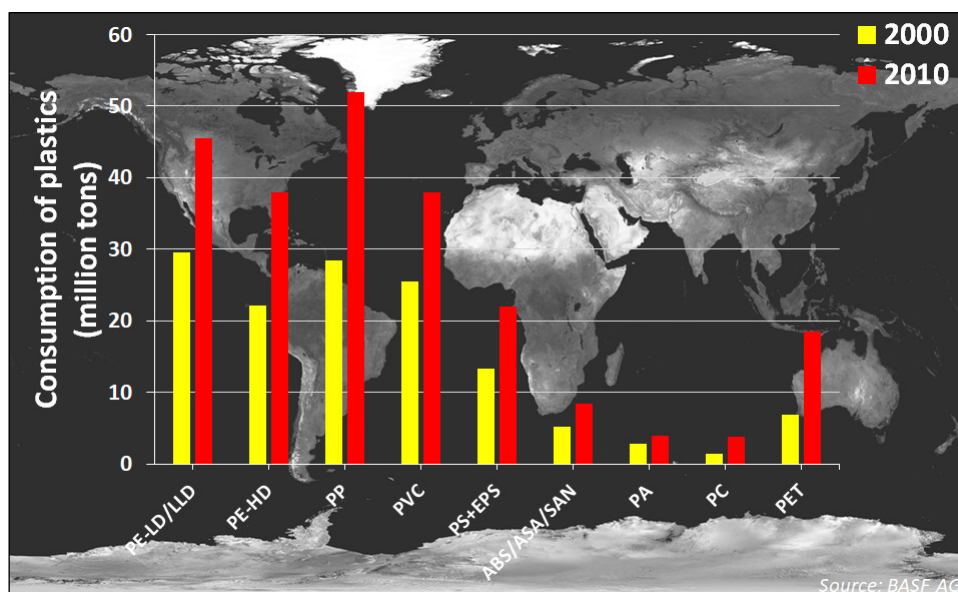
#### 1.3.3.6 Σχήμα

Τα υλικά κατά βάση διαστέλλονται όταν θερμαίνονται, με τα πολυμερή να διαστέλλονται περισσότερο από τα μέταλλα, και τα μέταλλα να διαστέλλονται περισσότερο από τα κεραμικά υλικά [50]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία παραμορφώσεων στο υλικό, οι οποίες μπορούν να επιφέρουν θρυμματισμό ή ακόμα και σπάσιμο. Στις εφαρμογές εκείνες που συνίσταται ή ενδεχομένως απαιτείται η χρήση ενός υλικού το οποίο ωστόσο διαθέτει ανεπιθύμητα υψηλό συντελεστή θερμικής διαστολής (ΣΘΔ), συχνά λαμβάνονται διάφορα μέτρα για τη μείωσή του. Για τα μέταλλα, κάτι τέτοιο είναι δυνατό με την ενσωμάτωση κεραμικών ΠρΥλ [51], ενώ για τα πολυμερή με την προσθήκη ΠρΥλ τα οποία να έχουν μορφολογία ινών μεγάλου μήκους [50] ή να χαρακτηρίζονται από χαμηλό [52], ακόμα και αρνητικό ΣΘΔ [53].

#### 1.3.3.7 Ευφλεκτότητα

Η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών σημείωσε παγκόσμια αύξηση κατά την περίοδο 2000 - 2010 όπως ενδεικτικά αποτυπώνεται στο Σχήμα 5 [54] για μερικά από τα πιο διαδεδομένα από αυτά, ενώ μέχρι σήμερα βαίνει αυξανόμενη και εκτιμάται ότι θα διπλασιαστεί μέσα στην επόμενη 20ετία [55, 56]. Ωστόσο, τα πλαστικά έχουν την τάση να αναφλέγονται εύκολα, γεγονός που είναι άκρως ανεπιθύμητο, λαμβανομένης υπόψιν της εκτεταμένης χρήσης τους στην κατασκευή πλήθους δομικών υλικών για την κατασκευή κτηρίων, μεταφορικών μέσων, συσκευασιών και ρούχων. Η μείωση της πιθανότητας ανάφλεξης ενός πλαστικού μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση ΠρΥλ που λειτουργούν ως

επιβραδυντικά φλόγας (flame retardants), όπως βρωμιούχες ή οργανοφωσφορικές ενώσεις,  $Al(OH)_3$ ,  $Sb_2O_3$  κλπ [33].



**Σχήμα 5.** Διαμόρφωση της παγκόσμιας παραγωγής διαφόρων πλαστικών περιόδου 2000 έως 2010 [πηγή υποβάθρου: *Wikimedia Commons*, Public Domain / NASA, βασισμένο σε γράφημα βιβλίου: Jürgen Troitzsch - *Plastics Flammability Handbook* 2004]

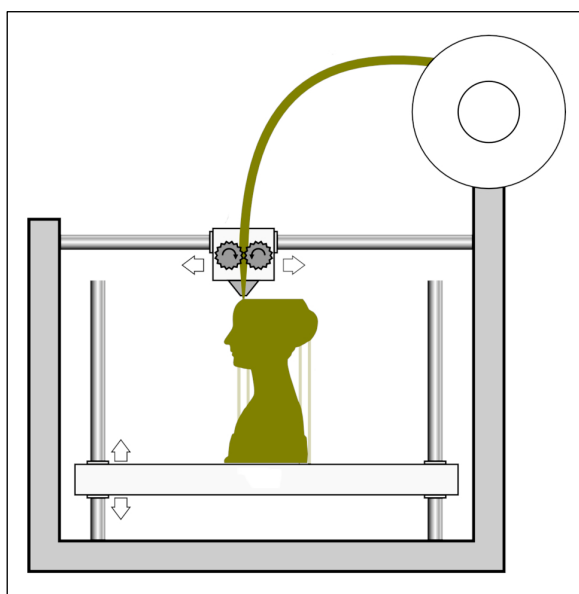
#### 1.3.3.8 Απαγωγή θερμότητας / θερμομόνωση

Η θερμική συμπεριφορά ενός ΣΥλ αποτελεί ένα από τα συνηθέστερους παράγοντες που υπεισέρχονται στο σχεδιασμό ενός ΣΥλ. Συγκεκριμένα, η χρήση θερμομονωτικών υλικών βρίσκει μεγάλη άνθηση, λόγω του ενεργειακού οφέλους τους ειδικά στην κατασκευή κτηρίων [57, 58], ενώ απεναντίας η ενσωμάτωση ΣΥλ σε ηλεκτρονικές συσκευές με αποτελεσματική απαγωγή θερμότητας έχει άμεση επίδραση στην απόδοση, στην αξιοπιστία και στον χρόνο ζωής τους, δεδομένης μάλιστα της απαίτησης για συνεχή μείωση των διαστάσεών τους [59]. Έτσι, η ενσωμάτωση ενός ΠρΥλ με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα (ΘΑ) συνεισφέρει στη δημιουργία ενός θερμομονωτικού ΣΥλ, ενώ ένα ΠρΥλ με υψηλή ΘΑ συμβάλλει στη σύνθεση ενός θερμοαγώγιμου ΣΥλ [60]. Τυπικά ΠρΥλ υψηλής ΘΑ αποτελούν οι ενώσεις  $BeO$ ,  $AlN$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiC$ ,  $BN$ ,  $ZnO$ , ενώ παραδείγματα ΠρΥλ χαμηλής ΘΑ είναι το κρυσταλλικό  $SiO_2$ , καθώς και ο τηγμένος χαλαζίας [61].

#### 1.3.3.9 Ηλεκτρική αγωγιμότητα / μόνωση

Η σύνθεση ηλεκτρικά αγωγίμων θερμοπλαστικών πολυμερών βρίσκει εφαρμογή σε πιεζοαντιστατικούς (piezoresistive) και χωρητικούς αισθητήρες. Αυτοί μπορούν να κατασκευαστούν με τη βοήθεια τρισδιάστατων εκτυπωτών οι οποίοι εφαρμόζουν την τεχνική εναπόθεσης λιωμένου νήματος (Fused Deposition Modelling / FDM), η λειτουργία των οποίων περιγράφεται στην Εικόνα 2 [62]. Το υλικό μήτρας μπορεί να είναι κάποιο υδατοδιαλυτό θερμοπλαστικό κατάλληλο για εκτύπωση 3D, όπως πολυ(2-μεθοξυανιλίνη-5-σουλφονικό οξύ) (Poly(2-MethoxyAniline-5-Sulfonic acid) / PMAS), ενώ το ΠρΥλ μπορεί να είναι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes) [63].

Από την άλλη μεριά, ηλεκτρομονωτικά ΣΥΛ αποτελούν συχνά ελκυστικότερες εναλλακτικές επιλογές έναντι κεραμικών και υάλινων μονωτών, λόγω του χαμηλού βάρους, του χαμηλού κόστους συντήρησης (η επιφάνειά τους δεν απαιτεί περιοδικό καθαρισμό) και της υψηλής μηχανικής αντοχής τους [64]. Ειδικότερα, ο ραβδόμορφος πυρήνας ενός ηλεκτρομονωτικού ΣΥΛ μπορεί να αποτελείται από εποξειδική ρητίνη ενισχυμένη με ίνες E-Glass προσανατολισμένες παράλληλα με την ράβδο, ενώ το προστατευτικό εξωτερικό κέλυφος από ελαστικό σιλκόνης (silicone rubber) ενισχυμένο με  $TiO_2$  ή  $Al(OH)_3$ .



**Εικόνα 2.** Σχηματική απεικόνιση 3D εκτύπωσης με τεχνική FDM

[πηγή: [Wikimedia Commons](#), Scorigno R, unmodified, [Attribution-Share Alike 4.0 International License](#)]

### 1.3.3.10 Προστασία από ραδιενέργεια

Για την εξασφάλιση θωράκισης από τη ραδιενέργεια ο μόλυβδος και το τσιμέντο αποτελούν μερικά από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υλικά. Όμως, η χρήση ΣΥΛ ενισχυμένων με στοιχεία υψηλού ατομικού αριθμού (high-Z) έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον, επειδή πέραν της αποτελεσματικότητάς τους στον περιορισμό της ραδιενέργειας, προσφέρουν χαμηλότερο βάρος, μεγαλύτερη ευκαμψία, υψηλότερη μηχανική αντοχή και ανθεκτικότητα [65]. Ειδικότερα, στον Πίνακα 3 παρατίθενται παραδείγματα πολυμερών ενισχυμένων με τα αντίστοιχα ΠρΥλ για την προστασία από ακτίνες  $\gamma$  που έχουν μελετηθεί στη βιβλιογραφία. Τέτοια υλικά βρίσκουν εφαρμογή στην κατασκευή προστατευτικού εξοπλισμού από ιοντίζουσα ακτινοβολία (προσωπικό πυρηνικών σταθμών, χειριστές ιατρικών μηχανημάτων), αλλά από κοσμική ακτινοβολία (προσωπικό διαστημικών σταθμών). Εδώ, αξίζει να αναφερθεί η έρευνα των Gaier *et al.* οι οποίοι διαπίστωσαν την αποτελεσματικότερη προστασία από κοσμική ακτινοβολία εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με πεπλεγμένες μικροΐνες γραφίτη, στον οποίο είχε γίνει εμφωλιασμός (intercalation) βρωμίου ( $Br_2$ ) ή μονοβρωμιούχου ιωδίου (iodine monobromide / IBr) συγκριτικά με ανόθευτο γραφίτη, ενώ ως συνιστώμενη χρήση κατέδειξαν την ηλεκτρομαγνητική θωράκιση τροφοδοτικών διατάξεων σε διαστημικά σκάφη [66].

**Πίνακας 3.** Συνδυασμοί πολυμερικών μητρών και πρόσθετων υλικών για την κατασκευή σύνθετων υλικών που παρέχουν προστασία από ακτίνες γ

Πολυμερές	Πρόσθετα Υλικά
Πολυμεθακρυλικό μεθύλιο	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE)	W, MoS <sub>2</sub> , B <sub>4</sub> C
Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE)	ZnO, PbO, CdO
Dispersed emulsion (EPVC)	WO <sub>3</sub>
Ισοφθαλική ρητίνη	PbO
Ελαστικό σιλικόνης	Bi
Πολυεστέρας	Zn

#### 1.3.3.11 Μηχανικές ιδιότητες

Η βελτίωση της μηχανικής αντοχής ενός ΣΥΛ, όπως η αντοχή σε θλίψη, κάμψη, στρέψη, διάτμηση, εφελκυσμό και κρούση γίνεται ευρέως με την ενσωμάτωση κατάλληλων ΠρσΥλ και συνήθως συνδυάζεται με το όφελος του χαμηλότερου βάρους από τα συμβατικά υλικά (πχ χάλυβας). Η ενσωμάτωση ινών σε πολυμερικές μήτρες προσφέρει σημαντική βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό, στοιχείο που είναι εγγενές σε ίνες άνθρακα, αρωματικών πολυαμιδίων (aramids) και S-glass/E-glass [67]. Επίσης, το όφελος από τη βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό και του μέτρου ελαστικότητας στη διεύθυνση των ινών μικροκλίμακας, συνοδεύεται από αδυναμία στον εγκάρσιο άξονα, η οποία αντιμετωπίζεται: α) με την αντικατάσταση της μήτρας με μήτρα ενισχυμένη με νανοσωματίδια πυριτικών αλάτων επιστρωμένων με μαρμαρυγία (mica-layered silicate nanoparticles) και β) με την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια των ινών [68]. Ταυτόχρονη βελτίωση της αντοχής σε θλίψη και της ακαμψίας επιτεύχθηκε με την ενσωμάτωση κόκκων CaCO<sub>3</sub> σε μήτρες PVC και HDPE, ενώ η παρουσία συσσωματωμάτων επέφερε μείωση της ανθεκτικότητας [69]. Η αντοχή σε κρούση ως παράγοντας για τη σχεδίαση δομικών στοιχείων στο εσωτερικό των αυτοκινήτων μπορεί να βελτιωθεί με την ενσωμάτωση φυτικών ινών (natural plant fibers) σε μήτρες πολυπροπυλενίου [70]. Επίσης, η χρήση κοίλων σωματιδίων (microballoons) από ύαλο, χάλυβα ή αλουμίνιο ως πληρωτικά μέσα σε υψηλά ογκομετρικά κλάσματα, επιτρέπει την ανάπτυξη ΣΥΛ για κατασκευές ανθεκτικές σε υψηλές υδροστατικές πιέσεις, όπως ενδεικτικά συντακτικοί αφροί (syntactic foams) βασισμένοι σε μήτρα εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με κεραμικούς νανοπηλούς (nanoclays) [71].

#### 1.3.3.12 Προστασία από UV ακτινοβολία

Ημιαγώγιμα υλικά όπως τα ZnO και TiO<sub>2</sub> έχουν ευρέως αξιοποιηθεί για την προστασία από τις βλαπτικές συνέπειες της UV ακτινοβολίας, η οποία προκαλεί φωτοοξειδωση στα πολυμερή και καταστροφή του DNA στα κύτταρα του ανθρώπινου δέρματος [72, 73]. Το χαμηλό κόστος, η μη τοξικότητα και η ευκολία παραγωγής είναι μερικά από τα στοιχεία που τα κάνουν ελκυστικά για πλήθος εφαρμογών, όπως βαφές, αντιηλιακά, υλικά συσκευασίας κλπ

### 1.3.3.13 Διηλεκτρικές ιδιότητες

Η ενσωμάτωση των κατάλληλων υλικών μπορεί να καθορίσει την ηλεκτρομαγνητική επιτρεπτότητα ενός ΣΥλ. Οι οργανικές ίνες πολυαιθυλενίου υπερυψηλού μοριακού βάρους (Ultra-High Molecular Weight PolyEthylene / UHMWPE) προσφέρουν χαμηλή σχετική διηλεκτρική επιτρεπτότητα και εφαιπτομένη απωλειών και βρίσκουν εφαρμογή σε ΣΥλ διαπερατά στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα λειτουργίας των ραντάρ [10], ενώ απεναντίας ΠρΥλ με υψηλή σχετική διηλεκτρική επιτρεπτότητα είναι κατάλληλα για την κατασκευή πυκνωτών, όπως το τιτανικό βάριο ( $\text{BaTiO}_3$ ) το οποίο χρησιμοποιείται σε πολυστρωματικούς κεραμικούς πυκνωτές (multi-layered ceramic capacitors) [16].

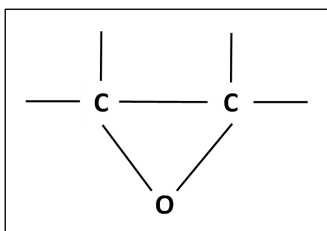
### 1.3.3.14 Βιοαποικοδόμηση

Στη σύγχρονη εποχή, η παραγωγή διαφόρων πλαστικών είναι σταθερά αυξανόμενη, γεγονός που επιβάλλει την ανάγκη λήψης μέτρων για την προστασία του περιβάλλοντος. Σύμφωνα με την έκθεση Global Sustainable Development Report του 2023 του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών, η μόλυνση από πλαστικά έχει αυξηθεί εκθετικά τις τελευταίες δεκαετίες φτάνοντας τους 400 εκατομμύρια τόνους κάθε χρόνο (με εκτιμώμενο διπλασιασμό μέχρι το έτος 2040), πρόβλημα το οποίο οξύνθηκε ιδιαίτερος κατά τη διάρκεια της πανδημίας Covid 19 με τη χρήση πλαστικών μιας χρήσης [56]. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση των πολυολεφινών, οι οποίες αποτελούν το 50% της παραγωγής πολυμερών, ενώ η διάσπασή τους αργεί να επέλθει λόγω της εξαιρετικής αντοχής τους στην περιβαλλοντική καταπόνηση. Ως εκ τούτου η βελτίωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματός τους γίνεται με την ενσωμάτωση φυσικών ΠρΥλ, όπως μικροκρυσταλλική και νανοκρυσταλλική κυταρρίνη ή καουτσούκ (natural rubber), συνδυαστικά με μήτρες βιοπολυμερών, όπως πολυλακτίδια (polylactides) και πολυυδροξυαλκανοϊκά (polyhydroxyalkanoates) [74].

## 1.4 Τα υλικά της εργασίας

### 1.4.1 Εποξειδικές ρητίνες

Οι εποξειδικές ρητίνες είναι προ-πολυμερή χαμηλού μοριακού βάρους και η μοριακή δομή τους περιέχει δύο ή περισσότερους οξυρανικούς δακτυλίους ή εποξειδικές ομάδες (Σχήμα 6) στους οποίους υλοποιούνται διασταυρώσεις πλέγματος (crosslinking) με τον σκληρυντή μέσω εποξειδικών ομάδων ή των προκυπτουσών υδροξυομάδων [10].



Σχήμα 6. Οξυρανικός δακτύλιος

Παρουσία κατάλληλου παράγοντα σκλήρυνσης οι εποξειδικές ρητίνες μπορούν να σχηματίσουν διάφορα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά για χρήση ως επιστρώσεις, κόλλες, ηλεκτρικοί μονωτές, υλικά εγκιβωτισμού ηλεκτρονικών συσκευών και μήτρες ινωδών συστατικών, λόγω της εξαιρετικής χημικής αντοχής και των μηχανικών και φυσικών ιδιοτήτων τους, ενώ εν συγκρίσει με άλλα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά, για την παρασκευή τους απαιτούνται πολύ χαμηλότερες πιέσεις [75]. Από την άλλη μεριά, σημαντικούς περιορισμούς επιβάλλουν οι υψηλοί χρόνοι ωρίμανσης και η μέτρια απόδοσή τους σε θερμά και υγρά περιβάλλοντα [76].

Για την επιλογή της κατάλληλης εποξειδικής ρητίνης, αλλά και γενικότερα των πολυμερικών μητρών, πέραν των ειδικών συνθηκών που επιβάλλει η εκάστοτε εφαρμογή, θα πρέπει να δοθεί προσοχή στους παρακάτω γενικούς κανόνες [36]:

- Το κόστος της ρητίνης θα πρέπει να διερευνηθεί με προσεκτική έρευνα αγοράς. Επιπλέον, εάν προηγηθεί ανάλυση και προγραμματισμός των μεσο-μακροπρόθεσμων κατασκευαστικών αναγκών, μπορούν να εξασφαλιστούν χαμηλότερες τιμές με την αγορά μεγαλύτερων ποσοτήτων.
- Ο χρόνος ζωής (shelf life) των συστατικών της ρητίνης θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ούτως ώστε να μην ξεπεραστεί, ειδικά για την περίπτωση αγοράς μεγάλων ποσοτήτων
- Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης θα πρέπει να είναι 25 - 50 °C μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία εργασίας (service temperature), επειδή αυτή αναμένεται να μειωθεί περαιτέρω λόγω της εγγενούς ιδιότητας των πολυμερών να προσροφούν υγρασία
- Ο χρόνος εργασιμότητας θα πρέπει να είναι αρκετός για την ολοκλήρωση της κατασκευαστικής διαδικασίας χωρίς να γίνεται σπατάλη υλικού από τυχόν πρόωρη σκλήρυνση και χωρίς να επηρεάζεται η επαναληψιμότητα των ποιοτικών χαρακτηριστικών των παραγόμενων υλικών
- Η βιοαποικοδόμηση θα πρέπει να αποτελεί παράμετρο για την καταλληλότητα της ρητίνης για την αποφυγή της συσσώρευσης των παραγόμενων υλικών μετά το τέλος ζωής τους ως απόβλητα στο περιβάλλον, αλλά και για την εναρμόνιση με την σχετική ισχύουσα νομοθεσία.

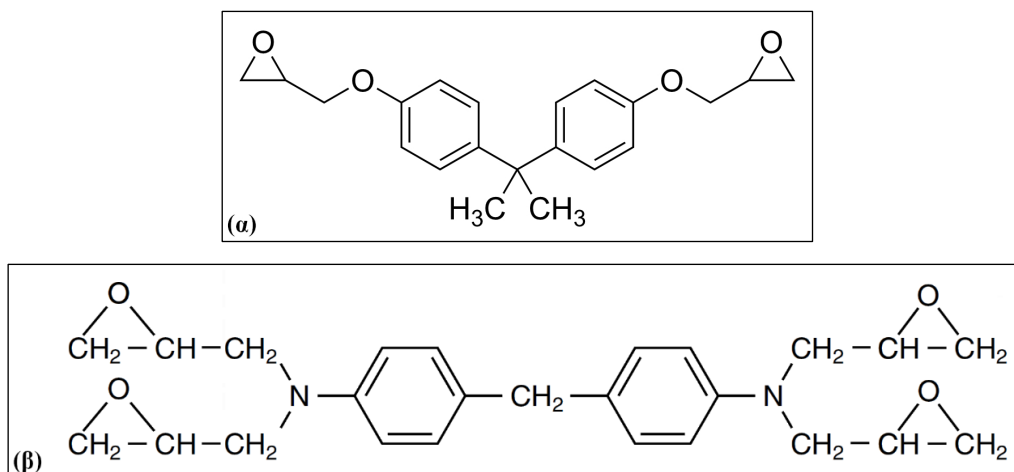
#### *1.4.1.1 Ιστορική αναδρομή*

Η πρώτη μορφή εποξειδικής ρητίνης κατασκευάστηκε το 1909 από τον Nikolai Prileschajew, ο οποίος διαπίστωσε τον σχηματισμό εποξειδίων από την αλληλεπίδραση ολεφινών με υπεροξυβενζοϊκό οξύ. Το 1934 υποβλήθηκε η πατέντα με τίτλο “Manufacture of amines of high molecular weight, which are rich in nitrogen” από τον Paul Schlack [77]. Το 1938 ο Pierre Castan έκανε αίτηση πατέντας για ρητίνη αιθοξυλίνης ως προϊόν αντίδρασης δισφαινόλης Α και επιχλωροϋδρίνης που εν συνεχεία θερμαινόταν με φθαλικό ανυδρίτη [78]. Σχεδόν την ίδια περίοδο ο Sylvan Greenlee κατέθεσε παρόμοια πατέντα, ενώ η εταιρεία Devoe-Raynolds Company στην οποία εργαζόταν, κυκλοφόρησε εμπορικά το πρώτο προϊόν ως πολυόλη για σύνθεση ελαίων ξήρανσης [79].

Στην εποχή μας, ένας από τις πιο διαδεδομένους τύπους εποξειδικής ρητίνης είναι ο διγλυκιδυλαιθέρας δισφαινόλης Α (bisphenol A diglycidyl ether / DGEBA), η χημική δομή του οποίου



αποτυπώνεται στο Σχήμα 7α [34]. Επειδή η ρητίνη αυτή είναι διδραστική (difunctional), μπορεί να έχει είτε στερεή, είτε υγρή μορφή. Συγκεκριμένα, εάν η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα  $n$  είναι μεταξύ 0.1 και 0.2, η εποξειδική ρητίνη είναι υγρή με ιξώδες 6000 - 16000 cps, ενώ καθώς η τιμή του  $n$  πλησιάζει το 2, η εποξειδική ρητίνη έχει στερεή μορφή. Ένας άλλος διαδεδομένος τύπος είναι η τετραγλυκιδυλομεθυλενο διανιλίνη (TetraGlycidyl Methylene DiAniline / TGMDA), με χημική δομή όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 7β, η οποία λόγω της μεγάλης δραστικής ομάδας (τετραδραστική) επιτρέπει την ανάπτυξη πυκνών διασταυρώσεων πλέγματος, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα υψηλή μηχανική αντοχή, ακαμψία και θερμική αντοχή [10]. Μάλιστα σε περιπτώσεις όπου απαιτείται υψηλή αντοχή στην αποφλοιώση (peel strength) οι κατασκευαστές μπορούν να προσθέσουν δευτερεύουσες εποξειδικές ρητίνες, όπως διδραστική DGEBA σε τετραδραστική TGMDA, ώστε να προσδώσουν ευκαμψία στο τελικό προϊόν. Κατά τον τρόπο αυτό, σε κάποια κύρια εποξειδική ρητίνη μπορεί να προστεθεί κάποια δευτερεύουσα για την επίτευξη μειωμένου ιξώδους, αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες και λοιπών ιδιοτήτων.



Σχήμα 7(α,β). Χημική δομή εποξειδικής ρητίνης: (α) DGEBA, (β) TGMDA

#### 1.4.1.2 Αραιωτικά μέσα

Τα αραιωτικά μέσα (diluent) συχνά προστίθενται στις ρητίνες, επειδή συμβάλλουν στη μείωση του ιξώδους, στη βελτίωση του χρόνου ζωής (shelf life) και του χρόνου εργασιμότητας (pot life), καθώς και στον περιορισμό των εξώθερμων αντιδράσεων και της συρρίκνωσης. Χρησιμοποιούνται σε χαμηλά ποσοστά (όχι μεγαλύτερα από 3-5%) για την αποφυγή αρνητικής επίδρασης στις μηχανικές και στις θερμικές ιδιότητες του σκληρυμένου υλικού. Συνηθισμένα αραιωτικά μέσα είναι ο βουτυλογλυκιδυλαιθέρας (butyl glycidyl ether), ο κρεζυλογλυκιδυλαιθέρας (cresyl glycidyl ether), ο φαινυλογλυκιδυλαιθέρας (phenyl glycidyl ether) και αλειφατικοί αλκοολογλυκιδυλαιθέρες (aliphatic alcohol glycidyl ethers) [76].

#### 1.4.1.3 Σκληρυντικοί παράγοντες

Οι σκληρυντικοί παράγοντες των εποξειδικών ρητινών είναι κυρίως: αλειφατικές αμίνες, αρωματικές αμίνες, καταλύτες και ανυδρίτες [10].

Οι αλειφατικές αμίνες είναι πολύ δραστικές και προκαλούν έντονη εξώθερμη δραστηριότητα κατά την σκλήρυνση σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, ενώ όταν αναμειγνύονται με τις ρητίνες σε μεγάλες ποσότητες μπορούν να οδηγήσουν σε ανάφλεξη. Μερικές από τις εμπορικά χρησιμοποιούμενες αλειφατικές αμίνες είναι η διαιθυλενοτριαμίνη (DiEthyleneTriAmine / DETA), η τριαιθυλενοτετραμίνη (TriEthyleneTetrAmine / TETA), η τετρααιθυλενοπενταμίνη (TetraEthylene-PentAmine TEPA) και το δικυανοδιαμίδιο (dicyandiamide / DICY) [36].

Οι αρωματικές αμίνες απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες (120 - 175 °C) και χρησιμοποιούνται συχνότερα σε ρητίνες για εφαρμογές περιέλιξης νήματος (filament winding resins) και κόλλες με αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε σχέση με τις αλειφατικές αμίνες, οι δομές που προκύπτουν έχουν μεγαλύτερη μηχανική αντοχή, μικρότερη συρρίκνωση και μεγαλύτερη αντοχή σε θερμοκρασίες. Οι αρωματικές αμίνες βρίσκονται συνήθως σε στερεή μορφή και θα πρέπει να προηγηθεί η τήξη τους πριν την ανάμιξη με τη ρητίνη. Ένας από τους πιο διαδεδομένους σκληρυντικούς παράγοντες είναι η διαμινοδιφαινυλοσουλφονή (DiaminoDiphenyl Sulfone / DDS), ενώ η μεθυλενοδιανιλίνη (methylene dianiline), η οποία χρησιμοποιείται για τη σύνθεση του πολυμιδίου PMR-15, έχει χαρακτηριστεί ως καρκινογόνος.

Οι καταλύτες έχουν μεγάλο χρόνο ζωής (shelf life) και προάγουν τις αντιδράσεις εποξειδικής - εποξειδικής ομάδας, καθώς και εποξειδικής - υδροξυλικής ομάδας. Παρότι οι ίδιοι δεν εξυπηρετούν ως μέσα διασταυρώσεων πλέγματος, συνεισφέρουν στη δημιουργία πολύ πυκνά διασταυρωμένων δομών. Ένας τυπικός καταλύτης που χρησιμοποιείται για τη σκλήρυνση της ρητίνης είναι η μονοαιθυλαμίνη τριφθοριούχου βορίου (boron trifluoride monoethylamine / BF<sub>3</sub>-MEA), η οποία συχνά χρησιμοποιείται σε μικρά ποσοστά συνδυαστικά με έτερο σκληρυντικό παράγοντα, όπως το DDS για τη μείωση της ρευστότητας προς βελτίωση της εργασιμότητας της ρητίνης [10].

Οι ανυδρίτες απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες και μεγαλύτερους χρόνους για την ολοκλήρωση της σκλήρυνσης. Έχουν μεγάλους χρόνους εργασιμότητας, χαμηλή εξώθερμη δραστηριότητα, και βελτιώνουν τις θερμικές, ηλεκτρικές και χημικές ιδιότητες της ρητίνης. Χρησιμοποιούνται για τη μείωση του ιξώδους, ενώ συχνά συνδυάζονται με κάποιο καταλύτη για τη μείωση του χρόνου σκλήρυνσης. Ωστόσο, οι ανυδρίτες είναι επιρρεπείς στην πρόσληψη υγρασίας, η οποία επιδρά ανασταλτικά στην σκλήρυνση. Μερικοί από τους πιο συχνά χρησιμοποιούμενους ανυδρίτες είναι ο ναδικός μεθυλανυδρίτης (nadic methyl anhydride) [10], καθώς και ο φθαλικός, ο εξαϋδροφθαλικός, ο τριμελλιτικός, ο μαλεϊκός και ο ηλεκτρικός ανυδρίτης (phthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, trimellitic anhydride, maleic anhydride, and succinic anhydride) [36].

#### 1.4.1.4 Ιδιότητες εποξειδικών ρητινών

##### 1.4.1.4.1 Πλεονεκτήματα

Σε σχέση με τις υπόλοιπες θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες οι εποξειδικές υπερέρχουν στα εξής σημεία [36]:

- Απουσία πτητικών και χαμηλή συρρίκνωση (περίπου 3%) [16] κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης
- Εξαιρετική αντοχή σε χημικά και διαλύτες
- Εξαιρετική ικανότητα προσκόλλησης μεγάλου φάσματος ΠρΥλ (fillers)
- Χαμηλότερο κόστος [13]

Σε σχέση με τις θερμοπλαστικές ρητίνες οι εποξειδικές λόγω του πυκνότερου δικτύου διασταυρώσεων πλέγματος υπερέρχουν στα εξής [75]:

- Ακαμψία
- Μηχανική αντοχή
- Αντοχή σε διαλύτες
- Θερμική αντοχή
- Αντοχή σε ερπυσμό

##### 1.4.1.4.2 Μειονεκτήματα

Οι εποξειδικές ρητίνες παρουσιάζουν, όπως κάθε ρητίνη στην οποία αναπτύσσονται πυκνές διασταυρώσεις πλέγματος, ψαθυρότητα, καθώς και μικρή επιμήκυνση μέχρι τη θραύση (strain-to-failure) και αντοχή θραύσης (fracture toughness) [13, 80]. Αυτό αντιμετωπίζεται με την εισαγωγή πρόσθετης φάσης ελαστομερών, όπως το βουταδιένιο-ακρυλονιτρίλιο με τερματικές καρβοξυλικές ομάδες (carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile), επιφέρει δε μείωση της θερμοκρασίας ναλώδους μετάπτωσης, του μέτρου ελαστικότητας (modulus) και της αντοχής σε διαλύτες [36]. Επίσης έχουν χαμηλή αντοχή σε κρούση, καθώς και αντοχή μετά από εκκίνηση και διάδοση ρωγμών (crack initiation and propagation resistance) [81], με την ενέργεια θραύσης τους (fracture energy) να είναι 2 έως 3 τάξεις μεγέθους μικρότερη σε σχέση με θερμοπλαστικές ρητίνες και μέταλλα [75]. Επιπλέον περιορισμό αποτελεί και η θερμοκρασία εργασίας που δεν πρέπει να ξεπερνά τους 120 °C [16], καθώς και η οριστικοποίηση της δομής τους μετά την ολοκλήρωση της σκλήρυνσης, κάτι που δεν ισχύει για τις θερμοπλαστικές ρητίνες.

##### 1.4.1.5 Εφαρμογές εποξειδικών ρητινών

Οι εποξειδικές ρητίνες με βάση τη βιβλιογραφία [79] βρίσκουν εφαρμογή ως:

- Κόλλες
- Επιστρώσεις για αρχιτεκτονικές, βιομηχανικές και ειδικές εφαρμογές
- Υλικά εγκιβωτισμού και προστασίας ηλεκτρονικών εξαρτημάτων/συσκευών

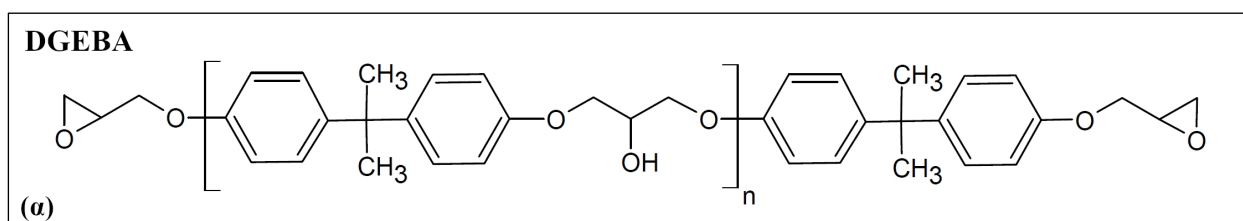
- Δομικά στοιχεία υψηλής μηχανικής αντοχής ενισχυμένα με ίνες
- Σταθεροποιητές για πλαστικά
- Φινίρισμα υφασμάτων (textile finishing)

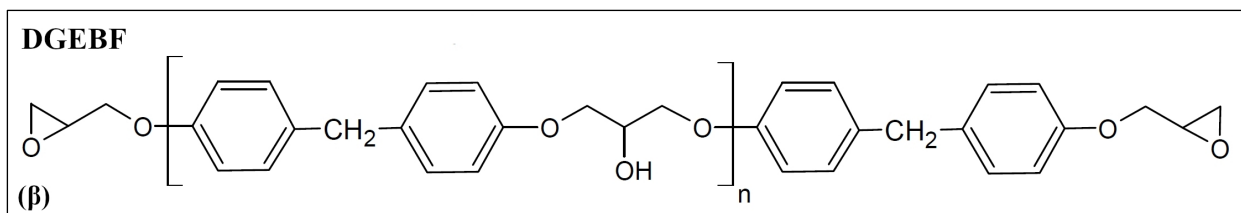
#### 1.4.1.6 Εποξειδική ρητίνη DGEBF

Η εποξειδική ρητίνη διγλυκιδυλαιθέρα δισφαινόλης Α (Bisphenol A Diglycidyl Ether / DGEBA) τυγχάνει ευρείας διάδοσης με την παραγωγή της τα τελευταία χρόνια να αυξάνεται σταθερά. Ενδεικτικά κατά την περίοδο 2010 - 2016 η παγκόσμια παραγωγή δισφαινόλης Α (BisPhenol A / BPA) αυξήθηκε από 5 σε 8 εκατομμύρια μετρικούς τόνους. Ωστόσο η ενδεχόμενη τοξική επίδραση στο ανθρώπινο σώμα ως ενδοκρινικός διαταράκτης [82, 83] έχει αποτελέσει αντικείμενο μακράς και έντονης αντιπαράθεσης με την υποβολή περισσότερων από 5000 σχετικών μελετών [84] και την προληπτική επιβολή απαγορεύσεων από διάφορους κρατικούς οργανισμούς, όπως της χρήσης σε βρεφικά προϊόντα [85].

Από την άλλη μεριά, οι εποξειδικές ρητίνες βασισμένες σε διγλυκιδυλαιθέρα δισφαινόλης F (Bisphenol F Diglycidyl Ether / DGEBF) διαφέρουν με τις ρητίνες DGEBA ως προς τον τρόπο σύνδεσης των αρωματικών δακτυλίων στη δομική μονάδα, όπως φαίνεται στις χημικές δομές τους που αντιπαραβάλλονται στο Σχήμα 8, ενώ επίσης δεν απαιτούν αραιωτικά χημικά γεγονός που τις καθιστά περισσότερο φιλικές προς το περιβάλλον [86, 87]. Με βάση την ίδια βιβλιογραφία, λόγω της απουσίας αραιωτικών χημικών στις ρητίνες DGEBF, δεν επηρεάζεται η θερμική σταθερότητα, η χημική αντοχή και η αντοχή σε διάβρωση, ενώ επιπλέον έχουν χαμηλότερο ιξώδες, αλλά ελαφρώς μικρότερη μηχανική αντοχή από τις ρητίνες DGEBA. Σχετικά με την ασφάλεια της δισφαινόλης F (BisPhenol F / BPF) για την υγεία, παρότι στη βιβλιογραφία έχει προταθεί ως ασφαλέστερο υποκατάστατο της BPA [88], αλλά και ως αποτελεσματικότερο βιοδιασπώμενο υλικό [89], ωστόσο έχουν παρουσιαστεί και αντίθετα ευρήματα [82, 85].

Η BPF ως μονομερές χρησιμοποιείται συχνά σε επιστρώσεις αυξημένης περιεκτικότητας σε στερεά (high-solid) και με αυξημένα πάχη (high-build) με απαιτήσεις για υψηλή αντοχή, όπως επενδύσεις δεξαμενών και σωληνώσεων, βιομηχανικά δάπεδα, επικαλύψεις οδοστρωμάτων και γεφυρών, ρευστοκονιάματα (grouts), προστατευτικά βερνίκια για ηλεκτρικές εφαρμογές (electrical varnishes) [82], καθώς και σε κόλλες, νεολάκη (ρητίνη φαινόλης φορμαλδεϋδης / novolak) για εφαρμογές μικροηλεκτρονικής, σε οδοντιατρικές συσκευές και υλικά [90].





Σχήμα 8(α,β). Χημικές δομές ρητινών: (α) DGEBA, (β) DGEBF

#### 1.4.2 Πρόσθετα υλικά

##### 1.4.2.1 Το οξείδιο του αλουμινίου

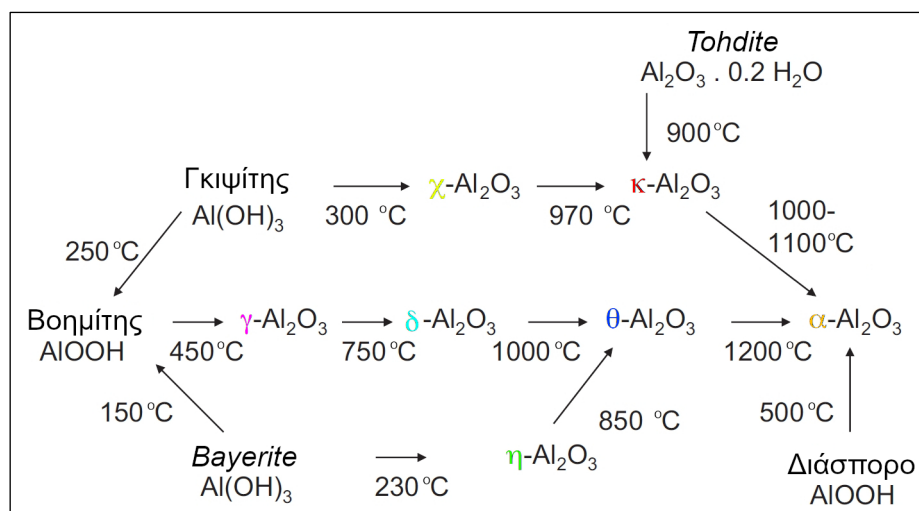
Το οξείδιο του αλουμινίου ή αλούμινα είναι ανόργανη χημική ένωση με χημικό τύπο “ $Al_2O_3$ ” και μπορεί να βρίσκεται σε διάφορες μορφές, όπως: α) *α*-αλούμινα (κορούνδιο), β) ενεργοποιημένες αλούμινες (activated aluminas), γ) μεταβατικές αλούμινες (transition aluminas), όπως *γ*-αλούμινα, *δ*-αλούμινα, *η*-αλούμινα, *θ*-αλούμινα, *κ*-αλούμινα, *χ*-αλούμινα και *ρ*-αλούμινα [91, 92], δ) ενυδατωμένες αλούμινες (hydrated aluminas), όπως μονοένυδρο οξείδιο του αργιλίου (aluminum oxide monohydrate /  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ) και τριένυδρο οξείδιο του αργιλίου (aluminum oxide trihydrate /  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  / φυσικός γκιψίτης) και ε) όξινες, ουδέτερες και βασικές μορφές. Στο διάγραμμα ροής του Σχήματος 9 απεικονίζονται χαρακτηριστικοί μετασχηματισμοί στερεάς κατάστασης της αλούμινας [91, 93]. Με βάση την ετήσια έκθεση της υπηρεσίας U.S. Geological Survey η Ελλάδα συγκαταλέγεται στους μεγαλύτερους παραγωγούς αλούμινας παγκοσμίως [94].

Όλες οι μορφές της αλούμινας είναι αδιάλυτες στο νερό, ενώ οι ενεργοποιημένες αλούμινες χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά υλικά λόγω της συγγενείας τους με το νερό και άλλα πολικά μόρια, αλλά και ως καταλύτες λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους και της κατάλληλης πορώδους δομής τους [95]. Επίσης μπορεί να βρίσκεται και στην κρυσταλλική μορφή *δ*-αλούμινας [36], η οποία μελετάται και στην παρούσα εργασία. Στοιχεία για τις φυσικές, χημικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες της αλούμινας, καθώς και για τη μορφολογία, εμπορικές ονομασίες και εφαρμογές συνοψίζονται στον Πίνακα 4 [33].

Για τον καθορισμό διαφόρων ιδιοτήτων της αλούμινας, συχνά προστίθενται υλικά σε μικρές ποσότητες, όπως  $MgO$ ,  $ZrO_2$  ή  $Y_2O_3$  για τον έλεγχο του μεγέθους των κόκκων,  $CaO$  και  $SiO_2$  για τη μείωση των θερμοκρασιών πυροσυσσωμάτωσης (sintering), καθώς και  $MnO$  και  $TiO_2$  για χρωματισμό [36]. Περαιτέρω, και με βάση την ίδια βιβλιογραφία, η αλούμινα μπορεί να ενισχυθεί με μύστακες μερικώς σταθεροποιημένης ζιρκονίας (Partially-Stabilized Zirconia / PSZ) ή καρβιδίου του πυριτίου ( $SiC$ ) για την βελτίωση της ανθεκτικότητας, και με μη οξειδικά νανοσωματίδια (non oxide nanoparticles) για τη βελτίωση της μηχανικής αντοχής και της αντοχής σε φθορά (wear resistance).

Πίνακας 4. Φυσικές, χημικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες αλούμινας

Names: anhydrous aluminum oxide, $\alpha$ -, or $\gamma$ -, or $\theta$ -alumina		CAS #: 1344-28-1
Chemical formula: $\text{Al}_2\text{O}_3$	Functionality: PBD-coated <sup>15</sup>	Chemical composition: $\text{Al}_2\text{O}_3$ – 99.6%
Trace elements: $\text{SiO}_2$ – 0.02-0.1%, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 0.03-0.2%, $\text{TiO}_2$ – 0.1%, $\text{Na}_2\text{O}$ – 0.04-5%, $\text{HCl}$ – < 0.5%		
<b>PHYSICAL PROPERTIES</b>		
Density, $\text{g/cm}^3$ : 3.4-3.95	Mohs hardness: 9	Melting point, $^{\circ}\text{C}$ : 2015-2072
Thermal conductivity, $\text{W/mK}$ : 20.5-29.3	Compressive strength, $\text{MPa}$ : 2000	
Maximum temperature of use, $^{\circ}\text{C}$ : 1600	Surface properties: hydrophilic	
<b>CHEMICAL PROPERTIES</b>		
Moisture content, %: 4-5	Adsorbed moisture, %: 17-27	pH of water suspension: 9.2
<b>OPTICAL &amp; ELECTRICAL PROPERTIES</b>		
Refractive index: 1.7	Color: white through off white to brown	
Whiteness: 80-90	Volume resistivity, $\Omega\text{-cm}$ : $>10^{14}$	
Dielectric constant: 9-9.5	Dielectric strength, $\text{V/cm}$ : 2560	Loss tangent: 0.0002-0.004
<b>MORPHOLOGY</b>		
Particle shape: spherical or irregular or platelets or whisker	Pore volume, $\text{cm}^3/\text{g}$ : 0.35-0.44	Pore diameter, $\text{nm}$ : 5.8-24
Particle size, $\mu\text{m}$ : 0.02-105	Crystal structure: rhombic	Oil absorption, $\text{g}/100\text{ g}$ : 25-225
Sieve analysis: 0.05-5% on 45 $\mu\text{m}$ sieve	Spec. surface area, $\text{m}^2/\text{g}$ : 0.3-400	
<b>MANUFACTURERS &amp; BRAND NAMES:</b>		
<i>Axens</i> Activated alumina: Actiquard AAFS50, Claus Catalyst, Fluorograde, $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , PC (catalysts and their carriers, desiccants, fluorine removal from water)		
<i>BASF</i> Claus catalyst Delta Adsorbents Fluorograde		
<i>Evonik (formerly Degussa AG)</i> Aerosil COK84 (20% fumed alumina in mixture with Aerosil 200), MOX 170 (cofumed oxide with silicon; alumina is only 1% of the mixture), Aeroxide Alu C, Alu 65, Alu C 805 (treated with octylsilane) <i>Nanophase Technologies Corporation</i> , Burr Ridge, IL, USA NanoArc (50% water dispersions)		
<b>MAJOR POLYMER APPLICATIONS:</b> epoxy, LDPE, PA-12, PEN		
<b>MAJOR PRODUCT APPLICATIONS:</b> abrasives, acid adsorption, antiagglomeration agent for PVC, anti-blocking agent, anticaking agent, catalyst, ceramics, coatings of high quality inkjet paper, composites, copy toner, desiccants, electrical and engineering components, electro-optic devices, nanocomposites, polishing, refractories		



Σχήμα 9. Μετασχηματισμοί στερεάς κατάστασης αλούμινας

[βασισμένο σε σχήμα άρθρου: Guido Busca - The surface of transitional aluminas, A critical review 2013]

#### 1.4.2.1.1 Πρώτες ύλες πειράματος

##### 1.4.2.1.1i γ-αλούμινα

Η δομή της γ-αλούμινας είναι κυβική πυκνής στίβαξης (cubic close-packed) και λιγότερο συμπαγής από αυτή της α-αλούμινας. Η δομή αυτή είναι ατελής τύπου σπινελίου που αποτελείται από εδρο-κεντρωμένο κυβικό (Face-Centered Cubic / FCC) πλέγμα που απαρτίζεται από 32 άτομα οξυγόνου και άτομα αλουμινίου που καταλαμβάνουν τυχαία το  $21\frac{1}{3}$  των 16 οκταεδρικών και 8 τετραεδρικών διακένων [96].

Η γ-αλούμινα σε αντίθεση με την α-αλούμινα, απορροφά το νερό και διαλύεται σε οξέα, ενώ η σταδιακή αφυδάτωσή της οδηγεί στη δημιουργία πορωδών υλικών που είναι σημαντικά ως υποστηρίγματα καταλυτών (catalyst supports), εναλλάκτες ιόντων (ion exchangers) και μέσα χρωματογραφίας (chromatographic media) [96].

Μπορεί να παρασκευαστεί με αφυδάτωση γκινίτη ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) ή βοημίτη ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) σε θερμοκρασίες μικρότερες των 450 °C [96]. Η γ-αλούμινα αποτελεί προϊόν καθίζησης, όταν σε άλατα αλουμινίου προστίθεται αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) [97].

Τυπική χρήση της γ-αλούμινας αποτελεί η υποστήριξη καταλυτών (catalyst support) [98, 99], ενώ παράλληλα χρησιμοποιείται ως υλικό απορρόφησης (absorbants), ξήρανσης (dessicants), λείανσης (abrasives), επιβράδυνσης φλόγας (flame retardants). για την κατασκευή κεραμικών υλικών, σε προστατευτικές επιστρώσεις, καθώς και σε εφαρμογές χρωματογραφίας.

##### 1.4.2.1.1ii δ-αλούμινα

Η δ-αλούμινα περιγράφεται ως υπερπλέγμα δομής σπινελίου με διατεταγμένες κενές θέσεις κατιόντων. Ειδικότερα, η υπερ-κυψελίδα δ (δ supercell) έχει επιβεβαιωθεί ότι αποτελείται από 3 θεμελιώδεις κυψελίδες σπινελίου με 160 ιόντα ανά θεμελιώδη κυψελίδα. Οι προτεινόμενες δομές των θεμελιωδών κυψελίδων είναι:

- τετραγωνική, προερχόμενη από τον βοημίτη
- ορθορομβική, προερχόμενη από πρόδρομα υλικά που λαμβάνονται είτε με απόσβεση (quenching) του τήγματος ή με θερμική οξείδωση [100] / θεωρείται η πιθανότερη με βάση τη βιβλιογραφία [101]

Η πολυμορφική φάση δ-αλούμινα σε βασικό δομικό επίπεδο έχει σημαντικά κοινά χαρακτηριστικά με την γ-αλούμινα, αλλά και με την θ-αλούμινα, λόγω της κυβικής κατανομής πυκνής τάξης ατόμων οξυγόνου. Οι διαφορές μεταξύ τους οφείλονται στην χαρακτηριστική κατανομή των ατόμων αλουμινίου στις οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις των ατόμων οξυγόνου υψηλής στίβαξης. Επίσης η δ-αλούμινα είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερή από τη γ-αλούμινα και μπορεί να παραχθεί με τη θέρμανση της τελευταίας σε θερμοκρασία 700 - 900 °C [101].

Βρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή ινών με την εμπορική ονομασία Saffil alumina [102] για χρήση ως θερμομονωτικό υλικό υψηλών θερμοκρασιών. Ωστόσο, η παρατεταμένη έκθεση σε τέτοιες

θερμοκρασίες εργασίας έχει ως αποτέλεσμα την μετατροπή της σε  $\alpha$ -alumina, μειώνοντας την μηχανική αντοχή, διαδικασία που επιβραδύνεται με την ενσωμάτωση πυριτίας [103]. Επίσης, βάσει των συμπερασμάτων των T.W. Clyne *et al.* η χρήση της  $\delta$ -αλούμινας ως ενισχυτικό μέσο - σταθεροποιημένης με 3 έως 4% SiO<sub>2</sub> - σε μορφή ινών εντός μεταλλικής μήτρας επέφερε βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες (μέτρο ελαστικότητας, αντοχή σε εφελκυσμό) στο ΣΥλ σε υψηλές θερμοκρασίες [104].

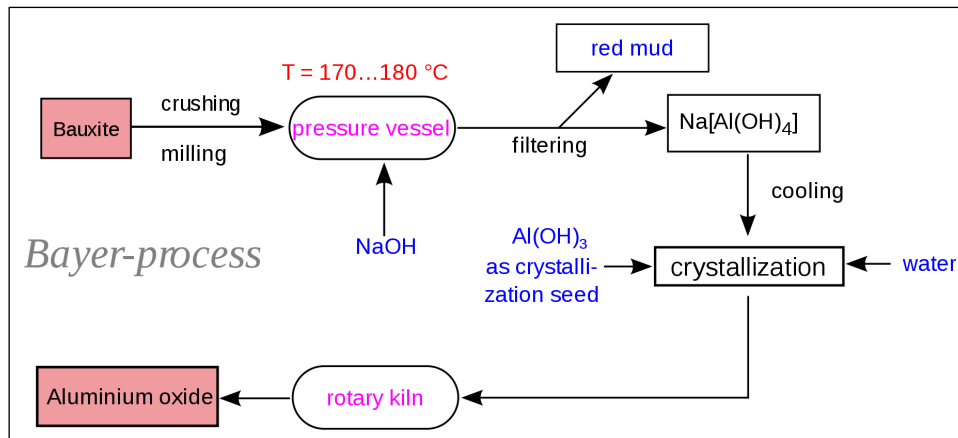
#### 1.4.2.1.2 Μέθοδοι παραγωγής Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

##### 1.4.2.1.2i Διαδικασία Bayer

Η διαδικασία Bayer αποτελεί μέχρι και τις μέρες μας την επικρατούσα διαδικασία εξαγωγής αλούμινας από τον βωξίτη, ο οποίος αφού πρώτα καθαριστεί, διέρχεται από τα εξής στάδια: α) διάλυση σε υδατικό διάλυμα NaOH, β) διαχωρισμό από αδιάλυτες προσμίξεις που περιέχουν Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ) επεξεργασία του διαλύματος με διοξείδιο του άνθρακα και καθίζηση του Al(OH)<sub>3</sub> [95]. Η διαδικασία αυτή πήρε την ονομασία της από τον αυστριακό χημικό Karl Josef Bayer, ο οποίος την κατοχύρωσε με την πατέντα Νο 43977 το 1988 [105]. Στο Σχήμα 10 απεικονίζεται ενδεικτικό διάγραμμα ροής της διαδικασίας Bayer, τα κύρια χαρακτηριστικά της οποίας έχουν παραμείνει αμετάβλητα τα τελευταία 100 χρόνια [106]. Επιπλέον, παρότι η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται για το 98% της παγκόσμιας παραγωγής αλούμινας, έχει διερευνηθεί η δυνατότητα εξαγωγής της από άλλες πρώτες ύλες, όπως από καολινίτη (kaolinite) ο οποίος μπορεί να περιέχει έως 39% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ανορθοσίτη (anorthosite), νεφελίνη (nepheline), απόβλητα εξόρυξης γαιάνθρακα (coal wastes), ιπτάμενη τέφρα (fly ash) [106]. Το κόστος της εξαγωγής αλούμινας από άλλα ορυκτά πέραν του βωξίτη είναι 1.5 - 2 φορές μεγαλύτερο από το κόστος της διαδικασίας Bayer, γεγονός που επιβεβαιώνει την καθιέρωσή της στη βιομηχανία.

Μειονέκτημα της διαδικασίας συνιστά ωστόσο η παραγωγή κόκκινης λάσπης, η οποία αποτελεί παραπροϊόν υψηλής αλκαλικότητας (pH > 11), ενώ περιέχει αλουμίνιο, διάφορα οξειδία μετάλλων (σιδήρου, τιτανίου), καθώς και μικρότερες ποσότητες πυριτίου, οξειδίου του ασβεστίου και λοιπά αλκάλια [107]. Η διαχείριση της κόκκινης λάσπης είναι απαραίτητη λόγω των περιβαλλοντικών προβλημάτων που μπορεί να επιφέρει, ενώ η αξιοποίηση των συστατικών της σε δομικά υλικά έχει αποτελέσει στόχο της Ευρωπαϊκής Ένωσης με τη χρηματοδότηση του έργου European Training Network for Zero-Waste Valorisation of Bauxite Residue (Red Mud) μέσω του προγράμματος Horizon 2020 [108].





**Σχήμα 10.** Διάγραμμα ροής για την παραγωγή  $\text{Al}_2\text{O}_3$  με τη διαδικασία Bayer

[πηγή: [Wikimedia Commons](#), Andreas Schmidt, unmodified, [Attribution-Share Alike 3.0 Unported License](#)]

#### 1.4.2.1.2ii Διαδικασία Le Chatelier

Με τη διαδικασία Le Chatelier [109] η εξαγωγή αλούμινας από τον βωξίτη υλοποιούταν σε τρία στάδια: α) πολύ καλό μίγμα (intimate mixture) βωξίτη σε σκόνη και ανθρακικού νατρίου θερμαινόταν σε φλογοβόλο θολωτή κάμινο (reverberatory furnace) μετατρέποντας το υδροξείδιο του αργιλίου σε αργλικό νάτριο, β) το αργλικό νάτριο στη συνέχεια εκπλενόταν από το αδιάλυτο οξείδιο του σιδήρου με αραιό διάλυμα αργιλίου από το προηγούμενο βήμα και γ) το συμπυκνωμένο υγρό στη συνέχεια υποβαλλόταν σε επεξεργασία με διοξείδιο του άνθρακα με αποτέλεσμα την καθίζηση υδροξειδίου του αργιλίου, από το οποίο κατόπιν πύρωσης εξάγεται η αλούμινα. Η διαδικασία αυτή δεν επικράτησε λόγω της υπερβολικής κατανάλωσης αντιδραστηρίου, επειδή τυχόν πυρίτιο στο βωξίτη θα αντιδράσει με τις ενώσεις του νατρίου για να σχηματίσει πυριτικό αλουμίνιο, κάτι που συνιστά σημαντική απώλεια [105].

#### 1.4.2.1.2iii Διαδικασία Pedersen

Η διαδικασία Pedersen, η οποία εφαρμόστηκε για αρκετά χρόνια στη Νορβηγία κατά τα έτη 1928 - 1969. Λόγω της αφθονίας καλής ποιότητας γκιψίτη τα τελευταία χρόνια, η διαδικασία αυτή καθίσταται λιγότερο ανταγωνιστική εν συγκρίσει με την διαδικασία Bayer. Ωστόσο υπερτερεί στην παραγωγή αλούμινας από χαμηλής ποιότητας ορυκτά που περιέχουν υψηλά επίπεδα  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (της τάξης 20 - 40%), επειδή τα βασικά παραπροϊόντα μπορούν να τύχουν άμεσης εκμετάλλευσης: ο ακατέργαστος σίδηρος (pig-iron) λόγω της υψηλής ποιότητάς του και η γκρι λάσπη λόγω της δυνατότητας χρήσης της στην παραγωγή τσιμέντου [105].

#### 1.4.2.1.2iv Λοιπές διαδικασίες

Η αλούμινα μπορεί να εξαχθεί από βωξίτες και με άλλες διαδικασίες - λιγότερο διαδεδομένες λόγω του υψηλού κόστους - όπως οι όξινες και οι αλκαλικές [110].

Στις όξινες διαδικασίες συγκαταλέγεται η στύψη, καθώς και η επεξεργασία με διάφορα οξέα, όπως νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ), θειώδες οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) συνδυαστικά με καυστικό καθαρισμό, υδροχλωρικό οξύ ( $\text{HCl}$ ) συνδυαστικά με οργανικούς διαλύτες (ισοπροπυλικό αιθέρα, αλκοολών) ή με επαναληπτικές ανακρυσταλλώσεις μέσω εξάτμισης, θειϊκό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) με απομάκρυνση του σιδήρου ηλεκτρολυτικά (με χρήση καθόδου υδραργύρου) ή χημικά (με προσθήκη θειικού μαγγανίου και όζοντος).

Στις αλκαλικές συγκαταλέγονται οι διαδικασίες: σόδας ασβέστου με υδροθερμική μέθοδο (HLS), Vereinigte Aluminum-Werke (VAW), επιτήγματος σόδας ασβεστίου (Lime-Soda Sinter), εναμμωνίου θειϊκού αργιλίου (Ammonium Alum Sulfate process), επιτήγματος ασβέστου για τον ανορθοσίτη (Lime-Sinter process), LSS για τον ανορθοσίτη, ξηράς θείωσης των αργίλων, χλωρίωσης αργιλούχων πρώτων υλών και Pechiney  $\text{H}^+$ .

#### 1.4.2.1.3 Εφαρμογές $\text{Al}_2\text{O}_3$

Στις αρχές της δεκαετίας 2000 η αλούμινα χρησιμοποιούταν ως επί το πλείστον (περισσότερο από 90%) για την παραγωγή αλουμινίου, ενώ παράλληλα ξεκίνησε να βρίσκει εφαρμογή και στη χημική βιομηχανία για την κατασκευή πρόσθετων υλικών (fillers), απορροφητικών μέσων (absorbents), καταλυτών, κεραμικών, υλικών λείανσης (abrasives) και πυρίμαχων υλικών (refractories) [106]. Πιο συγκεκριμένα, οι ενεργοποιημένες αλούμινες είναι κατάλληλες ως μέσα ξήρανσης, απορροφητικά μέσα, καταλύτες και υποστηρίγματα καταλυτών, ενώ μια από τις μεγαλύτερες χρήσεις τους στη σύγχρονη εποχή είναι η ανάκτηση θείου από υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ) μέσω της διαδικασίας Claus. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας τήξης, της υψηλής σκληρότητας, της υψηλής μηχανικής αντοχής, της χημικής αδράνειας και της συμπεριφοράς ως ηλεκτρικός μονωτής, η αλούμινα χρησιμοποιείται εκτενώς ως κεραμικό.

Ειδικότερες εφαρμογές της αλούμινας περιλαμβάνουν την βελτίωση της θερμικής σταθερότητας και των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυουρεθανών, τον καθορισμό της διάχυσης οξυγόνου σε βαφές σιλικόνης για τον έλεγχο του ελεύθερου όγκου εντός τους, την ενίσχυση οδοντιατρικών ΣΥλ που περιέχουν κόκκους ύαλου, καθώς και την μείωση σχηματισμού συσσωματωμάτων συνδυαστικά με τη βελτίωση της αγωγιμότητας και της θερμικής σταθερότητας ΣΥλ που περιέχουν αιθάλη (carbon black) [33]. Για την κατασκευή εργαλείων κοπής έχει χρησιμοποιηθεί αλούμινα σε ΣΥλ κεραμικής μήτρας που επιπλέον περιέχουν: α) καρβίδιο του τιτανίου ( $\text{TiC}$ ) σε ποσοστά 30 - 40%, ή β) μύστακες καρβιδίου του πυριτίου ( $\text{SiC}_w$ ) σε ποσοστά έως 25% [111]. Τεχνητοί πολύτιμοι λίθοι βασισμένοι στο οξειδίο του αλουμινίου έχουν αξιοποιηθεί στην κατασκευή laser, όπως από τον Theodore Maiman, ο οποίος το 1965 κατοχύρωσε με πατέντα την εφεύρεση διάταξης laser βασισμένης σε κυλινδρική ράβδο συνθετικού ρουμπινίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ενισχυμένο με  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) [112]. Επίσης η ενεργοποιημένη αλούμινα χρησιμοποιείται εκτενώς στην απομάκρυνση φθορίου από το πόσιμο νερό [113].

#### 1.4.2.2 Οξείδιο του ψευδαργύρου

Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι ανόργανη χημική ένωση με χημικό τύπο “ZnO”. Έχει μοναδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, όπως υψηλή χημική σταθερότητα, υψηλό ηλεκτροχημικό συντελεστή σύζευξης (electrochemical coupling coefficient), ευρύ φάσμα απορρόφησης ακτινοβολίας και η υψηλή φωτοσταθερότητα. Στην επιστήμη των υλικών, το οξείδιο του ψευδαργύρου ταξινομείται ως ημιαγωγός των ομάδων II-VI και τύπου  $n$ , ενώ η ομοιοπολικότητά του το τοποθετεί στα όρια μεταξύ ιοντικών και ομοιοπολικών ημιαγωγών. Έχει ευρύ ενεργειακό διάκενο (3.37 eV), υψηλή ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου (60 meV) και υψηλή θερμική και μηχανική σταθερότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι πιεζοηλεκτρικές και πυροηλεκτρικές ιδιότητες του ZnO επιτρέπουν τη χρήση του ως αισθητήρας, μετατροπέας, παραγωγός ενέργειας και φωτοκαταλύτης (στην παραγωγή υδρογόνου). Λόγω της σκληρότητας, της ακαμψίας και της πιεζοηλεκτρικής σταθεράς του είναι ένα σημαντικό υλικό στη βιομηχανία κεραμικών, ενώ η χαμηλή τοξικότητα, η βιοσυμβατότητα και η βιοδιασπασιμότητά του το καθιστούν φιλικό προς το περιβάλλον και ελκυστικό για εφαρμογές βιοϊατρικής. Το οξείδιο του ψευδαργύρου μπορεί να σχηματίζει μονοδιάστατες (1D), δισδιάστατες (2D) και τρισδιάστατες (3D) δομές. Οι μονοδιάστατες δομές αποτελούν τη μεγαλύτερη ομάδα και σε νανοκλίμακα περιλαμβάνουν: ράβδους (rods), βελόνες (needles), έλικες (helixes), ελατήρια (springs), δαχτυλίδια (rings), κορδέλες (ribbons), σωλήνες (tubes), ιμάντες (belts), σύρματα (wires) και χτένες (combs). Οι δισδιάστατες δομές, επίσης σε νανοκλίμακα, περιλαμβάνουν πλάκες/φύλλα (plates/sheets) και σφαιρίδια (pellets), ενώ οι δομές λουλουδιών (flowers), πικραλίδας (dandelion), νιφάδων χιονιού (snowflakes), κωνοφόρων αχνοειδών (coniferous urchin-like) κλπ αποτελούν παραδείγματα τρισδιάστατων δομών [114].

Μερικές από τις χαρακτηριστικότερες φυσικές ιδιότητες του ZnO παρατίθενται στον Πίνακα 5, ενώ μια από τις πιο σημαντικές είναι η πλήρης απορρόφηση της UV ακτινοβολίας για μήκη κύματος μικρότερα από 366 nm, η οποία σε συνδυασμό με τον υψηλό δείκτη διάθλασής του το καθιστά ιδιαίτερα ελκυστική λευκή βαφή [115]. Η κρυσταλλική δομή του μπορεί να συμβάλλει στην σταθεροποίηση ατελειών, όπως ανεπάρκεια ή περίσσεια ψευδαργύρου, καθώς και συμπερίληψη ξένων ιόντων, γεγονός που του προσδίδει την ιδιότητα του ημιαγωγού. Σχετικά με τις χημικές ιδιότητες του οξειδίου του ψευδαργύρου, λόγω της επαμφοτερίζουσας φύσης του αντιδρά με οξέα και ισχυρά αλκάλια, απ’ όπου προκύπτουν ψευδαργυρικά άλατα ή ανιόντα. Είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό, αλλά διαλυτό στα σωματικά υγρά και στο χόμα. Έχει υψηλή ειδική θερμική χωρητικότητα και θερμική αγωγιμότητα, ενώ ο χαμηλός συντελεστής γραμμικής θερμικής διαστολής και την υψηλή θερμοκρασία τήξης το καθιστούν ιδιαίτερα χρήσιμο στη σύνθεση κεραμικών υλικών [116].

Στη φύση απαντάται κυρίως γστα ορυκτά: ψευδαργυρίτης (zincite) και φραγκλινίτης (franklinite /  $ZnO(Fe,Mn)_2O_3$ ). Μπορεί να βρίσκεται σε μορφή εξαγωνικού βουρτσίτη και κυβικού σφαλερίτη (sphalerite/zincblende). Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η παρασκευή νανοσωματιδίων ZnO μπορεί να πραγματοποιηθεί με κόστος 75% μικρότερο από την αλούμινα [117].

**Πίνακας 5.** Επιλεγμένες φυσικές ιδιότητες του οξειδίου του ψευδαργύρου

Property	Value	Reference
mp, °C	~ 1975 (subl)	3
color	white in finely divided form	
refractive index, 0.5 μm	2.015, 2.068	4
specific gravity	5.68	
water solubility, minimum at pH	9.7	5
$K_{sp}$ Zn(OH) <sub>2</sub>	$4.5 \times 10^{-17}$	
heat capacity (at 25°C), J/(mol °C) <sup>a</sup>	40.26	3
$\Delta H_{\text{formation}}$ (at 419.5–907°C), kJ/mol <sup>a</sup>	–356.1	6
$\Delta F_{\text{formation}}$ (at 419.5°C), kJ/mol <sup>a</sup>	–281.6	6
$\Delta F_{\text{formation}}$ (at 907°C), kJ/mol <sup>a</sup>	–229.0	
$S_{\text{formation}}$ (at 25°C), J/mol <sup>a</sup>	43.65	7
coefficient of expansion, $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	4.0	8
conductivity, W/(m·K)	25.2	9
crystal structure	hexagonal, wurtzite	
conductivity (n-type), S/cm	$10^{-7}$ – $10^3$	10
piezoelectricity (lithium-doped)	~4 × that of quartz	11
magnetic susceptibility (at 196°C), $\times 10^{-6}$ Hz units	0.20	12
pyroelectric current density, MA/(m <sup>2</sup> ·s·K)	6.8	13
$E^{\circ}$ of Zn + ½O <sub>2</sub> = ZnO (at 25°C), V	1.649	

<sup>a</sup>To convert J to cal, divide by 4.184.

#### 1.4.2.2.1 Μέθοδοι παρασκευής ZnO

Το οξείδιο του ψευδαργύρου μπορεί να εξαχθεί απευθείας από τον ψευδαργυρίτη, ο οποίος όμως είναι εξαιρετικά σπάνιος [118]. Κατά συνέπεια η σύνθεση γίνεται τεχνητά, με τις εξής βασικές κατηγορίες διαδικασιών: α) τις πυρομεταλλουργικές, β) τις υδρομεταλλουργικές και γ) λοιπές διαδικασίες μικρής κλίμακας. Στις βασικότερες πυρομεταλλουργικές εντάσσονται η έμμεση (Γαλλική διαδικασία), η άμεση (Αμερικανική διαδικασία) και η πυρόλυση ψεκασμού (spray pyrolysis), ενώ στις υδρομεταλλουργικές ανήκουν οι διαδικασίες λύματος-γέλης/πηκτής (sol-gel), η υδροθερμική, η διαδικασία ελεγχόμενης καθίζησης, η σύνθεση από περιβάλλον γαλακτώματος ή μικρογαλακτώματος, η μηχανοχημική, η σύνθεση αέριας φάσης και η παραγωγή ZnO ως παραπροϊόν σύνθεσης άλλων υλικών, [114, 119]. Στη βιομηχανία η πιο διαδεδομένη διαδικασία παραγωγής ZnO είναι η έμμεση, ακολουθούμενη από την άμεση και διάφορες υδρομεταλλουργικές με τις οποίες αξιοποιούνται απόβλητα που περιέχουν ψευδάργυρο.

#### 1.4.2.2.1i Έμμεση διαδικασία

Η έμμεση διαδικασία περιλαμβάνει την τήξη μεταλλικού ψευδαργύρου και την εξάτμισή του περίπου στους 910 °C. Η άμεση αντίδραση του ατμού ψευδαργύρου με το οξυγόνο του αέρα παράγει ZnO. Τα σωματίδια του οξειδίου του ψευδαργύρου μεταφέρονται μέσω ενός αγωγού ψύξης και συλλέγονται σε σταθμό φίλτρου σακούλας (bag filter station). Η έμμεση διαδικασία έγινε δημοφιλής από τον LeClaire το 1844 και από τότε είναι γνωστή ως Γαλλική διαδικασία. Το τελικό προϊόν αποτελείται από συσσωματώματα με μέσο μέγεθος σωματιδίων που κυμαίνεται από 0.1 έως μερικά μικρόμετρα σε σφαιρικό σχήμα. Η Γαλλική διαδικασία πραγματοποιείται σε κατακόρυφους κλιβάνους, με κατακόρυφη φόρτιση, κάθετη στήλη εξευγενισμού (vertical refining column), ατμοποιητή

ηλεκτρικής εκκένωσης και περιστροφικό θάλαμο καύσης. Ο βαθμός καθαρότητας του παραγόμενου οξειδίου του ψευδαργύρου είναι υψηλότερος από αυτόν της άμεσης διαδικασίας, ενώ με βάση το πρότυπο ISO 9298 περιγράφεται ως τύπου B [114].

#### 1.4.2.2.1ii Άμεση διαδικασία

Η άμεση διαδικασία περιλαμβάνει την αναγωγή του ψευδαργυρικού μεταλλεύματος με θέρμανση παρουσία γαιάνθρακα (πχ ανθρακίτη), ακολουθούμενη με οξείδωση των ατμών ψευδαργύρου στον ίδιο αντιδραστήρα, σε έναν ενιαίο κύκλο παραγωγής. Η διαδικασία, που αναπτύχθηκε από τον Samuel Wetherill, λαμβάνει χώρα σε κλίβανο, όπου το πρώτο επίπεδο αποτελείται από στρώση γαιάνθρακα και η έναυση του οποίου βασίζεται σε θερμότητα προηγούμενου κύκλου. Το αμέσως ανώτερο επίπεδο αποτελείται από μίγμα ορυκτού ψευδαργύρου και γαιάνθρακα. Εκτοξευόμενος αέρας τροφοδοτείται από κάτω για τη μεταφορά θερμότητας και στα δύο στρώματα, καθώς και μονοξείδιου του άνθρακα για την αναγωγή του ψευδαργύρου. Το οξείδιο ψευδαργύρου (τύπου A) που προκύπτει, περιέχει προσμίξεις με τη μορφή ενώσεων άλλων μετάλλων που βρίσκονται στο μέταλλευμα ψευδαργύρου, ενώ τα σωματίδια ZnO έχουν κυρίως σχήμα βελόνας και μερικές φορές σφαιρικό. Για την εξασφάλιση μόνιμου λευκού χρώματος, τα οξείδια του μολύβδου, του σιδήρου και του καδμίου που υπάρχουν, μετατρέπονται σε θειικά. Η αύξηση της μονιμότητας του χρώματος συνδέεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε υδατοδιαλυτές ουσίες, αλλά και την αύξηση της οξύτητας του προϊόντος. Με βάση το πρότυπο ISO 9298 το ZnO που παράγεται με την άμεση διαδικασία περιγράφεται ως τύπου A [114].

#### 1.4.2.2.1iii Πυρόλυση ψεκάσμου

Σε αυτή τη διαδικασία, ένα άλας ψευδαργύρου που μπορεί να αποσυντεθεί θερμικά ατομοποιείται και στη συνέχεια αποσυντίθεται θερμικά σε ZnO εντός πύργου πυρόλυσης ψεκάσμου ή παρόμοιας συσκευής. Το παραγόμενο ZnO χαρακτηρίζεται από υψηλή ειδική επιφάνεια, συχνά μεγαλύτερη από  $12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , καθώς και από ομοιογένεια, ομοιόμορφο σχήμα σωματιδίων, στενή κατανομή μεγέθους και ελεγχόμενη καθαρότητα. Κατάλληλα πρόδρομα υλικά είναι υδατικά διαλύματα αλάτων ψευδαργύρου όπως ο οξικός, μυρμηκικός, καρβοξυλικός, νιτρικός ή θειικός ψευδαργύρος, ενώ τα οργανικά άλατα ψευδαργύρου μπορεί να προτιμηθούν σε σχέση με τα ανόργανα άλατα, λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών αποσύνθεσής τους. Γενικότερα, υψηλότερες θερμοκρασίες και πιο πυκνά διαλύματα έχουν ως αποτέλεσμα χαμηλότερη ειδική επιφάνεια στο όπως παράγεται (as-produced) ZnO.

Ένας τυπικός αντιδραστήρας αερολύματος φλόγας για την παραγωγή νανοσωματιδίων αποτελείται από μια μονάδα σχηματισμού σταγονιδίων (ατομοποιητής/atomizer), μια μονάδα παροχής θερμότητας, ένα οξειδωτικό για την υποβοηθούμενη καύση με φλόγα (καυστήρας) και μια μονάδα διήθησης. Η σύνθεση του προδρόμου, το μέγεθος των σταγονιδίων, η θερμοκρασία της φλόγας και

επίσης ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα αποτελούν παράγοντες ελέγχου του σχηματισμού και της ανάπτυξης των νανοσωματιδίων του ZnO, αλλά και ιδιοτήτων τους. Η λειτουργία των ατομοποιητών μπορεί να βασίζεται σε υπερήχους ή σε υποβοήθηση αερίου υπό πίεση [119].

#### 1.4.2.2.1iv Διαδικασία λύματος-πηκτής (sol-gel)

Με τη διαδικασία λύματος-πηκτής (sol-gel) ένα μοριακό πρόδρομο υλικό σε ένα ομοιογενές διάλυμα υφίσταται τους ακόλουθους μετασχηματισμούς: (α) υδρόλυση του μοριακού προδρόμου, (β) πολυμερισμό μέσω διαδοχικής προσθήκης διμοριακών ιόντων, σχηματίζοντας οξο-, υδροξυλικές ή υδρογέφυρες, (γ) συμπύκνωση με αφυδάτωση, (δ) πυρήνωση και (ε) ανάπτυξη. Αναλόγως της φύσης των μοριακών προδρόμων, για την σύνθεση ZnO χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικές μεθοδολογίες: μεταλλικά αλκοξειδία σε οργανικούς διαλύτες ή μεταλλικά άλατα σε υδατικά διαλύματα.

Λεπτά στρώματα (films) ZnO μπορούν να κατασκευαστούν συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω μεθοδολογίες, και συγκεκριμένα με την διάλυση μεταλλικών αλάτων σε αλκοολούχα μέσα. Ειδικότερα, λεπτά στρώματα ZnO παράγονται από ανόργανα άλατα (νιτρικά, χλωριούχα, υπερχλωρικά) ή οργανικά άλατα (οξικά, ακετυλακετονικά) διαλυμένα σε αλκοολούχα μέσα.

Τα πρόδρομα υλικά ψευδαργύρου που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι: νιτρικά, χλωρίδια, υπερχλωρικά, ακετυλακετονικά και αλκοξειδία, όπως αιθοξειδίο και προποξειδίο, αλλά το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο είναι το αφυδατωμένο οξικό. Τα αλκοξειδία μετάλλων, αν και προσφέρουν αρκετά χημικά πλεονεκτήματα, δεν είναι κατάλληλα, επειδή είναι πολύ ευαίσθητα στην υγρασία, είναι εξαιρετικά δραστικά και έχουν υψηλό κόστος. Απεναντίας, τα οργανικά μεταλλικά άλατα (ανόργανα και οργανικά) είναι πιο ελκυστικά ως πρόδρομα υλικά λόγω του χαμηλού κόστους, της ευκολίας χρήσης και της εμπορικής τους διαθεσιμότητας, ενώ θα μπορούσαν να επιλεχθούν για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Εν τέλει, βέλτιστη επιλογή αποτελούν τα οργανικά μεταλλικά άλατα σε αλκοολικά μέσα, επειδή επιπλέον δεν αντιμετωπίζουν τα προβλήματα που υπεισέρχονται από ορισμένα ανόργανα ανιόντα και από διαδικασίες έκπλυσης [120].

Η διαδικασία λύματος-πηκτής διακρίνεται για την απλότητα, το χαμηλό κόστος, την αξιοπιστία, την επαναληψιμότητα των χαρακτηριστικών των προϊόντων της και τις ήπιες συνθήκες σύνθεσης, οι οποίες επιτρέπουν την τροποποίηση της επιφάνειας των σωματιδίων [114]. Πιο συγκεκριμένα, με τη διαδικασία αυτή μπορεί να παραχθεί πλήθος υλικών σε μορφή οξειδίων, αλλά και νέα υβριδικά οργανικά-ανόργανα υλικά που δεν υπάρχουν στη φύση. Επιπλέον, οι χαμηλές θερμοκρασίες υπό τις οποίες λαμβάνουν χώρα οι χημικές διεργασίες στα αρχικά στάδια της διαδικασίας, μειώνουν σημαντικά την πιθανότητα αλληλεπίδρασης ανάμεσα στο υλικό και τα τοιχώματα του δοχείου, και σε συνδυασμό με τον έλεγχο του πρόδρομου υλικού, της συγκέντρωσης του διαλύματος και της επιλογής του διαλύτη, μπορεί να ελεγχθεί με ακρίβεια η κινητική διαφόρων χημικών αντιδράσεων. Η πυρήνωση και η ανάπτυξη πρωτογενών κolloειδών σωματιδίων μπορεί να ελεγχθεί για την παραγωγή σωματιδίων συγκεκριμένου σχήματος, μεγέθους και κατανομής μεγεθών, ενώ επίσης μπορεί να ελεγχθεί και η κατανομή πόρων, κρυσταλλικών ή άμορφων φάσεων. Ένα άλλο

σημαντικό πλεονέκτημα της διαδικασίας λύματος-πηκτής αφορά σε μικτά συστήματα οξειδίων, όπου η χημική ομοιογένεια των διαφόρων στοιχείων μπορεί να ελεγχθεί ακόμα και σε επίπεδο ατόμου. Από την άλλη μεριά, στα μειονεκτήματα της διαδικασίας συγκαταλέγεται το κόστος των πρόδρομων υλικών, όπως τα αλκοξειδία, ενώ δεν μπορεί να ανταγωνιστεί συμβατικές μεθόδους μαζικής παραγωγής υλικών, όπως ύαλους παραθύρων, οι οποίες βασίζονται σε οικονομικότερες πρώτες ύλες [121].

#### 1.4.2.2.1v Υδροθερμική διαδικασία

Ως υδροθερμική διαδικασία ορίζεται κάθε ετερογενής αντίδραση παρουσία υδατικών διαλυτών ή ορυκτοποιητών σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας για την διάλυση και ανακρυστάλλωση (ανάκτηση) υλικών σχετικά αδιάλυτων υπό κανονικές συνθήκες [122]. Στην ίδια βάση ορίζεται και η διαλυτοθερμική (solvothermal) σύνθεση, δηλαδή κάθε χημική αντίδραση παρουσία μη υδατικών διαλυτών σε υπερκρίσιμες συνθήκες ή κοντά σε αυτές, καθώς και διαδικασίες όπως η γλυκοθερμική (glycothermal), η αλκοθερμική (alcothermal), η αμμωνιοθερμική (ammonothermal) κλπ. Μια από τις πρώτες επιτυχημένες εφαρμογές της υδροθερμικής διαδικασίας ήταν από τον Karl J. Bayer για την εξαγωγή καθαρού υδροξειδίου του αλουμινίου από τον βωξίτη, από το οποίο - όπως αναφέρθηκε πιο πάνω - μπορεί να παρασκευαστεί αλούμινα. Ομοίως, από ιλμενίτη ( $\text{FeTiO}_3$ ), βολφραμίτη ( $(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$ ), κασσιτερίτη (κύριο ορυκτό κασσιτέρου), λατερίτες, πλήθος μεταλλευμάτων ουρανίου, σουλφίδια χρυσού, χαλκού, νικελίου, ψευδαργύρου, αρσενικού, αντιμονίου κλπ μπορούν να εξαχθούν διάφορα μέταλλα. Με την υδροθερμική διαδικασία κατέστη δυνατή και η σύνθεση ανόργανων ενώσεων για εμπορική χρήση, όπως χαλαζία (quartz) και ζεόλιθων (zeolites) από τους Nacken το 1946 και Barrer το 1948 αντίστοιχα. Εδώ θα πρέπει να επισημανθεί ότι η εξέλιξη της διαδικασίας αυτής βασίστηκε στη μελέτη φυσικών υδροθερμικών συστημάτων στον φλοιό της γης από γεωεπιστήμονες με σκοπό την κατανόηση της δημιουργίας πετρωμάτων, ορυκτών και κοιτασμάτων μεταλλευμάτων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα υποθαλάσσια υδροθερμικά συστήματα από τα οποία προκύπτει ότι οι περισσότεροι πρωτόγονοι οργανισμοί που βρίσκονται στα σύγχρονα περιβάλλοντα είναι θερμόφιλοι (thermophiles), όπως π.χ. οι μονοκύτταροι οργανισμοί αρχαία (archaea). Τα συστήματα αυτά είναι τα μόνα περιβάλλοντα όπου η πρωτόγονη ζωή θα είχε προστατευθεί από τις υποτιθέμενες μετεωριτικές κρούσεις και τη μερική εξάτμιση του ωκεανού. Η παρουσία υπερκρίσιμων ρευστών, όπως  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  ή  $\text{CH}_4$ , είναι τα κύρια συστατικά οποιουδήποτε υδροθερμικού συστήματος και χρησιμεύουν ως αποτελεσματικοί διαλύτες οργανικών ενώσεων, με πιθανότητα να συνεισφέρουν στις χημικές αντιδράσεις που τελικά οδηγούν στην προέλευση της ζωής, όπου οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας παίζουν καθοριστικό ρόλο στις ιδιότητες των υδροθερμικών υγρών. Έτσι, η διερεύνηση αυτή συμπληρώθηκε με την εργαστηριακή σύνθεση αμινοξέων σε εύρος θερμοκρασιών 150 - 275 °C από υδατικά διαλύματα που περιείχαν  $\text{KCN}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{NaCN}$  και  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , ενώ οι Amend και Shock έδειξαν το 1988 ότι η αυτότροφη σύνθεση (autotrophic synthesis) και των 20 αμινοξέων που σχηματίζουν πρωτεΐνες ευνοήθηκε ενεργειακά σε ζεστά (100 °C) και μερικώς ανηγμένα

υποθαλάσσια υδροθερμικά διαλύματα σε σχέση με τη σύνθεσή τους σε κρύο (18 °C) και οξειδωμένο επιφανειακό θαλασσινό νερό [122].

Η υδροθερμική διαδικασία υλοποιείται με τη βοήθεια αυτόκλειστων δοχείων (autoclaves). Η δομή τους απεικονίζεται στο Σχήμα 11, όπου διακρίνεται η παρουσία εσωτερικού δοχείου εδραζόμενου εντός εξωτερικού κελύφους. Οι δομές, τα μεγέθη και τα υλικά κατασκευής τους ποικίλουν αναλόγως των συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης που θα πρέπει να υποστηρίξουν παράλληλα με την ανθεκτικότητά τους στη διάβρωση σε αυτές, ενώ καθοριστική είναι και η σημασία του χρησιμοποιούμενου διαλύτη. Αποτελούνται συνήθως από χοντρό υάλινο κύλινδρο, παχύ κύλινδρο χαλαζία, κράματα υψηλής αντοχής όπως ανοξειδωτος χάλυβας, σίδηρο, νικέλιο, τιτάνιο και τα κράματά του, καθώς και υπερκράματα με βάση το κοβάλτιο. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα εμπορικών αυτόκλειστων δοχείων παρατίθενται στον Πίνακα 6, ενώ στον Πίνακα 7 καταγράφονται διάφορα υλικά των εσωτερικών δοχείων. Ένα αυτόκλειστο δοχείο θα πρέπει να:

- είναι αδρανές σε οξέα, αλκάλια και οξειδωτικά μέσα
- είναι απλό στη συναρμολόγηση/αποσυναρμολόγηση
- διαθέτει επαρκές μήκος για να μπορεί να υλοποιηθεί η επιθυμητή θερμοκρασιακή βαθμίδα
- διατηρεί τη στεγανότητά του
- είναι ανθεκτικό σε όλο το φάσμα θερμοκρασιών και πιέσεων, ώστε να μην απαιτούνται επισκευές μετά τη χρήση.

Ένας σημαντικός περιορισμός της υδροθερμικής διαδικασίας είναι η ανάγκη χρονοβόρων δοκιμών για την επιβεβαίωση και τεκμηρίωση των αποτελεσμάτων της. Στην εποχή μας, η μελέτη της υδροθερμικής επεξεργασίας προηγμένων υλικών συνεπικουρείται από δεδομένα που συλλέγονται με την μοντελοποίηση ιδιαίτερα περίπλοκων υδατικών ηλεκτρολυτικών και μη υδατικών συστημάτων για μεγάλα εύρη θερμοκρασιών και συγκεντρώσεων, τόσο για βιομηχανικές, όσο και για ακαδημαϊκές εφαρμογές. Ως αποτέλεσμα, προσδιορίζεται με ακρίβεια η επίδραση της μεταβολής πληθώρας παραμέτρων (δομή σε κρίσιμες, υπερκρίσιμες και υποκρίσιμες συνθήκες, διηλεκτρικές ιδιότητες, διακύμανση pH και ιξώδους, συντελεστής διαστολής, πυκνότητα κλπ) στα προϊόντα της διαδικασίας και συνεπώς μπορεί να μεγιστοποιηθεί η απόδοσή της. Ενδεικτικά, η εταιρεία OLI Systems Inc. έχει κατασκευάσει λογισμικό θερμοχημικής μοντελοποίησης για υδατικά συστήματα σε εύρος θερμοκρασιών -50 έως 300 °C, πιέσεων 0 έως 1500 bar και συγκεντρώσεων 0 έως 30 mm μοριακής ιοντικής ισχύος, καθώς και για μη υδατικά συστήματα σε εύρος θερμοκρασιών 0 έως 1200 °C, πιέσεων 0 έως 1500 bar και συγκεντρώσεων διαφόρων ειδών σε γραμμομοριακό κλάσμα 0 - 1.0 [122].

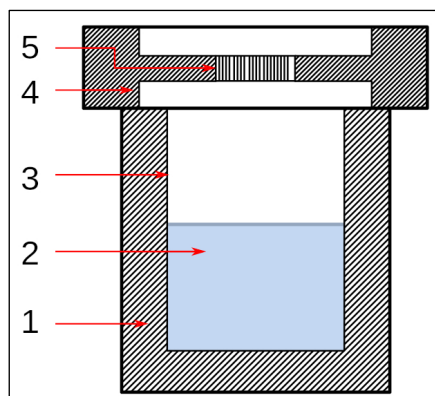


**Πίνακας 6.** Συχνά χρησιμοποιούμενα αυτόκλειστα δοχεία

Type	Characteristic data
Pyrex tube 5-mm i.d., 2-mm wall thickness	6 bar at 250°C
quartz tube 5-mm i.d., 2-mm wall thickness	6 bar at 300°C
flat plate seal, Morey type	400 bar at 400°C
welded Walker-Buehler closure	2600 bar at 480°C
delta ring, unsupported area	2300 bar at 400°C
modified Bridgman, unsupported area	3700 bar at 500°C
full Bridgman, unsupported area	3700 bar at 750°C
cold-cone seal, Tuttle-Roy type	5000 bar at 750°C
piston cylinder	40 kbar, 1000°C
belt apparatus	100 kbar, > 1500°C
opposed anvil	200 kbar, > 1500°C
opposed diamond anvil	up to 500 kbar, > 2000°C

**Πίνακας 7.** Υλικά εσωτερικών δοχείων που μπορεί να φέρει ένα αυτόκλειστο

Material	T °C	Solutions	Remarks
titanium	550	chlorides	corrosion in NaOH solution > 25% in NH <sub>4</sub> Cl solution > 10% (at 400°C)
		hydroxides sulfates sulfides	
armco iron	450	hydroxides	gradual oxidation producing magnetite
silver	600	hydroxides	gradual recrystallization and embrittlement, partial
dissolution platinum	700	hydroxides	blackening in chlorides in the presence of sulfur
		chlorides	ions; partial dissolution in hydroxides
Teflon	300	sulfates chlorides hydroxides	poor thermal conduction
tantalum	500	chlorides	begin to corrode in NH <sub>4</sub> Cl solution 78%
pyrex	300	chlorides	
copper	450	hydroxides	corrosion reduced in the presence of fluoride ions and organic compounds
graphite	450	sulfates	pyrolytic graphite most suitable for linings
nickel	300	hydroxides	
quartz	300	chlorides	
gold	700	hydroxides sulfates	partial dissolution in hydroxides



**Σχήμα 11.** Σχηματικό διάγραμμα αυτόκλειστου δοχείου (11/1) τοιχώματα εξωτερικού δοχείου, (11/2) διάλυμα, (11/3) τοιχώματα εσωτερικού δοχείου, (11/4) καπάκι εσωτερικού δοχείου, (11/5) όδευση βαλβίδας εκτόνωσης και μανόμετρου [πηγή: [Wikimedia Commons](#), Public Domain]

#### 1.4.2.2.1vi Διαδικασία ελεγχόμενης καθίζησης

Η ελεγχόμενη καθίζηση (controlled precipitation) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη διαδικασία σύνθεσης οξειδίου του ψευδαργύρου, καθώς καθιστά δυνατή τη λήψη ενός προϊόντος με επαναλήψιμες ιδιότητες. Η μέθοδος περιλαμβάνει γρήγορη και αυθόρμητη αναγωγή ενός διαλύματος άλατος ψευδαργύρου με τη χρήση αναγωγικού παράγοντα, για τον περιορισμό της ανάπτυξης σωματιδίων συγκεκριμένων διαστάσεων. Ακολουθεί καθίζηση ενός προδρόμου ZnO από το διάλυμα, ο οποίος στο επόμενο στάδιο υφίσταται θερμική επεξεργασία, ακολουθούμενη από άλεση για την απομάκρυνση των προσμίξεων. Τα συσσωματώματα που σχηματίζονται είναι πολύ δύσκολο να διασπαστούν και κατά συνέπεια παραμένουν σε υψηλά επίπεδα στις φρυγμένες σκόνες. Η διαδικασία της καθίζησης καθορίζεται από παραμέτρους όπως το pH, η θερμοκρασία και η διάρκεια της καθίζησης.

Το οξύτιδιο του ψευδαργύρου μπορεί να προκύψει και από υδατικά διαλύματα χλωριούχου ψευδαργύρου ( $ZnCl_2$ ) και μονοένδρου οξικού ψευδαργύρου (zinc acetate /  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ). Οι ελεγχόμενες παράμετροι σε αυτή τη διαδικασία περιλαμβάνουν τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων, τον ρυθμό προσθήκης των υποστρωμάτων και τη θερμοκρασία αντίδρασης και το ZnO παρήχθη με μονοτροπική κατανομή μεγέθους σωματιδίων και μεγάλη επιφάνεια. Στη βιβλιογραφία, η διαδικασία ελεγχόμενης καθίζησης για την παραγωγή ZnO έχει εφαρμοστεί για υδατικά διαλύματα [114]:

- μονοένδρου οξικού ψευδαργύρου ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ) και ανθρακικού αμμωνίου ( $(NH_4)_2CO_3$ )
- νιτρικός ψευδάργυρος (zinc nitrate /  $Zn(NO_3)_2$ ) και υδροξείδιο του νατρίου (sodium hydroxide / NaOH)
- όξινο ανθρακικό αμμωνίου ( $NH_4HCO_3$ ) και επταένδρου θειϊκού ψευδαργύρου ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )
- οξικού ψευδαργύρου ( $Zn(CH_3COO)_2$ ) και υδροξειδίου του αμμωνίου ( $NH_4OH$ )
- χλωριούχου ψευδαργύρου ( $ZnCl_2$ ) και υδροξειδίου του αμμωνίου ( $NH_4OH$ ) παρουσία του κατιοντικού τασιενεργού βρωμιούχου κετριμονίου (CetylTrimethylAmmonium Bromide / CTAB)
- εξαένδρου νιτρικού ψευδάργυρου ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) και υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) παρουσία δωδεκυλοθειϊκού νατρίου (sodium dodecyl sulfate) και τριαιθανολαμίνης (triethanolamine) ως κατιοντικές τασιενεργές ουσίες.

#### 1.4.2.2.1vii Σύνθεση ZnO από περιβάλλον γαλακτώματος ή μικρογαλακτώματος

Ως γαλάκτωμα ορίζεται μια συνεχής υγρή φάση στην οποία διασπείρεται μια δεύτερη, ασυνεχής, μη αναμίξιμη υγρή φάση. Περαιτέρω, τα γαλακτώματα μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες ομάδες με βάση τη φύση της εξωτερικής φάσης: γαλακτώματα λαδιού σε νερό (Oil-in-Water / O-W) και νερού σε λάδι (Water-in-Oil / W-O), με τη διευκρίνιση ότι στην βιβλιογραφία σχεδόν κάθε

εξαιρετικά πολικό, υδρόφιλο υγρό εμπίπτει στην κατηγορία "νερό", ενώ τα υδρόφοβα, μη πολικά υγρά θεωρούνται "έλαια" [114].

#### 1.4.2.2.1viii Μηχανοχημική διαδικασία

Η μηχανοχημική διαδικασία είναι μια απλή και φθηνή μέθοδος σύνθεσης νανοσωματιδίων σε μεγάλη κλίμακα. Περιλαμβάνει την ξηρή άλεση υψηλής ενέργειας (high energy dry milling) σε σφυρόμυλο (ball mill), όπου λαμβάνουν χώρα κρούσεις μεταξύ σφαιρών και κονίας υπό χαμηλή θερμοκρασία. Ένα αραιωτικό υλικό προστίθεται στο σύστημα με τη μορφή στερεού (συνήθως NaCl), το οποίο δρα ως μέσο αντίδρασης (reaction medium) διαχωρίζοντας τα νανοσωματίδια που σχηματίζονται. Μια θεμελιώδης δυσκολία σε αυτή τη μέθοδο είναι η ομοιόμορφη λείανση της σκόνης και η επίτευξη του απαιτούμενου μεγέθους κόκκων, το οποίο μειώνεται περαιτέρω με την αύξηση του χρόνου και της ενέργειας άλεσης. Δυστυχώς, ο μεγαλύτερος χρόνος άλεσης επιφέρει μεγαλύτερα ποσοστά ανεπιθύμητων προσμίξεων. Ως πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου λογίζονται το χαμηλό κόστος παραγωγής, τα μικρά μεγέθη σωματιδίων με περιορισμένη τάση διαμόρφωσης συσσωματωμάτων, καθώς και η υψηλή ομοιογένεια αναφορικά με την κρυσταλλική δομή και τη μορφολογία του παραγόμενου ZnO [114].

#### 1.4.2.2.1ix Σύνθεση αέριας φάσης

Μια ξεχωριστή κατηγορία διαδικασιών σύνθεσης ZnO αποτελεί η σύνθεση αέριας φάσης (gas phase synthesis), η οποία λαμβάνει χώρα σε κλειστό θάλαμο υπό θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 500 έως 1500 °C. Βασίζεται σε διάφορες τεχνικές, όπως επιγραμμικά η μεταφορά φάσης ατμού (Vapor Phase Transport) η οποία περιλαμβάνει ανάπτυξη ατμού-στερεού (Vapor-Solid / VS) και ατμού-υγρού-στερεού (Vapor-Liquid-Solid / VLS), η χημική εναπόθεση ατμού (Chemical Vapor Deposition / CVD), η εναπόθεση μεταλλικών οργανικών χημικών ατμών (Metal Organic Chemical Vapor Deposition / MOCVD), η θερμική οξειδωση καθαρού ψευδαργύρου και συμπύκνωση, η θερμική αποσύνθεση υποβοηθούμενη από μικροκύματα (microwave assisted thermal decomposition), η τροφοδοτούμενη φάση ατμών (Seeded Vapor Phase / SVP) και η εναπόθεση ατμών υδριδίου ή χλωριδίου (Hydride or chloride Vapor Phase Deposition / HVPE). Επίσης, νανοράβδοι ZnO μπορούν να σχηματιστούν με εκκένωση τόξου (arc-discharge) [119].

#### 1.4.2.2.1x Σύνθεση ZnO ως παραπροϊόν από άλλες διαδικασίες

Το οξείδιο του ψευδαργύρου χαρακτηρίζεται ως δευτερογενής τύπος σύμφωνα με το ASTM D4295, όταν μπορεί να παραχθεί ως παραπροϊόν υδατικής χημικής αντίδρασης, όπως από τη σύνθεση του αναγωγικού μέσου διθειονώδους νατρίου (sodium dithionite /  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), ενεργού ZnO με αποσύνθεση υδροψευδαργίτη (hydrozincite). Ειδικότερα, η διαδικασία περιλαμβάνει τον σχηματισμό διθειονώδους ψευδαργύρου (zinc dithionite) και την προσθήκη ανθρακικού νατρίου (soda ash) ή

υδροξειδίου του νατρίου για την παραγωγή διθειονώδους νατρίου. Ακολουθεί καθίζηση βασικού ανθρακικού ψευδαργύρου, το οποίο στη συνέχεια διηθείται και ξηραίνεται για να μετατραπεί σε ZnO, είτε με πύρωση, είτε με αλκαλική επεξεργασία. Η ειδική επιφάνεια των σωματιδίων είναι υψηλή και επομένως το ZnO μπορεί να θεωρηθεί ως “ενεργό” υλικό [119].

#### 1.4.2.2.2 Μεθοδολογίες τροποποίησης ZnO

Η συνεχής αναζήτηση νέων πιθανών εφαρμογών του οξειδίου του ψευδαργύρου, η ανάγκη μείωσης της περιεκτικότητάς του σε μίγματα καουτσούκ και το κύριο πρόβλημα που συνιστά η τάση του να σχηματίζει σημαντικές συσσωματώσεις, έχουν αποτελέσει κίνητρα για τους ερευνητές τα τελευταία χρόνια για την αναζήτηση βέλτιστων μεθοδολογιών τροποποίησης της επιφάνειας του υλικού, χωρίς να αλλοιωθούν οι φυσικοχημικές του ιδιότητες. Πέραν αυτών, η τροποποίηση συχνά είναι απαραίτητη για να ελεγχθούν ιδιότητες, όπως η αύξηση ή η μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Στη βιβλιογραφία έχουν προταθεί πολλές μεθοδολογίες τροποποίησης, μερικές εκ των οποίων αναπτύσσονται ενδεικτικά παρακάτω [114].

Οι Cao *et al.* πρότειναν την τροποποίηση του ZnO με χρήση διοξειδίου του πυριτίου και τριμεθυλοσιλοξάνιου (TriMethyl Siloxane / TMS) [123]. Τα λεπτότερα σωματίδια ZnO ελήφθησαν με πύρωση του προδρόμου υδροξειδίου του ανθρακικού ψευδαργύρου (Zinc Carbonate Hydroxide / ZCH), ο οποίος ελήφθη με καθίζηση από υποστρώματα, όπως ο επταένυδρος θειικός ψευδάργυρος ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ), το διάλυμα υδροξειδίου του αμμωνίου ( $NH_4OH$ ) και το όξινο ανθρακικό αμμώνιο ( $NH_4HCO_3$ ). Η επιφάνεια του ZCH στη συνέχεια τροποποιήθηκε διαδοχικά *in situ* χρησιμοποιώντας ορθοπυριτικό τετρααιθυλεστέρα (TetraEthyl OrthoSilicate / TEOS) και εξαμεθυλοδισιλαζάνιο (hexamethyldisilazane / HMDS) σε νερό. Το ZHC που δραστηριοποιήθηκε με αυτόν τον τρόπο πυρώθηκε, για να ληφθούν εξαιρετικά λεπτά σωματίδια ZnO. Η ανωτέρω τροποποίηση των σωματιδίων ZnO έδωσε λύση στο πρόβλημα της συσσωμάτωσής τους, ενώ η δραστηριοποίηση της επιφάνειας με μια ανόργανη ένωση (διοξείδιο του πυριτίου) μείωσε τη φωτοκαταλυτική δράση του οξειδίου. Επιπλέον, η οργανική ένωση HMDS βελτίωσε τη συμβατότητα του ZnO με οργανικές μήτρες και η εξαιρετικά διαφανής επιφάνειά του βρέθηκε ότι παρέχει εξαιρετική προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία.

Παρόμοια τροποποίηση με χρήση διοξειδίου του πυριτίου πραγματοποίησαν οι Hong *et al.*, ενώ εναλλακτικά προσέθεσαν ελαϊκό οξύ (oleic acid) [124]. Το ZnO ελήφθη ως αποτέλεσμα της αντίδρασης οξικού ψευδαργύρου με ανθρακικό αμμώνιο, η οποία συμπληρώνεται με πύρωση του προκύπτοντος προδρόμου ψευδαργύρου. Για την εξασφάλιση της συμβατότητας μεταξύ των ανόργανων νανοσωματιδίων και της οργανικής μήτρας, η επιφάνεια του ZnO καλύφθηκε με ελαϊκό οξύ, κάτι που επιβεβαιώθηκε από τις μετρήσεις FTIR. Από την άλλη μεριά, η κάλυψη της επιφάνειας του οξειδίου του ψευδαργύρου με λεπτή επίστρωση άμορφου πυριτίου βελτίωσε τον βαθμό διασποράς και έτσι μείωσε τη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων. Επιπλέον, με βάση τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση σε υδατικό διάλυμα με χρήση ηλιανθίνης (methyl orange), αποδείχθηκε ότι το

επικαλυμμένο με πυρίτιο ZnO έχει χαμηλότερη καταλυτική δράση από τις αρχικές νανοδομές. Εν τέλει, η ετερογενής αζεοτροπική απόσταξη του πρόδρομου υλικού ψευδαργύρου μείωσε πλήρως την κρυσταλλική δομή του ZnO.

Υδρόφοβα νανοσωματίδια ZnO παρήχθησαν από τους Chen *et al.* καθώς αναπτύχθηκε μια νέα μεθοδολογία για τη λήψη νανοσωματιδίων ZnO υψηλής διασποράς και μακροπρόθεσμης σταθερότητας σε οργανική μήτρα [125]. Το αμινοπροπυλοτριαιθοξυσιλάνιο (AminoPropyltriethoxySilane / APS) εμβολιάστηκε στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων ZnO και μια μακρά αλυσίδα άνθρακα στεατικού οξέος (Stearic Acid / SA) εισήχθη μέσω αντίδρασης συμπύκνωσης μεταξύ του APS και του ενεργοποιημένου SA με N,N'-καρβονυλδιιμιδαζόλιο (N,N'-carbonyldiimidazole / CDI). Τα νανοσωματίδια ZnO αναλύθηκαν με FTIR, TGA, SEM και δοκιμή καθίζησης. Τα αποτελέσματα FTIR και TGA έδειξαν ότι το APS και το SA συνδέθηκαν στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων ZnO μέσω χημικών δεσμών και ο διεγέρτης CDI προάγει ξεκάθαρα την αντίδραση συμπύκνωσης και αυξάνει την αναλογία εμβολιασμού του SA.

Οι Yuan *et al.* πέτυχαν την τροποποίηση του ZnO με τη βοήθεια ανόργανης ένωσης και συγκεκριμένα του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [126]. Το οξειδίο του ψευδαργύρου σε νανοκλίμακα επικαλυμμένο με Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> διαμέτρου 50 - 80 nm, ελήφθη με πύρωση του βασικού ανθρακικού ψευδαργύρου (Basic Zinc Carbonate / BZC / Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>) και ταυτόχρονη τροποποίηση με ίζημα Al(OH)<sub>3</sub> στους 400 - 600 °C. Η επικάλυψη που επιτεύχθηκε ήταν πολύ ομοιόμορφη και είχε πάχος 5 nm. Το pH στο ισοηλεκτρικό σημείο για τα νανοσωματίδια ZnO με στρώμα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μειώθηκε από περίπου 10 σε 6, γεγονός που μπορεί να βελτιώσει τη διασπορά των σωματιδίων ZnO.

Οι Pysklo *et al.* πραγματοποίησαν τροποποίηση του οξειδίου του ψευδαργύρου χρησιμοποιώντας πολυαιθυλενογλυκόλη (PolyEthylene Glycol / PEG / H-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH) και οκταδεκυλοτριμεθοξυσιλάνιο (octadecyltrimethoxysilane), προκειμένου να βελτιωθεί η διασπορά του σε μίγματα καουτσούκ [127]. Η τροποποίηση χρησιμοποίησε οξειδίο ψευδαργύρου που συντέθηκε με υδροθερμική μέθοδο (μικροκυματική αφυδάτωση).

Τροποποίηση της επιφάνειας των σωματιδίων ZnO χρησιμοποιώντας σιλάνιο πραγματοποιήθηκε επίσης από τους Kotecha *et al.* χρησιμοποιώντας 3-μεθακρυλοξυπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο (3-methacryloxypropyltrimethoxysilane) [128]. Τα νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου ελήφθησαν χρησιμοποιώντας οξικό ψευδάργυρο και υδροξείδιο του καλίου ως υποστρώματα. Τα καλυμμένα με σιλάνιο σωματίδια οξειδίου ψευδαργύρου εισήχθησαν σε ένα υδατικό εναιώρημα και εκτέθηκαν σε υπεριώδη ακτινοβολία. Η εισαγωγή του σιλανίου στη δομή του ZnO προκάλεσε μείωση στο μέγεθος των σωματιδίων (40 - 100 nm) και αύξηση στη διάμετρο των συσσωματωμάτων, ακόμη και της τάξης των μικρομέτρων. Εν κατακλείδι, διαπιστώθηκε ότι η υπεριώδης ακτινοβολία καταστρέφει οργανικές περιοχές, ενώ το προκύπτον υλικό έχει υψηλό πορώδες, μεγάλη ειδική επιφάνεια κατά BET, καθώς και υδρόφιλη συμπεριφορά.

Οι Chang *et al.* επικάλυψαν ZnO με στρώμα οξειδίου λιθίου-κοβαλτίου (lithium cobalt oxide / LiCoO<sub>2</sub>), το οποίο χρησιμοποιείται ως υλικό καθόδου σε μπαταρίες ιόντων λιθίου [129]. Εφάρμοσαν

χημική εναπόθεση ατμών ενισχυμένη με πλάσμα (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition / PE-CVD) και επιβεβαίωσαν την ευνοϊκή επίδραση του ZnO στην ηλεκτροχημική απόδοση και τη θερμική σταθερότητα του LiCoO<sub>2</sub>. Επίσης αυξήθηκε η ειδική επιφάνεια του λειτουργικού ZnO.

Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν από τους Ra *et al.* είχαν ως στόχο να καθορίσει πώς η δραστική χημική επεξεργασία με χρήση οξυγόνου επηρεάζει την μεταφορά ηλεκτρικών φορτίων, την επιλεκτικότητα αερίων και το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο σε νανοσύρματα ZnO διαμέτρου 80 nm, χρησιμοποιώντας τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Field Effect Transistor / FET) [130]. Διαπιστώθηκε βελτίωση στις ιδιότητες που σχετίζονται με την ανίχνευση υδρογόνου από τα τροποποιημένα νανοσύρματα, καθώς και στον χρόνο ενίσχυσης φωτορεύματος από υπεριώδη ακτινοβολία.

Οι Kang & Park τροποποίησαν ZnO με ιόντα αργύρου [131]. Το ZnO παρασκευάστηκε με υπερηχητική πυρόλυση αερολύματος (Ultrasonic Spray Pyrolysis / USP) σε γεννήτρια FEAG (Filter Expansion Aerosol Generator) κολλοειδούς διαλύματος οξικού ψευδαργύρου. Στη συνέχεια το ZnO διεσπάρη σε διάλυμα νιτρικού αργύρου σε διάφορες αναλογίες. Με τον έλεγχο της αναλογίας μάζας ZnO:Ag κατέστη δυνατή η διαμόρφωση της ειδικής επιφάνειας και του μεγέθους των σωματιδίων του τελικού προϊόντος.

Διαφορετική τροποποίηση εφάρμοσαν οι Šćerapanović *et al.* μέσω μηχανικής ενεργοποίησης [132]. Εμπορική κονία ZnO ενεργοποιήθηκε μηχανικά με άλεση σε δονούμενο μύλο με χαλύβδινους δακτυλίους, υπό συνεχή κυκλοφορία αέρα, πετυχαίνοντας μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών και αύξηση της ειδικής επιφάνειας.

Με την μέθοδο ηλεκτροστατικής ινοποίησης (electrospinning) οι Wu *et al.* κατασκεύασαν διατεταγμένες νανοϊνες ZnO χρησιμοποιώντας CdS με εναπόθεση στιβάδας νανοκρυστάλλων (nanocrystal layer deposition) και εν συνεχεία διερεύνησαν την απόδοση υβριδικών ηλιακών κυψελών που βασίζονται σε νανοϊνες CdS/ZnO και σε πολυ(3-εξυλοθειοφαίνιο) (Poly(3-HexylThiophene) / P3HT) [133]. Εν τέλει οι Wu *et al.* βρήκαν ότι μετά την τροποποίηση με CdS, η απόδοση μετατροπής ισχύος (Power Conversion Efficiency / PCE) ενός τέτοιου υβριδικού ηλιακού στοιχείου βελτιώθηκε περισσότερο από 100%, ενώ επιπλέον η διάρκεια ζωής των φορέων στην χοντρική ετεροεπαφή επίσης αυξήθηκε χαρακτηριστικά.

Τέλος, από διάφορους ερευνητές μελετήθηκε η τροποποίηση του ZnO με τη βοήθεια πολυμερών, όπως πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (Poly(MethylMethAcrylate) / PMMA) [134, 135], πολυ(μεθακρυλικό οξύ) (Poly(MethAcrylic Acid) / PMAA) [136] και πολυστυρένιο (PolyStyrene / PS) [137] για την κατ' επέκταση τροποποίηση της ειδικής επιφάνειας.

