



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Μελέτη Νανοσύνθετων Υλικών Πολυπροπυλενίου και
Νανοσωλήνων Άνθρακα με Διαφορική Θερμιδομετρία
Σάρωσης και Διηλεκτρική Φασματοσκοπία**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μάρκος Ε. Χωριανόπουλος

**Επιβλέπων : Απέκης Λάζαρος
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π**

Αθήνα, Ιούλιος 2007



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Μελέτη Νανοσύνθετων Υλικών Πολυπροπυλενίου και
Νανοσωλήνων Άνθρακα με Διαφορική Θερμιδομετρία
Σάρωσης και Διηλεκτρική Φασματοσκοπία**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μάρκος Ε. Χωριανόπουλος

**Επιβλέπων : Απέκης Λάζαρος
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π**

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 20^η Ιουλίου
2007.

.....
Λ. Απέκης
Αν.Καθηγητής, Ε.Μ.Π

.....
Π.Πίσσης
Καθηγητής, Ε.Μ.Π

.....
Α. Κυρίτσης
Λέκτορας, Ε.Μ.Π

Αθήνα, Ιούλιος 2007

.....
Μάρκος Ε. Χωριανόπουλος
Διπλωματούχος Εφαρμοσμένων Μαθηματικών & Φυσικών Επιστημών
Ε.Μ.Π.

Copyright © Μάρκος Ε. Χωριανόπουλος, 2007
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΕΙΕΣ

Με το παρόν θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Απέκη Λάζαρο, Αν. Καθηγητή του Ε.Μ.Π. και υπεύθυνο της διπλωματικής μου εργασίας, για την αμέριστη βοήθεια που μου προσέφερε και για την ευκαιρία που μου δόθηκε να ασχοληθώ με την έρευνα συνεργαζόμενος με την επιστημονική κοινότητα.

Ευχαριστώ, επίσης τον κύριο Πίσση Πολύκαρπο Καθηγητή στο Ε.Μ.Π., και τους Λογκάκη Εμμανουήλ και Πανδή Χρήστο Υποψήφιους Διδάκτορες του Ε.Μ.Π. που μου εμπιστεύθηκαν ένα τμήμα των μελετών της ομάδας των διηλεκτρικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και ήταν αρωγοί σε όλη μου την προσπάθεια.

Περίληψη

Ο σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των μηχανισμών αγωγιμότητας σύνθετων πολυπροπυλενίου νανοσωλήνων άνθρακα. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) και η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS).

Μελετήθηκαν σύνθετα πολυπροπυλενίου / νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων με διαφορετικές περιεκτικότητες με τη βοήθεια των δύο μεθόδων. Με την πρώτη, αναλύθηκαν οι αλλαγές φάσεων των νανοςύνθετων δοκιμίων, καθώς μεταβάλλεται η περιεκτικότητα σε MWCNTs, και συγκεκριμένα η τήξη, η κρυστάλλωση και η υαλώδης μετάβαση, ενώ με τη δεύτερη, η αγωγιμότητα και η διηλεκτρική τους συνάρτηση. Αναλύοντας τα πειραματικά μας αποτελέσματα, βρήκαμε το κατώφλι αγωγιμότητας των νανοςύνθετων χρησιμοποιώντας την εξίσωση διαφυγής.

Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν μπορούν να βοηθήσουν σχετικές έρευνες που στοχεύουν στη μελέτη των μηχανισμών αγωγιμότητας τέτοιων ή παρόμοιων νανοςύνθετων, έτσι ώστε να αποσαφηνιστούν ζητήματα που αφορούν την κατανόηση του μηχανισμού αγωγιμότητας, του τρόπου με τον οποίο μεταφέρονται οι φορείς του φορτίου εντός του σύνθετου δικτύου.

Λέξεις Κλειδιά

Πολυπροπυλένιο, Νανοσωλήνες Άνθρακα Πολλαπλών Τοιχωμάτων, Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης, Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου, Κατώφλι Αγωγιμότητας

Abstract

The scope of this thesis is a research over the conductivity mechanisms of nanocomposites of polypropylene (PP) / multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs). For this purpose, we used two methods, the Differential Scanning Calorimetry (DSC) and the Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS).

We examined nanostructured specimens of PP/MWCNTs of different content using those two methods. By DSC, procedures as melting, crystallization and glass transition were analyzed as the concentration of MWCNTs increases. Secondly, by DRS, our study were focused on measurements over conductivity and permittivity. We found the percolation threshold by using the experimental data into the threshold equation.

The conclusions that have derived from this essay can be used by researchers who are interested in studying the mechanisms of conductivity of such nanostructural composites, so as to clarify matters that refer to understanding the conductivity mechanism, the way that current is being transferred into the complex lattice.

KeyWords

Polypropylene (PP), Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS), Percolation Threshold

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ & ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

1.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	11
1.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ – ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	13
1.3 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (Differential Scanning Calorimetry, DSC)	14
1.4 ΤΗΞΗ & ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ (αλλαγές φάσης πρώτης τάξης)	16
1.5 ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ	18
1.6 ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΒΑΣΗ ΚΑΙ ΧΑΛΑΡΩΣΗ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ	19
1.7 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (Dielectric Relaxation Spectroscopy, DRS)	20

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

2.1 ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ	23
2.1.1 ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	23
2.1.2 ΕΙΔΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΩΝ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ	25
2.2 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	29
2.2.1 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	30
2.2.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ	34
• ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	34
• ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΙΝΩΝ	36
• ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	37
• ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	40
2.2.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	40

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

3.1 ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (CONDUCTIVITY)	48
3.2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΟΥ DRS	52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

4.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	58
4.2 ΕΞΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΑΞΟΝΙΚΟΥ ΛΟΓΟΥ	58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΠΕΙΡΑΜΑ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)

5.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ DSC	60
5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	62
5.3 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	64
5.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	66

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΠΕΙΡΑΜΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (DRS)

6.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ (DRS)	68
6.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	68
6.3 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	70

6.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	72
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	
6.1 ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	75
6.2 ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	75

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια, τα νανοσύνθετα υλικά με πολυμερική μήτρα και εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα (polymer/carbon nanotubes nanocomposites, Polymer/CNT) παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω των πολύ καλών ιδιοτήτων τους (ενίσχυση ηλεκτρικών και θερμομηχανικών ιδιοτήτων) σε σχέση τόσο με τα καθαρά πολυμερή όσο και με τα συμβατικά σύνθετα υλικά. Είναι πολύ σημαντικό επομένως, να αξιοποιηθούν τεχνολογικά στο έπακρο οι εκπληκτικές ιδιότητες των εγκλεισμάτων (νανοσωματιδίων). Επιπλέον, οι επιστήμονες έχουν καταφέρει να συνδυάσουν τις καλές ιδιότητες της μήτρας και του εγκλείσματος με τέτοιο τρόπο, ώστε να αναδείξουν είτε τις μεν είτε τις δε, αλλά ακόμα και νέες ιδιότητες που δεν υπήρχαν ούτε στη μήτρα ούτε στο έγκλεισμα πριν την ανάμειξή τους (συνέργεια).

Οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ευρέως για τη μείωση της διαπερατότητας αερίων και υγρών, καθώς επίσης συγκεντρώνουν πληθώρα πλεονεκτημάτων. Πιο συγκεκριμένα, οι ιδιότητές τους, που έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών για πάνω από μία δεκαετία, είναι ο υψηλός αξονικός λόγος (μήκος νανοσωλήνων προς διάμετρό τους, $L/d > 1000$), το μικρό τους μέγεθος ($d \approx 1\text{nm}$), η χαμηλή πυκνότητα και οι εξαιρετικές μηχανικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Από την άλλη πλευρά ένα βασικό μειονέκτημά τους είναι το υψηλό τους κόστος.

Αυτές λοιπόν οι ιδιότητες των νανοσωλήνων ωθούν την επιστημονική κοινότητα να πειραματιστεί, να αναλύσει και να συνεχίσει να ασχολείται με αυτό το ευρύ πεδίο γνώσης μέχρι και σήμερα, αφού αρκετοί μηχανισμοί μένουν ανεξιχνίαστοι και χρήζουν μακροχρόνιας μελέτης. Χρησιμοποιούνται όμως ως εγκλείσματα πολυμερών (νανοσύνθετα πολυμερούς / νανοσωλήνων άνθρακα) και μπορούν να βρουν εφαρμογή ως υλικά για ηλεκτρομαγνητική θωράκιση, ως αντιστατικά υλικά, ως διάφανες αγωγιμες βαφές και ως αισθητήρες θερμοκρασίας και αερίων.

Σε αυτή την εργασία θα ασχοληθούμε με τη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων δοκιμίων στα οποία η πολυμερική μήτρας ήταν το πολυπροπυλένιο (polypropylene, PP) και αγωγιμα εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNTs), με τη βοήθεια δύο μεθόδων, της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry) και της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (Dielectric Relaxation Spectroscopy). Με την πρώτη μέθοδο (που επιτρέπει την επιλογή συγκεκριμένων συνθηκών και την εύκολη μεταβολή τους) μπορούν να πραγματοποιηθούν πειράματα σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και με διάφορα προγράμματα μεταβολής της θερμοκρασίας (θέρμανση – ψύξη, γραμμική μεταβολή της θερμοκρασίας με σταθερό ρυθμό – μεταβολή σε βήματα κτλ.), ενώ η ποσότητα του δείγματος που απαιτείται είναι πολύ μικρή. Στη δεύτερη μέθοδο επιχειρήθηκε

προσπάθεια διερεύνησης του μηχανισμού αγωγιμότητας καθώς μεταβάλλουμε τη θερμοκρασία. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται και στη μελέτη του φαινομένου διαφυγής (percolation), όπου παρατηρείται η μετάβαση από τη μονωτική στην αγώγιμη φάση για μια κρίσιμη περιεκτικότητα σε αγώγιμο έγκλεισμα (κατώφλι αγωγιμότητας, percolation threshold).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία ακολουθείται η παρακάτω διάρθρωση. Στα πρώτα τρία κεφάλαια παρουσιάζεται μια βιβλιογραφική μελέτη των πειραματικών μεθόδων που θα χρησιμοποιηθούν σε αυτή τη διπλωματική εργασία, των σύνθετων υλικών που θα χρησιμοποιηθούν ως δοκίμια και του μηχανισμού αγωγιμότητας σε αυτά. Τα κεφάλαια 4 έως 6 αποτελούν το πειραματικό μέρος της εργασίας όπου παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα και εξάγονται τα συμπεράσματα της έρευνας αυτής.

Συγκεκριμένα, στο Κεφάλαιο 1 παρουσιάζονται οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης και η διηλεκτρική φασματοσκοπία, στο Κεφάλαιο 2 τα νανοσύνθετα υλικά, στο Κεφάλαιο 3 η βιβλιογραφική μελέτη της αγωγιμότητας, στο Κεφάλαιο 4 η παρασκευή των δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματά μας, στο Κεφάλαιο 5 η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης και στο Κεφάλαιο 6 η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου.

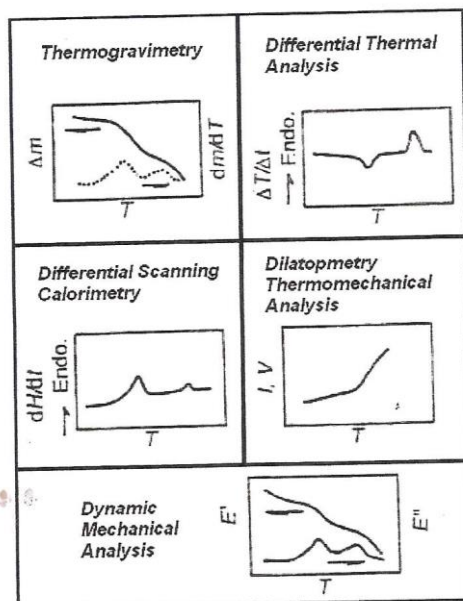
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ & ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

1.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Με τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης (thermal analysis, TA) μας δίνεται η δυνατότητα μελέτης της συμπεριφοράς υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η μελέτη αυτή πραγματοποιείται με τη μέτρηση μιας ιδιότητας που μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Οι ιδιότητες αυτές εμφανίζουν είτε απότομες και εντυπωσιακές μεταβολές με τη θερμοκρασία (αλλαγές φάσης), είτε μικρές, συνεχείς μεταβολές (συντελεστής θερμικής διαστολής). Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι κυρίως τεχνικές χαρακτηρισμού και φυσικών μετρήσεων και λιγότερο τεχνικές χημικής ανάλυσης [1]. Κάποιες από τις βασικές τεχνικές θερμικής ανάλυσης και τα αντίστοιχα μεγέθη που μετρώνται σε καθεμία από αυτές είναι οι ακόλουθες [1]:

- ⊙ Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA), στην οποία μετράται η διαφορά θερμοκρασίας του δοκιμίου και μιας θερμοκρασιακής αναφοράς.
- ⊙ Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC), στην οποία μετράται το ποσό θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από το δοκίμιο (ειδική θερμότητα δοκιμίου).
- ⊙ Θερμοβαρυντική Ανάλυση (Thermogravimetry, TG), στην οποία μετράται η μεταβολή της μάζας του δοκιμίου.
- ⊙ Θερμομηχανική Ανάλυση (Thermomechanical Analysis, TMA), όπου μετρώνται οι μεταβολές στις διαστάσεις του δοκιμίου και
- ⊙ Δυναμική Θερμομηχανική Ανάλυση (Dynamical Thermomechanical Analysis, DTMA), γνωστή και ως Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (Dynamical Mechanical Analysis, DMA), με τη βοήθεια της οποίας μπορούν να μετρηθούν οι δυναμικές μηχανικές ιδιότητες του δοκιμίου (μέτρο αποθήκευσης, εφαπτομένη απωλειών) σε σταθερή συχνότητα φόρτισης.

Μερικά χαρακτηριστικά θερμογράμματα τεχνικών θερμικής ανάλυσης παρουσιάζονται στα σχήματα 1.1 και 1.2 που ακολουθούν :



Σχήμα 1.1 : Χαρακτηριστικά Θερμογράμματα τεχνικών Θερμικής Ανάλυσης [4]

		Methods			
Quality of sample	Process	Thermo-gravimetry	Differential Scanning Calorimeter	Thermo-mechanical Analysis	Dynamic-mechanical Analysis
		TG (loss in weight)	DSC (exo/thermic)	TMA (expansion)	DMA (E' tan δ)
Solid	Melting	—	∩	—	∩
- Crystalline	Recrystallization	—	∪	⊖	∩
- Semi-crystalline	Sublimation	∩	∩	∩	∩
	Solid-solid transition	-	∩	∩	∩
- Amorphous	Glass transition	—	∩	∩	∩
- Semi-crystalline	Softening without Tg	—	-	∩	∩
	Post-crosslinking	—	∪	∩	∩
- General	Decomposition (Cracking)	∩	∪	∩	∩
	Ligand release	∩	∩	∩	∩
Liquids	Evaporation	∩	∩		
Unspecific	Chemical reactions	∩	∩		
	Determination of concentration	∩	∩		

Σχήμα 1.2 : Αποτύπωση διαφόρων φυσικοχημικών διεργασιών σε θερμογράμματα τεχνικών θερμικής ανάλυσης [4]

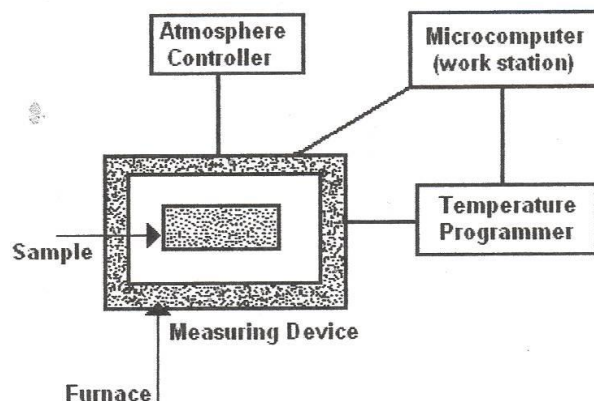
Οι τεχνικές Θερμικής Ανάλυσης παρουσιάζουν κάποια βασικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα και πλεονεκτήματα έναντι άλλων τεχνικών ανάλυσης [3]:

- Είναι ιδιαίτερα απλές, τόσο όσον αφορά τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται, όσο και τις μεθόδους ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων.
- Έχουν την δυνατότητα χρήσης σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και με διάφορα προγράμματα μεταβολής της θερμοκρασίας (θέρμανση - ψύξη, γραμμική μεταβολή της θερμοκρασίας με σταθερό ρυθμό - μεταβολή σε βήματα κτλ.)

- Μπορούν να μελετηθούν όλα τα είδη δοκιμίων (στερεό, υγρό, πηκτή/ gel), και σε όλα τα σχήματα
- Μικρή ποσότητα δείγματος είναι επαρκής, συνήθως 0,1mg – 10mg.
- Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνονται οι μετρήσεις μπορούν να επιλεγούν κατά περίπτωση και να μεταβληθούν εύκολα.
- Ο χρόνος ολοκλήρωσης μιας μέτρησης εξαρτάται από το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας και ποικίλει από μερικά λεπτά μέχρι αρκετές ώρες.

1.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ – ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Οι διάφορες πειραματικές διατάξεις Θερμικής Ανάλυσης παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες μεταξύ τους. Η βασική λειτουργία είναι η εξής : Το υπό μελέτη δοκίμιο **[1]** τοποθετείται μέσα σε φούρνο και η θερμοκρασία του μεταβάλλεται με το χρόνο με προκαθορισμένο τρόπο καθοδηγούμενη από κάποιο προγραμματιστικό πακέτο (software). (Σχήμα 1.3)



Σχήμα 1.3 : Διάγραμμα μιας διάταξης Θερμικής Ανάλυσης **[4]**

Η ατμόσφαιρα του φούρνου ελέγχεται από κατάλληλη διάταξη, η οποία εξασφαλίζει τις επιθυμητές συνθήκες. Εν συνεχεία, ένας αισθητήρας ανιχνεύει μεταβολές της ιδιότητας που μας ενδιαφέρει και προμηθεύει ένα αντίστοιχο ψηφιακό ηλεκτρικό σήμα. Το σήμα αυτό ανιχνεύεται, συλλέγεται και υποβάλλεται σε κατάλληλη επεξεργασία, μαζί με τις πληροφορίες για τη θερμοκρασία του δοκιμίου. Η τελευταία μετράται συνήθως με κάποιο θερμοστοιχείο τοποθετημένο πολύ κοντά στο δοκίμιο και όπως είναι φυσικό παρατηρείται διαφορά στη μετρούμενη από την πραγματική θερμοκρασία.

Καθώς αυξάνει ο ρυθμός ψύξης/θέρμανσης του δοκιμίου, αυξάνει και αυτή η απόκλιση θερμοκρασίας. Παράλληλα, είναι φυσικό η

θερμοκρασία του δοκιμίου να μην είναι παντού η ίδια, αν και είναι πολύ μικρών διαστάσεων το δοκίμιό μας, αλλά υπάρχει μια βαθμίδα θερμοκρασίας που αυξάνεται με το ρυθμό ψύξης – θέρμανσης και μειώνεται με την αύξηση του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας του δείγματος. Το γεγονός αυτό συνεισφέρει στη διαφορά μεταξύ μετρούμενης από τον αισθητήρα θερμοκρασίας και πραγματικής. Υπάρχει η δυνατότητα τοποθέτησης ενός δεύτερου αισθητήρα εντός του δοκιμίου ώστε να έχουμε και τη διαφορά θερμοκρασιών των δύο αισθητήρων σε ρυθμούς ψύξης και θέρμανσης που θα χρησιμοποιηθούν στα «πραγματικά» πειράματα [1]. Με τέτοιου είδους πειράματα ελαχιστοποιούμε αυτή την παρατηρούμενη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ μετρούμενης και πραγματικής θερμοκρασίας του δοκιμίου.

Ο ρυθμός ψύξης και θέρμανσης είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος που επηρεάζει άμεσα τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε όλες τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης. Μεγάλοι ρυθμοί ψύξης/θέρμανσης έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ της ονομαστικής και της πραγματικής μέτρησης, ενώ μικροί ρυθμοί σηματοδοτούν τη χρονική επιμήκυνση της εκάστοτε μέτρησης, που αποτελεί βασικό μειονέκτημα, καθώς επίσης και κάποια άλλα προβλήματα που συνδέονται με την τροποποίηση των ιδιοτήτων του δοκιμίου. Ρυθμοί της τάξης των 1 – 10 K/min προτιμώνται, γιατί μετριάζουν τα ως άνω μειονεκτήματα [1].

Για το χαρακτηρισμό και μελέτη των ιδιοτήτων των υλικών, τόσο για σκοπούς βασικής έρευνας, όσο και σε εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας χρησιμοποιούνται τεχνικές θερμικής ανάλυσης. Μια διάταξη DSC είναι ίσως το πιο βασικό όργανο στο τμήμα ελέγχου ποιότητας πολλών βιομηχανικών μονάδων που ασχολούνται με την Παρασκευή και την κατεργασία υλικών. Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από μετρήσεις Θερμικής Ανάλυσης αναφέρονται σε μακροσκοπικά μεγέθη και όχι σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Το γεγονός αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί ενσωματώνοντας διάφορες συμπληρωματικές τεχνικές σε μια σύνθετη διάταξη (πχ. Συνδυασμός μιας μονάδας θερμοβαρυτικής ανάλυσης και ενός φασματογράφου μάζας). Τέτοιες σύνθετες διατάξεις χρησιμοποιούνται ευρέως και σε εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας [1].

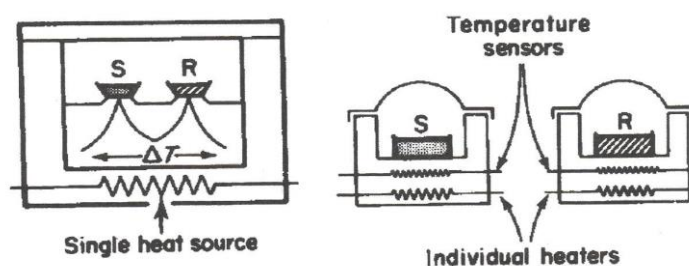
1.3 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης είναι μια τεχνική με την οποία μετράται η ενέργεια που χρειάζεται ώστε η θερμοκρασία του υπό μελέτη δοκιμίου να είναι περίπου ίση με αυτή ενός αδρανούς δοκιμίου αναφοράς, καθώς τα δύο δοκίμια είτε θερμαίνονται ή

ψύχονται με σταθερό ρυθμό είτε διατηρούνται σε σταθερή θερμοκρασία.

Τα συστήματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης που χρησιμοποιούνται είναι δύο τύπων : ροής θερμότητας (heat Flux) και αντιστάθμισης ισχύος (power compensation). Στο DSC ροής θερμότητας το υπό μελέτη δοκίμιο και το δοκίμιο αναφοράς βρίσκονται σε καλή θερμική επαφή μέσω μεταλλικού δίσκου, ενώ περιβάλλονται από κοινό φούρνο. Οι μεταβολές στην ενθαλπία και τη θερμοχωρητικότητα που λαμβάνουν χώρα στο υπό μελέτη δοκίμιο έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της θερμοκρασίας του σε σχέση με αυτή του δοκιμίου αναφοράς, αυτή η διαφορά θερμοκρασίας μετράται και γνωρίζοντας τη θερμική αντίσταση συνδέεται με τη ροή θερμότητας στο σύστημα.

Στη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης αντιστάθμισης ισχύος, οι θερμοκρασίες του υπό μελέτη δοκιμίου και του δοκιμίου αναφοράς ελέγχονται ανεξάρτητα χρησιμοποιώντας ανεξάρτητους φούρνους. Η εξίσωση των θερμοκρασιών των δύο δοκιμίων επιτυγχάνεται μεταβάλλοντας την ισχύ εισόδου των δύο φούρνων που συμπίπτει με τη ροή θερμότητας στο σύστημα. Η αρχή λειτουργίας των παραπάνω συστημάτων παρουσιάζεται στο σχήμα 1.4 :



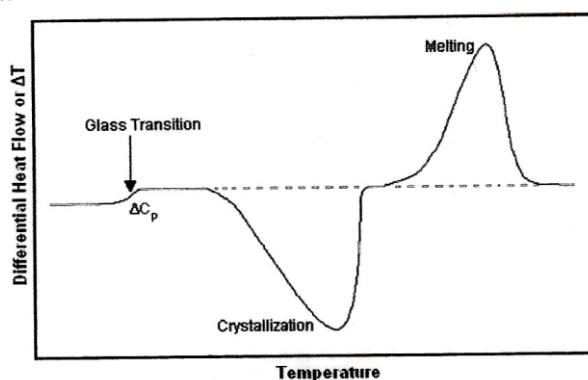
Σχήμα 1.4 : DSC ροής θερμότητας (heat - flux), αριστερά και DSC αντιστάθμισης ισχύος, δεξιά [4]

Η περιοχή θερμοκρασιών λειτουργίας μιας διάταξης DSC είναι συνήθως μεταξύ 110 K και 1000 K. Για τη βαθμονόμηση θερμοκρασίας και ενθαλπίας χρησιμοποιούνται καλώς χαρακτηρισμένα δοκίμια αναφοράς. Οι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι μεταξύ 0.3 και 320 K/min, όπου ρυθμοί μεγαλύτεροι των 50-60 K/min δεν είναι αξιόπιστοι λόγω της σημαντικής διαφοράς που δίνουν για την ονομαστική και πραγματική θερμοκρασία του δοκιμίου. Συνήθως, βέβαια προτιμάται πολύ γρήγορη ψύξη με το μέγιστο δυνατό ρυθμό για να διατηρούνται οι ιδιότητες του δοκιμίου και να μελετώνται στη συνέχεια με τη διαδικασία της θέρμανσης στη διάταξη DSC (quenching). Οι διατάξεις DSC προσφέρονται επίσης, για ισόθερμες μετρήσεις όπου αξιοποιείται η διαδικασία της ανόπτησης (annealing)

με τη διαδικασία της ταχείας ψύξης και μετρήσεις ειδικής θερμότητας [3].

Στο σχήμα φαίνονται το θερμόγραμμα ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς. Η σύμβαση που έχει επιλεγεί είναι να παρουσιάζονται ενδόθερμες διεργασίες με κορυφές ή βήματα προς τα πάνω. Στην περιοχή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης απαιτείται αύξηση της παρεχόμενης ισχύος στο δοκίμιο για να παραμείνει η θερμοκρασία του δοκιμίου ίση με αυτή του υλικού αναφοράς [4]. Η διαφορά μεταξύ των δύο οριζόντιων γραμμών πριν και μετά την υαλώδη μετάβαση είναι ανάλογη της διαφοράς μεταξύ της ειδικής θερμότητας (υπό σταθερή πίεση) στην ελαστική και την υαλώδη φάση ΔC_p [1].

