



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

***Μοριακή δυναμική και θερμική συμπεριφορά
βιοαποικοδομήσιμων πολυμερικών συστημάτων***

Διπλωματική Εργασία
της **Κωνσταντίνας Μουχλιανίτη**

Επιβλέπων:
Απόστολος Κυρίσης, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος, 2024



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

***Μοριακή δυναμική και θερμική συμπεριφορά
βιοαποικοδομήσιμων πολυμερικών συστημάτων***

Διπλωματική Εργασία
της **Κωνσταντίνας Μουχλιανίτη**

Επιβλέπων:
Απόστολος Κυρίσης, Καθηγητής ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή στις 04/07/2024.

.....
Απόστολος Κυρίσης
Καθηγητής ΕΜΠ

.....
Ευαγγελία Κοντού – Δρούγκα
Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ

.....
Αλέξανδρος Γεωργακίλας
Καθηγητής ΕΜΠ

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης των προπτυχιακών σπουδών μου στη Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών (ΣΕΜΦΕ) του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ). Η εργασία αυτή εντάσσεται στον τομέα της βασικής έρευνας των βιοαποικοδομήσιμων νανοσύνθετων πολυμερών, τα οποία προσελκύουν ολοένα και περισσότερο το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, αφενός λόγω της ικανότητας των νανοεγκλεισμάτων να βελτιώνουν σημαντικά τις ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας (θερμικές, μηχανικές, ηλεκτρικές κ.ά.) και αφετέρου λόγω του φιλικού προς το περιβάλλον χαρακτήρα της μήτρας.

Συγκεκριμένα, στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι θερμικές και διηλεκτρικές ιδιότητες του βιοαποικοδομήσιμου πολυμερούς PBSu (Polybutylene Succinate) και τεσσάρων νανοσύνθετων πολυμερικής μήτρας PBSu με 1% νανοεγκλείσματα πυριτίας (SiO_2), φυλλόμορφων πηλών μοντμοριλονίτη (MMT), οξειδίου του γραφενίου (GO) και νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs), αντίστοιχα. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Θερμικής Ανάλυσης και στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής του ΕΜΠ.

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Απόστολο Κυρίτση, που μου εμπιστεύτηκε το θέμα και για τη συνολική καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα άλλα δύο μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, την ομότιμη καθηγήτρια του ΕΜΠ κ. Ευαγγελία Κοντού – Δρούγκα και τον καθηγητή του ΕΜΠ κ. Αλέξανδρο Γεωργακίλα. Ακόμη, ευχαριστώ τον καθηγητή του ΑΠΘ κ. Δημήτρη Μπικιάρη, τον κ. Ρίζο Μπικιάρη και την υπόλοιπη ομάδα του ΑΠΘ για την παρασκευή των μελετώμενων δειγμάτων της παρούσας εργασίας. Κλείνοντας, θα ήθελα να απευθύνω τις θερμές μου ευχαριστίες στο μεταδιδακτορικό ερευνητή του ΕΜΠ κ. Παναγιώτη Κλώνο για την αμέριστη βοήθειά του και για την άψογη συνεργασία μας κατά την εκτέλεση των πειραματικών μετρήσεων και για τις πολύτιμες συμβουλές του κατά τη συγγραφή της διπλωματικής εργασίας.

Περιεχόμενα

Περίληψη	7
Abstract	9
1. Στοιχεία θεωρίας	11
1.1. Πολυμερή	11
1.1.1. Μοριακά βάρη	11
1.1.2. Κατηγοριοποίηση πολυμερών.....	13
1.1.2.1. Φυσικά και συνθετικά πολυμερή	14
1.1.2.2. Μοριακή αρχιτεκτονική.....	16
1.1.2.3. Στερεοϊσομέρεια	17
1.1.2.4. Ομοπολυμερή και συμπολυμερή.....	17
1.1.2.5. Θερμομηχανικές ιδιότητες.....	18
1.1.3. Καταστάσεις πολυμερών	19
1.1.3.1. Κρυσταλλική κατάσταση – Μοντέλα κρυστάλλωσης	19
1.1.3.2. Άμορφα πολυμερή	23
1.1.3.3. Ημικρυσταλλικά πολυμερή – Βαθμός κρυσταλλικότητας.....	23
1.1.4. Μεταπτώσεις πολυμερών	25
1.1.4.1. Θερμοδυναμικές μεταβάσεις.....	25
1.1.4.2. Υαλώδης μετάβαση	27
1.1.5. Μοριακή κινητικότητα – Μηχανισμοί α , β	30
1.2. Σύνθετα και νανοσύνθετα	31
1.2.1. Νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας	32
1.2.2. Είδη νανοεγκλεισμάτων	35
1.2.3. Θερμική αγωγιμότητα σε πολυμερικά νανοσύνθετα	39
1.2.4. Ηλεκτρική αγωγιμότητα σε πολυμερικά νανοσύνθετα	40
1.3. Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή	41
1.3.1. Πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας), PBSu	45
2. Πειραματικές τεχνικές	47
2.1. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, DSC.....	47
2.1.1. Εισαγωγή.....	47
2.1.2. Μέθοδος	47
2.1.3. Πειραματική διάταξη	51
2.1.4. Πρωτόκολλο μετρήσεων.....	52
2.2. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας, TMDSC	
54	
2.2.1. Εισαγωγή.....	54
2.2.2. Μέθοδος	54
2.2.3. Πειραματική διάταξη	56
2.2.4. Πρωτόκολλο μετρήσεων.....	56
2.3. Light Flash Analysis, LFA	57

2.3.1.	Εισαγωγή.....	57
2.3.2.	Μέθοδος.....	57
2.3.3.	Πειραματική διάταξη.....	60
2.3.4.	Πρωτόκολλο μετρήσεων.....	63
2.4.	Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου, DRS.....	65
2.4.1.	Εισαγωγή.....	65
2.4.2.	Μέθοδος.....	66
2.4.3.	Πειραματική διάταξη.....	70
2.4.4.	Πρωτόκολλο μετρήσεων.....	71
2.4.4.1.	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (θερμοκρασία δωματίου, RT).....	72
2.4.4.2.	Μοριακή δυναμική.....	72
3.	Υλικά προς μελέτη.....	75
3.1.	Παρασκευή δοκιμίων.....	75
3.2.	Διαστάσεις δοκιμίων.....	77
4.	Πειραματικά αποτελέσματα και ανάλυση.....	79
4.1.	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, DSC.....	79
4.1.1.	Scan 2 (γρήγορη ψύξη και θέρμανση με 10 K/min).....	80
4.1.2.	Scan 3 (ψύξη και θέρμανση με 10 K/min).....	81
4.2.	Light Flash Analysis, LFA.....	86
4.2.1.	Θερμική διαχυτότητα, α	88
4.2.2.	Θερμική αγωγιμότητα, λ	91
4.3.	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας, TMDSC 93	
4.3.1.	Θερμοχωρητικότητα, c_p και σύγκριση με αποτελέσματα LFA.....	93
4.3.2.	Θερμική αγωγιμότητα, λ και σύγκριση με αποτελέσματα LFA.....	95
4.4.	Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου, DRS.....	96
4.4.1.	Ηλεκτρική αγωγιμότητα, σ_{AC} (θερμοκρασία δωματίου, RT).....	96
4.4.2.	Μοριακή δυναμική.....	97
5.	Σύνοψη – Συμπεράσματα.....	101
6.	Βιβλιογραφία.....	105

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή έχουν προσελκύσει έντονα το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας, καθώς, εκτός του φιλικού προς το περιβάλλον χαρακτήρα τους, παρουσιάζουν πολύ καλές ιδιότητες παρόμοιες, μάλιστα, με εκείνες των παραδοσιακών, μη βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών, που συνθέτουν τα πλαστικά. Έτσι, τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν τα παραδοσιακά πολυμερή, που συνθέτουν τα πλαστικά, σε πολυάριθμες εφαρμογές συνεισφέροντας στην αντιμετώπιση του παγκόσμιου περιβαλλοντικού ζητήματος της πλαστικής ρύπανσης. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν συνολικά πέντε δείγματα: ο βιοαποικοδομήσιμος ημικρυσταλλικός πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) (PBSu) και μια σειρά νανοσύνθετων πολυμερικής μήτρας PBSu ενισχυμένα με 1% νανοέγκλεισμα πυριτίας (SiO_2), φυλλόμορφων πηλών μοντμοριλλονίτη (MMT), οξειδίου του γραφενίου (GO) και νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (CNTs), αντίστοιχα, που συντέθηκαν με τη μέθοδο ανάμειξης με διαλύτη. Η μελέτη επικεντρώνεται στην επίδραση – είτε άμεση είτε έμμεση – των νανοσωματιδίων στις ιδιότητες του PBSu και για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε μια πληθώρα πειραματικών τεχνικών. Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη των θερμοδυναμικών μεταβάσεων (κρυστάλλωση, τήξη) και της υαλώδους μετάπτωσης έγινε μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), η θερμική διαχυτότητα και η θερμική αγωγιμότητα μελετήθηκαν με την τεχνική light flash analysis (LFA), η θερμοχωρητικότητα των δειγμάτων υπολογίστηκε με ακρίβεια μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας (TMDSC) και, τέλος, η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS) χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (σε θερμοκρασία δωματίου) και της μοριακής δυναμικής. Η μόνη άμεση επίδραση των νανοεγκλεισμάτων ήταν στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης του πολυμερούς, η οποία αυξάνει με την προσθήκη εγκλείσματος – τα εγκλείσματα δρουν ως πυρήνες έναρξης της κρυστάλλωσης – με συστηματικό τρόπο σύμφωνα με τη σειρά αύξησης του λόγου διαστάσεων (aspect ratio) των νανοεγκλεισμάτων. Ωστόσο, ο βαθμός κρυσταλλικότητας δεν παρουσιάζει σημαντική ούτε συστηματική μεταβολή και γι' αυτό εικάζουμε, ότι ευθύνεται η μεταβαλλόμενη ημικρυσταλλική μορφολογία

(μέγεθος, πλήθος, διασπορά των κρυστάλλων) των δειγμάτων. Αναφορικά με τα φαινόμενα της υαλώδους μετάβασης και της τήξης δεν παρατηρήθηκαν αξιοσημείωτες διαφοροποιήσεις μεταξύ των δειγμάτων, συνεπώς η επίδραση των νανοεγκλεισμάτων ήταν έμμεση, κυρίως επειδή δεν καταφέραμε να διατηρήσουμε πλήρως άμορφο κάποιο από τα δείγματα κατά την ψύξη με τις συμβατικές μεθόδους. Εξίσου έμμεση ήταν η επίδραση των νανოსωματιδίων στη θερμική διαχυτότητα και στη θερμική αγωγιμότητα, που φάνηκε να επηρεάζονται άμεσα από την ημικρυσταλλική μορφολογία. Ως προς τις διηλεκτρικές ιδιότητες το PBSu/CNTs 1% εμφάνισε ηλεκτρική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου παρά τη χαμηλή συγκέντρωση των νανოსωλήνων, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα ήταν μονωτές. Τέλος, από τη μελέτη της μοριακής δυναμικής των μονωτικών δειγμάτων συμπεράναμε, ότι η επίδραση των εγκλεισμάτων ήταν επίσης έμμεση, ενώ καθοριστικός παράγοντας για τα αποτελέσματα ήταν και πάλι ημικρυσταλλική μορφολογία. Εν κατακλείδι, οι ιδιότητες των παραπάνω νανοσύνθετων πολυμερικής μήτρας PBSu παρουσιάζουν ενδιαφέρον και αξίζει να σημειωθεί πως μπορούν να τροποποιηθούν με σχετικά ήπιες μεθόδους επεξεργασίας, προκειμένου να αποκτήσουν τις επιθυμητές ιδιότητες ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζονται.

Abstract

In recent years, biodegradable polymers have strongly attracted the interest of the research community. Apart from their environmentally friendly nature, they present very good properties similar, in fact, to those of the traditional, non-biodegradable polymers used for plastics. Thus, biodegradable polymers could replace conventional plastics in numerous applications, helping to address the global environmental issue of plastic pollution. In this thesis, a total of five samples were studied: the biodegradable semicrystalline poly(butyl succinate) (PBSu) and a series of polymer nanocomposites based on PBSu reinforced with 1% of different nanoparticles, namely, silica (SiO_2), montmorillonite layered clays (MMT), graphene oxide (GO) and multiwalled carbon nanotubes (CNTs), synthesized by the solvent evaporation method. The study focuses on the direct and indirect effects of nanoparticles on PBSu properties and for this purpose a sum of complementary techniques was employed. More specifically, differential scanning calorimetry (DSC) was used to study thermodynamic transitions (crystallization, melting) and glass transition, thermal diffusivity and thermal conductivity were studied by the light flash analysis (LFA) technique, the heat capacity of the samples was calculated via temperature modulated differential scanning calorimetry (TMDSC) and, finally, electrical conductivity (at room temperature) and molecular dynamics were studied through dielectric relaxation spectroscopy (DRS). The crystallization temperature was directly affected by the addition of nanoparticles. In particular, the crystallization temperature increased with addition of filler – the fillers act as crystallization initiation nuclei – in a systematic manner according to the order of increasing aspect ratio of the nanoparticles. However, the degree of crystallinity did not show a significant or systematic change and for this reason we assume that the changing semicrystalline morphology (size, number, dispersion of crystals) of the samples is responsible. Regarding the glass transition and melting phenomena, no significant differences were observed between the samples, so the effect of the fillers is indirect, mainly because none of the samples could be preserved amorphous during cooling, at least by conventional methods. Equally indirect was the effect of nanoparticles on thermal diffusivity and thermal conductivity, which appeared to be directly affected by the

semicrystalline morphology. Regarding the dielectric properties, PBSu/CNTs 1% exhibited electrical conductivity at room temperature despite the low concentration of nanotubes, while the rest of the samples were insulators. Finally, from the study of the molecular dynamics of the insulating samples, we concluded that the effect of the nanoparticles was indirect, while the determining factor was again the semicrystalline morphology. In conclusion, the properties of the PBSu nanocomposites are very interesting and, it is worth noting, they can be modified using mild processing methods to achieve desired properties for specific applications.

1. Στοιχεία Θεωρίας

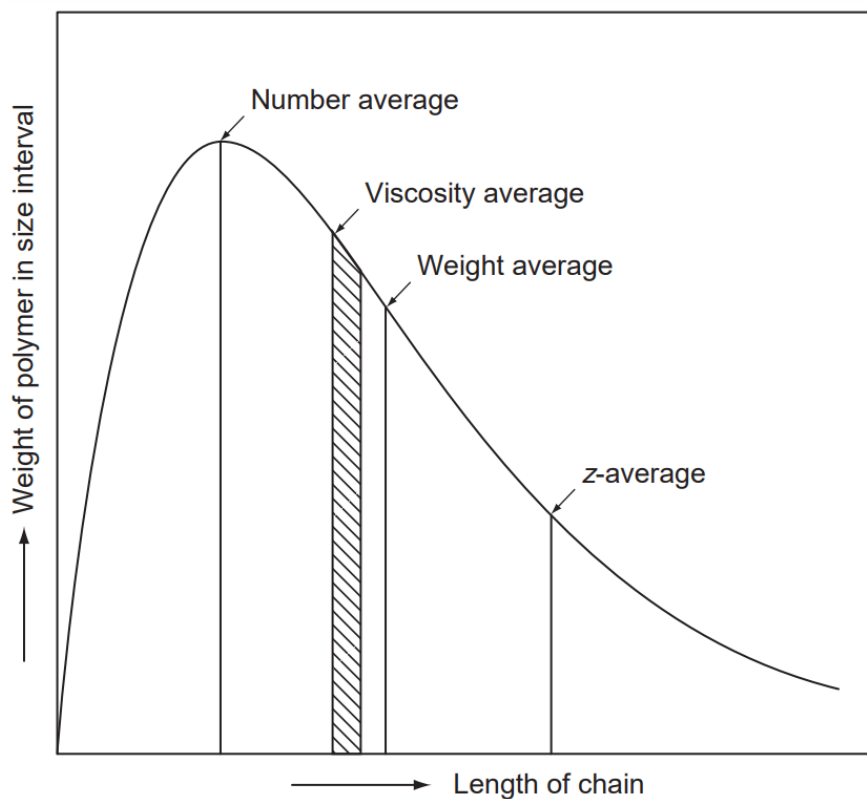
1.1. Πολυμερή

Η λέξη «πολυμερές» είναι το ουσιαστικοποιημένο ουδέτερο του επιθέτου *πολυμερής* < *πολύς* + *μέρος* και είναι κάτι που αποτελείται από πολλά μέρη. Ο όρος χρησιμοποιείται διεθνώς και σύμφωνα με το βασικό ορισμό της IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) το πολυμερές (polymer) είναι ένα γιγαντιαίο μόριο με μεγάλο μοριακό βάρος, ή αλλιώς ένα μακρομόριο (macromolecule), που σχηματίζεται από πολλαπλή επανάληψη δομικών μονάδων αποτελούμενες από μόρια μικρού μοριακού βάρους [1]. Με άλλα λόγια, τα πολυμερή είναι χημικές ενώσεις, τα μόρια των οποίων χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσότερων ατόμων ή ομάδων ατόμων, που καλούνται δομικές μονάδες, και σχηματίζουν γιγαντιαίες αλυσίδες [2]. Αξίζει να σημειωθεί, ότι οι πολυμερικές αλυσίδες είναι τόσο μεγάλες, που η προσθήκη ή η αφαίρεση μερικών δομικών μονάδων δεν είναι ικανή να μεταβάλλει τις ιδιότητές του υλικού. Η δομική μονάδα καλείται μονομερές (monomer). Επίσης, στην περίπτωση που ένα πολυμερές αποτελείται από λίγα (< 10) μονομερή, ονομάζεται και ολιγομερές (oligomer). Η διαδικασία μέσω της οποίας τα μονομερή συνδέονται και σχηματίζουν ένα πολυμερές ονομάζεται πολυμερισμός (polymerization) και υπάρχουν δύο βασικές μέθοδοι πολυμερισμού (κατά Flory 1937): ο σταδιακός (step – growth) και ο αλυσωτός (chain – growth) πολυμερισμός. Ακόμη, το πλήθος των μονομερών σε μια πολυμερική αλυσίδα αντιστοιχεί στο βαθμό πολυμερισμού (degree of polymerization). Αναφορικά με τις δεσμικές δυνάμεις τα μονομερή συγκρατούνται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, οι οποίοι καθορίζουν τη χημική και θερμική σταθερότητα του υλικού, ενώ μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων ή μεταξύ τμημάτων μίας αλυσίδας αναπτύσσονται δυνάμεις τύπου Van der Waals, που σχετίζονται, επίσης, με τις τελικές ιδιότητες του υλικού [3, 4].

1.1.1. Μοριακά βάρη

Το μέγεθος ενός πολυμερούς καθορίζεται από το μοριακό του βάρος, από το οποίο εξαρτώνται άμεσα πολλές ιδιότητές του, όπως η μηχανική αντοχή, η

δυνατότητα επεξεργασίας, το ιξώδες κ.ά. και ισούται με το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού επί το μοριακό βάρος του μονομερούς. Για την ακρίβεια, όμως, αυτό ισχύει μόνο για ένα μοναδικό μακρομόριο. Στις περισσότερες περιπτώσεις ένα πολυμερικό προϊόν είναι ένα μίγμα μακρομορίων με αλυσίδες ποικίλων μηκών. Τα μήκη αυτά κατανέμονται βάσει μιας συνάρτησης πιθανότητας, που το σχήμα και το εύρος της διαμορφώνονται από το μηχανισμό του πολυμερισμού και από τις συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιήθηκε. Συνεπώς, έχει νόημα να μιλάμε για μέσα μοριακά βάρη. Ακόμη, το ελάχιστο μέσο μοριακό βάρος, που θα πρέπει να έχει μια ουσία, ώστε να θεωρείται πολυμερές, είναι περίπου 25 g/mol [5, 6]. Μια τυπική καμπύλη κατανομής των μοριακών βαρών για ένα πολυμερές φαίνεται στην *Εικόνα 1.1*. Επιπλέον, οι τύποι υπολογισμού των μέσων μοριακών βαρών απεικονίζονται στον *Πίνακα 1.1*.



Εικόνα 1.1: Κατανομή μοριακών βαρών σε ένα πολυμερές ($M_n:M_w:M_z=1:2:3$) [5]

Πίνακας 1.1: Μέσα μοριακά βάρη [5]

Average molar mass	Symbol and definition
Number-average molar mass	$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i w_i / M_i} = \frac{W}{N}$
Weight-average molar mass	$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i}$
z-Average molar mass	$M_z = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2} = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i}$
(z + 1)-Average molar mass	$M_{z+1} = \frac{\sum_i n_i M_i^4}{\sum_i n_i M_i^3} = \frac{\sum_i w_i M_i^3}{\sum_i w_i M_i^2}$
Viscosity-average molar mass	$M_v = \left[\frac{\sum_i n_i M_i^{1+a}}{\sum_i n_i} \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum_i w_i M_i^a}{\sum_i w_i} \right]^{1/a}$

Where the symbols used have the following meaning: M_i = molar mass of the component molecules of kind i ; n_i = number-fraction of the component molecules i ; w_i = weight-fraction of the component molecules i ; N = total number of moles of all kinds; W = total weight of moles of all kinds; a = exponent of the Mark-Houwink relationship relating intrinsic viscosity to molar mass.

Βάσει της κατανομής εύκολα προκύπτει ότι: $M_n \leq M_v \leq M_w \leq M_z \leq M_{z+1}$. Αξίζει να αναφέρουμε, ότι το μέσο κατ' αριθμό μοριακό βάρος, M_n , συνδέεται άμεσα με τις τυπικές μηχανικές ιδιότητες του υλικού, όπως με την αντοχή σε εφελκυσμό. Ιδιότητες του όγκου που συνδέονται με μεγάλες παραμορφώσεις, όπως με την τήξη και το ιξώδες του διαλύματος καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από το κατά βάρος μοριακό βάρος, M_w . Τέλος, οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες εξαρτώνται από τα κατά z μέσα μοριακά βάρη, M_z και M_{z+1} [5].

1.1.2. Κατηγοριοποίηση πολυμερών

Τα πολυμερή μπορούν να καταταχθούν σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με την προέλευσή τους, τα χαρακτηριστικά της πολυμερικής τους αλυσίδας, ανάλογα με τις θερμομηχανικές τους ιδιότητες κλπ. Παρακάτω θα παρουσιάσουμε κάποιες από τις βασικές κατηγορίες.

1.1.2.1. Φυσικά και συνθετικά πολυμερή

Ανάλογα με τη προέλευσή τους τα πολυμερή διακρίνονται στα **φυσικά**, τα οποία λαμβάνονται κατευθείαν από τη φύση (π.χ. μαλλί, μετάξι), και στα **συνθετικά**, των οποίων τα μονομερή δεν υπάρχουν στη φύση. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται κάποια από τα βασικότερα φυσικά πολυμερή:

Πίνακας 1.2: Φυσικά πολυμερή [6]

Όνομα	Πηγή	Εφαρμογές
κυτταρίνη (cellulose)	ξύλο, βαμβάκι	χαρτί, ρούχα, ρεγιόν, σελοφάν
άμυλο (starch)	πατάτες, καλαμπόκι	τρόφιμα, thickener
μαλλί (wool)	πρόβατα	ένδυση
μετάξι (silk)	μεταξοσκώληκας	ένδυση
καουτσούκ (natural rubber)	καουτσουκόδεντρα	ελαστικά
πίσσα (pitch)	κοιτάσματα πετρελαίου	επένδυση, άσφαλτος

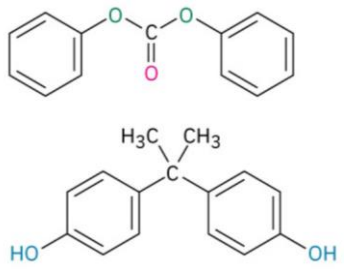
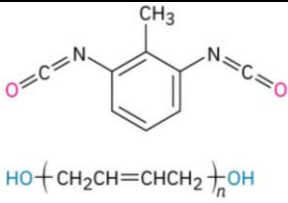
Τα συνθετικά πολυμερή χαρακτηρίζονται από την αντίδραση πολυμερισμού μέθοδο πολυμερισμού με την οποία παράχθηκαν. Έτσι, διακρίνονται στα αλυσιδωτά (chain – growth) και στα σταδιακά (step – growth). Κατά τον αλυσωτό πολυμερισμό το πολυμερές σχηματίζεται γρήγορα μέσω αλυσωτών αντιδράσεων. Για την έναρξη προστίθεται ένας εκκινητής (ρίζα, ανιόν, κατιόν, σύμπλοκη ένωση), που αντιδρά με το μονομερές και σχηματίζεται ένα ενεργό κέντρο. Το ενεργό κέντρο παραμένει συνδεδεμένο σε μια αλυσίδα που συνεχώς αυξάνει, καθώς προστίθενται διαδοχικά μονομερή για την πραγματοποίηση αντιδράσεων προόδου. Η διαδικασία του πολυμερισμού ολοκληρώνεται μέσω κατάλληλων αντιδράσεων τερματισμού, που αδρανοποιούν τα ενεργά κέντρα. Απεναντίας, στο σταδιακό πολυμερισμό όλα τα μόρια των μονομερών συμμετέχουν στην αντίδραση από την αρχή και κάθε δεσμός του πολυμερούς σχηματίζεται ανεξάρτητα σε ένα διακριτό βήμα. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιούνται αντιδράσεις μεταξύ δύο δραστικών ομάδων, που προϋπήρχαν στα μονομερή, για το σχηματισμό μιας νέας δομικής μονάδας [7]. Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται ορισμένα από τα πιο διαδεδομένα συνθετικά πολυμερή και οι χρήσεις τους:

Πίνακας 1.3: Chain – growth συνθετικά πολυμερή και χρήσεις [8]

Μονομερές	Χημική ένωση	Εμπορικό ή κοινό όνομα πολυμερούς	Χρήσεις
Αιθυλένιο	$H_2C = CH_2$	Πολυαιθυλένιο	συσκευασίες, μπουκάλια
Προπένιο (προπυλένιο)	$H_2C = CHCH_3$	Πολυπροπυλένιο	σχοινιά, ίνες δαπέδου
Χλωροαιθυλένιο (βινυλοχλωρίδιο)	$H_2C = CHCl$	Πολυβινυλοχλωρίδιο	μονωτικά, φιλμ, σωλήνες
Στυρένιο	$H_2C = CHC_6H_5$	Πολυστυρένιο	αφροί, πλαστικά
Τετραφθοροαιθυλένιο	$F_2C = CF_2$	Teflon	στεγανοποιητικά, αντικολλητικές επιστρώσεις
Ακρilonιτρίλιο	$H_2C = CHCN$	Orlon, Acrilan	ίνες
Οξικό βινύλιο	$H_2C = CHOCOCH_3$	Πολυ(οξικό βινύλιο)	χρώματα, κόλλες, αφροί

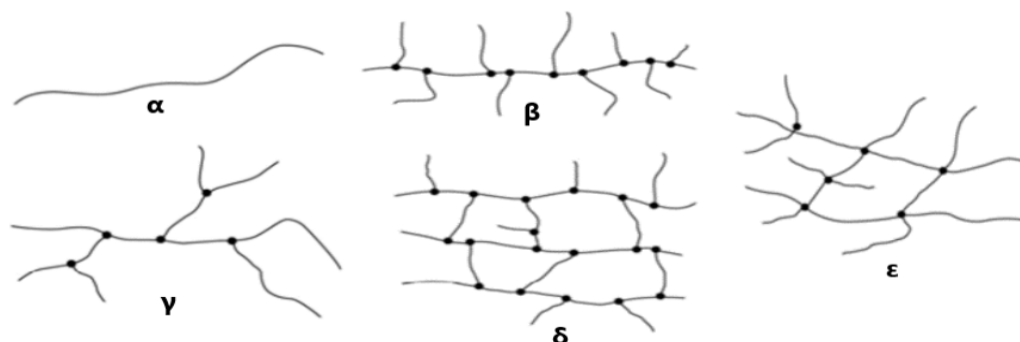
Πίνακας 1.4: Step – growth συνθετικά πολυμερή και χρήσεις [8]

Μονομερές	Δομή	Εμπορικό όνομα πολυμερούς	Χρήσεις
Adipic acid + Hexamethylenediamine		Nylon 66, (πολυαμίδιο)	ίνες, ρούχα, tire cord
Dimethyl terephthalate + Ethylene glycol		Dacron, Mylar, Terylene (πολυεστέρας)	ίνες, ρούχα, φιλμ, tire cord
Caprolactam		Nylon 6, Perlon (πολυαμίδιο)	ίνες

Diphenyl carbonate + Bisphenol A		Lexan, polycarbonate (πολυεστέρας)	κατασκευαστικά υλικά, προστατευτικά γυαλιά
Toluene-2,6-diisocyanate + Poly(2-butene-1,4-diol)		Polyurethane, Spandex	ίνες, επιστρώσεις, αφροί

1.1.2.2. Μοριακή αρχιτεκτονική

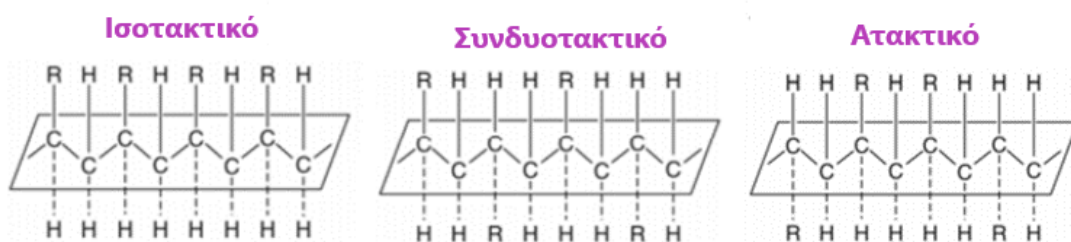
Με βάση την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας τα πολυμερή διακρίνονται στα **γραμμικά (linear)**, όπου τα μόρια έχουν τη μορφή απλής μακριάς εύκαμπτης αλυσίδας, στα **διακλαδωμένα (branched)**, όπου αποτελούνται από μία βασική αλυσίδα πάνω στην οποία αναπτύσσονται πλευρικές διακλαδώσεις και ανάλογα με το μήκος των διακλαδώσεων χωρίζονται σε short – chain και long – chain. Ακόμη, υπάρχουν τα **διασταυρωμένα (crosslinked)** ή **πολυμερή πλέγματος (network)**, των οποίων οι αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους με διασταυρούμενες συνδέσεις (σταυροδεσμοί) [9].



Εικόνα 1.2: Παραδείγματα αρχιτεκτονικής πολυμερών: (α) γραμμικό, (β) διακλαδωμένο με μικρού και μεγάλου μήκους διακλαδώσεις, (γ) διακλαδωμένο με μεγάλου μήκους διακλαδώσεις, (δ) και (ε) διασταυρωμένα πυκνού και αραιού πλέγματος αντίστοιχα. Με μαύρες τελείες σημειώνονται τα σημεία των διακλαδώσεων (branch points) και των διασταυρώσεων (junction points) [7]

1.1.2.3. Στερεοϊσομέρεια

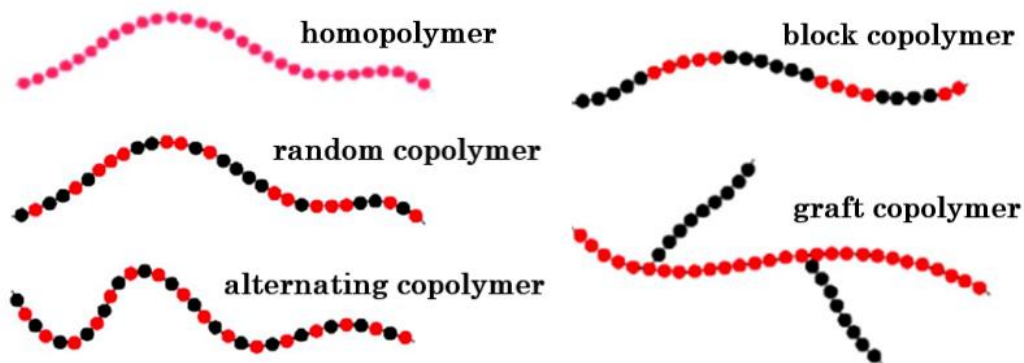
Η στερεοϊσομέρεια αφορά τη θέση ενός ατόμου ή μιας πλευρικής ομάδας (εκτός του H), έστω R, στο χώρο ως προς την κύρια αλυσίδα. Έτσι, τα πολυμερή διακρίνονται σε τακτικά και ατακτικά. Τα πρώτα χωρίζονται στα **ισοτακτικά (isotactic)**, στα οποία όλες οι ομάδες R βρίσκονται στην ίδια πλευρά σε σχέση με την κύρια αλυσίδα και στα **συνδυοτακτικά (syndiotactic)**, που οι ομάδες R εναλλάσσονται εκατέρωθεν της κύριας αλυσίδας. Τέλος, στα ατακτικά (atactic) οι ομάδες R καταλαμβάνουν τυχαίες θέσεις [7].



Εικόνα 1.3: Στερεοϊσομερείς διαμορφώσεις [7]

1.1.2.4. Ομοπολυμερή και συμπολυμερή

Βάσει της οργάνωσης της κύριας αλυσίδας τα πολυμερή χωρίζονται στα **ομοπολυμερή (homopolymers)** και στα **συμπολυμερή (copolymers)**. Τα πρώτα αποτελούνται από μόνο ένα είδος δομικών μονάδων, ενώ τα δεύτερα αποτελούνται από δύο ή περισσότερα είδη μονομερών. Τα συμπολυμερή διακρίνονται περαιτέρω στα **τυχαία (random)**, που τα είδη των δομικών μονάδων καταλαμβάνουν τυχαίες θέσεις στην αλυσίδα, στα **εναλλασσόμενα (alternating)**, που τα δύο είδη μονομερών εναλλάσσονται ένα προς ένα, στα **συσταδικά (block)**, όπου το πολυμερές απαρτίζεται από επαναλαμβανόμενες ομοπολυμερικές συστάδες, και στα **ενοφθαλμισμένα (graft)**, τα οποία αποτελούνται από έναν ομοπολυμερικό κορμό πάνω στον οποίο διακλαδώνονται ομοπολυμερικό τμήματα από μονομερή διαφορετικού είδους από του κορμού [4].



Εικόνα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση ομοπολυμερούς και διαφόρων ειδών συμπολυμερών [2]

1.1.2.5. Θερμομηχανικές ιδιότητες

Τα πολυμερή μπορούν να καταταχθούν σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τις θερμομηχανικές τους ιδιότητες: στα θερμοπλαστικά, στα θερμοσκληρυνόμενα και στα ελαστομερή. Αρχικά, τα **θερμοπλαστικά (thermoplastics)** αποτελούνται από γραμμικά και διακλαδωμένα με ευέλικτες αλυσίδες μακρομόρια, που συγκρατούνται κυρίως με φυσικές δυνάμεις συνοχής, όπως δεσμούς υδρογόνου και ασθενείς δυνάμεις van der Waals. Με θέρμανση μπορούν να μετατραπούν σε ρευστά, διότι χαλαρώνουν οι μοριακοί δεσμοί, ενώ με ψύξη μπορούν και πάλι να στερεοποιηθούν. Η διαδικασία αυτή είναι πλήρως αντιστρεπτή, συνεπώς είναι εύκολη η μορφοποίησή τους (ανακυκλώσιμα υλικά). Χαρακτηριστικά θερμοπλαστικά πολυμερή είναι το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυστυρένιο (PS) και τα πολυαμίδια (nylon). Συνεχίζοντας με τα **θερμοσκληρυνόμενα (thermosets)**, αυτά απαρτίζονται από μη γραμμικά μακρομόρια, συνήθως από διασταυρωμένα πυκνού πλέγματος ή αλλιώς δικτυωμένα, που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς. Σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται στην υαλώδη φάση, αλλά σε υψηλές θερμοκρασίες εξαιτίας της πυκνής δικτυωτής δομής τους μετατρέπονται σε σκληρά άτηκτα στερεά, που δεν επιδέχονται άλλη κατεργασία. Οι εποξειδικές ρητίνες, οι φαινολικές ρητίνες, οι πολυεστέρες είναι κάποια από τα πιο διαδεδομένα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Τέλος, τα **ελαστομερή (rubbers)** είναι συνήθως γραμμικά πολυμερή ή διασταυρωμένα πολύ αραιού πλέγματος και είναι υπερελαστικά, δηλαδή υφίστανται πολύ μεγάλες παραμορφώσεις, αλλά αντιστρεπτές, με επιβολή σχετικά μικρής τάσης. Τα

περισσότερα ελαστομερή προκύπτουν από βουλκανισμό, που είναι η διαδικασία σχηματισμού σταυροδεσμών, η οποία πραγματοποιείται μέσω μιας μη αντιστρεπτής χημικής σε υψηλή θερμοκρασία. Τυπικά ελαστομερή είναι το φυσικό και το τεχνητό καουτσούκ, το πολυϊσοπρένιο, το πολυβουταδιένιο και οι σιλικόνες [4, 7].

1.1.3. Καταστάσεις πολυμερών

Τα πολυμερή στην στερεά κατάσταση μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με τη διάταξη των πολυμερικών τους αλυσίδων. Έτσι, μπορεί να είναι **άμορφα (amorphous)**, όπου η διάταξη των αλυσίδων είναι εντελώς τυχαία, **κρυσταλλικά (crystalline)**, όπου οι αλυσίδες είναι εύτακτες, ή **ημικρυσταλλικά (semi – crystalline)**, όπου συνυπάρχουν άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές. Τα απολύτως κρυσταλλικά πολυμερή υπάρχουν μόνο στη θεωρία. Η κατάσταση, στην οποία βρίσκονται, είναι καθοριστική για τη θερμική και μηχανική συμπεριφορά του υλικού. Ποικίλοι παράγοντες, όπως η δομή του μονομερούς, η μοριακή αρχιτεκτονική, τα πειραματικά πρωτόκολλα, κ.ά., επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα ή την αμορφότητα του πολυμερούς και θα αναλυθούν στην παρούσα υποενότητα.