#### 1.4.2.2.3 Εφαρμογές ZnO

Εδώ και 3000 χρόνια, το οξείδιο του ψευδαργύρου χρησιμοποιούταν ως συστατικό σε φαρμακευτικές αλοιφές για εξανθήματα από βακτηριακές μολύνσεις. Αργότερα, μεταλλεύματα που περιείχαν ZnO χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή ψευδαργύρου για μπρούντζο, γεγονός που αρχικά αποδόθηκε στους Ρωμαίους, αλλά το πιθανότερο η ανακάλυψη να είχε πραγματοποιηθεί νωρίτερα στην

Ινδία. Μια σημαντική εξέλιξη κατά το δεύτερο μισό του δέκατου ένατου αιώνα ήταν η ενσωμάτωση ZnO σε καουτσούκ για τη μείωση των χρόνων της διαδικασίας βουλκανισμού [119]. Το οξειδίο του ψευδαργύρου είχε χρησιμοποιηθεί ως ενισχυτικό μέσο στο καουτσούκ μέχρι το 1912, όταν αντικαταστάθηκε από την αιθάλη (carbon black). Με την ανακάλυψη οργανικών επιταχυντών βουλκανισμού, όπως του θειοκαρβανιλίδιου (thiocarbanilide /  $C_6H_5NH$ )<sub>2</sub>CS) από τον George Oenslager στις αρχές του 20ού αιώνα, το λευκό ψευδαργύρου (zinc white) βρήκε νέα εφαρμογή σε αυτά τα υλικά ως διεγέρτης (activator) [138]. Τα τελευταία χρόνια, η βιομηχανία ελαστικών καταναλώνει σημαντικό ποσοστό του παραγόμενου ZnO. Πέραν αυτής, χρησιμοποιείται και στην βιομηχανία φαρμάκων, καλλυντικών, υφασμάτων, ηλεκτρονικής και ηλεκτροτεχνολογίας.

#### 1.4.2.2.3i Βιομηχανία ελαστικών

Η βελτίωση της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας ελαστικών σιλικόνης (silicone rubber) χωρίς να επηρεάζεται η ηλεκτρική τους αντίσταση επιτυγχάνεται με προσθήκη θερμικά αγωγίμων ΠρΥλ, όπως κόνιες μετάλλων, οξείδια μετάλλων (πχ  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Al_2N_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZnO$  κλπ) και σωματίδια ανόργανων ενώσεων [139]. Το οξειδίο του ψευδαργύρου είναι ένα πολύ αποτελεσματικό και ευρέως χρησιμοποιούμενο μέσο σχηματισμού διασταυρώσεων πλέγματος για καρβοξυλιωμένα ελαστομερή, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή προϊόντων βουλκανισμού που διακρίνονται από υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, αντοχή στο σχίσιμο (tear resistance), σκληρότητα και υστέρηση (hysteresis). Ωστόσο, τα ελαστικά αυτά - που μετά το τέλος ζωής τους συσσωρεύονται στο περιβάλλον - κατά την αποσύνθεσή τους απελευθερώνουν τα νανοσωματίδια ZnO, τα οποία έχουν χαρακτηριστεί ως τοξικά για υδρόβιους οργανισμούς. Ως αποτέλεσμα, έχει διαμορφωθεί τάση για μείωση των ποσοστών ενίσχυσης, κάτι που μπορεί να επιτευχθεί με αύξηση της ειδικής επιφάνειας των σωματιδίων ή με χρήση πρόσθετων διεγερτών [114].

#### 1.4.2.2.3ii Βιομηχανίες φαρμάκων και καλλυντικών

Λόγω των αντιβακτηριακών, απολυμαντικών και ξηραντικών ιδιοτήτων του, το οξειδίο του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται ευρέως και στην παραγωγή διαφόρων ειδών φαρμάκων. Παλαιότερα χρησιμοποιήθηκε ως στοματικά χορηγούμενο φάρμακο για την επιληψία και αργότερα για τη διάρροια [140]. Στην εποχή μας συνήθως εφαρμόζεται τοπικά με τη μορφή αλοιφών και κρεμών, και σπανιότερα με τη μορφή κονιών (στερεών ή υγρών). Το ZnO έχει ιδιότητες που επιταχύνουν την επούλωση των πληγών και έτσι χρησιμοποιείται σε δερματολογικές ουσίες κατά της φλεγμονής και του κνησμού [141], ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις προκαλεί απολέπιση. Επιπλέον χρησιμοποιείται στην οδοντιατρική, κυρίως ως συστατικό σε οδοντικές πάστες, αλλά και για προσωρινά σφραγίσματα [142]. Εφαρμογές βρίσκει και σε διάφορους τύπους διατροφικών προϊόντων και συμπληρωμάτων διατροφής, όπου χρησιμεύει για την παροχή του απαραίτητου ψευδαργύρου. Δεδομένης και της αποτελεσματικής απορρόφησης του φάσματος ακτινοβολίας UVA και UVB, η χρήση του έχει καθιερωθεί στη

βιομηχανία των αντιηλιακών, ενώ ο συνδυασμός του με διοξείδιο του τιτανίου, προσέφερε επιπρόσθετα βελτιωμένη διαφάνεια και αποτελεσματικότερη επάλειψη στο δέρμα [114].

#### 1.4.2.2.3iii Βιομηχανία παραγωγής υφασμάτων

Η κλωστοϋφαντουργία προσφέρει τεράστιες δυνατότητες για την εμπορευματοποίηση προϊόντων νανοτεχνολογίας. Ειδικότερα, τα υδροαποθητικά και αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα είναι πολλά υποσχόμενα για πλήθος εφαρμογών, ενώ η ταυτόχρονη προστασία του σώματος από την επιβλαβή UV ακτινοβολία έχει αποτελέσει αντικείμενο ειδικής επιστημονικής έρευνας. Πέραν αυτών, τα νανοσωματίδια ZnO προσφέρουν αεροδιαπερατότητα και βιοσυμβατότητα [114].

#### 1.4.2.2.3iv Βιομηχανίες ηλεκτρονικής και ηλεκτροτεχνολογίας

Οι ιδιότητες του ZnO ως ημιαγωγός το καθιστούν ιδανικό υλικό για εφαρμογές ηλεκτρονικής και φωτοηλεκτρονικής, ακουστικών κυμάτων επιφάνειας (surface acoustic wave), εκπομπής ηλεκτρονιακού πεδίου (Field Emission / FE), UV λέιζερ (UV lasers), αισθητήρων και ηλιακών στοιχείων. Το ZnO εμφανίζει επίσης το φαινόμενο της φωταύγειας (κυρίως φωτοφωταύγεια), ιδιότητα η οποία αξιοποιείται σε σύγχρονες τηλεοράσεις που βασίζονται σε απεικόνιση εκπομπών πεδίου (Field-Emission Display / FED) [143]. Είναι ανώτερο από τα συμβατικά υλικά, όπως το θείο και ο φωσφόρος (ενώσεις που παρουσιάζουν φωσφορισμό), επειδή είναι πιο ανθεκτικό στην UV ακτινοβολία και επίσης έχει υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Οι ιδιότητες φωτοφωταύγειας του οξειδίου του ψευδαργύρου εξαρτώνται από το μέγεθος των κρυστάλλων της ένωσης, τις ατέλειες στην κρυσταλλική δομή και την θερμοκρασία. Λεπτά υμένια ZnO εμφανίζουν υψηλή αγωγιμότητα παράλληλα με εξαιρετική διαπερατότητα από το ορατό φάσμα και κατά συνέπεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτροδίων διαπερατών από το φως σε ηλιακές μπαταρίες και φωτοβολταϊκά στοιχεία, αποτελώντας επίσης ελκυστική επιλογή για συσκευές UV εκπομπής.

Το ZnO χρησιμοποιείται και σε αισθητήρες αερίων. Παρότι διακρίνεται για τη σταθερότητά του ως υλικό, εμφανίζει ασθενή επιλεκτικότητα σε συγκεκριμένα αέρια, κάτι που μπορεί να βελτιωθεί με την προσθήκη άλλων στοιχείων. Η θερμοκρασία εργασίας του ZnO είναι σχετικά υψηλή (400 - 500 °C), αλλά όταν χρησιμοποιούνται σωματίδια σε νανοκλίμακα, αυτή μπορεί να μειωθεί περίπου στους 300 °C. Η ευαισθησία τέτοιων συσκευών εξαρτάται από το πορώδες του υλικού, ενώ αυξάνεται με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Το οξείδιο του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται συχνά για την ανίχνευση CO και CO<sub>2</sub> (πχ σε ορυχεία και σε συστήματα συναγερμού), αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την ανίχνευση άλλων αερίων (H<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) [114].

Επίσης, μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές του οξειδίου του ψευδαργύρου στην ηλεκτρονική είναι η παραγωγή των ηλεκτρονικών εξαρτημάτων βαρίστορ (varistor) [144], στα οποία η ηλεκτρική αντίσταση μειώνεται με την αύξηση της τάσης.



#### 1.4.2.2.3ν Φωτοκατάλυση

Τα νανοσωματίδια ZnO μπορούν να αποτελέσουν ελκυστικά νανοαντιβιοτικά ευρέος φάσματος. Έχουν αντιμικροβιακή δράση έναντι των βακτηρίων *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* και *Klebsiella pneumoniae*, βακτηριοφάγων (bacteriophages) M13 και παθογόνων που προσβάλλουν το δέρμα, με UV ακτινοβολία ή χωρίς. Έχουν επίσης αντιμικροβιακή δράση έναντι του ανθεκτικού στη μεθικιλίνη *S. aureus* με βάση την τροποποίηση της σύνθεσης πυριδίνης (pyridine) από δραστικές μορφές οξυγόνου (Reactive Oxygen Species / ROS) και πολλαπλές μεταβολικές οδούς [145].

Οι επιστρώσεις βασισμένες σε ανόργανα συστατικά διακρίνονται για την θερμική και χημική αντοχή τους. Έτσι, βρίσκουν εφαρμογή στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία νερού, επειδή συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα της διήθησης και της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης των ρύπων του νερού (υβριδική διήθηση/φωτοκαταλυτικές επιστρώσεις). Ενδεικτικά, ο Rogé ανέπτυξε νανოსύματα ZnO μέσα σε επίστρωση από ίνες ύαλου με διαλυτοθερμική σύνθεση σε χαμηλή θερμοκρασία (κάτω από 90 °C) [146].

Γενικότερα, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του ZnO αξιοποιείται σε εφαρμογές καθαρισμού νερού [147] και αέρα [148], αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών [149], παραγωγής υδρογόνου [150] και διαχείρισης υδατικών λυμάτων [151].

#### 1.4.2.2.3νι Λοιπές εφαρμογές

Εκτός από τις εφαρμογές που αναφέρονται παραπάνω, το οξειδίο του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται και στην βιομηχανία παραγωγής σκυροδέματος. Η προσθήκη ZnO βελτιώνει τον χρόνο επεξεργασίας και την αντοχή του σκυροδέματος στη δράση του νερού. Στο τσιμέντο Portland - που αποτελεί τον πιο συνηθισμένο τύπο τσιμέντου γενικής χρήσης - η προσθήκη ZnO επιβραδύνει τη σκλήρυνση και την απόσβεση (quenching) περιορίζοντας τη σταδιακή ανάπτυξη θερμότητας, ενώ επίσης βελτιώνει τη λευκότητα και την τελική αντοχή του τσιμέντου [114].

Το οξειδίο του ψευδαργύρου αντιδρά με πυριτικά άλατα (π.χ. πυριτικό νάτριο) για να σχηματίσει πυριτικά άλατα ψευδαργύρου, τα οποία είναι ανθεκτικά στο νερό και στη φωτιά, και κατάλληλα ως συνδετικά υλικά (binders) σε χρώματα και τσιμέντα [152].

Η παραγωγή μεθανόλης (CH<sub>3</sub>OH) - το τρίτο πιο σημαντικό χημικό προϊόν της χημικής βιομηχανίας - από φυσικό αέριο υλοποιείται με τις διαδικασίες BASF (υψηλής πίεσης) και ICI (χαμηλής πίεσης). Στην πρώτη, το ZnO συνδυαστικά με Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ή με CuO μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης υδρογόνωσης του μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλές πιέσεις (250 - 300 bar) και θερμοκρασίες (320 - 450 °C). Στη δεύτερη, η οποία μάλιστα προτιμήθηκε έναντι της πρώτης, το ZnO συνδυαστικά με Cu και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης υδρογόνωσης υπό χαμηλότερες πιέσεις (35 - 54 bar), αλλά και θερμοκρασίες (200 - 300 °C) [153].

Το ZnO χρησιμοποιείται και για την παραγωγή διαφόρων μελανιών, όπως τυπογραφικά και offset, προσδίδοντας υψηλή ρευστότητα, καλύτερη κάλυψη, καθαρές αποχρώσεις και υψηλή αντοχή, ενώ αποτρέπει την αμαύρωση (darkening) [154]. Χρησιμοποιείται επίσης εκτενώς σε βαφές [155].

Επιπλέον, το ZnO προστίθεται σε πολλά προϊόντα διατροφής ως πηγή ψευδαργύρου, ο οποίος είναι απαραίτητο θρεπτικό συστατικό [156]. Χάρη στις ειδικές χημικές και αντιμυκητιακές τους ιδιότητες, το οξείδιο του ψευδαργύρου και τα παράγωγά του χρησιμοποιούνται επίσης στη διαδικασία παραγωγής και συσκευασίας κρεάτων και φυτικών προϊόντων, όπως γλυκό καλαμπόκι (sweet corn) και αρακάς (peas). Κατ' επέκταση, χρησιμοποιείται όλο και πιο συχνά ως πρόσθετο ζωοτροφών για τη σωστή ανάπτυξη των ζώων [157].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το ZnO και τα παράγωγά του καταστέλλουν την ανάπτυξη μυκήτων και μούχλας, και επομένως είναι κατάλληλο πρόσθετο σε μυκητοκτόνα για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητάς τους, ενώ επίσης χρησιμοποιείται ως τεχνητό λίπασμα [158]. Έχει χρήσεις στην εγκληματολογία και συγκεκριμένα στην ανίχνευση λανθανόντων δακτυλικών αποτυπωμάτων (Latent FingerPrints / LFPs) [159].

Αποτελεί συστατικό φίλτρων σε τσιγάρα, καθώς αφαιρεί επιλεκτικά ορισμένα συστατικά από τον παραγόμενο καπνό. Ειδικότερα, τα φίλτρα αυτά είναι κατασκευασμένα από άνθρακα εμποτισμένο με ZnO και τριοξείδιο του σιδήρου ( $Fe_2O_3$ ) και αφαιρούν σημαντικές ποσότητες υδροκυάνιου (HCN) και υδρόθειου ( $H_2S$ ) από τον καπνό του τσιγάρου [160]. Το ZnO αφαιρεί το θείο και τις ενώσεις του από διάφορα υγρά και αέρια βιομηχανικά απόβλητα, καθώς και το  $H_2S$  από αέριους υδρογονάνθρακες (hydrocarbon gas) [161].

Το ZnO (και τα παράγωγά του) χρησιμοποιείται και ως πρόσθετο σε λιπαντικά αυτοκινήτων, μειώνοντας την κατανάλωση, αλλά και τη διάβρωση του οξυγόνου [162], αλλά και για ειδικές εφαρμογές, όπως σε λιπαντικά με πρόσθετα ακραίας πίεσης (Extreme Pressure additives / EP), ανθεκτικά σε κραδασμούς και στερεά λιπαντικά.

Επίσης, λόγω της μη τοξικότητας, του χαμηλού κόστους και της χημικής σταθερότητας στον αέρα, τα νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή νέων οικολογικών ουσιών για τη σήμανση κυττάρων. Για εφαρμογές ηλεκτροχημικών βιοαισθητήρων (electrochemical biosensing), σημαντικό ρόλο παίζουν οι ιδιότητες του ZnO, όπως η βιοασφάλεια (bio-safety), η εξαιρετική βιολογική συμβατότητα, οι υψηλοί ρυθμοί μεταφοράς ηλεκτρονίων και η ευκολία παραγωγής. Το υψηλό ισοηλεκτρικό σημείο του (IEP  $\sim$  9.5) μπορεί να συμβάλλει στη δημιουργία θετικά φορτισμένου υποστρώματος για την ακινητοποίηση πρωτεϊνών ή ενζύμων χαμηλού IEP, όπως η ουρική αση (IEP  $\sim$  4.6) σε φυσιολογικό pH. Επιπλέον, το ZnO αναπτύσσει ισχυρούς ιοντικούς δεσμούς (60%) και διαλύεται πολύ αργά στις τιμές pH των βιολογικών συστημάτων [114].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### Διηλεκτρικά Υλικά και Φαινόμενα

#### 2.1 Γενικά για τα διηλεκτρικά υλικά

Ο ορισμός του διηλεκτρικού υλικού διαφοροποιείται με βάση την επιστημονική προσέγγιση. Έτσι, σύμφωνα με το λεξικό επιστημονικών όρων ASTM Dictionary of Engineering Science & Technology, διηλεκτρικό είναι: *"Ένα μέσο στο οποίο είναι δυνατό να διατηρηθεί ένα ηλεκτρικό πεδίο με μικρή παροχή ενέργειας από εξωτερικές πηγές"* [163]. Με βάση το λεξικό Electrical Engineering Dictionary, διηλεκτρικό υλικό είναι: *"Ένα μέσο που χαρακτηρίζεται από αμελητέα ή και μηδενική ηλεκτρική αγωγιμότητα και κατά συνέπεια συμπεριφέρεται ως ηλεκτρικός μονωτής"* [164], ενώ στο λεξικό Illustrated Dictionary of Electronics ορίζεται ως *"Υλικό που είναι μη αγωγός του ηλεκτρισμού - ουσία που διευκολύνει την αποθήκευση ενέργειας με τη μορφή ηλεκτρικού πεδίου"* [165]. Ένας διαφορετικός ορισμός αναπτύσσεται στο λεξικό Oxford Dictionary of Physics και συγκεκριμένα: *"Ένας μη αγωγός ηλεκτρικού φορτίου στον οποίο ένα εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί μετατόπιση φορτίου, αλλά όχι ροή φορτίου. Τα ηλεκτρόνια μέσα στα άτομα ενός διηλεκτρικού μετατοπίζονται, κατά μέσο όρο, από ένα εφαρμοσμένο πεδίο σε σχέση με τον πυρήνα, δημιουργώντας ένα δίπολο που έχει ηλεκτρική ροπή προς την κατεύθυνση του πεδίου"* [166].

Η περιγραφή ενός υλικού ως "διηλεκτρικό" προέρχεται από τον Άγγλο επιστήμονα William Whewell, την οποία μάλιστα πρότεινε στον Michael Faraday στα μέσα της δεκαετίας του 1830 [167]. Τα διηλεκτρικά φαινόμενα δεν έτυχαν ιδιαίτερης προσοχής μέχρι τα μέσα του 18ου αιώνα, όταν ο Ολλανδός φυσικός Pieter van Musschenbroek, καθηγητής στο Πανεπιστήμιο του Leyden, επινόησε το 1745 συμπακνωτή στον οποίο μπορούσαν να αποθηκευτούν φορτία και πήρε την ονομασία "φιάλη του Leyden" (Leyden jar) [168]. Περίπου 90 χρόνια αργότερα (το 1837) ο Faraday, στην Αγγλία, ήταν ο πρώτος που ανέφερε ότι η χωρητικότητα εξαρτάται από το υλικό μέσα στον συμπακνωτή. Την αναλογία της χωρητικότητας του συμπακνωτή, όταν αυτός ήταν γεμάτος με διηλεκτρικό υλικό, προς τη χωρητικότητα απουσία διηλεκτρικού, ονόμασε ειδική επαγωγική χωρητικότητα (specific inductive capacity), που στην εποχή μας καλείται επιτρεπτότητα (permittivity). Το 1873, μετά την ανακάλυψη του νόμου του Coulomb για τις δυνάμεις μεταξύ φορτίων, του νόμου του Ohm για την ηλεκτρική αγωγιμότητα, του νόμου του Faraday και του νόμου του Ampère για τη μαγνητική και ηλεκτρική επαγωγή, ο Maxwell ενοποίησε αυτές τις θεωρίες για να διατυπώσει τέσσερις σημαντικές εξισώσεις, γνωστές ως εξισώσεις Maxwell, οι οποίες διέπουν όλα τα μακροσκοπικά ηλεκτρομαγνητικά φαινόμενα. Τα διηλεκτρικά φαινόμενα ανήκουν στα ηλεκτρομαγνητικά φαινόμενα, και προκύπτουν από την αλληλεπίδραση του υλικού με ηλεκτρομαγνητικά πεδία [169].

Τα διηλεκτρικά υλικά μπορούν να βρίσκονται σε στερεά, υγρή και αέρια μορφή. Τυπικά παραδείγματα στερεών διηλεκτρικών είναι μαρμαρυγίες (mica), πλαστικά, κεραμικά και ύαλους. Υγρά

διηλεκτρικά είναι το απεσταγμένο νερό, στοιχεία σε υγρή μορφή όπως οξυγόνο, υδρογόνο και άζωτο, ενώ αέρια διηλεκτρικά είναι ο ξηρός αέρας, το κενό, καθώς και στοιχεία όπως οξυγόνο, υδρογόνο, άζωτο, ήλιο, αργό και νέον.

## 2.2 Θεμελιώδεις νόμοι ηλεκτρομαγνητισμού

Οι θεμελιώδεις νόμοι (αξιώματα) του ηλεκτρομαγνητισμού είναι ένα σύνολο έξι εξισώσεων: εξισώσεις Maxwell, νόμοι του Gauss για το ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο, νόμος διατήρησης φορτίου (εξίσωση συνέχειας), εξίσωση του Lorentz για την ηλεκτρομαγνητική δύναμη [170].

### 2.2.1 Εξισώσεις Maxwell

Οι εξισώσεις του Maxwell είναι τέσσερις μερικές διαφορικές εξισώσεις που σχετίζουν το διάνυσμα ηλεκτρικού πεδίου  $E$  και το διάνυσμα μαγνητικού πεδίου  $B$ , σε συγκεκριμένη θέση στο χώρο  $x$  και χρονική στιγμή  $t$ , με την πυκνότητα ηλεκτρικού φορτίου ανά μονάδα όγκου  $\rho$  και την πυκνότητα ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας  $J$  στο ίδιο χωροχρονικό σημείο [171]. Λειτουργικά, η έννοια των εξισώσεων του Maxwell είναι η εξής: με βάση όλες τις κατανομές φορτίων και ρευμάτων που καθορίζονται από τις συναρτήσεις  $\rho$  και  $J$ , μπορούν να προσδιοριστούν οι συνοδευτικές ιδιότητες ηλεκτρομαγνητικού πεδίου στο χώρο που καθορίζονται από τις διανυσματικές συναρτήσεις  $E$  και  $B$ , ενώ απαραίτητος είναι ο συσχετισμός των πεδίων αυτών με την ενέργεια και την ορμή που αφορούν σε ελεύθερο χώρο. Όταν η ενέργεια πεδίου σε έναν δεδομένο χωρικό όγκο αλλάζει, τότε αυτή είτε διαχέεται ως θερμότητα, είτε ως κίνηση φορτίων εντός του όγκου, ή αντ' αυτών, περνά στον περιβάλλοντα χώρο. Αυτός ο χαρακτηρισμός προήλθε από τον John H. Poynting το 1884 με βάση τη θεωρία του Maxwell [171].

Οι εξισώσεις του Maxwell και Gauss περιγράφουν την δημιουργία των ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων από φορτία, ρεύματα και μεταβολές των πεδίων, καθώς και την αλληλεπίδρασή τους με το υλικό βάσει των παρακάτω διανυσματικών διαφορικών εξισώσεων (σύστημα SI):

$$\text{Νόμος Ampere-Maxwell: } \nabla \times H = J + \frac{\partial D}{\partial t} \quad (1)$$

$$\text{Νόμος Maxwell-Faraday: } \nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (2)$$

$$\text{Νόμος Gauss για μαγν. πεδίο: } \nabla \cdot B = 0 \quad (3)$$

$$\text{Νόμος Gauss για ηλ/κό πεδίο: } \nabla \cdot D = \rho \quad (4)$$

όπου:

$H$ : ένταση μαγνητικού πεδίου

$E$ : ένταση ηλεκτρικού πεδίου

$B$ : πυκνότητα μαγνητικής ροής

$D$ : πυκνότητα ηλεκτρικής ροής

και:

$J$ : πυκνότητα ηλεκτρικού ρεύματος

$\rho$ : πυκνότητα ηλεκτρικού φορτίου

Επίσης ισχύουν οι συντακτικές σχέσεις:

$$B = \mu H \quad (5)$$

$$D = \varepsilon E \quad (6)$$

$$J = \sigma E \quad (7)$$

όπου:

$\mu$ : μαγνητική διαπερατότητα (permeability)

$\varepsilon$ : ηλεκτρική επιτρεπτότητα (permittivity)

$\sigma$ : ειδική αγωγιμότητα (conductivity)

Οι τιμές των  $\mu$ ,  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  για το κενό είναι:

$$\mu_0 = 1.257 \times 10^{-6} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\sigma_0 = 0$$

ενώ συνδέονται με την ταχύτητα του φωτός με τη σχέση:

$$c = (\varepsilon_0 \mu_0)^{-\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Από τις εξισώσεις Maxwell μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα [169]:

- Όταν υπάρχει χρονικά μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο, θα πρέπει να υπάρχει και χρονικά μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, και αντίστροφα.
- Ένα ηλεκτροστατικό πεδίο δεν προκαλεί μαγνητικό πεδίο και ένα μαγνητοστατικό πεδίο δεν προκαλεί ηλεκτρικό πεδίο.
- Οι γραμμές ηλεκτρικής ροής τερματίζονται στα φορτία.
- Οι γραμμές μαγνητικής ροής δεν τερματίζονται και τα σχετικά μαγνητικά πεδία είναι σωληνοειδή.

### 2.2.2 Νόμος διατήρησης φορτίου

Σύμφωνα με το νόμο διατήρησης φορτίου, το συνολικό φορτίο σε ένα απομονωμένο σύστημα παραμένει αμετάβλητο και περιγράφεται από την εξίσωση [170]:

$$\nabla \cdot J + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (9)$$

όπου:

$J$ : πυκνότητα ηλεκτρικού ρεύματος

$\rho$ : πυκνότητα ηλεκτρικού φορτίου

### 2.2.3 Εξίσωση Lorentz

Με βάση την εξίσωση Lorentz, σωματίδιο φορτίου  $q$  το οποίο κινείται με ταχύτητα  $v$  εντός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου  $(E, B)$  θα δεχτεί δύναμη  $F$  ως εξής [172]:

$$F = q(E + v \times B) \quad (10)$$

όπου:

$F$ : συνολική δύναμη που ασκείται σε φορτίο  $q$

$q$ : ηλεκτρικό φορτίο

$v$ : ταχύτητα φορτίου  $q$

## **2.3 Ηλεκτρική πόλωση και χαλάρωση**

### 2.3.1 Βασικές έννοιες

Η ηλεκτρική δύναμη που αποτελεί τη βάση όλων των διηλεκτρικών φαινομένων οφείλεται κυρίως στην έλξη και στην απώθηση ηλεκτρικών φορτίων, ενώ τείνει να μειώσει τη δυναμική ενέργεια του υπό έκθεση συστήματος στο ελάχιστο. Αυτό αποτελεί καθολικό νόμο της φύσης: οι φωτοτυπίες κολλάνε μεταξύ τους, η σκόνη μαζεύεται στις οθόνες των τηλεοράσεων και ανεπιθύμητα σωματίδια προσκολλώνται σε μονωτήρες εξωτερικών γραμμών μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας. Τέτοια φαινόμενα προκαλούνται από αυτή τη δύναμη [169].

Τα πιο σημαντικά ηλεκτρικά φορτία είναι τα ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια, τα οποία είναι τα βασικότερα στοιχειώδη σωματίδια οποιουδήποτε ατόμου οποιουδήποτε υλικού. Αποτελούν στοιχειώδη φορτία, είναι ίσα σε μέγεθος, αλλά αντίθετα σε πολικότητα φορτίου. Ένα ηλεκτρόνιο έχει αρνητικό φορτίο  $-q$  και ένα πρωτόνιο έχει θετικό φορτίο  $+q$ , όπου:  $q = 1.602 \times 10^{-19}$  C. Ως ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να θεωρηθεί μια περιοχή στην οποία ένα σωματίδιο με φορτίο  $q$  θα δεχόταν μια ηλεκτρική δύναμη  $F$ , ενώ η έντασή του  $E$  καθορίζεται από τα μεγέθη και τις θέσεις των υπολοίπων φορτίων, καθώς και από το περιβάλλον μέσο. Σε σημείο  $P$ , το οποίο βρίσκεται σε απόσταση  $r$  από σημειακό συνολικό φορτίο  $+Q$  στο κενό η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου προκύπτει από την σχέση [170, 173]:

$$E = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (11)$$

Σε ένα ουδέτερο άτομο ή μόριο, ή οποιοδήποτε ουδέτερο σωματίδιο, ο αριθμός των ηλεκτρονίων είναι ίσος με τον αριθμό των πρωτονίων. Όταν ένα τέτοιο ουδέτερο σύστημα χάνει ένα ηλεκτρόνιο, γίνεται θετικό ιόν (δηλαδή, το σύστημα έχει ένα πρωτόνιο που δεν εξουδετερώνεται από το ηλεκτρόνιο), ενώ όταν λαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο, γίνεται αρνητικό ιόν. Τα ελεύθερα ιόντα είναι ακριβώς όπως τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και κινούνται παρουσία ηλεκτρικού πεδίου.

Εάν τοποθετηθεί ένα ουδέτερο σωματίδιο με επιτρεπτότητα  $\epsilon_2$  σε ανομοιόμορφο πεδίο όπως αυτό που παράγεται από ένα σημειακό φορτίο  $+Q$ , το σωματίδιο θα πολωθεί, μετατοπίζοντας τα συμμετρικά σε φυσιολογικές συνθήκες νέφη ηλεκτρονίων των ατόμων ή προσανατολίζοντας τα υπάρχοντα μόνιμα δίπολα, εάν υπάρχουν, προς την κατεύθυνση του πεδίου. Αυτό το ουδέτερο

σωματίδιο, πολωμένο από το πεδίο, θα γίνει ένα μεγάλο δίπολο αποτελούμενο από δύο φορτία ίσα σε μέγεθος αλλά αντίθετα σε πολικότητα,  $+q_d$  και  $-q_d$ , μεταξύ των οποίων μεσολαβεί απόσταση  $\delta$ . Στο σημείο  $P'$ , όπου βρίσκεται αυτό το δίπολο, το φορτίο  $-q_d$  θα δεχτεί ελκτική δύναμη  $F_1$  που δίνεται από τον τύπο [170, 173]:

$$F_1 = -q_d \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (12)$$

ενώ το φορτίο  $+q_d$  θα δεχτεί απωστική δύναμη  $F_2$  που δίνεται από τον τύπο:

$$F_2 = +q_d \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 (r+\delta)^2} \quad (13)$$

Είναι προφανές ότι  $F_1 > F_2$  και κατά συνέπεια το σωματίδιο θα τείνει να μετακινηθεί από μια περιοχή ασθενούς πεδίου σε μια περιοχή ισχυρού πεδίου. Εκτός από αυτή τη δύναμη, υπάρχει μια άλλη δύναμη που προκύπτει από την απελευθέρωση της αποθηκευμένης δυναμικής ενέργειας του συστήματος: στην παρούσα περίπτωση, εξαιτίας της επιτρεπτότητας του σωματιδίου  $\epsilon_2 > \epsilon_0$ .

Στην περίπτωση σταθερού ομοιόμορφου ηλεκτρικού πεδίου  $E$  - το οποίο μπορεί να αναπτυχθεί ανάμεσα σε δύο παράλληλες μεταλλικές πλάκες συνδεδεμένες σε σταθερή πηγή συνεχούς τάσης - η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου είναι [170]:

$$E = \frac{q}{\epsilon A} = \frac{\sigma_s}{\epsilon} = \frac{D}{\epsilon} \quad (14)$$

όπου:

$\epsilon$ : επιτρεπτότητα του μέσου

$A$ : επιφάνεια της πλάκας

$\sigma_s$ : επιφανειακή πυκνότητα φορτίου

$D$ : πυκνότητα ηλεκτρικής ροής του μέσου

Εάν τοποθετηθεί ένα ηλεκτρόνιο ή ένα αρνητικό ιόν πολύ κοντά στην αρνητικά φορτισμένη πλάκα, αυτό θα επιταχυνθεί ανεμπόδιστα κατά την διεύθυνση του πεδίου, δεδομένου ότι το μέσο είναι κενό ( $\epsilon_0$ ). Όταν το μέσο είναι κάποιο στερεό - διηλεκτρικό υλικό ή ημιαγωγός - ο φορέας φορτίου κατά την κίνησή του προς τη θετική πλάκα θα συγκρουστεί με φωνόνια (πχ δονήσεις πλέγματος), δομικές και χημικές ατέλειες, καθώς και προσμίξεις, δεδομένου ότι σε ένα τέτοιο στερεό υφίστανται περίπου  $10^{22}$  έως  $10^{23}$  άτομα ή μόρια ανά  $\text{cm}^3$ , ενώ η κβαντική του κατάσταση θα ορίζεται από την απαγορευτική αρχή του Pauli. Με βάση την Εξίσωση 14 η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου θα είναι μειωμένη κατά:

$$\epsilon'_r = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} \quad (15)$$

Θεωρώντας ότι η δύναμη τριβής, που αντιτίθεται στη δύναμη που ασκεί το ηλεκτρικό πεδίο, είναι της μορφής:

$$m^* \frac{dv}{dt} = qE - m^* \frac{v}{\tau} \quad (16)$$

όπου:

$m^*$ : αποτελεσματική μάζα

$v$ : ταχύτητα μετατόπισης ηλεκτρονίου

$\tau$ : χρόνος μεταξύ συγκρούσεων

Η δύναμη τριβής έχει ως αποτέλεσμα την επιβράδυνση του ηλεκτρονίου, για το οποίο όταν αυτό κινείται σταθερά, ισχύει:  $dv/dt = 0$ . Κατά συνέπεια η Εξίσωση 16 γίνεται:

$$v = \frac{q\tau}{m^*} E = \mu E \quad (17)$$

όπου:

$\mu$ : κινητικότητα ηλεκτρονίου

Λόγω θερμικής ανάδευσης τα ηλεκτρόνια αναπτύσσουν σε ένα στερεό θερμική ταχύτητα  $v_{th}$  η οποία έχει τυχαία κατεύθυνση και κατά συνέπεια δεν βελτιώνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα, σε αντίθεση με την συνεισφορά της ταχύτητας μετατόπισης. Ως ηλεκτρική αγωγιμότητα ορίζεται η πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος  $J$  ανά μονάδα έντασης ηλεκτρικού πεδίου και συνεπώς η αγωγιμότητα δίνεται από τον τύπο [170, 174]:

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{qnv}{E} = q\mu n \quad (18)$$

όπου:

$n$ : η συγκέντρωση ηλεκτρονίων

Τόσο η ταχύτητα μετατόπισης, όσο και η θερμική ταχύτητα εξαρτώνται από την θερμοκρασία, ενώ η θερμική συνήθως είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα μετατόπισης. Γενικά, η πιθανότητα σύγκρουσης ηλεκτρονίων με φωνόνια αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ η πιθανότητα σύγκρουσης ηλεκτρονίων με ατέλειες μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το ότι η κινητικότητα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας οφείλεται κυρίως στη συνεπακόλουθη μείωση του χρόνου  $\tau$ .

Τα ιόντα, παρότι μεγαλύτερα από τα ηλεκτρόνια σε μέγεθος, μπορούν να μετακινούνται στα στερεά μεταπηδώντας από την μία ενδοπλεγματική θέση στην άλλη. Τα μεγάλα ιόντα μεταπηδούν από το ένα πλέγμα στο άλλο, αφού προηγουμένως υπάρξει ελεύθερη θέση, ενώ η μετακίνησή τους απαιτεί ενέργεια της τάξης αρκετών eV. Επίσης η μετακίνησή τους συνήθως δεν είναι εφικτή σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος.

### 2.3.1.1 Ηλεκτρομηχανικά φαινόμενα

Σε σύστημα εντός ηλεκτρικού πεδίου, υπάρχει πάντα μια δύναμη που τείνει να μειώσει την αποθηκευμένη δυναμική ενέργεια του συστήματος. Για έναν απλό πυκνωτή μια τέτοια δύναμη τείνει να αυξήσει την χωρητικότητα προκειμένου να μειώσει το δυναμικό  $V$  μεταξύ των δύο φορτισμένων πλακών, έτσι ώστε να μειωθεί η δυναμική ενέργεια, καθώς η μείωσή του θα είχε ως αποτέλεσμα μείωση της δυναμικής ενέργειας, η οποία ισούται με:

$$E = \frac{1}{2} QV = \frac{1}{2} CV^2 \quad (19)$$



Εάν το μέσο εντός του πυκνωτή είναι αέρας, η δύναμη αυτή θα τείνει να έλκει οποιαδήποτε ουσία με επιτρεπτότητα μεγαλύτερη από  $\epsilon_0$ , ώστε αυτή να υποκαταστήσει τον υφιστάμενο αέρα. Έτσι, εάν τα αρχικά φορτία στο σύστημα είναι σταθερά, τότε κάθε μηχανικό έργο που επιφέρει μείωση της δυναμικής ενέργειας του συστήματος θα πρέπει να παράγεται εις βάρος της αποθηκευμένης ενέργειας στο σύστημα. Για ισοτροπικό και γραμμικό διηλεκτρικό σύστημα, όπου μπορούν να αγνοηθούν οι απώλειες θερμότητας και άλλα φαινόμενα (πχ θερμική ανάδευση, βαρύτητα), η μεταβολή της αποθηκευμένης ενέργειας στο σύστημα λόγω της εισαγωγής διηλεκτρικού μέσου όγκου  $V_2$  και επιτρεπτότητας  $\epsilon_2$  σε υφιστάμενο μέσο όγκου  $V_1$  και επιτρεπτότητας  $\epsilon_1$  θα δίνεται από τη σχέση [169]:

$$\Delta U = \frac{1}{2} \int (\epsilon'_2 - \epsilon'_1) E_1 E_2 dV \quad (20)$$

όπου:

$E_1, E_2$ : ένταση ηλεκτρικών πεδίων στην περιοχή διηλεκτρικών μέσων επιτρεπτότητας  $\epsilon_1, \epsilon_2$   
αντίστοιχα

Στο σημείο αυτό είναι απαραίτητο να διερευνηθεί η κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου έντασης  $E_1$  εντός και εκτός διηλεκτρικού μέσου  $\epsilon'_2$  που εισέρχεται σε μέσο  $\epsilon'_1$ , καθώς το πεδίο  $E_2$  εξαρτάται από το γεωμετρικό σχήμα του μέσου.

Περίπτωση 1<sup>η</sup>: Μέσα επιτρεπτότητας  $\epsilon'_1, \epsilon'_2$  με επίπεδο διαχωριστικό όριο

α) πεδία παράλληλα (tangential) με το διαχωριστικό όριο και μεταξύ τους:

$$E_{2t} = E_{1t} \quad (21)$$

β) πεδία εγκάρσια (normal) στο διαχωριστικό όριο:

$$E_{2n} = \frac{\epsilon'_1}{\epsilon'_2} E_{1n} \quad (22)$$

γ) πεδία υπό γωνία  $\theta_1$  ( $E_1$ ) και  $\theta_2$  ( $E_2$ ) με το διαχωριστικό όριο:

$$E_{1t} = E_1 \sin \theta_1, E_{1n} = E_1 \cos \theta_1 \quad (23)$$

$$E_{2t} = E_2 \sin \theta_2, E_{2n} = E_2 \cos \theta_2 \quad (24)$$

και με βάση τις Εξισώσεις 21 και 22 προκύπτει (νόμος διάθλασης):

$$\frac{\tan \theta_1}{\tan \theta_2} = \frac{\epsilon'_1}{\epsilon'_2} \quad (25)$$

Περίπτωση 2<sup>η</sup>: Διηλεκτρική σφαίρα ακτίνας  $a$

$$E_2 = \frac{3\epsilon'_1}{2\epsilon'_1 + \epsilon'_2} E_1 \quad (26)$$

Περίπτωση 3<sup>η</sup>: Διηλεκτρικό ελλειψοειδές (κύριος άξονας  $c$  μεγαλύτερος αξόνων  $a, b$  όπου:  $a = b$ )

α) Πεδίο παράλληλο με τον κύριο άξονα  $c$  του ελλειψοειδούς

Το πεδίο στο εσωτερικό του ελλειψοειδούς θα ισούται με:

$$E_2 = \frac{\epsilon'_1}{\epsilon'_1 - (\epsilon'_1 - \epsilon'_2) G_p} E_1 \quad (27)$$

όπου:

$$G_p = \frac{a^2 c}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+c^2)^{\frac{3}{2}}(s+a^2)} \quad (28)$$

με:

$$G_p < \frac{1}{3} \text{ και } E_2 < E_1 (\varepsilon'_2 > \varepsilon'_1)$$

β) Πεδίο εγκάρσιο στον κύριο άξονα  $c$  του ελλειψοειδούς

$$E_2 = \frac{\varepsilon'_1}{\varepsilon'_1 - (\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2)G_v} E_1 \quad (29)$$

όπου:

$$G_v = \frac{ac^2}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+a^2)^{\frac{3}{2}}(s+c^2)} \quad (30)$$

με:

$$G_v > \frac{1}{3}$$

$$E_2 < E_1 (\varepsilon_2 > \varepsilon_1)$$

#### 2.3.1.1.1 Δύναμη που ασκείται στο διαχωριστικό όριο μεταξύ δύο διηλεκτρικών

Με βάση την Εξίσωση 20 η δύναμη που ασκείται στο όριο των δύο υλικών τείνει να επεκτείνει το διηλεκτρικό μέσο 2 προς το μέσο 1. Ως εκ τούτου, η μείωση της δυναμικής ενέργειας είναι [169]:

$$dU_t = \frac{1}{2} (\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1) E_{1t}^2 dV \quad (31)$$

όπου:

$dV$ : επεκτεινόμενος όγκος του μέσου 2 προς το μέσο 1 λόγω της εφαπτομενικής συνιστώσας του πεδίου

Η δύναμη που ασκείται στο διαχωριστικό όριο είναι:

$$dF_t = \nabla(dU_t) = \frac{1}{2} (\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1) \nabla E_{1t}^2 dV \quad (32)$$

δεδομένου ότι:

$$\frac{dF_t}{dV} = \nabla p_t \quad (33)$$

όπου:

$p_t$ : μηχανική καταπόνηση (δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας)

Κατά συνέπεια η εφαπτομενική μηχανική καταπόνηση θα είναι:

$$p_t = \frac{1}{2} (\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1) E_{1t}^2 \quad (34)$$

και η εγκάρσια μηχανική καταπόνηση θα είναι:

$$p_n = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon'_1 (\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1)}{\varepsilon_2} E_{1n}^2 \quad (35)$$

Η δύναμη που ασκείται μπορεί να οδηγήσει στα παρακάτω φαινόμενα:

- i. Εάν το μέσο 1 είναι αέρας με  $\epsilon'_1 = \epsilon_0$ , και το μέσο 2 είναι ένα διηλεκτρικό στερεό ή υγρό με  $\epsilon'_2 > \epsilon'_1$ , θα αναπτύσσεται μια δύναμη έλξης για να ωθήσει το μέσο 2 στον χώρο του αέρα. Δεδομένου ότι η δύναμη είναι ανάλογη του  $E^2$ , μπορεί να προκύψει μεγάλη μηχανική καταπόνηση στο διηλεκτρικό, ιδίως εάν το σύστημα υποβληθεί σε υψηλές τάσεις (πχ λόγω μεταβατικών φαινομένων).
- ii. Εάν το μέσο 1 είναι ρευστό διηλεκτρικό, όπως λάδι μετασχηματιστή ή υδρογονανθρακικά υγρά με  $\epsilon'_1 > \epsilon_0$  και το μέσο 2 είναι σωματίδιο με  $\epsilon'_2 < \epsilon'_1$ , τότε σε ανομοιόμορφο ηλεκτρικό πεδίο το σωματίδιο μπορεί να εξωθηθεί από την περιοχή ισχυρού πεδίου, επειδή η δύναμη που δίνεται από τις Εξισώσεις 34 και 35 υπερσχύει σε σχέση με την αντίθετη δύναμη που δίνεται από την διαφορά  $\Delta F = |F_2 - F_1|$  των Εξισώσεων 12 και 13. Έτσι, από την περιοχή ισχυρού πεδίου του μονωτικού λαδιού ενός μετασχηματιστή ισχύος κοντά στις περιελίξεις υψηλής τάσης, αναμένεται να εξωθηθούν τυχόν φυσαλίδες αερίων, σωματίδια στα οποία  $\epsilon'_2 > \epsilon'_1$ , καθώς και αγωγίμα σωματίδια (ιδίως αυτά που προσκολλώνται στην υγρασία), με αποτέλεσμα την μείωση της αποτελεσματικότητας του λαδιού ως μονωτικό υλικό.

#### 2.3.1.1.2 Δύναμη που ασκείται στις επιφάνειες των αγωγών

Η ελκτική δύναμη μεταξύ δύο παράλληλων μεταλλικών πλακών με αντίθετα ηλεκτρικά φορτία, σε επαφή με διηλεκτρικό υλικό επιτρεπτότητας  $\epsilon'$  θα επιφέρει παραμόρφωση εντός του όγκου του διηλεκτρικού υλικού προκειμένου να μειωθεί η αποθηκευμένη ενέργεια του συστήματος. Η μείωση της αποθηκευμένης ενέργειας που προκύπτει από τη μείωση του όγκου του υλικού κατά στοιχειώδη ποσότητα  $dV$  μπορεί να γραφεί:

$$dU = \frac{1}{2} \epsilon' E^2 dV \quad (36)$$

όπου:

$E$ : η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου ανάμεσα στις παράλληλες πλάκες

Ακολούθως, η πίεση που ασκείται θα είναι:

$$P_c = \frac{1}{2} \epsilon' E^2 \quad (37)$$

Ως αποτέλεσμα θα επέλθει συμπίεση του διηλεκτρικού υλικού με άμεση επίπτωση στην αντοχή διάσπασης των πολυμερών, όπως έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία [175, 176]. Για παράδειγμα, ένα διηλεκτρικό υλικό, όπως ένα μονωτικό πολυμερές με σχετική επιτρεπτότητα 4, όταν εκτίθεται σε πεδίο  $2 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$ , μπορεί να συμπιεστεί με πίεση περίπου  $273 \text{ Newton} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Αυτή η πίεση, η οποία αυξάνεται αναλογικά με την επιτρεπτότητα και το τετράγωνο του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, μπορεί να είναι επαρκής, ειδικά υπό παροδικές συνθήκες υπέρτασης, ώστε να προκαλέσει μείωση του πάχους ή θραύση της μόνωσης, και ενδεχομένως διηλεκτρική διάσπαση.

### 2.3.1.1.3 Δύναμη που προκαλεί επιμήκυνση σε φυσαλίδες / σφαιρίδια εντός διηλεκτρικού υγρού

Μια μικρή φυσαλίδα αέριας φάσης ή φάσης ατμού, ή ένα σφαιρίδιο υγρής φάσης και επιτρεπτότητας  $\epsilon'_2$  σε ένα διηλεκτρικό ρευστό επιτρεπτότητας  $\epsilon'_1$  θα παίρνει πάντα σφαιρικό σχήμα λόγω επιφανειακής τάσης. Λόγω της παρουσίας ηλεκτρικού πεδίου  $E_I$  στο διηλεκτρικό ρευστό, η ένταση του πεδίου εντός τέτοιας σφαιρικής φυσαλίδας (ή σφαιριδίου) δίνεται από την Εξίσωση 26 και εάν αντικατασταθεί στην Εξίσωση 20, θα δώσει τη μεταβολή της αποθηκευμένης ενέργειας στο διηλεκτρικό ρευστό εξαιτίας της εισαγωγής της φυσαλίδας (ή του σφαιριδίου), η οποία είναι:

$$\Delta U_s = \frac{1}{2} \left[ \frac{3\epsilon'_1(\epsilon'_2 - \epsilon'_1)}{2\epsilon'_1 + \epsilon'_2} \right] E_1^2 \left( \frac{4}{3} \pi \rho r^3 \right) \quad (38)$$

όπου:

$r$ : ακτίνα της σφαιρικής φυσαλίδας (ή σφαιριδίου)

$E_I$ : ένταση πεδίου στην περιοχή του ρευστού που καταλαμβάνει η φυσαλίδα (ή το σφαιρίδιο)

Επίσης, παρότι αναμένεται ότι το σφαιρικό σχήμα θα υποστεί παραμορφώσεις και θα μεταβληθεί σε σφαιροειδές, για την απλότητα των υπολογισμών θα θεωρηθεί ότι διατηρείται αμετάβλητο. Ακολουθώντας, και δεδομένου ότι η ένταση του πεδίου μέσα στη σφαιρική δομή δίνεται από την Εξίσωση 27, εάν αυτή αντικατασταθεί στην Εξίσωση 20, θα προκύψει η μεταβολή της αποθηκευμένης ενέργειας στο διηλεκτρικό υγρό λόγω της παρουσίας σφαιροειδούς φυσαλίδας (ή σφαιριδίου υγρής φάσης), η οποία είναι:

$$\Delta U_e = \frac{1}{2} \left[ \frac{\epsilon'_1(\epsilon'_2 - \epsilon'_1)}{\epsilon'_1 - (\epsilon'_1 - \epsilon'_2)G} \right] E_1^2 \left( \frac{4}{3} \pi \rho r^3 \right) \quad (39)$$

και κατά συνέπεια το έργο που παράγεται σε βάρος της αποθηκευμένης ενέργειας για την παραμόρφωση της φυσαλίδας θα είναι:

$$\Delta U = \Delta U_e - \Delta U_s \quad (40)$$

Το φαινόμενο της επιμήκυνσης προβλέφθηκε αρχικά με βάση μια απλή ανάλυση από τον Kao [177, 178], ενώ αργότερα επαληθεύτηκε πειραματικά από τον ίδιο [179] και αναλύθηκε εκτεταμένα από τους Garton και Krasucki [180]. Η ηλεκτρική διάσπαση των διηλεκτρικών υγρών έχει λοιπόν αποδοθεί στον σχηματισμό και την επακόλουθη επιμήκυνση φυσαλίδων ατμών στα υγρά.

### 2.3.1.1.4 Διηλεκτροφορητική δύναμη

Σε αντίθεση με την ηλεκτροφόρηση, στην οποία η κίνηση των σωματιδίων εξαρτάται από το φορτίο των σωματιδίων, η διηλεκτροφόρηση (DiElectroPhoresis / DEP) αφορά στην κίνηση ουδέτερων σωματιδίων εντός ανομοιόμορφου ηλεκτρικού πεδίου. Η διηλεκτροφορητική δύναμη τείνει να έλκει από την περιοχή ασθενούς πεδίου προς την περιοχή ισχυρού πεδίου [181] μόνο τα σωματίδια των οποίων οι επιτρεπτότητες είναι μεγαλύτερες από αυτή του διηλεκτρικού μέσου, καθώς και να εξωθεί εκείνα με χαμηλότερη επιτρεπτότητα από την περιοχή ισχυρού πεδίου προς την περιοχή ασθενούς πεδίου. Θεωρώντας ότι τα σωματίδια έχουν σφαιρικό σχήμα, η μεταβολή στην αποθηκευμένη ενέργεια

λόγω της παρουσίας σφαιρικού σωματιδίου ακτίνας  $a$  και επιτρεπτότητας  $\epsilon'_2$  σε διηλεκτρικό μέσο επιτρεπτότητας  $\epsilon'_1$  εντός πεδίου  $E_I$  μπορεί να προκύψει από την Εξίσωση 38 και η διηλεκτροφορητική δύναμη είναι [182]:

$$F_d = \nabla(\Delta U_d) = \frac{1}{2} \left[ \frac{3\epsilon'_1(\epsilon'_2 - \epsilon'_1)}{2\epsilon'_1 + \epsilon'_2} \right] \nabla E_1^2 \left( \frac{4}{3} \pi a^3 \right) \quad (41)$$

Σε ανομοιογενές ηλεκτρικό πεδίο, όπως αυτό που δημιουργείται από σημειακό σφαιρικό φορτίο  $Q$ , η διηλεκτροφορητική δύναμη θα ισούται με:

$$F_d = \frac{1}{2} \left[ \frac{3\epsilon'_1(\epsilon'_2 - \epsilon'_1)}{2\epsilon'_1 + \epsilon'_2} \right] \left( \frac{4}{3} \pi a^3 \right) \left[ \frac{Q^2}{4\pi^2 \epsilon'^2 r^5} \right] \quad (42)$$

Η δύναμη αυτή εξαρτάται από την απόσταση  $r$  από το σημειακό φορτίο  $Q$  στην οποία αντιτίθεται οπισθέλκουσα δύναμη λόγω του ιξώδους του μέσου, η οποία σύμφωνα με το νόμο του Stokes είναι [181]:

$$F_d = 6\pi\eta a v \quad (43)$$

όπου:

$\eta$ : δυναμικό ιξώδες του μέσου

$a$ : ακτίνα σφαιρικού σωματιδίου

$v$ : ταχύτητα του σωματιδίου

Το διηλεκτροφορητικό φαινόμενο μπορεί να αξιοποιηθεί για την άντληση μη αγωγίμων υγρών, τον διαχωρισμό των συστατικών σε εναίωρηση εντός διηλεκτρικού ρευστού (πχ καθίζηση), καθώς και την ανάμιξή τους.

### 2.3.1.1.5 Δύναμη ηλεκτροσυστολής

Ως ηλεκτροσυστολή (electrostriction) ορίζεται η ελαστική παραμόρφωση ενός διηλεκτρικού υλικού λόγω της δύναμης που ασκείται από ένα ηλεκτρικό πεδίο [164]. Ένα διηλεκτρικό υλικό μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από διηλεκτρικά σωματίδια (άτομα ή μόρια) ομοιόμορφα κατανεμημένα σε ένα κενό χώρο. Το τοπικό πεδίο που δρα σε κάθε σωματίδιο είναι ισχυρότερο από το φαινόμενο ή το μετρούμενο πεδίο και μάλιστα κατά μέγεθος που ισοδυναμεί με την ένταση του πεδίου λόγω των γύρω πολωμένων σωματιδίων. Αυτό το τοπικό πεδίο είναι:

$$E_{loc} = \frac{\epsilon' + 2\epsilon_0}{3\epsilon_0} E \quad (44)$$

όπου:

$\epsilon'$ : επιτρεπτότητα μέσου

$\epsilon_0$ : επιτρεπτότητα κενού

Η πόλωση περιλαμβάνει τη μετατόπιση των ηλεκτρικών φορτίων, μετατρέποντας την αρχικά συμμετρική κατανομή φορτίου σε μη συμμετρική. Αυτό σημαίνει ότι η πόλωση τείνει να επιμηκύνει τα σωματίδια προς την κατεύθυνση του πεδίου, δηλ. να προκαλέσει τη διαστολή του υλικού σε

κατεύθυνση παράλληλη προς το πεδίο και την συστολή του σε κατεύθυνση κάθετη προς το πεδίο. Η διαδικασία αυτή συνοδεύεται από μια ελαφρά μείωση του όγκου του υλικού και κατά συνέπεια, από μια ελαφρά αύξηση στην πυκνότητά του. Έτσι, με βάση την Εξίσωση 20, η μείωση της αποθηκευμένης ενέργειας λόγω της μείωσης του όγκου του υλικού κατά  $dV$  θα είναι [169]:

$$d(\Delta U)_v = \frac{1}{2} \left[ \frac{(\varepsilon' - \varepsilon_0)(\varepsilon' + 2\varepsilon_0)}{3\varepsilon_0} \right] E^2 dV \quad (45)$$

και η υδροστατική πίεση προς το υλικό:

$$P_v = \frac{d(\Delta U)_v}{dV} = \frac{(\varepsilon' - \varepsilon_0)(\varepsilon' + 2\varepsilon_0)}{6\varepsilon_0} E^2 \quad (46)$$

Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα περισσότερα στερεά είναι ασυμπίεστα επειδή τα σωματίδια (άτομα ή μόρια) είναι άκαμπτα συνδεδεμένα μεταξύ τους. Για ελαφρώς συμπίεσιμα υλικά, όπως ορισμένα υγρά πολυμερή ή κεραμικά, το φαινόμενο της ηλεκτροσυστολής μπορεί να είναι ανιχνεύσιμο, ενώ επίσης η υδροστατική πίεση μπορεί να γίνει σημαντική για υλικά με υψηλές διηλεκτρικές σταθερές.

### 2.3.1.2 Ροπή προσανατολισμού στερεού σώματος

Εάν ένα σώμα δεν είναι συμμετρικό ως προς το κέντρο του, θα αναπτυχθεί ροπή, η οποία θα τείνει να το προσανατολίσει με τέτοιο τρόπο, ώστε η αποθηκευμένη ενέργεια στο ηλεκτρικό πεδίο να γίνει ελάχιστη. Προσεγγιστικά θεωρείται ωοειδές σχήμα (σφαιροειδές), όπου οι κύριοι άξονές του, που ακολουθούν τη σχέση:  $c > a = b$  και σχηματίζουν ένα ορθογώνιο πλαίσιο συντεταγμένων  $x$  (κύριος άξονας  $2c$ ),  $y$  και  $z$  (δευτερεύοντες άξονες  $2a$  και  $2b$  αντίστοιχα). Όταν ένας εκ των δευτερευόντων αξόνων είναι αρχικά προσανατολισμένος στην κατεύθυνση του πεδίου και ακολουθώς προσανατολιστεί ο κύριος άξονάς του με γωνιακή μετατόπιση  $\theta$ , η μείωση της αποθηκευμένης ενέργειας με βάση τις Εξισώσεις 20 και 27 θα είναι [177]:

$$\Delta U_T = \frac{2\pi c a^2 \varepsilon_1' (\varepsilon_2' - \varepsilon_1')^2 (G_y - G_x) \sin^2 \theta}{3[\varepsilon_1' - (\varepsilon_1' - \varepsilon_2') G_x][\varepsilon_1' - (\varepsilon_1' - \varepsilon_2') G_y]} E_1^2 \quad (47)$$

Ακολούθως η εφαρμοζόμενη ροπή θα είναι:

$$T = \frac{d(\Delta U_T)}{d\theta} = \frac{2\pi c a^2 \varepsilon_1' (\varepsilon_2' - \varepsilon_1')^2 (G_y - G_x) \sin 2\theta}{3[\varepsilon_1' - (\varepsilon_1' - \varepsilon_2') G_x][\varepsilon_1' - (\varepsilon_1' - \varepsilon_2') G_y]} E_1^2 \quad (48)$$

όπου:

$$G_x = \frac{c a^2}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+c^2)^{\frac{3}{2}}(s+a^2)} \quad (49)$$

$$G_y = \frac{c a^2}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+c^2)^{\frac{1}{2}}(s+a^2)^2} \quad (50)$$

και:

$E_1$ : ένταση πεδίου στην περιοχή του διηλεκτρικού μέσου όπου τοποθετείται στη συνέχεια το στερεό σώμα

$\epsilon_1'$ : επιτρεπτότητα διηλεκτρικού μέσου

$\epsilon_2'$ : επιτρεπτότητα σώματος

Η ροπή τείνει να προσανατολίζει τον κύριο άξονα του σώματος προς την κατεύθυνση του πεδίου και είναι ανεξάρτητη από τα σχετικά μεγέθη των επιτρεπτοτήτων  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ , ενώ αντιθέτως εξαρτάται από το μέγεθος και τη θέση του σώματος. Είναι μηδέν όταν ο κύριος άξονας του σώματος είναι κάθετος στο πεδίο και είναι μέγιστη όταν βρίσκεται σε γωνία  $45^\circ$  ως προς το πεδίο. Η ροπή που ασκείται στα στερεά σωματίδια μπορεί να επιτείνει την επίδραση των προσμίξεων στη διηλεκτρική διάσπαση των υγρών, αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσο προσδιορισμού της επιτρεπτότητας ενός δείγματος γνωστού σχήματος.

### 2.3.1.3 Ηλεκτροστατική επαγωγή

Εάν κοντά σε έναν θετικά φορτισμένο μονωτή A τοποθετηθεί αφόρτιστος αγωγός B, το ηλεκτροστατικό πεδίο που παράγεται από τον A θα μετατοπίσει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του B προς την επιφάνεια κοντά στον A. Ως αποτέλεσμα θα σχηματιστεί αρνητικό φορτίο στη μία πλευρά και θετικό φορτίο στην αντίθετη, όπου θα υπάρχει έλλειμμα ηλεκτρονίων. Το φαινόμενο αυτό καλείται ηλεκτροστατική επαγωγή (electrostatic induction) [183]. Το συνολικό ηλεκτρικό πεδίο μέσα στον αγωγό B είναι μηδέν, επειδή εξισορροπούνται τα επιμέρους δύο πεδία: το αρχικό πεδίο προερχόμενο από τον A και το αντίθετο πεδίο που παράγεται από τα επαγόμενα αρνητικά και θετικά φορτία στον B. Εάν ο αγωγός B γειωθεί, θα επέλθει ροή ηλεκτρονίων προς τον B για να καλυφθεί το έλλειμμα ηλεκτρονίων στην πλευρά του θετικού φορτίου. Έτσι, το αρνητικό φορτίο στην πλευρά που βρίσκεται κοντά στον A ονομάζεται δεσμευμένο επαγόμενο φορτίο, ενώ το θετικό φορτίο στην αντίθετη πλευρά ονομάζεται ελεύθερο επαγόμενο φορτίο. Όταν το ελεύθερο επαγόμενο φορτίο εξαφανιστεί, τόσο το μέγεθος όσο και η κατανομή του αρνητικού δεσμευμένου φορτίου θα αλλάξουν με τέτοιο τρόπο ώστε το ηλεκτρικό πεδίο μέσα στον B να παραμείνει μηδέν. Επίσης, εάν αφαιρεθεί η γείωση και ο αγωγός B αφαιρεθεί από το πεδίο που παράγεται από τον A, τότε ο B θα γίνει ένας απομονωμένος αρνητικά φορτισμένος αγωγός και το δεσμευμένο επαγόμενο φορτίο απελευθερώνεται για να ανακατανομηθεί στην επιφάνεια, με τέτοιο τρόπο ώστε το ηλεκτρικό πεδίο μέσα στον B να είναι μηδέν και η ηλεκτρική ροή έξω από τον B να είναι κάθετη στην επιφάνειά του, επειδή τυχόν εφαπτομενικές συνιστώσες του ηλεκτρικού πεδίου θα προκαλούσαν την κίνηση των επιφανειακών φορτίων. Η κατανομή φορτίου εξαρτάται αποκλειστικά από το γεωμετρικό σχήμα του αγωγού B.

Επίσης, οποιαδήποτε αλλαγή στην κατανομή φορτίου στον αγωγό B δεν επηρεάζει την κατανομή φορτίου στον φορτισμένο μονωτή A, επειδή τα φορτία αυτά δεν μπορούν να κινηθούν ελεύθερα. Ωστόσο, εάν ο φορτισμένος μονωτής A αντικατασταθεί με φορτισμένο αγωγό A', τότε το επαγόμενο φορτίο στον αγωγό B θα προκαλέσει αλλαγή στην κατανομή φορτίου στον φορτισμένο αγωγό A', ώστε το ηλεκτρικό πεδίο τόσο στον A' όσο και στον B να είναι μηδέν.

Στα αγώγιμα υλικά, το φαινόμενο της ηλεκτροστατικής επαγωγής έχει πολύ ισχυρή επίδραση. Όμως, σε άλλα υλικά, όπως οι ημιαγωγοί και τα διηλεκτρικά, ο αριθμός των κινητών φορέων φορτίου είναι πολύ μικρότερος από τον αριθμό των ατόμων. Έτσι, παρότι η έκθεσή τους σε ηλεκτρικό πεδίο θα προκαλούσε την μετατόπιση των κινητών φορέων φορτίου - με τρόπο παρόμοιο με την ηλεκτροστατική επαγωγή - προκαλώντας πόλωση φορτίου χώρου (space charge polarization), η επίδρασή της θα ήταν ασήμαντη, επειδή περιλαμβάνει πολύ μικρό αριθμό κινητών φορέων φορτίου, σε σύγκριση με την ηλεκτρική πόλωση, που περιλαμβάνει όλα τα άτομα.

Εάν ο αφόρτιστος αγωγός B, αντικατασταθεί από απομονωμένο αφόρτιστο μονωτή D του ίδιου σχήματος, το πεδίο που παράγεται από τον φορτισμένο μονωτή A δεν θα προκαλέσει την ανάπτυξη φορτίων στον D, επειδή δεν υπάρχουν ελεύθεροι κινητοί φορείς φορτίου στον μονωτή D. Αντίθετα, το πεδίο θα πολώσει το υλικό μετατοπίζοντας ελαφρά την συμμετρική κατανομή των νεφών ηλεκτρονίων των ατόμων του και προσανατολίζοντας τα διπολικά μόρια προς την κατεύθυνση του πεδίου για να σχηματιστούν μεγαλύτερα δίπολα. Εάν ο μονωτής D αφαιρεθεί, αφού έχει πολωθεί πλήρως, ο πολωμένος μονωτής D θα υποστεί χαλάρωση και σταδιακά θα αποπολωθεί, λόγω θερμικής ανάδευσης.

### 2.3.2 Ηλεκτρική πόλωση και χαλάρωση σε στατικά ηλεκτρικά πεδία

Η ηλεκτρική πόλωση είναι το φαινόμενο της σχετικής μετατόπισης αρνητικών και θετικών φορτίων ατόμων ή μορίων, του προσανατολισμού των υπαρχόντων διπόλων προς την κατεύθυνση του πεδίου ή του διαχωρισμού κινητών φορέων φορτίου στις διεπαφές προσμίξεων και στα όρια λοιπών ατελειών, λόγω επίδρασης εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η επίδραση αυτή μπορεί επίσης να περιγραφεί ως ανακατανομή φορτίου σε ένα υλικό, η οποία μαζί με τις όποιες απώλειες απαιτούν δαπάνη ενέργειας. Είναι λοιπόν προφανές ότι ολόκληρη η διαδικασία πόλωσης λαμβάνει χώρα σε βάρος της δυναμικής ενέργειας που απελευθερώνεται, επειδή σε ένα σύστημα εντός ηλεκτρικού πεδίου στο οποίο αναπτύσσονται φαινόμενα πόλωσης, η συνολική δυναμική ενέργεια μειώνεται.

Με βάση το νόμο του Gauss, η ηλεκτρική ροή προς τον εξωτερικό χώρο κλειστής επιφάνειας είναι ανάλογη με το συνολικό περικλειόμενο φορτίο. Έτσι, σε ένα απλό σύστημα που αποτελείται από δύο όμοιες μεταλλικές πλάκες επιφάνειας  $A$  παράλληλες μεταξύ τους σε απόσταση  $d$  - η οποία είναι πολύ μικρότερη από τη γραμμική διάσταση των πλακών, ώστε η ανομοιογένεια του πεδίου στα άκρα των πλακών να μπορεί να αγνοηθεί) - εισάγεται θετικό φορτίο  $+Q$  στην επάνω πλάκα και αρνητικό φορτίο  $-Q$  ίδιου μεγέθους στην κάτω πλάκα. Αυτό μπορεί να γίνει με τη σύνδεση πηγής σταθερής συνεχούς τάσης στις πλάκες και τη συνεπακόλουθη φόρτιση του συστήματος ως πυκνωτή, έως ότου το συσσωρευμένο φορτίο αποκτήσει την επιθυμητή τιμή  $Q$ . Κατά συνέπεια θα αναπτυχθεί διαφορά δυναμικού  $V$  μεταξύ των πλακών που είναι ανάλογη του  $Q$ . Επειδή:

$$Q = CV = C(Ed) = \sigma_s A \quad (51)$$

όπου:

$\sigma_s$ : επιφανειακή πυκνότητα φορτίου



και επειδή:

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\sigma_s A}{Ed} = \varepsilon \frac{A}{d} \quad (52)$$

έπεται ότι:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_s}{E} \quad (53)$$

όπου:

$\varepsilon$ : επιτρεπτότητα μέσου ανάμεσα στις πλάκες

### 2.3.2.1 Επιτρεπτότητα κενού

Ως χώρος κενού, ή ελεύθερος χώρος ορίζεται εκείνος ο χώρος από τον οποίο απουσιάζουν ανιχνεύσιμα σωματίδια. Τέτοιος χώρος δεν έχει υπάρξει στη γη, ενώ ενδεικτικά, στον θάλαμο κενού ενός σύγχρονου συστήματος εξαιρετικά υψηλού κενού της τάξης  $10^{-14}$  torr εξακολουθούν να υπάρχουν περίπου 300 σωματίδια ανά  $\text{cm}^3$ . Θεωρώντας κενό τον χώρο ανάμεσα στις πλάκες πυκνωτή, η πυκνότητα φορτίου  $\sigma_{s0}$  στις πλάκες με βάση τον νόμο του Gauss θα είναι [170]:

$$\sigma_{s0} = D_0 = \varepsilon_0 E_0 \quad (54)$$

όπου:

$E_0$ : ένταση ηλεκτρικού πεδίου στο κενό

και επομένως η επιτρεπτότητα του κενού, η οποία πρακτικά σε συνθήκες περιβάλλοντος δεν διαφέρει από αυτή του αέρα, θα δίνεται:

$$\varepsilon_0 = \frac{\sigma_{s0}}{E_0} \quad (55)$$

### 2.3.2.2 Επιτρεπτότητα αγώγιμων υλικών

Ένα αγώγιμο υλικό, ή ένας αγωγός, είναι το υλικό που περιέχει πολλούς ελεύθερους κινητούς φορείς φορτίων. Για παράδειγμα, σε ένα κομμάτι χαλκού ή νατρίου, κάθε άτομο συνεισφέρει ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο, καθιστώντας τον συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων ίσο με τον συνολικό αριθμό των ατόμων. Αυτά τα ηλεκτρόνια κινούνται ελεύθερα και τυχαία, και κατανέμονται με στατιστική ομοιομορφία στο στρώμα κανονικά διευθετημένων θετικών ιόντων. Εάν ένα τέτοιο κομμάτι μετάλλου με πάχος  $d - 2s$  εισαχθεί στον χώρο μεταξύ δύο φορτισμένων πλακών, όπου  $s$  το κενό ανάμεσα στις πλάκες και τον μεταλλικό αγωγό, τότε το φορτίο στις πλάκες θα προκαλούσε την μετακίνηση των ηλεκτρονίων στον αγωγό προς την επιφάνειά του που βρίσκεται κοντά στη θετικά φορτισμένη πλάκα, χωρίς όμως να μπορούν να διαφύγουν από αυτή, με αποτέλεσμα μια ανομοιόμορφη κατανομή των συνολικών φορτίων. Τα φορτία  $Q$  στην πλάκα A επάγουν κατά συνέπεια στην επιφάνεια του μετάλλου κοντά στην πλάκα A αρνητικά φορτία ίσα σε μέγεθος και αντίθετα σε πολικότητα, ενώ ταυτόχρονα, θετικά φορτία αναπτύσσονται στην άλλη επιφάνεια του μετάλλου τα οποία επάγουν  $-Q$  φορτία στην πλάκα B.

Στον κενό χώρο η επιτρεπτότητα  $\epsilon_0$  θα δίνεται από την Εξίσωση 55, ενώ στο σώμα του μετάλλου προκύπτει από την Εξίσωση 53 ότι  $\epsilon'_s = \infty$ , επειδή σύμφωνα με τον νόμο του Gauss δεν υπάρχει ηλεκτρική ροή και επομένως  $E = 0$ . Αυτό ισχύει για στατικά πεδία, ενώ για χρονικά μεταβαλλόμενα πεδία, τα φορτία που προκαλούνται στις μεταλλικές επιφάνειες ενδέχεται να μην ακολουθούν ακαριαία το μεταβαλλόμενο πεδίο, με αποτέλεσμα η επιτρεπτότητα να μην είναι άπειρη και να έχει πεπερασμένη τιμή.

### 2.3.2.3 Επιτρεπτότητα διηλεκτρικών υλικών

Μία από τις σημαντικές ιδιότητες των διηλεκτρικών υλικών είναι η επιτρεπτότητα (ή σχετική επιτρεπτότητα, η οποία γενικά αναφέρεται ως διηλεκτρική σταθερά). Για τα περισσότερα υλικά, η διηλεκτρική επιτρεπτότητα είναι ανεξάρτητη από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου όταν αυτή βρίσκεται κάτω από ένα συγκεκριμένο κρίσιμο επίπεδο, ενώ πάνω από αυτό, σημαντικό ρόλο παίζει η έγχυση φορέων (carrier injection). Επίσης, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συχνότητα του εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου ή τον ρυθμό μεταβολής του χρονικά μεταβαλλόμενου πεδίου, από τη χημική δομή και τις ατέλειες του υλικού, καθώς και από άλλες φυσικές παραμέτρους, όπως θερμοκρασία, πίεση, κλπ [169].

Ένα διηλεκτρικό υλικό αποτελείται από άτομα και μόρια τα οποία μπορούν να υποστούν τους παρακάτω τύπους πόλωσης [169, 184, 185]:

1. Ηλεκτρονική πόλωση (electronic polarization)
2. Ατομική ή ιοντική πόλωση (atomic/ionic polarization)
3. Πόλωση προσανατολισμού ή διπολική πόλωση (orientational/dipolar polarization)
4. Αυθόρμητη πόλωση (spontaneous polarization)
5. Πόλωση διεπαφών ή χωρικού φορτίου (interface/space charge polarization)

Κάθε τύπος πόλωσης απαιτεί χρόνο για να πραγματοποιηθεί. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο ο βαθμός της συνολικής πόλωσης εξαρτάται από τη χρονική μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου, δεδομένου ότι στην παρούσα ενότητα, εξετάζεται η πόλωση μόνο υπό την επίδραση στατικών πεδίων. Εάν ένα τέλειο διηλεκτρικό υλικό - στο οποίο δεν υπάρχουν κινητοί φορείς φορτίου (ηλεκτρόνια ή ιόντα) - τοποθετηθεί κοντά στο προαναφερθέν σύστημα φορτισμένων παράλληλων πλακών, τότε θα δεχτεί ελκτική δύναμη προς τον χώρο κενού ανάμεσα στις δύο πλάκες, ούτως ώστε το σύστημα να μειώσει τη δυναμική ενέργειά του. Όταν το υλικό αυτό βρεθεί μέσα στο χώρο μεταξύ των μεταλλικών πλακών με την αρχική επιφανειακή πυκνότητα φορτίου  $\sigma_s$  να παραμένει αμετάβλητη, θα προκληθεί μείωση του δυναμικού μεταξύ των πλακών που παράγεται από το αρχικό φορτίο  $Q$  στις πλάκες. Ουσιαστικά, η διηλεκτρική επιτρεπτότητα ή σχετική στατική επιτρεπτότητα (relative static permittivity) περιγράφει την αναλογία του ηλεκτρικού πεδίου  $E_0$  στον ελεύθερο χώρο προς το ηλεκτρικό πεδίο  $E$  παρουσία του διηλεκτρικού υλικού και δίνεται:

$$\epsilon'_{sr} = \frac{\epsilon'_s}{\epsilon_0} \quad (56)$$

Έτσι, ένα μέρος της  $\sigma_s$ , το οποίο καλείται πυκνότητα δεσμευμένου φορτίου  $\sigma_b$  (bound charge density) χρησιμοποιείται για να αντισταθμίσει τα φορτία πόλωσης στις επιφάνειες του υλικού που έρχονται σε επαφή με τις μεταλλικές πλάκες και είναι δεσμευμένο στις θέσεις όπου το φορτίο του είναι αντίθετο σε πολικότητα και ίσο σε μέγεθος με τα φορτία πόλωσης του υλικού. Θεωρώντας  $N$  τον αριθμό των ατόμων (ή μορίων) ανά μονάδα όγκου του υλικού και  $\delta$  τον μέσο διαχωρισμό μεταξύ φορτίων  $+q_d$  και  $-q_d$  κάθε διπόλου (κάθε άτομο ή μόριο συνιστά ένα δίπολο), η πυκνότητα δεσμευμένου φορτίου  $\sigma_b$  θα είναι [169]:

$$\sigma_b = N\langle q_d \delta \rangle \quad (57)$$

Το υπόλοιπο μέρος  $\sigma_s - \sigma_b$  είναι η ελεύθερη επιφανειακή πυκνότητα φορτίου, η οποία δρα ακριβώς με τον ίδιο τρόπο όπως στο κενό, δημιουργώντας πυκνότητα ηλεκτρικής ροής  $D_0 = \epsilon_0 E$ . Επειδή:

$$\sigma_s = (\sigma_s - \sigma_b) + \sigma_b \quad (58)$$

$$D = D_0 + P \quad (59)$$

$$\epsilon'_s E = \epsilon_0 E + (\epsilon'_s - \epsilon_0) E \quad (60)$$

έπεται ότι η πόλωση  $P$  θα συνδέεται με τη μέση τιμή διπολικής ροπής  $\langle \vec{\mu} \rangle$ :

$$P = (\epsilon'_s - \epsilon_0) E = \sigma_b N \langle q_d \delta \rangle = N \langle \vec{\mu} \rangle \quad (61)$$

ενώ:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \langle q_d \delta \rangle = a \overrightarrow{E}_{loc} \quad (62)$$

όπου:

$a$ : πολωσιμότητα για σωματίδια με σφαιρική συμμετρία (μονόμετρο μέγεθος)

Εδώ θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι το διάνυσμα  $\langle \vec{\mu} \rangle$  έχει τη διεύθυνση του εξωτερικού πεδίου  $\vec{E}$  μόνο στην περίπτωση σφαιρικής συμμετρίας των σωματιδίων, ενώ για διαφορετικές δομές το  $a$  γίνεται τανυστής και εξαρτάται από το τοπικό πεδίο  $\vec{E}_{loc}$  κάθε πολωμένου σωματιδίου. Κατά συνέπεια, η πολωσιμότητα  $a$  θα εξαρτάται από το τοπικό πεδίο, και βάσει των Εξισώσεων 61 και 62:

$$\alpha = \frac{\epsilon'_s - \epsilon_0}{N} \quad (63)$$

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες περιγράφονται και με την βοήθεια της σχετικής επιτρεπτότητας ως εξής:

$$\epsilon'_{sr} = \frac{\epsilon'_s}{\epsilon_0} = \left( 1 + \frac{Na}{\epsilon_0} \right) = 1 + \chi \quad (64)$$

όπου:

$\chi$ : ηλεκτρική επιδεκτικότητα (electrical susceptibility)

και επομένως:

$$\chi = \frac{Na}{\epsilon_0} = \epsilon'_{sr} - 1 = \frac{P}{D_0} \quad (65)$$

Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι παραπάνω υπολογισμοί αφορούν σε φαινόμενα που οφείλονται στην επίδραση στατικού πεδίου. Αυτό σημαίνει ότι τα φορτία  $+Q$  και  $-Q$

που έχουν ήδη μεταφερθεί στις πλάκες είναι σταθερά και ότι το διηλεκτρικό υλικό έχει εισαχθεί στον κενό χώρο για χρόνο αρκετό, ώστε όλοι οι τύποι πόλωσης να σταθεροποιηθούν. Παρότι για την εισαγωγή του διηλεκτρικού υλικού στον κενό χώρο απαιτείται μικρός χρόνος, αυτός κρίνεται αμελητέος, με τη θεώρηση ότι τη χρονική στιγμή  $t = 0$  το υλικό βρίσκεται ήδη μέσα στο χώρο κενού και αρχίζει να πολώνεται λόγω του πεδίου που προκαλείται από τα φορτία στις μεταλλικές πλάκες.

Η πόλωση λόγω της ελαστικής μετατόπισης των νεφών ηλεκτρονίων των σωματιδίων (άτομα και μόρια) απαιτεί πολύ λίγο χρόνο, ενώ η πόλωση που περιλαμβάνει την κίνηση των σωματιδίων, όπως ο προσανατολισμός των μόνιμων διπόλων ή η μετατόπιση φορέων φορτίου (ηλεκτρόνια ή ιόντα), απαιτεί πολύ περισσότερο χρόνο για να εκτελεστεί. Όλοι οι τύποι πόλωσης αντιμετωπίζουν κάποια αδράνεια, η οποία αντισταθμίζεται την μεταβολή, γεγονός που συνεπάγεται διηλεκτρική απώλεια.

Στο εξεταζόμενο σύστημα, η  $\sigma_s$  στις πλάκες είναι σταθερή, αλλά την χρονική στιγμή  $t = 0$  η επιτρεπτότητα αρχίζει να αυξάνεται από  $\epsilon' = \epsilon_0$  και το αντίστοιχο πεδίο να μειώνεται από  $E = E_0$ . Χρειάζεται πολύ λίγος χρόνος για να αυξηθεί η  $\epsilon'$  σε  $\epsilon'_\infty$  και η  $E$  να μειωθεί σε  $E_\infty$ , λόγω της συνεισφοράς στην πόλωση από την ελαστική μετατόπιση των νεφών ηλεκτρονίων ατόμων ή μορίων (ηλεκτρονική και ατομική πόλωση). Ο χρόνος που απαιτείται για την πολώσεις αυτές είναι της τάξης των  $10^{-14}$  έως  $10^{-13}$  sec.

Ωστόσο, για να αυξηθεί η επιτρεπτότητα από  $\epsilon'_\infty$  στην τιμή σταθερής κατάστασης  $\epsilon'_s$  και για να μειωθεί το αντίστοιχο πεδίο από  $E_\infty$  στην τελική του τιμή  $E_s$ , απαιτείται πολύ μεγαλύτερος χρόνος, επειδή αυτή η αλλαγή προκαλείται από την πόλωση που σχετίζεται με την ανελαστική κίνηση των σωματιδίων, όπως ο αργός προσανατολισμός των διπόλων ή η μετατόπιση των φορέων φορτίου για να σχηματίσουν χωρικά φορτία κοντά στα ηλεκτρόδια ή στα όρια των κόκκων. Αγνοώντας τη μικρή απώλεια λόγω ελαστικής μετατόπισης των νεφών ηλεκτρονίων, η μετάπτωση από  $P_\infty = (\epsilon'_{\infty r} - 1)\epsilon_0 E_\infty$  σε  $P_s = (\epsilon'_{s r} - 1)\epsilon_0 E_s$  συνοδεύεται από απώλεια ενέργειας, η οποία πρέπει να δαπανηθεί για να ξεπεραστεί η αντίσταση λόγω αδράνειας. Αυτή η απώλεια ενέργειας ονομάζεται διηλεκτρική απώλεια (dielectric loss) και εμφανίζεται πάντα στα χρονικά μεταβαλλόμενα ηλεκτρικά πεδία. Στα στατικά πεδία, εμφανίζεται μόνο κατά τη μεταβατική περίοδο κατά την οποία το ηλεκτρικό πεδίο σε όλο το διηλεκτρικό υλικό μεταβάλλεται χρονικά, παρότι τα φορτία στις μεταλλικές πλάκες είναι σταθερά. Αυτή η απώλεια ανά μονάδα χρόνου θα γίνει μηδενική, όταν η επιτρεπτότητα φτάσει στην τελική σταθερή της τιμή  $\epsilon = \epsilon'_s$ . Η απώλεια είναι ανάλογη με το γινόμενο των  $P$  και  $E$  και κατά συνέπεια γίνεται μέγιστη όταν το γινόμενο  $P \cdot E$  είναι μέγιστο.

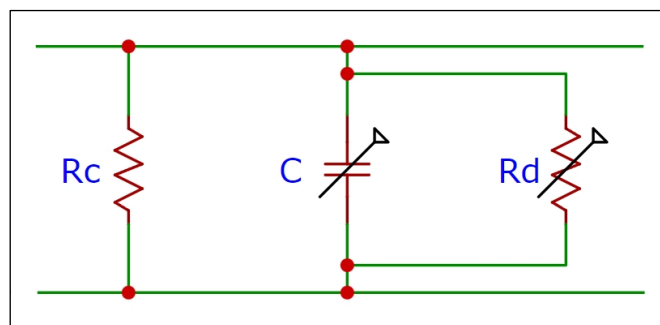
Εάν μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας πόλωσης, βραχυκυκλωθούν οι δύο μεταλλικές πλάκες, τα φορτία στην πλάκα Α και στην πλάκα Β θα εξουδετερωθούν αμέσως. Σε αντιδιαστολή, τα πολωμένα σωματίδια στο διηλεκτρικό υλικό θα αποπολωθούν σταδιακά, ενώ σημαντική είναι η επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος και ιδιαίτερα για εκείνα των οποίων η πόλωση περιλαμβάνει τον προσανατολισμό μόνιμων διπόλων ή την μετατόπιση φορέων φορτίου. Μετά το

ρεύμα βραχυκυκλώσεως λόγω της εξουδετέρωσης των φορτίων στις μεταλλικές πλάκες, θα ακολουθήσει αντίστροφο ρεύμα, λόγω της αποπώσεως των πολωμένων σωματιδίων.

Στην πραγματικότητα δεν υφίσταται το τέλει διηλεκτρικό υλικό, ενώ όλα τα διηλεκτρικά εμπεριέχουν κάποιους κινητούς φορείς φορτίων. Έτσι, σε ένα τέτοιο υλικό όπου οι συνολικοί φορείς φορτίου ανά μονάδα όγκου είναι  $n$  και ο καθένας από αυτούς φέρει φορτίο  $q$  με μέση κινητικότητα  $u_n$ , η αγωγιμότητα αυτού του υλικού θα είναι [186]:

$$\sigma = qu_n n \quad (66)$$

Για την περιγραφή της απόκρισης διηλεκτρικού υλικού με χαμηλή αγωγιμότητα υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου το οποίο παράγεται από δύο παράλληλες φορτισμένες μεταλλικές πλάκες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί το ισοδύναμο κύκλωμα του Σχήματος 12.



**Σχήμα 12.** Παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα RC

[πηγή: Kwan Chi Kao - Dielectric Phenomena in Solids, σύνθεση: Γ. Παπαλάμπρης]

Όπως προαναφέρθηκε, οι παράμετροι  $\epsilon'$  και  $R_d$  καθορίζονται απευθείας από τη διαδικασία πόλωσης. Έτσι, τη χρονική στιγμή  $t = 0$ , αμέσως μετά την εισαγωγή του υλικού στο χώρο κενού,  $\epsilon' \rightarrow \epsilon'_\infty$  και  $R_d \rightarrow \infty$ , ενώ τη χρονική στιγμή  $t = t_s$ ,  $\epsilon' \rightarrow \epsilon'_s$  και  $R_d \rightarrow \infty$  με την τιμή της αντίστασης  $R_d$  - η οποία αφορά στην αντίσταση ανά μονάδα επιφανείας - να είναι πεπερασμένη μόνο κατά το διάστημα  $0 < t < t_s$ . Όμως, το ρεύμα διαρροής μέσω της αντίστασης διαρροής  $R_c$  θα συνεχίσει να αποστραγγίζει το φορτίο από την πλάκα A στην B, μειώνοντας την αγωγιμότητα με το χρόνο. Το δυναμικό μεταξύ των δύο πλακών μπορεί να εκφραστεί ως:

$$V_d = \frac{d\sigma_s}{dt} R_c \quad (67)$$

δεδομένου ότι η αντίσταση διαρροής (leakage resistance) είναι:

$$R_c = \rho d \quad (68)$$

όπου:

$\rho$ : ειδική αντίσταση (resistivity)

Ακολούθως θα ισχύει:

$$\frac{d\sigma_s}{dt} (\rho d) = \left[ \frac{\sigma_s(t)}{\epsilon_s} \right] d \quad (69)$$

και βάσει της οριακής συνθήκης  $\sigma_s(t=0) = \sigma_s(0)$  προκύπτει:

$$\sigma_s(t) = \sigma_s(0) e^{-t/\tau_d} \quad (70)$$

όπου:

$t_d$ : χρόνος διηλεκτρικής χαλάρωσης που χρειάζεται ώστε να μειωθεί το φορτίο στο 36.7% της αρχικής τιμής του και ισούται με  $\rho \epsilon_s$

### 2.3.3 Μηχανισμοί ηλεκτρικής πόλωσης

#### 2.3.3.1 Πόλωση σε ήπια και ισχυρά πεδία

##### 2.3.3.1.1 Μέτρια πεδία

Οι βασικοί μηχανισμοί ηλεκτρικής πόλωσης οι οποίοι επικρατούν σε περιπτώσεις: α) μέτριων (moderate) ηλεκτρικών πεδίων, όπως πχ σε πεδία πολύ ασθενέστερα από τα εσωτερικά ατομικά ή μοριακά πεδία και β) υλικών με πολύ χαμηλή αγωγιμότητα, όπου η συγκέντρωση των φορέων φορτίου μέσα στα υλικά είναι τόσο χαμηλή που η επίδρασή της μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα, είναι οι παρακάτω:

- Ηλεκτρονική πόλωση (καλείται επίσης οπτική πόλωση): το ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί παραμόρφωση ή μετάθεση της αρχικά συμμετρικής κατανομής των νεφών ηλεκτρονίων των ατόμων ή των μορίων. Ουσιαστικά αποτελεί μετατόπιση των εξωτερικών νεφών ηλεκτρονίων σε σχέση με τους εσωτερικούς θετικούς ατομικούς πυρήνες.
- Ατομική ή ιοντική πόλωση: το ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί τη μετατόπιση μεταξύ των ατόμων ή των ιόντων ενός πολυατομικού μορίου. Συνιστά παραμόρφωση της κανονικής δόνησης του πλέγματος και γι' αυτό μερικές φορές αναφέρεται ως πόλωση δονήσεων (vibrational polarization).
- Πόλωση προσανατολισμού (διπολική πόλωση): εμφανίζεται μόνο σε υλικά που αποτελούνται από μόρια ή σωματίδια με μόνιμη διπολική ροπή. Το ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί τον επαναπροσανατολισμό των διπόλων προς την κατεύθυνση του πεδίου.

Τόσο η ηλεκτρονική πόλωση όσο και η ατομική πόλωση οφείλονται κυρίως στην ελαστική μετατόπιση των νεφών ηλεκτρονίων και τις δονήσεις πλέγματος μέσα στα άτομα ή τα μόρια. Η αλληλεπίδρασή τους είναι ένα ενδομοριακό φαινόμενο και η δύναμη αναίρεσης της μετατόπισης δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από τις μεταβολές θερμοκρασίας. Κατά συνέπεια, οι μηχανισμοί ηλεκτρονικής και ατομικής πόλωσης εξαρτώνται ελάχιστα από τη θερμοκρασία.

Όμως, η πόλωση προσανατολισμού είναι μια διαδικασία που περιλαμβάνει την περιστροφή των διπόλων με αποτέλεσμα να δημιουργείται αντίσταση όχι μόνο λόγω θερμικής ανάδευσης, αλλά και λόγω της αδράνειας των γύρω μορίων, προκαλώντας μηχανική τριβή. Η περιστροφή ενός διπόλου σε ένα υλικό μπορεί να παρομοιαστεί με μια μικρή μπάλα, ή οποιοδήποτε σώμα, που περιστρέφεται σε ένα παχύρρευστο ρευστό: υπό την επίδραση εξωτερικής δύναμης, τείνει να μεταβεί από την αρχική κατάσταση ισορροπίας σε μια νέα δυναμική κατάσταση ισορροπίας, ενώ όταν η δύναμη αυτή αφαιρεθεί, χαλαρώνει και επιστρέφει στην αρχική κατάσταση ισορροπίας. Η διαδικασία αυτή περιγράφεται ως διαδικασία χαλάρωσης. Η πόλωση προσανατολισμού περιλαμβάνει την ανελαστική

κίνηση των σωματιδίων και η αλληλεπίδρασή της είναι διαμοριακή και επομένως εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία.

#### 2.3.3.1.2 Ισχυρά πεδία

Παράγοντες όπως: α) η έγχυση φορέων ειδικά σε ισχυρά πεδία και β) η μετατόπιση φορέων φορτίου που ακολούθως σχηματίζουν χωρικά φορτία κοντά στα ηλεκτρόδια ή στα όρια των κόκκων σε υλικά με υψηλή συγκέντρωση φορέων φορτίου (υψηλή αγωγιμότητα), προκαλούν έναν διαφορετικό τύπο πόλωσης, που καλείται πόλωση χωρικών φορτίων (space charge polarization). Η συνολική πολωσιμότητα  $\alpha$  ενός υλικού αποτελείται από τέσσερα στοιχεία και δίνεται [187]:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_o + \alpha_d \quad (71)$$

όπου:

$\alpha_e$ : πολωσιμότητα λόγω ηλεκτρονικής πόλωσης

$\alpha_i$ : πολωσιμότητα λόγω ατομικής πόλωσης

$\alpha_o$ : πολωσιμότητα λόγω πόλωσης προσανατολισμού

$\alpha_d$ : πολωσιμότητα λόγω πόλωσης χωρικών φορτίων

Ειδικά για σιδηροηλεκτρικά υλικά, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η συνεισφορά ενός επιπλέον τύπου πόλωσης, της αυθόρμητης πόλωσης (spontaneous polarization).

#### 2.3.3.2 Ηλεκτρονική πόλωση

Στην παρούσα εργασία η πολωσιμότητα αναλύεται με βάση την κλασσική προσέγγιση. Ωστόσο, η μελέτη της πολωσιμότητας  $\alpha_e$  μπορεί να πραγματοποιηθεί και με προσέγγιση κβαντικής μηχανικής, βάσει της οποίας, η πυκνότητα του νέφους ηλεκτρονίων θεωρείται ότι διαμορφώνεται ως εξής: 0 στο κέντρο του ατόμου, μεγιστοποίηση στην απόσταση της ακτίνας Bohr και 0 στο εξώτατο σημείο.

Η πολωσιμότητα  $\alpha_e$  εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του στοιχείου και κυρίως από τον αριθμό των ηλεκτρονίων στην εξωτερική στιβάδα. Έτσι, στα άτομα των ευγενών αερίων, όπως He, Ne, Ar, Kr, Xe και Ra, οι στιβάδες αυτές είναι πλήρεις, με αποτέλεσμα να μην επηρεάζεται ο πυρήνας από την επίδραση εξωτερικών πεδίων και κατά συνέπεια να εμφανίζουν τη χαμηλότερη πολωσιμότητα [169, 172]. Τα στοιχεία της ομάδας I, όπως H, Li, Na, K, Rb και Cs, με μόνο ένα ηλεκτρόνιο στην εξώτατη στιβάδα, εμφανίζουν τις υψηλότερες πολωσιμότητες, συνθήκη η οποία πιθανώς διευκολύνει την διαδικασία της πόλωσης [188, 189].

Η ηλεκτρονική πολωσιμότητα μπορεί να μετρηθεί σε μονοατομικά αέρια. Εάν υποθεθεί ότι το νέφος ηλεκτρονίων φορτίου  $-Zq$  ( $Z$ : ο αριθμός πρωτονίων στον πυρήνα) είναι ομοιόμορφα κατανομημένο σε μια σφαίρα ακτίνας  $R$ , ότι το κέντρο βάρους του αρχικά συμπίπτει με αυτό του πυρήνα, και επίσης ότι αυτό μετατοπίζεται λόγω του πεδίου σε απόσταση  $\delta$  από το κέντρο του πυρήνα, τότε θα αναπτυχθεί δύναμη Coulomb, η οποία θα τείνει να επαναφέρει το νέφος ηλεκτρονίων στην

αρχική του θέση. Σύμφωνα με τον νόμο του Gauss, η δύναμη αυτή ασκείται μόνο στο νέφος ηλεκτρονίων που δεν περιβάλλει τα θετικά φορτία του πυρήνα  $+Zq$ . Αυτό το τμήμα του νέφους ηλεκτρονίων περιέχεται στη σφαίρα ακτίνας  $\delta$  και θα έχει φορτίο [169]:

$$Q_\delta = \frac{Zq(4\pi\delta^3/3)}{4\pi R^3/3} = \frac{-Zq\delta^3}{R^3} \quad (72)$$

και η δύναμη που αναπτύσσεται θα είναι:

$$F = \frac{Zq(Zq\delta^3/R^3)}{4\pi\epsilon_0\delta^2} = \frac{(Zq)^2\delta}{4\pi\epsilon_0 R^3} \quad (73)$$

η οποία θα αντισταθμίζει τη δύναμη μετατόπισης:

$$F_d = ZqE_{loc} \quad (74)$$

Επειδή θα πρέπει  $F = F_d$ , έπεται ότι:

$$\delta = \frac{4\pi\epsilon_0 R^3 E_{loc}}{Zq} \quad (75)$$

και η διπολική ροπή θα είναι:

$$\mu_e = a_e E_{loc} = Zq\delta = 4\pi\epsilon_0 R^3 E_{loc} \quad (76)$$

Τελικά η πολωσιμότητα δίνεται από την εξίσωση [172]:

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 R^3 = 3\epsilon_0 V_a \quad (77)$$

όπου:

$$V_a: \text{όγκος ατόμου}$$

Είναι προφανές ότι η πολωσιμότητα  $\alpha_e$  εξαρτάται ανάλογα από τον όγκο του ατόμου. Ενδεικτικά, για άτομο υδρογόνου με ακτίνα περίπου  $0.5 \text{ \AA}$ , η πολωσιμότητα θα είναι  $\alpha_e = 1.57 \cdot 10^{-24} \epsilon_0 \text{ cm}^3$  για πεδίο  $E_{loc} = 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$ . Η απόσταση μετατόπισης θα είναι πολύ μικρή, με τιμή  $\delta = 10^{-14} \text{ cm}$ , που ισοδυναμεί με δύο εκατομμυριοστά της ακτίνας του ατόμου. Στον Πίνακα 8 παρατίθενται προς σύγκριση οι τιμές της  $\alpha_e$  για άτομα ευγενών αερίων, αλκαλίου (Cs) και αλογόνου (I) [172]. Τα μόρια έχουν υψηλότερη  $\alpha_e$  λόγω των πολύ μεγαλύτερων ηλεκτρονικών νεφών τα οποία μετατοπίζονται πιο εύκολα, όπως ενδεικτικά απεικονίζεται στον Πίνακα 9 [172], όπου περιέχονται οι τιμές πολωσιμότητας για τους τρεις άξονες καθώς και η μέση τιμή  $\alpha_m$  αυτών, ενώ στην εξέταση της ικανότητας πόλωσης των μορίων, θα πρέπει να συνυπολογίζεται και η πολωσιμότητα του χημικού δεσμού, η οποία αλλάζει ανάλογα με τον άξονα συμμετρίας (παράλληλα ή κάθετα στον άξονα του δεσμού και με τη μέση τιμή να υπολογίζεται  $\alpha_m = (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})/3$ ), όπως φαίνεται στον Πίνακα 10 [172].

Ο υπολογισμός της πολωσιμότητας  $\alpha_e$  μπορεί να γίνει και με το μοντέλο του Bohr, σύμφωνα με το οποίο τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται σε κυκλική τροχιά, αντί νέφους ακτίνας  $R$ .



**Πίνακας 8.** Πολωσιμότητα ατόμων

Στοιχείο	Ακτίνα ( $\times 10^{-12}\text{m}$ )	$\alpha_e (\times 10^{-40} \text{Fm}^2)$
He	31	0.2281
Ne	38	0.4401
Ar	71	1.8259
Kr	88	2.7641
Xe	108	4.4994
I	115	5.9524
Cs	298	66.1107

**Πίνακας 9.** Πολωσιμότητα μορίων ( $\times 10^{-40} \text{Fm}^2$ )

Μόριο	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_m$
H <sub>2</sub>	1.04	0.80	0.80	0.88
O <sub>2</sub>	2.57	1.34	1.34	1.76
N <sub>2</sub> O	5.39	2.30	2.30	3.33
CCl <sub>4</sub>	11.66	11.66	11.66	11.66
HCl	3.47	2.65	2.65	2.90

**Πίνακας 10.** Πολωσιμότητα μοριακών δεσμών ( $\times 10^{-40} \text{Fm}^2$ )

Δεσμός	$\alpha_{\parallel}$	$\alpha_{\perp}$	$\alpha_m$	Σχόλια
H-H	1.03	0.80	0.88	
N-H	0.64	0.93	0.83	NH <sub>3</sub>
C-H	0.88	0.64	0.72	αλειφατικές
C-Cl	4.07	2.31	2.90	
C-Br	5.59	3.20	4.0	
C-C	2.09	0.02	0.71	αλειφατικές
C-C	2.50	0.53	1.19	αρωματικές
C=C	3.17	1.18	1.84	
C-O	2.22	0.83	1.33	καρβονυλικές

### 2.3.3.3 Ατομική ή ιοντική πόλωση

Ένα διηλεκτρικό υλικό που αποτελείται από πολυατομικά μόρια εμφανίζει συνήθως ηλεκτρονική και ιοντική πόλωση, καθώς και πόλωση προσανατολισμού όταν εκτίθεται σε ηλεκτρικό πεδίο. Γενικά, υπάρχουν δύο βασικές ομάδες ιοντικών στερεών: α) αυτά που δεν εμφανίζουν μόνιμα δίπολα, όπως το NaCl, το οποίο σχηματίζει ένα απλό κυβικό πλέγμα, έτσι ώστε η συμμετρία του πλέγματος και η συνολική ουδετερότητα φορτίου να διασφαλίζουν ότι τα ηλεκτρικά δίπολα που σχηματίζονται από κάθε ζεύγος ιόντων αλληλοαναιρούνται παντού, και β) αυτά που εμφανίζουν μόνιμα δίπολα, επειδή το κρυσταλλικό πλέγμα σε αυτή την περίπτωση είναι λιγότερο συμμετρικό, όπως το HCl. Στην πραγματικότητα, το εσωτερικό πεδίο στις θέσεις θετικών ιόντων είναι γενικά διαφορετικό από αυτό στις θέσεις αρνητικών ιόντων. Γενικά, τα περισσότερα ιοντικά στερεά είναι ασύμμετρα και οι ηλεκτραρνητικότητες και των δύο ιόντων είναι διαφορετικές. Διαθέτουν μόνιμα δίπολα, αλλά αυτά τα δίπολα προβλέπονται για τη στερεή κατάσταση και δεν μπορούν να ευθυγραμμιστούν από ένα ηλεκτρικό πεδίο. Για τον λόγο αυτό, στα περισσότερα ιοντικά στερεά που ανήκουν σε αυτή την ομάδα,

οι μόνιμες διπολικές ροπές, παρότι αυτές υφίστανται, δεν συμβάλλουν στην πολωσιμότητα στη στερεά κατάσταση.

Στα πλαίσια μιας απλουστευμένης προσέγγισης, θεωρείται μόριο αποτελούμενο από δύο άτομα: το Α και το Β. Το άτομο Α τείνει να εκχωρήσει μέρος των ηλεκτρονίων σθένους του στο άτομο Β προκειμένου να συμπληρώσει πλήρως τις εξωτερικές στιβάδες και των δύο ατόμων. Αυτή η τάση είναι, στην πραγματικότητα, η δύναμη που παράγει έναν ιοντικό δεσμό. Σε αυτή την περίπτωση, το άτομο Α είναι πιο ηλεκτροθετικό και το άτομο Β πιο ηλεκτραρνητικό, όπως το NaCl, στο οποίο το άτομο Α είναι το Na και το άτομο Β είναι το Cl. Το ένα ηλεκτρόνιο στο εξωτερικό περίβλημα του Na δεν εκχωρείται πλήρως στο Cl (το Na δίνει κατά μέσο όρο περίπου το 78% του ηλεκτρονίου στο Cl). Παρότι το Cl λαμβάνει μέρος του ηλεκτρονίου σθένους από το Na, αυτό γίνεται αρνητικό ιόν και το Na γίνεται θετικό ιόν.

Ειδικότερα, εάν θεωρηθούν γραμμικές αλυσίδες ιόντων Α και ιόντων Β, τοποθετημένες σε ίσες αποστάσεις μεταξύ τους κατά μήκος της διεύθυνσης  $x$ , τότε σε θερμική ισορροπία και απουσία ηλεκτρικού πεδίου, τα θετικά ιόντα Α σε αποστάσεις  $x_{2n}, x_{2n+2}, x_{2n-2}, \dots$  και τα αρνητικά ιόντα Β σε  $x_{2n+1}, x_{2n+3}, x_{2n-1}, \dots$  θα υφίσταται πάντα δονήσεις πλέγματος, αλλά η διατομική τους απόσταση θα είναι κατά μέσο όρο  $x_{2n+1} - x_{2n} = a$ . Εάν ακολουθώς εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο βηματικής συνάρτησης προς την κατεύθυνση  $x$ , τα νέφη ηλεκτρονίων θα μετατοπιστούν αμέσως προς τα αριστερά και θα χρειάζονται μόλις περίπου  $10^{-15}$  sec για την εμφάνιση ηλεκτρονικής πόλωσης. Σε περίπου  $10^{-13}$  δευτερόλεπτα μετά την εφαρμογή του πεδίου, το θετικό ιόν στο  $x_{2n}$  και το αρνητικό ιόν στο  $x_{2n+1}$  τείνουν να έλκονται και να κινούνται το ένα προς το άλλο, κάνοντας τη διατομική απόσταση  $\Delta x_1 = x_{2n+1} - x_{2n} < a$  και  $\Delta x_2 = x_{2n} - x_{2n-1} > a$ . Η ίδια τάση επικρατεί και σε άλλα ιόντα. Η μετατόπιση τόσο στα νέφη ηλεκτρονίων, όσο και στα ίδια τα ιόντα παράγει ηλεκτρονική, καθώς και ιοντική πόλωση (πόλωση δονήσεων).

Η μετατόπιση των ατόμων (δηλαδή των ιόντων) από τις θέσεις ισορροπίας τους κατά  $\Delta x$  θα δημιουργήσει μια δύναμη που θα τείνει να τα επαναφέρει στις αρχικές τους θέσεις θερμικής ισορροπίας. Με βάση την προσέγγιση αρμονικής ταλάντωσης, η ελαστική δύναμη επαναφοράς είναι ανάλογη με τη διαφορά μεταξύ μετατοπίσεων γειτονικών ιόντων. Η μετατόπιση  $\Delta x$  μεταξύ θετικών και αρνητικών ιόντων θα είναι [169]:

$$\Delta x = \frac{ZqE_{loc}}{M_r(\omega_0^2 - \omega^2) + j\beta\omega} \quad (78)$$

όπου:

$M_r$ : μειωμένη μάζα ίση με  $M_A M_B / (M_A + M_B)$  και  $M_A, M_B$  οι μάζες των ιόντων Α, Β αντίστοιχα

$\omega_0$ : φυσική συχνότητα ταλάντωσης

$\omega$ : συχνότητα εναλλασσόμενου πεδίου

Η επαγόμενη ιοντική διπολική ροπή δίνεται από τον τύπο:

$$\mu_i = Zq\Delta x = \frac{(Zq)^2 E_{loc}}{M_r(\omega_0^2 - \omega^2) + j\beta\omega} = a_i E_{loc} \quad (79)$$

Επομένως η πολωσιμότητα  $\alpha_i$  λόγω ιοντικής πόλωσης θα είναι [169]:

$$\alpha_i = \frac{(Zq)^2}{M_r(\omega_0^2 - \omega^2) + j\beta\omega} \quad (80)$$

Για στατικά πεδία ( $\omega = 0$ ) αυτή γίνεται:

$$\alpha_i = \frac{(Zq)^2}{M_r\omega_0^2} \quad (81)$$

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η μαθηματική έκφραση της πολωσιμότητας  $\alpha_i$  συμπίπτει με αυτή της πολωσιμότητας  $\alpha_e$ , επειδή μια μετατόπιση ιόντων επιτυγχάνεται πάντα με μια μετατόπιση ηλεκτρονίων. Γενικά, είναι πολύ πιο εύκολο να μετρηθεί η ηλεκτρονική πόλωση από την ιοντική πόλωση. Συνήθως, η πολωσιμότητα  $\alpha_e$  προσδιορίζεται με μέτρηση του δείκτη διάθλασης στην ορατή ή στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος και η πολωσιμότητα  $\alpha_i$  με προέκταση του φάσματος του δείκτη διάθλασης σε συχνότητες πολύ χαμηλότερες από την ορατή περιοχή, όπως στην περιοχή του υπερύθρου, όπου τόσο η  $\alpha_e$ , όσο και η  $\alpha_i$  αποτελούν τις κυρίαρχες πολώσεις. Ο χρόνος που απαιτείται για την ηλεκτρονική πόλωση είναι περίπου  $10^{-15}$  sec, ενώ για την ιοντική πόλωση είναι περίπου  $10^{-13}$  sec, επειδή τα ιόντα είναι βαρύτερα από τα ηλεκτρόνια κατά περισσότερο από 103 φορές. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο οι συντονισμοί των δύο αυτών πολώσεων γίνονται σε διαφορετικές περιοχές συχνοτήτων.

#### 2.3.3.4 Πόλωση προσανατολισμού

Αρχικά, θα ήταν χρήσιμη η αναφορά στους λόγους ύπαρξης μόνιμων διπολικών ροπών σε ορισμένα μόρια μόνο. Εάν υποθεθεί μόριο με δύο άτομα Α και Β, όπου το άτομο Α εκχωρεί μερικά από τα ηλεκτρόνια σθένους του στο άτομο Β, τότε το άτομο Α γίνεται θετικό ιόν και το άτομο Β γίνεται αρνητικό. Λόγω του ιοντικού δεσμού σε αυτό το μόριο υφίσταται μόνιμη διπολική ροπή, η οποία ισούται με το γινόμενο του φορτίου του τμήματος των ηλεκτρονίων σθένους που μεταφέρονται από το άτομο Α στο άτομο Β και της διατομικής απόστασης. Εάν πολλά τέτοια μόρια σχηματίσουν έναν ιοντικό κρύσταλλο, όπως στην περίπτωση του NaCl, το διανυσματικό άθροισμα όλων των διπολικών ροπών είναι ίσο με 0, επειδή τείνουν να ακυρώνουν η μια την άλλη. Συνεπώς ο ίδιος ο κρύσταλλος δεν είναι διπολικό υλικό. Για ορισμένα υλικά, ένα μόριο αποτελείται από τρία άτομα με τη μορφή πχ AB<sub>2</sub> ή A<sub>2</sub>B. Για παράδειγμα, το CO<sub>2</sub> έχει τη μορφή AB<sub>2</sub> με συμμετρική δομή δεσμών και ως αποτέλεσμα τα κεντροειδή των θετικών και των αρνητικών φορτίων συμπίπτουν δημιουργώντας μηδενική διπολική ροπή. Ομοίως, τα μόρια που αποτελούνται από παρόμοια άτομα, όπως τα H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> και N<sub>2</sub> δεν εμφανίζουν μόνιμες διπολικές ροπές [169, 172].

Ωστόσο, το H<sub>2</sub>O έχει τη μορφή A<sub>2</sub>B, αλλά σε αυτή την περίπτωση, η δομή των δεσμών είναι ασύμμετρη, επομένως το κέντρο του αρνητικού φορτίου δεν συμπίπτει με αυτό του θετικού φορτίου. Κατά συνέπεια αναπτύσσονται δύο μεμονωμένες διπολικές ροπές, το διανυσματικό άθροισμα των οποίων έχει συνιστά μόνιμη διπολική ροπή.

Παρουσία ενός ηλεκτρικού πεδίου  $E$ , τα μόρια που φέρουν μόνιμη διπολική ροπή θα προσανατολιστούν έτσι ώστε να ευθυγραμμιστούν οι μόνιμες διπολικές ροπές κατά μήκος της διεύθυνσης του  $E$ . Αυτό το φαινόμενο περιγράφεται ως πόλωση προσανατολισμού και συμβαίνει μόνο σε διπολικά υλικά που διαθέτουν μόνιμα δίπολα. Είναι προφανές ότι επειδή για τον προσανατολισμό ενός μορίου θα πρέπει να δαπανηθεί και ενέργεια ώστε να ξεπεραστεί η αντίσταση των γύρω μορίων, η πόλωση προσανατολισμού εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία.

Γενικά, τα μη μαγνητικά διηλεκτρικά υλικά μπορούν να θεωρηθούν παραηλεκτρικά υλικά, στα οποία η επαγόμενη ηλεκτρική επιδεκτικότητα  $\chi$  είναι πάντα θετική. Στα παραηλεκτρικά υλικά, η πολωσιμότητες  $\alpha_e$  και  $\alpha_i$  μπορούν να θεωρηθούν πρακτικά ανεξάρτητες από τη θερμοκρασία για τις περισσότερες εφαρμογές, επειδή η ηλεκτρονική δομή δεν επηρεάζεται. Αντιθέτως, η πόλωση προσανατολισμού  $\alpha_o$  εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία, όπως στην περίπτωση του μη συμμετρικού μορίου του  $H_2O$ , όπου οι δύο δεσμοί  $O - H$  βρίσκονται υπό γωνία  $105^\circ$ . Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η συνολική πόλωση - στην οποία κυριαρχεί η πόλωση προσανατολισμού - μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Για αέρια σε συνθήκες περιβάλλοντος, οι τιμές της επιδεκτικότητας κυμαίνονται μεταξύ  $10^{-4}$  έως  $10^{-3}$ , ενώ οι διαφορές ανάμεσα στις τιμές αυτές αντανακλούν τη διαφορά στον αριθμό των ατόμων ανά μονάδα όγκου. Ωστόσο, για τα στερεά, η επιδεκτικότητα είναι γενικά πολύ υψηλότερη από τη μονάδα.