Στην περιοχή της ψυχρής κρυστάλλωσης εκλύεται θερμότητα από το δοκίμιο, η ροή θερμότητας προς το δοκίμιο είναι στην περιοχή αυτή μικρότερη από τη ροή θερμότητας προς το υλικό αναφοράς. Η ενθαλπία κρυστάλλωσης προκύπτει από την επιφάνεια κάτω από την κορυφή κρυστάλλωσης. Στην ενδόθερμη τήξη, απαιτείται μεγαλύτερη παροχή ισχύος στο δείγμα σε σύγκριση με το υλικό αναφοράς, και πάλι η επιφάνεια κάτω από την κορυφή τήξης δίνει την ενθαλπία τήξης [1]. (Σχήμα 1.5)



Σχήμα 1.5 : Θερμόγραμμα DSC σε ημικρυσταλλικό πολυμερές που παρουσιάζει υαλώδη μετάβαση, ψυχρή κρυστάλλωση και τήξη κρυσταλλικότητας [1]

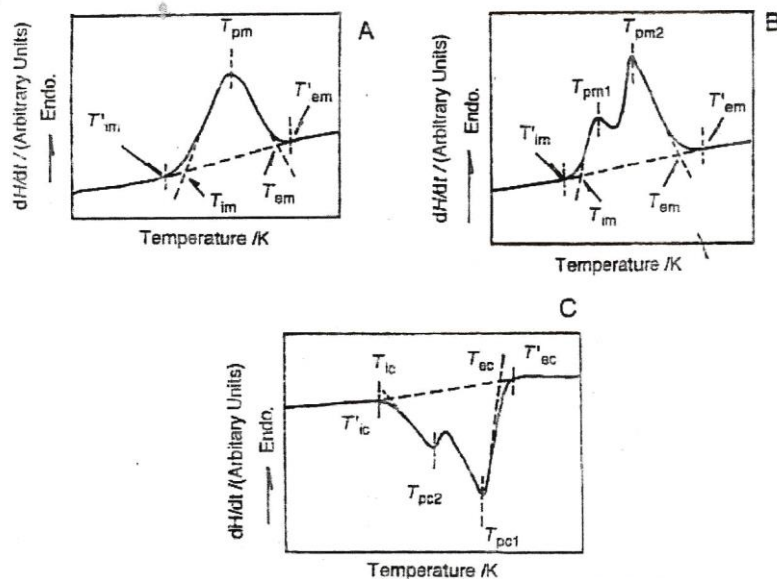
Η διαφορά στη θερμοχωρητικότητα του υπό μελέτη δοκιμίου αναφοράς έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της πειραματικής καμπύλης παράλληλα προς τον οριζόντιο άξονα [1]. Μια μεγάλη τιμή στην σταθερά χρόνου της διάταξης έχει ως συνέπεια την αλλαγή της μορφής της πειραματικής καμπύλης και μετατόπιση της θερμοκρασίας της κορυφής T_{max} προς υψηλότερες θερμοκρασίες.

1.4 ΤΗΞΗ & ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ (αλλαγές φάσης πρώτης τάξης)

Σε θερμογράμματα DSC η τήξη και η κρυστάλλωση, που είναι θερμοδυναμικές αλλαγές φάσεις πρώτης τάξης, αποτυπώνονται ως ενδόθερμες και εξώθερμες, αντίστοιχα κορυφές. Το γεγονός αυτό

ισχύει και για αλλαγές φάσης πρώτης τάξης μεταξύ διαφορετικών κρυσταλλικών μορφών. Στο παρακάτω σχήμα ορίζονται οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης σε θερμογράμματα DSC. Οι δείκτες m και c υποδεικνύουν τήξη και κρυστάλλωση αντίστοιχα. Οι δείκτες i, p και e αναφέρονται στις θερμοκρασίες έναρξης, κορυφής και ολοκλήρωσης αντίστοιχα. Η θερμοκρασία έναρξης T_{im}' είναι η θερμοκρασία στην οποία το θερμογράμμα αρχίζει να αποκλίνει από την ευθεία γραμμή της βάσης του οργάνου (baseline). Η θερμοκρασία T_{im} ορίζεται από την τομή της προέκτασης της εφαπτομένης με τη μέγιστη κλίση ανόδου, και της προέκτασης της γραμμής βάσης του οργάνου. Τα αντίστοιχα ισχύουν για τις θερμοκρασίες ολοκλήρωσης και σε αυτές που τα θερμογράμματα παρουσιάζουν διπλές κορυφές. Μια διπλή κορυφή τήξης μπορεί να οφείλεται στην παρουσία δύο ειδών κρυσταλλικών διαφορετικής ποιότητας κρυστάλλωσης. Οι πιο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης είναι βέβαια αυτές των κορυφών [1].

Οι θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης εξαρτώνται συχνά από τη θερμική προϊστορία του δοκιμίου, ιδιαίτερα σε πολυμερή, και συχνά μελετώνται συναρτήσει της προϊστορίας αυτής (π.χ. θερμική κατεργασία, ανόπτηση, γήρανση). Όταν θέλουμε να απαλλαγούμε από την άγνωστη θερμική προϊστορία και να μελετήσουμε το παρθενικό δοκίμιο (ουσιαστικά ένα δοκίμιο με προκαθορισμένη θερμική προϊστορία, οι πληροφορίες που δίνονται σε πίνακες αναφέρονται συχνά σε αυτήν την περίπτωση), μπορούμε να ακολουθήσουμε την εξής διαδικασία : θερμαίνουμε το δοκίμιο από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι 30-50 K πάνω από τη θερμοκρασία τήξης με 10 K/min, το διατηρούμε σε αυτή τη θερμοκρασία κάποια λεπτά και στη συνέχεια το ψύχουμε με ρυθμό 10 K/min μέχρι 50 K κάτω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Για τη μέτρηση που θα επακολουθήσει, η θερμική προϊστορία είναι αυτή που επιβάλλαμε, η οποία είναι πρότυπη. (Σχήμα 1.6)



Σχήμα 1.6 : Ορισμός χαρακτηριστικών θερμοκρασιών τήξης και κρυστάλλωσης σε DSC (A) θερμογράμματα τήξης, (B) τήξης με δύο κορυφές, (C) κρυστάλλωσης με δύο κορυφές [4]

Ο υπολογισμός της ενθαλπίας μετάβασης ΔH γίνεται συνήθως από την επιφάνεια κάτω από την κορυφή μετάβασης σε ένα θερμογράμμα DSC. Η μέθοδος που συνήθως χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ΔH από την επιφάνεια της κορυφής DSC βασίζεται στη βαθμονόμηση της διάταξης με πρότυπα υλικά αναφοράς με θερμοκρασίες τήξης που καλύπτουν μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και γνωστές ενθαλπίες τήξης. [1]

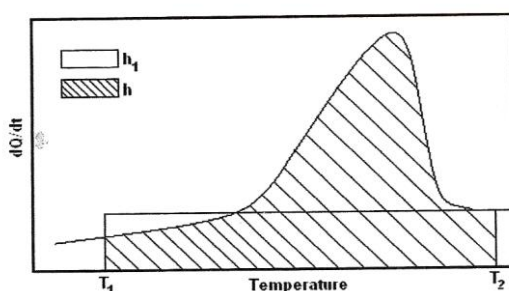
1.5 ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ

Η τεχνική DSC χρησιμοποιείται συχνά για τη μέτρηση του βαθμού κρυσταλλικότητας ημικρυσταλλικών υλικών, ιδιαίτερα σε βιομηχανική κλίμακα, για δύο κυρίως λόγους : α) η μέθοδος είναι σχετικά απλή και β) η πειραματική διάταξη προσφέρεται για πολλές άλλες εφαρμογές. Στη βάση της αξιοποίησης της τεχνικής DSC για τη μέτρηση του βαθμού κρυσταλλικότητας βρίσκεται ένα πολύ απλουστευμένο μοντέλο για τη μορφολογία του δοκιμίου. Θεωρείται ότι αποτελείται από δύο φάσεις με σαφή διαχωριστικά όρια, μία άμορφη και μία κρυσταλλική φάση, και ότι η κρυσταλλική φάση έχει χαρακτηριστικά που δε μεταβάλλονται με το βαθμό κρυσταλλικότητας [3].

Με τη μέθοδο του εμβαδού κορυφής ο βαθμός κρυσταλλικότητας Q_c (το κατά βάρος ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης) υπολογίζεται από τη σχέση $X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100}}$ [1], όπου ΔH και ΔH_{100} είναι οι ενθαλπίες

τήξης του δοκιμίου και ενός 100% κρυσταλλικού δοκιμίου του ίδιου υλικού αντίστοιχα. Το υλικό αυτό δεν είναι πάντοτε δυνατό να παρασκευαστεί πειραματικά, οπότε στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούνται τεχνικές υπολογισμού του μεγέθους ΔH_{100} .

Μια ακριβέστερη μέθοδος αξιοποίησης μετρήσεων DSC για υπολογισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας, που απαιτεί όμως περισσότερα δεδομένα για την εφαρμογή της, είναι η μέθοδος ολικής ενθαλπίας του σχήματος 1.7 :



Σχήμα 1.7 : Εφαρμογή της μεθόδου ολικής ενθαλπίας για τον υπολογισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας [3]

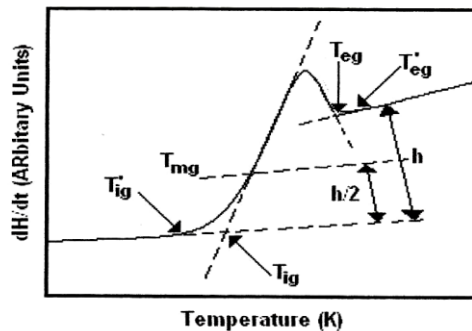
Ο βαθμός κρυσταλλικότητας στη θερμοκρασία T_1 δίνεται από τη σχέση 1.1 :

$$X_c(T_1) = \frac{h - h_1}{\Delta H^o(T_1)} \quad (1.1)$$

όπου ο παρανομαστής είναι η ενθαλπία τήξης στη θερμοκρασία T_1 και δίνεται από τη σχέση $\Delta H^o(T_1) = \Delta h(T_m^o) - \int_{T_1}^{T_m^o} (c_{pa} - c_{pc})dT$ όπου c_{pa} και c_{pc} είναι η ειδική θερμότητα της άμορφης και της κρυσταλλικής φάσης αντίστοιχα και T_m^o η θερμοκρασία τήξης του μακροσκοπικού κρυστάλλου [3].

1.6 ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΒΑΣΗ ΚΑΙ ΧΑΛΑΡΩΣΗ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ

Η υαλώδης μετάβαση είναι μια αλλαγή φάσης με ορισμένα χαρακτηριστικά θερμοδυναμικής αλλαγής φάσης δευτέρας τάξης με κινητικό χαρακτήρα. Παρακάτω βλέπουμε το θερμογράμμα DSC στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης, στο οποίο ορίζονται διάφορες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, κατά αναλογία προς τα θερμογράμματα τήξης και κρυστάλλωσης του σχήματος 1.8 :



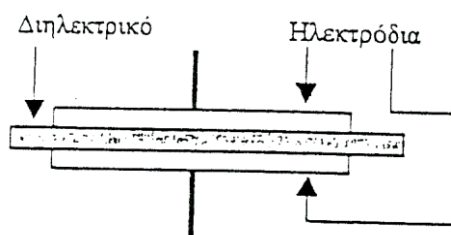
Σχήμα 1.8 : DSC θερμογράμμα υαλώδους μετάβασης [1]

Ο κινητικός χαρακτήρας της υαλώδους μετάβασης συνεπάγεται ότι το σύστημα δεν είναι σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας στην υαλώδη φάση και χαλαρώνει με το χρόνο. Για το λόγο αυτό η ενθαλπία στην υαλώδη κατάσταση μειώνεται με το χρόνο όταν το δοκίμιο παραμένει σε θερμοκρασία μικρότερη της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάβασης T_g . Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται ως

χαλάρωση της ενθαλπίας (enthalpy relaxation), ενώ οι αλλαγές που επιτελούνται στη δομή (συμπύκνωση, densification) και στις ιδιότητες (μηχανικές, μεταφοράς κτλ.) δικαιολογούν άλλους συνώνυμους όρους όπως δομική χαλάρωση (structural relaxation) και φυσική γήρανση (physical ageing). Η χαλάρωση της ενθαλπίας αποτυπώνεται με αύξηση της ενδόθερμης κορυφής που επικάθεται στο βήμα της υαλώδους μετάβασης. Το μέγεθος της κορυφής εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης του δοκιμίου και αυξάνεται με τη μείωση αυτού. [1]

1.7 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (Dielectric Relaxation Spectroscopy, DRS)

Στα πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας με τεχνικές εναλλασσόμενου πεδίου, για συχνότητες μικρότερες των 1-10 MHz, το υπό μελέτη υλικό τοποθετείται μεταξύ ηλεκτροδίων σχηματίζοντας ένα πυκνωτή (Σχήμα 1.9), στον οποίο εφαρμόζεται μικρού πλάτους ηλεκτρικό σήμα και μελετάται η απόκριση του συστήματος [1] :



Σχήμα 1.9 : Σχηματική αναπαράσταση συστήματος μεταλλικών ηλεκτροδίων και διηλεκτρικού [1]

Όταν εφαρμόζεται μια εναλλασσόμενη τάση $V^*(\omega)$, η εμπέδηση ή σύνθετη αντίσταση (impedance) $Z^*(\omega)$ και η σύνθετη αγωγιμότητα (admittance) $Y^*(\omega)$ ορίζονται από τη σχέση 1.2 [1] :

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (1.2)$$

Όταν στον πυκνωτή εφαρμόζεται μία αρμονικά μεταβαλλόμενη τάση της μορφής $V^*(\omega) = \text{Re}[V_m \exp(i\omega t)]$, το φορτίο που εμφανίζεται στα ηλεκτρόδια λόγω της είναι $Q^*(\omega, t) = C^*(\omega)V^*(\omega, t)$, όπου $C^*(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega)$ είναι η σύνθετη που για κενό πυκνωτή ή για πυκνωτή με τέλει μονωτικό υλικό ανάμεσα στους οπλισμούς του είναι πραγματικό μέγεθος ($C^*(\omega) = C_0$).

Γενικά το ρεύμα $I^*(\omega, t)$, που διέρχεται στο υπόλοιπο κύκλωμα δίνεται από τη σχέση 1.3 [1]:

$$I^*(\omega, t) = \frac{dQ^*(\omega, t)}{dt} = i\omega C^*(\omega) V^*(\omega, t) \quad (1.3)$$

Όταν $C^*(\omega) = C_0$ το ρεύμα που μετράται προηγείται της τάσης κατά $\pi/2$ και η σύνθετη αντίσταση δίνεται από τη σχέση 1.4 **[1]**:

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega C_0} \quad (1.4)$$

Όταν ο πυκνωτής περιέχει διηλεκτρικό, η φάση και το πλάτος του ρεύματος αλλάζουν. Το ρεύμα προηγείται της τάσης κατά γωνία $\varphi < \pi/2$, αφού στην περίπτωση αυτή το ρεύμα έχει δύο συνιστώσες, εκ των οποίων η μία είναι σε φάση με την τάση (και εκφράζει την απώλεια ενέργειας στο διηλεκτρικό, λόγω αγωγιμότητας), ενώ η άλλη προηγείται της τάσης κατά $\pi/2$. Το φορτίο υστερεί της τάσης κατά γωνία δ , έτσι ώστε $\varphi + \delta = \pi/2$. Η γωνία δ ονομάζεται γωνία απωλειών και δίνεται από τη σχέση 1.5 **[1]**:

$$\tan \delta = -\frac{\text{Im} C^*}{\text{Re} C^*} \quad (1.5)$$

Από τις σχέσεις 1.2 και 1.3 προκύπτει μια νέα σχέση 1.6 **[1]**:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)} \quad (1.6)$$

Για ομογενές διηλεκτρικό ισχύει ότι $C^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega) C_0$. Έτσι, όπως προκύπτει από τη σχέση 1.6, η μέτρηση της αντίστασης $Z^*(\omega)$ (ή της σύνθετης αγωγιμότητας $Y^*(\omega)$) επιτρέπει τον προσδιορισμό της σύνθετης χωρητικότητας και εν συνεχεία της διηλεκτρικής συνάρτησης του υλικού (Σχέση 1.7) **[1]**:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (1.7)$$

Το πραγματικό μέρος της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς $\varepsilon'(\omega)$ σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό και το φανταστικό $\varepsilon''(\omega)$ με την απώλεια ενέργειας. Η σχέση 1.5 γράφεται σύμφωνα με τη σχέση 1.8 **[1]**:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (1.8)$$

Η σχέση 1.8 λέγεται εφραπτομένη απωλειών και είναι ο λόγος της ενέργειας που μετατρέπεται σε θερμότητα προς αυτήν που αποθηκεύεται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Η φυσική συμπεριφορά των πολυμερών, όπως για παράδειγμα κατά τη θέρμανσή τους, επιβάλλει μια συσχέτιση με τη μοριακή δομή τους, με αποτέλεσμα την κατάταξη των πολυμερών σε τρεις κατηγορίες: τα θερμοπλαστικά, τα θερμοσκληρυνόμενα και τα ελαστομερή. Γνωρίζοντας σε ποια κατηγορία ανήκει ένα πολυμερές μπορούμε να προσανατολιστούμε αμέσως για τη μοριακή δομή του πολυμερούς και γενικά για τη φυσική συμπεριφορά του.

Αναλυτικά, τα θερμοπλαστικά (thermoplastics) είναι τα πολυμερή που αποκτούν πλαστικότητα και μορφοποιούνται με την επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσεως. Το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό και το πολυμερές μπορεί επανειλημμένα να θερμανθεί και να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση χωρίς καμία χημική μεταβολή. Επίσης, τήκονται, διαποτίζονται (φουσκώνουν) από διαλύτες και διαλύονται. Τα μόριά τους είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα.

Τα θερμοσκληρυνόμενα (thermosettings ή thermosetting resins) είναι τα πολυμερή που στην τελική φάση επεξεργασίας, με την επίδραση θερμότητας αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Τα μόρια δηλ. συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους (θεωρητικά υπάρχει ένα μοναδικό τεράστιο μόριο) και έτσι επιτυγχάνεται τέτοια συνοχή στο πλέγμα, ώστε δεν μπορεί πλέον το πολυμερές να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση. Η διαδικασία της θερμοσκληρύνσης (ή σκληρύνσης) είναι δηλαδή μη επαναλήψιμη. Συνήθως, τα πολυμερή αυτά είναι πολύ σκληρά, ανθεκτικά στη θερμότητα, δε μορφοποιούνται με πλαστικότητα, είναι άτηκτα, αδιάλυτα και διαποτίζονται μόνο πολύ λίγο από διαλύτες.

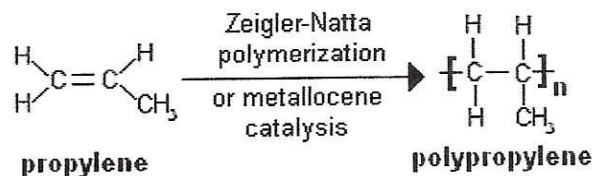
Ελαστομερή ή ελαστικά (elastomers) είναι τα πολυμερή που έχουν ανεπτυγμένη την ιδιότητα της ελαστικότητας ελαστομερούς και που εφελκούμενα παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση, με ταχεία και πλήρη επαναφορά (όταν παύσει να εξασκείται η εφελκύουσα δύναμη). Τα μακρομόρια αυτών των πολυμερών εμφανίζουν μερικές διασταυρούμενες συνδέσεις, που όμως δεν είναι εκτεταμένες ώστε να δώσουν πλέγμα. Κατά τον εφελκυσμό, τα τμήματα των αλυσίδων που είναι περιπλεγμένα μεταξύ των σημείων σύνδεσης των αλυσίδων μπορούν να ολισθήσουν και να εκταθούν. Συνολικά όμως οι αλυσίδες συγκρατούνται με αυτές τις διασταυρώσεις των κύριων δεσμών και δεν μπορούν να απομακρύνονται μεταξύ τους. Αυτές οι διασταυρώσεις παίζουν δηλαδή το ρόλο ενδιάμεσων γεφυρών που δεν επιτρέπουν καμία μόνιμη πλαστική μεταβολή της μορφής του υλικού αλλά, όταν παύσει να εξασκείται η εξωτερική δύναμη, φροντίζουν να λάβει πάλι το υλικό την αρχική του μορφή, καθ' όσον τα τμήματα των αλυσίδων λόγω της θερμικής κίνησης λαμβάνουν την αρχική τους περιπλεγμένη θέση. Τα ελαστομερή είναι άτηκτα, αδιάλυτα, αλλά διαποτίζονται από διαλύτες. **[2]**

2.1 ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ

Ένας αρκετά καλός αντιπρόσωπος των θερμοπλαστικών πολυμερών είναι το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο (iPP), το οποίο βρίσκει εφαρμογές σε διάφορους τομείς λόγω των καλών μηχανικών ιδιοτήτων του. Παρόλα αυτά, το πολυπροπυλένιο έχει σχετικά μικρή αντοχή, ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες και για το λόγο αυτό, πραγματοποιείται μεγάλη προσπάθεια, ειδικά τις τελευταίες δεκαετίες, για να τροποποιηθούν οι μηχανικές του ιδιότητες με τη βοήθεια διαφόρων φυσικών ή χημικών μεθόδων. Στην προσπάθεια αυτή, έχουν δημιουργηθεί πολλά νανοσύνθετα υλικά με μήτρα πολυπροπυλενίου και διάφορα εγκλείσματα, καθώς και διάφορα μείγματα πολυπροπυλενίου και άλλων πολυμερών.

2.1.1 ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το πολυπροπυλένιο (Polypropylene), που ανήκει στην κατηγορία των θερμοπλαστικών πολυμερών, τήκεται και ρέει, ενώ μπορεί να ανακυκλωθεί χωρίς καμία μεταβολή στη χημική του δομή και προκύπτει από τη διάσπαση του διπλού δεσμού του προπυλενίου με χρήση οργανομεταλλικών καταλυτών μέσω της αντίδρασης του σχήματος 2.1:



Σχήμα 2.1 : Χημική αντίδραση σχηματισμού πολυπροπυλενίου [3]

Ανάλογα με τη θέση των μεθυλίων σε σχέση με την κύρια αλυσίδα, το πολυπροπυλένιο μπορεί να είναι ισοτακτικό, συνδιοτακτικό και ατακτικό. Όταν όλα τα μεθύλια βρίσκονται στην ίδια πλευρά της πολυμερικής αλυσίδας μιλάμε για το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο. Σε αυτή την περίπτωση, οι αλυσίδες παρουσιάζουν κανονικότητα στη διάταξή τους και, ως εκ τούτου, μπορούν εύκολα να πακετάρονται δημιουργώντας κρυσταλλικές δομές. Μεγαλύτερα ποσοστά ισοτακτικών φάσεων στο πολυμερές οδηγούν σε μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας [1]. Στο συνδιοτακτικό πολυπροπυλένιο, τα μεθύλια βρίσκονται εναλλάξ και στις δύο πλευρές της πολυμερικής αλυσίδας και παρουσιάζονται μικρότερα ποσοστά κρυσταλλικότητας από την περίπτωση του ισοτακτικού πολυπροπυλενίου. Τέλος, στο ατακτικό πολυπροπυλένιο, τα μεθύλια είναι τοποθετημένα κατά τυχαίο τρόπο εκατέρωθεν της πολυμερικής

αλυσίδας και δεν παρατηρείται τάξη στη δομή του. Κάθε μορφή πολυπροπυλενίου χαρακτηρίζεται από διαφορετικές ιδιότητες. Το ισοτακτικό και το συνδιοτακτικό πολυπροπυλένιο είναι ημικρυσταλλικά πολυμερή με διαφορετικές ωστόσο μορφές κρυσταλλιτών και, κατά συνέπεια, θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης. Το ατακτικό πολυπροπυλένιο είναι άμορφο πολυμερές με σχετικά μικρή σταθερότητα και μικρή εμπορική αξία. Κάποια γενικά χαρακτηριστικά του πολυπροπυλενίου συνοψίζονται στον πίνακα 2.1 [3]:

Πίνακας 2.1 : Χαρακτηριστικά πολυπροπυλενίου

Μεταβλητή	Τιμή
Θερμοκρασία τήξης T_m	174 °C
Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g	-17 °C
Πυκνότητα άμορφης κατάστασης σε 25°C	0,85 g/cm ³
Πυκνότητα κρυσταλλικής κατάστασης σε 25°C	0,95 g/cm ³
Μέση απόδοση ελαστικότητας	30,7 MPa
Μέση τιμή του μέτρου ελαστικότητας του Young	1,9 GPa
Θερμοκρασία χρήσης	Έως 120°C

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι το εμπορικό ισοτακτικό πολυπροπυλένιο δεν είναι 100% ισοτακτικό, αλλά περιέχει 5 – 10% ατακτικό πολυπροπυλένιο, το οποίο οδηγεί σε μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητάς του και σε αύξηση του ποσοστού του πολυμερούς που βρίσκεται στην άμορφη φάση. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας είναι υπεύθυνος για τις πολύ καλές ιδιότητες του ισοτακτικού πολυπροπυλενίου [3]. Οι πολυμερικές του αλυσίδες διαρθρώνονται σε έλικες (όπως συμβαίνει σε όλα τα ημικρυσταλλικά πολυμερή), οι οποίες μπορούν να διαταχθούν και να δημιουργήσουν πιο εύκολα μια κρυσταλλική δομή. Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του ισοτακτικού πολυπροπυλενίου είναι ο πολυμορφισμός που παρουσιάζει, δηλαδή η παρουσία περισσότερων της μιας μορφής κρυστάλλων [3]. Οι κρυσταλλίτες του ισοτακτικού πολυπροπυλενίου μπορούν να διαταχθούν σε τρεις διαφορετικές μορφές, ανάλογα με τις ισχύουσες συνθήκες κρυστάλλωσης, που είναι οι εξής:

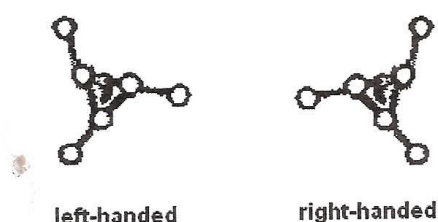
- i) μονοκλινική (μορφή α),
- ii) εξαγωνική (μορφή β) και
- iii) τρικλινική (μορφή γ) ή σμηκτική.

Εδώ να αναφέρουμε πως οι κρυσταλλίτες δρουν ως επιπρόσθετοι σταυροδεσμοί που ενισχύουν, από μηχανική άποψη, σημαντικά το πολυμερές, ιδιαίτερα στην ελαστική κατάσταση ($T > T_g$) της άμορφης

φάσης, ενώ οι ιδιότητες μεταφοράς μικρών μορίων επηρεάζονται σημαντικά από το βαθμό κρυσταλλικότητας, καθώς η κρυσταλλική φάση είναι συνήθως μη διαπερατή σε μικρά μόρια [3]. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς εξαρτάται από την κανονικότητα της επαναλαμβανόμενης μονάδας. Για το ίδιο πολυμερές ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώνεται με αύξηση του μοριακού βάρους. Για μικρά μοριακά βάρη οι αλυσίδες στους κρυσταλλίτες είναι σε εκτεταμένη διάταξη ή αναδιπλωμένες μία ή δύο φορές. Για μεγαλύτερα μοριακά βάρη έχουμε περισσότερες αναδιπλώσεις της πολυμερικής αλυσίδας, ενώ οι διαπλοκές (entanglements) των πολυμερικών αλυσίδων εμποδίζουν σημαντικά την κρυστάλλωση [3].

