



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Μελέτη Νανοσύνθετων Πολυεστέρα-Νανωσωλήνων
Άνθρακα**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
του
ΣΤΕΦΑΝΟΥ Α. ΚΟΥΤΣΟΥΜΠΗ

Επιβλέπων: Πολύκαρπος Πίσσης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ
Αθήνα 2012



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών
Επιστημών
Τομέας Φυσικής
Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας

Μελέτη Νανοσύνθετων Πολυεστέρα-Νανωσωλήνων Άνθρακα

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΣΤΕΦΑΝΟΥ Α. ΚΟΥΤΣΟΥΜΠΗ

Επιβλέπων: Πολύκαρπος Πίσης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 29η Μαρτίου 2012

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

.....
Πολύκαρπος Πίσης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Κωνσταντίνος Ράπτης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Απόστολος Κυρίτσης
Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα 2012

(Υπογραφή)

.....

ΣΤΕΦΑΝΟΣ Α. ΚΟΥΤΣΟΥΜΠΗΣ

Διπλωματούχος Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Ε-
φαρμογών



Αυτή η εργασία χορηγείται με άδεια Creative Commons Αναφορά Δημιουργού - Πα-
ρόμοια Διανομή 3.0 Μη εισαγόμενο

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Πολύκαρπο Πίσση για την καθοδήγηση, το χρόνο και την ευκαιρία που μου προσέφερε να δουλέψω στο εργαστήριο. Ακόμα το Δρ. Χρήστο Πανδή που επέβλεψε όλη την εργασία, καθοδηγώντας και συμβουλευοντάς με σε κάθε βήμα. Ευχαριστώ τη Δρ. Σωτηρία Κριπωτού για τη βοήθεια στην επεξεργασία των μετρήσεων αλλά και όλα τα μέλη της ομάδας του εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας για το φιλικό κλίμα συνεργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ το συνάδελφο Αλέξανδρο Κύρτσο για τη βοήθεια στην εκμάθηση της L^AT_EX και τον αδερφό μου Αντώνη Κουτσουμπή για τις επισημάνσεις και διορθώσεις στο κείμενο της εργασίας.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή	1
1 Αγωγή Νανοσύνθετα Πολυμερικά Υλικά	5
1.1 Πολυμερή	5
1.1.1 Πολυεστέρες	8
1.2 Νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας	10
1.3 Νανοσωλήνες Άνθρακα	11
1.4 Θεωρία Διαφυγής	13
1.5 Θεωρία του αποκλειόμενου όγκου	14
2 Πειραματικές Τεχνικές	17
2.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	17
2.2 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)	20
2.3 Θερμορεύματα Αποπόλωσης (TSDC)	24
2.4 Μέτρηση αγωγιμότητας Συνεχούς Ρεύματος	25
2.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	26
2.6 Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)	28
2.7 Προετοιμασία των Δοκιμίων	30
3 Αποτελέσματα	33
3.1 Υλικά και παρασκευή	33
3.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός	35
3.3 Περίθλαση ακτίνων Χ	38
3.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης	40
3.5 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία	45
3.6 Θερμορεύματα αποπόλωσης	54

3.7 Ανάλυση μηχανισμών μοριακής κινητικότητας	55
3.8 Κατώφλι Αγωγιμότητας	57
Συμπεράσματα	61
Περίληψη	63
Abstract	65
Βιβλιογραφία	67

Εισαγωγή

Τις τελευταίες δυο δεκαετίες τα νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, τόσο σε επίπεδο βασικής έρευνας όσο και σε σχέση με την τεχνολογική αξιοποίησή τους, λόγω της σημαντικής βελτίωσης που προσφέρουν σε διάφορες ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας (π.χ μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές, ιδιότητες φραγμού κ.α.).

Νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά ονομάζονται εκείνα στα οποία ως μήτρα χρησιμοποιείται ένα πολυμερές και ως έγκλεισμα κάποιο σωματίδιο, το οποίο έχει τουλάχιστον μία διάσταση στην περιοχή των νανόμετρων. Βασικό τους πλεονέκτημα αποτελεί ότι η βελτίωση των ιδιοτήτων επιτυγχάνεται με πολύ μικρές περιεκτικότητες σε εγκλείσματα, σε αντίθεση με τα μακρο-σύνθετα, όπου ο συμβιβασμός μεταξύ προηγμένων ιδιοτήτων και εύκολης μορφοποίησης, ή ακόμα και της υποβάθμισης κάποιων άλλων ιδιοτήτων, ήταν αναπόφευκτος. Η αιτία που, κατά γενική ομολογία, κάνει τα νανοσύνθετα υλικά να ξεχωρίζουν σε σχέση με τα παραδοσιακά σύνθετα, είναι η εξαιρετικά μεγάλη κοινή επιφάνεια μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος (διεπιφάνεια).

Μια ειδική κατηγορία νανοσύνθετων υλικών είναι εκείνη όπου κύριο ζητούμενο αποτελεί η επίτευξη ικανοποιητικών επιπέδων αγωγιμότητας, καθιστώντας τα υλικά αυτά κατάλληλα για εφαρμογές ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης, ηλεκτρομαγνητικής συμβατότητας, απαγωγής ηλεκτρικών φορτίων, κ.τ.λ. Οι εφαρμογές αυτές αναφέρονται σε πολλές δραστηριότητες και λειτουργίες της καθημερινής ζωής, όπως ραδιοφωνία, τηλεόραση, τηλεπικοινωνίες, κ.α. Παράλληλα, η αυξανόμενη χρήση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας καθιστά επιτακτική την ανάγκη προστασίας των ανθρώπων που εμπλέκονται στις δραστηριότητες αυτές.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα επιτυγχάνεται μέσω της προσθήκης κάποιου αγώγιμου εγκλείσματος, σε περιεκτικότητα κατάλληλη, ώστε να σχηματιστεί μια αγώγιμη οδός από άκρη σε άκρη στο υλικό. Η κρίσιμη αυτή περιεκτικότητα στην οποία πραγματοποιείται η μετάβαση από τη μονωτική φάση στην αγώγιμη, ονομάζεται ηλεκτρικό κατώφλι διαφυγής.

Επίσης, εξετάζεται η επίδραση της προσθήκης των νανοσωματιδίων στους μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας της εκάστοτε πολυμερικής μήτρας. Παράλληλα, για την καλύτερη κατανόηση της σχέσης δομής-ιδιοτήτων, διερευνάται ο μηχανισμός

αγωγιμότητας, μέσω μετρήσεων συνεχούς ρεύματος.

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Φυσικής του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το χρονικό διάστημα Σεπτέμβριος 2011 - Μάρτιος 2012, όπως προβλέπεται από το πρόγραμμα σπουδών της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών.

Η εργασία περιλαμβάνει το μορφολογικό, θερμικό, ηλεκτρικό και διηλεκτρικό χαρακτηρισμό νανοσύνθετων δοκιμίων πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενίου) (PET) και πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενίου) (PBT) με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs). Το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στη μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων των δοκιμίων, καθώς και στη μεταβολή αυτών αναφορικά με την περιεκτικότητα σε νανοεγκλείσματα.

Τα δοκίμια παρασκευάστηκαν στο Γερμανικό ερευνητικό κέντρο Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. από την ερευνητική ομάδα της Δόκτορος Doris Pospiech, ενώ όλες οι μετρήσεις που παρουσιάζονται στα πλαίσια της εργασίας έγιναν στον Τομέα Φυσικής της Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Δομή της εργασίας

Το πρώτο κεφάλαιο της εργασίας περιλαμβάνει γενικές πληροφορίες για τα πολυμερικά και σύνθετα πολυμερικά υλικά, εστιάζοντας περισσότερο στους πολυεστέρες και τον ορισμό των νανοσύνθετων υλικών. Δίνονται πληροφορίες για τους νανοσωλήνες άνθρακα και τη χρήση τους ως εγκλείσματα αλλά και η θεωρία διαφυγής, απαραίτητη για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων των μετρήσεων.

Το πρώτο κεφάλαιο της εργασίας περιλαμβάνει γενικές πληροφορίες για τα πολυμερικά και σύνθετα πολυμερικά υλικά. Αναλύεται το τι είναι τα πολυμερή, ποια είναι τα χαρακτηριστικά τους και πώς τα κατηγοριοποιούμε. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη χημική δομή των πολυεστέρων. Παρατίθεται ο ορισμός των νανοσύνθετων υλικών και περιγράφονται οι τεχνικές παρασκευής νανοσύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας. Επίσης, περιγράφεται η δομή των νανοσωλήνων άνθρακα και δίνονται στοιχεία της θεωρίας διαφυγής, απαραίτητα στοιχεία για την ανάλυση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν.

Στο δεύτερο κεφάλαιο δίνονται οι αρχές λειτουργίας των πειραματικών μεθόδων, η περιγραφή των διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των δοκιμίων της παρούσας εργασίας και η τεχνική επεξεργασίας των μετρήσεων κάθε μεθόδου. Θερμική ανάλυση των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC). Τα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά των δοκιμίων αναλύθηκαν κυρίως μέσω της τεχνικής Διηλεκτρικής φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS), ενώ επιπλέον αποτελέσματα έδωσαν οι τεχνικές Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC) και Μέτρησης Αγωγιμότητας Συνεχούς Ρεύματος. Τέλος, ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των δοκιμίων έγινε μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) και Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD).