Τον προσανατολισμό των μορίων που εμφανίζουν μόνιμη διπολική ροπή υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου τείνει να αναιρέσει η θερμική ανάδευση, μέσω της οποίας επανέρχονται σε τυχαίο προσανατολισμό. Ωστόσο, το σύνολο των μορίων θα αποκτήσει σταδιακά μια στατιστικά μερική ισορροπία. Η μέθοδος υπολογισμού της πόλωσης προσανατολισμού αναπτύχθηκε αρχικά για μόνιμες μαγνητικές ροπές σε παραμαγνητικά υλικά από τον P. Langevin [190] και αργότερα εφαρμόστηκε για μόνιμες διπολικές ροπές σε διηλεκτρικά υλικά από τον P. Debye [191].

Εάν υποθεθεί ότι η μόνιμη διπολική ροπή  $\mu_o$  του μορίου δεν επηρεάζεται από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο και τη θερμοκρασία, και ότι η πυκνότητα των μορίων στο αέριο μέσο συνολικά είναι τόσο μικρή ώστε η αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου να είναι πολύ μικρή σε σύγκριση με τη θερμική ενέργεια ισορροπίας  $kT$ , τότε η ροπή του μόνιμου διπόλου προς την κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου  $E$ , μπορεί να γραφεί:

$$\langle \mu_E \rangle = \mu_o \langle \cos \theta \rangle \quad (82)$$

όπου:

$\theta$ : γωνία μεταξύ διπολικής ροπής και εφαρμοζόμενου πεδίου

Εκτός ηλεκτρικού πεδίου, ο αριθμός των διπόλων που οι άξονές τους βρίσκονται υπό κλίση μεταξύ  $\theta$  και  $\theta + d\theta$  δίνεται:

$$dN = N \frac{2\pi r \sin \theta r d\theta}{4\pi r^2} = \frac{1}{2} N \sin \theta d\theta \quad (83)$$

Εντός ηλεκτρικού πεδίου  $E$  και λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση της θερμοκρασίας, με βάση την στατιστική Maxwell-Boltzmann ο αριθμός των διπόλων γίνεται:

$$dN = A \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{1}{2} \sin \theta d\theta \quad (84)$$

όπου  $U$  η δυναμική ενέργεια διπόλου σε γωνία  $\theta$ , η οποία ισούται με:

$$U = \mu_0 E \cos \theta \quad (85)$$

Επομένως, η μέση διπολική ροπή στη διεύθυνση του πεδίου θα είναι:

$$\langle \mu_E \rangle = \frac{\int \mu_0 \cos \theta dN}{\int dN} = \mu_0 \frac{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu_0 E \cos \theta}{kT}\right) \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu_0 E \cos \theta}{kT}\right) \sin \theta d\theta} = \mu_0 \cos \theta \quad (86)$$

Εάν στην παραπάνω εξίσωση αντικατασταθούν:  $y = \cos \theta$  και  $z = \mu_0 E / kT$ , προκύπτει βάσει  $z$  η απλοποιημένη μορφή της συνάρτησης Langevin [173]:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_{-1}^1 \exp(yz) y dy}{\int_{-1}^1 \exp(yz) dy} = \cot(hz) - \frac{1}{z} = L(z) \quad (87)$$

Για χαμηλές τιμές  $z$  η συνάρτηση  $L(z)$  μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά και γίνεται:

$$L(z) = \langle \cos \theta \rangle = \frac{\mu_0 E}{3kT} \quad (88)$$

Καθώς αυξάνεται ο λόγος  $F/T$ , η διεύθυνση των διπόλων παραλληλίζεται ολοένα και περισσότερο με αυτή του πεδίου, ενώ στην πράξη για τις περισσότερες περιπτώσεις ισχύει  $(\mu_0 E / kT) \ll 1$ . Με βάση λοιπόν τις Εξισώσεις 88 και 82 θα ισχύει:

$$\langle \mu_E \rangle = \frac{\mu_0 E}{3kT} \quad (89)$$

και η πολωσιμότητα  $\alpha_o$  λόγω πόλωσης προσανατολισμού θα δίνεται [172]:

$$\alpha_o = \frac{\mu_o^2}{3kT} \quad (90)$$

Υπάρχουν δύο στοιχεία που δεν έχουν ληφθεί υπόψη στον υπολογισμό της πολωσιμότητας  $\alpha_o$ :  
 α) η επίδραση των ηλεκτρονιακών ιδιοστροφορμών (spin), οι οποίες προκαλούν ιδιοστροφορμές παραμαγνητισμού, επηρεάζοντας δυνητικά τα αποτελέσματα (για να ληφθεί υπόψη η συμβολή των ιδιοστροφορμών θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί η κβαντομηχανική προσέγγιση) και β) η μόνιμη διπολική ροπή  $\mu_o$  για πολυατομικά μόρια, όντας το αποτέλεσμα της συνεισφοράς πολλών ροπών, δεν είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία, ενώ ο εσωτερικός προσανατολισμός τους εξαρτάται από τις μεμονωμένες ενέργειες ενεργοποίησης και επομένως από τη θερμοκρασία.

Στα στερεά, τα δίπολα δεν περιστρέφονται ελεύθερα όπως στα υγρά ή στα αέρια και η περιστροφή τους περιορίζεται σε μερικούς διακριτούς προσανατολισμούς. Αυτοί επηρεάζονται από το κρυσταλλικό πεδίο το οποίο με τη σειρά του καθορίζεται από την αλληλεπίδραση του διπόλου με τα γειτονικά. Συνεπώς για να περιγραφεί η διηλεκτρική σταθερά ως προς τις διπολικές ροπές  $\mu_o$  μεμονωμένων διπόλων (μορίων), θα πρέπει να είναι γνωστή η κρυσταλλική δομή του υλικού στη στερεά κατάσταση.

Η δυναμική ενέργεια ενός διπόλου σε ένα κρυσταλλικό στερεό εξαρτάται από την διεύθυνση του διπόλου σε σχέση με τους άξονες των κρυστάλλων. Με άλλα λόγια, η δυναμική ενέργεια σχετίζεται άμεσα με το πεδίο του κρυστάλλου που επιδρά στο δίπολο και επομένως εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Σε ορισμένα στερεά, τα δίπολα σε θερμοκρασίες κάτωθεν της θερμοκρασίας τήξης είναι ακινητοποιημένα και η περιστροφή τους δεν είναι δυνατή, ακόμη και υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Σε τέτοια στερεά, η συμβολή της πολωσιμότητας  $\alpha_o$  στη συνολική πόλωση είναι μηδέν, όπως στο  $C_6H_5CO_3$ . Η διηλεκτρική επιτρεπτότητα μειώνεται απότομα από την τιμή 35 (σε υγρή κατάσταση) στην τιμή περίπου 3 (σε στερεή κατάσταση) στους 278 °K (θερμοκρασία τήξης αυτού του υλικού), για  $T > 278$  °K το υλικό είναι σε υγρή κατάσταση, ενώ για  $T < 278$  °K, μόνο οι  $\alpha_e$  και  $\alpha_i$  συμβάλλουν στην  $\epsilon'_r$  [192]. Οι πολωσιμότητες  $\alpha_e$ ,  $\alpha_i$  και  $\alpha_o$  συμβάλλουν στη διαμόρφωση της επιτρεπτότητας  $\epsilon'_r$ , η οποία μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας σύμφωνα με την Εξίσωση 90. Ωστόσο, σε ορισμένα στερεά, η διηλεκτρική επιτρεπτότητα εξακολουθεί να αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας, για θερμοκρασίες κάτωθεν της θερμοκρασίας τήξης, δηλαδή στη στερεή κατάσταση. Αυτή η αύξηση συνεχίζεται μέχρι μια κρίσιμη θερμοκρασία  $T_o$ , μέχρι την οποία τα δίπολα είναι ακινητοποιημένα. Τυπικό παράδειγμα τέτοιου υλικού είναι το  $H_2S$ , η επιτρεπτότητα του οποίου αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας για θερμοκρασίες μεταξύ της θερμοκρασίας τήξης  $T_m$  (188 °K) και της κρίσιμης θερμοκρασίας  $T_o$  (103 °K), ενώ στη θερμοκρασία  $T_o$  μειώνεται απότομα από την τιμή 20 στην τιμή 3, γεγονός που καταδεικνύει ότι η πολωσιμότητα  $\alpha_o \rightarrow 0$ .

### 2.3.3.5 Αυθόρμητη πόλωση

Κατ' αναλογία με τη μαγνήτιση, η ηλεκτρική πόλωση μπορεί να ομαδοποιηθεί σε δύο σημαντικές κατηγορίες: α) παραηλεκτρική πόλωση, η οποία περιλαμβάνει πολώσεις κυρίως ηλεκτρονικές, ιοντικές και προσανατολισμού, όπου η ηλεκτρική επιδεκτικότητα  $\chi$  είναι πάντα θετική, και β) σιδηροηλεκτρική πόλωση, όπου η ηλεκτρική επιδεκτικότητα είναι πολύ μεγάλη, παρομοίως με τον σιδηρομαγνητισμό. Όμως η περίπτωση επιδεκτικότητας με τιμές μικρότερες του 0 δεν υφίσταται για τα διηλεκτρικά υλικά. Η αυθόρμητη πόλωση εμφανίζεται σε υλικά των οποίων η κρυσταλλική δομή εμφανίζει ηλεκτρική τάξη. Αυτό σημαίνει ότι η αυθόρμητη πόλωση συμβαίνει μόνο σε απλούς κρυστάλλους ή κρυσταλλίτες σε πολυκρυσταλλικά υλικά με μη κεντροσυμμετρική δομή, όπου τα κεντροειδή των αρνητικών και των θετικών φορτίων δεν συμπίπτουν. Στα σιδηροηλεκτρικά υλικά, η ηλεκτρική πόλωση συμβαίνει αυθόρμητα, χωρίς τη βοήθεια εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, λόγω μετάπτωσης φάσης που συμβαίνει μέχρι μια κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$  και ονομάζεται θερμοκρασία Curie: ο κρύσταλλος μεταβαίνει, συνήθως από μια μη πολική κυβική δομή σε μια πολική. Το τιτανικό βάριο ( $BaTiO_3$ ) είναι ένα τυπικό παράδειγμα σιδηροηλεκτρικού κρυστάλλου. Όταν  $T > T_c$ , ο κρύσταλλος  $BaTiO_3$  σχηματίζει μια κυβική δομή στην οποία τα κεντροειδή των αρνητικών και των θετικών φορτίων συμπίπτουν, επομένως το μόριο δεν σχηματίζει διπολική ροπή. Όταν όμως  $T \leq T_c$ , η κυβική δομή παραμορφώνεται ελαφρώς, με αποτέλεσμα μια ελαφρά μετατόπιση των ιόντων  $Ba^{2+}$  και

Ti<sup>4+</sup>. Αυτή η μετατόπιση, αν και πολύ μικρή (περίπου 0.15 Å), είναι αρκετή για να απομακρύνει τα κεντροειδή των αρνητικών από αυτά των θετικών φορτίων, και έτσι αναπτύσσεται ηλεκτρική διπολική ροπή. Κάθε θεμελιώδης κυψελίδα φέρει μια αναστρέψιμη ηλεκτρική διπολική ροπή αυθόρμητα προσανατολισμένη παράλληλα με τη διπολική ροπή γειτονικών κυψελίδων. Αυτή η διαδικασία αλυσωτής αντίδρασης περιγράφεται ως αυθόρμητη πόλωση.

Το αθροιστικό αποτέλεσμα της ανάπτυξης τέτοιων διπολικών ροπών κατά τη διεύθυνση ενός άξονα κρυστάλλου θα αποτελέσει βαθμιαία χαρακτηριστικό μιας συγκεκριμένης περιοχής, αυξάνοντας σταδιακά την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Αυτή η διαδικασία δεν μπορεί να συνεχιστεί και η επικράτεια θα σταματήσει να αυξάνεται, όταν φτάσει σε ένα ορισμένο μέγεθος και σχηματιστεί μια άλλη επικράτεια με αντίθετες διπολικές ροπές προκειμένου να μειωθεί η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Σε έναν μόνο κρύσταλλο ή κρυσταλλίτη, παρότι υπάρχουν πολλές επικράτειες με ροπές διαφόρων διευθύνσεων, το διανυσματικό άθροισμά τους εξαφανίζεται. Κάθε επικράτεια μπορεί να θεωρηθεί ως ένα μεγάλο δίπολο, ενώ όλες αυτές - όντας τυχαία διατεταγμένες - υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, τείνουν να κινούνται προς την διεύθυνση του πεδίου, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη αυθόρμητης πόλωσης. Με την αφαίρεση του πεδίου, η αυθόρμητη πόλωση δεν αναιρείται και συνεχίζει να υφίσταται στο υλικό. Εν τέλει, το εξωτερικό πεδίο και η αυθόρμητη πόλωση συνδέονται με βρόχο υστέρησης, όπως και στα σιδηρομαγνητικά υλικά.

Η σχέση που συνδέει τη διπολική ροπή με την επιτρεπτότητα δίνεται [172]:

$$\frac{\epsilon_r' - 1}{\epsilon_r' + 2} = \frac{N\mu_0^2}{9\epsilon_0 kT} \quad (91)$$

### 2.3.3.6 Πόλωση χωρικών φορτίων

Οι επαγόμενες πολώσεις προσανατολισμού και αυθόρμητες πολώσεις που εξετάστηκαν προηγουμένως οφείλονται σε δεσμευμένα θετικά και αρνητικά φορτία μέσα στο άτομο ή στο ίδιο το μόριο, τα οποία συνδέονται στενά μεταξύ τους, χωρίς να μπορούν να διαχωριστούν. Όμως, η ηλεκτρική πόλωση μπορεί να επηρεάζεται τόσο από κινητά, όσο και από παγιδευμένα φορτία. Αυτή η πόλωση περιγράφεται γενικά ως πόλωση χωρικών φορτίων  $P_d$  (space charge polarization) και λαμβάνει χώρα κυρίως σε άμορφα ή πολυκρυσταλλικά στερεά ή σε υλικά που εμπεριέχουν παγίδες φορτίων. Οι φορείς φορτίου (ηλεκτρόνια, οπές ή ιόντα που μπορεί να εγχυθούν από ηλεκτρικές επαφές), μπορεί να παγιδευτούν στον κύριο όγκο του υλικού και στις διεπαφές, ενώ επίσης μπορεί να παρεμποδιστεί η απώλεια του φορτίου τους ή η αντικατάστασή τους στις ηλεκτρικές επαφές. Σε αυτήν την περίπτωση, θα σχηματιστούν χωρικά φορτία, θα παραμορφωθεί η κατανομή του πεδίου και κατά συνέπεια θα επηρεαστεί η μέση διηλεκτρική επιτρεπτότητα.

#### 2.3.3.6.1 Πόλωση μεταπήδησης

Σε ένα διηλεκτρικό υλικό, τοπικά φορτία (ιόντα και κενές θέσεις ή ηλεκτρόνια και οπές) μπορούν να μεταπηδήσουν από μια θέση σε μια άλλη γειτονική, δημιουργώντας την πόλωση

μεταπήδησης (hopping polarization). Αυτά τα φορτία μπορούν να κινούνται ελεύθερα από τη μια θέση στην άλλη για σύντομο χρονικό διάστημα και στη συνέχεια να παραμένουν σε κάποια από αυτές παγιδευμένα. Περιστασιακά, αυτά τα φορτία μπορούν να μεταπηδήσουν σε νέες περιοχές ξεπερνώντας ορισμένα εμπόδια. Στην πραγματικότητα, η μετακίνηση ιόντων και κενών θέσεων σε ιοντικούς κρυστάλλους και η κίνηση ηλεκτρονίων και οπών σε υάλους (glasses) και άμορφους ημιαγωγούς οφείλονται ουσιαστικά στη διαδικασία μεταπήδησης. Ανάλογα με το πλάτος και το ύψος του φραγμού δυναμικού, ένα φορτισμένο σωματίδιο μπορεί να μεταπηδήσει ή να μεταβεί εν μέσω φαινομένου σήραγγος σε μια νέα περιοχή.

Σε θερμική ισορροπία, για ορισμένο χρονικό διάστημα η μέση πιθανότητα ενός επί παραδείγματι αρνητικά φορτισμένου σωματιδίου να μεταπηδήσει από τη θέση A στη θέση B, αφήνοντας ένα θετικό φορτίο στη θέση A και δημιουργώντας ένα αρνητικό φορτίο στη θέση B σχηματίζοντας δίπολο, θα είναι:

$$P_{o(A \rightarrow B)} = C \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad (92)$$

όπου:

$C$ : σταθερά

$E_A$ : ενέργεια ενεργοποίησης μεταπήδησης

Ομοίως η πιθανότητα ενός σωματιδίου να μεταπηδήσει προς την αντίθετη κατεύθυνση (B → A) θα είναι:

$$P_{o(B \rightarrow A)} = C \exp\left(\frac{-E_A - \Delta E_o}{kT}\right) \quad (93)$$

όπου:

$\Delta E_o$ : η διαφορά μεταξύ ενεργειών  $E_A$  και  $E_B$

Εάν  $E_A = E_B$  τότε  $\Delta E_o = 0$ , ενώ εάν  $E_A > E_B$  και  $E_A < E_B$ , τότε  $\Delta E_o > 0$  και  $\Delta E_o < 0$  αντίστοιχα. Όταν εφαρμοστεί εξωτερικό πεδίο, ο φραγμός δυναμικού αλλάζει και η μεταπήδηση από τη θέση B στη θέση A γίνεται πιο εύκολη σε σχέση με αυτή από τη θέση A στη θέση B και επομένως οι πιθανότητες μεταπήδησης θα είναι:

$$P_{(A \rightarrow B)} = C \exp\left(-\frac{E_A + \alpha \Delta E'}{kT}\right) \quad (94)$$

$$P_{(B \rightarrow A)} = C \exp\left(\frac{-[E_A - (1 - \alpha)\Delta E']}{kT}\right) \quad (95)$$

όπου:

$\Delta E' = \Delta E - \Delta E_o$ : η διαφορά φραγμού δυναμικού που προκαλείται από το πεδίο  $E$

$\alpha \Delta E'$ : η αύξηση του φραγμού δυναμικού στη θέση A

$(1 - \alpha)(\Delta E')$ : η μείωση του φραγμού δυναμικού στη θέση B

Το μέγεθος της  $\Delta E'$  εξαρτάται από τη διεύθυνση του διανύσματος  $r$  (άξονας που συνδέει τις θέσεις A και B), οπότε αυτή μπορεί να γραφεί:

$$\Delta E' = qEr \cos \theta \quad (96)$$



Είναι προφανές ότι  $\Delta E' = qE_r$  όταν  $\theta = 0$  (η διεύθυνση του διανύσματος  $r$  συμπίπτει με αυτή του πεδίου) και ότι  $\Delta E' = 0$  όταν  $\theta = \pi/2$  (η διεύθυνση του διανύσματος  $r$  κάθετη σε αυτή του πεδίου). Οι πιθανότητες μεταπήδησης γίνονται:

$$p_{(A \rightarrow B)} = p_{o(A \rightarrow B)} - p' \quad (97)$$

$$p_{(B \rightarrow A)} = p_{o(B \rightarrow A)} + p' \quad (98)$$

όπου:

$p'$ : μείωση και αύξηση της πιθανότητας μεταπήδησης από τη θέση A στη θέση B και από τη B στην A αντίστοιχα

Με βάση τις Εξισώσεις 92 και 96:

$$\frac{p_{o(B \rightarrow A)}}{p_{o(A \rightarrow B)}} = \exp\left(\frac{\Delta E_o}{kT}\right) \quad (99)$$

$$\frac{p_{(B \rightarrow A)}}{p_{(A \rightarrow B)}} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta E_o + \Delta E'}{kT}\right) \quad (100)$$

Θεωρώντας ότι το σωματίδιο θα βρίσκεται στη θέση A ή στη θέση B:

$$p_{o(A \rightarrow B)} + p_{o(B \rightarrow A)} = p_{(A \rightarrow B)} + p_{(B \rightarrow A)} = 1 \quad (101)$$

Από τις Εξισώσεις 97 και 101 προκύπτει:

$$p' = p_{o(A \rightarrow B)} p_{o(B \rightarrow A)} \times \left\{ \frac{1 - \exp\left(\frac{qrE \cos \theta}{kT}\right)}{1 - p_{o(B \rightarrow A)} \exp\left(\frac{qrE \cos \theta}{kT}\right) - 1} \right\} \quad (102)$$

Εάν  $qrE / kT \ll 1$  μπορεί να γίνει η προσέγγιση:

$$p' \approx p_{o(A \rightarrow B)} p_{o(B \rightarrow A)} \left(\frac{qrE \cos \theta}{kT}\right) \quad (103)$$

και η τυχαία διπολική ροπή μεταπήδησης θα είναι:

$$\mu_h = qr \quad (104)$$

Φαινομενικά, η διπολική ροπή μεταπήδησης μπορεί να θεωρηθεί παρόμοια με τη διπολική ροπή προσανατολισμού, όμως είναι φύσει διαφορετικές. Η διπολική ροπή προσανατολισμού αναφέρεται στη μόνιμη διπολική ροπή που σχηματίζεται από δεσμευμένα φορτία μέσα στο σωματίδιο, ενώ η διπολική ροπή μεταπήδησης είναι η ροπή που σχηματίζεται από τη μετάπτωση ενός μεμονωμένου φορτισμένου σωματιδίου από ένα πηγάδι δυναμικού σε ένα άλλο. Έτσι, με βάση την Εξίσωση 82:

$$\langle \mu_{hE} \rangle = \mu_h \langle p' \cos \theta \rangle \quad (105)$$

Η πιθανότητα  $p'$  συνιστά την πιθανότητα δημιουργίας πόλωσης μεταπήδησης και με βάση την Εξίσωση 86:

$$\langle p' \cos \theta \rangle = \frac{\int p' \cos \theta dN}{\int dN} = \frac{\int_0^\pi p_{o(A \rightarrow B)} p_{o(B \rightarrow A)} \left(\frac{qrE \cos \theta}{kT}\right) \cos \theta \frac{1}{2} N \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \frac{1}{2} N \sin \theta d\theta} = \frac{p_{o(A \rightarrow B)} p_{o(B \rightarrow A)}}{2} \left(\frac{qrE}{3kT}\right) \quad (106)$$

όπου:

$\overline{P_{O(A \rightarrow B)}P_{O(B \rightarrow A)}}$ : μέση τιμή συνόλου του γινομένου των δύο πιθανοτήτων

Οι δύο τελευταίες εξισώσεις δίνουν:

$$\langle \mu_{hE} \rangle = \frac{q^2 r^2 E}{3kT} \overline{P_{O(A \rightarrow B)}P_{O(B \rightarrow A)}} \quad (107)$$

και η πολωσιμότητα  $a_h$  θα είναι [169]:

$$a_h = \frac{q^2 r^2}{3kT} \overline{P_{O(A \rightarrow B)}P_{O(B \rightarrow A)}} \quad (108)$$

### 2.3.3.6.2 Διεπιφανειακή πόλωση

Η πόλωση χωρικών φορτίων, ή αλλιώς διεπιφανειακή πόλωση, παράγεται από τον διαχωρισμό θετικά και αρνητικά φορτισμένων κινητών σωματιδίων, τα οποία υπό την επίδραση εξωτερικού πεδίου σχηματίζουν θετικά και αρνητικά χωρικά φορτία στο μεγαλύτερο μέρος του υλικού ή στις διεπιφάνειες μεταξύ διαφορετικών υλικών [184]. Αυτά τα χωρικά φορτία με τη σειρά τους επηρεάζουν την κατανομή του πεδίου. Εάν θεωρηθεί δείγμα σύνθετου διηλεκτρικού υλικού που αποτελείται από δύο παράλληλα φύλλα διαφορετικών υλικών και εισαχθεί στο χώρο μεταξύ δύο παράλληλων μεταλλικών πλακών μοναδιαίας επιφάνειας, τότε η σύνθετη αγωγιμότητα υπό την επίδραση πεδίου AC θα είναι:

$$Y = \frac{Y_1 Y_2}{Y_1 + Y_2} \quad (109)$$

με:

$$Y_1 = \frac{\sigma_1 + j\omega \epsilon'_{1r} \epsilon_0}{d_1} \quad (110)$$

$$Y_2 = \frac{\sigma_2 + j\omega \epsilon'_{2r} \epsilon_0}{d_2} \quad (111)$$

όπου:

$\epsilon'_{1r}$ : διηλεκτρική επιτρεπτότητα φύλλου 1

$\epsilon'_{2r}$ : διηλεκτρική επιτρεπτότητα φύλλου 2

$\sigma_1$ : αγωγιμότητα φύλλου 1

$\sigma_2$ : αγωγιμότητα φύλλου 2

$d_1$ : πάχος φύλλου 1

$d_2$ : πάχος φύλλου 2

Η Εξίσωση 109 με αντικατάσταση των Εξισώσεων 110 και 111 γίνεται:

$$Y = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1} \left[ \frac{(1 - \omega^2 \tau_1 \tau_2 + \omega^2 \tau_1 \tau + \omega^2 \tau_2 \tau) + j(\omega \tau_1 + \omega \tau_2 + \omega^3 \tau_1 \tau_2 \tau - \omega \tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \quad (112)$$

και:

$$\tau_1 = \frac{\epsilon'_{1r} \epsilon_0}{\sigma_1} \quad (113)$$

$$\tau_2 = \frac{\epsilon'_{2r} \epsilon_0}{\sigma_2} \quad (114)$$

$$\tau = \frac{(\epsilon'_{1r} d_2 + \epsilon'_{2r} d_1) \epsilon_0}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1} \quad (115)$$

Η σύνθετη αγωγιμότητα μπορεί να γραφεί:

$$Y = \frac{\sigma}{d} + j \frac{\omega \varepsilon'_r \varepsilon_0}{d} \quad (116)$$

και από τις Εξισώσεις 112 και 116 προκύπτει η διηλεκτρική επιτρεπτότητα και αγωγιμότητα:

$$\varepsilon'_r = \frac{1}{\varepsilon_0} \left( \frac{\sigma_1 \sigma_2 d}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1} \right) \frac{\tau_1 + \tau_2 + \omega^2 \tau_1 \tau_2 \tau - \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (117)$$

$$\sigma = \left( \frac{\sigma_1 \sigma_2 d}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1} \right) \frac{1 - \omega^2 \tau_1 \tau_2 + \omega^2 \tau_1 \tau + \omega^2 \tau_2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (118)$$

Υπό την επίδραση στατικού πεδίου DC ( $\omega = 0$ ) η διηλεκτρική επιτρεπτότητα  $\varepsilon'_{rs}$  και η αγωγιμότητα  $\sigma_s$  θα είναι:

$$\varepsilon'_{rs} = \left( \frac{\sigma_1 \sigma_2 d}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1} \right) \left( \frac{\tau_1 + \tau_2 - \tau}{\varepsilon_0} \right) \quad (119)$$

$$\sigma_s = \frac{\sigma_1 \sigma_2 d}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1} \quad (120)$$

Σε υψηλές συχνότητες, τα χωρικά φορτία δεν μπορούν να ακολουθήσουν την αλλαγή του πεδίου και ως εκ τούτου δεν προκαλούν πόλωση. Όταν  $\omega \rightarrow \infty$ , η διηλεκτρική επιτρεπτότητα  $\varepsilon'_{r\infty}$  και αγωγιμότητα  $\sigma_\infty$  γίνονται:

$$\varepsilon'_{r\infty} = \frac{\varepsilon'_{1r} \varepsilon'_{2r} d}{\varepsilon'_{1r} d_2 + \varepsilon'_{2r} d_1} \quad (121)$$

$$\sigma_\infty = \sigma_s \frac{\tau_1 \tau_2 + \tau_1 \tau + \tau_2 \tau}{\tau_2} \quad (122)$$

Η  $\varepsilon'_{r\infty}$  προκύπτει κυρίως από τη συνεισφορά ηλεκτρονικών και ατομικών πολώσεων και κατά συνέπεια η συνολική πόλωση μπορεί γραφεί:

$$P = (\varepsilon'_{rs} - 1) \varepsilon_0 E = N \alpha E \quad (123)$$

ενώ με τη συνεισφορά των ηλεκτρονικών, των ατομικών και των πολώσεων προσανατολισμού η συνολική πόλωση θα είναι:

$$P' = (\varepsilon'_{r\infty} + \varepsilon'_{r0} - 1) \varepsilon_0 E = N (\alpha_\infty + \alpha_0) E \quad (124)$$

Η πόλωση χωρικών φορτίων  $P_c$  θα προκύψει από τη διαφορά  $P - P'$  και θα είναι:

$$P_c = (\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty} - \varepsilon'_{r0}) \varepsilon_0 E = N (\alpha - \alpha_\infty - \alpha_0) E \quad (125)$$

και η πολωσιμότητα  $\alpha_c$  λόγω της πόλωσης χωρικών φορτίων θα είναι:

$$\alpha_c = \alpha - \alpha_\infty - \alpha_0 = \frac{(\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty} - \varepsilon'_{r0}) \varepsilon_0}{N} \quad (126)$$

όπου:

$N$ : ο αριθμός των μορίων ανά μονάδα όγκου του σύνθετου διηλεκτρικού

Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι επειδή στο παραπάνω διηλεκτρικό υπαισέρχεται και η πόλωση μεταπήδησης, η πολωσιμότητα λόγω χωρικών φορτίων  $\alpha_d$  θα ισούται με το άθροισμα της πολωσιμότητας λόγω μεταπήδησης  $\alpha_h$  και της πολωσιμότητας λόγω διεπιφανειακής πόλωσης  $\alpha_c$ .

Επίσης δεδομένου ότι οι δύο πολώσεις αυτές σχετίζονται με κίνηση φορτίων, ο πειραματικός διαχωρισμός τους ως φαινόμενα είναι πολύ δύσκολος.

#### 2.3.4 Κατηγορίες διηλεκτρικών υλικών

Τα διηλεκτρικά υλικά μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο βασικές κατηγορίες: α) μη σιδηροηλεκτρικά (ή αλλιώς κανονικά διηλεκτρικά ή παραηλεκτρικά) και β) σιδηροηλεκτρικά.

##### *2.3.4.1 Μη σιδηροηλεκτρικά υλικά*

Στα υλικά αυτής της κατηγορίας, η ηλεκτρική πόλωση ενεργοποιείται από εξωτερικά ηλεκτρικά πεδία. Με βάση τους μηχανισμούς ηλεκτρικής πόλωσης, καθορίζονται τρεις υποκατηγορίες: μη πολικά, πολικά και διπολικά υλικά.

##### *2.3.4.1.1 Μη πολικά υλικά*

Σε υλικά αυτής της κατηγορίας, ένα ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να προκαλέσει μόνο ελαστική μετατόπιση των νεφών ηλεκτρονίων (κυρίως των νεφών ηλεκτρονίων σθένους) και επομένως έχουν μόνο ηλεκτρονική πόλωση. Τέτοια υλικά, τα οποία γενικά αναφέρονται ως στοιχειώδη υλικά, αποτελούνται από ένα μόνο είδος ατόμου, όπως πχ πυρίτιο (Si) σε ημιαγωγούς, άνθρακα (C) σε διαμάντια και αδρανή στοιχεία σε αέρια, υγρή ή στερεή φάση. Για αυτά τα υλικά, σημαντική και αξιοποιήσιμη απορρόφηση λαμβάνει χώρα στη συχνότητα συντονισμού  $\omega_0$  στην περιοχή του ορατού έως υπεριώδους φάσματος. Για συχνότητες χαμηλότερες από την  $\omega_0$ , η διηλεκτρική επιτρεπτότητα θα πρέπει να είναι ανεξάρτητη από τη συχνότητα και ίση με την επιτρεπτότητα στατικού πεδίου. Σύμφωνα με τη σχέση του Maxwell, ο δείκτης διάθλασης τέτοιων υλικών μπορεί να γραφεί:

$$n = (\epsilon'_{rs})^{1/2} \quad (127)$$

και η συνολική πολωσιμότητα γίνεται:

$$\alpha = \alpha_e \quad (128)$$

##### *2.3.4.1.2 Πολικά υλικά*

Στα πολικά υλικά, ένα ηλεκτρικό πεδίο θα προκαλέσει ελαστική μετατόπιση των νεφών ηλεκτρονίων σθένους, καθώς και ελαστική μετατόπιση των σχετικών θέσεων των ιόντων, με αποτέλεσμα τέτοια υλικά να εμφανίζουν, τόσο ηλεκτρονική, όσο και ιοντική πόλωση. Το υλικό μπορεί να αποτελείται από μόρια, καθένα εκ των οποίων αποτελείται από περισσότερα από ένα είδος ατόμων χωρίς μόνιμες διπολικές ροπές. Παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι ιοντικοί κρύσταλλοι, συμπεριλαμβανομένων αλκαλοαλογονίδια (alkali halides), ορισμένων οξειδίων, παραφινών, βενζολίου, τετραχλωράνθρακα κλπ. Η υπολογίσιμη απορρόφηση συμβαίνει σε δύο συχνότητες συντονισμού: η μια στην περιοχή των συχνοτήτων στην περιοχή του ορατού φάσματος που αντιστοιχεί στην ηλεκτρονική πόλωση και η άλλη σε χαμηλότερη συχνότητα συντονισμού στην περιοχή του

υπερύθρου που αντιστοιχεί στην ιοντική πόλωση. Σε αυτή την περίπτωση, η συνολική πολωσιμότητα είναι:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i \quad (129)$$

#### 2.3.4.1.3 Διπολικά υλικά

Στα υλικά αυτής της κατηγορίας εμφανίζονται και οι τρεις θεμελιώδεις πολώσεις: ηλεκτρονική, ιοντική και προσανατολισμού. Έτσι, η συνολική πολωσιμότητα είναι:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_o \quad (130)$$

Υλικά των οποίων τα μόρια διαθέτουν μόνιμη διπολική ροπή ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία. Ένα ηλεκτρικό πεδίο θα προκαλέσει χωρικό προσανατολισμό των μόνιμων διπόλων, με αποτέλεσμα την πόλωση προσανατολισμού. Η διαδικασία προσανατολισμού λαμβάνει χώρα κυρίως σε υγρά και αέρια, και σε ορισμένα στερεά μέσα σε ένα συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών, όπως στα στερεά υδροχλωρικά και θειικά οξέα. Όμως, στην στερεά κατάσταση υπάρχει μια κρίσιμη θερμοκρασία στην οποία, αλλά και κάτω από αυτή, όλα τα δίπολα ακινητοποιούνται με αποτέλεσμα να μην εμφανίζεται πολωσιμότητα λόγω πόλωσης προσανατολισμού. Για τα περισσότερα υλικά, η ακινητοποίηση των διπόλων συμβαίνει σε θερμοκρασίες κάτω από την θερμοκρασία τήξης τους.

Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι γενικά, τα διηλεκτρικά υλικά δεν είναι μονοκρυσταλλικά, αλλά απεναντίας, είτε άμορφα, είτε πολυκρυσταλλικά, και περιέχουν μεγάλη ποσότητα από διάφορες παγίδες φορτίων. Επιπλέον, δεν είναι μη αγώγιμα και περιλαμβάνουν πάντα φορείς φορτίου (ηλεκτρόνια, οπές ή και τα δύο) που εγχέονται από ηλεκτρικές επαφές. Επομένως, σε αυτή την περίπτωση, η συνολική πολωσιμότητα θα πρέπει να περιλαμβάνει την πολωσιμότητα λόγω πόλωσης φορτίων χώρου (η οποία περιλαμβάνει τις πολωσιμότητες  $\alpha_h$  και  $\alpha_c$ ) και θα είναι:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_o + \alpha_d \quad (131)$$

#### 2.3.4.2 Σιδηροηλεκτρικά υλικά

Ένα σιδηροηλεκτρικό υλικό έχει συνήθως μονοκρυσταλλική ή πολυκρυσταλλική μορφή και εμφανίζει αναστρέψιμη αυθόρμητη πόλωση σε ορισμένο εύρος θερμοκρασιών. Η κρίσιμη θερμοκρασία, που ονομάζεται θερμοκρασία Curie, σηματοδοτεί τη μετάπτωση από την φάση τάξης (ordered phase) στη φάση αταξίας (disordered phase). Σε αυτή τη θερμοκρασία, οι τιμές της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας μπορεί να γίνουν τρεις έως τέσσερις τάξεις μεγέθους υψηλότερες από τις τιμές της στη φάση αταξίας. Η μετάπτωση ανάμεσα στις δύο φάσεις περιλαμβάνει τη μετατόπιση των ατόμων και έτσι οι κρύσταλλοι ή οι κρυσταλλίτες που παρουσιάζουν σιδηροηλεκτρικά φαινόμενα θα πρέπει να είναι μη κεντροσυμμετρικοί. Αυτό σημαίνει ότι μια μετάπτωση φάσης θα προκαλέσει μια μηχανική καταπόνηση, η οποία θα τείνει να αλλάξει, όχι μόνο τον όγκο και το σχήμα του υλικού σώματος, αλλά και τον δείκτη διάθλασης. Έτσι, τα σιδηροηλεκτρικά υλικά παρουσιάζουν όχι μόνο σιδηροηλεκτρικά, αλλά και πιεζοηλεκτρικά, πυροηλεκτρικά και ηλεκτροοπτικά φαινόμενα, τα οποία

μπορούν να αξιοποιηθούν σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Τα σιδηροηλεκτρικά υλικά σε γενικές γραμμές εμφανίζουν ηλεκτρικά επαγόμενες πολώσεις, οι οποίες όμως είναι τόσο μικρές σε σύγκριση με την αυθόρμητη πόλωση που πρακτικά μπορούν να κριθούν αμελητέες.

### 2.3.5 Εσωτερικά πεδία

Το εσωτερικό ή τοπικό πεδίο  $E_{loc}$  που επιδρά σε ατομικές ή μοριακές περιοχές μπορεί να θεωρηθεί ότι ισοδυναμεί με το εξωτερικό πεδίο  $E$  μόνο σε αέριες ή σε αραιές φάσεις, όπου η αλληλεπίδραση μεταξύ ατόμων ή μορίων μπορεί να αγνοηθεί. Όμως, στις συμπυκνωμένες φάσεις (στερεά και υγρά) το τοπικό πεδίο είναι ισχυρότερο από το  $E$  λόγω της πόλωσης των γύρω σωματιδίων. Ακολούθως, θα εξεταστούν τα τοπικά πεδία για μη διπολικά και διπολικά υλικά.

#### 2.3.5.1 Τοπικά πεδία σε μη διπολικά υλικά

Εάν υποθετικά αφαιρεθεί μικρή σφαίρα από περιοχή του ατόμου ή του μορίου διηλεκτρικού υλικού, θα σχηματιστεί κοιλότητα, όπου το τοπικό πεδίο  $E_{loc}$  θα αποτελείται από τέσσερα στοιχεία [172]:

$$E_{loc} = E_0 + E_1 + E_2 + E_3 \quad (132)$$

Το στοιχείο  $E_0$  αποτελεί το εξωτερικό πεδίο εντός της κοιλότητας, η οποία θεωρείται κενή, και είναι:

$$E_0 = E + \frac{P}{\varepsilon_0} \quad (133)$$

επειδή:

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 E_0 \quad (134)$$

και επομένως:

$$E_0 = E + \frac{P}{\varepsilon_0} \quad (135)$$

Το πεδίο αποπόλωσης  $E_1$  προκύπτει από τα φορτία πόλωσης (δεσμευμένα φορτία) στην επιφάνεια του δείγματος και θα είναι:

$$E_1 = -\frac{P}{\varepsilon_0} \quad (136)$$

Το άθροισμα των  $E_0$  και  $E_1$  ισοδυναμεί με το εφαρμοζόμενο εξωτερικό πεδίο. Το στοιχείο  $E_2$  αποτελεί το πεδίο Lorentz από τα φορτία που αναπτύσσονται στο εσωτερικό της κοιλότητας και δίνεται:

$$E_2 = \frac{\varepsilon_r - 1}{3} E \quad (137)$$

Το στοιχείο  $E_3$  αποτελεί το πεδίο των παρακείμενων διπόλων λόγω των μορίων μέσα στη σφαιρική κοιλότητα, όπου γενικά θεωρείται ότι η κοιλότητα σχηματίζεται ιδανικά χωρίς να διαταράσσεται η πόλωση του περιβάλλοντος υλικού και ότι τα πεδία που παράγονται από όλα τα δίπολα μέσα στην κοιλότητα τείνουν να αντισταθμίζουν το ένα το άλλο. Κατά συνέπεια:

$$E_3 = 0 \quad (138)$$

Με βάση τις παραπάνω εξισώσεις το εσωτερικό πεδίο  $E_{loc}$  μπορεί να γραφεί:

$$E_{loc} = E_0 + E_1 + E_2 + E_3 = \frac{\epsilon_r' + 2}{3} E \quad (139)$$

### 2.3.5.1.1 Η εξίσωση Clausius-Mossotti

Από τις Εξισώσεις 61, 62 και 139 προκύπτει η γνωστή σχέση Clausius-Mossotti μεταξύ της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας και της πολωσιμότητας λόγω ατομικής πόλωσης [172, 185, 193], η οποία έχει ισχύ μόνο σε μη πολικά υλικά ( $E_3 \neq 0$  σε πολικά υλικά):

$$\frac{\epsilon_r' - 1}{\epsilon_r' + 2} = \frac{Na}{3\epsilon_0} \quad (140)$$

όπου:

$a$ : ακτίνα σφαιρικής κοιλότητας

$N$ : αριθμός ατόμων ή μορίων ανά mole που θα είναι ο αριθμός Avogadro  $N_0$ , επειδή όταν τα ίδια τα μόρια συνιστούν φορείς διπόλων, η εξάρτηση από την πυκνότητα του υλικού μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα και [194]

και:

$$N_0 = \frac{NM}{\rho} = 6.023 \times 10^{23}$$

όπου:

$M$ : ατομικό ή μοριακό βάρος

$\rho$ : πυκνότητα υλικού

Επίσης η εξίσωση Clausius-Mossotti μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διπολικά υλικά σε υψίσυχνα πεδία εναλλασσόμενου ρεύματος, στα οποία η πόλωση προσανατολισμού δεν μπορεί να ακολουθήσει τη χρονική μεταβολή τους, ενώ εξακολουθούν να υπάρχουν ηλεκτρονικές και ατομικές πολώσεις.

### 2.3.5.1.2 Η εξίσωση Lorentz-Lorenz

Στο οπτικό φάσμα συχνοτήτων, όπου κυριαρχεί η ηλεκτρονική πόλωση, η διηλεκτρική επιτρεπτότητα συνδέεται με τον δείκτη διάθλασης με τη σχέση:  $\epsilon_r' = n^2$  και επομένως η Εξίσωση 140 γίνεται [169, 172]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{Na}{3\epsilon_0} \quad (141)$$

Η Εξίσωση 141 η οποία είναι παρόμοια με την εξίσωση Clausius-Mossotti, φέρει την ονομασία Lorenz-Lorenz, επειδή τη συνέλαβαν ανεξάρτητα οι Hendrik Lorenz και Ludvig Lorenz στην Ολλανδία και στη Δανία αντίστοιχα.

### 2.3.5.2 Πεδία αντίδρασης σε διπολικά υλικά

Αν ένα διπολικό μόριο βρίσκεται στο κέντρο σφαιρικής κοιλότητας, θα παράγει ένα πεδίο που θα πολώνει τα γύρω μόρια μέσα στην κοιλότητα. Το πεδίο αντίδρασης (reaction field)  $E_r$  δημιουργείται μέσα στην κοιλότητα από τα φορτία των πολωμένων μορίων στην επιφάνεια της κοιλότητας. Έτσι, απουσία του εξωτερικού πεδίου ( $E = 0$ ), η αποτελεσματική διπολική ροπή ενός διπολικού μορίου σε συμπυκνωμένο διπολικό υλικό [condensed dipolar material] θα είναι [169]:

$$\mu_{eff} = \mu_0 + aE_r \quad (142)$$

όπου:

$\mu_0$ : μόνιμη διπολική ροπή μεμονωμένου μορίου

Η μόνιμη διπολική ροπή έχει την ίδια διεύθυνση με το πεδίο αντίδρασης  $E_r$ , το οποίο είναι:

$$E_r = \frac{2\mu_{eff}}{4\pi\epsilon_0\alpha^3} \left( \frac{\epsilon_r' - 1}{2\epsilon_r' + 1} \right) = f\mu_{eff} \quad (143)$$

όπου:

$$f = \frac{1}{2\pi\epsilon_0\alpha^3} \left( \frac{\epsilon_r' - 1}{2\epsilon_r' + 1} \right) = \frac{2N}{3\epsilon_0} \left( \frac{\epsilon_r' - 1}{2\epsilon_r' + 1} \right) \quad (144)$$

και:

$$N = \frac{3}{4\pi\alpha^3}$$

Ακολουθως η διπολική ροπή με βάση τις Εξισώσεις 142 και 143 γίνεται:

$$\mu_{eff} = \frac{\mu_0}{1 - af} \quad (145)$$

Υπό την επίδραση εξωτερικού πεδίου  $E$ , το πεδίο εντός της σφαιρικής κοιλότητας  $E_i$  θα είναι:

$$E_i = \frac{3\epsilon_r'}{2\epsilon_r' + 1} E = hE \quad (146)$$

όπου:

$$h = \frac{3\epsilon_r'}{2\epsilon_r' + 1}$$

Έτσι, η αποτελεσματική επαγόμενη διπολική ροπή ενός διπολικού μορίου μέσα στην κοιλότητα λόγω των πεδίων  $E_i$  και  $E_r$  στη διεύθυνση του εξωτερικού πεδίου  $E$  γίνεται:

$$\mu'_{eff} = a(\vec{E}_i + f\mu'_{eff}) = \frac{ah}{1 - af} E \quad (147)$$

Η συνολική διπολική ροπή στην κοιλότητα είναι το άθροισμα της μόνιμης διπολικής ροπής και της επαγόμενης διπολικής ροπής προς την κατεύθυνση του πεδίου  $E$ :

$$\mu_{\vec{E}} = \mu_{eff} \cos \theta + \mu'_{eff} \quad (148)$$

όπου ο παράγοντας  $\mu_{eff} \cos \theta$  οφείλεται στο πεδίο αντίδρασης  $E_r$  όταν  $E = 0$  και ο παράγοντας  $\mu'_{eff}$  οφείλεται στο πεδίο της κοιλότητας υπό την επίδραση του πεδίου  $E$ . Εν τέλει και με τη βοήθεια της στατιστικής Maxwell-Boltzmann, η συνολική μέση διπολική ροπή  $\mu_E$  θα είναι [169]:



$$\langle \mu_E \rangle = \frac{h}{1-\alpha f} \left[ \alpha + \frac{\mu_0^2}{3(1-\alpha f)kT} \right] E \quad (149)$$

### 2.3.5.2.1 Εξίσωση Debye

Θεωρώντας ότι  $\alpha_h = \alpha_c = 0$  (ή  $\alpha_d = 0$ ), η συνολική πολωσιμότητα γράφεται:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (150)$$

και συνδυαστικά με την Εξίσωση 140, δίνει την εξίσωση Debye [169, 172, 186]:

$$\frac{\varepsilon'_r - 1}{\varepsilon'_r + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \left( \alpha_e + \alpha_i + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (151)$$

Η εξίσωση Debye δεν αντικατοπτρίζει ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα για διπολικά υγρά και στερεά, πιθανώς εν μέρει λόγω του γεγονότος ότι το εσωτερικό πεδίο Lorentz δεν είναι εφαρμόσιμο σε αυτά. Αντιθέτως παρέχει σχετικά ακριβείς προβλέψεις για αέρια όπου  $(\varepsilon'_r - 1) \ll 1$  και για αραιωμένα διαλύματα διπολικών μορίων σε μη διπολικούς διαλύτες.

Εδώ αξίζει να αναφερθεί ότι στο σύστημα CGS μονάδα διπολικής ροπής είναι το debye, με βάση το οποίο τα διπολικά υλικά μπορούν να χωριστούν σε: α) ασθενή διπολικά υλικά, όταν  $\mu_0 < 0.5$  debye, β) μεσαία διπολικά υλικά, όταν  $0.5 < \mu_0 < 1.5$  debye και γ) ισχυρά διπολικά υλικά, όταν  $\mu_0 > 1.5$  debye [169].

### 2.3.5.2.2 Εξίσωση Onsager

Σε στατικά πεδία DC ή σε πεδία χαμηλών συχνοτήτων ισχύει:

$$h \rightarrow h_s = \frac{3\varepsilon'_{rs}}{2\varepsilon'_{rs} + 1} \quad (152)$$

$$f \rightarrow f_s = \frac{2N}{3\varepsilon_0} \left( \frac{\varepsilon'_{rs} - 1}{2\varepsilon'_{rs} + 1} \right) \quad (153)$$

και με βάση τον ορισμό της πόλωσης:

$$P = (\varepsilon'_{rs} - 1)\varepsilon_0 E = N \langle \mu_E \rangle \quad (154)$$

Σε υψηλές συχνότητες στις οποίες δεν εμφανίζεται πόλωση προσανατολισμού  $\mu_0 = 0$  και κατά συνέπεια οι εξισώσεις 152 και 153 γίνονται:

$$h \rightarrow h_\infty = \frac{3\varepsilon'_{r\infty}}{2\varepsilon'_{r\infty} + 1} \quad (155)$$

$$f \rightarrow f_\infty = \frac{2N}{3\varepsilon_0} \left( \frac{\varepsilon'_{r\infty} - 1}{2\varepsilon'_{r\infty} + 1} \right) \quad (156)$$

Η πόλωση θα είναι:

$$P_\infty = (\varepsilon'_{r\infty} - 1)\varepsilon_0 E = N \langle \mu_{E\infty} \rangle \quad (157)$$

και ακολούθως προκύπτει η εξίσωση Clausius-Mossotti :

$$\frac{\varepsilon'_{r\infty} - 1}{\varepsilon'_{r\infty} + 1} = \frac{N(\alpha_e + \alpha_i)}{3\varepsilon_0} \quad (158)$$

Η διαφορά  $P_0 - P_\infty$  οδηγεί στην εξίσωση Onsager [169, 186]:

$$\frac{(\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty})(2\varepsilon'_{rs} + \varepsilon'_{r\infty})}{\varepsilon'_{rs}(\varepsilon'_{r\infty} + 2)^2} = \frac{N\mu_0^2}{9\varepsilon_0 kT} \quad (159)$$

Με την Εξίσωση 159 μπορεί να υπολογιστεί η  $\mu_0$  ενός διπολικού μορίου από την  $\varepsilon'_{rs}$  ενός καθαρά διπολικού υγρού ή διαλύματος, όταν η πυκνότητα και η  $\varepsilon'_{r\infty}$  είναι γνωστές. Η εξίσωση Onsager προέκυψε αρχικά με την υπόθεση ότι τα μόρια έχουν σφαιρικό σχήμα και ότι δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων (ή μεταξύ των διπόλων). Ωστόσο, η  $\mu_0$  των μη συζευγμένων οργανικών ενώσεων (δηλαδή με ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων) υπολογίζεται με ακρίβεια από την εξίσωση Onsager, σε αντίθεση με την περίπτωση των συζευγμένων οργανικών ενώσεων (με ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων), όπου η διαφορά μεταξύ των πειραματικών και των υπολογισμένων τιμών της  $\mu_0$  είναι μεγάλη. Κατά συνέπεια, το μοντέλο του Onsager είναι ανεπαρκές για συζευγμένες οργανικές ενώσεις [195], επειδή:

- Υποθέτει ότι το μέσο στο γύρω περιβάλλον οποιουδήποτε μορίου είναι συνεχές [185]. Αυτό σημαίνει ότι δεν λαμβάνονται υπόψη οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μορίου και των γειτονικών μορίων. Με άλλα λόγια, λαμβάνεται υπόψη μόνο η αλληλεπίδραση μεγάλης εμβέλειας, ενώ η ενέργεια αλληλεπίδρασης μικρής εμβέλειας έχει κριθεί αμελητέα.
- Δεν λαμβάνει υπόψη την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των πλησιέστερων διπόλων.
- Δεν λαμβάνει υπόψη τις μη πολικές μοριακές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες μπορεί να είναι σημαντικές σε ορισμένα υγρά και στερεά. Αρκετοί ερευνητές προσπάθησαν να τροποποιήσουν την εξίσωση Onsager θεωρώντας ελλειψοειδές αντί για σφαιροειδές σχήμα κοιλότητας και επίσης λαμβάνοντας υπόψη την ανισοτροπία των πολώσεων των μορίων. Ωστόσο, τα τροποποιημένα αυτά μοντέλα δεν προσφέρουν ιδιαίτερη βελτίωση, επειδή θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.

### 2.3.5.2.3 Εξίσωση Kirkwood

Με την εφαρμογή μεθοδολογιών στατιστικής μηχανικής ο Kirkwood προσέγγισε το πρόβλημα της πόλωσης συνυπολογίζοντας την αλληλεπίδραση ανάμεσα στα κοντινότερα δίπολα. Ειδικότερα, έλαβε υπόψη τα φαινόμενα μικρής εμβέλειας για την πόλωση προσανατολισμού μορίων σε υγρή κατάσταση, αλλά όχι την επαγόμενη πόλωση μεταξύ τους. Η εξίσωση Kirkwood δίνεται [169, 186]:

$$\frac{(\varepsilon'_{rs} - 1)(2\varepsilon'_{rs} + 1)}{9\varepsilon'_{rs}} = \frac{N}{9\varepsilon_0} \left( \alpha_e + \alpha_i + \frac{g\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (160)$$

και:

$$g = 1 + z \overline{\cos \varphi}$$

όπου:

$g$ : παράγοντας συσχέτισης που περιγράφει τη μοριακή αλληλεπίδραση και τη δομή μικρής εμβέλειας

$\varphi$ : γωνία μεταξύ μορίου αναφοράς και πλησιέστερων γειτονικών μορίων

Όταν  $g = 1$ , η μέση διπολική ροπή μιας πεπερασμένης σφαιρικής περιοχής γύρω από ένα μόριο αναφοράς, το οποίο διατηρείται σταθερό σε δείγμα υλικού απείρου μεγέθους, είναι περίπου ίση με τη ροπή του σταθερού μορίου. Αυτό σημαίνει ότι η θέση ενός διπόλου δεν επηρεάζει τις θέσεις των άλλων διπόλων. Εάν όμως το σταθερό δίπολο τείνει να ευθυγραμμιστεί τα γειτονικά δίπολα παράλληλα μεταξύ τους, τότε η αποτελεσματική ροπή είναι μεγαλύτερη από  $\mu_0$  και επομένως  $g > 1$ . Αντίθετα, εάν το σταθερό δίπολο τείνει να ευθυγραμμιστεί με τα γειτονικά δίπολα σε αντιπαράλληλη διεύθυνση, τότε  $g < 1$ . Ο ακριβής προσδιορισμός της τιμής του  $g$  δεν είναι εφικτός, κάτι αυτό που αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα της εξίσωσης Kirkwood, ενώ επιπλέον ο προσεγγιστικός υπολογισμός του εσωτερικού πεδίου συμβάλλει στην ανακρίβεια των αποτελεσμάτων.

#### 2.3.5.2.4 Εξίσωση Frohlich

Στο μοντέλο του Frohlich λαμβάνεται υπόψη, τόσο η μικρής εμβέλειας αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων, όσο και η επαγόμενη πόλωση. Θεώρησε επίσης μια σφαιρική περιοχή μέσα σε ένα άπειρο, ομοιογενές διηλεκτρικό συνεχές στατικής διηλεκτρικής επιτρεπτότητας  $\epsilon'_{rs}$ . Αυτή η περιοχή περιέχει μόρια διαφόρων μεγεθών τα οποία έχουν αρκετό πλήθος, ώστε να μπορούν να εφαρμοστούν νόμοι στατιστικής μηχανικής [185, 186]. Η γενική εξίσωση Frohlich είναι [186]:

$$\frac{(\epsilon' - n^2)(2\epsilon' + n^2)}{\epsilon'(n^2 + 2)^2} = \frac{N_A g \mu^2}{9\epsilon_0 kT} \quad (161)$$

όπου:

$n$ : δείκτης διάθλασης φωτός (σχέση δείκτη διάθλασης / επιτρεπτότητας Maxwell:  $n^2 = \epsilon'$ )

$M_w$ : μοριακή μάζα

$N_A$ : αριθμός Avogadro

και:

$$g = 1 + \sum_j^{N_v} \overline{\cos \varphi_{ij}} \quad (162)$$

όπου:

$N_v$ : αριθμός διπόλων σε σφαιρικό όγκο  $V$

$\varphi_{ij}$ : γωνία μεταξύ μορίου αναφοράς  $i$  και των  $j$  πλησιέστερων γειτονικών μορίων ( $j \neq 1$ )

Το μοντέλο του Frohlich είναι το πιο γενικό, ενώ τα μοντέλα Kirkwood και Onsager αποτελούν ειδικές περιπτώσεις αυτού. Πιο συγκεκριμένα, η εξίσωση Frohlich παίρνει τη μορφή της εξίσωσης Onsager όταν  $g = 1$ , μολονότι στα δύο μοντέλα δεν ταυτίζονται οι ορισμοί της διπολικής ροπής  $\mu$ , ενώ παίρνει τη μορφή της εξίσωσης Kirkwood όταν  $\epsilon'_{rs} \gg \epsilon'_{r\infty}$ . Σε υγρά ή στερεά πολυμερή, οι πολυμερικές αλυσίδες συνήθως είναι πεπλεγμένες, οπότε θεωρώντας μια επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα σε μια αλυσίδα ως κύρια διπολική μονάδα, θα συμβάλλει εξίσου στη μέση πόλωση υπό την επίδραση εξωτερικού πεδίου. Με βάση αυτό το σκεπτικό, η εξίσωση Frohlich μπορεί να εφαρμοστεί για πολυμερή, υπό την προϋπόθεση το πολυμερές να έχει υψηλό μοριακό βάρος ώστε οι καταληκτικές μονάδες να μπορούν να αμεληθούν, και το  $g$  να δίνεται [169]:

$$g = 1 + \sum_j^x \overline{\cos \varphi'_{ij}} + \sum_k^x \overline{\cos \varphi''_{ik}} \quad (163)$$

όπου:

$\varphi'_{ij}$ : γωνία μεταξύ μορίου αναφοράς  $i$  και των  $j$  πλησιέστερων γειτονικών μορίων ( $j \neq 1$ ) εντός της ίδιας πολυμερικής αλυσίδας

$\varphi''_{ik}$ : γωνία μεταξύ μορίου αναφοράς  $i$  και των  $k$  μονάδων ( $j \neq 1$ ) που δεν περιέχουν το μόριο αναφοράς  $i$

$x$ : πλήθος επαναλαμβανόμενων διπολικών μονάδων

### 2.3.6 Ηλεκτρική πόλωση και χαλάρωση σε χρονικά μεταβαλλόμενα πεδία

Η συμπεριφορά και η αλληλεπίδραση σωματιδίων, όπως ατόμων, μορίων και ιόντων, εμπλουτίζεται με την μελέτη της απόκρισής τους σε χρονικά μεταβαλλόμενα ηλεκτρικά πεδία με μήκη κύματος συγκρίσιμα με τις αποστάσεις μεταξύ τους. Στην συμπακνωμένη ύλη (στερεά και υγρά) οι αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων είναι της τάξης μερικών angstrom. Ηλεκτρικά πεδία με μήκη κύματος αυτής της τάξης θα είναι στην περιοχή των ακτίνων X, με αρκετή ενέργεια ώστε να προκαλέσουν ιονισμό στα σωματίδια. Σε αυτή την ενότητα, θα εξεταστεί η δυναμική απόκριση ενός διηλεκτρικού υλικού που εκτίθεται σε ηλεκτρικά πεδία με μήκη κύματος πολύ μεγαλύτερα από τις αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων, έτσι ώστε αυτό να μπορεί να θεωρηθεί συνεχές.

#### *2.3.6.1 Απόκριση διηλεκτρικών υλικών στο πεδίο συχνότητας και στο πεδίο χρόνου*

Μέχρι στιγμής αναπτύχθηκε η απόκριση διηλεκτρικών υλικών υπό την επίδραση στατικών ηλεκτρικών πεδίων ( $\omega = 0$ ). Όμως, υπό την επίδραση χρονικά μεταβαλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων, η δυναμική απόκριση των υλικών αυτών μπορεί να προσφέρει σημαντικές πληροφορίες για τη δομή και τη διηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού, ενώ η προσέγγισή της να γίνει, είτε στο πεδίο του χρόνου, είτε στο πεδίο συχνότητας. Όσον αφορά στις τεχνικές μέτρησης, η προσέγγιση στο πεδίο του χρόνου είναι απλούστερη από την προσέγγιση στο πεδίο συχνότητας, ενώ όσον αφορά στις αναλύσεις δεδομένων, η προσέγγιση στο πεδίο του χρόνου είναι πιο περίπλοκη. Με την προσέγγιση στο πεδίο του χρόνου, μετράται είτε η χρονοεξαρτώμενη πόλωση αμέσως μετά την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου βηματικής συνάρτησης, είτε η απόσβεση της πόλωσης από μια αρχική τιμή σταθερής κατάστασης μέχρι το μηδέν, μετά την ξαφνική αφαίρεση ενός αρχικού εξωτερικού πεδίου. Αυτό το φαινόμενο περιγράφεται ως διηλεκτρική χαλάρωση. Με την προσέγγιση στο πεδίο των συχνοτήτων μετράται κυρίως η διηλεκτρική επιτρεπτότητα σε διάφορες συχνότητες εναλλασσόμενων πεδίων. Και οι δύο προσεγγίσεις θα πρέπει να παράγουν τα ίδια αποτελέσματα.

### 2.3.6.2 Μιγαδική επιτρεπτότητα

Όταν ένα χρονικά μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται σε έναν πυκνωτή παράλληλων πλακών, με εμβαδόν πλάκας μιας μονάδας και διαχωρισμό  $d$  μεταξύ των πλακών, τότε η συνολική πυκνότητα ρεύματος θα είναι:

$$J_T = J + \frac{dD}{dt} = J + \varepsilon^* \frac{dE}{dt} \quad (164)$$

όπου:

$J$ : ρεύμα αγωγιμότητας

$\varepsilon^*$ : μιγαδική επιτρεπτότητα

Η μιγαδική επιτρεπτότητα περιγράφει τις διηλεκτρικές απώλειες που υφίστανται λόγω τριβής από την πόλωση και τον προσανατολισμό των διπόλων, και γράφεται:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = (\varepsilon'_r - j\varepsilon''_r)\varepsilon_0 \quad (165)$$

όπου:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_r \varepsilon_0$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_r \varepsilon_0$$

$\varepsilon'_r$ : διηλεκτρική επιτρεπτότητα (διηλεκτρική σταθερά)

$\varepsilon''_r$ : συντελεστής απωλειών

Ένα χρονικά μεταβαλλόμενο πεδίο μπορεί να αναλυθεί σε επιμέρους ημιτονοειδή πεδία AC στο πεδίο των συχνοτήτων μέσω του μετασχηματισμού Fourier. Για απλότητα, το εφαρμοζόμενο πεδίο θεωρείται μονοχρωματικό και ημιτονοειδές γωνιακής συχνότητας  $\omega$ , και μπορεί να εκφραστεί:

$$E = E_m \exp(j\omega t) \quad (166)$$

Με βάση τις Εξισώσεις 165 και 166, η συνολική πυκνότητα ρεύματος θα είναι [169]:

$$J_T = \sigma E + j\omega(\varepsilon' - j\varepsilon'')E = (\sigma + \omega\varepsilon'')E + j\omega\varepsilon'E \quad (167)$$

όπου:

$\sigma$ : ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού

Ο όρος  $\omega\varepsilon'E$  αποτελεί συνιστώσα απωλειών λόγω της ανελαστικής σκέδασης των αγωγίμων φορέων φορτίου, η οποία συμβαίνει σε όλες τις συχνότητες, συμπεριλαμβανομένου της  $\omega = 0$  (πεδία DC). Ο όρος  $\omega\varepsilon''E$  αποτελεί επίσης συνιστώσα απωλειών λόγω τριβής στις διαδικασίες πόλωσης, η οποία εξαφανίζεται όταν  $\omega = 0$  και αυξάνεται με την  $\omega$ . Ο όρος  $\sigma E$  είναι ένα στοιχείο χωρίς απώλειες ο οποίος στην πραγματικότητα είναι το ρεύμα μετατόπισης. Για τα διηλεκτρικά πολυμερή, η αγωγιμότητα  $\sigma$  είναι συνήθως εξαιρετικά μικρή και στις περισσότερες περιπτώσεις η συμβολή του σχετικού όρου κρίνεται αμελητέα και επομένως η εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  θα είναι:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} \quad (168)$$

η οποία, όταν  $\varepsilon''_r / \varepsilon'_r \ll 1$ , τότε  $\tan\delta \approx \delta$ .

Η ενέργεια που απορροφάται ακαριαία από το υλικό ανά δευτερόλεπτο ανά  $\text{cm}^3$  δίνεται από το γινόμενο  $J_T(t)E(t)$  και η μέση τιμή της θα είναι [169]:

$$W = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} J_T(t)E(t)d(\omega t) = \omega \varepsilon_r'' \varepsilon_0 E_m^2 / 2 \quad (169)$$

### 2.3.6.3 Χρονοεξαρτώμενη ηλεκτρική πόλωση

Ο χρόνος που απαιτείται για την ηλεκτρονική και ατομική πόλωση και αποπόλωση είναι πολύ μικρός ( $<10^{-12}$  sec). Αυτή η διαδικασία παραμορφωτικής πόλωσης (deformational polarization) περιγράφεται επίσης ως διαδικασία συντονισμού, επειδή περιλαμβάνει διάφορες καταστάσεις δονήσεων. Ο συντονισμός ενός δονούμενου συστήματος συμβαίνει, όταν ένα εξωτερικό πεδίο ταλαντώνεται σε συχνότητα κοντά στη φυσική συχνότητα του συστήματος. Ο χρόνοι μεταξύ των πολώσεων προσανατολισμού, μεταπήδησης ή χωρικών φορτίων και των αντίστοιχων αποπολώσεων είναι αρκετά μεγάλοι, και ποικίλλουν σε μεγάλο εύρος αναλόγως των διηλεκτρικών συστημάτων. Τέτοιες διαδικασίες περιγράφονται ως διαδικασίες χαλάρωσης, επειδή άλλωστε μεσολαβεί κάποιος χρόνος χαλάρωσης.

Η συνολική πόλωση ενός αυθαίρετου διηλεκτρικού συστήματος, εάν χάριν απλότητας παραληφθούν οι πολώσεις μεταπήδησης και χωρικών φορτίων, θα είναι:

$$P = P_e + P_i + P_o \quad (170)$$

Δεδομένου ότι ο χρόνος απόκρισης για την ηλεκτρονική και την ατομική πόλωση είναι τόσο μικρός που μπορεί να υποθεθεί ότι είναι πρακτικά σταθερός για όλες τις συχνότητες από 0 έως περίπου  $10^{12}$  Hz, οι πολώσεις αυτές μπορούν να ομαδοποιηθούν ως εξής:  $P_\infty = P_e + P_i = (\varepsilon'_{r\infty} - 1)\varepsilon_0 E$ , με τη θεώρηση ότι ακολουθούν ακαριαία το πεδίο  $E$  και επομένως  $P_\infty$  και  $E$  συμφασικά. Οπότε:

$$P = P_\infty + P_o = (\varepsilon'_{r\infty} - 1)\varepsilon_0 E + (\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty})\varepsilon_0 E \quad (171)$$

Ωστόσο, η  $P_o$  λαμβάνει χώρα με χρονική καθυστέρηση σε σχέση με το πεδίο  $E$  και επομένως, υπάρχει διαφορά φάσης μεταξύ τους. Εάν η πόλωση προσανατολισμού λόγω του εφαρμοζόμενου πεδίου χρειάζεται κάποιο χρόνο για να εμφανιστεί, τότε κατά την απομάκρυνση του εξωτερικού πεδίου ( $E = 0$ ) για  $t = 0$ , ο ρυθμός αποπόλωσης (απόσβεσης της πόλωσης) θα είναι ανάλογος της μεταβολής από την κατάσταση ισορροπίας:

$$\frac{dP_o(t)}{dt} = -\frac{P_o(t)}{\tau_0} \quad (172)$$

όπου:

$\tau_0$ : χρόνος χαλάρωσης (μακροσκοπική θεώρηση)

Επειδή τη χρονική στιγμή  $t = 0$ ,  $P_o = (\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty})\varepsilon_0 E$ , η Εξίσωση 172 γίνεται:

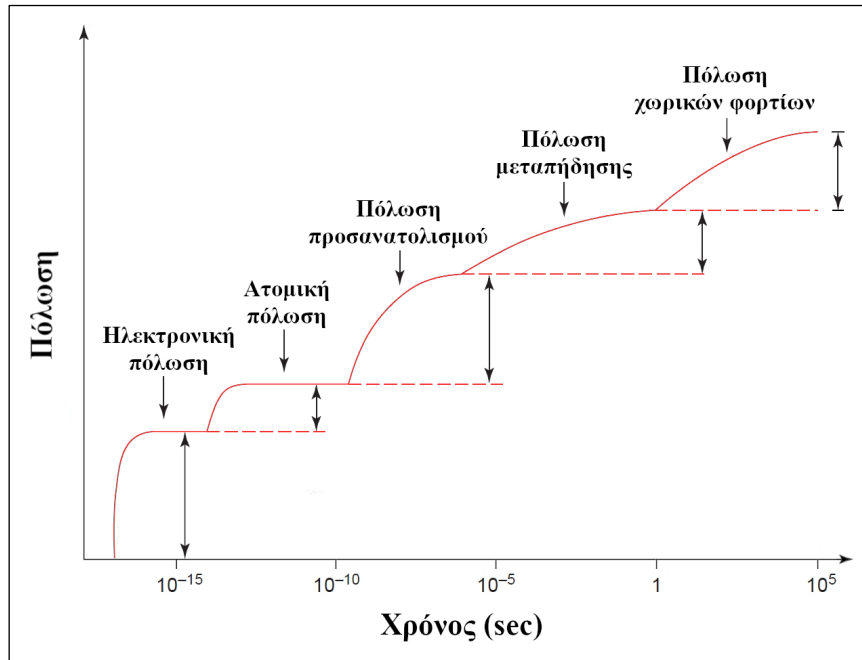
$$P_o(t) = (\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty})\varepsilon_0 E \exp(-t/\tau_0) \quad (173)$$

Ο ρυθμός αποπόλωσης  $dP_o(t)/dt$  αφορά στην κατάσταση σταθερού πεδίου  $E$  βηματικής συνάρτησης μέχρι τη χρονική στιγμή  $t = 0$ . Κατά τον ίδιο τρόπο, όταν το διηλεκτρικό σύστημα για  $t =$

0 εκτεθεί σε πεδίο  $E$  βηματικής συνάρτησης, τότε  $P_o(t) = 0$  και η πόλωση αυξάνεται με τον χρόνο ως εξής:

$$P_o(t) = (\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{ra})\epsilon_0 E [1 - \exp(-t/\tau_0)] \quad (174)$$

Στο Σχήμα 13 [169] απεικονίζεται διάγραμμα των χρόνων που απαιτούνται για την εμφάνιση διαφόρων ειδών πολώσεων.



**Σχήμα 13.** Ενδεικτικοί χρόνοι εμφάνισης διαφόρων ειδών πολώσεων σε πεδίο  $E$  βηματικής συνάρτησης [βασισμένο σε σχήμα βιβλίου: Kwan Chi Kao - Dielectric Phenomena in Solids 2004]

Στην περίπτωση που το πεδίο βηματικής συνάρτησης για  $t = 0^-$  είναι 0 και για  $t = 0^+$  είναι  $E$ , τότε η πόλωση στο πεδίο του χρόνου θα είναι:

$$P = (\epsilon'_{r\infty} - 1)\epsilon_0 E + (\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty})\epsilon_0 E [1 - \exp(-t/\tau_0)] \quad (175)$$

Στην περίπτωση που το πεδίο είναι AC ημιτονοειδές με  $E = E_m \cos(\omega t) = \text{Re}[\exp(j\omega t)]$ , τότε η  $P_o$  θα ακολουθήσει άμεσα το πεδίο και η  $P_o$  με διαφορά φάσης. Η συνολική πόλωση θα είναι:

$$P = (\epsilon'_{r\infty} - 1)\epsilon_0 E_m \cos(\omega t) + \frac{(\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty})\epsilon_0 E_m \cos(\omega t)}{1 + \omega^2 \tau_0^2} + \frac{(\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty})\omega \tau_0 \epsilon_0 E_m \sin(\omega t)}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \quad (176)$$

Το συμφασικό στοιχείο με το εφαρμοζόμενο πεδίο (2<sup>ος</sup> όρος της Εξίσωσης 176) είναι το στοιχείο χωρίς απώλειες, ενώ το στοιχείο εκτός φάσης κατά  $\pi/2$  (3<sup>ος</sup> όρος της Εξίσωσης 176) είναι το στοιχείο απωλειών. Είναι προφανές ότι για  $\omega \gg 1/\tau_0$ , τα δίπολα δεν μπορούν να ακολουθήσουν την μεταβολή του πεδίου, με αποτέλεσμα καθώς αυξάνεται το  $\omega$ , η πόλωση να μειώνεται σταδιακά στο 0. Το στοιχείο απωλειών στην πραγματικότητα αντιπροσωπεύει τις διηλεκτρικές απώλειες λόγω απορρόφησης ενέργειας και η πόλωση με βάση την Εξίσωση 176 μπορεί να γραφεί:

$$P = (P_\infty + P_1) \cos(\omega t) + P_2 \sin(\omega t) \quad (177)$$

Η μεταβολή της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας με τη συχνότητα καλείται διασπορά της επιτρεπτότητας (dielectric dispersion) και είναι μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των διηλεκτρικών υλικών.

#### 2.3.6.4 Σχέσεις Kramers - Kronig

Στην ενότητα αυτή γίνεται επιγραμματική αναφορά στις σχέσεις Kramers - Kronig, οι οποίες είναι πολύ χρήσιμες, επειδή ισχύουν για κάθε τύπο πόλωσης και επιτρέπουν τον προσδιορισμό της τιμής μιας διηλεκτρικής παραμέτρου (πχ  $\epsilon'_r$ ) από την άλλη (πχ  $\epsilon''_r$ ) και αντίστροφα, σε οποιαδήποτε συχνότητα [172]. Κάτι τέτοιο είναι ιδιαίτερα σημαντικό, ειδικά όταν κάποια από τις παραμέτρους δεν μπορεί να μετρηθεί. Από αυτές τις σχέσεις μπορεί να ληφθεί ένα πλήρες φάσμα  $\epsilon'_r$  ή  $\epsilon''_r$  για μεγάλο εύρος συχνοτήτων, υπό την προϋπόθεση ότι η μία εκ των δύο αυτών παραμέτρων μπορεί να μετρηθεί στις σχετικές συχνότητες. Ειδικότερα, για διηλεκτρικό υλικό εντός πεδίου AC της μορφής  $E(t) = E_m \cos(\omega t)$ , οι σχέσεις Kramers - Kronig έχουν τη μορφή [169, 172]:

$$\epsilon'_r(\omega) - \epsilon'_{r\infty} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x \epsilon''_r(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (178)$$

$$\epsilon''_r(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [\epsilon'_r(x) - \epsilon'_{r\infty}] \frac{\omega}{x^2 - \omega^2} dx \quad (179)$$

#### 2.3.6.5 Εξισώσεις Debye, απορρόφηση και διασπορά για δυναμικές πολώσεις

Κανένα υλικό δεν είναι απαλλαγμένο από διηλεκτρικές απώλειες, και επομένως, κανένα υλικό δεν είναι απαλλαγμένο από φαινόμενα απορρόφησης και διασποράς. Αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχει υλικό του οποίου οι παράμετροι  $\epsilon'_r$  και  $\epsilon''_r$  να είναι ανεξάρτητες από τη συχνότητα του πεδίου.

Εάν η ποσότητα  $E_m \cos(\omega t)$  εκφραστεί ως  $E_m \exp(j\omega t)$  και η σχέση  $E_m \sin(\omega t)$  ως  $E_m \exp\left[j\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right)\right] = -j E_m \exp(j\omega t)$ , τότε η Εξίσωση 176 γίνεται:

$$P = \left[ \epsilon'_{r\infty} - 1 + \frac{\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty}}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \right] \epsilon_0 E_m \exp(j\omega t) - j \left[ \frac{(\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty}) \omega \tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \right] \epsilon_0 E_m \exp(j\omega t) \quad (180)$$

και η πόλωση με βάση τις Εξισώσεις 69 και 165 γίνεται:

$$P = (\epsilon_r^* - 1) \epsilon_0 E = [(\epsilon'_r - 1) - j \epsilon''_r] \epsilon_0 E_m \exp(j\omega t) \quad (181)$$

Με σύγκριση των Εξισώσεων 180 και 181 προκύπτουν οι σχέσεις:

$$\epsilon_r^* = \epsilon'_r - j \epsilon''_r = \epsilon'_{r\infty} + \frac{\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty}}{1 + j\omega \tau_0} \quad (182)$$

$$\epsilon'_r = \epsilon'_{r\infty} + \frac{\epsilon'_{rs} + \epsilon'_{r\infty}}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \quad (183)$$

$$\epsilon''_r = \frac{(\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty}) \omega \tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \quad (184)$$

ενώ επιπλέον:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} = \frac{(\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty}) \omega \tau_0}{\epsilon'_{rs} + \epsilon'_{r\infty} + \omega^2 \tau_0^2} \quad (185)$$



Οι εξισώσεις 182, 183 και 184 αποτελούν τις εξισώσεις Debye για δυναμική πόλωση με συγκεκριμένο χρόνο χαλάρωσης  $\tau_0$  και βασίζονται στην υπόθεση ότι η συνάρτηση απόσβεσης είναι εκθετικής μορφής [169]. Όπως και στην περίπτωση της στατικής πόλωσης, οι εξισώσεις Debye παράγουν ικανοποιητικά αποτελέσματα μόνο όταν  $(\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty}) < 1$ , συνθήκη η οποία ισχύει μόνο σε αραιά διαλύματα, επειδή αυτές δεν λαμβάνουν υπόψη την αλληλεπίδραση ανάμεσα στα σωματίδια. Τελικά, οι παράμετροι  $\epsilon'_r$  και  $\epsilon''_r$  εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, επειδή και τα στοιχεία  $(\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty})$  και  $\tau_0$  εξαρτώνται από τη θερμοκρασία.

Οι εξισώσεις Debye προκύπτουν απευθείας από τις σχέσεις Kramers-Kronig και δείχνουν καθαρά την εξάρτηση των  $\epsilon'_r$  και  $\epsilon''_r$  από τη συχνότητα. Όλοι οι τύποι πόλωσης μπορούν να ανήκουν, είτε σε καθεστώς συντονισμού, είτε σε καθεστώς χαλάρωσης:

- Οι πολώσεις που σχετίζονται με δονήσεις ηλεκτρονίων (ηλεκτρονική ή οπτική πόλωση) ή με δονήσεις ατόμων ή ιόντων (ατομική ή ιοντική πόλωση) ανήκουν στο καθεστώς συντονισμού, επειδή θα συμβεί συντονισμός όταν η συχνότητα του πεδίου διέγερσης είναι κοντά στη φυσική συχνότητα δόνησης ή ταλάντωσης του συστήματος.
- Οι πολώσεις που περιλαμβάνουν τις κινήσεις των φορτίων, είτε με προσανατολισμό (πόλωση προσανατολισμού), είτε μέσω της μετατόπισης φορέων φορτίου (πόλωση μεταπήδησης ή χωρικών φορτίων) ανήκουν στο καθεστώς χαλάρωσης, επειδή κατά τη διάρκεια της διαδικασίας πόλωσης - αποπόλωσης, εμφανίζεται φαινόμενο χαλάρωσης λόγω του χρόνου που απαιτείται για να ξεπεράσουν οι φορείς φορτίου την αδράνεια από το περιβάλλον μέσο και να προχωρήσουν στην κίνησή τους.

Η διακύμανση των  $\epsilon'_r$  και  $\epsilon''_r$  με τη συχνότητα καταδεικνύει κατ' ουσίαν τη διηλεκτρική διασπορά για πολώσεις στο καθεστώς χαλάρωσης. Στο καθεστώς συντονισμού, οι οπτικές παράμετροι, όπως ο μιγαδικός δείκτης διάθλασης  $n^*$  που αποτελείται από τον δείκτη διάθλασης  $n$  και τον συντελεστή απόσβεσης  $k$  μπορεί να εκφραστεί με βάση τα  $\epsilon'_r$  και  $\epsilon''_r$ :

$$n^* = n - jk = (\epsilon_r^*)^{1/2} = (\epsilon'_r - j\epsilon''_r)^{1/2} \quad (186)$$

και επομένως:

$$\epsilon'_r = n^2 - k^2 \quad (187)$$

$$\epsilon''_r = 2nk \quad (188)$$

Στο εύρος των οπτικών συχνοτήτων ( $f > 10^{11}$  Hz), η μεταβολή των  $\epsilon'_r$  και  $\epsilon''_r$  με τη συχνότητα και η διασπορά τους παρουσιάζουν απότομες διακυμάνσεις και επομένως η διασπορά περιγράφεται ως ανώμαλη.

#### 2.3.6.4.1 Επίδραση τοπικού πεδίου

Οι υπολογισμοί στην Ενότητα «Ηλεκτρική πόλωση και χαλάρωση σε χρονικά μεταβαλλόμενα πεδία» έγιναν με την υπόθεση ότι το τοπικό πεδίο είναι το ίδιο με το εφαρμοζόμενο πεδίο, κάτι που ισχύει για αραιωμένα αέρια (dilute gases). Θεωρώντας όμως τοπικό πεδίο που βασίζεται στο πεδίο

Lorentz, οι εξισώσεις Debye θα εξακολουθούν να ισχύουν, εάν το  $\tau_0$  αντικατασταθεί από το  $\tau'_0$ , το οποίο ισούται με [169]:

$$\tau'_0 = \frac{\varepsilon'_{rs} + 2}{\varepsilon'_{r\infty} + 2} \tau_0 \quad (189)$$

#### 2.3.6.4.2 Επίδραση αγωγιμότητας DC

Εάν η αγωγιμότητα DC  $\sigma$  δεν είναι αμελητέα μικρή, τότε θα συμβάλει στο φανταστικό μέρος της μιγαδικής επιτρεπτότητας. Η συνολική μιγαδική επιτρεπτότητα γίνεται [169]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j \left( \varepsilon'' + \frac{\sigma}{\omega} \right) = \left[ \varepsilon'_r - j \left( \varepsilon''_r + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) \right] \varepsilon_0 = \varepsilon'_r - j \varepsilon''_r - j \frac{\sigma}{\omega} \quad (190)$$

ενώ οι Εξισώσεις Debye 182 και 184, καθώς και η Εξίσωση 185 γίνονται:

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon'_{r\infty} = \frac{\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}}{1 + j\omega\tau_0} - j \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (191)$$

$$\varepsilon''_r = \frac{(\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty})\omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (192)$$

$$\tan \delta = \frac{\omega \varepsilon_0 (\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}) \omega \tau_0 + (1 + \omega^2 \tau_0^2) \sigma}{\omega \varepsilon_0 (\varepsilon'_{rs} + \varepsilon'_{r\infty} \omega^2 \tau_0^2)} \quad (193)$$

#### 2.3.6.5 Διάγραμμα Cole-Cole

Οι εξισώσεις Debye που βασίζονται σε ένα μόνο χρόνο χαλάρωσης δεν επαρκούν για να περιγράψουν τα φαινόμενα χαλάρωσης για τα περισσότερα διηλεκτρικά υλικά, όπως τα πολυμερή. Επομένως, είναι απαραίτητη η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης για την ερμηνεία των πειραματικών δεδομένων. Για να συνυπολογιστεί λοιπόν η επίδραση της κατανομής των χρόνων χαλάρωσης, οι Cole και Cole πρότειναν την απεικόνιση της  $\varepsilon''$  συναρτήσει της  $\varepsilon'_r$  σε διάγραμμα Argand με βάση την εμπειρική σχέση στην οποία  $0 < \alpha < 1$  [169, 184]:

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon'_{r\infty} = \varepsilon'_r - \varepsilon'_{r\infty} - j \varepsilon''_r = \frac{\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (194)$$

και εν τέλει προκύπτει η εξίσωση:

$$\left( \varepsilon'_r - \frac{\varepsilon'_{rs} + \varepsilon'_{r\infty}}{2} \right)^2 + \left( \varepsilon''_r + \frac{\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}}{2} \tan \frac{\alpha\pi}{2} \right)^2 = \left( \frac{\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}}{2} \sec \frac{\alpha\pi}{2} \right)^2 \quad (195)$$

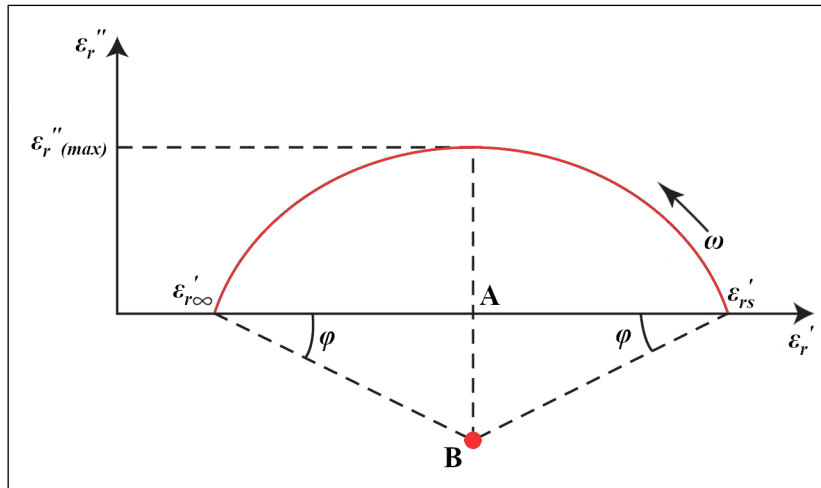
από την οποία σχηματίζεται κύκλος με κέντρο  $\left( \frac{\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}}{2}, -\frac{\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}}{2} \tan \frac{\alpha\pi}{2} \right)$  και ακτίνα  $\frac{\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}}{2} \sec \frac{\alpha\pi}{2}$ .

Επειδή  $\alpha > 0$  (το ημικύκλιο  $\varepsilon'_r - \varepsilon''_r$  του Debye που αφορά σε ένα χρόνο χαλάρωσης σχηματίζεται με  $\alpha = 0$ ), η παραπάνω γραφική παράσταση παίρνει τη μορφή συμπιεσμένου ημικυκλίου (depressed semicircle), όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 14 [169], όπου:

$$\varphi = \alpha\pi/2$$

$$\text{Σημείο A: } \frac{\varepsilon'_{rs} + \varepsilon'_{r\infty}}{2}$$

$$\text{Απόσταση A-B: } \frac{\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}}{2} \tan \frac{\alpha\pi}{2}$$



**Σχήμα 14.** Διάγραμμα Cole-Cole για διηλεκτρικό υλικό με διάφορους χρόνους χαλάρωσης [βασισμένο σε σχήμα βιβλίου: Kwan Chi Kao - Dielectric Phenomena in Solids 2004]

Γενικά, υπάρχει μια κατανομή διαφόρων χρόνων χαλάρωσης σε όλα τα στερεά υλικά, επειδή υπάρχουν πάντα κάποιες τοπικές ανομοιομορφίες, οι οποίες αφορούν σε μεμονωμένα δίπολα ή φορτία πέραν των υπάρχοντων διπόλων στο υλικό. Όταν οι χρόνοι χαλάρωσης οφείλονται σε πολλούς διαφορετικούς μηχανισμούς, τότε το ημικύκλιο  $\epsilon'_r - \epsilon''_r$  δεν θα είναι συμμετρικό.

#### 2.3.6.6 Εξάρτηση μιγαδικής επιτρεπτότητας από τη θερμοκρασία

Σε προηγούμενες ενότητες αναπτύχθηκε η εξάρτηση της επιτρεπτότητας ενός υλικού από τη συχνότητα του πεδίου. Όμως η διηλεκτρική επιτρεπτότητα αποτελεί περίπλοκη συνάρτηση η οποία εξαρτάται - μεταξύ άλλων παραμέτρων (πχ πίεση) - και από τη θερμοκρασία, κυρίως μέσω της εξάρτησης του χρόνου χαλάρωσης από αυτή, όπως εκφράζεται για μεμονωμένο χρόνο χαλάρωσης από τη σχέση:

$$\tau = \tau_h \exp(H/kT) \quad (196)$$

όπου:

$\tau_h$ : προεκθετικός παράγοντας

$H$ : ενέργεια ενεργοποίησης

Εάν αντικατασταθεί ο όρος  $\tau_0$  με τον εξαρτώμενο από τη θερμοκρασία όρο  $\tau$ , οι εξισώσεις Debye (183 και 184) γίνονται [169]:

$$\epsilon'_r = \epsilon'_{r\infty} + \frac{\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty}}{1 + \omega^2 \tau_h^2 \exp(2H/kT)} \quad (197)$$

$$\epsilon''_r = (\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty}) \frac{\omega \tau_h \exp(H/kT)}{1 + \omega^2 \tau_h^2 \exp(2H/kT)} \quad (198)$$

όπου:

$\epsilon'_{r\infty}$ :  $\epsilon'_{r\infty}$  για θερμοκρασία  $T$

$\epsilon'_{rs}$ :  $\epsilon'_{rs}$  για θερμοκρασία  $T$

Από αυτές τις δύο εξισώσεις προκύπτει ότι η διηλεκτρική επιτρεπτότητα  $\epsilon_r'$  και η μέγιστη τιμή απωλειών  $\epsilon_r''(max)$  μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ η  $\epsilon_r''(max)$  μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Η μελέτη της εξάρτησης των  $\epsilon_r'$  και  $\epsilon_r''$  από τη θερμοκρασία μπορεί να εφαρμοστεί και σε άλλες εξισώσεις, όπως στις εξισώσεις Cole - Cole, Davidson - Cole και Havriliak - Negami.

### 2.3.6.7 Εξάρτηση μιγαδικής επιτρεπτότητας από το πεδίο

Από τις Εξισώσεις 69 και 167 διαφαίνεται ότι εάν η σχέση μεταξύ της πόλωσης  $P$  και του ηλεκτρικού πεδίου  $E$  είναι γραμμική και η ηλεκτρική αγωγιμότητα  $\sigma$  είναι σταθερή, τότε οι διηλεκτρικές παράμετροι  $\epsilon_r'$  και  $\epsilon_r''$  θα πρέπει να είναι ανεξάρτητες από το ηλεκτρικό πεδίο, κάτι που ισχύει μόνο όταν το συνολικό πεδίο είναι ασθενές. Όμως, όταν το δείγμα εκτίθεται σε ισχυρό πεδίο, η  $\sigma$  μπορεί να μην είναι σταθερή ή η σχέση μεταξύ  $P$  και  $E$  μπορεί να γίνει μη γραμμική, με αποτέλεσμα οι  $\epsilon_r'$  και  $\epsilon_r''$ , που μετρώνται με μια χαμηλή τάση AC, να εξαρτώνται από το πεδίο. Δεδομένου ότι η συνολική πυκνότητα ρεύματος σε ένα δείγμα υλικού κάτω από ένα πεδίο AC δίνεται από την εξίσωση [169]:

$$J_T = J + \epsilon^* \frac{dE}{dt} = \sigma E + j(\epsilon_r' - j\epsilon_r'')\epsilon_0 E = (\sigma + \epsilon_r''\epsilon_0)E + j\epsilon_r'\epsilon_0 E \quad (199)$$

όπου:

$J$ : ρεύμα αγωγιμότητας

Η διηλεκτρική επιτρεπτότητα που συμπεριλαμβάνει και την  $\sigma$  θα είναι:

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' = \epsilon_r' - j\left(\epsilon_r'' + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}\right) \quad (200)$$

όπου:

$\epsilon_r''$ : συνολικός συντελεστής απωλειών που περιλαμβάνει απώλειες λόγω διαδικασιών πόλωσης και λόγω αγωγιμότητας οφειλόμενης σε μετατόπιση φορτίων

### 2.3.7 Διηλεκτρική χαλάρωση

Οι μετρήσεις της δημιουργίας ή της απόσβεσης της πόλωσης στο πεδίο του χρόνου σε δείγμα στο οποίο ξαφνικά επιβάλλεται ή αφαιρείται ηλεκτρικό πεδίο βηματικής συνάρτησης, μπορούν να δώσουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τη συμπεριφορά της χαλάρωσης και ισοδύναμες με αυτές από τις μετρήσεις των  $\epsilon_r'$  και  $\epsilon_r''$  στο πεδίο της συχνότητας. Στην προηγούμενη ενότητα, παρουσιάστηκε η σχέση της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας και της απορρόφησης στο πεδίο συχνότητας, ενώ στην παρούσα ενότητα θα μελετηθούν τα φαινόμενα χαλάρωσης στο πεδίο του χρόνου, επειδή με τη μεταβολή του πλάτους του εφαρμοζόμενου πεδίου βηματικής συνάρτησης μπορούν να εξαχθούν αξιόπιστες πληροφορίες σχετικά με τη μη γραμμικότητα της διηλεκτρικής συμπεριφοράς. Οι μετρήσεις στο πεδίο του χρόνου βασίζονται σε διαφορετικές μορφές της πειραματικής διάταξης που επινοήθηκε από τον G. Williams [196], με τη βοήθεια των οποίων μπορούν να μελετηθούν μεταβατικά ρεύματα

φόρτισης-εκφόρτισης σε δείγμα τοποθετημένο μεταξύ ειδικών ηλεκτροδίων, κατά την σύνδεση και την αποσύνδεση πηγής συνεχούς τάσης σε διάφορες στάθμες.

### 2.3.7.1 Κατανομή χρόνων χαλάρωσης

Δίπολα (μόνιμα ή επαγόμενα) υπάρχουν γενικά σε ανόργανα, οργανικά και βιολογικά υλικά, ενώ η πόλωση προσανατολισμού παίζει καθοριστικό ρόλο στα διηλεκτρικά φαινόμενα. Τα πολικά μόρια σε ένα υλικό έχουν ελλειψοειδές σχήμα και δεν μπορούν να είναι όλα ίδια σε μέγεθος, με αποτέλεσμα οι προσανατολισμοί τους να σχετίζονται με πολλαπλούς χρόνους χαλάρωσης. Ειδικότερα, λόγω του σχήματος αυτού, οι συντελεστές τριβής των τριών αξόνων είναι διαφορετικοί και ως εκ τούτου μπορεί να υπάρχουν τρεις διαφορετικοί χρόνοι χαλάρωσης. Ωστόσο, υπάρχουν πολλοί λόγοι για την κατανομή των χρόνων χαλάρωσης στα στερεά, όπως η παρουσία ανομοιογενειών, επειδή είναι πιθανό τα δίπολα να μην βρίσκονται στο ίδιο περιβάλλον και επομένως μερικά να μπορούν να περιστρέφονται πιο εύκολα από κάποια άλλα. Ακόμη και σε έναν μόνο κρύσταλλο, τα δίπολα μπορεί να βρουν ορισμένους προσανατολισμούς πιο ευνοϊκούς από άλλους και ορισμένες μεταβάσεις μεταξύ προσανατολισμών ευκολότερες από άλλες. Η διακύμανση τέτοιων τοπικών μεταβάσεων ουσιαστικά αντανακλά τη διακύμανση της ενέργειας ενεργοποίησης  $H$  για τον προσανατολισμό του διπόλου και ακολούθως του χρόνου χαλάρωσης  $\tau$ , καθώς και του προεκθετικού παράγοντα  $t_i$  με βάση την Εξίσωση 196. Συγκεκριμένα στα πολυμερή, τα μόρια είναι πολύπλοκα και ο προσανατολισμός της πολικής ομάδας που σχετίζεται με το τμήμα σύνδεσης κατά μήκος μιας πολυμερικής αλυσίδας μπορεί να περιλαμβάνει πολλούς χρόνους χαλάρωσης. Για παράδειγμα, στο πολυβινυλοχλωρίδιο, ο βαθμός περιστροφής των πολικών ομάδων γύρω από τον άξονα C–C εξαρτάται από τη θέση και τη γωνία της τομής των δεσμών C–C [169]. Εάν  $N$  ο συνολικός αριθμός διπόλων ενός συγκεκριμένου τύπου σε ένα υλικό ανά μονάδα όγκου, τότε θα ισχύει:

$$N = N_0 f(\tau) \quad (201)$$

όπου:

$N_0$ : συνολικός αριθμός διπόλων (όλων των τύπων)

$f(\tau)$ : συνάρτηση κατανομής του χρόνου χαλάρωσης  $\tau$

και επομένως:

$$\int_0^{\infty} f(\tau) d\tau = 1 \quad (202)$$

Ακολούθως, οι Εξισώσεις Debye 183, 184, καθώς και η Εξίσωση 185 γράφονται:

$$\epsilon'_r = \epsilon'_{r\infty} + (\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty}) \int_0^{\infty} \frac{f(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (203)$$

$$\epsilon''_r = (\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty}) \int_0^{\infty} \frac{\omega \tau f(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (204)$$

Με το μέγεθος  $\Delta\epsilon'_r = (\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty})$  περιγράφεται η ένταση διηλεκτρικής χαλάρωσης (relaxation strength). Επειδή όμως η συνάρτηση  $f(\tau)$  δεν είναι γνωστή, δεν μπορούν να προσδιοριστούν οι  $\epsilon'_r(\omega)$  και  $\epsilon''_r(\omega)$ . Για τον προσδιορισμό της  $f(\tau)$ , η Εξίσωση (204) γράφεται:

$$\varepsilon_r'' = (\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}') \sum_{j=1}^n \frac{\omega_i \tau_j f(\tau_j) d\tau_j}{1 + \omega_i^2 \tau_j^2} = Mf(\tau) \quad (205)$$

όπου:

$$M: \text{πίνακας με στοιχεία } A_{ij} = (\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}') \left[ \frac{\omega_i \tau_j d\tau_j}{1 + \omega_i^2 \tau_j^2} \right]$$

Η συνάρτηση κατανομής θα εκφράζεται ως:  $f(\tau) = M^{-1} \varepsilon_r''$  και κατά συνέπεια, η  $f(\tau)$  μπορεί να προσδιοριστεί όταν η  $\varepsilon_r''$  είναι γνωστή. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για συνεχή κατανομή των χρόνων χαλάρωσης, ενώ μπορεί να εισαγάγει μεγάλα σφάλματα, εάν στη διαδικασία χαλάρωσης περιλαμβάνονται μόνο λίγοι, διακριτοί χρόνοι χαλάρωσης. Η συνάρτηση κατανομής εναλλακτικά μπορεί να προσδιοριστεί με βάση:

- Το μοντέλο χαλάρωσης Debye

$$f(\tau) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (206)$$

- Την κατανομή Gauss

$$f(\tau) = \frac{b}{\pi^2 \tau} \exp\left\{-\left[b \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)\right]^2\right\} \quad (207)$$

όπου:

$b$ : σταθερά

$\tau_0$ : κεντρικός και πιο πιθανός χρόνος χαλάρωσης

- Την εμπειρική σχέση Cole & Cole

$$f(\tau) = \frac{\sin(a\pi)}{2[\cosh\left(\frac{b\ln\tau}{\tau_0}\right) + \cos(\lambda\pi)]} \quad (208)$$

### 2.3.7.2 Διηλεκτρική χαλάρωση και χημική δομή

Στα πολυμερή υπάρχουν κυρίως δύο τύποι διηλεκτρικής χαλάρωσης: τμηματική διπολική χαλάρωση και χαλάρωση διπολικών ομάδων. Και οι δύο παρουσιάζουν κορυφές απωλειών στις καμπύλες εξάρτησης του  $\varepsilon_r''$  από τη θερμοκρασία ή τη συχνότητα, ενώ στα άμορφα πολυμερή, οι πιο έντονες κορυφές εμφανίζονται στην περιοχή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$ .

Ειδικότερα, σε στερεά πολυμερικά υλικά μπορούν να παρατηρηθούν διάφορες διακριτές διεργασίες διηλεκτρικής χαλάρωσης μέσω της τεχνικής θερμικά εξαναγκασμένης χαλάρωσης [197]. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, η κινητικότητα διαφόρων τύπων μορίων ενισχύεται, καθιστώντας ευκολότερο τον διπολικό προσανατολισμό. Συνήθως, οι διεργασίες διηλεκτρικής χαλάρωσης χαρακτηρίζονται ως  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  και ούτω καθεξής, ξεκινώντας από τις υψηλές θερμοκρασίες, για συγκεκριμένη συχνότητα.

Η  $\alpha$ -χαλάρωση ανήκει στον τύπο τμηματικής διπολικής χαλάρωσης και περιγράφει διηλεκτρικές απώλειες που οφείλονται με μικροκινήσεις Brown ολόκληρων πολυμερικών αλυσίδων. Η σχετική έντασή της εξαρτάται από τον βαθμό προσανατολισμού των διπολικών ομάδων.

Η  $\beta$ -χαλάρωση ανήκει στον τύπο χαλάρωσης διπολικής ομάδας και σχετίζεται με απώλειες που οφείλονται στην κίνηση πλευρικών ομάδων ή μικρών τμημάτων των αλυσίδων, ενώ σημαντικό ρόλο μπορεί να παίζει η φύση της διπολικής ομάδας και η θέση της στην αλυσίδα. Όπως και στην  $\alpha$ -χαλάρωση, η σχετική ένταση της  $\beta$ -χαλάρωσης επηρεάζεται από τον βαθμό προσανατολισμού των διπολικών ομάδων. Μερικοί από τους βασικότερους μηχανισμούς της  $\beta$ -χαλάρωσης είναι:

- χαλάρωση πλευρικής ομάδας γύρω από αλυσίδα C–C
- ανατροπή διαμόρφωσης (conformational flip) κυκλικού τμήματος που περιλαμβάνει τη μετάπτωση από τη μια μορφή αλυσίδας σε άλλη μεταβάλλοντας τον προσανατολισμό ενός πολικού υποκαταστάτη
- τοπική κίνηση τμήματος της κύριας αλυσίδας, δεδομένου ότι ένα μικρό τμήμα μιας αλυσίδας  $(\text{CH}_2)_n$  μπορεί να κινείται χωρίς να επηρεάζει την υπόλοιπη

Η  $\gamma$ -χαλάρωση συμβαίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και οφείλεται κυρίως στην κίνηση μικρών κινητικών μονάδων της κύριας ή των πλευρικών αλυσίδων, οι οποίες αποτελούνται από μια ακολουθία πολλών ατόμων άνθρακα, όπως η κίνηση διαφόρων ομάδων  $\text{CH}_2$  ή  $\text{CF}_2$ . Ένας άλλος πιθανός μηχανισμός για τη  $\gamma$ -χαλάρωση είναι και η περιστροφή στροφαλοφόρου άξονα (crankshaft rotation) σε θερμοκρασίες μικρότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Η  $\gamma$ -χαλάρωση έχει παρατηρηθεί σε πολυαιθυλένιο, αλειφατικά πολυαμίδια, πολυεστέρα και ορισμένα πολυμεθακρυλικά πολυμερή που περιέχουν γραμμικές αλυσίδες μεθυλενίου σε πλευρικούς κλάδους [198]. Η παρουσία τριών ή περισσότερων μονάδων  $\text{CH}_2$  στην πολυμερική αλυσίδα, καθεμία από τις οποίες συνδέεται με ακίνητες ομάδες, συμβάλλει στην περιστροφή στροφαλοφόρου άξονα, οδηγώντας έτσι σε  $\gamma$ -χαλάρωση σε διάφορα πολυμερή [199]. Ωστόσο, πειραματικά στοιχεία δείχνουν ότι η  $\gamma$ -χαλάρωση λόγω περιστροφής στροφαλοφόρου άξονα είναι δυνατή μόνο σε άμορφα πολυμερή ή σε άμορφες περιοχές κρυσταλλικών πολυμερών, επειδή η περιστροφή αυτή μπορεί να συμβεί μόνο γύρω από δύο συγγραμμικούς δεσμούς (collinear bonds), κάτι που δεν ισχύει σε κρυσταλλικές περιοχές, όπου οι αλληλουχίες ομάδων μεθυλενίου σχηματίζουν κυρίως μετα-διαμορφώσεις (trans-conformations). Επίσης, τα φαινόμενα χαλάρωσης σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες έχουν κβαντική φύση [199].

Για τη μελέτη των φαινομένων διηλεκτρικής χαλάρωσης, εκτός από την θερμικά εξαναγκασμένη χαλάρωση ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, είναι απαραίτητα και τα δεδομένα από ισοθερμικές σαρώσεις της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας  $\epsilon'_r$  και του συντελεστή απωλειών  $\epsilon''_r$  στο πεδίο των συχνοτήτων, έτσι ώστε η μπορούν να ληφθούν αποτελεσματικές διπολικές ροπές και ενέργειες ενεργοποίησης. Τα διαγράμματα που παράγονται αναφέρονται και ως διηλεκτρικά φάσματα, ομάδες των οποίων μπορούν να αξιοποιηθούν για τον προσδιορισμό των χρόνων χαλάρωσης από συγκεκριμένα φαινόμενα χαλάρωσης ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας.

Η κορυφή  $\alpha$ -χαλάρωσης στην θερμοκρασία  $T_g$  ενός άμορφου πολυμερούς είναι χαρακτηριστικά στενότερη και πιο απότομη από την κορυφή  $\beta$ -χαλάρωσης, όπου προφανώς απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια θερμικής ενεργοποίησης για την πραγματοποίηση κινήσεων. Η διαδικασία

χαλάρωσης κοντά στη θερμοκρασία  $T_g$  εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον ελεύθερο όγκο. Η μοριακή δομή επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και επομένως τους χρόνους διηλεκτρικής χαλάρωσης. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία μιας ογκώδους πλευρικής ομάδας θα προκαλούσε τη μείωση της  $T_g$ , κάτι που θα απέτρεπε την πυκνή στίβαξη των αλυσίδων. Η μείωση της  $T_g$  μπορεί να γίνει τεχνητά με ενοφθαλμισμό (doping) ενός πλαστικοποιητή στο πολυμερές, όπως διφαινυλίου σε πολυβινυλοχλωρίδιο [169].

Επίσης, ο βαθμός κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς παίζει σημαντικό ρόλο στις διηλεκτρικές ιδιότητές του. Τα κρυσταλλικά πολυμερή αποτελούνται από πολλές πλήρως κρυσταλλικές και πλήρως άμορφες περιοχές, με αποτέλεσμα η συνολική διηλεκτρική χαλάρωση να αποτελεί μια υπέρθεση των επιμέρους φαινομένων χαλάρωσης από τις περιοχές αυτές του πολυμερούς. Συνήθως, οι άμορφες περιοχές επηρεάζουν περισσότερο τις παραμέτρους  $\epsilon'_r$  και  $\epsilon''_r$ , οι οποίες εν προκειμένω μειώνονται με την αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας, ειδικά σε θερμοκρασίες υψηλότερες από την  $T_g$  των άμορφων περιοχών. Όταν η θερμοκρασία μειωθεί περαιτέρω, σε επίπεδα όπου ο χρόνος  $\tau$  γίνεται τόσο μεγάλος, ώστε  $\omega\tau \gg 1$ , τότε η διηλεκτρική επιτρεπτότητα καθορίζεται από την  $\epsilon_{\infty}$ , η οποία σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες διαφέρει ελάχιστα ανάμεσα σε διάφορα μη πολικά (πχ πολυαιθυλένιο και πολυτετραφθοροαιθυλένιο) και πολικά (πχ πολυαμίδια) πολυμερή. Κατά συνέπεια δεν διαφέρουν και οι αντίστοιχες επιτρεπτότητες.

Οι διασταυρώσεις πλέγματος σε ένα πολυμερές μπορεί να περιορίσουν σημαντικά ορισμένα είδη μοριακής κίνησης και συνεπώς μπορεί να επηρεάσουν τα φαινόμενα χαλάρωσης. Γενικά, οι διηλεκτρικές απώλειες μειώνονται με την αύξηση του βαθμού διασταυρώσεων πλέγματος - κάτι που γίνεται πιο έντονο στην περιοχή μετάπτωσης από την υαλώδη στην ελαστική κατάσταση - ενώ η κύρια κορυφή της  $\alpha$ -χαλάρωσης μειώνεται.

Συμπερασματικά, η ενσωμάτωση κατάλληλα επιλεγμένων προσμίξεων σε ένα πολυμερές θα επηρεάσει τα φαινόμενα χαλάρωσης και επομένως τις τιμές των παραμέτρων  $\epsilon'_r$  και  $\epsilon''_r$ .

### 2.3.8 Πολυμερή διηλεκτρικά υλικά

#### *2.3.8.1 Δομή πολυμερών*

Τα μόρια των πολυμερών συνήθως αποτελούνται από χιλιάδες επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες συνδεδεμένες με ομοιοπολικούς δεσμούς, και επομένως τα πολυμερή υλικά έχουν πολύ υψηλό μοριακό βάρος σε σύγκριση με τα μέταλλα και τα κεραμικά το οποίο μπορεί να ξεπερνά τα 10.000 g/mol. Για ορισμένα πολυμερή υλικά, όπως το πολυαιθυλένιο υπερυψηλού μοριακού βάρους (Ultra-High-Molecular-Weight PolyEthylene / UHMWPE), το μοριακό τους βάρος μπορεί να φτάσει αρκετά εκατομμύρια g/mol. Το υψηλό μοριακό βάρος αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα δομικά στοιχεία των πολυμερών, λόγω των σημαντικών επιπτώσεών του σε ιδιότητες και στις υπερμοριακές δομές τους. Ειδικότερα, το υψηλό μοριακό βάρος μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες ως αποτέλεσμα της ισχυρής δια- και ενδο-μοριακής εμπλοκής (molecular entanglement), ενώ σχετίζεται



με το αυξημένο ιξώδες πολυμερικών τηγμάτων και διαλυμάτων, τα οποία είναι κρίσιμα για το στάδιο της επεξεργασίας και για την κρυστάλλωση ημικρυσταλλικών πολυμερών. Εκτός από τις υψηλές τιμές του, το μοριακό βάρος των πολυμερών συχνά παρουσιάζει ευρεία κατανομή / πολυδιασπορά (broad distribution / polydispersity), γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη διαφόρων μηκών αλυσίδων ως αποτέλεσμα των μηχανισμών πολυμερισμού και της παρουσίας καταλυτών. Επίσης, η κατανομή του μοριακού βάρους παίζει σημαντικό ρόλο στις δομές των πολυμερών, στις μηχανικές, στις ρεολογικές ιδιότητες, αλλά και στο κατασκευαστικό κόστος. Ωστόσο, η επίδραση του μοριακού βάρους (μέγεθος/κατανομή) στις φυσικές ιδιότητες των πολυμερών υλικών, όπως ηλεκτρικές και διηλεκτρικές ιδιότητες, είναι περιορισμένη [184].

Όταν το πολυμερές έχει μια εύκαμπτη δομή αλυσίδας, θα μπορούσαν να αναπτυχθούν εξαιρετικά διατεταγμένες κρυσταλλικές δομές, χωρίς όμως να είναι εφικτή κρυσταλλικότητα 100%, με αποτέλεσμα η ομάδα αυτή να περιγράφεται ως ημι-κρυσταλλικά πολυμερή. Διάφοροι παράγοντες εμποδίζουν το σχηματισμό κρυσταλλικής φάσης στα πολυμερή, συμπεριλαμβανομένων διπλών/τριπλών δεσμών, ογκωδών ομάδων (bulky groups), όπως ομάδες φαινυλίου, μοριακές δομές υψηλής πολικότητας κλπ, που αυξάνουν την ακαμψία των δομών των μοριακών αλυσίδων εμποδίζοντας τον σχηματισμό κρυσταλλικών στιβάδων.