2.1.2 ΕΙΔΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΩΝ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ

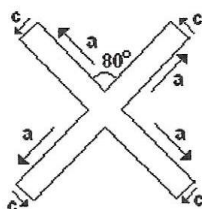
Τα ισοτακτικά πολυμερή με αρκετά μεγάλες πλευρικές ομάδες (side groups) έχουν ελικοειδείς δομές μέσα στους κρυστάλλους. Όσον αφορά το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο, η κρυσταλλική αρχιτεκτονική του είναι αρκετά πολύπλοκη και πολύμορφη λόγω των πολλών και διαφορετικών επιπέδων στην ιεραρχία του. Συγκεκριμένα έχει δύο ελικοειδείς μορφές ίδιας ενέργειας διαμόρφωσης. Σε έναν κρύσταλλο ισοτακτικού πολυπροπυλενίου υπάρχουν τέσσερις διαφορετικές έλικες, ονομαστικά δύο δεξιόστροφες (right-handed), μία με κατεύθυνση προς τα πάνω και μία προς τα κάτω, και δύο αριστερόστροφες (left-handed), όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2 [3]:



Σχήμα 2.2 : Έλικες ισοτακτικού πολυπροπυλενίου

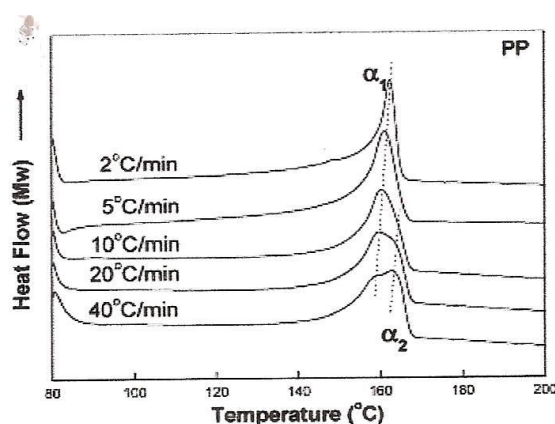
Η κρυσταλλική δομή των κρυσταλλιτών α (monoclinic lattice) μπορεί να παρουσιάζει διαφορετικούς βαθμούς αταξίας [3] στη θέση της αλυσίδας και διαχωρίζεται σε δύο ειδών κρυσταλλίτες, τους α_1 και τους α_2 . Οι κρυσταλλίτες της μορφής α_1 είναι τυχαίας κατανομής όσων αφορά τη διάταξη των ελίκων με κατεύθυνση προς τα πάνω και προς τα κάτω, παρουσιάζουν μικρότερη τάξη στη δομή τους και τήκονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι κρυσταλλίτες της μορφής α_2 παρουσιάζουν μεγαλύτερη τάξη με καλά καθορισμένη εναπόθεση των ελίκων με κατεύθυνση προς τα πάνω και προς τα κάτω στην μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλίτη και τήκονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες από αυτούς της μορφής α_1 . Η δημιουργία των ειδών α_1

και α_2 εξαρτάται από τις συνθήκες κρυστάλλωσης (βαθμός υπέρψυξης, ρυθμός ψύξης) [3]. Παράλληλα, οι κρυσταλλίτες της μορφής α μπορούν να παρουσιάζουν ή όχι τη διακλάδωση λαμέλλας σταυροειδούς μορφής (crosshatching), πράγμα που επιτυγχάνεται με κάποια μορφή επιταξίας (Σχήμα 2.3) [3]:



Σχήμα 2.3 : Crosshatching of monoclinic i-PP
(a, c οι κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις)

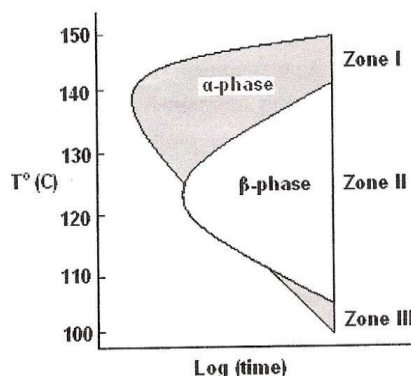
Στα θερμογράμματα DSC που ακολουθούν για το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο παρουσιάζονται πέντε (5) διαφορετικοί ρυθμοί ψύξης 2 – 40 βαθμούς/min, όπου παρατηρείται ότι για ρυθμούς μεγαλύτερους των 10 K/min εμφανίζονται δύο κορυφές, που αποδίδονται στην τήξη των δύο μορφών κρυσταλλιτών α_1 και α_2 (Σχήμα 2.4) :



Σχήμα 2.4 :Θερμόγραμμα δύο ειδών κρυσταλλιτών κατά την τήξη [3]

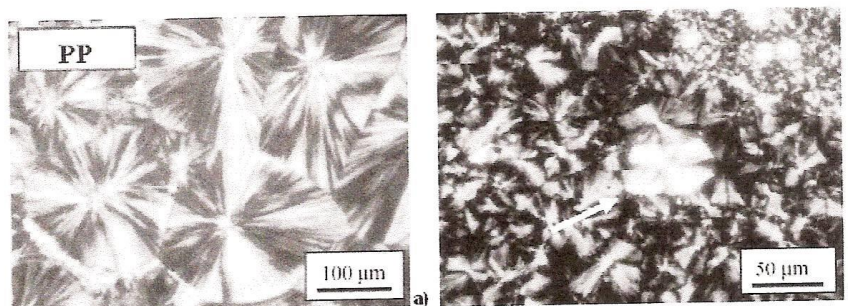
Οι κρυσταλλίτες της μορφής β , έχει βρεθεί ότι αποτελούνται από παράλληλες και επίπεδες συσσωρευμένες λαμέλλες και παρουσιάζουν διάφορους εξαγωνικούς «διαδρόμους», γεγονός που υποδεικνύει ότι διάφοροι μηχανισμοί ανάπτυξης τύπου κοχλία (screw growth mechanisms) είναι πιθανότατα ενεργοί [3]. Η εμφάνιση των κρυσταλλιτών της μορφής β είναι σποραδική και εξαρτάται από τη θερμική προϊστορία του δείγματος, όπως υψηλούς ρυθμούς κρυστάλλωσης, υψηλές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης ή γρήγορη ψύξη από την τήξη σε συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασιών. Συγκεκριμένα μόρια (nucleating agents) φαίνεται να προάγουν τον σχηματισμό των κρυσταλλιτών της μορφής β . Μια βασική διαφορά

των κρυσταλλιτών α και β είναι η μη εμφάνιση αλληλοσυνδεόμενων δευτερογενών λαμέλλων, στους κρυσταλλίτες της μορφής β, σε αντίθεση με αυτούς της μορφής α. Το παρακάτω σχήμα βοηθάει στην κατανόηση του τρόπου ανάπτυξης των σφαιρουλιτών της μορφής α και β (Σχήμα 2.5) [3]:



Σχήμα 2.5 : Time-temperature crystallization of *i*-PP

Φαίνεται καθαρά στο σχήμα 2.6 η εικόνα των σφαιρουλιτών της μορφής α και β, οι οποίοι βρίσκονται τυχαία κατανεμημένοι ανάμεσα στους επικρατέστερους α. [3]

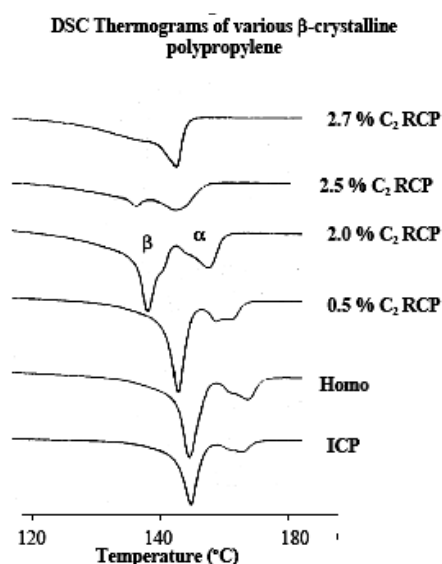


Σχήμα 2.6 : Κρυστάλλωση καθαρού *i*-PP

α) Κρυσταλλίτες της μορφής α, β) Κρυσταλλίτες της μορφής β (βελάκι) τυχαία κατανεμημένοι ανάμεσα στους επικρατέστερους.

Οι κρυσταλλίτες της μορφής β είναι αρκετά μετασταθείς και, ως εκ τούτου, υπό κατάλληλες συνθήκες, τήκονται και επανακρυσταλλώνονται σε πιο σταθερούς, οι οποίοι λιώνουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες κατά 5 βαθμούς από τους σφαιρουλίτες της μορφής α. Μέσω της διαδικασίας αυτής προκύπτουν καλύτερης ποιότητας κρυσταλλίτες. Όσο περισσότερο ατελείς είναι οι κρυσταλλίτες μορφής β (πχ. προκύπτουν από αρκετά υψηλό ρυθμό ψύξης) τόσο σημαντικότερη είναι η μετάβαση από τη φάση β στη φάση α [3]. Ο μηχανισμός αυτός, αν και δεν έχει αναλυθεί πλήρως, αποδίδεται στην αντιστροφή των ελικοειδών βραχιόνων αλυσίδας των κρυσταλλιτών της μορφής α και β λόγω της ύπαρξης ατελειών σε αυτές. Η μετατροπή αυτή, πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια της πλαστικής παραμόρφωσης του ισοτακτικού πολυπροπυλενίου. Έχει παρατηρηθεί μια σταθερή και σημαντική μετατροπή φάσης από β σε α, κατά την οποία δημιουργείται μείωση στο ποσοστό κρυστάλλωσης

με ανελαστική παραμόρφωση (ανομοιομόρφη παραμόρφωση και πιθανή διαστολή λόγω εμφάνισης κοιλοτήτων από τον β στον α μηχανισμό). Οι σφαιρουλίτες της μορφής γ έχουν παρατηρηθεί υπό υψηλή πίεση και για μικρά μοριακά βάρη. Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό της γ - δομής είναι ότι οι αλυσίδες στο πλέγμα δεν είναι όλες παράλληλες, αλλά αυτό αποτελείται από εναλλακτικά επίπεδα τα οποία είναι διπλάσιου πάχους από αυτό των αλυσίδων [3].



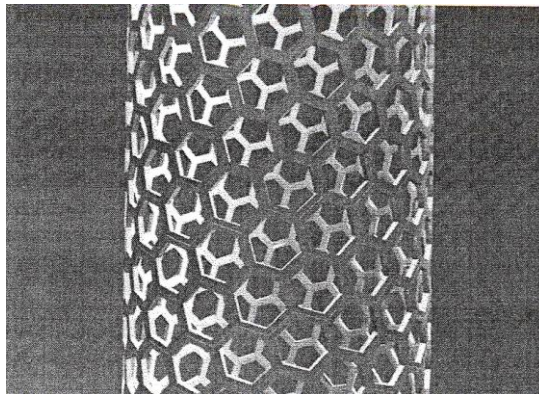
Σχήμα 2.7 : RCP : Random Copolymer , ICP : Isotactic Copolymer [1]

Κύριο χαρακτηριστικό των νανοσύνθετων υλικών, με μήτρα ισοτακτικό πολυπροπυλένιο και εγκλείσματα νανοσωλήνων άνθρακα, σε σχέση με τις αλλαγές φάσης του ισοτακτικού πολυπροπυλενίου είναι η αύξηση του συνολικού ρυθμού κρυστάλλωσης αυτού. Ωστόσο, ο βαθμός κρυσταλλικότητας δεν επηρεάζεται σημαντικά από την ύπαρξη των εγκλεισμάτων. Σε νανοσύνθετα υλικά πολυπροπυλενίου/νανοσωλήνων άνθρακα έχει παρατηρηθεί σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης του πολυπροπυλενίου με την προσθήκη μόλις 0.25% νανοσωλήνων άνθρακα, ενώ οι αλλαγές που παρατηρούνται στην T_c με την περαιτέρω προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα είναι μικρότερες. Η αύξηση του συνολικού ρυθμού κρυστάλλωσης, που υποδεικνύει η αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, αποδίδεται στην αύξηση των πυρήνων κρυστάλλωσης με την προσθήκη των νανοσωλήνων άνθρακα, οι οποίοι λειτουργούν ως εξωγενείς πυρήνες κρυστάλλωσης. Οι κρυσταλλίτες που δημιουργούνται στο ισοτακτικό πολυπροπυλένιο παρουσία νανοσωλήνων άνθρακα, έχουν την ίδια δομή σφαιρουλίτη όπως και στο καθαρό πολυπροπυλένιο, ωστόσο στα συστήματα αυτά δημιουργούνται περισσότεροι και μικρότερου μεγέθους κρυσταλλίτες [3].

2.2 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Από την ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs : Carbon NanoTubes) το 1991 από τον Iijima [5], οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν μελετηθεί εκτενώς από ερευνητές διαφόρων επιστημονικών πεδίων, όπως τη χημεία, τη φυσική και την επιστήμη των υλικών. Είναι μοναδικά νανοδομημένα υλικά με αξιοθαύμαστες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες ήταν και αυτές που ενέπνευσαν τους ερευνητές να χρησιμοποιήσουν τους CNTs ως εγκλείσματα πολυμερών σύνθετων συστημάτων, με σκοπό να αποκτήσουμε υπέρλεπτα νανοδομημένα υλικά με αυξημένα ηλεκτρικά, θερμικά και οπτικά χαρακτηριστικά [35]. Η προοπτική του να αποκτήσουμε προηγμένα νανοςύνθετα με πολυλειτουργικά χαρακτηριστικά έχει ελκύσει τις προσπάθειες των ερευνητών σε επίπεδο ακαδημαϊκό και βιομηχανικό. Όμως, ένα από τα μεγάλα εμπόδια στο να χρησιμοποιηθούν οι νανοσωλήνες ως εγκλείσματα πολυμερών είναι το αυξημένο κόστος παραγωγής τους. Παρόλα αυτά, νέες μέθοδοι στη σύνθεση των CNTs συνεχίζουν να βελτιώνουν ταχύτητα την ποιότητα και την ποσότητά τους, όμως παραμένει απρόσιτη ακόμα η παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα με τελειοποιημένα χαρακτηριστικά σε μεγάλη κλίμακα. Είναι όμως θέμα χρόνου να έχουμε μαζική παραγωγή νανοσωλήνων σε μικρό κόστος [35].

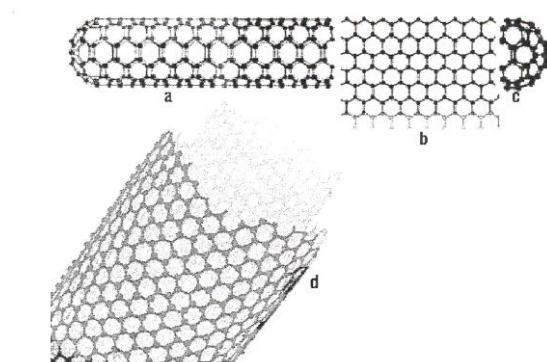
Ο νανοσωλήνας άνθρακα είναι ένα εξαγωνικό δίκτυο ατόμων άνθρακα που είναι περιτυλιγμένο γύρω από έναν κενό κύλινδρο δίχως περιεχόμενο (Σχήμα 2.8) :



Σχήμα 2.8 : Ένας SWNT όπου η διεύθυνση των εξαγώνων γύρω από την περιφέρεια είναι ελικοειδής [35]

Υπάρχουν δύο είδη νανοσωλήνων άνθρακα : αν αποτελείται από ένα στρώμα νανοσωλήνων (Single-Walled NanoTubes, SWNTs) ή από περισσότερα του ενός (Multi-Walled NanoTubes, MWNTs). Το δεύτερο είδος αποτελείται από δύο ή περισσότερα κυλινδρικά στρώματα νανοσωλήνων τοποθετημένα ομοαξονικά γύρω από μία υποθετική εσωτερική κυλινδρική κεντρική κοιλότητα και έχουν ενδοστρωματική απόσταση περίπου ίση με 0,34 nm. Οι νανοσωλήνες έχουν διάμετρο που ποικίλει από 2 μέχρι 25 nm και μήκη μερικών

μικρομέτρων (μm) [35]. Στο σχήμα 2.9 βλέπουμε μια απεικόνιση ενός SWNT :



Σχήμα 2.9 : a) Γράφημα νανοσωλήνα άνθρακα ενός στρώματος, β) φύλλο γραφίτη, c) ημισφαιρικό τελείωμα, d) Οι κουκίδες αντιπροσωπεύουν ανθρακοάτομα [35]

Οι ενδοστρωματικές αλληλεπιδράσεις (δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ δύο διαδοχικών στρωμάτων) είναι ασθενείς δυνάμεις Van Der Waals και δένουν τα στρώματα που συνιστούν τον κάθε νανοσωλήνα. Ένας νανοσωλήνας αποτελούμενος από ένα στρώμα γραφίτη (SWNT) μπορεί να θεωρηθεί πολύ κοντά σε αναλογία με ένα μεγάλο μόριο φουλερενίου (πιο κοντά θεωρείται ένα μόριο C_{240} με μία διάμετρο της τάξης των 1.2 nm), το οποίο έχει διχοτομηθεί, χωριστεί και ενωθεί με ένα σωλήνα πάχους ενός στρώματος και έχει παρόμοια διάμετρο [35]. Παρόλα αυτά, οι μονού και οι πολλαπλού τοιχώματος νανοσωλήνες έχουν τα φυσικά χαρακτηριστικά των στερεών και πρέπει να λαμβάνονται υπόψη ως μικροκρύσταλλοι παρά ως μοριακά είδη [35].

Από μία διαφορετική οπτική γωνία, οι νανοσωλήνες άνθρακα σχετίζονται στενά με ένα τυπικό είδος ανθρακοϊνών, οι οποίες έχουν στρώμα κυλινδρικής δομής. Αφού οι ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ ατόμων άνθρακα είναι από τους πιο ισχυρούς δεσμούς που υπάρχουν στη φύση, μία δομή που βασίζεται στην τελειότερη ταξινόμηση αυτών των δεσμών όντας προσανατολισμένοι κατά μήκος του άξονα των νανοσωλήνων, παράγει ένα πολύ ισχυρό υλικό με μία πάρα πολύ υψηλή αναλογία αντοχής προς βάρος [35]. Αυτό κατατάσσει τους νανοσωλήνες άνθρακα (ειδικά τους SWNTs) ως τις υπέρτατες ίνες άνθρακα.

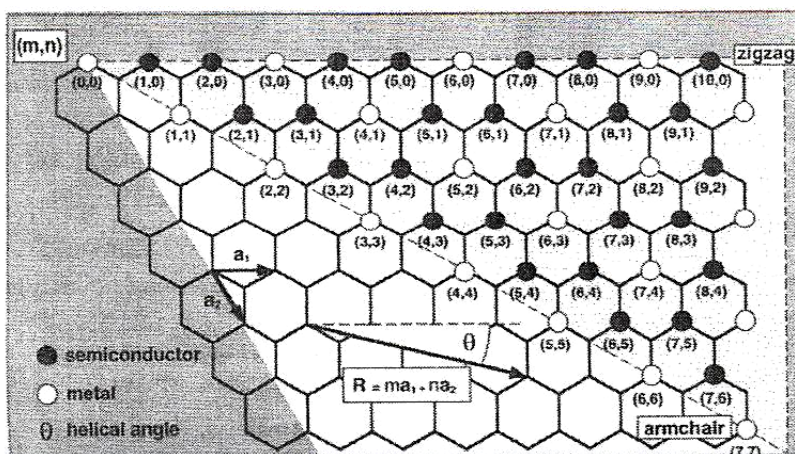
2.2.1 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ένα πολύ βασικό χαρακτηριστικό γνώρισμα της δομής των νανοσωλήνων είναι το μοντέλο της έλικας του κυψελοειδούς

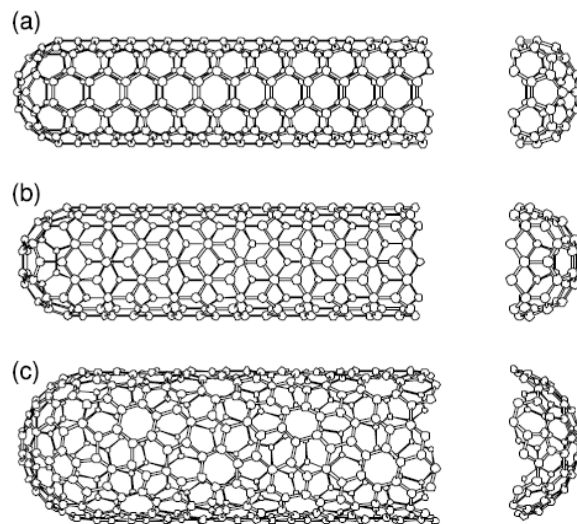
πλέγματος του άνθρακα γύρω από τον άξονα του σωλήνα [5],[6]. Λαμβάνοντας υπόψη την εξαγωνική συμμετρία των κυψελίδων από ανθρακοάτομα που σχηματίζουν τέλειους κυλίνδρους, παρατηρούμε καλύτερη διευθέτηση των δακτυλίων του άνθρακα στην επιφάνεια των νανοσωλήνων. Το μοντέλο της «έλικας» μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αναπαραστήσουμε την απόκλιση από την ορθή διευθέτηση των δακτυλιδίων. Οι πληροφορίες που αφορούν την ελικότητα μπορούν να παρατηρηθούν στην περίθλαση ηλεκτρονίων των νανοσωλήνων.

Τα εξαγωνικά σημεία χωρίζονται σε πολλές ομάδες που αντιπροσωπεύουν διαφορετικούς προσανατολισμούς σε διαφορετικά στρώματα του αγωγού. Γενικά, παρατηρείται ότι περισσότερα από ένα στρώματα σε οποιοδήποτε δοσμένο αγωγό έχουν τον ίδιο προσανατολισμό. Η ελικότητα έχει επίσης παρατηρηθεί στους μονού τοιχώματος νανοσωλήνες με τη βοήθεια της περίθλασης δύο ομάδων επιφανειών γραφίτη, οι οποίες έχουν διαφορετικό προσανατολισμό [35].

Η ιδιότητα της ελικότητας στους νανοσωλήνες αποδίδει διαφορετικούς νανοσωλήνες, οι οποίοι είναι ισομερείς. Στη διευθέτηση του επιπέδου του γραφίτη μέσα σε ένα κύλινδρο, οι οριακές συνθήκες γύρω από τον κύλινδρο μπορούν να ικανοποιούνται μόνο αν τα διανύσματα του πλέγματος Bravais (n_1, n_2) του φύλλου γραφίτη ταξινομούνται σε ολόκληρη την περιφέρεια του κυλίνδρου, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.10 και 2.11 :



Σχήμα 2.10 : Αναπαράσταση της μεθόδου που αναπτύχθηκε για SWNTs. Για παράδειγμα, ένας $(6,3)$ νανοσωλήνας δημιουργείται διπλώνοντας το δύο-διαστάσεων εξαγωνικό πλέγμα και ταιριάζοντας το σημείο $(6,3)$ του πλέγματος με το αρχικό $(0,0)$. Όλοι οι νανοσωλήνες είναι μοναδικά ορισμένοι από την ελικοειδή γωνία θ και από την απόσταση από το αρχικό σημείο $(0,0)$ μέχρι το επιλεγμένο σημείο του πλέγματος, το οποίο καθορίζει το μέγεθος. Οι διευθύνσεις κατά τις οποίες τα πλεγμικά σημεία θα σχηματίσουν «πολυθρόνα» (armchair: (n,n)) και νανοσωλήνες zigzag $(n,0)$, φαίνονται στο ως άνω σχήμα. [35]

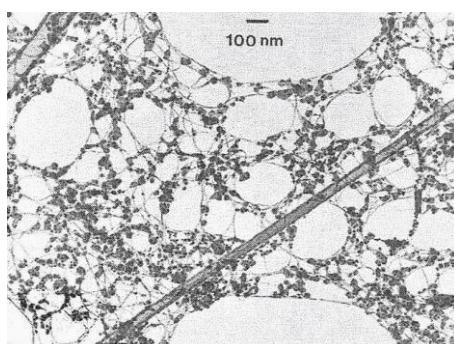


Σχήμα 2.11: Σχηματικά μοντέλα για SWNTs όπου βλέπουμε τη διαφορά στη δομή για διαφορετικές τιμές της γωνίας θ που καθορίζει την αναδίπλωση (σπιδάλ). **(a)** $\theta = 30^\circ$ [an "armchair" (n, n) nanotube], **(b)** $\theta = 0^\circ$ [a "zigzag" $(n, 0)$ nanotube], και **(c)** $0 < \theta < 30^\circ$ [a "chiral" (n, m) nanotube]. Οι πραγματικοί νανοσωλήνες αντιπροσωπεύουν τις τιμές (n, m) [7], [35]

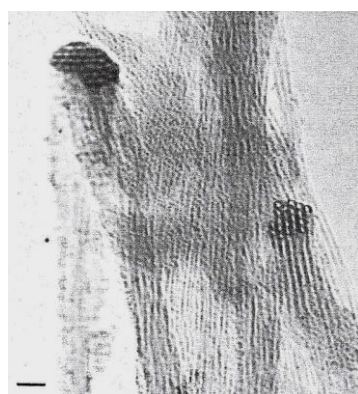
Τα παραπάνω σχήματα είναι πολύ σημαντικό στο χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων ενός ατομικού νανοσωλήνα, καθώς έτσι αποδεικνύεται η σημαντική συμμετρία της δομής του. Οι νανοσωλήνες του τύπου $(n, 0)$ ονομάζονται ζιγκ-ζαγκ, ενώ του τύπου (n, n) είναι οι νανοσωλήνες-πολυθρόνα (armchair). Ο σχηματισμός του δυδιάστατου φύλλου σε σχήμα κυλίνδρου, θα αφήσει όπως είναι λογικό τα δύο άκρα του αγωγού ανοιχτά, αλλά όλοι σχεδόν οι νανοσωλήνες που έχουν παρατηρηθεί, παρουσιάζουν κλειστά άκρα και από τις δύο πλευρές [8]. Αυτό το τοπολογικό τελείωμα των δυδιάστατων κυλινδρικών δομών γραφίτη, συγκεντρώνει τις μοριακές ατέλειες που χαρακτηρίζονται από θετική και αρνητική καμπυλότητα σε ένα διαστασιακό πλέγμα. Εδώ θα πρέπει να υπολογίσουμε και τις μεγάλες ατέλειες όπως τα περιστρεφόμενα άκρα και τα ασυμπλήρωτα συμπλέγματα που μπορεί να εμφανιστούν στις ίνες.