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα δοκίμια που μελετήθηκαν, αναφέρεται η τεχνική παρασκευής τους και αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα. Προκύπτουν συμπεράσματα για τη διασπορά των εγκλεισμάτων στην μήτρα, το ποσοστό κρυσταλ-

λικότητας του πολυμερούς, τις θερμοκρασίες των μεταβάσεων του υλικού, τη σχέση αγωγιμότητας και περιεκτικότητας σε εγκλείσματα, τους μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας και το κατώφλι αγωγιμότητας.

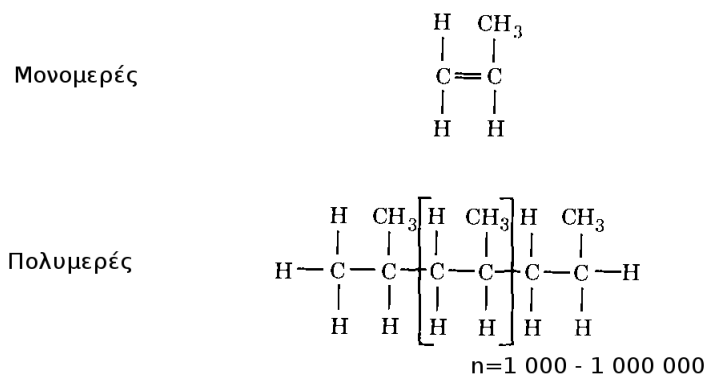
Η εργασία ολοκληρώνεται με τα γενικά συμπεράσματα και τη βιβλιογραφία.

Αγωγή Νανοσύνθετα Πολυμερικά Υλικά

1.1 Πολυμερή

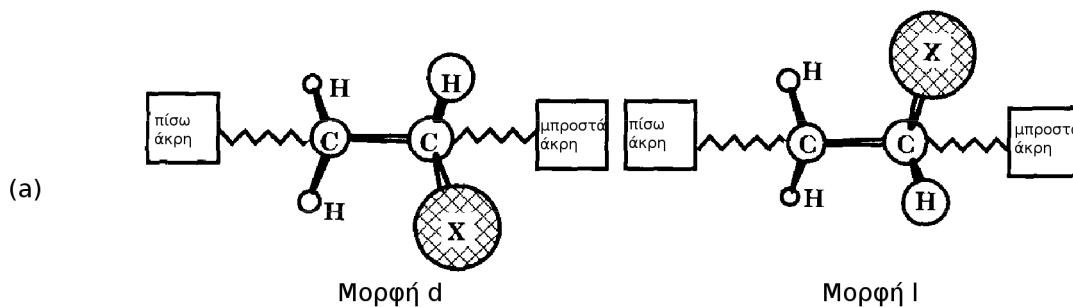
Όπως υποδηλώνει και η ίδια η λέξη, πολυμερές είναι αυτό που αποτελείται από πολλά μέρη. Τα πολυμερή, λοιπόν, είναι γιγαντιαία μόρια, αλλιώς μακρομόρια. Στα μακρομόρια αυτά, τα διάφορα μέρη συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ τα μακρομόρια συνδέονται μεταξύ τους με φυσικές δυνάμεις διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (δεσμούς Van der Waals). Τα μέρη από τα οποία αποτελείται ένα πολυμερές ή οι δομικές του μονάδες ονομάζονται μονομερή. Η διαδικασία της σύνθεσης ενός πολυμερούς από μονομερή ονομάζεται πολυμερισμός. Πρέπει να προσέξουμε ότι κατά τον πολυμερισμό τα μονομερή μόρια μπορεί να χάσουν κάποια άτομα τους και έτσι τα επαναλαμβανόμενα μέρη μπορεί να διαφέρουν από το αρχικό μονομερές. Στο σχήμα 1.1 φαίνεται η δομή του πολυπροπυλενίου, ενός σημαντικού πολυμερούς για τη βιομηχανία, και του μονομερούς του, του προπυλενίου [5].

Η διάταξη (configuration) της πολυμερικής αλυσίδας καθορίζεται κατά τη σύνθεση του υλικού και τη διατηρεί μέχρι να αντιδράσει χημικά, αφού για να αλλάξει πρέπει να έχουμε ρήξη κάποιων χημικών δεσμών. Ένα πολυμερές με επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα $-CH_2 - CHX -$ εμφανίζει δύο διαφορετικές διαμορφώσεις (σχήμα

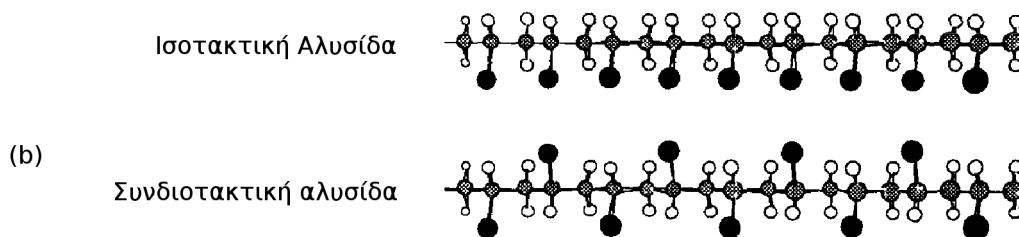


Σχήμα 1.1: Η μορφή ενός μονομερούς (προπυλένιο) και ενός πολυμερούς (πολυπροπυλένιο). Η επαναλαμβανόμενη μονάδα φαίνεται εντός των αγκύλων [13].

1.2(a)) τη μορφή *d* όταν η ομάδα ατόμων *X* δείχνει προς τα δεξιά (όπως τη βλέπει ο παρατηρητής στην πίσω άκρη) και τη μορφή *l* όταν δείχνει προς τα αριστερά. Η τακτικότητα της αλυσίδας έχει να κάνει με τη διάταξη των επαναλαμβανόμενων μονάδων σε μία από αυτές τις δύο μορφές. Όταν όλες οι επαναλαμβανόμενες μονάδες έχουν την ίδια μορφή, τότε το πολυμερές μας είναι ισοτακτικό, ενώ όταν εναλλάσσουν μορφή, τότε είναι συνδιοτακτικό. Αν η μορφή τους ακολουθεί τυχαία κατανομή, τότε το λέμε ατακτικό.



Η διάταξη των δομικών μονάδων ενός πολυμερούς με χημικό τύπο της επαναλαμβανόμενης ομάδας $-CH_2-CHX-$. Το "X" είναι ένα άτομο ή μια ομάδα ατόμων διάφορη του υδρογόνου.

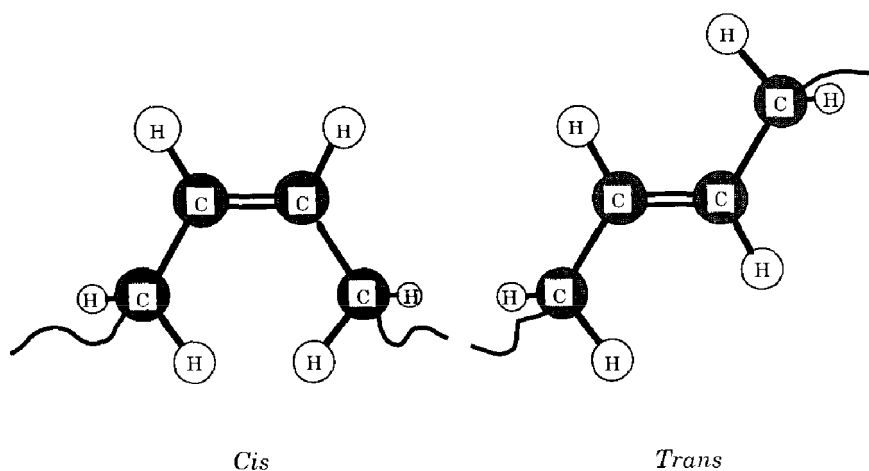


Σχήμα 1.2: (a) Η μορφές *l* και *d* για την επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα $-CH_2-CHX-$ και (b) η πολυμερική αλυσίδα σε ισοτακτική και συνδιοτακτική τακτικότητα.