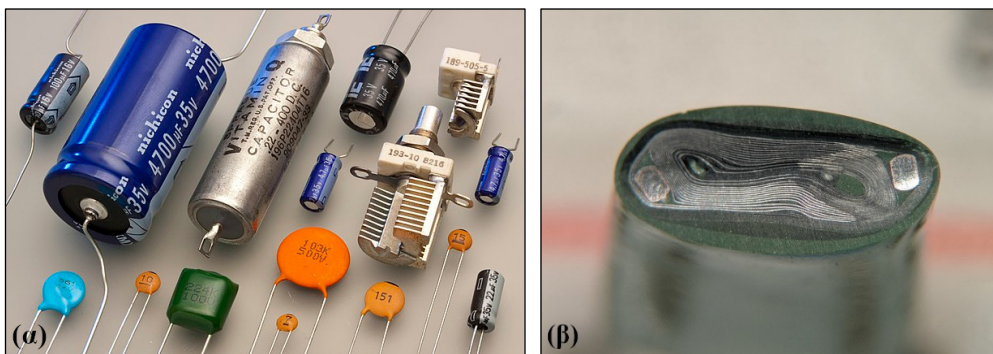
Οι επιδράσεις των κρυσταλλικών δομών στις ιδιότητες του υλικού είναι πιο περίπλοκες από αυτές του μοριακού βάρους και καθορίζονται από παράγοντες όπως η κρυσταλλικότητα, η κρυσταλλική φάση και οι μορφολογίες. Γενικά, η αύξηση της κρυσταλλικότητας θα μπορούσε να βελτιώσει την μηχανική αντοχή, το μέτρο ελαστικότητας (modulus), τις ιδιότητες φραγμού (barrier properties) των πολυμερών υλικών, καθώς και τη μείωση της ολκιμότητάς τους. Οι κρυσταλλικές φάσεις επίσης επιφέρουν διαφορετικές μηχανικές επιδόσεις. Για παράδειγμα, επειδή ο  $\beta$ -κρύσταλλος στο πολυπροπυλένιο αποτελεί πιο ανθεκτική φάση σε σχέση με τον  $\alpha$ -κρύσταλλο, για την επίτευξη υψηλότερης αντοχής έχουν γίνει πολλές προσπάθειες περαιτέρω ανάπτυξης του  $\beta$ -κρυστάλλου σε αυτό. Οι κρυσταλλικές δομές έχουν σημαντική επίπτωση στις διηλεκτρικές ιδιότητες. Το πολυβινυλιδενοδιφθορίδιο (PolyVinylidene Fluoride / PVDF) έχει διάφορες κρυσταλλικές φάσεις ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) που αναπτύσσουν διαφορετική πολικότητα στο ηλεκτρικό πεδίο. Η  $\alpha$ -φάση παρότι είναι η πιο κοινή και σταθερή κρυσταλλική φάση στο PVDF, είναι λιγότερο πολική σε σύγκριση με άλλες κρυσταλλικές φάσεις, κάτι που την καθιστά λιγότερο επιθυμητή σε σχέση με άλλες φάσεις. Η δημιουργία διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων θα μπορούσε να επιτευχθεί μέσω του ελέγχου των συνθηκών επεξεργασίας, όπως η έκταση και η ανακρυστάλλωση, καθώς και με την ενσωμάτωση νανοϋλικών.

### 2.3.8.2 Επιστρώσεις διηλεκτρικών πολυμερών

Τα περισσότερα πολυμερή είναι εξαιρετικοί ηλεκτρικοί μονωτές με πολύ υψηλή ηλεκτρική αντίσταση και αντοχή σε διάσπαση, στοιχεία που τα καθιστούν κατάλληλα ως ηλεκτρομονωτικά υλικά. Τα διηλεκτρικά πολυμερή είναι ιδανικά για χρήση σε πυκνωτές για χρήση σε πλήθος ηλεκτρονικών

συσκευών (Εικόνα 3α), όπως πυκνωτές μεμβράνης (film capacitors, Εικόνα 3β), αλλά και ηλεκτρικών κυκλωμάτων, όπως για παράδειγμα σε εφαρμογές υψηλής και υπερυψηλής τάσης (HV / EHV) με αντιπροσωπευτικά παραδείγματα το χαρτί Kraft εμποτισμένο με Askarel (παλαιότερες εφαρμογές) [168]. Επί του παρόντος, τα δημοφιλή εμπορικά πολυμερή διηλεκτρικά υλικά είναι το πολυπροπυλένιο (PP), το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PolyEthylene Terephthalate / PET), το σουλφίδιο πολυφαινυλενίου (PolyPhenylene Sulfide / PPS), το ναφθαλικό πολυαιθυλένιο (PolyEthylene Naphthalate / PEN), το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PolyTetraFluoroEthylene / PTFE / Teflon) και το πολυβινυλιδενοφθορίδιο (PVDF). Μεταξύ αυτών, το διαξονικά προσανατολισμένο πολυπροπυλένιο (Biaxially-Oriented PolyPropylene / BOPP) και το PET κυριαρχούν στις πολυμερικές διηλεκτρικές επιστρώσεις σήμερα.

Τα πολυμερικά υλικά ως διηλεκτρικά έχουν συνήθως πολύ χαμηλή διηλεκτρική επιτρεπτότητα, σαφώς χαμηλότερη από τα κεραμικά, δεδομένου ότι μια τυπική διηλεκτρική σταθερά πολυμερών υλικών είναι μεταξύ 2-10 [184], ενώ η κατασκευή νανοσύνθετων πολυμερών επιτρέπει την αύξησή της.



**Εικόνα 3(α,β).** (α) Διάφοροι τύποι πυκνωτών του εμπορίου [πηγή: [Wikimedia Commons](#), [Eric Schrader](#), unmodified, [Attribution-Share Alike 2.0 Generic License](#)], (β) τομή πυκνωτή μεμβράνης 3300 pF [πηγή: [Wikimedia Commons](#), [TubeTimeUS](#), unmodified, [Attribution-Share Alike 4.0 International License](#)]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### UV Αποικοδόμηση Πολυμερών

#### 3.1 Γενικά για την αποικοδόμηση των πολυμερών

Η αποικοδόμηση (degradation) ενός πολυμερούς ή πλαστικού ορίζεται στην εγκυκλοπαίδεια “Plastics, Materials and Processes” ως *μη αναστρέψιμη και επιζήμια αλλοίωση της χημικής δομής του* [200], ενώ με βάση την “Concise Encyclopedia of Plastics” ως *επιβλαβής αλλαγή σε χαρακτηριστικά όπως η χημική δομή, οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες ή η εμφάνιση του πλαστικού* [201]. Στο βιβλίο μαθήματος του ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών με τίτλο “Θερμοαναλυτικές Μέθοδοι και Θερμικές Ιδιότητες Υλικών” ως αποικοδόμηση ορίζεται το σύνολο των “μη αντιστρεπτών χημικών και φυσικών μεταβολών που με την πορεία του χρόνου λαμβάνουν χώρα σε ένα πολυμερές” και αποτελεί τον προτεινόμενο στην παρούσα εργασία ορισμό, επειδή συμπληρώνει τους προαναφερθέντες, ενώ επιπλέον σε αυτόν υπεισέρχεται και ο παράγοντας του χρόνου.

Οι αποικοδομήσεις σε ένα πολυμερές χωρίζονται σε εσωτερικές, οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε θερμοδυναμικά ασταθείς καταστάσεις του πολυμερούς, και εξωτερικές, οι οποίες οφείλονται στις χημικές και φυσικές επιδράσεις του περιβάλλοντος. Γενικά οι αποικοδομήσεις αφορούν στις αντιδράσεις που έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση του βαθμού πολυμερισμού και μπορούν να συμβούν σε όλα τα στάδια της κατασκευής του υλικού, από τον διαχωρισμό (πχ με καταβύθιση από διάλυμα και διήθηση), μέχρι την ξήρανση (για την αποβολή υγρασίας, μονομερών, διαλυτών κλπ), την μεταφορά και αποθήκευση, την επεξεργασία, αλλά και κατά το στάδιο του διαμορφωμένου τελικού προϊόντος. Παράγοντες όπως η θερμότητα, το οξυγόνο, το όζον, η υγρασία, η υπεριώδης και η ιοντίζουσα ακτινοβολία, μηχανικές καταπονήσεις, μικροοργανισμοί, είτε μεμονωμένα, είτε συνδυαστικά, παίζουν καθοριστικό ρόλο στις αποικοδομήσεις των πολυμερών, γεγονός που καθιστά επιτακτική την ανάγκη μέριμνας για την επιλογή του κατάλληλου υλικού, αλλά και για τον καθορισμό της παραγωγικής διαδικασίας, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται ο ζητούμενος χρόνος ζωής τους [202]. Ωστόσο η παρούσα εργασία εστιάζει στις βλαπτικές συνέπειες της φωτοαποικοδόμησης και συγκεκριμένα της UV ακτινοβολίας, καθώς και στην επίδρασή της.

##### 3.1.1 Αντιδράσεις αποικοδόμησης

Η αποικοδόμηση ενός μακρομορίου υλοποιείται με τη θραύση των ομοιοπολικών δεσμών στη βασική αλυσίδα. Η απαιτούμενη ενέργεια προσδίδεται με φυσικούς τρόπους, όπως με θερμότητα, φως, μηχανικούς τρόπους (πχ άλεση μέσω δόνησης) και με χημικές μεθόδους, όπως με υδρόλυση πολυμερών σταδιακού πολυμερισμού. Κατά την αποικοδόμηση μπορούν να λάβουν χώρα δύο διαφορετικές αντιδράσεις: α) διάσπαση αλυσίδων ή τυχαίος αποπολυμερισμός, όπου:  $P_{n+m} \rightarrow P_n + P_m$  και β) αποπολυμερισμός ή αλυσωτός αποπολυμερισμός, όπου:  $P_{n+1} \rightarrow P_n + M$ . Ειδικότερα, στον τυχαίο

αποπολυμερισμό τα μακρομόρια διασπώνται σε τμήματα διαφόρων διαστάσεων σε αντίθεση με τον σταδιακό πολυμερισμό, ενώ στον αλυσωτό πολυμερισμό λαμβάνει χώρα αλληπάλληλος αποχωρισμός των δομικών μονάδων (μόρια  $M$ ) σε αντίθεση με τον αλυσωτό πολυμερισμό. Τόσο ο πολυμερισμός, όσο και ο αποπολυμερισμός ενός μονομερούς, είναι αντιδράσεις ισορροπίας ( $nM \leftrightarrow M_n$ ) και επηρεάζονται από τη θερμοκρασία [202].

### 3.1.1.1 Τυχαίος αποπολυμερισμός

Η φύση του πολυμερούς, και συγκεκριμένα εάν αυτό έχει αποτελέσει προϊόν σταδιακού ή αλυσωτού πολυμερισμού, καθορίζει τον μηχανισμό του τυχαίου αποπολυμερισμού.

Στην πρώτη περίπτωση (υλικά από σταδιακό πολυμερισμό), οι θραύσεις των αλυσίδων γίνονται σε τυχαία σημεία, επειδή οι δραστικές ομάδες κατά τη σύνθεση του μακρομορίου έχουν την ίδια δραστηριότητα. Στην δεύτερη περίπτωση (υλικά από αλυσωτό πολυμερισμό), οι θραύσεις των αλυσίδων θα γίνουν στα ασθενή σημεία τους, όπως σημεία διακλαδώσεων, ελαττωματικών θέσεων και οξειδώσεων και ακολούθως η αποικοδόμηση συνεχίζεται συνήθως με τη μορφή αλυσωτού πολυμερισμού [202].

Τυπικά παραδείγματα τυχαίου πολυμερισμού αποτελούν η υδρόλυση του πολυεστέρα ή της κυτταρίνης, και ο αποπολυμερισμός του πολυαιθυλενίου.

### 3.1.1.2 Αλυσωτός αποπολυμερισμός

Κατά τον αλυσωτό πολυμερισμό απομακρύνονται μόρια μονομερούς σταδιακά με βάση τον μηχανισμό ελευθέρων ριζών (φάσεις έναρξης, προόδου και τερματισμού), καθώς και με αντίδραση μεταφοράς από τα άκρα των αλυσίδων ή από ασθενή σημεία τους. Το πολυμεθακρυλικό μεθύλιο αποτελεί παράδειγμα αλυσωτού αποπολυμερισμού [202].

### 3.1.1.3 Θερμοκρασία οροφής

Η ελεύθερη ενθαλπία  $\Delta G$  υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , όπου  $\Delta H$  η μεταβολή της ενθαλπίας,  $\Delta S$  η μεταβολή της εντροπίας και  $T$  η θερμοκρασία, ενώ αποτελεί ένδειξη της δυνατότητας πραγματοποίησης μιας αντίδρασης πολυμερισμού. Όταν  $\Delta G < 0$  η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί, επειδή:

- $\Delta H < 0$  και  $\Delta S > 0$
- $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$  και  $T\Delta S > \Delta H$
- $\Delta H < 0$  και  $\Delta S < 0$

Γενικά, η αντίδραση σχηματισμού του μακρομορίου αποτελεί μετάπτωση από μια υψηλή σε μια χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση, όπως η μετατροπή της ολεφίνης σε παραφίνη, στα πλαίσια εξώθερμης αντίδρασης ( $\Delta H < 0$ ).

Όσο υψηλότερη η θερμοκρασία, τόσο μεγαλύτερο το σκέλος  $T\Delta S$  και επομένως και η συγκέντρωση του μονομερούς στην κατάσταση ισορροπίας, ενώ αντίστοιχα, όσο χαμηλότερη η θερμοκρασία, τόσο μικρότερο το  $T\Delta S$ , με αποτέλεσμα η  $\Delta G$  να γίνει αρνητική και να αυξηθεί η συγκέντρωση του πολυμερούς στην ισορροπία. Η θερμοκρασία  $T$  για την οποία  $T\Delta S = \Delta H$  και κατά συνέπεια  $\Delta G = 0$ , ονομάζεται θερμοκρασία οροφής  $T_c$  (ceiling temperature) και όταν επιτευχθεί, δεν λαμβάνει χώρα κανένας πολυμερισμός [202].

### 3.1.2 Αποσύνθεση πολυμερών

Η αποσύνθεση αποτελεί ειδικότερη έννοια της αποικοδόμησης και ορίζεται με βάση το λεξικό “Dictionary of Chemistry” ως η *αντίδραση κατά την οποία ενώσεις διασπώνται σε απλούστερες ουσίες (ενώσεις ή στοιχεία)* [203]. Στα πολυμερή η αποσύνθεση σηματοδοτεί την μείωση του μοριακού βάρους (αποπολυμερισμός), η οποία συνοδεύεται από απώλεια ορισμένων, σημαντικών συνήθως, ιδιοτήτων του υλικού.

Αποσύνθεση μπορούν να προκαλέσουν θερμικοί, οξειδωτικοί, μηχανικοί, κλπ παράγοντες που ακολούθως επιφέρουν αποπολυμερισμό, αναπτύξεις πλέγματος, μεταβολές δεσμών και πλευρικών ομάδων. Ωστόσο τα αποτελέσματα της αποσύνθεσης δεν είναι πάντα ανεπιθύμητα, ενώ μπορούν να αποτελέσουν πεδίο νέων ερευνών για την εξέλιξη καινοτόμων υλικών, όπως στην περίπτωση της παραγωγής ινών άνθρακα ή γραφίτη από ίνες πολυακρυλονιτριλίου με πυρόλυση. Σε τέτοιες περιπτώσεις συνίσταται η χρήση του γενικότερου όρου «αποικοδόμηση» [202].

### **3.2 Φωτοαποικοδόμηση**

Η φωτοαποικοδόμηση (διάσπαση αλυσίδων ή/και διασταυρώσεις πλέγματος) συμβαίνει με την ενεργοποίηση ενός μακρομορίου του πολυμερούς ως αποτέλεσμα της απορρόφησης ενός φωτονίου. Στην περίπτωση της φωτοεκκινούμενης αποικοδόμησης (photoinitiated degradation), το προσπίπτον φως απορροφάται από φωτοεκκινητές (photoinitiators), οι οποίοι διασπώνται σε ελεύθερες ρίζες. Εν συνεχεία οι ρίζες αυτές προκαλούν περαιτέρω αποικοδόμηση των μακρομορίων του πολυμερούς με μη φωτοχημικές διεργασίες. Στη φωτοθερμική αποικοδόμηση (photothermal degradation) συμβαίνουν ταυτόχρονα και οι διεργασίες φωτοαποικοδόμησης και θερμικής αποικοδόμησης, όπου η μία εξ’ αυτών μπορεί να επιταχύνει την άλλη. Η φωτογήρανση (photoaging) συνήθως ξεκινά από την ηλιακή υπεριώδη ακτινοβολία, τον αέρα και τους ρύπους, ενώ το νερό, οι οργανικοί διαλύτες, η θερμοκρασία και οι μηχανικές καταπονήσεις ενισχύουν αυτές τις διεργασίες [204].

Το φως που προσπίπτει σε ένα πολυμερές μπορεί: α) να ανακλάται μερικώς στην επιφάνειά του, β) να σκεδάζεται μερικώς στο σώμα του, γ) να το διαπερνά μερικώς και δ) να απορροφάται πλήρως. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπεύθυνο για τις όποιες φωτοχημικές μεταβολές είναι μόνο το απορροφούμενο φως, ενώ η απορρόφησή του εξαρτάται από το φάσμα της ακτινοβολίας (εύρος συχνοτήτων, ένταση) και τη σύσταση του υλικού που τη δέχεται. Στον Πίνακα 11 απεικονίζονται

παραδείγματα πολυμερών και των αντίστοιχων περιοχών στις οποίες συντελείται μέγιστη απορρόφηση του προσπίπτοντος φωτός. Οι περιοχές αυτές είναι ενδεικτικές και στην πράξη αναμένονται αποκλίσεις, πχ λόγω πιθανών προσμίξεων στο υλικό ή διαφοροποιήσεων στη σύστασή του.

Η απορρόφηση ακτινοβολίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ενεργειακού επιπέδου του μακρομορίου. Το μεγαλύτερο μέρος της δαπανάται για την μετάπτωση των ηλεκτρονίων σε υψηλότερη κβαντική κατάσταση και κατά συνέπεια σε ενεργειακά διεγερμένη κατάσταση, ενώ σημαντικό ρόλο για τις φωτοχημικές διεργασίες των πολυμερών παίζει η μεταφορά της διεγερμένης κατάστασης μεταξύ των μορίων και κατ' επέκταση σε όλο το μακρομόριο. Μια άλλη προέκταση της απορρόφησης ακτινοβολίας είναι η κίνηση του μορίου γύρω από το κέντρο βάρους του και η ταλάντωση των ατόμων του γύρω από συγκεκριμένο σημείο. Κατά συνέπεια, η συνολική ενέργεια που μεταφέρεται στο μόριο θα είναι το άθροισμα των παραπάνω ενεργειών και συγκεκριμένα: α) της ενέργειας διέγερσης των ηλεκτρονίων, β) της ενέργειας ταλάντωσης ατόμου και γ) της ενέργειας περιστροφής του μορίου.

Για την φωτοχημική αντίδραση στα πολυμερή απαιτείται μικρό μέρος της απορροφούμενης ακτινοβολίας. Δεδομένου ότι το φως αποτελείται από φωτόνια και ότι ένα φωτόνιο ενεργοποιεί μόνο ένα μόριο, με βάση τη φωτοχημική ισοδυναμία του Einstein, ο αριθμός των ενεργοποιημένων μορίων θα συμπίπτει με τον αριθμό των φωτονίων και θα είναι:

$$N = \frac{E}{h\nu} \quad (209)$$

όπου:

$E$ : ενέργεια ακτινοβολίας

$h$ : σταθερά του Planck

$\nu$ : συχνότητα ακτινοβολίας

Στους Πίνακες 12 και 13 παρατίθενται τυπικές τιμές απορροφούμενων ενεργειών ανά μήκος κύματος ακτινοβολίας ενέργειας  $3.9903127128934321 \times 10^{-10}$  Joule (1 Einstein) και οι ενέργειες που απαιτούνται τη διάσπαση διαφόρων ειδών δεσμών [202].

**Πίνακας 11.** Παραδείγματα πολυμερών και σχετικών περιοχών φάσματος μέγιστης απορρόφησης

Πολυμερές	Ενεργό μήκος κύματος (nm)
Πολυεστέρας	315
Πολυστυρένιο	318, 340
Πολυαιθυλένιο	300
Πολυπροπυλένιο (μη σταθεροποιημένο έναντι θερμικής αποικοδόμησης)	370 (280)
Πολυχλωριούχο βινύλιο	310, 370
Πολυοξικό βινύλιο	< 280
Πολυανθρακικό	280 - 305, 330 - 360
Νιτρική κυτταρίνη	310
Πολυαμίδιο	250 - 310

**Πίνακας 12.** Απορρόφηση ενέργειας 1 mol φωτονίων ανά μήκος κύματος ακτινοβολίας

Μήκος κύματος (nm)	Ενέργεια	
	kJ/mol	kcal/mol
800	149.8	35.74
700	171.0	40.84
600	200.0	47.65
500	239.5	57.18
400	299.3	71.48
350	341.8	81.65
320	373.9	89.31
310	386.0	92.19
300	398.8	95.26
295	405.6	96.88
290	412.5	98.50
254	471.5	112.60
200	598.5	142.95
185	646.9	154.50
100	1196.6	285.80

**Πίνακας 13.** Παραδείγματα χημικών δεσμών και ενεργειών διάσπασής τους

Δεσμός	Ενέργεια δεσμού	
	kJ/mol	kcal/mol
C≡N (νιτρίλιο)	875.0	209
C=C	837.4	200
C=O	728.5	174
C=C	607.1	145
C=S	540.1	129
C-C (αρωματικό)	519.2	124
C-H (ακετυλένιο)	506.3	121
O-H	460.5	110
C-H (αιθυλένιο)	443.8	106
C-H (μεθάνιο)	410.3	98
Si-O	372.6	89
C-O	364.3	87
S-H	364.3	87

N-H	351.7	84
C-C (αλειφατικό)	335.0	80
C-O (αιθέρας)	330.8	79
C-Cl	326.6	78
Si-H	314.0	75
Si-C	293.1	70
C-N (νιτρομεθάνιο)	284.7	68
O-O (υπεροξειδίο)	268.0	54
C-N (αμίδιο)	222.0	53

### 3.2.1 Σχηματισμός ηλεκτρονικά διεγερμένων καταστάσεων

Οι φωτοφυσικές διεργασίες που εμπλέκονται στην φωτοαποικοδόμηση και την φωτοεκκινούμενη αποικοδόμηση είναι [204]:

1. Απορρόφηση στην οποία σχηματίζονται ηλεκτρονικά διεγερμένες μονήρεις καταστάσεις (*S*).
2. Μετάπτωση άνευ ακτινοβολίας (radiationless transition: InterSystem Crossing / ISC), η οποία επιτρέπει το σχηματισμό των ηλεκτρονικά διεγερμένων τριπλών καταστάσεων (*T*).
3. Σχηματισμός ελεύθερων ριζών από διεγερμένες μονήρεις (*S*) ή/και τριπλές (*T*) καταστάσεις.
4. Διαδικασίες μεταφοράς ενέργειας μεταξύ διεγερμένων μορίων δότη (*D*) και δέκτη (*A*).

Η ενέργεια διέγερσης ενός μορίου (που βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση) μπορεί να διασκορπιστεί με τους ακόλουθους τρόπους:

1. με ακτινοβολία: φωταύγεια (φθορισμός και φωσφορισμός)
2. άνευ ακτινοβολίας
3. βιομοριακή απενεργοποίηση
4. μεταφορά ενέργειας
5. διάσπαση

Οι μεταπτώσεις χαμηλών μορίων και πολυμερικών μακρομορίων, που προκύπτουν από την απορρόφηση κβάντων φωτός, περιλαμβάνουν τη διέγερση ενός μόνο ηλεκτρονίου από τα τροχιακά  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $n$  στη θεμελιώδη κατάσταση στα αντιδεσμικά τροχιακά  $\sigma^*$  ή  $\pi^*$ . Όταν ένα μόριο (πολυμερούς) απορροφά την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (ηλιακό φως), η ενέργειά του αυξάνεται κατά ποσότητα ίση με την ενέργεια του απορροφούμενου φωτονίου  $E$ , η οποία ισούται με:

$$E = E_2 - E_1 = h \frac{c}{\lambda} = h\nu \quad (210)$$

όπου:

$E_2, E_1$ : ενέργειες μεμονωμένου μορίου στην τελική (διεγερμένη) και αρχική (θεμελιώδης) κατάσταση αντίστοιχα

$h$ : σταθερά του Planck

$c$ : ταχύτητα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

$\lambda$ : μήκος κύματος φωτονίου

$\nu$ : συχνότητα ακτινοβολίας



Σύμφωνα με το νόμο Grothus-Draper: «Μόνο το φως που απορροφάται από ένα μόριο μπορεί να παράγει αποτελεσματικές φωτοφυσικές διεργασίες όπως διάσπαση δεσμού, ή φωτοχημικές αλλαγές όπως φωτομετάθεση (photorearrangement) σε αυτό το μόριο» με την προϋπόθεση φυσικά το απορροφούμενο φως να έχει αρκετή ενέργεια. Επίσης, τα περισσότερα πολυμερή περιέχουν μόνο δεσμούς C–C, C–H, C–O, C–Cl, C–N και C–P, και κατά συνέπεια δεν αναμένεται η απορρόφηση φωτός σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 200 nm. Το γεγονός, ότι η φωτοαποικοδόμηση των πολυμερών συμβαίνει ακόμη και με φως μήκους κύματος μεγαλύτερου των 300 nm, δείχνει ότι σε αυτά τα πολυμερή θα πρέπει να υπάρχουν ορισμένα είδη χρωμοφόρων ομάδων. Για παράδειγμα, ομάδες καρβονιλίου, που εμφανίζουν ζώνες απορρόφησης τύπου  $n \rightarrow \pi^*$  στην περιοχή 300 - 360 nm, μπορεί να είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση ακτινοβολίας στην φασματική περιοχή όπου τα ίδια τα πολυμερή δεν την απορροφούν (> 300 nm). Μικροποσότητες διαφόρων προσμίξεων (impurities), όπως συζευγμένοι διπλοί δεσμοί ή/και καρβονυλικές ομάδες, μπορεί να είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση ακτινοβολίας άνω των 220 nm. Η εκτεταμένη απορρόφηση πολλών πολυμερών μπορεί να προκύψει από το σχηματισμό συμπλόκων μεταφοράς φορτίου (Charge-Transfer complexes / CT) μεταξύ πολυμερούς και μοριακού οξυγόνου [204].

### 3.2.2 Μεταφορά ενέργειας στα πολυμερή

Η ηλεκτρονική μεταφορά ενέργειας (electronic energy transfer) είναι η ενός σταδίου μεταφορά ενέργειας ηλεκτρονικής διέγερσης από ένα διεγερμένο μόριο δότη ( $D^*$ ) προς ένα μόριο δέκτη ( $A$ ) σε ξεχωριστά μόρια (διαμοριακή μεταφορά ενέργειας) ή σε διαφορετικό μέρος του ίδιου μορίου (ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας) [205]. Μπορεί να συμβεί με τους παρακάτω μηχανισμούς και μόνο όταν υπάρχει επικάλυψη του φάσματος απορρόφησης ενός δέκτη ( $A$ ) με το φάσμα εκπομπής ενός διεγερμένου δότη ( $D^*$ ):

1. Μεταφορά ενέργειας ανταλλαγής ηλεκτρονίων:

Συμβαίνει όταν ένα διεγερμένο μόριο δότη ( $D^*$ ) και ένα μόριο δέκτη ( $A$ ) είναι αρκετά κοντά (10 - 15 Å), ώστε να μπορεί να θεωρηθεί ότι βρίσκονται σε μοριακή επαφή, δηλ. τα κέντρα τους να διαχωρίζονται από το άθροισμα των μοριακών τους ακτίνων. Τα νέφη ηλεκτρονίων τους μπορεί να επικαλύπτονται μεταξύ τους και έτσι, ένα ηλεκτρόνιο στο  $D^*$  θα μπορεί επίσης να εμφανιστεί στο  $A$ .

2. Μεταφορά ενέργειας συντονισμού-διέγερσης (δίπολο-δίπολο):

Συμβαίνει όταν ένα διεγερμένο μόριο δότη ( $D^*$ ) μεταφέρει την ενέργεια διέγερσής του σε ένα μόριο δέκτη ( $A$ ) σε αποστάσεις πολύ μεγαλύτερες από τις διαμέτρους σύγκρουσης (π.χ. 50 - 100 Å). Σε αυτόν τον μηχανισμό η μεταφορά ενέργειας γίνεται μέσω της αλληλεπίδρασης διπόλου (δότη) και διπόλου (δέκτη) (αλληλεπίδραση Coulomb). Όταν ένας δέκτης ( $A$ ) βρίσκεται κοντά σε έναν διεγερμένο δότη ( $D^*$ ) (ένα ταλαντούμενο δίπολο), τότε προκαλεί ηλεκτροστατικές δυνάμεις που μπορούν να ασκηθούν στο ηλεκτρονικό σύστημα ενός δέκτη.

Καθοριστικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ποσότητα και τον ρυθμό της μεταφοράς ενέργειας μεταξύ  $D^*$  και  $A$  είναι: α) η απόσταση μεταξύ τους, β) ο σχετικός προσανατολισμός μεταξύ τους, γ) οι φασματοσκοπικές ιδιότητές τους, δ) οι οπτικές ιδιότητες του μέσου, ε) η επίδραση των μοριακών συγκρούσεων στην κίνηση του διεγερμένου δότη και του δέκτη κατά την περίοδο όπου ο δότης είναι διεγερμένος, στ) η φυσική κατάσταση του μέσου (διάλυμα ή στερεό) και ζ) ο σχηματισμός εξιμερών (excimers / excited dimmers) και διεγερμένων σύμπλοκων (exciplexes / excited complexes).

Επίσης ένας διαλύτης μπορεί να επηρεάσει τον ρυθμό ή την απόδοση της μεταφοράς ενέργειας επιδρώντας στο ιξώδες, στα ενεργειακά επίπεδα δοτών και δεκτών, στον χρόνο ζωής διεγερμένων δοτών, στη διαλυτότητα δοτών και δεκτών και στις πολικότητες (μεταφορά ενέργειας διπόλου-διπόλου).

Σε πολυμερή που έχουν αρωματικές ομάδες (π.χ. πολυστυρένιο, πολυβινυλοναφθαλίνιο, κλπ), οι διεργασίες μεταφοράς ενέργειας μπορεί να συμβούν μέσω σχηματισμού εξιμερών [206].

Τυπικές διαδικασίες μεταφοράς ενέργειας κατά τη φωτοαποικοδόμηση πολυμερών παρατηρούνται:

1. από εσωτερικές ή/και εξωτερικές προσμίξεις (δότες) σε χρωμοφόρες ομάδες (δέκτες)
2. από την ομάδα καρβονυλίου ( $C=O$ ) στην ομάδα του υδροϋπεροξειδίου ( $OOH$ )
3. από τις διεγερμένες χρωμοφόρες ομάδες (δότες) σε ένα πολυμερές προς τους αποσβέστες ή τις προσμίξεις (δέκτες) που μπορεί να είναι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, όπως φωτοσταθεροποιητές (photostabilizers)
4. φωτοευαισθητοποιητές (photosensitizers) χαμηλού μοριακού βάρους (δότες) στο οξυγόνο (δέκτης) με αποτέλεσμα το σχηματισμό μονήρους οξυγόνου ( $^1O_2$ )

### 3.2.3 Μηχανισμός ηλεκτρονικής-δονητικής σύζευξης

Η φωτοαποικοδόμηση των πολυμερών μπορεί επίσης να συμβεί από αντιδράσεις που προκύπτουν από ηλεκτρονική-δονητική σύζευξη και οδηγούν στη διέγερση συγκεκριμένων μοριακών δονήσεων. Αυτή η σύζευξη γίνεται ισχυρότατη με δονήσεις τάσης υψηλής ενέργειας, οι οποίες ως γνωστόν αποτελούν τους προτιμώμενους αποδέκτες ενέργειας σε διαδικασίες χαλάρωσης άνευ ακτινοβολίας. Η αφθονία της φωτοχημικής απόσπασης υδρογόνου από τριτογενή άνθρακα, ακόμη και από ομάδες μεθυλενίου, μπορεί να εξηγηθεί από την προτιμώμενη ηλεκτρονική μεταφορά ενέργειας σε δονήσεις τάσης σχετικά υψηλής συχνότητας που περιλαμβάνουν υδρογόνο. Η κβαντική απόδοση αυτής της αντίδρασης θα πρέπει να είναι υψηλή όταν ο ρυθμός αντίδρασης του διεγερμένου από τις δονήσεις μορίου υπερβαίνει τον ρυθμό δονητικής χαλάρωσης. Όταν οι δονήσεις μπορούν να αντιστοιχιστούν σε συχνότητες δόνησης τάσης, όσο χαμηλότερη είναι η θερμότητα σχηματισμού του δεσμού ή όσο λιγότερο αρμονική είναι η δόνηση, τόσο πιο αντιδραστικός είναι ο δεσμός. Σε αυτές τις διαδικασίες χαλάρωσης άνευ ακτινοβολίας (στις οποίες η ηλεκτρονική ενέργεια μετατρέπεται σε δονητική ενέργεια) οι συχνότερες δονήσεις που δέχονται ενέργεια είναι οι λιγότερο αρμονικές που προσεγγίζουν περισσότερο τις ηλεκτρονικές ενέργειες. Αυτές είναι συνήθως αναρμονικές δονήσεις

τάσης με υψηλές δονητικές ενέργειες που περιλαμβάνουν την τάση των ασθενέστερων δεσμών άνθρακα με το υδρογόνο (το ελαφρύτερο άτομο). Στον μηχανισμό ηλεκτρονικής-δονητικής σύζευξης, η ηλεκτρονική ενέργεια ρέει κατά προτίμηση έναντι των δονήσεων τάσης που περιλαμβάνουν άτομα υδρογόνου κάθε φορά που λαμβάνει χώρα μια χαλάρωση χωρίς εξωτερική ακτινοβολία [204].

#### 3.2.4 Φωταύγεια πολυμερών

Η εκπομπή φωταύγειας (φθορισμού και/ή φωσφορισμού) από πολυμερή μπορεί να προκύψει από [207]:

1. Χρωμοφόρες προσμίξεις που δεν αποτελούν μέρος της μοριακής δομής του πολυμερούς οι οποίες μπορεί να είναι εξωτερικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους ή/και εσωτερικοί δεσμοί σε πολυμερικά μακρομόρια (σε αλυσίδα ή/και σε τελική αλυσίδα)
2. Χρωμοφόρες ομάδες που αποτελούν μέρος της μοριακής δομής του πολυμερούς

Η μελέτη της φωταύγειας σε πολυμερή μπορεί να δώσει πολύτιμες πληροφορίες για φωτοφυσικές διεργασίες, όπως: α) ενεργειακά επίπεδα διεγερμένων καταστάσεων (μονήρων ή/και τριπλών), β) χρόνους ζωής διεργασιών που αφορούν σε ηλεκτρονικά διεγερμένες καταστάσεις, γ) αποσβέσεις διεγερμένων καταστάσεων, δ) μεταφορές ενέργειας, ε) σχηματισμών excimers και exciplexes, καθώς για τις πολυμερικές δομές [204, 206].

#### 3.2.5 Επίδραση θερμοκρασίας

Η κύρια επίδραση της θερμοκρασίας στην κινητική της φωτοαποικοδόμησης των πολυμερών συνδέεται με την ικανότητα των σχηματιζόμενων ελεύθερων ριζών να διαχωρίζονται και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την κινητικότητά τους εντός πολυμερικής μήτρας ή διαλύματος. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, βάσει της αρχής Frank-Rabinowitch προβλέπεται υψηλότερη κβαντική αποτελεσματικότητα για διεργασίες που περιλαμβάνουν τον διαχωρισμό δύο μοριακών θραυσμάτων, ενώ η εικόνα της φωτοαποικοδόμησης αλλάζει τελείως, επειδή εμπλέκονται πρόσθετες αντιδράσεις με τη θερμική αποικοδόμηση ενός πολυμερούς [208].

#### 3.2.6 Επίδραση ελεύθερου χώρου

Όταν ένα πολυμερές ψύχεται στους 0 °K δεν είναι δυνατή η κίνηση των ομάδων ή των συστατικών. Καθώς η θερμοκρασία γίνεται μεγαλύτερη των 0 °K, ο ειδικός όγκος του πολυμερούς αυξάνεται. Δεδομένου ότι η αλλαγή στα μήκη των δεσμών με τη θερμοκρασία είναι πολύ μικρή, οι παρατηρούμενες αυξήσεις όγκου θα πρέπει να οφείλονται στον σχηματισμό μικρών οπών ή κενών στο σύστημα που όλα μαζί αυξάνουν σε μέγεθος ή/και αριθμό με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτές οι οπές ή τα κενά συνιστούν ελεύθερο χώρο μέσα στο πολυμερές. Με την αύξηση του ελεύθερου χώρου, διάφοροι τύποι μοριακής κίνησης μπορούν να αρχίσουν να εμφανίζονται και αναγνωρίζονται από τις μεταπτώσεις, όπως π.χ. η κίνηση στροφαλοφόρου άξονα στο πολυαιθυλένιο που παρατηρείται περίπου

στους  $-85^{\circ}\text{C}$ , καθώς και η μετάπτωση που σχετίζεται με την κίνηση του φαινυλικού δακτυλίου του πολυστυρένιου περίπου στους  $-80^{\circ}\text{C}$ ]. Μόνο εκείνες οι αντιδράσεις που απαιτούν σχετικά μεγάλες ποσότητες ελεύθερου χώρου, όπως η φωτοδιάσπαση Norrish τύπου II σε πολυκετόνες, θα καταδειξουν το παραπάνω φαινόμενο μέσω της μεταβολής της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  [204].

### 3.2.7 Επίδραση κρυσταλλικότητας

Εάν το πολυμερές είναι ικανό για κρυστάλλωση, ο ελεύθερος όγκος θα διατηρηθεί μόνο στις άμορφες περιοχές, ενώ οι κρυσταλλικές περιοχές θα έχουν πολύ μικρό ελεύθερο χώρο σε θερμοκρασίες κάτω από την θερμοκρασία τήξης  $T_m$ . Οι περισσότερες φωτοχημικές αντιδράσεις στην κρυσταλλική κατάσταση δεν μπορούν να συμβούν λόγω: α) ακαμψίας του κρυσταλλικού πλέγματος, β) πιθανής μετατόπισης της διέγερσης μέσω του κρυστάλλου και γ) έλλειψης ελεύθερου χώρου που επιβάλλει η ακαμψία του κρυσταλλικού πλέγματος [204].

Έτσι, οι φωτοχημικές διεργασίες, και ειδικά αυτές που απαιτούν μεγάλες αναδιατάξεις της μοριακής δομής, το πιθανότερο δεν θα μπορούν να λάβουν χώρα αποτελεσματικά στις κρυσταλλικές περιοχές ενός πολυμερούς, εκτός εάν η ενέργεια του φωτονίου είναι επαρκής για να προκαλέσει τοπική τήξη του πλέγματος, ώστε να παραχωρήσει τον απαραίτητο ελεύθερο χώρο.

### 3.2.8 Επίδραση μηχανικής καταπόνησης

Η κατάσταση της άμορφης φάσης, η δομή της κρυσταλλικής φάσης, οι ατέλειες στους κρυστάλλους και οι προσμίξεις επηρεάζουν τον σχηματισμό και την συμπεριφορά των ριζών σε στερεά πολυμερή. Η μηχανική καταπόνηση ενός δείγματος έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μηχανο-ριζών (mechano-radicals). Ένα από τα χαρακτηριστικά των ριζών αυτών είναι η υψηλή αντιδραστικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες ρίζες που σχηματίζονται λόγω φωτοακτινοβολίας (photoirradiation) [209].

Σε στερεά πολυμερή κατά την υαλώδη κατάσταση, όπου η κινητικότητα των μακρομορίων είναι περιορισμένη, η διάσπαση των χημικών δεσμών εντοπίζεται κοντά στη θέση σχηματισμού των πρωτογενών ριζών. Για τον ίδιο λόγο οι ελεύθερες ρίζες στο τέλος της αλυσίδας μπορούν μόνο να αφαιρέσουν άτομα υδρογόνου από γειτονικά μόρια. Μετά την αλυσωτή αντίδραση, γειτονικά μακρομόρια μπορεί να αποικοδομηθούν με γρήγορες αντιδράσεις για να σχηματιστούν τοπικές περιοχές αποσύνθεσης σε ένα καταπονημένο πολυμερές. Τέτοιες περιοχές συνιστούν μικρορωγμές διαστάσεων μικρότερων του  $1\ \mu\text{m}$  [204, 210]. Ειδικότερα, η υπεριώδης ακτινοβολία συνδυαστικά με μηχανικές καταπονήσεις έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ασθενών κέντρων και μικρορωγμών σε θέσεις αρχικής χημικής ετερογένειας.

Η συγκέντρωση ριζών παραμένει αμετάβλητη όταν αφαιρεθεί η εφαρμοζόμενη μηχανική τάση. Νέες ρίζες σχηματίζονται μόνο όταν σε επόμενο κύκλο φόρτισης η πρόσθετη τάση φτάσει στα μέγιστα επίπεδα της προηγούμενης φόρτισης. Η συνολική ψαθυροποίηση του υλικού είναι το αποτέλεσμα

σχηματισμού μικρορωγμών που σχηματίζονται υπό την υπεριώδη ακτινοβολία, ενώ η συνεχής καταπόνηση επιφέρει την τελική θραύση του. Γενικά, οι μικρορωγμές σχηματίζονται στους πιο αδύναμους συνδέσμους των πολυμερών υλικών.

Η μηχανική καταπόνηση προκαλεί αλλαγές στις φυσικές ιδιότητες και τη χημική αντιδραστικότητα των πολυμερών [211]. Η μακροσκοπική παρέκταση μιας πολυμερικής επίστρωσης προκαλεί ανισότροπο προσανατολισμό και επέκταση των αλυσίδων πολυμερούς, στις οποίες μπορεί να προκαλέσει σπασίματα και να εισαγάγει ρίζες, οι οποίες με τη σειρά τους μπορούν να εκκινήσουν αποικοδομητικές διεργασίες, όπως οξειδώσεις και ρωγματώσεις.

### 3.2.9 Παγίδευση ριζών σε πολυμερική μήτρα

Η συσσωμάτωση των μορίων πολυμερούς επηρεάζει έντονα την ικανότητα παγίδευσης των ριζών στην κρυσταλλική δομή της μήτρας του με την ακόλουθη σειρά [212]: φάση με ενδιάμεση κανονικότητα μεταξύ αυτών της κρυσταλλικής και της άμορφης φάσης → άμορφη φάση → κρυσταλλική φάση συμπεριλαμβανομένων των ατελειών ή των περιοχών ατελειών. Για την σταθερή παγίδευση ριζών είναι απαραίτητο:

1. Η διαμόρφωση της μοριακής αλυσίδας να αλλάζει στην περιοχή της ρίζας
2. Οι ρίζες σε ζεύγη που παράγονται από την διάσπαση ενός χημικού δεσμού να διαχωρίζονται αρκούντως, ώστε να αποφεύγεται η επανασύνδεσή τους
3. Οι ρίζες να μην απομακρύνονται πολύ, ώστε να μπορούν να αντιδρούν με άλλες ρίζες

Οι πολυμερικοί ύαλοι δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί στην παγίδευση διαφόρων ειδών ριζών, εκτός εάν ψύχονται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Οι αντιδράσεις των ριζών πολυμερούς σε στερεή μήτρα θεωρείται ότι καθορίζονται από τη διάχυση, ενώ οι διαφορές στην αντιδραστικότητά τους αποδίδονται, όχι στη διαφοροποίηση των ειδών των ριζών, αλλά στη διακύμανση της προσβασιμότητας και της κινητικότητας, στοιχεία τα οποία μπορεί να επηρεαστούν έντονα από το περιβάλλον τους.

### 3.2.10 Κινητική της φωτοαποικοδόμησης

Ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης μπορεί να εκφραστεί με το ρυθμό της φωτόλυσης (photolysis) μιας δεδομένης χρωμοφόρας ομάδας, η οποία παράγει ελεύθερες ρίζες:

$$-\frac{d[n]}{dt} = \varphi I_0 (1 - e^{\epsilon I [n]}) \quad (211)$$

όπου:

$n$ : συγκέντρωση δεδομένης χρωμοφόρας ομάδας

$\varphi$ : κβαντική απόδοση φωτόλυσης χρωμοφόρας ομάδας

$I_0$ : ένταση προσπίπτουσας υπεριώδους ακτινοβολίας

$\epsilon$ : συντελεστής απόσβεσης χρωμοφόρας ομάδας

$l$ : αποτελεσματική διαδρομή UV ακτινοβολίας στο δοχείο αντίδρασης ή πάχος επίστρωσης

Εάν η συγκέντρωση μιας δεδομένης χρωμοφόρου ομάδας σε ένα πολυμερές είναι μικρή (ίχνη ή προσμίξεις), ο ρυθμός φωτόλυσης είναι επίσης μικρός και η Εξίσωση 211 γίνεται [204, 213]:

$$-\frac{d[n]}{dt} = \varphi I_0 (1 - e^{\varepsilon l [n]_0}) \quad (212)$$

όπου:

$[n]_0$ : αρχική συγκέντρωση χρωμοφόρας ομάδας

Επειδή η απορρόφηση UV ακτινοβολίας είναι μικρή, όπως επίσης και η  $n_0$  ( $n_0 < 1$  ανά αλυσίδα), η Εξίσωση 212 απλοποιείται στη μορφή:

$$-\frac{d[n]}{dt} = \varphi I_0 \varepsilon l [n]_0 \quad (213)$$

Όταν η  $[n]_0$  πολύ μικρή, με ολοκλήρωση της Εξίσωσης 212 (η  $[n]_0$  αντιμετωπίζεται ως σταθερά) προκύπτει:

$$[n]_0 - [n]_t = \varphi I_0 \varepsilon l [n]_0 t \quad (214)$$

Ο αριθμός διασπάσεων  $S$  των αλυσίδων ανά μόριο θα είναι:

$$S = \frac{[n]_0 - [n]_t}{x_0} = \frac{\varphi I_0 \varepsilon l [n]_0 t}{x_0} \quad (215)$$

όπου:

$X_0$ : αρχική συγκέντρωση πολυμερικών αλυσίδων

Ο βαθμός αποικοδόμησης  $\beta$  για την κινητική τυχαίων διασπάσεων αλυσίδων που σχετίζονται με μικρή έκταση αποικοδόμησης θα είναι:

$$\beta = \frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} \quad (216)$$

όπου:

$P_0$ : αρχικός βαθμός πολυμερισμού

$P_t$ : βαθμός πολυμερισμού μετά από χρόνο  $t$

Επειδή  $\beta = S / P_0$ , ο βαθμός αποικοδόμησης θα περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση, η οποία υποδηλώνει τη γραμμική σχέση του  $\beta$  με τον χρόνο:

$$\beta = \frac{I_0 \varepsilon l [n]_0 t}{x_0 P_0} \quad (217)$$

### 3.2.11 Μεταβολές και κατανομή μοριακού βάρους κατά την φωτοαποικοδόμηση πολυμερών

Η φωτοαποικοδόμηση πολυμερών περιλαμβάνει δύο βασικές διεργασίες: διάσπαση αλυσίδων ή/και σχηματισμό διασταυρώσεων πλέγματος, οι οποίες αλλάζουν: α) το μέσου αριθμού μοριακού βάρους  $M_n$  (number average molecular weight), ο οποίος προκύπτει από τον λόγο του συνολικού μοριακού βάρους ενός δείγματος προς τον αριθμό μορίων σε αυτό, καθώς και το μέσου βάρους μοριακού βάρους  $M_w$  (weight average molecular weight) και β) την κατανομή μοριακού βάρους  $M_w/M_n$  [214, 215]. Ελλείψει διασταυρώσεων πλέγματος, οι διασπάσεις της κύριας αλυσίδας οδηγούν σε μείωση τόσο του  $\bar{M}_n$ , όσο και του  $\bar{M}_w$ . Για τυχαία διάσπαση ο λόγος  $\bar{M}_w / M_n$  τείνει στο 2, ενώ μετά από 4-5 τυχαίες διασπάσεις η κατανομή  $M_w/M_n = 2$  και γίνεται τυχαία.

Ελλείπει διασπάσεων αλυσίδας και με τις διασταυρώσεις πλέγματος να αποτελούν τη μόνη εν ισχύ διεργασία, το  $\bar{M}_w$  αυξάνεται πολύ πιο γρήγορα από το  $\bar{M}_n$ , αποκτώντας άπειρη τιμή στο σημείο πηγμάτωσης (gel point).

Όταν όμως συμβαίνουν ταυτόχρονα αντιδράσεις διάσπασης αλυσίδας και σχηματισμού διασταυρώσεων πλέγματος, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι ακόλουθες δύο περιπτώσεις [216]:

1. Εάν η πιθανότητα διάσπασης της κύριας αλυσίδας είναι μεγαλύτερη από την πιθανότητα σχηματισμού διασταυρώσεων πλέγματος, τότε τα  $\bar{M}_n$  και  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  μειώνονται, και το πολυμερές παραμένει διαλυτό ανεξάρτητα από το χρόνο ακτινοβολίας.
2. Εάν η πιθανότητα διάσπασης της αλυσίδας είναι μικρότερη από την πιθανότητα σχηματισμού διασταυρώσεων πλέγματος, ο σχηματισμός δικτύου είναι ο καθοριστικός παράγοντας. Ο λόγος  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  αυξάνεται και εμφανίζεται ένα αδιάλυτο κλάσμα πηκτής (gel). Πλήρης αδιαλυτοποίηση του πολυμερούς παρατηρείται μόνο εάν δεν συμβούν οι κύριες διεργασίες διάσπασης.

### 3.2.12 Γενικός μηχανισμός φωτοοξειδωτικής αποικοδόμησης

Οι φωτοχημικές αντιδράσεις συμβαίνουν ως αποτέλεσμα της ενεργοποίησης ενός μορίου (μακρομόριο πολυμερούς) από το φως στις διεγερμένες μονήρεις  $S^*$  ή/και τριπλές  $T^*$  καταστάσεις του. Η καθαρή αποικοδόμηση (διάσπαση αλυσίδας ή/και σχηματισμός διασταυρώσεων πλέγματος) συμβαίνει μόνο σε αδρανή ατμόσφαιρα (έκθεση σε κενό, άζωτο ή αργό). Όταν υπάρχει αέρας και επομένως οξυγόνο, λαμβάνει χώρα φωτοοξειδωτική αποικοδόμηση, η οποία σχεδόν στο σύνολο των πολυμερών γίνεται με την ακόλουθη σειρά [202, 217]:

1. Στάδιο έναρξης: σχηματισμός ελεύθερων ριζών.
2. Στάδιο προόδου: αντίδραση ελεύθερων πολυμερικών ριζών με οξυγόνο, παραγωγή πολυμερών οξυ- και υπεροξυ-ριζών και δευτερογενών πολυμερικών ριζών, με αποτέλεσμα την διάσπαση της αλυσίδας.
3. Στάδιο τερματισμού: αντίδραση διαφορετικών ελεύθερων ριζών μεταξύ τους με αποτέλεσμα τον σχηματισμό διασταυρώσεων πλέγματος.

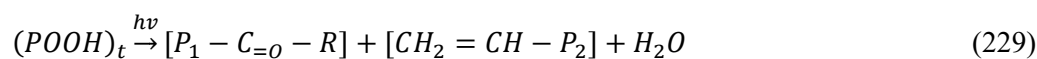
#### 3.2.12.1 Αντιδράσεις σταδίου έναρξης

Οι κυριότερες αντιδράσεις που συμβαίνουν στο στάδιο έναρξης της φωτοοξειδωτικής αποικοδόμησης είναι οι εξής [206, 217]:



### 3.2.12.2 Αντιδράσεις σταδίου προόδου

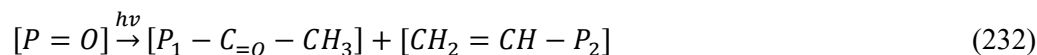
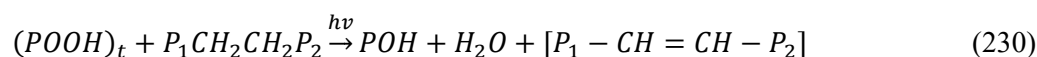
Οι κυριότερες αντιδράσεις που συμβαίνουν στο στάδιο προόδου της φωτοοξειδωτικής αποικοδόμησης είναι οι εξής [206, 217]:



όπου:

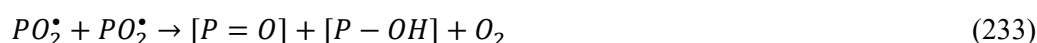
$(POOH)_s$ : δευτερογενές πολυμερικό υδροϋπεροξείδιο

$(POOH)_t$ : τριτογενές πολυμερικό υδροϋπεροξείδιο



### 3.2.12.3 Αντιδράσεις σταδίου τερματισμού

Οι κυριότερες αντιδράσεις που συμβαίνουν στο στάδιο τερματισμού της φωτοοξειδωτικής αποικοδόμησης είναι οι εξής [206, 217]:



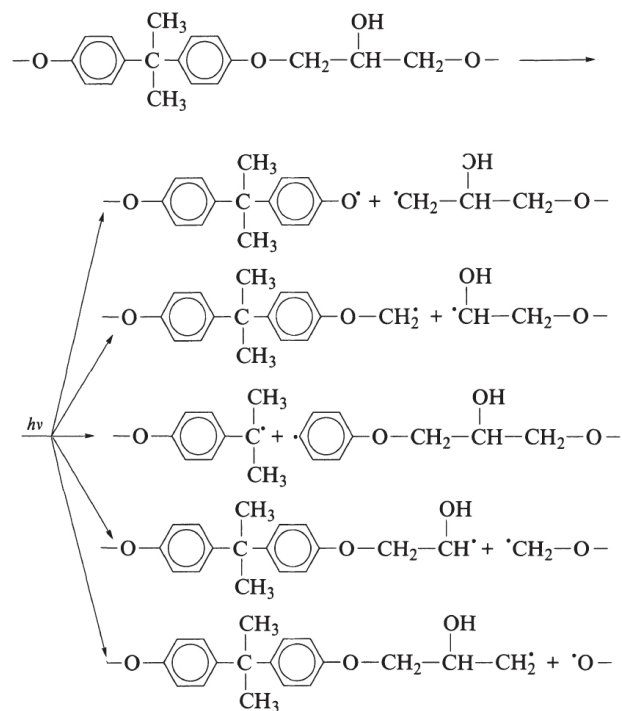
## 3.2.13 Φωτοαποικοδόμηση εποξειδικών ρητινών

### 3.2.13.1 Εποξειδικές ρητίνες βασισμένες σε δισφαινόλη Α

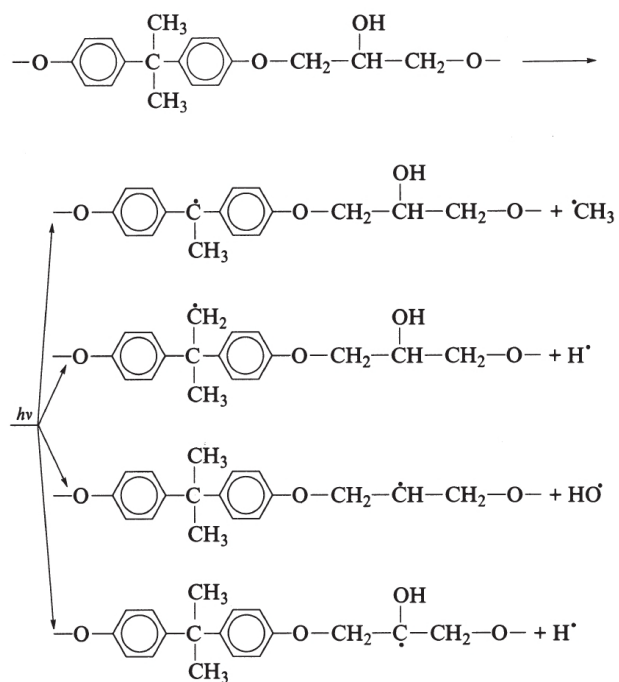
Η εποξειδική ρητίνη με βάση τη δισφαινόλη-Α-επιχλωρυδρίνη είναι επιρρεπής σε φωτοαποικοδόμηση όταν εκτίθεται σε παρατεταμένη υπεριώδη ακτινοβολία, η οποία μπορεί να ενεργοποιήσει τις εξής διεργασίες [204]:



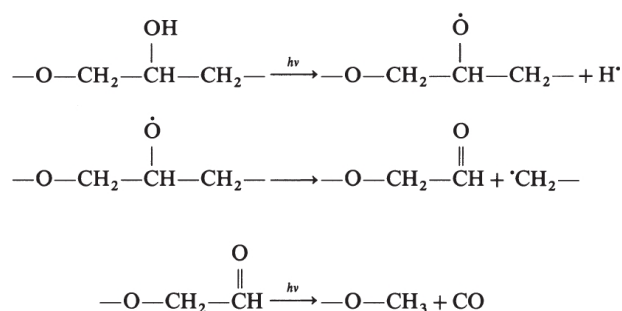
1. Διάσπαση βασικής αλυσίδας



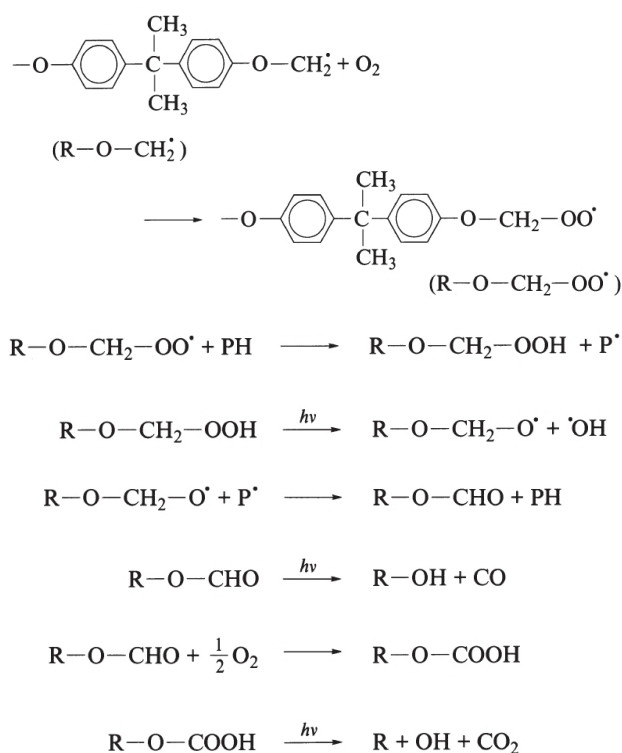
2. Αφαίρεση πλευρικών ομάδων



### 3. Αντιδράσεις ομάδων υδροξυλίου



Οι εποξειδικές ρητίνες χαρακτηρίζονται από υψηλή έκλυση CO και CO<sub>2</sub> όταν υφίστανται φωτόλυση σε κενό και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου, ενώ μια ταχεία αύξηση του ρυθμού σχηματισμού τους μπορεί να οφείλεται στις ακόλουθες αντιδράσεις:



Άλλα πτητικά προϊόντα που σχηματίζονται κατά τη φωτόλυση είναι το υδρογόνο, το αιθάνιο, το προπάνιο και το προπυλένιο. Επίσης, ο σχηματισμός ακετόνης υποδηλώνει διάσπαση αλυσίδας στον ισοπροπυλιδενοαρωματικό δεσμό.

Οι αντιδράσεις διάσπασης των αλυσίδων συνοδεύονται από τη δημιουργία διασταυρώσεων πλέγματος, κατά την οποία σχηματίζεται αδιάλυτη πηκτή. Η έκθεση των εποξειδικών ρητινών στην υπεριώδη ακτινοβολία προκαλεί τον σχηματισμό ρωγμών στις εκτεθειμένες επιφάνειες και διάβρωση επιφανειακών στρωμάτων από ατμοσφαιρικούς παράγοντες.

Η αστάθεια των επιστρώσεων εποξειδικής ρητίνης μετά από παρατεταμένη έκθεση στο ηλιακό φως αποτελούν σημαντικό τεχνολογικό πρόβλημα. Ειδικότερα, οι εποξειδικές ρητίνες υφίστανται

εκτεταμένη διάσπαση αλυσίδων, διασταυρώσεις πλέγματος και κιτρίνισμα, ενώ οι βαφές όπως η 2-πιπεριδινουανθρακινόνη (2-piperidinoanthraquinone) υφίστανται φωτόσβεση (photofade).

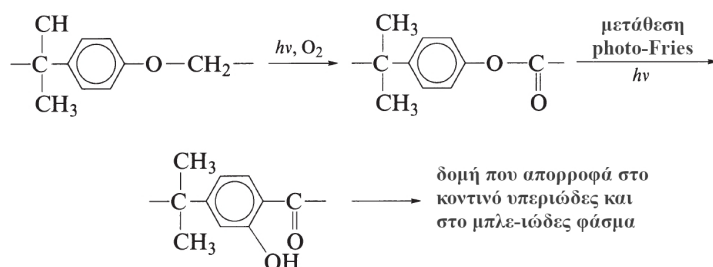
### 3.2.13.2 Λεπτές επιστρώσεις εποξειδικών αμινών

Ο ρυθμός χημικής αποικοδόμησης για μια εποξειδική επιστρωση που σκληρύνεται με αμίνη είναι πάντα μεγαλύτερος από εκείνον της απώλειας πάχους, ενώ η φωτοαποικοδόμησή της δεν χαρακτηρίζεται από ομοιόμορφη μείωση πάχους με απόσπαση (ablation), αλλά από ανομοιογενή διάβρωση με σχηματισμό τοπικών βυθισμάτων και κοιλοτήτων σε μικρο- και νανο-κλίμακα [218].

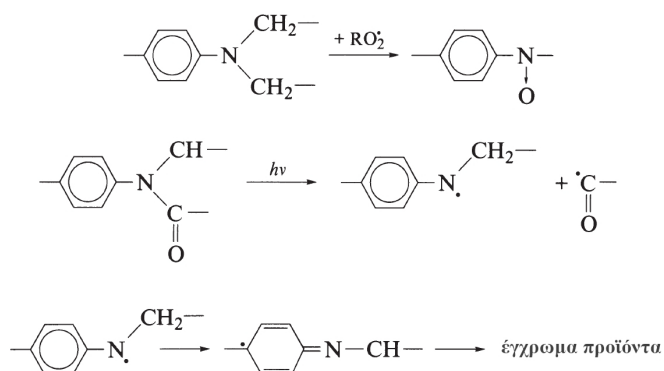
Περίπλοκες φωτοαντιδράσεις συμβαίνουν, όταν λεπτές επιστρώσεις εποξειδικών αμινών που βασίζονται σε τρι- και τετρα-δραστικά εποξείδια και αλειφατικές ή αρωματικές αμίνες εκτίθενται σε UV ακτινοβολία. Τουλάχιστον τέσσερα είδη χρωμοφόρων μπορούν να επηρεάσουν την διαμόρφωση του χρώματος κατά την φωτοοξείδωση των εποξειδικών ρητινών [204]:

1. Προϊόντα που προκύπτουν από την οξείδωση της φαινοξυομάδας

Ο πιο πιθανός μηχανισμός περιλαμβάνει μια οξειδωτική προσβολή στο τμήμα γλυκιδυλίου:

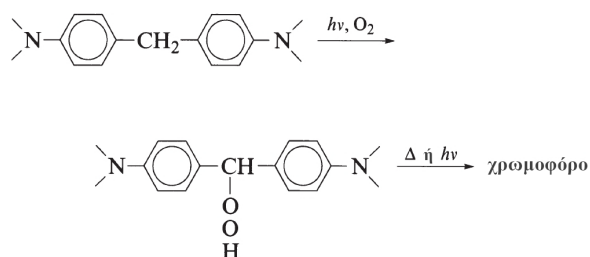


2. Προϊόντα που προκύπτουν από την οξείδωση της αμινομάδας, ανεξάρτητα από τη δομή της διαμίνης

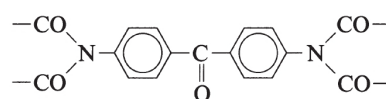


3. Προϊόντα οξείδωσης ανάλογα με τη δομή του σκληρυντικού

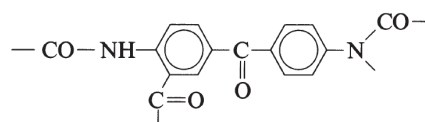
Το διαμινοδιφαινιλομεθάνιο υφίσταται το πιο έντονο κιτρίνισμα από όλες τις αμίνες παράγοντας χρωμοφόρο που απορροφά στα 615 nm, σύμφωνα με τον μηχανισμό:



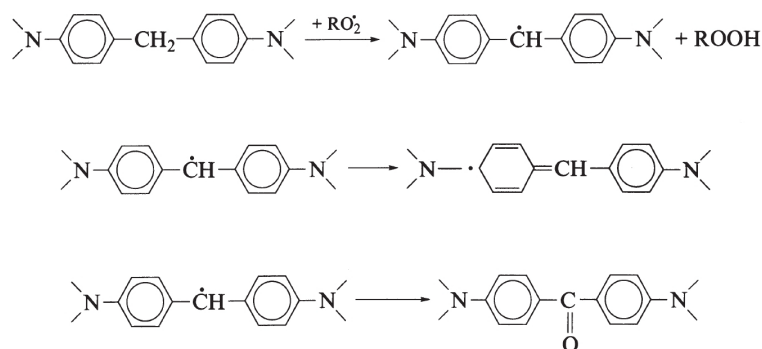
Η αλληλουχία των διεργασιών οξείδωσης μπορεί να οδηγήσει σε εξαιρετικά συζευγμένες δομές:



και πιθανώς και στα φωτοπροϊόντα τους, τα οποία προέρχονται από μεταθέσεις photo-Fries:



4. Η γέφυρα μεθυλενίου μπορεί να υποστεί χημικό μετασχηματισμό, οδηγώντας σε εξαιρετικά συζευγμένες δομές



Η διάσπαση του σκελετού του δικτύου εποξειδικής αμίνης κατά την φωτοοξείδωση υποβοηθείται από εσωτερικές καταπονήσεις, οι οποίες προκαλούνται από τη συρρίκνωση του δικτύου κατά την υαλώδη κατάσταση και εξαρτάται από την πυκνότητα διασταυρώσεων πλέγματος. Η διάσπαση του βασικού μοριακού σκελετού στήριξης σε περιορισμένα τμήματα δικτύου ευνοεί την χαλάρωση της καταπόνησης. Παρόμοια «χαλάρωση οξειδωτικής καταπόνησης» έχει επίσης παρατηρηθεί στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου, αν και ο ρυθμός οξειδωτικής διάσπασης της αλυσίδας ενισχύεται παρουσία μηχανικών τάσεων. Η υποβάθμιση του δικτύου των ρητινών εποξααμίνης σε υαλώδη κατάσταση μπορεί επίσης να επηρεαστεί από την καταπόνηση του μοριακού σκελετού.

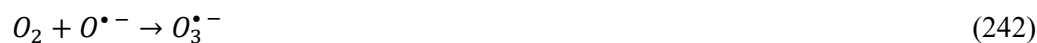
Στον Πίνακα 14 [218] αποτυπώνονται ορισμένα τυπικά στοιχεία σχετικά με την αποικοδόμηση των εποξειδικών ρητινών βασισμένων σε αμίνες, όπως φασματική ευαισθησία (300 - 330 nm), προϊόντα αποικοδόμησης (βενζόλιο, στυρόλιο, βενζοϊκό οξύ, βενζαλδεϋδη, βενζοφαινόνη), αποτελέσματα αποικοδόμησης (απώλεια πρόσφυσης, ψαθυρότητα, σχηματισμός φλύκταινων ειδικά παρουσία νερού, κιτρίνισμα, κιμωλίαση), καθώς και πρόσθετοι παράγοντες αποικοδόμησης (αλληλεπιδράσεις με οξέα/βάσεις, νερό).

**Πίνακας 14.** Στοιχεία για την αποικοδόμηση και την σταθεροποίηση εποξειδικών ρητινών

<b>Spectral sensitivity</b> , nm: 300-330		
<b>Products of photodegradation:</b> benzene, styrene, benzoic acid, benzaldehyde, and benzophenone		
<b>Typical results of photodegradation:</b> adhesion loss, brittleness, blister formation (especially in presence of water), yellowing, chalking		
<b>Known influences of other factors:</b> acid/base interactions can alter properties of products containing HAS <sup>1,2</sup> (interference with acid-catalyzed crosslinking reactions); water		
<b>Most important stabilizers:</b> <i>UVA</i> : 2,4-dihydroxybenzophenone; 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol; 2-benzotriazol-2-yl-4,6-di-tert-butylphenol <i>Screener</i> : nano-ZnO; <sup>4</sup> nano-silica-titania <sup>4</sup>		
<b>Concentration of stabilizers in formulations</b> , wt%: 0.1-0.5 (UVA); 0.07 (nano-ZnO)		
<b>Material and exposure conditions</b>	<b>Longevity</b>	
UV-LED stabilized with nano-ZnO	171 h (97 h unstabilized)	

### 3.2.14 Επίδραση του ZnO στην αποικοδόμηση πολυμερών

Η φωτοχημεία του στερεού ZnO είναι πολύπλοκη. Υπό έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία σχηματίζεται ένα εξιτόνιο (ζεύγος ηλεκτρονίων  $e^-$  οπών  $p^+$ ), το οποίο αντιδρά περαιτέρω με το ZnO με τις ακόλουθες αντιδράσεις [204]:



Η μορφή  $O_3^{\bullet -}$  έχει ανιχνευθεί με φασματοσκοπία ESR, σε διάφορες βαφές οξειδίων, όπως ZnO, MgO και TiO<sub>2</sub>. Επίσης, το ZnO επιταχύνει τη φωτοοξείδωση των πολυολεφινών, του πολυ(αιθυλενίου-συν-προπυλενίου), του πολυβινυλοχλωριδίου και των πολυαμιδίων. Η διέγερση με υπεριώδη ακτινοβολία του ZnO που διασπείρεται σε ατακτικό πολυπροπυλένιο προκαλεί μια πρωτογενή υδροϋπεροξείδωση και αποσύνθεση των σχηματισμένων υδροϋπεροξειδίων σε αλκοόλες και κετόνες.

### 3.2.15 Αποικοδόμηση πολυμερών λόγω ριζών από φωτόλυση διαφορετικών ενώσεων

Η αποικοδόμηση ενός πολυμερούς μπορεί να ξεκινήσει από ρίζες που σχηματίζονται από φωτόλυση διαφορετικών ενώσεων, όπως στις ακόλουθες περιπτώσεις [204]:

1.  $H_2O_2$
2. Φωτοεκκινητών (ενώσεων που απορροφούν φως και διαχωρίζονται σε ελεύθερες ρίζες)
3. Φωτοενεργοποιημένων βαφών (φαινόμενο photo-tendering)
4.  $SO_2$  και  $NO_2$  (τα κύρια συστατικά των ατμοσφαιρικών ρύπων)

### 3.2.16 Αποικοδόμηση πολυμερών λόγω δραστικών μορφών οξυγόνου από φωτοαντιδράσεις οξυγόνου

#### 3.2.16.1 Όζον

Το όζον ( $O_3$ ) ως ενδόθερμο αλλότροπο οξυγόνου μπορεί να χρησιμεύσει ως πρόδρομος δραστικών μορφών οξυγόνου, όπως το ατομικό οξυγόνο ( $O$ ) και το μονήρες οξυγόνο ( $^1O_2$ ). Η απορρόφηση του φωτός από το όζον πραγματοποιείται σε τρεις ζώνες: 200 - 320 nm (ζώνη Hartley), 300 - 360 nm (ζώνη Huggins) και 440 - 850 nm (ζώνη Chappuis) και οι κύριες φωτοχημικές διεργασίες διαφέρουν σημαντικά σε καθεμία από αυτές τις ζώνες [219]. Ενδεικτικά, σε ακτινοβολία μήκους κύματος 254 nm ισχύει η αντίδραση φωτόλυσης [204, 220]:



ενώ για μήκος κύματος ακτινοβολίας 337 nm η αντίδραση:



Το όζον σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα ως υποπροϊόν ατμοσφαιρικών φωτοχημικών αντιδράσεων, κυρίως σε φωτοχημικά νέφη (photochemical smog) και η συγκέντρωσή του μπορεί να φτάσει τα 50 ppm. Όμως, το όζον υπάρχει και στα χαμηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας, αλλά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (μικρότερες των 1-3 ppm), ενώ υψηλότερες συγκεντρώσεις του αναπτύσσονται κοντά σε εγκαταστάσεις υψηλής τάσης και κατά τις ηλεκτρικές εκκενώσεις υψηλής τάσης σε έντονα καιρικά φαινόμενα. Παρότι χαμηλές, οι συγκεντρώσεις όζοντος που συνήθως υπάρχουν στην ατμόσφαιρα είναι επαρκείς για να προκαλέσουν σοβαρή οξειδωση και ρωγμές σε πολλά πολυμερή, όπως οι πολυολεφίνες, το πολυστυρένιο, το πολυβινυλοχλωρίδιο και το καουτσούκ, ακόμη και απουσία φωτός.

Κατά την έκθεση δειγμάτων πολυμερούς στο όζον και το φως, τέσσερις ενεργά είδη μπορεί να αντιδράσουν ταυτόχρονα με το πολυμερές: το ίδιο το όζον, το ατομικό οξυγόνο, το μονήρες οξυγόνο και το μοριακό οξυγόνο, γεγονός που προκαλεί την εξέλιξη του φωτοοζονισμού (photoozonization) με

περίπλοκους μηχανισμούς και κινητικές. Επιπλέον, το όζον επιταχύνει τη φωτοαποικοδόμηση του πολυπροπυλενίου, του 1,2-πολυβουταδιενίου, καθώς και υδατοδιαλυτών πολυμερών, όπως η πολυαιθυλενογλυκόλη, η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη, η πολυβινυλική αλκοόλη και το πολυακρυλαμίδιο [221-223].

### 3.2.16.2 Ατομικό οξυγόνο

Το ατομικό οξυγόνο αντιδρά ταχέως με πολλά πολυμερή, προκαλώντας πολλές φορές αξιοσημείωτη απώλεια βάρους. Πολυμερή υψηλής διακλάδωσης, όπως το πολυπροπυλένιο, καθώς και πολυμερή με αιθερικούς δεσμούς, όπως το πολυοξυμεθυλένιο, προσβάλλονται πιο εύκολα από το ατομικό οξυγόνο. Απεναντίας, τα υπερφθοριωμένα πολυμερή, το βουλκανισμένο με θείο καουτσούκ και τα πολύ αρωματικά πολυμερή είναι τα πιο ανθεκτικά. Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η οξειδωση των πολυμερών με ατομικό οξυγόνο λαμβάνει χώρα μόνο στην επιφάνεια ή κοντά στην επιφάνειά τους και επομένως, η αποσαφήνιση των μηχανισμών και της κινητικής της αντίδρασης είναι πολύ δύσκολη, ενώ επίσης οι υδρατμοί επηρεάζουν έντονα την κβαντική απόδοση της φωτόλυσης του όζοντος [204].

### 3.2.16.3 Μονήρες οξυγόνο

Τα μεμονωμένα μόρια μονήρους οξυγόνου  $^1O_2$  σε χαμηλή πίεση υφίστανται αυθόρμητη μετάπτωση στην θεμελιώδη κατάσταση  $^3\Sigma_g^-$ , η οποία έχει χρόνο ημιζωής 45 min [224]. Ο χρόνος αυτός μπορεί να μειωθεί περαιτέρω, επειδή συγκρούσεις με άλλα μόρια θα προκαλέσουν: α) μετάπτωση ηλεκτρικών διπόλων σε αυτό το μήκος κύματος και β) μετάπτωση στη θεμελιώδη κατάσταση άνευ ακτινοβολίας.

Ο ρόλος του μονήρους οξυγόνου στη φωτοοξειδωτική αποικοδόμηση των πολυμερών περιορίζεται κυρίως σε εκείνες τις διεργασίες φωτοευαισθητοποιημένης οξειδωσης (photosensitized oxidation) στις οποίες μπορεί αυτό να παραχθεί. Η φωτοευαισθητοποιημένη οξειδωση περιλαμβάνει την φωτοχημική διέγερση του ευαισθητοποιητή  $S$  στην μονήρη διεγερμένη κατάσταση  $^1S$ , την ενδοσυστηματική διασταύρωση στην τριπλή κατάσταση  $^3S$ , την μεταφορά ενέργειας στο οξυγόνο θεμελιώδους κατάστασης  $O_2$  και την επακόλουθη αντίδραση του προκύπτοντος  $^1O_2$  με ένα πολυμερές δέκτη (PH), ώστε να δώσει τα προϊόντα οξειδωσης (POOH) [224].

Πολλές οργανικές ενώσεις, όπως διάφορες κοινές βαφές (πχ rose bengal, saffranine orange, 1-amino-4-hydroxy anthraquinone, malachite green κλπ), είναι αποτελεσματικοί φωτοευαισθητοποιητές για την παραγωγή μονήρους οξυγόνου. Η αποικοδόμηση πολυμερών μέσω φωτοευαισθητοποίησης με βαφές είναι ένα φαινόμενο που είναι ευρέως γνωστό στη βιομηχανία ως φωτοαπάλυνση (phototendering). Ωστόσο, ο μηχανισμός της φωτοαπάλυνσης δεν περιλαμβάνει μόνο τον οξειδωτικό μηχανισμό μονήρους οξυγόνου, αλλά και διάφορες διεργασίες ελεύθερων ριζών, σχηματισμό ιόντων

ριζών οξυγόνου  $O_2^-$  και άλλων αντιδρώντων ειδών οξυγόνου, και επομένως είναι ιδιαίτερα περίπλοκος [204].

Είναι γενικά κοινώς αποδεκτό ότι το μονήρες οξυγόνο μπορεί να αντιδράσει με πολυμερή που περιέχουν ακόρεστους δεσμούς, είτε ως στοιχεία των δομών τους (πχ τα πολυδιένια), είτε με τη μορφή ανώμαλων δομών (εσωτερικές προσμίξεις), όπως οι πολυολεφίνες και το πολυβινυλοχλωρίδιο. Παραδείγματα πολυμερών που αντιδρούν με το  $^1O_2$  είναι οι εποξειδικές ρητίνες, το πολυαιθυλένιο, το πολυπροπυλένιο, το πολυστυρένιο, η λιγνίνη, η κυταρρίνη, πολυσουλφίδια, βιοπολυμερή, κλπ. Αναλόγως των συνθηκών αντίδρασης, η οξειδωση των πολυμερών από μονήρες οξυγόνο μπορεί να συνοδεύεται από εκτεταμένη αποικοδόμηση ή/και διασταυρώσεις πλέγματος.

### 3.3 Μηχανισμοί UV σταθεροποίησης

#### 3.3.1 Απορρόφηση, ανάκλαση και διάθλαση

Ένα υλικό UV σταθεροποίησης αναμένεται να ανακλά, να απορροφά ή να διαθλά την υπεριώδη ακτινοβολία χωρίς να εκπέμπει ακτινοβολία, η οποία μπορεί να είναι επιβλαβής για τα προστατευόμενα υλικά. Σύμφωνα με το νόμο Beer-Lambert, η απορρόφηση της ακτινοβολίας εξαρτάται από: α) την ένταση της προσπίπτουσας δέσμης, β) το μήκος της διαδρομής, γ) την συγκέντρωση των απορροφητικών ειδών (χρωμοφόρα) και δ) τον συντελεστή απόσβεσης. Ο νόμος αυτός αφορά σε μονοχρωματική ακτινοβολία και η εξίσωση που προσφέρει τη μέθοδο υπολογισμού πολυχρωματικής ακτινοβολίας δίνεται [218]:

$$I(x) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{0\lambda} \exp(-\alpha_\lambda x) d\lambda \quad (251)$$

όπου:

$\lambda_1, \lambda_2$ : τιμές οριοθέτησης μήκους κύματος

$I_{0\lambda}$ : ένταση φασματικής ροής στην επιφάνεια του δείγματος

$\alpha_\lambda$ : φασματικός συντελεστής απορρόφησης δείγματος

$\lambda$ : μήκος κύματος

Η θωράκιση (screening) από την υπεριώδη ακτινοβολία ή η απορρόφησή της δεν αποτελούν αυτούσιες ιδιότητες του πολυμερούς, αλλά καθορίζονται από υλικά διασκορπισμένα εντός της μήτρας του. Επομένως, η προσπίπτουσα ακτινοβολία απορροφάται από όλες τις φάσεις με βάση την ακόλουθη εξίσωση [225]:

$$A = (a_m c_m + a_a c_a) b \quad (252)$$

όπου:

$A$ : απορρόφηση σε συγκεκριμένο μήκος κύματος

$a_m$ : απορροφητικότητα μήτρας

$a_a$ : απορροφητικότητα υλικού απορρόφησης

$c_m$ : συγκέντρωση μήτρας

$c_a$ : συγκέντρωση απορροφητή



*b*: πάχος δείγματος

Η Εξίσωση 252 μπορεί να προσαρμοστεί, ώστε να συνυπολογίζει πολυπλοκότερους συνδυασμούς υλικών και μήκη κύματος ακτινοβολιών, κάτι που είναι απαραίτητο, για παράδειγμα, στην περίπτωση προστασίας του ξύλου στα φάσματα UV-A και UV-B, όπου ανόργανα και οργανικά απορροφητικά υλικά κατ' αντιστοιχία χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα. Επίσης δείχνει ότι οι απορροφητές θα πρέπει να έχουν πολύ υψηλότερη απορροφητικότητα από αυτή της μήτρας. Πάραυτα, πάντα θα υπάρχει ένα μέρος της ακτινοβολίας που θα απορροφάται από τη μήτρα και επομένως, η μήτρα δεν μπορεί να προστατευθεί πλήρως από υλικά θωράκισης ή απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας που ενσωματώνονται σε αυτή. Επιπλέον, η προσθήκη αυτών των υλικών προσφέρει μικρή προστασία σε πολυμερή με ισχυρές χρωμοφόρες ομάδες και κατ' επέκταση με υψηλή απορροφητικότητα στο UV φάσμα.

Ένα άλλο μέγεθος που χρήσιμο για τη συσχέτιση της έντασης και της απορρόφησης ακτινοβολίας με τη συγκέντρωση των μορίων είναι η ενεργή διατομή απορρόφησης (absorption cross-section), η οποία μετράται σε  $\text{cm}^2$  ανά μόριο για συγκεκριμένο μήκος κύματος και δίνεται [226]:

$$\sigma(\lambda) = \frac{\ln [I_0(\lambda)/I(\lambda)]}{lc} \quad (253)$$

όπου:

$I_0$ : εισερχόμενη ακτινοβολία

$I$ : εκπεμπόμενη ακτινοβολία

$l$ : οπτική διαδρομή

$C$ : συγκέντρωση σε μόρια ανά  $\text{cm}^{-3}$

Γενικά, στις διαδικασίες σταθεροποίησης, η καλή διασπορά του υλικού σταθεροποίησης έχει ισχυρή επίδραση στην απόδοση. Στην περίπτωση των οργανικών απορροφητών, η διασπορά εξαρτάται κυρίως από τη συμβατότητα των συστατικών της σύνθεσης, καθώς και από τις τεχνολογικές διαδικασίες που θα εφαρμοστούν. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα υλικά σταθεροποίησης χρησιμοποιούνται σε μικρές ποσότητες, συνίσταται πάντα η προδιασπορά (predispersion).

### 3.3.2 Απώλεια ενέργειας

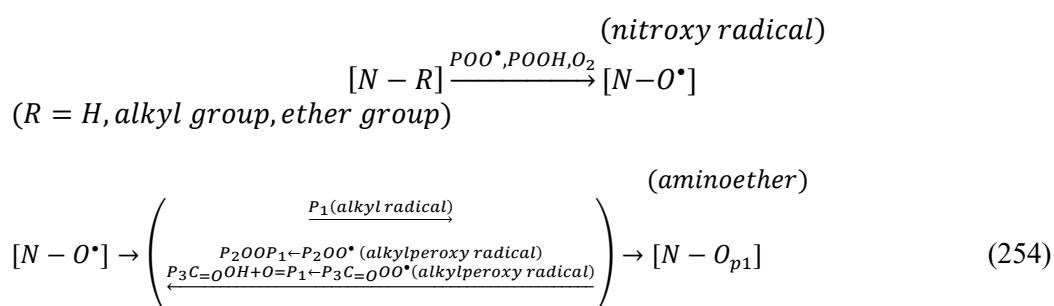
Ο μηχανισμός της μετατροπής ενέργειας σε ένα υλικό σταθεροποίησης αποτυπώνεται χαρακτηριστικά στην περίπτωση του διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), το οποίο όταν εκτεθεί στην υπεριώδη ακτινοβολία, απορροφά ενέργεια, με αποτέλεσμα ένα ηλεκτρόνιο  $e^-$  να προωθηθεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας με ταυτόχρονο σχηματισμό μιας οπής  $h^+$  [227]. Η διαφορά ανάμεσα στις δύο αυτές ενεργειακές στάθμες αντιστοιχεί στην στο ενεργειακό χάσμα  $E_{BG}$ . Ακολούθως είναι δυνατή η μετατόπιση, τόσο του ηλεκτρονίου, όσο και της οπής στην επιφάνεια των σωματιδίων και η πραγματοποίηση διαφόρων διεργασιών, όπως: επανασύνδεση οπής-ηλεκτρονίου, οξειδωση δότη ηλεκτρονίων από την οπή ή αναγωγή ενός δέκτη ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόνιο. Επίσης, το νερό στην επιφάνεια μπορεί να αντιδράσει με την οπή για να σχηματίσει ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες είναι

ιδιαίτερως δραστικές μορφές, ενώ το ηλεκτρόνιο μπορεί να αντιδράσει με το οξυγόνο για να παράγει ρίζα υπεροξειδίου και στη συνέχεια να σχηματίσει υπεροξείδιο του υδρογόνου μέσω αυτοοξειδοαναγωγής (disproportionation) [227].

Ωστόσο, οι κατασκευαστές διοξειδίου του τιτανίου και άλλων φωτοχημικά ενεργών φίλτρων, αλλάζουν τις επιφανειακές ιδιότητες των ανόργανων UV φίλτρων (screeners) με επικάλυψη και ενοφθαλμισμό (doping) για να μειώσουν το καταλυτικό φαινόμενο στις επιφάνειές τους, το οποίο προκαλεί φωτοαποικοδόμηση της οργανικής μήτρας στην γύρω περιοχή. Οι τροποποιήσεις αυτές δεν επαρκούν για την πλήρη αποτροπή της υποβάθμισης (μπορούν μόνο να την περιορίσουν). Κατά συνέπεια, οι βαφές αυτές χρησιμοποιούνται μόνο για την προστασία υλικών που δέχονται συνεχή ανανέωση της επιφάνειας (πχ ελεγχόμενη κιμωλίαση) ή στις περιπτώσεις που το προϊόν προστατεύει επιφάνεια στην οποία έχει επιστρωθεί (πχ αντηλιακά) [33].

### 3.3.3 Απενεργοποίηση ριζών και ανάσχεση/καθυστέρηση προόδου αλυσωτών αντιδράσεων

Ο κύκλος Denison αποτελεί μια από τις πιο γνωστές περιπτώσεις απενεργοποίησης ριζών μέσω μετασχηματισμού ή αδρανοποίησης (scavenging) και υλοποιείται ως εξής [218]:



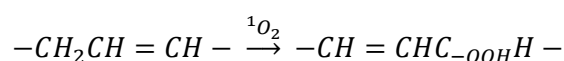
Το παραπάνω σύστημα μετατροπών είναι αντιπροσωπευτικό της σταθεροποίησης με φωτοσταθεροποιητές παρεμποδιζόμενων αμινών (Hindered Amine Light Stabilizers / HALS). Η ρίζα νιτροξυλίου, που είναι απαραίτητη για την αδρανοποίηση θραυσμάτων ριζών πολυμερούς (ρίζες αλκυλίου), παράγεται από το HALS με μια απλή αντίδραση με υπεροξυ- ρίζα, υδροϋπεροξείδιο ή μονήρες οξυγόνο και στη συνέχεια μπορεί να ανακτηθεί για να συμμετάσχει ξανά στις επόμενες αδρανοποιήσεις. Με βάση αυτό το σύστημα, είναι σαφές ότι τα HALS ξεκινούν τη δράση τους, αφότου συμβεί κάποια αποικοδόμηση, επειδή χρειάζονται κάποιες ρίζες για να ενεργοποιηθούν. Από την άλλη μεριά, ορισμένα HALS εξουδετερώνονται εύκολα από οξέα ή αλληλεπιδρούν με όξινα συστατικά του συστήματος (πχ ΠρΥλ, καταλύτες σκλήρυνσης) στα πλαίσια αλληλεπίδρασης οξέος/βάσης, γεγονός που τα καθιστά αναποτελεσματικά, όπως στην περίπτωση του PVC.

Η απενεργοποίηση ριζών θεωρείται ότι αποτελεί μέρος του μηχανισμού και άλλων UV σταθεροποιητών, όπως φερουλικό οξύ, φαινοξυ- αντιοξειδωτικά, φλαβονοειδή, βιταμίνες C/E, β-καροτίνη, διάφορα φυσικά εκχυλίσματα, αιθάλη (carbon black) και στεατικός χαλκός [218]. Η σταθεροποίηση επέρχεται όταν οι υπεροξυ- ρίζες αδρανοποιηθούν πριν αφαιρέσουν άτομα υδρογόνου από το πολυμερές [228].

### 3.3.4 Απόσβεση μονήρους οξυγόνου

Πολλά υλικά δεν απορροφούν ακτινοβολία στην περιοχή του υπεριώδους και επομένως δεν μπορούν να υποστούν άμεση αποικοδόμηση. Πάραυτα, ορισμένα προσμίγματα μπορεί να απορροφήσουν την υπεριώδη ακτινοβολία και να προκαλέσουν έμμεση αποικοδόμηση. Κατ' αυτόν τον τρόπο, ένας ευαισθητοποιητής (sensitizer) μπορεί να απορροφήσει ενέργεια από ακτινοβολία, να διεγερθεί και εν συνεχεία να αντιδράσει με οξυγόνο σε τριπλή κατάσταση (μια κοινή μορφή οξυγόνου στον αέρα) παράγοντας μονήρες οξυγόνο (υψηλής ενέργειας, δραστική μορφή οξυγόνου). Ένας αποσβέστης (quencher) μπορεί να αντιδράσει με το μονήρες οξυγόνο και να το επαναφέρει στην τριπλή κατάσταση. Επίσης, η απόσβεση μπορεί να πάρει ενέργεια από έναν διεγερμένο ευαισθητοποιητή.

Το μονήρες οξυγόνο μπορεί να αντιδράσει με πολυμερή που έχουν διπλούς δεσμούς ως εξής [229]:



Ως αποτέλεσμα παράγονται υδροϋπεροξειδία τα οποία προκαλούν αντιδράσεις φωτο-αποικοδόμησης. Επίσης οι αποσβέστες διαχέουν την ενέργεια ως θερμότητα, η οποία αποτελεί την πιο αβλαβή έκφανση της απώλειας ενέργειας.

### 3.3.5 Αποικοδόμηση από υπεροξειδία και υδροϋπεροξειδία

Οι μηχανισμοί αποικοδόμησης της θερμικής και της φωτοχημικής οξειδωσης είναι πανομοιότυποι, εξαιρουμένου του σταδίου έναρξης της αντίδρασης οξειδωσης, ενώ η θερμική οξειδωση των περισσότερων πολυμερών (πχ πολυαμίδιο, πολυολεφίνες, πολυβινύλια) λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω της ομολυτικής κοπής δεσμών άνθρακα-υδρογόνου των μεθυλενομάδων [230]. Στην περίπτωση της φωτοοξειδωσης, η ακτινοβολία με μήκος κύματος μικρότερο από 290 nm μπορεί να ξεκινήσει την οξειδωση με την άμεση διάσπαση των πιο αδύναμων δεσμών στην αλυσίδα. Κατά την έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία, λαμβάνει χώρα φωτοχημική οξειδωση εάν το πολυμερές περιέχει χρωμοφόρα ικανά να απορροφούν ακτινοβολία με μήκος κύματος μεγαλύτερο από 290 nm. Αν και η ηλιακή ακτινοβολία δεν διαθέτει επαρκή ενέργεια για να προκαλέσει άμεση ομολυτική διάσπαση των δεσμών C–N ή C–C, η απορρόφηση της ακτινοβολίας μπορεί να ευνοήσει την ομολυτική διάσπαση του δεσμού C–H (όπως και κατά την θερμική αποικοδόμηση), λόγω προσμίξεων όπως υπολείμματα καταλύτη, μεταλλικά ιόντα και είδη καρβονυλίου ή υπεροξειδίου που σχηματίζονται κατά την επεξεργασία υψηλής θερμοκρασίας.

Ο σχηματισμός υδροϋπεροξειδίου είναι η πιο χαρακτηριστική αντίδραση που χαρακτηρίζει τις αποικοδομητικές διεργασίες. Ταυτόχρονα, δεν χρησιμοποιείται για την παρακολούθηση της προόδου τους, επειδή λόγω των ταυτόχρονων διεργασιών αποσύνθεσης, είναι δυνατός μόνο ο προσδιορισμός της τρέχουσας συγκέντρωσης (διαφορά μεταξύ σχηματισμού και αποσύνθεσης).

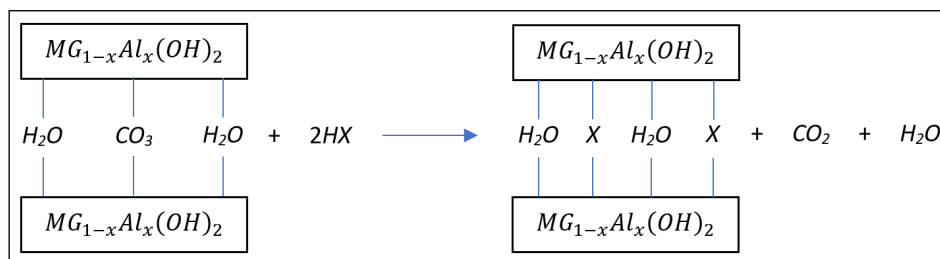
Οι πολυολεφίνες ήταν δύσκολο να σταθεροποιηθούν μέχρι να ανακαλυφθούν τα HALS, τα οποία είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην αποσύνθεση υπεροξειδίων και υδροϋπεροξειδίων, καθώς

και στην παγίδευση ριζών άνθρακα. Επίσης, τα φωσφορώδη (phosphites) είναι αποτελεσματικά στην αποσύνθεση των υδροϋπεροξειδίων δρώντας ως δευτερεύοντα αντιοξειδωτικά. Ειδικότερα, μειώνουν τα υδροϋπεροξειδία, που σχηματίζονται από τις υπεροξυ- ρίζες, στην αντίστοιχη αλκοόλη, με αντίδραση οξειδοαναγωγής και ταυτόχρονα οξειδώνονται στο αντίστοιχο φωσφορικό άλας [231].

Ο συνδυασμός HALS και φωσφορωδών σε ένα μόριο είχε ακόμη καλύτερη απόδοση στην αποσύνθεση των υδροϋπεροξειδίων, ενώ παράλληλα βελτιώθηκε η υδρολυτική σταθερότητα των φωσφορωδών.

### 3.3.6 Εξουδετέρωση οξέων

Ο υδροταλκίτης (υδροξυανθρακικό μαγνήσιο-αλουμίνιο /  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ) είναι ορυκτό με κρυσταλλική δομή σε στιβάδες, η οποία αποτελείται από θετικά φορτισμένα στρώματα υδροξειδίου και ενδιάμεσα στρώματα, αποτελούμενα από ανθρακικά ανιόντα και μόρια νερού. Ο μηχανισμός αδρανοποίησης με υδροταλκίτη περιγράφεται στο Σχήμα 15 [218].



**Σχήμα 15.** Μηχανισμός αδρανοποίησης με υδροταλκίτη [βασισμένο σε σχήμα βιβλίου: George Wypych - Handbook of UV Degradation and Stabilization 2020]

Πέραν του υδροταλκίτη, τα στεατικά άλατα ασβεστίου και ψευδαργύρου αποτελούν επίσης συνηθισμένους αδρανοποιητές οξέων που έχουν χρησιμοποιηθεί για την προστασία του PVC από την αυτοκαταλυτική αποικοδόμηση, ενώ επειδή μπορούν να αντιδράσουν με το υδροχλώριο, χρησιμοποιήθηκαν προ πολλού για την θερμική σταθεροποίηση του PVC (και μερικοί για την UV σταθεροποίηση). Σχετικά με τη φωτοσταθερότητα του ΣΥΛ EPDM/υδροταλκίτη, παρότι το καθαρό πολυμερές ήταν πιο σταθερό, η παρουσία υδροταλκίτη ήταν προτιμότερη για την περίπτωση που το υλικό επρόκειτο να εκτεθεί σε όξινο περιβάλλον υπό UV ακτινοβολία [232]. Ενδιαφέρον παρουσιάζει και ο συνδυασμός φωσφορωδών και υδροταλκίτη ο οποίος προσφέρει βελτιωμένη σταθερότητα στο πολυτερεφθαλικό αιθυλένιο [233]. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι τα φωσφορώδη είναι επίσης αδρανοποιητές οξέων, αλλά δεν είναι υδρολυτικά σταθερά και πιθανότατα ο υδροταλκίτης εμποδίζει την υδρόλυσή τους. Στα αντηλιακά, ο εμφωλιασμός (intercalation) υδροταλκίτη σε απορροφητή υπεριώδους ακτινοβολίας είχε ως αποτέλεσμα την καλύτερη συγκράτηση του UV απορροφητή, καθώς και την απομόνωσή του από την επαφή με το δέρμα και την αποφυγή πιθανών αλλεργιών. Παρόμοιοι λόγοι οδήγησαν στον συνδυασμό υδροταλκίτη με φερουλικό οξύ σε άλλη σύνθεση αντηλιακής προστασίας [234].

### 3.3.7 Συνεργισμός σταθεροποιητών

Πολυάριθμα παραδείγματα συνεργισμού (synergism) σταθεροποιητών έχουν βρει πρακτικές εφαρμογές σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και περιλαμβάνουν συνδυασμούς UV σταθεροποιητών, όπως:

- συνδυασμούς HALS
- HALS και UV απορροφητές
- HALS, UV απορροφητές και φαινολικά αντιοξειδωτικά
- HALS και αμίνες
- συνδυασμούς UV απορροφητών
- UV απορροφητές και φαινολικά αντιοξειδωτικά
- UV απορροφητές και διθειοκαρβαμιδικά
- UV απορροφητές και Νί χηλωτές
- φωσφορώδη και φαινολικά αντιοξειδωτικά
- φαινολικά αντιοξειδωτικά και διθειοπροπιονικά

Σε πολλές περιπτώσεις, που τα πειραματικά αποτελέσματα δεν μπορούν να εξηγηθούν εύκολα, γίνεται επίκληση στον συνεργισμό, αλλά η παραπάνω μακρά λίστα υποδηλώνει ότι υπάρχουν πραγματικά οφέλη από τους συνδυασμούς. Ο συνεργισμός σταθεροποιητών δεν αποτελεί χημική ιδιότητα ή μηχανισμό, παρά μόνο αν η φύση του εξηγηθεί επαρκώς, όταν ο συγκεκριμένος συνδυασμός οδηγεί σε ευεργετικά αποτελέσματα. Τυπικό παράδειγμα αποτελεί ο συνδυασμός HALS και UVA με αντιοξειδωτικά για την προστασία του ABS [235], καθώς και η εκτενώς τεκμηριωμένη θερμική και UV σταθεροποίηση του PVC [236].

### 3.3.8 Ανταγωνισμός σταθεροποιητών

Ο ανταγωνισμός μεταξύ σταθεροποιητών μπορεί να είναι επιζήμιος για το τελικό αποτέλεσμα, υπονομεύοντας εν τέλει το όλο εγχείρημα σταθεροποίησης. Μέχρι στιγμής έχουν αναφερθεί οι ακόλουθες περιπτώσεις ανταγωνισμού μεταξύ [218]:

- HALS και HALS
- HALS και φαινολικών αντιοξειδωτικών
- HALS και διθειοκαρβαμιδικών
- HALS και UV απορροφητές
- ανόργανων ΠρΥλ, φίλτρων (screeners), βαφών και όλων των σταθεροποιητών

Ο ανταγωνισμός δεν σχετίζεται μόνο με μίγματα σταθεροποιητών, αλλά προκαλείται επίσης από συνδυασμούς φωτοσταθεροποιητών με ορισμένα άλλα πρόσθετα, όπως τα αρωματικά επιβραδυντικά φλόγας, τα οποία καθιστούν το HALS λιγότερο αποτελεσματικό [237]. Ο ανταγωνισμός μεταξύ διαιθυλοδιθειοκαρβαμιδικού νικελίου (αποσυνθέτης υδροϋπεροξειδίου) και Tinuvin 770 εξηγείται από το γεγονός ότι ο αποσυνθέτης υδροϋπεροξειδίου εμποδίζει το σχηματισμό νιτροξυλίων

[238]. Επίσης το HALS δεν βελτιώνει τη σταθερότητα των πολυμερικών επιστρώσεων που περιέχουν ανατάση λόγω του ισχυρού ανταγωνισμού [239].

## Βιβλιογραφικές Αναφορές Θεωρητικού Μέρους

1. Chazan, M., *World prehistory and archaeology: pathways through time*. 2021: Routledge.
2. Simon, E., *Ueber den flüssigen Storax (Styrax liquidus)*. Ann. Pharm, 1839. **31**(3): p. 265-277.
3. Rajak, D.K., et al., *Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials*. Journal of Materials Research and Technology, 2019. **8**(6): p. 6354-6374.
4. Castells, M., *The Information Age: Economy, Society and Culture*. Blackwell.
5. Askeland, D.R. and W.J. Wright, *The Science and Engineering of Materials, Enhanced, SI Edition*. 2015: Cengage Learning.
6. Callister, W.D. and D.G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 2020: Wiley.
7. Wang, R.-M., S.-R. Zheng, and Y.-P. Zheng, *1 - Introduction to polymer matrix composites*, in *Polymer Matrix Composites and Technology*, R.-M. Wang, S.-R. Zheng, and Y.-P. Zheng, Editors. 2011, Woodhead Publishing. p. 1-548.
8. Sajan, S. and D. Philip Selvaraj, *A review on polymer matrix composite materials and their applications*. Materials Today: Proceedings, 2021. **47**: p. 5493-5498.
9. Chawla, K.K., *Ceramic Matrix Composites: Second Edition*. 2013: Springer US.
10. Campbell, F., *Introduction to composite materials*. Structural composite materials, 2010. **1**: p. 1-29.
11. Shaffer, G.D., *An Archaeomagnetic Study of a Wattle and Daub Building Collapse*. Journal of Field Archaeology, 1993. **20**(1): p. 59-75.
12. Murr, L.E., *Examples of Natural Composites and Composite Structures*, in *Handbook of Materials Structures, Properties, Processing and Performance*, L.E. Murr, Editor. 2015, Springer International Publishing: Cham. p. 425-449.
13. Clyne, T.W. and D. Hull, *An introduction to composite materials*. 2019: Cambridge university press.
14. Gagg, C.R., *Cement and concrete as an engineering material: An historic appraisal and case study analysis*. Engineering Failure Analysis, 2014. **40**: p. 114-140.
15. Zweben, C., *Composite Materials*, in *Mechanical Engineers' Handbook*. p. 1-37.
16. Chawla, K.K., *Composite Materials: Science and Engineering*. 2012: Springer New York.
17. Assessment, U.O.o.T., *Advanced materials by design*. 1988: DIANE Publishing.
18. Islam, M.S., et al., *1 - Composite materials: Concept, recent advancements, and applications*, in *Renewable Polymers and Polymer-Metal Oxide Composites*, S. Haider and A. Haider, Editors. 2022, Elsevier. p. 1-43.
19. Bîrcă, A., et al., *Chapter 1 - Introduction in thermoplastic and thermosetting polymers*, in *Materials for Biomedical Engineering*, V. Grumezescu and A.M. Grumezescu, Editors. 2019, Elsevier. p. 1-28.
20. Massy, J., *Thermoplastic and Thermosetting Polymers*, in *A Little Book about BIG Chemistry: The Story of Man-Made Polymers*, J. Massy, Editor. 2017, Springer International Publishing: Cham. p. 19-26.
21. Pascault, J.-P. and R.J.J. Williams, *Thermosetting Polymers*, in *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. 2013. p. 519-533.
22. Girot, F.A., A.P. Majidi, and T.W. Chou, *Metal Matrix Composites*, in *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, R.A. Meyers, Editor. 2003, Academic Press: New York. p. 485-493.
23. Evans, A., C. San Marchi, and A. Mortensen, *Metal Matrix Composites*, in *Metal Matrix Composites in Industry: An Introduction and a Survey*, A. Evans, C. San Marchi, and A. Mortensen, Editors. 2003, Springer US: Boston, MA. p. 9-38.
24. Cantor, B. and F.P.E. Dunne, *Metal and Ceramic Matrix Composites*. 2004: Inst. of Physics Published.

25. Köhler, E. and J. Niehues, *Aluminum-matrix Composite Materials in Combustion Engines*, in *Metal Matrix Composites*. 2006. p. 95-109.
26. Chawla, K.K., *Ceramic Matrix Composites*, in *Composite Materials: Science and Engineering*, K.K. Chawla, Editor. 2012, Springer New York: New York, NY. p. 249-292.
27. Karadimas, G. and K. Salonitis, *Ceramic Matrix Composites for Aero Engine Applications—A Review*. *Applied Sciences*, 2023. **13**(5): p. 3017.
28. Low, I.M., *1 - Advances in ceramic matrix composites: an introduction*, in *Advances in Ceramic Matrix Composites*, I.M. Low, Editor. 2014, Woodhead Publishing. p. 1-6.
29. Fitzer, E. and L.M. Manocha, *Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites*. 2012: Springer Berlin Heidelberg.
30. Buckley, J.D., *Chapter 1 - Carbon-Carbon Overview\*\*Similar version published in Ceramic Bulletin, vol. 67, no. 2, 1988 (©ACerS)*, in *Carbon–Carbon Materials and Composites*, J.D. Buckley and D.D. Edie, Editors. 1993, William Andrew Publishing: Oxford. p. 1-17.
31. Wang, Q., et al., *A review on application of carbonaceous materials and carbon matrix composites for heat exchangers and heat sinks*. *International Journal of Refrigeration*, 2012. **35**(1): p. 7-26.
32. arabab, s.a. *RESEARCH IN CARBON-CARBON COMPOSITES*. 2015.
33. Wypych, G., *Handbook of Fillers*. Pigment & Resin Technology, 2016. **28**(2).
34. Βασιλείου, Κ.Δ.Π., *Εισαγωγή στα Υλικά*. 2017. 485.
35. Gan, Y.X., et al., *Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials*. *Journal of Nanomaterials*, 2020. **2020**: p. 8917013.
36. Balasubramanian, M., *Composite Materials and Processing*. 2013: CRC Press.
37. Pons, M.N., et al., *Particle morphology: from visualisation to measurement*. *Powder Technology*, 1999. **103**(1): p. 44-57.
38. Matthews, F.L. and R.D. Rawlings, *Composite Materials: Engineering and Science*. 1999: CRC Press.
39. salehi maleh, M. and A. Raisi, *Comparison of porous and nonporous filler effect on performance of poly (ether-block-amide) mixed matrix membranes for gas separation applications*. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019. **147**: p. 545-560.
40. Liu, Y. and S. Kumar, *Polymer/Carbon Nanotube Nano Composite Fibers—A Review*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014. **6**(9): p. 6069-6087.
41. Sihn, S., et al., *Experimental studies of thin-ply laminated composites*. *Composites Science and Technology*, 2007. **67**(6): p. 996-1008.
42. Kelly, A., *Concise Encyclopedia of Composite Materials*. 2012: Elsevier Science.
43. Steibel, J., *Ceramic matrix composites taking flight at GE Aviation*. *Am. Ceram. Soc. Bull*, 2019. **98**(3): p. 30-33.
44. Devezas, T., *Trends in aviation: rebound effect and the struggle composites x aluminum*. *Technological Forecasting and Social Change*, 2020. **160**: p. 120241.
45. Mrazova, M., *Advanced composite materials of the future in aerospace industry*. *Incas bulletin*, 2013. **5**(3): p. 139.
46. Kesarwani, S., *Polymer composites in aviation sector*. *Int. J. Eng. Res*, 2017. **6**(06).
47. Mohammadi, H., et al., *Lightweight Glass Fiber-Reinforced Polymer Composite for Automotive Bumper Applications: A Review*. *Polymers*, 2023. **15**(1): p. 193.
48. Völz, H.G., et al., *Pigments, Inorganic*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
49. Yamauchi, K., et al., *Antibacterial activity of hydrophobic composite materials containing a visible-light-sensitive photocatalyst*. *Journal of Nanotechnology*, 2011. **2011**.
50. Rao, Y. and T.N. Blanton, *Polymer Nanocomposites with a Low Thermal Expansion Coefficient*. *Macromolecules*, 2008. **41**(3): p. 935-941.
51. Elomari, S., et al., *Thermal expansion responses of pressure infiltrated SiC/Al metal-matrix composites*. *Journal of Materials Science*, 1997. **32**(8): p. 2131-2140.



52. Takenaka, K. and M. Ichigo, *Thermal expansion adjustable polymer matrix composites with giant negative thermal expansion filler*. Composites Science and Technology, 2014. **104**: p. 47-51.
53. Egerton, S., et al., *Controlling coefficients of thermal expansion in thermoplastic materials: effects of zinc cyanide and ionic liquid*. Materials Advances, 2022. **3**(10): p. 4155-4158.
54. Troitzsch, J., *Plastics Flammability Handbook: Principles, Regulations, Testing, and Approval*. 2004: Hanser.
55. Lebreton, L. and A. Andradý, *Future scenarios of global plastic waste generation and disposal*. Palgrave Communications, 2019. **5**(1): p. 6.
56. Nations, U., *Global Sustainable Development Report 2023*. 2023. p. 202.
57. Aditya, L., et al., *A review on insulation materials for energy conservation in buildings*. Renewable and sustainable energy reviews, 2017. **73**: p. 1352-1365.
58. Papadopoulous, A.M. and E. Giama, *Environmental performance evaluation of thermal insulation materials and its impact on the building*. Building and Environment, 2007. **42**(5): p. 2178-2187.
59. Chen, H., et al., *Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications*. Progress in Polymer Science, 2016. **59**: p. 41-85.
60. Vaggar, G., et al., *Effect of Filler Materials on Thermal Properties of Polymer Composite Materials: A Review*. 2021.
61. Huang, X., P. Jiang, and T. Tanaka, *A review of dielectric polymer composites with high thermal conductivity*. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2011. **27**(4): p. 8-16.
62. Scopigno, R., et al., *Digital Fabrication Techniques for Cultural Heritage: A Survey*. Computer Graphics Forum, 2017. **36**(1): p. 6-21.
63. Kalsoom, U., P.N. Nesterenko, and B. Paull, *Recent developments in 3D printable composite materials*. RSC Advances, 2016. **6**(65): p. 60355-60371.
64. Taherian, R., *6 - Application of Polymer-Based Composites: Polymer-Based Composite Insulators\**, in *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites*, R. Taherian and A. Kausar, Editors. 2019, William Andrew Publishing. p. 131-181.
65. More, C.V., et al., *Polymeric composite materials for radiation shielding: a review*. Environmental Chemistry Letters, 2021. **19**(3): p. 2057-2090.
66. Nambiar, S. and J.T.W. Yeow, *Polymer-Composite Materials for Radiation Protection*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. **4**(11): p. 5717-5726.
67. Ku, H., et al., *A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites*. Composites Part B: Engineering, 2011. **42**(4): p. 856-873.
68. Gibson, R.F., *A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures*. Composite structures, 2010. **92**(12): p. 2793-2810.
69. Liu, Z.H., et al., *Effects of coupling agent and morphology on the impact strength of high density polyethylene/CaCO<sub>3</sub> composites*. Polymer, 2002. **43**(8): p. 2501-2506.
70. Mueller, D.H., *Improving the impact strength of natural fiber reinforced composites by specifically designed material and process parameters*. International Nonwovens Journal, 2004(4): p. 1558925004os-1300405.
71. Peter, S. and E. Woldesenbet, *Nanoclay syntactic foam composites—High strain rate properties*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **494**(1): p. 179-187.
72. Liu, H., et al., *Surface engineering of nanoparticles for highly efficient UV-shielding composites*. Polymers for Advanced Technologies, 2021. **32**(1): p. 6-16.
73. Muzata, T.S., et al., *An overview of recent advances in polymer composites with improved UV-shielding properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2023. **140**(14): p. e53693.
74. Popov, A.A., A.K. Zykova, and E.E. Mastalygina, *Biodegradable Composite Materials (Review)*. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2020. **14**(3): p. 533-540.
75. Parameswaranpillai, J., et al., *Handbook of Epoxy Blends*. 2017: Springer International Publishing.