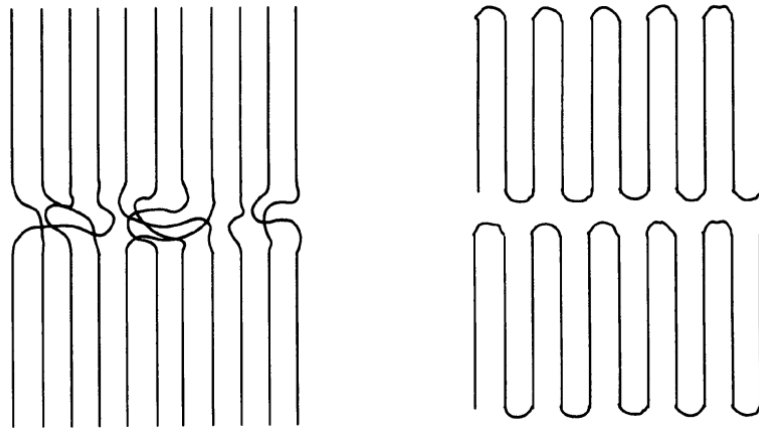
1.1.3.1. Κρυσταλλική κατάσταση – Μοντέλα κρυστάλλωσης

Οι αλυσίδες των κρυσταλλικών πολυμερών στη στερεά κατάσταση είναι οργανωμένες και διατάσσονται στο χώρο σχηματίζοντας τρισδιάστατες δομές (κρύσταλλοι ή κρυσταλλίτες ή κρυσταλλικό πλέγμα). Οι κρύσταλλοι συγκρατούνται στην εκάστοτε θέση τους με φυσικές δυνάμεις ανάμεσα στις αλυσίδες, τύπου van der Waals ή/και δεσμών υδρογόνου. Θα πρέπει, όμως, να τονιστεί, ότι κανένα πολυμερές δεν είναι δυνατόν να αποκτήσει δομή τέλειου κρυσταλλικού πλέγματος, δηλαδή να είναι 100% κρυσταλλικό. Επομένως, τα αμιγώς κρυσταλλικά πολυμερή υπάρχουν μόνο στη θεωρία [6].

Η δημιουργία κρυσταλλικών περιοχών σε ένα πολυμερές επιτυγχάνεται μέσω της κρυστάλλωσης (crystallization). Ένα πολυμερές είναι εφικτό να κρυσταλλωθεί είτε από τη φάση τήγματος, είτε από ένα αραιό ή πυκνό διάλυμα κατά τη φάση εξάτμισης του διαλύτη, είτε κατόπιν κατάλληλης θερμικής διεργασίας. Η κρυστάλλωση είναι εξώθερμη διαδικασία, εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία και

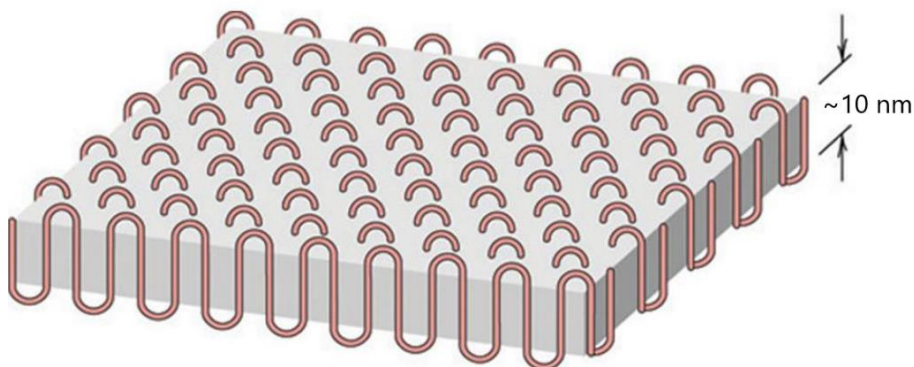
το ρυθμό ψύξης και πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι η πυρήνωση (nucleation), κατά το οποίο δημιουργείται η μικρότερη δυνατή κρυσταλλική δομή, είτε από ενδογενείς παράγοντες ίδιας σύστασης με το πολυμερές (αυτοπυρήνωση), είτε από εξωγενείς παράγοντες, όπως με προσθήκη νανοσωματιδίων. Κατά το δεύτερο στάδιο, γύρω από τους πυρήνες κρυστάλλωσης, αναπτύσσονται οι κρύσταλλοι μέχρι τα όριά τους να συναντηθούν. Τότε τερματίζεται η πρωτογενής κρυστάλλωση, ενώ υπάρχει περίπτωση να αρχίσει εκ νέου πυρήνωση στην επιφάνεια των πρωτογενών κρυστάλλων (δευτερογενής κρυστάλλωση). Η κρυστάλλωση θα πρέπει να γίνει με κατάλληλο ρυθμό ψύξης, ώστε τα μόρια των αλυσίδων να έχουν τον απαραίτητο χρόνο να καταλάβουν τις επιθυμητές θέσεις στο χώρο και να ακινητοποιηθούν (δυναμική της κρυστάλλωσης). Επιπλέον, η κρυστάλλωση εξαρτάται και από τα δομικά χαρακτηριστικά του πολυμερούς. Για παράδειγμα, όσο πιο απλή η δομή είναι του μονομερούς, τόσο περισσότερο διευκολύνεται η κρυστάλλωση. Ακόμη, στα γραμμικά πολυμερή και στα τακτικά (ισοτακτικά, συνδυοτακτικά), δηλαδή σε εκείνα που κυριαρχεί η τάξη και η συμμετρία, οι δυνάμεις μεταξύ των μακρομορίων είναι ισχυρότερες, με αποτέλεσμα να κρυσταλλώνονται ευκολότερα [4, 6].

Το πρώτο ιστορικά μοντέλο, που χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει την κρυστάλλωση, ήταν το μοντέλο του θυσανωτού μικυλίου (fringed micelle model) (1928), σύμφωνα με το οποίο τμήματα διαφορετικών πολυμερικών αλυσίδων τοποθετούνται παράλληλα. Μεταγενέστερα, ο Storks διατύπωσε το 1938 το μοντέλο της αναδιπλωμένης αλυσίδας (folded chain model), βάσει του οποίου οι πολυμερικές αλυσίδες αναδιπλώνονταν μπρος πίσω και τοποθετούνταν παράλληλα.



Εικόνα 1.5: Το μοντέλο του θυσανωτού μικυλίου (αριστερά) και το μοντέλο της αναδιπλωμένης αλυσίδας (δεξιά) [9]

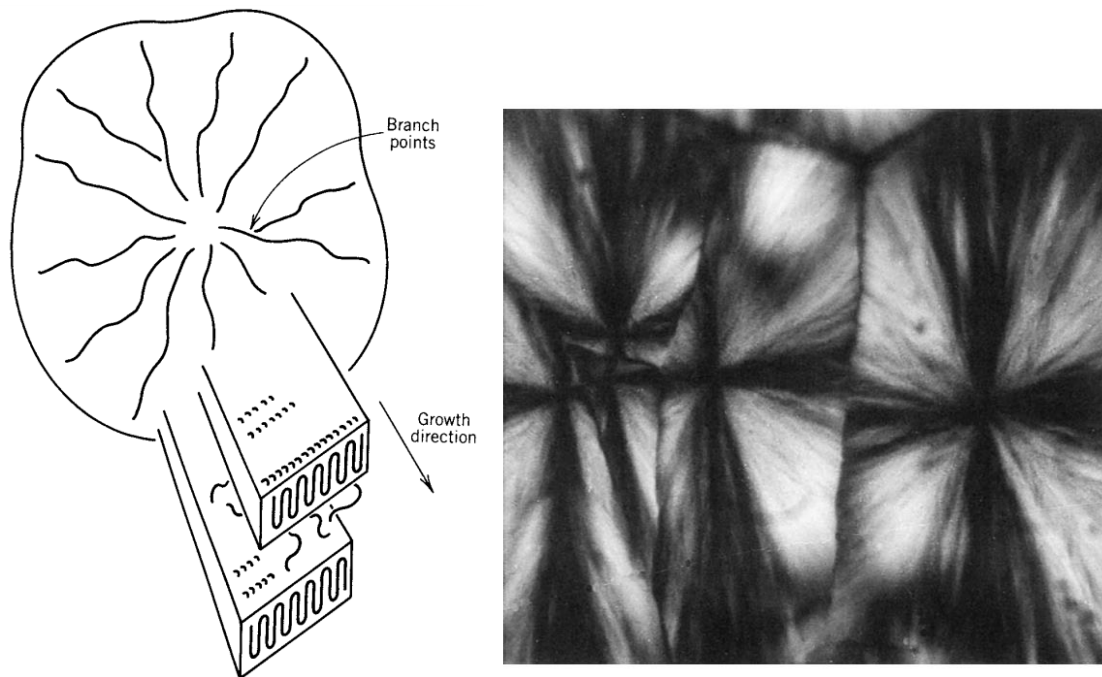
Ωστόσο, η πρόταση του Storks δεν είχε απήχηση στην επιστημονική κοινότητα μέχρι τη δεκαετία του '50, όπου έγιναν τρεις ανεξάρτητες δημοσιεύσεις από τους Keller (1957), Till (1957) και Fisher (1957), έπειτα από μελέτες με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σε μονοκρυστάλλους (single crystals), που σχηματίστηκαν από αραιά διαλύματα (συγκέντρωσης $< 1\%$). Βάσει αυτών, διατυπώθηκε η – βασισμένη στο μοντέλο του Storks – θέση, ότι οι μονοκρύσταλλοι συντίθενται από πολύ λεπτά φυλλίδια (lamellae), πάχους $\sim 10 - 20$ nm, που απαρτίζονται από παράλληλες μεταξύ τους αναδιπλωμένες αλυσίδες, κάθετες στην επιφάνεια του κρυστάλλου [9].



Εικόνα 1.6: Λεπτό φύλλο κρυστάλλου μοντέλου αναδιπλωμένης αλυσίδας [2]

Όπως προαναφέρθηκε, στην περίπτωση που το πολυμερές κρυσταλλώνεται από αραιό διάλυμα (συγκέντρωσης $< 1\%$), σχηματίζονται μονοκρύσταλλοι από φυλλίδια με αναδιπλωμένες αλυσίδες κάθετες στην επιφάνειά τους (lamellar – shaped single crystals) (βλ. *Εικόνα 1.6*). Ακόμη, όταν η κρυστάλλωση γίνεται από πιο πυκνά διαλύματα έχουν παρατηρηθεί διάφορες πολυστρωματικές δενδριτικές

(dendritic) δομές. Στην περίπτωση, όμως, που η κρυστάλλωση γίνεται από τη φάση του τήγματος ή από πυκνό διάλυμα (συγκέντρωσης $> 1\%$), η συνηθέστερα παρατηρούμενη κρυσταλλική δομή είναι οι σφαιρουλίτες (spherulites). Κάθε σφαιρουλίτης είναι ένα συσσωμάτωμα από φυλλίδια αναδιπλωμένων αλυσίδων, τα οποία αναπτύσσονται ακτινωτά από τα κέντρα πυρήνες κοινό κέντρο σχηματίζοντας, έτσι, το χαρακτηριστικό σχήμα σταυρού της Μάλτας (βλ. *Εικόνα 1.7, δεξιά*). Μεταξύ των φυλλιδίων των σφαιρουλιτών εντοπίζονται άμορφες περιοχές [6, 7].



Εικόνα 1.7: Μοντέλο δομής σφαιρουλίτη (αριστερά). Σφαιρουλίτες σε πολυαιθυλένιο σχηματίζουν το χαρακτηριστικό σταυρό της Μάλτας, όπως παρατηρήθηκαν μέσω πολωτικού μικροσκοπίου (δεξιά) [6].

Η καταστροφή των κρυσταλλικών περιοχών συμβαίνει κατά την τήξη (melting). Σε αντίθεση με την κρυστάλλωση, η τήξη είναι ενδόθερμη διαδικασία και είναι ανεξάρτητη του ρυθμού θέρμανσης, με άλλα λόγια δεν υπάρχει δυναμική της τήξης. Στη θερμοκρασία τήξης, T_m , καταστρέφεται η κρυσταλλική δομή και οι αλυσίδες αποκτούν κινητικότητα, με αποτέλεσμα να καταλαμβάνουν τυχαίες θέσεις (φάση τήγματος), χωρίς να αλλάζει το μοριακό βάρος και η χημική σύστασή τους [7].

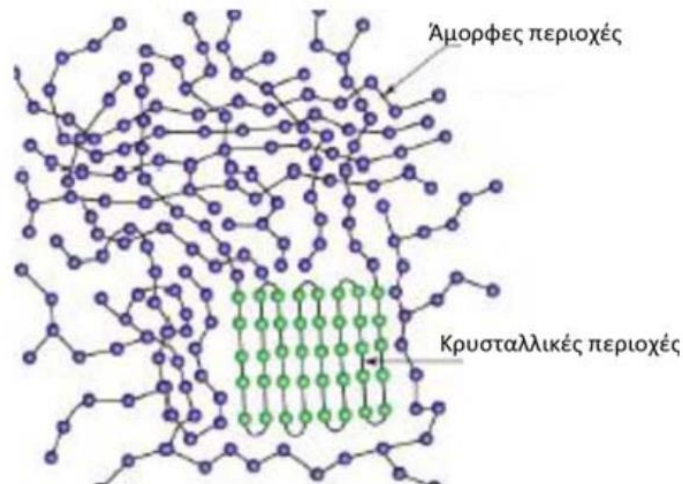
1.1.3.2. Άμορφα πολυμερή

Τα άμορφα πολυμερή στη στερεά κατάσταση δεν έχουν κάποια περιοδική δομή και οι αλυσίδες τους καταλαμβάνουν τυχαίες θέσεις στο χώρο, δηλαδή δεν κρυσταλλώνονται. Αυτό συμβαίνει είτε λόγω της δομής τους – για παράδειγμα, τα πολυμερή σύνθετης μονομερικής δομής, τα δικτυωμένα, τα ατακτικά και τα τυχαία συμπολυμερή στην πλειοψηφία των περιπτώσεων δεν κρυσταλλώνονται και είναι άμορφα – είτε λόγω των συνθηκών κατά την ψύξη ενός πολυμερικού τήγματος. Ειδικότερα, όταν ο ρυθμός ψύξης είναι πολύ γρήγορος (quenching), οι αλυσίδες δεν έχουν τον απαιτούμενο χρόνο να ευθυγραμμιστούν και να αποκτήσουν εύτακτη δομή, διατηρώντας, έτσι, τις διαμορφώσεις που είχαν στη θερμοκρασία τήγματος. Ο κενός χώρος μεταξύ των αλυσίδων ονομάζεται ελεύθερος όγκος, V_f , και καθορίζεται άμεσα από τον όγκο των αλυσίδων. Χαρακτηριστική θερμοκρασία για τα άμορφα πολυμερή είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g , όπου κάτω από αυτήν συμπεριφέρονται σαν γυαλί, δηλαδή είναι σκληρά και άκαμπτα, ενώ πάνω από αυτήν γίνονται μαλακά και εύκαμπτα [9].

1.1.3.3. Ημικρυσταλλικά πολυμερή – Βαθμός κρυσταλλικότητας

Όπως προαναφέραμε δεν υπάρχουν 100% κρυσταλλικά πολυμερή, δηλαδή πάντοτε υπάρχουν άμορφες περιοχές μαζί με τις κρυσταλλικές. Με άλλα λόγια, όσα πολυμερή δεν είναι πλήρως άμορφα, είναι ημικρυσταλλικά. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή έχουν σημείο κρυστάλλωσης, T_c , και σημείο τήξης, T_m , όπου δημιουργούνται και καταστρέφονται, αντίστοιχα, οι κρυσταλλικές περιοχές. Επιπρόσθετα, λόγω της ύπαρξης των άμορφων περιοχών εμφανίζουν και θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g , πάνω από την οποία οι αλυσίδες του άμορφου μέρους αποκτούν ευκινησία.

Για τα ημικρυσταλλικά πολυμερή έχει νόημα να ορίσουμε το βαθμό κρυσταλλικότητας (degree of crystallinity, crystalline fraction), ο οποίος είναι το κλάσμα της μάζας ή του όγκου του κρυστάλλων προς τη/το συνολική/ό μάζα/όγκο του πολυμερούς, θεωρώντας ότι μόνο δύο συστατικά (κρύσταλλοι, άμορφο) συνυπάρχουν σε αυτό [9].



Εικόνα 1.8: Μορφολογία ημικρυσταλλικού πολυμερούς [7]

Ήδη από τα παραπάνω έχει καταστεί σαφές, ότι η κρυσταλλικότητα εξαρτάται άμεσα από τη δομή του πολυμερούς, άρα κατ' επέκταση και ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Συνοψίζοντας, η εύτακτη και συμμετρική μοριακή δομή, που ισοδυναμεί με ισχυρές δυνάμεις μεταξύ των μακρομορίων, αυξάνουν το βαθμό κρυσταλλικότητας. Απεναντίας, η ύπαρξη πλευρικών ομάδων, ο υψηλός βαθμός διακλαδώσεων, η ασυμμετρία, ο συμπολυμερισμός και η ακαμψία των αλυσίδων παρεμποδίζουν την κρυστάλλωση, με αποτέλεσμα πολυμερή με τα παραπάνω χαρακτηριστικά να έχουν χαμηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. Επιπλέον, η προσθήκη πλαστικοποιητών αποδυναμώνει τις διαμοριακές δυνάμεις, συνεπώς μειώνει το βαθμό κρυσταλλικότητας. Επιπρόσθετα, οι συνθήκες υπό τις οποίες λαμβάνει χώρα η κρυστάλλωση, όπως ο ρυθμός ψύξης του τήγματος, επηρεάζουν άμεσα το βαθμό κρυσταλλικότητας [7].

Υπάρχουν πολλοί μέθοδοι προσδιορισμού του βαθμού κρυσταλλικότητας και κάποιοι καταγράφονται στον Πίνακα 1.5. Ο πιο θεμελιώδης και άμεσος τρόπος προσδιορισμού είναι μέσω περίθλασης ακτινών Χ (τεχνική XRD). Ένας συχνά εφαρμοζόμενος τρόπος υπολογισμού είναι μέσω της διαφοράς ενθαλπίας, ΔH , η οποία μπορεί να εκτιμηθεί με την τεχνική DSC (βλ. ενότητα 2.1.2.). Συγκεκριμένα, ο βαθμός κρυστάλλωσης ισούται με το πηλίκο της ενθαλπίας κρυστάλλωσης, ΔH_c , προς τη θεωρητική ενθαλπία κρυστάλλωσης, $\Delta H_{100\%}$, αν το πολυμερές ήταν 100% κρυσταλλικό [9].

Πίνακας 1.5: Τρόποι υπολογισμού του βαθμού κρυσταλλικότητας ενός υλικού [5]

Based on	Definition
Specific volume (v)	$x_c = \frac{v_a - v}{v_a - v_c}$
Specific heat (c_p)	$x_c = \frac{c_p^a - c_p}{c_p^a - c_p^c}$
Specific enthalpy (h)	$x_c = \frac{h_a - h}{h_a - h_c}$
Specific enthalpy of fusion (Δh_m)	$x_c = \frac{\Delta h_m}{\Delta h_m^c}$
Infrared mass extinction coefficient (ε) of characteristic vibrational mode	$x_c = \frac{\varepsilon_\lambda}{\varepsilon_\lambda^{(c)}} = 1 - \frac{\varepsilon_\lambda}{\varepsilon_\lambda^{(a)}}$
X-ray scattering intensity ($I =$ area under selected peak)	$x_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \approx 1 - \frac{I_a}{I_{a,melt}}$
Nuclear magnetic resonance	$\frac{x_c}{1 - x_c} = \frac{\text{area of broad component}}{\text{area of narrow component}}$

1.1.4. Μεταπτώσεις πολυμερών

Όταν πραγματοποιείται μια θερμική μετάπτωση ή μετάβαση, αλλάζει η κατάσταση στην οποία βρίσκεται ένα υλικό. Στα πολυμερή η υαλώδης μετάβαση και η τήξη είναι οι δύο βασικές μεταπτώσεις, που λαμβάνουν χώρα, με χαρακτηριστικές θερμοκρασίες T_g και T_m αντίστοιχα. Εν γένει, τα περισσότερα πολυμερή είναι σκληρά και άκαμπτα στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Θερμαίνοντας, κατά την υαλώδη μετάβαση, οι αλυσίδες των άμορφων και των ημικρυσταλλικών πολυμερών αποκτούν σταδιακά κινητικότητα και γίνονται εύκαμπτες, ενώ με περαιτέρω θέρμανση οι κρύσταλλοι των ημικρυσταλλικών πολυμερών καταστρέφονται κατά το φαινόμενο της τήξης.

1.1.4.1. Θερμοδυναμικές μεταβάσεις

Οι θερμοδυναμικές μεταβάσεις είναι φαινόμενα, που σχετίζονται με τις θερμικές ιδιότητες ενός υλικού, όπως για παράδειγμα την εκπομπή ή την απορρόφηση θερμότητας. Ο Ehrenfest κατηγοριοποίησε όλα αυτά τα φαινόμενα ανάλογα με την τάξη της παραγώγου της συνάρτησης Gibbs ή ελεύθερη ενέργεια Gibbs, G , στην οποία εμφανίζουν ασυνέχεια. Η συνάρτηση Gibbs ορίζεται ως εξής:

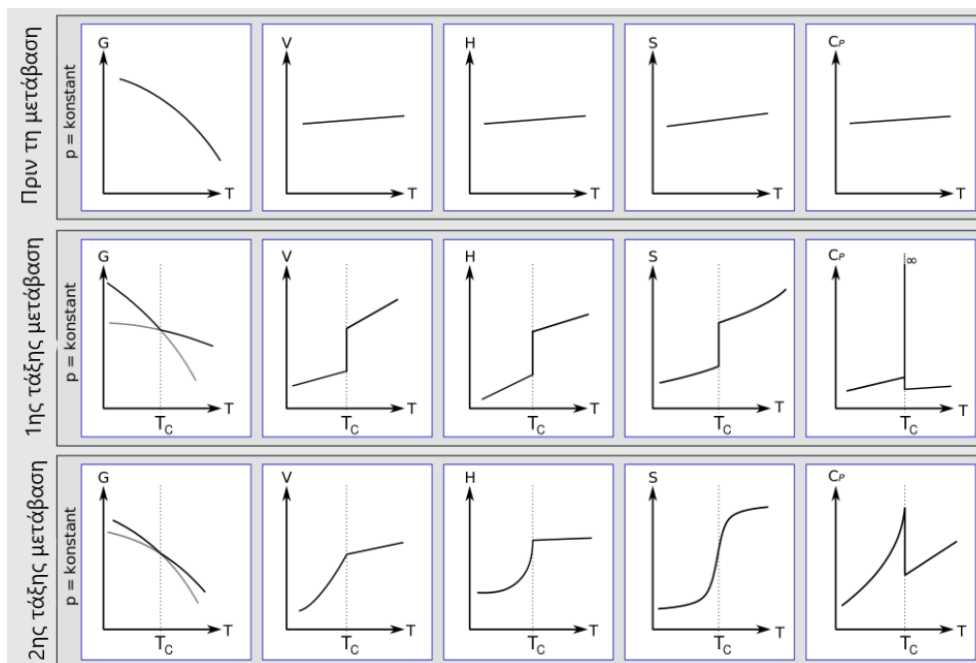
$$G(T, P) = U + PV - TS = H - TS \quad (1.1)$$

όπου U [J] η εσωτερική ενέργεια, P [Pa] η πίεση, V [m³] ο (ειδικός) όγκος, T [K] η θερμοκρασία, S [J/K] η εντροπία και H [J] $\equiv U + PV$ η ενθαλπία. Η συνάρτηση αυτή παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, αφενός γιατί μπορεί να περιγράψει θεωρητικά οποιοδήποτε σύστημα σε οποιαδήποτε κατάσταση και αφετέρου επειδή παραγωγίζοντάς την όσες φορές χρειάζεται, προκύπτουν τα θερμοδυναμικά μεγέθη που μας ενδιαφέρουν κάθε φορά, όπως φαίνεται παρακάτω:

$$s = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P; \quad v = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T;$$

$$c_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}; \quad \kappa \equiv - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial P^2}; \quad \alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}.$$

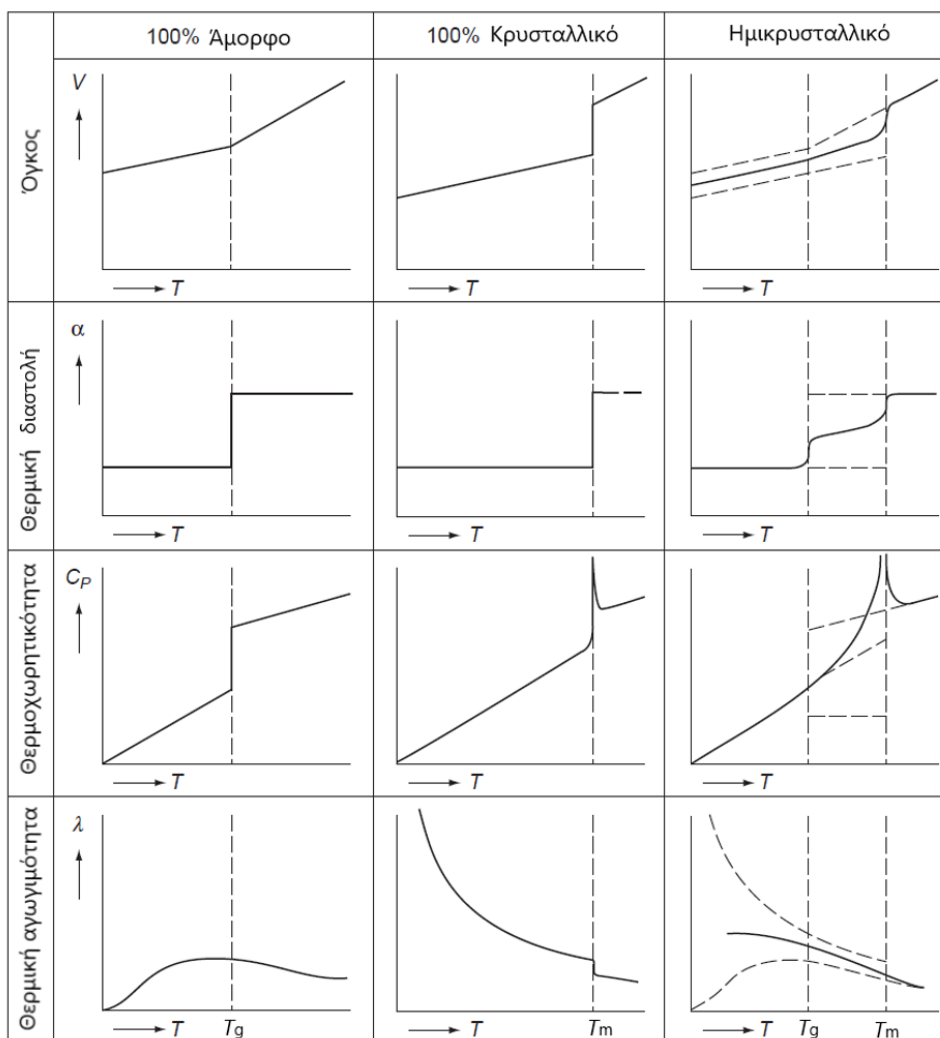
Έτσι, η 1^η παράγωγος της $G(T, P)$ δίνει τα μεγέθη V, H, S , ενώ μέσω της 2^{ης} παραγώγου προκύπτουν τα μεγέθη α, c_p, κ (συντελεστής θερμικής διαστολής, θερμοχωρητικότητα, συμπιεστότητα). Ασυνέχεια (σκαλοπάτι) σε μεγέθη της 1^{ης} παραγώγου της Gibbs (βλ. *Εικόνα 1.9*) ισοδυναμεί με θερμοδυναμική μετάβαση 1^{ης} τάξης με χαρακτηριστικά παραδείγματα την κρυστάλλωση και την τήξη. Απεναντίας, ασυνέχεια σε μεγέθη της 2^{ης} παραγώγου (βλ. *Εικόνα 1.9*) αντιστοιχεί σε θερμοδυναμική μετάβαση 2^{ης} τάξης, όπου συναντάμε τα φαινόμενα του σιδηρομαγνητισμού και της υπεραγωγιμότητας [5].



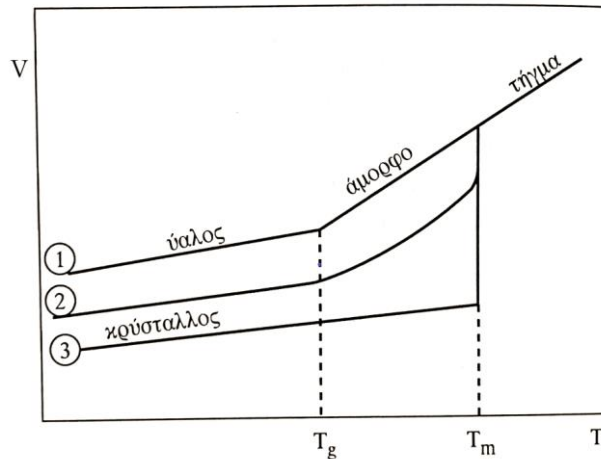
Εικόνα 1.9: Θερμοδυναμικές μεταβάσεις σε κρίσιμη θερμοκρασία T_c [10]

1.1.4.2. Υαλώδης μετάβαση

Η υαλώδης μετάβαση πραγματοποιείται στα πλήρως άμορφα και στα άμορφα τμήματα των ημικρυσταλλικών πολυμερών, καθώς ψύχονται και περιορίζονται σημαντικά οι κινήσεις μεγάλων τμημάτων των αλυσίδων. Η υαλώδης μετάβαση έχει κοινά χαρακτηριστικά με τις θερμοδυναμικές μεταβάσεις δεύτερης τάξης, διότι στη θερμοκρασία T_g οι κύριες θερμοδυναμικές ποσότητες, όπως ο (ειδικός) όγκος και η ενθαλπία είναι συνεχείς, ενώ παρατηρείται ασυνέχεια (σαν σκαλοπάτι) στη θερμική διαστολή και στη θερμοχωρητικότητα, που προκύπτουν μέσω της 2^{ης} παραγώγου της συνάρτησης Gibbs (βλ. *Εικόνα 1.10*).



Εικόνα 1.10: Συμπεριφορά χαρακτηριστικών μεγεθών των πολυμερών σε κρίσιμες θερμοκρασίες μεταβάσεων [5]



Εικόνα 1.11: Μεταβολή ειδικού όγκου ενός πολυμερούς συναρτήσει της θερμοκρασίας: ① άμορφο, ② ημικρυσταλλικό, ③ 100% κρυσταλλικό (ολοκρυσταλλικό) [11]

Η καμπύλη ① της *Εικόνας 1.11* περιγράφει τη μεταβολή του ειδικού όγκου συναρτήσει της θερμοκρασίας για πολυμερές, που είναι πλήρως άμορφο στη στερεά κατάσταση. Στην περίπτωση αυτή για $T < T_g$ το πολυμερές συμπεριφέρεται σαν ύαλος, δηλαδή είναι σκληρό, άκαμπτο και ψαθυρό. Στη συνέχεια, για $T > T_g$ οι αλυσίδες αποκτούν σταδιακά κινητικότητα με την αύξηση της θερμοκρασίας και το πολυμερές γίνεται μαλακό και όλκιμο. Στην περιοχή της T_g παρατηρείται μία εντονότερη αλλαγή του ειδικού όγκου, χωρίς όμως να εμφανίζεται ασυνέχεια. Αυξάνοντας περαιτέρω τη θερμοκρασία το πολυμερές μεταβαίνει στην κατάσταση τήγματος, χωρίς απότομη αλλαγή στις φυσικές ιδιότητές του, π.χ. στον ειδικό όγκο. Αντιστρόφως, στην περίπτωση ψύξης ενός τήγματος η καμπύλη ① μπορεί να αντιπροσωπεύει ένα 100% άμορφο πολυμερές, αλλά και ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές, το οποίο ψύχεται με πολύ γρήγορο ρυθμό (quenching), με αποτέλεσμα τα μόρια των μακροαλυσίδων να μην έχουν τον απαιτούμενο χρόνο να καταλάβουν τις επιθυμητές θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η γρήγορη ψύξη εφαρμόζεται συχνά πειραματικά, όταν θέλουμε διατηρήσουμε ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές άμορφο.

Η καμπύλη ③ αντιστοιχεί στην κατάσταση του ολοκρυσταλλικού πολυμερούς (ιδανικός κρύσταλλος), όπου δεν υπάρχει υαλώδης μετάβαση, παρά μόνο τήξη κατά τη θέρμανση (ή κρυστάλλωση κατά την ψύξη). Το πολυμερές

μεταβαίνει από την κρυσταλλική κατάσταση σε τήγμα στη θερμοκρασία T_m . Καθώς η τήξη και η κρυστάλλωση είναι θερμοδυναμική μετάβαση 1^{ης} τάξης σημειώνεται ασυνέχεια (σκαλοπάτι) στον ειδικό όγκο. Ωστόσο, 100% κρυσταλλικά πολυμερή υφίστανται μόνο θεωρητικά, καθώς πάντοτε θα υπάρχουν και άμορφες περιοχές δίνοντας ημικρυσταλλικά πολυμερή με διάφορα ποσοστά κρυσταλλικότητας, των οποίων οι μεταβάσεις περιγράφονται από την καμπύλη ②. Έτσι, σε ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές για $T < T_g$ συνυπάρχουν κρυσταλλικές και υαλώδεις περιοχές, για $T_g < T < T_m$ εξακολουθούν να υπάρχουν οι κρυσταλλικές περιοχές μαζί πλέον με εύκαμπτες περιοχές, που προέκυψαν από την υαλώδη μετάβαση του άμορφου μέρους, και, τέλος, για $T > T_m$ έχουν τηχθεί οι κρυσταλλικές περιοχές, με αποτέλεσμα όλες οι πολυμερικές αλυσίδες να είναι εύκαμπτες και τυχαία διευθετημένες. Όπως και προηγουμένως, ο ειδικός όγκος εμφανίζει σκαλοπάτι κατά την τήξη, αν και μικρότερο από αυτό του ολοκρυσταλλικού πολυμερούς [7, 11].

Ακόμη, θα πρέπει να σημειώσουμε, ότι η υαλώδης μετάβαση εξαρτάται άμεσα από το ρυθμό ψύξης ή θέρμανσης του πολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα, η μείωση του ρυθμού ψύξης συνεπάγεται και μείωση της T_g , διότι τα μόρια των πολυμερικών αλυσίδων έχουν περισσότερο χρόνο να παρακολουθήσουν τις μεταβολές της θερμοκρασίας και χάνουν με αργότερο ρυθμό την κινητικότητά τους. Η υαλώδης μετάβαση είναι αποτέλεσμα συνεργατικών κινήσεων των μορίων και δε μπορεί να χαρακτηριστεί ως θερμοδυναμική μετάβαση, επειδή δεν πραγματοποιείται σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία αλλά σε μια ευρύτερη περιοχή γύρω από τη T_g . Είναι προφανές, λοιπόν, πως η υαλώδης μετάβαση έχει διπλό χαρακτήρα, αφενός κινητικό γιατί επιτυγχάνεται χάρη στις συνεργατικές κινήσεις των μορίων, αφετέρου θερμοδυναμικό λόγω των κοινών χαρακτηριστικών της με τις μεταβάσεις 2^{ης} τάξης [11, 12].

Η υαλώδης μετάβαση και οι λοιπές θερμοδυναμικές μεταβάσεις μπορούν να μελετηθούν μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, DSC, που περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα [2.1](#).

1.1.5. Μοριακή κινητικότητα – Μηχανισμοί α , β

Όταν συμβαίνει μια διαταραχή σε ένα υλικό (μεταβολή θερμοκρασίας, πίεσης, εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου κ.ά.), οι φυσικές μεταβλητές του (π.χ. όγκος, ενθαλπία) χρειάζονται κάποιο χρόνο, ωστόσο να ισορροπήσουν στη νέα τιμή. Ο χρόνος αυτός ονομάζεται χρόνος αποκατάστασης, τ , και η δυνατότητα του υλικού να αποκρίνεται σε μια διαταραχή περιγράφεται από τη συνάρτηση αποκατάστασης (relaxation function), όπου στην απλούστερη μορφή της γράφεται ως:

$$\varphi(t) = e^{-t/\tau} \quad (1.2)$$

Ο χρόνος αποκατάστασης καθορίζει τη δυναμική του υλικού και η αποκατάσταση επιτυγχάνεται μέσω μοριακών κινήσεων. Σε ένα υλικό μπορεί να συνυπάρχουν μοριακές κινήσεις τοπικής ή μεγαλύτερης χωρικής κλίμακας με διαφορετικούς χρόνους αποκατάστασης η κάθε μία, ωστόσο στη συνάρτηση αποκατάστασης θα συνεισφέρουν όλες τους. Ένας βασικός μηχανισμός αποκατάστασης είναι η υαλώδης μετάβαση.

Στα άμορφα και ημικρυσταλλικά πολυμερή δεν υπάρχει πάντα ο απαραίτητος ελεύθερος όγκος, V_f , προκειμένου να είναι εφικτή η μετακίνηση ενός μεγάλου αριθμού μακρομορίων, όταν μεταβάλλεται για παράδειγμα η θερμοκρασία του συστήματος. Αν όμως, ένας αριθμός γειτονικών ατόμων συνεργάζεται και κινείται ταυτόχρονα, τότε μπορεί να παρασύρει σταδιακά σε κίνηση όλο και περισσότερα άτομα και, στη συνέχεια, ολόκληρα μακρομόρια. Η διαδικασία αυτή αποτελεί τον **α μηχανισμό** μοριακής κινητικής/δυναμικής ή κύριο μηχανισμό. Ο κινητικός χαρακτήρας της υαλώδους μετάβασης οφείλεται στις συνεργατικές κινήσεων των μορίων, δηλαδή σχετίζεται άμεσα με το μηχανισμό α . Ο χρόνος αποκατάστασης, τ , του κύριου μηχανισμού περιγράφεται από την εξίσωση **Vogel – Fulcher – Tammann (VFT)**:

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

όπου τ_0 , B σταθερές και T_0 η θερμοκρασία που παύει κάθε μοριακή κίνηση, η οποία, σύμφωνα με πειραματικές μετρήσεις, βρίσκεται 30 – 70°C χαμηλότερα της T_g [4, 13].

Σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες της T_g , όπου οι πολυμερικές αλυσίδες είναι ακινητοποιημένες, υπάρχουν μόνο τοπικές, μη συνεργατικές κινήσεις των

πλευρικών ομάδων του μονομερούς, που αποτελούν το **β μηχανισμό** μοριακής κινητικής/δυναμικής ή τον τοπικό μηχανισμό. Ο χρόνος αποκατάστασής του δίνεται από την **εξίσωση Arrhenius**:

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot e^{E_{act}/kT} \quad (1.4)$$

όπου τ_0 μια χρονική σταθερά, k η σταθερά Boltzmann και E_{act} η ενέργεια ενεργοποίησης του β μηχανισμού.

Η μοριακή δυναμική και οι μηχανισμοί της α , β μπορούν να μελετηθούν με την τεχνική διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου, DRS, η οποία περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα [2.4](#).