Υπάρχουν ορισμένες εκτός επιπέδου ατέλειες στους νανοσωλήνες άνθρακα [9]. Οι πιο σημαντικές είναι οι επιφανειακές μετατοπίσεις που σχηματίζονται χάρις την ελικότητα των στρωμάτων και οι μεταγενέστερες περιστροφικές αταξίες μεταξύ τους. Ως συνέπεια αυτού του γεγονότος, τα άτομα σε γειτονικά στρώματα λαμβάνουν τυχαίες θέσεις και ως εκ τούτου η τρισδιάστατη ταξινόμηση του πλέγματος απουσιάζει. Η δίχως τάξη διευθέτηση των κυλινδρικών στρωμάτων επηρεάζει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων σύμφωνα με διάφορους θεωρητικούς υπολογισμούς. Επιπλέον, η αταξία δηλώνει επιφανειακές μη προσαρμοσμένες μετατοπίσεις, οι οποίες είναι απαραίτητες για την περιστροφή και το δέσιμο των άκρων των στρωμάτων κατά την ανάπτυξή τους (σε υψηλές θερμοκρασίες) σε υπάρχοντες σωληνοειδείς σχηματισμούς με

διαφορετική ελικότητα επιφανείας. Ένα άλλο είδος αταξίας έχει βρεθεί ότι εμφανίζεται περιστασιακά στη σωληνοειδή ένωση και οφείλεται στην υπερφόρτωση των άκρων (κατά τη διάρκεια ανάπτυξης των νανοσωλήνων), σε περιφερειακή κατεύθυνση και οδηγεί σε ένα κυλινδρικό στρώμα και σε μετατοπίσεις στις άκρες τύπου Frank [35]. Τα στοιχεία από τέτοιες αταξίες προκύπτουν από την παρατήρηση του πάχους των απλών κορυφών στα γραφήματα που λάβαμε από τη σχετική επιστημονική έρευνα με τη μέθοδο της μικροσκοπίας μετάδοσης ηλεκτρονίου (TEM : transmission electron microscopy), καθώς η τελευταία εφαρμόστηκε στους νανοσωλήνες. (Σχήμα 2.12)



(α)



(β)

Σχήμα 2.12 : (α) Δείγμα TEM μονοστρωματικού νανοσωλήνα μικρής μεγέθυνσης φτιαγμένοι με καταλύτη κοβαλτίου. Οι χορδές που ενώνουν το δίκτυο είναι φτιαγμένοι από ένα σύμπλεγμα μονοστρωματικών νανοσωλήνων. Τα σκοτεινά σωματίδια που είναι άμορφος άνθρακας αντιδρούν με σωματίδια Co ως καταλύτη. (β) HRTEM γράφημα συσσωμάτων νανοσωλήνων μονού τοιχώματος φτιαγμένους σε υψηλές καταπονήσεις. Ας σημειώσουμε το τριγωνικό πακετάρισμα των νανοσωλήνων. (κλίμακα 5 nm) [35]

Επίσης, έχουν παρατηρηθεί πολυγωνικοί αντί για πλήρως κυλινδρικοί αγωγοί [10]. Πολυγωνικές διατομές ξεφυτρώνουν χάρις στην παρουσία των καλά ταξινομημένων και λιγοστά κεκλιμένων άκρων στις δομές γραφίτη, αλλά αυτές είναι περιορισμένες σε μεγαλύτερους αγωγούς, οι οποίοι δείχνουν μερικές τρισδιάστατες σχετιζόμενες περιοχές. Αξίζει της προσοχής μας ο χώρος μεταξύ των κυλινδρών σε κάθε αγωγό, ο οποίος μπορεί να είναι από 0.34 – 0.39

νη στους νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων. Αυτό το κενό αυξάνεται καθώς μειώνεται η διάμετρος του κυλίνδρου και αυτό συμβαίνει λόγω της αύξησης της καμπυλότητας των φύλλων. Η ευστάθεια και οι φυσικές ιδιότητες των νανοσωλήνων μπορούν να επηρεαστούν από την καμπυλότητά τους. Εδώ, θα πρέπει να διαχωρίσουμε την ελικότητα των ατόμων άνθρακα του πλέγματος από την ελικότητα στη μορφολογία. Νανοϊνες άνθρακα σε σχήμα σπιδράλ σχηματίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και ως εκ τούτου περιέχουν ποικίλες αταξίες όπως ελαττωματικά συσσωματώματα, οπές και πλέγμα.

2.2.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ

Έχει ήδη αναφερθεί ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες. Η πιο μεγάλη πρόκληση είναι να μπορέσουμε να εμφυτεύσουμε αυτές τις ιδιότητες σε συνθετικά στο μακρόκοσμο, συνδυάζοντας την επιλογή υλικών με την κατάλληλη διαδικασία μιας μεθόδου [35].

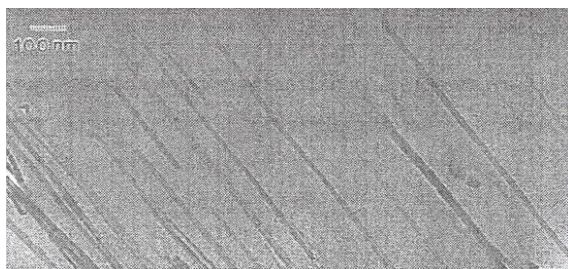
⊕ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα (αντοχή, ακαμψία) θα πρέπει να πλησιάζουν αυτές μιας ιδανικής ίνας άνθρακα, η οποία έχει άριστη τακτοποίηση πλέγματος για στρώματα γραφίτη στην αξονική διεύθυνση (απλός κρύσταλλος) και αμελητέο αριθμό ατελειών. Αφού ο ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ των ατόμων άνθρακα (C – C) στο γραφίτη είναι ένας από τους ισχυρότερους δεσμούς στη φύση, η αξονική αντοχή των νανοσωλήνων θα υπερνικά αυτή των πιο γνωστών μας υλικών. Η αντοχή εφελκυσμού τους, περίπου 100-600 GPa, είναι περίπου δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή μιας ισχυρότατης ανθρακοΐνας όπως τη γνωρίζουμε ως σήμερα, και η πυκνότητά τους είναι γύρω στα 1.3 g/cm³, χαμηλότερη από την πυκνότητα των εμπορικών ανθρακοΐνων (1.8-1.9 g/cm³) [35]. Η ενίσχυση στην αντοχή υπονοεί πως για ίδιες αποδόσεις, αντικαθιστώντας εμπορικές ανθρακοΐνες με νανοσωλήνες άνθρακα, θα οδηγήσει σε σημαντική μείωση στην πυκνότητα και στον όγκο από τα δομικά μέρη που συνθέτουν μία κατασκευή όπως για παράδειγμα χρησιμοποιούνται στην αεροδιαστημική και σε άλλες εφαρμογές που προϋποθέτουν υψηλές αποδόσεις. Η αντοχή στη θλίψη των νανοσωλήνων άνθρακα είναι περίπου δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την αντοχή σε οποιαδήποτε γνωστή ίνα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι επίσης από τις πιο άκαμπτες δομές που έχουν ποτέ δημιουργηθεί. Συγκρινόμενες με τα ανθρακονήματα, τα οποία έχουν τυπικά μέτρο Young μέχρι

750 GPa, ενώ των νανοσωλήνων άνθρακα ποικίλει από 1 μέχρι 5 TPa [35].

Το πιο εντυπωσιακό αποτέλεσμα, παρόλα αυτά, είναι ο συνδυασμός της υψηλής ευκαμψίας και της αντοχής σε ισχυρές καμπτικές δυνάμεις, μία ιδιότητα που είναι απύσχα από τις ίνες γραφίτη [35]. Αν μπορούσαμε να φτιάξουμε ένα ελατήριο από νανοσωλήνες άνθρακα, τότε αυτό για μικρά βάρη θα ήταν άκαμπτο, ενώ για μεγάλα φορτία θα ήταν πολύ μαλακό δίχως να σπάσει. Μπορούν να παραμορφωθούν με οποιοδήποτε τρόπο όπως να τα στριφογυρίσουμε, να τα συμπιέσουμε αλλά αυτά θα επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση. Είναι προφανές ότι ο συνδυασμός μεγέθους, δομής και τοπολογίας δίνει στους νανοσωλήνες εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες [35]. Για τους πολυστρωματικούς νανοσωλήνες, η πραγματική αντοχή σε πραγματικές καταστάσεις θα επηρεάζεται από τη δυνατότητα των κυλίνδρων γραφίτη να γλιστρούν ο ένας σε σχέση με τους γύρω του [35].

Δεν υπάρχουν τεστ αντοχής διαθέσιμα τα οποία θα μπορούσαν να εφαρμοστούν σε νανοσκοπικά δείγματα, ώστε να προσδιορίσουμε απ'ευθείας την αξονική τους αντοχή [35]. Ως εκ τούτου η μέτρηση του μέτρου ελαστικότητας των νανοσωλήνων άνθρακα, έπρεπε να περιμένει τη σκέψη μιας πρωτοποριακής μεθόδου που μετρούσε τις εγγενώς θερμικές δονήσεις των νανοσωλήνων κατά τη διάρκεια απεικόνισης εντός ενός TEM [11]. Το οριζόντιο εύρος δονήσεων στο άκρο του αγωγού, μετρήθηκε και συσχετίστηκε με το μέτρο Young και την ενέργεια δόνησης. Η ανάλυση σε μερικούς νανοσωλήνες που ακολούθησε έδωσε τη μέση τιμή του μέτρου Young που ήταν 1.8 TPa, η οποία τιμή είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη ενός μονοκρυσταλλικού γραφίτη. Αυτή η τιμή είναι μεγαλύτερη από την αναμενόμενη, λαμβάνοντας υπόψη τη διάμετρο των νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων που μελετήθηκαν και την τιμή αναφοράς που δίνεται για τον γραφίτη. Θα ήταν καλό να θυμηθούμε πως η αποδεκτή τιμή του μέτρου Young για το γραφίτη είναι η καλύτερη εκτίμηση. Η υψηλή ακαμψία και αντοχή των νανοσωλήνων ήταν εμφανής και στο πείραμα τακτοποίησης στο πλέγμα, το οποίο περιελάμβανε κόψιμο ενός συνθετικού εποξικής ρυτίνης - νανοσωλήνα (Σχήμα 2.13) : [12]



Σχήμα 2.13 : TEM ενός λεπτού τμήματος σύνθετου εποξικής ρυτίνης/νανοσωλήνα που φτιάχτηκε με κοπή από διαμάντι σε έναν υπερμικροτόμο. Οι αγωγοί που είναι διασπαρμένοι στο πολυμερές έχουν ταξινομηθεί κατά τη διαδικασία κοπής τους,

πράμα που δείχνει την ακαμψία των νανοσωλήνων. Για την Παρασκευή αυτού του σύνθετου χρησιμοποιήθηκαν οξειδωμένοι MWNT νανοσωλήνες. [35]

Το γεγονός ότι οι αγωγοί δεν έρχονται σε ρήξη κατά τη διάρκεια της κοπής και της ταξινόμησης στο πλέγμα μας δείχνει ότι η αντοχή είναι πολύ υψηλότερη από την καθαρή αντοχή ενός μοντέλου εποξικής ρυτίνας – αγωγού. Το όριο θραύσης μιας δομής όπως οι νανοσωλήνες είναι τόσο «δευαστικό», για παράδειγμα θα μπορούσε να συμβεί η θραύση μέσω της κατάρρευσης της εσωτερικής κοιλότητας παρέχοντας απορρόφηση ενέργειας και αυξημένη σκληρότητα. Η υψηλή τιμή του μέτρου Young μας κάνει να σκεφτούμε ότι οι νανοσωλήνες έχουν υψηλή ικανότητα λυγισμού. Αυτό φαίνεται και από τα σχεδιαγράμματα των νανοσωλήνων, οι οποίοι είναι πάντοτε ευθείς [35]. Παρόλα αυτά, πειράματα παραμόρφωσης που πραγματοποιήθηκαν δείχνουν ο λυγισμός των νανοσωλήνων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι το μέγεθος της εσωτερικής τους κοιλότητας, ο αριθμός των στρωμάτων ενός τοίχους των νανοσωλήνων και το μέγεθος του αγωγού [13]. Είναι φανερό ότι οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος είναι πιο εύκαμπτοι και λιγότερο επιρρεπείς στην παραμόρφωση συγκρινόμενοι με τους πολύφυλλους.

Εξομοιώσεις που έχουν λάβει χώρα δείχνουν ενδιαφέρον παραμορφωτικές συμπεριφορές για τους νανοσωλήνες [14]. Νανοσωλήνες με μεγάλες παραμορφώσεις έχουν παρατηρηθεί να αλλάζουν αντιστρεπτά σε διαφορετικά μορφολογικά σχέδια με μία αιφνίδια απελευθέρωση ενέργειας. Οι νανοσωλήνες μπορούν να αντέξουν υψηλές καταπονήσεις (40%) χωρίς να δείχνουν σημάδια ευθραυστότητας, πλαστικής παραμόρφωσης ή ατομικές ανακατατάξεις και ρήξης δεσμού. Η αντιστρεπτότητα των παραμορφώσεων, όπως η στρέβλωση, έχει φανεί στο TEM και υποστηρίζει την άποψη ότι οι αγωγοί μπορούν να ανακάμψουν από μία σοβαρή δομική παραμόρφωση [15]. Αυτή η ευλυγισία σχετίζεται με την ικανότητα των ατόμων άνθρακα να «παθαίνουν» υβριδισμό $sp^2 - sp^3$, που εξαρτάται από την καταπόνηση [16].

Όλα αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι νανοσωλήνες πραγματικά έχουν έξοχες μηχανικές ιδιότητες, αντοχή και ελαστικότητα ταυτόχρονα, οι οποίες συνδυάζονται με τη χαμηλή τους πυκνότητα και τα καθιστούν ιδανικές εφαρμογές για ενίσχυση [35].

⊕ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΙΝΩΝ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν σημαντικές ιδιότητες στην επιφάνειά τους, οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο κατά τη διασκόρπισή τους μέσα στην πολυμερική μήτρα. Οι ισχυρές

αλληλεπιδράσεις van der Waals μεταξύ των νανοσωλήνων τους ωθούν στο να δημιουργούν συσσωματώματα, 10-100 nm σε διάμετρο **[35]**. Αυτά τα συσσωματώματα μπορεί να σπάσουν κατά μήκος του άξονα με διάτμηση, δημιουργώντας αστοχία μεταξύ των νανοσωλήνων σε τάσεις πολύ κάτω από την εσωτερική δυνατότητα ενός SWNT. Οι επιφάνειες των νανοσωλήνων μπορούν να προσαρμοστούν τοπικά. Για παράδειγμα, μπορούμε να καταστήσουμε λειτουργικά ή να ανοίξουμε τα καπάκια-άκρီးς, επειδή αυτά παρουσιάζουν υψηλή συγκέντρωση από πεντάγωνα-ατέλειες οι οποίες αυξάνουν την αντιδραστικότητα.

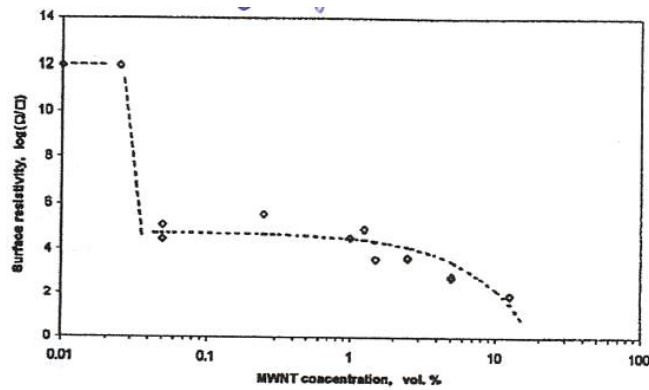
Για να αξιολογήσουμε την απόδοση των νανοσωλήνων ως συμπληρώματα, το θέμα της μεταφοράς φορτίου μέσω της επιφάνειας πρέπει να αναφερθεί. Στις συνήθεις ίνες άνθρακα, χρησιμοποιούνται κατεργασίες επιφάνειας ώστε να βελτιωθεί το επιφανειακό δέσιμο μέσω μηχανικής ζεύξης, το χημικό δέσιμο και οι αλληλεπιδράσεις van der Waals **[35]**. Στην περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα, ειδικά στους SWNTs, το ερώτημα που τίθεται είναι το πότε είναι λειτουργικοί με τον ίδιο τρόπο δίχως να δημιουργούμε πολλές αταξίες στο πλέγμα, οι οποίες μπορεί να υποβιβάσουν τις ιδιότητές τους.

Ο Burton και η ομάδα του **[17]** μελέτησαν την επίδραση επιφανειακών σκευασμάτων στα σύνθετα VGCF/ PP. Οι VGCFs* οξειδώνονταν για να αποκτήσουν τις επιθυμητές τιμές της επιφανειακής περιοχής και της ενέργειας επιφάνειας, έτσι ώστε να δώσουν σημαντική ενίσχυση στο συνθετικό του πολυπροπυλενίου **[35]**.

⊕ ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι εξαιρετικές ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες των νανοσωλήνων είναι πραγματικά σημαντικές στα νανοσύνθετα. Η αγωγιμότητα μπορεί να εμφανιστεί σε ένα σύνθετο πολυμερούς/CNT (Carbon Nanotube) σε αρκετά χαμηλή περιεκτικότητα του σύνθετου σε νανοσωλήνες άνθρακα λόγω της μεγάλης αναλογίας των CNTs **[35]**. Τέτοια σύνθετα υλικά παρουσιάζουν συμπεριφορά κατωφλιού, καθώς φαίνεται στο σχήμα 2.14 :

* (Vapor-Grown Carbon Fibers, είδος ινών όμοιο με MWNTs, το οποίο αποτελείται από δίκτυο γραφίτη με ομόκεντρους κυλίνδρους μεγαλύτερους σε διάμετρο από τους νανοσωλήνες άνθρακα με διαμέτρους 50-200 nm. Η εσωτερική διάμετρος είναι 30-90 nm και το μήκος ποικίλει μεταξύ 50-100 μm. Έχουν τάση εφελκυσμού 2.92 GPa και μέτρο ελαστικότητας 240 GPa, η θερμική τους αγωγιμότητα είναι η υψηλότερη μεταξύ όλων των ινών άνθρακα που κυκλοφορούν στο εμπόριο και έχει τιμή . Επιπλέον, το κόστος παραγωγής τους είναι μικρότερο από αυτό των CNTs και όντας διαθέσιμα σε μεγάλες ποσότητες, αυτοί οι λόγοι είναι που τους καθιστούν εμπορικά ελκυστικούς).



Σχήμα 2.14 : Επιφανειακή ηλεκτρική αντίσταση πολυμερούς/MWNT [35]

Μια μεγάλη γκάμα τιμών έχει αναφερθεί για το κατώφλι διαφυγής και την αγωγιμότητα του σύνθετου με νανοσωλήνες άνθρακα, η οποία εξαρτάται από τη μέθοδο κατεργασίας που έχει επιλεγεί, από την πολυμερική μήτρα και από τον τύπο του νανοσωλήνα [18]. Μερικά αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 2.2 :

Πίνακας 2.2 : Κατώφλι αγωγιμότητας & μέθοδοι παρασκευής διαφόρων τύπου PP [35]

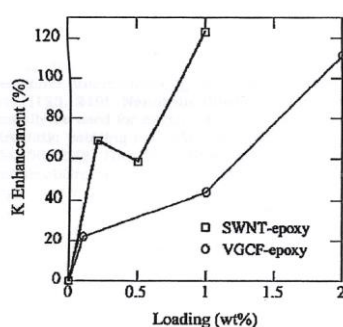
Polymer	Filler Type	Percolation Threshold	Volume or Surface Resistivity	Processing Method
PP	VGCF	9-18 wt%	$10^9 \Omega \cdot cm$	Melt mixing in internal mixer
PP	VGCF	5 vol%	$10^1 - 10^2 \Omega \cdot cm$	Melt mixing, injection molding
PP	VGCF	<1 vol%	$10^0 \Omega \cdot cm$	Melt mixing in MiniMAX molder
PP Nylon	VGCF	<3 vol%	$0.15 \Omega \cdot cm$	Melt mixing in MiniMAX molder
PP PS	MWNT	0.05vol% 0.25vol%	$10^5 - 10^{12} \Omega / square$ $10^5 \Omega / square$	Melt mixing in internal mixer
PS	MWNT	2.49 vol%	$10^3 \Omega / square$	Film casting and spin casting
PC	PC/15% MWNT masterbatch	2 wt%	$10^3 \Omega \cdot cm$	Melt mixing in intermeshing co-rotating twin screw extruder
PMMA	MWNT SWNT	0.5 wt% 0.4 wt%	$10^3 \Omega \cdot cm$	Spin coating
PA	SWNT	3 vol %	$10^{-1} - 10^0 \Omega \cdot cm$ at 6 vol%	Powder technology methods

Το αρκετά χαμηλό κατώφλι διαφυγής αποδίδεται στην τυχαία ταξινόμηση των νανοσωλήνων άνθρακα και στο σχηματισμό της δομής του πλέγματος. Η σημαντική βελτίωση στις ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοςύνθετων υλικών που παρατηρείται, βασίζεται στα εγγενώς αγώγιμα πολυμερή **[35]**.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν ένα μοναδικό ηλεκτρονικό χαρακτήρα που ποικίλει από υψηλής αγωγιμότητας συμπεριφορά μετάλλου σε ημιαγωγό με μεγάλο ενεργειακό χάσμα. Όταν τοποθετήσουμε ένα κύλινδρο μέσα σε νανοσωλήνα άνθρακα, τότε τα εξάγωνα του άνθρακα μπορεί να περιστραφούν γύρω από το κύλινδρο προσδίδοντας ένα χαρακτηρισμό του πότε θα συμπεριφέρεται ο νανοσωλήνας ως μέταλλο και πότε ως ημιαγωγός **[35]**. Στους νανοσωλήνες άνθρακα με μεταλλική συμπεριφορά έχουμε μηδενική αντίσταση κατά μήκος του αγωγού και μπορούμε να παρατηρήσουμε αγωγιμότητες αρκετές φορές μεγαλύτερες από αυτές του χαλκού. Λόγω της χαμηλής ενέργειας διαχωρισμού τους, οι νανοσωλήνες μπορούν να μεταφέρουν τεράστια ρεύματα πυκνότητας, υψηλότερα από 100 MA/cm² για τους νανοσωλήνες τύπου MWNTs, το οποίο μπορεί να συγκριθεί με τις δεκάδες των KA/cm² των συρμάτων από υπεραγώγιμα υλικά.

Η θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα είναι αρκετά ανισοτροπική, σχήματος διαμαντιού κατά μήκος του αγωγού και μονωτική προς την εγκάρσια κατεύθυνση. Από τη θεωρία προβλέπεται θερμική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου ίση με 6000 W/(m·k) για έναν απομονωμένο SWNT, ενώ οι πειραματικές τιμές είναι περίπου 200 W/(m·k) **[35]**.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNT) καθιστούν τα πολυμερή μηχανικά ισχυρότερα, περισσότερο αγώγιμα και λιγότερο επιρρεπή στη θερμική υποβίβαση της ενέργειας **[35]**. Τα σύνθετα με CNT δείχνουν αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα κατά 110% - 120% όταν έχει λάβει μέρος 1% SWNTs στη μία περίπτωση και 2% VGCFs όπως στο σχήμα 2.15 :



Σχήμα 2.15 : Βελτίωση στη θερμική αγωγιμότητα **[35]**

Αυτό υποδεικνύει ευκολότερο σχηματισμό του δικτύου διαφυγής για τους SWNTs καθώς έχουν μεγαλύτερη αναλογία από τους VGCFs. Η θερμική σταθερότητα μπορεί να επηρεαστεί από την παρουσία των νανοσωλήνων και συνεπώς μεταβάλλεται η

κινητικότητα και η κρυστάλλωση της πολυμερικής αλυσίδας. Έτσι, το σύνθετο υλικό δύναται να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές που απαιτείται υψηλή θερμοκρασία. Ο Wei και η επιστημονική του ομάδα [19] χρησιμοποίησαν την κλασική μοριακή δυναμική για να δείξουν ότι η προσθήκη CNTs μέσα σε μία πολυμερική μήτρα αυξάνει τη θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης (T_g) και αυξάνει τη θερμική διαστολή και το συντελεστή διάχυσης στο συνθετικό υλικό πάνω από την T_g . Αυτές οι βελτιώσεις βρίσκουν εφαρμογή στα επιχρίσματα και τις βαφές, γιατί πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, η κινητικότητα του συνθετικού αυξάνεται επιτρέποντας καλύτερη ροή του υλικού.

⊕ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Κάτω από την επίδραση του φωτός το πολυμερές με προσθήκη CNTs μετατρέπεται σε «ενεργό», και μεταφέρονται επαρκώς ηλεκτρόνια προς τους νανοσωλήνες. Με αυτό τον τρόπο, αυτή η μετακίνηση των ηλεκτρονίων δημιουργεί οπές οι οποίες μεταφέρονται μέσα στο πολυμερές. Αυτά τα συστήματα μεταβάλλουν το μηχανισμό μεταφοράς της οπής και έτσι και τις οπτικές ιδιότητες του πολυμερούς. Οι ενδιαφέροντες οπτικές ιδιότητες ενός συστήματος σύνθετου βασισμένο σε νανοσωλήνες πηγάζουν από τη χαμηλή διαστατικότητα και τη μοναδική δομή του ηλεκτρονικού χάσματος των νανοσωλήνων [35].

2.2.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να παραχθούν μέσω τεχνικών μεταξύ των οποίων είναι η μέθοδος του φωτεινού ηλεκτρικού τόξου, μέθοδος με laser, χημική εναπόθεση με εξάτμιση (CVD) και άλλες μεθόδους όπως η υγροποιημένοι οριζόντιοι αντιδραστήρες. Η μέθοδος του ηλεκτρικού τόξου χρησιμοποιήθηκε για παραγωγή φουλερενίου, αλλά δημιουργήθηκαν νανοσωλήνες άνθρακα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας [35]. Η μέθοδος αυτή συνεχίζει να χρησιμοποιείται στο εμπόριο, αλλά η παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα έχει υπάρξει δύσκολη. Στη μέθοδο με laser, μία δέσμη laser στοχεύει σε έναν στόχο από άνθρακα παρουσία μεταλλικού καταλύτη και έτσι νανοίνες άνθρακα αναπτύσσονται από σωματίδια του καταλύτη που παράγονται κατά τη διαδικασία. Υπάρχουν μερικές διαφορετικές CVD διαδικασίες κατά τις οποίες θερμικά αποσυντίθενται υδρογονάνθρακικά αέρια και χρησιμοποιούνται μεταλλικοί καταλύτες

για να αναπτυχθούν νανοσωλήνες. Αν και δεν υπάρχουν μικρού κόστους και μεγάλης παραγωγής μέθοδοι, οι παραδοσιακές μέθοδοι χρησιμοποιούνται ακόμη και οι καινούριες μέθοδοι όπως οι υγροποιημένοι αντιδραστήρες, ερευνώνται αν όντως δημιουργούν σταθερά αποθέματα και λογικού κόστους νανοσωλήνες. Ένας λόγος για τον οποίο δε μπορούμε να το πετύχουμε αυτό είναι ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα πρέπει να τροποποιηθούν χημικά έτσι ώστε να αλληλεπιδρούν με άλλα υλικά όπως τα πολυμερή **[35]**.

Αν και όλες οι τεχνικές είναι διαφορετικές, όλες προσπαθούν να διευθετήσουν ζητήματα που επηρεάζουν άμεσα τις σύνθετες ιδιότητες όπως η αποσυσσώρευση των νανοσωλήνων στο χώρο, το πώς διασπείρονται στο διάλυμα του πολυμερούς, η χωρική τους διευθέτηση. Η αποτελεσματική χρήση των νανοσωλήνων σε σύνθετες διαδικασίες εξαρτάται κατά ένα μεγάλο ποσοστό από το πόσο καλά διασπαρμένοι είναι οι νανοσωλήνες εντός της μήτρας, δίχως να μειώνουμε την αναλογία τους ή να καταστρέφουμε την ακεραιότητά τους **[35]**. Επιπλέον, απαιτείται να υπάρχει καλή αλληλοκάλυψη και συνδεσμολογία των νανοσωλήνων μεταξύ τους ώστε να καταναίμεται σωστά το οποιοδήποτε φορτίο.