76. Kelly, A. and C.H. Zweben, *Comprehensive Composite Materials: Polymer matrix composites*. 2000: Elsevier.
77. Paul, S., *Manufacture of amines of high molecular weight, which are rich in nitrogen*. 1938, Google Patents.
78. Preiswerk, E., *The origin of epoxy resins*, in *Zwanzig Jahre ARALDIT-Funktionserfindung / The invention of ARALDITE: 1944–1964*, E. Preiswerk, Editor. 1965, Springer Basel: Basel. p. 7-8.
79. May, C., *Epoxy Resins: Chemistry and Technology, Second Edition*. 2018: CRC Press.
80. Jin, F.-L., X. Li, and S.-J. Park, *Synthesis and application of epoxy resins: A review*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **29**: p. 1-11.
81. Saba, N., et al., *Recent advances in epoxy resin, natural fiber-reinforced epoxy composites and their applications*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2015. **35**(6): p. 447-470.
82. Rochester, J.R. and A.L. Bolden, *Bisphenol S and F: A Systematic Review and Comparison of the Hormonal Activity of Bisphenol A Substitutes*. Environmental Health Perspectives, 2015. **123**(7): p. 643-650.
83. Abraham, A. and P. Chakraborty, *A review on sources and health impacts of bisphenol A*. Reviews on Environmental Health, 2020. **35**(2): p. 201-210.
84. Hengstler, J.G., et al., *Critical evaluation of key evidence on the human health hazards of exposure to bisphenol A*. Crit Rev Toxicol, 2011. **41**(4): p. 263-91.
85. Usman, A., S. Ikhlas, and M. Ahmad, *Occurrence, toxicity and endocrine disrupting potential of Bisphenol-B and Bisphenol-F: A mini-review*. Toxicology Letters, 2019. **312**: p. 222-227.
86. Kwon, Y., et al., *Mechanical and wetting properties of epoxy resins: Amine-containing epoxy-terminated siloxane oligomer with or without reductant*. Microelectronics Reliability, 2011. **51**(4): p. 819-825.
87. Gao, J., H. Zhao, and Y. Li, *Curing kinetics and thermal property characterization of the bisphenol-F epoxy resin and phthalic anhydride system*. Polymer International, 2002. **51**(12): p. 1422-1427.
88. Chen, D., et al., *Bisphenol Analogues Other Than BPA: Environmental Occurrence, Human Exposure, and Toxicity—A Review*. Environmental Science & Technology, 2016. **50**(11): p. 5438-5453.
89. Danzl, E., et al., *Biodegradation of Bisphenol A, Bisphenol F and Bisphenol S in Seawater*. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2009. **6**(4): p. 1472-1484.
90. Cabaton, N., et al., *Disposition and Metabolic Profiling of Bisphenol F in Pregnant and Nonpregnant Rats*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006. **54**(26): p. 10307-10314.
91. Souza, S., S. Souza, and S.P. Toledo, *Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies*. Materials Research, 2000. **3**.
92. Xie, Y., et al., *The Effect of Novel Synthetic Methods and Parameters Control on Morphology of Nano-alumina Particles*. Nanoscale Res Lett, 2016. **11**(1): p. 259.
93. Busca, G., *The surface of transitional aluminas: A critical review*. Catalysis Today, 2014. **226**: p. 2-13.
94. Geological Survey, I.D., Mines Bureau, *2018 Minerals Yearbook, Bauxite and Alumina*. 2018: Reston, VA.
95. Patnaik, P., *Handbook of Inorganic Chemicals*. 2003: McGraw-Hill.
96. King, R.B., *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, 10 Volume Set*. 2005: Wiley.
97. Housecroft, C.E. and A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*. 2008: Pearson Prentice Hall.
98. Ishaq, K., et al., *Application of  $\gamma$ -alumina as catalyst support for the synthesis of CNTs in a CVD reactor*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2018. **9**(3): p. 035012.
99. Trueba, M. and S.P. Trasatti,  *$\gamma$ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2005. **2005**(17): p. 3393-3403.
100. Levin, I. and D. Brandon, *Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(8): p. 1995-2012.

101. Kovarik, L., et al., *Structure of  $\delta$ -Alumina: Toward the Atomic Level Understanding of Transition Alumina Phases*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(31): p. 18051-18058.
102. Kúdela Jr, S., et al., *Saffil alumina fibers reinforced dual-phase Mg-Li and Mg-Li-Zn alloys*. Kovove Materialy, 2017. **55**: p. 195-203.
103. Chatterjee, M., et al., *Sol-gel alumina fibre mats for high-temperature applications*. Materials Letters, 2002. **57**(1): p. 87-93.
104. Clyne, T.W., et al., *The use of a  $\delta$ -alumina fibre for metal-matrix composites*. Journal of Materials Science, 1985. **20**(1): p. 85-96.
105. Donaldson, D. and B. Raahauge, *Essential Readings in Light Metals, Volume 1, Alumina and Bauxite*. 2016: Springer International Publishing.
106. Hudson, L.K., et al., *Aluminum Oxide*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
107. Ayres, R.U., J. Holmberg, and B. Andersson, *Materials and the Global Environment: Waste Mining in the 21st Century*. MRS Bulletin, 2001. **26**(6): p. 477-480.
108. EU, *European Training Network for Zerowaste Valorisation of Bauxite Residue (Red Mud)*. 2014, EU. p. 10.
109. Kauffman, G.B., *The Le Châtelier process for the extraction of alumina*. Journal of Chemical Education, 1991. **68**(3): p. 270.
110. Κρεμμύδας, Ι.Π., *Διερεύνηση Δυνατότητας Εξαγωγής  $Al_2O_3$  από Καολίνες της Νήσου Μήλου*, in *Σχολή Θετικών Επιστημών ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ Τομέας Ορυκτών Πρώτων Υλών*. 2005, Πανεπιστήμιο Πατρών. p. 241.
111. Al-Douri, Y., *Metal Oxide Powder Technologies: Fundamentals, Processing Methods and Applications*. 2020: Elsevier Science.
112. Maiman, T.H., *Ruby laser systems*, in *US Patent*. 1965: USA.
113. George, S., A. Gupta, and P. Mondal, *Overview of activated alumina defluoridation process*. 2012.
114. Kołodziejczak-Radzimska, A. and T. Jesionowski, *Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review*. Materials (Basel), 2014. **7**(4): p. 2833-2881.
115. Kroschwitz, J.I., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2007: J. Wiley.
116. Porter, F.C., *Zinc Handbook: Properties, Processing, and Use In Design*. 1991: Taylor & Francis.
117. Ong, C.B., L.Y. Ng, and A.W. Mohammad, *A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. **81**: p. 536-551.
118. Verbič, A., M. Gorjanc, and B. Simončič, *Zinc Oxide for Functional Textile Coatings: Recent Advances*. Coatings, 2019. **9**(9): p. 550.
119. Moezzi, A., A.M. McDonagh, and M.B. Cortie, *Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications*. Chemical Engineering Journal, 2012. **185-186**: p. 1-22.
120. Znaidi, L., *Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review*. Materials Science and Engineering: B, 2010. **174**(1): p. 18-30.
121. Pierre, A.C., *Introduction to Sol-Gel Processing*. 2020: Springer International Publishing.
122. Byrappa, K., *Hydrothermal Processing*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
123. Cao, Z., et al., *Synthesis and UV shielding properties of zinc oxide ultrafine particles modified with silica and trimethyl siloxane*. Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 2009. **340**(1-3): p. 161-167.
124. Hong, R., et al., *Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles*. Chemical Engineering Journal, 2006. **119**(2-3): p. 71-81.
125. Chen, H., Z. Guo, and L. Jia, *Preparation and surface modification of highly dispersed nano-ZnO with stearic acid activated by N, N'-carbonyldiimidazole*. Materials Letters, 2012. **82**: p. 167-170.
126. Yuan, F., et al., *Preparation of zinc oxide nanoparticles coated with homogeneous  $Al_2O_3$  layer*. Materials Science and Engineering: B, 2005. **122**(1): p. 55-60.

127. Pyskło, L., et al., *Synthesis of zinc oxide with nanometric particle size, its characteristics and influence on the properties of rubber compounds*. *Elastomery*, 2007. **11**(10): p. e9.
128. Kotecha, M., et al., *NMR investigations of silane-coated nano-sized ZnO particles*. *Microporous and mesoporous materials*, 2006. **95**(1-3): p. 66-75.
129. Chang, W., et al., *Effects of ZnO coating on electrochemical performance and thermal stability of LiCoO<sub>2</sub> as cathode material for lithium-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2010. **195**(1): p. 320-326.
130. Ra, H.-W., et al., *Effects of surface modification of the individual ZnO nanowire with oxygen plasma treatment*. *Materials Letters*, 2009. **63**(28): p. 2516-2519.
131. Kang, Y. and S. Park, *Preparation of zinc oxide-dispersed silver particles by spray pyrolysis of colloidal solution*. *Materials Letters*, 1999. **40**(3): p. 129-133.
132. Šćepanović, M., et al., *Modification of the structural and optical properties of commercial ZnO powder by mechanical activation*. *Science of Sintering*, 2006. **38**(2): p. 169-175.
133. Wu, S., et al., *Enhanced performance of hybrid solar cells based on ordered electrospun ZnO nanofibers modified with CdS on the surface*. *Organic Electronics*, 2012. **13**(9): p. 1569-1575.
134. Hong, R., J. Qian, and J. Cao, *Synthesis and characterization of PMMA grafted ZnO nanoparticles*. *Powder Technology*, 2006. **163**(3): p. 160-168.
135. Shim, J.-W., et al., *Zinc oxide/polymethylmethacrylate composite microspheres by in situ suspension polymerization and their morphological study*. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2002. **207**(1-3): p. 105-111.
136. Tang, E., et al., *Surface modification of zinc oxide nanoparticle by PMAA and its dispersion in aqueous system*. *Applied Surface Science*, 2006. **252**(14): p. 5227-5232.
137. Chae, D.W. and B.C. Kim, *Characterization on polystyrene/zinc oxide nanocomposites prepared from solution mixing*. *Polymers for advanced technologies*, 2005. **16**(11-12): p. 846-850.
138. Geer, W.C. and C.W. Bedford, *The History of Organic Accelerators in the Rubber Industry*. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1925. **17**(4): p. 393-396.
139. Mu, Q., S. Feng, and G. Diao, *Thermal conductivity of silicone rubber filled with ZnO*. *Polymer composites*, 2007. **28**(2): p. 125-130.
140. Perveen, R., et al., *Green versus sol-gel synthesis of ZnO nanoparticles and antimicrobial activity evaluation against panel of pathogens*. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020. **9**(4): p. 7817-7827.
141. Agarwal, H. and V. Shanmugam, *A review on anti-inflammatory activity of green synthesized zinc oxide nanoparticle: Mechanism-based approach*. *Bioorganic chemistry*, 2020. **94**: p. 103423.
142. Moradpoor, H., et al., *An overview of recent progress in dental applications of zinc oxide nanoparticles*. *RSC advances*, 2021. **11**(34): p. 21189-21206.
143. Nakanishi, Y., et al., *Preparation of ZnO thin films for high-resolution field emission display by electron beam evaporation*. *Applied Surface Science*, 1999. **142**(1-4): p. 233-236.
144. Pillai, S.C., et al., *Advances in the synthesis of ZnO nanomaterials for varistor devices*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013. **1**(20): p. 3268-3281.
145. Jin, S.E., et al., *Photocatalytic antibacterial application of zinc oxide nanoparticles and self-assembled networks under dual UV irradiation for enhanced disinfection*. *Int J Nanomedicine*, 2019. **14**: p. 1737-1751.
146. Cao, W., *Semiconductor Photocatalysis: Materials, Mechanisms and Applications*. 2016: IntechOpen.
147. Maynez-Navarro, O. and J. Sanchez-Salas, *Focus on Zinc Oxide as a Photocatalytic Material for Water Treatment*. 2017.
148. Tudose, I. and M. Sucheai, *ZnO for photocatalytic air purification applications*. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016. **133**: p. 012040.
149. Valenzuela, L., et al., *Antimicrobial surfaces with self-cleaning properties functionalized by photocatalytic ZnO electrospayed coatings*. *J Hazard Mater*, 2019. **369**: p. 665-673.

150. Dhiman, P., et al., *ZnO-based heterostructures as photocatalysts for hydrogen generation and depollution: a review*. Environmental Chemistry Letters, 2022. **20**(2): p. 1047-1081.
151. Roy, N. and S. Chakraborty, *ZnO as photocatalyst: An approach to waste water treatment*. Materials Today: Proceedings, 2021. **46**: p. 6399-6403.
152. Soto-Felix, M., et al., *Hybrid Cements with ZnO Additions: Hydration, Compressive Strength and Microstructure*. Molecules, 2022. **27**(4): p. 1278.
153. Dalena, F., et al., *Chapter 1 - Methanol Production and Applications: An Overview*, in *Methanol*, A. Basile and F. Dalena, Editors. 2018, Elsevier. p. 3-28.
154. Ataefard, M. and F. Mirjalili, *Using mechanical technique for preparing antibacterial offset lithography ink with ZnO nanoparticles*. Composites Part B: Engineering, 2013. **51**: p. 92-97.
155. Kiomarsipour, N., et al., *Evaluation of shape and size effects on optical properties of ZnO pigment*. Applied Surface Science, 2013. **270**: p. 33-38.
156. Youn, S.-M. and S.-J. Choi, *Food additive zinc oxide nanoparticles: Dissolution, interaction, fate, cytotoxicity, and oral toxicity*. International journal of molecular sciences, 2022. **23**(11): p. 6074.
157. Swain, P.S., et al., *Nano zinc, an alternative to conventional zinc as animal feed supplement: A review*. Animal Nutrition, 2016. **2**(3): p. 134-141.
158. Ali, M., et al., *Antifungal activity of Zinc nitrate derived nano ZnO fungicide synthesized from Trachyspermum ammi to control fruit rot disease of grapefruit*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022. **233**: p. 113311.
159. Deepthi, N., et al., *Rapid visualization of fingerprints on various surfaces using ZnO superstructures prepared via simple combustion route*. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2018. **3**(1): p. 18-28.
160. Daksh, D. and Y.K. Agrawal, *Rare earth-doped zinc oxide nanostructures: a review*. Reviews in Nanoscience and Nanotechnology, 2016. **5**(1): p. 1-27.
161. Novochinskii, I.I., et al., *Low-temperature H<sub>2</sub>S removal from steam-containing gas mixtures with ZnO for fuel cell application. 1. ZnO particles and extrudates*. Energy & Fuels, 2004. **18**(2): p. 576-583.
162. Battez, A.H., et al., *CuO, ZrO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants*. Wear, 2008. **265**(3-4): p. 422-428.
163. Terminology, A.C.E.o., *ASTM Dictionary of Engineering Science & Technology*. 2005: ASTM International.
164. Laplante, P.A., *Comprehensive Dictionary of Electrical Engineering*. 1999: Springer Berlin Heidelberg.
165. Gibilisco, S., *Illustrated Dictionary of Electronics*. 2001: McGraw-Hill.
166. Rennie, R., *A Dictionary of Physics*. 2015: Oxford University Press.
167. Daintith, J., *Biographical Encyclopedia of Scientists, Third Edition*. 2008: Taylor & Francis.
168. Natarajan, R., *Power system capacitors*. 2018: CRC Press.
169. Kao, K.C., *Dielectric Phenomena in Solids*. 2004: Elsevier Science.
170. Τσαλαμέγκας, Ι.Λ. and Ι.Α. Ρουμελιώτης, *Σημειώσεις Ηλεκτρομαγνητικών Πεδίων*. Vol. I. 2002, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο / Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών / Τομέας Ηλεκτρομαγνητικών Εφαρμογών, Ηλεκτροοπτικής και Ηλεκτρονικών Υλικών.
171. Lerner, R.G. and G.L. Trigg, *Encyclopedia of Physics*. 1991: VCH.
172. Raju, G.G., *Dielectrics in Electric Fields: Tables, Atoms, and Molecules*. 2017: CRC Press.
173. Moliton, A., *Basic Electromagnetism and Materials*. 2006: Springer New York.
174. de With, G., *Polymer Coatings: A Guide to Chemistry, Characterization, and Selected Applications*. 2018: Wiley.
175. Cooper, R. and A. Wallace, *Plastic deformation and the electric strength of alkali halide crystals*. Proceedings of the Physical Society. Section B, 1953. **66**(12): p. 1113.

176. Stark, K. and C. Garton, *Electric strength of irradiated polythene*. Nature, 1955. **176**(4495): p. 1225-1226.
177. Kao, K.C., *Some electromechanical effects on dielectrics*. British Journal of Applied Physics, 1961. **12**(11): p. 629.
178. Kao, K. *Breakdown of liquid dielectrics*. in *Conf. Report AIEE Winter Meeting*. 1960.
179. Kao, K., *Deformation of gas bubbles and liquid drops in an electrically stressed insulating liquid*. Nature, 1965. **208**(5007): p. 279-280.
180. Garton, C. and Z. Krasucki, *Bubbles in insulating liquids: stability in an electric field*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1964. **280**(1381): p. 211-226.
181. Jones, T. and G. Bliss, *Bubble dielectrophoresis*. Journal of Applied Physics, 1977. **48**(4): p. 1412-1417.
182. Pohl, H., K. Pollock, and J. Crane, *Dielectrophoretic force: A comparison of theory and experiment*. Journal of Biological Physics, 1978. **6**: p. 133-160.
183. Gajewski, J.B., *Electrostatic Induction in Two-phase Gas-solid Flow Measurements: 50 Years of a Measurement Method*. 2010: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
184. Zhong, K. and B. Li, *Polymer Nanocomposites for Dielectrics*. 2017: Jenny Stanford Publishing.
185. Chelkowski, A., *Dielectric Physics*. 1980: Elsevier Scientific Publishing Company.
186. Blythe, A.R. and D. Bloor, *Electrical Properties of Polymers*. 2005: Cambridge University Press.
187. Sirdeshmukh, D.B., L. Sirdeshmukh, and K.G. Subhadra, *Micro- and Macro-Properties of Solids: Thermal, Mechanical and Dielectric Properties*. 2006: Springer Berlin Heidelberg.
188. Teachout, R.R. and R.T. Pack, *The static dipole polarizabilities of all the neutral atoms in their ground states*. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1971. **3**: p. 195-214.
189. Jonscher, A., *Dielectric Relaxation in Solids Chelsea Dielectrics Press Limited*. 1983, London.
190. Langevin, P., *Sur la théorie du magnétisme*. J. Phys. Theor. Appl., 1905. **4**(1): p. 678-693.
191. Debye, P., *Polar molecules*. By P. Debye, Ph. D., Pp. 172. New York: Chemical Catalog Co., Inc., 1929. \$3.50. Journal of the Society of Chemical Industry, 1929. **48**(43): p. 1036-1037.
192. Smyth, C. and C. Hitchcock, *The dielectric constants and transitions of solid ammonia, hydrogen sulfide and methyl alcohol*. Journal of the American Chemical Society, 1934. **56**(5): p. 1084-1087.
193. Silaghi, M.A., *Dielectric Material*. 2012: IntechOpen.
194. Von Hippel, A.R., *Dielectrics and Waves*. 1954: Wiley.
195. McCrum, N.G., B.E. Read, and G. Williams, *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*. (No Title), 1967.
196. Williams, G., *The low frequency dielectric relaxation of polyoxymethylene (Delrin) using a direct current technique*. Polymer, 1963. **4**: p. 27-34.
197. Bräunlich, P., P. Kelly, and J.-P. Fillard, *Thermally stimulated luminescence and conductivity*. Thermally stimulated relaxation in solids, 2005: p. 35-92.
198. Schatzki, T., *Glass transitions in ethylene copolymers*. J. Polym. Sci., 1962. **57**: p. 494-498.
199. Perepechko, I., *Low-temperature properties of polymers*. 2013: Elsevier.
200. Harper, C.A. and E.M. Petrie, *Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia*. 2003: Wiley.
201. Rosato, M.G. and D.V. Rosato, *Concise Encyclopedia of Plastics*. 2012: Springer US.
202. Σημιτζής, Ι., *Θερμοαναλυτικές Μέθοδοι και Θερμικές Ιδιότητες Υλικών*, Ε.Μ. Πολυτεχνείο, Editor. 2004, ΔΠΜΣ: Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών. p. 189.
203. Hunt, A., *Dictionary of Chemistry*. 2014: Taylor & Francis.
204. Rabek, J.F., *Polymer Photodegradation: Mechanisms and experimental methods*. 2012: Springer Netherlands.
205. Guillet, J., *Polymer photophysics and photochemistry*. 1985.
206. Rabek, J.F., *Mechanisms of photophysical processes and photochemical reactions in polymers: theory and applications*. (No Title), 1987.

207. McKellar, J.F. and N.S. Allen, *Photochemistry of man-made polymers*. (No Title), 1979.
208. Lemaire, J., R. Arnaud, and J.-L. Gardette, *Low temperature thermo-oxidation of thermoplastics in the solid state*. *Polymer degradation and stability*, 1991. **33**(2): p. 277-294.
209. Sohma, J., *Electron spin resonance studies of the mechanical degradation of polymers*. *Developments in polymer degradation*, 1979. **2**: p. 99.
210. Zhurkov, S., et al., *Mechanism of submicrocrack generation in stressed polymers*. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 1972. **10**(8): p. 1509-1520.
211. Casale, A., *Polymer stress reactions*. 2012: Elsevier.
212. Kusumoto, N., K. Matsumoto, and M. Takayanagi, *ESR study of radical sites in crystalline texture of irradiated polypropylene by means of nitric acid etching*. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1969. **7**(7): p. 1773-1787.
213. Weir, N.A. and T.H. Milkie, *The photo-decomposition of polystyrene containing in-chain peroxide links.—solvent effects*. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1978. **179**(8): p. 1989-1998.
214. Charlesby, A., *Atomic Radiation and Polymers: International Series of Monographs on Radiation Effects in Materials, Vol. 1*. 2016: Elsevier Science.
215. Cao, T. and S. Webber, *Photodegradation of acenaphthylene polymers in dilute solutions*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1989. **47**(1): p. 113-126.
216. David, C., et al., *Photodegradation of polyethylene: comparison of various photoinitiators in natural weathering conditions*. *Polymer degradation and stability*, 1992. **37**(3): p. 233-245.
217. Gugumus, F., *Mechanisms of photooxidation of polyolefins*. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, 1990. **176**(1): p. 27-42.
218. Wypych, G., *Handbook of UV Degradation and Stabilization*. 2020: ChemTec Publishing.
219. Brion, J., et al., *Absorption spectra measurements for the ozone molecule in the 350–830 nm region*. *Journal of atmospheric chemistry*, 1998. **30**(2): p. 291-299.
220. Okabe, H., *Photochemistry of small molecules*. Vol. 431. 1978: Wiley New York.
221. Lucki, J., et al., *The role of hindered piperidine (HALS) compounds for the stabilization of polypropylene against oxidation reactions caused by ozone and oxidative products formed during photolysis of ozone*. *Journal of applied polymer science*, 1988. **36**(5): p. 1067-1085.
222. Lucki, J., B. Rånby, and J. Rabek, *Comparative studies of reactions of commercial polymers with molecular oxygen, singlet oxygen, atomic oxygen and ozone—II. Reactions with 1, 2-polybutadiene*. *European Polymer Journal*, 1979. **15**(12): p. 1101-1110.
223. Imamura, S., et al., *UV-irradiated ozonation of water-soluble polymers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1980. **25**(6): p. 997-1005.
224. Frimer, A.A., *Singlet O/sub 2/. Volume I: Physical-chemical aspects*. 1985.
225. Smith Jr, J.G., et al., *Optical and thermo-optical properties of space durable polymer/carbon nanotube films: experimental results and empirical equations*. *Polymer*, 2005. **46**(7): p. 2276-2284.
226. Horowitz, A., R. Meller, and G.K. Moortgat, *The UV–VIS absorption cross sections of the  $\alpha$ -dicarbonyl compounds: pyruvic acid, biacetyl and glyoxal*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001. **146**(1-2): p. 19-27.
227. Cantrell, A., D.J. McGarvey, and T.G. Truscott, *Photochemical and photophysical properties of sunscreens*, in *Comprehensive series in photosciences*. 2001, Elsevier. p. 495-519.
228. Gugumus, F., *Re-evaluation of the stabilization mechanisms of various light stabilizer classes*. *Polymer Degradation and Stability*, 1993. **39**(1): p. 117-135.
229. Scott, G., *Photodegradation and photostabilization of polymers*. *Journal of photochemistry*, 1984. **25**(1): p. 83-90.
230. Cerruti, P., et al., *Comparison of photo-oxidative degradation of polyamide 6, 6 films stabilized with HALS and CuCl<sub>2</sub>+ KI mixtures*. *Polymer*, 2005. **46**(13): p. 4571-4583.

231. Voigt, W. and R. Todesco, *New approaches to the melt stabilization of polyolefins*. Polymer degradation and stability, 2002. **77**(3): p. 397-402.
232. Kumar, B., S. Rana, and R. Singh, *Photo-oxidation of EPDM/layered double hydroxides composites: Influence of layered hydroxides and stabilizers*. Express Polymer Letters, 2007. **1**(11): p. 748-754.
233. Ashton, H., W. Enlow, and T. Nelen. *The Role of Phosphites in Stabilization of Non-Polyolefin Polymers (184)*. in *TECHNICAL PAPERS OF THE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE-SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS INCORPORATED*. 2000.
234. Perioli, L., et al., *Sunscreen immobilization on ZnAl-hydrotalcite for new cosmetic formulations*. Microporous and mesoporous materials, 2008. **107**(1-2): p. 180-189.
235. Santos, R., et al., *Influence of the testing conditions on the efficiency and durability of stabilizers against ABS photo-oxidation*. Polymer testing, 2013. **32**(1): p. 78-85.
236. Kohno, Y., et al., *Photostability enhancement of anionic natural dye by intercalation into hydrotalcite*. Journal of colloid and interface science, 2009. **337**(1): p. 117-121.
237. Papaspyrides, C.D. and P. Kiliaris, *Polymer green flame retardants*. 2014: Newnes.
238. Sedlar, J., J. Marchal, and J. Petruj, *Photostabilising mechanisms of HALS: A critical review*. Polymer Photochemistry, 1982. **2**(3): p. 175-207.
239. Scalarone, D., M. Lazzari, and O. Chiantore, *Acrylic protective coatings modified with titanium dioxide nanoparticles: Comparative study of stability under irradiation*. Polymer Degradation and Stability, 2012. **97**(11): p. 2136-2142.



---

## **Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### Σύνθετα Υλικά Εποξειδικής Ρητίνης Ενισχυμένης με $Al_2O_3$

#### 1.1 Βελτίωση θερμικής αντοχής εποξειδικών ρητινών με προσθήκη $Al_2O_3$

Η διάσπαση των χημικών δεσμών υπό την επίδραση της θερμότητας είναι το αποτέλεσμα της υπέρβασης των ενεργειών διάστασης (dissociation) των δεσμών. Τα οργανικά πολυμερή παρουσιάζουν υψηλή θερμική ευαισθησία λόγω της περιορισμένης αντοχής των ομοιοπολικών δεσμών που αποτελούν τις δομές τους. Η διάσπαση των αλυσίδων μπορεί να συμβεί, είτε τυχαία σε ασθενή σημεία, είτε στα άκρα τους (chain unzipping reaction).

Παρόλο που οι θερμοσκληρυνόμενες εποξειδικές ουσίες διαθέτουν υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, μέτρο ελαστικότητας, καθώς και εξαιρετική αντοχή σε χημικά και διαλύτες, τα υλικά αυτά είναι γενικά ψαθυρά λόγω των υψηλών πυκνοτήτων διασταυρώσεων πλέγματος. Για τον λόγο αυτό, οι εποξειδικές ρητίνες συνήθως αναμειγνύονται με ελαστομερή προκειμένου να βελτιωθεί η ανθεκτικότητά τους σε θραύση ή να διατηρηθεί η υψηλή θερμοκρασία  $T_g$  της μη τροποποιημένης ρητίνης. Η ανάμειξη έχει αναφερθεί ότι έχει μεγάλη επίδραση στη θερμική σταθερότητα των μεμονωμένων πολυμερών, καθώς μπορεί να έχει σημαντικές και μερικές φορές απροσδόκητες επιδράσεις στη θερμική σταθερότητα, ενώ δεν μπορούν απλά να προβλεφθούν με βάση τη συμπεριφορά των συστατικών και των σχετικών αναλογιών τους. Η θερμική σταθερότητα των εποξειδικών μειγμάτων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επιμέρους πολυμερών, και έτσι οι βελτιώσεις των μηχανικών ιδιοτήτων με την ανάμειξη είναι μερικές φορές εις βάρος της σταθερότητας. Στην βιβλιογραφία, μερικές από τις προτεινόμενες οδούς θερμικής αποικοδόμησης εποξειδικών ρητινών είναι: α) η ομολυτική διάσπαση της μονάδας της δισφαινόλης-Α για την παραγωγή ισοπροπυλοφαινόλης, αιθυλοφαινόλης, κρεζόλης και φαινόλης, β) η ετερολυτική διάσπαση της μονάδας δισφαινόλης-Α για την παραγωγή ισοπροπενυλοφαινόλης και φαινόλης και γ) το προϊόν κυκλοποίησης του γλυκιδυλαιθέρα για την παραγωγή  $C_6H_5-O-C_3H_3$  ή  $C_6H_4-O-C_3H_4$  [1].

Η προσθήκη  $Al_2O_3$  μπορεί να βελτιώσει την προστασία εποξειδικών ρητινών από τη θερμική αποικοδόμηση [2, 3]. Ωστόσο, κάθε ΠρΥλ παρά τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του μπορεί να επηρεάσει με διάφορους τρόπους την συμπεριφορά ενός ΣΥλ σε έτερους τομείς, όπως εκτενώς αναπτύχθηκε στο Θεωρητικό Μέρος. Για το λόγο αυτό και επειδή το ενδιαφέρον της παρούσας εργασίας εντοπίζεται στην συμπεριφορά των μελετώμενων υλικών ως διηλεκτρικά, σκοπός της πειραματικής διαδικασίας του παρόντος κεφαλαίου ήταν η επίδραση χαμηλών ποσοστών (< 5 wt%) διαφορετικών ειδών πρόσθετου υλικού (filler)  $Al_2O_3$  σε μικροκλίμακα (63 - 200  $\mu m$ ), ενσωματωμένου σε εποξειδική ρητίνη, στις διηλεκτρικές ιδιότητες του ΣΥλ για εφαρμογές εύρους συχνοτήτων 100 Hz - 1MHz. Το φάσμα αυτό περιλαμβάνει ραδιοκύματα SLF (Super Low Frequency) έως MF (Medium

Frequency), τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε υποθαλάσσιες/υπόγειες επικοινωνίες, RFID, επικοινωνίες μεταλλευτικής, ραδιοερασιτεχνισμό, εκπομπές AM και σημάτων κινδύνου (distress signals).

## 1.2 Κατασκευή σύνθετων υλικών

### 1.2.1 Πρώτες ύλες

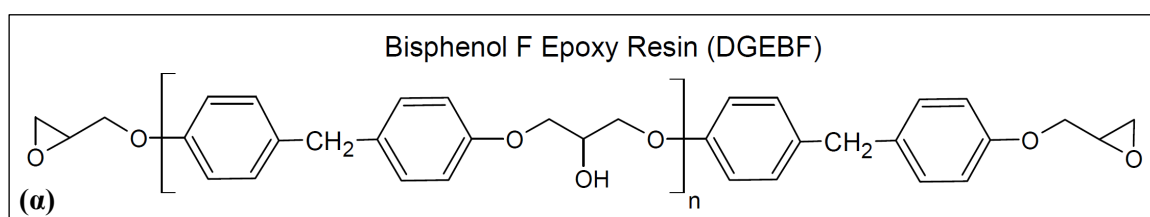
#### 1.2.1.1 Εποξειδική ρητίνη

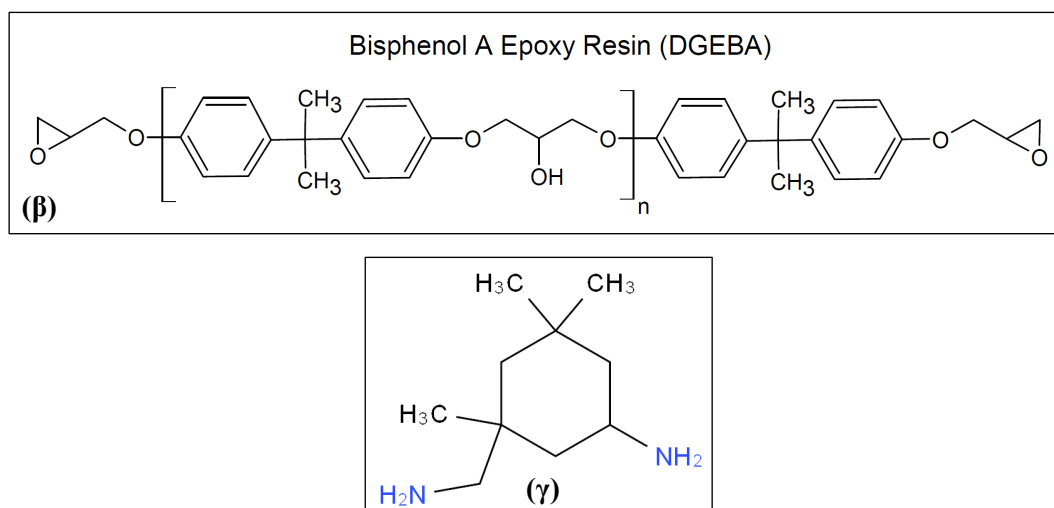
Ως βάση του σύνθετου υλικού (ΣΥΥ) επιλέχθηκε η θερμοσκληρυνόμενη εποξειδική ρητίνη με την εμπορική ονομασία Neotex EPOXOL 2874 [4], η οποία αποτελείται από δύο συστατικά: το συστατικό A της ρητίνης που αποτελεί το κυρίως μονομερές και το συστατικό B που αποτελεί τον σκληρυντή [5, 6], ενώ η σύνθεσή της αποτυπώνεται στον Πίνακα 1 και οι χημικοί τύποι των κυριότερων ενώσεων που την απαρτίζουν στο Σχήμα 1α-γ.

Πίνακας 1. Συστατικά εποξειδικής ρητίνης Epoxol 2874

Συστατικό A		Συστατικό B (σκληρυντής)	
CAS	Χημικό όνομα/ταξινόμηση	CAS	Χημικό όνομα/ταξινόμηση
25068-38-6	δισ-A- (επιγλωρυδρίνη)	100-51-6	βενζυλική αλκοόλη
28064-14-4	αιθέρας ρητίνης δισφαινόλης F διγλυκιδυλικής	38294-64-3	κυκλοαλειφατική αμίνη
		2855-13-2	3-αμινομεθυλ-3,5,5- τριμεθυλοκυκλοεξυλαμίνη
		128-37-0	2,6-δι-τερτ-βουτυλο-p- κρεζόλη
		80-05-7	δισφαινόλη A

Η συνιστώμενη αναλογία μίξης των δύο συστατικών είναι 100:58 (A:B) και η σκλήρυνση (curing) της ρητίνης πραγματοποιείται σε συνθήκες περιβάλλοντος. Ο χρόνος εργασιμότητας (pot life) σε θερμοκρασία 25 °C είναι 35 - 45 λεπτά, ο χρόνος σκλήρυνσης περίπου 4 ώρες και ο χρόνος πλήρους σκλήρυνσης περίπου 7 ημέρες. Με την ολοκλήρωση της σκλήρυνσης η ρητίνη αποκτά αντοχή σε εφελκυσμό 38 N/mm<sup>2</sup>, αντοχή σε κάμψη 80 N/mm<sup>2</sup> και αντοχή σε θλίψη 82 N/mm<sup>2</sup>, ενώ σύμφωνα με τον κατασκευαστή χαρακτηρίζεται από υψηλή αντοχή κατά την έκθεση στο περιβάλλον, χαμηλή προσρόφηση υγρασίας και περιορισμένο κιτρίνισμα, ενώ προτείνεται για χρήσεις αδιαβροχοποίησης μετασηματιστών, καλωδίων και ηλεκτρολογικού υλικού.





**Σχήμα 1(α-γ).** Χημικοί τύποι: **(α)** δισφαινόλης F διγλυκιδυλικής, **(β)** δισφαινόλης A διγλυκιδυλικής, **(γ)** κυκλοαλειφατικής αμίνης (συστατικό σκληρυντή)

### 1.2.1.2 Πρόσθετο υλικό: κονία $Al_2O_3$

Η εποξειδική ρητίνη ενισχύθηκε με δύο διαφορετικά είδη κονιάς  $Al_2O_3$  της εταιρείας Merck: α) μη πορώδη άνυδρη  $\gamma$ -αλούμινα (aluminium oxide anhydrous  $\gamma$ -alumina, Merck 101095), β) πορώδη  $\delta$ -αλούμινα με διάμετρο πόρων 90 Å (Merck 101077), τα ειδικότερα χαρακτηριστικά των οποίων αποτυπώνονται στον Πίνακα 2 [7, 8].

**Πίνακας 2.** Ειδικά χαρακτηριστικά κονιών  $Al_2O_3$

	<b>Merck 101095 (<math>\gamma</math>-αλούμινα)</b>	<b>Merck 101077 (<math>\delta</math>-αλούμινα)</b>
<b>CAS number</b>	1344-28-1	1344-28-1
<b>Μέγεθος κόκκου (<math>\mu m</math>)</b>	63 - 200	63 - 200
<b>Μοριακό βάρος (gr/mol)</b>	101.96	101.96
<b>Πυκνότητα (gr/cm<sup>3</sup> / 20 °C)</b>	3.94	3.94
<b>Θερμοκρασία τήξης (°C)</b>	2054	2050
<b>PH</b>	5	6.8 - 7.8

## 1.2.2 Κατασκευή δοκιμίων

### 1.2.2.1 Όργανα υποστήριξης πειραματικής διαδικασίας

#### 1.2.2.1.1 Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας Ohaus Galaxy G110

Ο αναλυτικός ζυγός Ohaus Galaxy G110 χρησιμοποιήθηκε για το σύνολο των ζυγίσεων της παρούσας μελέτης. Παρέχει εύρος μετρήσεων (weighing range) 0 - 100 gr και ακρίβεια (readability) 0.0001 gr [9]. Ο ζυγός ήταν οριζοντιωμένος και τοποθετημένος σε σταθερό σημείο καθ' όλη την πειραματική διαδικασία. Επίσης, όλα τα προς ζύγιση υλικά, για την αποφυγή ανάπτυξης στατικού ηλεκτρισμού περικλείονταν από αλουμινένιο φύλλο, ενώ για την αποφυγή ανάπτυξης ρευμάτων αέρα (convective flow) βρίσκονταν σε περιβαλλοντική θερμοκρασία. Η λειτουργία του ζυγού βασίζεται στην αρχή της αντιστάθμισης ηλεκτρομαγνητικής δύναμης (electro-magnetic force restoration) [10], βάσει

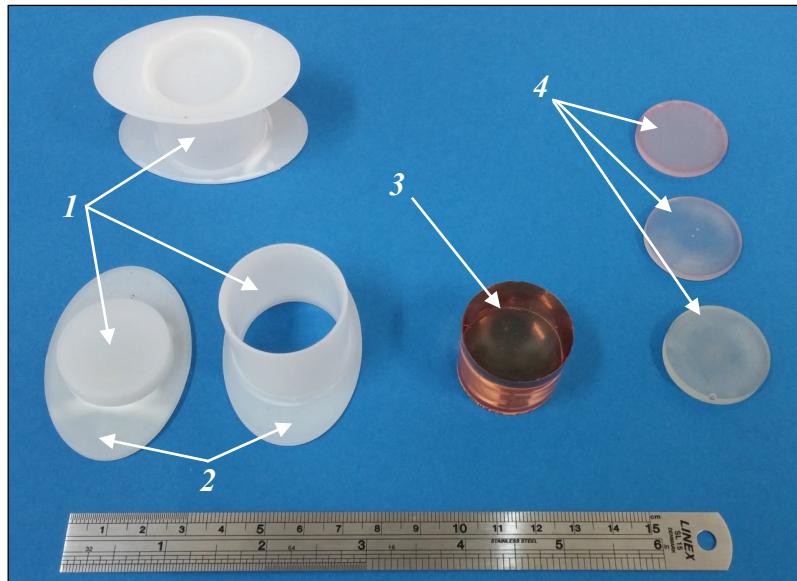
της οποίας το βάρος του μετρούμενου στοιχείου προκύπτει από την ενέργεια που απαιτείται για τη διατήρηση του συστήματος σε ισορροπία [11].

#### 1.2.2.1.2 Λουτρό υπερήχων Bek Nilas U25H

Το λουτρό υπερήχων αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο με το οποίο η εκπεμπόμενη ηχητική ενέργεια μέσω ενός μορφοτροπέα (transducer) σε εύρος συχνοτήτων 20 - 40 KHz μετατρέπεται σε μηχανικές δονήσεις στο σώμα ενός υγρού. Αυτές είναι τόσο ισχυρές, που η διαδικασία εφαρμόζεται εκτεταμένα για την απομάκρυνση επιμολύνσεων από ευαίσθητες επιφάνειες (κοσμήματα, εργαστηριακά εργαλεία, φακοί κλπ), καθώς και για την διασπορά κόκκων σε ρευστά. Η λειτουργία του βασίζεται στο φαινόμενο της σπηλαίωσης (cavitation), όπου η διάδοση υψίσυχνων ηχητικών κυμάτων μέσα σε ένα υγρό έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό και τη διάρρηξη φυσαλίδων, επιφέροντας τοπικά απότομη, αλλά βραχύχρονη αύξηση της πίεσης και της θερμοκρασίας [12]. Το λουτρό υπερήχων Bek Nilas U25H χρησιμοποιήθηκε συμπληρωματικά με την μηχανική ανάδευση για τη βελτίωση της διασποράς του πρόσθετου  $Al_2O_3$  στο συστατικό Α της ρητίνης, αλλά και για τη διάσπαση τυχόν εναπομεινάντων συσσωματωμάτων. Για την βέλτιστη αποτελεσματικότητα της διαδικασίας, μέριμνα υπήρξε ώστε το δοχείο ζέσεως που έφερε το μίγμα προς ηχοβολισμό να βρίσκεται στο κέντρο του λουτρού, δηλαδή ακριβώς άνωθεν του μορφοτροπέα, ώστε η εκπομπή των υπερήχων να γίνεται άμεσα και ανεμπόδιστα.

#### 1.2.2.2 Καλούπια δοκιμίων

Για την παρούσα μελέτη επιλέχθηκαν τα κυλινδρικά καλούπια πολυπροπυλενίου Struers FixiForm (Εικόνα 1/1) διαμέτρου 30 mm και ύψους 30 mm (ωφέλιμο ύψος 2.4 cm) [13]. Τα καλούπια αυτά έχουν σχεδιαστεί και κατασκευαστεί ειδικά για ρητίνες, διαθέτοντας ειδικά πτερύγια συγκράτησης για την διευκόλυνση της εξαγωγής του σκληρυμένου υλικού από το εσωτερικό τους (Εικόνα 1/2), ενώ μπορεί να επαναφερθεί το αρχικό τους σχήμα στο ενδεχόμενο που από τη χρήση δεν εφαρμόζει καλά το καπάκι.



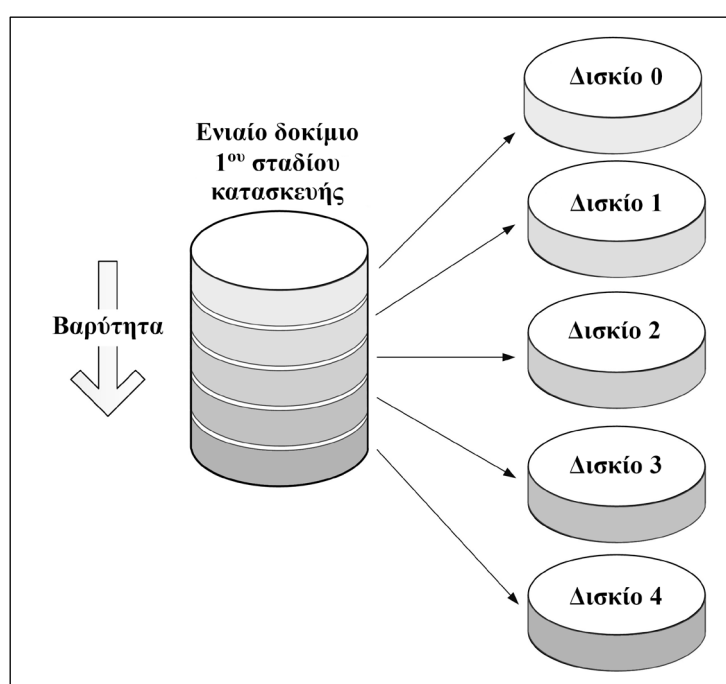
**Εικόνα 1.** (1/1) Καλούπια για το 1<sup>ο</sup> στάδιο κατασκευής δοκιμίων, (1/2) περύγια συγκράτησης καλουπιών, (1/3) δοκιμαστικό δείγμα καθαρής ρητίνης από το 1<sup>ο</sup> στάδιο κατασκευής που έχει υποστεί post baking (55 °C / 24 h), (1/4) τελικά δοκίμια (δισκία) 2<sup>ου</sup> σταδίου κατασκευής [φωτ/φία: Γ. Παπαλάμπρης]

### 1.2.2.3 Κατασκευή τελικών δοκιμίων

Τα τελικά δοκίμια προέκυψαν από διαδικασία δύο σταδίων: το στάδιο κατασκευής κυλινδρικού δείγματος (Εικόνα 1/3) από το κυλινδρικό καλούπι της (Εικόνα 1/1) και το στάδιο κατασκευής των τελικών δοκιμίων με τον τεμαχισμό του κυλινδρικού δείγματος του πρώτου σταδίου σε 5 δισκία πάχους 3 mm έκαστο. Ο τεμαχισμός έγινε σε τόρνο με μέριμνα: α) την παραλληλότητα των οριζόντιων πλευρών των δισκίων και β) την μικρότερη χρονική διάρκειά του για τον περιορισμό της θερμικής καταπόνησης. Η διαμόρφωση αυτή κρίθηκε απαραίτητη, ώστε να επιτραπεί η μελέτη τυχόν καθίζησης του πρόσθετου κατά την κατασκευή, να ξεπεραστούν οι κατασκευαστικοί περιορισμοί διαστάσεων που επιβάλλουν οι μετρητικές διατάξεις (πχ γέφυρα LCR, XRD) και να επιτευχθεί η βέλτιστη ομοιογένεια αναφορικά με τη διασπορά του πρόσθετου  $Al_2O_3$ . Τέλος, τα δοκίμια λειάνθηκαν σε τριβείο και στιλβώθηκαν, η τελική μορφή των οποίων αποτυπώνεται στην Εικόνα 1/4.

Για τη μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων επιλέχθηκαν χαμηλά ποσοστά ενίσχυσης της ρητίνης με κονία  $Al_2O_3$  και συγκεκριμένα 1 wt% και 5 wt%. Συμπληρωματικά, κατασκευάστηκαν δοκίμια καθαρής ρητίνης (0 wt%), προορισμένα να χρησιμοποιηθούν ως δοκίμια αναφοράς, ώστε να αποσαφηνιστεί η επίδραση του πρόσθετου  $Al_2O_3$  στη διηλεκτρική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού. Επί συνόλω κατασκευάστηκαν οι τρεις ομάδες δοκιμίων A0, A1 και A5 και αφορούν σε δοκίμια εποξειδικής ρητίνης με πρόσθετο  $Al_2O_3$  σε ποσοστά 0, 1 και 5 wt% αντίστοιχα (Πίνακας 3). Κάθε ομάδα αποτελούταν από 5 δισκία/δοκίμια (Δ0 - Δ4) που προέκυψαν από τον τεμαχισμό του αρχικού κυλινδρικού δείγματος, ενώ η ταυτοποίησή τους έγινε με βάση την θέση τους (Θ0 - Θ4) σε αυτό αντίστοιχα (Σχήμα 2). Κάθε θέση στο καλούπι εκπροσωπείται από τις υποομάδες δειγμάτων Y01 - Y12 που διαμορφώθηκαν από τον μέσο όρο των διηλεκτρικών χαρακτηριστικών των δύο τελικών δοκιμίων της ίδιας θέσης και ίδιου ποσοστού πρόσθετου  $Al_2O_3$ .

Η κονία  $Al_2O_3$  σε όλες τις περιπτώσεις αναμειγνυόταν στα πλαίσια προδιασποράς (predispersion) μόνο με το συστατικό Α της ρητίνης και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Για την εξασφάλιση ικανοποιητικής διασποράς χωρίς την ανάπτυξη φυσαλίδων συνδυάστηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι: α) χαμηλόστροφη χειροκίνητη μηχανική ανάδευση και β) έκθεση του παραπάνω μίγματος σε λουτρό υπερήχων. Η εφαρμογή των μεθοδολογιών ανάδευσης πραγματοποιήθηκε, τόσο προ της εισαγωγής του συστατικού Β της ρητίνης (σκληρυντής), όσο και μετά από αυτή, ενώ στη συνέχεια ακολούθησε η χύτευση στα καλούπια. Η διαδικασία εφαρμόστηκε δύο φορές για την κατασκευή των ομάδων δοκιμών Α1 και Α5, ενώ για την κατασκευή της ομάδας Α0 χρειάστηκε απλή ανάμιξη των συστατικών Α και Β της ρητίνης (Πίνακας 4). Τέλος, τα καλούπια τοποθετήθηκαν σε χώρο προστατευμένο από το ηλιακό φως μέχρι να ολοκληρωθεί η σκλήρυνση ελάχιστης διάρκειας 7 ημερών.



**Σχήμα 2.** Ταυτοποίηση τελικών δοκιμών σε σχέση με τη θέση τους στο καλούπι  
[σύνθεση: Γ.Β. Γλένης/Γ. Παπαλάμπρης]

**Πίνακας 3.** Υποομάδες 2 δισκίων σε σχέση με το ποσοστό πρόσθετου  $Al_2O_3$  και τη θέση τους στο καλούπι

Θέση στο καλούπι	Όνομα δισκίου	Καθαρή ρητίνη (0 wt%)	Ρητίνη + $Al_2O_3$ (1 wt%)	Ρητίνη + $Al_2O_3$ (5 wt%)
Θ0	Δ0	-	-	-
Θ1	Δ1	Υ001	Υ005	Υ009
Θ2	Δ2	Υ002	Υ006	Υ010
<b>Θ3</b>	<b>Δ3</b>	<b>Υ003</b>	<b>Υ007</b>	<b>Υ011</b>
Θ4	Δ4	Υ004	Υ008	Υ012



**Πίνακας 4.** Ομάδες τελικών δοκιμών σε σχέση με το ποσοστό πρόσθετου  $Al_2O_3$

<b>Ομάδες δοκιμών</b>	<b>Ποσοστό <math>Al_2O_3</math> (wt%)</b>	<b>Υποομάδες δοκιμών</b>
A0	0	Y003
A1	1	Y007
A5	5	Y011

#### 1.2.2.4 Διασπορά πρόσθετου $Al_2O_3$

Η διασπορά του πρόσθετου  $Al_2O_3$  αφότου αυτό προστέθηκε στο συστ. Α της ρητίνης, εξασφαλίστηκε με τη συνδυαστική εφαρμογή χαμηλόστροφης μηχανικής ανάδευσης διάρκειας 2 λεπτών και έκθεσης σε λουτρό υπερήχων διάρκειας 5 λεπτών. Με την προσθήκη του συστατικού Β της ρητίνης και εφόσον έγινε νέα αργή χειροκίνητη ανάδευση για 2 λεπτά, το μίγμα εκτέθηκε για επιπλέον 5 λεπτά στο λουτρό υπερήχων. Επιπρόσθετα, η διασπορά αξιολογήθηκε έμμεσα με την μελέτη της διηλεκτρικής συμπεριφοράς των δοκιμών. Σημαντικό παράγοντα, ο οποίος δυσχέραινε την ομοιογενή διασπορά του πρόσθετου στο σώμα της ρητίνης κατά την κατασκευή των δοκιμών, αποτέλεσε η υπό συνθήκες ανεπιθύμητη τάση καθίζησής του. Αυτό γενικά οφειλόταν στην μείωση του ιξώδους του μίγματος από την αύξηση της θερμοκρασίας προερχόμενης από: α) την έκθεση του μίγματος στο λουτρό υπερήχων κατά την ανάμιξη του πρόσθετου με το συστατικό Α της εποξειδικής ρητίνης και β) την έναρξη του πολυμερισμού κατόπιν προσθήκης του σκληρυντή (συστατικό Β) στο μίγμα (συστ. Α + πρόσθετο  $Al_2O_3$ ). Επομένως, για την εξασφάλιση ικανοποιητικής διασποράς του πρόσθετου  $Al_2O_3$  στο σώμα της ρητίνης ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στις λεπτομέρειες της κατασκευαστικής διαδικασίας (προ σκλήρυνσης) συνδυαστικά με στοχευμένη διαλογή (μετά σκλήρυνσης).

##### 1.2.2.4.1 Ανάμιξη πρόσθετου $Al_2O_3$ με συστατικό Α εποξειδικής ρητίνης

Αρχικά εφαρμόστηκε η μίξη του πρόσθετου  $Al_2O_3$  ταυτόχρονα με τη μίξη των συστατικών Α και Β της ρητίνης. Όμως διαπιστώθηκε ότι αυτή η σειρά κατασκευής άφηνε ελάχιστο χρόνο για την εφαρμογή των μεθόδων βελτίωσης της διασποράς του πρόσθετου (μηχανική ανάδευση, λουτρό υπερήχων) και απομάκρυνσης φυσαλίδων, καθότι ξεκινούσε άμεσα ο πολυμερισμός με το ιξώδες του μίγματος σταδιακά να αλλάζει. Έτσι, για την ομοιογενή ενσωμάτωση του πρόσθετου στο σώμα της ρητίνης η ανάμιξη πλαισιώθηκε με έκθεση του μίγματος (συστατικό Α ρητίνης + πρόσθετο  $Al_2O_3$ ) εντός υάλινου δοχείου ζέσεως μερικώς εμβαπτισμένου σε λουτρό υπερήχων για 5 λεπτά. Η ίδια διαδικασία εφαρμόστηκε και κατά την εισαγωγή του συστατικού Β της ρητίνης. Όμως, κατά το χρόνο αυτό, ειδικά για την περίπτωση πορώδους αλούμινας σε ποσοστό 5 wt% παρατηρήθηκε η καθίζηση του ΠρΥλ. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στην απομάκρυνση υγρασίας από τους νανοπόρους εντός των κόκκων της αλούμινας, ως αποτέλεσμα των υψίσυχνων δονήσεων που προκαλούνται κατά την έκθεση σε υπερήχους [14]. Αυτό ξεπεράστηκε με υποκατάσταση του συγκεκριμένου σκέλους της διαδικασίας με ισόχρονη (5 λεπτά) μηχανική ανάδευση.

#### 1.2.2.4.2 Σκλήρυνση ρητίνης

Η καθίζηση του ΠρΥλ κατά την σκλήρυνση επηρεαζόταν δραστικά από το ποσοστό του πρόσθετου, του πορώδους ή μη του ΠρΥλ και της μεθοδολογίας ανάμιξης. Και οι δύο παράγοντες ευνοούσαν τον σχηματισμό συσσωματωμάτων, των οποίων το αυξημένο βάρος σε συνδυασμό με την αύξηση της θερμοκρασίας - ως συνεπακόλουθο των εξώθερμων αντιδράσεων που σχετίζονται με την έναρξη του πολυμερισμού και επομένως της μείωσης του ιξώδους του μίγματος - διευκόλυναν την καθίζηση του πρόσθετου.

Λαμβάνοντας υπόψη τις περιορισμένες επιλογές μέτρων εξασφάλισης ικανοποιητικής διασποράς κατά την σκλήρυνση, οι σχετικές προσπάθειες εστιάστηκαν στην διαδικασία της ανάμιξης.

#### 1.2.2.4.3 Σκληρυμένα δοκίμια

Για την εξασφάλιση δοκιμίων με την μικρότερη δυνατή παρουσία συσσωματωμάτων του ΠρΥλ, εφαρμόστηκε ποιοτική διαλογή (screening) μεταξύ των διαθέσιμων δισκίων. Ειδικότερα, πλέον των μεθόδων βελτίωσης της διασποράς του πρόσθετου, με την κατασκευή πλήθους δοκιμαστικών δοκιμίων και τον οπτικό έλεγχο των δισκίων των θέσεων Θ1 - Θ4, όπου διαπιστώθηκε ότι τα δισκία των ενδιάμεσων θέσεων Θ2, Θ3 ήταν δομικά και χρωματικά πιο ομοιογενή σε σχέση με αυτά των ακραίων θέσεων Θ1, Θ4. Εν τέλει, και κατόπιν διενέργειας διηλεκτρικών χαρακτηρισμών, οι οποίοι περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω, ως κατάλληλα δοκίμια επιλέχθηκαν τα δισκία της θέσης Θ3 του καλουπιού.

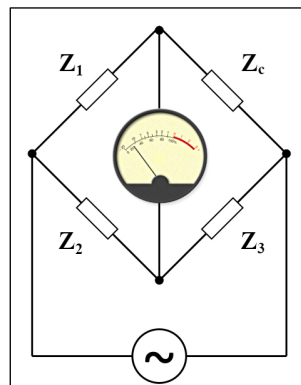
### 1.3 Χαρακτηρισμοί

#### 1.3.1 Όργανο διηλεκτρικής φασματοσκοπίας 20 Hz - 1 MHz Hewlett Packard 4284A

Ο διηλεκτρικός χαρακτηρισμός υλικών σε εύρος συχνοτήτων 20 Hz - 1 GHz πραγματοποιείται τυπικά με όργανα μέτρησης LCR (LCR meters), τα οποία μετρούν τις παραμέτρους  $L$  (αυτεπαγωγή),  $C$  (χωρητικότητα) και  $R$  (ηλεκτρική αντίσταση). Οι δύο βασικές μεθοδολογίες μέτρησης είναι οι εξής: α) αυτομάτως ισορροπούμενη γέφυρα και β) τεχνική RF I-V. Η δυνατότητα λήψης μετρήσεων ποικίλει με βάση τον τρόπο επαφής των ηλεκτροδίων με το υπό εξέταση δείγμα (ΥΕΔ) και συνοψίζονται στις τεχνικές: α) παράλληλων πλακών, β) πλήρους επαφής και γ) περιορισμένης επαφής [15].

Η συσκευή Hewlett Packard 4284A αποτελεί όργανο μέτρησης των παραμέτρων LCR του ισοδύναμου κυκλώματος που περιγράφει τη διηλεκτρική συμπεριφορά ενός υλικού σε εύρος συχνοτήτων 20 Hz - 1 MHz, στάθμης σημάτων 5 mV - 20 V<sub>rms</sub> και 50 μA - 100 mA<sub>rms</sub> (Option 001), ακρίβειας μετρήσεων C - D (Capacitance/Dissipation) που ανέρχεται σε ±0.05% και ±0.0005 αντίστοιχα, και διακριτικής ικανότητας εφαπτομένης απωλειών ±0.000001 [16]. Βασίζεται στη λειτουργία αυτομάτως ισορροπούμενης γέφυρας (Σχήμα 3), όπου οι μετρήσεις των παραμέτρων  $L$ ,  $C$ ,  $R$  του ΥΕΔ ( $Z_c$ ) προκύπτουν από την αντιστάθμιση της σύνθετης αντίστασης  $Z1$  ( $Z2$ ,  $Z3$  γνωστές). Συνδέεται με το βοηθητικό εξάρτημα HP 16451B, αποτελούμενο από δύο ηλεκτρόδια: το

ηλεκτρομαγνητικά προστατευμένο ηλεκτρόδιο A και το ελεύθερο ηλεκτρόδιο (unguarded electrode), ανάμεσα στα οποία τοποθετείται το ΥΕΔ υπό μορφή δισκίου ή λεπτής επιστρώσης (film), ενώ η απόσταση μεταξύ τους ρυθμίζεται μικρομετρικά έως 10 mm με τη βοήθεια δύο ομόκεντρων περιστροφικών λαβών διαφορετικού βήματος. Τα ηλεκτρόδια συνίστανται από παράλληλες κυκλικές μεταλλικές πλάκες εξωτερικής διαμέτρου 5.6 cm και εσωτερικής 3.8 cm, ενώ η διασύνδεση του εξωτερικού περιβλήματος του ηλεκτροδίου A, μέσω των εξωτερικών μεταλλικών πλεγμάτων των ομοαξονικών καλωδιώσεων, με το όργανο εξασφαλίζει ηλεκτρομαγνητική προστασία και καταστολή των παρασιτικών χωρητικότητας στην περίμετρο των ηλεκτροδίων. Ο έλεγχος του οργάνου γίνεται από Η/Υ μέσω της κάρτας HP-IB.



**Σχήμα 3:** Διάταξη αυτομάτως ισορροπούμενης γέφυρας

[σύνθεση: Γ. Παπαλάμπρης, φωτ/φία: [Wikimedia Commons](#), GNU General Public License (v2 or later)]

Η πειραματική διαδικασία αφορούσε σε μετρήσεις δειγμάτων μορφής δισκίου. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι για την περίπτωση τέτοιων δοκιμίων δεν είναι δυνατό να εφάπτονται απολύτως οι οριζόντιες πλευρές τους με τις αντίστοιχες επιφάνειες των ηλεκτροδίων, επιτρέποντας σε κάθε περίπτωση την παρουσία λεπτού στρώματος αέρα, όπως επισημαίνει και ο κατασκευαστής. Κατά συνέπεια, για την αποφυγή σφαλμάτων στη μέτρηση της χωρητικότητας συνίσταται η τεχνική περιορισμένης επαφής (air-gap method). Σύμφωνα με αυτή, για την απόρριψη του σφάλματος που υπεισέρχεται με την παρουσία της χωρητικότητας του αέρα, κάθε μέτρηση απαρτίζεται από δύο σκέλη: α) τη μέτρηση της εν σειρά χωρητικότητας  $C_{s2}$  (χωρητικότητα δοκιμίου + χωρητικότητα αέρα) και β) τη μέτρηση της χωρητικότητας  $C_{s1}$  του αέρα, με μέριμνα η απόσταση των ηλεκτροδίων να ισούται με το πάχος του δοκιμίου διορθωμένο κατά την απόσταση  $t_g$ . Τελικά η διηλεκτρική επιτρεπτότητα  $\epsilon'$  και η εφαπτομένη απωλειών  $D_i$  υπολογίζονται ως εξής:

$$\epsilon' = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{C_{s1}}{C_{s2}}\right) \times \left(\frac{t_g}{t_a}\right)} \quad (1)$$

$$D_i = D_2 + \epsilon_r \times (D_2 - D_1) \quad (2)$$

όπου:

$C_{s1}$ : χωρητικότητα χωρίς δοκίμιο ανάμεσα στα ηλεκτρόδια

$D_1$ : εφαπτομένη απωλειών χωρίς δοκίμιο ανάμεσα στα ηλεκτρόδια

$t_g$ : απόσταση ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο A και στο ελεύθερο ηλεκτρόδιο

$C_{s2}$ : χωρητικότητα με δοκίμιο ανάμεσα στα ηλεκτρόδια

$D_2$ : εφαπτομένη απωλειών με δοκίμιο ανάμεσα στα ηλεκτρόδια

$t_a$ : πάχος δείγματος

### 1.3.2 Αντιμετώπιση σφαλμάτων

Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο βοηθητικό εξάρτημα 16451A που ήταν συνδεδεμένο με τη γέφυρα HP 4284A, ενώ μετρήθηκαν με βάση το μοντέλο  $C_p$ -G και την τεχνική περιορισμένης επαφής (air-gap method). Για τον ίδιο λόγο, επειδή η διάμετρος των δοκιμίων (29 mm) ήταν μικρότερη από την ωφέλιμη διάμετρο των ηλεκτροδίων (38 mm), θα έπρεπε να διορθωθεί η μετρούμενη χωρητικότητα, δια της απόρριψης της χωρητικότητας του αέρα που αναπτύσσεται στην μπλε κυκλική περιοχή του Σχήματος 4, δηλαδή στον χώρο που ορίζεται από την διαφορά της ακτίνας  $r_x = 29/2$  mm του δοκιμίου και της ακτίνας  $r_{ολ} = 38/2$  mm των ηλεκτροδίων.

#### *1.3.2.1 Διόρθωση μετρούμενης χωρητικότητας $C_p$*

Η διόρθωση της σχετικής διηλεκτρικής επιτρεπτότητας  $\epsilon'$  υλοποιήθηκε με τους υπολογισμούς [17]:

- της επιφάνειας  $s_A$  που αφορά στη διαφορά της ωφέλιμης επιφάνειας των ηλεκτροδίων  $s_{ολ}$  και της επιφάνειας των δοκιμίων  $s_x$

$$s_A = s_{ολ} - s_x \quad (3)$$

- της χωρητικότητας  $C_x$  του δοκιμίου, πάχους  $d$

$$C_x = \epsilon' \epsilon_0 \frac{s_x}{d} \quad (4)$$

- της χωρητικότητας της περιοχής  $s_A$  ίδιου πάχους  $d$  με το δοκίμιο (η διηλεκτρική επιτρεπτότητα για τον αέρα είναι  $\epsilon' \approx 1$ )

$$C_A = \epsilon_0 \frac{s_A}{d} \quad (5)$$

- της συνολικής μετρούμενης χωρητικότητας  $C_p$

$$C_p = C_x + C_A = \epsilon_0 \frac{(s_A + \epsilon' s_x)}{d} \quad (6)$$

- της χωρητικότητας κενού για την επιφάνεια  $s_A$

$$C_{p0} = \epsilon_0 \frac{s_{ολ}}{d} \quad (7)$$

Δεδομένου ότι για τη μετρούμενη διηλεκτρική επιτρεπτότητα  $\epsilon'_m$  ισχύει:

$$\epsilon'_m = \frac{C_p}{C_{p0}} = \frac{(s_A + \epsilon' s_x)}{s_A + s_x} \quad (8)$$

η διηλεκτρική επιτρεπτότητα τελικά προκύπτει από την επίλυση της Εξίσωσης 8 ως προς  $\epsilon'$ :

$$\epsilon' = \epsilon'_m + (\epsilon'_m - 1) \frac{s_A}{s_x} \quad (9)$$

### 1.3.2.2 Διόρθωση μετρούμενης αγωγιμότητας $G$

Κατά τον ίδιο τρόπο, απαιτήθηκε και η διόρθωση των μετρήσεων της αγωγιμότητας  $G$ . Επειδή εξ' ορισμού η αγωγιμότητα είναι ανάλογη της επιφάνειας  $S$  (όπου  $\sigma$  η ειδική αγωγιμότητα του υλικού), όπως φαίνεται στον τύπο:

$$G = \sigma \times \frac{S}{d} \quad (10)$$

προκύπτει ότι η διορθωμένη αγωγιμότητα  $G_{eq}$  θα ισούται με την αναλογία των αντίστοιχων εμβαδών:

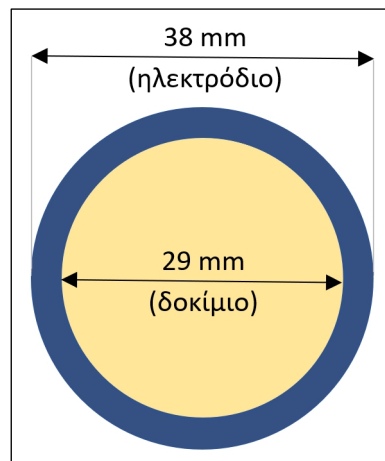
$$G_{eq} = G \times \frac{S_{ολ}}{S_x} \quad (11)$$

Εν συνεχεία το μιγαδικό μέρος της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας  $\varepsilon''$  υπολογίζεται:

$$\varepsilon'' = \frac{G_{eq}}{(\omega \times C_{P0})} \quad (12)$$

καθώς και η εφαπτομένη απωλειών:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (13)$$



**Σχήμα 4.** Κάτοψη δοκιμίου σε σχέση με την ωφέλιμη επιφάνεια ηλεκτροδίων εξαρτήματος HP 16451B [σύνθεση: Γ. Παπαλάμπρης]

### 1.3.3 Μετρήσεις

Η κατασκευή των δοκιμών εποξειδικής ρητίνης με πρόσθετο  $Al_2O_3$  σε μικροκλίμακα αποσκοπούσε στη μελέτη της διηλεκτρικής συμπεριφοράς του σύνθετου υλικού αναφορικά πρωτίστως με την διασπορά του ΠρΥλ κατά την κατασκευή και ακολούθως την μορφολογία και το ποσοστό ενίσχυσης. Επίσης θα πρέπει να σημειωθεί, ότι από το σύνολο των κατασκευασθέντων δοκιμών κρίθηκαν εξ αρχής ακατάλληλες προς μέτρηση όλες οι υποομάδες δοκιμών που αντιστοιχούσαν στην ανώτατη θέση του καλουπιού Θ0, λόγω ελαφράς καμπυλότητας που είχαν αναπτύξει στην άνω οριζόντια πλευρά τους μετά τη σκλήρυνση. Η καμπυλότητα αυτή κρίθηκε ανεπιθύμητη, επειδή εκτός της υψηλής ποσότητας αέρα ανάμεσα στο ΥΕΔ και στο ηλεκτρόδιο που θα αλλοίωνε τις μετρήσεις, θα εισαγόταν και σημαντική δομική διαφοροποίηση, καθότι τα δοκίμια Δ0 θα είχαν υποστεί επεξεργασία (κοπή με τον τόρνο) μόνο στην μία πλευρά τους σε αντίθεση με τα Δ1 - Δ3, τα οποία θα είχαν υποστεί επεξεργασία και στις δύο πλευρές τους. Το ίδιο βέβαια ισχύει και για τα δοκίμια Δ4 (η μια πλευρά τους

εφαπτόταν με το αφαιρούμενο καπάκι του καλουπιού και δεν έτυχε επεξεργασίας), ωστόσο λόγω της παραλληλότητας των δύο πλευρών τους, δεν απορρίφθηκαν εξαρχής.

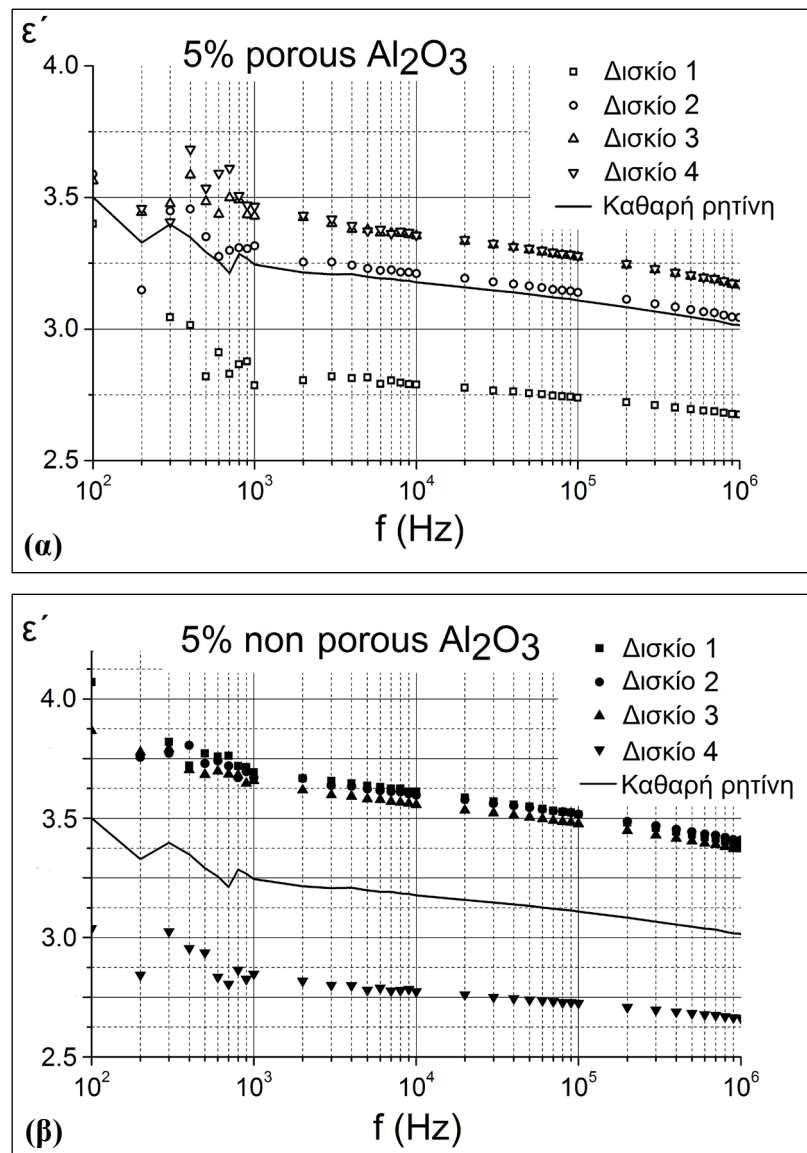
#### *1.3.3.1 Επίδραση θέσης Θ1 - Θ4 στο καλούπι στις διηλεκτρικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού*

Η διαφοροποίηση της διασποράς του πρόσθετου αξιολογήθηκε με την σύγκριση της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας ομάδων δοκιμών Α5 γ- και δ- αλούμινας, λόγω της αναμενόμενης δυσκολίας διασποράς του πιο υψηλού ποσοστού ενίσχυσης (5 wt%) και για τις ομάδες δοκιμών των θέσεων Θ1 - Θ4 (Σχήμα 5α και 5β αντίστοιχα).

Από την παρατήρηση του Σχήματος 5α (μη πορώδης αλούμινα), διαπιστώνεται ότι η  $\epsilon'$  των δισκίων των θέσεων Θ1, Θ2 και Θ3 σε σχέση με την  $\epsilon'$  της καθαρής ρητίνης (επιτρεπτότητα μεταξύ 3.5 και 3, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5) εμφανίζεται αυξημένη, γεγονός που με βάση την Θεωρία Αποτελεσματικών Μέσων / ΘΑΜ (Effective Medium Theory / EMT) οφείλεται στην συνεισφορά της επιτρεπτότητας της αλούμινας (περίπου 9 για την καθαρή αλούμινα [18]), η οποία είναι μεγαλύτερη από αυτή της ρητίνης. Όμως, για τα δισκία της Θ4 η επιτρεπτότητα μειώνεται, ενώ με βάση την βιβλιογραφία ο σχηματισμός αραιών συσσωματωμάτων - η πιθανότητα εμφάνισης των οποίων είναι ιδιαίτερα αυξημένη για τα δισκία της κατώτατης θέσης - θα αναμενόταν να προκαλεί την αύξησή της [19, 20]. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί σε σημαντική αύξηση της αγωγιμότητας με τον σχηματισμό μεγάλων περιοχών συσσωματωμάτων στην κατώτατη θέση του καλουπιού και επομένως να συσχετιστεί με την καθίζηση του πρόσθετου. Επίσης, όπως προαναφέρθηκε, στα δοκίμια Δ4 υπεισέρχεται δομική διαφορά σε σχέση με τα δοκίμια Δ1 - Δ3, λόγω της απουσίας επεξεργασίας της μιας εκ των δύο πλευρών τους. Κατά συνέπεια, τα δισκία της θέσης Θ4 κρίνονται ακατάλληλα για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων σχετικά με τη διηλεκτρική συμπεριφορά του ΣΥλ.

Στο Σχήμα 5β (πορώδης αλούμινα) παρατηρείται μια διαφορετική εικόνα: η  $\epsilon'$  σε σχέση με την καθαρή ρητίνη εμφανίζει μικρή αύξηση για τα δισκία των Θ3 και Θ4, η οποία είναι μικρότερη από την αντίστοιχη αύξηση που παρατηρείται στα δισκία των ίδιων θέσεων της γ-αλούμινας, λόγω του αέρα στο εσωτερικό των κόκκων. Επίσης, η  $\epsilon'$  παρουσιάζει οριακή αύξηση για τα δισκία της Θ2, γεγονός που μπορεί να ερμηνευτεί με την μείωση της παρουσίας κόκκων  $Al_2O_3$  ανά μονάδα όγκου λόγω καθίζησης, ενώ αντίθετως παρουσιάζει σημαντική μείωση για τα δισκία της Θ1, λόγω της παραμονής σε αυτά των σωματιδίων μεγαλύτερου πορώδους. Παρότι μια τέτοια μείωση της  $\epsilon'$  για μικρότερα μάλιστα ποσοστά ΠρΥλ είναι επιθυμητή, η επιπρόσθετη παθητική διαλογή αναφορικά με το υψηλό πορώδες που λαμβάνει χώρα, αλλοιώνει την ομοιογένεια της διασποράς με αποτέλεσμα τα δισκία της θέσης αυτής να μην μπορούν να αξιοποιηθούν για την συγκριτική αξιολόγηση της διηλεκτρικής συμπεριφοράς. Από την παρατήρηση των δισκίων της Θ2 για τα ΣΥλ με δ-αλούμινα (Σχήμα 5β) προκύπτει ότι τα επίπεδα διηλεκτρικής επιτρεπτότητας δεν διαφοροποιούνται ουσιαστικά από αυτά της καθαρής ρητίνης, γεγονός που μπορεί να σχετίζεται με πολύ χαμηλά ποσοστά πρόσθετου, επίσης μια ανεπιθύμητη απόρροια της καθίζησης.

Με βάση τον συνδυασμό των παραπάνω ευρημάτων για τα δισκία  $\gamma$ - και  $\delta$ -αλούμινας του 2<sup>ου</sup> σταδίου κατασκευής, τα δισκία Δ3 της Θ3 επιλέγονται ως τα καταλληλότερα για τη διενέργεια των διηλεκτρικών χαρακτηρισμών των κατασκευασθέντων ΣΥΛ.



**Σχήμα 5.** Σύγκριση διηλεκτρικής επιτρεπτότητας δισκίων πρόσθετου  $\text{Al}_2\text{O}_3$  διαφορετικών θέσεων στο καλούπι με ποσοστό 5 wt%: **(α)** μη πορώδους  $\gamma$ -αλούμινας **(β)** πορώδους  $\delta$ -αλούμινας

### 1.3.3.2 Επίδραση μορφολογίας $\text{Al}_2\text{O}_3$ και ποσοστού ενίσχυσης στις διηλεκτρικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού

Η επίδραση της ειδικής μορφολογίας της μη πορώδους  $\gamma$ -αλούμινας και της πορώδους  $\delta$ -αλούμινας στην διηλεκτρική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού με βάση την εποξειδική ρητίνη σε εύρος συχνοτήτων 100 Hz - 1 MHz μελετήθηκε για τα δοκίμια A1 και A5 (ποσοστό πρόσθετου 1 και 5 wt% αντίστοιχα).

Στα Σχήματα 6α,γ αποτυπώνεται η αύξηση της  $\tan\delta$  με την συχνότητα ανεξαρτήτως ποσοστού πρόσθετου σε όλα τα δοκίμια και για τις δύο μορφές αλούμινας συμπεριλαμβανομένης και της καθαρής

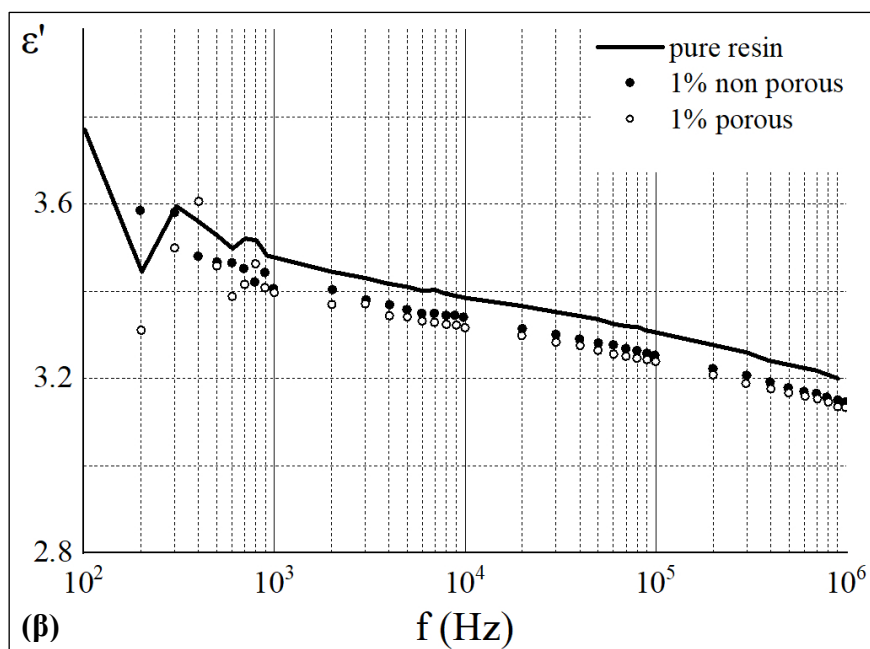
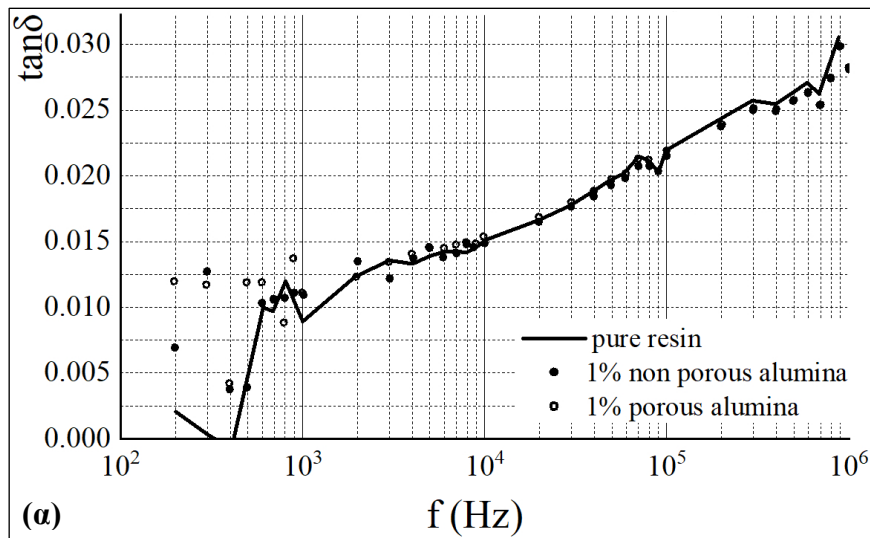
ρητίνης, γεγονός που για το συγκεκριμένο εύρος συχνοτήτων αποτελεί χαρακτηριστικό που επικρατεί εξαιτίας της ρητίνης. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί εκτενώς στην βιβλιογραφία [21-24] και συνδέεται με την αυξανόμενη αδυναμία των διπόλων να ακολουθήσουν τις μεταβολές του εξωτερικού πεδίου, καθώς και με την επίδραση του πεδίου στην κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων.

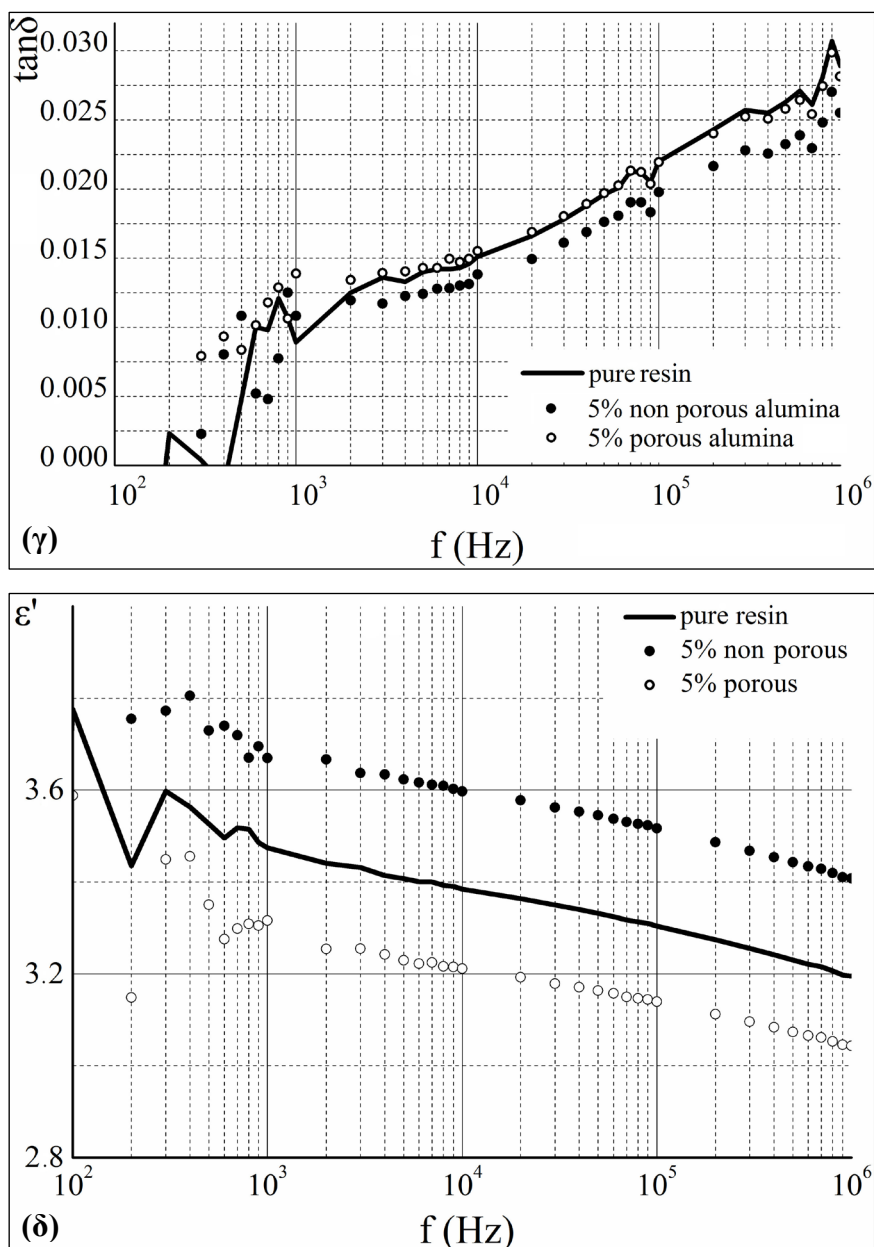
Στα ίδια σχήματα παρατηρείται η απουσία ουσιαστικής επίδρασης και των δύο τύπων αλούμινας στην εφαπτομένη απωλειών εν συγκρίσει με την καθαρή ρητίνη, ιδιότητα που σχετίζεται με την αγωγιμότητα και κατ' επέκτασιν με τον αριθμό των φορέων φορτίου στο υλικό [21]. Το γεγονός αυτό είναι χαρακτηριστικό, τόσο για τα  $\delta$ -A1, όσο και για τα  $\delta$ -A5 δοκίμια και ενδεικτικό ικανοποιητικής διασποράς του ΠρΥλ στην πολυμερική μήτρα, ενώ ως φαινόμενο αποτελεί ένδειξη σταθερότερης συμβατότητας της πορώδους αλούμινας με το υλικό της μήτρας. Το ίδιο ισχύει και για τα δοκίμια  $\gamma$ -A1, όμως πάραυτα, διαφαίνεται ότι η  $\tan\delta$  για τα δοκίμια  $\gamma$ -A5 εμφανίζει μικρή μείωση για το μεγαλύτερο μέρος του μετρούμενου φάσματος συχνοτήτων σε σχέση με την καθαρή ρητίνη (Σχήμα 6γ). Αυτό μπορεί να οφείλεται στον αποτελεσματικότερο περιορισμό της κινητικότητας των φορτίων, λόγω του μεγαλύτερου ποσοστού  $Al_2O_3$  εν συγκρίσει με το χαμηλότερο ποσοστό  $\gamma$ -A1, αλλά και τα δοκίμια  $\delta$ -A1,  $\delta$ -A5, και επομένως στην περαιτέρω μείωση της αγωγιμότητας [21]. Η απότομη μείωση που παρατηρείται κοντά στην συχνότητα  $10^5$  Hz σε όλα τα δοκίμια (A0, A1, A5) θα μπορούσε να συσχετιστεί με φαινόμενα διηλεκτρικής χαλάρωσης. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί, ότι επειδή η θερμοκρασία δεν μεταβάλλεται, δεν υπεισέρχεται ως παράγοντας επιρροής των μηχανισμών χαλάρωσης.

Όσον αφορά στην διηλεκτρική επιτρεπτότητα (Σχήματα 6β,δ), διαπιστώνεται ότι σε αντίθεση με την  $\tan\delta$ , αυτή μειώνεται με την αύξηση της συχνότητας για όλα τα δοκίμια [25] και για τις δύο μορφές αλούμινας, συμπεριφορά που επίσης επικρατεί εξαιτίας της ρητίνης. Η μείωση αυτή, όπως αποτυπώνεται και στη βιβλιογραφία [26-28], λαμβάνει χώρα επειδή σε χαμηλότερες συχνότητες, υπάρχει περισσότερος χρόνος για το υλικό να ανταποκριθεί στο εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, οδηγώντας σε υψηλότερη διηλεκτρική επιτρεπτότητα, ενώ καθώς η συχνότητα αυξάνεται, μειώνεται ο χρόνος παρουσίας των φαινομένων χαλάρωσης, με αποτέλεσμα την μείωση της  $\epsilon'$ . Επίσης, το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας ( $\epsilon''$ ) σχετίζεται με την απώλεια ενέργειας στο υλικό, η οποία μπορεί να προκληθεί από μηχανισμούς όπως η μοριακή κίνηση, ο επαναπροσανατολισμός διπόλων και η αγωγιμότητα. Σε υψηλότερες συχνότητες, αυτοί οι μηχανισμοί απώλειας ενέργειας μπορεί να γίνουν πιο κυρίαρχοι, προκαλώντας αύξηση του  $\epsilon''$ . Αυτή η αυξημένη απώλεια ενέργειας μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας ( $\epsilon'$ ). Σχετικά με την επιτρεπτότητα των δοκιμίων A1 παρατηρείται μείωσή της σε σχέση με την  $\epsilon'$  της καθαρής ρητίνης και για τις δύο μορφές αλούμινας λόγω της συμβολής φαινομένων χαλάρωσης κυρίως σχετικά με ιοντικές πολώσεις και πολώσεις διεπιφανειών, με την πορώδη να εμφανίζει ελαφρώς μικρότερες τιμές, το πιθανότερο λόγω της παρουσίας αέρα στους πόρους της (Σχήμα 6β). Όμως στα δοκίμια A5 (Σχήμα 6δ), η συμπεριφορά της επιτρεπτότητας παρουσιάζει μια ενδιαφέρουσα διαφοροποίηση ανάμεσα στους δύο τύπους αλούμινας: η  $\epsilon'$  της μη πορώδους αλούμινας



αυξάνεται σε σχέση με την καθαρή ρητίνη, επειδή σύμφωνα με την ΘΑΜ προστίθεται υλικό ( $Al_2O_3$ ) μεγαλύτερης επιτρεπτότητας, ενώ θα πρέπει να συνεκτιμηθεί και η συμβολή της έκθεσης σε υπερήχους κατά το τελικό στάδιο ανάμιξης (κάτι που δεν εφαρμόστηκε για τα δοκίμια  $\delta$ -A5). Αντιθέτως, η  $\epsilon'$  της πορώδους αλούμινας μειώνεται, λόγω μείωσης της επιτρεπτότητας που προκαλεί η παρουσία αέρα στους πόρους εντός των κόκκων της κονιάς [29] βάσει της ΘΑΜ, κάτι που εντείνεται λόγω του υψηλού ποσοστού αλούμινας. Περαιτέρω, η μείωση της  $\epsilon'$  των δοκιμίων  $\delta$ -A5, είναι μεγαλύτερη από την μείωση της  $\epsilon'$  των δοκιμίων  $\delta$ -A1 (Σχήμα 6β), γεγονός το οποίο σχετίζεται με την ιδιαιτερότητα της μορφολογίας της, και επίσης εντείνεται λόγω του μεγαλύτερου ποσοστού ενίσχυσης.





**Σχήμα 6(α-δ).** Διηλεκτρικές ιδιότητες δοκιμών με ποσοστά 1, 5 wt% πορώδους και μη πορώδους  $Al_2O_3$ : (α,γ)  $\tan \delta$ , (β,δ)  $\epsilon'$

#### 1.3.4 Συμπεράσματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών μελετήθηκαν για την εξαγωγή συμπερασμάτων αναφορικά με: α) την διασπορά του πρόσθετου  $Al_2O_3$  εντός του σώματος της ρητίνης, β) την επίδραση της μορφολογίας κόκκων δύο διαφορετικών τύπων  $\gamma$ - και  $\delta$ -αλούμινας και γ) την επίδραση των ποσοστών των ΠρΥλ (1 και 5 wt%).

Η παρατήρηση της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας των  $\gamma$ -A5 και  $\delta$ -A5 δισκίων επέτρεψε την διαλογή των καταλληλότερων εξ' αυτών ως διηλεκτρικά υλικά (δισκία θέσης Θ3), την εξαγωγή συμπερασμάτων αναφορικά με τον σχηματισμό ανεπιθύμητων συσσωματωμάτων, αλλά και την διαπίστωση της ελκυστικότερης συμπεριφοράς των χαμηλότερων ποσοστών ενίσχυσης με  $\delta$ -αλούμινα.

Η μεθοδολογία διασποράς τροποποιήθηκε μόνο στο στάδιο έκθεσης του μίγματος σε υπερήχους κατόπιν της προσθήκης του συστατικού Β της ρητίνης στο μίγμα συστατικού Α και μόνο για την δ-αλούμινα σε ποσοστό ενίσχυσης 5 wt%, λόγω καθίζησης του ΠρΥλ και κατά συνέπεια η έκθεση σε υπερήχους υποκαταστάθηκε με ισόχρονη μηχανική ανάδευση. Ενδιαφέρον έχει το γεγονός, ότι με τον τρόπο αυτό επιτεύχθηκε χαμηλότερη διηλεκτρική επιτρεπτότητα και μάλιστα σε σχέση με όλα τα δοκίμια Α1 και Α5 και των δύο τύπων αλούμινας (Σχήματα 6β,δ).

Η μορφολογία του ΠρΥλ έπαιξε σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση των κατασκευασθέντων υλικών ως διηλεκτρικά. Ειδικότερα, στα ΣΥλ με δ-αλούμινα η  $\tan\delta$  δεν επηρεάστηκε σε κανένα ποσοστό ενίσχυσης (Σχήμα 6α,γ), ενώ η  $\epsilon'$  μειώθηκε σε όλα τα ποσοστά ενίσχυσης, πολύ δε περισσότερο στα δοκίμια δ-Α5 (Σχήμα 6δ).

Επειδή λοιπόν: α) με βάση τις κατασκευαστικές ιδιαιτερότητες διαφαίνεται ικανοποιητικότερη συμβατότητα της δ- έναντι της γ-αλούμινας με την ρητίνη και β) σε σχέση με την καθαρή ρητίνη η προσθήκη δ-αλούμινας σε ποσοστό 5 wt% δεν επηρέασε την  $\tan\delta$ , ενώ μάλιστα επέφερε την μεγαλύτερη μείωση της  $\epsilon'$  σε σύμπλευση με τους στόχους της παρούσας εργασίας (για ανάπτυξη υλικών με την χαμηλότερα δυνατά επίπεδα  $\tan\delta$  και  $\epsilon'$  σε σχέση με την καθαρή ρητίνη), προκρίνεται η σύνθεση δ-Α5.

### 1.3.5 Συμπεράσματα μελέτης

Με βάση τα ευρήματα της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας διαφαίνεται ότι τα ΣΥλ με πορώδη αλούμινα υπό τις προαναφερθείσες κατασκευαστικές ιδιαιτερότητες αποτελούν ελκυστικότερη επιλογή εν συγκρίσει με αυτά που φέρουν την μη πορώδη γ-αλούμινα, δεδομένου ότι και στα δύο ποσοστά δ-αλούμινας η εφαπτομένη απωλειών δεν επηρεάζεται ουσιαστικά σε σχέση με την καθαρή ρητίνη, ενώ μόνο τα δοκίμια γ-Α5 εμφανίζουν μια επιπλέον ελαφρά μείωση, κάτι που σχετίζεται με τον αποτελεσματικότερο περιορισμό της κινητικότητας των φορτίων οφειλόμενο στο μεγαλύτερο ποσοστό  $Al_2O_3$  εν συγκρίσει με το χαμηλότερο ποσοστό γ-Α1. Επιπλέον διαφαίνεται ότι η συμβατότητα της δ-αλούμινας με την εποξειδική μήτρα είναι σταθερότερη, τόσο για τα δ-Α1, όσο και για τα δ-Α5 δοκίμια, λόγω της μη μεταβολής της εφαπτομένης απωλειών σε σχέση με την καθαρή ρητίνη.

Παράλληλα, η διηλεκτρική επιτρεπτότητα των δ-Α5 δοκιμίων υφίσταται αξιοσημείωτη μείωση σε σχέση με την καθαρή ρητίνη, αλλά και όλα τα υπό μελέτη ΣΥλ. Κατά συνέπεια, και επειδή στο σκοπό της παρούσας εργασίας εντάσσονται υλικά με τα χαμηλότερα δυνατά επίπεδα διηλεκτρικών ιδιοτήτων στο πεδίο των ραδιοσυχνοτήτων, συμπεραίνεται ότι το ποσοστό ενίσχυσης 5 wt% πορώδους δ-αλούμινας είναι το καταλληλότερο για την σύνθεση ενός υλικού προς την κατεύθυνση αυτή, ενώ παράλληλα θα διαθέτει αυξημένη θερμική αντοχή.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### Σύνθετα Υλικά Εποξειδικής Ρητίνης Ενισχυμένης με ZnO

#### 2.1 Γενικά για τα σύνθετα υλικά εποξειδικών ρητινών με ZnO

Σύνθετα υλικά που βασίζονται σε εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ευρέως στην αεροπορική βιομηχανία, στην αυτοκινητοβιομηχανία και στη βιομηχανία των κατασκευών (construction) [30]. Όταν αυτά προορίζονται για χρήση σε εξωτερικούς χώρους, τότε αναπόφευκτα γεννάται η ανάγκη επίτευξης ικανοποιητικού χρόνου ζωής έναντι της εκφυλιστικής επίδρασης της UV ακτινοβολίας, κάτι που έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας. Ως αποτέλεσμα έχει αναπτυχθεί πληθώρα υλικών για την σταθεροποίηση των πολυμερών έναντι της UV ακτινοβολίας, όπως οργανικοί UV απορροφητές (βενζιμιδαζόλια, βενζοϊκά, βενζοφαινόνες, βενζοτριαζόλια, παράγωγα καμφοράς, κυανοακρυλικά, εποξειδωμένα έλαια, μηλονικά, σαλικυλικά κλπ), αιθάλη, ανόργανα UV φίλτρα, ίνες, HALS (μονομερή, ολιγομερή, πολυμερή), δευτερεύοντες σταθεροποιητές (φαινολικά αντιοξειδωτικά, φωσφορώδη και φωσφονώδη, αμίνες, αποσβέστες, οπτικά υαλιστικά μέσα), συνεργιστικές μίξεις [31].

Τα ανόργανα UV φίλτρα, όπως το ZnO, αποτελούν ελκυστικούς UV σταθεροποιητές, λόγω - μεταξύ άλλων πλεονεκτημάτων - του χαμηλού κόστους και της μη τοξικότητάς τους, όπως έχει αναλυτικά αναπτυχθεί στο Θεωρητικό Μέρος. Λαμβάνοντας υπόψη την ανάγκη έκθεσης στο εξωτερικό περιβάλλον των απαραίτητων τηλεπικοινωνιακών συστημάτων για την υποστήριξη των αεροναυτικών υπηρεσιών, όπως σταθμοί πομποδεκτών VHF-UHF, ραδιοβοηθήματα (VOR, DME, ILS), φορητοί πομποδέκτες VHF-UHF, κρίθηκε σκόπιμη η μεταστροφή της παρούσας εργασίας προς την εξειδικευμένη ανάπτυξη ΣΥλ βασισμένων σε εποξειδική ρητίνη ενισχυμένης με ZnO για τον μερικό (πχ κεραιοσυστήματα) ή τον ολικό εγκιβωτισμό (potting) τηλεπικοινωνιακών διατάξεων.

#### 2.2 Κατασκευή σύνθετων υλικών

##### 2.2.1 Πρώτες ύλες

###### 2.2.1.1 Εποξειδική ρητίνη

Όπως και στην κατασκευή των ΣΥλ με πρόσθετο  $Al_2O_3$ , τη βάση των σύνθετων με πρόσθετο ZnO αποτέλεσε η εποξειδική ρητίνη Eroxol 2874, τα χαρακτηριστικά της οποίας έχουν παρατεθεί στο σχετικό πεδίο του προηγούμενου κεφαλαίου.

### 2.2.1.2 Εργαστηριακά παραχθείσα κονία ZnO

#### 2.2.1.2.1 Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή κονιάς ZnO

##### 2.2.1.2.1i Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας Ohaus Galaxy G110

Ο αναλυτικός ζυγός Ohaus Galaxy G110 χρησιμοποιήθηκε για τη ζύγιση της κονιάς ZnO, ενώ τα χαρακτηριστικά του περιγράφονται στο σχετικό πεδίο του προηγούμενου κεφαλαίου.

##### 2.2.1.2.1ii Αυτόκλειστο δοχείο (autoclave)

Ένα αυτόκλειστο δοχείο είναι κατασκευασμένο, έτσι ώστε στο εσωτερικό του να καθίσταται δυνατή η ανάπτυξη περιβάλλοντος υψηλής πίεσης ως αποτέλεσμα της ελεγχόμενης αύξησης θερμοκρασίας. Οι διατάξεις αυτόκλειστων δοχείων βρίσκουν συχνή εφαρμογή στην αποστείρωση ιατρικών εργαλείων, όπου το νερό στο ερμητικά κλειστό εσωτερικό τους, με την αύξηση της θερμοκρασίας και κατά συνέπεια της πίεσης, μετατρέπεται σε ατμό. Η υγρασία στον αναπτυσσόμενο ατμό ακολούθως διεισδύει στους πόρους του υλικού και μεταφέρει θερμότητα καταστρέφοντας μικροοργανισμούς και πετυχαίνοντας έτσι αποστείρωση (πχ ενός ιατρικού εργαλείου). Επίσης ένα αυτόκλειστο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την υδροθερμική σύνθεση κρυστάλλων [32], όπως στην παρούσα εργασία, όπου αξιοποιήθηκε για την παραγωγή (νανο)ράβδων ZnO. Εντός του θαλάμου υψηλής πίεσης εφαρμόζει δοχείο από τεφλόν συνολικής χωρητικότητας περίπου 600 ml, ενώ ο ελεγκτής θερμοκρασίας συνιστά αυτοματισμό που με τη βοήθεια θερμοζεύγους (τοποθετείται σε ειδική υποδοχή στο μεταλλικό σώμα του αυτόκλειστου) διατηρεί την θερμοκρασία του θαλάμου στα επιθυμητά επίπεδα. Η ένδειξη του μανομέτρου αποτελεί κρίσιμο στοιχείο για την πειραματική διαδικασία, καθότι πληροφορεί τον χρήστη για την πίεση στο εσωτερικό του δοχείου και κατά συνέπεια για τον ορθό χειρισμό του ελεγκτή θερμοκρασίας. Συνδεδεμένη στη διάταξη είναι και υδραυλική όδευση που καταλήγει σε βαλβίδα εκτόνωσης για την προστασία του προσωπικού και του παρακείμενου εξοπλισμού.

##### 2.2.1.2.1iii Φυγόκεντρος Hettich Rotofix 32A

Οι συσκευές φυγόκεντρησης χρησιμοποιούνται ευρέως για τον διαχωρισμό των συστατικών που εμπεριέχονται σε ένα υγρό, είτε αυτά είναι στερεά, είτε υγρά διαφορετικών πυκνοτήτων [33]. Δύνανται να αναπτύσσουν πολύ μεγάλες ταχύτητες περιστροφής οδηγώντας τις ουσίες που περιέχονται σε ένα υγρό με τη μεγαλύτερη πυκνότητα στον πυθμένα του δοκιμαστικού σωλήνα. Τα κινούμενα μέρη ενός φυγόκεντρου είναι προστατευμένα, ενώ η λειτουργία τους - λόγω της υψηλής κινητικής ενέργειας που αναπτύσσεται - θα πρέπει να υπόκειται σε προσεκτικό σχεδιασμό για την ασφάλεια του προσωπικού, αλλά και των παρακείμενων συσκευών. Η συσκευή φυγόκεντρησης Hettich Rotofix 32A, μέγιστης χωρητικότητας 4 θέσεων / 100 ml ή 32 θέσεων / 15 ml, μέγιστης ταχύτητας περιστροφής 6000 rpm και μέγιστης σχετικής κεντρομόλου δύναμης 4226 [34], χρησιμοποιήθηκε για τον διαχωρισμό του αιωρήματος ZnO από το αρχικό διάλυμα. Η φυγόκεντρος δύναμη που ασκείται σταθερά στο διάλυμα

οδηγεί στην μετατόπιση των στερεών αιωρημάτων στον πάτο του δοκιμαστικού σωλήνα υπό τη μορφή ιζήματος. Λόγω της υψηλής ταχύτητας περιστροφής, απαιτείται το διάλυμα να τοποθετείται σε ειδικούς υάλινους ή πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες υψηλής αντοχής οι οποίοι τοποθετούνται απαραίτητα συμμετρικά σε μια εκ των 4 ή 32 διαθέσιμων θέσεων για την εξισορρόπηση των φορτίων (load balancing) με σκοπό την αποτροπή καταστροφικών συνεπειών από την καταπόνηση του οργάνου.

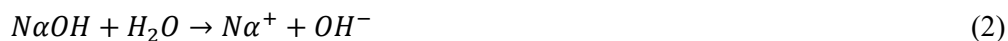
#### 2.2.1.2.2 Διαδικασία παρασκευής κονιάς ZnO

Για την εργαστηριακή παρασκευή των (νανο)ράβδων ZnO δομής εξαγωνικού βουρτσιτίτη (wurtzite) επιλέχθηκε η υδροθερμική μέθοδος, επειδή:

- Μπορεί να παραχθεί κονία υψηλής καθαρότητας χωρίς την παρουσία προσμίξεων
- Μπορεί να εφαρμοστεί τόσο σε εργαστηριακή, όσο και σε βιομηχανική κλίμακα
- Είναι φιλική προς το περιβάλλον (ως διαλύτης χρησιμοποιείται το νερό χωρίς να απαιτείται η αξιοποίηση επιβλαβών χημικών)
- Επιτυγχάνεται υψηλή ομοιογένεια στη δομική μορφολογία του υλικού
- Προσφέρει ακριβή έλεγχο στην κρυσταλλική δομή της παραγόμενης κονιάς
- Δυνατότητα υψηλής ενεργειακής απόδοσης σε βιομηχανική κλίμακα

Ο μηχανισμός υδροθερμικής ανάπτυξης του κρυστάλλου ZnO, υλοποιήθηκε από τα εξής στάδια [35]:

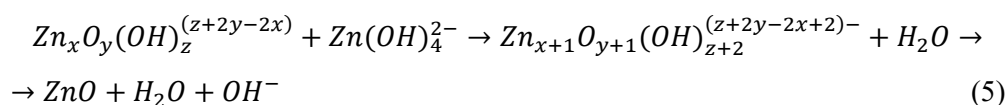
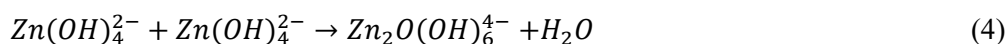
α) Δημιουργία ιόντων στο διάλυμα:



β) Σχηματισμός της μονάδας ανάπτυξης:



γ) Σχηματισμός των πυρήνων μέσω της αντίδρασης οξυλίωσης (oxolation):



Πιο ειδικά, κατασκευάστηκε διάλυμα 15 ml γλωριούχου ψευδαργύρου (ZnCl<sub>2</sub>) και υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) σε μοριακή αναλογία 1:16 το οποίο ακολούθως εκτέθηκε σε υπέρηχους για 45 min. Παράλληλα, 0.03 gr πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) διαλύθηκαν σε 105 ml H<sub>2</sub>O. Τα δύο διαλύματα ενώθηκαν και υπέστησαν μαγνητική ανάδευση για 10 min. Το νέο διάλυμα τοποθετήθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο και σταδιακά υπέστη ελεγχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας με βήμα 20 °C μέχρι τη θερμοκρασία των 200 °C και μέγιστη εσωτερική πίεση 600 kPa, συνθήκες υπό τις οποίες το διάλυμα παρέμεινε για διάστημα 5 ωρών. Μετά, και αφού διακόπηκε η τροφοδοσία του ελεγκτή, το αυτόκλειστο επανήλθε σταδιακά στις περιβαλλοντικές συνθήκες θερμοκρασίας/πίεσης, το διάλυμα αφαιρέθηκε από το εσωτερικό του και τοποθετήθηκε σε φυγόκεντρο με ταχύτητα περιστροφής 4000 σαλ για διάστημα

40 min. Το ίζημα που προέκυψε, τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 100 °C για διάστημα 24 ωρών και έτσι συλλέχθηκαν 0.87 gr κονίας ZnO.

Το πείραμα επαναλήφθηκε για την παρασκευή της συνολικής απαιτούμενης ποσότητας των 1.56 gr που απαιτούνταν για την κατασκευή των (νανο)σύνθετων δοκιμίων.

## 2.2.2 Κατασκευή 4 ομάδων δοκιμίων

### *2.2.2.1 Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των δοκιμίων*

#### 2.2.2.1.1 Ηλεκτρικός αναδευτήρας Janke & Kunkel RE 16

Ο εργαστηριακός ηλεκτρικός αναδευτήρας υψηλής ταχύτητας Janke & Kunkel RE 16 έχει τη δυνατότητα περιστροφής σε ταχύτητες από 100 έως 2000 rpm με σταθερή ροπή για παρατεταμένα χρονικά διαστήματα. Φέρει ρυθμιζόμενο τσοκ (drill chuck) με κλειδί για την τοποθέτηση εμβόλων πάχους 0.5 - 8 mm. Χρησιμοποιήθηκε για τη μηχανική διασπορά του πρόσθετου ZnO στο συστατικό A της ρητίνης Eroxol 2874.

#### 2.2.2.1.2 Λουτρό υπερήχων Bek Nilas U25H

Το λουτρό υπερήχων Bek Nilas U25H χρησιμοποιήθηκε συμπληρωματικά με την μηχανική ανάδευση για τη βελτίωση της διασποράς του πρόσθετου ZnO στο συστατικό A της ρητίνης, αλλά και για την διάσπαση τυχόν εναπομεινάντων συσσωματωμάτων. Περισσότερες λεπτομέρειες για τη συσκευή παρατίθενται στο σχετικό πεδίο του προηγούμενου κεφαλαίου.

#### 2.2.2.1.3 Κυκλοφορητής Julabo F30-VC/3

Ο κυκλοφορητής Julabo F30 αποτελεί συσκευή κυκλοφορίας νερού μέσω κατάλληλων σωληνώσεων σε ελεγχόμενη θερμοκρασία από -30 °C έως +200 °C με ακρίβεια  $\pm 0.1$  °C [36] που καθορίζεται από τον ψηφιακό ελεγκτή Julabo VC. Εντός της συσκευής Julabo F30 φιλοξενείται δεξαμενή χωρητικότητας 5.5 - 8 lt από την οποία τροφοδοτείται το κλειστό κύκλωμα κυκλοφορίας νερού. Το κύκλωμα αυτό, αναλόγως της λειτουργίας (ψύξη / θέρμανση) απορροφά ή αποδίδει θερμότητα στο ρευστό μέσω υάλινου ελικοειδούς σωλήνα (glass tube coil) εξωτερικής διαμέτρου 7 cm, ο οποίος εμβαπτίζεται σε αυτό. Ο κυκλοφορητής χρησιμοποιείται ευρέως για τον έλεγχο θερμοκρασίας σε κλειστές μετρητικές διατάξεις, όπως φωτόμετρα, διαθλασίμετρα, ιξωδόμετρα κλπ, αλλά και σε μικρά αντικείμενα απευθείας εντός της εσωτερικής δεξαμενής του. Ως ψυκτικό μέσο χρησιμοποιείται το μη επιβλαβές για το όζον R134a (1,1,1,2-τετραφθοροαιθάνιο / tetrafluoroethane). Ο κυκλοφορητής Julabo F30-VC/3 χρησιμοποιήθηκε στο στάδιο της κατασκευής δοκιμίων για την σταθεροποίηση του ιξώδους του μίγματος που αποτελούσαν από το συστατικό A της ρητίνης και την κόνια ZnO κατά την έκθεση σε λουτρό υπερήχων με σκοπό την αποτελεσματική διασπορά του πρόσθετου ZnO.



#### 2.2.2.2 Διαδικασία κατασκευής δοκιμίων

Προτού η κονία ZnO ενσωματωθεί στην εποξειδική ρητίνη, τοποθετήθηκε σε θάλαμο κενού εσωτερικής πίεσης 10 Pa για διάστημα 2 ωρών με σκοπό την απομάκρυνση της όποιας προσροφημένης υγρασίας. Το βάρος της κονιάς μετρήθηκε σε αναλυτικό ζυγό πριν και μετά την έκθεση στο θάλαμο κενού και δεν παρατηρήθηκε μεταβολή. Ακολούθως δοκιμάστηκε η έκθεσή της σε φούρνο υπό θερμοκρασία 55 °C για περίοδο 24 ωρών (εντός δοχείου ζέσεως προστατευμένου με διάτρητο αλουμινοχάρτο), μετά την οποία σημειώθηκε μικρή μείωση του βάρους της κονιάς. Κατά συνέπεια η συγκεκριμένη διαδικασία ανέδειξε την παρουσία προσροφημένης υγρασίας, καθώς και έναν αποτελεσματικό τρόπο απομάκρυνσής της, ο οποίος επιλέχθηκε ως μέθοδος αφύγρανσης των (νανο)ράβδων ZnO προ της εισαγωγής τους στο συστατικό Α της ρητίνης.