1.2. Σύνθετα και νανοσύνθετα

Οι απαιτήσεις της σύγχρονης εποχής και η ταχύτατη ανάπτυξη της τεχνολογίας σε συνδυασμό με την έντονη ερευνητική δραστηριότητα έχουν δημιουργήσει την ανάγκη για βελτίωση των ιδιοτήτων των υλικών, ώστε, για παράδειγμα, να γίνουν ανθεκτικότερα, ελαφρότερα, να είναι εύκολα μορφοποιήσιμα, να άγουν ή να μονώνουν τη θερμότητα ή τον ηλεκτρισμό και να κοστίζουν λιγότερο. Συχνά, οι παραπάνω ανάγκες μπορούν να καλυφθούν συνδυάζοντας δύο ή περισσότερα συστατικά σε μακροσκοπικό επίπεδο, ώστε να παραχθούν νέα υλικά με ειδικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά, που δεν εμφανίζει από μόνο του το εκάστοτε συστατικό. Τα υλικά αυτά ονομάζονται σύνθετα (composite materials). Στα σύνθετα υλικά συνυπάρχουν δύο τουλάχιστον διακριτά συστατικά ή φάσεις, η μήτρα (συνεχής φάση) και το/α συστατικό/ά ενίσχυσης ή αλλιώς έγκλεισμα/ εγκλείσματα (ασυνεχής ή διεσπαρμένη φάση), που προσδίδει στο υλικό τις βελτιωμένες ιδιότητες. Ανάλογα με τη μορφή του εγκλείσματος (ίνες, κόκκοι, φύλλα) τα σύνθετα κατηγοριοποιούνται στα ινώδη, στα κοκκώδη και στα πολύστρωτα. Η μήτρα μπορεί να είναι κεραμική, μεταλλική ή πολυμερική. Στην περίπτωση που έστω μια εκ των διαστάσεων του εγκλείσματος είναι της τάξης μερικών νανομέτρων [nm], τότε το σύνθετο ονομάζεται νανοσύνθετο [14]. Στα παραδοσιακά ή συμβατικά ή μακρο- σύνθετα η τάξη μεγέθους του εγκλείσματος είναι, συνήθως, σε μικρόμετρα [μm]. Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε μόνο με νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας.

1.2.1. Νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας

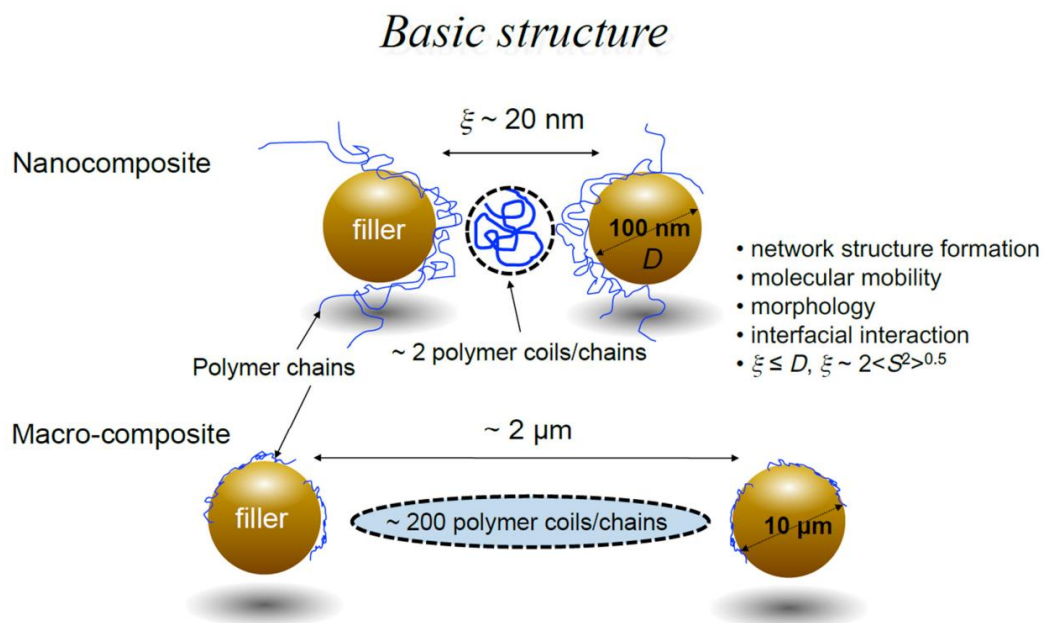
Τα πολυμερικά νανοσύνθετα είναι υλικά πολυμερικής μήτρας, στην οποία έχουν προστεθεί ένα ή και περισσότερα εγκλείσματα, των οποίων τουλάχιστον μία διάσταση θα πρέπει να είναι της κλίμακας των nm (10^{-9} m). Τα εγκλείσματα μπορεί να είναι μονοδιάστατα (1D), όπως οι νανοϊνες, τα νανοσύρματα και οι νανοσωλήνες, δισδιάστατα (2D), όπως τα νανοφύλλα, ή τρισδιάστατα (3D), όπως είναι τα σφαιρικά νανοσωματίδια. Τρεις βασικές μέθοδοι παρασκευής νανοσύνθετων είναι η ανάμειξη με διαλύτη (solvent evaporation method), η ανάμειξη τήγματος (melt mixing) και ο επί τόπου πολυμερισμός (in situ polymerization) [15].

Ως προς τα δομικά χαρακτηριστικά των νανοσύνθετων είναι εξαιρετικά μεγάλη η επιφάνεια, που καταλαμβάνουν τα εγκλείσματα, ανά μονάδα όγκου. Ο λόγος επιφάνειας/όγκου αποτελεί το μέτρο της διεπιφάνειας, όπου ως διεπιφάνεια ορίζεται η κοινή περιοχή μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος. Επιπλέον, η απόσταση μεταξύ γειτονικών εγκλεισμάτων, έστω ξ , είναι πολύ μικρή και ισούται με:

$$\xi \sim 2 \langle S^2 \rangle^{1/2} \sim 2 (4 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{1/2}) \quad (1.5)$$

Εν γένει κυμαίνεται μεταξύ 20 – 30 nm και αντιστοιχεί στη διάμετρο μίας τυχαίας πολυμερικής έλικας (random polymer coil). Σημειώνεται, ότι ο όρος τυχαία έλικα αναφέρεται σε ένα μόριο πολυμερικής αλυσίδας, του οποίου η ραχοκοκαλιά περιελίσσεται τυχαία στο χώρο, με διαμόρφωση που περιγράφεται από τη συνάρτηση πιθανότητας Gauss [16]. Συγχρόνως, η απόσταση ξ είναι μικρότερη από τη μέση τιμή της διαμέτρου των νανοσωματιδίων, έστω D ($\xi \leq D$), ανεξαρτήτως της περιεκτικότητας των νανοσωματιδίων στο υλικό (βλ. *Εικόνα 1.12*) [15]. Συνεπώς, η προσθήκη ακόμα και μια μικρής ποσότητας νανοσωματιδίων (1 – 2%) είναι ικανή να μεταβάλλει τις ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας, κάτι που δε μπορεί να συμβεί στα συμβατικά σύνθετα. Το γεγονός αυτό έχει προσελκύσει έντονα το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας. Έτσι, το τελικό νανοσύνθετο παρουσιάζει σημαντικά βελτιωμένες ιδιότητες (μηχανικές, θερμικές, ιδιότητες φραγμού κ.ά.) σε σχέση με το καθαρό πολυμερές και με τα συμβατικά σύνθετα παρόμοιας σύστασης. Ακόμη, μπορεί να εμφανίσει νέες ασυνήθιστες ιδιότητες, που δεν προϋπήρχαν στην πολυμερική μήτρα (π.χ. DC αγωγιμότητα), συνδυάζοντας τις ιδιότητες μήτρας και εγκλείσματος (συνέργεια). Όλα τα παραπάνω οφείλονται στη μοριακή

αλληλεπίδραση μεταξύ πολυμερικής μήτρας και νανοεγκλεισμάτων, η οποία ευνοείται σημαντικά από το μεγάλο εμβαδόν της διεπιφάνειας [12, 15].



Εικόνα 1.12: Τυπική γεωμετρία της δομής σε νανοσύνθετα (nanocomposites) και συμβατικά σύνθετα (macro-composites) πολυμερικής μήτρας [15]

Όπως προαναφέραμε, τα νανοσύνθετα εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες από αυτές των παραδοσιακών σύνθετων με παρόμοια σύσταση. Ο μηχανισμός, με τον οποίο τα νανοεγκλείσματα επηρεάζουν τις ιδιότητες, δεν είναι ακόμα απολύτως κατανοητός. Όμως, είναι κοινώς αποδεκτό, πως δύο παράγοντες έχουν καθοριστική σημασία για τη διαμόρφωση των τελικών ιδιοτήτων του νανοσύνθετου: τα φαινόμενα μεγέθους (size effects) και η τροποποίηση των ιδιοτήτων της πολυμερικής μήτρας κοντά στις διεπιφάνειες. Πρώτον, τα φαινόμενα μεγέθους ή φαινόμενα κλίμακας σχετίζονται με τη μεταβολή των φυσικών ιδιοτήτων (οπτικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, αλλαγές φάσεις) των νανοεγκλεισμάτων ως προς τις αντίστοιχες μακροσκοπικές ιδιότητες. Τα φαινόμενα μεγέθους είναι απαραίτητο να λαμβάνονται υπόψη στα νανοσύνθετα, που έστω μία διάσταση των εγκλεισμάτων είναι μικρότερη των 100 nm. Δεύτερον, η διεπιφάνεια στα νανοσύνθετα, δηλαδή η κοινή περιοχή μεταξύ μήτρας και εγκλεισμάτων, τροποποιεί τις δυναμικές (μηχανισμοί μοριακής κινητικής) και θερμοδυναμικές (αλλαγές φάσεις) ιδιότητες και τη δομή των αλυσίδων, που βρίσκονται κοντά της. Ακόμη, η επίδραση αυτή της διεπιφάνειας εκτείνεται σε μια απόσταση μερικών νανομέτρων προς το εσωτερικό του υλικού. Τα

διεπιφανειακά φαινόμενα δεν εκλείπουν από τα συμβατικά σύνθετα, ωστόσο είναι αρκετά ασθενή. Απεναντίας, στα νανοσύνθετα, όπου το μέγεθος των σωματιδίων είναι στη νανομετρική κλίμακα, αυξάνεται ραγδαία το εμβαδόν της διεπιφάνειας και, ταυτοχρόνως, ελαττώνεται η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων, με αποτέλεσμα τα φαινόμενα διεπιφάνειας να είναι εξαιρετικά ισχυρά [12].

Κάποιες από τις βασικότερες βελτιωμένες ιδιότητες των νανοσύνθετων συγκεντρώνονται στον ακόλουθο πίνακα. Ωστόσο, παρά τα ποικίλα πλεονεκτήματα υπάρχουν και μειονεκτήματα, ορισμένα εκ των οποίων καταγράφονται στον πίνακα:

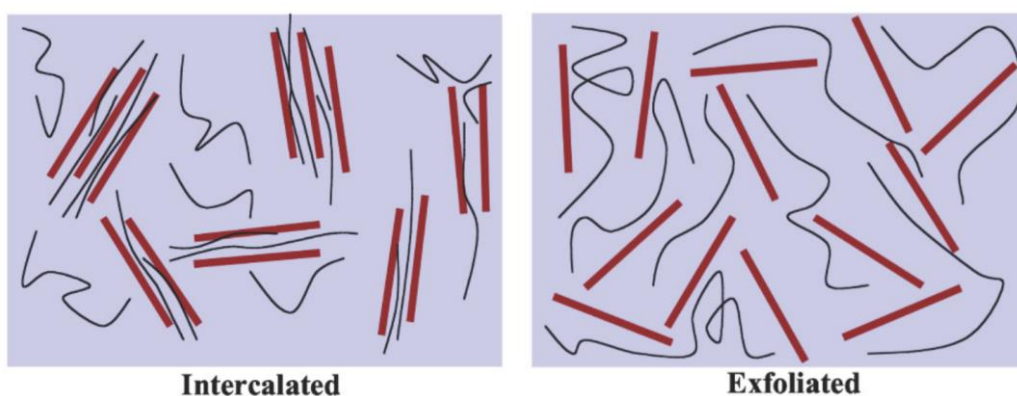
Πίνακας 1.6: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα πολυμερικών νανοσύνθετων [15]

Βελτιωμένες Ιδιότητες	Μειονεκτήματα
Μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε εφελκυσμό, ακαμψία, σκληρότητα)	Ενδεχόμενο κακής διασποράς νανοσωματιδίων, σχηματισμός συσσωματωμάτων τάξης μικρομέτρων
Μείωση ελεύθερου όγκου στη μήτρα	Μείωση ιξώδους τήγματος
Θερμική αντίσταση	Χρωματικά ζητήματα
Διαστασιολογική σταθερότητα	Υψηλό το κόστος δημιουργίας νανοεγκλεισμάτων
Θερμική διαστολή	Ζητήματα ασφάλειας κατά τη χρήση ορισμένων νανοεγκλεισμάτων
Ιδιότητες φραγμού (αέρια, υγρά, διαλύτες)	
Επιβράδυνση ανάφλεξης	
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	
Πρωτονική αγωγιμότητα	
Χημική αντοχή	
Οπτικές ιδιότητες	
Βιοδιασπασιμότητα	
Έλεγχος κρυστάλλωσης (εγκλείσματα: πυρήνες κρυστάλλωσης)	
Ρεολογικές ιδιότητες	
Επεξεργασιμότητα	

1.2.2. Είδη νανοεγκλεισμάτων

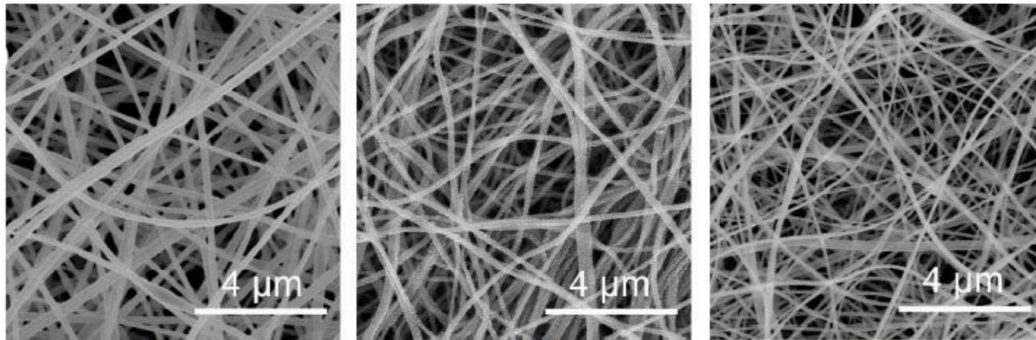
Ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή των κυριότερων κατηγοριών εγκλεισμάτων που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή νανοςύνθετων.

❖ **Φυλλόμορφοι πηλοί ή άργιλοι (layered clays).** Φυσικά ή συνθετικά υλικά, που αποτελούνται από φύλλα με αρνητικό φορτίο διατεταγμένα σε στοίβες. Μεταξύ των φύλλων παρεμβάλλονται κατιόντα νατρίου (Na^+). Αναφορικά με τις διαστάσεις των φύλλων το πάχος τους είναι της τάξης του 1 nm και οι άλλες δύο διαστάσεις κυμαίνονται από 25 nm – 5 μm , ανάλογα με το είδος του πηλού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων νανοεγκλεισμάτων είναι οι φυλλόμορφοι πηλοί από μοντμοριλλονίτη (MMT). Όταν οι πηλοί εισάγονται στην πολυμερική μήτρα, οι στοίβες θα πρέπει να διαχωριστούν σε μικρότερα επιμέρους στρώματα πηλών, προκειμένου να γίνει καλύτερη ανάμειξη μήτρας και εγκλεισμάτων. Για το σκοπό αυτό, τα κατιόντα νατρίου αντικαθίστανται με πιο ογκώδη ιόντα, ώστε να απομακρυνθούν τα φύλλα μεταξύ τους. Έτσι, τα νανοςύνθετα με φυλλόμορφους πηλούς διακρίνονται, ανάλογα με τη μορφολογία τους, σε παραβεβλημένα (intercalated) και αποφολιδωμένα (exfoliated). Στα πρώτα, οι πηλοί είναι διατεταγμένοι σε στοίβες και οι πολυμερικές αλυσίδες εισέρχονται μεταξύ των φύλλων αυξάνοντας το διάκενο. Στα δεύτερα, δεν υπάρχουν στοίβες πηλών παρά μόνο μεμονωμένα φύλλα [12].



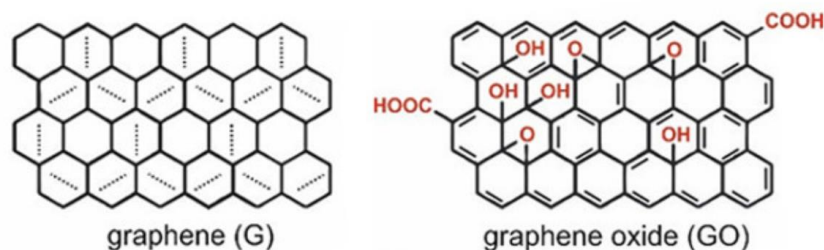
Εικόνα 1.13: Παραβεβλημένα (intercalated) και αποφολιδωμένα (exfoliated) πολυμερικά νανοςύνθετα με φυλλόμορφους πηλούς [15]

- ❖ **Κεραμικά νανοσωματίδια με τεχνικές λύματος – πηκτής (sol – gel).** Η μέθοδος λύματος – πηκτής είναι μια φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος, μέσω της οποίας κατασκευάζονται μακροσκοπικά κεραμικά και γυαλιά. Ωστόσο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή κεραμικών νανοσωματιδίων (τιτανία, ζirkονία, πυριτία, αλουμίνια) επί τόπου στην πολυμερική μήτρα με πολύ καλή διασπορά [12].
- ❖ **Μεταλλικά νανοσωματίδια.** Τα νανοςύνθετα μεταλλικών νανοσωματιδίων παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες, πολλές εκ των οποίων δεν προϋπήρχαν στο καθαρό πολυμερές. Αυτό συμβαίνει, διότι οι ιδιότητες των μετάλλων (οπτικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, μεταφορά θερμότητας) παραμένουν αναλλοίωτες σε μεγάλο βαθμό μετά την ενσωμάτωσή των σωματιδίων στο πολυμερές.
- ❖ **Αιθάλη (carbon black, CB) και πυριτία (silica, SiO₂).** Η αιθάλη ή μαύρος άνθρακας είναι ένα από τα διαδεδομένα εγκλείσματα στη βιομηχανία με βάση τον άνθρακα. Χρησιμοποιείται, κυρίως, ως ενισχυτικό στα ελαστομερή βελτιώνοντας κατά πολύ τις μηχανικές τους ιδιότητες. Αποτελείται από σφαιρικά νανοσωματίδια διαμέτρου 10 – 90 nm, που σχηματίζουν μόνιμα συσσωματώματα 20 – 200 σωματιδίων. Η πυριτία έχει παρόμοια δομή με την αιθάλη, αλλά σχηματίζει μεγαλύτερες δομές συσσωματωμάτων. Και αυτή χρησιμοποιείται ως ενισχυτικό των ελαστομερών, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις που σκοπός είναι η ελαχιστοποίηση της τριβής κύλισης [12].
- ❖ **Νανοϊνες άνθρακα (carbon nanofibers, CNFs).** Προέρχονται από τη διαδικασία αποσύνθεσης άνθρακα σε υψηλή θερμοκρασία, που περιέχει αέριο στην επιφάνεια ενός κατάλληλου μεταλλικού καταλύτη. Αναφορικά με τις διαστάσεις τους, η εξωτερική διάμετρος και ο εσωτερικός πυρήνας είναι στην κλίμακα των νανομέτρων, 60 – 200 nm και 30 – 90 nm αντίστοιχα, ενώ το μήκος τους κυμαίνεται από 50 – 100 μm. Νανοςύνθετα με αυτά τα εγκλείσματα παρουσιάζουν βελτιωμένες μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες.

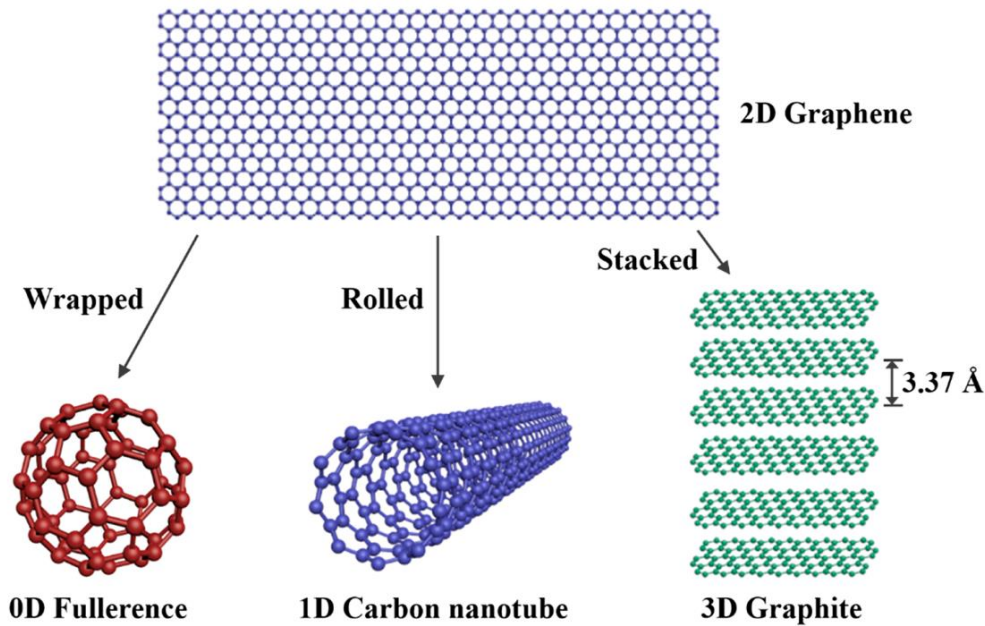


Εικόνα 1.14: Νανοϊνες άνθρακα από εικόνες SEM [17]

- ❖ **Γραφένιο (graphene, G).** Μια ακόμη αλλοτροπική μορφή άνθρακα, εκτός του γραφίτη και του διαμαντιού, είναι το γραφένιο (G). Το γραφένιο είναι ένα μονοστρωματικό δισδιάστατο κυψελοειδές πλέγμα από άτομα άνθρακα και αποτελεί το βασικό δομικό στοιχείο για άλλες αλλοτροπικές μορφές άνθρακα διαφόρων διαστάσεων, όπως του φουλλερένιου (0D), των νανοσωλήνων άνθρακα (1D) και του γραφίτη (3D) (βλ. *Εικόνα 1.16*). Το γραφένιο έχει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες με μέτρο ελαστικότητας 1 TPa και τάση θραύσης 130 GPa και είναι σκληρότερο από το διαμάντι. Ακόμη, ως προς τις φυσικές του ιδιότητες είναι ελαφρύ, φιλικό προς το περιβάλλον και διαφανές. Επιπλέον, παρουσιάζει υψηλή θερμική ($5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) και ηλεκτρική αγωγιμότητα (10^6 S/cm) [18]. Εξίσου ενδιαφέρουσες ιδιότητες εμφανίζει το οξείδιο του γραφενίου (GO), που θεωρείται η οξειδωμένη μορφή του γραφενίου (βλ. *Εικόνα 1.15*). Έχει υψηλή μηχανική αντοχή με μέτρο ελαστικότητας κοντά στα 200 GPa και τάση θραύσης 120 MPa. Ωστόσο, ως προς την ηλεκτρική αγωγιμότητα το GO συμπεριφέρεται ως μονωτής ή ημιαγωγός, ανάλογα με το βαθμό της οξείδωσης [19].



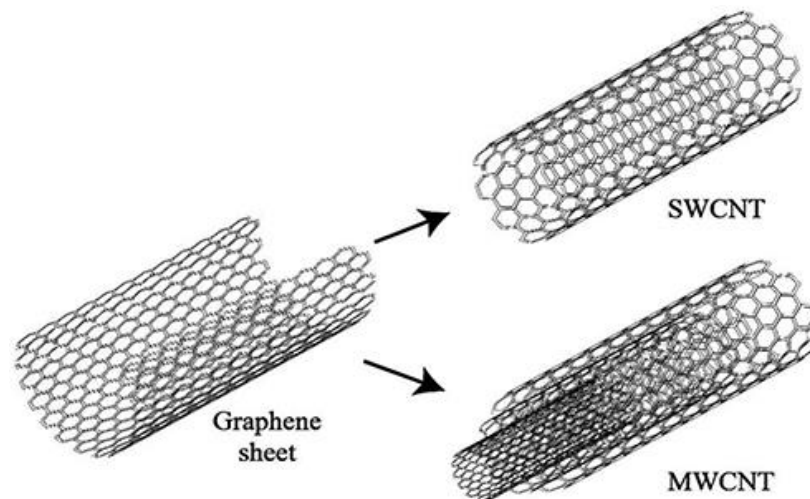
Εικόνα 1.15: Γραφένιο και οξείδιο του γραφενίου [19]



Εικόνα 1.16: Από το 2D γραφένιο στο 0D φουλλερένιο, 1D νανοσωλήνα άνθρακα και 3D γραφίτη [18]

- ❖ **Φουλλερένια (fullerenes).** Το φουλλερένιο (C_{60}) είναι μια σφαιρική δομή με διάμετρο περίπου 1 nm, που αποτελείται από 60 διατεταγμένα άτομα άνθρακα. Μπορεί να αναπαρασταθεί ως μια μηδενικών διαστάσεων σφαίρα (0D), που σχηματίζεται από ένα τυλιγμένο φύλλο γραφενίου (βλ. *Εικόνα 1.16*). Χρησιμοποιείται ως έγκλεισμα σε πολυμερή για εφαρμογές οπτοηλεκτρονικής.
- ❖ **Νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs).** Οι νανοσωλήνες άνθρακα ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Iijima και έκτοτε προσελκύουν το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας κυρίως λόγω της πολύ υψηλής τους μηχανικής αντοχής, που είναι έως και 100 φορές μεγαλύτερη από του χάλυβα και το μέτρο ελαστικότητάς τους φτάνει μέχρι και το 1 TPa. Ένας νανοσωλήνας άνθρακα μπορεί να αναπαρασταθεί ως μια κούφια μονοδιάστατη (1D) κυλινδρική δομή, που προκύπτει το τύλιγμα ενός φύλλου γραφενίου (βλ. *Εικόνα 1.16*). Υπάρχουν νανοσωλήνες απλού τοιχώματος (single – walled carbon nanotubes, SWCNTs) και πολλαπλών τοιχωμάτων (multi – walled, MWCNTs), οι οποίοι αποτελούνται από ένα περιτυλιγμένο φύλλο γραφενίου ή περισσότερα (συνήθως 2-30 ομόκεντρα κυλινδρικά φύλλα γραφενίου), αντίστοιχα (βλ. *Εικόνα 1.17*). Οι SWCNTs έχουν διάμετρο 1 – 3 nm, ενώ οι MWCNTs είναι παχύτεροι με εξωτερική διάμετρο 3 – 50 nm. Το μήκος τους είναι της τάξης των μικρομέτρων και κυμαίνεται από 3 –

50 μm , με αποτέλεσμα να έχουν πολύ υψηλό λόγο διαστάσεων (aspect ratio > 1000), που τους καθιστά ιδανικούς για νανοέγκλεισμα. Επιπρόσθετα, έχουν πολύ καλές θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες (μπορούν να είναι αγωγιμοί ή ημιαγωγιμοί). Συνεπώς, πολυμερικά νανوسύνθετα με CNTs παρουσιάζουν σημαντική βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητές τους και είναι δυνατόν, να εμφανίσουν θερμικά και ηλεκτρικά αγωγή συμπεριφορά [18, 20, 21].



Εικόνα 1.17: Σχηματική απεικόνιση δημιουργίας νανοσωλήνων άνθρακα (μονού ή πολλαπλών τοιχωμάτων) από φύλλο γραφενίου [21]

Στο πειραματικό κομμάτι της παρούσας εργασίας μελετήθηκαν νανوسύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με εγκλείσματα πυριτίας (SiO_2), φυλλόμορφων πηλών μοντμοριλλονίτη (MMT), οξειδίου του γραφενίου (GO) και νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs).

1.2.3. Θερμική αγωγιμότητα σε πολυμερικά νανوسύνθετα

Η κρυσταλλικότητα και η περιεκτικότητα των νανοεγκλεισμάτων παίζουν καθοριστικό ρόλο στο αν και κατά πόσο ένα πολυμερές θα είναι θερμικά αγωγιμο. Η ροή θερμότητας ευνοείται από την τακτικότητα της δομής του πολυμερούς. Στην περίπτωση των άμορφων πολυμερών, που χαρακτηρίζονται από πλήρη αταξία, η ροή θερμότητας επιτυγχάνεται μόνο μέσω ενωμένων νανοεγκλεισμάτων, εφόσον αυτά υπάρχουν, καθώς στη διεπιφάνεια των μεμονωμένων νανοσωματιδίων η θερμότητα σκεδάζεται και το φαινόμενο αυτό καλείται διεπιφανειακή θερμική αντίσταση (interfacial thermal resistance). Όσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητα των

νανοεγκλεισμάτων, τόσο δυσκολότερο είναι να σχηματιστούν θερμικά αγωγάμοι δρόμοι. Όταν, όμως, το πολυμερές είναι ημικρυσταλλικό η θερμότητα διαδίδεται μέσω των διασυνδεδεμένων κρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι σχηματίζουν στην ουσία ένα πλέγμα, τα φωνόνια του οποίου είναι οι βασικοί φορείς διάδοσης της θερμότητας. Σε αυτή την περίπτωση, ακόμα και αν υπάρχουν ενωμένα νανοσωματίδια, συνεισφέρουν σε πολύ μικρότερο βαθμό, ωστόσο η ύπαρξη τους ευνοεί το σχηματισμό των περιοδικών δομών, καθώς επιταχύνουν την έναρξη του φαινομένου της κρυστάλλωσης [22].

Η διάχυση της θερμότητας και η θερμική αγωγιμότητα ενός πολυμερούς μπορούν να μελετηθούν με την τεχνική light flash analysis, LFA, την οποία και χρησιμοποιήσαμε στο πειραματικό μέρος (βλ. ενότητες 2.3 και 4.2).

1.2.4. Ηλεκτρική αγωγιμότητα σε πολυμερικά νανοσύνθετα

Τα πολυμερικά υλικά συμπεριφέρονται κυρίως ως ηλεκτρικοί μονωτές λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης ελεύθερων ηλεκτρονίων, που αποτελούν τους βασικούς φορείς διάδοσης του ηλεκτρικού ρεύματος. Εξαιτίας αυτού, οποιαδήποτε απόκριση σε ηλεκτρικό σήμα οφείλεται σε φαινόμενα χαλάρωσης (π.χ. προσανατολισμός διπόλων, μετακίνηση φορτίου), που συμβαίνουν υπό την επίδραση εναλλασσόμενου πεδίου (AC). Από τη μία, η εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί, υπό προϋποθέσεις, κίνηση των διπολικών μορίων, καθώς αυτά προσπαθούν να προσανατολιστούν στις δυναμικές γραμμές του. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της περιοχής υαλώδους μετάβασης, όπου οι πολυμερικές αλυσίδες είναι ακινητοποιημένες, η ηλεκτρική απόδοση του συστήματος οφείλεται στην κίνηση τοπικών δίπολων (β μηχανισμός κίνησης), που αντιστοιχούν στις πλευρικές ομάδες του μονομερούς. Όταν η θερμοκρασία ξεπεράσει την T_g , τα μεγαλύτερα δίπολα, που αντιστοιχούν στις πολυμερικές αλυσίδες (α μηχανισμός), είναι αυτά που συνεισφέρουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθώς είναι σε θέση να παρακολουθήσουν τις μεταβολές του ηλεκτρικού πεδίου. Από την άλλη, οποιαδήποτε μετακίνηση φορτίου, είτε τοπικά περιορισμένη, είτε σε ολόκληρο το σύστημα, αυξάνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Καθοριστικός παράγοντας για την εμφάνιση ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα πολυμερή είναι η ύπαρξη αγώγιμων νανοεγκλεισμάτων. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια κινούνται στην πολυμερική μήτρα μέσω των αγώγιμων δρόμων, που σχηματίζουν τα συνδεδεμένα νανοσωματίδια (φαινόμενα hopping & tunneling). Προφανώς, η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού των νανοσωματιδίων [23].

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα μπορεί να μετρηθεί με την τεχνική DRS, η οποία χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία (βλ. ενότητες [2.4](#) και [4.4.1](#)).

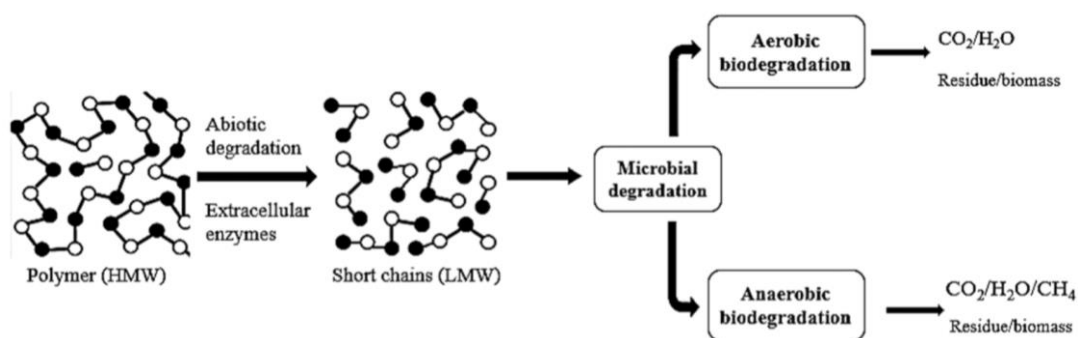
1.3. Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή

Τις τελευταίες δεκαετίες τα πλαστικά χρησιμοποιούνται ευρέως στην καθημερινότητά μας (συσκευασίες προϊόντων και τροφίμων, πλαστικά μπουκάλια και ποτήρια, σακούλες κ.ά.). Το χαμηλό κόστος παραγωγής, οι μικρές απαιτήσεις σε πρώτες ύλες και ενέργεια, το χαμηλό τους βάρος, η υψηλή αντοχή τους σε κρούση και η ανθεκτικότητα τους στις διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες είναι ορισμένες από τις ιδιότητες, που τα καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικά στη βιομηχανία και στους καταναλωτές. Μέχρι και σήμερα, τεράστιες ποσότητες συμβατικών πλαστικών, κυρίως από πολυαιθυλένιο (PE), πολυπροπυλένιο (PP), πολυστυρένιο (PS), τереφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) και πολυβινυλχλωρίδιο (PVC), παράγονται στην πλειοψηφία τους από ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο, φυσικό αέριο, γαιάνθρακας). Μετά τη χρήση τους απορρίπτονται στο περιβάλλον και παραμένουν εκεί για εκατοντάδες χρόνια, αφού δε μπορούν να διασπαστούν με φυσικό τρόπο. Έτσι, η πλαστική ρύπανση έχει γίνει παγκόσμιο πρόβλημα απειλώντας το περιβάλλον, την ανθρώπινη υγεία και πολλά είδη άγριας ζωής [24].

Αν και υπάρχουν κάποιες επιλογές απόρριψης των πλαστικών, που είναι φιλικότερες προς το περιβάλλον, καμία δεν αντιμετωπίζει πλήρως το πρόβλημα. Για παράδειγμα, ακόμα και η ανακύκλωση, που μοιάζει ιδανική λύση, είναι μια χρονοβόρα, ενεργοβόρα και κοστοβόρα διαδικασία, αφού περιλαμβάνει τη συλλογή των πλαστικών, το διαχωρισμό τους ανάλογα με τον τύπο του πλαστικού, τον καθαρισμό και τη λείανσή τους. Τότε, μπορεί να ξεκινήσει η κατεργασία του υλικού, προκειμένου να πάρει τη νέα του μορφή και να επαναχρησιμοποιηθεί. Επίσης, θα

πρέπει να σημειωθεί, πως το ανακυκλώσιμο πλαστικό, εκτός από ακριβότερο, είναι και χαμηλότερης ποιότητας συγκριτικά με αυτό που παράγεται από τα ορυκτά καύσιμα. Μια εναλλακτική επιλογή είναι η αποτέφρωση των πλαστικών απορριμμάτων, από την οποία, όμως, παράγονται μεγάλα ποσά διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) εντείνοντας το πρόβλημα της υπερθέρμανσης του πλανήτη και, συν τοις άλλοις, ορισμένα πλαστικά κατά την καύση τους απελευθερώνουν τοξικά αέρια ρυπαίνοντας την ατμόσφαιρα και θέτοντας σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία [24].

Εξαιτίας των παραπάνω, γίνονται προσπάθειες παγκοσμίως, ώστε να αναπτυχθούν νέα «πράσινα» πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, που δε θα περιέχουν τοξικά συστατικά, δε θα είναι επιβλαβή για το περιβάλλον μετά την απόρριψή τους και θα έχουν αντίστοιχες ιδιότητες με τα παραδοσιακά πολυμερή, που συνθέτουν τα πλαστικά. Τα πολυμερή αυτά καλούνται βιοαποικοδομήσιμα ή βιοδιασπώμενα (biodegradable polymers) και έχουν την ιδιότητα, μετά την απόρριψή τους στο περιβάλλον, να διασπώνται με φυσικό τρόπο σε σύντομο χρονικό διάστημα. Πιο συγκεκριμένα, ως βιοαποικοδόμηση ορίζεται η χημική αποσύνθεση των πολυμερών αυτών μέσω ενζυματικών διεργασιών από μικροοργανισμούς, που βρίσκονται στο περιβάλλον, η οποία οδηγεί σε μεταβολή της χημικής δομής τους και των μηχανικών ιδιοτήτων τους, με αποτέλεσμα τα τελικά προϊόντα να είναι ουσίες φιλικές για το περιβάλλον, όπως μεθάνιο (CH_4), νερό (H_2O), βιομάζα (biomass), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και άζωτο (N_2) [25]. Τα βήματα της διαδικασίας περιγράφονται στην ακόλουθη εικόνα:

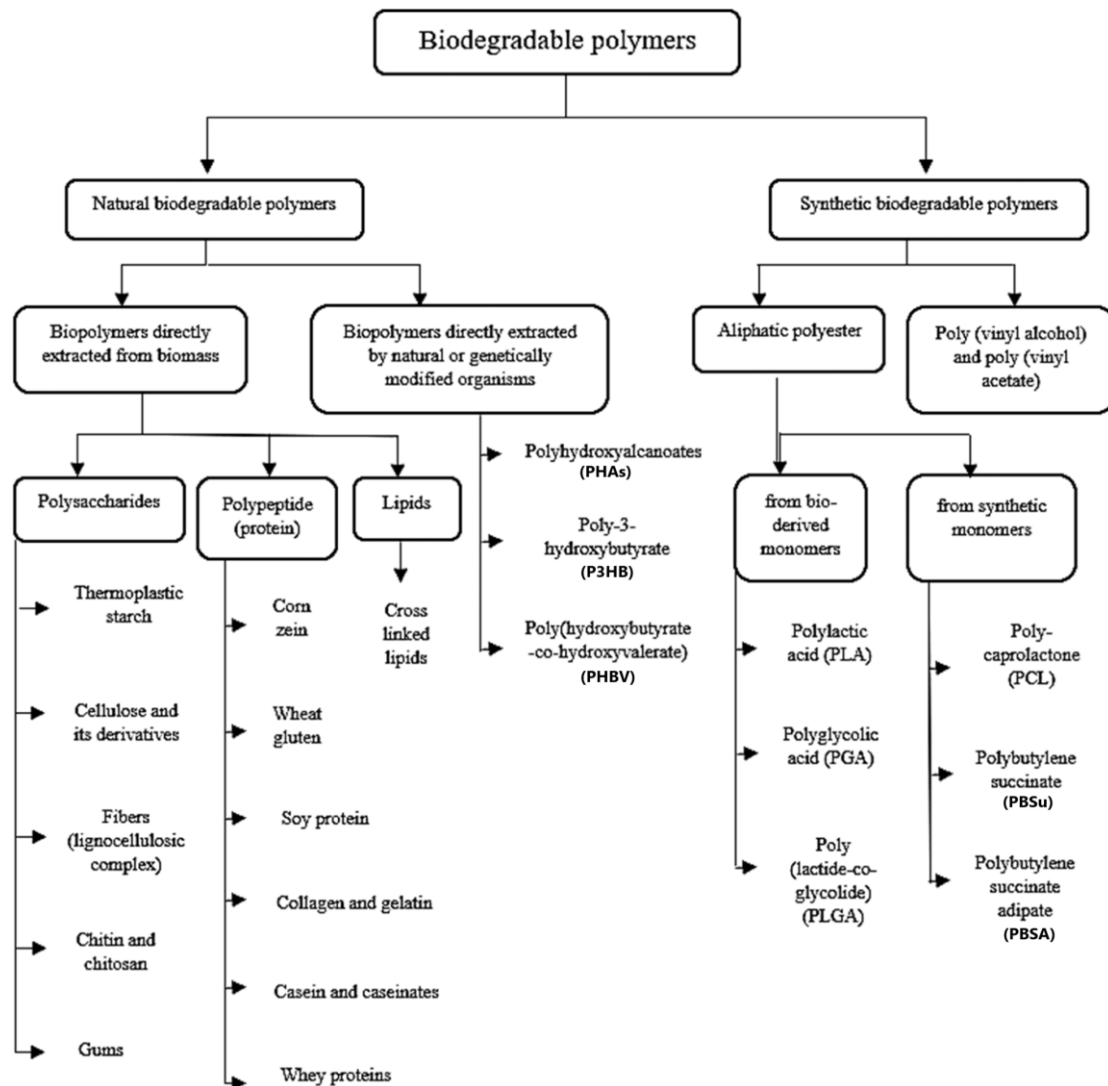


Εικόνα 1.18: Στάδια βιοαποικοδόμησης πολυμερών [25]

Χαρακτηριστικά παραδείγματα βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών είναι οι αλειφατικοί πολυεστέρες, όπως το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA), πολυ(γλυκολικό οξύ)

(PGA), η πολυκαπρολακτόνη (PCL), τα πολυδροξυαλκανοϊκά (PHAs), τα πολυδροξυβουτυρικά (PHBs) και ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) (PBSu) [15, 26].