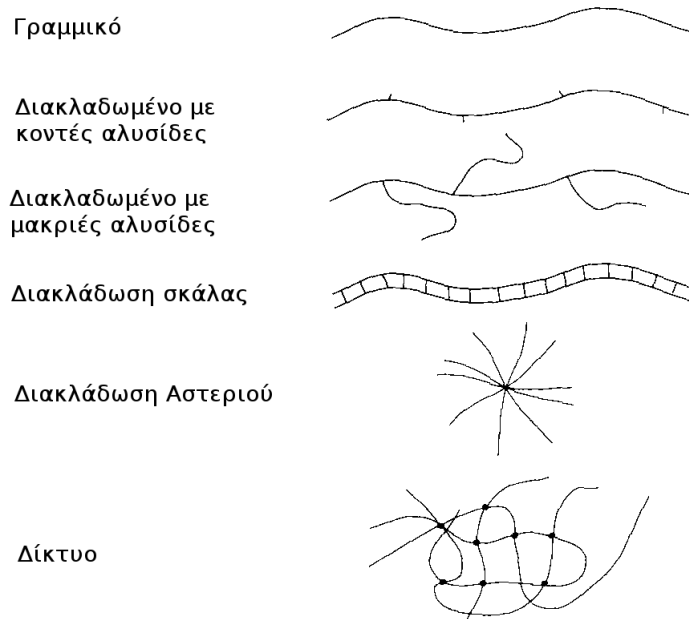
Πολυμερή με διπλούς δεσμούς στη βασική αλυσίδα, όπως το πολυδιένιο, παρουσιάζουν διαφορετικές δομές. Στην εικόνα 1.3 βλέπουμε τις δύο διατάξεις του 1,4-πολυβουταδιενίου, τη *cis* και τη *trans*. Ο διπλός δεσμός δεν επιτρέπει περιστροφή. Επίσης, δεν επιτρέπονται εναλλαγές από τη μία διάταξη στην άλλη. Το φυσικό ελαστικό αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από τη *cis* διαμόρφωση ενώ η γουταπέρκα από τη *trans*. Και τα δύο είναι φυσικά πολυμερή.

Συναντούμε διάφορες μοριακές αρχιτεκτονικές στις πολυμερικές αλυσίδες. Παραδείγματα φαίνονται στο σχήμα 1.4. Η μοριακή αρχιτεκτονική είναι σημαντική για πολλές ιδιότητες. Οι διακλαδώσεις με κοντές αλυσίδες συνήθως μειώνουν την κρυσταλλικότητα. Οι διακλαδώσεις με μακριές αλυσίδες επηρεάζουν τις ρεολογικές ιδιότητες του πολυμερούς. Οι διακλαδώσεις σκάλας είναι συνήθως υψηλής μηχανικής και θερμικής αντοχής. Τα πολυμερή με σταυροδεσμούς δεν λιώνουν και έχουν μικρό ερπυσμό κάτω από συνεχή μηχανική καταπόνηση [13].

Πολλές ιδιότητες των πολυμερών εξαρτώνται από το μέγεθος των πολυμερικών αλυσίδων, γι' αυτό είναι σημαντικό να χαρακτηρίσουμε τις διαστάσεις τους. Ένα μέγεθος που χρησιμοποιούμε είναι το μοριακό βάρος, που εκφράζει τη μάζα ενός *mole* πολυ-



Σχήμα 1.3: Η διάταξη της επαναλαμβανόμενης μονάδας του 1,4-πολυβουταδιενίου που παρουσιάζει ένα διπλό κεντρικό δεσμό.



Σχήμα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση δομής πολυμερικών αλυσίδων με διαφορετική μοριακή αρχιτεκτονική [13].

μερούς και μετράται σε g mol^{-1} , με τυπικές τιμές $10^4 - 10^7 \text{ g mol}^{-1}$. Σε ένα υλικό με πολλά μόρια, δεν ορίζεται μόνο μία τιμή μοριακού βάρους, αλλά μια κατανομή, αφού δεν υπάρχουν τεχνικές πολυμερισμού που να δίνουν πολυμερικές αλυσίδες αυστηρά ορισμένου μεγέθους. Για πολυμερικά δίκτυα, ως μοριακό βάρος ορίζουμε το βάρος μεταξύ των σημείων διασταυρώσεως. Δεν υπάρχει μέθοδος πολυμερισμού που να δίνει μόνο ένα μέγεθος μοριακών αλυσίδων, αλλά συνήθως έχουμε κάποια κατανομή γύρω από ένα μοριακό βάρος.

Ένας διαχωρισμός που μπορούμε να κάνουμε στα πολυμερικά υλικά, είναι σε

θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα. Τα θερμοπλαστικά συντίθενται από γραμμικά ή διακλαδωμένα μακρομόρια και εμφανίζουν τήξη. Συνήθως, γίνεται πρώτα η παρασκευή τους και μετά η μορφοποίησή τους. Αν θερμανθούν πάνω από κάποια χαρακτηριστική θερμοκρασία, γίνονται μαλακά και ευκατέργαστα, ενώ όταν ψυχθούν γίνονται ξανά σκληρά και δύσκαμπτα. Έτσι μπορούν να μορφοποιηθούν κάθε φορά που θερμαίνονται σε κατάλληλη θερμοκρασία.

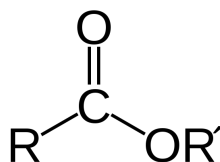
Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή περιέχουν σταυροδεσμούς (βλέπε πολυμερικό δίκτυο στο σχήμα 1.4) και γι' αυτό το λόγο δε λιώνουν. Αντίθετα, καθίστανται μόνιμως σκληρά, όταν θερμανθούν πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία. Σε αυτά τα υλικά δίνεται το επιθυμητό σχήμα πριν παρασκευαστούν και η δημιουργία των σταυροδεσμών γίνεται στο καλούπι.

Τα πολυμερή που έχουν τη δυνατότητα να κρυσταλλωθούν ονομάζονται κρυσταλλικά πολυμερή, ενώ όσα δεν κρυσταλλώνονται ονομάζονται άμορφα. Όταν σε ένα υλικό συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές, το υλικό ονομάζεται ημικρυσταλλικό. Τα κρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζουν μία θερμοκρασία τήξης και μία θερμοκρασία κρυστάλλωσης, οι οποίες είναι διαφορετικές μεταξύ τους, αντίθετα από ό,τι συμβαίνει στα μικρά μόρια, όπου το σημείο τήξης είναι ταυτόσημο με το σημείο πήξης ή κρυστάλλωσης.

Τα άμορφα πολυμερή δεν εμφανίζουν σημείο τήξης, εμφανίζουν όμως μια μετάπτωση κεφαλαιώδους σημασίας για τη θερμομηχανική συμπεριφορά των πολυμερών, την *υαλώδη μετάβαση*. Κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) τα πολυμερή εμφανίζονται ως σκληρά υαλώδη υλικά με διαστατική σταθερότητα. Στην περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης το μέτρο ελαστικότητας των πολυμερών μειώνεται δραματικά, προσδίδοντας ένα χαρακτήρα δερματώδους υλικού. Ο ελαστικός χαρακτήρας του υλικού αυξάνεται όσο αυξάνει η θερμοκρασία, μέχρι τη ρευστοποίησή του.

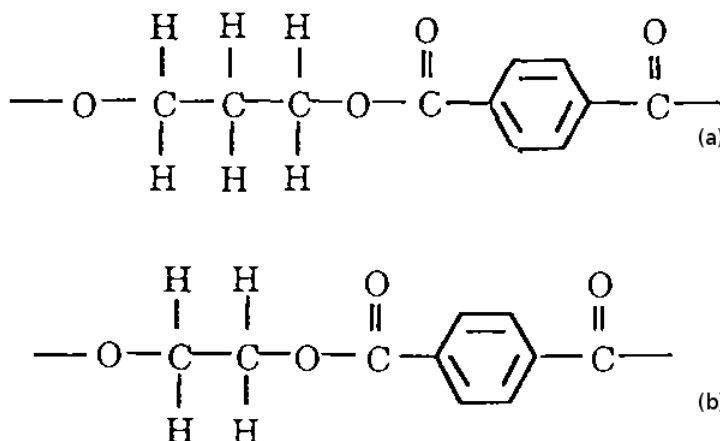
1.1.1 Πολυεστέρες

Η λέξη πολυεστέρας αναφέρεται σε ένα χημικό στοιχείο που περιέχει πολλές ομάδες εστέρων σε κάθε μόριο. Πρακτικά όταν αναφερόμαστε σε πολυεστέρες, μιλάμε για πολυμερικά υλικά που περιλαμβάνουν ομάδες εστέρων ως κύρια δομικά μέρη των αλυσίδων των μακρομορίων που αποτελούν το πολυμερές.



Σχήμα 1.5: Δομή Εστέρα

Στην κατηγορία των πολυεστέρων ανήκουν και τα υλικά PET και PBT που μελετήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας.



Σχήμα 1.6: Δομή (a) του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενίου) (PET) και (b) του πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενίου) (PBT)

Πολυ(τερεφθαλικό αιθυλένιο) - PET

Το πολυ(τερεφθαλικό αιθυλένιο) ή PET (poly(ethylene terephthalate)) είναι ένα θερμοπλαστικό υλικό με εφαρμογές στη συσκευασία διάφορων προϊόντων, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στα ηλεκτρονικά, σε ηλεκτρικές εγκαταστάσεις κ.α. Είναι ο πιο διαδεδομένος πολυεστέρας (πολλές φορές, η λέξη πολυεστέρας αναφέρεται στο συγκεκριμένο υλικό). Είναι ελκυστικό σε κατασκευαστές και καταναλωτές αφού έχει χαμηλό κόστος και είναι χημικά αδρανές.