##### 2.2.2.2.1 Διασπορά ZnO

Αρχικά, έγινε διάσπαση των συσσωματωμάτων στην κονία ZnO με τη χρήση γουδιού από αχάτη. Η διασπορά της στην εποξειδική ρητίνη έγινε στο συστατικό Α της ρητίνης (προδιασπορά) και ως διαδικασία - με βάση τη βιβλιογραφία, αλλά και κοινές πρακτικές - οριστικοποιήθηκε στην συνδυαστική εφαρμογή των εξής μεθόδων: α) αργή χειροκίνητη ανάδευση για 1.5 λεπτό, β) υψηλόστροφη ανάδευση σε 2000 rpm με τον ηλεκτρικό αναδευτήρα Janke & Kunkel RE 16 για 1 ώρα, γ) έκθεση μίγματος συστατικού Α + ZnO στο λουτρό υπερήχων Bek Nilas U25H για 15 λεπτά υπό σταθερή θερμοκρασία 20 °C και δ) αργή χειροκίνητη ανάδευση για 1.5 λεπτό.

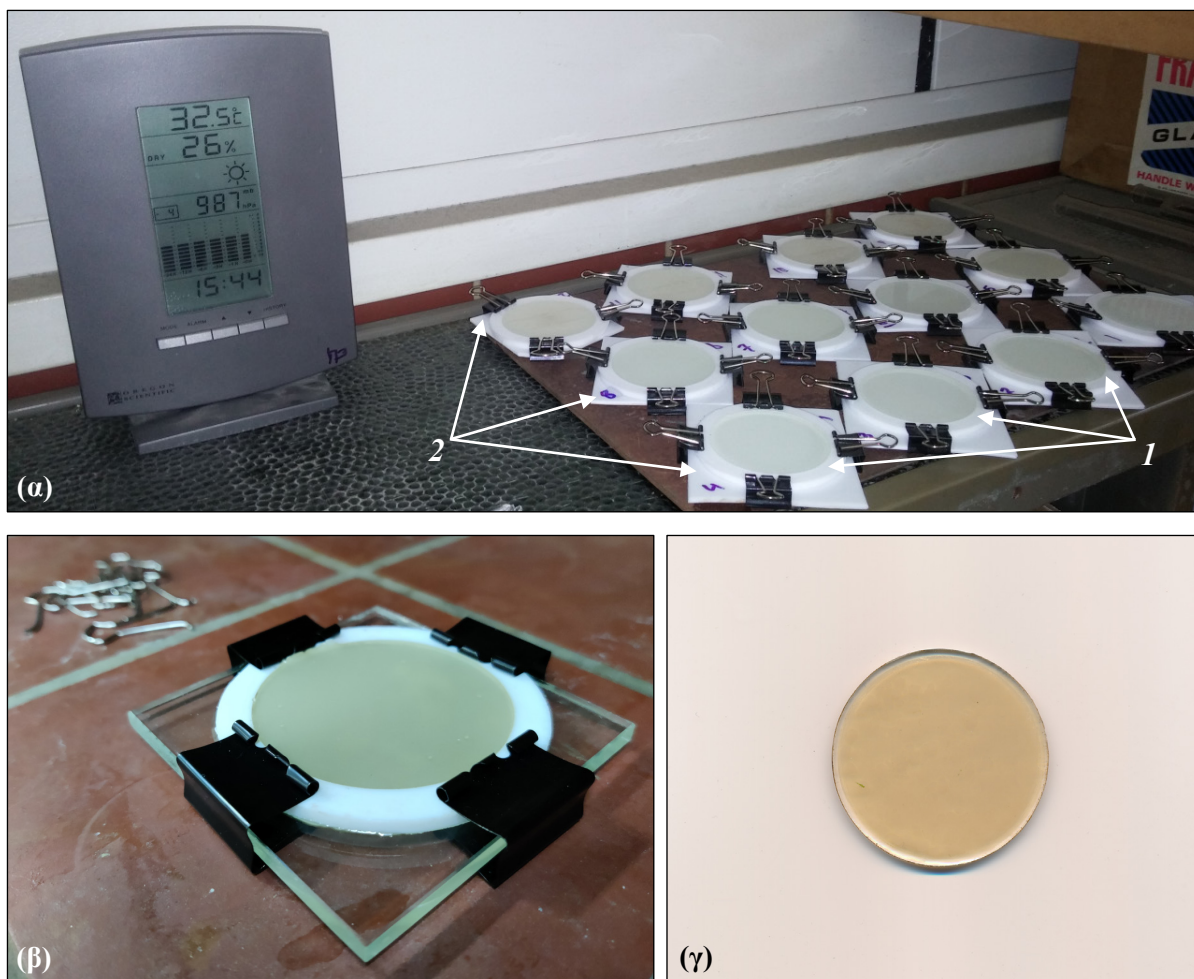
Ωστόσο, διαπιστώθηκε ότι η αποτελεσματικότητα της επίδρασης των υπερήχων αναιρούνταν σχεδόν πλήρως, λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας στους 70 - 80 °C, όταν η έκθεση ξεπερνούσε τα 5 λεπτά, με αποτέλεσμα να παρατηρείται καθίζηση του πρόσθετου ZnO στον πυθμένα του δοχείου ζέσεως. Αυτό ξεπεράστηκε με χρήση διάταξης κυκλοφορητή (*Julabo F30-VC*) και εμβαπτισμένου υάλινου ελικοειδούς σωλήνα κυκλοφορίας ψυχρού νερού στο νερό που περιέβαλλε το δοχείο ζέσεως (στο λουτρό υπερήχων), όπου η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή κοντά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος, επιτρέποντας μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης. Ακολούθως έγιναν δοκιμές και διαπιστώθηκε οπτικά ότι δεν υπήρχε βελτίωση της διασποράς για χρόνους έκθεσης μεγαλύτερους των 15' και επομένως επιλέχθηκε ο χρόνος αυτός για την πειραματική διαδικασία. Πάραυτα διαπιστώθηκε εμφάνιση φυσαλίδων ειδικά κατά το στάδιο της μηχανικής ανάδευσης, αλλά και κατά στο στάδιο της έκθεσης σε υπέρηχους με την προσθήκη 0.1 wt% ZnO. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οφείλεται στην διευκόλυνση του φαινομένου σπηλαίωσης όταν το μίγμα φέρει πολύ χαμηλό ποσοστό κονιάς ZnO, ενώ αντιθέτως στα μίγματα με μεγαλύτερα ποσοστά ενίσχυσης επέρχεται αύξηση του ιξώδους και έτσι, το φαινόμενο σπηλαίωσης απαιτεί τη δαπάνη μεγαλύτερης ενέργειας. Η εξάλειψη των φυσαλίδων ήταν επιβεβλημένη, ακόμα και στις περιπτώσεις όπου ως φαινόμενο δεν ήταν ιδιαίτερα έντονο, επειδή εάν αυτές παρέμεναν μετά το πέρας της σκλήρυνσης, θα διαμόρφωναν θύλακες αέρα ή/και υγρασίας εντός του δοκιμίου, πλήττοντας την αρτιότητά του και κατά συνέπεια την αξιοπιστία των μετρήσεων. Ως εκ τούτου, ελήφθησαν κατά κύριο λόγο προληπτικά μέτρα: α) η χειροκίνητη ανάδευση διεξήχθη αργά και

ομαλά, β) η εκκίνηση και η παύση της ηλεκτρικής ανάδευσης έγινε με σταδιακά αυξανόμενο και μειούμενο ρυθμό αντίστοιχα, γ) η χύτευση του τελικού μείγματος έγινε στο κέντρο του κυλινδρικού καλουπιού με μέριμνα για σταθερή ροή. Οι φυσαλίδες που παρέμεναν, απομακρύνονταν επιτυχώς στο νέο στάδιο χειροκίνητης ανάδευσης, κατά τρόπο που να οδηγούνται στα τοιχώματα του δοχείου ζέσεως και να διαρρηγνύονται με την τριβή. Η αυτή μεθοδολογία διασποράς εφαρμόστηκε σε όλα τα δοκίμια.

#### 2.2.2.2.2 Καλούπια δοκιμίων

Για την μελέτη των ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού κατασκευάστηκε κυλινδρικό καλούπι εσωτερικής διαμέτρου 5.5 cm και βάρους 3.7 mm, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D570. Επιπλέον για τη μείωση στο ελάχιστο της επεξεργασίας των τελικών δοκιμίων (πχ τεμαχισμός, λείανση, καθαρισμός κλπ) με σκοπό την αποφυγή των ανεπιθύμητων επιπτώσεων των επιμολύνσεων σε αυτά και της θερμικής καταπόνησής τους, κατασκευάστηκαν μήτρες αποτελούμενες από δύο διακριτά τμήματα για τη διευκόλυνση της εξαγωγής μετά την ολοκλήρωση της σκλήρυνσης: α) βάση από τεφλόν (Εικόνα 2α/1), β) στεφάνη επίσης από τεφλόν στερεωμένη επί της βάσης με 4 σφιγκτήρες (Εικόνα 2α/2) για την αποφυγή διαρροής υλικού από τα σημεία επαφής τους μετά τη χύτευση. Ακολούθως κατασκευάστηκαν δοκίμια με διάφορα ποσοστά πρόσθετου ZnO, στα οποία όμως παρατηρήθηκαν ανώμαλες επιφάνειες στην οριζόντια πλευρά που εφαπτόταν με την βάση από τεφλόν.

Ωστόσο, και αφού κρίθηκε ότι ακόμα και με κατά πολύ παχύτερες βάσεις από τεφλόν η επιφάνεια αυτή δεν θα μπορούσε να είναι εντελώς οριζόντια, το υλικό για τη βάση αντικαταστάθηκε με ύαλο (Εικόνα 2β), λόγω της στιβαρότητάς του, αλλά και της λείας και στιλπνής υφής, ούτως ώστε να εξασφαλίζεται η εύκολη αποκόλληση του σκληρυμένου δοκιμίου, με την ελάχιστη δυνατή μηχανική καταπόνηση και κατ' επέκταση την αποφυγή του κινδύνου αποκόλλησης τμημάτων του ΣΥΛ. Επιπροσθέτως, λόγω του σχετικά μεγάλου πάχους ύαλου που επιλέχθηκε (4 mm) η εξαγωγή του σκληρυμένου δοκιμίου θα μπορούσε να επιτευχθεί χωρίς τον κίνδυνο η βάση αυτή να ραγίσει ή ακόμα και να σπάσει, προκαλώντας φθορά στο δοκίμιο. Πέραν των ανωτέρω, διαπιστώθηκε ότι η γεωμετρία του νέου καλουπιού συνεισέφερε στην αποτελεσματικότερη απομάκρυνση φυσαλίδων κατά το στάδιο του πολυμερισμού σε σχέση με το κυλινδρικό καλούπι που επιπλέον απαιτούσε τεμαχισμό του αρχικού δείγματος. Δείγμα τελικού δοκιμίου καθαρής ρητίνης, που μάλιστα έχει εκτεθεί σε ΠΕΓ διάρκειας 720 ωρών, απεικονίζεται στην Εικόνα 2γ.



**Εικόνα 2(α-γ).** (α) δοκίμια σε μήτρες προς σκλήρυνση (α/1) Βάσεις από τεφλόν, (α/2) στεφάνες από τεφλόν, (β) τελική μήτρα με στεφάνη από τεφλόν επί υάλινης βάσης, (γ) δοκίμιο καθαρής ρητίνης κατά το ΔΕ720 εκτός καλουπιού [φωτ/φίες: Γ. Παπαλάμπρης]

#### 2.2.2.2.3 Ομοιογένεια δοκιμίων

Η κατασκευή των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με γνώμονα την αρτιότητα και την ομοιογένεια αυτών, στοιχεία τα οποία ελέγχονταν συνεχώς από το στάδιο κατασκευής. Περαιτέρω η κατασκευή του συνόλου των δοκιμίων έγινε κατόπιν προσεκτικού σχεδιασμού εν μέσω θερινής περιόδου (σχετική υγρασία RH 30%), την ίδια ημέρα και κατά τις πρωινές ώρες. Η όλη διαδικασία είχε προηγουμένως καταγραφεί υπό τη μορφή λεπτομερούς λίστας ενεργειών (checklist) για κάθε ομάδα δοκιμίων (Z0, Z0.1, Z0.5, Z2). Μάλιστα μια μέρα πριν από την προγραμματισμένη κατασκευή, πραγματοποιήθηκε δοκιμαστική εφαρμογή της διαδικασίας κατασκευής για την ομάδα δοκιμίων Z0.1 (test run). Μετά το τέλος της δοκιμής προετοιμάστηκαν και τοποθετήθηκαν τα καλούπια στην τελική τους θέση εντός του προστατευμένου χώρου όπου θα γινόταν η σκλήρυνση, ώστε να μην χρειαστεί να μετακινηθούν μετά τη χύτευση, ενώ προηγουμένως είχε επιβεβαιωθεί η απόλυτα οριζόντια θέση τους.

#### 2.2.2.2.4 Χύτευση και σκλήρυνση

Για τον σχηματισμό των δοκιμίων είχαν προετοιμαστεί 20 κυλινδρικά καλούπια τα οποία για την προστασία από επιμολύνσεις, τοποθετήθηκαν σε οριζόντια επιφάνεια εντός προστατευμένου χώρου (κλειστός απαγωγός) και σε συνθήκες περιβάλλοντος (θερμοκρασία  $28 \pm 2$  °C και RH 30%  $\pm 5\%$ ). Εκεί έγινε η χύτευση του τελικού μίγματος και στον ίδιο χώρο παρέμειναν για 7 ημέρες μέχρι να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός, σύμφωνα με τις υποδείξεις του κατασκευαστή.

#### 2.2.2.2.5 Εξαγωγή από καλούπια

Αφού ολοκληρώθηκε η σκλήρυνση, τα δοκίμια αφαιρέθηκαν προσεκτικά από τα καλούπια και εφόσον επιβεβαιώθηκε η αρτιότητά τους, ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας για την ταυτοποίησή τους. Ακολούθως, τοποθετήθηκαν σε πλαστικές αριθμημένες αεροστεγείς θήκες για την αποφυγή επιμόλυνσής τους κατά την μεταφορά ή την αποθήκευση.

**Πίνακας 5.** Ταυτοποίηση δοκιμίων σε σχέση με το ποσοστό πρόσθετου ZnO

Όνομα δοκιμίου	Ποσοστό ZnO (wt%)	Παρατηρήσεις
ΔΑ1	0	Δοκίμια αναφοράς
ΔΑ2	0.1	
ΔΑ3	0.5	
ΔΑ4	2	
Δ01	0	Χρήση FTIR/DSC
Δ02		
<b>Δ03</b>		
Δ04		
Δ05	0.1	Χρήση FTIR/DSC
<b>Δ06</b>		
Δ07		
Δ08		
<b>Δ09</b>	0.5	Χρήση FTIR/DSC
Δ10		
Δ11		
Δ12		
Δ13	2	Χρήση FTIR/DSC
Δ14		
<b>Δ15</b>		
Δ16		

Με το πέρας της κατασκευαστικής διαδικασίας είχαν ετοιμαστεί 20 συνολικά δοκίμια διαμέτρου 5.5 cm και μέσου πάχους 3.7 mm, εκ των οποίων: 5 δοκίμια αποτελούνταν από καθαρή ρητίνη (ομάδα Z0), 5 δοκίμια ήταν ενισχυμένα με ποσοστό πρόσθετου 0.1 wt% ZnO (ομάδα Z0.1), 5 δοκίμια με ποσοστό πρόσθετου 0.5 wt% ZnO (ομάδα Z0.5) και 5 δοκίμια με ποσοστό πρόσθετου 2 wt% ZnO (ομάδα Z2). Ένα δοκίμιο από κάθε ποσοστό πρόσθετου, συνολικά 4, διατηρήθηκε ανέπαφο ως δοκίμιο αναφοράς (ΔΑ) μέχρι το τέλος της πειραματικής διαδικασίας (Πίνακες 5, 6).

**Πίνακας 6.** Ομάδες δοκιμών σε σχέση με το ποσοστό πρόσθετου ZnO

<b>Ομάδες δοκιμών</b>	<b>Ποσοστό ZnO (wt%)</b>	<b>Δοκίμια ομάδας</b>
Z0	0	Δ01, Δ02, Δ03, Δ04
Z0.1	0.1	Δ05, Δ06, Δ07, Δ08
Z0.5	0.5	Δ09, Δ10, Δ11, Δ12
Z2	2	Δ13, Δ14, Δ15, Δ16

## 2.3 Πειράματα και μετρήσεις

### 2.3.1 Προπαρασκευαστικές δοκιμές

Η σύνθεση της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε προέκυψε κατόπιν πλήθους δοκιμών, ορισμένες από τις οποίες δεν ήταν επιτυχείς, δηλαδή θα έπρεπε να εγκαταλειφθούν ή να επανασχεδιαστούν (Πίνακας 7). Έτσι, το πείραμα Π0 αποτέλεσε μια αναγνωριστική προσέγγιση στην κατασκευή δοκιμών με διαφορετικά ποσοστά (νανο)πρόσθετου ZnO και την μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, ενώ στο Π1 επεκτάθηκε η διαδικασία του Π0 με την εφαρμογή 72-ωρης έκθεσης σε ΠΕΓ και προσθήκη μετρήσεων UV-Vis. Ακολούθησε το Π2 με σκοπό την αύξηση του χρόνου έκθεσης σε υπερήχους του μίγματος Συστ. Α + πρόσθετο ZnO για την βελτίωση της διασποράς. Με το Π3 μελετήθηκε η βελτίωση της σκλήρυνσης των δοκιμών με την έκθεσή τους σε κλίβανο στους 55 °C κατά το στάδιο της σκλήρυνσης (post baking), μεθοδολογία η οποία απορρίφθηκε λόγω της εμφάνισης ήπιας ερυθρής απόχρωσης, τόσο στα δοκίμια καθαρής ρητίνης, όσο και στα δοκίμια ενισχυμένα με 2 wt% ZnO. Η εξασφάλιση αποτελεσματικής διασποράς έγινε με το Π4 και συγκεκριμένα με την αναζήτηση του βέλτιστου χρόνου έκθεσης σε υπερήχους και του αποδοτικότερου συνδυασμού: α) χειροκίνητης (χαμηλόστροφης), β) ηλεκτροκίνητης (υψηλόστροφης) μηχανικής ανάδευσης και γ) έκθεσης σε υπέρηχους. Το Π5 πραγματοποιήθηκε για την εξεύρεση του καταλληλότερου καλουπιού με βάσεις και καπάκια τεφλόν, ενώ το Π6 αποτέλεσε την πρώτη προσπάθεια παρατήρησης της διαμόρφωσης των διηλεκτρικών και οπτικών χαρακτηριστικών των δοκιμών με αυξημένη διάρκεια έκθεσης σε ΠΕΓ. Στο Π7 αυξήθηκαν περαιτέρω τα διαστήματα έκθεσης σε ΠΕΓ, διερευνήθηκαν τυχόν θερμικά φαινόμενα με μετρήσεις TGA/SDTA, ενώ για πρώτη φορά υπήρξε πρόβλεψη για την μελέτη της προσροφημένης υγρασίας και της επίδρασής της κυρίως στις διηλεκτρικές ιδιότητες με συστηματική έκθεση σε θάλαμο κενού. Με το Π8 βελτιώθηκε η πειραματική διαδικασία σε πλήθος σημείων και προστέθηκαν μετρήσεις DSC για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Τέλος το Π9 πλαισιώθηκε από την τεχνογνωσία και τα ευρήματα όλων των προηγούμενων δοκιμών και αποτέλεσε τη βάση για την μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των ΣΥλ εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με πρόσθετο ZnO υπό εκτεταμένη έκθεση σε ΠΕΓ, βασιζόμενη σε άρτια κατασκευασθέντα δοκίμια και λεπτομερώς σχεδιασμένες διαδικασίες κατ' εφαρμογήν σχετικών βιβλιογραφικών πρακτικών.

Πίνακας 7. Ιστορικό πειραματικών δοκιμών σύνθετων υλικών εποξειδικής ρητίνης με πρόσθετο ZnO

	Όνομασία Πειράματος									
	Π0	Π1	Π2	Π3	Π4	Π5	Π6	Π7	Π8	Π9
Πλήθος δοκιμών	8	9	3	2	4	2	12	10	12	20
Ποσοστά ZnO (wt%)	0 0.5 2	0 0.5 2	0.5	0 2	0.5	0	0 0.5 2	0 0.5 2	0 0.5 2	0 0.1 0.5 2
Έκθεση σε ΠΕΓ (ώρες)	-	72	-	-	-	-	216	576	576	2880
Προσροφημένη Υγρασία	-	-	-	-	-	-		✓	✓	✓
Διηλεκτρική φασματοσκοπία	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓
UV-Vis	-	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓
Χρωματομετρία	-	-	-	-	-	-	-	✓	✓	✓
FTIR	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓
DSC	-	-	-	-	-	-	-	✓	✓	✓
SDTA/TGA	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	-
Γωνία επαφής	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓
Στιλπνότητα	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓
XRD	-	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓
SEM	-	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓
Θερμογραφική κάμερα	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓

### 2.3.2 Έκθεση σε περιβάλλον επιταχυνόμενης γήρανσης

#### 2.3.2.1 Συσκευή Επιταχυνόμενης Γήρανσης QUV Spray

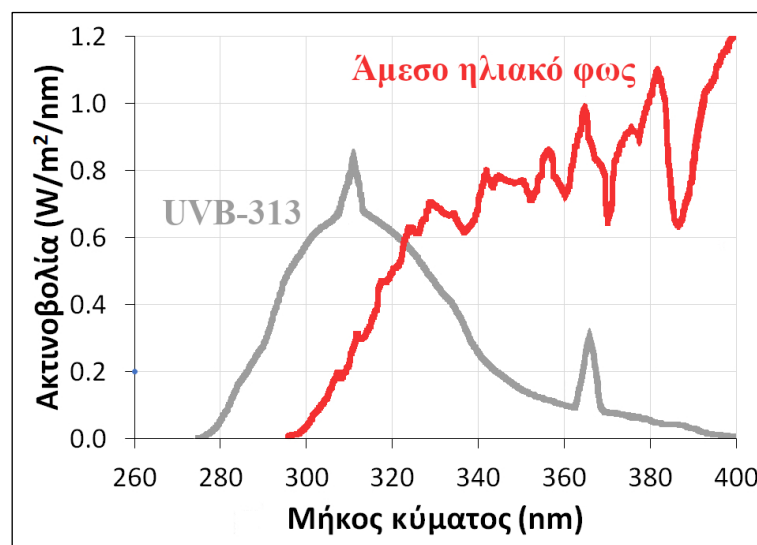
Η επιταχυνόμενη γήρανση αποτελεί μέθοδο προσομοίωσης της βλαπτικής επίδρασης των περιβαλλοντικών συνθηκών (UV ακτινοβολία και υγρασία) εντός εξειδικευμένων συσκευών, χωρίς να είναι απαραίτητη πολύμηνη ή ακόμα και πολυετής έκθεση σε αυτές. Οι συσκευές αυτές διαθέτουν ειδικά διαμορφωμένους θαλάμους με συστοιχίες λαμπτήρων UV επί ανοικτής εσωτερικής δεξαμενής νερού για την υλοποίηση των κύκλων UV ακτινοβολίας και υγρασίας αντίστοιχα. Τα προς επεξεργασία δείγματα σταθεροποιούνται σε προκαθορισμένες θέσεις στον θάλαμο με ειδικούς κατά περίπτωση δειγματοφορείς. Κατά συνέπεια καθίσταται δυνατή η παρατήρηση και η αξιολόγηση της φθοράς ενός ΥΕΔ κάτω από ενδεδειγμένα καθορισμένες συνθήκες, όπως το μήκος κύματος και η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, και φυσικά η διάρκεια εναλλασσόμενων κύκλων έκθεσης σε UV ακτινοβολία και υγρασία [37].

Στην παρούσα εργασία τα ΥΕΔ εκτέθηκαν σε Περιβάλλον Επιταχυνόμενης Γήρανσης (ΠΕΓ) με τη βοήθεια της συσκευής QUV Spray, η οποία αποτελείται από τον κυρίως θάλαμο και εξωτερικό δοχείο τροφοδοσίας απιονισμένου νερού και υπακούει στα πρότυπα ASTM D-4587 (paint), D-4329 (plastics), ISO 4892 (plastics) κλπ. Εντός του θαλάμου βρίσκονταν τοποθετημένες λάμπες τύπου UV-313B, οι οποίες ακτινοβολούν σε μήκος κύματος 313 nm του φάσματος UV-B, διατεταγμένες σε δύο συστοιχίες (μία ανά πλευρά οργάνου) των τεσσάρων λαμπτήρων. Η εν λόγω συσκευή συμμορφώνεται

και με άλλα πρότυπα διεθνών οργανισμών προτύπων, όπως: ASTM G-53 (Light/water exposure of non-metallic materials), ASTM D4329 (Light/water exposure of plastics), ISO 4892 (Plastics - Plastics exposure to lab light sources) [38], και η λειτουργία της δύναται να ελέγχεται από H/Y μέσω τοπικού δικτύου. Επίσης για την ορθή λειτουργία του συστήματος απαιτούνται περιοδική διορθωτική βαθμονόμηση (calibration): α) του συστήματος UV ακτινοβολίας με ειδικό εξοπλισμό (ραδιόμετρο QUV CR-10) με το πέρας 500 ωρών λειτουργίας, κατ' απαίτηση του κατασκευαστή και β) του αισθητήρα θερμοκρασίας κάθε 6 μήνες σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E-220.

### 2.3.2.2 Επιλογή πειραματικής διαδικασίας

Για την προσομοίωση των βλαπτικών παραγόντων των περιβαλλοντικών συνθηκών, τα δείγματα εκτέθηκαν σε Περιβάλλον Επιταχυνόμενης Γήρανσης (QUV/Spray με λάμπες UVB-313 EL). Η έκθεση αποτελούταν από εναλλαγή κύκλου ακτινοβολίας UV και κύκλου υγρασίας. Αποβλέποντας σε μακρούς χρόνους έκθεσης, η ένταση της ακτινοβολίας επιλέχθηκε να είναι στα ίδια επίπεδα με τη μέση ένταση του άμεσου ηλιακού φωτός στο UV φάσμα 300 - 400 nm ( $0.68 \text{ Wm}^{-2}$ ), όπως αποτυπώνεται στο Σχήμα 7 βάσει στοιχείων που παρέχει ο κατασκευαστής [39], και η θερμοκρασία σε χαμηλά επίπεδα ( $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ), ούτως ώστε να προσομοιαστούν επαρκώς οι μηχανισμοί και η κινητική των αντιδράσεων στο ΣΥΛ [31].



Σχήμα 7: Φάσμα ακτινοβολίας λαμπτήρων UV-B 313

[βασισμένο σε σχήμα φυλλαδίου κατασκευαστή: QUV Accelerated Weathering Testers 2011]

Ως αρχική περίοδος λήψης μετρήσεων (διηλεκτρικές, ζύγιση, χρωματομετρία) τέθηκε το χρονικό διάστημα των 144 ωρών έκθεσης σε ΠΕΓ, δηλαδή οι μετρήσεις πραγματοποιούνταν μετά από κάθε 144 ώρες έκθεσης σε ΠΕΓ. Αξιολογώντας τις σχετικές μετρήσεις που είχαν συλλεχθεί μέχρι τις 720 ώρες, ήτοι 5 διαστήματα 144-ωρων μετρήσεων, τη χαμηλή ένταση ακτινοβολίας, κρίθηκε ότι έπρεπε να αυξηθεί η περίοδος λήψης μετρήσεων στις 576 ώρες, καθώς και να αυξηθεί η συνολική διάρκεια της έκθεσης σε ΠΕΓ. Έτσι, τα νέα διαστήματα έκθεσης (ΔΕ) αποτέλεσαν τα ΔΕ0, ΔΕ576, ΔΕ1152, ΔΕ1728, ΔΕ2304 και ΔΕ2880 που αφορούν στο διάστημα έκθεσης σε ΠΕΓ διάρκειας 0, 576,

1152, 1728, 2304 και 2880 ωρών αντίστοιχα (Πίνακας 8). Μετά από κάθε ΔΕ πραγματοποιούνταν εγκλιματισμός (conditioning) σε περιβάλλον υψηλής υγρασίας και ακολούθως εγκλιματισμός σε περιβάλλον κενού. Κατά τις συνθήκες αυτές πραγματοποιούνταν ξεχωριστές μετρήσεις και χαρακτηρισμοί και εν συνεχεία τα δοκίμια τοποθετούνταν στη συσκευή QUV Spray για την εφαρμογή του επόμενου ΔΕ διάρκειας 576 ωρών.

Εν τέλει, παρατηρώντας την επίδραση της αποικοδόμησης του υλικού (χρωματική αλλοίωση δύο εκ των τεσσάρων δοκιμίων καθαρής ρητίνης από το ΔΕ1728 και κορύφωση στο ΔΕ2880) και την διαμόρφωση των διηλεκτρικών φαινομένων, προσδιορίστηκε και η λήξη της έκθεσης (2880 ώρες) στο διάστημα αυτό. Επιπλέον, ο συνδυασμός της επιλεγθείσας έντασης ακτινοβολίας και θερμοκρασίας υπό παρατεταμένη έκθεση (2880h) προσέφερε τη δυνατότητα ακριβέστερου εντοπισμού των επιπτώσεων της φωτοαποικοδόμησης.

**Πίνακας 8.** Ταυτοποίηση κύριων διαστημάτων έκθεσης σε ΠΕΓ

<b>Διάστημα έκθεσης (όνομα)</b>	<b>Χρόνος έκθεσης σε ΠΕΓ (ώρες)</b>	<b>Παρατηρήσεις</b>
ΔΕ0	0	Ολοκλήρωση σκλήρυνσης
ΔΕ576	576	
ΔΕ1152	1152	
ΔΕ1728	1728	
ΔΕ2304	2304	Έκθεση σε ΠΕΓ
ΔΕ2880	2880	

Πιο ειδικά, για την μελέτη των σύνθετων και μη υλικών με πρόσθετο ZnO, η έκθεση που εφαρμόστηκε αποτελούταν από ισόχρονους κύκλους έκθεσης σε UV ακτινοβολία και υγρασία διάρκειας 4 ωρών ο καθένας, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D4587 (industrial maintenance coatings). Οι αρχικοί δειματοφορείς προσαρμόστηκαν έτσι ώστε να έχουν χωρητικότητα δύο δοκιμίων ο καθένας (Εικόνα 3α) και με άνοιγμα παραθύρου που να επιτρέπει την έκθεση στην UV ακτινοβολία της μέγιστης διαθέσιμης επιφάνειας των δοκιμίων (διάμετρος κυκλικού παραθύρου κατά 4 χιλ. μικρότερη από τη διάμετρο του δοκιμίου). Όμως, για να βρίσκονται τα δοκίμια στην ζώνη άμεσης έκθεσης από τις ίδιες λάμπες, αλλά και για να μην δέχονται επιπρόσθετη ποσότητα υγρασίας από τυχόν ροή υγροποιημένης δρόσου, ο δειματοφορέας επανασχεδιάστηκε με χωρητικότητα ενός δοκιμίου ο καθένας στο ίδιο ύψος (Εικόνα 3β/1). Έτσι, τα δοκίμια Δ01 - Δ16 που εκτέθηκαν σε ΠΕΓ, τοποθετήθηκαν σε 8 δειματοφορείς ανά πλευρά οργάνου, οι οποίοι στερεώνονται υπό γωνία έμπροσθεν των λαμπών UV-313B (Εικόνα 3β/2). Επίσης μετά από κάθε διάστημα ακτινοβολίας οι προσαρμογείς με τα δοκίμια τοποθετούνταν στις αμέσως παρακείμενες θέσεις της συσκευής QUV, σύμφωνα με τις υποδείξεις του κατασκευαστή.

Τέλος, για την προστασία από επιμολύνσεις εξωτερικού περιβάλλοντος, κατά τη μεταφορά και αποθήκευση όταν απαιτούνταν, όλα τα δοκίμια διατηρούνταν στις προαναφερθείσες αριθμημένες



πλαστικές θήκες, ενώ όποτε έπρεπε να βγουν από αυτές πχ για την διενέργεια των χαρακτηρισμών, οι χειρισμοί ήταν σχολαστικοί για την αποφυγή επικάθισης ή/και προσκόλλησης ξένων ουσιών στις επιφάνειές τους. Επίσης οι απαιτούμενες πλύσεις για τις μετρήσεις προσροφημένης υγρασίας γίνονταν με απιονισμένο νερό στα πλαίσια σύντομων ψεκασμών.



**Εικόνα 3(α,β).** (α) αρχικοί δειματοφορείς 2 θέσεων δοκιμίων, (β) εσωτερικό συσκευής ΠΕΓ: (β/1) 2+6 κενοί δειματοφορείς μονής θέσης δοκιμίου στην πρόσθια ανοιχτή πλευρά του οργάνου, (β/2) 4 λαμπτήρες UV-313B ορατοί από τις 4 ελεύθερες θέσεις δειματοφορέων [φωτ/φίες: Γ. Παπαλάμπρης]

### 2.3.3 Έκθεση σε περιβάλλον 100% RH και 40 °C

#### *2.3.3.1 Διάταξη κυκλοφορητή θερμού νερού Lauda και θαλάμου υγρασίας*

Ο κυκλοφορητής Lauda αποτελεί συσκευή κυκλοφορίας νερού με αναλογικό ελεγκτή για εύρος θερμοκρασιών 0 - 100 °C, όπου η επιθυμητή θερμοκρασία τίθεται με τη βοήθεια μηχανικού επιλογέα επί εξωτερικού θερμομέτρου. Όπως και με τον κυκλοφορητή Julabo, ο έλεγχος θερμοκρασίας ενός υγρού επιτυγχάνεται με την εμβάπτιση σε αυτό ελικοειδούς πλαστικού σωλήνα μέσα στον οποίο διακινείται θερμό νερό.

### 2.3.3.2 Χρήση διάταξης κυκλοφορητή θερμού νερού Lauda και θαλάμου υγρασίας

Σκοπός της αξιοποίησης του κυκλοφορητή Lauda ήταν η δημιουργία συνθηκών 100% RH σε θερμοκρασία 40 °C σε κλειστό χώρο, μέσα στον οποίο θα παρέμεναν εκτεθειμένα όλα τα δοκίμια. Αυτό επετεύχθη με την κυκλοφορία θερμού νερού σε εμβαπτισμένη ελικοειδή σωλήνωση διαμέτρου 60 cm εντός ανοικτής δεξαμενής διαμέτρου 70 cm για την θέρμανση νερού που περιέβαλλε υάλινο θάλαμο (ξηραντήρα). Για την πλησιέστερη προσομοίωση των περιβαλλοντικών συνθηκών, ο θάλαμος αυτός κατά την παραμονή των δοκιμίων στο εσωτερικό του, δεν διατηρήθηκε ερμητικά κλειστός (η στρόφιγγα στο άνω μέρος του θαλάμου ήταν οριακά ανοικτή επιτρέποντας τη δημιουργία υγρού περιβάλλοντος σε ατμοσφαιρική πίεση), καθότι σε αντίθετη περίπτωση θα επερχόταν ανεπιθύμητη αύξηση της πίεσης. Τα δοκίμια κατά την έκθεσή τους εδράζονταν επί ειδικών βάσεων, οι οποίες τα συγκρατούσαν σχεδόν σε κάθετη θέση, επιτρέποντας την προσρόφηση υγρασίας από όλες τις πλευρές. Με το πέρας της διαδικασίας, τα αυξημένα ποσοστά υγρασίας στο σώμα των δοκιμίων καθόρισαν την κατάσταση Υψηλής Προσοφημένης Υγρασίας (ΥΠΥ), κατά την οποία πραγματοποιήθηκε ξεχωριστή σειρά χαρακτηρισμών (διηλεκτρική φασματοσκοπία, φασματοσκοπία UV-Vis). Σκοπός ήταν η σύγκριση με τις αντίστοιχες μετρήσεις κατά την κατάσταση Χαμηλής Προσοφημένης Υγρασίας (ΧΠΥ) που περιγράφεται παρακάτω για την εξαγωγή συμπερασμάτων αναφορικά με την επίδραση της προσροφημένης υγρασίας (ΠΥ).

### 2.3.4 Έκθεση σε μέσο κενό

#### 2.3.4.1 Διάταξη κενού

Η διάταξη εφαρμογής κενού αποτελείται από: α) τον κυλινδρικό θάλαμο κενού ύψους 35 cm και διαμέτρου 30 cm, β) το σύστημα απάντλησης αέρα αποτελούμενο από μια αντλία διάχυσης (diffusion pump) για την επίτευξη υψηλού κενού και μια περιστροφική αντλία (roughing pump) για την επίτευξη χαμηλού κενού και γ) τον αναλογικό ελεγκτή αντλιών.

#### 2.3.4.2 Χρήση διάταξης κενού

Η διάταξη εφαρμογής κενού χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες απομάκρυνσης υγρασίας από την κονία (νανο)ράβδων ZnO, καθώς και από τα δοκίμια εποξειδικής ρητίνης με την έκθεσή τους σε θάλαμο μέσου κενού. Μετά από την έκθεση αυτή, τα δοκίμια περιήλθαν στην επονομαζόμενη κατάσταση Χαμηλής Προσοφημένης Υγρασίας (ΧΠΥ), για την οποία πραγματοποιήθηκε ξεχωριστή σειρά χαρακτηρισμών (διηλεκτρική φασματοσκοπία, φασματοσκοπία UV-Vis).

### 2.3.5 Μετρήσεις πάχους δοκιμίων

#### 2.3.5.1 Μικρόμετρο Mitutoyo Digimatic Micrometer 293-812

Το ψηφιακό μικρόμετρο Mitutoyo Digimatic Micrometer 293-812 είναι μια τυπική εργαστηριακή συσκευή μέτρησης πάχους εύρους από 0 έως 25 mm με διακριτική ικανότητα 0.001 mm

[40]. Ρυθμίζεται με τη βοήθεια δύο ομόκεντρων περιστροφικών λαβών διαφορετικού βήματος, ενώ διαθέτει απολήξεις υψηλής αντοχής από καρβίδιο.

#### 2.3.5.2 Χρήση μικρόμετρου

Το μικρόμετρο χρησιμοποιήθηκε για την λήψη μετρήσεων πάχους σε προκαθορισμένα σημεία της επιφάνειας των δισκίων, με σκοπό τον ακριβή προσδιορισμό της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας σε αυτά, όπως αναλύεται σε επόμενη ενότητα.

#### 2.3.6 Μετρήσεις βάρους και προσροφημένης υγρασίας

Τα δοκίμια Δ03 και Δ04, λόγω των σημαντικών χρωματικών αποκλίσεων που ξεκίνησαν να παρατηρούνται από το ΔΕ1728, δεν ελήφθησαν υπόψη μετά το διάστημα αυτό, όπως αναλυτικά περιγράφεται στη σχετική ενότητα (χρωματομετρία) σε επόμενη παράγραφο. Κατά συνέπεια μειώθηκε η ακρίβεια των μετρήσεων απώλειας βάρους και προσροφημένης υγρασίας για τα συγκεκριμένα διαστήματα έκθεσης.

##### 2.3.6.1 Όργανο Ohaus Galaxy G110

Τα χαρακτηριστικά και η λειτουργία του ζυγού αναπτύσσονται σε προηγούμενο κεφάλαιο.

##### 2.3.6.2 Μετρήσεις απώλειας βάρους και προσροφημένης υγρασίας

###### 2.3.6.2.1 Απώλεια βάρους

Τα δοκίμια αμέσως μετά το στάδιο της παραγωγής ζυγίστηκαν και ταυτοποιήθηκαν με τη βοήθεια αναλυτικού ζυγού και τα βάρη τους αποτυπώνονται στον Πίνακα 9. Το ίδιο έγινε και στα μεσοδιαστήματα όλων των 576-ωρων εκθέσεων σε ΠΕΓ, αλλά και μετά το πέρας του τελικού διαστήματος ΔΕ2880. Οι υπολογισμοί της απώλειας βάρους (AB), οι οποίοι πραγματοποιούνταν στην κατάσταση χαμηλής προσροφημένης υγρασίας (ΧΠΥ), προέκυπταν από τον τύπο:

$$AB_{\Delta Ex}(\%) = (B_{\Delta Ex-1} - B_{\Delta Ex}) / B_{\Delta Ex-1} \times 100 \quad (6)$$

όπου:

$B_{\Delta Ex-1}$ : το μέσο βάρος των 4 δοκιμίων με το αυτό ποσοστό πρόσθετου ZnO κατά το προηγούμενο διάστημα έκθεσης σε ΠΕΓ ( $1 \leq x \leq 5$ )

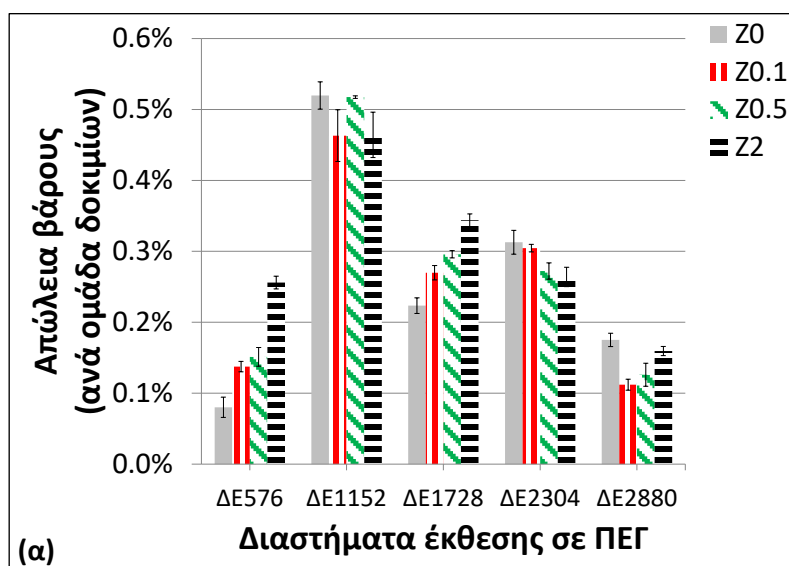
$B_{\Delta Ex}$ : το μέσο βάρος των 4 δοκιμίων με το αυτό ποσοστό πρόσθετου ZnO κατά το τρέχον διάστημα έκθεσης σε ΠΕΓ ( $1 \leq x \leq 5$ )

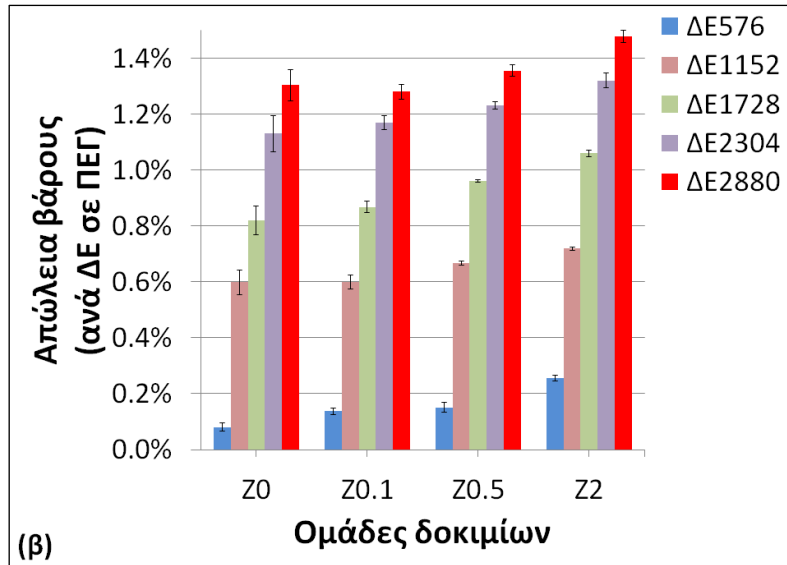
Στο Σχήμα 8α, φαίνεται η διαμόρφωση της απώλειας βάρους σε σχέση με το προηγούμενο ΔΕ. Ειδικότερα διακρίνεται η κορύφωση της απώλειας βάρους στο ΔΕ1152 για όλες τις ομάδες δοκιμίων και ανεξαρτήτως ποσοστών πρόσθετου ZnO, διάστημα κατά το οποίο εκτιμάται ότι συνέβη αποδέσμευση τμημάτων της επιφάνειας του υλικού μεγάλης κλίμακας. Μετά το ΔΕ1152 η απώλεια βάρους μειώνεται, γεγονός που αποτελεί ένδειξη προσωρινής σταθεροποίησης του υλικού. Όταν η AB

υπολογίζεται σε σχέση με το ΔΕ0 (Σχήμα 8β), γίνεται εμφανής μια μικρή αύξηση στην ΑΒ των ομάδων Ζ0.5 και Ζ2 με την αύξηση του ποσοστού ΖnO, εξαιτίας του οποίου μπορεί να προκαλείται: α) αυξημένη δημιουργία προϊόντων οξειδωσης (όξινων C = O και συζυγών C = C) [41] και β) κατακράτηση περισσότερης υγρασίας λόγω του υδρόφιλου χαρακτήρα του [42].

**Πίνακας 9.** Ταυτοποίηση δοκιμίων σε σχέση με το βάρος τους (κατάσταση ΧΠΥ)

Όνομα δοκιμίου	Ποσοστό ΖnO (wt%)	Βάρος κατά το ΔΕ0 (gr)
Δ01	0	10.3064
Δ02		9.9362
Δ03		10.3254
Δ04		10.0783
Δ05	0.1	10.5256
Δ06		9.6579
Δ07		9.7442
Δ08		10.1214
Δ09	0.5	9.0618
Δ10		9.4687
Δ11		9.9533
Δ12		10.1134
Δ13	2	9.7416
Δ14		10.1584
Δ15		10.4302
Δ16		10.1962





**Σχήμα 8(α, β).** Ποσοστά απώλειας βάρους (κατάσταση ΧΠΥ): **(α)** ανά ομάδα δοκιμίων εν σχέσει με το προηγούμενο διάστημα έκθεσης σε ΠΕΓ, **(β)** ανά ΔΕ εν σχέσει με το αρχικό διάστημα έκθεσης ΔΕ0

#### 2.3.6.2.2 Προσροφημένη υγρασία

Με την ολοκλήρωση ενός διαστήματος 576 ωρών έκθεσης σε ΠΕΓ, για τον προσδιορισμό της προσροφημένης υγρασίας (ΠΥ) εντός των δοκιμίων, όλα τα δοκίμια:

- απομακρύνονταν από τη συσκευή QUV και τοποθετούνταν σε κλειστό θάλαμο ελεγχόμενης υγρασίας/θερμοκρασίας (100% RH / 40 °C) για διάστημα 168 ωρών και ύστερα, αφού εκπλένονταν με απιονισμένο νερό, αφήνονταν να στεγνώσουν σε προστατευμένο χώρο υπό περιβαλλοντικές συνθήκες (28 °C ±2°C / RH 30% ±5%) για διάστημα 24 ωρών.
- β) ζυγίζονταν σε αναλυτικό ζυγό ακρίβειας 0.1 mg
- γ) τοποθετούνταν σε θάλαμο κενού με υποπίεση μέσου κενού (10 Pa) για διάστημα 168 ωρών
- δ) επαναζυγίζονταν στον ίδιο αναλυτικό ζυγό
- ε) το βάρος της προσροφημένης υγρασίας σε ένα δοκίμιο για ένα συγκεκριμένο διάστημα έκθεσης προέκυπτε από την διαφορά των βαρών του δοκιμίου στις καταστάσεις ΥΠΥ (υψηλής προσροφημένης υγρασίας) και ΧΠΥ (χαμηλής προσροφημένης υγρασίας)

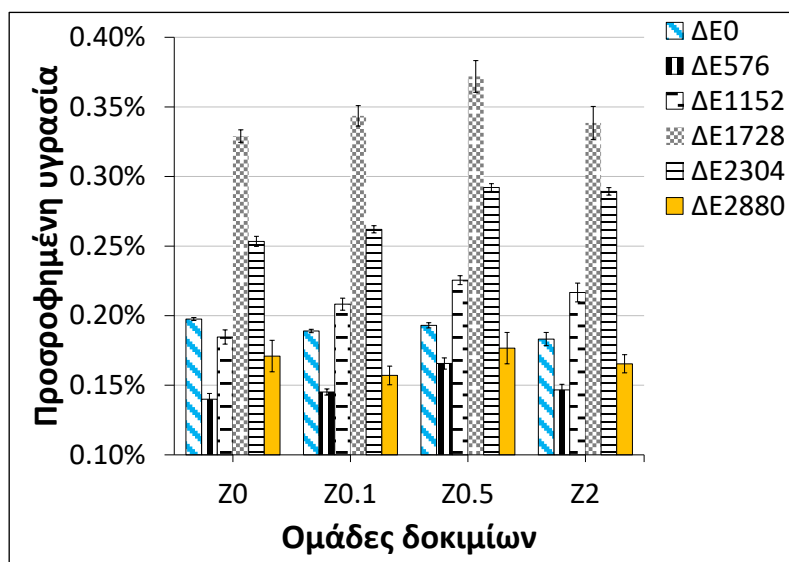
Πιο συγκεκριμένα, η προσροφημένη υγρασία υπολογίστηκε ως ποσοστό του βάρους του εκάστοτε δοκιμίου για κάθε διάστημα έκθεσης σε ΠΕΓ με βάση τον τύπο:

$$ΠΥ_{ΔΕx}(\%) = (BΔ_{ΥΠΥ/ΔΕx} - BΔ_{ΧΠΥ/ΔΕx}) / BΔ_{ΧΠΥ/ΔΕx} \times 100 \quad (7)$$

όπου:

$BΔ_{ΥΠΥ/ΔΕx}$ : το μέσο βάρος των 4 δειγμάτων με το αυτό ποσοστό πρόσθετου ZnO σε κατάσταση ΥΠΥ κατά το τρέχον διάστημα έκθεσης σε ΠΕΓ ( $0 \leq x \leq 5$ )

$BΔ_{ΧΠΥ/ΔΕx}$ : το μέσο βάρος των 4 δειγμάτων με το αυτό ποσοστό πρόσθετου ZnO σε κατάσταση ΧΠΥ κατά το τρέχον διάστημα έκθεσης σε ΠΕΓ ( $0 \leq x \leq 5$ )

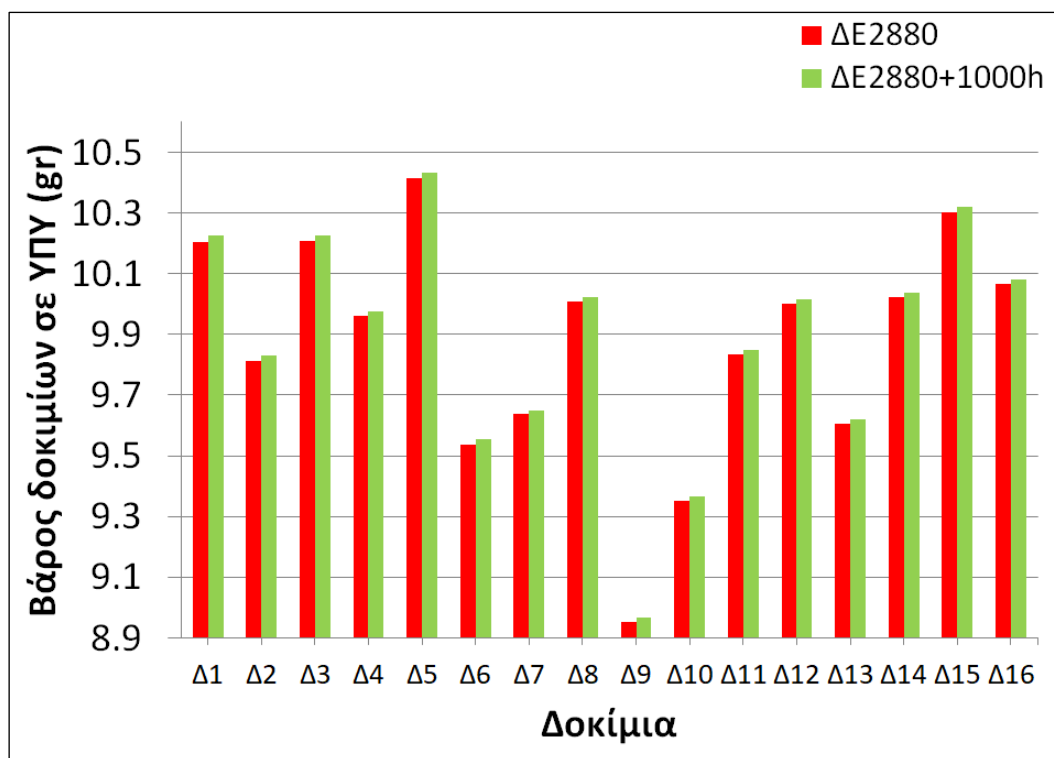


Σχήμα 9. Ποσοστά προσροφημένης υγρασίας κατά το τρέχον διάστημα έκθεσης σε ΠΕΓ (κατάσταση ΧΠΥ)

Από το Σχήμα 9 προκύπτει ότι η ΠΥ παρουσιάζει μικρές διακυμάνσεις μεταξύ των 4 ομάδων δοκιμών οι οποίες δεδομένης και της ακρίβειας που προσφέρει η επιλεχθείσα μεθοδολογία εγκλιματισμού, δεν μπορούν να ληφθούν υπόψη παρά το πλήθος των δοκιμών ανά ομάδα δοκιμών. Ωστόσο, κατά την πρόοδο των ΔΕ, διαφαίνεται ότι η ΠΥ λαμβάνει μέγιστες τιμές κατά το ΔΕ1728, φαινόμενο το οποίο ακολουθεί την μέγιστη απώλεια βάρους κατά το ΔΕ1152. Συγκεκριμένα διαφαίνεται ότι στο ΔΕ1152 (μέγιστη ΑΒ) συμβαίνει μεγάλης κλίμακας αποικοδόμηση, η οποία ξεκινά με σταδιακή απομάκρυνση υλικού και διαμόρφωση πόρων. Αυτοί στην πορεία της έκθεσης σε ΠΕΓ μεγεθύνονται και πολλαπλασιάζονται, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται μεγαλύτερα και περισσότερα κομμάτια (chunks), επιτρέποντας μεγαλύτερες διόδους στην υγρασία προς το εσωτερικό της πολυμερικής μήτρας. Ακολούθως, επέρχεται αύξηση της ΠΥ η οποία λαμβάνει χώρα υπό χρονική υστέρηση, όπως αποτυπώνεται με την κορύφωση της ΑΒ στο ΔΕ1152 και της ΠΥ στο ΔΕ1728.

#### 2.3.6.2.3 Έλεγχος κορεσμού προσροφημένης υγρασίας (ΠΥ)

Για την διερεύνηση εάν η ΠΥ τελούσε υπό κορεσμό κατά την πειραματική διαδικασία, στο διάστημα ΔΕ2880 όλα τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε περιβάλλον ελεγχόμενης υγρασίας (100% RH / 40 °C) για διάστημα 1000 ωρών (ΔΕ2880+1000h) και ακολούθως ζυγίστηκαν. Μετά, και αφού εκτέθηκαν σε μέσο κενό (medium vacuum) 0.1 mbar για διάστημα 7 ημερών, επαναζυγίστηκαν. Η σύγκριση των βαρών ανάμεσα στις δύο αυτές καταστάσεις ΥΠΥ (ΔΕ2880 και ΔΕ2880+1000h) κατέδειξε ότι η ακόλουθη έκθεση των δοκιμών σε περιβάλλον 100% RH διάρκειας 1000 h προκάλεσε ακόμη μεγαλύτερη προσρόφηση υγρασίας (σχεδόν διπλάσια) σε σχέση με την προσρόφηση υγρασίας κατά το ΔΕ2880, αλλά και με τα άλλα ΔΕ (Σχήμα 10). Επίσης, παρά την έκθεση σε κενό των δοκιμών του ΔΕ2880+1000h, το βάρος των δοκιμών δεν επανήλθε στα επίπεδα του ΔΕ2880.



Σχήμα 10. Σύγκριση βάρους δοκιμίων μεταξύ ΔΕ2880 και ΔΕ2880 + 1000h (ΥΠΥ)

### 2.3.6.3 Συμπεράσματα μεθόδου

Αρχικά θα πρέπει να αναφερθεί, ότι επειδή στο μεσοδιάστημα από την εξαγωγή των δοκιμίων από τον θάλαμο μέσου κενού (medium vacuum) και μέχρι τη διενέργεια των μετρήσεων βάρους η προσρόφηση μικρού ποσοστού περιβαλλοντικής υγρασίας θεωρείται βέβαιη, ο εγκλιματισμός με έκθεση σε κενό δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι απομακρύνει πλήρως την ΠΥ. Επομένως με την ανωτέρω μεθοδολογία μπορούν κατ' ουσίαν να οριοθετηθούν δύο διακριτές καταστάσεις ελέγχου της υγρασίας στο εσωτερικό των δοκιμίων: η κατάσταση υψηλής προσροφημένης υγρασίας (ΥΠΥ) και η κατάσταση χαμηλής προσροφημένης υγρασίας (ΧΠΥ). Επιπλέον, η ΠΥ κατά τις μεθοδεύσεις της πειραματικής διαδικασίας δεν βρισκόταν σε κορεσμό στο εσωτερικό των δοκιμίων, ενώ η έκθεση σε μέσο κενό διάρκειας 7 ημερών δεν ήταν αρκετή για να απομακρύνει την επιπρόσθετη ΠΥ, η οποία το πιθανότερο είχε διαποτίσει τα δοκίμια σε ακόμα μεγαλύτερο βάθος.

Με βάση το Σχήμα 8α, είναι προφανές ότι η έκθεση σε ΠΕΓ επιφέρει πρόσθετη ΑΒ σε κάθε ΔΕ, λόγω της αποικοδόμησης που συνεπακόλουθα συντελείται στην επιφάνεια των δοκιμίων και η οποία επηρεάζεται από δύο ανταγωνιστικά φαινόμενα: α) την φωτοοξειδωση, όπου άτομα οξυγόνου δεσμεύονται στην πολυμερική μήτρα από τον αέρα, κάτι που οδηγεί σε αύξηση βάρους και β) την διάσπαση των αλυσίδων λόγω των αντιδράσεων αποικοδόμησης (φωτόλυση, υδρόλυση και φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις), από τις οποίες παράγονται ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους όπως CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, αλδεύδες, οξέα κλπ [41]. Πλέον της απώλειας μάζας λόγω αποικοδόμησης, η μετρούμενη ΑΒ καθορίζεται και από την απώλεια/προσθήκη ΠΥ. Επειδή όμως η ΠΥ δεν απομακρύνθηκε πλήρως

- και επομένως μπορεί να βρίσκεται σε διάφορα επίπεδα εντός της πολυμερικής μήτρας - δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την απώλεια μάζας. Ωστόσο η προσοχή εστιάζεται στις μέγιστες τιμές AB και ΠΥ στα ΔΕ1152 και ΔΕ1728 αντίστοιχα (Σχήμα 8α,β & Σχήμα 9), και οι οποίες σε συνδυασμό με τη παρατήρηση των διηλεκτρικών παραμέτρων για τα αντίστοιχα ΔΕ επιβεβαιώνουν την πορεία της αποικοδόμησης. Εκτιμάται ότι το φαινόμενο αυτό είναι περιοδικό, και θα επαναλαμβάνεται με την αυτή σειρά, αλλά το πιθανότερο πιο συχνά, όσο συνεχίζεται η αποικοδόμηση.

Εν κατακλείδι, η ζύγιση αποκάλυψε την ιδιαιτερότητα της δομικής διαφοροποίησης των ΥΕΔ ως αποτέλεσμα της έκθεσης σε ΠΕΓ και αποτέλεσε την βάση για την ερμηνεία της διηλεκτρικής συμπεριφοράς των ΥΕΔ κατά τη διάρκεια της επιβαλλόμενης φθοράς.

### 2.3.7 Θερμογραφική κάμερα

#### *2.3.7.1 Συσσκευή FLIR ThermaCAM P620*

Η θερμογραφική απεικόνιση υπερύθρων πραγματικού χρόνου αποτελεί μη επεμβατική μέθοδο ανίχνευσης θερμικών φαινομένων με πλήθος εφαρμογών στα πεδία αρμοδιοτήτων των μηχανικών, όπως την επιτήρηση ηλεκτρικών εγκαταστάσεων (γραμμές μεταφοράς, μονωτήρες, μετασχηματιστές, κινητήρες, πίνακες κλπ), της δομικής ακεραιότητας κατασκευών (κτίρια, αεροπλάνα, εργαλεία κλπ) [43]. Πραγματοποιείται με τη βοήθεια θερμογραφικών καμερών οι οποίες λειτουργούν όπως οι εμπορικές κάμερες, με τη διαφορά ότι πέραν του κυρίως φακού διαθέτουν έναν επιπλέον, που οδηγεί το φως σε αισθητήρα υπερύθρων. Ο φακός μέσω του οποίου οδεύεται το υπέρυθρο φως προς τον αισθητήρα υπερύθρων είναι κατασκευασμένος από ειδικό κρύσταλλο, επειδή το απλό γυαλί απορρίπτει σημαντικό μέρος του υπέρυθρου φάσματος. Οι δύο φακοί έχουν το ίδιο οπτικό πεδίο ώστε οι εικόνες να συνδυάζονται, διευκολύνοντας την ανίχνευση, αλλά και να είναι άμεσα συγκρίσιμες. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η θερμογραφική κάμερα FLIR ThermaCAM P620 μέγιστης ανάλυσης 640 × 480 pixels και ευαισθησίας 0.06 °C, με δυνατότητα ανίχνευσης εύρους θερμοκρασιών -40 °C έως +500 °C και επέκτασης μέχρι τους +2000 °C [44]. Η επεξεργασία του ληφθέντος ψηφιακού υλικού (φωτογραφίες/βίντεο) γίνεται μέσω Η/Υ με την εφαρμογή ThermaCAM Reporter. Επίσης διαθέτει ενσωματωμένο δείκτη laser (laser pointer) για την ασφάλεια του χρήστη, ώστε αυτός να μην χρειάζεται να φέρει επιπλέον όργανα και να μην χρειάζεται η προσέγγιση επικίνδυνων σημείων ελέγχου, όπως ισχυρές θερμικές πηγές, υψηλές τάσεις/ρεύματα κλπ. Όσον αφορά στην θερμογραφική εικόνα, επειδή αυτή παράγεται από ανεξάρτητο αισθητήρα υπέρυθρου φάσματος, το οπτικό αποτέλεσμα είναι μονοχρωματικό. Όμως για τη διευκόλυνση της παρατήρησης και επεξεργασίας, με τη βοήθεια του λογισμικού της κάμερας γίνεται τεχνητή απόδοση χρωμάτων ως εξής (με σειρά από το πιο θερμό προς το πιο ψυχρό στοιχείο): άσπρο, κόκκινο, πορτοκαλί, κίτρινο, πράσινο, μπλε και μαύρο, ενώ η κλίμακα αυτή παρατίθεται στην τελική θερμογραφική εικόνα (Εικόνα 4).



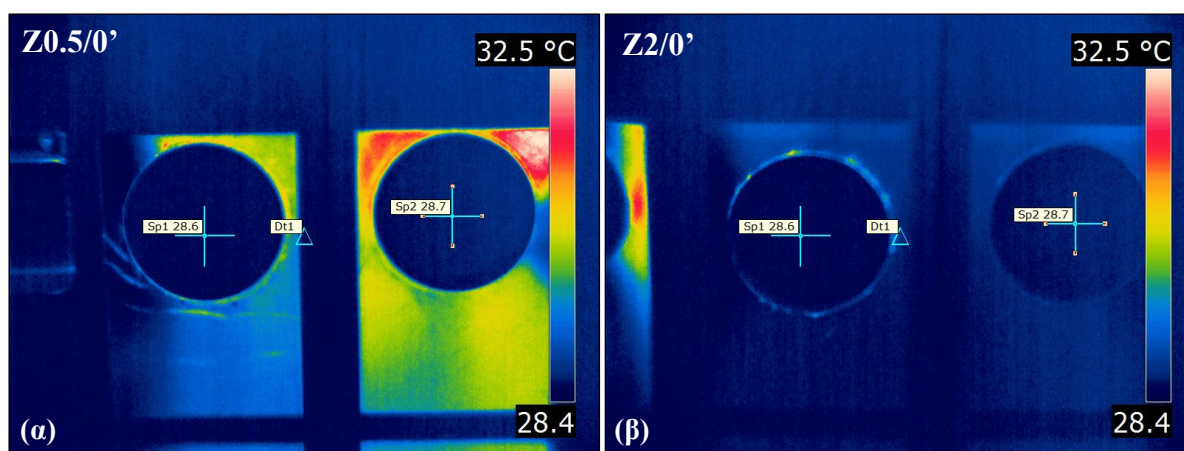
Η θερμογραφική κάμερα χρησιμοποιήθηκε για την μακροσκοπική εξέταση των δοκιμίων για τυχόν ύπαρξη ανωμαλιών στη δομή τους, καθώς και για τη διερεύνηση θερμοκρασιακών διακυμάνσεων που μπορεί να οφείλονται στην παρουσία ZnO.

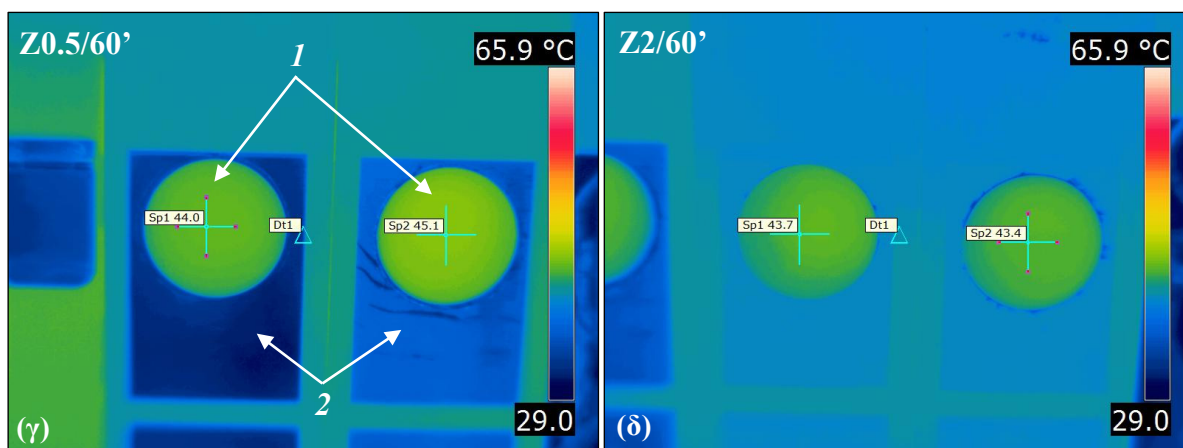
### 2.3.7.2 Μετρήσεις θερμογραφικών εικόνων

Στην Εικόνα 4 παρατίθενται οι θερμογραφικές εικόνες 2 δοκιμίων Z0.5 και 2 δοκιμίων Z2 εντός των δειγματοφορέων της συσκευής QUV Spray σε συνθήκες περιβάλλοντος (Εικόνα 4α,β) και αμέσως μετά από έκθεση σε ακτινοβολία UV-B διάρκειας 60 min και έντασης  $0.68 \text{ W/m}^2$ , δηλαδή της αυτής ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας, όπως επιλέχθηκε και για την έκθεση σε ΠΕΓ (Εικόνα 4γ,δ). Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν κατά τον ίδιο τρόπο στο μεσοδιάστημα των 30 min (Εικόνα Π3α,β Παράρτημα), όπου επίσης δεν παρατηρήθηκαν περαιτέρω διαφοροποιήσεις.

Στις ληφθείσες θερμογραφικές εικόνες παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας η οποία προσεγγίζει τα επίπεδα που έχουν τεθεί στο όργανο (χρώμα κίτρινο-πράσινο, Εικόνα 4γ/1), ενώ στις μεταλλικές βάσεις συγκράτησης από αλουμίνιο η θερμοκρασία παραμένει σχεδόν στα αρχικά επίπεδα (χρώμα μπλε/γαλάζιο, Εικόνα 4γ/2). Η θερμοκρασιακή διακύμανση αυτή οφείλεται στα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά των υλικών (Πίνακας 10) [45-52], με βάση τα οποία, τα δοκίμια συγκρατούν περισσότερη θερμότητα από το αλουμίνιο λόγω μεγαλύτερης ειδικής θερμικής χωρητικότητας της ρητίνης και δεν την αποβάλλουν το ίδιο γρήγορα λόγω της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητάς της. Αντιθέτως, οι αλουμινένιες βάσεις συγκράτησης δεν προλαβαίνουν να θερμανθούν, παρά τη χαμηλή ειδική θερμική χωρητικότητα του αλουμινίου, λόγω της υψηλής θερμικής αγωγιμότητας του αλουμινίου, και έτσι παραμένουν σχεδόν στα αρχικά - προ έκθεσης - επίπεδα θερμοκρασίας.

Από την μακροσκοπική εξέταση των επιφανειών των δοκιμίων, όπως αυτές καταγράφηκαν στις παραπάνω θερμογραφικές εικόνες, προκύπτει ότι αυτές είναι ομοιογενείς, ενώ δεν παρατηρούνται αξιόλογες θερμοκρασιακές διακυμάνσεις ανάμεσα σε δοκίμια διαφορετικού ποσοστού πρόσθετου ZnO.





**Εικόνα 4(α-δ).** Θερμογραφικές εικόνες δοκιμίων ΔE2880 κατόπιν έκθεσης σε ακτινοβολία UV-B: **(α)** 0.5 wt% / 0°, **(β)** 2 wt% / 0°, **(γ)** 0.5 wt% / 60°, **(γ/1)** δοκίμια, **(γ/2)** αλουμινένιες βάσεις συγκράτησης, **(δ)** 2 wt% / 60°  
[φωτ/φίες: Θ. Αργυρόπουλος/Γ. Παπαλάμπρης]

**Πίνακας 10.** Ειδική θερμική χωρητικότητα και θερμική αγωγιμότητα ZnO & εποξειδικής ρητίνης σε περιβαλλοντικές συνθήκες

	Ειδική θερμική χωρητικότητα (J/g/K)	Θερμική αγωγιμότητα (W/m/K)
<b>ZnO</b>	0.49	60
<b>Εποξειδική ρητίνη</b>	1.8	0.17 - 0.21
<b>H<sub>2</sub>O</b>	4.2	0.6
<b>Al</b>	0.9	270

### 2.3.7.3 Συμπεράσματα μεθόδου

Με βάση τις μετρήσεις θερμοκρασίας στο κέντρο των δοκιμίων, όπως απεικονίζονται στην Εικόνα 4, δεν διαπιστώθηκαν αξιόλογες θερμοκρασιακές αποκλίσεις μεταξύ δοκιμίων διαφορετικού ποσοστού πρόσθετου ZnO, ούτε μεταξύ διαφορετικών χρόνων έκθεσης σε ακτινοβολία UV-B. Στις ίδιες εικόνες αποτυπώνεται ομοιόμορφη διάχυση θερμότητας στο σώμα όλων των δοκιμίων, γεγονός που καταδεικνύει την απουσία φθορών μεγάλης κλίμακας. Ωστόσο, ακριβής αξιολόγηση της κατάστασης των επιφανειών των δοκιμίων δύναται να προκύψει με τη συνεισφορά των ευρημάτων επιπρόσθετων μετρήσεων, όπως SEM και FT/IR, οι οποίες αναπτύσσονται παρακάτω.

## 2.4 Χαρακτηρισμοί

### 2.4.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

#### 2.4.1.1 Όργανα FEI Quanta 200 & ThermoFischer Scientific Phenom XL G2

Οι δομές και οι μορφολογίες των πολυμερών χαρακτηρίζονται για περισσότερα από 60 χρόνια με τη βοήθεια ηλεκτρονικών μικροσκοπίων που σήμερα έχουν επιτύχει διακριτική ικανότητα μικρότερη των 0.1 nm. Δημοφιλή κατηγορία ηλεκτρονικών μικροσκοπίων αποτελούν τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης τα οποία λόγω του προσιτού πλέον κόστους τους, της βελτιωμένης φιλικότητας

προς το χρήστη που προσφέρουν τα σύγχρονα λογισμικά ελέγχου και της απλουστευμένης προετοιμασίας των δειγμάτων, επιτυγχάνουν διακριτική ικανότητα μικρότερη των 5 nm [53].

Ο χαρακτηρισμός της κόνιας του πρόσθετου ZnO που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των δοκιμίων σύνθετων υλικών, καθώς και των υπό εξέταση επιφανειών αυτών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αρχικά του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης FEI Quanta 200 και εν συνεχεία για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας επιλέχθηκε το ThermoFischer Scientific Phenom XL G2 [54, 55], με τη βοήθεια του οποίου έγιναν όλοι οι χαρακτηρισμοί, όπως παρουσιάζονται σε επόμενη παράγραφο. Η βασική αρχή λειτουργίας τους αφορά στην εκπομπή στενής επιταχυνόμενης δέσμης ηλεκτρονίων η οποία διέρχεται από: α) ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπίκνωσης δέσμης (μέσω του οποίου ρυθμίζεται η ανάλυση) και β) αντικειμενικό ηλεκτρομαγνητικό φακό (με τη βοήθεια του οποίου ρυθμίζεται η εστίαση), και τελικά προσπίπτει στην επιθυμητή επιφάνεια. Η πρόσκρουση της εκπεμπόμενης δέσμης ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφόρων σωματιδίων εκ των οποίων τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια (Secondary Electrons, SE) ως προϊόντα ιονισμού και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BackScattered Electrons, BSE) προερχόμενα από ελαστικές κρούσεις με άτομα, ανιχνεύονται μέσω κατάλληλων αισθητήρων που αποτελούν βασικό εξοπλισμό σε μια τυπική συσκευή SEM. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι η όλη διάταξη βρίσκεται υπό κενό για την προστασία της καθόδου εκπομπής ηλεκτρονίων από την φθορά, καθώς και για την αποφυγή της διασποράς και κατά συνέπεια της εξασθένισης της εκπεμπόμενης δέσμης ηλεκτρονίων, λόγω των σωματιδίων που εμπεριέχονται στον ατμοσφαιρικό αέρα (και τα δύο παραπάνω μικροσκόπια SEM δύνανται να μεταβαίνουν από υψηλό σε χαμηλό κενό για τη μέτρηση μη αγωγίμων δειγμάτων). Οι εικόνες που συντίθενται από δευτερεύοντα ηλεκτρόνια αποτελούν το κύριο τρόπο απεικόνισης της τοπογραφίας μιας επιφάνειας. Οι εικόνες που συντίθενται από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια παρέχουν τοπογραφικές και κρυσταλλογραφικές πληροφορίες των υλικών της εξεταζόμενης επιφάνειας. Η μίξη των απεικονίσεων SE και BSE παράγει πληρέστερο οπτικό αποτέλεσμα, αλλά η αξιοποίηση μεμονωμένα των SE, BSE επαφίεται στις ανάγκες της εκάστοτε εφαρμογής. Τέλος, για την απεικόνιση και τον χαρακτηρισμό των (νανο)ράβδων ZnO στο SEM FEI Quanta 200, προηγήθηκε επιγραφίτωση της κόνιας, ενώ για την ίδια διαδικασία στο SEM TFS Phenom XL G2 εφαρμόστηκε επιπλατίνωση. Ομοίως, για τον χαρακτηρισμό των επιφανειών των δοκιμίων εφαρμόστηκε επιπλατίνωση για την εξασφάλιση της αγωγιμότητάς τους.

#### *2.4.1.2 Μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM*

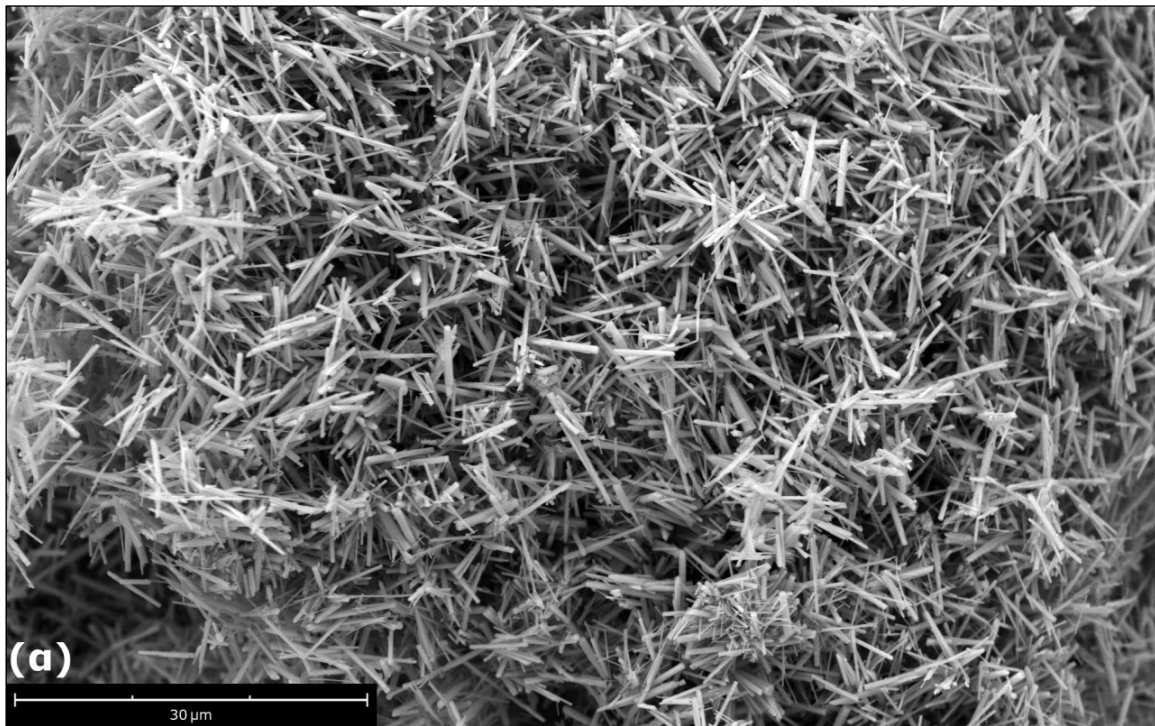
Κατά το διάστημα ΔΕ0 (προ έκθεσης σε ΠΕΓ) για τα δοκίμια της ομάδας Ζ0 η παρουσία οξυγόνου ανήλθε σε 17.23 at%, ενώ για τα δοκίμια των ομάδων Ζ0, Ζ0.1 Ζ0.5 και Ζ2 κατά το διάστημα ΔΕ2880 σε 25.81 at%, 25.33 at%, 27.65 at% και 31.76 at% αντίστοιχα, γεγονός που ερμηνεύεται από την αυξημένη παρουσία ZnO συνδυαστικά με την οξείδωση του υλικού.

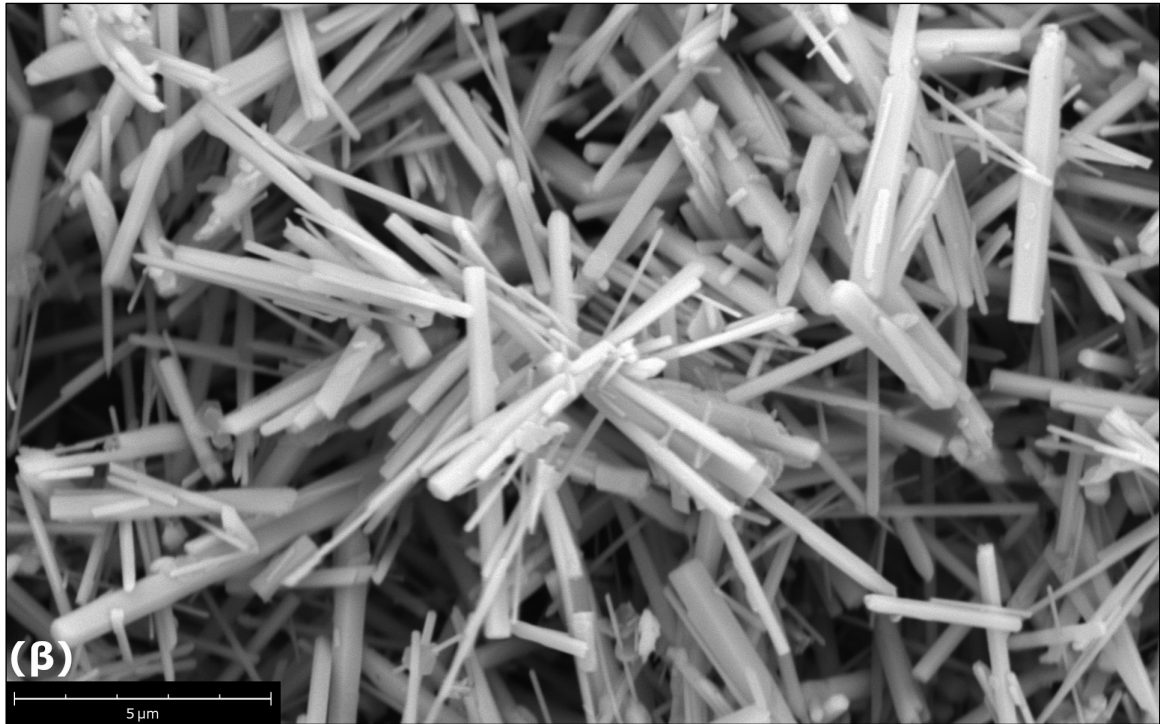
Ο συνδυασμός των απεικονίσεων SE και BSE κατέδειξε οπτικά την μορφολογία της κόνιας ZnO, η οποία αποτελούταν από ράβδους εξαγωνικής δομής και διαστάσεων 70 nm - 1 μm, οι οποίες βάσει της Εικόνας 5α,β (απεικονίσεις διαφορετικών μεγεθύνσεων) κυμαίνονται κυρίως από 100 έως

200 nm. Επίσης είναι εμφανής και η παρουσία δικτύου αυλακώσεων (crazing), καθώς και περιοχών με φλύκταινες (blistering) (Εικόνα 6α-δ), ενώ χαρακτηριστική είναι και η παρουσία πόρων μόνο στα δοκίμια Z0, η οποία γινόταν οριακά εμφανής στα δοκίμια Z0.1 (Εικόνα 6α,β). Συμπληρωματικά, η εικόνα των επιφανειών των δοκιμίων στο ΔΕ2880 παρατηρήθηκε με τη βοήθεια του οπτικού μικροσκοπίου Leitz Aristomet, όπως αποτυπώνεται στην Εικόνα Π1(α-δ), όπου απεικονίζονται επιφάνειες δοκιμίων Z0, Z0.1, Z0.5 και Z2, καθώς και στην Εικόνα Π2(α,β), όπου απεικονίζονται επιφάνειες δοκιμίων Z0.1 και Z2 στις οποίες έχουν εμφανιστεί φαινόμενα κιμωλίας.

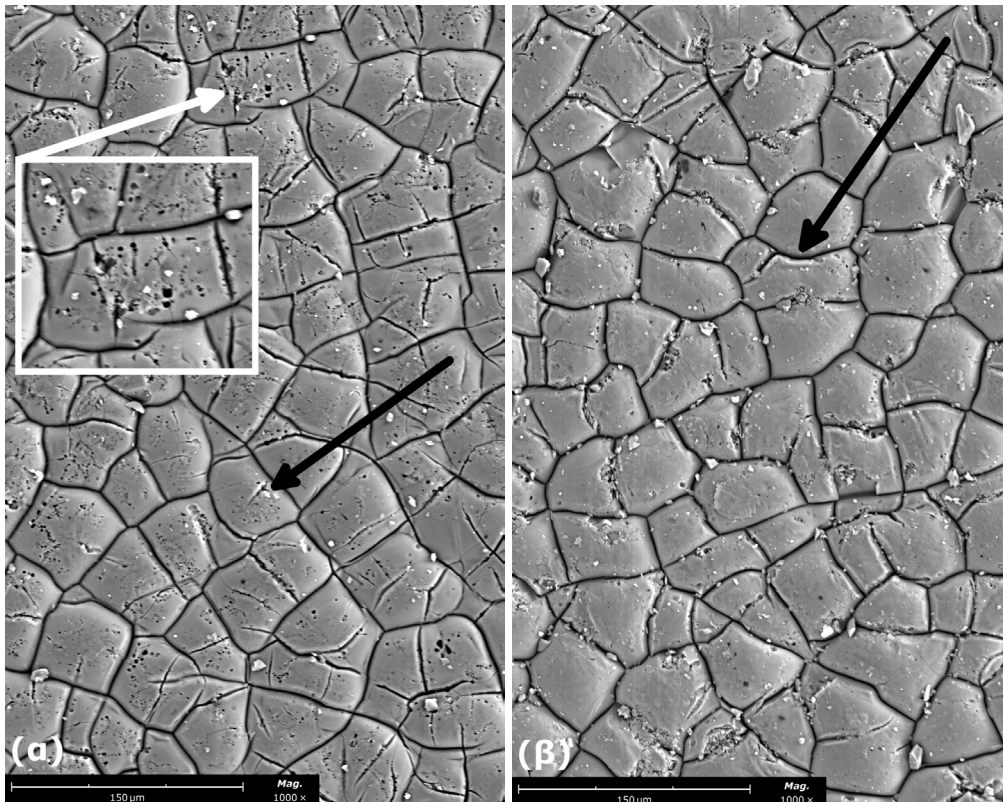
Συμπληρωματικά πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (SEM Energy Dispersive Spectroscopy) η οποία κατέδειξε την διασπορά του πρόσθετου ZnO στο σώμα της ρητίνης για τα δοκίμια Z0.5 και Z2, ενώ για τα δοκίμια Z0.1 δεν ήταν ανιχνεύσιμη η παρουσία του ZnO (Σχήμα 11α,β).

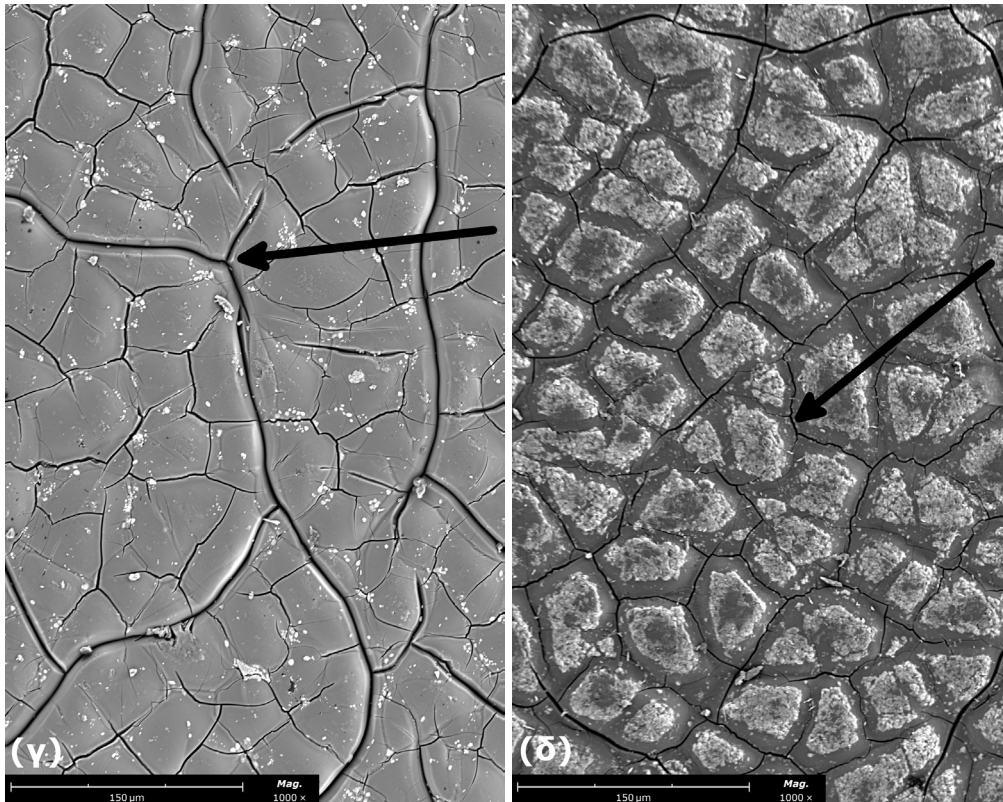
Και οι δύο παραπάνω μεθοδολογίες κατέδειξαν για τα δοκίμια Z2 περιοχές με σημαντικές διαφορές σε ποσοστά ΠρΥλ, γεγονός που το πιθανότερο οφείλεται στον σχηματισμό συσσωματωμάτων κατά το στάδιο της κατασκευής (Εικόνα 6δ και Σχήμα 11β).



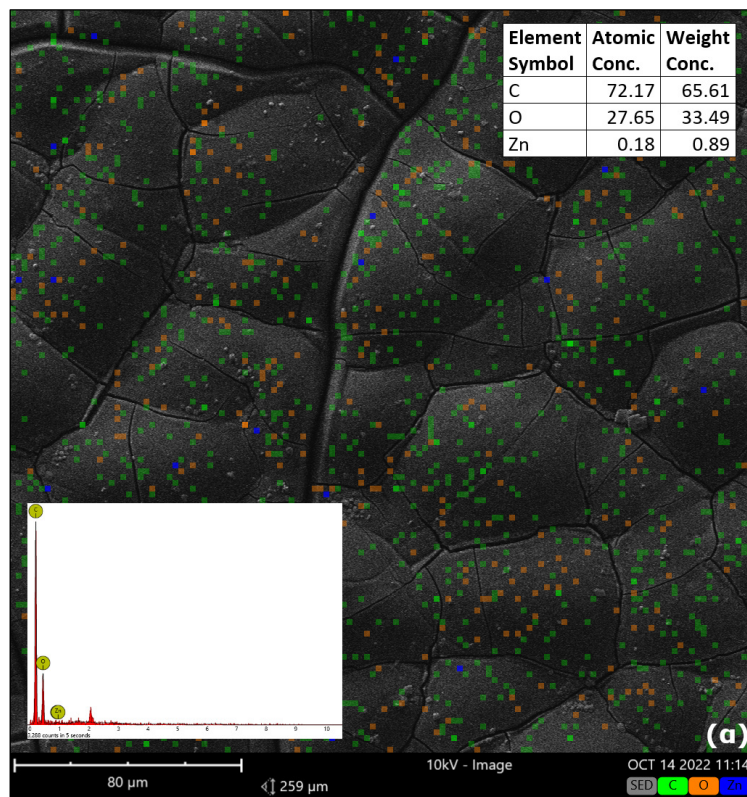


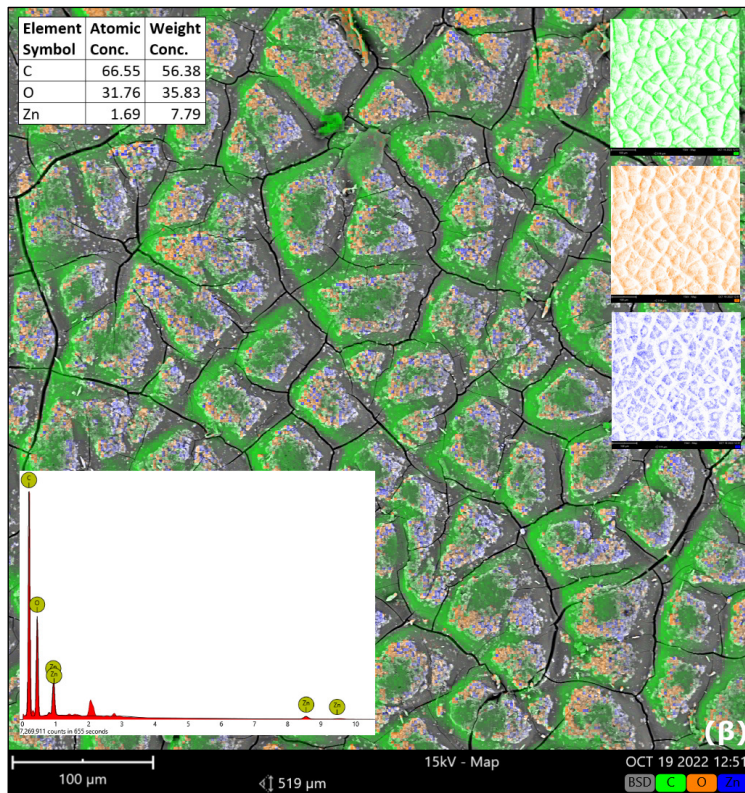
Εικόνα 5(α,β). Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης παρασκευασθείσας κόνιας ZnO σε διάφορες μεγεθύνσεις [φωτ/φίες: Αιμ. Ζέρβας/Γ. Παπαλάμπρης]





Εικόνα 6(α-δ). Φωτογραφίες SEM επιφανειών δοκιμών κατά το ΔΕ2880 (άσπρο βέλος: πόροι, μαύρα βέλη: αυλακώσεις) για δοκίμια: (α) Z0, (β) Z0.1, (γ) Z0.5, (δ) Z2 [φωτ/φίτες: Αμ. Ζέρβας/Γ. Παπαλάμπρης]





**Σχήμα 11(α,β).** Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς επιφανειών δοκιμίων κατά το ΔΕ2880: **(α)** Z0.5, **(β)** Z2 [φωτ/φίες: Αιμ. Ζέρβας/Γ. Παπαλάμπρης]

#### 2.4.1.3 Συμπεράσματα μεθόδου

Σύμφωνα με τις απεικονίσεις SEM της κόνιας ZnO που χρησιμοποιήθηκε ως ΠρΥλ σε δοκίμια εποξειδικής ρητίνης, αυτή συνίσταται από ράβδους, συνδεδεμένες συνήθως στο ένα άκρο τους, σε διαστάσεις που κυμαίνονταν από 70 nm έως 1 μm (100 - 200 nm βάσει της Εικόνας 5β) και χωρίς την παρουσία άμορφων περιοχών στο υλικό.

Επίσης, η απεικόνιση των επιφανειών των δοκιμίων, τα οποία υπέστησαν την πλήρη διάρκεια έκθεσης σε ΠΕΓ, αποκάλυψε την ύπαρξη εκτεταμένου δικτύου ρωγμών (crazing) και ήπιες φλύκταινες (blistering) σε όλα τα δοκίμια, με τη διαφορά ότι όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα του ZnO, τόσο λιγότερα και πιο ρηγά τα αυλάκια των ρωγμών, ενώ παράλληλα και οι φλύκταινες ήταν μικρότερες (Εικόνα 6α-δ). Κατά συνέπεια επιβεβαιώνεται η προστατευτική δράση του ZnO και η βελτιωμένη αντοχή του ΣΥλ από την αποικοδόμηση λόγω έκθεσης σε ΠΕΓ. Στο συμπέρασμα αυτό συντείνει και η χαρακτηριστική παρουσία πόρων στα δοκίμια Z0, η οποία γινόταν οριακά εμφανής στα δοκίμια Z0.1, ενώ απεναντίας, πόροι δεν παρατηρήθηκαν στα δοκίμια Z0.5 και Z2.

Η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς κατέδειξε ικανοποιητική διασπορά του πρόσθετου ZnO στο σώμα της ρητίνης για τα δοκίμια Z0.5 (Σχήμα 11α,β). Για τα δοκίμια Z2, παρότι μακροσκοπικά θα μπορούσε η διασπορά να χαρακτηριστεί ικανοποιητική, παρατηρείται μια τάση για δημιουργία συσσωματωμάτων, δεδομένου ότι η παρουσία του ZnO εντοπίζεται κυρίως εντός των περιοχών που περιστοιχίζονται από αυλάκια (Σχήμα 11β).

## 2.4.2 Κρυσταλλογραφία ακτίνων X (XRD)

### *2.4.2.1 Όργανο Bruker D8 Advance*

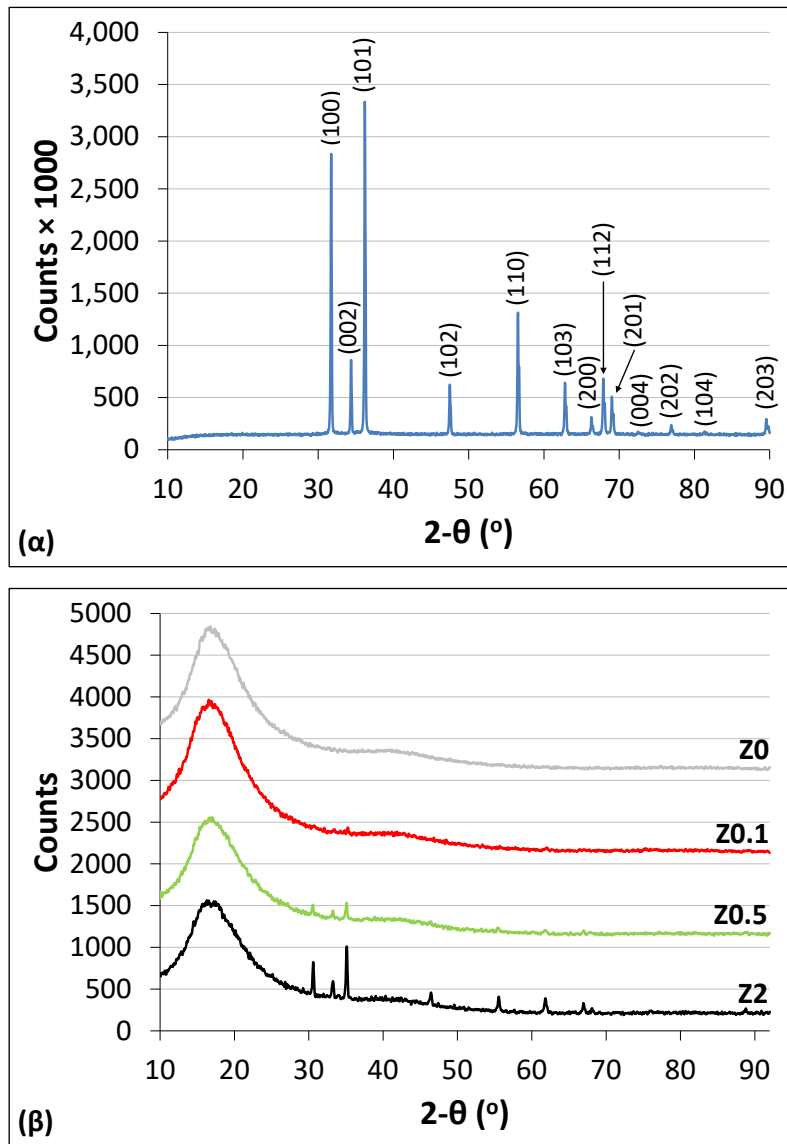
Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X αποτελεί μια τυπική και ευρέως χρησιμοποιούμενη μεθοδολογία για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής ενός υλικού. Το ΥΕΔ ακτινοβολείται με δέσμη ακτίνων X, η περίθλαση των οποίων σε επιμέρους δέσμες αξιολογείται με τη μέτρηση της ισχύος τους. Σε συγκεκριμένες γωνίες η ένταση της ακτινοβολίας που περιθλάται δημιουργεί χαρακτηριστικές κορυφές, οι οποίες απεικονίζονται στο σχετικό ακτινοδιάγραμμα και αντιστοιχίζονται με τις σχετικές καταχωρίσεις στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων που εμπεριέχεται στο λογισμικό ελέγχου της συσκευής, ταυτοποιώντας έτσι το υλικό και τη δομή του. Πιο ειδικά, η πρόσκρουση των ακτίνων X σε ένα υλικό χαρακτηρίζεται από σκεδάσεις ελαστικές, όπου οι ακτίνες X ανακλώνται (σκεδάσεις Thompson) και ανελαστικές (σκεδάσεις Compton), όπου δευτερογενείς ακτίνες X προκύπτουν από την μετάπτωση ηλεκτρονίων από στιβάδες υψηλότερης σε στιβάδες χαμηλότερης ενέργειας [56]. Σε ένα δείγμα ενδέχεται να βρίσκονται διάφορες χημικές ενώσεις η αναλογία των οποίων εντός του δείγματος αποτυπώνεται με τα ύψη των κορυφών. Για την παρούσα εργασία αξιοποιήθηκε η συσκευή Bruker D8 Advance [57], τόσο για τον χαρακτηρισμό της εργαστηριακά παρασκευασθείσας κόνιας ZnO, όσο και των επιφανειών των δοκιμίων.

### *2.4.2.2 Μετρήσεις κρυσταλλογραφίας XRD*

Στο Σχήμα 12α διακρίνονται οι κορυφές που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή του ZnO που χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετο για την κατασκευή των (νανο)σύνθετων δοκιμίων του πειράματος. Ο χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε με βάση τη βιβλιογραφία [58-60] και κατέδειξε την δομή εξαγωνικού βουρτσίτη με σταθερές πλέγματος  $a = b = 3.249 \text{ \AA}$  and  $c = 5.207 \text{ \AA}$ . Συγκεκριμένα, οι όψεις (100), (101) και (001) του εξαγωνικού κρυσταλλογραφικού συστήματος αντιστοιχούν σε *m* (πλευρική δομή), *+p* (κανονική εξαγωνική πυραμιδική δομή) και *+c* (κανονική εξαγωνική πρισματική δομή). Συμπερασματικά η δομή της παρασκευασθείσας κόνιας συνίσταται από εξαγωνικές ράβδους, επίσης εξαγωνικής πυραμιδικής δομής. Επιπλέον δεν εντοπίστηκαν κρυσταλλικές ενδιάμεσες δομές και κατά συνέπεια αυτή συνίσταται από καθαρό ZnO, ενώ το μέσο κρυσταλλικό μέγεθος (μέσες τιμές  $L_c$ ,  $L_a$ ) προσδιορίστηκε με βάση την ανάλυση Williamson-Hall χρησιμοποιώντας το πλάτος των κορυφών στο ήμισυ του ύψους των κρυσταλλογραφικών κορυφών στα επίπεδα (002) (στίβαξη), (100) και (101). Έτσι, το παρασκευασθέν ZnO αποτελείται από ράβδους με μέσο κρυσταλλικό μέγεθος  $D = 46 \text{ nm}$  ( $L_a = 49 \text{ nm}$ ,  $L_c = 43 \text{ nm}$ ).

Τέλος, με βάση το Σχήμα 12β οι κορυφές που προσδιορίζουν την κρυσταλλική δομή του ZnO ήταν διακριτές στα δοκίμια Z2 και λιγότερο στα Z0.5, ενώ στα δοκίμια Z0.1 μόνο η κορυφή (101) ήταν οριακά διακριτή, λόγω της εξαιρετικά χαμηλής περιεκτικότητας σε ZnO.





**Σχήμα 12(α,β).** Ταυτοποίηση κορυφών κρυσταλλογραφίας XRD: **(α)** παρασκευασθείσας κόνιας ZnO, **(β)** δοκιμίων στο ΔΕ0

#### 2.4.2.3 Συμπεράσματα μεθόδου

Η εργαστηριακά παραχθείσα κόνια ZnO έχει κρυσταλλική δομή ραβδόμορφου εξαγωνικού βουρτσίτη χωρίς να ταυτοποιηθούν κρυσταλλικές ενδιάμεσες δομές.

### 2.4.3 Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)

#### 2.4.3.1 Όργανο Mettler Toledo TGA/SDTA 851

Η τεχνική της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (Differential Thermal Analysis) χρησιμοποιείται εκτενώς για τον προσδιορισμό των μεταβολών που υφίσταται ένα υλικό κατά την έκθεσή του σε ελεγχόμενες θερμοκρασιακές μεταβολές όπως πχ μεταβολές υαλώδους μετάπτωσης, τήξης, εξαχνωσης και κρυστάλλωσης (crystallization). Η λειτουργία του οργάνου ελέγχεται από H/Y και βασίζεται στην παράλληλη μεταβολή της θερμοκρασίας του δείγματος αναφοράς και του ΥΕΔ, και ακολούθως στην

ανίχνευση και καταγραφή των μεταξύ τους θερμοκρασιακών αποκλίσεων. Οι διαφορές αυτές εμφανίζονται στο θερμογράφημα ως κορυφές είτε άνω της καμπύλης που αντιστοιχεί στο δείγμα αναφοράς, είτε μεγαλύτερες από τα αντίστοιχα επίπεδα του δείγματος αναφοράς, οπότε αφορούν σε εξώθερμες αντιδράσεις, είτε κάτω από αυτήν, οπότε αφορούν σε ενδόθερμες αντιδράσεις [61]. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατός ο προσδιορισμός των θερμικών μεταπτώσεων (phase transitions), όπως ενδεικτικά η αποικοδόμηση και η οξειδωση ενός υλικού. Τα εξειδικευμένα όργανα που πραγματοποιούν αναλύσεις DTA επί το πλείστον αποτελούνται από δύο ξεχωριστούς θαλάμους οι οποίοι φιλοξενούνται εντός του ίδιου κλιβάνου στο εσωτερικό του οργάνου: στον ένα θάλαμο τοποθετείται το ΔΑ (συνήθως μικρή κάψα από αλουμίνιο) και στον άλλο το ΥΕΔ, πάλι σε ίδια κάψα. Τα δύο δείγματα ταυτόχρονα θερμαίνονται ή ψύχονται με κυκλοφορία υγρού αζώτου, και οι μετρούμενες θερμοκρασιακές μεταβολές μετατρέπονται με τη βοήθεια ενσωματωμένων θερμοζευγών σε διαφορές τάσης, οι οποίες καταγράφονται.

Οι μετρήσεις DTA στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν με το όργανο Mettler Toledo TGA/SDTA 851, η κύρια λειτουργία του οποίου είναι αυτή ενός θερμοζυγού με τη δυνατότητα υπέρθεσης του θερμογραφήματος DTA στο θερμογράφημα TGA. Ο θερμοζυγός αποτελεί όργανο μέτρησης μεταβολών της μάζας ενός δείγματος καθώς αυτό θερμαίνεται, από θερμοκρασίες περιβάλλοντος έως 1100 °C (1600 °C για το μοντέλο LF1600), με μέγιστη διακριτική ικανότητα 0.5 °C και ρυθμό σάρωσης 10 μετρήσεις ανά δευτερόλεπτο [62]. Ακόμη, αποτελείται από ένα ενιαίο θάλαμο στον οποίο τοποθετείται και μετράται το ΥΕΔ, ενώ ακολουθεί δεύτερη μέτρηση υπό τις αυτές συνθήκες χωρίς ΔΑ. Το θερμογράφημα DTA προκύπτει από τον συνδυασμό των δύο μετρήσεων, ο οποίος υλοποιείται με το λογισμικό του οργάνου. Ο σκοπός της διενέργειας της διαφορικής θερμικής ανάλυσης ήταν ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας ναλώδους μετάπτωσης δοκιμίων καθαρής εποξειδικής ρητίνης, καθώς και δοκιμίων ρητίνης ενισχυμένων με διάφορα ποσοστά πρόσθετου ZnO.

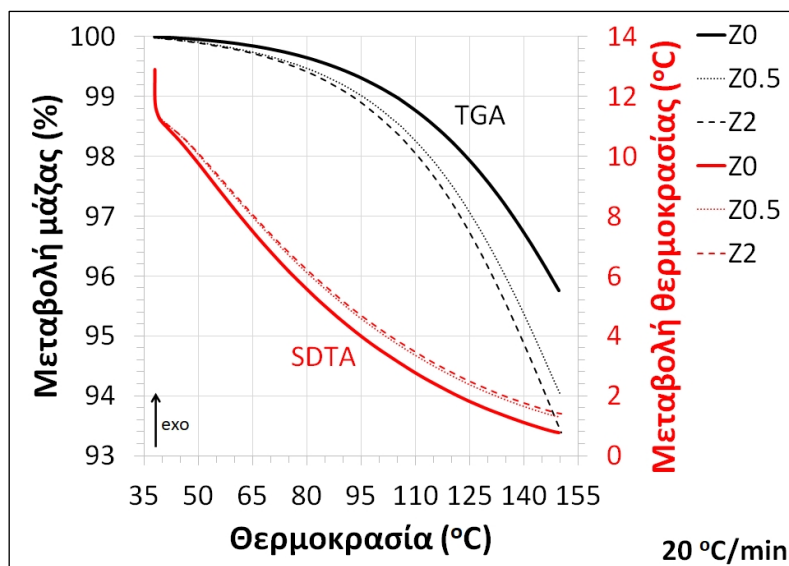
#### 2.4.3.2 Μετρήσεις TGA/SDTA

Δείγμα καθαρής ρητίνης υπεβλήθη σε δοκιμασίες TGA και SDTA σε εύρος θερμοκρασιών 35 °C έως 120 °C με ρυθμό 5 °C / min και 20 °C / min σε κάψες αλούμινας παρουσία αζώτου και ροής 50 ml/min. Τα θερμογραφήματα TGA περιγράφουν την μεταβολή της μάζας του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας υπό τον επιλεχθέντα ρυθμό θέρμανσης. Η μεταβολή αυτή εξαρτάται από τον ρυθμό και την μέγιστη θερμοκρασία θέρμανσης, ενώ τα θερμογραφήματα SDTA αποτυπώνουν τις διαφορές ανάμεσα στις θερμοκρασίες ΥΕΔ και ΔΑ, όπως αυτές διαμορφώνονται, επίσης κατά την αύξηση της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 13 απεικονίζεται η μείωση της μάζας των δειγμάτων της τάξης 5 - 7% (μετρήσεις TGA) με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 20 °C/min και αποδίδεται στην απελευθέρωση κλασμάτων πτητικών (volatile fractions) σε ποσοστά από 5 - 10 % [63], τα οποία μπορεί είναι: α) ΠΥ η οποία κατά το ΔΕΟ ανήλθε στα ίδια περίπου επίπεδα για όλα τα δοκίμια και σε μέσο όρο 0.19%, β) διαλύτες και γ) μη αντιδρώντα συστατικά. Επίσης η παρουσία ZnO σχετίζεται με μεγαλύτερη απώλεια μάζας, όπως

παρατηρήθηκε και στις μετρήσεις απώλειας βάρους (Σχήμα 8β), γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην απομάκρυνση της προσροφημένης υγρασίας από το ZnO, λόγω του υδρόφιλου χαρακτήρα του [42]. Η μεγαλύτερη απώλεια μάζας με την παρουσία ZnO, μπορεί επίσης να οφείλεται σε κάποια καταλυτική δράση του προσθέτου αυτού, κατά την αντίδραση θερμικής αποικοδόμησης της εποξειδικής ρητίνης. Στο ίδιο σχήμα και με τον ίδιο ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας οι μετρήσεις SDTA δεν καταδεικνύουν σαφή θερμικά φαινόμενα.

Θερμογραφήματα ελήφθησαν και για χαμηλότερο ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 5 °C/min (Σχήμα Π1 Παράρτημα), όπου η αύξηση της θερμοκρασίας που επιβάλλεται, προκαλεί ελαφρώς μεγαλύτερη μείωση μάζας για την καθαρή ρητίνη απ' όταν ο ρυθμός είναι 20 °C/min, επειδή ο βραδύτερος ρυθμός αποικοδόμησης επιτρέπει στο πολυμερικό σύστημα να ολοκληρώσει την αποβολή πτητικών κλασμάτων που παράγονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Επίσης με το ρυθμό αυτό δεν καταγράφεται κάποια συνεισφορά της παρουσίας ZnO στη μείωση της μάζας. Και εδώ οι καμπύλες SDTA είναι ομαλές και δεν αναδεικνύουν συγκεκριμένα θερμικά φαινόμενα.



Σχήμα 13. Θερμογραφήματα TGA / SDTA για ΔΕ0 ρυθμού 20 °C/min

#### 2.4.3.3 Συμπεράσματα μεθόδου

Με τις μετρήσεις TGA διαπιστώθηκε η παρουσία πτητικών συστατικών στα δείγματα καθαρής ρητίνης και ενισχυμένης με 0.5 και 2 wt% ZnO κατά το ΔΕ0, μέρος των οποίων εκτιμάται ότι θα απομακρυνθεί κατά την έκθεση των δοκιμίων σε ΠΕΓ, συνεισφέροντας στην συνολική απώλεια βάρους. Επίσης οι μετρήσεις SDTA δεν αποκάλυψαν την ύπαρξη θερμικών φαινομένων. Για το λόγο αυτό, δείγματα καθαρής ρητίνης αναλύθηκαν και με τη μέθοδο DSC που αναπτύσσεται πιο κάτω.

#### 2.4.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

##### *2.4.4.1 Όργανο Mettler Toledo DSC 1*

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry) αποτελεί αναλυτική ποιοτική μέθοδο χαρακτηρισμού θερμικών φαινομένων ενός υλικού, όπως η τήξη, η υαλώδης μετάπτωση, η οξειδωση, η κρυστάλλωση, ο πολυμερισμός κλπ που συνδέονται με μεταβολές της ροής θερμότητας σε ένα δείγμα όταν αυτό θερμαίνεται, ψύχεται ή διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία. Διαφέρει σε σχέση με την Διαφορική Θερμική Ανάλυση, γιατί στην τελευταία υπολογίζονται οι θερμοκρασιακές διαφορές  $Y\Delta/\Delta A$  υπό σταθερή ροή θερμότητας, ενώ με την τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης μετράται η διαφορά ροής θερμότητας ανάμεσα στο  $Y\Delta$  και το  $\Delta A$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου [64]. Οι κορυφές των σχετικών θερμογραφημάτων αντιστοιχούν σε μεταβολές της ενθαλπίας επιτρέποντας την ανίχνευση του εκάστοτε φαινομένου.