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με το αν είναι φυσικά ή συνθετικά, δηλαδή αν λαμβάνονται απευθείας από τη φύση ή σχηματίζονται μέσω χημικών διεργασιών, αντίστοιχα (βλ. *Εικόνα 1.19*). Τα φυσικά συντίθενται είτε από πρωτεΐνες, λιπίδια και πολυσακχαρίτες (βιομάζα), όπως το άμυλο, η κυτταρίνη, η χιτίνη και το κολλαγόνο, είτε από βακτήρια και άλλους μικροοργανισμούς, όπως τα PHA και P3HB. Από την άλλη, τα συνθετικά βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή παράγονται από τις συμβατικές μεθόδους πολυμερισμού. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι αλειφατικοί πολυεστέρες, οι οποίοι λόγω του κατάλληλου χρόνου βιοαποικοδόμησης, των ιδιοτήτων τους που είναι παρόμοιες με του PP και του PE, της παραγωγής τους σε βιομηχανική κλίμακα αποτελούν τους ιδανικότερους αντικαταστάτες των συμβατικών πλαστικών. Τα μονομερή των συνθετικών βιοδιασπώμενων πολυμερών μπορεί να είναι βιολογικής προέλευσης – με κυριότερο εκπρόσωπο το PLA που συντίθεται από άμυλο πατάτας, σιτάρι, βιομάζα – είτε, επίσης συνθετικά, όπως συμβαίνει για παράδειγμα στα PBSu και PCL [25].

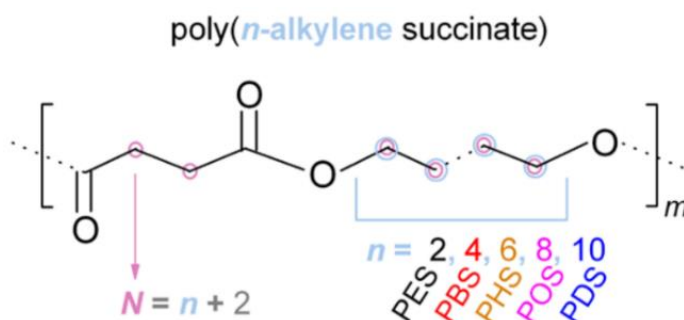


Εικόνα 1.19: Κατηγοριοποίηση βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών [25]

Σε γενικές γραμμές, τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή έχουν καλές φυσικές ιδιότητες. Ωστόσο, με προσθήκη νανοεγκλεισμάτων έχει παρατηρηθεί, ότι βελτιώνονται σημαντικά οι προϋπάρχουσες ιδιότητές τους, ενώ ταυτόχρονα, ενδέχεται να εμφανιστούν και νέες μετατρέποντάς τα σε ακόμα πιο ανταγωνιστικά υλικά από τα συμβατικά πολυμερή. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι πολλά νανοεγκλείσματα δεν είναι βιοσυμβατά (π.χ. GO, CNTs). Όμως, όπως προαναφέραμε, τα χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων είναι τέτοια, που η προσθήκη ακόμα και μιας πολύ μικρής ποσότητας (1 – 2%) στο πολυμερές είναι ικανή να βελτιώσει τις ιδιότητές του, χωρίς να επηρεάσει τη βιοαποικοδομησιμότητά του.

1.3.1. Πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας), PBSu

Ένα πολλά υποσχόμενο βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές, το οποίο θα μελετήσουμε και πειραματικά στην παρούσα εργασία, είναι ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) (poly(butylene succinate), PBS ή PBSu. Ανήκει στην οικογένεια των poly(n – alkylene succinate)s, PnASu, που είναι βιοαποικοδομήσιμοι αλειφατικοί ημικρυσταλλικοί πολυεστέρες. Όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα, το PBSu προκύπτει για αριθμό αλκυλίων $n = 4$.



Εικόνα 1.20: Μοριακός τύπος των poly(n – alkylene succinate)s, PnASu. Για $n=4$ προκύπτει το PBSu.

Ειδικότερα, το PBSu παράγεται μέσω αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης μεταξύ του σουκινικού ή ηλεκτρικού οξέος (succinic acid, SA) και της 1,4 – βουτανοδιόλη (1,4 – Butanediol, BDO). Για αρκετά χρόνια το PBSu παραγόταν εμπορικά από ορυκτές πρώτες ύλες, αλλά σημαντική καινοτομία αποτέλεσε η σύνθεσή του από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, καθώς τα SA και BDO μπορούν να συνθέτονται και μέσω ζύμωσης μικροοργανισμών. Συγκεκριμένα, το 2010 ξεκίνησε η εμπορευματοποίηση του SA βιολογικής προέλευσης από την BioAmber Inc., ενώ το 2016 άρχισε να παράγεται βιολογικής προέλευσης BDO από την εταιρία Novamont S.p.A. [27].

Αναφορικά με τις φυσικές ιδιότητες το PBSu είναι ένα λευκό ημικρυσταλλικό θερμοπλαστικό πολυμερές. Έχει συγκρίσιμα χαρακτηριστικά με το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) και με το πολυπροπυλένιο (PP), όπως σημείο τήξης και μηχανικές ιδιότητες (π.χ. αντοχή σε εφελκυσμό και επιμήκυνση κατά τη θραύση). Κατά την κρυστάλλωση σχηματίζονται δομές σφαιρουλιτών, η υαλώδης μετάβαση πραγματοποιείται στην περιοχή μεταξύ -40 και -20°C και τήξη κοντά στους $112 - 115^{\circ}\text{C}$. Εκτός της βιοσυμβατότητας και της βιοαποικοδομησιμότητάς του, στα πλεονεκτήματά του PBSu συγκαταλέγονται, επίσης, η θερμική σταθερότητα και η

επεξεργασιμότητα του τήγματος, διότι τήκεται σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με άλλα βιοδιασπώμενα πολυμερή (π.χ. PLA) με αποτέλεσμα να απαιτείται λιγότερη ενέργεια. Επιπλέον, το PBSu παρουσιάζει καλή χημική αντοχή και είναι συμβατό με άλλα πολυμερή, γεγονός που επιτρέπει τη σύνθεση συμπολυμερών, μειγμάτων και την προσθήκη νανοεγκλεισμάτων. Ωστόσο, υπάρχουν και ορισμένα μειονεκτήματα, όπως η υψηλή ευφλεκτότητα, το χαμηλό ιξώδες τήγματος (λεπτόρρευστο), η σχετικά μικρή αντοχή σε εφελκυσμό και κρούση και το υψηλό κόστος παραγωγής, τα οποία θα μπορούσαν ενδεχομένως να ξεπεραστούν με προσθήκη νανοεγκλεισμάτων (π.χ. μηχανική αντοχή) [26, 28].

Συνοψίζοντας, το PBSu παράγεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, είναι βιοδιασπώμενο και έχει πολύ καλές φυσικές ιδιότητες, παρόμοιες μάλιστα με αυτές των μη βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών. Έτσι, παρά τα όποια μειονεκτήματα, το PBSu μπορεί να αντικαταστήσει σε ορισμένες περιπτώσεις τα συμβατικά πολυμερή, ειδικά όταν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χρήση τους είναι ιδιαίτερα ανησυχητικές. Ενδεικτικά, το PBSu μπορεί να χρησιμοποιηθεί για κατασκευή συσκευασιών, σακουλών, ιατρικών ειδών, γεωργικού εξοπλισμού, ηλεκτρονικών εξαρτημάτων κ.ά., που θα είναι φιλικά προς το περιβάλλον [26, 28].

2. Πειραματικές τεχνικές

2.1. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, DSC

2.1.1. Εισαγωγή

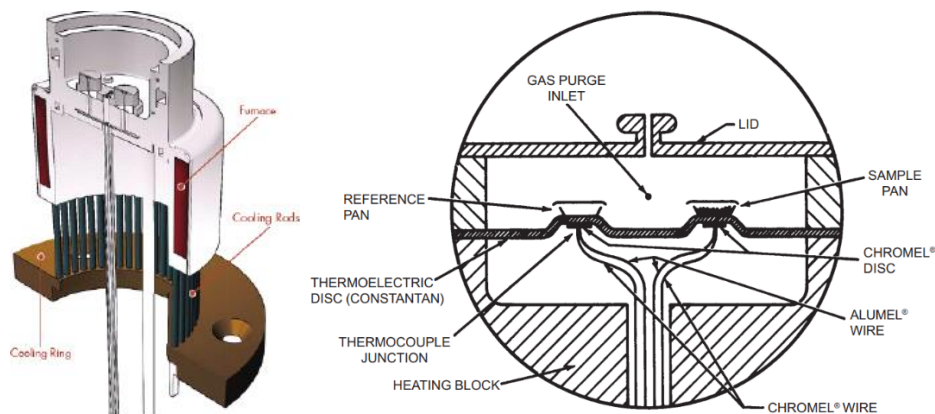
Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) συγκαταλέγεται στις τεχνικές θερμικής ανάλυσης (thermal analysis) με τις οποίες μελετάται η συμπεριφορά των υλικών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Ειδικότερα, οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης εστιάζουν στη μελέτη κάποιας ιδιότητας του υλικού, που αλλάζει με τη θερμοκρασία, είτε απότομα για παράδειγμα σε αλλαγές φάσης, είτε με τρόπο συνεχή και ήπιο, όπως ο συντελεστής θερμικής διαστολής. Κάποια από τα βασικά χαρακτηριστικά των τεχνικών θερμικής ανάλυσης, που αποτελούν και πλεονεκτήματα έναντι άλλων τεχνικών, είναι η απλότητα των πειραματικών διατάξεων και της μεθόδου ανάλυσης, το μεγάλο εύρος θερμοκρασιών που μπορούν να γίνουν μετρήσεις, η δυνατότητα επιλογής και μεταβολής της ατμόσφαιρας των μετρήσεων (π.χ. κενό, αδρανές αέριο), ενώ ο χρόνος για την ολοκλήρωση μίας μέτρησης εξαρτάται από το ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας και, άρα, μπορεί να διαρκέσει ακόμα και λίγα λεπτά μέχρι αρκετές ώρες. Επιπλέον, απαιτείται μικρή ποσότητα δοκιμίου (μερικά mg), χωρίς να τίθεται περιορισμός ούτε ως προς τη φυσική του κατάσταση (στερεό, υγρό, gel), ούτε ως προς το σχήμα του. Ωστόσο, θα πρέπει να υπογραμμιστεί, πως οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης παρέχουν πληροφορίες μόνο για μακροσκοπικά μεγέθη και για καταστάσεις με απουσία θερμοδυναμικής ισορροπίας και γι' αυτό συχνά συνδυάζονται και με άλλες τεχνικές, όπως με φασματοσκοπικές για τη μελέτη σε μοριακό επίπεδο. Παρόλα αυτά, οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι ευρέως διαδεδομένες στο κλάδο της βασικής έρευνας, αλλά και σε βιομηχανικό επίπεδο, με τη διάταξη DSC να αποτελεί αναπόσπαστο εργαλείο για τον έλεγχο της ποιότητας σε βιομηχανίες που δραστηριοποιούνται στην παρασκευή και κατεργασία υλικών [29].

2.1.2. Μέθοδος

Η μέθοδος DSC υπολογίζει το ποσό θερμότητας που απορροφά ή εκλύει το προς μελέτη δοκίμιο σε ένα κύκλο ψύξης ή θέρμανσης με δυνατότητα επιλογής του

εύρους και του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας. Στην ουσία, όμως, η μέθοδος μετρά τη διαφορά ροής θερμότητας ανάμεσα στο δοκίμιο προς μελέτη ή δείγμα (sample) και σε ένα αδρανές δοκίμιο αναφοράς (reference), που παρακολουθούν το ίδιο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Αξίζει να αναφερθεί, ότι υπάρχουν δύο βασικές διατάξεις για εκτέλεση πειραμάτων DSC ανάλογα με τη μορφή του συστήματος ψύξης – θέρμανσης. Αυτές είναι η θερμιδομετρία με αντιστάθμιση ισχύος (power compensated DSC) και με ροή θερμότητας (heat flux DSC) και στην παρούσα εργασία θα παρουσιαστεί και θα χρησιμοποιηθεί μόνο η δεύτερη.

Για το σκοπό αυτό, τα δύο δοκίμια τοποθετούνται σε ξεχωριστές κυψελίδες (pans) από θερμοαγώγιμο υλικό, που δεν παρουσιάζει μεταβάσεις στη θερμοκρασιακή περιοχή που επρόκειτο να μελετηθεί. Οι δύο κυψελίδες βρίσκονται σε αδρανή ατμόσφαιρα στο εσωτερικό ενός κοινού φούρνου, η οποία επιτυγχάνεται με τη ροή αερίου υψηλής καθαρότητας, συνήθως αζώτου, N_2 , ή ηλίου, He. Η αδρανοποίηση του περιβάλλοντος των κυψελίδων είναι απαραίτητη για την αποφυγή οξειδωσης του φούρνου ή των δοκιμίων και για να αποφευχθούν οι θερμικές ανωμαλίες, που θα μπορούσαν να δημιουργήσουν προβλήματα στη ροή θερμότητας. Επιπλέον, η κάθε κυψελίδα φέρει δικό της θερμόμετρο και είναι σε καλή θερμική επαφή με το φούρνο, ο οποίος είναι εξοπλισμένος με δικό του θερμόμετρο και θερμαντήρα. Για την εκτέλεση του προκαθορισμένου θερμοκρασιακού προγράμματος μεταφέρεται θερμότητα από το σύστημα ψύξης – θέρμανσης στο φούρνο και κατά συνέπεια στις κυψελίδες. Μια ενσωματωμένη μονάδα ελέγχου έχει σκοπό να διατηρεί ίσες τις θερμοκρασίες των δύο κυψελίδων, ωστόσο καθώς σε αυτές περιέχονται διαφορετικά υλικά απαιτούνται και διαφορετικά ποσά ροής θερμότητας για την επίτευξη του παραπάνω σκοπού. Ακριβώς αυτή η διαφορά στη ροή θερμότητας είναι η μετρούμενη ποσότητα σε ένα πείραμα DSC και είναι ανάλογη της διαφοράς της θερμοχωρητικότητας (υπό σταθερή πίεση), c_p , των δύο δοκιμίων [13, 30]. Μια αντιπροσωπευτική σχηματική απεικόνιση της διάταξης είναι η ακόλουθη:

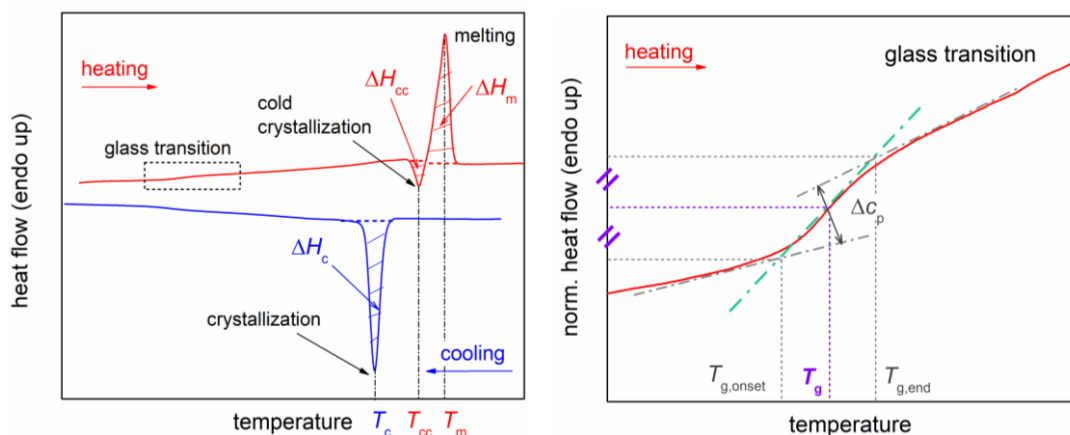


Εικόνα 2.1: Διάταξη DSC με ροή θερμότητας [31]

Ακόμη, αν το δοκίμιο αναφοράς είναι μια άδεια κυψελίδα ίδιας μάζας με την κυψελίδα του μελετώμενου δοκιμίου, όπως απεικονίζεται παραπάνω, ισχύει ότι:

$$\Delta \left(\frac{dQ}{dt} \right) = m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (2.1)$$

όπου $\Delta \left(\frac{dQ}{dt} \right)$ η διαφορά στη μετρούμενη ροή θερμότητας, m η μάζα του δοκιμίου, c_p η θερμοχωρητικότητα του και $\frac{dT}{dt}$ η στοιχειώδης μεταβολή της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα ενός πειράματος DSC παρουσιάζονται σε διαγράμματα ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας ή σύμφωνα με την εξίσωση (2.1) σε διαγράμματα θερμοχωρητικότητας – θερμοκρασίας, που καλούνται και θερμογράμματα και απεικονίζονται παρακάτω:



Εικόνα 2.2: Τυπικό θερμογράμμα DSC ημικρυσταλλικού πολυμερούς (PBsu) σε έναν κύκλο ψύξης – θέρμανσης με σταθερό ρυθμό (αριστερά) και λεπτομέρειες για την υαλώδη μετάβαση κατά τη θέρμανση και εκτίμηση T_g , Δc_p (δεξιά)

Μέσω ενός τυπικού θερμογράμματος (*Εικόνα 2.2, αριστερά*) κατά τη διάρκεια ενός κύκλου ψύξης – θέρμανσης με σταθερό ρυθμό διακρίνονται οι βασικές θερμοδυναμικές μεταβάσεις και, ακόμη, είναι δυνατόν να εκτιμηθούν γραφικά οι αντίστοιχες θερμοκρασίες και άλλα βασικά μεγέθη. Επιπλέον, έχει επικρατήσει η σύμβαση τα ενδόθερμα φαινόμενα να συμβολίζονται προς τα πάνω.

Αρχικά, κατά την ψύξη του δείγματος συναντάμε την καμπύλη κρυστάλλωσης (crystallization), μια εξώθερμη διαδικασία, κατά την οποία τα μόρια του πολυμερούς προσφέρουν θερμότητα στο περιβάλλον, με αποτέλεσμα να απαιτείται μικρότερο ποσό ροής θερμότητας προς το δείγμα, προκειμένου να διατηρηθεί ίσος ο ρυθμός ψύξης του με αυτόν του δοκιμίου αναφοράς. Επιπλέον, η κορυφή της καμπύλης αντιστοιχεί στην θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_c , ενώ το εμβαδόν πάνω από την κορυφή έως την baseline αναλογεί στη μεταβολή της ενθαλπίας κρυστάλλωσης, ΔH_c . Στη συνέχεια, κατά τη θέρμανση λαμβάνει χώρα η υαλώδης μετάπτωση (glass transition), που εμφανίζεται ως «σκαλοπάτι» προς τα πάνω. Σε αντίθεση με προηγουμένως, εφόσον αυξάνει η ροή θερμότητας προς το δείγμα επρόκειτο για ένα ενδόθερμο φαινόμενο. Η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας, Δc_p , μπορεί να υπολογιστεί με κατάλληλη κανονικοποίηση του κατακόρυφου άξονα (βλ. *Εικόνα 2.2, δεξιά*) και φέρνοντας τις εφαπτόμενες ευθείες του σχήματος. Στο μέσο της μεταβολής της κανονικοποιημένης ροής θερμότητας εντοπίζουμε την T_g . Θερμαίνοντας περαιτέρω σε ορισμένα ημικρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζεται ένα εξώθερμο φαινόμενο, που καλείται ψυχρή κρυστάλλωση (cold crystallization), κατά το οποίο ορισμένες πολυμερικές αλυσίδες αποκτούν κατάλληλη κινητικότητα, ώστε να αναδιπλωθούν και να ενσωματωθούν στις ήδη υπάρχουσες κρυσταλλικές περιοχές. Στην κορυφή της αντιστοιχεί η θερμοκρασία T_{cc} και το εμβαδόν κάτω από την baseline δίνει την ΔH_{cc} . Τέλος, πραγματοποιείται η τήξη (melting) των κρυστάλλων του πολυμερούς (ενδόθερμη μετάβαση) από την οποία υπολογίζονται αναλόγως οι T_m και ΔH_m .

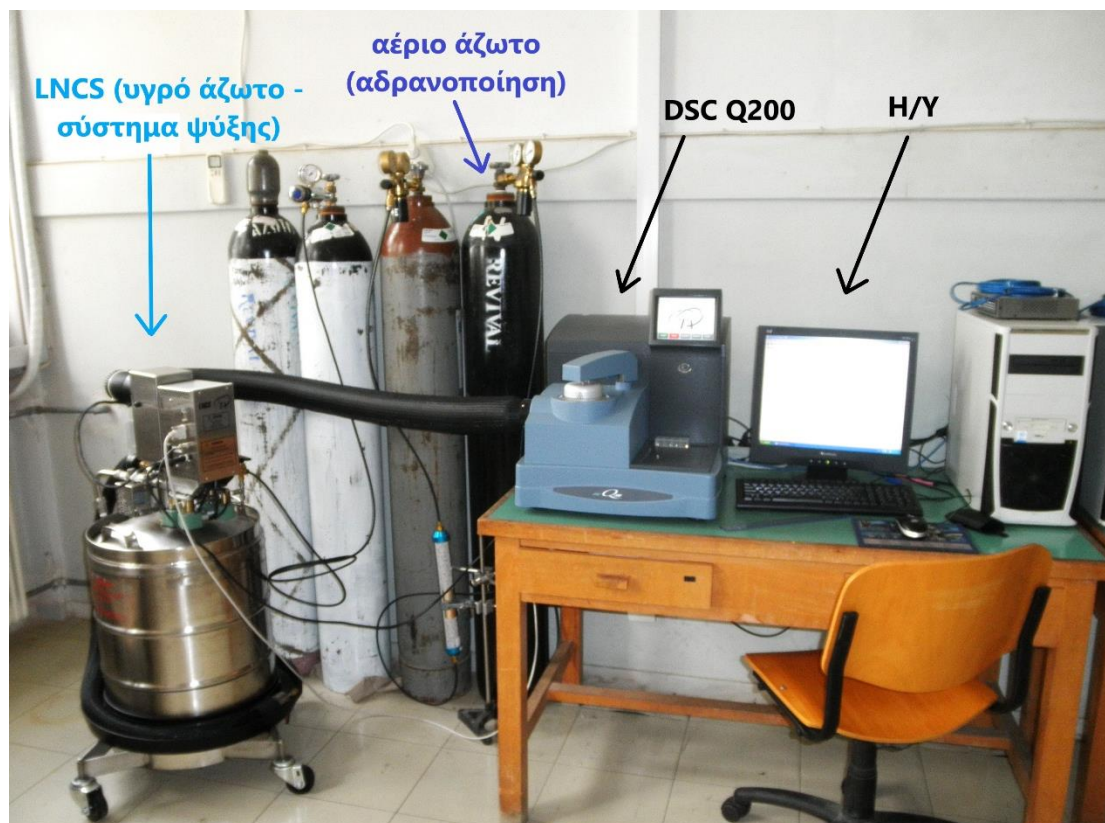
Ένα ακόμη χαρακτηριστικό μέγεθος είναι ο βαθμός κρυσταλλικότητας (crystalline fraction):

$$CF_i = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_{100\%}} \quad (2.2)$$

όπου ΔH_i η μεταβολή της ενθαλπίας για το i φαινόμενο (κρυστάλλωση, ψυχρή κρυστάλλωση, τήξη) και $\Delta H_{100\%}$ η αντίστοιχη θεωρητική τιμή του 100% κρυσταλλικού πολυμερούς.

2.1.3. Πειραματική διάταξη

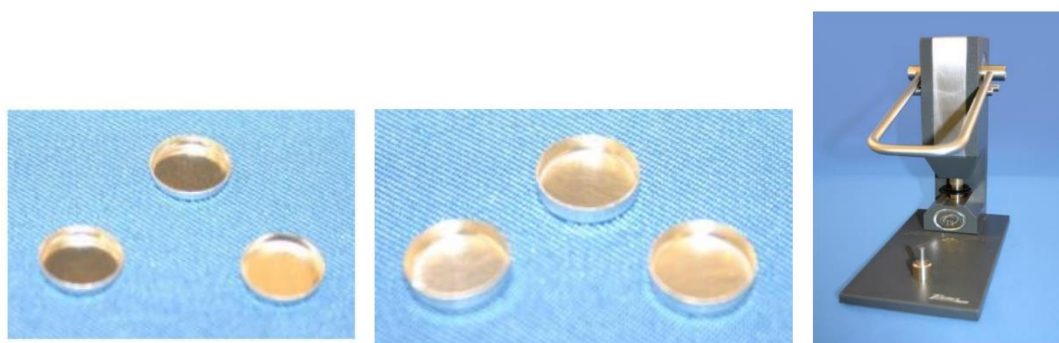
Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τη συσκευή DSC Q200 (τύπου ροής θερμότητας) της εταιρείας TA (Thermal Analysis) Instruments (USA), που βρίσκεται στο Εργαστήριο Θερμικής Ανάλυσης του τομέα Φυσικής του ΕΜΠ. Για την αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας στο εσωτερικό του φούρνου χρησιμοποιήθηκε αέριο άζωτο (N_2) με ροή 50 ml/min και για την ψύξη του συστήματος χρησιμοποιήθηκε υγρό N_2 , LNCS. Επιπλέον, η συσκευή DSC Q200 συνδέεται με Η/Υ, που διαθέτει εγκατεστημένο το αντίστοιχο πρόγραμμα της εταιρείας TA για την ρύθμιση των παραμέτρων του εκάστοτε πειράματος, τη λήψη και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων.



Εικόνα 2.3: Συσκευή DSC (heat flux) Q200 TA, Εργαστήριο Θερμικής Ανάλυσης, Τομέας Φυσικής, ΕΜΠ

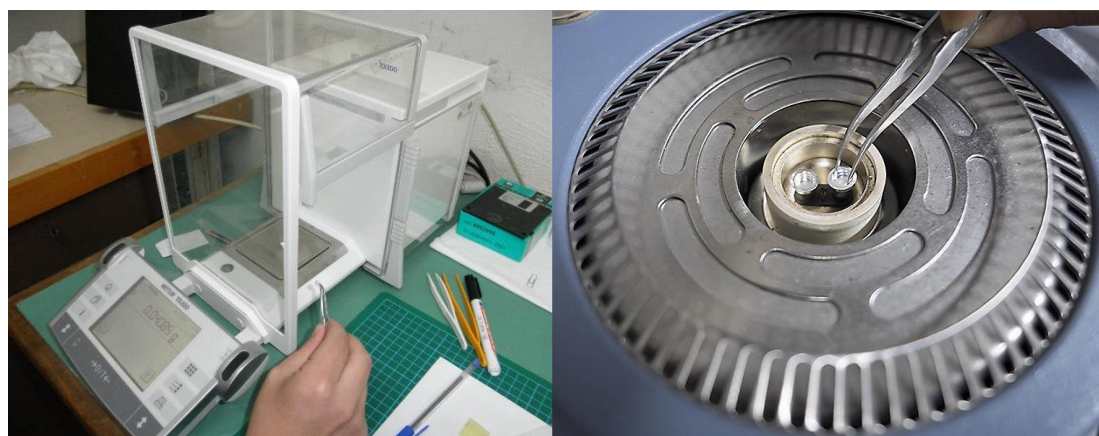
2.1.4. Πρωτόκολλο μετρήσεων

Αρχικά, όσον αφορά τα δείγματα που μελετήθηκαν, μια μικρή ποσότητα (~7 mg) από το καθένα σφραγίστηκε σε ειδική κυψελίδα αλουμινίου (standard aluminum pans) με τη βοήθεια πρέσας (T_{zero} Sample Press) της εταιρείας TA και η συνολική τους μάζα μετρήθηκε με ψηφιακό ζυγό υψηλής ακρίβειας.



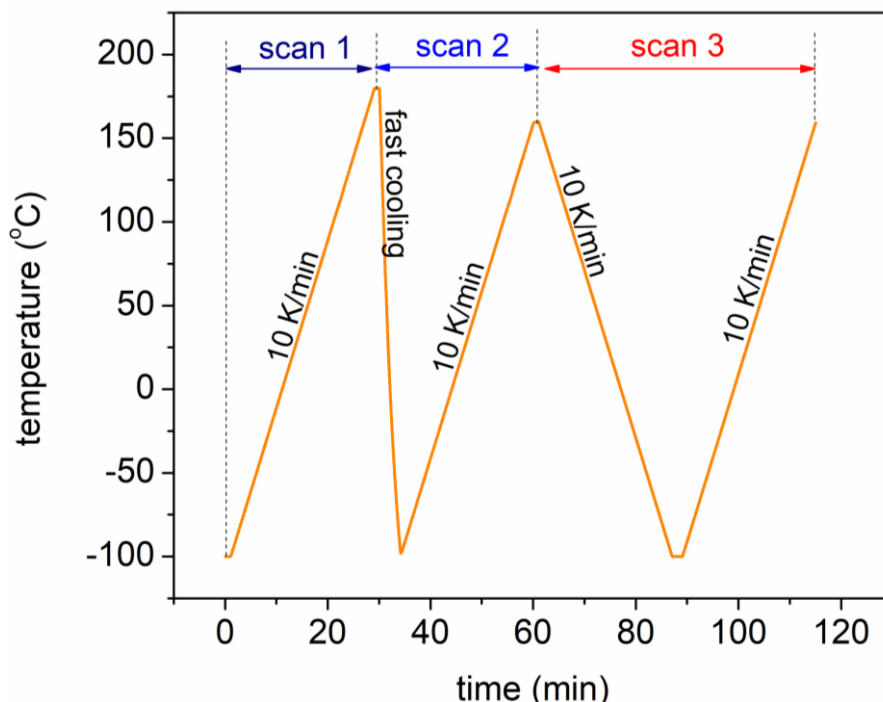
Εικόνα 2.4: Από αριστερά προς τα δεξιά: standard aluminum lids (καπάκια), standard aluminum pans (θήκες), T_{zero} Sample Press της εταιρείας TA [32]

Προτού γίνει οποιαδήποτε μέτρηση καθαρίστηκε σχολαστικά ο φούρνος της διάταξης και ακολούθησε ευθυγράμμιση της συσκευής (Cell Resistance & Capacitance, Cell Constant and Temperature Calibration) με πρότυπα ινδίου (Indium). Έπειτα, για τη λήψη μετρήσεων, τοποθετήθηκαν εντός του φούρνου το εκάστοτε δοκίμιο προς μελέτη και το δοκίμιο αναφοράς, που σε κάθε περίπτωση ήταν μία άδεια κυψελίδα αλουμινίου.



Εικόνα 2.5: Ζυγός ακριβείας (αριστερά), τα δύο δοκίμια σφραγισμένα σε κυψελίδες αλουμινίου, τοποθετημένα εντός του φούρνου της διάταξης DSC TA Q200 (δεξιά)

Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε το ακόλουθο θερμικό πρωτόκολλο σε όλα τα δείγματα:



Εικόνα 2.6: Θερμικό Πρωτόκολλο DSC

Αναλυτικότερα:

➤ **Πρώτος Κύκλος (Scan 1)**

Αφού δόθηκε εντολή στο σύστημα να ισορροπήσει (**equilibrate**) στους $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ και να παραμείνει σε αυτή τη θερμοκρασία για 1 min (isothermal for 1.0 minutes), πραγματοποιήθηκε **θέρμανση με ρυθμό 10 K/min** μέχρι τους $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Ramp 10 K/min to $180\text{ }^{\circ}\text{C}$), όπου και παρέμεινε για επίσης 1 min. Με τη θέρμανση αυτή αναιρείται η θερμική ιστορία των δειγμάτων.

➤ **Δεύτερος Κύκλος (Scan 2)**

Από τους $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ πραγματοποιήθηκε **γρήγορη ψύξη (fast cooling)** έως τους $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ και κατόπιν ακολούθησε **θέρμανση με ρυθμό 10 K/min** μέχρι τους $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ με παραμονή 2 min. Σκοπός της γρήγορης ψύξης είναι να καταφέρει το δείγμα να διατηρηθεί άμορφο.

➤ **Τρίτος Κύκλος (Scan 3)**

Εφαρμόστηκε **ψύξη με ρυθμό 10 K/min** από τους $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ στους $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ με παραμονή για 2 min (σηματισμός κρυστάλλων). Τέλος, ακολούθησε **θέρμανση** του συστήματος **με ρυθμό 10 K/min** μέχρι τους $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ για πλήρη τήξη των κρυστάλλων.

2.2. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας, TMDSC

2.2.1. Εισαγωγή

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας (Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry, TMDSC) είναι μια ευρέως διαδεδομένη τεχνική για τη μέτρηση της c_p , ενώ η αποτελεσματικότητά έχει μελετηθεί διεξοδικώς στη βιβλιογραφία. Το βασικό πλεονέκτημα της τεχνικής TMDSC έναντι της DSC είναι η δυνατότητα διαχωρισμού αλληλεπικαλυπτόμενων θερμικών φαινομένων που συμβαίνουν ταυτοχρόνως ή σε πολύ κοντινές θερμοκρασίες.

2.2.2. Μέθοδος

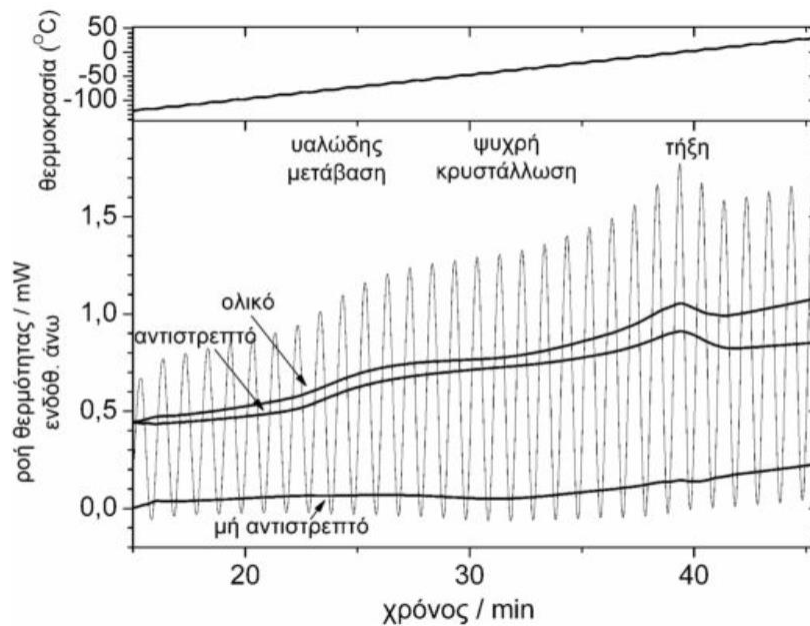
Η μέθοδος TMDSC μετρά τη διαφορά στη ροή θερμότητας μεταξύ του μελετώμενου δοκιμίου και του δοκιμίου αναφοράς, όπως ακριβώς συμβαίνει και στη DSC. Η βασική διαφορά ωστόσο εντοπίζεται στο θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθούν τα δύο δοκίμια. Συγκεκριμένα, στο γραμμικό ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης υπερτίθεται μια ημιτονοειδής διαμόρφωση, με αποτέλεσμα ο ρυθμός να παύει να είναι σταθερός. Σημειώνεται επίσης, ότι η ημιτονοειδής διαμόρφωση μπορεί να εφαρμοστεί και σε ισόθερμα πειράματα. Στην ουσία το σύνθετο αυτό θερμοκρασιακό πρόγραμμα ισοδυναμεί με δύο πειράματα, που συμβαίνουν ταυτοχρόνως στο υλικό. Το πρώτο είναι ένα συμβατικό πείραμα DSC με σταθερό – συνήθως χαμηλό – ρυθμό, που καλείται υποκείμενος ρυθμός (underlying rate) και το δεύτερο γίνεται με διαμορφωμένο ημιτονοειδή ρυθμό, που κυμαίνεται μεταξύ μιας μέγιστης και μιας ελάχιστης τιμής, οι οποίες καθορίζονται από τον υποκείμενο ρυθμό, την περίοδο (ή τη συχνότητα) και το πλάτος υπερτιθέμενου θερμοκρασιακού κύματος. Οι παράμετροι αυτοί επιλέγονται από το χρήστη για το εκάστοτε πείραμα [33].