Τα μονομερή του PET είναι το τερεφθαλικό οξύ (terephthalic acid - TPA) και η γλυκόλη αιθυλενίου (ethylene glycol - EG). Η παρασκευή του απαιτεί δύο βήματα. Στο πρώτο αντιδρούν το TGA με το EG, σχηματίζοντας ένα προ-πολυμερές, το οποίο περιέχει το μονομερές bis hydroxyethyl terephthalate και μερικά oligομερή. Ως υποπροϊόν της αντίδρασης παράγεται νερό, το οποίο αποβάλλεται από το σύστημα. Στο δεύτερο βήμα γίνεται η πολυσυμπύκνωση του μίγματος και παράγεται το PET [14].

Πολυ(τερεφθαλικό βουτυλένιο) - PBT

Το πολυ(τερεφθαλικό βουτυλένιο) ή PBT (poly(butylene terephthalate)) είναι ένα ημικρυσταλλικό θερμοπλαστικό που χρησιμοποιείται ευρέως σε εφαρμογές, όπως εξοπλισμό τηλεπικοινωνιών, ηλεκτρονικούς υπολογιστές, οικιακές συσκευές, βιομηχανικό εξοπλισμό, ιατρικές συσκευές κ.α. Επίσης, χρησιμοποιείται πολύ στην κατασκευή ηλεκτρικών πριζών.

Το PBT παρασκευάζεται από την αντίδραση της 1,4-βουτανοδιόλης (1,4-butanediol - BDO) και τερεφθαλικού οξέως (TPA) ή dimethyl terephthalate, παρουσία κατάλληλου καταλύτη.

Το PBT υστερεί έναντι του PET, αφού η παρασκευή του απαιτεί πολύ ακριβές πρώτες ύλες (1,4-butanediol και ethylene glycol αντίστοιχα), έχει λίγο χαμηλότερο σημείο τήξης και κατώτερες μηχανικές ιδιότητες. Η εμπορική του επιτυχία έγκειται

κυρίως στην δυνατότητά του να κρυσταλλώνεται πολύ γρήγορα [14].

1.2 Νανοςύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας

Ως σύνθετο υλικό ορίζεται αυτό που έχει τουλάχιστον δύο διακριτές φάσεις. Επιπλέον κριτήρια για τον χαρακτηρισμό ενός υλικού ως σύνθετου είναι το τελικό προϊόν να παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες από αυτές των φάσεων που το αποτελούν, επάρκεια των δύο φάσεων και εξ αρχής παρασκευή του σύνθετου υλικού ως τέτοιου (σε αντιδιαστολή με υλικά που παρουσιάζουν διαχωρισμό φάσεως λόγω π.χ. θερμικής κατεργασίας). Συνήθως το σύνθετο υλικό αποτελείται από δύο φάσεις, μία συνεχή (μήτρα) και μία διεσπαρμένη (έγκλεισμα). Το έγκλεισμα μπορεί να έχει τη μορφή σωματιδίων, ινών, φύλλων ή και τρισδιάστατου πλέγματος. Σε τυπικά σύνθετα υλικά, οι ιδιότητες του υλικού καθορίζονται από τις μακροσκοπικές ιδιότητες της μήτρας και του εγκλείσματος.

Για να χαρακτηριστεί κάποιο υλικό ως νανοςύνθετο, πρέπει το έγκλεισμα να έχει μία τουλάχιστον διάσταση σε τάξη μεγέθους μερικών νανομέτρων. Έτσι ορίζουμε εγκλείσματα δύο διαστάσεων (νανοφύλλα), μίας διάστασης (νανοϊνες) και μηδενικής διάστασης (νανοσωματίδια). Τα υλικά αυτά έχουν προσελκύσει πολλές ερευνητικές προσπάθειες λόγω της σημαντικής βελτίωσης που προσφέρουν ως προς τις μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές κ.α. ιδιότητες, με προσθήκη μικρού μόνο ποσοστού εγκλείσματος. Οι ιδιότητες των νανοςύνθετων υλικών είναι συνήθως τροποποιημένες σε σχέση με ένα αντίστοιχο σύνθετο υλικό με την ίδια σύσταση. Δύο παράγοντες παίζουν καθοριστικό ρόλο για τις ιδιότητες των νανοςύνθετων υλικών: τα φαινόμενα μεγέθους και η τροποποίηση των ιδιοτήτων του πολυμερούς κοντά στις διεπιφάνειες.

Τα φαινόμενα μεγέθους είναι καθαρά κβαντικά φαινόμενα η εμφάνιση των οποίων οφείλεται στις πολύ μικρές διαστάσεις των εγκλεισμάτων και αναφέρονται στην εμφάνιση νέων ιδιοτήτων στα νανοσωματίδια, που δεν υπήρχαν στα αντίστοιχα μακροσκοπικά. Επίσης καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων, αυξάνεται το συνολικό εμβαδόν της διεπιφάνειας μήτρας-εγκλείσματος. Στις διεπιφάνειες έχουμε μια ιδιαίτερη ενεργειακή κατάσταση των ατόμων-μορίων. Επίσης, το πολυμερές στις διεπιφάνειες είναι τροποποιημένο λόγω των χημικών αλληλεπιδράσεων μήτρας/εγκλείσματος. Καθώς, λοιπόν, αυξάνεται το εμβαδό της συνολικής διεπιφάνειας, αυξάνεται και το ποσοστό του τροποποιημένου διεπιφανειακού πολυμερούς και οι ιδιότητές του συνεισφέρουν στις ιδιότητες του νανοςύνθετου [8].

Συχνά, η διασπορά του νανοεγκλείσματος στη μήτρα δεν είναι καλή. Τα εγκλείσματα τείνουν να συσσωματώνονται σε μεγαλύτερα σωματίδια, τάξης μεγέθους μερικών μικρόμετρων ή και παραπάνω και ως αποτέλεσμα έχουμε ένα απλά σύνθετο και όχι νανοςύνθετο υλικό. Γι' αυτό έχει μεγάλη σημασία η διαδικασία παρασκευής του νανοςύνθετου υλικού και η καλή διασπορά του εγκλείσματος μέσα στη μήτρα. Τρεις είναι η τεχνικές για την παρασκευή του [15]:

- *Μέσω διαλύματος.* Κατά τη τεχνική μέσω διαλύματος, αναμιγνύουμε το έγκλεισμα σε ένα διάλυμα προσχηματισμένου πολυμερούς. Αφού το έγκλεισμα μπει ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες, εξατμίζουμε το διαλύτη και έχουμε ως αποτέλεσμα ένα πολυμερές νανοςύνθετο. Σε αυτή τη τεχνική είναι πολύ ση-

μαντική η επιλογή του διαλύτη, ώστε να διευκολύνει τη διείδυση των μορίων της μήτρας ανάμεσα στα εγκλείσματα.

- *Ανάμιξη τήγματος.* Αυτή η τεχνική είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδο στην προετοιμασία νανოსύνθετων φυλλόμορφων πηλών και έχει σπουδαιές προοπτικές για χρήση σε βιομηχανική κλίμακα. Σε αυτή τη τεχνική, τα νανοσωματίδια αναμιγνύονται με πέλετ πολυμερούς, ενώ όλο το μίγμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία που το πολυμερές μαλακώνει. Αν το πολυμερές είναι συμβατό με το έγκλεισμα, τότε διειδύει ανάμεσα στις στρώσεις του πηλού.
- *Πολυμερισμός επί τόπου (in situ).* Σε αυτή τη τεχνική το μονομερές (ή το διάλυμα του μονομερούς) αναμιγνύεται με το έγκλεισμα και με τη προσθήκη του κατάλληλου καταλύτη αρχίζει ο πολυμερισμός.

Ως νανοεγκλείσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα υλικά, όπως νανοπηλοί μοντμοριλλονίτη (Montmorillonite organoclays - MMT), νανοϊνες άνθρακα (carbon nanofibers - CNFs), νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes - CNTs), πυριτία (nanosilica), οξείδια αλουμινίου και τιτανίου, καθώς και άλλα [16].