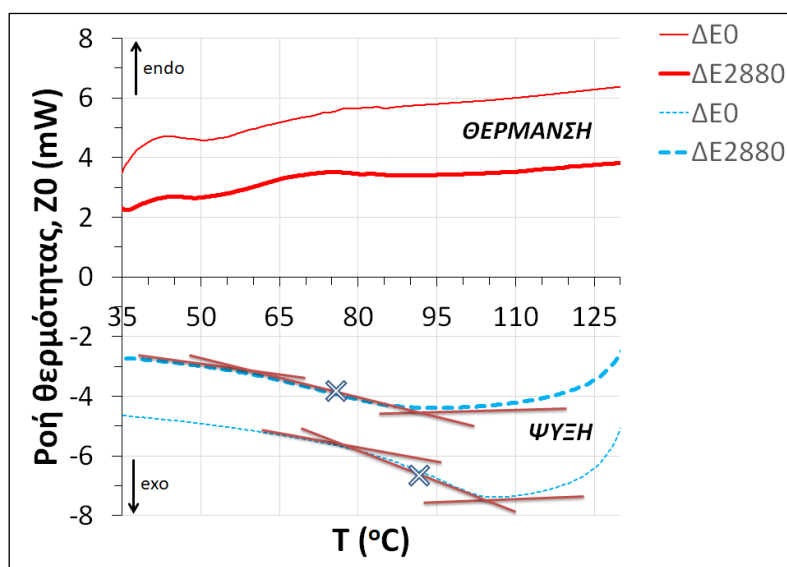
Χρησιμοποιήθηκε το όργανο Mettler Toledo DSC 1 εντός του οποίου φιλοξενείται ενιαίος θάλαμος/κλίβανος από άργυρο για την προστασία από διάβρωση, με ξεχωριστές θέσεις για το  $Y\Delta$  και το  $\Delta A$ . Στις θέσεις αυτές βρίσκονται αισθητήρες ροής θερμότητας που αποτελούνται από συστοιχία 120 θερμοζευγών σε διάταξη αστέρα με επικάλυψη ειδικού κεραμικού (ceramic-coated) [65]. Όλα τα δείγματα τοποθετούνται σε κατάλληλες κάψες (crucibles), οι οποίες μπορούν να είναι κατασκευασμένες από διάφορα υλικά (πχ χρυσός, χαλκός κλπ) και να έχουν ποικίλες δομές (πχ για να επιτρέπουν την αποβολή πτητικών ουσιών), ώστε να καλύψουν τις ανάγκες της εκάστοτε εφαρμογής. Για τις μετρήσεις της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν κάψες από αλούμινα, ώστε να παρέχουν τη βέλτιστη θερμική αγωγιμότητα, ενώ θα παρέχουν άριστη επαφή με τον αισθητήρα. Επίσης ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ο ατμοσφαιρικός αέρας (άδεια κάψα). Ο έλεγχος του οργάνου και η λήψη των μετρήσεων γίνεται με τη βοήθεια H/Y.

##### *2.4.4.2 Μετρήσεις DSC*

Στο Σχήμα 14 απεικονίζεται θερμογράφημα DSC θέρμανσης από 35 °C έως 135 °C με ρυθμό 10 °C/min και ψύξης από 135 °C έως 35 °C με ρυθμό 20 °C/min για δοκίμια καθαρής ρητίνης (Z0) προ ( $\Delta E0$ ) και μετά την έκθεση σε ΠΕΓ ( $\Delta E2880$ ). Κατά τον κύκλο θέρμανσης, εμφανίζεται σε θερμοκρασία 44 °C ενδόθερμη κορυφή, η οποία είναι μεγαλύτερη για το  $\Delta E0$  και αποδίδεται στην εκτόνωση της ενθαλπίας λόγω της φυσικής γήρανσης του υλικού που επήλθε στο στάδιο της σκλήρυνσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [66, 67]. Κατά τον κύκλο ψύξης προσδιορίστηκε η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  στους 93 °C (Σχήμα 14), ενώ στο ίδιο σχήμα εμφανίζεται εκτεταμένο εξώθερμο φαινόμενο στους 104 - 115 °C, το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην ολοκλήρωση των αντιδράσεων σκλήρυνσης, επειδή αυτές συνήθως δεν ολοκληρώνονται όταν η σκλήρυνση γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το εξώθερμο αυτό πιθανώς να οφείλεται και σε μερική κρυστάλλωση της εποξειδικής μήτρας [68]. Επιπλέον το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο στο δείγμα καθαρής ρητίνης που δεν είχε εκτεθεί σε ΠΕΓ, επειδή η ακτινοβολή μπορεί να προκαλέσει την δημιουργία

νέων διασταυρώσεων πλέγματος. Από την άλλη μεριά, για την περίπτωση του δείγματος καθαρής ρητίνης που είχε υποστεί γήρανση, θα μπορούσε να υποδηλώνει αντιδράσεις αποικοδόμησης.

Η θερμοκρασία  $T_g$  μειώνεται στους 75 °C κατά το ΔΕ2880, τιμές που επιβεβαιώνονται και από τη βιβλιογραφία για εποξειδικές ρητίνες δισφαινόλης F (DGEBF), όπου οι θερμοκρασίες  $T_g$  παρατηρούνται σε εύρος 75 - 122 °C [69-71].



Σχήμα 14. Θερμογράφημα DSC καθαρής ρητίνης σε ΔΕ0 και ΔΕ2880

#### 2.4.4.3 Συμπεράσματα μεθόδου

Η θερμοκρασία  $T_g$  προσδιορίστηκε κατά την εφαρμογή ψύξης με τον ταχύτερο ρυθμό που επιτρέπει το όργανο (20 °C / min) στην περιοχή των 93 °C. Στα σχετικά σημεία των καμπυλών ψύξης του Σχήματος 14 αποτυπώνεται η μείωση της  $T_g$  λόγω της έκθεσης σε ΠΕΓ [72, 73] στους 75 °C, ενώ η παρουσία του ενδόθερμου φαινομένου στην θερμοκρασία των 44 °C κατά την θέρμανση και του εξώθερμου στην θερμοκρασία των 105 °C κατά την ψύξη, μπορούν να αποδοθούν στην ολοκλήρωση της σκλήρυνσης και την αποικοδόμηση ή την κρυστάλλωση του υλικού αντίστοιχα.

#### 2.4.5 Στιλπνότητα (Gloss)

##### 2.4.5.1 Όργανο Sheen TriMicroGloss 20-60-85

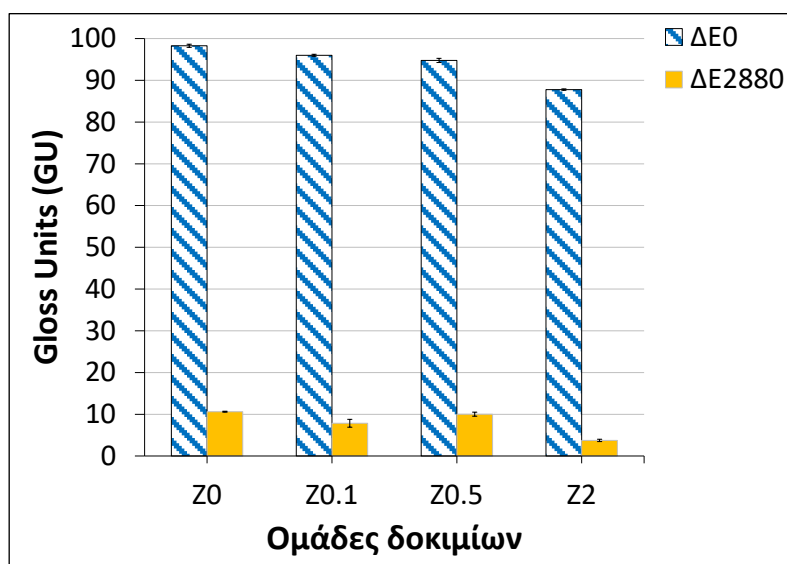
Η στιλπνότητα μιας επιφάνειας, δηλαδή η ικανότητά της να ανακλά το φως, δύναται να χαρακτηριστεί με τη βοήθεια ειδικών συσκευών, τα στιλπνόμετρα (glossimeters), τα οποία αφού εκπέμψουν δέσμη φωτός υπό συγκεκριμένη γωνία και ένταση προς την επιφάνεια του ΥΕΔ, ακολούθως μετρούν την ένταση της ανακλώμενης δέσμης υπό την αντίθετη γωνία. Η στιλπνότητα μετράται με τον λόγο του ανακλώμενου προς το προσπίπτον φως, περιγράφεται σε Gloss Units (GU) και προσδιορίζεται με βάση προκαθορισμένη επιφάνεια αναφοράς (100 GU) [74]. Σε επιφάνειες υψηλής στιλπνότητας (>70 GU) απαιτείται η επιλογή χαμηλής γωνίας δέσμης (20°), σε μεσαίας στιλπνότητας (10 - 70 GU) η επιλογή της μεσαίας γωνίας δέσμης (60°), ενώ σε επιφάνειες χαμηλής στιλπνότητας (< 10 GU) θα

πρέπει να επιλεγεί η υψηλή γωνία δέσμης ( $85^\circ$ ), όταν η συσκευή παρέχει τη δυνατότητα επιλογής, όπως το στιλνόμετρο Sheen TriMicroGloss που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Στο εμπόριο υπάρχουν και συσκευές που υποστηρίζουν μια γωνία δέσμης, πχ μόνο  $60^\circ$  και συνήθως επιλέγονται για το χαρακτηρισμό επιφανειών περιορισμένου εύρους στιλπνότητας. Επίσης το εύρος 0 - 100 GU αποτελεί τυπική διαβάθμιση για μη μεταλλικές επιφάνειες, όπως πλαστικά και χρώματα, ενώ μεγαλύτερες τιμές μπορούν να σημειωθούν για επιφάνειες υψηλής ανακλαστικότητας, όπως καθρέφτες.

#### 2.4.5.2 Μετρήσεις στιλπνότητας

Πριν την έναρξη των μετρήσεων έγινε διορθωτική βαθμονόμηση του οργάνου εντός της θήκης του σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Ακολούθως, και πριν από τη μέτρηση, γινόταν η επιλογή της γωνίας δέσμης ( $20^\circ / 60^\circ / 85^\circ$ ). Οι τελικές μετρήσεις στιλπνότητας προέκυψαν από τον μέσο όρο των μετρήσεων τεσσάρων διαφορετικών σημείων επί της επιφάνειας καθενός από όλα τα δοκίμια των ομάδων Z0, Z0.1, Z0.5 και Z2.

Στο Σχήμα 15 φαίνεται ότι τα δοκίμια καθαρής ρητίνης (Z0), και πριν αυτά υποβληθούν σε έκθεση ΠΕΓ (ΔΕ0), παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη στιλπνότητα (GU = 98), η οποία μειώνεται ελαφρώς με την αύξηση του ποσοστού ZnO, λόγω της αύξησης της επιφανειακής τραχύτητας [75]. Η συνολική έκθεση σε ΠΕΓ διάρκειας 2880 ωρών συντέλεσε στην αύξηση της θολότητας (opacity) των ακτινοβολημένων επιφανειών όλων των δοκιμίων [76], με μεγάλη μείωση της στιλπνότητας, κατά μέσο όρο περίπου 90%. Για τα δοκίμια Z2 δε η μείωση ήταν λίγο μεγαλύτερη (~ 95%), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 15.



Σχήμα 15. Μεταβολή στιλπνότητας επιφάνειας δοκιμίων ανάμεσα στα ΔΕ0 και ΔΕ2880

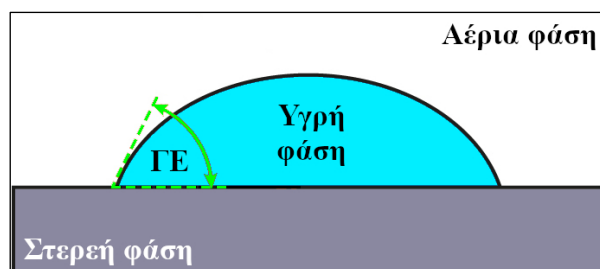
### 2.4.5.3 Συμπεράσματα μεθόδου

Ο εκφυλισμός της στιλπνότητας αποτελεί ένα από τα κύρια οπτικά συμπτώματα της επιφανειακής αποικοδόμησης λόγω της έκθεσης σε ΠΕΓ, κάτι που επιβεβαιώθηκε με τις σχετικές μετρήσεις στα δοκίμια όλων των ομάδων. Στο Σχήμα 15 παρατηρείται εξαρχής ότι όσο μεγαλύτερο το ποσοστό ZnO, τόσο μεγαλύτερη η μείωση της στιλπνότητας των δοκιμίων, κάτι που οφείλεται στην αυξημένη εξ' αυτού επιφανειακή τραχύτητα. Επιπλέον διαπιστώνεται ότι ουσιαστικά οι μεγάλες μειώσεις που επιβάλλει η έκθεση σε ΠΕΓ ανάμεσα στην αρχική και την τελική στιλπνότητά τους είναι παρόμοιες για τα δοκίμια Z0, Z0.1 και Z0.5, ενώ για τα Z2 η αντίστοιχη μείωση είναι αυξημένη κατά περίπου 5%, γεγονός για το οποίο ευθύνεται και εδώ η ήδη αυξημένη, λόγω του υψηλότερου ποσοστού ZnO, επιφανειακή τραχύτητα.

## 2.4.6 Διαβροχή/Γωνία επαφής (Contact Angle)

### 2.4.6.1 Όργανο Rame-hart 590

Η μέτρηση της γωνίας επαφής (contact angle) αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο για την ποσοτικοποίηση της διαβροχής στην επιφάνεια ενός υλικού [77], καθιστώντας δυνατό τον χαρακτηρισμό μιας επιφάνειας με βάση την υδροφιλικότητα ή την υδροφοβικότητα αυτής. Μετράται στην εσωτερική μεριά της σταγόνας και αποτελεί τη γωνία που ορίζεται μεταξύ της εφαπτομένης στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού (solid-liquid) και της εφαπτομένης στο σημείο επαφής των τριών καταστάσεων στερεού-υγρού-αερίου (solid-liquid-gas), όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 16. Για γωνίες επαφής μικρότερες των 90° το υλικό χαρακτηρίζεται ως υδρόφιλο (σε γωνία 0° αντιστοιχεί εντελώς υγρή επιφάνεια), ενώ για γωνίες επαφής μεγαλύτερες των 90° ως υδρόφοβο [78]. Η μέτρηση της γωνίας επαφής μπορεί να γίνει με τη βοήθεια φωτογραφικής μηχανής και χειροκίνητης μέτρησής της επί της ληφθείσας εικόνας. Αποτελεσματικότερη μέτρηση προσφέρεται με τη χρήση εξειδικευμένης αυτοματοποιημένης συσκευής, του γωνιόμετρου/τασιόμετρου (goniometer / tensiometer). Για την παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Rame-hart 590 [79] η οποία ελέγχεται από Η/Υ και αποτελείται από συστοιχία επιμέρους οργάνων, τα κυριότερα εκ των οποίων: κάμερα υψηλής ταχύτητας 520 fps και ανάλυσης 720 × 540 pixels, αυτόματος δοσομετρητής (automated dispensing system), αυτόματη βάση στήριξης μεταβλητής γωνίας και φωτιστικό στοιχείο. Επίσης η διακριτική ικανότητα μέτρησης γωνίας επαφής ανέρχεται στις  $\pm 0.1^\circ$ . Πιο συγκεκριμένα, σε δεδομένες συνθήκες πίεσης/θερμοκρασίας το ΥΕΔ τοποθετείται στη ρυθμιζόμενη βάση και ακολούθως μέσω του λογισμικού DROPimage Advanced εναποτίθεται στην επιφάνειά του σταγόνα απιονισμένου νερού συγκεκριμένου όγκου (10  $\mu$ l). Σε κατάσταση ισορροπίας γίνεται η καταγραφή της εικόνας και ο υπολογισμός της γωνίας επαφής της σταγόνας επί του ΥΕΔ. Πέραν της γωνίας επαφής, η συσκευή Rame-hart 590 μπορεί να καταγράψει επιφανειακή τάση σε εύρος τιμών από 0.01 έως 2500 mN/m.



**Σχήμα 16:** Γωνία επαφής (GE) σε σταγόνα επί στερεού

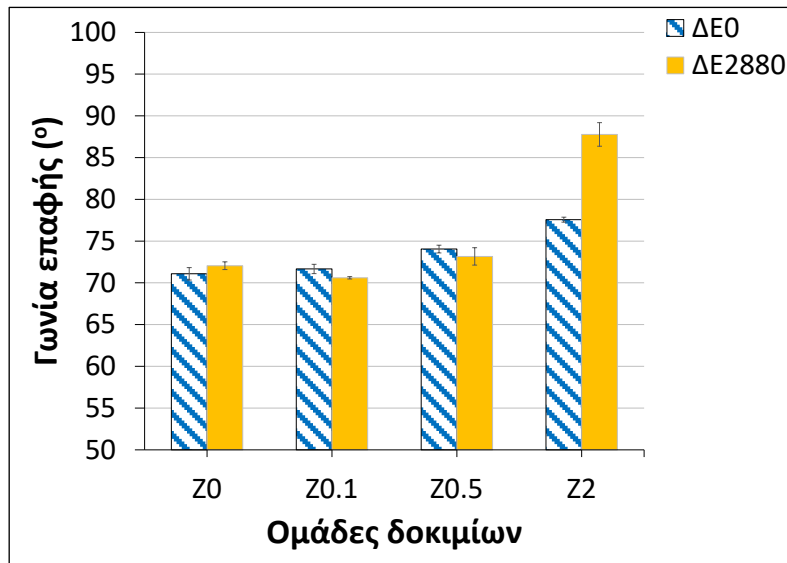
#### 2.4.6.2 Μετρήσεις διαβροχής

Η αξιολόγηση της διαβροχής έγινε με τη βοήθεια των μετρήσεων γωνίας επαφής σε σταγόνα που σχηματίστηκε από την εναπόθεση 10 μl υπερκαθαρού νερού στην επιφάνεια του ΥΕΔ. Η διαδικασία επαναλήφθηκε επτά φορές για δύο δοκίμια από κάθε ομάδα (Z0, Z0.1, Z0.5, Z2) και για τα ΔΕ0 και ΔΕ2880. Επίσης, οι μετρήσεις έγιναν εφάπαξ και διαδοχικά, ώστε να ληφθούν υπό τις ίδιες περιβαλλοντικές συνθήκες.

Στο Σχήμα 17 διαφαίνεται ότι η καθαρή ρητίνη, που δεν έχει ακόμα υποβληθεί σε ΠΕΓ, παρουσιάζει σχετικά υδρόφιλη συμπεριφορά ( $CA=71$ ), η οποία μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού ZnO εντός των δοκιμών, πλησιάζοντας τα όρια της υδροφοβικότητας ( $CA = 90$ ). Αυτό είναι διακριτό στα δοκίμια Z0.5 και ακόμα περισσότερο στα δοκίμια Z2, όπου παράλληλα αυξάνεται και η επιφανειακή τραχύτητα [42, 80]. Επειδή η διαβροχή επηρεάζεται άμεσα από την επιφανειακή τραχύτητα και την ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια [81], καθώς και από τον εγκλωβισμό φυσαλίδων αέρα που ευνοείται από τις όποιες επιφανειακές ανομοιομορφίες του υλικού (κοιλότητες / κυρτότητες), η επαφή με την σταγόνα νερού περιορίζεται. Ως αποτέλεσμα, μειώνεται η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια, κάτι που οδηγεί σε αυξανόμενη υδροφοβικότητα. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται ιδιαίτερω στα δοκίμια Z2.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι παρά τη μακρόχρονη έκθεση σε ΠΕΓ διάρκειας 2880 ωρών, η γωνία επαφής των δοκιμών Z0, Z0.1 και Z0.5 δεν διαφοροποιείται αισθητά, με εξαίρεση τα δοκίμια Z2, των οποίων οι επιφάνειες γίνονται ακόμα πιο υδρόφοβες ( $CA=88$ ). Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην παρουσία του ZnO με τη βοήθεια του οποίου περιορίζονται: α) οι αντιδράσεις οξείδωσης του πολυμερούς και β) οι διασπάσεις των αλυσίδων (chain scissions) που ευθύνονται για το σχηματισμό πολικών ομάδων [76]. Εδώ θα πρέπει να επισημανθεί ότι η επιφάνεια του ZnO μπορεί να είναι υδρόφιλη ή υδρόφοβη, αναλόγως των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων ZnO - νερού [42, 80].





**Σχήμα 17.** Μεταβολή γωνίας επαφής στην επιφάνεια των δοκιμίων στην αρχή (ΔΕ0) και στο τέλος (ΔΕ2880) της έκθεσης σε ΠΕΓ

#### 2.4.6.3 Συμπεράσματα μεθόδου

Από το Σχήμα 17 διαπιστώνεται ότι επί συνόλω τη μικρότερη επίδραση του ποσοστού πρόσθετου ZnO και της έκθεσης σε ΠΕΓ στην γωνία επαφής εμφανίζουν πρωτίστως τα δοκίμια της ομάδας Z0.1, αλλά και τα δοκίμια Z0.5, γεγονός που συνιστά σταθερότητα όσον αφορά στη διαβροχή. Τα δοκίμια Z2 με την γήρανση γίνονται πιο υδρόφοβα, γεγονός που επίσης συνοδεύεται από την επιθυμητή μείωση της δυνατότητας προσρόφησης υγρασίας.

### 2.4.7 Φασματοσκοπία UV-Vis

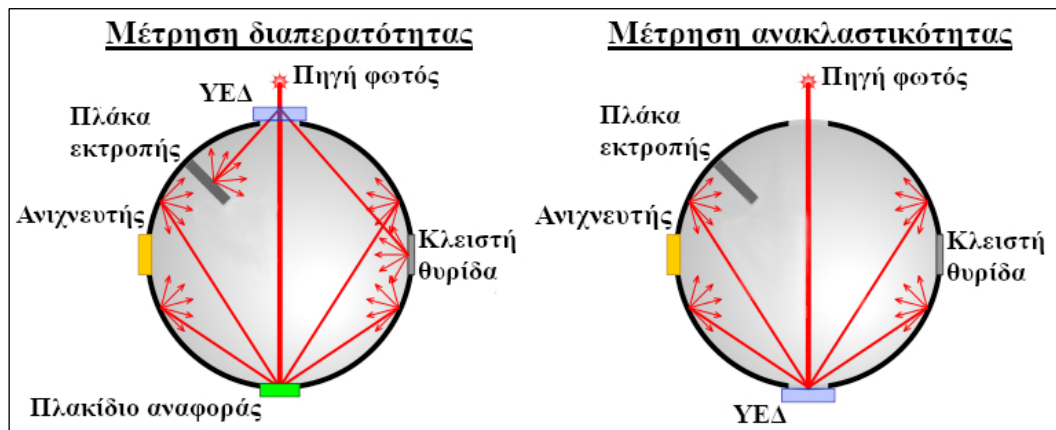
#### 2.4.7.1 Όργανο Jasco V770

Η φασματοσκοπία UV-Vis βρίσκει εφαρμογή στην αξιολόγηση του πάχους, των οπτικών ιδιοτήτων, καθώς και στη μέτρηση του ενεργειακού διάκενου ημιαγωγόγμων υλικών [82] με τη μελέτη της διαπερατότητας (transmittance), της απορρόφησης (absorbance) και της ανακλαστικότητας (reflectance) της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας σε μήκη κύματος UV και ορατού φωτός μέσω της σφαίρας ολοκλήρωσης [83]. Ειδικότερες εφαρμογές αποτελούν: η παρατήρηση δομικών μεταβολών στο DNA [84], η ανίχνευση συστατικών μιγμάτων με τη μέθοδο HPLC [85] και η αξιολόγηση της κινητικής των χημικών αντιδράσεων [86].

Το φασματοφωτόμετρο Jasco V770 συνδυαστικά με τη σφαίρα ολοκλήρωσης ISN-923, η αρχή λειτουργίας της οποίας απεικονίζεται στο Σχήμα 18, συνιστά τυπική λύση για τον χαρακτηρισμό της διαπερατότητας στερεών δειγμάτων σε εύρος φάσματος 190 - 2700 nm με δυνατότητα να φτάσει μέχρι τα 3200 nm. Ο έλεγχος της συσκευής γίνεται από H/Y μέσω του λογισμικού Spectra Manager, όπου μπορεί να τεθεί ταχύτητα σάρωσης από 10 έως 4000 nm/min με διακριτική ικανότητα  $\pm 0.3$  nm (για μήκος κύματος 651.1 nm) και  $\pm 1.5$  nm (για μήκος κύματος 1312.2 nm) [87]. Επίσης, με το κατάλληλο εξάρτημα (πχ EMC-709) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό υγρών δειγμάτων που

τοποθετούνται σε ειδικά προσαρμοσμένους δειγματοφορείς. Αποτελεί εξαιρετικό εργαλείο για την παρατήρηση του φάσματος φωτός που διέρχεται διαμέσου ενός υλικού αποκαλύπτοντας τις εν γένει ιδιότητές του, καθώς και πιθανή μεταβολή της σύστασής του. Στο εσωτερικό της σφαίρας ολοκλήρωσης διπλής δέσμης, το οποίο είναι επιστρωμένο με  $\text{BaSO}_4$  και έχει εσωτερική διάμετρο 60 mm, εισέρχονται δύο δέσμες φωτός: μια δέσμη αναφοράς (reference beam) και η δέσμη που διέρχεται διαμέσω του υλικού (sample beam). Η μέτρηση της διαπερατότητας γίνεται με τοποθέτηση: α) πλακιδίου αναφοράς υψηλής ανακλαστικότητας, επίσης βασισμένου σε  $\text{BaSO}_4$ , στην θυρίδα μέτρησης της ανακλαστικότητας και β) του ΥΕΔ στην θυρίδα μέτρησης της διαπερατότητας (sample position for transmittance). Η σφαιρική δομή επιτρέπει τη συλλογή των σκεδαζόμενων ακτίνων του εκπεμπόμενου φάσματος στον αισθητήρα που βρίσκεται στο κατώτατο κεντρικό μέρος της σφαίρας ολοκλήρωσης και τη σύγκρισή τους με τη δέσμη αναφοράς. Πέραν της διαπερατότητας, η συσκευή στην παραπάνω σύνθεση παρέχει τη δυνατότητα καταγραφής της ανακλαστικότητας (reflectance) και της απορροφητικότητας (absorbance) ενός υλικού με την τοποθέτηση του δείγματος στην κατάλληλη θέση επί της σφαίρας ολοκλήρωσης.

Οι μετρήσεις διαπερατότητας αρχικά έγιναν με φάσμα αναφοράς (Base Line) βασισμένο σε δοκίμιο καθαρής ρητίνης με σκοπό την αποτύπωση της συμβολής του πρόσθετου  $\text{ZnO}$  κυρίως στον περιορισμό της διάδοσης του υπεριώδους φάσματος. Εν συνεχεία και για την συμπερίληψη της επίδρασης της καθαρής ρητίνης στη διαπερατότητα του φάσματος 300 - 850 nm, επιλέχθηκε ως φάσμα αναφοράς ο ατμοσφαιρικός αέρας εντός της σφαίρας ολοκλήρωσης και με βάση αυτό μελετήθηκε η διαπερατότητα στην παρούσα εργασία.



Σχήμα 18: Αρχή λειτουργίας σφαίρας ολοκλήρωσης

[πηγή: [Wikimedia Commons](#), Cmglee, translated, [Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported license](#)]

#### 2.4.7.2 Μετρήσεις διαπερατότητας

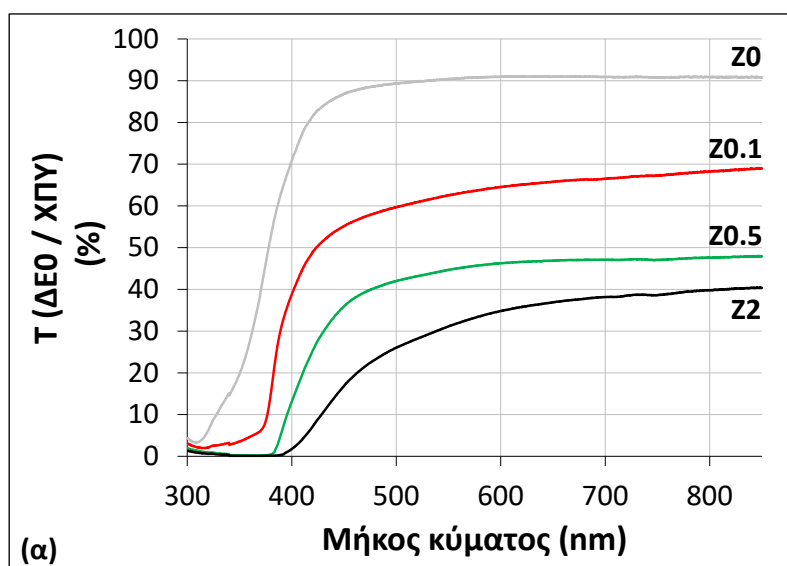
##### 2.4.7.2.1 Διαπερατότητα κατά τα ΔΕ0 - ΔΕ2880

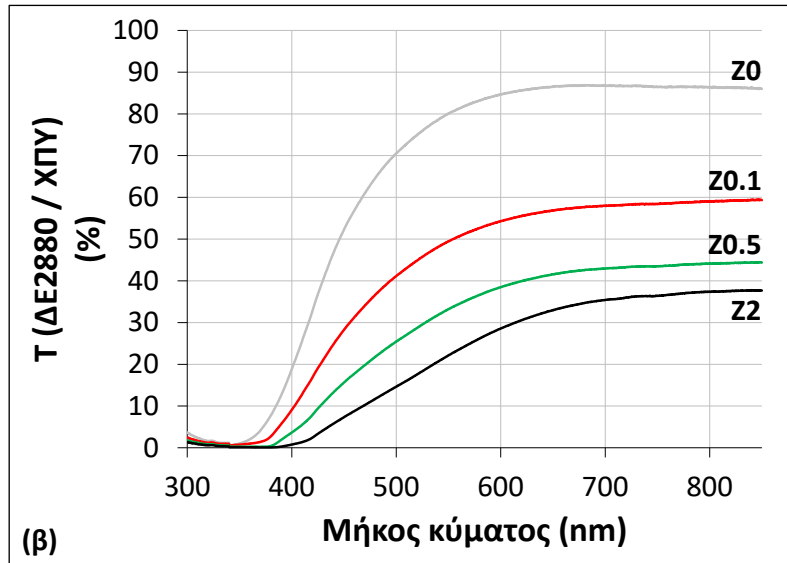
Για την αξιολόγηση της δυνατότητας των υπό εξέταση σύνθετων υλικών να περιορίζουν το UV, καθώς και το οπτικό φάσμα ακτινοβολίας, υλοποιήθηκε η φασματοσκοπία UV-Vis σε όλα τα δοκίμια με μετρήσεις διαπερατότητας  $T$  σε εύρος 300 - 850 nm για τα ΔΕ0 / ΔΕ2880. Στο Σχήμα 19α,β

απεικονίζεται η διαπερατότητα της κάθε ομάδας δοκιμών σε κατάσταση ΧΠΥ που προέκυψε από τον μέσο όρο των τιμών διαπερατότητας για τα δοκίμια της κάθε ομάδας κατά το εκάστοτε μήκος κύματος.

Κατόπιν παρατήρησης της διαπερατότητας  $T$  του φάσματος ακτινοβολίας 300 - 850 nm μέσα από τα σώμα της μη υποβληθείσας σε ΠΕΓ ρητίνης (ΔΕ0) στο Σχήμα 19α, διαφαίνεται η ικανότητά της να απορροφά μικρό μέρος της εκπεμπόμενης UV-B ακτινοβολίας και συγκεκριμένα για μήκη κύματος κοντά στην περιοχή των 310 nm. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται επίσης ότι η εισαγωγή (νανο)ράβδων ZnO στην εποξειδική μήτρα προκαλεί σημαντική αύξηση του εύρους απορρόφησης σχεδόν σε όλο το UV φάσμα 300 - 400 nm, ενώ όσο μεγαλύτερο το ποσοστό του πρόσθετου, τόσο αποτελεσματικότερη η απορρόφηση (στα δοκίμια Z0.5 και ακόμα περισσότερο στα Z2 φτάνει το 100%) [88, 89]. Το ίδιο συμβαίνει στην περιοχή του ορατού φάσματος (400 - 700 nm), αλλά και του κοντινού υπέρυθρου (700 - 850 nm), με τη διαφορά ότι η απορρόφηση είναι πολύ μικρότερη (μέγιστη μέση απορρόφηση ~40% για τα δοκίμια Z2). Η μείωση της διέλευσης του φωτός ερμηνεύεται από: α) την επιφανειακή τραχύτητα που έχει προκαλέσει η παρουσία του πρόσθετου ZnO, β) την σκέδαση του φωτός λόγω των συσσωματωμάτων που πιθανώς να έχουν δημιουργήσει οι (νανο)ράβδοι ZnO και γ) την διαφορά μεταξύ του δείκτη διάθλασης του ZnO και της πολυμερικής μήτρας [75, 90]. Στο Σχήμα 19β απεικονίζεται η επίδραση της υποβολής των δοκιμών σε ΠΕΓ διάρκειας 2880 ωρών, όπου διακρίνεται η πρόσθετη μείωση της διαπερατότητας, οφειλόμενη κυρίως στην βλαπτική δράση της UV ακτινοβολίας, ενώ η μείωσή της ειδικά στο οπτικό φάσμα μπορεί να σηματοδοτεί την παρουσία συσσωματωμάτων του ΠρΥλ [75].

Επίσης, κατά την σύγκριση της διαπερατότητας των ΔΕ0 και ΔΕ2880, ειδικά για τα δοκίμια Z0, δεν διαπιστώθηκε μεγάλη μείωση της διαπερατότητας, γεγονός που φανερώνει την εγγενή ανθεκτικότητα της ρητίνης στην UV ακτινοβολία.

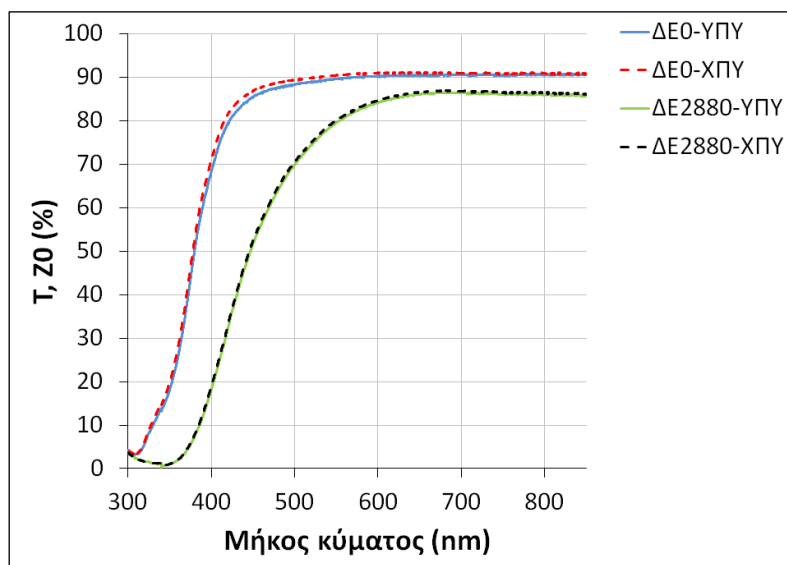




Σχήμα 19(α,β). Διέλευση φάσματος 300 - 850 nm ομάδων δοκιμίων Z0, Z0.1, Z0.5, Z2 σε: (α) ΔΕ0, (β) ΔΕ2880

#### 2.4.7.2.2 Επίδραση ΠΥ στη διαπερατότητα κατά τα ΔΕ0 - ΔΕ2880

Κατά την διαμόρφωση των καταστάσεων υψηλής (ΥΠΥ) και χαμηλής (ΧΠΥ) προσροφημένης υγρασίας πραγματοποιήθηκαν ξεχωριστές μετρήσεις διαπερατότητας σε όλα τα δοκίμια και απεικονίστηκαν γραφικά οι διαφορές τους με σκοπό την κατανόηση της επίδρασης της υγρασίας στην διαπερατότητα του εξεταζόμενου φάσματος. Στο Σχήμα 20 απεικονίζεται ενδεικτικά για τα δοκίμια Z0 - όπου η διαφορά μεταξύ  $T_{ΥΠΥ}$ ,  $T_{ΧΠΥ}$  ήταν και η πιο διακριτή - η σύγκριση της διαπερατότητας σε καταστάσεις ΥΠΥ και ΧΠΥ (συνεχείς και διακεκομμένες γραμμές αντίστοιχα), καθώς και σε ΔΕ0 και ΔΕ2880. Κατά συνέπεια δεν διαπιστώνεται μετρήσιμη μεταβολή της  $T$  εξαιτίας της ΠΥ και η επίδραση της τελευταίας στην διαπερατότητα κρίνεται αμελητέα.



Σχήμα 20. Συγκριτική απεικόνιση καταστάσεων ΥΠΥ/ΧΠΥ για τη διέλευση φάσματος 300 - 850 nm δοκιμίων Z0 κατά τα ΔΕ0 και ΔΕ2880

### 2.4.7.3 Συμπεράσματα μεθόδου

Όλα τα δοκίμια με πρόσθετο ZnO - ακόμα και αυτά με τα χαμηλότερα ποσοστά ενίσχυσης (Z0.1) - απορρόφησαν αποτελεσματικά το UV φάσμα 300 - 400 nm, γεγονός που επιβεβαιώνει την ωφέλιμη παρουσία του ως πρόσθετο υλικό, ενώ η έκθεση σε ΠΕΓ επέφερε περαιτέρω, αλλά μικρή, μείωση: α) στην διαπερατότητα του UV φάσματος, ιδιαίτερα για τα χαμηλότερα ποσοστά ενίσχυσης με ZnO και β) στην διέλευση του οπτικού φάσματος κυρίως στην περιοχή των 400 - 500 nm. Επίσης, διαπιστώθηκε η εγγενής ανθεκτικότητα της ρητίνης στην UV ακτινοβολία (περιοχή 300 - 320 nm), δεδομένου ότι ο κατασκευαστής την συστήνει για χρήση σε εξωτερικούς χώρους [4].

Παράλληλα, η ΠΥ προκάλεσε μικρή μείωση της διαπερατότητας στα δοκίμια καθαρής ρητίνης στο τέλος του UV φάσματος, η οποία όμως, επειδή αφορά σε πολύ περιορισμένο εύρος μήκους κύματος και λόγω της μικρής τιμής της, μπορεί να κριθεί αμελητέα.

## 2.4.8 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

### 2.4.8.1 Όργανο Jasco FT/IR 4200

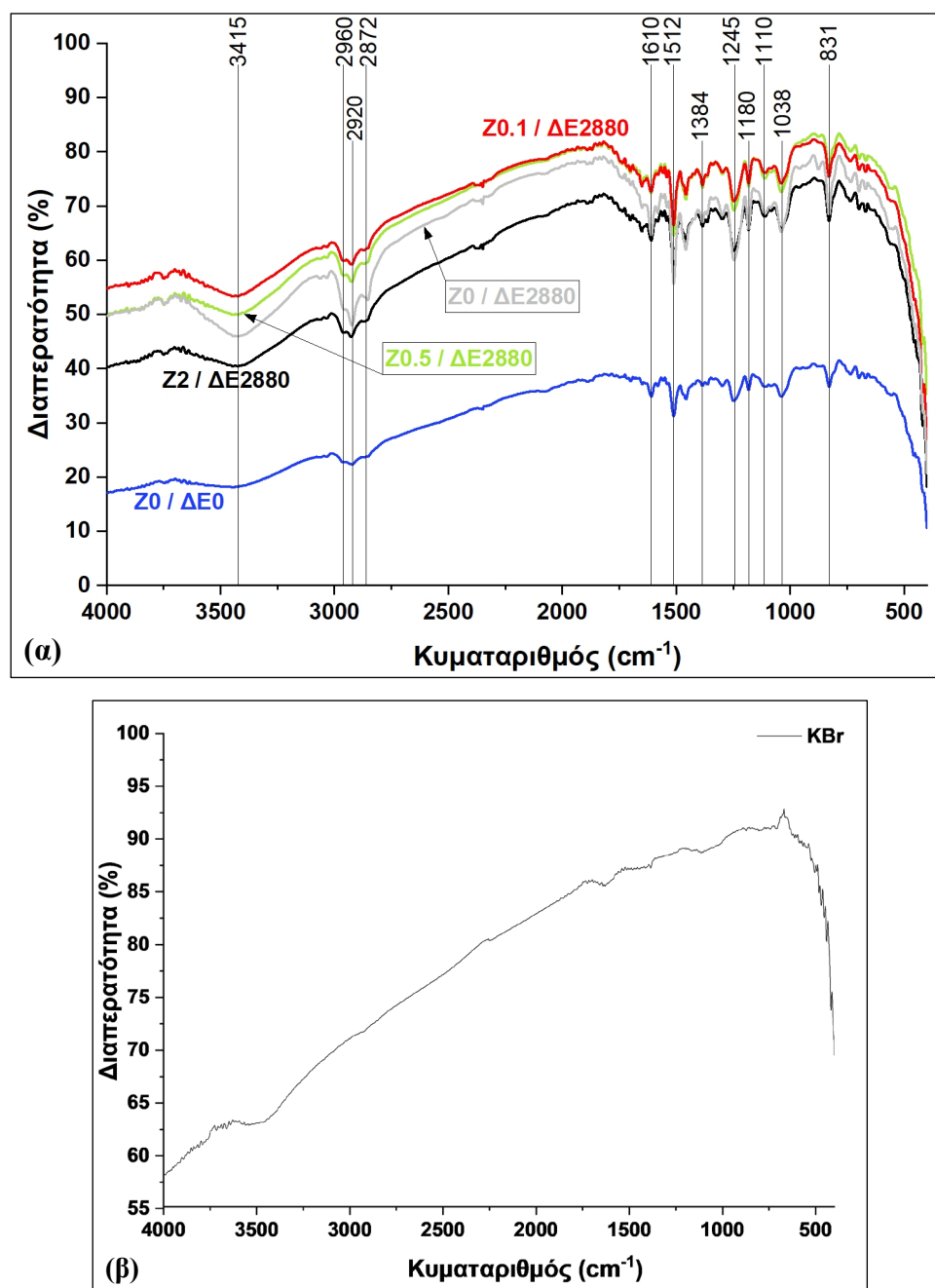
Η διέλευση του υπερύθρου φάσματος του φωτός μέσα από ένα υλικό έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση ενός μέρους του και την διέλευση ενός άλλου. Επειδή το υπέρυθρο φως επηρεάζει τις διπολικές ροπές εντός των μορίων οι οποίες αφορούν σε δεδομένη δονητική ενέργεια, μπορεί να γίνει συσχετισμός του κορυφών του απορροφούμενου φάσματος με την παρουσία διαφόρων ενώσεων, δεδομένου ότι κάθε δραστική ομάδα συντίθεται από διαφορετικά άτομα και δυνάμεις δεσμών (bond strengths) και ότι οι δονήσεις είναι μοναδικές ανά δραστική ομάδα και τάξη δραστικών ομάδων (classes of functional groups). Έτσι καθίσταται δυνατή η ταυτοποίηση με αντιστοίχιση από σχετικές καταχωρίσεις σε γνωστές βάσεις δεδομένων και ακολούθως η in-situ παρατήρηση φαινομένων όπως ο πολυμερισμός, διαχωρισμός φάσεων (phase separation), ακόμα και η γήρανση ενός υλικού [91].

Σε αντιδιαστολή με την φασματοσκοπία UV-Vis όπου η πηγή εκπέμπει αλλεπάλληλες δέσμες μονοχρωματικού φωτός σε μεταβαλλόμενα κάθε φορά μήκη κύματος και ακολούθως μετράται ξεχωριστά η απορρόφηση (absorbance) ή η διαπερατότητα (transmittance) για κάθε μήκος κύματος, η φασματοσκοπία FTIR είναι ταχύτερη, επειδή βασίζεται στην ταυτόχρονη εκπομπή φάσματος ακτινοβολίας μεγάλου εύρους. Έτσι ο υπολογισμός της απορρόφησης ή της διαπερατότητας προκύπτει από τον μετασχηματισμό Fourier των δεδομένων που συλλέγονται μέσω του λογισμικού του H/Y που ελέγχει τη συσκευή. Η συχνότητα ακτινοβολίας περιγράφεται με τον κυματαριθμό (wavenumber) σε  $\text{cm}^{-1}$ , δηλαδή σε αριθμό μηκών κύματος που εμπεριέχονται σε μήκος 1 cm.

Με την συσκευή Jasco FT/IR 4200 καταγράφηκε η διαπερατότητα φάσματος 4000 έως 400  $\text{cm}^{-1}$  - καλύπτοντας το μεγαλύτερο μέρος του μέσου υπερύθρου φάσματος (mid-IR) - σε δισκία KBr που εμπεριείχαν τμήματα από τις επιφάνειες δοκιμίων καθαρής ρητίνης και δοκιμίων με πρόσθετο ZnO. Ελέγχεται από H/Y μέσω του λογισμικού Spectra Manager, εκτελεί σαρώσεις με μέγιστη διακριτική ικανότητα 0.5  $\text{cm}^{-1}$  και SNR (Signal to Noise Ratio) 30000:1 (4  $\text{cm}^{-1}$ , 1 min, near 2200  $\text{cm}^{-1}$ ) [92].

#### 2.4.8.2 Μετρήσεις φασματοσκοπίας FTIR

Στο Σχήμα 21α απεικονίζονται γραφικά οι μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερέυθρων προ έναρξης της έκθεσης σε ΠΕΓ (ΔΕ0) για τα δοκίμια καθαρής ρητίνης (Z0), εν συγκρίσει με τις αντίστοιχες μετρήσεις όλων των δοκιμών (Z0, Z0.1, Z0.5, Z2) στο τέλος της έκθεσης (ΔΕ2880). Στον Πίνακα 11 αποτυπώνονται οι κύριες μπάντες απορρόφησης όπως αυτές ταυτοποιήθηκαν με βάση την υφιστάμενη βιβλιογραφία [93-95]. Ωστόσο, οι δονήσεις τάσης του Zn–O που θα αναμένονταν στην περιοχή 500  $\text{cm}^{-1}$  δεν είναι διακριτές στα σύνθετα δοκίμια (Z0.1, Z0.5, Z2), ενώ η απότομη μείωση της διαπερατότητας μετά τον κυματαριθμό 750  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στην παρουσία του KBr που χρησιμοποιήθηκε ως υλικό-φορέας στις ταμπλέτες μέτρησης (Σχήμα 21β).



Σχήμα 21(α,β). Φασματοσκοπία FTIR: (α) δοκιμών κατά το ΔΕ2880 σε σχέση με Z0/ΔΕ0, (β) ταμπλέτας καθαρού KBr

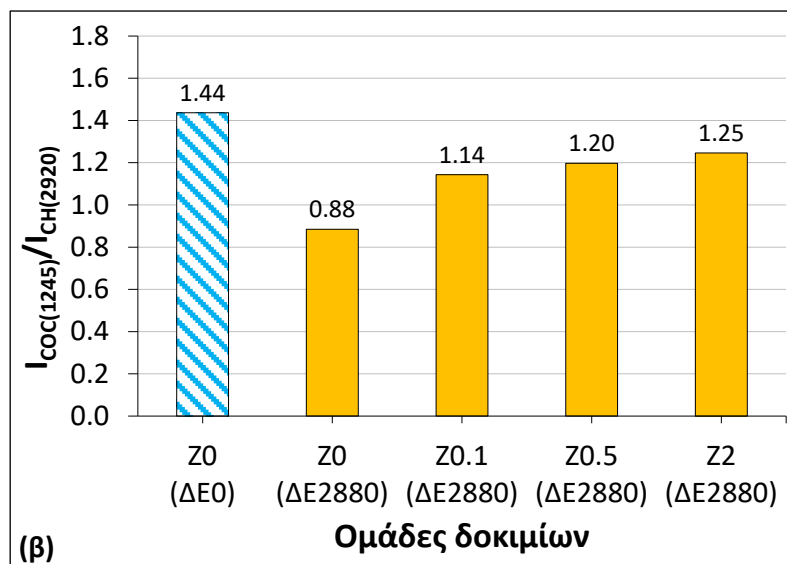
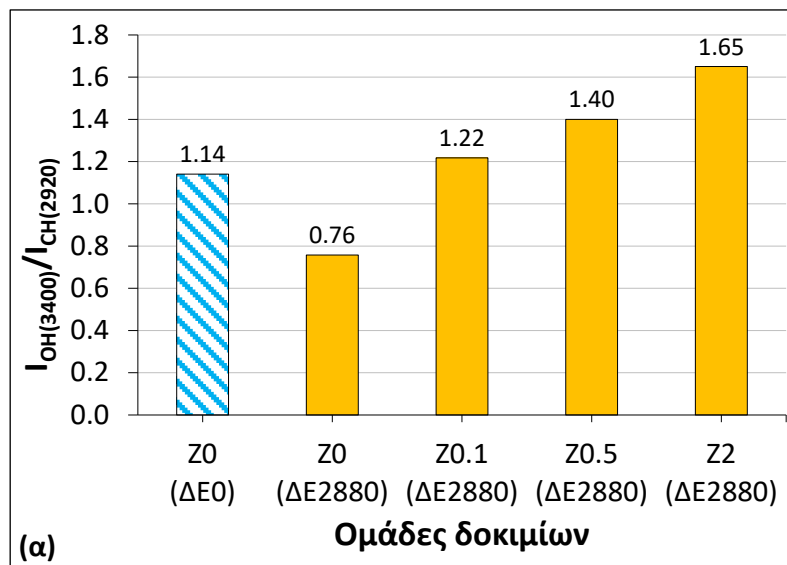
**Πίνακας 11.** Συσχετισμός κορυφών φασματοσκοπίας FTIR με βάση κοινές χαρακτηριστικές ομάδες.

Κυματριθμός ( $\text{cm}^{-1}$ )	Χαρακτηριστικές ομάδες
3415	O–H δονήσεις τάσης stretching και συμμετρικές δονήσεις τάσης πρωτοταγούς αμίνης
2960, 2920, 2872	C–H δονήσεις τάσης $\text{CH}_2$ and $\text{CH}_3$ αρωματικά και αλειφατικά
1610	C=C δονήσεις τάσης αρωματικού δακτυλίου, N–H δονήσεις κάμψης πρωτοταγούς αμίνης
1512	C–C δονήσεις τάσης αρωματικού δακτυλίου
1384	C–N δονήσεις τάσης μιδομάδων
1245	C–C–O–C δονήσεις τάσης αιθερικών συνδέσεων
1180	C–O δονήσεις τάσης αρωματικού δακτυλίου
1110	Δονήσεις τάσης αρωματικού δακτυλίου, C–N δονήσεις τάσης
1038	C–O–C δονήσεις τάσης αιθερικών συνδέσεων
831	H–C= out-of-plane δονήσεις κάμψης
-	Zn–O δονήσεις τάσης

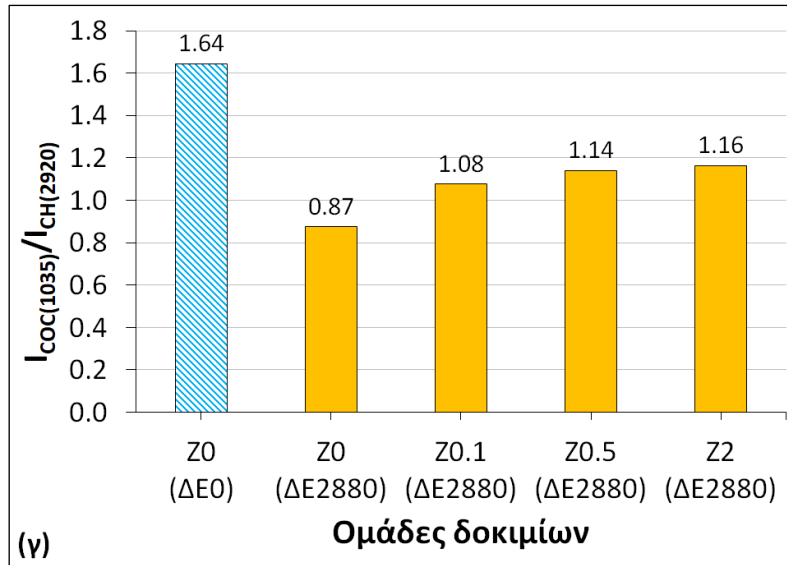
Για την παρατήρηση των φαινομένων φωτοαποικοδόμησης σε συνδυασμό με την παρουσία ZnO μελετήθηκαν οι εντάσεις στις κορυφές απορρόφησης –OH ( $I_{\text{OH}(3400)}$ ), –C–O–C ( $I_{\text{COC}(1245)}$ ,  $I_{\text{COC}(1035)}$ ), –C–H ( $I_{\text{CH}(2920)}$ ) με τον υπολογισμό των λόγων  $I_{\text{OH}(3400)}/I_{\text{CH}(2920)}$ ,  $I_{\text{COC}(1245)}/I_{\text{CH}(2920)}$  and  $I_{\text{COC}(1035)}/I_{\text{CH}(2920)}$  (Σχήμα 22α-γ). Εδώ αξίζει να αναφερθεί ότι με βάση τη βιβλιογραφία [96], το φάσμα ακτινοβολίας των λαμπτήρων UV-313B των 313 nm (ενέργεια 386 KJ/mol φωτονίων), αναμένεται να προσβάλλει πιο άμεσα: αιθερικούς δεσμούς C–O, αλειφατικούς C–C, δεσμούς C–OH με ενέργειες διάσπασης δεσμών 330.8, 335.0 και 364 KJ/mol αντίστοιχα, ενώ λιγότερο ευπρόσβλητοι είναι οι δεσμοί: C–H, C=C και C=O με ενέργειες διάσπασης δεσμών 506.3, 837.4 και 728.5 KJ/mol αντίστοιχα. Επίσης δεν παρατηρήθηκε η παρουσία ούτε καρβονυλίων, ούτε καρβοξυλίων, στοιχεία που θα αποτελούσαν ένδειξη εκτεταμένης οξειδωσης.

Σύμφωνα με το Σχήμα 22α ο λόγος  $I_{\text{OH}(3400)}/I_{\text{CH}(2920)}$  για τα δοκίμια Z0 στο ΔΕΘ παίρνει την τιμή 1.14. Μετά το πέρας της έκθεσης σε ΠΕΓ, ο λόγος αυτός μειώνεται στο 0.76. Η μείωση αυτή περιγράφει τον περιορισμό των ομάδων –OH και σχετίζεται με την φωτοαποικοδόμηση της ρητίνης. Στα δοκίμια Z0.1 η τιμή αυτή ήταν μεγαλύτερη, κάτι που οφείλεται στη δημιουργία νέων ομάδων –OH εξαιτίας των αντιδράσεων φωτοοξειδωσης. Με την περαιτέρω αύξηση του ποσοστού του πρόσθετου ZnO στο 2 wt% (δοκίμια Z2), ο λόγος αυτός αυξάνεται και μάλιστα σχεδόν γραμμικά. Αυτό επιβεβαιώνει ότι η παρουσία ZnO σχετίζεται με την συγκράτηση υδροξυλίων (OH moieties), όπως φαίνεται στο Σχήμα 23α. Συγκεκριμένα, το μόριο  $\text{H}_2\text{O}$  είναι πολική ένωση και το O που είναι συνδεδεμένο στο μόριο του νερού έχει την τάση να δημιουργεί δεσμούς υδρογόνου με τις ελεύθερες υδροξυλικές ομάδες της επιφάνειας των (νανο)σωματιδίων του ZnO [94]. Κατά τη σκλήρυνση της ρητίνης στο συστατικό A της οποίας είχε προηγηθεί η διασπορά του ZnO, με την προσθήκη του σκληρυντή ανοίγει η εποξειδική ομάδα σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου με τα ελεύθερα OH της επιφάνειας του ZnO, παράλληλα με την αντίδρασή της με τις αμινομάδες του σκληρυντή [94], όπως φαίνεται και στο Σχήμα 23β.

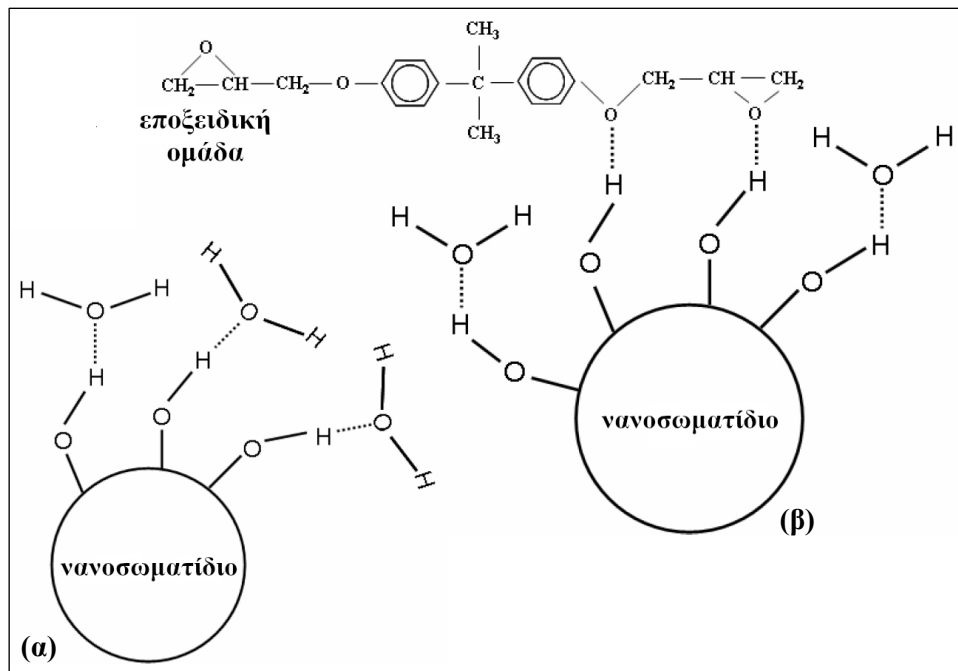
Στο Σχήμα 22β,γ για τους λόγους  $I_{CO(1245)}/I_{CH(2920)}$  και  $I_{OH(3400)}/I_{CH(2920)}$  φαίνεται ότι στα δοκίμια Z0 αρχικά (ΔΕ0) οι τιμές των λόγων αυτών είναι υψηλότερες εν συγκρίσει με αυτές των ίδιων δοκιμών που έχουν υποβληθεί σε 2880 ώρες έκθεσης σε ΠΕΓ και μάλιστα έχουν τις μικρότερες συνολικά τιμές. Δηλαδή η μείωση των ομάδων -C-O-C είναι ενδεικτική της φωτοαποικοδόμησης που λαμβάνει χώρα. Με την αύξηση του ποσοστού ZnO, οι τιμές των ίδιων λόγων για τα δοκίμια Z0.1, Z0.5, Z2 σε ΠΕΓ, παρότι δεν ξεπερνούν την τιμή των Z0 δοκιμών στο ΔΕ0, αυξάνονται με την αύξηση του ποσοστού πρόσθετου ZnO και κατά συνέπεια τα δοκίμια με τα μεγαλύτερα ποσοστά ενίσχυσης Z0.5 και ιδίως τα Z2, παρείχαν την αποτελεσματικότερη προστασία της ρητίνης σχετικά με τις -C-O-C ομάδες.







Σχήμα 22(α-γ). Λόγοι με βάση το Σχήμα 21α: (α)  $I_{OH(3400)}/I_{CH(2920)}$ , (β)  $I_{COC(1245)}/I_{CH(2920)}$ , (γ)  $I_{COC(1035)}/I_{CH(2920)}$



Σχήμα 23(α,β). Δεσμοί υδρογόνου στην επιφάνεια νανοσωματιδίου ZnO μεταξύ ομάδων OH και: (α) υγρασίας, (β) εποξειδικών ομάδων της ρητίνης [βασισμένο σε σχήματα άρθρου: Santanu Singha - Influence of Filler Loading on Dielectric Properties of Epoxy-ZnO Nanocomposites 2009]

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί, ότι η υγρασία που παρατηρήθηκε στα δοκίμια της παρούσας εργασίας προέρχεται τόσο από το περιβάλλον, όσο και από τα στάδια έκθεσης των δοκιμών σε υγρασία κατά την υποβολή τους: α) στους 4-ωρους κύκλους υγρασίας κατά την έκθεση σε ΠΕΓ και β) στις διαδικασίες εγκλιματισμού διάρκειας 168 ωρών σε θάλαμο ελεγχόμενης υγρασίας (100%) για τη διαμόρφωση της κατάστασης υψηλής υγρασίας (ΥΠΥ).

### 2.4.8.3 Συμπεράσματα μεθόδου

Το ZnO συνέβαλλε στην αποτελεσματική προστασία της ρητίνης με τον περιορισμό των οξειδώσεων και κατ' επέκταση των αντιδράσεων φωτοαποικοδόμησης. Ειδικότερα, η παρουσία ZnO στην πολυμερική μήτρα εμπόδισε αποτελεσματικά την εκτεταμένη οξείδωση και αποικοδόμηση των ομάδων -C-O-C και -OH στην υπό έκθεση σε ΠΕΓ επιφάνεια των δοκιμίων, ενώ επιπλέον όσο μεγαλύτερο το ποσοστό πρόσθετου, τόσο μικρότερες οι οξειδώσεις της ρητίνης. Επίσης, δεν παρατηρήθηκε η παρουσία καρβοξυλίων ή καρβονυλίων σε καμία ομάδα δοκιμίων, στοιχείο που συνηγορεί υπέρ της αποτελεσματικής αντοχής της επιλεγθείσας εποξειδικής ρητίνης στην UV ακτινοβολία.

### 2.4.9 Χρωματομετρία

#### 2.4.9.1 Όργανο Sheen Micromatch Plus 181/2

Η μελέτη των χρωματικών διαφορών αποτελεί τυπική μέθοδο χαρακτηρισμού για την αξιολόγηση της φθοράς ενός υλικού από τις περιβαλλοντικές συνθήκες [97, 98]. Στην παρούσα εργασία, η τεχνική αυτή αξιοποιήθηκε από το στάδιο της κατασκευής των δοκιμίων μέχρι και το τέλος της έκθεσής τους σε ΠΕΓ (ΔΕ2880) με την βοήθεια του φορητού χρωματικού φασματοφωτόμετρου Sheen Micromatch Plus 181/2, το οποίο πραγματοποιεί μετρήσεις σε μήκη κύματος 400 - 700 nm, διαμέσω διαφραγμάτων 11 και 20 mm (για μικρές και μεγάλες περιοχές μετρήσεων) στον χρωματικό χώρο (color space) CIELAB και με διακριτική ικανότητα 0.01 [99]. Η ποσοτικοποίηση της χρωματικής εικόνας γίνεται με την μελέτη των χρωματικών παραμέτρων: α)  $L^*$  που αντιστοιχεί στη φωτεινότητα, β)  $a^*$  που αντιστοιχεί στο κόκκινο για τιμές  $a^* > 0$  και στο πράσινο για τιμές  $a^* < 0$ , και γ)  $b^*$  που αντιστοιχεί στο κίτρινο όταν  $b^* > 0$  και στο μπλε όταν  $b^* < 0$ . Η συνολική χρωματική διαφορά  $\Delta E$  ανάμεσα σε δύο χρώματα με παραμέτρους  $L_1^*, a_1^*, b_1^*$  και  $L_0^*, a_0^*, b_0^*$  υπολογίζεται με βάση το πρότυπο CIE 1976 από τον τύπο [100]:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2} \quad (8)$$

Η λειτουργία ενός χρωματικού φασματοφωτόμετρου είναι παραπλήσια με τη λειτουργία του στιλπνόμετρου, όπου συγκρίνεται το εκπεμπόμενο φωτεινό σήμα με το ανακλώμενο. Πριν την πραγματοποίηση των μετρήσεων απαιτείται η διενέργεια διορθωτικής βαθμονόμησης (calibration) με τη βοήθεια τριών ειδικών πλακιδίων για τα χρώματα άσπρο, μαύρο και πράσινο που συνοδεύουν τη συσκευή για το σκοπό αυτό.

#### 2.4.9.2 Μετρήσεις χρωματομετρίας

Τα δοκίμια καθαρής ρητίνης (Z0) ήταν διαφανή / υαλώδη, ενώ τα δοκίμια με ZnO είχαν διαβαθμισμένο άσπρο χρώμα: όσο πιο μεγάλο το ποσοστό ZnO, τόσο πιο έντονο το άσπρο χρώμα. Στοχεύοντας στην επίτευξη ακρίβειας για τον χαρακτηρισμό των σύνθετων δοκιμίων και με βάση τη συνήθη πρακτική για αδιαφανή δείγματα, επιλέχθηκε λευκό υπόβαθρο για τις μετρήσεις του συνόλου

των δοκιμίων. Κατά συνέπεια η υψηλή φωτεινότητα (χρωματική παράμετρος  $L^*$ ) των αρχικών δοκιμίων Z0, η οποία οφείλεται στο υπόβαθρο, δεν μπορεί να αξιοποιηθεί για τη σύγκριση με αυτή των δοκιμίων που φέρουν ZnO (Z0.1, Z0.5, Z2) και επομένως ούτε για την χρωματική διαφορά μεταξύ τους. Ωστόσο, οι μεταβολές της  $L^*$  και της  $\Delta E^*$  μεταξύ των διαφόρων ΔΕ έκθεσης σε ΠΕΓ μπορούν να προσφέρουν στην εξαγωγή συμπερασμάτων (Σχήμα 24α,δ).

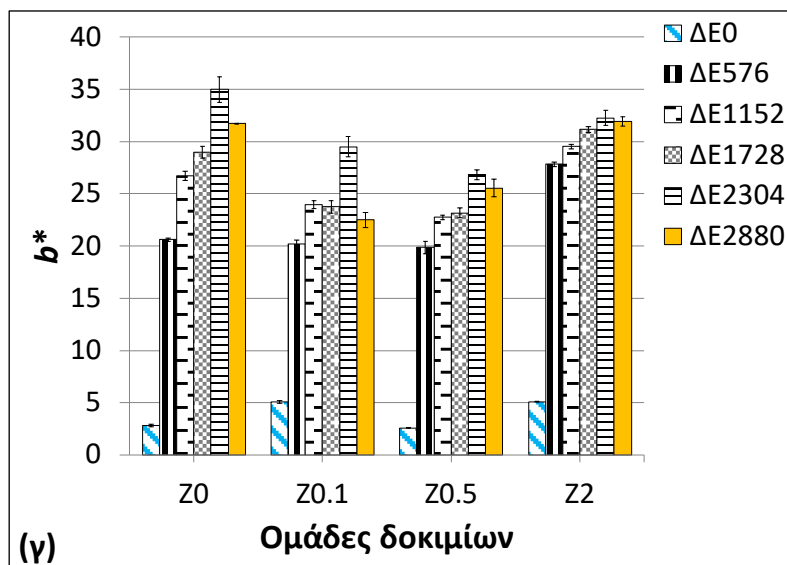
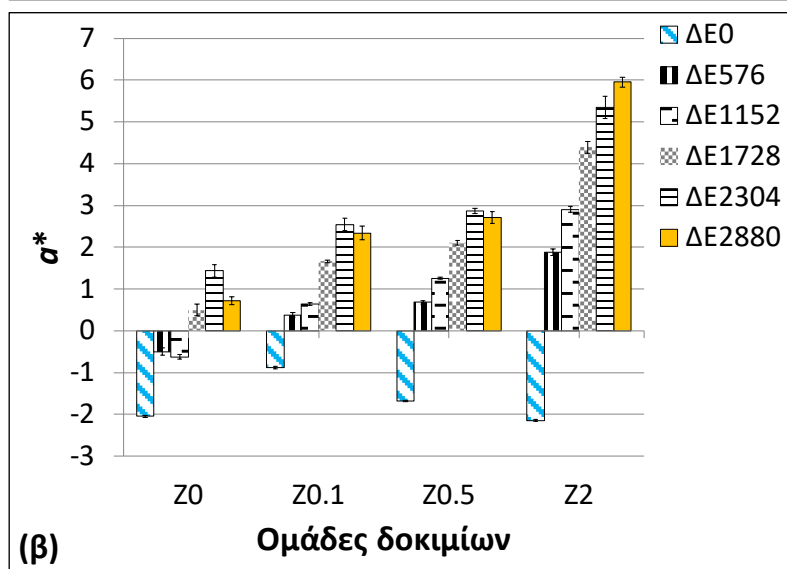
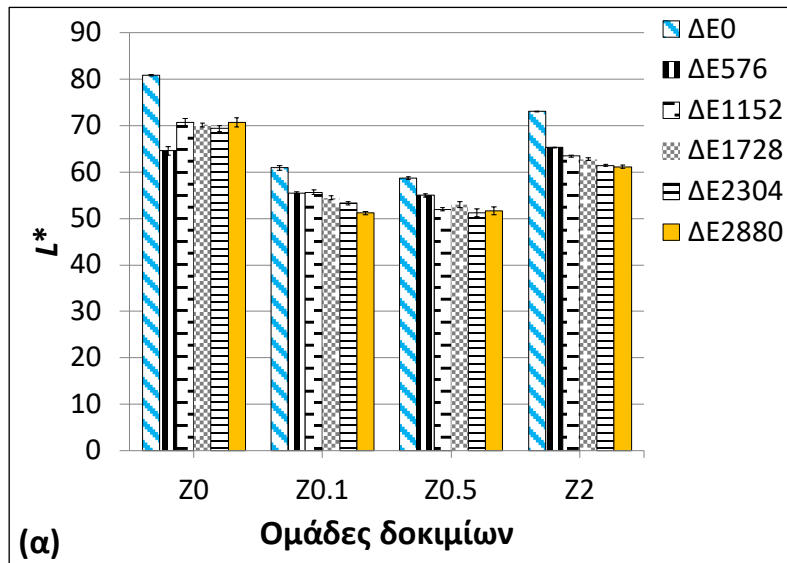
Αναφορικά με τη μεθοδολογία μέτρησης, οι τελικές μετρήσεις χρωματομετρίας έγιναν σε κλειστό χώρο με σταθερό φωτισμό από λάμπες φθορισμού θερμοκρασίας 6500 K και προέκυψαν από τον μέσο όρο των μετρήσεων 4 διαφορετικών σημείων επί της ακτινοβοληθείσας επιφάνειας όλων των δοκιμίων των ομάδων Z0, Z0.1, Z0.5, Z2.

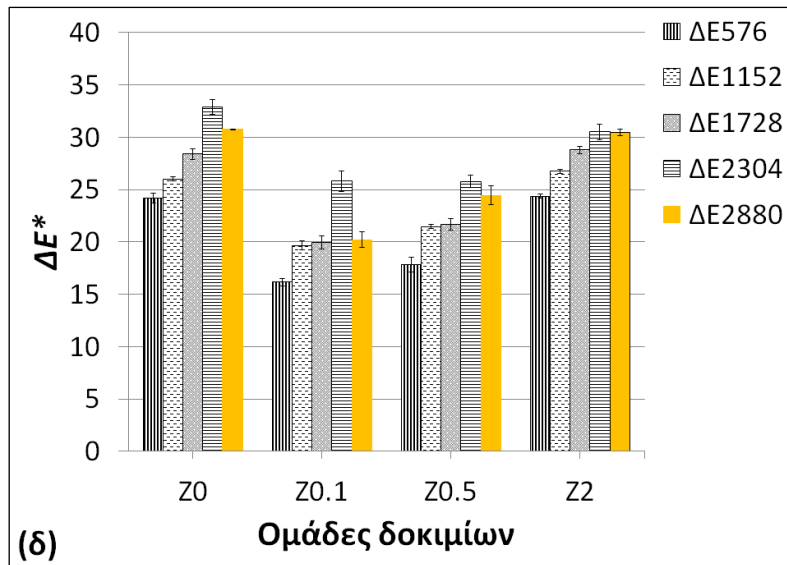
Επίσης θα πρέπει να επισημανθεί ότι τα δοκίμια Δ3 και Δ4 της ομάδας Z0 κατά το ΔΕ1728 ξεκίνησαν να εμφανίζουν χαρακτηριστικά διαφοροποιημένες χρωματικές παραμέτρους σε σχέση με αυτές των Δ1 και Δ2, αλλά και σε σχέση με αυτές προηγούμενων ΔΕ. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε αύξηση της παραμέτρου  $a^*$  κατά το ΔΕ1728, κάτι που αποδίδεται στις ατέλειες των κρυστάλλων ZnO και στην εξάτμιση οξυγόνου από αυτούς [101], ενώ κατά το ΔΕ2304 παρατηρήθηκε σημαντική μείωση στην παράμετρο  $L^*$  και αύξηση στην παράμετρο  $b^*$ , λόγω επιφανειακής οξειδωσης της πολυμερικής μήτρας. Ως εκ τούτων, οι χρωματικές παράμετροι των Δ3, Δ4 δεν ελήφθησαν υπόψη στους υπολογισμούς και στις σχετικές γραφικές απεικονίσεις μετά το ΔΕ2304.

#### 2.4.9.2.1 Χρωματικές παράμετροι σε επιφάνειες δοκιμίων σε ΔΕ0

Στην καθαρή ρητίνη, η χρωματική παράμετρος  $a^*$  αρχικά είχε χαμηλές αρνητικές τιμές στην περιοχή του πράσινου (Σχήμα 24β), κάτι που μπορεί να αποδοθεί στην αλληλεπίδραση του μοριακού  $O_2$  με τις μη αντιδρώσες αμινομάδες του σκληρυντή (συστατικό Β ρητίνης) [102]. Στα ίδια δοκίμια, όπου απεικονίζεται η χρωματική παράμετρος  $b^*$  (Σχήμα 24γ), φαίνεται η παρουσία κίτρινου χρώματος σε χαμηλά επίσης επίπεδα, κάτι που αποτελεί γνώρισμα των εποξειδικών ρητινών [103]. Αυτό αποδίδεται στην παρουσία χρωμοφόρων ομάδων, όπως πχ ομάδων αζώτου, συζυγών δεσμών (conjugated bonds) κλπ, που με τη σειρά τους, ακόμα και σε συνθήκες χαμηλού φωτισμού, επηρεάζονται από τις αυξόχρωμες ομάδες της εποξειδικής ρητίνης (πχ -OH) [104].

Η προσθήκη του (νανο)σύνθετου ZnO στην εποξειδική μήτρα, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της χρωματικής παραμέτρου  $L^*$  σχεδόν κατ' αναλογία με την αύξηση του ποσοστού πρόσθετου ZnO, όπως διαπιστώθηκε και με συμπληρωματικές μετρήσεις με μαύρο υπόβαθρο, κάτι που οφείλεται στο χαρακτηριστικό άσπρο χρώμα της κονίας (Σχήμα Π2 Παράρτημα). Η χρωματική παράμετρος  $a^*$ , όπως και στην καθαρή ρητίνη, δείχνει την παρουσία χαμηλής πράσινης απόχρωσης, η οποία οφείλεται μεν στον σκληρυντή, αλλά και στην επίδραση πιθανών ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα του ZnO [105]. Τέλος η παράμετρος  $b^*$  δεν επηρεάστηκε σημαντικά από την προσθήκη ZnO.





**Σχήμα 24(α-δ).** Διαμόρφωση χρωματικών παραμέτρων CIELAB κατά την έκθεση σε ΠΕΓ: (α) φωτεινότητας  $L^*$ , (β) πράσινου/κόκκινου  $a^*$ , (γ) κίτρινου  $b^*$ , (δ) χρωματικής διαφοράς  $\Delta E^*$

#### 2.4.9.2.2 Χρωματικές παράμετροι σε επιφάνειες δοκιμίων σε ΔΕ576 - ΔΕ2880

Με την έναρξη της έκθεσης σε ΠΕΓ τα δοκίμια Z0 κιτρινίζουν χαρακτηριστικά, όπως φαίνεται από τη μεταβολή της χρωματικής παραμέτρου  $b^*$  στο ΔΕ576 (Σχήμα 24γ), κάτι που οφείλεται στην συνεπακόλουθη οξείδωση των επιφανειών τους, ενώ μέχρι το διάστημα έκθεσης ΔΕ2304 το κιτρίνισμα ( $b^*$ ) συνεχίζει να αυξάνεται, αλλά με μικρότερο ρυθμό. Αντιθέτως, στο διάστημα έκθεσης ΔΕ2880 το κιτρίνισμα μειώνεται, κάτι που καθιστά το ΔΕ2304 ως οριακό διάστημα έκθεσης, μετά το οποίο ξεκινά η αποικοδόμηση των ομάδων  $-OH$ , φαινόμενο που επιβεβαιώνεται και από τις σχετικές μετρήσεις FTIR στο ΔΕ2880. Παράλληλα, στα ίδια δοκίμια η παράμετρος  $a^*$  αυξάνεται (Σχήμα 24β) και η  $L^*$  μειώνεται (Σχήμα 24α).

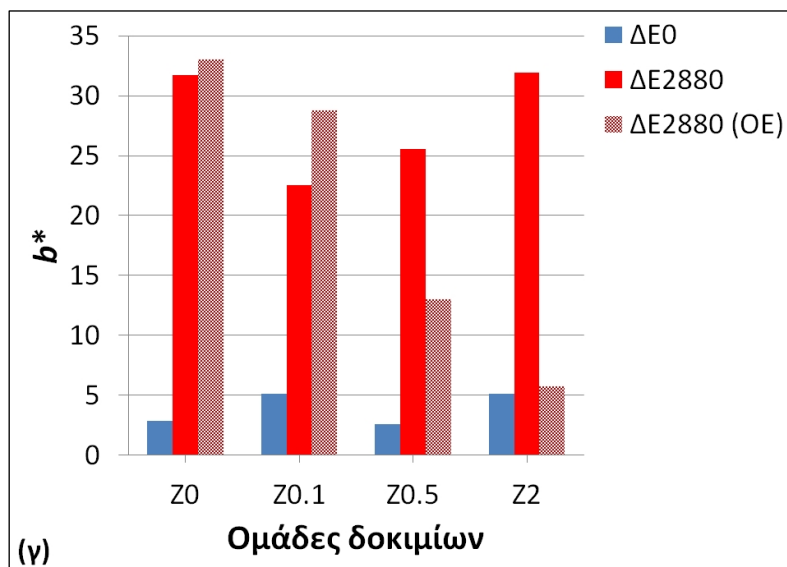
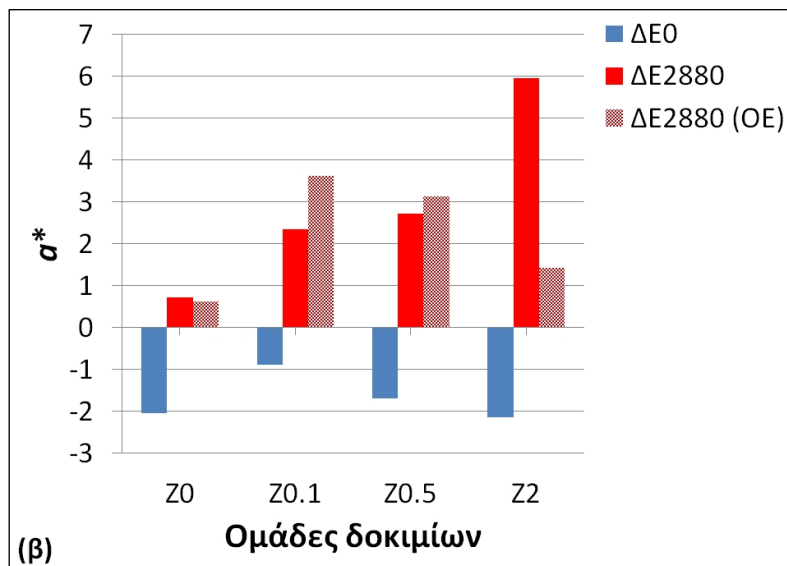
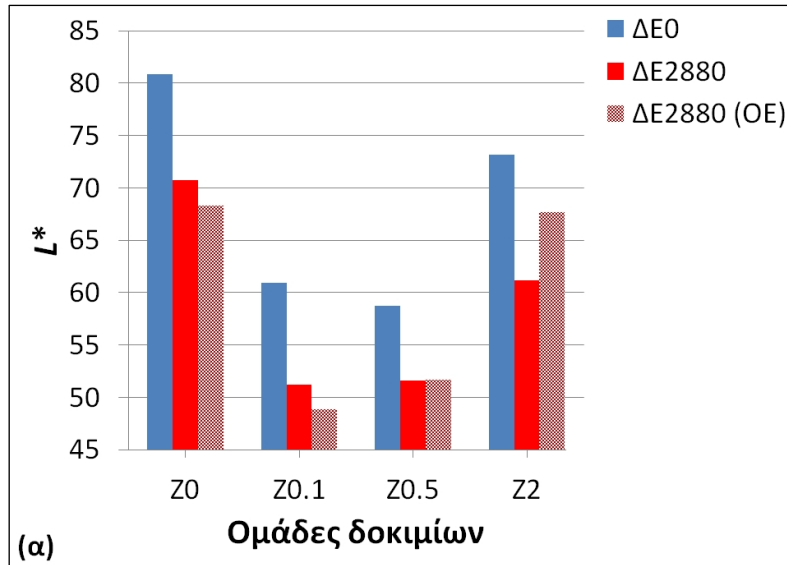
Στα δοκίμια Z0.1, Z0.5, Z2 μετά το ΔΕ576 η παράμετρος  $L^*$  παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητη. Αντιθέτως η παράμετρος  $a^*$  έβαινε αυξανόμενη, περνώντας από τη πράσινη στην κόκκινη απόχρωση και μάλιστα, τόσο περισσότερο, όσο αυξανόταν το ποσοστό πρόσθετου ZnO, γεγονός που θα μπορούσε να αποδοθεί στις ατέλειες της κρυσταλλικής δομής του ZnO και συγκεκριμένα σε κενές θέσεις οξυγόνου ( $V_o$ ) και οξυγόνου σε ενδοπλεγματικές θέσεις (interstitial oxygen /  $O_i$ ). Το κιτρίνισμα δε οφείλεται στις ατέλειες των ομάδων  $-OH$  [106]. Μάλιστα, όσο μεγαλύτερο το ποσοστό πρόσθετου ZnO, τόσο πιο ομαλή η αύξηση της παραμέτρου  $b^*$ , εν αντιθέσει με τις απότομες μεταβολές που παρατηρούνται στα δοκίμια Z0. Επιπλέον, τα μικρότερα επίπεδα κιτρίνισματος λόγω της έκθεσης σε ΠΕΓ εμφάνισαν συνολικά τα δοκίμια Z0.1 και Z0.5, ενώ οι υψηλότερες τιμές σημειώθηκαν για τα δοκίμια Z0 στο ΔΕ2304. Ωστόσο, παρά την ομαλότητα των μεταβολών στο κιτρίνισμα των δοκιμίων Z2, οι απόλυτες τιμές της παραμέτρου  $b^*$  για το ποσοστό αυτό ήταν οι μεγαλύτερες κατά την πρόοδο της έκθεσης σε ΠΕΓ, ειδικά προς το τέλος της γήρανσης. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε ατέλειες της κρυσταλλικής δομής του ZnO (Zn και  $O_2$  σε ενδοπλεγματικές θέσεις) [107], καθώς και στην

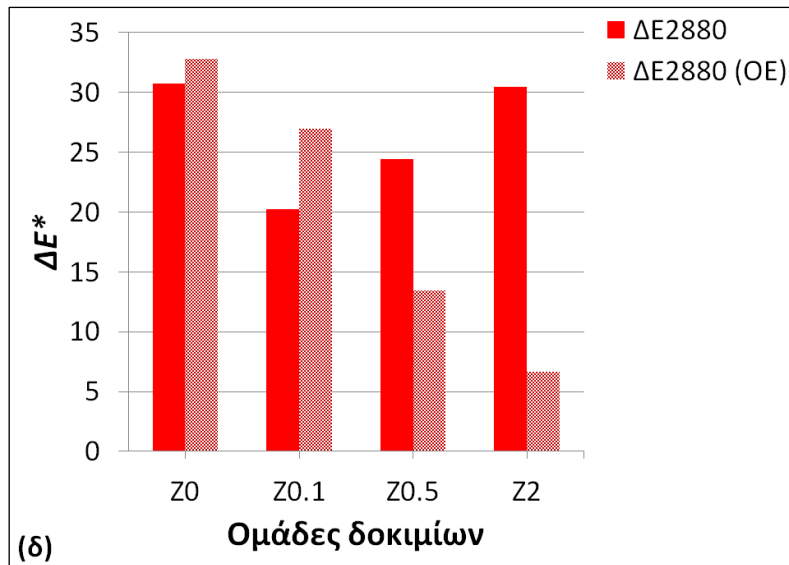
συγκράτηση υγρασίας και επομένως στην αυξημένη προσκόλληση αυξόχρωμων υδροξυλίων στις (νανο)ράβδους ZnO. Επίσης, στην περαιτέρω αύξηση του κιτρινίσματος θα μπορούσε έμμεσα να συνεισφέρει και η ανεπαρκής διασπορά του πρόσθετου, γεγονός που θα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των απροστάτευτων περιοχών. Εν κατακλείδι, αξιολογώντας και την παράμετρο  $\Delta E^*$ , η χαμηλότερη χρωματική μεταβολή συμβαίνει για τα δοκίμια Z0.1 και Z0.5 (Σχήμα 24δ).

#### 2.4.9.2.3 Χρωματικές παράμετροι σε οπίσθιες επιφάνειες δοκιμίων σε ΔΕ2880

Πέραν της ακτινοβοληθείσας επιφάνειας, μελετήθηκε και η χρωματική μεταβολή της οπίσθιας επιφάνειας όλων των δοκιμίων (Σχήμα 25α-δ), επειδή αυτές, εν αντιθέσει με τις ακτινοβοληθείσες επιφάνειες που ήταν ελεύθερες ώστε να βληθούν ανεμπόδιστα από τις λάμπες UV, εφάπτονταν πλήρως στην λεπτή αλουμινένια βάση στήριξης. Όπως φαίνεται και από τις θερμογραφικές εικόνες (Εικόνα 4α-δ), η θερμοκρασία της βάσης αυτής ήταν χαμηλότερη ή ακόμα και παραπλήσια με αυτή των ΥΕΔ. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι η απεικόνιση των χρωματικών παραμέτρων κατά το ΔΕ0 στο Σχήμα 25α-δ αφορά και στις δύο όψεις των δοκιμίων.

Στο Σχήμα 25α φαίνεται ότι τόσο στις οπίσθιες επιφάνειες των δοκιμίων, όσο και στις ελεύθερες επιφάνειες, η φωτεινότητα  $L^*$  μειώνεται με την έκθεση σε ΠΕΓ, επειδή ως χρωματική παράμετρος αφορά σε όλη την μάζα του υλικού. Επίσης, όπως αναμένεται, η φωτεινότητα αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού πρόσθετου ZnO. Αντίστοιχη εικόνα παρατηρείται και στην παράμετρο  $a^*$ , όπου το κοκκίνισμα που παρατηρήθηκε μετά την 2880-ωρη γήρανση μειώνεται σχεδόν πλήρως με την αύξηση του ποσοστού πρόσθετου ZnO (Σχήμα 25β), γεγονός που οφείλεται στην απουσία αλληλεπίδρασης της UV ακτινοβολίας με το υλικό της οπίσθιας επιφάνειας. Με τον ίδιο τρόπο μεταβάλλεται και η παράμετρος  $b^*$  της οπίσθιας επιφάνειας (Σχήμα 25γ). Κατά συνέπεια και η χρωματική διαφορά  $\Delta E^*$  απεικονίζει τον ίδιο συσχετισμό, δηλαδή την βελτίωση της χρωματικής σταθερότητας με την αύξηση του ποσοστού πρόσθετου ZnO, επιβεβαιώνοντας την απουσία εκτεταμένης αποικοδόμησης της οπίσθιας επιφάνειας του σύνθετου υλικού, εξαιτίας της μη άμεσης έκθεσης σε UV ακτινοβολία (Σχήμα 25δ), η οποία σύμφωνα με τη βιβλιογραφία μπορεί να διεισδύσει στο σώμα εποξειδικής ρητίνης σε βάθος μέχρι 2 - 8  $\mu\text{m}$  για έκθεση UV-B διάρκειας 864 ωρών [108].





**Σχήμα 25(α-δ).** Σύγκριση κατά το ΔE2880 σε σχέση με το ΔE0 χρωματικών παραμέτρων πρόσθιων και οπίσθιων όψεων: (α)  $L^*$ , (β)  $a^*$ , (γ)  $b^*$ , (δ)  $\Delta E^*$

#### 2.4.9.3 Συμπεράσματα μεθόδου

Από τις τρεις ομάδες σύνθετων υλικών, οι ομάδες δοκιμών Z0.1 και Z0.5 εμφάνισαν την μικρότερη χρωματική διαφορά  $\Delta E^*$  ως συνεπακόλουθο της έκθεσης σε ΠΕΓ διάρκειας 2880 ωρών, ενώ όλες οι ομάδες υπέστησαν τη μεγαλύτερη μεταβολή όλων των χρωματικών παραμέτρων (μείωση  $L^*$ , αύξηση  $a^*$ , αύξηση  $b^*$ ) κατά το ΔE576, μετά από το οποίο και μέχρι το ΔE2880 οι μεταβολές ήταν πολύ πιο μικρές (Σχήμα 24δ). Το φαινόμενο αυτό επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις UV-Vis που έχουν αναπτυχθεί πιο πάνω. Ειδικότερα, οι ίδιες ομάδες (Z0.1 και Z0.5) εμφάνισαν το μικρότερο κιτρίνισμα (Σχήμα 24γ), στοιχείο που μπορεί να σχετίζεται περισσότερο με την αποικοδόμηση του υλικού και λιγότερο με τις ατέλειες των κρυστάλλων ZnO, λόγω της χαμηλής συγκέντρωσής του. Επίσης εμφάνισαν τη μικρότερη κόκκινη απόχρωση, ενώ η φωτεινότητα των δοκιμών της ομάδας Z0.5 υπέστη τη μικρότερη μείωση σε σχέση με τις υπόλοιπες ομάδες (Σχήμα 24α). Ωστόσο, ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι όσο μεγαλύτερο το ποσοστό πρόσθετου ZnO, τόσο μεγαλύτερο το κιτρίνισμα και το κοκκίνισμα των δοκιμών (Σχήμα 24β,γ), γεγονός που μπορεί να οφείλεται σε ατέλειες της κρυσταλλικής δομής του ZnO και στην συγκράτηση υγρασίας, ενώ συνδυαστικά με άλλες μεθοδολογίες μετρήσεων, θα μπορούσε να καταδείξει τυχόν ανεπαρκή διασπορά του πρόσθετου.

Από την άλλη μεριά, η χρωματικές παράμετροι της οπίσθιας επιφάνειας εμφάνισαν διαφορετική συμπεριφορά, όπου διαφαίνεται ότι όσο μεγαλύτερο το ποσοστό πρόσθετου, τόσο μικρότερη η χρωματική διαφορά σε σχέση με το ΔE0 (Σχήμα 25α-δ). Κατά συνέπεια διαπιστώνεται η καθοριστική συμβολή της παρουσίας ZnO σε ποσοστά 0.5 και 2 wt% στην προστασία των δοκιμών από την έμμεση καταπόνηση από την έκθεση σε ΠΕΓ, σε αντιδιαστολή με την ακτινοβολούμενη επιφάνεια, όπου οι υψηλές συγκεντρώσεις ZnO συνοδεύονται από εντονότερες χρωματικές μεταβολές οι οποίες σηματοδοτούν ευρύτερη αποικοδόμηση.



## 2.4.10 Διηλεκτρική φασματοσκοπία 10 MHz - 1 GHz

### 2.4.10.1 Όργανο Agilent 4287A RF LCR Meter

Η συσκευή Agilent 4287A RF LCR Meter, όπως και η συσκευή HP 4284A, αποτελεί όργανο μέτρησης των παραμέτρων L/C/R της σύνθετης αντίστασης του ΥΕΔ σε εύρος συχνοτήτων 1 MHz - 3 GHz με διακριτική ικανότητα 100 KHz [109]. Βασίζεται στην τεχνική μέτρησης RF I-V, όπου αφού συνδεθεί το ΥΕΔ στο κύκλωμα, οι παράμετροι L/C/R της σύνθετης αντίστασής του προκύπτουν από τις μετρήσεις I, V και των σχετικών διαφορών φάσης. Συνδέεται με το βοηθητικό εξάρτημα Agilent 16453A το οποίο όμως επιτρέπει εύρος συχνοτήτων ελέγχου 1 MHz - 1 GHz και εν αντιθέσει με το HP 16451A υλοποιεί την καταστολή των παρασιτικών χωρητικότητων στην περίμετρο των ηλεκτροδίων με τη βοήθεια λογισμικού στη συσκευή HP4287A (Option 002). Το προς εξέταση στερεό δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια ενεργής διαμέτρου 7 mm (το άνω ηλεκτρόδιο έχει διάμετρο 10 mm) και συγκρατείται με τη βοήθεια ελάσματος ρυθμιζόμενης πίεσης στο κινητό άνω ηλεκτρόδιο που επιτρέπει πάχος δείγματος από 0.3 έως 3 mm. Κατά συνέπεια εφαρμόζεται η μεθοδολογία μέτρησης πλήρους επαφής (contacting electrode method) [15].

Με βάση τις επισημάνσεις του κατασκευαστή, η παρουσία αέρα ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και το ΥΕΔ μπορεί να εισαγάγει σημαντικό σφάλμα στις μετρήσεις, ειδικά για τα λεπτά και τα υψηλής επιτρεπτότητας (high- $k$ ) δείγματα [110]. Η αντιμετώπιση που προτείνεται περιλαμβάνει την μεγαλύτερη δυνατή πίεση του ελάσματος που να μην προκαλεί παραμόρφωση στο δείγμα. Εναλλακτικά προτείνεται η τοποθέτηση λεπτών φιλμ από άργυρο (με πάχος κατά πολύ μικρότερο από αυτό του ΥΕΔ) ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και το ΥΕΔ.

Στην παρούσα εργασία ακολουθήθηκε η πρώτη οδηγία, δεδομένου ότι τα εξεταζόμενα ΣΥλ παρουσιάζουν χαμηλές επιτρεπτότητες. Επίσης για την καταστολή του σφάλματος μέτρησης της χωρητικότητας λόγω στρώματος αέρα ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και τις επαφτόμενες επιφάνειες των δειγμάτων δεν απαιτούνταν πρόσθετη μέτρηση, ενώ έγινε μαθηματική προσαρμογή βάσει των διαστάσεων του εκάστοτε δείγματος ως εξής:

$$\epsilon_r = \frac{C_p}{C_0} \quad (9)$$

$$C_0 = \epsilon_0 \times \frac{S}{d} \quad (10)$$

όπου:

$s$ : ενεργός επιφάνεια ηλεκτροδίων

$\epsilon_0$ : σχετική διηλεκτρική σταθερά του κενού ( $8.854 \cdot 10^{-12}$  F/m)

$d$ : πάχος δοκιμίου στο σημείο μέτρησης

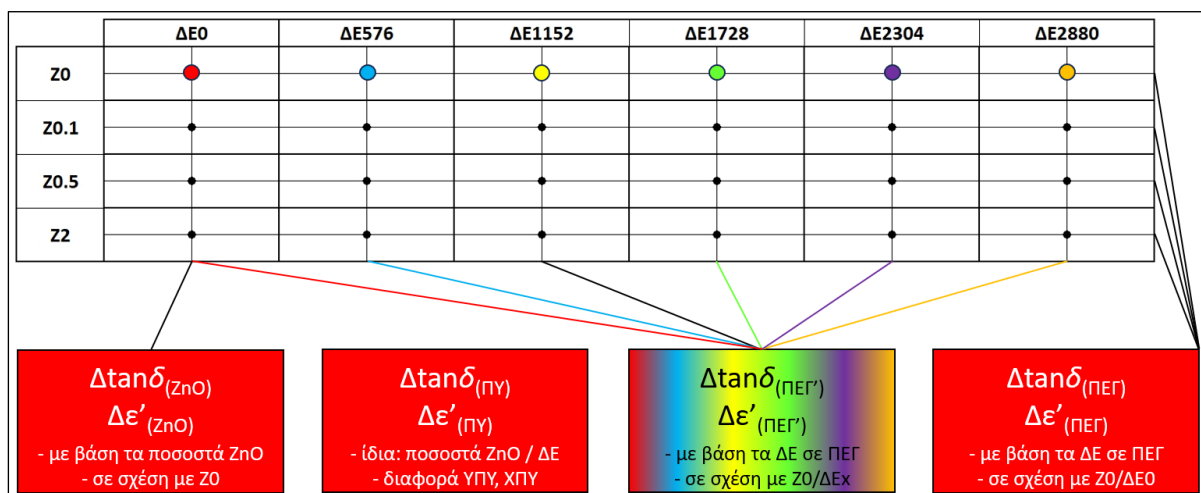
### 2.4.10.2 Μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες  $\tan\delta$  και  $\epsilon'$  του σύνθετου υλικού βασισμένου σε εποξειδική ρητίνη ενισχυμένη με (νανο)ράβδους ZnO μελετήθηκαν για το εύρος συχνοτήτων 10 MHz - 1 GHz το οποίο καλύπτει πλήρως την μπάντα VHF (30 MHz - 300 MHz) και μερικώς την UHF (300 MHz - 1 GHz).

Για τον δραστικό περιορισμό των σφαλμάτων, οι διηλεκτρικές μετρήσεις με το όργανο Agilent 4287A πραγματοποιήθηκαν σε 4 διαφορετικά προκαθορισμένα σημεία των επιφανειών κάθε δοκιμίου. Κάθε ομάδα δοκιμίων - που σχετίζεται με το ποσοστό πρόσθετου ZnO - αποτελούνταν από 4 δοκίμια. Κατά συνέπεια οι διηλεκτρικές ιδιότητες  $\tan\delta$  και  $\epsilon'$  της κάθε ομάδας δοκιμίων σε κάθε συχνότητα του μετρούμενου εύρους 10 MHz - 1 GHz περιγράφονται από τον μέσο όρο 16 διαφορετικών μετρήσεων. Στα σημεία αυτά μετρήθηκαν τα πάχη με μικρόμετρο και χρησιμοποιήθηκαν για την προσαρμογή της χωρητικότητας  $C_0$ .

Αρχικά ( $\Delta E_0$ ), τόσο η εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$ , όσο και η διηλεκτρική επιτρεπτότητα  $\epsilon'$  εμφάνισαν στις χαμηλές συχνότητες (1 to 10 MHz) υψηλές τιμές οι οποίες όμως με την αύξηση της συχνότητας μειώνονταν ανεξαρτήτως ποσοστού πρόσθετου ZnO, αλλά με διαφορετικό τρόπο: η  $\tan\delta$  μειωνόταν εκθετικά και η  $\epsilon'$  γραμμικά (Σχήμα 27α-δ). Η μείωση δε της  $\tan\delta$  αποδίδεται στον περιορισμό της κίνησης των φορτίων λόγω του αυξημένου αριθμού διεπιφανειών και κατ' επέκτασιν της ηλεκτρικής αγωγιμότητας [94, 111] και η μείωση της  $\epsilon'$  καθορίζεται από την αδυναμία των μηχανισμών πόλωσης να διατηρηθούν καθώς αυξάνεται η συχνότητα του επιβαλλόμενου πεδίου [90, 94].

Στο Σχήμα 26 απεικονίζεται η δομή των συγκριτικών διηλεκτρικών μετρήσεων: α)  $\Delta\epsilon'_{(ZnO)} / \Delta\tan\delta_{(ZnO)}$ ,  $\Delta\epsilon'_{(ΠΕΓ)} / \Delta\tan\delta_{(ΠΕΓ)}$ , στις οποίες αναφορά έχουν αποτελέσει τα δοκίμια Z0/ $\Delta E_0$ , β)  $\Delta\epsilon'_{(ΠΥ)} / \Delta\tan\delta_{(ΠΥ)}$ , οι οποίες προέκυψαν από την διαφορά των μετρήσεων στις καταστάσεις ΥΠΥ και ΧΠΥ των δοκιμίων του αυτού ποσοστού ZnO και του ίδιου  $\Delta E$ , καθώς και γ)  $\Delta\epsilon'_{(ΠΕΓ')} / \Delta\tan\delta_{(ΠΕΓ')}$ , στις οποίες ως αναφορά έχουν χρησιμοποιηθεί τα δοκίμια Z0 του εκάστοτε  $\Delta E$ .



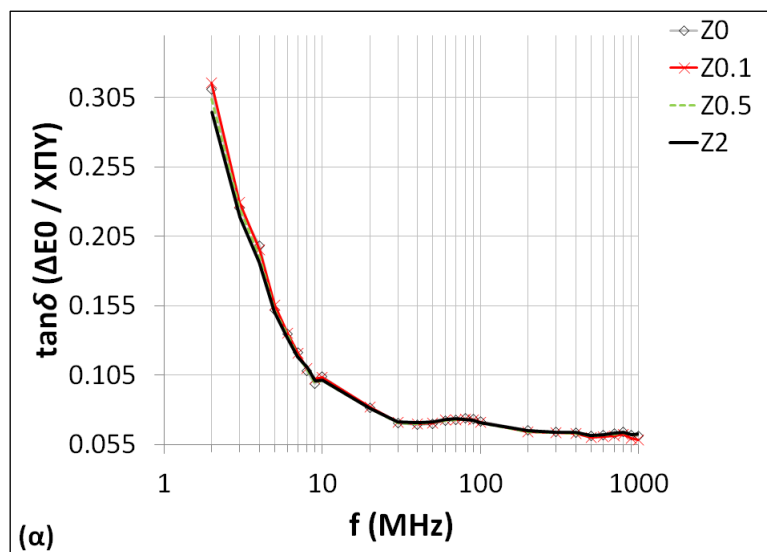
**Σχήμα 26:** Δομή συγκριτικών διηλεκτρικών μετρήσεων  $\Delta\epsilon'_{(ZnO)} / \Delta\tan\delta_{(ZnO)}$ ,  $\Delta\epsilon'_{(ΠΥ)} / \Delta\tan\delta_{(ΠΥ)}$ ,  $\Delta\epsilon'_{(ΠΕΓ')} / \Delta\tan\delta_{(ΠΕΓ')}$  και  $\Delta\epsilon'_{(ΠΕΓ)} / \Delta\tan\delta_{(ΠΕΓ)}$

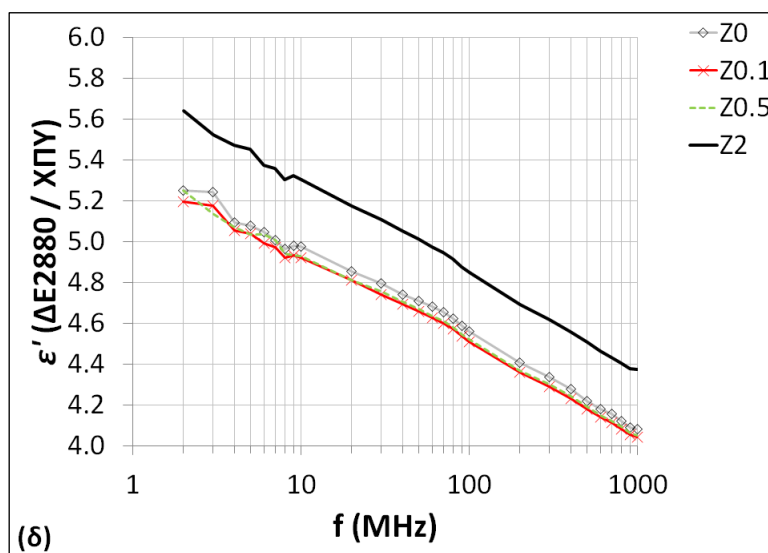
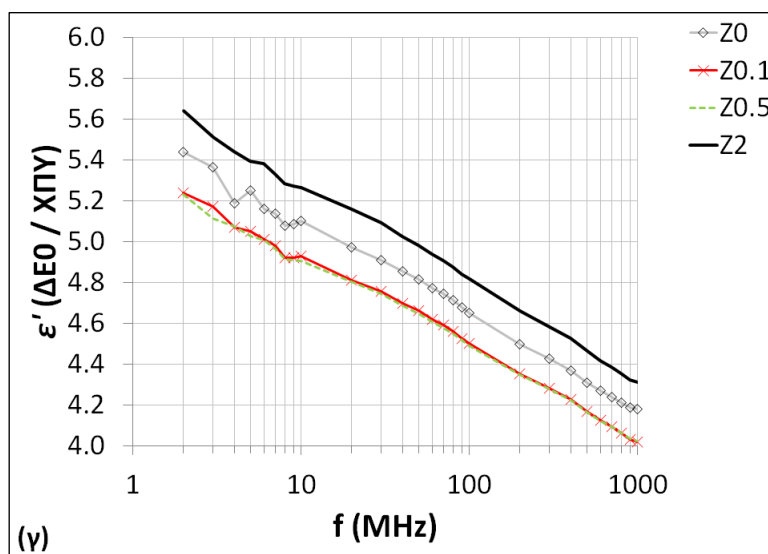
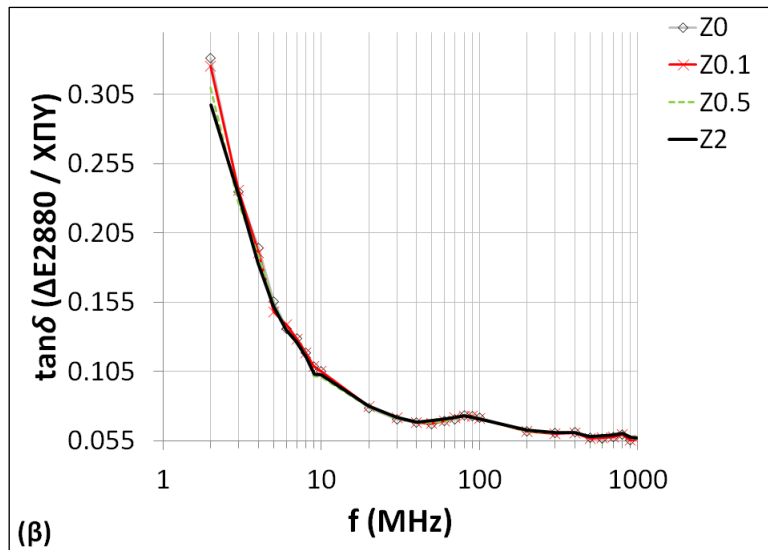
Σχετικά με την  $\tan\delta$ , από το Σχήμα 27α,β φαίνεται ότι η  $\tan\delta$  κατ' ουσίαν δεν επηρεάζεται από την γήρανση των 2880 ωρών, γεγονός που καταδεικνύει την υψηλή χημική σταθερότητα των ΣΥλ με ZnO.

Σχετικά, με την επιτρεπτότητα, τα δοκίμια που φέρουν ZnO διακρίνονται για σταθερότητα μέχρι το τέλος της έκθεσης σε ΠΕΓ, ενώ αντιθέτως χαρακτηριστική μείωση υφίστανται με τη γήρανση

τα δοκίμια καθαρής ρητίνης [112, 113], λόγω διάσπασης των αλυσίδων και διαμόρφωσης ασυνεχειών ειδικά στην επιφάνεια του υλικού (voids/cracks). Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η διαφοροποίηση για την επιτρεπτότητα των δοκιμίων Z2 σε σχέση με τα Z0.1 και Z0.5: στα μεν Z2 αυξάνεται σε σχέση με την καθαρή ρητίνη, ενώ στα Z0.1 και Z0.5 μειώνεται σε σχέση με την καθαρή ρητίνη, στοιχείο που διατηρείται μέχρι το τέλος της γήρανσης και σχετίζεται με την αποτελεσματική διασπορά του ΠρΥλ. Επίσης, η επιτρεπτότητα στα δοκίμια Z0.1 και Z0.5 διατηρείται στα αρχικά χαμηλά επίπεδα μέχρι το ΔΕ1152 (Σχήμα Π3ε,στ Παράρτημα), ενώ στα δοκίμια Z0.1 διατηρείται σε ελαφρώς χαμηλότερα επίπεδα από τα Z0.5 για περισσότερο χρόνο (Σχήμα Π3ζ Παράρτημα), δηλαδή μέχρι το ΔΕ2304 (αντί του ΔΕ1728 των Z0.5). Ωστόσο, παρότι το στοιχείο αυτό συνιστά προβάδισμα για την πρόκριση των Z0.1 δοκιμίων, για την τελική επιλογή θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και τα συμπεράσματα των προηγούμενων μετρήσεων/χαρακτηρισμών.

Επειδή, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η παρουσία ZnO δεν επηρέασε την παραπάνω γενική διαμόρφωση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων κατά την μεταβολή της συχνότητας του πεδίου στο ΔΕ0 (Σχήμα 27α,γ), αλλά ούτε και στα υπόλοιπα ΔΕ μέχρι το τέλος της έκθεσης σε ΠΕΓ (Σχήμα 27β,δ και Σχήμα Π3α-η Παράρτημα), συμπεραίνεται ότι η ρητίνη αποτέλεσε τον κυρίαρχο παράγοντα καθορισμού της διηλεκτρικής συμπεριφοράς του σύνθετου υλικού.

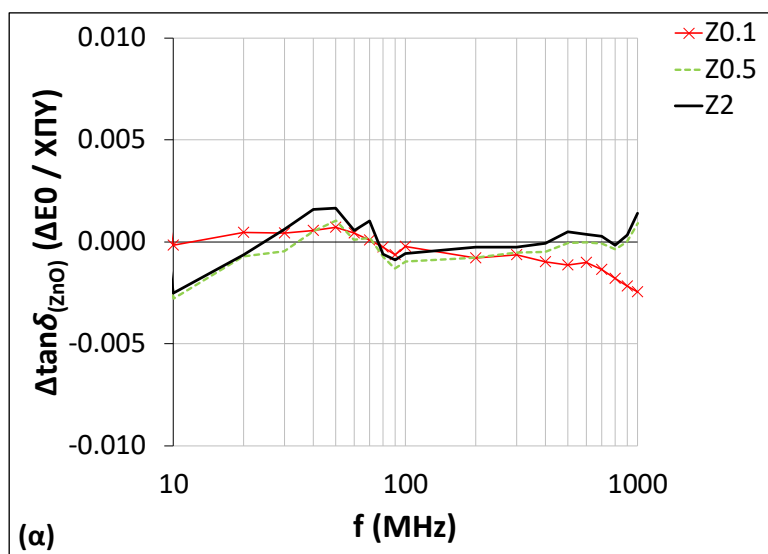


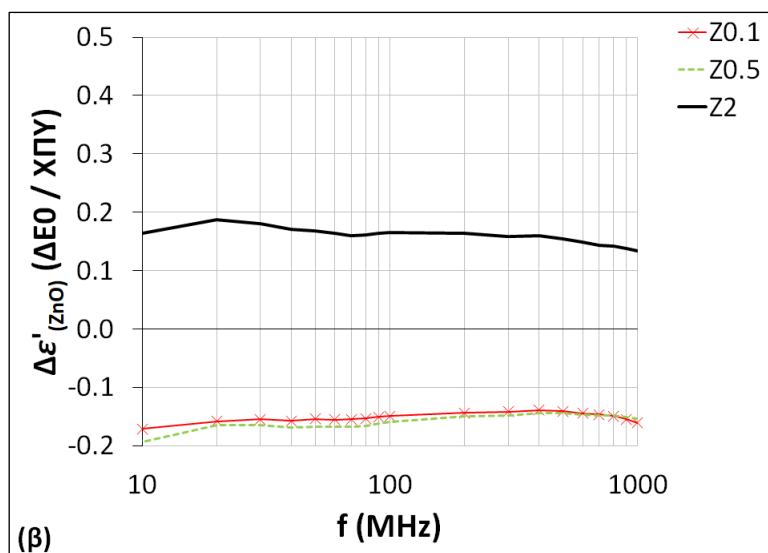


Σχήμα 27(α-δ). Γραφική απεικόνιση διηλεκτρικών ιδιοτήτων στο πεδίο συχνοτήτων 2 MHz - 1 GHz σε κατάσταση ΧΠΥ: (α)  $\tan \delta / \Delta \epsilon_0$ , (β)  $\tan \delta / \Delta \epsilon_{2880}$ , (γ)  $\epsilon' / \Delta \epsilon_0$ , (δ)  $\epsilon' / \Delta \epsilon_{2880}$

#### 2.4.10.2.1 Επίδραση πρόσθετου ZnO σε διηλεκτρικές ιδιότητες δοκιμών προ γήρανσης

Η επίδραση της παρουσίας του πρόσθετου ZnO στην εποξειδική μήτρα προ έκθεσης σε ΠΕΓ αξιολογήθηκε με τη σύγκριση μεταξύ των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των δοκιμών που περιέχουν ZnO (Z0.1, Z0.5, Z2) και των δοκιμών καθαρής ρητίνης (Z0) στην κατάσταση χαμηλής υγρασίας (ΧΠΥ). Βρέθηκε ότι η  $\tan\delta$  επηρεάστηκε ελάχιστα ειδικά στα δοκίμια με χαμηλά ποσοστά πρόσθετου ZnO Z0.1/Z0.5 (Σχήμα 28α), ενώ η  $\epsilon'$  συγκρινόμενη με τα δοκίμια Z0 εμφάνισε σε όλο το εξεταζόμενο φάσμα συχνοτήτων μια ενδιαφέρουσα διαφοροποίηση: στα δοκίμια Z2 αυξήθηκε κατά μέση τιμή 0.17 και στα δοκίμια Z0.1/Z0.5 μειώθηκε κατά την ίδια περίπου μέση τιμή (Σχήμα 28β). Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί σε δοκίμια εποξειδικής ρητίνης με πρόσθετα νανοσωματίδια ZnO σε ποσοστά 0.5 wt% και 5 wt%, τόσο για το ίδιο πεδίο συχνοτήτων 10 MHz - 1 GHz [94], όσο και για χαμηλότερες συχνότητες [21]. Με βάση την ίδια βιβλιογραφία η διαφοροποίηση αυτή αποδίδεται σε περιορισμούς που υπεισέρχονται στην κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων λόγω της αλληλεπίδρασης των νανοσωματιδίων με αυτές, γεγονός που επιπλέον σχετίζεται με τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων ενός σύνθετου. Κατ' επέκταση περιορίζεται και η κινητικότητα των διπολικών ομάδων, γεγονός που εξηγεί τη μείωση της επιτρεπτότητας. Αντιθέτως, η αύξηση της επιτρεπτότητας με βάση την Θεωρία Αποτελεσματικών Μέσων (ΘΑΜ) οφείλεται στην προσθήκη ΠρΥλ υψηλότερης επιτρεπτότητας, όπως εν προκειμένω το ZnO (~9) [114], καθώς και σε πιθανή παρουσία συσσωμαμάτων.