Η γενική εξίσωση που περιγράφει τη ροή θερμότητας σε κάθε χρονική στιγμή σε ένα πείραμα DSC ή TMDSC είναι:

$$\frac{dQ}{dt} = b \cdot m \cdot c_p + f(T, t) \quad (2.3)$$

όπου $\frac{dQ}{dt}$ [mW] η συνολική ροή θερμότητας, b [K/min] ο υποκείμενος ρυθμός θέρμανσης (ή ψύξης), c_p [J K⁻¹] η θερμοχωρητικότητα του δείγματος, m [mg] η μάζα του δείγματος και $f(T, t)$ [mW] η ροή θερμότητας λόγω κινητικών διεργασιών συναρτήσει της απόλυτης θερμοκρασίας και του χρόνου. Όπως φαίνεται από την εξίσωση (2.3) το συνολικό ποσό ροής θερμότητας $\frac{dQ}{dt}$, που είναι το μόνο που μετράται από τη συμβατική μέθοδο DSC, αποτελείται από δύο συνιστώσες. Η μέθοδος TMDSC εκτός από τη συνολική ροή, μετρά και τις επιμέρους συνιστώσες της δίνοντας, έτσι, τη δυνατότητα για περαιτέρω εμβάθυνση και κατανόηση των πολύπλοκων μεταβάσεων στα υλικά. Η πρώτη συνιστώσα, που υπολογίζεται από το γινόμενο $b \cdot c_p$, ονομάζεται αντιστρεπτή συνιστώσα της ροής θερμότητας (reversing heat flow) ή πραγματικό μέρος/σήμα, ενώ η δεύτερη, που περιέχει τον κινητικό όρο $f(T, t)$, καλείται μη αντιστρεπτή συνιστώσα (non-reversing heat flow) ή φανταστικό μέρος/σήμα και υπολογίζεται έμμεσα αφαιρώντας από τη συνολική ροή θερμότητας το αντιστρεπτό σήμα [31].

Η αντιστρεπτή συνιστώσα περιγράφει φαινόμενα, που είναι αντιστρεπτά στην περίοδο της διαμόρφωσης και σχετίζονται με τη θερμοχωρητικότητα c_p και με αντιστρεπτές αλλαγές φάσης, όπως η υαλώδης μετάβαση. Απεναντίας, η μη αντιστρεπτή συνιστώσα αφορά φαινόμενα που δεν αντιστρέφονται στην περίοδο της διαμόρφωσης, όπως η κρυστάλλωση πολυμερών, η χαλάρωση της εντροπίας κατά την υαλώδη μετάβαση κ.ά. Τέλος, η τήξη συνεισφέρει και στις δύο συνιστώσες, καθώς εμπεριέχει πολλά σύνθετα φαινόμενα, όπως επιμέρους τήξεις και ανακρυσταλλώσεις (μη αντιστρεπτή συνιστώσα) και, ίσως, ιδιαίτερες υαλώδεις μεταβάσεις (αντιστρεπτή συνιστώσα) [13]. Τα παραπάνω αναπαρίστανται γραφικά στην εικόνα που ακολουθεί:



Εικόνα 2.7: Τυπική εικόνα μέτρησης TMDSC πολυμερούς [13]

Συνοψίζοντας, η μέθοδος TMDSC επιτρέπει την πιο λεπτομερή μελέτη των θερμικών μεταβάσεων που συμβαίνουν σε ένα υλικό, αφού μπορεί και διαχωρίζει αλληλεπικαλυπτόμενα φαινόμενα μετρώντας δύο ξεχωριστά σήματα ροής θερμότητας (αντιστρεπτό και μη). Επιπλέον, ενδείκνυται για τον υπολογισμό της c_p , που ουσιαστικά προκύπτει άμεσα από το αντιστρεπτό σήμα. Ακόμη, αξίζει να σημειωθεί, ότι παρόλο που οι μετρήσεις TMDSC γίνονται εν γένει με μικρό υποκείμενο ρυθμό, ο ρυθμός της διαμόρφωσης εξασφαλίζει σε κάθε περίπτωση ισχυρό και εύκολα ανιχνεύσιμο σήμα.

2.2.3. Πειραματική διάταξη

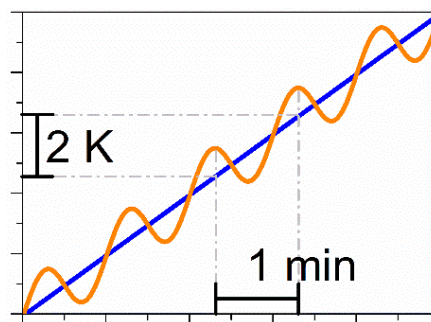
Χρησιμοποιήθηκε ακριβώς η ίδια διάταξη με αυτή του πειράματος DSC, η οποία παρουσιάστηκε εκτενώς στην υποενότητα [2.1.2.](#)

2.2.4. Πρωτόκολλο μετρήσεων

Πριν από οποιαδήποτε μέτρηση καθαρίστηκε προσεκτικά ο φούρνος της συσκευής DSC TA Q200 και ακολούθησε ευθυγράμμιση (calibration) χρησιμοποιώντας και πάλι για πρότυπο υλικό δοκίμιο ινδίου. Τα δοκίμια μελέτης

είναι ακριβώς τα ίδια με αυτά που μετρήθηκαν στο συμβατικό DSC. Κατόπιν, εφαρμόστηκε το ακόλουθο θερμοκρασιακό πρόγραμμα σε όλα τα δείγματα:

- Εντολή για ισορροπία (equilibrate) στους 0 °C
- Ισόθερμη παραμονή (isothermal) για 5 min στους 0 °C
- Υπερτιθέμενη διαμόρφωση πλάτους 1 K και περιόδου 60 sec
- Θέρμανση (ramp) από τους 0 °C έως τους 90 °C υποκείμενο ρυθμό $b = 2 \text{ K/min}$



Εικόνα 2.8: Θερμικό πρωτόκολλο TMDSC

Αποκλειστικός σκοπός των πειραμάτων TMDSC της παρούσας εργασίας ήταν ο υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας, $c_{p,rev}$, των υλικών.

2.3. Light Flash Analysis, LFA

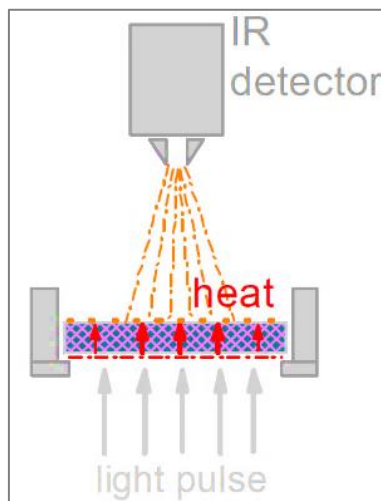
2.3.1. Εισαγωγή

Το 1961 οι Parker *et al.* [34] παρουσίασαν την τεχνική Light Flash Analysis, LFA για τη μέτρηση της θερμικής διαχυτότητας. Σήμερα, είναι η πλέον διαδεδομένη μέθοδος για τη μέτρηση της θερμικής διαχυτότητας και έμμεσα της θερμικής αγωγιμότητας στερεών και υγρών υλικών. Στα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγονται η εύκολη προετοιμασία και οι μικρές διαστάσεις του δείγματος, οι ολιγόχρονες πειραματικές μετρήσεις, το μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος που μπορούν να πραγματοποιηθούν και η υψηλή ακρίβεια των αποτελεσμάτων.

2.3.2. Μέθοδος

Η βασική ιδέα της μεθόδου είναι η εξής: η εμπρόσθια πλευρά του μελετώμενου δείγματος δέχεται παλμό υψηλής έντασης, που προέρχεται από έναν

λαμπτήρα ή λέιζερ, με αποτέλεσμα να αρχίσει να θερμαίνεται. Η θερμότητα διαχέεται στο δείγμα, μέχρι που τελικά φτάνει στην οπίσθια πλευρά, της οποίας η θερμοκρασία αυξάνει. Άμεση συνέπεια της αύξησης αυτής είναι η εκπομπή θερμικής ακτινοβολίας από την οπίσθια πλευρά, που καταγράφεται από έναν ανιχνευτή υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR) συναρτήσεως του χρόνου.



Εικόνα 2.9: Σχηματική απεικόνιση μεθόδου LFA [26]

Θα πρέπει να αποσαφηνιστεί, ότι η τεχνική LFA, που παρουσιάστηκε από τον Parker, αναφέρεται σε ένα ιδανικό σύστημα, που πληροί τις παρακάτω συνθήκες:

- ✓ η διάρκεια του παλμού είναι απείρως μικρή
- ✓ το δείγμα είναι ομογενές και ιστροπικό
- ✓ η εμπρόσθια πλευρά του δείγματος θερμαίνεται ομοιόμορφα από τον παλμό, του οποίου η ενέργεια απορροφάται μόνο από ένα λεπτό στρώμα της επιφάνειάς της
- ✓ το δείγμα συμπεριφέρεται αδιαβατικά σε όλη τη μέτρηση
- ✓ η ροή θερμότητας είναι μονοδιάστατη

Εξαιτίας των παραπάνω η γενική εξίσωση διάχυσης της θερμότητας γράφεται:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

όπου α η θερμική διαχυτότητα του δείγματος. Λύνοντας την (2.4) προκύπτει ότι:

$$\alpha = K_x \frac{L^2}{t_x} \quad (2.5)$$

όπου L το πάχος του δείγματος, K_x είναι μια σταθερά που σχετίζεται με τη x % αύξηση της θερμοκρασίας στην οπίσθια πλευρά του δείγματος και t_x ο χρόνος που απαιτείται για την αύξηση αυτή. Ενδεικτικές τιμές της σταθεράς K_x φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

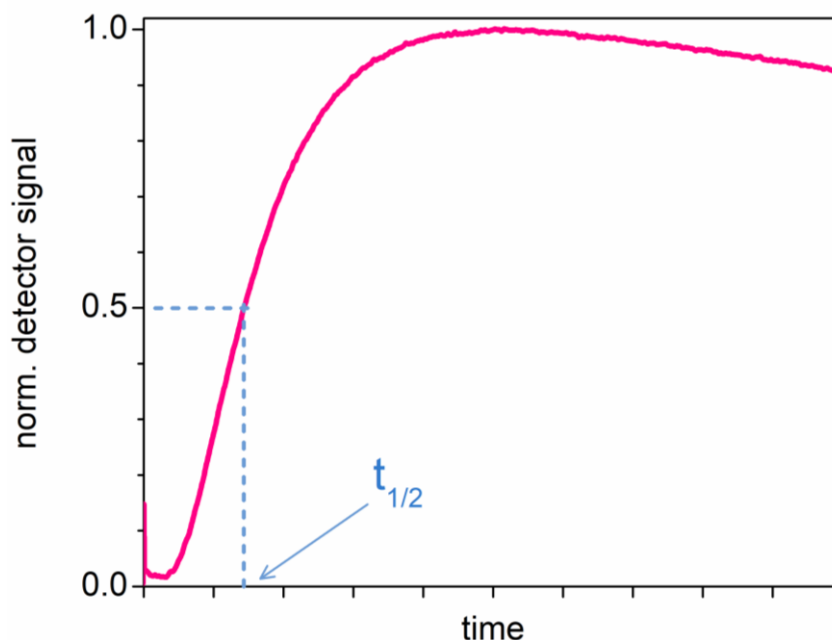
Πίνακας 2.1: Τιμές K_x για την εξίσωση (2.5) [35]

x (%)	K_x	x (%)	K_x
10	0.0661	60	0.1622
20	0.0843	66.7(2/3)	0.1811
25 (1/4)	0.0927	70	0.1919
30	0.1012	75 (3/4)	0.2105
33.3 (1/3)	0.1070	80	0.2332
40	0.1190	90	0.3035
50 (1/2)	0.1388		

Όταν η θερμοκρασία της οπίσθιας πλευράς ή, ισοδύναμα, όταν το σήμα του ανιχνευτή ακτινοβολίας φτάσει στο 50% της μέγιστης μεταβολής του, έχει παρέλθει χρόνος $t_{1/2}$ και η εξίσωση (2.5) γράφεται:

$$\alpha = \frac{1.38}{\pi^2} \cdot \frac{L^2}{t_{1/2}} \quad (2.6)$$

Η τελευταία είναι γνωστή και ως **εξίσωση Parker** [35].



Εικόνα 2.10: Διάγραμμα LFA κανονικοποιημένου σήματος ανιχνευτή συναρτήσει του κανονικοποιημένου – με το πάχος του δείγματος – χρόνου για το ημικρυσταλλικό πολυμερές PBSu

Επιπλέον, προσδιορίζοντας τη θερμική διαχυτότητα, α , μέσω της εξίσωσης (2.6) μπορεί, στη συνέχεια, να βρεθεί η θερμική αγωγιμότητα, λ , του υλικού από τη σχέση:

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot c_p \quad (2.7)$$

όπου ρ η πυκνότητα και c_p η θερμοχωρητικότητα του υλικού.

Όπως προαναφέρθηκε, η παραπάνω ανάλυση της μεθόδου LFA αφορά ένα ιδανικό σύστημα, που πληροί συγκεκριμένες προϋποθέσεις. Στα πραγματικά, ωστόσο, συστήματα δεν είναι δυνατόν να πληρούνται όλες οι προϋποθέσεις με αποτέλεσμα να εμφανίζονται αβεβαιότητες κατά τις μετρήσεις, που μπορεί να σχετίζονται με τις διαστάσεις του δείγματος, τον παλμό, τη θερμοκρασιακή περιοχή των μετρήσεων, την απόδοση του ανιχνευτή κ.ά. και οδηγούν σε ανακριβή αποτελέσματα. Οι κυριότερες αβεβαιότητες που εμφανίζονται συστηματικά είναι:

- η διάρκεια του παλμού (finite pulse time effects)
- η ανομοιόμορφη θέρμανση του δείγματος (non – uniform pulse heating effects)
- οι θερμικές απώλειες (heat loss effects)

Για την αντιμετώπισή τους ακολουθούνται συγκεκριμένα πρωτόκολλα κατά τις μετρήσεις και έχουν αναπτυχθεί λογισμικά μαθηματικών μοντέλα, με σκοπό τη διόρθωση των τελικών αποτελεσμάτων [4, 35].

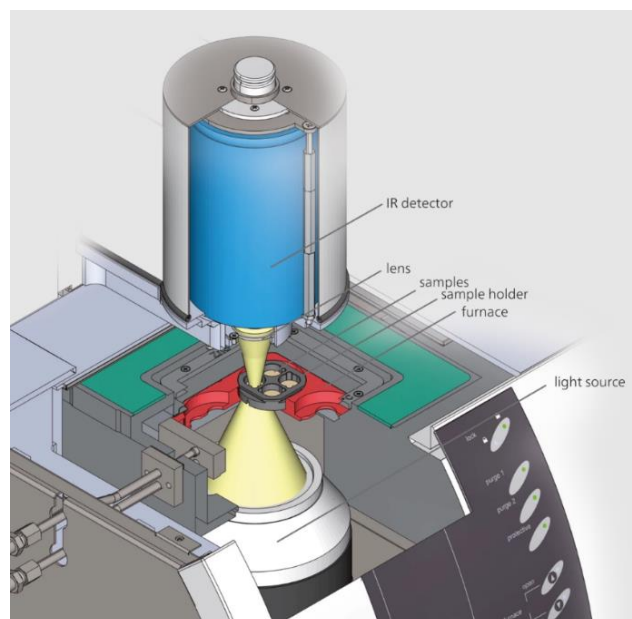
2.3.3. Πειραματική διάταξη

Για την πραγματοποίηση μετρήσεων θερμικής διαχυτότητας και θερμικής αγωγιμότητας χρησιμοποιήθηκε η συσκευή LFA 467 HyperFlash της εταιρείας NETZSCH (Germany), που βρίσκεται στο Εργαστήριο Θερμικής Ανάλυσης του τομέα Φυσικής του ΕΜΠ.



Εικόνα 2.11: Συσκευή LFA 467 HyperFlash της NETZSCH, Εργαστήριο Θερμικής Ανάλυσης, Τομέας Φυσικής, ΕΜΠ

Η συγκεκριμένη συσκευή έχει κατακόρυφο σχεδιασμό με την πηγή φωτός στη βάση, το δείγμα στη μέση και τον υπέρυθρο (IR) ανιχνευτή στην κορυφή. Αρχικά, η πηγή φωτός είναι ένας λαμπτήρας xenon με ενέργεια έως 10 Joule/παλμό και δυνατότητα διάρκεια παλμού στην περιοχή 10 – 1500 μ s.



Εικόνα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση τομής της συσκευής LFA 467 HyperFlash [36]

Ως προς τα δείγματα, συνολικά μπορούν να τοποθετηθούν μέχρι και 16 για ταυτόχρονη μέτρηση εντός του φούρνου της συσκευής. Πιο αναλυτικά, η συσκευή διαθέτει ένα δίσκο με τέσσερις θήκες (sample holders) κατάλληλες για κυκλικά και τετραγωνικά στερεά δείγματα ή υγρά. Σε κάθε θήκη μπορούν να τοποθετηθούν έως και τέσσερα δείγματα μέγιστης διαμέτρου 12.7 mm το καθένα.



Εικόνα 2.13: Δίσκος με τις θήκες για τα δείγματα της συσκευής LFA 467 HyperFlash [36]

Ακόμη, η αδρανοποίηση του περιβάλλοντος των δειγμάτων εντός του φούρνου γίνεται με την παροχή καθαρού αερίου N_2 και η ρύθμιση της θερμοκρασίας τους γίνεται μέσω ενός εξωτερικού ψύκτη νερού (chiller), ενώ υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί και υγρό άζωτο στην περίπτωση που γίνονται μετρήσεις σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Στη συνέχεια, όσον αφορά τον ανιχνευτή IR είναι τύπου InSb (indium antimonide) και είναι κατάλληλος για μετρήσεις από θερμοκρασία δωματίου έως 500°C. Επιπλέον, ο ανιχνευτής διαθέτει αυτόματο σύστημα παροχής υγρού αζώτου, προκειμένου να ψύχεται επαρκώς καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης. Αξίζει ακόμη να αναφερθεί, ότι η εκπεμπόμενη θερμική ακτινοβολία από την οπίσθια πλευρά του δείγματος εστιάζεται στον ανιχνευτή IR με τη βοήθεια φακών (lens), το οπτικό πεδίο των οποίων ρυθμίζεται κατάλληλα από το λογισμικό της συσκευής σύμφωνα με τη διάμετρο το δείγματος, ώστε να περιορίζονται οι θερμικές απώλειες και να μειώνεται ο θόρυβος.

Κλείνοντας, η συσκευή LFA συνδέεται με H/Y με εγκατεστημένο το λογισμικό Proteus της NETZSCH για τη ρύθμιση των παραμέτρων της εκάστοτε μέτρησης από το

χρήστη, τη λήψη και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Το λογισμικό διαθέτει μοντέλα για την αντιμετώπιση των απωλειών θερμότητας (π.χ. Cowan, Cape – Lehman), για τη διόρθωση του παλμού και της baseline κ.ά. Ανάλογα με τις απαιτήσεις του πειράματος ο χρήστης επιλέγει συνδυαστικά τα μοντέλα εκείνα, που αντιμετωπίζουν βέλτιστα τις αβεβαιότητες. Η μετρητική ικανότητα ως προς τη θερμική διαχυτότητα, α , είναι από 0.01 έως 2000 mm²/s με σφάλμα σε κάθε μέτρηση 3% σύμφωνα με τον κατασκευαστή και ως προς τη θερμική αγωγιμότητα, λ , είναι από 0.1 έως 4000 W/(m · K). Σημειώνεται, ότι για τον υπολογισμό της λ μέσω της εξίσωσης (2.7), χρειάζεται να προσδιοριστεί και η θερμοχωρητικότητα του δείγματος, c_p , η οποία εκτιμάται από τη συσκευή συγκρίνοντας το σήμα του μελετώμενου δείγματος με αυτό ενός πρότυπου δείγματος αναφοράς [36, 37].

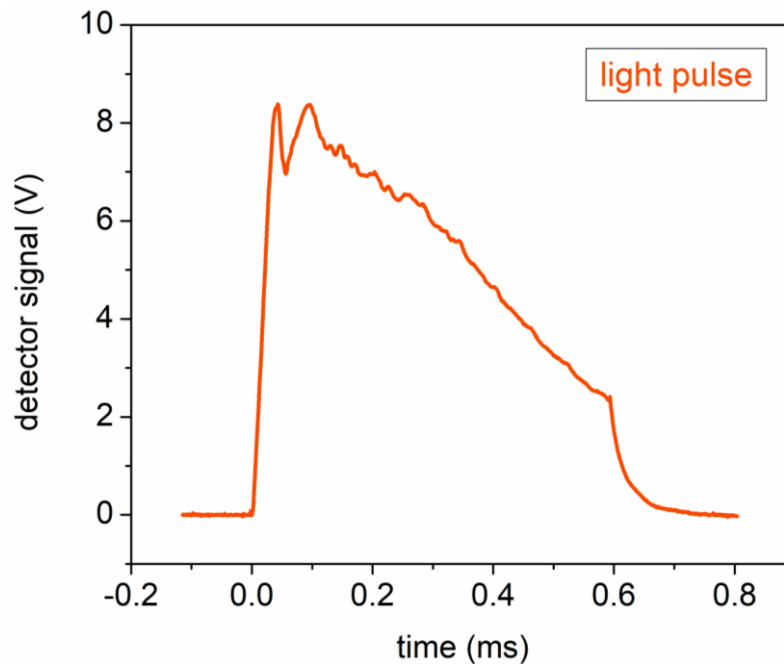
2.3.4. Πρωτόκολλο μετρήσεων

Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν κυλινδρικού σχήματος με διάμετρο 12.5 mm και πάχος μεταξύ 1.15 – 1.45 mm, που μετρήθηκε με παχύμετρο ακριβείας. Επιπρόσθετα, η μάζα τους, m , μετρήθηκε με ψηφιακό ζυγό, ώστε να υπολογιστεί κατόπιν και η πυκνότητά τους, $\rho = m/V$, όπου V ο όγκος του κυλινδρικού δείγματος. Προτού γίνει οποιαδήποτε μέτρηση ολόκληρη η επιφάνεια των δειγμάτων καλύφθηκε με σπρέι γραφίτη (μαύρο χρώμα), προκειμένου να ενισχυθεί η ικανότητα απορρόφησης θερμότητας των δειγμάτων και, συνεπώς, να αυξηθεί ο λόγος σήμα/θόρυβος. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν θήκες (sample holders) των τεσσάρων δειγμάτων διαμέτρου 12.7 mm, που φαίνονται στην *Εικόνα 2.14*, ενώ το spot size του ανιχνευτή InSb ήταν 8.9 mm (διάμετρος), δηλαδή μικρότερο από τη διάμετρο των δειγμάτων με σκοπό να διασφαλίσουμε, όσο το δυνατόν περισσότερο, ότι ο ανιχνευτής θα καταγράφει μόνο το σήμα που προέρχεται από την οπίσθια πλευρά του δείγματος και όχι από τον περιβάλλοντα χώρο. Ακόμη, για την εκτίμηση της θερμοχωρητικότητας, c_p , των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε pyroceram ως δείγμα αναφοράς. Για την αδρανοποίηση του περιβάλλοντος των δειγμάτων και για την προστασία τους χρησιμοποιήθηκε αέριο N₂ με ροή 50 ml/min και το σύστημα ψύξης – θέρμανσης ήταν ο εξωτερικός chiller νερού.



Εικόνα 2.14: Δείγμα πριν και μετά την επικάλυψη με γραφίτη (αριστερά) [37], θήκη τεσσάρων δειγμάτων διαμέτρου 12.7 mm το καθένα για τη συσκευή LFA467 της NETZSCH (δεξιά) [36]

Τα συνολικά πέντε δείγματα προς μελέτη και το rgroceram τοποθετήθηκαν ταυτόχρονα εντός του φούρνου της συσκευής και εφαρμόστηκε σε όλα το ίδιο πρωτόκολλο μέτρησης. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θερμικής διαχυτότητας, α , και αγωγιμότητας, λ , των υλικών στις εξής θερμοκρασίες: 25, 35, 45, 55, 65, 75, 80, 85 και 90°C. Σε κάθε μία το εκάστοτε δείγμα δέχθηκε 2 shots παλμού φωτός. Η διαχυτότητα υπολογίζεται από την εξίσωση Parker (2.6) και η αγωγιμότητα προσδιορίζεται μέσω της εξίσωσης (2.7) χρησιμοποιώντας την υπολογισμένη πυκνότητα ρ και την εκτίμηση για τη c_p . Τα τελικά αποτελέσματα των α , λ είναι οι μέσοι όροι των τιμών – που μετρήθηκαν σε κάθε shot – και υπολογίζονται από το λογισμικό της συσκευής. Η ένταση και η διάρκεια του προσπίπτοντα παλμού απεικονίζονται στο ακόλουθο γράφημα:



Εικόνα 2.15: Χαρακτηριστικά παλμού στις μετρήσεις LFA

2.4. Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου, DRS

2.4.1. Εισαγωγή

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου ή φασματοσκοπία διηλεκτρικής αποκατάστασης (Dielectric Relaxation Spectroscopy, DRS) ανήκει στη μεγάλη οικογένεια των τεχνικών διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, μέσω των οποίων μελετώνται οι διηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού μετρώντας τη διηλεκτρική συνάρτησή του συναρτήσει της συχνότητας σ' ένα ευρύ φάσμα των $10^{-5} - 10^{12}$ Hz. Η διηλεκτρική συνάρτηση συμβολίζεται με το γράμμα ε^* και είναι εν γένει μιγαδική:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2.8)$$

όπου ω η κυκλική συχνότητα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Στην ουσία, η διηλεκτρική συνάρτηση συνδέει το ηλεκτρικό πεδίο με την πόλωση του υλικού, δηλαδή το αίτιο και το αποτέλεσμα της διέγερσης αντίστοιχα. Το πραγματικό μέρος $\varepsilon'(\omega)$ συνδέεται με την αποθήκευση ενέργειας στο υλικό, ενώ το φανταστικό $\varepsilon''(\omega)$ σχετίζεται με τις ενεργειακές απώλειες. Ποιοτικά, η διηλεκτρική συνάρτηση εκφράζει το πόσο εύκολα ή δύσκολα, διαπερνούν, το συγκεκριμένο υλικό, οι δυναμικές

γραμμές του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Όσο αυξάνει το μέτρο της $\varepsilon^*(\omega)$, τόσο διευκολύνεται η διέλευση του ηλεκτρικού πεδίου και αντιστρόφως.

Επιπροσθέτως, όλο και συχνότερα παρουσιάζει ενδιαφέρον η μελέτη της δομής σε μοριακό επίπεδο, της σύνθεσης και της μορφολογίας ενός υλικού και η σχέση αυτών με τις ιδιότητές του. Απώτερος σκοπός είναι η ανάπτυξη νέων τεχνολογικών υλικών με προκαθορισμένο σχήμα, σύσταση και ιδιότητες για αξιοποίηση σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Η χρήση τεχνικών διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ενδείκνυται στην περίπτωση αυτή, αφού επιτρέπουν τη μελέτη των μηχανισμών μοριακής κινητικότητας ή τη μοριακή δυναμική ενός υλικού, με βασικό πλεονέκτημα, έναντι άλλων μεθόδων, την ευρεία περιοχή συχνοτήτων ($10^{-5} - 10^{12}$ Hz) του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου που μπορούν να γίνουν μετρήσεις.

Οι τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τις τεχνικές εναλλασσόμενου πεδίου (μετρήσεις στην περιοχή της συχνότητας) και τις τεχνικές στην περιοχή του χρόνου. Η κατηγοριοποίηση γίνεται με βάση την περιοχή των συχνοτήτων, που καλύπτει η εκάστοτε πειραματική διάταξη. Επιπλέον, η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου από το χρήστη εξαρτάται πρωτίστως από την περιοχή συχνοτήτων και, δεύτερον, τη θερμοκρασιακή περιοχή που θα γίνουν μετρήσεις [38].

Στην παρούσα εργασία θα αναλυθεί περαιτέρω η αρχή λειτουργίας μόνο της μεθόδου DRS που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις μας, η οποία ανήκει στις τεχνικές εναλλασσόμενου πεδίου.

2.4.2. Μέθοδος

Η τεχνική DRS εφαρμόζεται στην περιοχή συχνοτήτων από $10^{-2} - 10^7$ Hz. Το αρχικώς μη πολωμένο δείγμα προς μελέτη τοποθετείται μεταξύ δύο παράλληλων ηλεκτροδίων (οπλισμοί) σχηματίζοντας έναν πυκνωτή. Κατόπιν, εφαρμόζεται στον πυκνωτή αρμονικά εναλλασσόμενη τάση μικρού πλάτους της μορφής:

$$V^*(\omega, t) = \Re(V_m e^{i\omega t}) \quad (2.9)$$

Το φορτίο που εμφανίζεται στα ηλεκτρόδια λόγω της διέγερσης είναι:

$$Q^*(\omega, t) = C^*(\omega)V^*(\omega, t) \quad (2.10)$$

όπου $C^*(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega)$ είναι η σύνθετη χωρητικότητα του πυκνωτή.

Η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα θα ισούται με:

$$I^*(\omega, t) = \frac{dQ^*(\omega, t)}{dt} = i\omega C^*(\omega) V^*(\omega, t) \quad (2.11)$$

Η εμπέδηση ή σύνθετη αντίσταση (Z^*) και η σύνθετη αγωγιμότητα (Y^*) ορίζονται από τη σχέση:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{V^*(\omega, t)}{I^*(\omega, t)} \quad (2.12)$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (2.11) και (2.12) προκύπτει:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)} \Leftrightarrow C^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)} \quad (2.13)$$

Για ομογενές διηλεκτρικό μεταξύ των οπλισμών του πυκνωτή ισχύει:

$$C^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega) C_0 \quad (2.14)$$

όπου C_0 η χωρητικότητα κενού πυκνωτή ή πυκνωτή με τέλειο μονωτικό υλικό μεταξύ των οπλισμών του. Από τις (2.13) και (2.14) προκύπτει ότι:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega) C_0} \quad (2.15)$$

Τέλος, η ηλεκτρική αγωγιμότητα υπολογίζεται από τη σχέση:

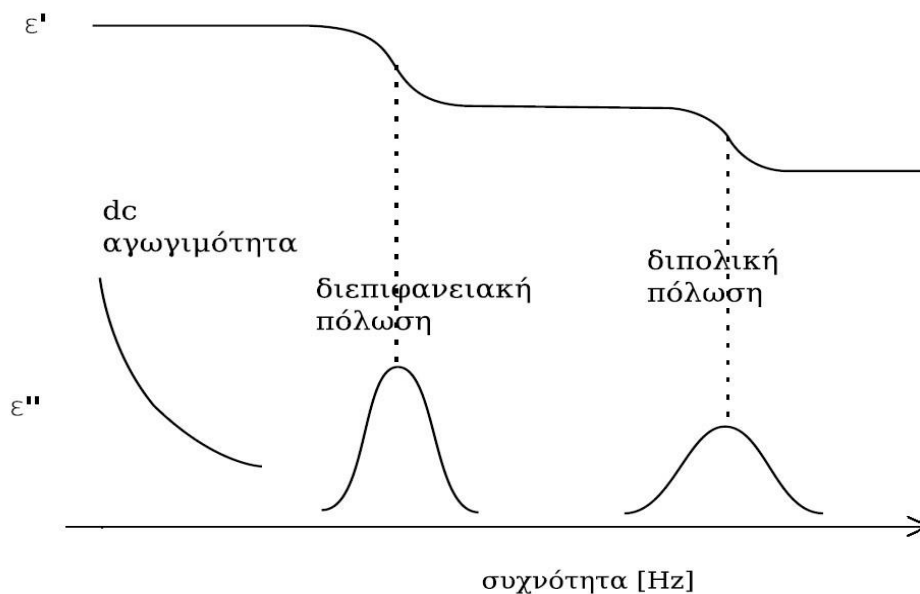
$$\sigma^*(\omega) = i\omega \varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega) \xrightarrow{(2.12), (2.15)} \sigma^*(\omega) = \frac{\varepsilon_0}{C_0} Y^*(\omega) \quad (2.16)$$

όπου ε_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού [38]. Συνεπώς, μετρώντας την εμπέδηση $Z^*(\omega)$ προσδιορίζονται τα δύο βασικά μεγέθη ενδιαφέροντος, η διηλεκτρική συνάρτηση και η αγωγιμότητα, μέσω των εξισώσεων (2.15) και (2.16) αντίστοιχα.

Όπως προαναφέρθηκε η DRS είναι μία από τις κατάλληλες μεθόδους για τη μελέτη της μοριακής δυναμικής, μελετώντας τη συμπεριφορά – κυρίως του φανταστικού της μέρους, ε'' – της διηλεκτρικής συνάρτησης καθώς μεταβάλλεται η συχνότητα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Αρχικά, το υλικό προς μελέτη είναι μη πολωμένο, διότι ακόμα και αν τα μόριά του εμφανίζουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή, ο τυχαίος προσανατολισμός τους σε συνδυασμό με την απουσία ηλεκτρικού πεδίου οδηγεί σε μηδενική συνολική πόλωση. Εν συνεχεία όμως, η εφαρμογή της εναλλασσόμενης τάσης (2.9) προκαλεί, υπό προϋποθέσεις, κίνηση των διπολικών μορίων, καθώς αυτά τείνουν να προσανατολιστούν στη διεύθυνση των δυναμικών γραμμών του ηλεκτρικού πεδίου. Συνεπώς, εμφανίζεται πόλωση εκ προσανατολισμού [39, 40].

Το ηλεκτρικό πεδίο μεταβάλλεται συνεχώς με το χρόνο και η πόλωση θα πρέπει να ακολουθεί. Αυτό, όμως, δε συμβαίνει ακαριαία, διότι τα δίπολα

χρειάζονται ένα χρονικό διάστημα, μέχρι να προσανατολιστούν κατάλληλα και το σύστημα να φτάσει σε ισορροπία. Έτσι, αν αρχικά εφαρμοστεί υψηλή συχνότητα στο πεδίο, τα δίπολα δεν μπορούν να «παρακολουθήσουν» τις μεταβολές του, με αποτέλεσμα η πόλωση να καθυστερεί σε σχέση με το πεδίο. Η καθυστέρηση αυτή αποτυπώνεται γραφικά με αύξηση της καμπύλης απωλειών, ϵ'' . Έπειτα, μειώνοντας σταδιακά τη συχνότητα, αναμένουμε η καμπύλη ϵ'' να μεγιστοποιηθεί για κάποια τιμή συχνότητας και, κατόπιν, να αρχίζει να ελαττώνεται. Αναλυτικότερα, στη συχνότητα μεγιστοποίησης της ϵ'' η πόλωση συγχρονίζεται με το πεδίο, ενώ στις ακόμα χαμηλότερες συχνότητες τα δίπολα έχουν κατορθώσει να κινούνται γρηγορότερα από το πεδίο, δηλαδή η πόλωση να προηγείται του πεδίου. Για το λόγο αυτό, δε σημειώνονται απώλειες ενέργειας, δηλαδή η ϵ'' φθίνει, ενώ αυξάνει η ενέργεια που αποθηκεύεται στο σύστημα. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή της καμπύλης ϵ'' (διπολική πόλωση) αντιστοιχεί στο μέσο του «σκαλοπατιού» που εμφανίζεται στην καμπύλη αποθήκευσης, ϵ' , όπως φαίνεται και στην ακόλουθη εικόνα:

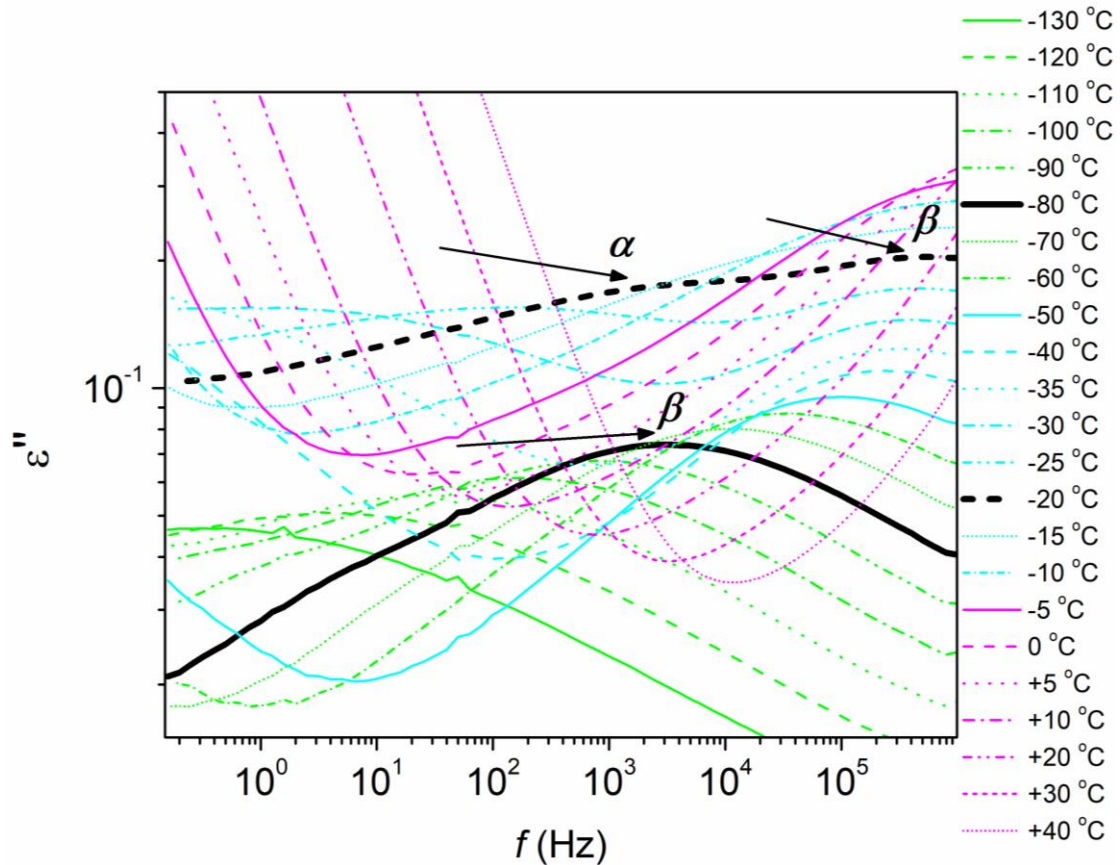


Εικόνα 2.16: Καμπύλες ϵ' , ϵ'' στην περιοχή της συχνότητας

Ωστόσο, η πόλωση των διπόλων εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία, διότι η αποθηκευμένη θερμική ενέργεια των διπόλων εμποδίζει τον προσανατολισμό τους. Ειδικότερα, στην περίπτωση των πολυμερικών υλικών – που αποτελούν το

αντικείμενο μελέτης στην παρούσα εργασία – όταν βρίσκονται σε θερμοκρασία χαμηλότερη από αυτή της υαλώδους μετάβασης ($T < T_g$), έχουν ακινητοποιημένες τις πολυμερικές τους αλυσίδες, ενώ η κίνηση επιστρέφει για $T \geq T_g$. Παρ' όλα αυτά, για θερμοκρασίες μικρότερες της T_g , η ηλεκτρική διέγερση σε συνδυασμό με τη σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί κίνηση μικρότερων διπόλων (τοπικά δίπολα), που το καθένα θεωρούμε ότι αντιστοιχεί σε μία πλευρική ομάδα του μονομερούς. Τα δίπολα αυτά αποτελούν το λεγόμενο β μηχανισμό κίνησης. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας και πλησιάζοντας στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης τα δίπολα του β μηχανισμού θα έχουν αποκτήσει ικανό ποσό κινητικής ενέργειας προκειμένου να παρασύρουν τα μεγαλύτερα δίπολα, που αντιστοιχούν στις πολυμερικές αλυσίδες και αποτελούν τον α μηχανισμό κίνησης. Εναλλακτικά, οι μηχανισμοί κίνησης α & β καλούνται και διπολικοί μηχανισμοί [40].