Για την παρασκευή των νανοσωλήνων ακολουθούμε κάποιες διαδικασίες ώστε να φτάσουμε στο επιθυμητό αποτέλεσμα. Συγκεκριμένα, τα βήματα που ακολουθούμε είναι **[35]**:

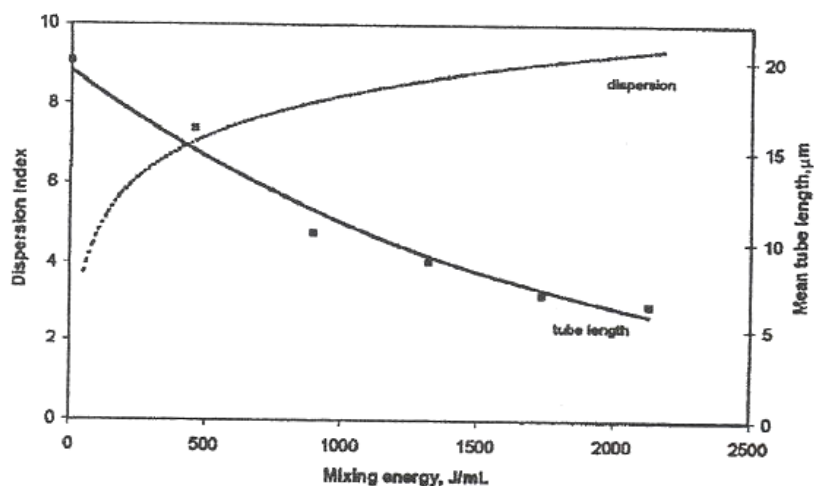
- Διαχωρισμός ώστε να αποβάλλουμε όλα τα συστατικά που δεν έχουν κάποια σχέση με νανοσωλήνες. Μερικά από τα παράγωγα αυτά που θέλουμε να διώξουμε είναι κάποια σωματίδια άνθρακα όπως άμορφος άνθρακας, φουλερίνες, νανοκρυσταλλικός γραφίτης και μεταλλικοί καταλύτες. Μια καλή μέθοδος για να αποβάλλουμε αυτά τα στοιχεία είναι η θερμική ανόπτηση σε αέρα ή οξυγόνο και η εφαρμογή οξέως για την εξολόθρευση καταλυτικών υπολειμμάτων. Επιπλέον, μηχανικές τεχνικές διαχώρισης που χρησιμοποιούνται είναι ο φυγοκεντρικός διαχωρισμός, η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους και το μικροφιλτράρισμα.
- Αποσυσσώρευση για διασκόρπιση των νανοσωλήνων. Η πιο συχνή μέθοδος είναι να βομβαρδίσουμε με υπερήχους ένα διάλυμα με νανοσωλήνες άνθρακα. Παρόλα αυτά, υπάρχει πιθανότητα να βρούμε ελαττωματικές περιοχές στο εσωτερικό των νανοσωλήνων που θα προκύψουν. Για να διαχωρίσουμε τους καθαρούς νανοσωλήνες από τα διάφορα συστατικά του διαλύματος, χρησιμοποιούμε ηλεκτροστατικό πεδίο για να τους παγιδεύσουμε. Έτσι, υπερνικούμε τις ισχυρές δυνάμεις van der Waals που συγκρατούν τους νανοσωλήνες μεταξύ τους.
- Χημική τροποποίηση για βελτίωση των αλληλεπιδράσεων νανοσωλήνων – μήτρας με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Η μετατροπή στην επιφάνειά τους θα

επιτρέπει στις καλές ιδιότητες των νανοσωλήνων να συνδυαστούν αυτές άλλων υλικών στο μείγμα του τελικού προϊόντος.

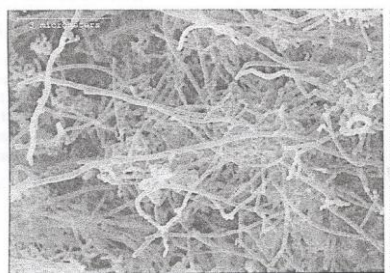
Στη συνέχεια ακολουθεί το λιώσιμο και το ανακάτεμα των νανοσωλήνων, η διασκόρπισή τους στο θερμοπλαστικό πολυμερές, διαδικασίες που επιτυγχάνονται με εσωτερική ανάδευση, με ενέσιμη προσαρμογή ή με υποπίεση αέρα, με εξαγωγή από συγκεκριμένη οπή ώστε το σκεύασμα να πάρει τη μορφή που θέλουμε. Τέτοιες τεχνικές είναι επιθυμητές λόγω της μεγάλης ταχύτητας παρασκευής, του απλού τρόπου της διαδικασίας και της διαθεσιμότητας αυτών των μεθόδων από τη βιομηχανία πλαστικών.

Κέρδος, επίσης, είναι το γεγονός ότι διαλύματα και μολυντικές ουσίες είναι απύσες από το τελικό προϊόν. Τα υλικά που είναι της τάξης μεγέθους νανομέτρων έχουν ένα μοναδικό πλεονέκτημα, παρουσιάζουν πολύ μικρότερο σπάσιμο στις ίνες τους από άλλα υλικά. Η χρήση της καλής ανάμειξης και της χρονικά μεγαλύτερης διαδικασίας μπορεί να καλυτερεύσει το διασκορπισμό και έτσι να έχουμε καλά προσανατολισμένους νανοσωλήνες. Όταν έχουμε να κάνουμε με νανοϊνες, τότε παρατηρείται παχυρευσιμότητα στο διάλυμα, αρκετά μεγαλύτερη από όταν έχουμε ίνες μεγαλύτερης διαμέτρου, έτσι απαιτείται ανάμειξη ειδική ώστε να υπερνικηθεί αυτή η χαμηλή ρευστότητα του μείγματος πολυμερούς - νανοσωλήνων.

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα είναι η προοπτική για ανακυκλωσιμότητα του θερμοπλαστικού συνθετικού έτσι ώστε να μειωθεί το κόστος και να δημιουργήσουμε φιλικά προς το περιβάλλον υλικά νανοσωλήνων [35]. Ακολουθεί ένα γράφημα (Σχήμα 2.16) που δείχνει το διασκορπισμό των νανοσωλήνων (και μάλιστα των MWNT) και το μήκος του αγωγού τους :



Σχήμα 2.16 : Διασκορπισμός MWNTs και μήκος του σωλήνα τους [35]



Σχήμα 2.17 : SEM μικρογραφία των VGCFs [35]



Σχήμα 2.18 : SEM μικρογραφία των VGCFs μετά τη διαδικασία του λιωσίματος [35]

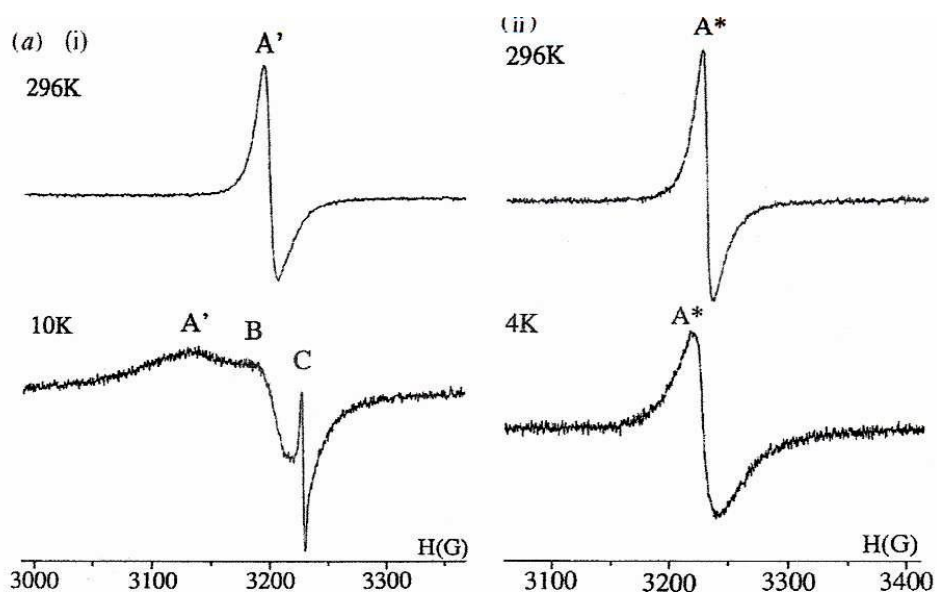
Το πιο συχνό σπάσιμο των ινών συμβαίνει στο αρχικό στάδιο της σύνθεσής τους όταν προσπαθούμε να τους δώσουμε συγκεκριμένο σχήμα και πρέπει να περάσουν από συγκεκριμένη οπή καθώς τους ασκούμε πίεση. Είναι δυνατόν να ελέγξουμε το προσανατολισμό χρησιμοποιώντας μεθόδους λιωσίματος και ανάμειξης [35].

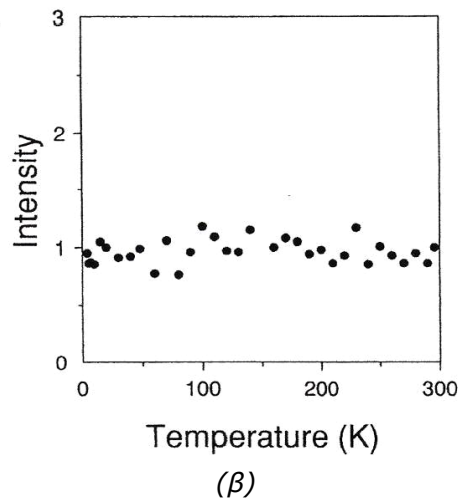
Στριφογυρίζοντας το λιωμένο δείγμα αφού του έχουμε δώσει το επιθυμητό σχήμα είναι ένας καλός τρόπος προσανατολίσαμε επαρκώς τους νανοσωλήνες σε συνθετικά πολυπροπυλενίου με καλό επίσης διασκορπισμό [35]. Άλλες τεχνικές διευθέτησης των ινών είναι η αύξηση του χρόνου παραμονής τους στη πρέσα σχηματισμού τους (ή η αλλαγή του σχήματός της ώστε να πετύχουμε καλύτερη ταξινόμηση των ινών), η προσαρμογή των ινών με κάποιο είδος «ένεσης».

Πολλές μέθοδοι έχουν δοκιμαστεί με σκοπό να εξαγνίσουμε τα δοκίμια και να αποσπάσουμε καθαρούς νανοσωλήνες, και αυτές οι προσπάθειες βοηθήθηκαν από την απροσδόκητη αντίσταση των δομών νανοσωλήνα έναντι στην οξειδωση [35]. Έχει παρατηρηθεί ότι οι άκρες των νανοσωλήνων που παρουσιάζουν αταξία πενταγώνων είναι πιο επιρρεπής στην επίθεση με οξειδωση από ότι είναι το υπόλοιπο τμήμα του νανοσωλήνα [20]. Τα νανοσωματίδια έχουν πολύ μεγάλη ομοιότητα δομικά με τις άκρες των νανοσωλήνων. Έτσι, όταν το μείγμα νανοσωλήνων – νανοσωματιδίων θερμαίνεται πάνω από τους 700 °C, τα νανοσωματίδια μαζί με τα δομικώς συγγενικά τους τμήματα των νανοσωλήνων είναι τα πρώτα που φλέγονται και απομακρύνονται αφήνοντας πίσω τους νανοσωλήνες ανοιχτούς [35]. Παρόλα αυτά, η οξειδωση των σωματιδίων και του αγωγού δε γνωρίζουμε πως μπορεί να ελεγχθεί, και μάλιστα πως μπορεί να επιταχυνθεί αφού είναι μία πολύ αργή διαδικασία. Ο ακριβής μηχανισμός οξειδωσης των άκρων του νανοσωλήνα δεν είναι γνωστός. Πιθανώς, η παρουσία των αταξιών – πενταγώνων ή η ύπαρξη υψηλής πίεσης λόγω της υπάρχουσας γεωμετρίας να προκαλούν αυτό το γεγονός [35]. Τα οξειδωμένα άκρα των νανοσωλήνων εμφανίζουν αλλοιώσεις, καθώς η διαδικασία της οξειδωσης προχωράει, προσβάλλοντας αρχικά το εξωτερικό τους περίβλημα και αποφλοιώνοντάς τα συνεχίζει προς τα

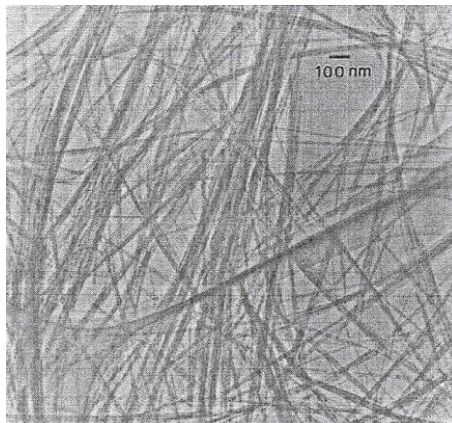
έσω. Η οξείδωση των νανοσωλήνων έχει ως αποτέλεσμα να προσκολλούνται στις επιφάνειές τους ομάδες όπως $-OH$ και $-COOH$ [21]. Αυτό αλλάζει τη χημική συμπεριφορά των νανοσωλήνων και όταν τους διασπείρουμε στη μήτρα για παράδειγμα, να πετύχουμε καλύτερο δέσιμο, όπως στα σύνθετα που είναι ενισχυμένα με ίνες άνθρακα [35]. Πρόσφατα, τεχνικές κάθαρσης του μείγματος βασισμένες σε φυγοκεντρικό και ηχητικό σύστημα ακολουθούμενες από φιλτράρισμα έχουν δώσει νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων με μεγάλη καθαρότητα [22].

Σε δοκίμια από μονοτοιχωματικούς νανοσωλήνες, σωματίδια του στοιχείου που χρησιμοποιείται ως καταλύτης, καθώς επίσης και ο άμορφος άνθρακας, είναι προσμίξεις που προσβάλλουν την καθαρότητα. Για αυτά τα δοκίμια, η οξείδωση δεν δίνει καλά αποτελέσματα αφού τα στρώματα των φύλλων είναι λεπτότερα και καταστρέφονται με μεγαλύτερη ευκολία [35]. Επίσης, τα μεταλλικά σωματίδια μπορεί να θεωρηθούν καταλύτης κατά την οξειδωτική αντίδραση. Παρόλα αυτά, έχουν γίνει κάποια βήματα προόδου χρησιμοποιώντας καθαρισμό που βασίζεται σε διάλυμα (υδροθερμικός χειρισμός του δοκιμίου σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές ώστε να εξαγάγουμε τα φουλερένια και να διαλύσουμε τα μεταλλικά σωματίδια) [23]. Τα σωματίδια του καταλύτη σε αυτά τα δείγματα μπορούν να αφαιρεθούν με ανόπτηση στο κενό σε θερμοκρασία άνω των $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Αυτή η διαδικασία οδηγεί σε μερική μετατροπή του άμορφου άνθρακα σε γραφίτη όπως και μερικά σημεία του αγωγού τα οποία δεν μπορούν να αφαιρεθούν. Χαρακτηριστικό είναι το φάσμα ESR (Electron-spin Resonance : Συντονισμός σπιν ηλεκτρονίου) όπου φαίνεται η διαφορά πριν και μετά την κάθαρση των δοκιμίων (Σχήμα 2.19) :





Σχήμα 2.19 : (α) Φάσμα ESR νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες για (i) ακατέργαστα δείγματα και, (ii) καθαρισμένα και μετά την ανόπτηση. (β) Τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της έντασης αγωγιμότητας για καθαρά δείγματα που έχουν υποστεί ανόπτηση. [35]



Σχήμα 2.20 : Εικόνα από TEM από ένα καθαρό δείγμα νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων. Όλοι οι αγωγοί είναι ανοιχτοί και από τις δύο άκρες πράγμα που συνέβη κατά τη διαδικασία της κάθαρσής τους. Ένα ακατέργαστο δείγμα νανοσωλήνα που περιείχε νανοσωματίδια οξειδώθηκε στον αέρα για να καούν όλα τα νανοσωματίδια. Η απόδοση καθαρών νανοσωλήνων είναι χαμηλή με αυτή την τεχνική (περίπου 1%), μολονότι λέγεται ότι καθαροί νανοσωλήνες μπορούν να αποκτηθούν με αυτή την τεχνική. [35]

Γενικά, οποιαδήποτε μέθοδο και αν ακολουθήσουμε αποκλείεται να παραλάβουμε νανοσωλήνες που θα είναι 100% καθαροί από προσμίξεις και παράγωγα της εκάστοτε μεθόδου μη-επιθυμητά. Δοκίμια νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων (MWNTs) που έχουν παραχθεί με τη μέθοδο των ηλεκτροδίων σε σχήμα αφίδας περιέχουν το λιγότερο 33% κατά βάρος πολυεδρικά ανθρακικά

συσσωματώματα [35]. Με αυτή τη μέθοδο, η προετοιμασία των νανοσωλήνων γίνεται σε φορτίο d.c. εντός της ηλεκτρικής αψίδας, όπου και παράγεται καπνίλα άνθρακα που περιέχει μόρια φουλερίνης. Παρόλα αυτά, οι συνθήκες για να παράγουμε καλής ποιότητας δοκίμια νανοσωλήνων διαφέρει από την εκτόξευση απλής καπνίλας από ηλεκτρόδιο σε ηλεκτρόδιο ώστε να επιτευχθεί η εξάτμιση και εξαρτάται αυστηρά από τη σταθερότητα του πλάσματος που σχηματίζεται μεταξύ των ηλεκτροδίων, την πυκνότητα του ρεύματος, την ψύξη κτλ [35]. Για την παραγωγή MWNTs, οι συνθήκες αυτές βελτιώνονται στο έπακρο ώστε κατά τη διάρκεια της φόρτισης της αψίδας, το ποσό του σύννεφου-καπνίλας που παράγεται να ελαττώνεται και το 75% του εξατμιζόμενου άνθρακα που προέρχεται από την άνοδο, να επικάθεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, από γραφίτη και αυτό, που παίζει το ρόλο της καθόδου [35]. Κατά τη διάρκεια της εξάτμισης και της επικάθισης αυτής, σχηματίζονται οι νανοσωλήνες άνθρακα με ρυθμό περίπου $1\text{ mm}/\text{min}$ στην επιφάνεια της καθόδου. Έχουν υπολογιστεί οι πρότυπες συνθήκες πραγματοποίησης του πειράματος για την ανάπτυξη MWNTs ως εξής [35]:

- ▶ Περίπου 20 V διαφορά τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων γραφίτη.
- ▶ Πυκνότητα ρεύματος $150\text{ A}/\text{cm}^2$.
- ▶ 500 Torr πίεση αερίου ηλίου στο θάλαμο εκτέλεσης του πειράματος.
- ▶ Σταθερή απόσταση των δύο ηλεκτροδίων στο 1 mm.
- ▶ Η διάμετρος του ηλεκτροδίου της ανόδου είναι λίγο μικρότερη από αυτήν του ηλεκτροδίου της καθόδου.
- ▶ Τα δύο ηλεκτρόδια πρέπει να είναι συνδεδεμένα με σύστημα ψύξης ως επί το πλείστον με νερό.

Η θερμοκρασία στο χώρο μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι της τάξης των $4 \times 10^3\text{ K}$. Η καθίζηση επί της καθόδου δείχνει δύο διαφορετικές μικροδομές. Η μία είναι ένα εξωτερικό σκληρό περίβλημα μιας αδιαχώριστης μάζας πυρολυτικού γραφίτη και η άλλη είναι το εσωτερικό που αποτελείται από στήλες χαλαρά τοποθετημένες κατά την αξονική κατεύθυνση. Η ταξινόμηση αυτή φαίνεται να εξαρτάται από το πόσο κατάλληλη είναι η ψύξη των ηλεκτροδίων, αλλά και από άλλους παράγοντες οι οποίοι δεν είναι τόσο κατανοητοί ακόμη. Οι στήλες έχουν νανοπορώδη υφή και είναι εξ' ολοκλήρου φτιαγμένοι από ευθείς και άκαμπτους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών

τοιχωμάτων και από κλειστά πολυεδρικά σωματίδια (σωματίδια άνθρακα). Η καλύτερη απόδοση που μπορούμε να επιτύχουμε σε καλά ταξινομημένους νανοσωλήνες άνθρακα και ανθρακονανοσωματίδια είναι 25% **[35]**.

Εκτός από τη μέθοδο της εξάτμισης που είδαμε, χρησιμοποιείται και η καταλυτική αποσυμπίεση υδρογοναθράκων σε μορφή αερίου για να παράγουμε νανοϊνες άνθρακα. οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι μέταλλα (Co, Fe, Ni). Οι ελικοειδείς νανοσωλήνες που έχουν αναφερθεί παράγονται με παρόμοια μέθοδο, αποσυμπιέζοντας αέριο ακετυλενίου σε επιφάνεια σωματιδίων Co. Οι θερμοκρασίες στις οποίες γίνονται τέτοιες διεργασίες είναι της τάξεως των 800 – 1500 °C και ως εκ τούτου ευθύ σωληνοειδή σπάνια παρατηρούνται **[35]**.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

3.1 ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (CONDUCTIVITY)

Τα σύνθετα με νανοσωλήνα άνθρακα (CNT) εντός πολυμερικών μήτρων έχουν προσελκύσει την προσοχή της έρευνας και της βιομηχανικής κοινότητας, χάρις στην καλή τους ηλεκτρική αγωγιμότητα, την υψηλή σκληρότητα και τη μεγάλη αντοχή τους σε χαμηλή σχετικά περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα. Τέτοια χαρακτηριστικά αποδίδονται στις εξαιρετικές ηλεκτρικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα. Όπως είδαμε, διακρίνονται σε πολλαπλών τοιχωμάτων (MWNTs) και σε μονού τοιχώματος (SWNTs) ανάλογα με το πόσα φύλλα γραφίτη συνιστούν τον νανοσωλήνα. Σε αντίθεση με τους SWNTs, όπου η αγωγιμότητα εξαρτάται από την ελικότητα, οι MWNTs αναφέρονται πάντα ως ηλεκτρικώς αγωγιμα υλικά, με αγωγιμότητες όμοιες του χαλκού [32]. Επιπλέον, οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων έχουν πολύ υψηλή αναλογία μήκους – διαμέτρου (αξονικός λόγος), που κυμαίνεται από 100 μέχρι 1000. Αυτή η υψηλή αναλογία δίνει τη δυνατότητα στην ηλεκτρική διαφυγή να συμβεί και μάλιστα σε πολύ χαμηλές περιεκτικότητες σε νανοσωλήνες [32]. Επιπλέον, έχουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, πχ. αντοχή εφελκυσμού μέχρι και 20 GPa και μέτρο ελαστικότητας της τάξης του 1 TPa. Επομένως, αυτού του είδους οι ίνες θέτουν σοβαρή υποψηφιότητα για να χρησιμοποιηθούν για μηχανική ενίσχυση.

Η αποτελεσματική χρήση των νανοσωλήνων σε σύνθετα, ώστε να «εκδηλώσουν» στο έπακρο τις εξαιρετες μηχανικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες, εξαρτάται από το πόσο ομογενώς διασκορπισμένοι είναι μέσα στην πολυμερική μήτρα. Παρόλα αυτά, αυτή η ομογένεια είναι δύσκολο να επιτευχθεί λόγω της ενδομοριακής αλληλεπίδρασης van der Waals μεταξύ των νανοσωλήνων, που έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό συσσωματωμάτων. Αυτό το πρόβλημα αποτελεί μία πρόκληση για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών παρασκευής. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ανάμειξη στο τήγμα είναι η προτιμώμενη μέθοδος κατά την προετοιμασία, αφού η δημιουργία συσσωματωμάτων μπορεί να περιοριστεί στο ελάχιστο με κατάλληλη εφαρμογή ισχυρών διατμητικών δυνάμεων κατά τη διάρκεια της μεθόδου αυτής [32].

Από την άλλη πλευρά, ο χαρακτηρισμός ή ο ποσοτικός προσδιορισμός της κατάστασης της διασποράς των νανοσωλήνων είναι μία δύσκολη εργασία. Η οπτική μικροσκοπία μας αποκαλύπτει μόνο μεγάλα συσσωματώματα, αλλά δεν είναι ικανή για ανάλυση σε μικρότερη κλίμακα. Οι μέθοδοι που βασίζονται στη σάρωση και τη μετάδοση της μικροσκοπίας του ηλεκτρονίου (TEM) είναι δύσκολο να εφαρμοστούν [32], επειδή υπάρχουν τεράστιες διαφορές μεταξύ της ακτίνας των νανοσωλήνων και των αξονικών διαστάσεων και τα

σύνθετα σχήματά τους. Αυτό καθιστά δύσκολη την παρατήρηση ενός ολόκληρου νανοσωλήνα άνθρακα ή το διαχωρισμό μεταξύ διαφορετικών CNTs. Παρόλα αυτά, οι ηλεκτρικές μετρήσεις αποτελούν ένα καλό δείκτη της κατάστασης διασποράς τους.

Σκοπός της επιστημονικής ομάδας [32] είναι να ερευνήσει το μηχανισμό της διαφυγής και ως εκ τούτου την κατάσταση διασκορπισμού των MWNT σε νανოსύνθετα πολυπροπυλενίου / νανოსωλήνων άνθρακα με τη βοήθεια της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Η μορφολογία των πολυμερών με MWNT έχει συσχετιστεί με τις ηλεκτρικές και τις διηλεκτρικές ιδιότητες που είναι συνυφασμένες με αυτά τα υλικά. Η διηλεκτρική φασματοσκοπία παρουσιάζει μία μέθοδο η οποία έχει εφαρμοστεί επιτυχώς στη διερεύνηση του μηχανισμού διαφυγής αγώγιμων εγκλεισμάτων, πχ. γραφίτης σε πολυμερικές μήτρες. Επομένως, περιμένουμε ότι αυτή η μέθοδος μπορεί να οδηγήσει σε νέα επιτεύγματα που περιλαμβάνουν συστήματα με νανοςωλήνες ως εγκλείσματα [32].

Έχουν αναπτυχθεί δύο μοντέλα για την περιγραφή της εξάρτησης της μιγαδικής αγωγιμότητας με τη συχνότητα και με τη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά (επιτρεπτότητα) σύμφωνα με τις σχέσεις 3.1 και 3.2 [32]:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad (3.1)$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (3.2)$$

σε συστήματα που βρίσκονται σε κατάσταση διαφυγής [32]:

- ⊕ Το μοντέλο του ισοδύναμου κυκλώματος, το οποίο μεταχειρίζεται το σύστημα διαφυγής ως ένα τυχαίο μείγμα από αντιστάτες και πυκνωτές (εναλλακτικά : αντιστάτες – μονωτές, αντιστάτες – υπεραγωγούς, αγώγος – μονωτής κτλ.)
- ⊕ Μοντέλα που βασίζονται στη διάχυση των φορτίων σε συσσωματώματα υπό διαφυγή.

Για συστήματα με δύο συνιστώσες όπου το εγκλείσμα έχει μια αγωγιμότητα (σ_1) και η πολυμερική μήτρα (σ_2) με $\sigma_2 \ll \sigma_1$, η μακροσκοπική ενεργός αγωγιμότητα κοντά στο κατώφλι αγωγιμότητας p_c είναι αυτή της σχέσης 3.3 [32]:

$$\sigma(p, \omega) \propto \sigma_1 |p - p_c|^t \Phi_{\pm} \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} |p - p_c|^{-(t+s)} \right) \quad (3.3)$$

όπου p είναι η συγκέντρωση του αγώγιμου εγκλείσματος, Φ_+ και Φ_- συναρτήσεις κλίμακας για $p > p_c$ και $p < p_c$, s και t είναι κρίσιμοι εκθέτες.