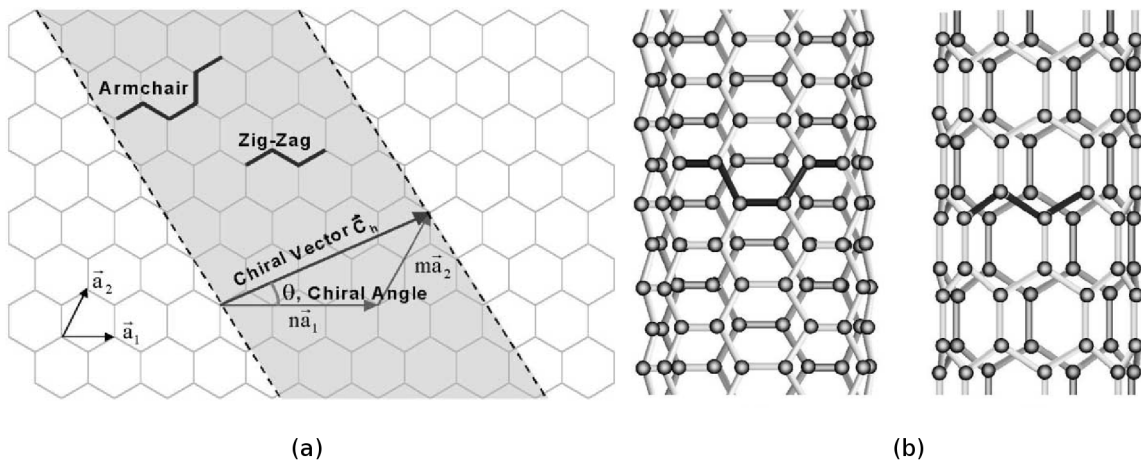
1.3 Νανοσωλήνες Άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν κεντρίσει το επιστημονικό ενδιαφέρον, αλλά και το ενδιαφέρον της βιομηχανίας παγκοσμίως τα τελευταία χρόνια, χάρη στις εξαιρετικές μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που επιδεικνύουν, αλλά και τις πολλά υποσχόμενες πιθανές εφαρμογές τους.

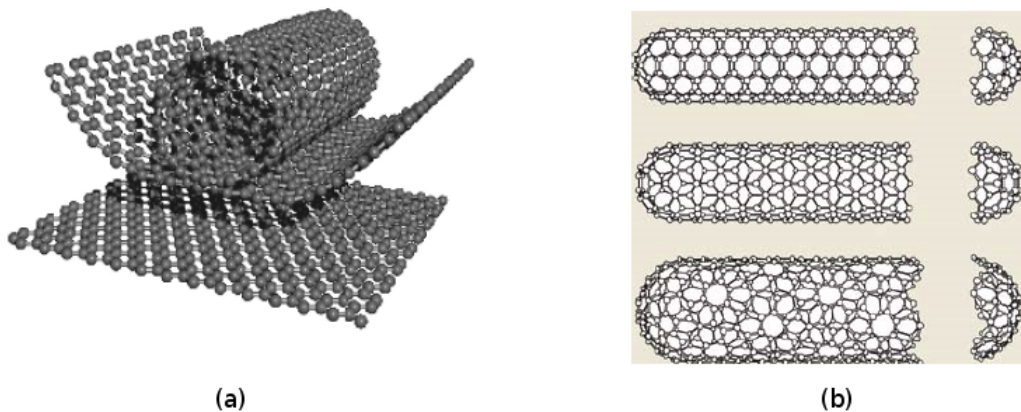
Ο πιο απλός τρόπος για να περιγράψουμε τη δομή ενός νανοσωλήνα άνθρακα (carbon nanotube - CNT) είναι ένα φύλλο γραφίτη (ή αλλιώς γραφενίου) τυλιγμένο σε σχήμα κυλίνδρου, στο οποίο το ένα από τα δύο άκρα τουλάχιστον, καλύπτεται από ένα ημισφαίριο φουλερενίου. Όπως φαίνεται στα σχήματα 1.7 και 1.8, ανάλογα με το πώς θα τυλιχθεί το φύλλο του γραφενίου, μπορούμε να έχουμε διαφορετική δομή του νανοσωλήνα. Η δομή του έχει ισχυρό αντίκτυπο στις ηλεκτρικές του ιδιότητες και μπορεί να είναι είτε αγώγιμος είτε ημιαγώγιμος.

Η κατηγοριοποίησή των νανοσωλήνων, μπορεί να γίνει βάσει του αριθμού των τοιχωμάτων τους. Έτσι, χωρίζονται σε νανοσωλήνες απλού τοιχώματος (single-wall nanotube - SWNT), πολλαπλού τοιχώματος (multiwall nanotube - MWNT) ή μικρής διαμέτρου (small diameter nanotube - SDNT) βάσει του αριθμού των τοιχωμάτων τους. Οι νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος αποτελούνται από πολλά περιτυλιγμένα φύλλα γραφίτη (τυπικές τιμές εσωτερικής διαμέτρου είναι 2 – 10 nm, εξωτερικής διαμέτρου 20 – 70 nm και μήκος περίπου 50 μm). Οι νανοσωλήνες απλού τοιχώματος αποτελούνται από ένα μόνο φύλλο γραφίτη, έχουν διάμετρο μικρότερη των 3.5 nm και μήκος από μερικές εκατοντάδες νανόμετρα έως μερικά μικρόμετρα. Οι νανοσωλήνες μικρής διαμέτρου έχουν γενικά ένα έως τρία τοιχώματα [16]. Πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό τους ως έγκλεισμα είναι ο υψηλός λόγος μήκους/διαμέτρου (aspect ratio) το οποίο δίνει πολύ χαμηλές τιμές κατωφλίου διαφυγής (βλέπε παράγραφο 1.4).

Μπορούν να παραχθούν με ποικίλες διαδικασίες, οι οποίες διακρίνονται συνήθως σε εξάχνωση υπό υψηλή θερμοκρασία, χρησιμοποιώντας είτε εκκένωση τόξου είτε



Σχήμα 1.7: (a) Σχηματικό διάγραμμα που δείχνει πώς ένα εξαγωνικό φύλλο γραφενίου “τυλίγεται” για να σχηματίσει ένα CNT και (b) αναπαράσταση της ατομικής δομής ενός νανοσωλήνα τύπου “καρέκλας” αριστερά και τύπου “ζικ-ζακ” δεξιά [17]



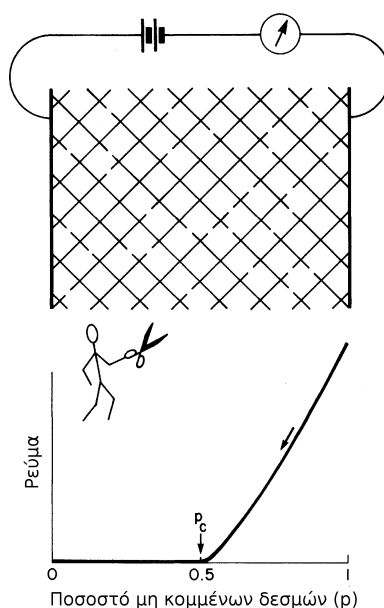
Σχήμα 1.8: (a) Ένα φύλλο γραφενίου που τυλίγεται σε νανοσωλήνα και (b) αναπαράσταση διάφορων δομών νανοσωλήνων άνθρακα.

θερμική αποδόμηση με laser, και σε τεχνικές χημικής εναπόθεσης ατμών [6].

Συχνά, όταν θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε τους CNT ως έγκλεισμα σε πολυμερική μήτρα, συμβαίνει οι νανοσωλήνες να μην είναι συμβατοί με τη μήτρα, να παρουσιάζουν κακή διασπορά και να συσσωματώνονται. Έτσι χρειάζεται να κάνουμε χημική τροποποίηση (functionalization) είτε των νανοσωλήνων είτε της μήτρας με σκοπό τη βελτίωση των αλληλεπιδράσεων στη διεπιφάνεια μήτρας-εγκλείσματος και συνεπακόλουθα της διασποράς τους. Η χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα συνίσταται στην προσβολή αυτών με κάποιο οξύ. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση δραστικών ομάδων (π.χ. $-OH$, $-COOH$, NH_2) στα τοιχώματα των CNT. Η επιλογή του τύπου της τροποποίησης καθορίζεται από την πολυμερική μήτρα που θα χρησιμοποιηθεί. Κατ' αυτό τον τρόπο οι δραστικές ομάδες στα τοιχώματα των νανοσωλήνων αναπτύσσουν χημικούς δεσμούς με το πολυμερές [6].

1.4 Θεωρία Διαφυγής

Ο πιο απλός τρόπος για να γίνει κατανοητή η θεωρία διαφυγής και τι είδους φαινόμενα αυτή περιγράφει, είναι μέσω ενός απλοϊκού παραδείγματος. Στο σχήμα 1.9 απεικονίζεται ένα τετραγωνικό πλέγμα. Κάθε σημείο (site) του πλέγματος συνδέεται με τα γειτονικά σημεία με ένα αγωγίμο σύρμα ή αλλιώς δεσμό (bond). Το όλο δίκτυο συνδέεται με μια πηγή συνεχούς τάσης και το ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα καταγράφεται από ένα αμπερόμετρο. Ας υποθέσουμε τώρα ότι αρχίζουμε σταδιακά και αποκόπτουμε με τυχαίο τρόπο τους δεσμούς του δικτύου, οπότε σταδιακά μειώνεται το ρεύμα που καταγράφει το αμπερόμετρο, καθώς υπάρχουν όλο και λιγότεροι αγωγίμοι δρόμοι στο δίκτυο. Μάλιστα μετά από ένα κρίσιμο αριθμό κομμένων δεσμών, το κύκλωμα θα πάψει να διαρρέεται από ρεύμα, καθώς δε θα υπάρχει κανένας αγωγίμος δρόμος μεταξύ ανόδου και καθόδου. Η κρίσιμη τιμή κομμένων δεσμών αναφέρεται ως κατώφλι διαφυγής. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα, προκύπτει ότι το παραπάνω συμβαίνει όταν το κλάσμα p των τυχαία κομμένων δεσμών γίνει μικρότερο από $p_c = 0.5$.