Συνοψίζοντας, λοιπόν, σε θερμοκρασίες $T < T_g$ υπάρχει κινητικότητα μόνο των τοπικών διπόλων, συνεπώς οι κορυφές των καμπυλών στα γραφήματα του ϵ'' και τα «σκαλοπάτια» του ϵ' , που εμφανίζονται καθώς μεταβάλλεται η συχνότητα του ηλεκτρικού πεδίου, αφορούν τον β μηχανισμό. Σε θερμοκρασίες στην περιοχή της T_g , μέσω των συνεργατικών κινήσεων των τοπικών διπόλων αποκτούν σταδιακά ευκινησία και οι πολυμερικές αλυσίδες, επομένως στα γραφήματα ϵ'' συνυπάρχουν οι κορυφές των α, β μηχανισμών. Τέλος, για θερμοκρασίες όλο και μεγαλύτερες της T_g ο α μηχανισμός γίνεται ισχυρότερος του β , με αποτέλεσμα να κυριαρχεί μόνο η κορυφή του α στα γραφήματα του ϵ'' . Μία αντιπροσωπευτική εικόνα των όσων ειπώθηκαν παραπάνω είναι το ακόλουθο διάγραμμα ϵ'' συναρτήσεως της συχνότητας σε διάφορες θερμοκρασίες για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές:



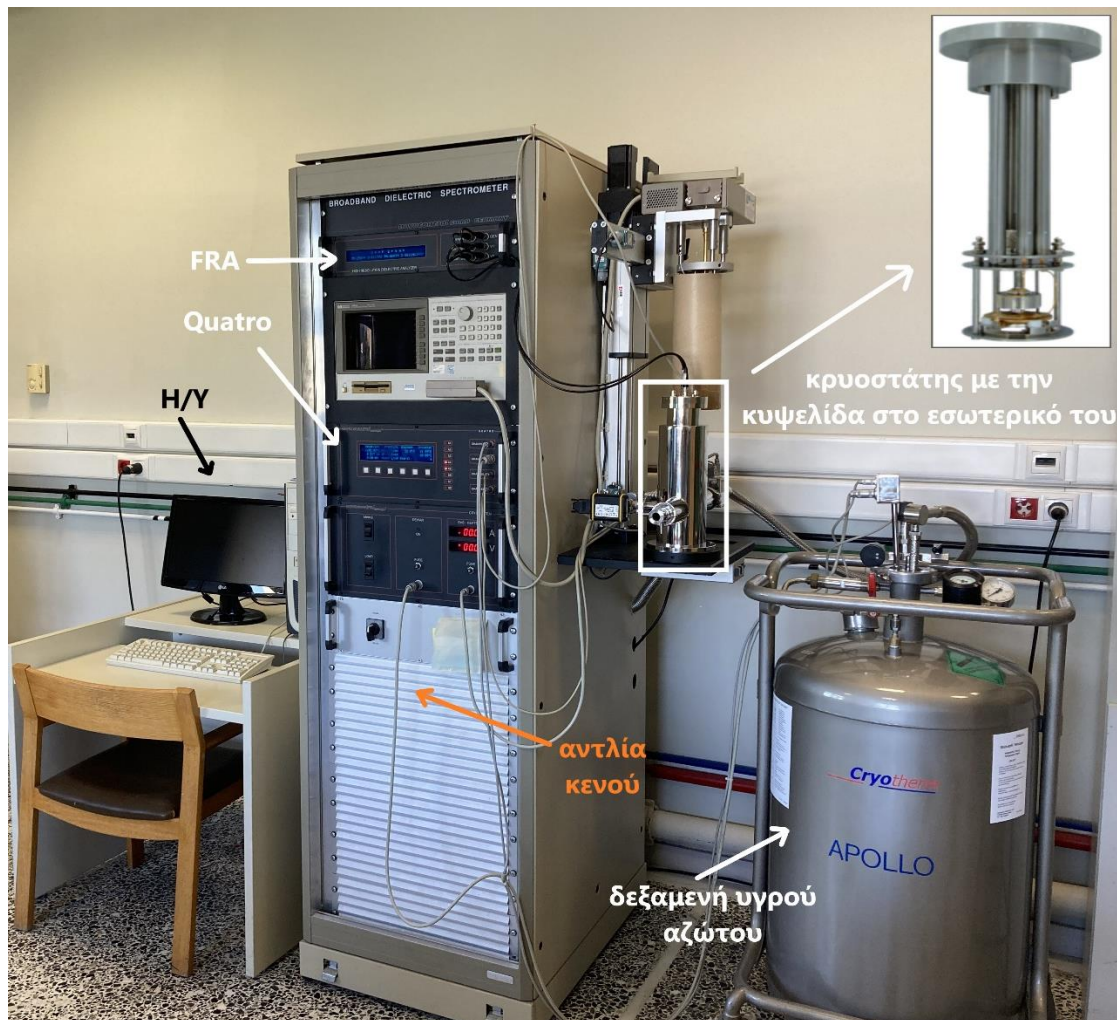
Εικόνα 2.17: α, β διπολικοί μηχανισμοί ημικρυσταλλικού πολυμερούς PBsu όπως αποτυπώνονται σε διάγραμμα $\epsilon''(f)$ ενός πειράματος DRS

2.4.3. Πειραματική διάταξη

Για την πραγματοποίηση μετρήσεων με την τεχνική DRS χρησιμοποιήθηκε η διάταξη (Broadband Dielectric Spectroscopy, BDS) του εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του ΕΜΠ, η οποία αποτελείται από τα εξής βασικά μέρη:

- τον αναλυτή απόκρισης συχνότητας (Frequency Response Analyzer, FRA) Alpha Analyzer της Novocontrol για τον έλεγχο όλων των ηλεκτρικών συστημάτων.
- το σύστημα Cryosystem της Novocontrol που περιλαμβάνει:
 - τη δεξαμενή υγρού αζώτου (dewar N_2) για την ψύξη του συστήματος
 - τον κρουστάτη διπλών τοιχωμάτων μέσα στον οποίο τοποθετείται η κυψελίδα με τον πυκνωτή και το δείγμα
 - την αντλία κενού, που συνδέεται με τον κρουστάτη για τη δημιουργία συνθηκών κενού στο περιβάλλον της κυψελίδας για τη διευκόλυνση των θερμοκρασιακών μεταβολών

- ο τη συσκευή Quatro για τον έλεγχο όλων των παραμέτρων που σχετίζονται με τη θερμοκρασία και την καταγραφή αυτής
- τον Η/Υ με το λογισμικό WinDETA για την ρύθμιση όλων των παραμέτρων κάθε μέτρησης, την παρακολούθηση της εξέλιξής της και τη λήψη των αποτελεσμάτων.



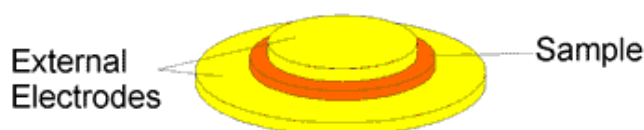
Εικόνα 2.18: Διάταξη DRS της Novocontrol, Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας, Τομέας Φυσικής, ΕΜΠ

2.4.4. Πρωτόκολλο μετρήσεων

Οι μετρήσεις με τη μέθοδο DRS έγιναν για δύο σκοπούς, αφενός για τη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των δειγμάτων και αφετέρου για τη μελέτη της μοριακής δυναμικής τους. Καθώς υπάρχουν διαφοροποιήσεις στα βήματα πρωτόκολλα που ακολουθήθηκαν θα τα παρουσιάσουμε ξεχωριστά.

2.4.4.1. Ηλεκτρική αγωγιμότητα (θερμοκρασία δωματίου, RT)

Τα δείγματα είχαν διάμετρο 12.5 mm και πάχος μεταξύ 1.15 – 1.45 mm, που μετρήθηκε με παχύμετρο ακριβείας. Το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε μεταξύ των δύο – πολύ καλά γυαλισμένων – κυκλικών ορειχάλκινων οπλισμών του πυκνωτή, η διάμετρος του οποίου καθορίζεται από το επάνω ηλεκτρόδιο που ήταν 10 mm. Κατόπιν, εισάγοντας το πάχος του δείγματος και τη διάμετρο του πυκνωτή στο λογισμικό WinDETA, αυτό υπολογίζει κάθε φορά τη σταθερά C_0 του κενού πυκνωτή.



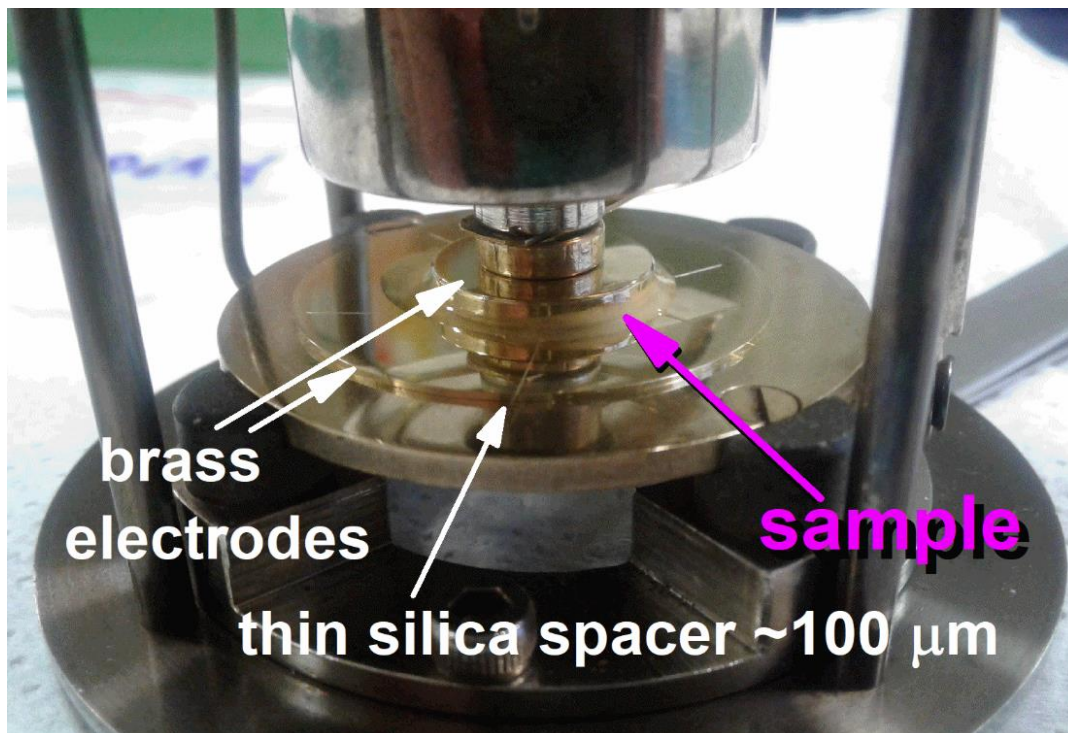
Εικόνα 2.19: Σχηματική αναπαράσταση πυκνωτή (ηλεκτρόδια και δείγμα) [41]

Στο πείραμα αυτό όλες οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου, συνεπώς δεν ενεργοποιήθηκε η αντλία κενού της κυψελίδας. Για κάθε δείγμα καταγράψαμε την ηλεκτρική αγωγιμότητα, σ_{AC} , συναρτήσει της συχνότητας που κυμαινόταν από $10^6 - 10^{-1}$ Hz. Το πλάτος του εφαρμοζόμενου πεδίου ήταν 1 V.

2.4.4.2. Μοριακή δυναμική

Για την εκτέλεση πειραμάτων μοριακής δυναμικής ένα μικρό κομμάτι δείγματος τοποθετήθηκε πάνω στο πρώτο κυκλικό ορειχάλκινο ηλεκτρόδιο και θερμάνθηκε σε θερμαντική πλάκα (hot plate) περίπου στους 170 °C, έως ότου να λιώσει. Κατόπιν, τοποθετήθηκαν επάνω του τρεις ή τέσσερις λεπτές ίνες πυριτίας (silica spacers) πάχους ~100 μm και από πάνω το δεύτερο παχύ ορειχάλκινο ηλεκτρόδιο διαμέτρου 14 mm, που ταυτίζεται με τη διάμετρο του πυκνωτή. Έπειτα, αφαιρέθηκε από την πλάκα και αφέθηκε να κρυώσει, προκειμένου να σταθεροποιηθεί. Με τη διαδικασία αυτή το δείγμα αποκτά πολύ μικρό πάχος, ίσο με αυτό των silica spacers, και συγχρόνως κατανέμεται ομοιόμορφα μεταξύ των οπλισμών. Τα silica spacers διασφαλίζουν, ότι η απόσταση των οπλισμών θα παραμείνει σταθερή και αποτρέπουν τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος στο εσωτερικό του πυκνωτή. Έτσι, αναμένουμε να καταγραφεί ισχυρό σήμα με πολύ χαμηλό θόρυβο [26]. Ομοίως με προηγουμένως, εισάγοντας το πάχος του δείγματος

(~100 μm) και τη διάμετρο του πυκνωτή (14 mm) στο λογισμικό WinDETA, αυτό υπολογίζει τη σταθερά C_0 του πυκνωτή.



Εικόνα 2.20: Δείγμα εντός του πυκνωτή στην κυψελίδα

Στη συνέχεια, αφού η κυψελίδα τοποθετήθηκε εντός της συσκευής, ενεργοποιήθηκε η αντλία κενού, ώστε να επιταχυνθούν οι θερμοκρασιακές αλλαγές, εφόσον εδώ η θερμοκρασία ξεκίνησε από τους -140°C και έφτασε στους 40°C με βήμα 5°C ή 10°C . Σε κάθε βήμα καταγράψαμε το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, ϵ'' ως συνάρτηση της συχνότητας, όταν αυτή μεταβαλλόταν από $10^6 - 10^{-1}$ Hz. Το πλάτος του εφαρμοζόμενου πεδίου ήταν 1 V.

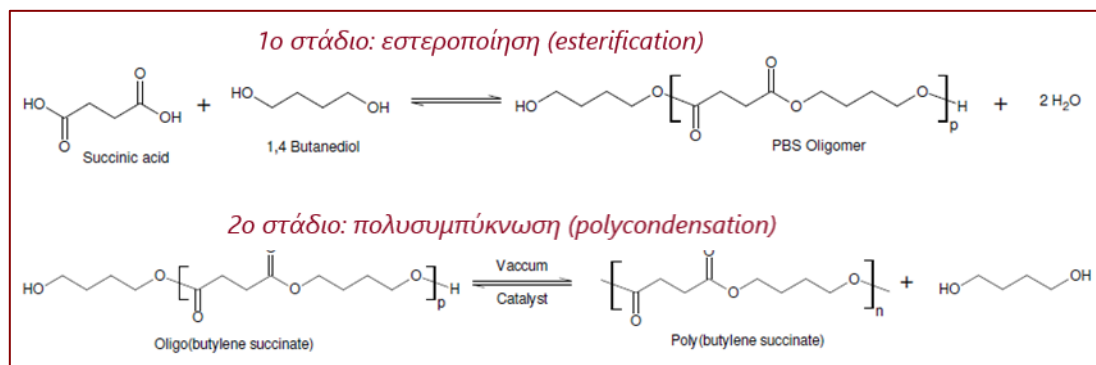
Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί, ότι παρόλο που ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία για την προετοιμασία όλων των δειγμάτων (melting, silica spacers), τρία δείγματα εμφάνισαν αγωγιμότητα, αφότου είχαν τοποθετηθεί στον πυκνωτή. Εξαιτίας αυτού, αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθούν παχιά δείγματα (thick sample) πάχους ~ 1.3 mm, χωρίς να υποβληθούν σε θερμική επεξεργασία, όπως συνέβη και στις μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Με τον τρόπο αυτό, πράγματι δεν καταγράφηκε αγωγιμότητα στο εσωτερικό του πυκνωτή, όμως αναμένουμε να μειωθεί σημαντικά ο λόγος σήμα/θόρυβος.

3. Υλικά προς μελέτη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν πέντε υλικά, το πολυμερές PBSu και τα νανοσύνθετα PBSu/SiO₂ 1%, PBSu/MMT 1%, PBSu/GO 1% και PBSu/MWCNTs 1%.

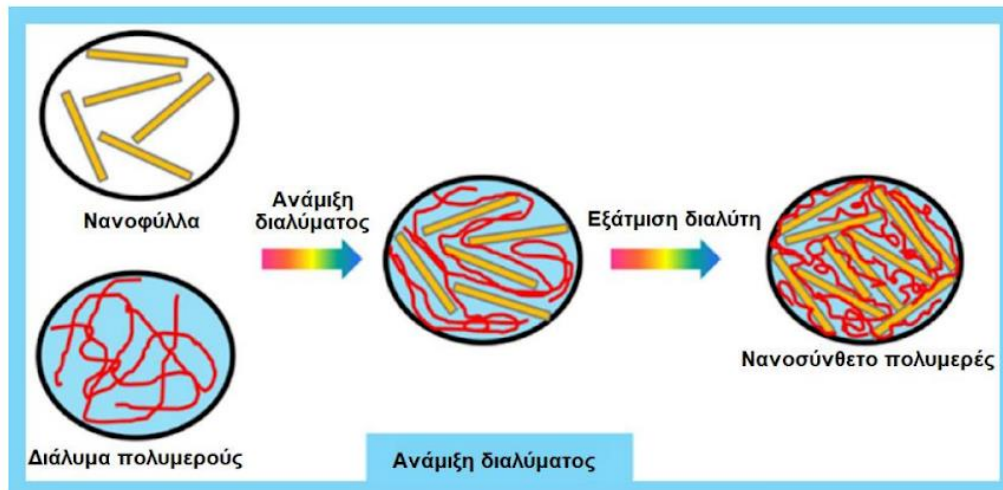
3.1. Παρασκευή δοκιμών

Ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) (poly(butylene succinate), PBSu, που μελετήθηκε δεν είναι εμπορικός, αλλά συντέθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Πολυμερών, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, ΑΠΘ (Δημήτρης Μπικιάρης, Καθηγητής). Για τη σύνθεση του PBSu εφαρμόστηκε η μέθοδος πολυσυμπύκνωσης με τήξη σε δύο στάδια – εστεροποίηση και πολυσυμπύκνωση – (two stage melt polycondensation method, esterification and polycondensation), μεταξύ του ηλεκτρικού οξέος (succinic acid, SA) και της 1,4 – βουτανοδιόλης (1,4 – Butanediol, BDO) σε μοριακή αναλογία 1/1.1, τα οποία αγοράστηκαν από την Alfa Aesar (Kandel, Germany).



Εικόνα 3.1: Σύνθεση PBSu σε δύο στάδια (εστεροποίηση & πολυσυμπύκνωση) [42]

Τα νανοσύνθετα, που μελετήθηκαν, ήταν **πολυμερικής μήτρας PBSu** και περιείχαν **νανοέγκλεισμα σε περιεκτικότητα 1%**. Παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο ανάμειξης με διαλύτη (solvent evaporation method) (βλ. *Εικόνα 3.2*) και το μοριακό βάρος όλων παρέμεινε περίπου σταθερό ίσο με $M_n \approx 40000$ g/mol. Σημειώνεται, ότι ο όρος aspect ratio, AR, που αναφέρεται παρακάτω, είναι ο λόγος της μεγαλύτερης διάστασης προς τη μικρότερη διάσταση του εγκλείσματος.



Εικόνα 3.2: Σχηματική απεικόνιση της παρασκευής νανοςύνθετου πολυμερούς με τη μέθοδο ανάμιξης [17]

Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τα κάτωθι εγκλείσματα:

- ❖ σφαιρικά νανοσωματίδια πυριτίας, **SiO₂ Aerosil® 200** με ειδική επιφάνεια 200 m²/g, μέγεθος σωματιδίου < 15 nm και AR_{SiO₂} ~1 (aspect ratio) της εταιρείας Evonik, Essen, Germany
- ❖ φυλλόμορφοι πηλοί μοντμοριλλονίτη πολλαπλών στρωμάτων, **MMT Cloisite® 10A** της Southern Clay Products, USA τροποποιημένοι με dimethyl benzyl hydrogenated tallow quaternary ammonium, απόσταση μεταξύ των στρωμάτων $d_{space} = 1.96$ nm, μέσο μέγεθος ~20 μm και AR_{MMT} ≈ 10 – 400
- ❖ φυλλόμορφα νανοσωματίδια Graphene Oxide, **GO**, ειδικής επιφάνειας 35 m²/g με διαστάσεις ~5 μm × 5 μm και πάχος 0.61 nm και AR_{GO} ≈ 40 – 400, τα οποία είναι τα μόνα μη εμπορικά εγκλείσματα που χρησιμοποιήθηκαν και συντέθηκαν στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Πολυμερών, Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ με την επονομαζόμενη μέθοδο Tour
- ❖ νανωσλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (Multi – walled carbon nanotubes), **MWCNTs** (ή **CNTs** για συντομία στην παρούσα εργασία) της Glonatech S.A., Athens, Greece με μέσο μήκος ~5 μm, διάμετρο ~ 16 nm, πυκνότητα 0.2 g/cm³ και AR_{CNTs} ≈ 150 – 500

3.2. Διαστάσεις δοκιμών

Πίνακας 3.1: Διαστάσεις δοκιμών σε DSC/TMDSC & LFA

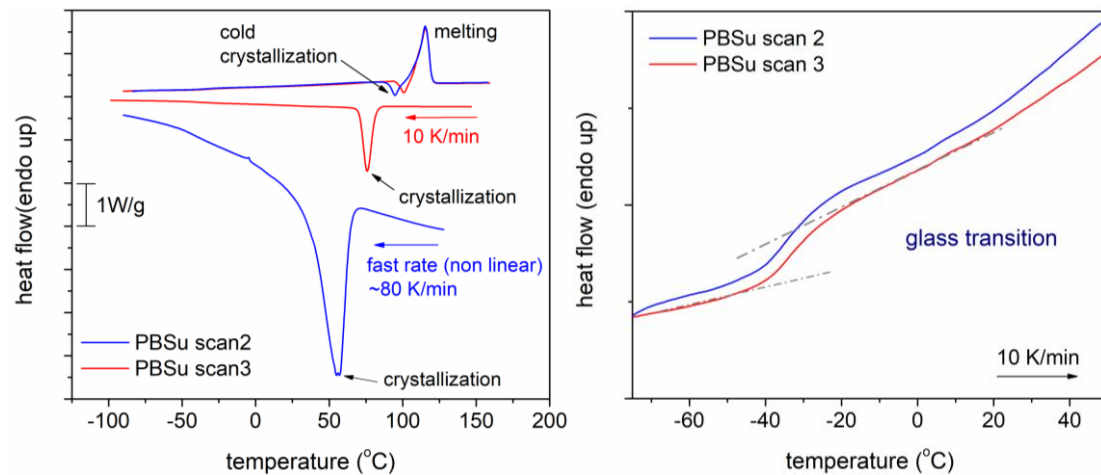
Δοκίμιο \ Τεχνική	DSC / TMDSC	LFA	
	μάζα m [mg]	πάχος L [mm]	πυκνότητα ρ [g/cm ³]
PBSu (neat)	7.46	1.26	1.43
PBSu/SiO ₂ 1%	7.20	1.18	1.47
PBSu/MMT 1%	6.84	1.45	1.30
PBSu/GO 1%	6.63	1.15	1.29
PBSu/CNTs 1%	7.39	1.18	1.58

Πίνακας 3.2: Διαστάσεις δοκιμών σε DRS αγωγιμότητας & μοριακής δυναμικής

Δοκίμιο \ Τεχνική	DRS (αγωγιμότητα)	DRS (μοριακή δυναμική)
	διάμετρος πυκνωτή: 10 mm	διάμετρος πυκνωτή: 14 mm
	πάχος L [mm]	πάχος L
PBSu (neat)	1.26	100 μ m (silica spacers)
PBSu/SiO ₂ 1%	1.18	100 μ m (silica spacers)
PBSu/MMT 1%	1.45	1.3 mm (thick sample)
PBSu/GO 1%	1.15	1.3 mm (thick sample)
PBSu/CNTs 1%	1.18	1.3 mm (thick sample)

4. Πειραματικά αποτελέσματα και ανάλυση

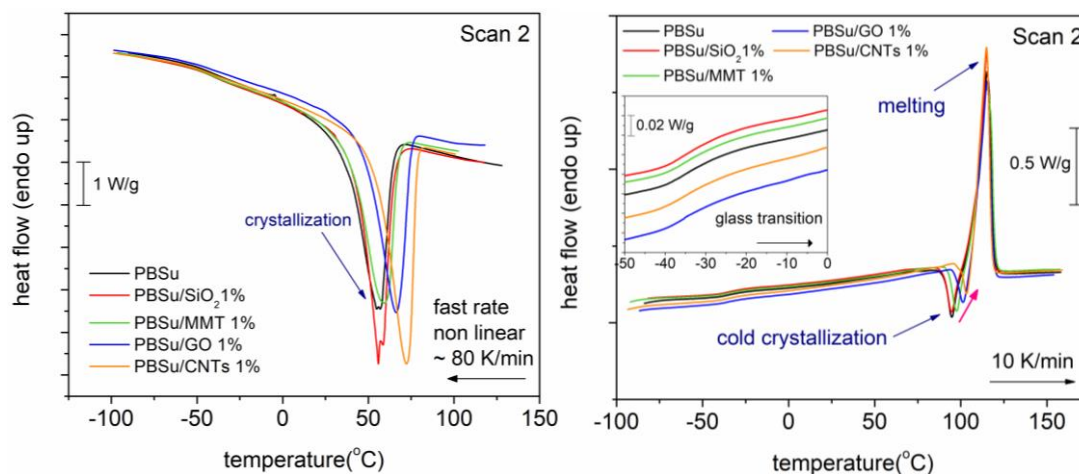
4.1. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, DSC



Εικόνα 4.1: Αντιπροσωπευτική εικόνα συνολικού πειράματος DSC (αριστερά), υαλώδους μετάβαση κατά τη θέρμανση (δεξιά) του καθαρού PBSu

Στην παραπάνω εικόνα παρουσιάζεται το συνολικό αποτέλεσμα της μέτρησης DSC για το καθαρό PBSu και σημειώνονται οι θερμικές μεταβάσεις που λαμβάνουν χώρα (κρυστάλλωση, ψυχρή κρυστάλλωση, τήξη). Επιπλέον, σε μεγέθυνση φαίνονται τα «σκαλοπάτια» της υαλώδους μετάβασης κατά τη θέρμανση του scan 2 και του scan 3. Ο κατακόρυφος άξονας της ροής θερμότητας έχει κανονικοποιηθεί διαιρώντας με τη μάζα του PBSu. Ανάλογη κανονικοποίηση έγινε σε όλα τα διαγράμματα DSC που θα ακολουθήσουν, με τις μάζες των δειγμάτων να έχουν καταγραφεί στον *Πίνακα 3.1*.

4.1.1. Scan 2 (γρήγορη ψύξη και θέρμανση με 10 K/min)

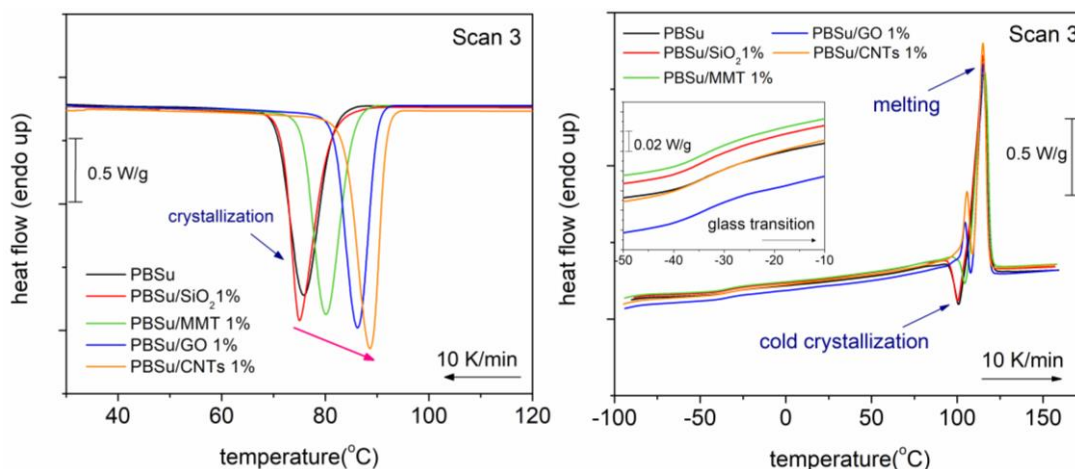


Εικόνα 4.2: Συγκριτικά θερμογράμματα ψύξης (αριστερά) και θέρμανσης (δεξιά) του scan 2 για όλα τα δείγματα

Η γρήγορη ψύξη στο scan 2 ήταν μια προσπάθεια διατήρησης των δειγμάτων στην άμορφη κατάσταση. Ο στόχος δεν επετεύχθη, αφού όπως φαίνεται στην *Εικόνα 4.2 αριστερά* όλα τα δείγματα εμφάνισαν καμπύλη κρυστάλλωσης. Ο ρυθμός ψύξης ήταν μη γραμμικός, ενώ κοντά στην κορυφή της κρυστάλλωσης υπολογίστηκε περίπου ίσος με 80 K/min. Εν γένει, η προσθήκη εγκλείσματος φαίνεται να μετατοπίζει την κορυφή κρυστάλλωσης προς τα δεξιά του οριζόντιου άξονα, δηλαδή επιταχύνει το φαινόμενο.

Κατά τη θέρμανση ο ρυθμός είναι πλέον σταθερός ίσος με 10 K/min και, αρχικά, πραγματοποιείται η υαλώδη μετάβαση όλων των δειγμάτων (βλ. ένθετο *Εικόνας 4.2 δεξιά*), και λίγο πριν την τήξη των κρυστάλλων λαμβάνει χώρα το εξώθερμο φαινόμενο της ψυχρής κρυστάλλωσης. Σε κάθε περίπτωση η προσθήκη εγκλείσματος δεν επηρεάζει την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, ούτε μετατοπίζει την κορυφή τήξης. Ωστόσο, επιδρά στη θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης, την οποία αυξάνει (οριζόντια μετατόπιση κορυφής προς τα δεξιά).

4.1.2. Scan 3 (ψύξη και θέρμανση με 10 K/min)



Εικόνα 4.3: Συγκριτικά θερμογράμματα ψύξης (αριστερά) και θέρμανσης (δεξιά) του scan 3 για όλα τα δείγματα

Στον παρόντα κύκλο ψύξης – θέρμανσης ο ρυθμός είναι σταθερός παντού, ίσος με 10 K/min. Η προσθήκη εγκλείσματος, με εξαίρεση ίσως το SiO₂, αυξάνει σημαντικά τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_c , ενώ, όπως και στο scan 2, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g και η θερμοκρασία τήξης, T_m δεν επηρεάζονται σε κανένα δείγμα. Επιπρόσθετα, λίγο πριν την τήξη εμφανίζεται κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης στο καθαρό PBSu και στα νανοσύνθετα με SiO₂ και MMT, αλλά όχι στα νανοσύνθετα με GO και CNTs, που αντ' αυτής υπάρχει διπλή κορυφή τήξης (double melting). Ωστόσο, εικάζουμε ότι πραγματοποιείται το φαινόμενο ψυχρής κρυστάλλωσης και στις δύο αυτές περιπτώσεις, αλλά είναι αρκετά ασθενέστερο από τη διπλή τήξη, οπότε και δεν εμφανίζεται στις καμπύλες του DSC.

Πίνακας 4.1: Συγκεντρωτικός πίνακας μεγεθών ενδιαφέροντος για το scan 3

Sample	scan 3 – cooling (10 K/min)			scan 3 – heating (10 K/min)									
	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]	CF_c [%]	T_g [°C]	ΔT_g [°C]	Δc_p [J g ⁻¹ K ⁻¹]	$\Delta c_{p,n}$ [J g ⁻¹ K ⁻¹]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	CF_{cc} [%]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	CF_m [%]
PBSu (neat)	76	74	35	-34	15	0.21	0.32	101	5	2	115	81	39
PBSu/ SiO ₂ 1%	75	77	37	-34	15	0.22	0.35	100	4	2	115	82	39
PBSu/ MMT 1%	80	78	37	-34	14	0.20	0.32	104	1	1	116	79	38
PBSu/ GO 1%	86	70	33	-35	12	0.17	0.26	–	–	–	115*	74	35
PBSu/ CNTs 1%	89	69	33	-34	16	0.22	0.33	–	–	–	115*	77	37

Παρατηρήσεις

- Το (*) αντιστοιχεί σε διπλή κορυφή τήξης. Η T_m προκύπτει από την κύρια κορυφή.
- Υπενθυμίζεται η σχέση για το βαθμό κρυσταλλικότητας:

$$CF_i = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_{100\%}^{PBSu}} \quad (4.1)$$

με $\Delta H_{100\%}^{PBSu} = 210$ J/g η πειραματικά υπολογισμένη τιμή του 100% κρυσταλλικού PBSu και i το φαινόμενο της κρυστάλλωσης, της ψυχρής κρυστάλλωσης ή της τήξης.

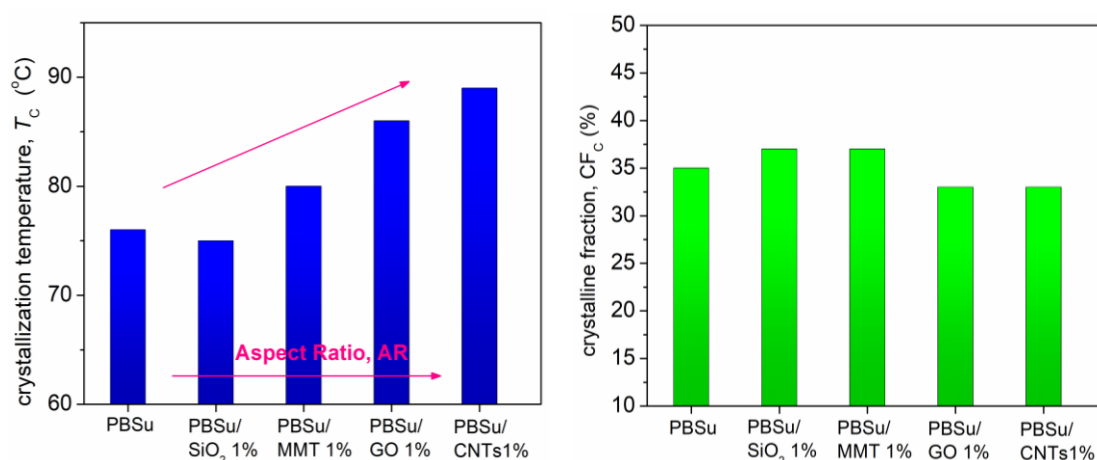
- $\Delta T_g = T_{g,onset} - T_{g,end}$, όπου $T_{g,onset}$ η θερμοκρασία στην οποία εκτιμήσαμε ότι ξεκινά το «σκαλοπάτι» της υαλώδους μετάβασης και $T_{g,end}$ η θερμοκρασία που τελειώνει. Η T_g αντιστοιχεί στο μισό της μέγιστης μεταβολής της Δc_p (βλ. *Εικόνα 2.2 δεξιά*, σελ. 15).
- Η κανονικοποιημένη μεταβολή θερμοχωρητικότητας (normalized Δc_p):

$$\Delta c_{p,n} = \frac{\Delta c_p}{1 - CF_c} \quad (4.2)$$

όπου CF_c ο βαθμός κρυσταλλικότητας κατά την ψύξη και Δc_p η εκτιμώμενη διαφορά της θερμοχωρητικότητας (βλ. *Εικόνα 2.2 δεξιά*, σελ. 15). Η κανονικοποίηση αυτή είναι απαραίτητη, διότι στην υαλώδη μετάβαση συμμετέχει μόνο το άμορφο μέρος του πολυμερούς και εφόσον κατά την ψύξη δεν διατηρήθηκε άμορφο, είναι απαραίτητο να αφαιρεθεί το ποσοστό του κρυσταλλικού πολυμερούς.

- Σημειώνεται, ότι κανονικά θα έπρεπε να γίνει κανονικοποίηση και με την ποσότητα $(100 - \varphi) \%$, όπου φ το ποσοστό του εγκλείσματος στο καθαρό πολυμερές, στα μεγέθη ΔH_i , CF_i και Δc_p . Ωστόσο, επειδή στην περίπτωσή μας το έγκλεισμα αποτελεί μόλις το 1% των δειγμάτων η συγκεκριμένη κανονικοποίηση μπορεί να παραλειφθεί, αφού οι μεταβολές στις τιμές των μεγεθών θα είναι αμελητέες.
- Στον αριθμό των σημαντικών ψηφίων των αποτελεσμάτων του παραπάνω πίνακα εμπεριέχονται τα εκάστοτε πειραματικά σφάλματα (σφάλματα ανάγνωσης, ανθρώπινος παράγοντας).
- Το γεγονός ότι εμφανίζονται μεταβολές στα μεγέθη, που αφορούν τα νανოსύνθετα σε σχέση με τα αντίστοιχα του καθαρού πολυμερούς – άλλοτε μεγαλύτερες και άλλοτε μικρότερες – είναι ένδειξη καλής διασποράς των νανοσωματιδίων.

Για την ευκολότερη μελέτη της επίδρασης των εγκλεισμάτων στα μεγέθη ενδιαφέροντος του *Πίνακα 4.1* κατασκευάζονται τα ακόλουθα ραβδογράμματα:

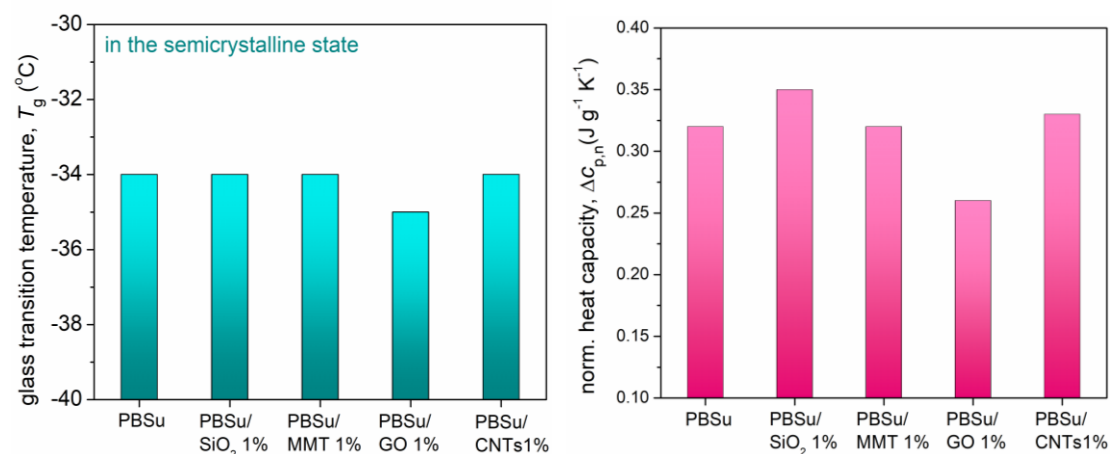


Εικόνα 4.4: Συγκριτικά ραβδογράμματα της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, T_c (αριστερά) και του βαθμού κρυσταλλικότητας, CF_c (δεξιά) για όλα τα δείγματα

Όπως προαναφέρθηκε, τα νανოსύνθετα – με εξαίρεση το PBSu/SiO₂ – εμφανίζουν αυξημένη T_c σε σχέση με το καθαρό πολυμερές. Συνεπώς, τα εγκλείσματα δρουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης επιταχύνοντας το φαινόμενο. Η σειρά δραστηριότητας των εγκλεισμάτων με βάση την *Εικόνα 4.4 αριστερά* είναι SiO₂ < MMT < GO < CNTs, η οποία είναι σύμφωνη και με τη σειρά αύξησης του aspect ratio: $AR_{SiO_2} < AR_{MMT} \approx AR_{GO} < AR_{CNTs}$.