Καθώς διαχειριζόμαστε ένα σύστημα που βρίσκεται σε κατώφλι αγωγιμότητας ως ένα τυχαίο μείγμα αντιστάσεων (R) και πυκνωτών

(C) που έχει χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης $\tau = 1/\omega_o = RC$, η προηγούμενη σχέση για τη μιγαδική αγωγιμότητα κοντά στο κατώφλι αγωγιμότητας παίρνει τη μορφή της σχέσης 3.4 [32]:

$$\sigma^*(p, \omega) \propto \frac{1}{R} |p - p_c|^t \Phi_{\pm} \left(\frac{i\omega}{\omega_o} |p - p_c|^{-(t+s)} \right) \quad (3.4)$$

Ένα από τα κύρια φυσικά περιεχόμενα αυτής της βαθμωτής σχέσης είναι η ύπαρξη ενός κρίσιμου βαθμωτού χρόνου (Εξίσωση 3.5) [32]:

$$\tau_c(p) \propto \frac{1}{\omega_c(p)} \propto \frac{1}{\omega_o} |p - p_c|^{-(t+s)} \quad (3.5)$$

Αυτό αποκλίνει καθώς το κατώφλι αγωγιμότητας πλησιάζεται και από τις δύο πλευρές. Σε αγωγιμότητες DC, οι πυκνωτές γίνονται μονωτές και το RC μοντέλο γίνεται σύμφωνο με το μοντέλο «αγωγού - μονωτή». Η εξάρτηση της DC αγωγιμότητας (σ_{DC}) ενός εγκλείσματος συγκέντρωσης (p) κοντά στο κατώφλι αγωγιμότητας (p_c) μπορεί να περιγραφεί ως [32]:

$$\bullet \sigma_{DC}(p) \propto (p_c - p)^{-s} \quad (3.6)$$

για συγκεντρώσεις εγκλείσματος κάτω από το κατώφλι αγωγιμότητας ($p < p_c$) και ,

$$\bullet \sigma_{DC}(p) \propto (p - p_c)^t \quad (3.7)$$

πάνω από το κατώφλι αγωγιμότητας ($p > p_c$).

Για την εξάρτηση της συχνότητας της AC αγωγιμότητας και του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς στο κατώφλι αγωγιμότητας, οι Bergman και Imry [24] διατύπωσαν τους ακόλουθους νόμους των σχέσεων 3.8 και 3.9 [32]:

$$\sigma'(\omega) \propto \omega^{\frac{t}{t+s}} \quad (3.8)$$

$$\varepsilon'(\omega) \propto \omega^{\frac{s}{t+s}} \quad (3.9)$$

Η εξάρτηση, για το σύνθετο, του πραγματικού μέρους της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς $\varepsilon_s = \varepsilon'(\omega \rightarrow 0)$ βρέθηκε (Σχέση 3.10) [32]:

$$\varepsilon_s(p) \propto |p - p_c|^{-s} \quad (3.10)$$

για ($p < p_c$) και ($p > p_c$)

Σύμφωνα με την εξίσωση 3.10, η $\varepsilon_s(p)$ αναμένεται να αποκλίνει στο κατώφλι αγωγιμότητας.

Μια μεγάλη ποικιλία προσεγγίσεων έχουν εφαρμοστεί, ώστε να καθορίσουμε αυτούς τους κρίσιμους εκθέτες. Ο Straley **[25]** υπολόγισε για δισδιάστατο πλέγμα αντιστάσεων προκύπτουν $s = t = 1.10 \pm 0.05$ και για τρισδιάστατο $s = 0.70 \pm 0.05$, $t = 1.70 \pm 0.05$. Οι Fish και Harris **[26]** εφάρμοσαν χαμηλής πυκνότητας επεκτάσεις για αναλύσεις δικτύου τυχαίων αντιστάσεων και βρήκαν $s = t = 1.43 \pm 0.02$ στις δύο διαστάσεις και $t = 1.95 \pm 0.03$ στις τρεις. Ο Adler **[27]** επανεξέτασε τα αποτελέσματα των Fish και Harris και βρήκε $t = 1.31 \pm 0.10$ για 2D και $t = 2.02 \pm 0.05$ για 3D. Οι Alexander – Orbach **[28]** έδωσαν για 2D, $t = 4/3 \approx 1.264$. Οι Gingold και Lobb **[29]** ανέλυσαν την κρίσιμη συμπεριφορά μεγάλων τρισδιάστατων τυχαίων αντιστάσεων πλέγματος και σε αυτή την περίπτωση βρήκαν $t = 2.003 \pm 0.047$. Οι Derrida και Herrmann **[30]** χρησιμοποίησαν υπολογισμούς μεταφερόμενης μήτρας (transfer matrix) για να αναλύσουν τυχαίο δίκτυο αντιστάσεων και κατέληξαν στην τιμή $s = t = 1.30 \pm 0.01$ για 2D και $s = 0.75 \pm 0.04$, $t = 1.9 \pm 0.1$ για 3D. Ο Zabolitzky **[31]** χρησιμοποίησε μεγάλης κλίμακας προσομοιώσεις Monte – Carlo και κατέληξαν σε αποτελέσματα τα οποία ήταν πάρα πολύ κοντά σε αυτά που βρήκε ο Derrida.

Όπως προαναφέρθηκε, εναλλακτικά μοντέλα από το ισοδύναμο μοντέλο κυκλώματος είναι αυτά που βασίζονται σε κινήσεις των φορέων του φορτίου σε δομές που βρίσκονται σε κατώφλι αγωγιμότητας. Αυτή η τάξη μοντέλων δεν περιλαμβάνει ευθέως χωρητικότητες (πχ. για να εκφράσουμε τα κενά μεταξύ των συμπλεγμάτων), αλλά φαινόμενα πόλωσης που λαμβάνουν χώρα σε πεπερασμένο χρόνο που χρειάζονται οι φορείς του φορτίου για να διεισδύσουν σε συμπλέγματα που έχουν «υπερνικήσει» το κατώφλι αγωγιμότητας **[32]**. Η εξαρτώμενη της συχνότητας αγωγιμότητα περιγράφεται με διάχυση αγώγιμων μερών σε συμπλέγματα κατάστασης κατωφλιού. Ο χρόνος συσχετισμού τ_ξ , τον οποίο χρειάζεται ένας φορέας φορτίου για να διαπεράσει ένα σύμπλεγμα μήκους ξ , δίνεται από τον τύπο 3.11 **[32]**:

$$\tau_\xi \propto \xi^{d_w} \propto |p - p_c|^{-\nu d_w} \quad (3.11)$$

Ο εκθέτης d_w είναι το ενεργό κλάσμα ενός τυχαίου περάσματος (κρίσιμος εκθέτης διάχυσης) και ν είναι ο εκθέτης της εξάρτησης της συγκέντρωσης από το μήκος συσχετισμού. Η τιμή του εκθέτη αυτού για 3D κατώφλι αγωγιμότητας βρέθηκε $\nu \approx 0.88$ **[32]**. Νωρίτερα, για ένα 2D – μοντέλο βρέθηκε $\nu = 4/3$ **[32]**. Η τιμή του τ_ξ αυξάνεται με τη συγκέντρωση για $p < p_c$ και μειώνεται για $p > p_c$. Για συχνότητες $\omega < \omega_\xi$ ($\omega_\xi = 1/\tau_\xi$), το κλιμακωτό μήκος της κίνησης διάχυσης του φορέα φορτίου είναι συγκριτικά μεγαλύτερο από το μέσο μέγεθος των συμπλεγμάτων και οι φορείς φορτίου μπορούν να εξερευνησουν συμπλέγματα εντός μιας περιόδου, πχ. η διάχυση είναι κανονική και η αγωγιμότητα γίνεται σταθερή. Για συχνότητες πάνω από την ω_ξ , οι φορείς φορτίου επισυνάπτονται μόνο σε τμήματα συμπλεγμάτων με

αγωγιμότητα εντός μιας περιόδου και η μη-ομαλή διάχυση λαμβάνει χώρα στα τετμημένα συμπλέγματα αγωγιμότητας [32]. Η εξάρτηση του πραγματικού μέρους της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ_s) κοντά στο κατώφλι αγωγιμότητας μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη εξίσωση [32]:

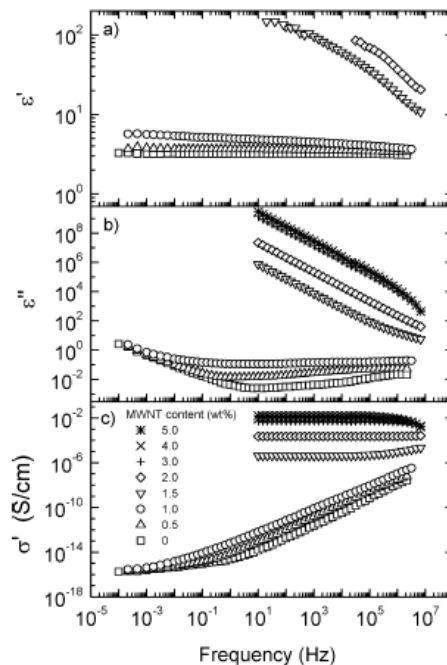
$$\epsilon_s \propto |p - p_c|^{-2\nu+\beta} \quad (3.12)$$

που ισχύει και για τις δύο περιπτώσεις, ($p < p_c$ και $p > p_c$) και β ο εκθέτης κατωφλιού αγωγιμότητας που χαρακτηρίζει την πιθανότητα ενός τμήματος να ανήκει σε πεπερασμένο σύμπλεγμα (για $p > p_c$).

Είναι σημαντικό να σημειώσουμε ότι αυτή η εξίσωση έχει την ίδια μορφή με την εξίσωση που αναφέραμε νωρίτερα με εκθέτη $s' = 2\nu - \beta$. Η αριθμητική τιμή για αυτόν τον κρίσιμο εκθέτη για 3D βρέθηκε να είναι $s' = 1.33 \pm 0.01$ [32].

3.2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΟΥ DRS

Το ακόλουθο γράφημα δείχνει τη σύνθετη αγωγιμότητα και τη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά για διαφορετικές συγκεντρώσεις MWNT στη μήτρα πολυπροπυλενίου συναρτήσει της συχνότητας όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1 [32]:

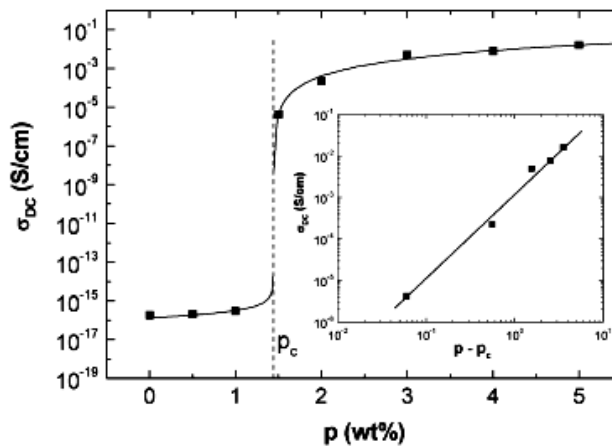


Σχήμα 3.1 : Η επίδραση της συχνότητας στο πραγματικό μέρος ϵ' , στο φανταστικό ϵ'' και στην σ' AC αγωγιμότητα για σύνθετα

πολυανθρακικών με MWNT. Όλα τα δείγματα έχουν αναμειχθεί για 5 λεπτά στην ταχύτητα των 150 rpm. [32]

Χάρης στην υψηλή AC αγωγιμότητα των δειγμάτων με περιεχόμενα μεγαλύτερα από 2% κατά βάρος MWNT, δεν ήταν δυνατό να μετρηθούν λογικές τιμές του ϵ' για αυτά τα σύνθετα. Τα σύνθετα με 0.5% και 0.1% κατά βάρος με MWNT έχουν μια σχεδόν σταθερή τιμή ϵ' και μόνο μικρές αλλαγές του ϵ'' , όπου τα σύνθετα με άνω του 1% κατά βάρος MWNT δείχνουν σημαντικές διαφορές στη συμπεριφορά. Εδώ, με την αύξηση της συχνότητας, τα ϵ' και ϵ'' μειώνονται [32]. Η σχέση, που καθορίζει την συμπεριφορά του $\epsilon''(\omega)$ για συχνότητες μικρότερες από μία κρίσιμη συχνότητα, είναι ευθέως συσχετισμένη με την DC αγωγιμότητα ($\sigma_{DC} = \omega \epsilon'' (F < f_c)$). Ισχύει ότι $\sigma_{DC} = \sigma'(\omega \rightarrow 0)$, η οποία σχέση αποτελεί ένα μέτρο των μεγάλης εμβέλειας κινήσεων των φορέων φορτίου [32].

Στο σχήμα 3.2 βλέπουμε τις εκτιμώμενες τιμές της DC αγωγιμότητας σε σχέση με τη συγκέντρωση σε MWNTs :

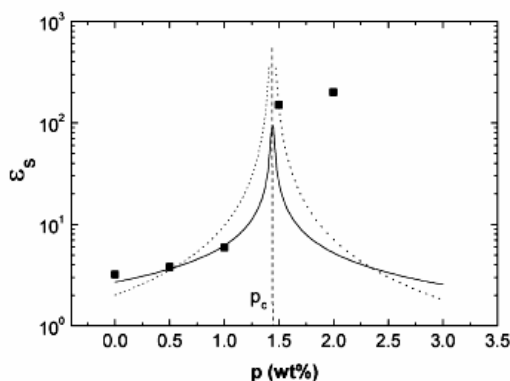


Σχήμα 3.2 : DC αγωγιμότητα : σ_{DC} έναντι στην p (wt%) συγκέντρωση των MWNT σε πολυανθρακικό διάλυμα. Φαίνονται οι τιμές της σ_{DC} πάνω από τη συγκέντρωση κατωφλιού αγωγιμότητας p_c έναντι του $(p - p_c)$ [32]

Το σημείο κατωφλιού αγωγιμότητας p_c βρίσκεται μεταξύ 1.0 και 1.5 wt%, όπου η αγωγιμότητα αλλάζει σημαντικά περίπου 10 δεκάδες διαφορά. Με άλλα λόγια, κάτω από αυτό το σημείο τα σύνθετα παρουσιάζουν μεγάλη αντίσταση στην ηλεκτρική ροή, όπου πάνω από το κατώφλι είναι αγωγίμα [32]. Για να βρούμε μια εκτίμηση για την p_c και τον κρίσιμο εκθέτη t , κάνουμε προσαρμογή της σ_{DC} για $p > p_c$. Αυτό επιτευχθεί δίνοντας τιμές από 1.10 μέχρι 1.49 με βήμα 0.01. Για κάθε τιμή του p_c , η τιμή του t καθορίζεται από τη γραμμική σχέση του σ_{DC} και του $p - p_c$ σε λογαριθμική κλίμακα. Βρέθηκε $p_c = 1.44 \pm 0.05$ με κρίσιμο εκθέτη $t = 2.1 \pm 0.1$ [32]. Για μία ακριβή εκτίμηση του κρίσιμου εκθέτη s για $p < p_c$, ένας μεγαλύτερος αριθμός δειγμάτων θα έπρεπε να ερευνηθεί και η σ' σε συχνότητες μικρότερες των 10^{-4} Hz θα έπρεπε να μετρηθεί. Η

συμφωνία της τιμής του εκθέτη t με τη θεωρητική, $t \approx 2.0$, μπορεί να σημαίνει την απουσία όμοιας υπερδομής και πολύ πιθανόν να σχετίζεται με το μεγάλο αξονικό λόγο (βλέπε Κεφ. 5.4) των νανοσωλήνων άνθρακα και, επιπλέον, με τη χαμηλή τους απόλυτη συγκέντρωση κοντά στο p_c [32]. Αυτό, παρόλα αυτά, δεν αποκλείει την ύπαρξη συσσωματωμάτων των νανοσωλήνων άνθρακα. Σύμφωνα με την υψηλή αναλογία νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων (MWNT) που χρησιμοποιούνται, μία συγκέντρωση μεταξύ 1% και 2% για το κατώφλι αγωγιμότητας, είναι ακόμα υψηλή. Επομένως, μόνο τμήμα των νανοσωλήνων άνθρακα συμπεριλαμβάνεται στο σχηματισμό του αγωγίμου δικτύου [32].

Μία άλλη ποσότητα μπορεί να ληφθεί από τα πειραματικά δεδομένα, η $\varepsilon_s = \varepsilon'(\omega \rightarrow 0)$. Η τελευταία αναμένεται να αυξηθεί με την αύξηση του εγκλείσματος, καθώς πλησιάζουμε το σημείο συγκέντρωσης p_c για μικρές συγκεντρώσεις, και να μειώνεται πάνω από το κατώφλι αγωγιμότητας. Χαρακτηριστικό είναι το σχήμα 3.3 :



Σχήμα 3.3 : Η $\varepsilon_s = \varepsilon'(\omega \rightarrow 0)$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση p (wt%) των MWNT [32]

Είναι φανερό ότι η ε_s παραμένει σταθερή και πιθανόν να αυξάνεται κιόλας πάνω από το p_c , αλλά δε μειώνεται όπως φαινόταν από τις εξισώσεις 3.10 και 3.12. Η μικρότερη δυνατή τιμή της ε_s για τους MWNT είναι ένας δείκτης ενός σημαντικά μικρότερου αριθμού αγωγίμων σωματιδίων ανά μονάδα όγκου.

Οι καμπύλες του προηγούμενου σχήματος έχουν υπολογιστεί από την εξίσωση $\varepsilon_s(p) \propto |p - p_c|^{-s}$, με $p_c = 1.44$ και θεωρητική τιμή $s = 0.73$ και $2\nu - \beta \approx 1.33$ [32]. Αυτές οι μετρήσεις αντιστοιχούν στις διακεκομμένες γραμμές του σχεδιαγράμματος.

Μια άλλη ποσότητα που μπορεί να εξαχθεί από τα δεδομένα και τα σχεδιαγράμματα είναι η συχνότητα μετάβασης $f_c = \omega_c/2\pi$, που καθορίζεται ως η συχνότητα στην οποία η AC αγωγιμότητα ξεχωρίζει από το DC επίπεδο [32]. Για τη διάχυση των φορέων φορτίου σε δομές κατάστασης «κατωφλιού», η f_c σχετίζεται με τη μετάβαση από την κανονική διάχυση ($\sigma'(f < f_c) = \sigma_{DC} = \text{σταθερό}$) στη μη-ομαλή ($\sigma'(f > f_c) \propto \omega^n$). Αυτή η αλλαγή - μετάβαση μπορεί να παρατηρηθεί

μόνο για μερικά δείγματα κατά το εύρος συχνοτήτων των πειραμάτων. Στον πίνακα 3.1 που ακολουθεί μπορούμε να δούμε μερικά παραδείγματα **[32]**:

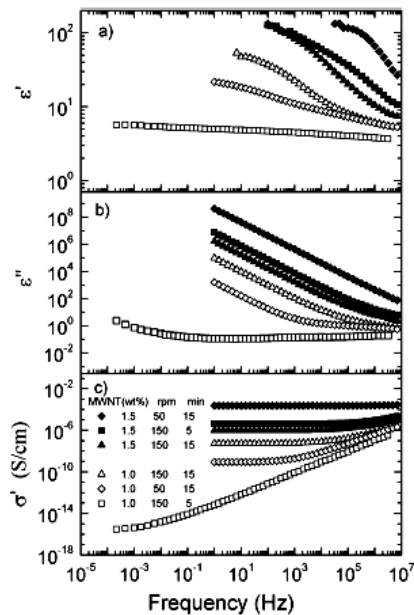
Table 1
The influence of mixing conditions on characteristic values of permittivity and conductivity spectra

Sample	MWNT content (wt%)	Screw speed (rpm)	Mixing time (min)	Crossover frequency, f_c (Hz)	DC conductivity, σ_{DC} (S/cm)
Set II/1	1.0	150	5	5.2×10^{-3}	2.5×10^{-16}
Set II/2	1.0	150	15	6.1×10^4	5.3×10^{-8}
Set II/3	1.0	50	15	1.1×10^3	8.7×10^{-10}
Set II/4	1.5	150	5	2.2×10^5	4.1×10^{-6}
Set II/5	1.5	150	15	6.4×10^4	9.1×10^{-7}
Set II/6	1.5	50	15	$> 10^6$	2.2×10^{-4}

Για μία πιο εμπειριστατωμένη ανάλυση, είναι απαραίτητη η ύπαρξη μεγάλου αριθμού δειγμάτων με καλά διασκορπισμένους νανοσωλήνες άνθρακα και μάλιστα με συγκέντρωση των τελευταίων να βρίσκεται κοντά στο σημείο κατώφλιού αγωγιμότητας **[32]**.

Ο παραπάνω πίνακας μας πληροφορεί επίσης πως στο ίδιο δείγμα, πχ. με 1% (wt%) στις ίδιες ταχύτητες ανάμειξης, αλλά για διαφορετική διάρκεια ανάμειξης (5 λεπτά στην πρώτη περίπτωση και 15 στη δεύτερη), παρατηρούμε πως στην πρώτη περίπτωση η DC αγωγιμότητα είναι 2.5×10^{-16} S/cm, ενώ η δεύτερη διαφέρει κατά 8 τάξεις μεγέθους και είναι 5.3×10^{-8} S/cm. Να σημειωθεί ότι στην πρώτη περίπτωση όπου ο χρόνος ανάμειξης είναι 5 λεπτά, το δείγμα είναι κάτω από το κατώφλι, ενώ στην άλλη περίπτωση (15 λεπτά) είναι πάνω από το κατώφλι. Αφού και τα δύο δείγματα έχουν ίδια συγκέντρωση, καταλαβαίνουμε ότι η αγωγιμότητα εξαρτάται από το χρόνο ανάμειξης των νανοσωλήνων, ενώ όταν μειώσουμε την ταχύτητα ανάμειξης με ίδιο χρόνο, η αγωγιμότητα ελαττώνεται ελάχιστα (εδώ μόλις 2 τάξεις μεγέθους), χωρίς να είναι μικρή σχετικά.

Η τιμή της μεταβατικής συχνότητας είναι ένα μέτρο της απόλυτης απόστασης $|p - p_c|$, ($f_c \rightarrow 0$ για $p \rightarrow p_c$). Με την αύξηση του χρόνου ανάμειξης, αυξάνεται η απόσταση από το p_c . Η μείωση του f_c συνοδευόμενη από τη μείωση της ταχύτητας ανάμειξης, έχει ως αποτέλεσμα τη μικρότερη τιμή του p_c που σημαίνει αυτομάτως χειρότερη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων σε χαμηλότερη ταχύτητα ανάμειξης **[32]**.



Σχήμα 3.4 : Η επίδραση του χρόνου ανάμειξης και της ταχύτητας ανάμειξης με α) το πραγματικό μέρος ϵ' , β) το φανταστικό μέρος ϵ'' , και γ) την AC αγωγιμότητα σ' συναρτήσει της συχνότητας για σύνθετα με 1.5 wt% (κλειστά σύμβολα) και 1.0 wt% MWNT (ανοιχτά σύμβολα) [32]

Οι καμπύλες ϵ' και ϵ'' δείχνουν την αναμενόμενη μείωση με την αύξηση της συχνότητας κάτω από το f_c . Για μία συχνότητα $f < f_c$, οι τιμές των ϵ' και ϵ'' αυξάνουν με την αύξηση του χρόνου ανάμειξης. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με την μετατόπιση της συχνότητας μετάβασης f_c κατά 7 τάξεις μεγέθους [32].

Η αύξηση του ϵ' ($f < f_c$) με το χρόνο ανάμειξης προκαλείται με μία αλλαγή στην τιμή του ϵ_s . Η μείωση, τώρα, της ταχύτητας ανάμειξης (με ίδιο χρόνο) προκαλεί μια μικρή μείωση του ϵ' και ϵ'' για μία δοσμένη συχνότητα που σχετίζεται με την αύξηση του ρ_c . Βέβαια, να σημειωθεί πως αν αυξήσουμε το χρόνο ανάμειξης (σε 25 λεπτά) σε μία δοσμένη ταχύτητα ανάμειξης, τότε βελτιώνουμε τη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα, αλλά μειώνεται το μήκος τους κατά 25% [32].

Συνοψίζοντας τα παραπάνω αναφέρουν οι επιστήμονες ότι [32]:

- ⊕ Το κατώφλι αγωγιμότητας σύνθετων PC/MWCNT παρασκευασμένων σε μικροσυσκευή ανάμειξης στους 260 °C, στις 150 στροφές ανά λεπτό για 5 λεπτά, βρέθηκε περίπου στο 1.4 wt%, που αντιστοιχεί σε αλλαγή της DC αγωγιμότητας κατά 10 τάξεις μεγέθους. Ο κρίσιμος εκθέτης t του κατωφλιού είναι ίσος με τις αναφορές της θεωρίας του κατωφλιού της τρισδιάστατης δομής. Η ϵ_s βρέθηκε να αυξάνεται με τη συγκέντρωση των MWNT κάτω από το σημείο κατωφλιού αγωγιμότητας. Αυτό είναι όμοιο με τη

συμπεριφορά των πολυανθρακικών πολυμερών και είναι προσαρμοσμένο για τους σχηματισθέντες μικροπυκνωτές που εντοπίζονται μεταξύ των συσσωμάτων των νανοσωλήνων άνθρακα.

- ⊕ Αύξηση του χρόνου ανάμειξης μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την κατανομή των MWNT εντός της πολυμερικής μήτρας. Για συγκεντρώσεις κοντά στο κατώφλι αγωγιμότητας, ο βελτιωμένος χρόνος ανάμειξης μπορεί να μετατρέψει το σύστημα από ένα μη-αγώγιμο σε ένα αγώγιμο. Η επίδραση του χρόνου ανάμειξης εξηγείται από την αναγκαιότητα του χρόνου για διάχυση των πολυμερικών αλυσίδων μεταξύ των συσσωματωμάτων των νανοσωλήνων άνθρακα. Η DC αγωγιμότητα και η μεταβατική συχνότητα έχουν βρεθεί να είναι ευαίσθητες στις αλλαγές της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες κοντά στο κατώφλι αγωγιμότητας $\rho_c(t_{mix})$, όπου t_{mix} ο χρόνος ανάμειξης.
- ⊕ Η ταχύτητα ανάμειξης έχει σημαντική επίδραση στη διασπορά των MWNT. Παρόλα αυτά, βρέθηκε ότι έχουν διαφορετική συμπεριφορά πάνω και κάτω από το κατώφλι αγωγιμότητας ρ_c . Για $\rho < \rho_c$ η αύξηση της ταχύτητας επιφέρει καλύτερη διασπορά και για $\rho > \rho_c$ η επαρκής μεταφορά μηχανικής ενέργειας χάρις στο σχηματισμό του δικτύου νανοσωλήνων μπορεί να οδηγήσει σε θραύση των MWNT και μείωση της DC αγωγιμότητας και της συχνότητας μετάβασης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

4.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Το ινσιπιτούτο πολυμερών της Σλοβάκις Ακαδημίας Επιστημών στη Μπρατισλάβα της Σλοβακίας με το οποίο συνεργάζεται το Πολυτεχνείο μας προμήθευσε με έτοιμους κόκκους MB3020-01 που περιείχαν πολυπροπυλένιο (PP_{Hyperion} MFI = 30 g / 10 min) και 20 % κατά βάρος νανοσωλήνων άνθρακα (MWNT). Τα σύνθετα προετοιμάστηκαν αναμειγνύοντας πολυπροπυλένιο της Novolen με συγκεκριμένο ποσό από MB3020-01 στον 30ml θάλαμο μιας μηχανής PLE 331 (Brabender, Germany) που πλάθει στους 190 °C για 10 λεπτά σε ταχύτητα ανάμειξης 35 περίπου στροφών το λεπτό. Χρησιμοποιήθηκαν πλάκες πάχους 1 mm οι οποίες κατασκευάστηκαν με συμπίεση σε καλούπι των σύνθετων που έχουν αναμειχθεί με τη βοήθεια μιας εργαστηριακής υδραυλικής πρέσας SRA 100 (Fontijne, Netherlands) σε συνθήκες πίεσης 2.4 MPa στους 190°C για 2 λεπτά. Τα δείγματα που κόπηκαν από τις πλάκες αυτές ήταν σχήματος κυκλικού δίσκου και είχαν πάχος 1 mm.