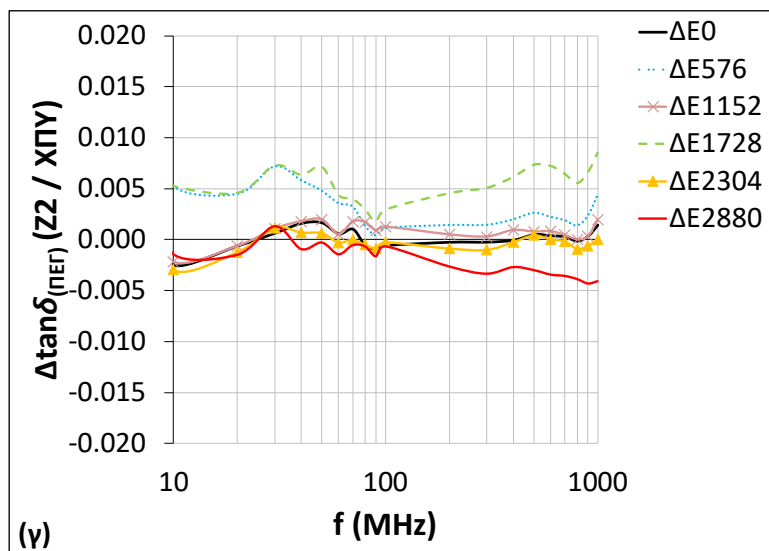
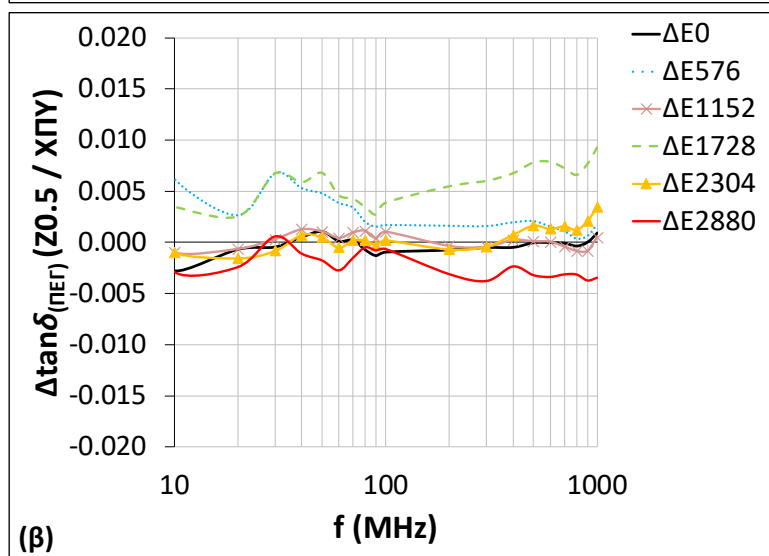
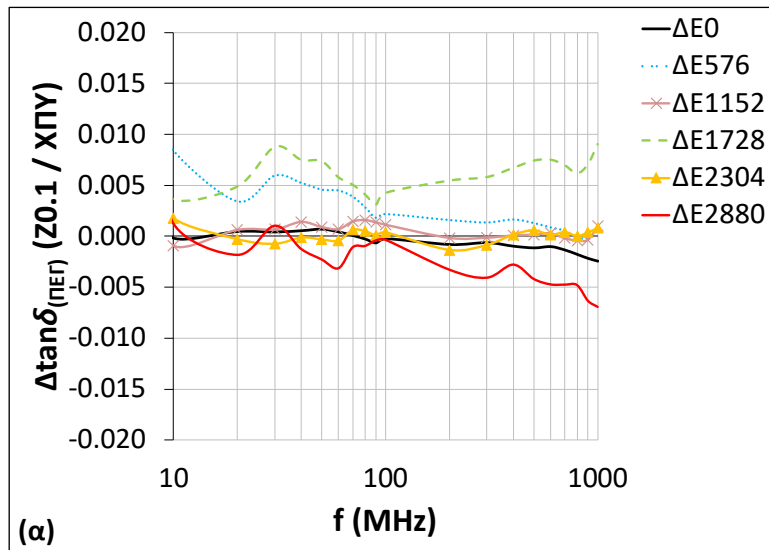


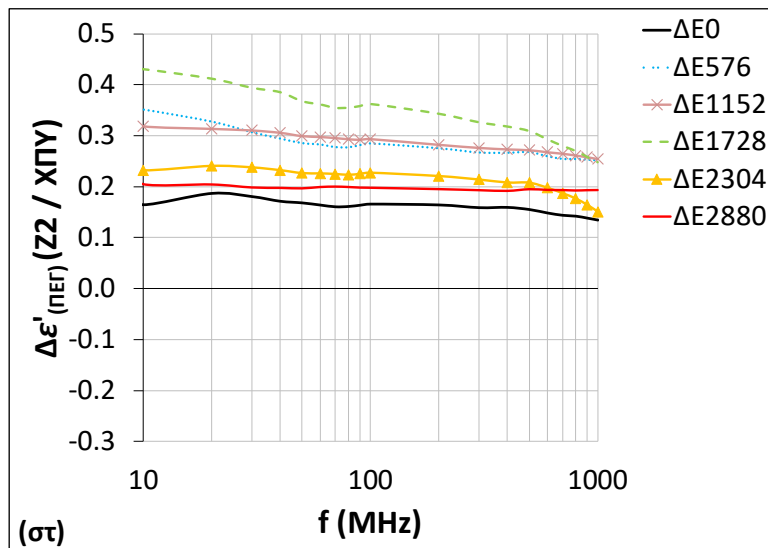
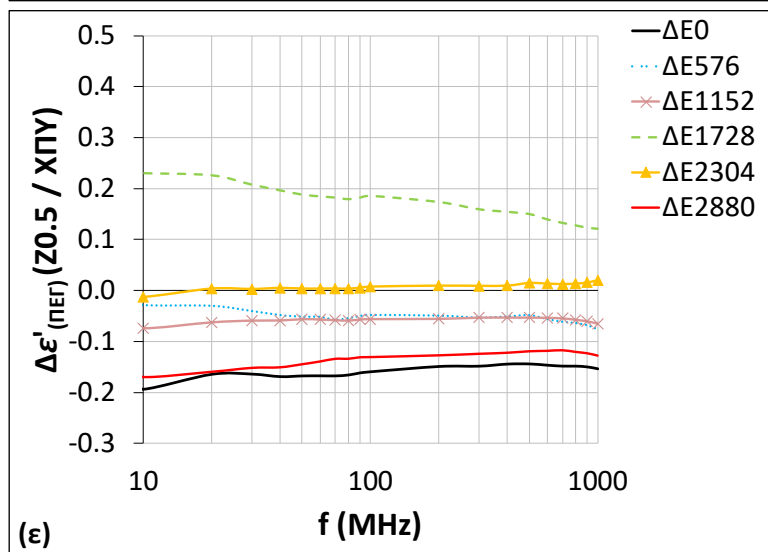
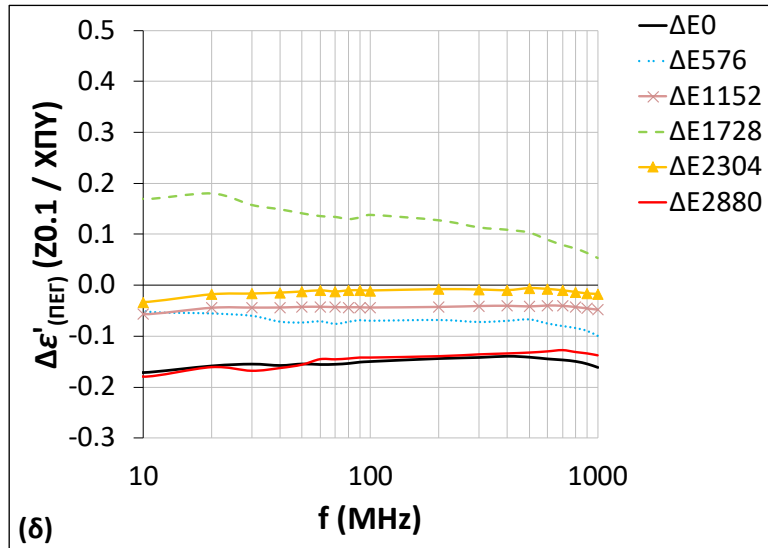
**Σχήμα 28(α,β).** Επίδραση πρόσθετου ZnO στις διηλεκτρικές ιδιότητες δοκιμών Z0.1, Z0.5, Z2 με δοκίμια αναφοράς Z0/ΔΕ0 σε ΧΠΥ: **(α)**  $\Delta \tan \delta_{(ZnO)}$ , **(β)**  $\Delta \epsilon'_{(ZnO)}$

#### 2.4.10.2.2 Επίδραση πρόσθετου ZnO σε διηλεκτρικές ιδιότητες δοκιμών κατά την γήρανση

Η επίδραση της παρουσίας του πρόσθετου ZnO στην εποξειδική μήτρα κατά την πρόοδο της έκθεσης σε ΠΕΓ αξιολογήθηκε στην κατάσταση χαμηλής προσροφημένης υγρασίας (ΧΠΥ) με τη σύγκριση μεταξύ των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των δοκιμών που περιέχουν ZnO (Z0.1, Z0.5, Z2) κατά το υπό μελέτη διάστημα έκθεσης σε ΠΕΓ ( $\Delta E_x$ ) και των δοκιμών καθαρής ρητίνης (Z0) στο διάστημα ΔΕ0. Διαπιστώθηκε ότι όπως και αρχικά, έτσι και κατά την πρόοδο της έκθεσης σε ΠΕΓ, η  $\tan \delta$  για όλα τα δοκίμια επηρεάστηκε ελάχιστα από την όποια προσθήκη ZnO, με εξαίρεση μιας πρόσκαιρης αύξησης που παρατηρείται στο ΔΕ1728 το πιθανότερο οφειλόμενη στην τότε μεγιστοποίηση της ΠΥ (Σχήμα 29α-γ και Σχήμα Π4α-δ Παράρτημα). Στο τέλος της έκθεσης σε ΠΕΓ η  $\tan \delta$  μάλιστα υπέστη μικρή μείωση σε σχέση με τα Z0 σε ΔΕ0, γεγονός που αποδίδεται στην μείωση της αγωγιμότητας λόγω της παρουσίας του ZnO και ειδικότερα από περιορισμούς μετακίνησης φορτίων που υπεισέρχονται λόγω ατελειών στις αλυσίδες και στις διεπιφάνειες [94]. Από την άλλη μεριά, η  $\epsilon'$  επίσης παρουσίασε επίσης μέγιστες τιμές στο ΔΕ1728 (μέγιστες κλίσεις, Σχήμα Π3ζ Παράρτημα), διατηρώντας όμως την αρχική διαφοροποίηση ανάμεσα στα δοκίμια Z2 και στα Z0.1/Z0.5. Στο ΔΕ2880 η διαφορά αυτή επέστρεψε στα αρχικά επίπεδα, φαινόμενο επίσης ενδεικτικό της σταθεροποίησης του υλικού (Σχήμα 29δ-στ και Σχήμα Π4ε-η Παράρτημα).

Τα παραπάνω στοιχεία επιβεβαιώνονται και από τις γραφικές απεικονίσεις των απόλυτων τιμών των  $\tan \delta$  και  $\epsilon'$ , όπως παρατίθενται στο Σχήμα Π4α-η του Παραρτήματος.

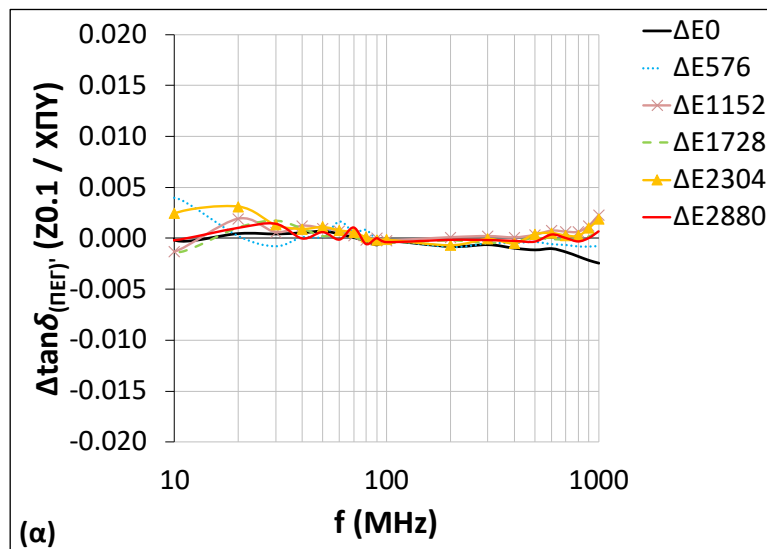


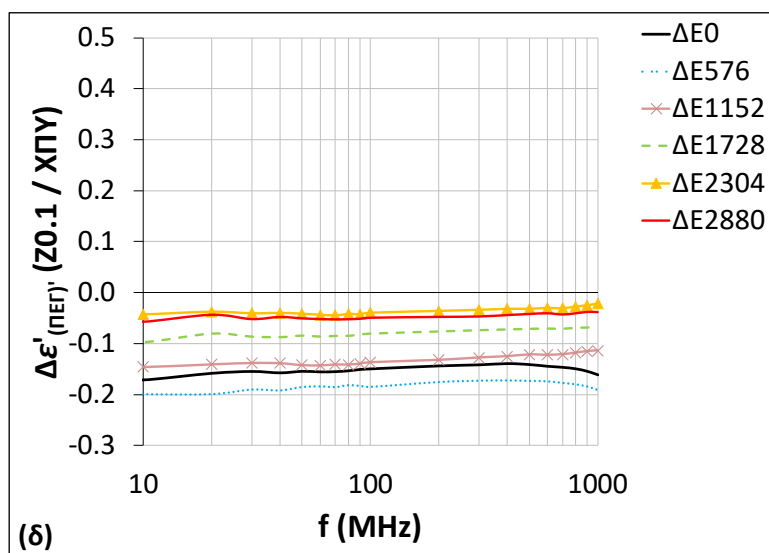
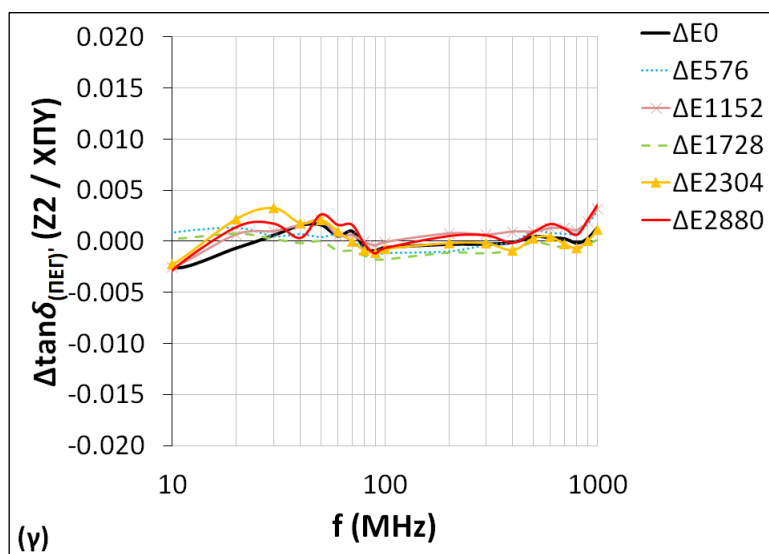
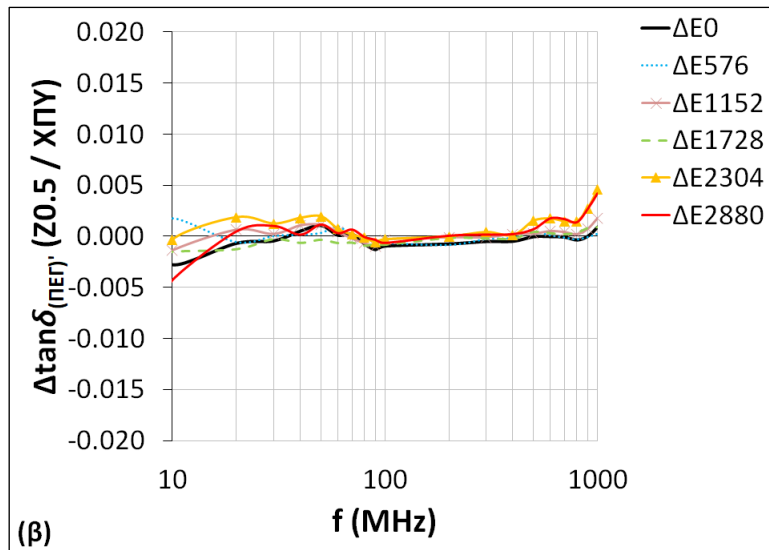


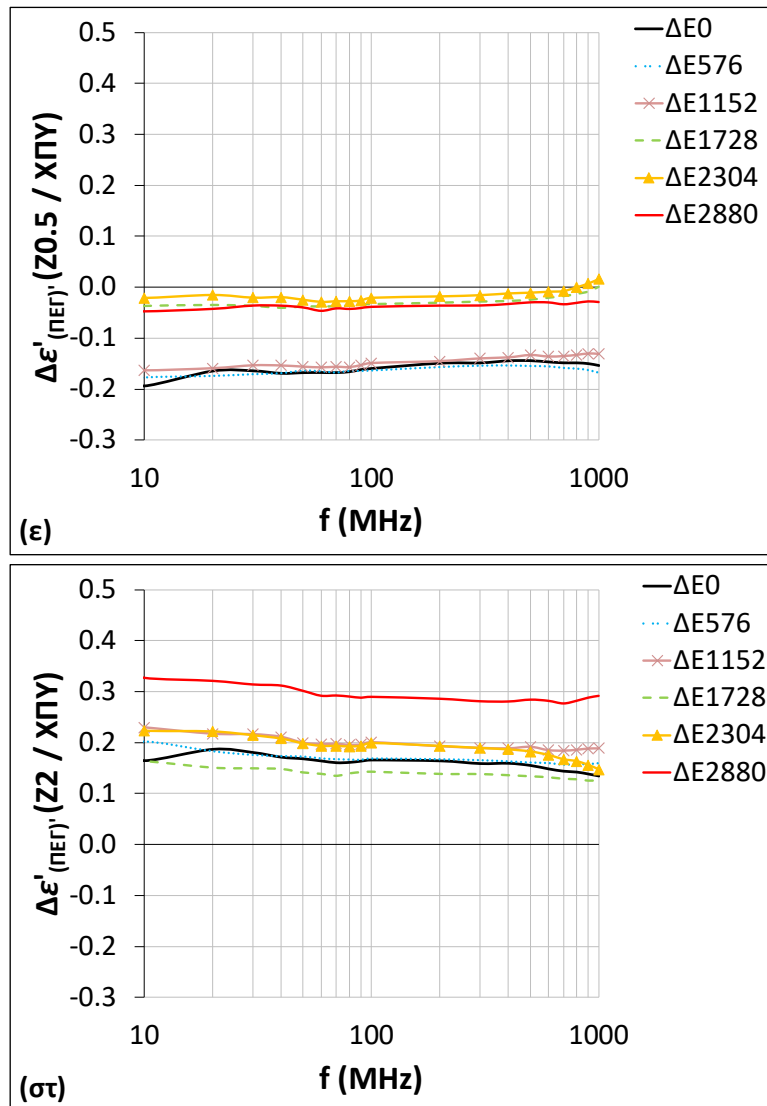
Σχήμα 29(α-στ). Επίδραση έκθεσης σε ΠΕΓ στις διηλεκτρικές ιδιότητες δοκιμίων Z0.1, Z0.5 και Z2 κατά το υπό μελέτη διάστημα  $\Delta E_x$  με δοκίμια αναφοράς Z0/ $\Delta E_0$  σε ΧΠΥ: (α-γ)  $\Delta \tan \delta_{(\text{ΠΕΓ})}$ , (δ-στ)  $\Delta \epsilon'_{(\text{ΠΕΓ})}$



Η αξιολόγηση της επίδρασης της παρουσίας του πρόσθετου ZnO στην εποξειδική μήτρα κατά τη διάρκεια της έκθεσης σε ΠΕΓ συμπληρώνεται με την σύγκριση στην κατάσταση ΧΠΥ μεταξύ των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των δοκιμών που περιέχουν ZnO (Z0.1, Z0.5, Z2) κατά το υπό μελέτη διάστημα έκθεσης σε ΠΕΓ  $\Delta E_x$  και των δοκιμών καθαρής ρητίνης (Z0) στο ίδιο διάστημα ( $\Delta E_x$ ) (Σχήμα 30α-στ). Έτσι στο Σχήμα 30α-γ οι τιμές της  $\Delta \tan \delta_{(ΠΕΓ)}$  σε όλα τα διαστήματα έκθεσης είναι σχεδόν μηδενικές και για τα τρία ποσοστά πρόσθετου ZnO στο ΣΥΛ, επιβεβαιώνοντας τις προηγούμενες παρατηρήσεις σχετικά με την εν γένει σχεδόν αμελητέα επίδραση της παρουσίας ZnO. Στο Σχήμα 30δ-στ φαίνεται ότι για τα δοκίμια Z0.1/Z0.5 η  $\Delta \epsilon'_{(ΠΕΓ)}$  μέχρι το  $\Delta E1152$  παραμένει σταθερή, ενώ στο  $\Delta E1728$  υφίσταται μικρή αύξηση, η οποία επέρχεται λίγο νωρίτερα για τα δοκίμια Z0.5. Στο  $\Delta E2880$  η  $\Delta \epsilon'_{(ΠΕΓ)}$  των Z0.1/Z0.5 τείνει στο 0, κάτι που σημαίνει ότι η διηλεκτρική επιτρεπτότητά τους τείνει να εξισωθεί με αυτή της καθαρής ρητίνης. Η  $\Delta \epsilon'_{(ΠΕΓ)}$  των δοκιμών Z2 από την αρχή ( $\Delta E0$ ) μέχρι το τέλος ( $\Delta E2880$ ) της έκθεσης σε ΠΕΓ παραμένει θετική, που σημαίνει ότι η  $\epsilon'$  των σύνθετων δοκιμών Z2 διατηρείται σταθερά μεγαλύτερη από αυτή της καθαρής ρητίνης. Επίσης στο  $\Delta E2880$  η διαφορά αυτή μεγαλώνει ακόμα περισσότερο, επειδή η  $\epsilon'$  των δοκιμών Z0 μειώνεται στο  $\Delta E2880$  σε σχέση με το  $\Delta E0$  ως αποτέλεσμα της ταχύτερης αποικοδόμησης της απροστάτευτης ρητίνης (Σχήμα Π4ε Παράρτημα), ενώ παράλληλα η  $\epsilon'$  των δοκιμών Z0.1, Z0.5 και Z2 παραμένει αμετάβλητη (Σχήμα Π4στ-η Παράρτημα), γεγονός που αποκαλύπτει και εδώ την προστασία και τη σταθερότητα που προσφέρει η παρουσία του ZnO.







Σχήμα 30(α-σ). Επίδραση έκθεσης σε ΠΕΓ για  $\Delta E_x$  βάσει  $Z0/\Delta E_x$  σε ΧΠΥ: (α-γ)  $\Delta \tan \delta_{(PEG)}$ , (δ-σ)  $\Delta \epsilon'_{(PEG)}$

#### 2.4.10.2.3 Επίδραση προσροφημένης υγρασίας στις διηλεκτρικές ιδιότητες ( $\Delta E0 - \Delta E2880$ )

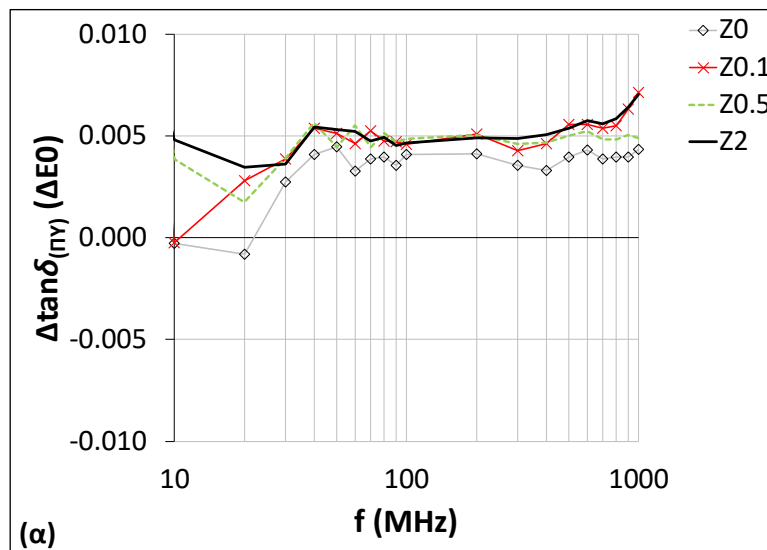
Για την μελέτη της επίδρασης της υγρασίας εντός του σώματος των σύνθετων υλικών και της καθαρής ρητίνης στις διηλεκτρικές ιδιότητες αυτών, διενεργήθηκαν ξεχωριστές διηλεκτρικές μετρήσεις για την κατάσταση ΥΠΥ και για την κατάσταση ΧΠΥ.

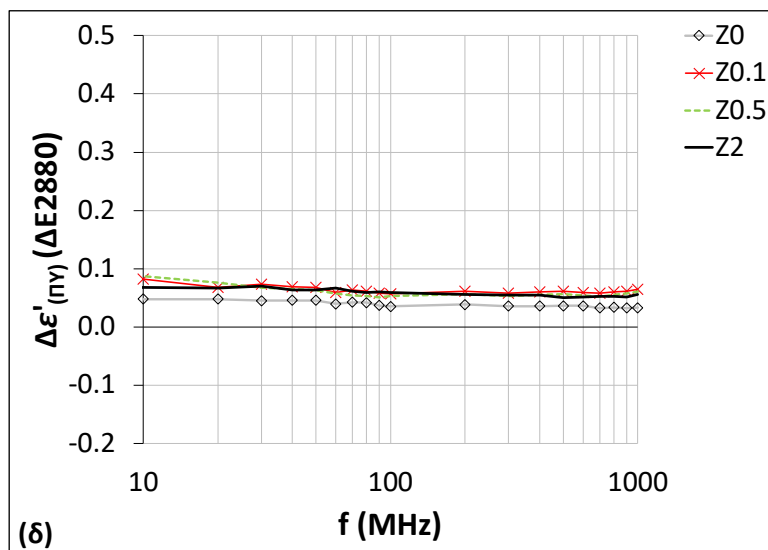
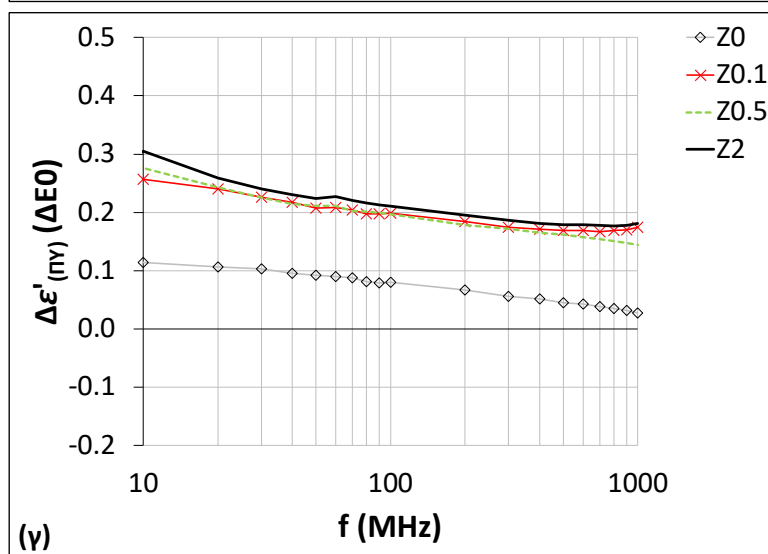
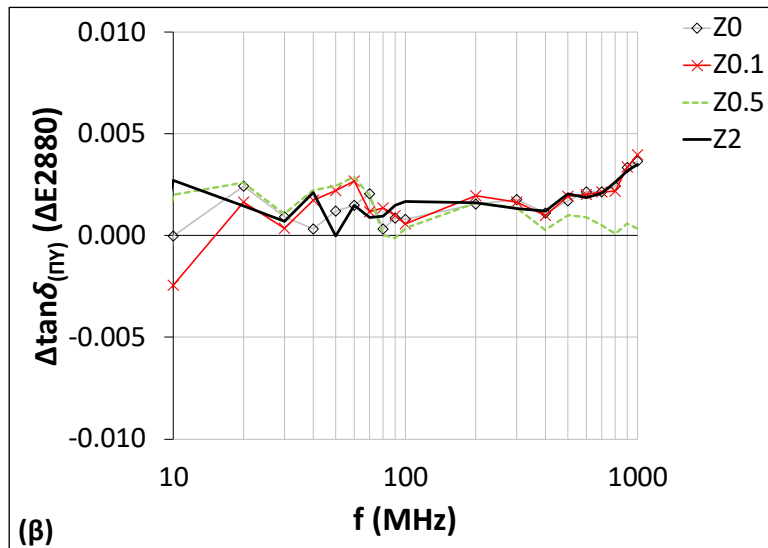
Τόσο αρχικά ( $\Delta E0$ ), όσο και μέχρι την ολοκλήρωση της έκθεσης σε ΠΕΓ διαπιστώθηκε ότι τόσο η  $\tan \delta$  όσο και η  $\epsilon'$  ήταν μεγαλύτερες σε όλα τα δοκίμια στην ΥΠΥ (Σχήμα 31α-δ και Σχήμα Π5α-η Παράρτημα), με εξαίρεση το  $\Delta E1152$ , όπου οι διηλεκτρικές ιδιότητες δεν διέφεραν ουσιωδώς ανάμεσα στις δύο καταστάσεις ΠΥ (Σχήμα Π5β,στ Παράρτημα). Στο διάστημα έκθεσης αυτό είχε σημειωθεί μέγιστη απώλεια βάρους των δοκιμίων και συνδυαστικά με τα χαμηλά ποσοστά προσρόφησης υγρασίας, ενδέχεται τότε να έχει εισχωρήσει περισσότερος αέρας στους μεγαλύτερους σε διάσταση πόρους επί της επιφάνειας του ακτινοβολημένου υλικού. Στο  $\Delta E2304$  παρατηρούνται αυξημένες τιμές της  $\tan \delta$  και της  $\epsilon'$  (Σχήμα Π5δ,η Παράρτημα), λόγω υψηλών παραμενόντων

ποσοστών ΠΥ, ενώ ως φαινόμενο θα μπορούσε να συσχετιστεί με το μέγιστο κιτρίνισμα που έλαβε χώρα σε αυτό το διάστημα έκθεσης.

Ειδικότερα, στην  $\varepsilon'$  δε παρατηρήθηκε επιπρόσθετη αυξητική επίδραση της ΠΥ για τα σύνθετα δοκίμια Z0.1, Z0.5, Z2 (Σχήμα 31γ,δ και Σχήμα Π5ε,στ,ζ), γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό στρωμάτων υγρασίας στις διεπιφάνειες μεταξύ ZnO και ρητίνης [115, 116]. Στο ΔΕ1152 παρατηρείται μείωση στην επιτρεπτότητα όλων των δοκιμίων, όπως και στην  $\tan\delta$ , το πιθανότερο λόγω μεγαλύτερης ποσότητας αέρα στο εσωτερικό των αυξημένων σε μέγεθος πόρων. Στο ΔΕ2304 παρατηρούνται αυξημένες τιμές της  $\varepsilon'$  (Σχήμα Π5η Παράρτημα), λόγω υψηλών ποσοστών ΠΥ και της υψηλής οξείδωσης των επιφανειών (κιτρίνισμα).

Στο τέλος της έκθεσης σε ΠΕΓ η επίδραση της υγρασίας στις διηλεκτρικές ιδιότητες είναι εμφανώς μειωμένη (Σχήμα 31β,δ), γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην μείωση της δυνατότητας απομάκρυνσης και ακολούθως νέας προσρόφησης υγρασίας μετά το ΔΕ1728, με αποτέλεσμα οι καταστάσεις ΥΠΥ - ΧΠΥ να μην διαφοροποιούνται ουσιαστικά μεταξύ τους. Επιπλέον, δεν μπορεί να αποκλειστεί ενδεχόμενη μικρή μείωση των τιμών  $\varepsilon'$  για ΥΠΥ και μικρή αύξηση των τιμών  $\varepsilon'$  σε ΧΠΥ κατά το ίδιο διάστημα έκθεσης (ΔΕ2880).





Σχήμα 31(α-δ). Επίδραση προσροφημένης υγρασίας στις διηλεκτρικές ιδιότητες δοκιμίων Z0, Z0.1, Z0.5 και Z2 κατά το υπό μελέτη διάστημα έκθεσης σε ΠΕΓ ΔΕ<sub>x</sub>: (α,β) Δtanδ<sub>(pV)</sub>, (γ,δ) Δε' <sub>(pV)</sub>

### 2.4.10.3 Συμπεράσματα μεθόδου

Με βάση το σύνολο των διαγραμμάτων, διαφαίνεται ότι η εποξειδική ρητίνη αποτέλεσε τον κυρίαρχο παράγοντα που διαμόρφωσε τη διηλεκτρική συμπεριφορά των σύνθετων υλικών όλων των ποσοστών πρόσθετου ZnO και συγκεκριμένα την χαρακτηριστική κατά περίπτωση μείωση των  $\tan\delta$  και  $\epsilon'$  με την αύξηση της συχνότητας του εφαρμοζόμενου πεδίου.

Η προσθήκη ZnO στην εποξειδική ρητίνη κατά το ΔΕ0 (προ έκθεσης σε ΠΕΓ), ενώ δεν επηρέασε σημαντικά την  $\tan\delta$  όλων των δοκιμίων (Σχήμα 28α), προκάλεσε μια ενδιαφέρουσα διαφοροποίηση στην  $\epsilon'$ , και συγκεκριμένα αύξηση για τα δοκίμια Z2 και ισόποση μείωση για τα δοκίμια Z0.1/Z0.5 (Σχήμα 27γ, Σχήμα 28β). Η αύξηση στην  $\epsilon'$ , παρότι αναμενόμενη, μπορεί να υποδηλώνει και τον σχηματισμό συσσωματωμάτων, κάτι που επιβεβαιώνεται οπτικά με τις απεικονίσεις SEM (Εικόνα 6δ).

Η επιβαλλόμενη έκθεση σε ΠΕΓ δεν αλλοίωσε την παραπάνω εικόνα αναφορικά με την  $\tan\delta$ , η οποία μάλιστα μέχρι το ΔΕ2880 σημείωσε μικρή μείωση (Σχήμα 30α-γ). Ομοίως και η  $\epsilon'$  διατηρήθηκε αυξημένη για τα δοκίμια Z2 μέχρι το ΔΕ2880 (Σχήμα 30στ), ενώ για τα δοκίμια Z0.1 και Z0.5 διατηρήθηκε μειωμένη στα ίδια επίπεδα με το ΔΕ0 μέχρι το ΔΕ1728 και το ΔΕ1152 αντίστοιχα (Σχήμα 30δ,ε), μετά από το οποίο παρουσίασε αύξηση με τάση επαναφοράς στα αρχικά επίπεδα του ΔΕ0 (μέγιστη απώλεια βάρους παρατηρήθηκε στο ΔΕ1152).

Η επίδραση της ΠΥ ήταν αυξητική για τις διηλεκτρικές ιδιότητες στο ΔΕ0 ιδίως για τα σύνθετα δοκίμια όλων των ποσοστών πρόσθετου ZnO (Σχήμα 31α,γ), ενώ στο τέλος της έκθεσης σε ΠΕΓ η επίδρασή της μειώθηκε χαρακτηριστικά (Σχήμα 31β,δ) λόγω της μειωμένης προσρόφησης υγρασίας. Όσον αφορά στα ενδιάμεσα διαστήματα έκθεσης, οι διηλεκτρικές ιδιότητες μεγιστοποιήθηκαν στο ΔΕ1728 για όλα τα δοκίμια ανεξαρτήτως ποσοστού πρόσθετου, γεγονός που συνδέεται με τη μεγιστοποίηση της ΠΥ κατά το ίδιο ΔΕ (Σχήμα 29α-στ).

Εν τέλει, ενδιαφέρον παρουσιάζει το συμπέρασμα ότι η σημαντικότερη μεταβολή των διηλεκτρικών ιδιοτήτων όλων των ΣΥλ επήλθε από την παρουσία της ΠΥ και λιγότερο από την έκθεση σε ΠΕΓ.

## 2.5 Αποτελέσματα μελέτης

Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας ήταν η ανάπτυξη ενός σύνθετου υλικού το οποίο να συνδυάζει υψηλή ανθεκτικότητα στην καταπόνηση από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, αλλά και να διαθέτει τη χαμηλότερη δυνατή διηλεκτρική επιτρεπτότητα παράλληλα με τη χαμηλότερη δυνατή εφαιπτομένη απωλειών, ώστε να αποτελέσει κατάλληλη επιλογή για εγκιβωτισμό ηλεκτρονικών διατάξεων εκπομπής/λήψης στο φάσμα των VHF / UHF συχνοτήτων για τηλεπικοινωνιακές εφαρμογές.

Η συνολική πειραματική διαδικασία ανέδειξε την υπεροχή των σύνθετων υλικών με πρόσθετο ZnO έναντι της καθαρής ρητίνης, αναφορικά με την αντοχή τους στις βλαπτικές επιδράσεις της UV ακτινοβολίας και της προσροφημένης υγρασίας. Πιο συγκεκριμένα, με βάση τις μετρήσεις UV-Vis η

μέγιστη απορρόφηση του UV φάσματος επιτεύχθηκε με τα μεγαλύτερα ποσοστά ZnO 0.5 και 2 wt% με μικρές διαφορές μεταξύ τους. Με βάση τις μετρήσεις FTIR, η προστασία βελτιωνόταν σχεδόν ανάλογα με το ποσοστό πρόσθετου ZnO, καθιστώντας έτσι πιο ανθεκτικά τα δοκίμια Z0.5 και Z2 στην οξείδωση των ομάδων -OH και -C-O-C. Όμως με βάση τις μετρήσεις χρωματομετρίας, το μικρότερο κιτρίνισμα επιτεύχθηκε με τα ενδιάμεσα ποσοστά ZnO 0.1 και 0.5 wt%. Με βάση τις διηλεκτρικές ιδιότητες, η παρουσία της κονιάς ZnO στο σώμα της εποξειδικής ρητίνης σε ποσοστό 2 wt% υπήρξε εξαρχής αυξημένη σε σχέση με την καθαρή ρητίνη, κάτι που συνδυαστικά με τις απεικονίσεις SEM αποτελεί ένδειξη παρουσίας συσσωματωμάτων. Από την άλλη μεριά, τα ποσοστά 0.1 και 0.5 wt% ZnO είχαν τα πιο ευεργετικά αποτελέσματα: ενώ αρχικά  $\tan\delta$  δεν επηρεάστηκε, με την ολοκλήρωση της έκθεσης σε ΠΕΓ επήλθε μια μικρή μείωση σε σχέση με την καθαρή ρητίνη, ενώ η χαρακτηριστική μείωση στην διηλεκτρική επιτρεπτότητα των δοκιμίων Z0.1 και Z0.5 διατηρήθηκε μειωμένη με μικρές μεταβολές για όλη τη διάρκεια της έκθεσης.

Κατά συνέπεια το προκρινόμενο υλικό είναι το Z0.5, η επιλογή του οποίου θα οριστικοποιηθεί με δοκιμές πεδίου και συγκεκριμένα με τον εγκιβωτισμό δοκιμαστικών κεραιοσυστημάτων και τον έλεγχο της απόδοσής τους, τόσο σε σχέση με την αντοχή στην περιβαλλοντική καταπόνηση, όσο και με την αποτελεσματικότητα χωροκάλυψης των εκπεμπόμενων σημάτων.





---

## Γ. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιείται την ανάπτυξη διηλεκτρικών υλικών βασισμένων σε εποξειδική ρητίνη του εμπορίου και αποτελείται από δύο συγγενή, αλλά διακριτά σκέλη: α) την βελτίωση της θερμικής αντοχής της ρητίνης με την ενσωμάτωση  $Al_2O_3$  και β) την βελτίωση της αντοχής της στην φωτοαποικοδόμηση με την ενσωμάτωση  $ZnO$ . Το δεύτερο σκέλος αποτέλεσε φυσική εξέλιξη του πρώτου, ενώ με γνώμονα την εκμετάλλευση των παραπάνω υλικών σε τηλεπικοινωνιακές εφαρμογές μετάδοσης φωνής ή δεδομένων, κατέστη δυνατή η πρόκριση μεμονωμένων συνθέσεων εξ' αυτών.

Στο πρώτο σκέλος πραγματοποιήθηκε η εργαστηριακή κατασκευή των υπό εξέταση σύνθετων υλικών και ακολούθησε ο χαρακτηρισμός τους εν μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για εύρος συχνοτήτων 100 Hz έως 1 MHz. Με δεδομένη την εν γένει δυσκολία συναρμογής της φάσης της μήτρας (οργανικό υλικό) με τη φάση του πρόσθετου (ανόργανο υλικό), αρχικά έγινε προσπάθεια κατασκευής άρτιων δοκιμίων με την μελέτη της διηλεκτρικής συμπεριφοράς τους και εν συνεχεία, με τους κατάλληλους χαρακτηρισμούς αξιολογήθηκαν οι διηλεκτρικές ιδιότητες σύνθετων υλικών εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με  $\gamma$ - και  $\delta$ -αλούμινα σε μικροκλίμακα και σε ποσοστά 1 και 5 wt%.

Οι διηλεκτρικές μετρήσεις οδήγησαν στην πρόκριση της σύνθεσης εποξειδικής ρητίνης με 5 wt%  $\delta$ -αλούμινας, λόγω της μεγαλύτερης σταθερότητας της διηλεκτρικής συμπεριφοράς, συνδυαστικά με τις ενδείξεις για καλύτερη συμβατότητα με την εποξειδική μήτρα που επέδειξε η  $\delta$ -αλούμινα σε σχέση με τη  $\gamma$ -αλούμινα και περαιτέρω, λόγω της αμετάβλητης εφαπτομένης απωλειών και της μειωμένης διηλεκτρικής επιτρεπτότητας σε σχέση με την καθαρή ρητίνη. Ωστόσο, η κατασκευαστική διαδικασία χρήζει απλοποίησης, επειδή αποτελείται από πολλά στάδια με αυξημένο κίνδυνο επιμολύνσεων και αστοχιών, καθώς και οικονομικό κόστος.

Το δεύτερο σκέλος, σε σχέση με το πρώτο, βασίστηκε σε πολυπλοκότερο πειραματικό σχεδιασμό με την εργαστηριακή παραγωγή των (νανο)ράβδων  $ZnO$  εν μέσω υδροθερμικής μεθόδου, την εισαγωγή πληθώρας κατασκευαστικών βελτιώσεων με κυριότερη την διασπορά του πρόσθετου υλικού στην ρητίνη, την επέκταση της επιστημονικής τεκμηρίωσης με την υποβολή των υπό εξέταση δειγμάτων σε ευρύτερο φάσμα χαρακτηρισμών, την βελτίωση της αξιοπιστίας και της ακρίβειας όλων των μετρήσεων, καθώς και την αξιολόγηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων κατά την πρόοδο της έκθεσης σε περιβάλλον επιταχυνόμενης γήρανσης. Επίσης, με βάση την πολυετή εργασιακή εμπειρία του συντάκτη της διατριβής στην τεχνική υποστήριξη των αερεπίγειων επικοινωνιών στο Κέντρο Ελέγχου Περιοχής Αθηνών και Μακεδονίας στον Φορέα Παροχής Υπηρεσιών Αεροναυτιλίας της Υπηρεσίας Πολιτικής Αεροπορίας της Ελλάδας, η όλη μελέτη κατευθύνθηκε προς την ανάπτυξη εξειδικευμένων διηλεκτρικών υλικών για σχετικές τηλεπικοινωνιακές εφαρμογές και χρήση σε εξωτερικό περιβάλλον. Εν προκειμένω, κατασκευάστηκαν σύνθετα υλικά με βάση την εποξειδική ρητίνη του πρώτου σκέλους,

ενισχυμένης με εργαστηριακά παραχθείσα κονιάς (νανο)ράβδων οξειδίου του ψευδαργύρου σε ποσοστά 0.1, 0.5 και 2 wt%, ενώ επιπλέον μελετήθηκε η διηλεκτρική συμπεριφορά τους σε υψηλότερες συχνότητες (10 MHz - 1 GHz) - καλύπτοντας πλήρως το φάσμα των VHF και μερικώς το φάσμα των UHF συχνοτήτων - υπό συνθήκες παρατεταμένης επιταχυνόμενης γήρανσης. Τα υλικά αυτά σχεδιάστηκαν με μέριμνα για το χαμηλό κόστος των πρώτων υλών, τα χαμηλά ποσοστά ενίσχυσης με πρόσθετο υλικό, την ευκολία κατασκευής και την φιλικότητα προς το περιβάλλον, ενώ η καταλληλότητά τους κρίθηκε από: α) την δυνατότητα σταθεροποίησης και περαιτέρω μείωσης των διηλεκτρικών ιδιοτήτων και β) την μεγαλύτερη αντοχή σε αποικοδόμηση.

Συμπερασματικά, προκρίνεται η σύνθεση εποξειδικής ρητίνης με 0.5 wt% (νανο)ράβδων ZnO (δηλαδή μικτού περιεχομένου ράβδων σε μικρο- και νανο-κλίμακα), επειδή επιτεύχθηκε βελτίωση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων, δηλαδή μικρή μείωση της  $\tan\delta$  και μείωση της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας, τόσο εκ κατασκευής, όσο και καθ' όλη την διάρκεια της 2880-ωρης έκθεσης σε περιβάλλον επιταχυνόμενης γήρανσης. Η δε  $\epsilon'$  μέχρι και περίπου τα μέσα αυτής παρέμενε σταθερά χαμηλότερη από αυτή της καθαρής ρητίνης, ενώ παρά τη μικρή αύξηση της  $\epsilon'$  με την πρόοδο της γήρανσης από τα μέσα της γήρανσης μέχρι το πέρας της, η διηλεκτρική επιτρεπτότητα (πραγματικό μέρος) παρέμενε κάτω από τα αρχικά επίπεδα της  $\epsilon'$  της καθαρής ρητίνης. Ωστόσο, η επιτρεπτότητα των δοκιμών με 0.1 wt% ZnO παρότι διατηρήθηκε χαμηλή για περισσότερο χρόνο έκθεσης σε γήρανση από ότι τα δοκίμια με 0.5 wt% ZnO, οι υπόλοιπες μετρήσεις και οι χαρακτηρισμοί της μελέτης αυτής θεμελίωσαν την υπεροχή των σύνθετων υλικών Z0.5 ως εξής: οι μετρήσεις UV-Vis εμφάνισαν την εξαιρετική ικανότητα απορρόφησης του UV φάσματος ακτινοβολίας 300 - 400 nm, η οποία μάλιστα βελτιώθηκε ελαφρώς με την έκθεση σε ΠΕΓ, ενώ δεν διαφέρει ουσιωδώς από την εξαιρετική ικανότητα απορρόφησης των δοκιμών Z2. Σύμφωνα με τις μετρήσεις χρωματομετρίας το κιτρίνισμα που υφίστανται τα δοκίμια Z0.5, καθώς και η γενικότερη χρωματική μεταβολή τους, υπήρξαν τα πιο μικρά σε σχέση με τα υπόλοιπα δοκίμια, ενώ στο διάστημα έκθεσης ΔΕ576 σημειώθηκε η μέγιστη χρωματική μεταβολή σε όλα τα δοκίμια και στο ΔΕ2880 καταγράφηκε η πρώτη εκτός ορίων μεταβολή όλων των χρωματικών παραμέτρων σε 2 από τα 4 δοκίμια καθαρής ρητίνης. Προστατευτική υπήρξε η παρουσία του ZnO και στην χρωματική σταθερότητα των οπισθίων μη ακτινοβολημένων όψεων των δοκιμών. Οι μετρήσεις FTIR κατέδειξαν αποτελεσματική προστασία από την επιβαλλόμενη αποικοδόμηση σε επίπεδα μικρότερα μεν, αλλά πολύ κοντά σε αυτά των δοκιμών Z2, τα οποία εμφάνισαν ελαφρώς μεγαλύτερους λόγους  $I_{\text{COC}(1245)} / I_{\text{CH}(2920)}$  και  $I_{\text{COC}(1035)} / I_{\text{CH}(2920)}$ . Οι μετρήσεις απώλειας βάρους κατέδειξαν την σταδιακή και ισόποση μέση μείωση βάρους ανάμεσα σε όλα τα δοκίμια ανά διάστημα έκθεσης όλων ανεξαιρέτως των δοκιμών κατά την έκθεση σε περιβάλλον επιταχυνόμενης γήρανσης και ως εκ τούτου θεμελιώνεται η σταθερότητα της εποξειδικής μήτρας, ενώ η μέγιστη απώλεια βάρους σημειώθηκε μετά από 1152 ώρες έκθεσης. Παράλληλα, η μεγιστοποίηση της προσροφημένης υγρασίας, η οποία επήλθε μετά από 1728 ώρες έκθεσης, όντας σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά ευρήματα συσχετίστηκε με την αντίστοιχη μεγιστοποίηση των τιμών της  $\epsilon'$  και της  $\tan\delta$ . Η απεικόνιση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM κατέδειξε την βελτιωμένη αντοχή των δοκιμών Z2 (ρηχότερες

αυλακώσεις και ηπιότερες φλύκταινες), όμως η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς SEM/EDS επιβεβαίωσε την ύπαρξη συσσωματωμάτων στο πρόσθετο υλικό. Κατά συνέπεια, η μεθοδολογία διασποράς του πρόσθετου στην ρητίνη υπήρξε αποτελεσματική μόνο για τα χαμηλά ποσοστά ενίσχυσης 0.1 και 0.5 wt%, ενώ για υψηλότερα (2 wt%) διαπιστώθηκε η ανάγκη ειδικής μέριμνας για την αντιμετώπιση των συσσωματωμάτων. Από τα παραπάνω συνάγεται ότι η σταθερότητα των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των ΣΥΛ με ZnO κατά τη διάρκεια της τεχνητής γήρανσής τους επλήγη ουσιαστικά από την προσρόφιση της υγρασίας και λιγότερο από τις επιφανειακές αποικοδομήσεις, ενώ με βάση τα ευρήματα των μετρήσεων και των χαρακτηρισμών πιθανολογείται ότι η συνέχιση της έκθεσης σε γήρανση θα συνοδευθεί από την εμφάνιση νέου κύκλου μεγιστοποίησης απώλειας μάζας / προσρόφισης υγρασίας. Η αποικοδόμηση που έλαβε χώρα, θα μπορούσε συνοπτικά να περιγραφεί από τα παρακάτω χαρακτηριστικά στάδια, όπως αποτυπώνονται στον Πίνακα 12.

**Πίνακας 12:** Συσχετισμός αποικοδόμησης και χαρακτηριστικών φαινομένων ανά διάστημα έκθεσης

<b>Διάστημα έκθεσης</b>	<b>Χαρακτηριστικά Φαινόμενα</b>
ΔΕ576	κιτρίνισμα
ΔΕ1152	απώλεια βάρους
ΔΕ1728	προσρόφιση υγρασίας
ΔΕ2304	χρωματική αλλοίωση 2 (από 4) δοκιμίων ΖΟ / μέγιστο κιτρίνισμα
ΔΕ2880	διηλεκτρικές ιδιότητες κοντά σε αυτές του ΔΕ0

Είναι προφανές ότι η ανάπτυξη των δύο σύνθετων υλικών (με πρόσθετα υλικά ZnO και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) αφορά σε διαφορετικές εφαρμογές, ενώ η διάρθρωση των αντίστοιχων πειραμάτων οδηγεί σε διαφορετικά συμπεράσματα. Εν προκειμένω, δεδομένου ότι: α) η αντοχή στην φωτοαποικοδόμηση μελετήθηκε μόνο για τα σύνθετα υλικά με ZnO, β) η διηλεκτρική φασματοσκοπία έλαβε χώρα για διαφορετικά εύρη συχνοτήτων, με διαφορετικό εξοπλισμό και μεθοδολογία, γ) τα ποσοστά ενίσχυσης των δύο υλικών διαφέρουν, δ) οι εγγενείς ιδιότητες της αλούμινας και του ZnO διαφέρουν, ε) η τεκμηρίωση της πειραματικής διαδικασίας για τα σύνθετα υλικά με ZnO είναι εκτενέστερη και η κατασκευή των σχετικών υπό εξέταση δειγμάτων είναι αρτιότερη, δεν θα είχε νόημα η όποια απευθείας σύγκριση. Ωστόσο, από πλευράς διηλεκτρικών ιδιοτήτων, τα προκρινόμενα υλικά, εμφανίζουν ελκυστική διηλεκτρική συμπεριφορά, η οποία τα καθιστά κατάλληλα για τις σχετικές τηλεπικοινωνιακές εφαρμογές.

### **Μελλοντική Έρευνα**

Καταρχάς, αναφορικά και με τα δύο ΣΥΛ, θα μπορούσε να γίνει η επέκταση της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στα φάσματα συχνοτήτων εκτός της παρούσας έρευνας, ούτως ώστε να καλυφθεί πλήρως το εύρος των VHF και UHF συχνοτήτων, δηλαδή από 30 MHz έως 3 GHz. Πέραν της επέκτασης του εύρους συχνοτήτων, η διηλεκτρική φασματοσκοπία θα μπορούσε να γίνει και σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών για τον εντοπισμό των φαινομένων χαλάρωσης.

Σχετικά με τα ΣΥλ με  $\text{Al}_2\text{O}_3$  θα μπορούσαν να μελετηθούν ως διηλεκτρικά υλικά για τα παραπάνω προτεινόμενα φάσματα συχνοτήτων ως προς την αντοχή τους σε θερμική καταπόνηση αρχικά με έκθεση σε κλίβανο υπό μεταβαλλόμενες θερμοκρασίες μέχρι την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Επίσης, η μελέτη του φάσματος συχνοτήτων των διηλεκτρικών μετρήσεων θα μπορούσε να επεκταθεί στις υψηλότερες (10 MHz - 1 GHz).

Σχετικά με τα ΣΥλ με  $\text{ZnO}$ , συνίσταται η μελέτη της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας ποσοστών ενίσχυσης μεταξύ 0.5 και 2 wt%, δεδομένης της αποτελεσματικότερης προστασίας που επέδειξαν τα δοκίμια με υψηλότερη περιεκτικότητα  $\text{ZnO}$ , όπως τα Z2, ενώ με κατάλληλη μέριμνα θα μπορούσαν να μελετηθούν και οι μηχανικές τους ιδιότητες. Μια άλλη βελτίωση θα αποτελούσε και η μέριμνα για περαιτέρω αδιαβροχοποίηση του σύνθετου υλικού, ώστε να προστατεύεται από τις όποιες διακυμάνσεις των διηλεκτρικών του ιδιοτήτων λόγω προσροφημένης υγρασίας. Επίσης, ΣΥλ με  $\text{ZnO}$  σε διάφορα ποσοστά ενίσχυσης θα μπορούσαν να επιστρωθούν στο μεταλλικό σώμα VHF/UHF κεραιών και να μελετηθούν, τόσο ως προς την ηλεκτρική απόδοσή τους, όσο και ως προς την αντοχή τους, κατά την λειτουργία και έκθεση σε πραγματικές καιρικές συνθήκες, καθώς και σε ειδικά περιβάλλοντα, όπως πχ σε παραθαλάσσιες περιοχές. Πρακτικά θα μπορούσε να δοκιμαστεί και ο εγκιβωτισμός κεραιών περιορισμένου μήκους (electrically short antennas), καθώς και ενιαίων κυκλωμάτων πομποδεκτών VHF/UHF (τυπωμένο κύκλωμα με κεραία και μπαταρία), πχ για την παρατήρηση και καταγραφή της δραστηριότητας χερσαίας πανίδας σε μεγάλες γεωγραφικές περιοχές. Τέλος, ενδιαφέρον θα είχε η μελέτη του φάσματος συχνοτήτων των διηλεκτρικών μετρήσεων στις χαμηλότερες (100 Hz - 1 MHz), η παρατήρηση των ΣΥλ Z0.1 στο πεδίο, καθώς και η προσπάθεια ενσωμάτωσης της δ-αλούμινας στα σύνθετα υλικά με  $\text{ZnO}$ .

Η επέκταση των εφαρμογών των παραπάνω ΣΥλ θα μπορούσε να γίνει: α) με νέα κατάλληλα επιλεγμένα μήτρα, η οποία να χαρακτηρίζεται από ακόμα χαμηλότερα επίπεδα διηλεκτρικής επιτρεπτότητας, β) με περαιτέρω βελτίωση της διασποράς σε ποσοστά  $\text{ZnO}$  μεγαλύτερα του 0.5 wt%, και γ) με την εφαρμογή τεχνικών αυτοϊασης (self-healing) για την άμβλυνση των αποτελεσμάτων της φωτοαποικοδόμησης και την περαιτέρω βελτίωση του χρόνου ζωής. Τέλος, η διηλεκτρική φασματοσκοπία θα μπορούσε γίνει σε ακόμα πιο πολύπλοκα σύνθετα υλικά, που να ενσωματώνουν πχ τασιενεργές ουσίες (surfactants) για την βελτίωση της διασποράς του πρόσθετου υλικού, σε άλλα πρόσθετα υλικά που να διευρύνουν το φάσμα απορρόφησης UV ακτινοβολίας, καθώς και σε υλικά που να μπορούν να υποστούν 100% βιοαποικοδόμηση.

## Βιογραφικό Σημείωμα Συντάκτη

### Georgios D. Papalampris

georgios.d.papalampris@pm.me • +30 (697) 605-0805 • linkedin.com/in/georgios-papalampris

---

#### Air Traffic Safety Electronics Engineer (ATSEP), Voice Communications

Experienced field Electrical Engineer securing for the past 16 years the smooth operation of the air-ground and ground-ground voice communications network for Air Traffic Management in Greece, in accordance to international regulations and safety standards. Established troubleshooter, efficient at developing and implementing a wide spectrum of problem prevention strategies, mastering sensitive decision-making under pressure. Eager to undertake roles in high responsibility areas, adaptable, highly organized, team player and proficient PhD researcher aiming for personal and occupational growth with organizations driving progress.

#### COMPETENCES

---

Creative Problem Solving • Testing • Root Cause Analysis • Hands-On Approach • PhD Research  
Strategic Planning • Process Development • Analytical Reasoning • Social Psychology  
Technical/Legal Document Processing • Nanocomposite Materials Research • Lab Experimentation  
Teamwork & Collaboration in Multi-Disciplinary/Multi-Cultural Environments • Negotiation Strategies  
Occupational Health & Safety • Training/Coaching • Computer Networks

#### EXPERIENCE AND ACHIEVEMENTS

---

**HELLENIC AVIATION SERVICE PROVIDER (HASP), Athens Greece** *December 2006 – present*  
**Air Traffic Safety Electronics Engineer (ATSEP), Voice Communications**

Operation & maintenance of radio & telephone equipment for Air Traffic Management voice communications, HASP headquarters, Athens Greece

- Delivered a commendable 16-year technical support for management of core telecom equipment for the Greek Air Space voice telecommunications
- Solved numerous problems regarding system failures, radio interferences, malfunctions of legacy devices, transceiver misconfigurations and computer interconnection
- Overcame multiple crisis situations by making apt evaluations, fast decisions for the best course of action and by making optimal use of available resources
- Participated in committees contributing to the highest possible benefit of HASP and the Hellenic State
- Promoted preventive measures against system outages due to human errors
- Raised awareness for occupational safety
- Conducted investigative analyses to enhance technical services performance
- Complemented technical training of new employees
- Coached colleagues regarding personal and work issues
- Completed processing of multiple technical documents within deadlines

**INTRACOM TELECOM, Athens Greece**

*November 1999 – July 2005*

**Landline Telecommunications Electronics Engineer**

Initial startups, commissioning, acceptance tests and upgrades of ERICSSON AXE10 Landline Telephone Exchanges

- Accomplished timely commissioning and hand-over of three 30.000-subscriber tel. exchanges (Romania)
- Performed multiple hardware & software upgrades on Ericsson AXE 10 tel. exchanges in Greek province

## MAJOR ACCOMPLISHMENTS

---

- Participated in committee for public procurement of core aviation radio and telephone communications equipment and successfully protected both the EU's and Hellenic State's financial interests by methodically researching and evaluating technical, logistic and legal information (Jan 2021)
- Reduced downtime of anticipated Hymettus-Gerania transceiver station outage by accurate and timely evaluation of contradicting evidence, thus preventing HASP from applying traffic restrictions resulting in monetary loss and numerous delays (July 2018)
- Prevented total failure of Athens Main RCS subsystem amidst peak traffic by detecting on time a faulty board responsible for cascade failures, avoiding nation-wide loss of air-ground communications (May 2012)
- Radically improved platform for performance statistics by researching, synthesizing and maintaining the logistic tool for registering aviation system downtimes according to international regulations, the use of which has been approved and adopted officially by HASP headquarters until 2021 (July 2008)

## EDUCATION

---

- **PhD:** National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering titled "Dielectric properties of (Nano)composite Materials" (Nov 2023)
- **BSc/MEng:** National Technical University of Athens, School of Electrical and Computer Engineering (Nov 2008)
- **BSc:** Piraeus University of Applied Sciences, Electronics Engineering (Sep 1999)

## PUBLICATIONS

---

- G. X. Glenis, G. Papalampris, T. G. Argyropoulos and C. T. Dervos, "Dielectric spectroscopy on alumina-epoxy composites towards the quantification of filler-particulate microstructure effects," 2015 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), Ann Arbor, MI, USA, 2015, pp. 684-687, doi: 10.1109/CEIDP.2015.7352026
- Papalampris, Georgios, Pantelitsa Georgiou, Theodore Argyropoulos, Evangelos Hristoforou, and Panayota Vassiliou. 2023. "Influence of ZnO (Nano)Rods on the Dielectric Properties of DGEBF Epoxy Exposed to Progressive Artificial Weathering for VHF/Early UHF Applications" Applied Sciences 13, no. 3: 1375. <https://doi.org/10.3390/app13031375>

## ADDITIONAL INFORMATION

---

- **Professional endeavors:** Worked as Loan Officer Assistant in ATEBank (Aug 2005 - Oct 2006)
- **International Work Experience:** Romania, 6 months (2003)
- **Languages:** English (C2), German (B2), Greek (native)

## VOLUNTEERISM

---

- **"The Smile of the Child" Community Home Operations Support:** escorting community home children to weekly recreational activities, doctor appointments, social events, fundraisers (2010-2022)
- **"Elix Conservation Volunteers" Environmental Workcamp Participant:** facilitated supportive works for the conservation of Ludas Lake protected area (Serbia, 2017) and the maintenance of orphanage house (Estonia, 2011)

## Βιβλιογραφικές Αναφορές Πειραματικού Μέρους

1. Pielichowski, K., J. Njuguna, and R.T. Limited, *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. 2005: Rapra Technology.
2. Li, C., S. Qi, and D. Zhang, *Thermal degradation of environmentally friendly phenolic resin/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid composite*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010. **115**(6): p. 3675-3679.
3. Yu, J., et al., *Preparation of hyperbranched aromatic polyamide grafted nanoparticles for thermal properties reinforcement of epoxy composites*. *Polymer Chemistry*, 2011. **2**(6): p. 1380-1388.
4. NEOTEX, *Epoxy<sup>®</sup> 2874 Υψηλών αντοχών διάφανο σύστημα εποξειδικής σύνθεσης*.
5. NEOTEX, *Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας EPOXOL 2874 A*. 2016.
6. NEOTEX, *Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας EPOXOL 2874 B*. 2016. p. 12.
7. KGaA, M., *Safety Data Sheet, Aluminium oxide 90 active neutral 0.063- 0.200 mm (70 - 230 mesh ASTM)*. p. 8.
8. KGaA, M., *Safety Data Sheet, Aluminium oxide anhydrous (γ-alumina)*. p. 8.
9. Balances, O., *OHAUS Electronic Balanace, Directions for Use and Maintenance*.
10. Murai, T., et al., *Design of Magnetic Circuit for Weighing Cell Based on Electromagnetic Force Restoration*. *Journal of the Japan Society of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 2016. **24**(3): p. 190-195.
11. Schoonover, R.M., *A look at the electronic analytical balance*. *Analytical Chemistry*, 1982. **54**(8): p. 973A-980A.
12. Santos, H.M. and J.L. Capelo, *Trends in ultrasonic-based equipment for analytical sample treatment*. *Talanta*, 2007. **73**(5): p. 795-802.
13. Struers, *Cold Mounting Accessories*. 2010. p. 6.
14. Yao, Y., S. Liu, and W. Zhang, *Regeneration of silica gel using high-intensity ultrasonic under low temperatures*. *Energy & fuels*, 2009. **23**(1): p. 457-463.
15. Tereshchenko, O., F.J.K. Buesink, and F.B.J. Leferink. *An overview of the techniques for measuring the dielectric properties of materials*. in *2011 XXXth URSI General Assembly and Scientific Symposium*. 2011. Ieee.
16. Packard), A.T.H., *Agilent 4284A Precision LCR Meter Operation Manual*. 2001.
17. Μέργος, Ι.Α., *Διηλεκτρικά Υλικά και Περιβάλλον*, in *Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Η/Υ*. 2007, ΕΜΠ: Αθήνα. p. 372.
18. Shi, Z.-c., et al., *Percolative silver/alumina composites with radio frequency dielectric resonance-induced negative permittivity*. *RSC Advances*, 2015. **5**(130): p. 107307-107312.
19. Kaufman, J.L., et al., *Permittivity effects of particle agglomeration in ferroelectric ceramic-epoxy composites using finite element modeling*. *AIP Advances*, 2018. **8**(12): p. 125020.
20. Kurimoto, M., et al., *Dielectric properties of epoxy/alumina nanocomposite influenced by control of micrometric agglomerates*. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2010. **17**(3): p. 662-670.
21. Singha, S. and M.J. Thomas, *Dielectric properties of epoxy nanocomposites*. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2008. **15**(1): p. 12-23.
22. Qasim, A., *Dielectric Properties of Epoxy/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Nanocomposites*. 2018.
23. Yu, J., et al., *Influence of interface structure on dielectric properties of epoxy/alumina nanocomposites*. *Macromolecular Research*, 2012. **20**(8): p. 816-826.
24. Jiang, P., J. Yu, and X. Huang. *Influence of interface chemistry on dielectric properties of epoxy/alumina nanocomposites*. in *2015 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC)*. 2015.
25. Agrawal, A. and A. Satapathy, *Experimental Investigation of Micro-sized Aluminium Oxide Reinforced Epoxy Composites for Microelectronic Applications*. *Procedia Materials Science*, 2014. **5**: p. 517-526.

26. Dorey, R., *Chapter 4 - Microstructure–property relationships: How the microstructure of the film affects its properties*, in *Ceramic Thick Films for MEMS and Microdevices*, R. Dorey, Editor. 2012, William Andrew Publishing: Oxford. p. 85-112.
27. Ismail, N. and M. Jaafar, *A review of thermoplastic elastomeric nanocomposites for high voltage insulation applications*. *Polymer Engineering & Science*, 2018. **58**.
28. Yuan, J., S. Yao, and P. Poulin, *Dielectric Constant of Polymer Composites and the Routes to High-k or Low-k Nanocomposite Materials*, in *Polymer Nanocomposites: Electrical and Thermal Properties*, X. Huang and C. Zhi, Editors. 2016, Springer International Publishing: Cham. p. 3-28.
29. Frost, N.E., P.B. McGrath, and C.W. Burns. *Effect of fillers on the dielectric properties of polymers*. in *Conference Record of the 1996 IEEE International Symposium on Electrical Insulation*. 1996.
30. Afshar, A., et al., *Study of metallic thin films on epoxy matrix as protective barrier to ultraviolet radiation*. *Surface and Coatings Technology*, 2019. **367**: p. 41-48.
31. Wypych, G., *Handbook of UV Degradation and Stabilization*. 2020: ChemTec Publishing.
32. Zhu, Y., et al., *Formation and morphology control of nanoparticles via solution routes in an autoclave*. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. **21**(31): p. 11457-11463.
33. Anlauf, H., *Recent developments in centrifuge technology*. *Separation and Purification Technology*, 2007. **58**(2): p. 242-246.
34. Hettich, *Rotofix 32A*. 2022. p. 12.
35. Wu, X., et al., *Controlled one-step fabrication of highly oriented ZnO nanoneedle/nanorods arrays at near room temperature*. *Chemical Communications*, 2006(15): p. 1655-1657.
36. GMBH, J.L., *Refrigerated circulators*. 1994.
37. Kockott, D., *Natural and artificial weathering of polymers*. *Polymer Degradation and Stability*, 1989. **25**(2): p. 181-208.
38. Q-LAB, *QUV Accelerated Weathering Tester Operating Manual*, Q.-P.L. Products, Editor.
39. Q-LAB, *QUV Accelerated Weathering Testers*. 2011.
40. Mitutoyo, *Series 293 Digimatic economy Outside Micrometer/MDC Lite Micrometer*. p. 1.
41. Nguyen, T.V., et al., *Effect of R-TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles on the UV-shielding efficiency of water-borne acrylic coating*. *Progress in Organic Coatings*, 2017. **110**: p. 114-121.
42. Nundy, S., A. Ghosh, and T. Mallick, *Hydrophilic and Superhydrophilic Self-Cleaning Coatings by Morphologically Varying ZnO Microstructures for Photovoltaic and Glazing Applications*. *ACS Omega*, 2020. **XXXX**.
43. Osornio-Rios, R.A., J.A. Antonino-Daviu, and R.d.J. Romero-Troncoso, *Recent Industrial Applications of Infrared Thermography: A Review*. *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, 2019. **15**(2): p. 615-625.
44. SYSTEMS, F., *ThermaCAM P620 Infrared Camera*. p. 2.
45. Djemour, A., R. Sanctuary, and J. Baller, *Mobility restrictions and glass transition behaviour of an epoxy resin under confinement*. *Soft Matter*, 2015. **11**(13): p. 2683-2690.
46. Huang, X., P. Jiang, and T. Tanaka, *A review of dielectric polymer composites with high thermal conductivity*. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2011. **27**(4): p. 8-16.
47. Kamenev, K.V., et al., *Heat Capacities of Nanostructured Wurtzite and Rock Salt ZnO: Challenges of ZnO Nano-Phase Diagram*. *Solids*, 2021. **2**(1): p. 121-128.
48. Wu, X., et al., *Thermal Conductivity of Wurtzite Zinc-Oxide from First-Principles Lattice Dynamics – a Comparative Study with Gallium Nitride*. *Scientific Reports*, 2016. **6**(1): p. 22504.
49. Ramires, M., et al., *Standard Reference Data for the Thermal Conductivity of Water*. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1995. **24**: p. 1377.
50. Waples, D.W. and J.S. Waples, *A Review and Evaluation of Specific Heat Capacities of Rocks, Minerals, and Subsurface Fluids. Part 2: Fluids and Porous Rocks*. *Natural Resources Research*, 2004. **13**(2): p. 123-130.



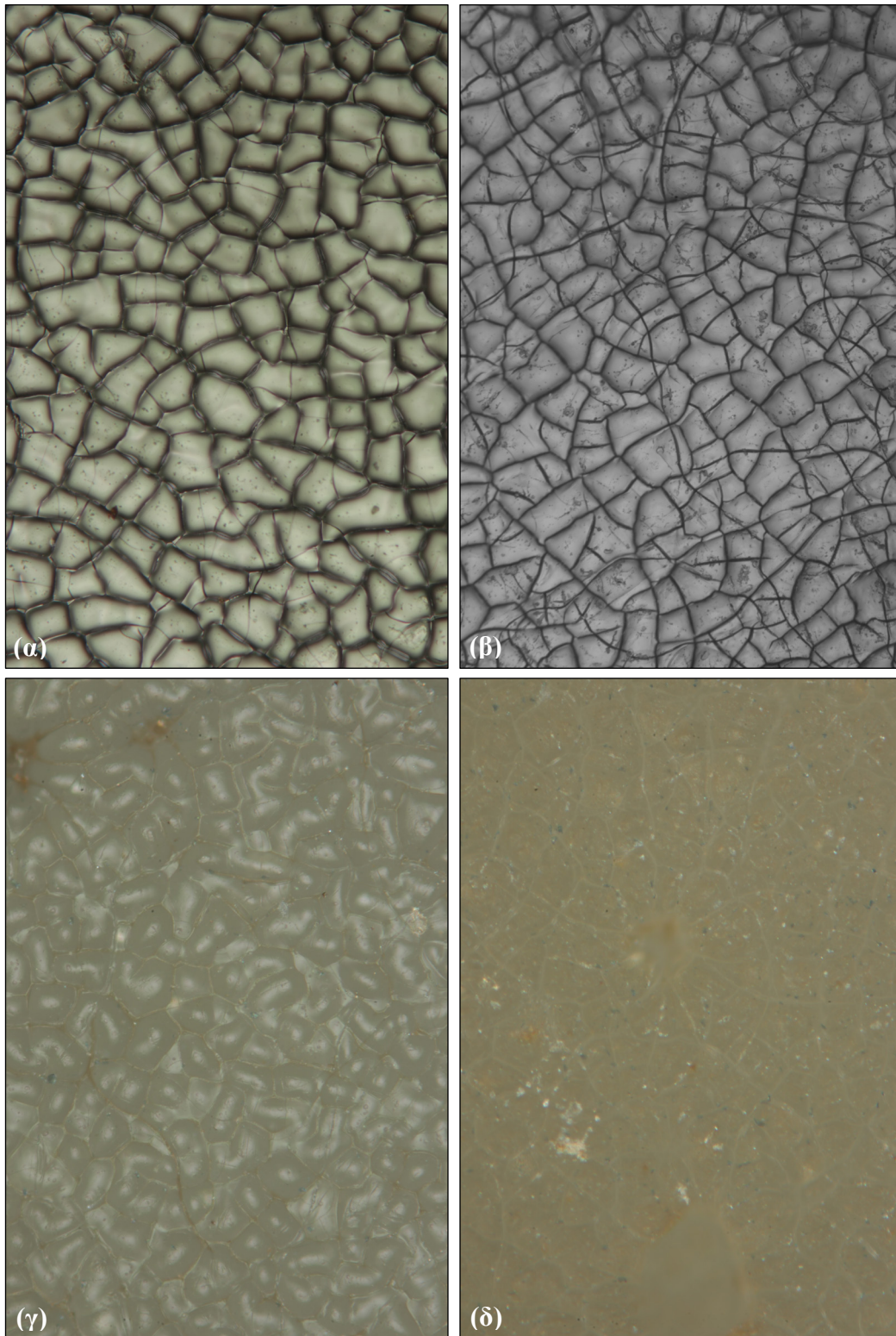
51. Brandt, R. and G. Neuer, *Electrical Resistivity and Thermal Conductivity of Pure Aluminum and Aluminum Alloys up to and above the Melting Temperature*. International Journal of Thermophysics, 2007. **28**(5): p. 1429-1446.
52. Desai, P.D., *Thermodynamic properties of aluminum*. International Journal of Thermophysics, 1987. **8**(5): p. 621-638.
53. Michler, G.H. and W. Lebek, *Electron Microscopy of Polymers*, in *Polymer Morphology*. 2016. p. 37-53.
54. Company, F., *The Quanta FEG 200, 400, 600 User's Operation Manual*. 2003.
55. Scientific, T., *Phenom XL G2 Desktop SEM*.
56. Murthy, N.S., *X-ray Diffraction from Polymers*, in *Polymer Morphology*. 2016. p. 14-36.
57. Bruker, *BRUKER D8 ADVANCE*.
58. Dervos, C.T., et al., *The energetically confined traps on a semiconductor surface as a potent energy harvester: Case study for the ZnO nano-flowers*. Materials Research Express, 2015. **2**(4).
59. Shinagawa, T., et al., *Solution-processed high-haze ZnO pyramidal textures directly grown on a TCO substrate and the light-trapping effect in Cu<sub>2</sub>O solar cells*. Journal of Materials Chemistry C, 2014. **2**(16): p. 2908-2917.
60. Katiyar, A., et al., *Substrate free ultrasonic-assisted hydrothermal growth of ZnO nanoflowers at low temperature*. SN Applied Sciences, 2020. **2**(8): p. 1386.
61. Chartoff, R.P. and A.K. Sircar, *Thermal Analysis of Polymers*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 2004.
62. Toledo, M., *TGA/SDTA 851 Module*. p. 6.
63. Korolev, A., et al., *Prolonged Thermal Relaxation of the Thermosetting Polymers*. Polymers, 2021. **13**(23): p. 4104.
64. Blaine, R.L., *Determination of polymer crystallinity by DSC*. TA123, 2010.
65. Toledo, M., *DSC 1 Star System*. p. 14.
66. Lionetto, F., A. Timo, and M. Frigione, *Cold-Cured Epoxy-Based Organic-Inorganic Hybrid Resins Containing Deep Eutectic Solvents*. Polymers (Basel), 2018. **11**(1).
67. M. Frigione, C. Naddeo, and D. Acierno, *Cold-Curing Epoxy Resins: Aging and Environmental Effects. I - Thermal Properties*. Journal of Polymer Engineering, 2001. **21**(1): p. 23-52.
68. Vyhnanáková, M., J. Hodul, and J. Bydžovský, *Issue of Epoxy-Based Coatings System Crystallization and Effect of Partial Crystallinity on Mechanical Parameters*. Key Engineering Materials, 2018. **776**: p. 147-152.
69. Knox, S., et al., *Well-Defined Networks from DGEBF—The Importance of Regioisomerism in Epoxy Resin Networks*. Macromolecules, 2019. **52**.
70. Koo, B., et al., *Study of glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of novel stress-sensitive composites using molecular dynamic simulation*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2014. **22**(6): p. 065018.
71. Wu, Z., et al., *Synthesis and characterization of a liquid oxygen-compatible epoxy resin*. High Performance Polymers, 2014.
72. Anderson, B.J., *Thermal stability and lifetime estimates of a high temperature epoxy by T<sub>g</sub> reduction*. Polymer Degradation and Stability, 2013. **98**(11): p. 2375-2382.
73. de Souza Rios, A., et al., *Effects of accelerated aging on mechanical, thermal and morphological behavior of polyurethane/epoxy/fiberglass composites*. Polymer Testing, 2016. **50**: p. 152-163.
74. Yong, Q., et al., *Advances in polymer-based matte coatings: A review*. Polymers for Advanced Technologies, 2022. **33**(1): p. 5-19.
75. Moussa, S., F. Namouchi, and H. Guermazi, *Elaboration, structural and optical investigations of ZnO/epoxy nanocomposites*. The European Physical Journal Plus, 2015. **130**(7): p. 152.
76. Butt, S., et al., *Investigation of epoxy composites for outdoor insulation under accelerated ultraviolet exposure*. Materials Research Express, 2021. **8**: p. 085303.

77. Marmur, A., et al., *Contact Angles and Wettability: Towards Common and Accurate Terminology*. Surface Innovations, 2017. **5**: p. 1-24.
78. Zielecka, M., *Methods of contact angle measurements as a tool for characterization of wettability of polymers*. Polimery, 2004. **49**(5): p. 327-332.
79. co., R.-h.l., *Ramé-hart 500 Series Goniometer / Tensiometer Instruments*.
80. Myint, M.T.Z., et al., *Hydrophobic/hydrophilic switching on zinc oxide micro-textured surface*. Applied Surface Science, 2013. **264**: p. 344-348.
81. Barati Darband, G., et al., *Science and Engineering of Superhydrophobic Surfaces: Review of Corrosion Resistance, Chemical and Mechanical Stability*. Arabian Journal of Chemistry, 2020. **13**(1): p. 1763-1802.
82. Dharma, J., A. Pisal, and C. Shelton, *Simple method of measuring the band gap energy value of TiO<sub>2</sub> in the powder form using a UV/Vis/NIR spectrometer*. Application Note Shelton, CT: PerkinElmer, 2009: p. 1-4.
83. Wamsley, M., et al., *Integrating-Sphere-Assisted Resonance Synchronous Spectroscopy for the Quantification of Material Double-Beam UV-Vis Absorption and Scattering Extinction*. Analytical Chemistry, 2022. **94**(33): p. 11610-11618.
84. Carroll, G.T., et al., *Intrinsic fluorescence of UV-irradiated DNA*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2023. **437**: p. 114484.
85. Swartz, M., *HPLC DETECTORS: A BRIEF REVIEW*. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2010. **33**(9-12): p. 1130-1150.
86. Benito-Lopez, F., et al., *Optical fiber-based on-line UV/Vis spectroscopic monitoring of chemical reaction kinetics under high pressure in a capillary microreactor*. Chemical communications, 2005(22): p. 2857-2859.
87. Jasco, *UV-Visible/NIR Spectrophotometers V-700 series*.
88. Huang, J., et al., *Highly luminescent and transparent ZnO quantum dots-epoxy composite used for white light emitting diodes*. Physical chemistry chemical physics : PCCP, 2014. **16**.
89. Lowry, M., et al., *Assessment of UV-permeability in nano-ZnO filled coatings via high throughput experimentation*. J. Coat. Technol., 2008. **5**: p. 233-239.
90. Jilani, W., et al., *Optical, Dielectric Properties and Energy Storage Efficiency of ZnO/Epoxy Nanocomposites*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2019. **29**.
91. González, M.G., J.C. Cabanelas, and J. Baselga, *Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake*. Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology, 2012. **2**: p. 261-284.
92. Jasco, *FT/IR-4000 series*.
93. Ramírez-Herrera, C.A., et al., *Influence of the Epoxy Resin Process Parameters on the Mechanical Properties of Produced Bidirectional [±45°] Carbon/Epoxy Woven Composites*. Polymers, 2021. **13**(8).
94. Singha, S. and M.J. Thomas, *Influence of filler loading on dielectric properties of epoxy-ZnO nanocomposites*. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2009. **16**(2): p. 531-542.
95. Nikolic, G., et al. *Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy GY Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH Polyamine Adducts*. Sensors, 2010. **10**, 684-696 DOI: 10.3390/s100100684.
96. Σημιτζής, Ι., *Θερμοαναλυτικές Μέθοδοι και Θερμικές Ιδιότητες Υλικών*, Ε.Μ. Πολυτεχνείο, Editor. 2004, ΔΠΜΣ: Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών. p. 189.
97. Startsev, V.O., T.A. Nizina, and O.V. Startsev, *A Colour Criterion of the Climatic Ageing of an Epoxy Polymer*. International Polymer Science and Technology, 2016. **43**(8): p. 45-50.
98. Nizina, T.A., et al., *INFLUENCE OF EPOXY COMPOSITES COLOURS ON COLORIMETRIC CHARACTERISTICS CHANGE DURING NATURAL EXPOSURE*. Vestnik MGSU, 2016: p. 67-80.
99. Instruments, S., *MicroMatch Plus Refs 181-187*. 2004.
100. Sharma, G. and R. Bala, *Digital Color Imaging Handbook*. 2017: CRC Press.

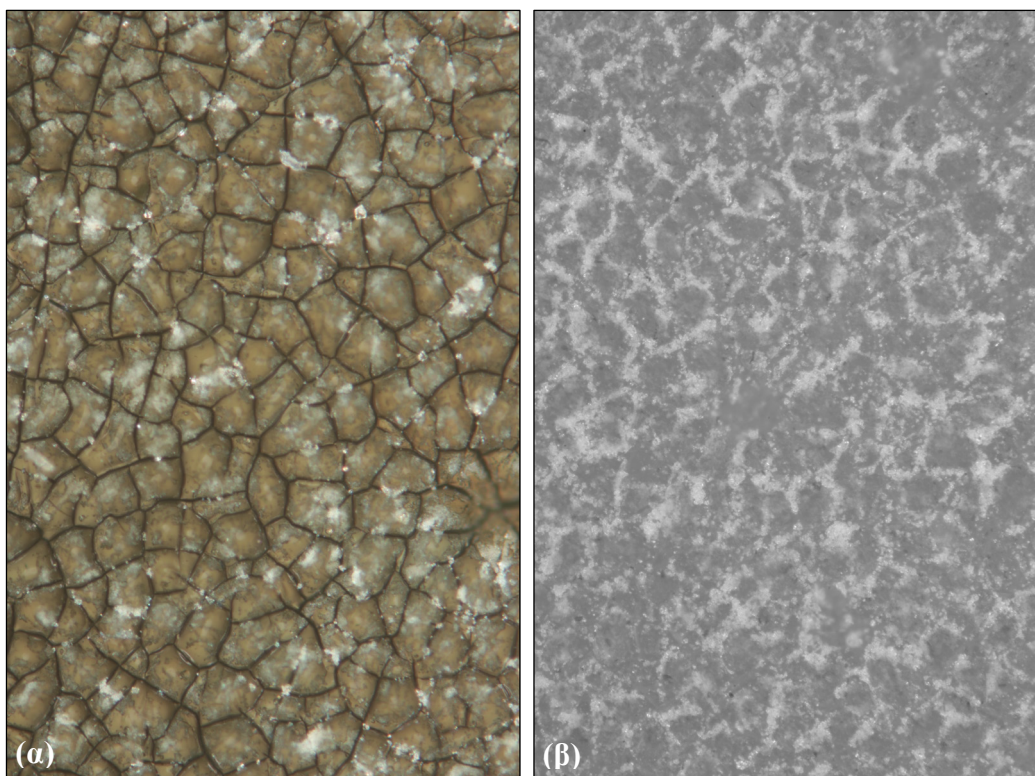
101. Quang, L.H., et al., *The effect of post-annealing treatment on photoluminescence of ZnO nanorods prepared by hydrothermal synthesis*. Journal of Crystal Growth, 2006. **287**(1): p. 157-161.
102. Atherton, N.M., L.G. Banks, and B. Ellis, *Development of green and dark blue colors in epoxy resins cured with 4,4'-diaminodiphenylmethane*. Journal of Applied Polymer Science, 1982. **27**(6): p. 2015-2023.
103. Krauklis, A. and A. Echtermeyer, *Mechanism of Yellowing: Carbonyl Formation during Hygrothermal Aging in a Common Amine Epoxy*. Polymers, 2018. **10**: p. 1017.
104. Down, J.L., *The Yellowing of Epoxy Resin Adhesives: Report on High-Intensity Light Aging*. Studies in Conservation, 1986. **31**(4): p. 159-170.
105. Thomas, D., et al., *Synthesis, green emission and photosensitivity of Al-doped ZnO film*. Microsystem Technologies, 2018. **24**(7): p. 3069-3073.
106. Kobayashi, R., et al., *Fabrication of nitrogen-doped ZnO nanorod arrays by hydrothermal synthesis and ambient annealing*. RSC Advances, 2018. **8**(42): p. 23599-23605.
107. García-Velasco, A.C., et al., *Surface defect-rich ZnO nanostructures with high yellow-orange luminescence*. Journal of Luminescence, 2022. **251**: p. 119187.
108. Wang, Z., et al., *Effect of Ultraviolet Absorber on Photo-Degradation of Epoxy Coating Studied by Slow Positron Beam*. Acta Physica Polonica A, 2017. **132**: p. 1523-1527.
109. Technologies, A., *Agilent 4287A RF LCR Meter 1 MHz - 3 GHz Data Sheet*. 2004.
110. Technologies, K., *Solutions for Measuring Permittivity and Permeability with LCR Meters and Impedance Analyzers*. 2021. p. 32.
111. Singha, S. and M. Thomas, *Permittivity and tan delta characteristics of epoxy nanocomposites in the frequency range of 1 MHz-1 GHz*. Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on, 2008. **15**: p. 2-11.
112. Khattak, A., et al., *Investigation of dielectric properties and methylene intactness under multiple environmental stresses for high voltage epoxy composites*. Materials Research Express, 2020. **7**(7): p. 075304.
113. AL-Hassani, E.S., *Effect of UV radiation on dielectric constant and thermal conductivity in epoxy phenol blends*. Eng Tech J, 2010. **28**: p. 1982-1989.
114. Vegesna, S.V., et al., *Increased static dielectric constant in ZnMnO and ZnCoO thin films with bound magnetic polarons*. Scientific Reports, 2020. **10**(1): p. 6698.
115. Li, J., et al., *The Degradation of Epoxy Resin-Coated ZnO Varistors at Elevated Temperatures and Ambient Humidity Conditions*. Active and Passive Electronic Components, 2003. **26**: p. 763913.
116. Guloglu, G.E., Y.K. Hamidi, and M.C. Altan, *Moisture absorption of composites with interfacial storage*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020. **134**: p. 105908.



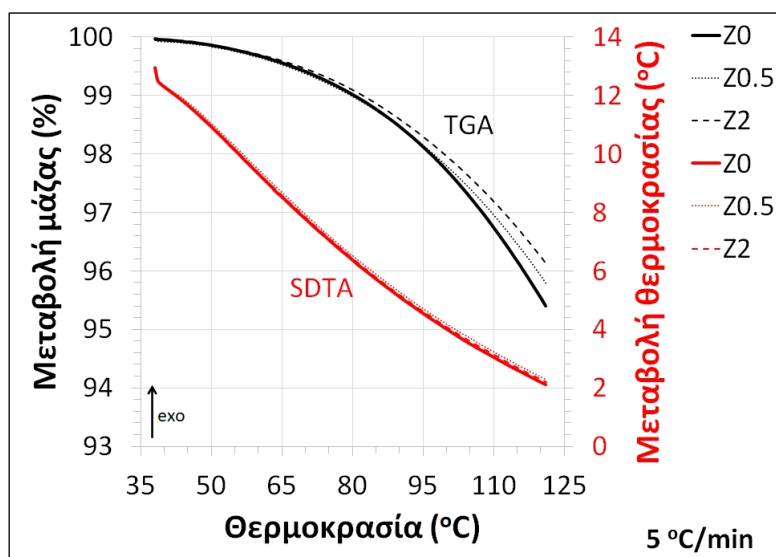
## Παράρτημα



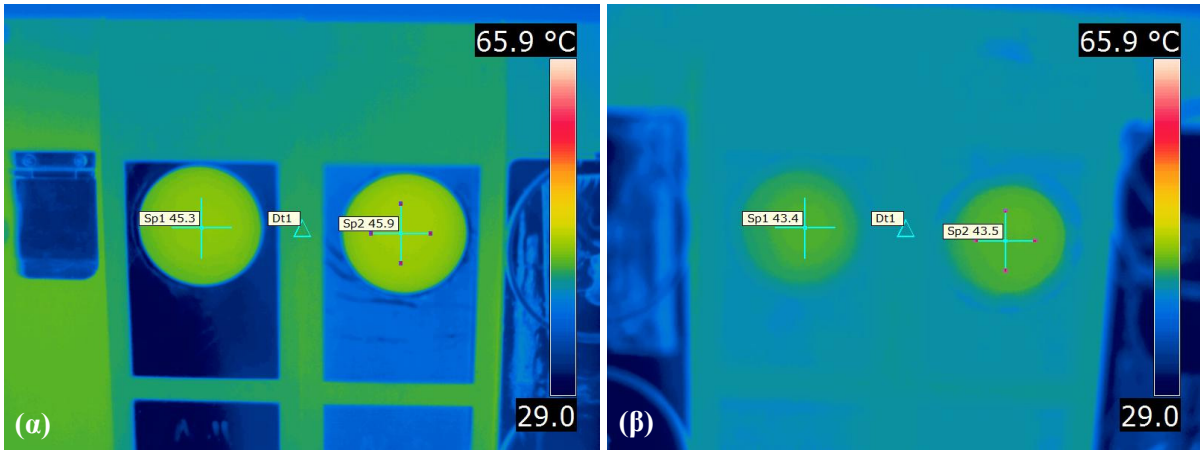
**Εικόνα Π1(α-δ).** Επιφάνειες δοκιμίων σε ΔΕ2880: (α) Z0, (β) Z0.1, (γ) Z0.5 και (δ) Z2



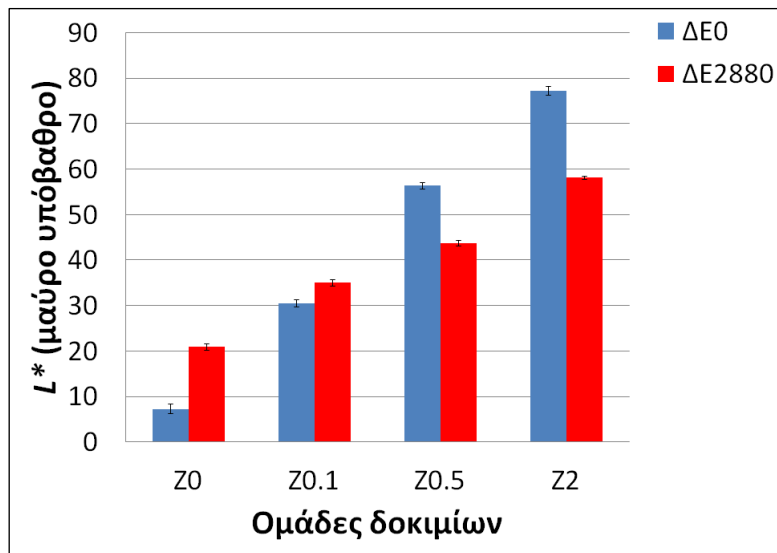
Εικόνα Π2(α,β). Επιφάνειες δοκιμίων με εμφανή σημάδια φαινομένου κιμωλίας: (α) Z0.1, (β) Z2



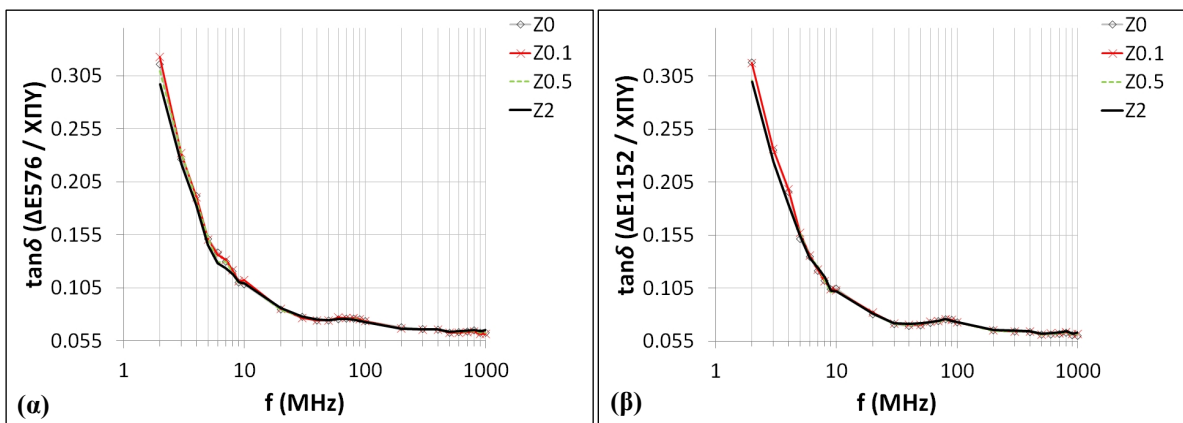
Σχήμα Π1. Θερμογράφημα TGA/SDTA για ΔE0 (5 °C/min)

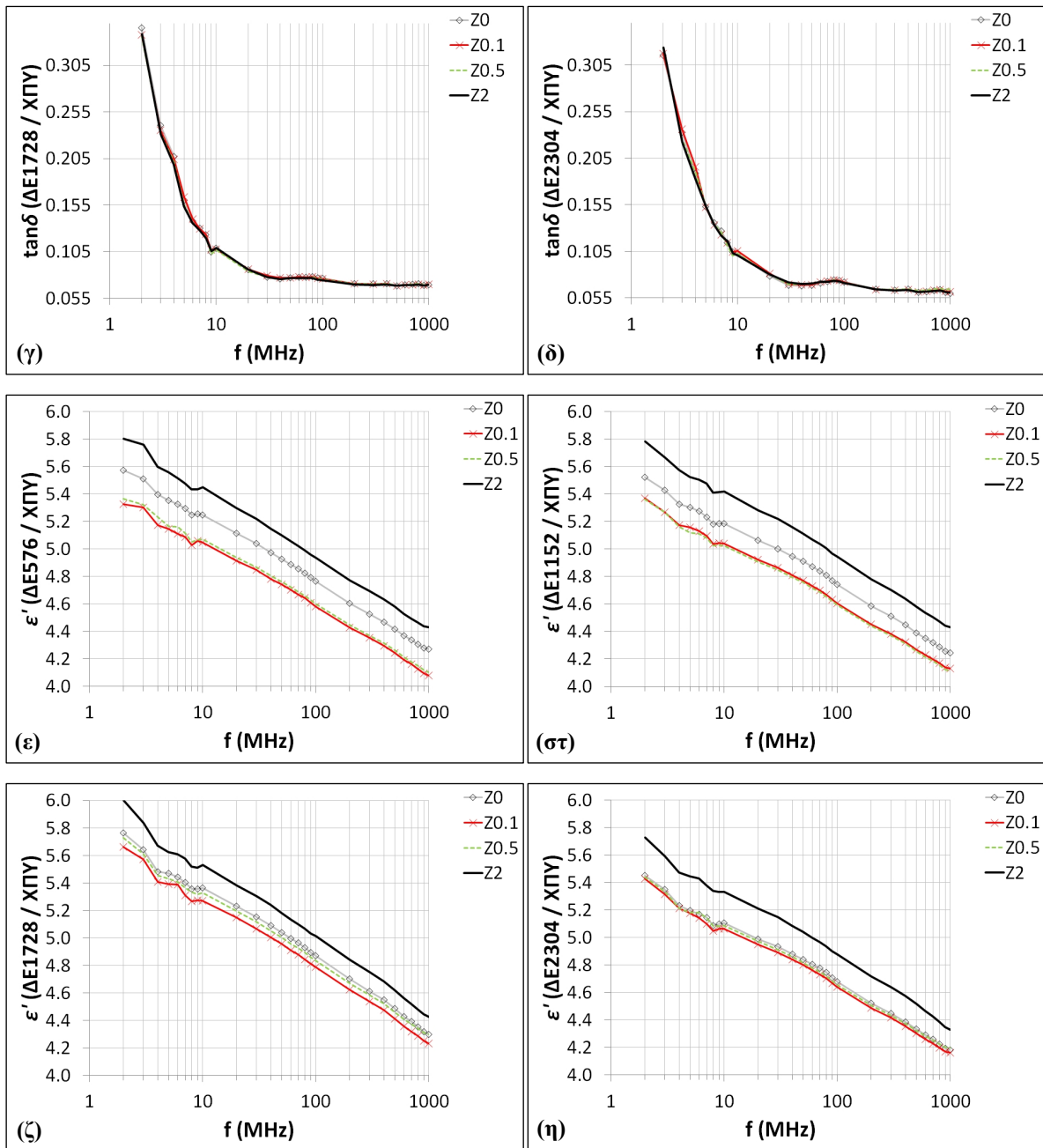


Εικόνα Π3(α,β). Θερμογραφικές εικόνες κατόπιν έκθεσης σε UV ακτινοβολία έντασης  $0.68 \text{ W/m}^2$  δοκιμίων διάρκειας 30': (α) Z0.5, (β) Z2 [φωτ/φίτες: Θ. Αργυρόπουλος/Γ. Παπαλάμπρης]

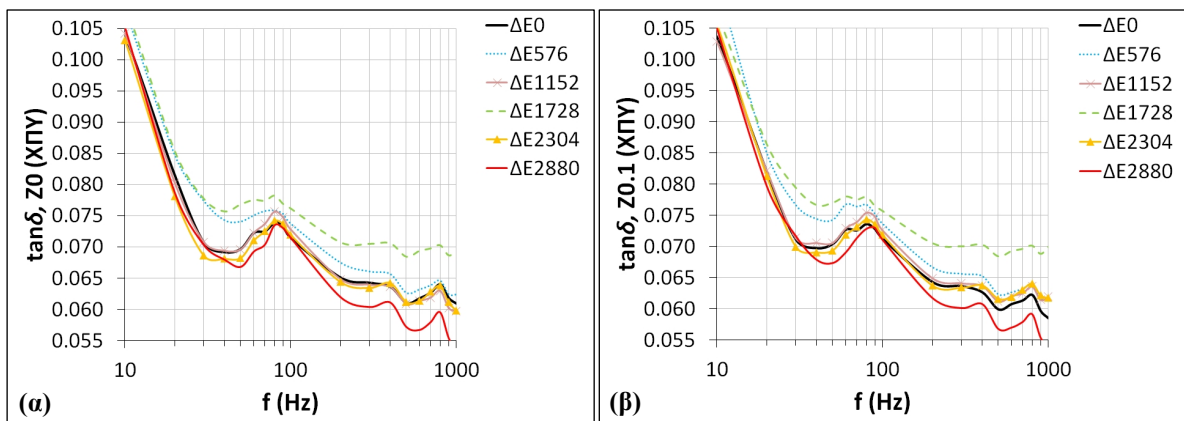


Σχήμα Π2: Διαμόρφωση φωτεινότητας  $L^*$  σε ΔΕ0, ΔΕ2880 με μαύρο υπόβαθρο

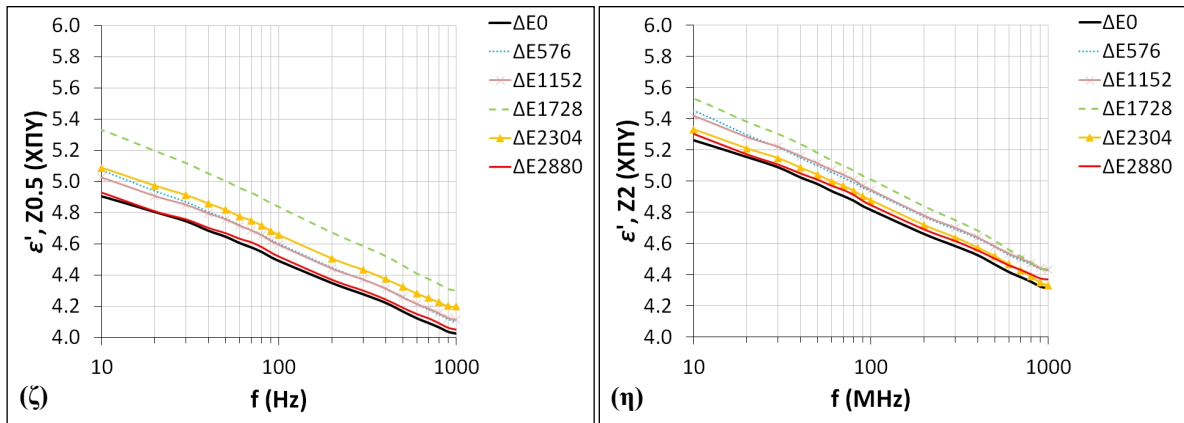
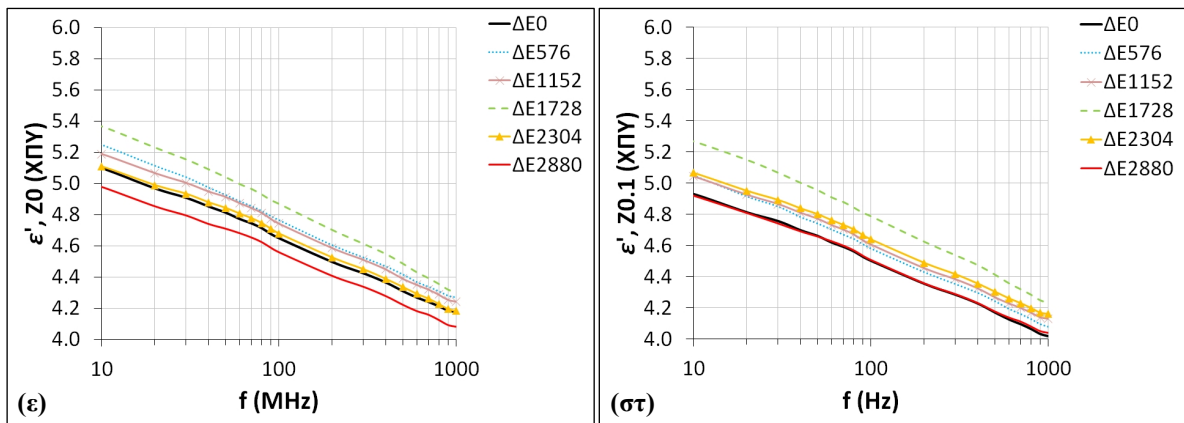
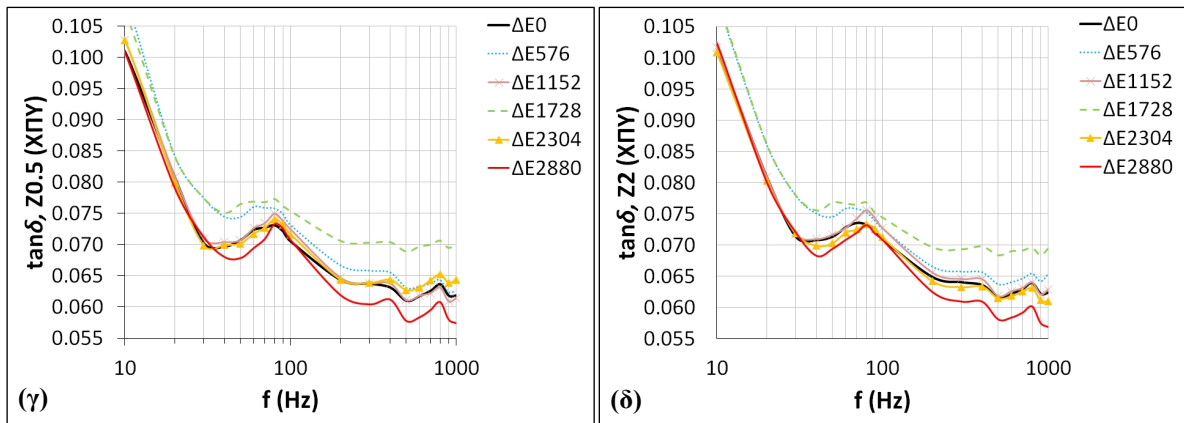




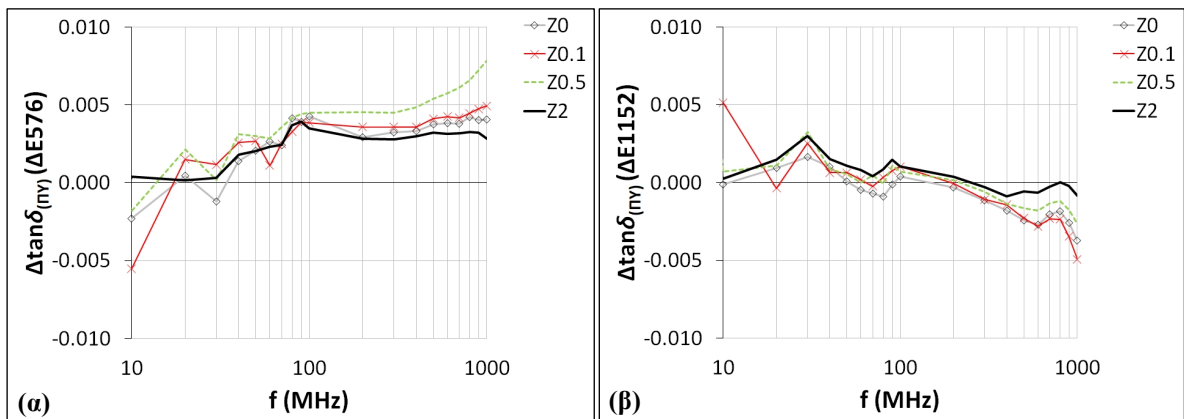
Σχήμα Π3(α-η). Διηλεκτρικές ιδιότητες φάσματος 1 MHz - 1 GHz για τα ΔΕ576 - ΔΕ2304: (α-δ)  $\tan\delta$ , (ε-η)  $\epsilon'$

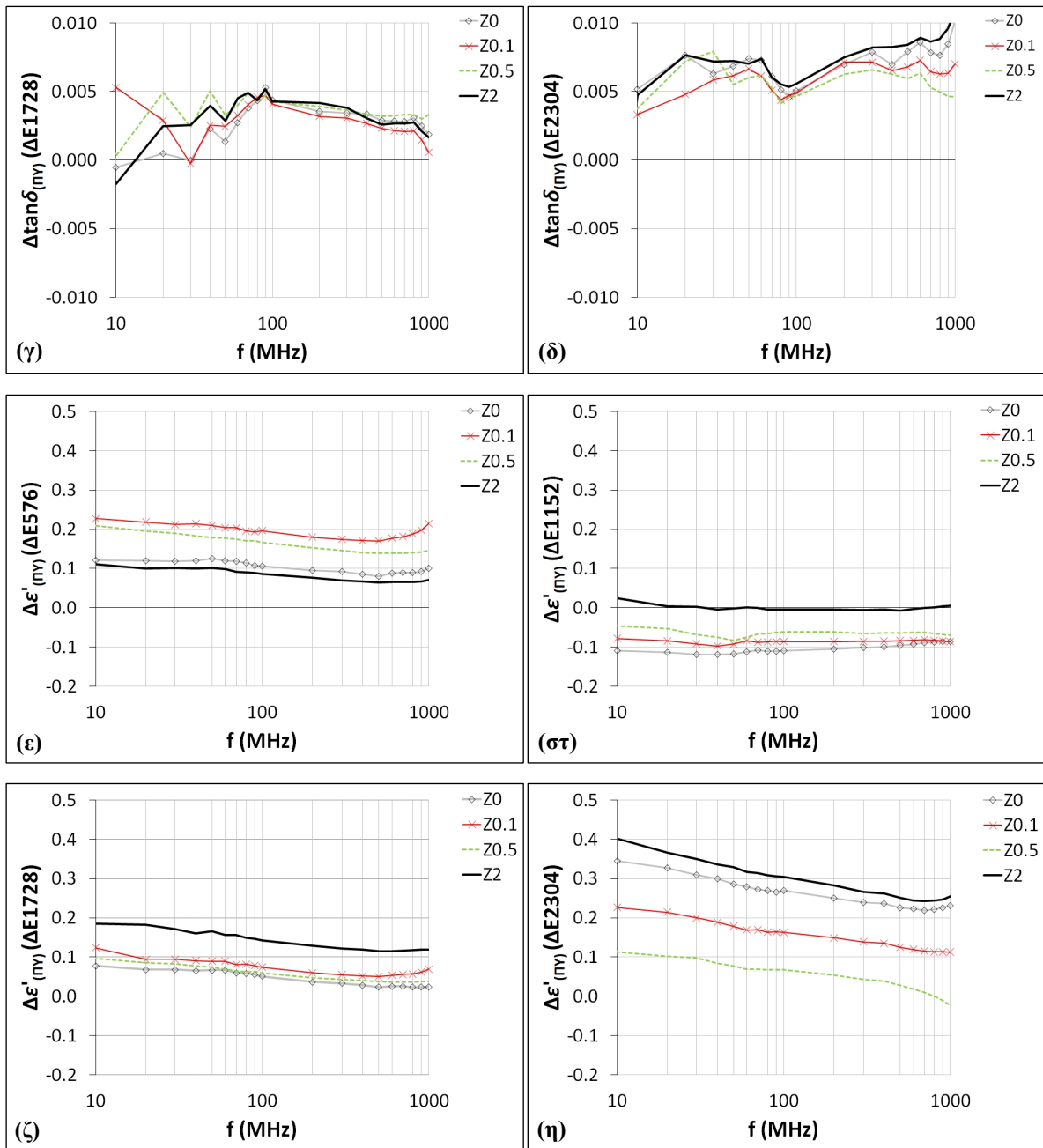






Σχήμα Π4(α-η). Διηλεκτρικές ιδιότητες (απόλυτες τιμές) δοκιμίων Z0, Z0.1, Z0.5 και Z2 κατά τη διάρκεια έκθεσης σε ΠΕΓ για δοκίμια: (α-δ)  $\tan\delta$ , (ε-η)  $\epsilon'$





Σχήμα Π5(α-η). Διηλεκτρικές ιδιότητες με βάση την επίδραση της προσροφημένης υγρασίας για τα ΔE576 - ΔE2304: (α-δ)  $\tan \delta$ , (ε-η)  $\epsilon'$