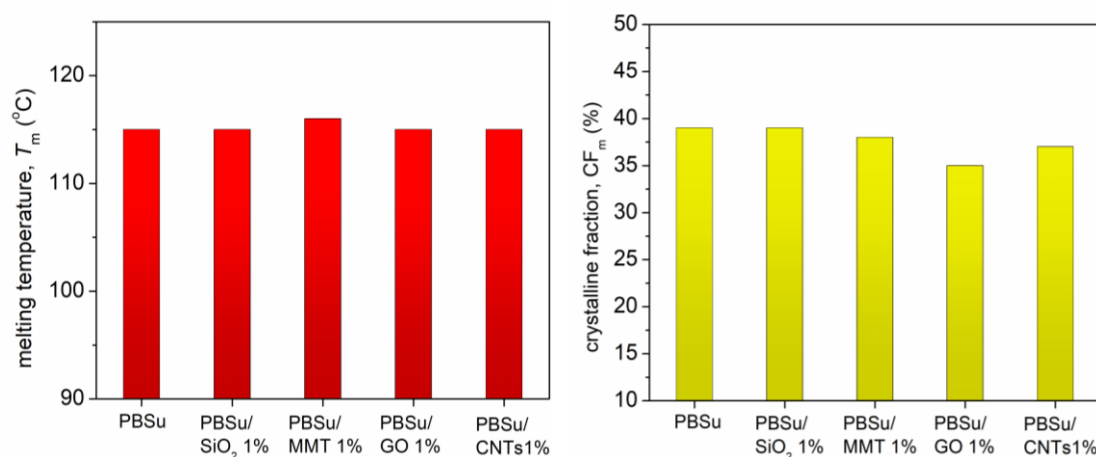
Αντίστοιχα με την T_c αναμέναμε να αυξηθεί και ο βαθμός κρυσταλλικότητας CF_c . Κάτι τέτοιο είναι προφανές (βλ. *Εικόνα 4.4 δεξιά*) ότι δε συμβαίνει, εφόσον ο CF_c όχι μόνο δεν αυξάνει, αλλά παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστος. Εξαιτίας αυτού συμπεραίνουμε ότι η ημικρυσταλλική μορφολογία (μέγεθος, πυκνότητα, ποιότητα των κρυστάλλων) μεταξύ των νανοςύνθετων θα αλλάζει σημαντικά. Για παράδειγμα, είναι πιθανό σε ένα από τα νανοςύνθετα να έχουμε περισσότερους, αλλά μικρότερους κρυστάλλους, ενώ σε ένα άλλο λιγότερους αλλά μεγαλύτερους.

Εικόνα της ημικρυσταλλικής μορφολογίας θα μπορούσε να δώσει το πολωτικό μικροσκόπιο (Polarized Light Microscopy – PLM), το οποίο διαφέρει από το κοινό μικροσκόπιο, καθώς διαθέτει στρεφόμενη τράπεζα και δύο πολωτικά φίλτρα, τον πολωτή και τον αναλυτή. Μέσω του πολωτικού μικροσκοπίου είναι δυνατόν να διακρίνουμε το πλήθος, το σχήμα, το μέγεθος και τη διασπορά των κρυστάλλων (σφαιρουλίτες PBSu) [43].



Εικόνα 4.5: Συγκριτικά ραβδογράμματα της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, T_g (αριστερά) και της κανονικοποιημένης μεταβολής θερμοχωρητικότητας, ΔC_p (δεξιά) για όλα τα δείγματα

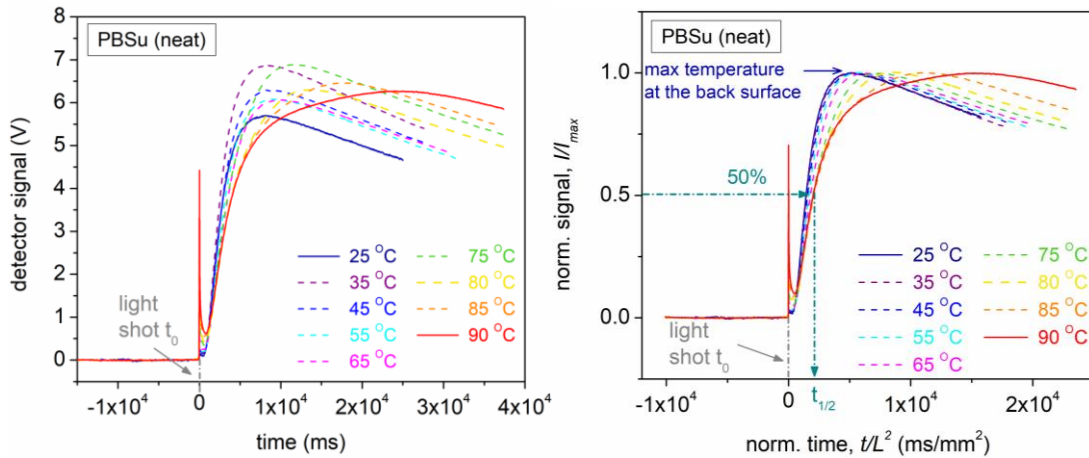
Τα μεγέθη της *Εικόνας 4.5* δε μεταβάλλονται σημαντικά, ούτε με συστηματικό τρόπο. Πιο συγκεκριμένα, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g , είναι περίπου σταθερή για όλα τα δείγματα ίση με -35°C . Επιπλέον, η θερμοχωρητικότητα, $\Delta c_{p,n}$, κυριαρχείται από το βαθμό κρυσταλλικότητας, CF_c , (βλ. εξίσωση (4.2)), που παραμένει σχεδόν αμετάβλητος. Η επίδραση, λοιπόν, των εγκλεισμάτων στην υαλώδη μετάβαση είναι έμμεση και δε θα μπορούσε να ήταν αλλιώς, εφόσον ούτε άμορφο κατορθώσαμε να διατηρήσουμε κατά την ψύξη κάποιο από τα δείγματα, ούτε σε πολύ μεγάλο ποσοστό ($> 30\%$) βρίσκονται τα εγκλείσματα.



Εικόνα 4.6: Συγκριτικά ραβδογράμματα της θερμοκρασίας τήξης, T_m (αριστερά) και του βαθμού κρυσταλλικότητας κατά την τήξη, CF_m (δεξιά) για όλα τα δείγματα

Τέλος, απουσία αξιοσημείωτων μεταβολών έχουμε και στα μεγέθη T_m και CF_m , που παρουσιάζονται στην *Εικόνα 4.6*, επομένως, η επιρροή των εγκλεισμάτων είναι και πάλι έμμεση. Το μόνο που θα μπορούσε να παρατηρηθεί είναι ότι η δεύτερη χαμηλότερη κορυφή τήξης στα νανოსύνθετα με GO και CNTs υποδηλώνει ότι σχηματίστηκαν και ορισμένοι κρύσταλλοι χαμηλότερης ποιότητας, που τήχθηκαν σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

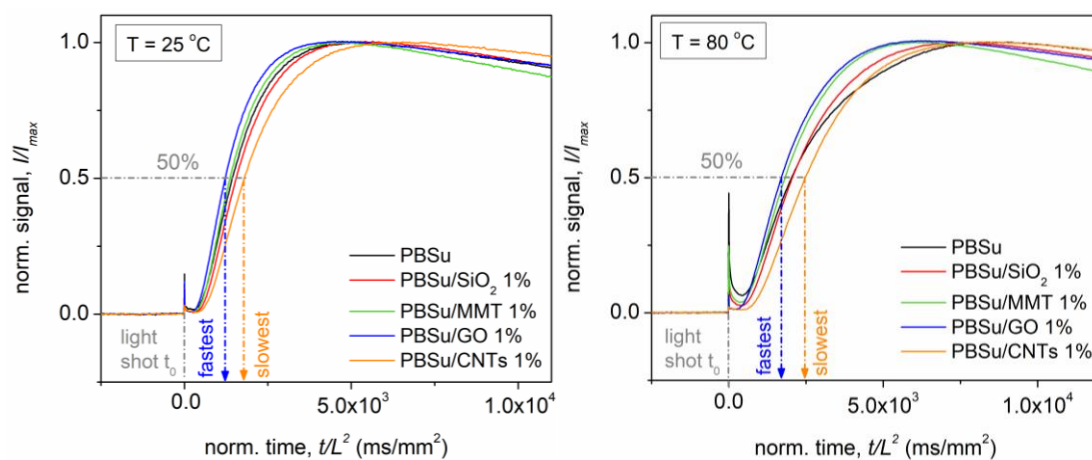
4.2. Light Flash Analysis, LFA



Εικόνα 4.7: Τυπική μέτρηση LFA για το PBSu σε διάφορες θερμοκρασίες με τον κατακόρυφο άξονα να εκφράζει το σήμα του ανιχνευτή στην οπίσθια επιφάνεια (back surface) του δείγματος και με τον οριζόντιο άξονα να μετρά το χρόνο (αριστερά). Κανονικοποιημένο γράφημα LFA για το PBSu σε διάφορες θερμοκρασίες με κατακόρυφο άξονα $signal/signal_{max}$ (αντίστοιχο του T/T_{max} της οπίσθιας επιφάνειας του δείγματος) και οριζόντιο άξονα t/L^2 , όπου L το πάχος του δείγματος (δεξιά).

Στις καμπύλες της *Εικόνας 4.7* (αριστερά) παρουσιάζεται το σήμα του υπέρυθρου (IR) ανιχνευτή ως συνάρτηση του χρόνου σε διάφορες θερμοκρασίες για το καθαρό PBSu. Όπως έχει αναλυθεί εκτενώς στην υποενότητα [2.3.2.](#), ο ανιχνευτής καταγράφει την εκπεμπόμενη ακτινοβολία από την οπίσθια πλευρά του δείγματος, της οποίας η θερμοκρασία αυξάνει, καθώς διαχέεται θερμότητα από την εμπρόσθια πλευρά, που έχει ακτινοβοληθεί με παλμό υψηλής έντασης. Η ακτινοβολήση συμβαίνει τη χρονική στιγμή $t_0 = 0$, ενώ πριν η θερμοκρασία των δειγμάτων είναι σταθερή και το σήμα στον ανιχνευτή είναι μηδενικό (επίπεδη baseline). Μετά την ακτινοβολήση η θερμοκρασία της οπίσθιας πλευράς αυξάνει, όπως και το σήμα του ανιχνευτή, μεγιστοποιείται και έπειτα μειώνεται ελαφρώς. Η συγκεκριμένη πτώση οφείλεται σε θερμικές απώλειες από το δείγμα, αφού οι συνθήκες δεν είναι ιδανικές όπως στο μοντέλο του Parker. Ακόμη, τη χρονική στιγμή t_0 καταγράφεται σε όλες τις θερμοκρασίες και σε όλα τα δείγματα (βλ. *Εικόνα 4.8*) μια οξεία κορυφή στο σήμα του ανιχνευτή. Αυτό συμβαίνει, διότι ο ανιχνευτής καταγράφει άμεσα τον παλμό και, πιθανόν, επειδή μετράμε υλικά χαμηλής θερμικής διαχυτότητας και αγωγιμότητας και μικρού πάχους. Εναλλακτικά, υπάρχει πιθανότητα τα δείγματα να μην έχουν καλυφθεί με αρκετή ποσότητα γραφίτη, κάτι που στην περίπτωσή μας δε συνέβη.

Στη συνέχεια, κανονικοποιούμε τις καμπύλες, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 4.7* (δεξιά), προκειμένου να έχουν όλες μέγιστη τιμή 1, ώστε να είναι ευκολότερη η εύρεση του 50% της μέγιστης μεταβολής, που αντιστοιχίζεται στο χρόνο $t_{1/2}$. Επιπλέον, διαιρούμε τον οριζόντιο άξονα με το τετράγωνο του πάχους (L^2) του εκάστοτε δείγματος (βλ. *Πίνακα 3.1*), ώστε όλα τα αποτελέσματα να είναι απολύτως συγκρίσιμα μεταξύ τους. Στα γραφήματα της *Εικόνας 4.8* επιλέγουμε να απεικονίσουμε τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα του LFA για μια χαμηλή (25°C) και για μια υψηλή (80°C) θερμοκρασία για όλα τα δείγματα.



Εικόνα 4.8: Συγκριτικά κανονικοποιημένα γραφήματα αποτελεσμάτων LFA για όλα τα δείγματα στους 25 °C (αριστερά) και στους 80 °C (δεξιά). Σημειώνονται τα δείγματα με τον αργότερο και το γρηγορότερο χρόνο $t_{1/2}$.

Ανάλογη εικόνα παρατηρείται για όλα τα δείγματα και στις υπόλοιπες θερμοκρασίες. Εκτιμώντας το χρόνο $t_{1/2}$ για κάθε δείγμα σε κάθε θερμοκρασία το λογισμικό της συσκευής LFA υπολογίζει τη θερμική διαχυτότητα, α , μέσω της εξίσωσης Parker και τη θερμική αγωγιμότητα, λ . Τα αποτελέσματα καταγράφονται και αναλύονται στις ακόλουθες δύο υποενότητες.

4.2.1. Θερμική διαχυτότητα, α

Πίνακας 4.2: Τιμές θερμικής διαχυτότητας, α , σε διάφορες θερμοκρασίες για όλα τα δείγματα

Temp. Sample	α [mm^2/sec]								
	25°C	35°C	45°C	55°C	65°C	75°C	80°C	85°C	90°C
PBSu (neat)	0.09	0.09	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
PBSu/ SiO₂ 1%	0.08	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06
PBSu/ MMT 1%	0.09	0.09	0.09	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07	0.06
PBSu/ GO 1%	0.11	0.10	0.10	0.10	0.09	0.08	0.08	0.07	0.07
PBSu/ CNTs 1%	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05

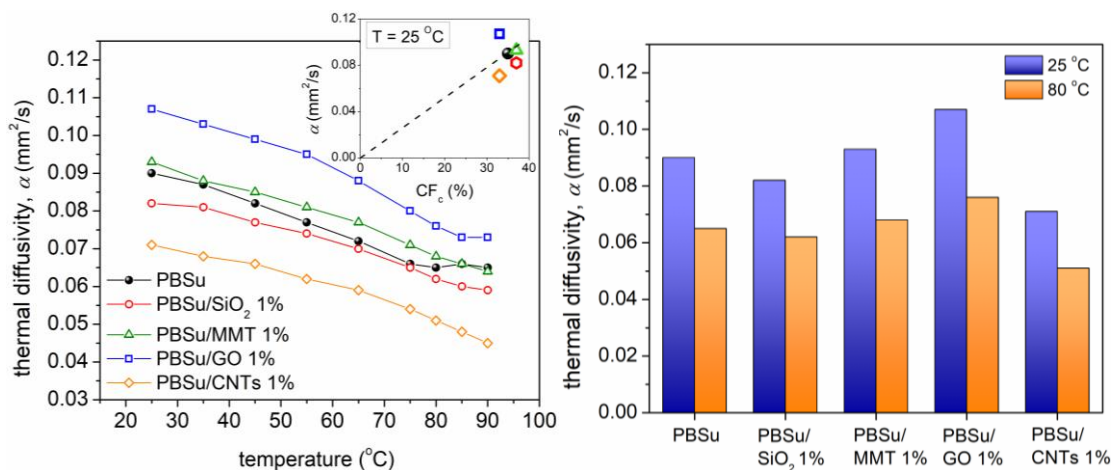
Παρατηρήσεις

- Υπενθυμίζεται ότι η θερμική διαχυτότητα υπολογίζεται από την **εξίσωση Parker**:

$$\alpha = 0.1388 \frac{L^2}{t_{1/2}} \quad (4.3)$$

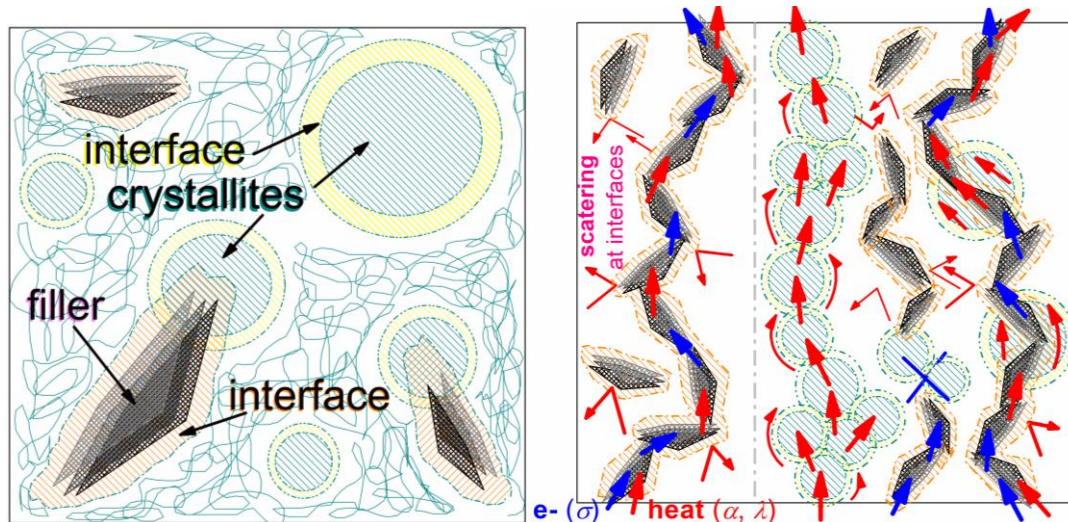
όπου $t_{1/2}$ ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει η θερμοκρασία της οπίσθιας πλευράς του δείγματος στο μισό της μέγιστης μεταβολής της και L το πάχος του δείγματος, που καταγράφεται στον Πίνακα 3.1. Στον αριθμό των σημαντικών ψηφίων των αποτελεσμάτων εμπεριέχονται τα εκάστοτε πειραματικά σφάλματα (σφάλματα ανάγνωσης, ανθρώπινος παράγοντας).

Βάσει των τιμών του Πίνακα 4.3 σχεδιάζουμε σε κοινό γράφημα για όλα τα δείγματα της εξάρτηση της θερμικής διαχυτότητας, α , από τη θερμοκρασία (Εικόνα 4.9). Επίσης, σημειώνεται ότι, σύμφωνα και με τα αποτελέσματα του DSC, οι μετρήσεις LFA έγιναν σε θερμοκρασιακή περιοχή αρκετά υψηλότερη της $T_g \approx -35^\circ\text{C}$ των δειγμάτων, αλλά χαμηλότερη της $T_m \approx 115^\circ\text{C}$ για όλα τα δείγματα.



Εικόνα 4.9: Θερμική διαχυτότητα, α , συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα και ένθετο με την εξάρτηση της θερμικής διαχυτότητας από το βαθμό κρυσταλλικότητας, CF_c (αριστερά). Συγκριτικά ραβδογράμματα θερμικής διαχυτότητας για όλα τα δείγματα στους 25 °C και στους 80 °C (δεξιά)

Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 4.9** (αριστερά) η θερμική διαχυτότητα όλων των δειγμάτων μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η προσθήκη εγκλείσματος άλλοτε αυξάνει και άλλοτε μειώνει τη θερμική διαχυτότητα, σε σχέση πάντα με το καθαρό PBSu, διότι «παλεύουν» ταυτοχρόνως δύο φαινόμενα. Για την καλύτερη κατανόησή τους θα χρησιμοποιήσουμε τα ακόλουθα σχήματα (**Εικόνα 4.10**):



Εικόνα 4.10: Κρύσταλλοι και εγκλείσματα (fillers) σε πολυμερές (αριστερά), ροή ηλεκτρονίων και ροή θερμότητας εντός ημικρυσταλλωμένου πολυμερούς με εγκλείσματα (δεξιά) [22]

Στα αριστερά αναπαρίστανται ένα ημικρυσταλλωμένο πολυμερές με εγκλείσματα (fillers). Με κίτρινο χρώμα σημειώνεται η διεπιφάνεια (interface) μεταξύ κρυσταλλίτη (crystallite) και άμορφου πολυμερούς, ενώ με πορτοκαλί η διεπιφάνεια μεταξύ εγκλείσματος και πολυμερούς. Η εικόνα αυτή αντιπροσωπεύει όλα τα μελετώμενα

νανοσύνθετα, εφόσον δε διατηρήθηκε κανένα άμορφο. Στα δεξιά φαίνεται η κίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων (e^-) και της ροής θερμότητας, αρχικά σε ένα άμορφο, και, κατόπιν, σε ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές με νανοεγκλείσματα, όμως στην παρούσα υποενότητα θα μελετήσουμε μόνο τη ροή θερμότητας. Έτσι, στην περίπτωση του άμορφου πολυμερούς, όπου απουσιάζει πλήρως η τάξη, η ροή θερμότητας γίνεται αποκλειστικά μέσω των όποιων ενωμένων νανοεγκλεισμάτων υπάρχουν, ενώ στις διεπιφάνειες των μεμονωμένων έχουμε σκέδαση της θερμότητας (scattering at interfaces). Γενικά, τα άμορφα πολυμερή δεν είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας, πόσο μάλλον, όταν το ποσοστό του εγκλείσματος είναι μικρό. Απεναντίας, στα ημικρυσταλλικά πολυμερή οι συνεχείς δρόμοι κρυστάλλων είναι αυτοί που εξασφαλίζουν, ως επί το πλείστον, τη ροή θερμότητας και αυξάνουν τα α και λ , ενώ συνεισφέρουν σε αυτήν σε πολύ μικρότερο βαθμό, εφόσον υπάρχουν, τα συνδεδεμένα εγκλείσματα. Ωστόσο, όταν οι συνεχείς δρόμοι εγκλεισμάτων διακόπτονται από κρυστάλλους ή όταν έχουμε μεμονωμένα εγκλείσματα, η θερμότητα σκεδάζεται στη διεπιφάνειά τους, δηλαδή έχουμε ενίσχυση της διεπιφανειακής θερμικής αντίστασης (interfacial thermal resistance), που προκαλεί μείωση των α και λ . Σημειώνεται ότι σημαντική μείωση της αντίστασης αυτής παρατηρείται όταν το ποσοστό του εγκλείσματος είναι μεγαλύτερο τουλάχιστον του 30% [22].

Όσον αφορά τα μελετώμενα νανοσύνθετα, επειδή το ποσοστό του εγκλείσματος είναι πολύ μικρό (1%), δεν αναμένουμε σχηματισμό θερμικά αγωγίμων δρόμων εγκλεισμάτων, αλλά αντιθέτως αναμένουμε τα εγκλείσματα να είναι διάσπαρτα. Έτσι, από τη μία, η προσθήκη εγκλείσματος συνεπάγεται την εμφάνιση διεπιφανειακής θερμικής αντίστασης, η οποία, αν και μειώνει τις τιμές των α και λ , συγχρόνως αποτελεί απόδειξη καλής διασποράς των εγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα. Από την άλλη, η προσθήκη εγκλείσματος ευνοεί τη δημιουργία περιοδικών δομών (κρύσταλλοι), αφού δρουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης σύμφωνα και με τα αποτελέσματα του DSC. Οι σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι αποτελούν στην ουσία ένα πλέγμα, τα φωνόνια του οποίου είναι οι βασικοί φορείς αγωγής της θερμότητας.

Βάσει, λοιπόν, των καμπυλών της *Εικόνας 4.9 (αριστερά)* με προσθήκη SiO₂ και CNTs η θερμική διαχυτότητα, α , είναι συστηματικά μικρότερη, ιδίως για το PBSu/CNTs, σε σχέση με το καθαρό PBSu και γι' αυτό πιθανόν ευθύνεται η αυξημένη διεπιφανειακή θερμική αντίσταση. Απεναντίας, η προσθήκη MMT και κυρίως του GO αυξάνει τη διαχυτότητα, δηλαδή θα πρέπει να υπάρχουν περισσότεροι αγωγίμοι δρόμοι κρυστάλλων σε σχέση με το καθαρό PBSu. Σε κάθε περίπτωση, όμως, εφόσον στα δείγματά μας συνυπάρχουν η ημικρυσταλλική και η άμορφη κατάσταση, η επίδραση των εγκλεισμάτων είναι έμμεση μέσω των κρυστάλλων. Επιπροσθέτως, η μικρή αύξηση που παρατηρείται στην α στο καθαρό PBSu στους 80 – 90°C, μπορεί να συνδεθεί με την ψυχρή κρυστάλλωση του πολυμερούς σύμφωνα με τις μετρήσεις DSC (βλ. *Εικόνα 4.3 δεξιά*).

Τέλος, στο ένθετο της *Εικόνας 4.9 (αριστερά)* εξετάζεται η σχέση της α με το βαθμό κρυσταλλικότητας, CF_c, που προσδιορίσαμε μέσω του πειράματος DSC, αλλά δεν παρατηρήθηκε, τελικά, άμεση εξάρτηση μεταξύ τους. Αυτό οφείλεται, στο ότι ο CF_c δε μεταβάλλεται σημαντικά από δείγμα σε δείγμα (βλ. *Εικόνα 4.4 δεξιά*), εξαιτίας του ημικρυσταλλικού χαρακτήρα των δειγμάτων.

4.2.2. Θερμική αγωγιμότητα, λ

Πίνακας 4.4: Τιμές θερμικής αγωγιμότητας, λ , σε διάφορες θερμοκρασίες για όλα τα δείγματα

Temp. Sample	λ [W/(m · K)]								
	25°C	35°C	45°C	55°C	65°C	75°C	80°C	85°C	90°C
PBSu (neat)	0.20	0.20	0.21	0.21	0.21	0.22	0.24	0.28	0.32
PBSu/ SiO₂ 1%	0.17	0.18	0.18	0.19	0.19	0.19	0.19	0.21	0.24
PBSu/ MMT 1%	0.19	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.23
PBSu/ GO 1%	0.21	0.21	0.21	0.23	0.22	0.22	0.23	0.24	0.28
PBSu/ CNTs 1%	0.18	0.18	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.18	0.19

Παρατηρήσεις

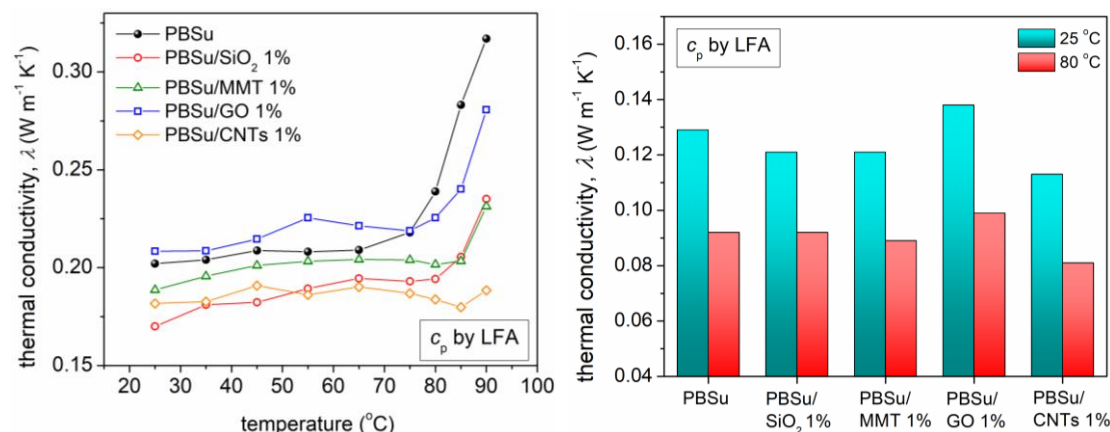
- Η θερμική αγωγιμότητα υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot c_p(\text{LFA}) \quad (4.4)$$

όπου ρ η πυκνότητα του δείγματος, που καταγράφεται στον Πίνακα 3.1 και c_p η θερμοχωρητικότητα που εκτιμάται από τη συσκευή LFA βάσει του σήματος του πρότυπου δείγματος (pyroceram).

- Στον αριθμό των σημαντικών ψηφίων των αποτελεσμάτων εμπεριέχονται τα εκάστοτε πειραματικά σφάλματα (σφάλμα ανάγνωσης, ανθρώπινος παράγοντας).

Βάσει των τιμών του Πίνακα 4.3 σχεδιάζουμε σε κοινό γράφημα για όλα τα δείγματα της εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας, λ , από τη θερμοκρασία (Εικόνα 4.10).



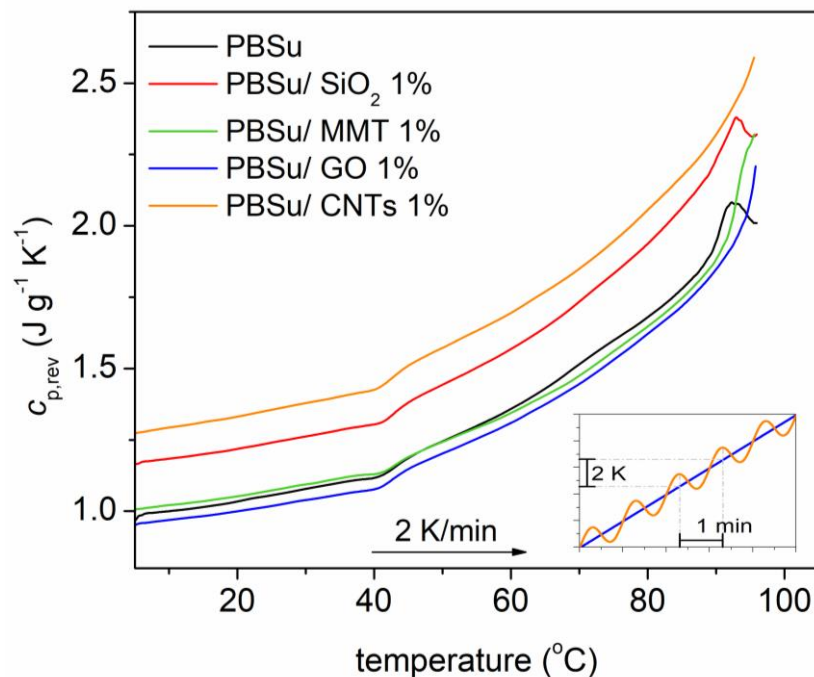
Εικόνα 4.11: Θερμική αγωγιμότητα, λ , συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα (αριστερά). Συγκριτικά ραβδογράμματα θερμικής αγωγιμότητας για όλα τα δείγματα στους 25 $^{\circ}\text{C}$ και στους 80 $^{\circ}\text{C}$ (δεξιά)

Παρατηρώντας την Εικόνα 4.11 (αριστερά) βλέπουμε ότι η θερμική αγωγιμότητα όλων των δειγμάτων έχει εν γένει αυξητική τάση κυρίως στις υψηλές θερμοκρασίες. Όμως, σε αντίθεση με τα αποτελέσματα του LFA για τη θερμική διαχυτότητα, α , τα παραπάνω αποτελέσματα για τη θερμική αγωγιμότητα, λ , δε μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστα εξαιτίας του πολύ μεγάλου σφάλματος ($> 30\%$) κατά τον υπολογισμό της από την (4.4). Το σημαντικό αυτό σφάλμα προκύπτει κατά την εκτίμηση της c_p από τη συσκευή LFA, κυρίως επειδή τα μελετώμενα υλικά έχουν εκ φύσεως πολύ χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Για έγκυρα αποτελέσματα, μετρήσαμε τη c_p μέσω της τεχνικής TMDSC και υπολογίσαμε εκ νέου την

αγωγιμότητα λ χρησιμοποιώντας τις τιμές της α του Πίνακα 4.2 και παρουσιάζονται αναλυτικά στην αμέσως επόμενη ενότητα.

4.3. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας, TMDSC

4.3.1. Θερμοχωρητικότητα, c_p και σύγκριση με αποτελέσματα LFA



Εικόνα 4.12: Τυπική μέτρηση TMDSC όλων των δειγμάτων με κατακόρυφο άξονα το αντιστρεπτό μέρος της θερμοχωρητικότητας, $c_{p,rev}$, και οριζόντιο άξονα τη θερμοκρασία. Στο ένθετο φαίνεται το θερμικό πρωτόκολλο του TMDSC

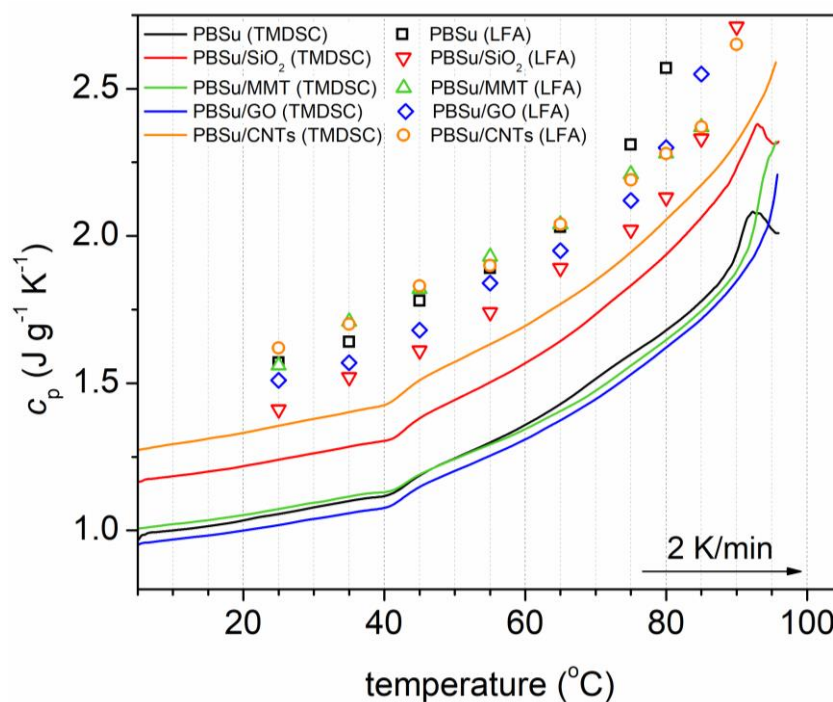
Στο παραπάνω γράφημα (Εικόνα 4.12) απεικονίζεται το αντιστρεπτό (reversing) μέρος της θερμοχωρητικότητας, $c_{p,rev}$ ή απλώς c_p , από όπου προκύπτει άμεσα το αντιστρεπτό μέρος της ροής θερμότητας μετρώντας με την τεχνική TMDSC. Υπενθυμίζεται η εξίσωση της ροής θερμότητας σε κάθε χρονική στιγμή:

$$\frac{dQ}{dt} = \overbrace{b \cdot m \cdot c_p}^{reversing} + \overbrace{f(T, t)}^{non\ reversing} \quad (4.5)$$

Στον ακόλουθο Πίνακα 4.4 καταγράφονται οι τιμές της θερμοχωρητικότητας που προέκυψαν από τις τεχνικές LFA και TMDSC και για ευκολότερη σύγκριση αποτυπώνονται στο κοινό γράφημα της Εικόνας 4.13.

Πίνακας 4.5: Σύγκριση τιμών θερμοχωρητικότητας c_p σε διάφορες θερμοκρασίες για όλα τα δείγματα όπως προέκυψαν από τις τεχνικές LFA & TMDSC

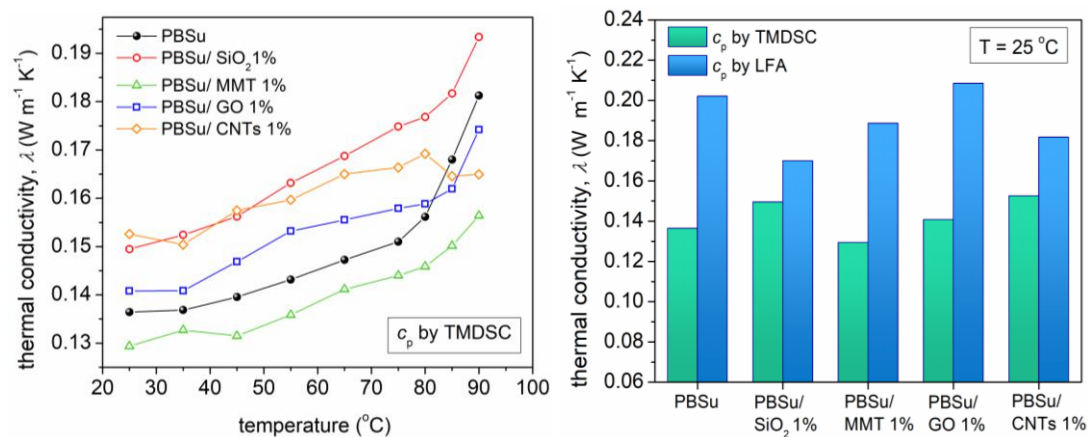
Sample	c_p [$J g^{-1} K^{-1}$]									
	PBSu (neat)		PBSu/ SiO ₂ 1%		PBSu/ MMT 1%		PBSu/ GO 1%		PBSu/ CNTs 1%	
Temp.	LFA	TM DSC	LFA	TM DSC	LFA	TM DSC	LFA	TM DSC	LFA	TM DSC
25°C	1.57	1.06	1.41	1.24	1.56	1.07	1.51	1.02	1.62	1.36
35°C	1.64	1.10	1.52	1.28	1.71	1.16	1.57	1.06	1.70	1.40
45°C	1.78	1.19	1.61	1.38	1.82	1.19	1.68	1.15	1.83	1.51
55°C	1.89	1.30	1.74	1.50	1.93	1.29	1.84	1.25	1.90	1.63
65°C	2.03	1.43	1.89	1.64	2.04	1.41	1.95	1.37	2.04	1.77
75°C	2.31	1.60	2.02	1.83	2.21	1.56	2.12	1.53	2.19	1.95
80°C	2.57	1.68	2.13	1.94	2.28	1.65	2.30	1.62	2.28	2.10
85°C	3.00	1.78	2.33	2.06	2.37	1.75	2.55	1.72	2.37	2.17
90°C	3.41	1.95	2.71	2.23	2.78	1.88	2.98	1.85	2.65	2.32



Εικόνα 4.13: Συγκριτικό γράφημα θερμοχωρητικότητας c_p συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα μέσω LFA & TMDSC

Είναι προφανές, ότι τα αποτελέσματα των δύο τεχνικών διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους και, πιο συγκεκριμένα, η τεχνική TMDSC δίνει μικρότερες τιμές για τη c_p για όλα δείγματα σε σχέση με την LFA. Επιβεβαιώνεται, λοιπόν, η θέση πως η τεχνική LFA δεν είναι αξιόπιστη για τον υπολογισμό της c_p και κατ' επέκταση ούτε της λ (βλ. *Εικόνα 4.14 δεξιά*) για την παρούσα εργασία, όπου μελετώνται δείγματα χαμηλής θερμικής διαχυτότητας.