Οι έτοιμοι κόκκοι πολυπροπυλενίου , (που περιείχαν 20 % κατά βάρος MWNTs), που αποκτήθηκαν από την Hyperion Catalysis International (USA), χρησιμοποιήθηκαν ως συστατικά για την προετοιμασία των θερμοπλαστικών συνθέτων με χαμηλή περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα (CNT) και το μείγμα αραιώθηκε και ανακατεύτηκε με πολυπροπυλένιο Novolen. Οι νανοσωλήνες δημιουργήθηκαν από υψηλής καθαρότητας και χαμηλού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες υπό την κατάλληλη και συνεχή παρουσία καταλυτικού αερίου. Η εξωτερική διάμετρος (D) του σωλήνα είναι περίπου 10 νανόμετρα και το μήκος (L) είναι πάνω από 10 μικρόμετρα (Σχέση 4.1), γεγονός που δίνει υψηλή αναλογία :

$$\frac{L}{D} > 10^3 \quad (4.1)$$

4.2 ΕΞΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΑΞΟΝΙΚΟΥ ΛΟΓΟΥ

Ο υπολογισμός της πραγματικής τιμής του αξονικού λόγου γίνεται με τη βοήθεια του μοντέλου Balberg (Balberg model). Η θεωρητική τιμή του είναι αυτή που αναφέρθηκε στη σχέση (5.1) και αποκλίνει από την πραγματική, διότι κατά την παρασκευή των νανοσωλήνων άνθρακα λόγω συνθηκών πίεσης και αυξημένης θερμοκρασίας, ορισμένοι CNT θρυμματίζονται και επιπλέον έχουμε και τη δημιουργία συσσωματωμάτων λόγω της ύπαρξης δυνάμεων van der Waals μεταξύ των νανοσωλήνων.

Στο μοντέλο Balberg χρησιμοποιούμε τον τύπο (5.4) :

$$\left(\frac{L}{d}\right) \cdot p_c \approx C \quad (5.4)$$









Οι Balberg et al **[33]** πρότειναν την εξίσωση (5.4), η οποία αποδίδει τον αξονικό λόγο με τη βοήθεια του κατωφλιού αγωγιμότητας p_c . Αναφέρεται επίσης, μία σταθερά C η οποία στην περίπτωση μας λαμβάνεται ίση με τη μονάδα, δηλ. $C = 1$ **[34]**. Αντικαθιστούμε τα δεδομένα μας και λαμβάνουμε τα εξής :

$$\frac{L}{d} \approx \frac{C}{p_c} = \frac{1}{0.02} = 50$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΠΕΙΡΑΜΑ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)

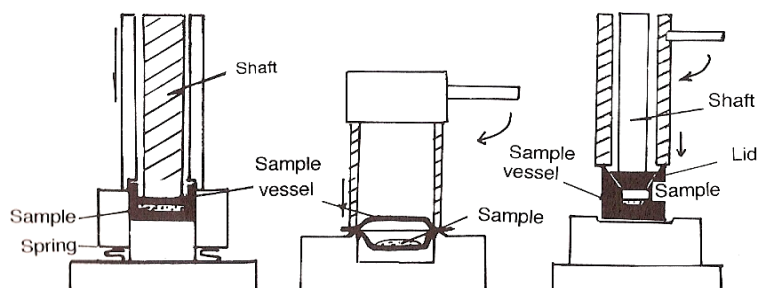
5.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ DSC

Για τη μελέτη των αλλαγών φάσης στα υπό μελέτη υλικά χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν είναι αυτά που περιγράψαμε στο Κεφάλαιο 4 και ήταν σχήματος κυκλικού δίσκου. Αφού κόψαμε μικρά τμήματά τους, πετύχαμε μάζα 4-6 mg και ελέγξαμε το βάρος των δοκιμίων με ζυγό ακριβείας Mettler (η ακρίβεια του οποίου είναι 10^{-4} g). Στο σχήμα 5.1 φαίνονται μερικοί τύποι κυψελίδων :

Type	Sample vessel		Sample
	Material	Shape	
Open	Al, Au, C	 	Film, powder block, fibre
Sealed	Al, Ag, Au stainless steel	 	Solution Gel
		 	Biomaterial Samples which decompose
		 	Sublimate or release volatile solvents

Σχήμα 5.1 : Τύποι κυψελίδων [4]

Αφού τοποθετήθηκαν στον πρώτο τύπο κυψελίδας του σχήματος 5.1, σφραγίστηκαν αεροστεγώς με τη βοήθεια της ειδικής πρέσας (Σχήμα 5.2) :

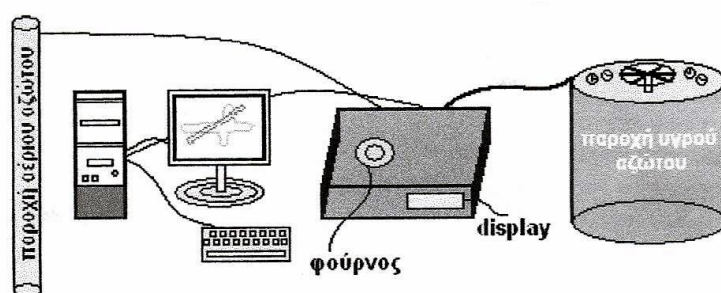


Σχήμα 5.2 : Πρέσα σφραγίσματος κυψελίδας [4]

Το υπό μελέτη δοκίμιο και το δοκίμιο αναφοράς τοποθετήθηκαν στις αντίστοιχες υποδοχές του θερμιδόμετρου και θερμάνθηκαν με

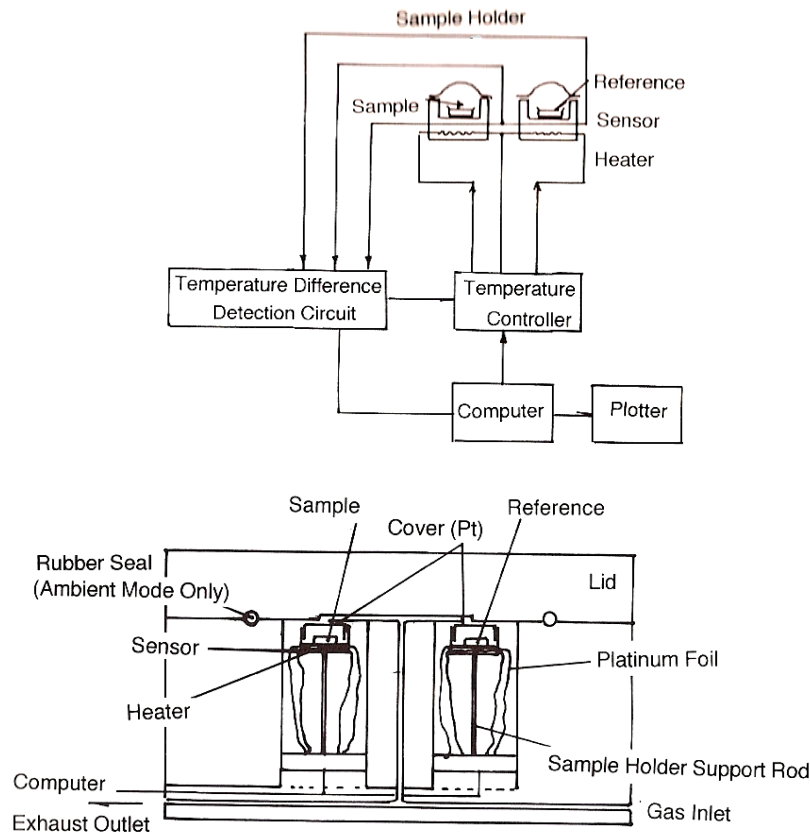
σταθερό ρυθμό 10 °C/min μέχρι θερμοκρασία 200 °C προκειμένου να διαγραφεί η θερμική προϋστορία του πολυπροπυλενίου που χρησιμοποιήσαμε ως δοκίμιο.

Η πειραματική διάταξη διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων περιλαμβάνει μια μονάδα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, Pyris 6, της εταιρείας Perkin Elmer, αδιαβατικό δοχείο (Dewar) με υγρό άζωτο, φιάλη αερίου αζώτου και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή όπως στο παρακάτω σχήμα. Η συσκευή Pyris 6 DSC είναι μια μονάδα DSC ροής θερμότητας, όπου η θερμική ροή προσδιορίζεται από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής διαφοράς του υπό μελέτη δοκιμίου και ενός δοκιμίου αναφοράς γνωρίζοντας τη μεταξύ τους θερμική αντίσταση.



Σχήμα 5.3 : Διάταξη διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) [4]

Επιπλέον, διαθέτει φούρνο μικρού βάρους, κοινό για το υπό μελέτη δοκίμιο και το δοκίμιο αναφοράς, σχεδιασμένο να αντιστέκεται στη χημική διάβρωση, ενώ το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται το δοκίμιο ελέγχεται αποτελεσματικά μέσω της παροχής αερίου αζώτου. Η βάση στην οποία βρίσκονται οι υποδοχές για το υπό μελέτη δοκίμιο και το δοκίμιο αναφοράς χαρακτηρίζεται από υψηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας με μικρή σταθερά χρόνου εξασφαλίζοντας με αυτό τον τρόπο τη βέλτιστη απόκριση του οργάνου. Η θερμοκρασία του υπό μελέτη δοκιμίου και του δοκιμίου αναφοράς μετρώνται με θερμοζεύγη υψηλής ευαισθησίας. Προκειμένου να μελετηθεί η απόκριση του οργάνου και να αφαιρεθεί στη συνέχεια από την απόκριση του υπό μελέτη υλικού πραγματοποιήθηκε μέτρηση της ροής θερμότητας του θερμιδομέτρου (χωρίς κυψελίδες) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας με σταθερό ρυθμό 20 °C/min. Η καμπύλη που καταγράφεται (baseline) αφαιρείται από τις μετρήσεις. Ακολουθούν μερικές διατάξεις ως παραδείγματα για περαιτέρω κατανόηση της εσωτερικής δομής της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματά μας. Χρησιμοποιήθηκε συσκευή Perkin-Elmer όπως του σχήματος 5.4 :

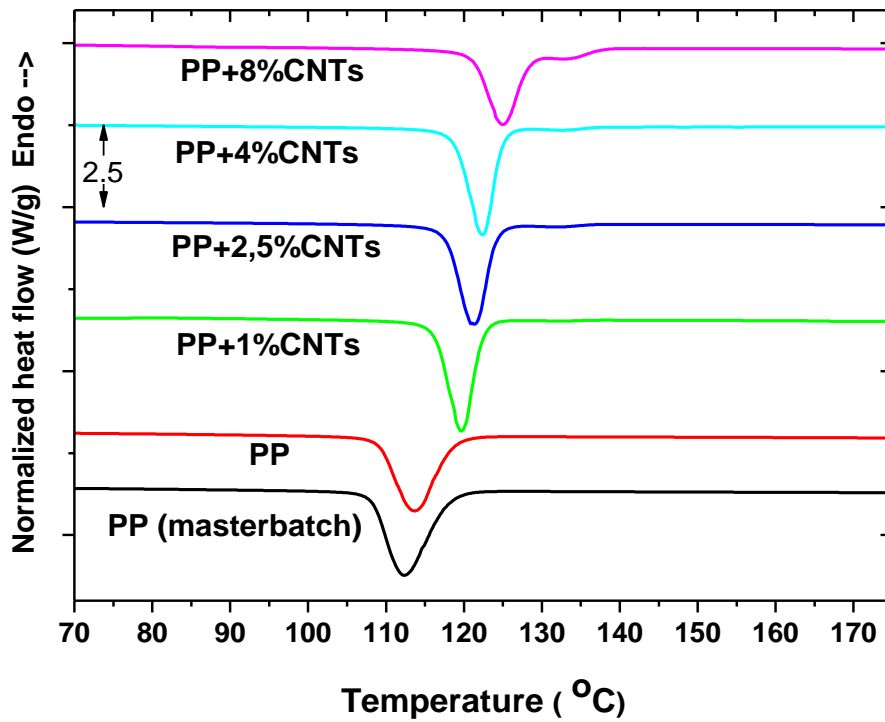


Σχήμα 5.4 : Συσκευή Perkin-Elmer. Φαίνεται το εσωτερικό του θαλάμου [4]

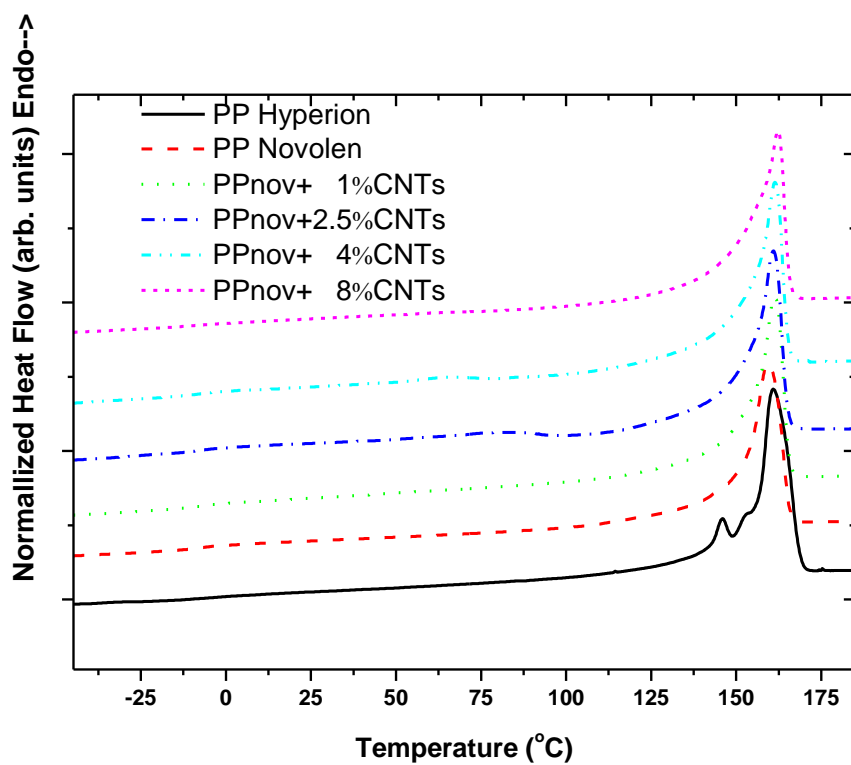
5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Το καθένα από τα δοκίμιά μας θερμαινόταν ως τους 200 °C ώστε να απαλειφθεί η προϊστορία του, παρέμενε εκεί για πέντε λεπτά ώστε να σταθεροποιηθεί η κατάστασή του από θερμοδυναμικής άποψης και σε εκείνο το σημείο ξεκινούσαμε τη διαδικασία της κρυστάλλωσης (crystallization) και συνεχίζαμε τη ψύξη ως τους -70 °C, με σταθερό ρυθμό 10 °C/min, όπου και παρέμενε για πέντε λεπτά, πράγμα που το πετυχαίναμε με τροφοδότηση της πειραματικής μας διάταξης με υγρό άζωτο. Με το πέρας τους ξεκινούσε η θέρμανση του συστήματος. Εμφανής ήταν σε αυτό το σημείο η διαδικασία της υαλώδους μετάβασης (glass transition) και της τήξης (melting).

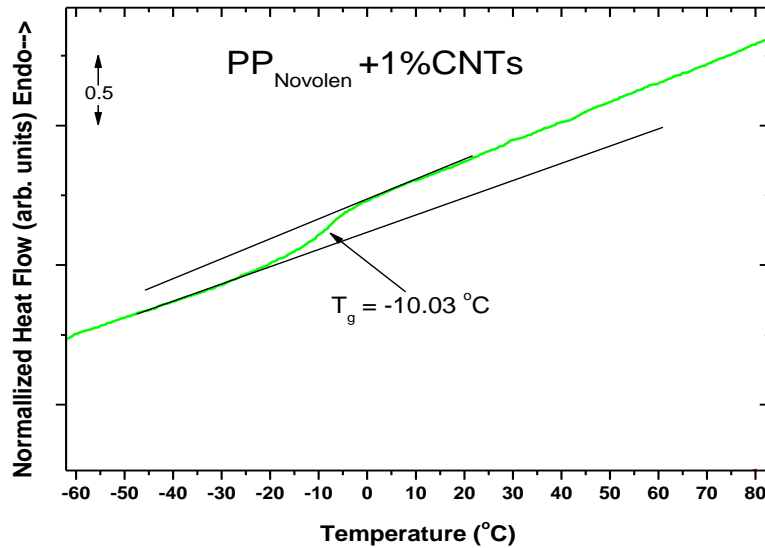
Τα δεδομένα απομονώθηκαν και στη συνέχεια χρησιμοποιήσαμε το λογισμικό του Origin και ομαδοποιήσαμε αυτά τα αποτελέσματα έτσι ώστε τα συμπεράσματα να είναι πιο εμφανή. Έτσι, βρήκαμε τα θερμογράμματα των σχημάτων 5.5, 5.6 και 5.7, όπου φαίνονται αντίστοιχα η κρυστάλλωση, η τήξη και η υαλώδης μετάβαση των δοκιμίων. Να σημειωθεί ότι οι καμπύλες των σχημάτων 5.5 και 5.6 είναι μετατοπισμένες ως προς τον άξονα της ροής θερμότητας για να είναι εμφανής η σύγκρισή τους :



Σχήμα 5.5 : Κρυστάλλωση δοκιμίων PP/CNT



Σχήμα 5.6 : Τήξη δοκιμίων PP/CNT



Σχήμα 5.7 : Υαλώδης μετάβαση δοκιμίου PP/CNT 1%. Τα άλλα δοκίμια έχουν σημείο υαλώδους μετάβασης που βρίσκεται με παρόμοιο τρόπο.

5.3 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Συγκεντρώσαμε σε πίνακες τις μετρήσεις όλων των δοκιμίων και συγκριμένα, βρήκαμε για το κάθε δοκίμιο τη θερμοκρασία τήξης (T_m), της κρυστάλλωσης (T_c) και υαλώδους μετάβασης (T_g) :

Πίνακας 5.1 : Τήξη δοκιμίων πειράματος

ΤΗΞΗ (MELTING)						
SAMPLE	T_m (°C)	$T_{m, onset}$ (°C)	$T_{m, end}$ (°C)	ΔT_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X (%)
PP _{HYPHERION}	161	156	169	13	102	49
PP _{NOVOLEN}	159	152	166	14	91	44
PP _{NOV+1%CNTs}	161	154	165	11	95	46
PP _{NOV+2.5%CNTs}	161	153	165	12	98	47
PP _{NOV+4%CNTs}	161	155	166	11	100	48
PP _{NOV+8%CNTs}	162	154	166	12	102	49

Στον πίνακα 5.1 T_m είναι η θερμοκρασία τήξης που υπολογίστηκε αφού θεωρήσαμε το σημείο $T_{m, onset}$ όπου άρχισε η διαδικασία της τήξης και το σημείο $T_{m, end}$ που τελειώνει η διαδικασία (ΔT_m η διαφορά τους). ΔH_m είναι η ενθαλπία τήξης όντας κανονικοποιημένη ως προς τη μάζα του δείγματος και ισούται με το εμβαδόν που βρίσκεται κάτω από την κορυφή της τήξης και οριοθετείται από τα δύο σημεία

$T_{m,onset}$ και $T_{m,end}$. χ είναι το κατά βάρος ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης και υπολογίζεται με τη βοήθεια του τύπου 5.1 :

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_o} \times 100 \quad (5.1)$$

Έτσι, βρίσκουμε την επί της εκατό (%) κρυσταλλικότητα του εκάστοτε δοκιμίου. Το $\Delta H_o=209$ J/g στο ισοτακτικό πολυπροπυλένιο (Handbook of polymers), όπου ΔH_m και ΔH_o είναι οι ενθαλπίες τήξης των δοκιμίων και ενός 100% κρυσταλλικού δοκιμίου του ίδιου υλικού αντίστοιχα.

Πίνακας 5.2 : Κρυστάλλωση δοκιμίων πειράματος
ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ (Crystallization)

SAMPLE	T_c (°C)	$T_{c, onset}$ (°C)	$T_{c, end}$ (°C)	ΔT_c (°C)
PP _{HYPERION}	112	118	108	10
PP _{NOVOLEN}	114	118	109	9
PP _{NOV+1%CNTs}	120	122	116	6
PP _{NOV+2.5%CNTs}	121	124	118	6
PP _{NOV+4%CNTs}	122	125	119	6
PP _{NOV+8%CNTs}	125	129	121	8

Με τον ίδιο τρόπο T_c είναι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, $T_{c,onset}$ η θερμοκρασία όπου αρχίζει η διαδικασία της κρυστάλλωσης και $T_{c,end}$ εκεί όπου τελειώνει (ΔT_c η διαφορά τους).

Πίνακας 5.3 : Υαλώδης μετάβαση

ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΒΑΣΗ (Glass Transition)							
SAMPLE	T_g (°C)	$T_{g, onset}$ (°C)	$T_{g, end}$ (°C)	ΔT_g (°C)	ΔC_p (J/g*°C)	ΔC_p^* (J/g*°C)	χ_{im} (%)
PP _{HYPERION}	-9	-11	-2	9	0,12	0,23	
PP _{NOVOLEN}	-9	-12	-4	8	0,19	0,34	
PP _{NOV+1%CNTs}	-10	-13	-7	6	0,15	0,28	18
PP _{NOV+2.5%CNTs}	-8	-12	-4	8	0,13	0,26	22
PP _{NOV+4%CNTs}	-8	-12	-5	7	0,11	0,22	32
PP _{NOV+8%CNTs}	-9	-11	-8	3*	0,07	0,15	51

Στον πίνακα 5.3 T_g είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης με $T_{g, onset}$ τη θερμοκρασία όπου παρατηρείται για πρώτη φορά το σκαλοπάτι και $T_{g, end}$ εκεί όπου τελειώνει η διαδικασία (ΔT_g η διαφορά τους). ΔC_p είναι η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση. ΔC_p^* είναι η μεταβολή της ειδικής

θερμοχωρητικότητας του ακινητοποιημένου ποσοστού του ακινητοποιημένου στρώματος και X_{im} είναι το ποσοστό του ακινητοποιημένου υλικού. Η ΔC_p^* βρέθηκε με τη βοήθεια του τύπου και είναι κανονικοποιημένη ως προς το άμορφο και ως προς τους νανοσωλήνες (5.2) :

$$\Delta C_p^* = \frac{\Delta C_p}{(1-X) \cdot (1-p)} \quad (5.2)$$

Και το ποσοστό του ακινητοποιημένου στρώματος του πολυμερούς βρέθηκε με τη βοήθεια του τύπου (5.3) :

$$X_{im} = \left(1 - \frac{\Delta C_p^*}{\Delta C_{p,0}^*} \right) \times 100\% \quad (5.3)$$

5.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ακολουθούν τα συμπεράσματα για τα αποτελέσματα του DSC που αναφέρονται στην τήξη, την κρυστάλλωση και την υαλώδη μετάβαση.

Κατά τη διαδικασία της τήξης των κρυσταλλικών περιοχών του πολυμερούς παρατηρούμε πως η θερμοκρασία τήξης (T_m) παραμένει σταθερή (Σχήμα 5.6), αφού η παρατηρούμενη διαφορά της τιμής της (Πίνακας 5.1, στήλη 1^η) εντάσσεται στα πλαίσια του σφάλματος. Η διαφορά ΔT_m (Πίνακας 5.1, στήλη 4^η) παραμένει αμετάβλητη γεγονός που ερμηνεύει το ότι η παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα δεν επιφέρει αλλαγές στο μέγεθος και την ποιότητα των κρυσταλλιτών. Η κρυσταλλικότητα (χ) του πολυμερούς (Πίνακας 5.1, στήλη 6^η) έχει μια τάση αύξησης καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε εγκλείσματα CNTs. Στον περιορισμένο χρόνο που δίνει ο χρησιμοποιούμενος ρυθμός ψύξης (10 °C/min) στο πολυμερές να κρυσταλλωθεί, η αύξηση του ρυθμού κρυστάλλωσης λόγω της παρουσίας των CNT οδηγεί σε μεγαλύτερους βαθμούς κρυσταλλικότητας. Το τελευταίο γεγονός υποδεικνύει ότι οι MWNTs δρουν ως εξωγενείς πυρήνες κρυστάλλωσης προκαλώντας αύξηση του ρυθμού κρυστάλλωσης.

Παρατηρούμε πως στη διαδικασία της τήξης παρουσιάζονται άνω των μία κορυφών κοντά στην περιοχή της τήξης του δοκιμίου μόνο για το καθαρό πολυπροπυλένιο της Hyperion. Το πιο πιθανόν είναι να υπάρχουν και κακής ποιότητας κρυσταλλίτες στο καθαρό Hyperion και για αυτό το λόγο να τήκονται σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Στον Πίνακα 5.2 φαίνεται η κρυστάλλωση των δοκιμίων μας. Για τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c παρατηρούμε ότι κατά την ψύξη του δοκιμίου η κρυστάλλωση γίνεται πιο γρήγορα (Σχήμα 5.5 και Πίνακας 5.2, στήλη 1^η) αφού συμβαίνει σε μεγαλύτερη θερμοκρασία

καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα. Η διαφορά ΔT_c (Πίνακας 5.2, στήλη 4^η) παραμένει σταθερή γεγονός που δείχνει ότι δεν επιφέρει αλλαγές η προσθήκη CNTs. Παρατηρούμε πως κατά την κρυστάλλωση (Σχήμα 5.5) εμφανίζεται μια δεύτερη κορυφή στα νανოსύνθετα. Η εμφάνιση αυτής της κορυφής μπορεί να ερμηνευτεί αποδεχόμενοι είτε την εμφάνιση κρυσταλλιτών διαφορετικού τύπου είτε του ίδιου τύπου αλλά διαφορετικής μορφολογίας. Η πρώτη εκδοχή δε φαίνεται να ισχύει, όπως υποδεικνύουν πειράματα σκέδασης ακτίνων X τα οποία πραγματοποιήθηκαν στα εν λόγω δοκίμια. Πιθανότερη εκδοχή λοιπόν είναι η ανάπτυξη τύπου α κρυσταλλιτών γύρω από τα τοιχώματα των νανοσωλήνων με μορφολογία όμως που είναι διαφορετική σε σχέση με τους υπόλοιπους απομακρυσμένους κρυσταλλίτες από τα CNTs.

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g δε μεταβάλλεται και συνεπώς οι CNTs δεν επιφέρουν αλλαγές στον ελεύθερο όγκο του συστήματος (Πίνακας 5.3, στήλη 1^η). Να σημειωθεί πως η μέτρηση $T_g = 3 \text{ }^\circ\text{C}$ εντάσσεται μέσα στα όρια του σφάλματος διότι η εύρεση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης δεν ήταν διακριτή για σχεδόν όλα τα δοκίμια, είχαμε μικρό σκαλοπάτι. Όμοια, το ΔT_g παραμένει σταθερό (Πίνακας 5.3, στήλη 4^η) που ερμηνεύεται από το ότι η προσθήκη CNTs δεν επιφέρει αλλαγές. Το ΔC_p , που είναι η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, σχετίζεται με την έκταση του φαινομένου και μειώνεται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε CNTs (Πίνακας 5.3, στήλη 5^η). Το ανηγμένο μέγεθος ΔC_p^* , που είναι κανονικοποιημένο ως προς το πολυμερές και ως προς το άμορφο, ελαττώνεται. Η ερμηνεία είναι η εξής: Ένα στρώμα του πολυμερούς ακινητοποιείται γύρω από τα τοιχώματα των CNTs και δε συνεισφέρει στην υαλώδη μετάβαση. Το X_{im} (Πίνακας 5.3, στήλη 6^η) αυξάνεται, δηλαδή όλο και περισσότερο άμορφο τμήμα του πολυμερούς ακινητοποιείται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε εγκλείσματα.