Σχήμα 1.9: Θεωρία διαφυγής σε πλέγμα δύο διαστάσεων [18].

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

Στην περιοχή πολύ κοντά στο κατώφλι διαφυγής, ή αλλιώς κρίσιμη περιοχή ($|\phi - \phi_c| \ll 1$), οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των δικτύων εξαρτώνται από την απόσταση από

αυτό $\phi - \phi_c$. Π.χ. η αγωγιμότητα παρουσιάζει την εξής εξάρτηση:

$$\sigma \sim (\phi - \phi_c)^t \quad (1.1)$$

όπου ϕ είναι η περιεκτικότητα κατ' όγκο της αγωγίμης φάσης και ϕ_c η κρίσιμη περιεκτικότητα όπου σχηματίζεται η πρώτη αγωγίμη οδός. Το αξιοσημείωτο, όμως, χαρακτηριστικό είναι ότι ο εκθέτης δεν εξαρτάται ούτε από το είδος του προβλήματος διαφυγής ούτε από τις λεπτομέρειες της γεωμετρίας του πλέγματος, παρά μόνο από τη διαστατικότητα του δικτύου.

1.5 Θεωρία του αποκλειόμενου όγκου

Ο θεωρητικός υπολογισμός του κατώφλιου διαφυγής σύνθετων υλικών που συναποτελούνται από μία μονωτική μήτρα (συνήθως κάποιο πολυμερές) και από αγωγήμα εγκλείσματα ποικίλων σχημάτων, προσεγγίζεται πολύ καλά βάσει της θεωρίας αποκλειόμενου όγκου.

Αποκλειόμενος όγκος είναι εκείνος ο χώρος γύρω από ένα αντικείμενο, μέσα στον οποίο το κέντρο ενός άλλου όμοιου αντικειμένου δεν επιτρέπεται να εισχωρήσει. Στη συνέχεια γίνεται εφαρμογή της θεωρίας αποκλειόμενου όγκου για την περίπτωση κυλίνδρων μήκους L και διαμέτρου W , οι οποίοι τερματίζονται από δύο ημισφαίρια ακτίνας $W/2$ (σχήμα 1.10). Η γεωμετρία αυτή επιλέχθηκε καθώς μοιάζει αρκετά με αυτή των νανοσωλήνων άνθρακα, όπως περιγράφηκαν στην παράγραφο 1.3. Η μέση τιμή του αποκλειόμενου όγκου για τυχαίως προσανατολισμένους κυλίνδρους, δίνεται από την ακόλουθη σχέση [6]:

$$\langle V_e \rangle = \frac{4\pi}{3}W^3 + 2\pi W^2L + \frac{\pi}{2}WL^2 \quad (1.2)$$

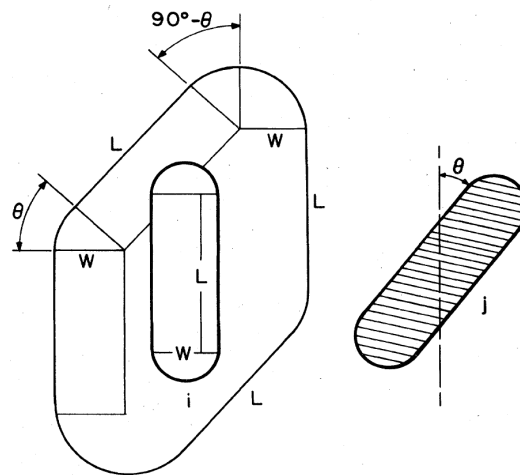
Η τιμή του κατώφλιου διαφυγής, συνδέεται με τον αποκλειόμενο όγκο μέσω της ακόλουθης έκφρασης[6]:

$$\phi_c = 1 - \exp\left(-\frac{\langle V_{ex} \rangle V}{\langle V_e \rangle}\right) = 1 - \exp\left(-\frac{\langle V_{ex} \rangle [(\pi/4)W^2L + (\pi/6)W^3]}{[(4\pi/3)W^3 + 2\pi W^2L + (\pi/2)WL^2]}\right) \quad (1.3)$$

όπου $\langle V_{ex} \rangle$ είναι η μέση τιμή του συνολικού αποκλειόμενου όγκου και V ο όγκος ενός κυλίνδρου. Με τη βοήθεια προσομοιώσεων μπορούν να εξαχθούν οι τιμές του $\langle V_{ex} \rangle$ για διάφορες γεωμετρίες εγκλεισμάτων. Προκύπτει τελικά ότι το κατώφλι διαφυγής ϕ_c καθορίζεται από το σχήμα και τις χαρακτηριστικές διαστάσεις των εγκλεισμάτων και ειδικότερα από τον αξονικό λόγο (aspect ratio). Ο αξονικός λόγος ορίζεται ως το πηλίκο του μήκους προς τη διάμετρο του εγκλείσματος (l/d).

Πρέπει να σημειωθεί ότι η θεωρία αποκλειόμενου όγκου, δε λαμβάνει υπόψιν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και των αγωγίμων σωματιδίων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι καθοριστικές όσον αφορά το επίπεδο της διασποράς των εγκλεισμάτων στη μήτρα και ενδέχεται να τροποποιήσουν το κατώφλι διαφυγής.

Τα όσα προαναφέρθηκαν καταδεικνύουν την αιτία για την οποία οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν αποσπάσει το εξαιρετικό ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας και της βιομηχανίας για την παρασκευή αγωγίμων νανοςύνθετων συστημάτων. Ο υψηλός



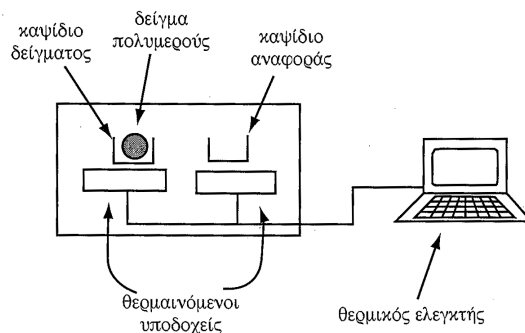
Σχήμα 1.10: Δύο γειτονική κύλινδροι μήκους L , διαμέτρου W , που τερματίζονται από δύο ημισφαίρια ακτίνας $W/2$. Η μεταξύ τους γωνία είναι ίση με θ [23].

αξονικός λόγος που τους χαρακτηρίζει (τυπικά $l/d \sim 10^3$) τοποθετεί τους νανοσωλήνες άνθρακα στο ανώτατο επιμήκες όριο. Ο συνδυασμός του υψηλού αξονικού λόγου με τις εξαιρετικές ηλεκτρονικές τους ιδιότητες υπόσχεται την παρασκευή νανოსύνθετων με πολύ χαμηλά κατώφλια διαφυγής.

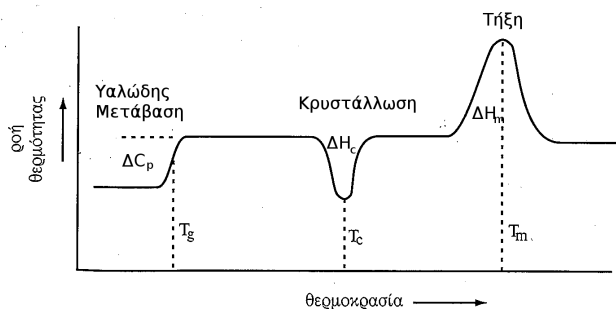
2.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry - DSC) είναι μία από τις κλασικότερες πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Η διάταξη DSC σαρώνει μία θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά το πώς αποκρίνεται το δείγμα του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται ή ψύχεται.

Τα συστήματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης που χρησιμοποιούνται είναι δύο τύπων: ροής θερμότητας (heat flux) και αντιστάθμισης ισχύος (power compensation DSC). Στο σύστημα αντιστάθμισης ισχύος τοποθετούμε δύο κυψελίδες σε δύο ξεχωριστούς φούρνους, με τη μία να περιέχει το υπό μελέτη υλικό και την άλλη να είναι κενή και να χρησιμοποιείται ως αναφορά. Στο περιβάλλον των κυψελίδων, δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα μέσω σταθερής ροής αζώτου (N_2). Το θερμοκρασιακό εύρος της μεθόδου, κυμαίνεται συνήθως από τους 110 K (ψύξη με υγρό άζωτο) μέχρι τους 1000 K. Οι δύο κυψελίδες είναι διαφορετικές λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους και επομένως, η κυψελίδα με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ακριβώς ίδιο με τον αντίστοιχο ρυθμό στη κυψελίδα αναφοράς. Έτσι, αυξάνοντας ή μειώνοντας την ισχύ που παρέχεται σε κάθε κυψελίδα, επιδιώκεται να παραμείνουν σε κοινή θερμο-



Σχήμα 2.1: Απλοποιημένη διάταξη DSC [5].



Σχήμα 2.2: Πρότυπο θερμόγραμμα μέτρησης DSC. Διακρίνονται οι υαλώδης μετάβαση, κρυστάλλωση και τήξη [5].