4.3.2. Θερμική αγωγιμότητα, λ και σύγκριση με αποτελέσματα LFA



Εικόνα 4.14: Θερμική αγωγιμότητα, λ , συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα (αριστερά). Συγκριτικά ραβδογράμματα των τιμών θερμικής αγωγιμότητας που προέκυψαν από τις τεχνικές LFA & TMDSC για όλα τα δείγματα στους 25 °C (δεξιά)

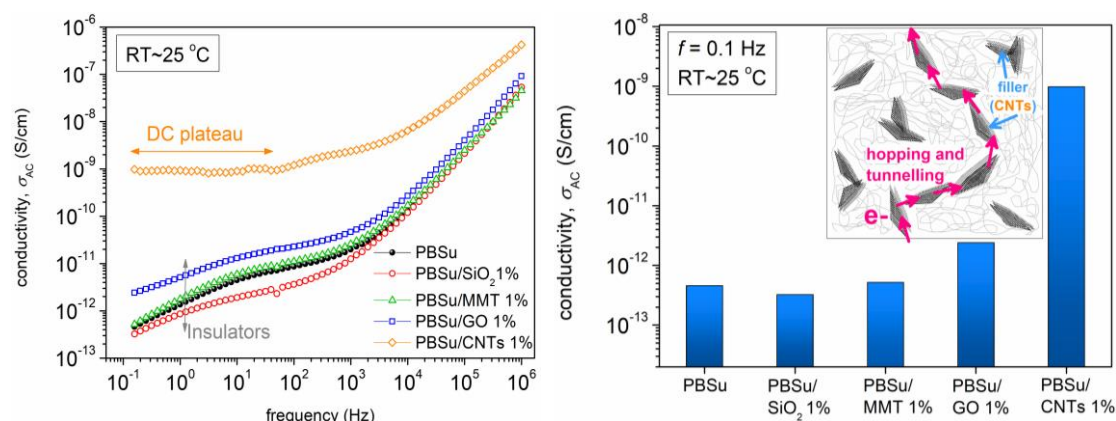
Στην *Εικόνα 4.14 (αριστερά)* απεικονίζεται η θερμική αγωγιμότητα, λ , ως συνάρτηση της θερμοκρασίας που υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot c_{p(\text{TMDSC})} \quad (4.6)$$

Παρατηρούμε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η αγωγιμότητα. Αυτό πιθανόν να συμβαίνει, διότι, ενώ η θερμική διαχυτότητα, α_{LFA} , πράγματι μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (βλ. *Εικόνα 4.9, αριστερά*), η θερμοχωρητικότητα, $c_{p(\text{TMDSC})}$, αυξάνεται συνεχώς σε όλα τα δείγματα (βλ. *Εικόνα 4.12*). Επιπλέον, η προσθήκη εγκλείσματος, με εξαίρεση το MMT, αυξάνει εν γένει την αγωγιμότητα σε σχέση με αυτή του καθαρού PBSu, άρα αναμένουμε να έχουν σχηματιστεί περισσότεροι αγώγιμοι δρόμοι από συνδεδεμένους κρυστάλλους. Παρόλα αυτά, μεταβολή της λ ως προς τα εγκλείσματα δεν είναι συστηματική, συνεπώς καθορίζεται από τον ημικρυσταλλικό χαρακτήρα, όπως εξάλλου και η α (βλ. *Εικόνα 4.14, δεξιά*).

4.4. Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου, DRS

4.4.1. Ηλεκτρική αγωγιμότητα, σ_{AC} (θερμοκρασία δωματίου, RT)

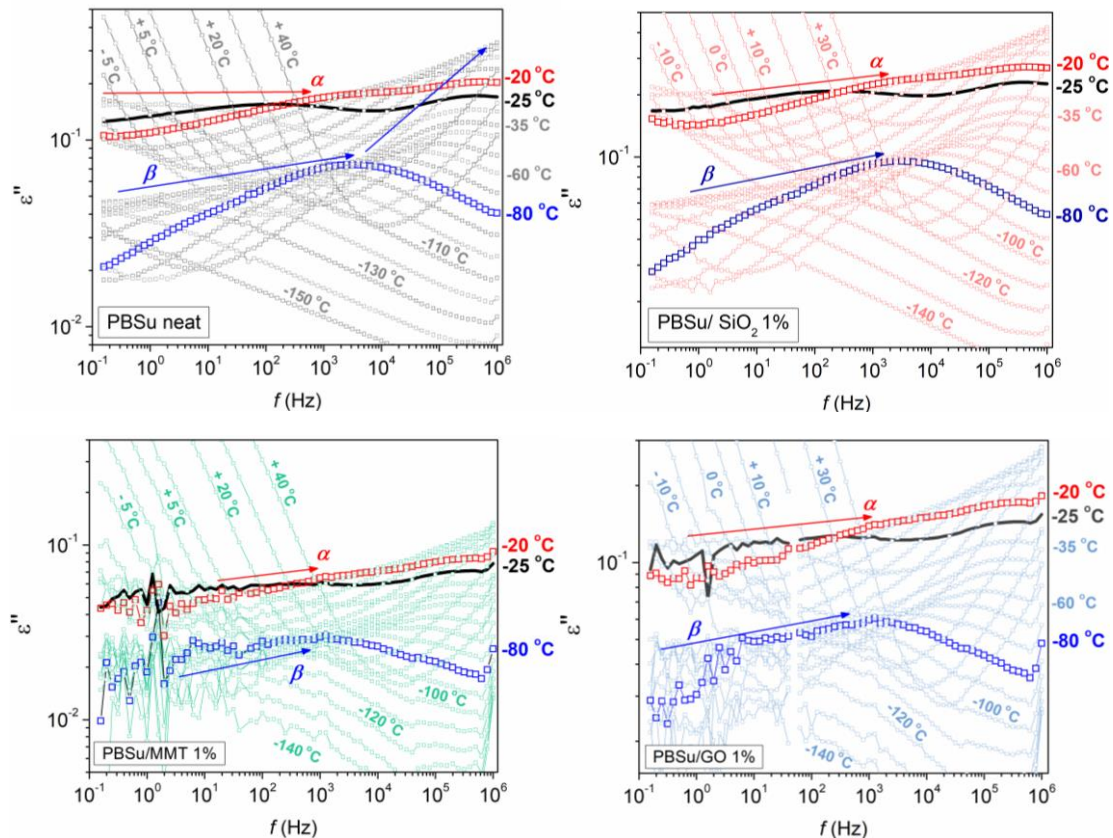


Εικόνα 4.15: Ηλεκτρική αγωγιμότητα σε AC δυναμικό, σ_{AC} συναρτήσει της συχνότητας σε θερμοκρασία δωματίου (RT~25°C) για όλα τα δείγματα (αριστερά). Ραβδογράμματα της σ_{AC} για όλα τα δείγματα σε RT~25°C στη χαμηλή συχνότητα 0.1 Hz μαζί με ένθετο για την κίνηση των ελεύθερων e^- των νανοσωματιδίων CNTs (δεξιά).

Από το γράφημα της *Εικόνας 4.15* (αριστερά), στο οποίο φαίνεται η εξέλιξη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, σ_{AC} , καθώς μεταβάλλεται η συχνότητα σε θερμοκρασία δωματίου (RT~25°C), διαπιστώνουμε ότι το PBSu/CNTs παρουσιάζει «πλατώ DC αγωγιμότητας» και η τιμή της σ_{AC} , ιδίως στην περιοχή συχνοτήτων $10^{-1} - 10^3$ Hz, είναι 3 – 4 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη των υπολοίπων (10^{-9} έναντι $10^{-13} - 10^{-12}$ S/cm). Συνεπώς, αν και το ίδιο το καθαρό PBSu δεν είναι αγωγίμο, η προσθήκη μόλις 1% νανοσωματιδίων CNTs, αρκεί για να εμφανίσει ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, διότι, όπως γνωρίζουμε από προηγούμενες μελέτες, τα CNTs φέρουν ελεύθερα ηλεκτρόνια (e^-), τα οποία κινούνται στους συνεχείς αγωγίμους δρόμους, που σχηματίζουν τα συνδεδεμένα σωματίδια – φαινόμενα hopping & tunnelling (βλ. ένθετο *Εικόνας 4.15*, δεξιά). Αξίζει να σημειωθεί, ότι η αγωγιμότητα του PBSu/CNTs δε μπορεί να είναι ιοντική, εφόσον το πλατώ εξακολουθεί να εμφανίζεται και σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της T_g . Επιπρόσθετα, λόγω της μεγάλης σ_{AC} αναμένουμε υψηλό σήμα και στο πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, ϵ' , ικανό να «καλύψει» τις κορυφές των διπολικών μηχανισμών α, β στο σήμα του φανταστικού μέρους, ϵ'' . Εξαιτίας αυτού, από τη μελέτη της μοριακή δυναμικής σε αγωγίμα δείγματα δεν προκύπτουν αξιοποιήσιμα

αποτελέσματα. Ακόμη, στα υπόλοιπα τέσσερα δείγματα δεν εμφανίζεται DC πλατώ και οι τιμές της σ_{AC} είναι χαμηλές, συνεπώς πρόκειται για μονωτές (insulators), εφόσον και κανένα από τα νανοσωματίδια, πέραν των CNTs, δεν έχουν ελευθέρως e^- .

4.4.2. Μοριακή δυναμική

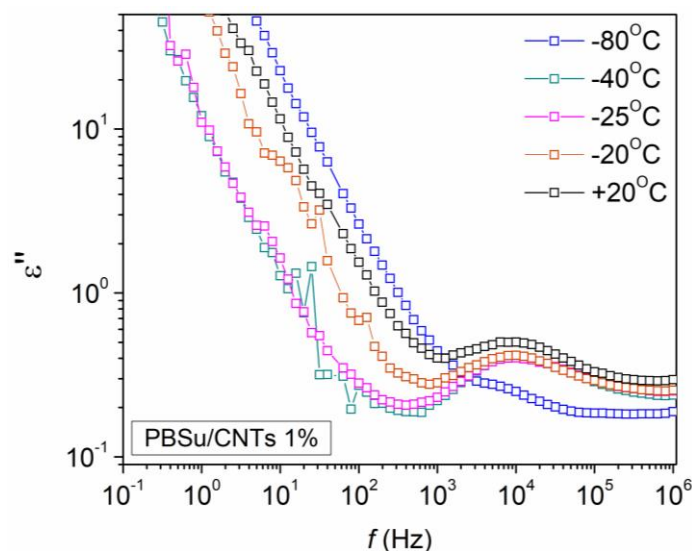


Εικόνα 4.16: Αποτελέσματα μετρήσεων DRS για τα μονωτικά δείγματα (insulators) του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ'' ως συνάρτηση της συχνότητας όπως αυτή καταγράφηκε ισοθέρμα σε διάφορες θερμοκρασίες. Σημειώνονται ενδεικτικά οι κορυφές των α, β μηχανισμών σε κάποιες θερμοκρασίες.

Στα γραφήματα της *Εικόνας 4.16* παρουσιάζονται – ξεχωριστά για κάθε μονωτικό δείγμα – οι καμπύλες του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας, $\epsilon''(f)$, σε διάφορες θερμοκρασίες μεταξύ -150°C έως 40°C . Όπως έχουμε προαναφέρει, το φανταστικό μέρος ϵ'' ενδείκνυται για την παρακολούθηση της μοριακής δυναμικής. Για το λόγο αυτό σημειώνουμε ενδεικτικά σε θερμοκρασία $-80^\circ\text{C} < T_g \approx -35^\circ\text{C}$ (κοινή για όλα τα δείγματα) την κορυφή του β διπολικού μηχανισμού, ο οποίος σχετίζεται με την κίνηση των τοπικών μορίων, που το καθένα αντιστοιχεί σε μια πλευρική ομάδα του μονομερούς και στους $-20^\circ\text{C} > T_g$, όπου έχουν αποκτήσει ευκινησία οι πολυμερικές αλυσίδες, την κορυφή

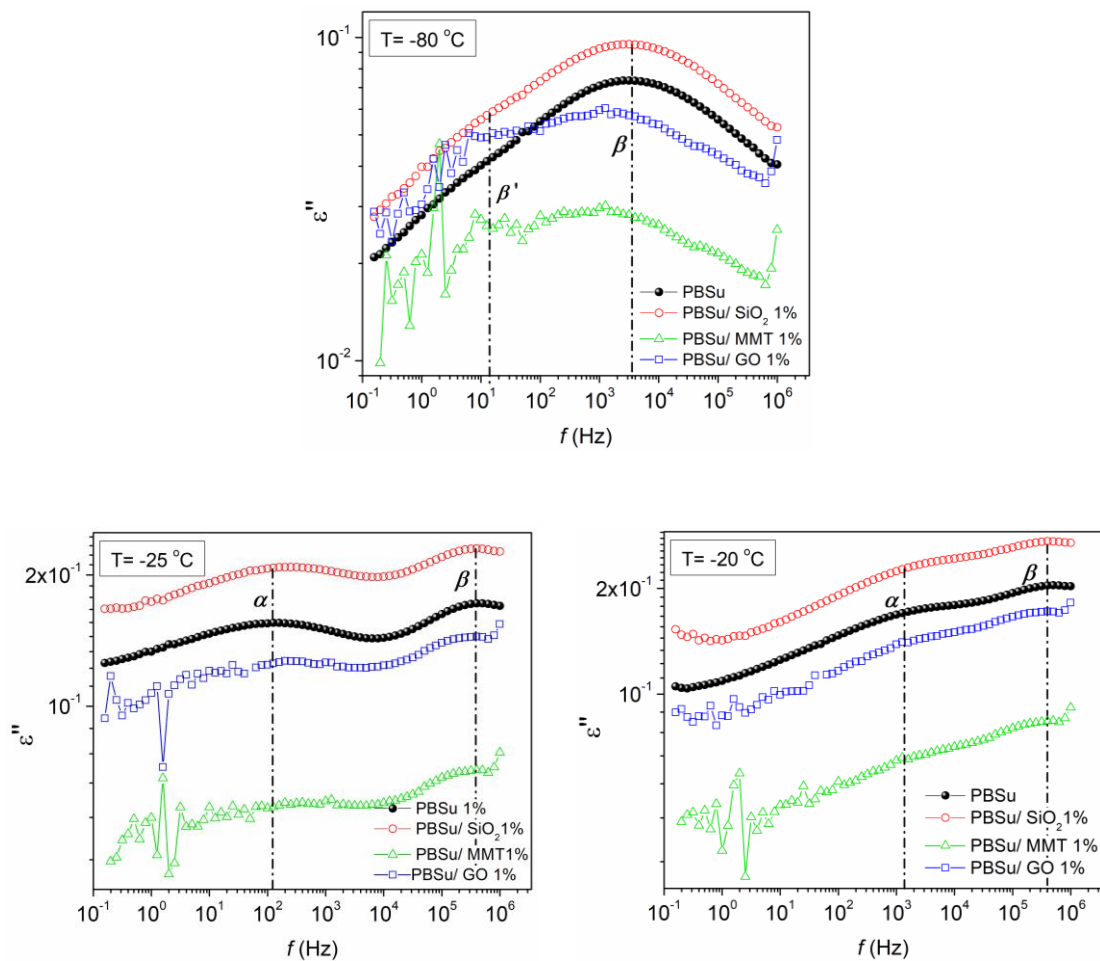
του α διπολικού μηχανισμού. Τέλος, σημειώνουμε, ότι ο αυξημένος «θόρυβος» στις καμπύλες $\varepsilon''(f)$ των PBSu/MMT και PBSu/GO οφείλεται στο γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκαν παχιά δείγματα (thick samples), προκειμένου να αποφευχθεί η εμφάνιση αγωγιμότητας στο εσωτερικό του πυκνωτή, όπως συνέβη με την τεχνική με silica spacers (βλ. υποενότητα [2.4.4.2.](#)). Απεναντίας, στα PBSu (neat) και PBSu/SiO₂ δεν δημιουργήθηκε το ίδιο πρόβλημα και γι' αυτό άλλωστε έχουμε καθαρά σήματα.

Στη συνέχεια, για λόγους πληρότητας παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα της μέτρησης $\varepsilon''(f)$ για το αγώγιμο – βάσει των αποτελεσμάτων της υποενότητας [4.4.1.](#) – PBSu/CNTs, ενδεικτικά στις θερμοκρασίες που φαίνονται στην *Εικόνα 4.17*. Πράγματι, τα αποτελέσματα δεν είναι αξιοποιήσιμα για μελέτη της μοριακής δυναμικής, καθώς δεν είναι διακριτές οι κορυφές των διπολικών μηχανισμών.



Εικόνα 4.17: Αποτέλεσμα μέτρησης DRS για το PBSu/CNTs 1% (DC plateau) του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης ε'' ως συνάρτηση της συχνότητας όπως αυτή καταγράφηκε ισόθερμα σε διάφορες θερμοκρασίες.

Κατόπιν, συγκεντρώσαμε ισόθερμες καμπύλες $\varepsilon''(f)$ στους -80 , -25 , -20°C των μονωτικών δειγμάτων σε κοινά διαγράμματα, προκειμένου να συγκρίνουμε την επίδραση του εκάστοτε εγκλείσματος στην εξέλιξη της μοριακής δυναμικής (βλ. *Εικόνα 4.18*). Σημειώνουμε με κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές τους μηχανισμούς του καθαρού PBSu για ευκολότερη σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα.



Εικόνα 4.18: Συγκριτικές ισόθερμες καμπύλες $\varepsilon''(f)$ για τα μονωτικά δείγματα στους $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (πάνω), $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (κάτω αριστερά) και $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (κάτω δεξιά). Με κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές σημειώνονται οι κορυφές των μηχανισμών μοριακής δυναμικής για το PBSu (neat).

Αρχικά, στους $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρούμε ότι ο β μηχανισμός βρίσκεται στο κέντρο του παραθύρου σε όλα τα δείγματα, ενώ, επιπλέον, διακρίνουμε ένα δευτερεύοντα αργότερο μηχανισμό β' . Οι κορυφές των β μηχανισμών των PBSu και PBSu/SiO₂ ταυτίζονται ως προς τη συχνότητα ($\sim 3 \cdot 10^3$ Hz), ενώ οι αντίστοιχες κορυφές των PBSu/MMT και PBSu/GO είναι μετατοπισμένες προς χαμηλότερες συχνότητες ($\sim 10^3$ Hz). Στη συνέχεια, στους $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ είναι ευδιάκριτες για όλα τα δείγματα οι κορυφές των α και β . Ομοίως, στα PBSu και PBSu/SiO₂ οι κορυφές και των δύο μηχανισμών συναντώνται στις ίδιες συχνότητες ($\alpha \sim 10^2$ Hz και $\beta \sim 4 \cdot 10^5$ Hz), ενώ οι μηχανισμοί των PBSu/MMT και PBSu/GO καθυστερούν ελάχιστα. Τέλος, στους $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ κυριαρχεί ο α μηχανισμός σε όλα τα δείγματα ($\sim 10^3$ Hz) με την κορυφή του β μηχανισμού να εμφανίζεται ασθενέστερη στην υψηλή περιοχή συχνοτήτων

($\sim 4 \cdot 10^5$ Hz). Στη θερμοκρασία αυτή οι κορυφές των δύο μηχανισμών εμφανίζονται σχεδόν ταυτοχρόνως σε όλα τα δείγματα.

Συνοψίζοντας, λοιπόν, η αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζει τις κορυφές των μηχανισμών προς υψηλότερες συχνότητες. Όμως, δεν παρατηρήσαμε σημαντικές μετατοπίσεις των κορυφών από δείγμα σε δείγμα. Γι' αυτό καταλήγουμε, πως μεγαλύτερη επιρροή στη μοριακή δυναμική έχουν οι κρύσταλλοι και ο ημικρυσταλλικός χαρακτήρας του δείγματος, ενώ η επίδραση των εγκλεισμάτων είναι έμμεση.

5. Σύνοψη – Συμπεράσματα

Ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας), PBSu, ανήκει στην οικογένεια των αλειφατικών πολυεστέρων. Είναι ένα ημικρυσταλλικό θερμοπλαστικό πολυμερές, που παράγεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και είναι βιοδιασπώμενο. Οι καλές του ιδιότητες του σε συνδυασμό με τη βιοαποικοδομησιμότητα το καθιστούν κατάλληλο αντικαταστάτη των συμβατικών πλαστικών σε μια πληθώρα εφαρμογών.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν 5 δείγματα: το καθαρό PBSu και 4 ακόμη νανοσύνθετα, που αποτελούνταν κατά 99% από PBSu (μήτρα) και κατά 1% από νανοέγκλεισμα. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν εγκλείσματα SiO₂, MMT, GO και (MW)CNTs και η παρασκευή των νανοσύνθετων έγινε με την απλή μέθοδο ανάμειξης με διαλύτη. Οι θερμικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες μελετήθηκαν μέσω πληθώρας τεχνικών χαρακτηρισμού (DSC, LFA, TMDSC, DRS) και τα κυριότερα αποτελέσματα συνοψίζονται στο παρόν κεφάλαιο.

Κατά τις μετρήσεις DSC έγινε προσπάθεια μέσω της γρήγορης ψύξης να διατηρήσουμε τα δείγματα στην άμορφη κατάσταση, προκειμένου να έχουμε καθαρή εικόνα της επίδρασης των εγκλεισμάτων στο PBSu, αλλά αυτό δεν επετεύχθη. Εν γένει, διαπιστώσαμε ότι η προσθήκη εγκλεισμάτων ευνοεί την κρυστάλλωση, αφού δρουν ως σημεία έναρξης (πυρήνες) της κρυστάλλωσης, επιταχύνοντας το φαινόμενο. Ειδικότερα, η θερμοκρασία T_c στα νανοσύνθετα είναι αυξημένη σε σχέση με αυτή του καθαρού PBSu (με εξαίρεση το PBSu/SiO₂). Το αποτέλεσμα αυτό σχετίζεται με την απουσία ισχυρών διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων και με τις διαστάσεις του εγκλείσματος, ειδικότερα με τον aspect ratio, AR, που αυξάνεται ως εξής: $AR_{SiO_2} < AR_{MMT} \approx AR_{GO} < AR_{CNTs}$. Ανάλογη είναι και η σειρά δραστηριότητας των εγκλεισμάτων στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης: $T_{c,neat} \approx T_{c,SiO_2} < T_{c,MMT} < T_{c,GO} < T_{c,CNTs}$. Παρόλο που τα εγκλείσματα επιδρούν με συστηματικό τρόπο στην T_c , δεν ισχύει το ίδιο και για το βαθμό κρυσταλλικότητας, CF_c , ο οποίος δε μεταβάλλεται σημαντικά, ούτε συστηματικά. Γι' αυτό εικάζουμε ότι ευθύνεται η – άγνωστη σε εμάς – ημικρυσταλλική μορφολογία (πλήθος, μέγεθος, σχήμα κρυστάλλων), η οποία, βάσει των αποτελεσμάτων μας, θα πρέπει να διαφέρει από δείγμα σε δείγμα. Εικόνες από πολωτικό μικροσκόπιο (PLM) θα μπορούσαν να

επιβεβαιώσουν (ή να διαψεύσουν) την υπόθεσή μας. Προχωρώντας στην υαλώδη μετάβαση συμπεράναμε, ότι η επίδραση των εγκλεισμάτων είναι έμμεση, τόσο στη $T_g \approx -35^\circ\text{C}$ (για όλα τα δείγματα) επειδή δεν κατορθώσαμε να διατηρήσουμε κανένα δείγμα άμορφο, όσο και στη $\Delta c_{p,n}$ που δεν αλλάζει σημαντικά, διότι εξαρτάται άμεσα από το CF_c . Ακόμη, αναφορικά με το φαινόμενο της τήξης, η θερμοκρασία T_m , που εντοπίζεται στην κύρια κορυφή, ισούται με $\sim 115^\circ\text{C}$ για όλα τα δείγματα, επομένως, δεν υπάρχει και πάλι άμεση εξάρτηση από τα εγκλείσματα. Όμως, αξίζει να σημειωθεί, πως με προσθήκη GO και CNTs εμφανίζεται διπλή κορυφή τήξης, δηλαδή σχηματίζονται και ορισμένοι κρύσταλλοι χαμηλότερης ποιότητας, που τήκονται σε θερμοκρασία $< 115^\circ\text{C}$.

Μέσω της τεχνικής LFA μετρήσαμε τη θερμική διαχυτότητα και τη θερμική αγωγιμότητα, α και λ αντίστοιχα, των δειγμάτων. Αρχικά, παρατηρήσαμε μείωση της α με την αύξηση της θερμοκρασίας σε όλα τα δείγματα. Όμως, η προσθήκη εγκλεισμάτων άλλοτε αυξάνει και άλλοτε μειώνει τη διαχυτότητα σε σχέση με το καθαρό PBSu. Αυτό συμβαίνει, διότι από τη μία τα νανοεγκλείσματα διευκολύνουν τη δημιουργία κρυστάλλων, οι οποίοι σχηματίζουν θερμικά αγωγίμους δρόμους και αποτελούν το βασικό μέσο διάδοσης της θερμότητας στα ημικρυσταλλικά πολυμερή. Από την άλλη, τα ίδια τα εγκλείσματα, επειδή δεν είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους, αφού αποτελούν μόλις το 1% του εκάστοτε δείγματος, δρουν ως σκεδαστές της θερμότητας ευνοώντας τη διεπιφανειακή θερμική αντίσταση. Συγκεκριμένα, με προσθήκη SiO_2 και CNTs η α είναι μειωμένη σε σχέση με του καθαρού PBSu, πιθανόν εξαιτίας της ισχυρής διεπιφανειακής θερμικής αντίστασης. Αντιθέτως, με προσθήκη MMT και GO η α αυξάνεται, άρα θα υπάρχουν περισσότεροι αγωγιμοί δρόμοι κρυστάλλων απ' ό,τι στο καθαρό PBSu. Σε κάθε περίπτωση, όμως, η επίδραση του εγκλείσματος στην α είναι έμμεση μέσω των κρυστάλλων, αφού κανένα δείγμα δεν είναι πλήρως άμορφο. Επίσης, εξετάσαμε τη σχέση μεταξύ α και CF_c , αλλά δεν προέκυψε κάποια άμεση εξάρτηση εξαιτίας του ημικρυσταλλικού χαρακτήρα. Ανάλογα συμπεράσματα για την επιρροή των εγκλεισμάτων θα μπορούσαμε να εξαγάγουμε και για την αγωγιμότητα, λ . Ωστόσο τα αποτελέσματα μέσω της τεχνικής LFA δε θεωρούνται αξιόπιστα, διότι στην εκτίμηση της θερμοχωρητικότητας, c_p , μέσω ενός πρότυπου υλικού (pyroceram) υπεισέρχεται σφάλμα $> 30\%$, κυρίως

επειδή τα μελετώμενα δείγματα έχουν χαμηλή θερμική διαχυτότητα και, κατ' επέκταση, χαμηλή αγωγιμότητα. Για το λόγο αυτό, υπολογίσαμε τη c_p μέσω της τεχνικής TMDSC, κατόπιν υπολογίσαμε εκ νέου την αγωγιμότητα και, πράγματι, προέκυψαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο τεχνικών. Έτσι, λοιπόν, βάσει της TMDSC παρατηρήσαμε ότι η λ αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, παρόλο που η α μειώνεται, κάτι που συμβαίνει, πιθανόν, επειδή η c_p αυξάνεται συστηματικά κατά τη θέρμανση. Επιπλέον, η προσθήκη SiO_2 , GO και CNTs αυξάνει τη λ σε σχέση με αυτή του καθαρού PBSu, άρα θα υπάρχουν περισσότεροι συνδεδεμένοι κρύσταλλοι, ενώ αντιθέτως με προσθήκη MMT η διεπιφανειακή θερμική αντίσταση είναι ικανή να μειώσει τη λ . Στην τελική όμως, επειδή οι μεταβολές της λ ως προς τα εγκλείσματα δεν είναι συστηματικές, καταλήγουμε στο συμπέρασμα, πως και η λ κυριαρχείται από την ημικρυσταλλική μορφολογία των δειγμάτων.

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες μελετήθηκαν μέσω της τεχνικής DRS. Αρχικά, έγινε μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, σ_{AC} , στην περιοχή συχνοτήτων $10^{-1} - 10^6$ Hz σε θερμοκρασία δωματίου. Απ' όλα τα δείγματα, μόνο το PBSu/CNTs παρουσίασε DC πλατώ με τιμή 10^{-9} S/cm στην περιοχή $10^{-1} - 10^3$ Hz, άρα μπορεί να χαρακτηριστεί ηλεκτρικά αγώγιμο. Αντιθέτως, τα υπόλοιπα (PBSu, + SiO_2 , +MMT, +GO) θεωρούνται μονωτές λόγω της πολύ χαμηλής $\sigma_{AC} \sim 10^{-13}$ S/cm και της απουσίας πλατώ αγωγιμότητας. Στη συνέχεια, μελετήσαμε τη μοριακή δυναμική των μονωτικών δειγμάτων, καθώς για το αγώγιμο PBSu/CNTs δε μπορούν να προκύψουν αξιοποιήσιμα αποτελέσματα. Για θερμοκρασίες κάτω από την T_g εντοπίζουμε την κορυφή του β τοπικού μηχανισμού κίνησης, καθώς και μια ασθενέστερη κορυφή που αντιστοιχεί σε δευτερεύοντα τοπικό μηχανισμό (β'), σε όλα τα μελετώμενα δείγματα. Έπειτα σε θερμοκρασίες λίγο υψηλότερες της T_g συνυπάρχουν οι κορυφές των α, β μηχανισμών και με περαιτέρω θέρμανση κυριαρχεί η κορυφή του α μηχανισμού. Ακόμη, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, οι κορυφές των διπολικών μηχανισμών μεταναστεύουν προς υψηλότερες συχνότητες. Τέλος, δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες μετατοπίσεις των κορυφών των διπολικών μηχανισμών μεταξύ του καθαρού πολυμερούς και των νανოსύνθετων. Συνεπώς, καταλήγουμε πως τα εγκλείσματα επιδρούν έμμεσα στη μοριακή δυναμική, η οποία,

τελικά, φαίνεται να εξαρτάται άμεσα από τους κρυστάλλους και τον ημικρυσταλλικό χαρακτήρα των δειγμάτων.

6. Βιβλιογραφία

- [1] A. D. Jenkins , P. Kratochvil, R. F. T. Stepto and U. W. Suter, "Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 68, no. 12, pp. 2287-2311, 1996.
- [2] Δ. Φωτεινός, "Σημειώσεις μαθήματος Φυσική των Πολυμερών, Σύνθετων και Υγροκρυσταλλικών Υλικών," Τμήμα Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2018. [Online]. Available: https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/PHY2005/LC_class_2020_Polymers_composites.pdf.
- [3] Α. Αυγερόπουλος, "Πολυμερικά Υλικά," Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, [Online]. Available: http://www.materials.uoi.gr/polymers/assets/lectures%20pdfs/Polymers_Lectures_10-2019.pdf.
- [4] Σ. Τεγόπουλος, "Θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα νανοσύνθετων πολυμερικής μήτρας πολυαιθυλενίου και εγκλεισμάτων νανοσωλήνων άνθρακα," Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2018.
- [5] D. W. van Krevelen and K. T. Nijenhuis, *Properties of Polymers*, Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [6] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [7] Σ. Βουγιούκα, "Σημειώσεις του μαθήματος Μηχανική Πολυμερών," Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, 2021. [Online]. Available: https://mycourses.ntua.gr/courses/CHEM1055/document/MHXANIKH_POLYMERWN_site.pdf.
- [8] J. McMurry, *Organic Chemistry*, Houston, Texas: OpenStax, Rice University, 2023.
- [9] U. W. Gedde, *Polymer Physics*, Dordrecht: Springer Science+Business Media, B.V., 1999.
- [10] Wikipedia, "Phasenübergang," [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/Phasen%C3%BCbergang>.
- [11] Κ. Παναγιώτου, *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Πήγασος, 2000.
- [12] Δ. Φραγκιαδάκης, "Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά," Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2006.
- [13] Κ. Ραυτόπουλος, "Μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοδομημένα πολυμερικά υλικά," Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2011.

- [14] Γ. Τρακάκης, "Μορφοποίηση και χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας," Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2014.
- [15] M. Okamoto, "Polymer Nanocomposites," *Eng*, vol. 4, pp. 457-465, 2023.
- [16] R. G. Jones, C. K. Ober, P. Hodge, P. Kratochvíl, G. Moad and M. Vert, "Terminology for aggregation and self-assembly in polymer science (IUPAC Recommendations 2013)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 85, no. 2, pp. 463-492, 2013.
- [17] Β. Χολίδης, "Νανοσύνθετα Πολυμερή: Τύποι και Εφαρμογές," Μεταπτυχιακή Εργασία, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, 2022.
- [18] S. Zhao, Z. Zhao, Z. Yang, L. Ke, S. Kitipornchai and J. Yang, "Functionally graded graphene reinforced composite structures: A review," *Engineering Structures*, vol. 210, pp. 1-3, 2020.
- [19] H. Gürsel, "What is the difference between Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide," 20 May 2020. [Online]. Available: <https://nanografi.com/blog/what-is-the-difference-between-graphene-oxide-and-reduced-graphene-oxide/>.
- [20] Ε. Λογκάκης, "Σύνθεση νανο-πολυμερικών υλικών και οι ηλεκτρικές και θερμομηχανικές τους ιδιότητες," Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2009.
- [21] M. Sheikhpour, M. Naghinejad, A. Kasaeian, A. Lohrasbi, S. Shahraeini and S. Zomorodbakhsh, "The Applications of Carbon Nanotubes in the Diagnosis and Treatment of Lung Cancer: A Critical Review," *International Journal of Nanomedicine*, pp. 7063-7065, 2020.
- [22] P. A. Klonos, L. Papadopoulos, D. Kourtidou, K. Chrissafis, V. Peoglos, A. Kyritsis and D. N. Bikiaris, "Effects of Expandable Graphite at Moderate and Heavy Loadings on the Thermal and Electrical Conductivity of Amorphous Polystyrene and Semicrystalline High-Density Polyethylene," *Applied Nano*, vol. 2, no. 1, p. 32, 2021.
- [23] G. C. Psarras, "Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, no. 10, pp. 1545-1546, October 2006.
- [24] Y. W. Mai (Editor) and Z. Z. Yu (Editor), *Polymer nanocomposites*, Cambridge England: Woodhead Publishing Limited, 2006.
- [25] A. Samir, F. H. Ashour, A. A. Hakim and M. Bassyouni, "Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications," *npj Materials Degradation*, vol. 6, pp. 1-7, 2022.
- [26] K. Papadopoulou, P. A. Klonos, A. Kyritsis, O. Mašek, C. Wurzer, K. Tsachouridis, A. D. Anastasiou and D. N. Bikiaris, "Synthesis and Study of Fully Biodegradable

Composites Based on Poly(butylene succinate) and Biochar," *Polymers*, vol. 15, no. 4, pp. 1-3, 2023.

- [27] L. Aliotta, M. Seggiani, A. Lazzeri, V. Gigante and P. Cinelli, "A Brief Review of Poly (Butylene Succinate) (PBS) and Its Main Copolymers: Synthesis, Blends, Composites, Biodegradability and Applications," *Polymers*, vol. 14, no. 4, pp. 1-6, 2022.
- [28] P. A. Klonos, R. D. Bikiaris, Z. Terzopoulou, K. Mouchlianiti, K. Tsachouridis, A. D. Anastasiou, A. Kyritsis and G. Kyzas, "Structure-properties relationships in new polymer nanocomposites based on the renewable poly(butylene succinate) filled with low amounts of nanoparticles of 1-3D geometries," *Polymer*, vol. 296, pp. 1-2, 2024.
- [29] Π. Πίσσης, "Εργαστηριακός Οδηγός Τεχνικών Θερμικής Ανάλυσης," ΕΜΠ, Αθήνα, 2005.
- [30] O. Al-Qatami and G. Mazzanti, "The effect of the sample pan position on the determination of the specific heat capacity for lipid materials using heat flux DSC," *Thermochimica Acta*, vol. 710, pp. 1-4, 2022.
- [31] TA Instruments, "MODULATED DSC® (MDSC®): HOW DOES IT WORK?," [Online]. Available: <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/MDSC.pdf>.
- [32] TA Instruments, "DSC Sample Pan Guide," [Online]. Available: https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TN071_REV-B-DSC_Sample_Pan_Guide.pdf.
- [33] E. Verdonck, K. Schaap and L. C. Thomas, "A discussion of the principles and applications of Modulated Temperature DSC (MTDSC)," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 192, no. 1, pp. 3-7, 1999.
- [34] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler and G. L. Abbott, "Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity," *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 9, pp. 1679-1684, 1961.
- [35] E. N. Kaufmann (Editor-in-Chief), *Characterization of Materials (Volumes 1 and 2)*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [36] NETZSCH, "Light Flash Apparatus: LFA 467 HyperFlash® Series," [Online]. Available: https://analyzing-testing.netzsch.com/_Resources/Persistent/3/6/7/f/367f54b9bc7fc3a5b36f6b41191f5dbaf802ecb7/LFA_467_HyperFlash_en_web.pdf.
- [37] F. Kleiner, K. Posern and A. Osburg, "Thermal conductivity of selected salt hydrates for thermochemical solar heat storage applications measured by the light flash method," *Applied Thermal Engineering*, vol. 113, pp. 1189-1191, 2017.

- [38] Π. Πίσσης, "Εργαστηριακός Οδηγός Τεχνικών Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας," ΕΜΠ, Αθήνα, 2005.
- [39] Φ. Βαλλιανάτος, "Ηλεκτρικές Ιδιότητες Γεωλικών: Η μέθοδος της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας (Σημειώσεις)," ΕΚΠΑ, 2020. [Online]. Available: <https://eclass.uoa.gr/modules/document/file.php/GEOL210/%CE%95%CE%9A%CE%A0%CE%91%CE%99%CE%94%CE%95%CE%A5%CE%A4%CE%99%CE%9A%CE%91%20%CE%92%CE%9F%CE%97%CE%98%CE%97%CE%9C%CE%91%CE%A4%CE%91%20%CE%9A%CE%91%CE%99%20%CE%92%CE%99%CE%92%CE%9B%CE%99%CE%91/H%CE%9B%C>.
- [40] G. Smith, A. P. Duffy, J. Shen and C. Olliff, "Dielectric Relaxation Spectroscopy and Some Applications in the Pharmaceutical Sciences," *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 84, no. 9, pp. 1029-1033, 1995.
- [41] Novocontrol Technologies, [Online]. Available: <https://www.novocontrol.de/php/index.php>.
- [42] Wikipedia, "Polybutylene succinate," [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Polybutylene_succinate.
- [43] Γ. Κοντός, "Παρασκευή και Μελέτη Νανοσύνθετων Υλικών Πολυ(2,5-Φουρανικού Αιθυλενεστέρα) με Τροποποιημένους Νανοσωλήνες Άνθρακα Πολλαπλών Τοιχωμάτων και Οξείδιο του Γραφενίου," Μεταπτυχιακή Εργασία, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, 2017.