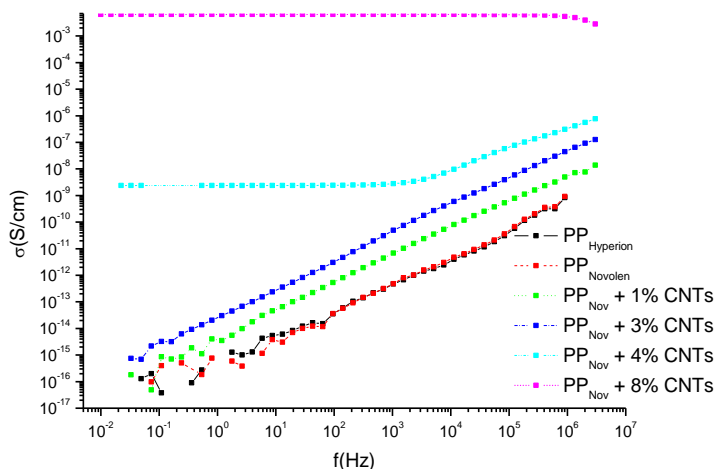
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΠΕΙΡΑΜΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (DRS)

6.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ (DRS)

Η έρευνα επικεντρώθηκε στη σχέση των ηλεκτρικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων τους με το κατώφλι αγωγιμότητας. Πιο συγκεκριμένα μετρώνται οι AC και DC αγωγιμότητες (σ_{AC} και σ_{DC}) πάνω από το κατώφλι αγωγιμότητας ρ_c και της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας ϵ' κάτω από ρ_c . Για την επίτευξη των ως άνω, χρησιμοποιήσαμε διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων (10^{-2} - 10^6 Hz) (DRS, Dielectric Relaxation Spectroscopy).

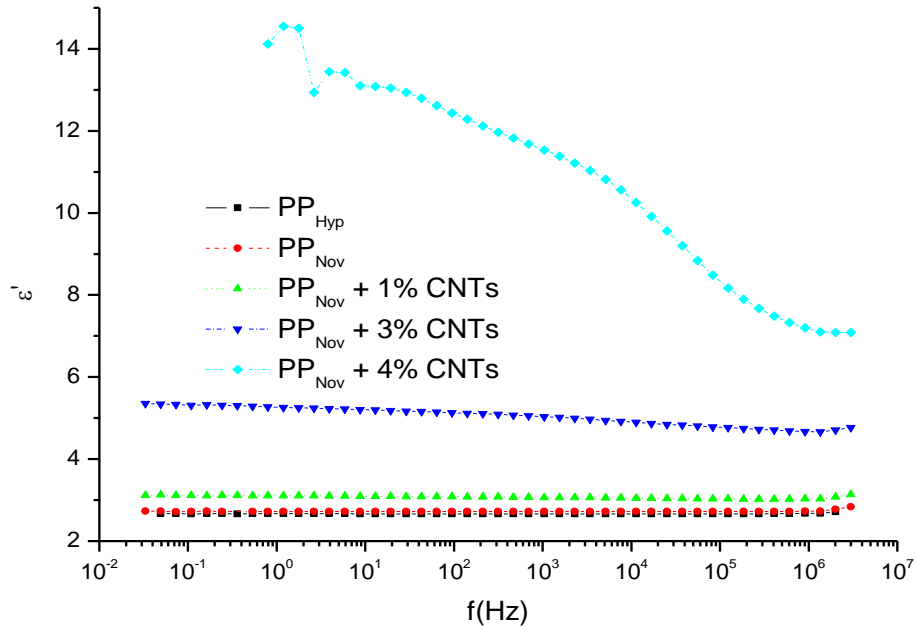
6.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Χρησιμοποιήθηκαν τα δοκίμια που περιγράψαμε στο Κεφάλαιο 4 και ήταν σχήματος κυκλικού δίσκου. Μετρήθηκαν το πραγματικό μέρος της σύνθετης επιτρεπτότητας (ϵ') και της σύνθετης αγωγιμότητας (σ') ως συνάρτηση αυτού του εύρους συχνοτήτων. Αρχικά, είχαμε εξαχνώσει ηλεκτρόδια χρυσού και από τις δύο πλευρές των δοκιμίων μας, έτσι ώστε να εξασφαλίσουμε καλή ηλεκτρική επαφή μεταξύ των δειγμάτων και των ηλεκτροδίων του πυκνωτή της συσκευής μας. Αφού εξαγάγαμε τα δεδομένα και τα επεξεργαστήκαμε με το υπολογιστικό πακέτο Origin, βρήκαμε την παρακάτω γραφική παράσταση (Σχήμα 6.1) της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας για δοκίμια πολυπροπυλενίου καθαρού (Hyperion, Novolen) και σύνθετων πολυμερών πολυπροπυλενίου με εγκλείσματα νανοσωλήνων άνθρακα με περιεκτικότητες 1 %, 2.5 %, 3 %, 4 % και 8 % (wt):

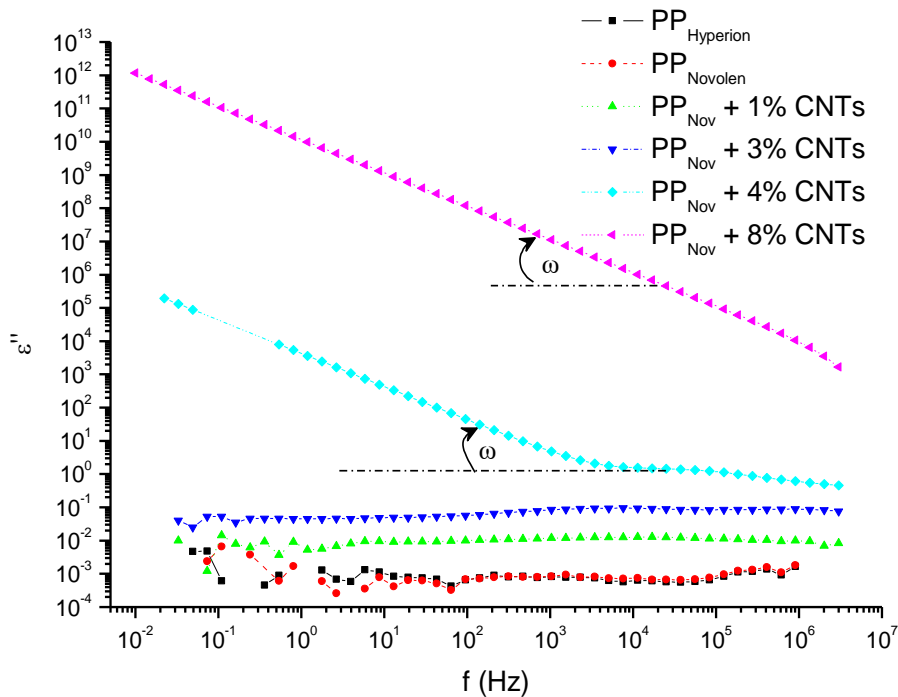


Σχήμα 6.1 : Γραφική παράσταση αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που αναλύσαμε

Στο σχήμα 6.2 παρουσιάζεται το πραγματικό μέρος της σύνθετης διαπερατότητας συναρτήσει της συχνότητας για τα δείγματα που παρουσιάζουν μονωτική συμπεριφορά και στο σχήμα 6.3 βλέπουμε τις διηλεκτρικές απώλειες συναρτήσει της συχνότητας :



Σχήμα 6.2 : Γραφική παράσταση της ϵ' συναρτήσει της συχνότητας



Σχήμα 6.3 : Εξάρτηση των διηλεκτρικών απωλειών (ϵ'') από τη συχνότητα

6.3 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

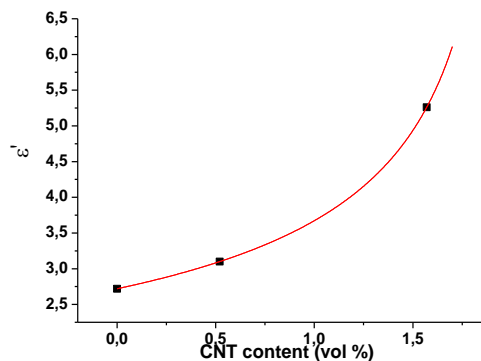
Παρατηρούμε ότι τα δοκίμια με περιεκτικότητες 4% και 8% είναι παρουσιάζουν αγωγή φάση, το πρώτο για περιορισμένο εύρος συχνοτήτων και το δεύτερο για όλο το μελετούμενο εύρος. Το κατώφλι αγωγιμότητας θα μπορούσε εναλλακτικά να μελετηθεί από τις τιμές της ϵ' των δοκιμίων που βρήκαμε ότι είναι μονωτές κάτω από το ρ_c .

Το πολυπροπυλένιο (PP) δεν παρουσιάζει πολικότητα ως πολυμερές και συνεπώς δεν παρουσιάζει μηχανισμούς διηλεκτρικής χαλάρωσης, επομένως το πραγματικό μέρος της σύνθετης επιτρεπτότητας (ϵ') δε μεταβάλλεται με τη συχνότητα για αυτό το λόγο και το διάγραμμα είναι ευθείες παράλληλες στον άξονα των συχνοτήτων. Βλέπουμε επιπλέον, πως με την αύξηση της περιεκτικότητας αυξάνεται και η ϵ' .

Κάτω από το ρ_c , το πραγματικό μέρος της διαπερατότητας αυξάνεται καθώς η ρ πλησιάζει την ρ_c σύμφωνα με τη σχέση 6.1 [32]:

$$\epsilon'(p) = A (\rho_c - p)^{-s} \quad (6.1)$$

όπου A μία σταθερά, p η περιεκτικότητα σε CNT και s ο κρίσιμος εκθέτης.



Σχήμα 6.4 : ϵ' συνάρτησι της περιεκτικότητας σε CNT για τα δείγματα PP κάτω από το κατώφλι αγωγιμότητας

Βρήκαμε, με τη βοήθεια του προγραμματιστικού λογισμικού Origin, πως η εξίσωση 6.1 έχει παραμέτρους A , ρ_c και s που συνοψίζονται στον πίνακα 6.1 :

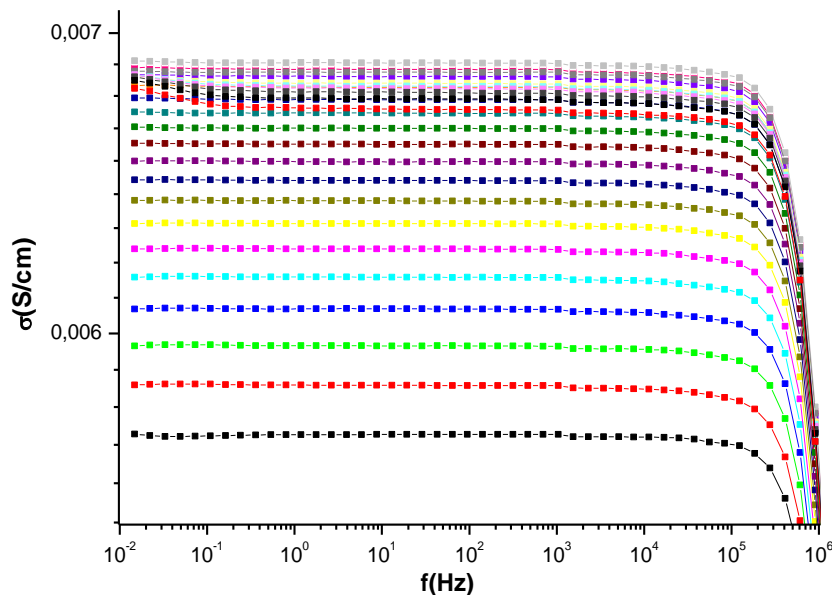
Πίνακας 6.1 : Πειραματικά στοιχεία συντελεστών εξίσωσης percolation

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
A	0.48951
p_c	0.02021
S	0.43954

Στη συνέχεια μετατρέπουμε την κατά βάρος περιεκτικότητα σε κατ' όγκον αφού γνωρίζουμε πως :

- ⊕ PP Novolen 1% wt. CNT περιέχει 4% PP_{Hyperion}, 1% CNTs, 95% PP Novolen.
- ⊕ PP Novolen 8% wt. CNT περιέχει 32% PP_{Hyperion}, 8% CNTs, 60% PP Novolen.
- ⊕ $d_{\text{Novolen}} = 0.9 \text{ g/cm}^3$
- ⊕ $d_{\text{Hyperion}} = 0.9 \text{ g/cm}^3$

Στη συνέχεια εξαχνώσαμε ξανά σε ένα δοκίμιο PP/CNT 8% ηλεκτρόδια χρυσού για να δημιουργήσουμε καλή επαφή μεταξύ του πυκνωτή του πειράματος και της επιφάνειας του δοκιμίου. Μετρήσαμε την αγωγιμότητά του συναρτήσει της συχνότητας για διαφορετικές θερμοκρασίες όπως φαίνεται στο σχήμα 6.5 :



Σχήμα 6.5 : Αγωγιμότητα του PP/CNT 8% συναρτήσει της συχνότητας για διάφορες θερμοκρασίες

6.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Παρατηρούμε δύο διαφορετικές «συμπεριφορές» των δοκιμίων μας. Η αγωγιμότητα αυξάνεται γραμμικά με τη συχνότητα για δείγματα PP/CNT με περιεκτικότητες εγκλείσματος μεταξύ 1 % και 3% (wt), καθώς επίσης το ίδιο ισχύει και για τα καθαρά δοκίμια δίχως εγκλείσματα (Hyperion, Novolen). Το γεγονός αυτό είναι σύνηθες για δοκίμια τα οποία λειτουργούν ως μονωτές. Αντιθέτως, το δοκίμιο με 4 wt. % CNT υπερβαίνει ένα επίπεδο, όπου η σ_{AC} αγωγιμότητα είναι ανεξάρτητη της συχνότητας κάτω από μια κρίσιμη τιμή. Για τα δείγματα με υψηλότερη περιεκτικότητα εγκλεισμάτων, τα οποία είναι αγωγίμα υλικά, η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη συχνότητα δεν είναι εκτεταμένη σε όλο το εύρος συχνοτήτων. Είναι φανερό πως η μετάβαση από τη μονωτική στην αγωγή φάση, συμβαίνει μεταξύ 3 wt. % και 4 wt. % εγκλεισμάτων CNT.

Έτσι, το κατώφλι αγωγιμότητας (p_c), το οποίο είναι η κρίσιμη περιεκτικότητα σε CNTs πάνω από την οποία παρουσιάζεται αγωγιμότητα, τοποθετείται μεταξύ αυτών των δύο τιμών. Σύμφωνα με τη θεωρία κατωφλιού, η αγωγιμότητα πάνω από το p_c περιγράφεται από τη σχέση 6.2 [32]:

$$\sigma(p) \propto (p - p_c)^t \quad (6.2)$$

*όπου p η συγκέντρωση CNT του αγωγίμου
σύνθετου πολυμερούς και t ο κρίσιμος εκθέτης.*

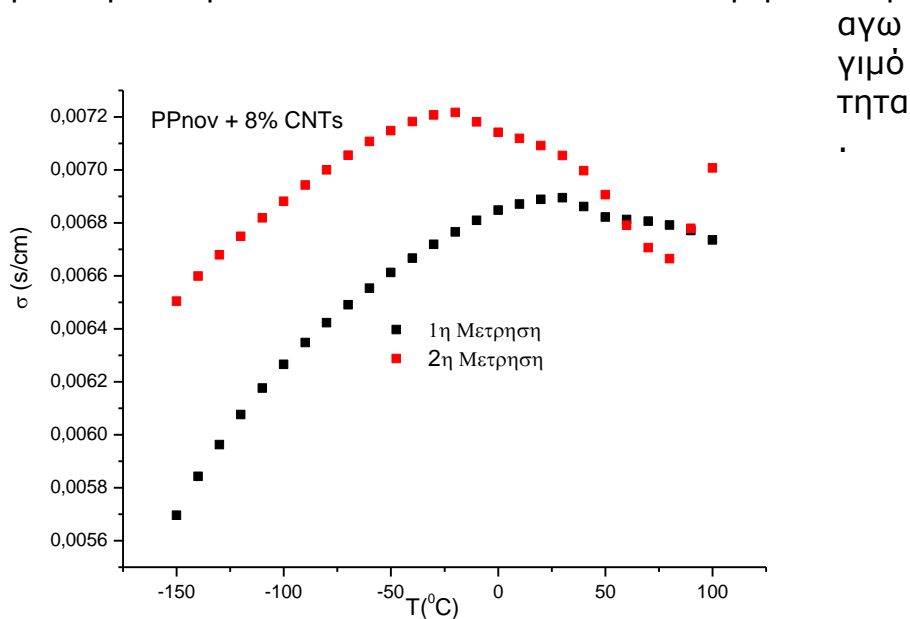
Οι τιμές της σ_{DC} αγωγιμότητας για τα δείγματα πάνω από το κατώφλι αγωγιμότητας μπορούν να εκτιμηθούν από το σχήμα 6.1, της αγωγιμότητας με τη συχνότητα, όταν $f \rightarrow 0$. Η dc αγωγιμότητα για το δοκίμιο PP/CNT 8 wt. % είναι ίση με 6.45×10^{-3} S/cm.

Εκτιμούμε το κατώφλι αγωγιμότητας $p_c = 3.8$ wt. %, το οποίο είναι αρκετά υψηλό (Κεφάλαιο 3.2). Άρα μπορούμε να πούμε πως η διασπορά των νανοσωλήνων δεν είναι αρκετά καλή και γι' αυτό δεν παρουσιάζεται κατώφλι σε χαμηλότερη περιεκτικότητα νανοσωλήνων άνθρακα. Εξαιρέση αποτελεί το δείγμα PP/CNT 2.5 wt. % το οποίο αποδείχθηκε να έχει υπερβεί το κατώφλι αγωγιμότητας. Πιθανή ερμηνεία, είναι το γεγονός ότι μπορεί να έχει γίνει καλύτερη διασπορά των νανοσωλήνων του συγκεκριμένου δοκιμίου κατά την παρασκευή του. Αυτό θα μπορούσε να ερμηνευτεί από το γεγονός ότι στο συγκεκριμένο δοκίμιο ενδεχομένως να μην τηρήθηκαν ο χρόνος ή η ταχύτητα ανάμειξης που χρησιμοποιήθηκε στα άλλα δοκίμια.

Στο σχήμα 6.3 φαίνεται καθαρά πως τα δοκίμια που έχουν περιεκτικότητες πάνω από το κατώφλι αγωγιμότητας p_c , παρουσιάζουν dc αγωγιμότητα, γεγονός που δηλώνεται με την κλίση των δύο ευθειών ($\tan\omega = -1$). Για περιεκτικότητες, όμως, κάτω από

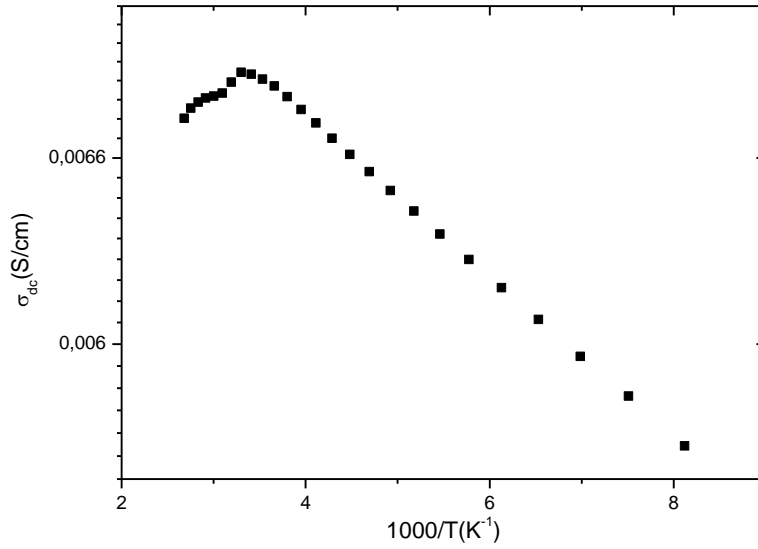
το κατώφλι αγωγιμότητας παρατηρούμε αύξηση των διηλεκτρικών απωλειών (ϵ'') καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση σε εγκλείσματα. Αυτό το γεγονός αποδίδεται σε τοπική αύξηση του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου στο εσωτερικό του υλικού εξαιτίας των εγκλεισμάτων. Επιπλέον, παρατηρούμε μια αύξηση των διηλεκτρικών απωλειών για τα δοκίμια με περιεκτικότητα κάτω από την p_c .

Παρατηρούμε πως η αγωγιμότητα δεν αλλάζει, είναι της ίδιας τάξης μεγέθους (Σχήμα 6.5), ενώ το διάγραμμα της αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δοκίμιο με 8% CNTs (Σχήμα 6.6) παρουσιάζει μια αλλαγή στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης (T_g), ενώ η κινητικότητα των αλυσίδων δε συνεισφέρει στην



Σχήμα 6.6 : Αγωγιμότητα του δοκιμίου με 8% CNTs συναρτήσει της θερμοκρασίας

Υπάρχουν μοντέλα που ερμηνεύουν το μηχανισμό της αγωγιμότητας. Αυτά είναι το μοντέλο hopping, το μοντέλο σήραγγας (tunneling) και το μοντέλο της διακύμανσης (fluctuation tunneling model) που είναι συνδυασμός των δύο πρώτων. Αν λάβουμε υπόψη ότι οι νανοσωλήνες έχουν γύρω τους ακινητοποιημένο στρώμα που αυξάνεται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε CNTs, τότε μπορούμε να πούμε για το μηχανισμό κίνησης του φορτίου, πως για θερμοκρασίες κάτω από την υαλώδη μετάβαση δε μπορούμε να αποφανθούμε ποιο μοντέλο ικανοποιεί τα πειραματικά μας δεδομένα, αλλά το πιο πιθανόν είναι να λειτουργεί το fluctuation model (Σχήμα 6.7):



Σχήμα 6.7 : Αγωγιμότητα συναρτήσει του $1000/T$

Για να αποφανθούμε καλύτερα θα έπρεπε να υπάρχουν μετρήσεις και από άλλα δοκίμια ή να είχαμε κάποιο πειραματικό αποτέλεσμα από TEM ή SEM ώστε να μπορούμε να δούμε τι συμβαίνει στους φορείς φορτίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

6.1 ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] : Πίσσης Πολύκαρπος, Παπαδημητρίου Δ., Μέθοδοι Χαρακτηρισμού υλικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα 1992
- [2] : ΣΙΜΙΤΖΗΣ Χρ. Ιωάννης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ, Δρ. Χημ. Μηχανικός, Πολυμερή, Αθήνα 1994
- [3] : Χριστίνα Ράπτη, Μεταπτυχιακή ΕΜΠ, Τήξη & Κρυστάλλωση Πολυπροπυλενίου σε συστήματα πολυπροπυλενίου/πολυπυρρόλης/μοντμοριλλονίτη

6.2 ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [4] : Hatakeyama T. and F.X. Quinn, Thermal Analysis, John Wiley & Sons Ltd., 1995
- [5] : Iijima S. 1991 Nature 354 56, 1991
- [6] : Zhang X. F., Zhang X. B., Van Tendeloo G., Amelinckx S., Op de Beeck M., Van Landuyt J., 1993, J. Cryst. Growth 130 368 -82
- [7] : Dresselhaus M. S., G. Dresselhaus, R. Saito, Carbon 33, 883-891 (1995)
- [8] : Ajayan P. M., Ichihashi T. and Iijima S. 1993b Chem. Phys. Lett. 202 384-8
- [9] : Benaerts D., Zhang X. B., Zhang X. F., Amelinckx S., Van Tendeloo G., Van Landuyt J., Ivanov V. and Nagy J. B. 1955 Phil. Mag. A 71 605-30
- [10] : Liu M. and Cowley J. M. 1994a Carbon 32 393 -403 —1994b Ultramicroscopy 53 333 -42
- [11] : Treacy M. M. J., Ebbesen T. W. and Gibson J. M. 1996 Nature 381 678 -80
- [12] : Ajayan P. M., Stephan O., Redlich Ph. And Colliex C. 1995 Nature 375 564-7

- [13]** : Ruoff R. S., Tersoff J., Lorents D. C., Subramoney S. and Chan B. 1993 Nature 364 514 -16
- [14]** : Yakobson B. I., Brabec C. J. and Bernholc J. 1996 Phys. Rev. Lett 76 2511 -14
- [15]** : Ebbesen T. W. 1997 Carbon Nanotubes: Preparation and Properties (Boca Raton, FL: Chemical Rubber Company)
- [16]** : Hiura H., Ebbesen T. W., Fujita J., Tanigaki K. and Takada T. 1994 Nature 367 148-51
- [17]** : Burton D.J., D.G. Glasgow, M.L. Lake, C. Kwag, and J.C. Finegan, 46th International SAMPE Symposium nad Exhibition: Materials and Processes Odyssey, Long Beach, Calif. (May 2001)
- [18]** : Benoit J.M., B. Corraze, S. Lefrant, P. Bernier, and O. Chauvet, Making Functional Materials with Nanotubes. Symposium (Materials Research Society Symposium Proceedings), 706, 85 (2002)
- [19]** : C. Wei, D. Srivastava, and K. Cho, Nanoletters, 2, 647 (2002)
- [20]** : Tsang S. C., Harris P. J. F. and Green M. L. H., 1993, Nature 362, 520
- [21]** : Hiura H., Ebbesen T. W. and Tanigaki K. 1995 Adv. Mater. 7 275
- [22]** : Forro L. 1997 Private communication
- [23]** : Tohji K., Takahashi H., Shinoda Y., Shimizu N., Jeyadevan B., Matsuoka I., Saito Y., Kasuya A., Ito S. and Nishina Y., 1997, J. Phys. Chem. B 101 1974
- [24]** : Bergman DJ, Imry Y. Phys Rev Lett, 1977, 39(19), 1222
- [25]** : Straley JP., Phys Rev B 1977, 15(12), 5733
- [26]** : Fish R, Harris AB. Phys Rev B 1978;18(1):416-20
- [27]** : Adler J. J Phys A: Math Gen 1985;18:307-14

- [28]** : Alexander S, Orbach R. J Phys Lett (Paris) 1982, 43, L625
- [29]** : Gingold DB, Lobb CJ. Phys Rev B 1990;42(13):8220-4
- [30]** : Derrida B, Stauffer D, Herrmann HJ, Vannimenus J. J Phys Lett (Paris) 1983;44:L701
- [31]** : Zabolitzky JG. Phys. Rev. B 1984;30(7):4077-9
- [32]** : Petra Pötschke, Sergej M. Dudkin, Ingo Alig, 2003
- [33]** : I. Balberg, C.H. Anderson, S. Alexander and N. Wagner, Phys. Rev. B, 30, 3933 (1984)
- [34]** : I. Balberg, N. Binenbaum and N. Wagner, Phys. Rev. Lett., 17, 1465 (1984)
- [35]** : P.M. Ajayant and T.W. Ebbesen, Rep. Prog. Phys. 60 (1997) 1025 – 1062