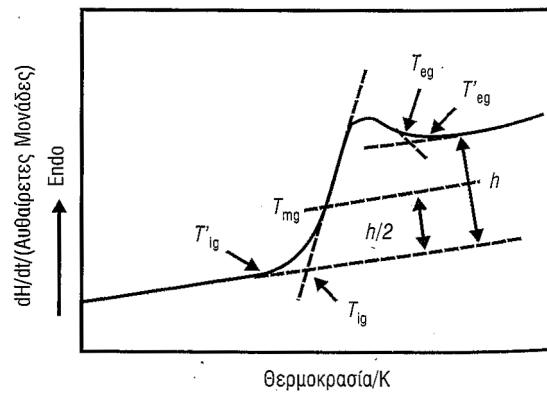
κρασία τα δύο δείγματα. Η διαφορά της παρεχόμενης ισχύος είναι το σήμα εξόδου που λαμβάνουμε.

Στο σύστημα ροής θερμότητας οι δύο κυψελίδες 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 μελέτην δοκίμιο έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της θερμοκρασίας του σε σχέση με αυτή του δοκιμίου αναφοράς. Αυτή η διαφορά θερμοκρασίας μετριέται και, γνωρίζοντας τη θερμική αντίσταση, συνδέεται με τη ροή θερμότητας στο σύστημα.

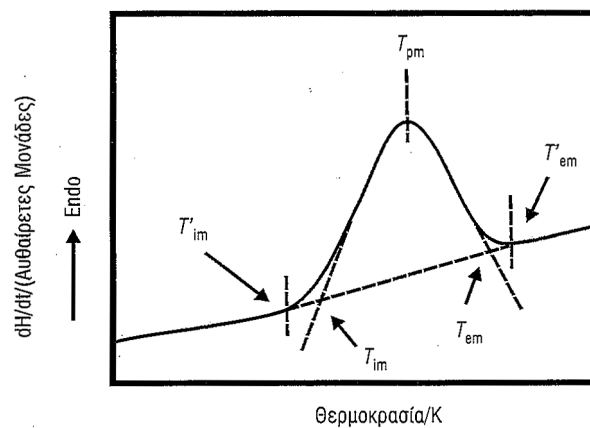
Η μέθοδος δίνει ένα διάγραμμα ροής θερμότητας - θερμοκρασίας. Στο διάγραμμα αυτό, οι εξώθερμες μεταβάσεις εμφανίζονται ως αρνητικές κορυφές, ενώ οι ενδόθερμες ως θετικές κορυφές. Η υαλώδης μετάβαση, που έχει θερμικά χαρακτηριστικά αλλαγής φάσης δευτέρας τάξης με κινητικό χαρακτήρα, αποτυπώνεται σαν ένα βήμα (ή “σκαλοπάτι”) στο θερμόγραμμα που λαμβάνεται κατά τη θέρμανση του υλικού. Στο σχήμα 2.2 φαίνονται και οι τρεις μεταβάσεις σε πολυμερές που παρουσιάζει κρυστάλλωση [5].

Κατά την υαλώδη μετάβαση, το πολυμερές περνά από την υαλώδη κατάσταση σε μια ιξωδοελαστική κατάσταση. Παρατηρείται μία αύξηση της θερμοχωρητικότητας του δείγματος, οφειλόμενη σε αύξηση της μοριακής κινητικότητας του πολυμερούς. Ανάλογα με την θερμική προϊστορία του υλικού, την τεχνική παρασκευής του ή τον ρυθμό θέρμανσής του, η θερμοκρασία υαλώδης μετάβασης T_g μπορεί να διαφέρει κατά λίγους βαθμούς.

Η υαλώδης μετάβαση χαρακτηρίζεται από τη θερμοκρασία που αυτή συμβαίνει αλλά και την αύξηση της θερμοχωρητικότητας μετά από αυτή. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3, ορίζονται οι θερμοκρασίες έναρξης (T_{ig}) και τέλους (T_{eg}) της μετάβασης, χαράσσοντας παράλληλες γραμμές ακριβώς πριν και μετά από αυτή. Χαράσσεται ακόμα μια παράλληλη γραμμή στο μέσο των δύο προηγούμενων. Η θερμοκρασία του σημείου που τέμνεται η πειραματική καμπύλη θεωρείται ότι είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) του υλικού. Επίσης, μετρώντας την απόσταση των δύο παραλλήλων (ύψος h), με κατάλληλη μετατροπή, υπολογίζεται η διαφορά στη θερμοχωρητικότητα πριν και μετά τη μετάβαση (Δc_p). Συχνά, συμβαίνει η καμπύλη να μην έχει την ιδανική μορφή, οπότε οι εφαπτόμενες δεν είναι ακριβώς παράλληλες. Σε αυτή την περίπτωση χρειάζεται να γίνει ο υπολογισμός που κρίνεται καλύτερος [6].



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα Υαλώδους Μετάβασης. Ορίζονται οι θερμοκρασίες έναρξης (T_{ig}) και τέλους (T_{eg}) της μετάβασης, χαράσσοντας παράλληλες γραμμές ακριβώς πριν και μετά από αυτή. Χαράσσεται ακόμα μια παράλληλη γραμμή στο μέσο των δύο προηγούμενων. Η θερμοκρασία του σημείου που τέμνεται η πειραματική καμπύλη θεωρείται ότι είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) του υλικού [7].



Σχήμα 2.4: Διαγραμμα Τήξης. Η θερμοκρασία του μέγιστου της κορυφής είναι η θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς που μελετάται. Αν οριστούν καταλλήλως τα σημεία έναρξης και τέλους της μετάβασης, τότε μέσω του εμβαδού που περικλείεται από την πειραματική καμπύλη και την προεκταθείσα γραμμή βάσης (baseline) υπολογίζεται η ενθαλπία της μετάβασης [7].

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, στο θερμογράμμα εμφανίζονται θετικές (ενδόθερμες) ή αρνητικές (εξώθερμες) κορυφές. Από το μέγιστο της κορυφής μπορεί να υπολογιστεί η θερμοκρασία κρυστάλλωσης ή τήξης (αναλόγως την κορυφή). Στο σχήμα 2.4 φαίνεται μία κορυφή τήξης, που είναι ενδόθερμη διαδικασία (η ίδια ανάλυση που θα κάνουμε ισχύει και για τις κορυφές κρυστάλλωσης, με τη διαφορά ότι η τελευταία αποτελεί εξώθερμη διαδικασία). Η θερμοκρασία του μέγιστου της κορυφής είναι η θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς που μελετάται. Αν οριστούν καταλλήλως τα σημεία έναρξης και τέλους της μετάβασης, τότε μέσω του εμβαδού που περικλείεται από την πειραματική καμπύλη και την προεκταθείσα γραμμή βάσης (baseline) υπολογίζεται η ενθαλπία της μετάβασης. Να σημειωθεί ότι αυτή η τεχνική θεωρείται μάλλον προσεγγιστική και δεν έχει αυστηρή θερμοδυναμική αξιοπιστία. Γνωρίζοντας από τη βιβλιογραφία την ενθαλπία του 100% κρυσταλλικού υλικού, υπολογίζεται το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης, μέσω του τύπου [12]:

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \quad (2.1)$$

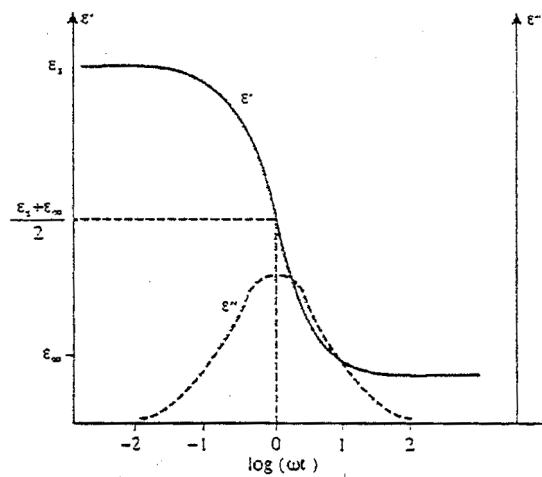
Για τις μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Pyris 6 (Perkin Elmer). Μικρή ποσότητα (4-6 mg) από το προς εξέταση υλικό κλείστηκε αεροστεγώς σε ειδική κάψουλα από αλουμίνιο για την επίτευξη καλής θερμικής επαφής με τη συσκευή μέτρησης, ενώ για τον καθαρισμό του χώρου τοποθέτησης των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε ροή 20 ml/min αερίου αζώτου. Η ανάγνωση των αποτελεσμάτων έγινε με το λογισμικό Pyris Software: Data Analyser που παρέχει η εταιρία της συσκευής.

2.2 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)

Με τις τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, μελετώνται οι διηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού όπως η διηλεκτρική συνάρτηση και η αγωγιμότητά του. Συχνά χρησιμοποιούνται και για τη μελέτη των μηχανισμών μοριακής κινητικότητας στο υλικό συμβάλλοντας, έτσι, στη μελέτη της σχέσης μεταξύ σύνθεσης, δομής, μορφολογίας και ιδιοτήτων του υλικού. Το κύριο πλεονέκτημα των τεχνικών διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, έναντι άλλων τεχνικών μελέτης μοριακής κινητικότητας, είναι η εξαιρετικά ευρεία περιοχή μεταβολής της συχνότητας διέγερσης (δηλαδή της συχνότητας του ε-φαρμολοζόμενου πεδίου), από 10^{-3} - 10^{-4} μέχρι 10^{10} - 10^{11} Hz.

Όταν ένα υλικό βρεθεί σε ένα στατικό εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, όλα τα φορτισμένα σωματίδια θα δεχτούν δυνάμεις που θα τείνουν να τα μετακινήσουν κατά μήκος του πεδίου. Τα σωματίδια αυτά μπορούν να είναι λιγότερο ή περισσότερο ευκίνητα και το καθένα, στο βαθμό που θα μετακινηθεί, θα συνεισφέρει στην πόλωση του υλικού. Στην πόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού μπορούν να συνεισφέρουν οι εξής μηχανισμοί:

- Η πόλωση προσανατολισμού, που εμφανίζεται όταν στο υλικό υπάρχουν μόνιμα μοριακά δίπολα.



Σχήμα 2.5: Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης για έναν μηχανισμό Debye [4]

- Η ηλεκτρονική πόλωση, που οφείλεται σε μετατόπιση του ηλεκτρονικού νέφους σε σχέση με τον πυρήνα στα άτομα.
- Η ατομική ή ιοντική πόλωση, η οποία οφείλεται στη μετατόπιση των ιόντων στους κρυστάλλους ή στη μετατόπιση των ατόμων μεταξύ τους.
- Η πόλωση φορτίων χώρου.

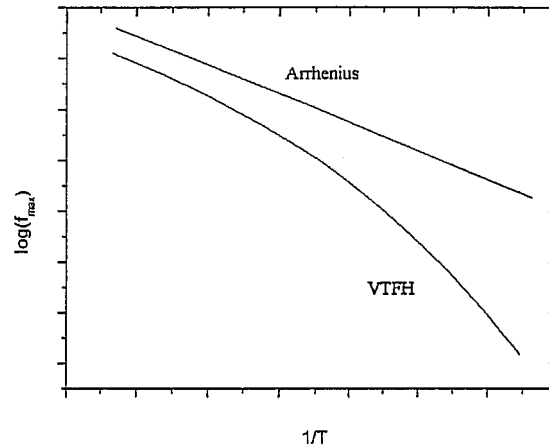
Στη περίπτωση που το πεδίο μεταβάλλεται με το χρόνο, η πόλωση πρέπει να το ακολουθεί. Αυτό όμως δεν γίνεται ακαριαία. Για τον προσανατολισμό των διπόλων ή την μετακίνηση των φορτίων χρειάζεται να μεσολαβήσει ένα χρονικό διάστημα μέχρι να φτάσει το σύστημα σε ισορροπία. Ο χρόνος αυτός εξαρτάται από το μηχανισμό της κίνησης, τη μοριακή δομή και τη θερμοκρασία [4].

Το βασικό μέγεθος που μετριέται κατά τη Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (Dielectric Relaxation Spectroscopy - DRS), είναι η μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση:

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2.2)$$

Το πραγματικό μέρος ϵ' (διηλεκτρική επιτρεπτότητα) της σχετικής διηλεκτρικής συνάρτησης σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό και το φανταστικό ϵ'' (λόγος απωλειών) με την απώλεια ενέργειας. Σε γενικές γραμμές, η διηλεκτρική συνάρτηση εξαρτάται από τη συχνότητα, γιατί ανάλογα με την ταχύτητα εναλλαγής του πεδίου, κάθε μηχανισμός πόλωσης προλαβαίνει ή όχι να παρακολουθήσει το πεδίο. Έτσι, το ϵ' αυξάνει με την ποσότητα των διπόλων που προσανατολίστηκαν, ενώ το ϵ'' παίρνει τη μέγιστη τιμή στην περιοχή συχνοτήτων που ο χαρακτηριστικός χρόνος της κίνησης των μόνιμων μοριακών διπόλων είναι συγκρίσιμος με την περίοδο του πεδίου. Σε εκείνη τη περιοχή συχνοτήτων, η απορρόφηση ενέργειας και η μετατροπή της σε θερμότητα γίνεται μέγιστη (Σχήμα 2.5).

Ο χρόνος που χρειάζεται το υλικό για να σταθεροποιήσει την τιμή της διηλεκτρικής του συνάρτησης ονομάζεται χρόνος αποκατάστασης/χαλάρωσης. Μια χρήσιμη



Σχήμα 2.6: Διάγραμμα arrhenius. Φαίνονται οι συναρτήσεις Arrhenius και VTFH [4].

εμπειρική σχέση που περιγράφει τη συμπεριφορά της σχετικής διηλεκτρικής συνάρτησης ως προς τη συχνότητα του πεδίου, λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι δεν υπάρχει ένας μοναδικός χρόνος, αλλά μια κατανομή χρόνων αποκατάστασης του υλικού, είναι η σχέση Havriliak και Negami:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^{\beta}} \quad (2.3)$$

όπου τα α και β περιγράφουν την ασυμμετρία και το εύρος της κορυφής και ϵ_{∞} είναι η διηλεκτρική συνάρτηση σε πολύ μεγάλες συχνότητες, δηλαδή αυτή που οφείλεται στην ατομική και ηλεκτρονική πόλωση [4].

Υπάρχει και θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης. Δύο είναι οι σχέσεις που την περιγράφουν καλύτερα, η σχέση Arrhenius (σχέση 2.4) και η σχέση VTFH (σχέση 2.5).

$$f = f_0 e^{-\frac{E_{act}}{kT}} \quad (2.4)$$

$$f = f_0 e^{-\frac{B}{T-T_0}} \quad (2.5)$$

Στα πολυμερή εμφανίζονται μεταβάσεις που δεν περιλαμβάνουν μεγάλης κλίμακας δομική αναμόρφωση (μετάβαση πλέγματος), αλλά αλλάζει η τοπική κίνηση μερικών σημείων. Τέτοια μετάβαση είναι π.χ. η απελευθέρωση της περιστροφής των πλευρικών ομάδων που είναι προσκολλημένες στην πολυμερική αλυσίδα. Η θερμική κίνηση των πλευρικών ομάδων είναι προφανώς διαφορετική από αυτή της κύριας αλυσίδας. Αυτό σημαίνει ότι οι πλευρικές ομάδες χαρακτηρίζονται από έναν δικό τους χρόνο χαλάρωσης. Αν η πλευρική ομάδα περιέχει πολικούς δεσμούς, η απελευθέρωση της περιστροφής αντιπροσωπεύεται από μια σημαντική αλλαγή στη διηλεκτρική επιτρεπτότητα ϵ' και τον λόγο απωλειών ϵ'' [10].

Δύο είναι οι πιο σημαντικοί μηχανισμοί χαλάρωσης που εμφανίζονται κατά τη μελέτη ενός πολυμερούς: Ο μηχανισμός α , που έχει να κάνει με την κίνηση των κύριων

αλυσίδων του πολυμερούς. Εμφανίζεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g και ο χρόνος χαλάρωσης ακολουθεί μία θερμοκρασιακή σχέση VTFH. Ο μηχανισμός β , που εμφανίζεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g και ο χρόνος χαλάρωσης ακολουθεί μία θερμοκρασιακή σχέση Arrhenius. Υπάρχουν ακόμα μηχανισμοί $\alpha\beta$ (όταν οι δύο κορυφές συμπίπτουν), α' , γ και δ , αλλά δεν παρατηρούνται πάντα [11].

Η καμπύλη της συνάρτησης VTFH προσφέρει ακόμα έναν τρόπο υπολογισμού της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Εξ ορισμού, ο χρόνος χαλάρωσης σε θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι $\tau(T_g)=100$ s. Έτσι, προσαρμόζοντας τη συνάρτηση στα πειραματικά σημεία, υπολογίζεται η θερμοκρασία για συχνότητα που αντιστοιχεί σε χρόνο αποκατάστασης 100 s και αυτή είναι η T_g του υλικού. Ανάλογα με τον αριθμό των πειραματικών σημείων και κατά πόσο ακολουθούν τη συνάρτηση, η τιμή αυτή ανταποκρίνεται ή όχι στην πραγματική [4].

Η πειραματική διάταξη DRS αποτελείται από δύο επίπεδα ηλεκτρόδια, μεταξύ των οποίων τοποθετείται το υπό μελέτην διηλεκτρικό, σχηματίζοντας έναν πυκνωτή. Στη συνέχεια εφαρμόζεται μια εναλλασσόμενη τάση ως διέγερση και υπολογίζεται η μιγαδική χωρητικότητα. Το ρεύμα που διέρχεται στο υπόλοιπο κύκλωμα δίνεται από τη σχέση: $I^*(\omega, t) = i\omega C^*(\omega)V^*(\omega)$.

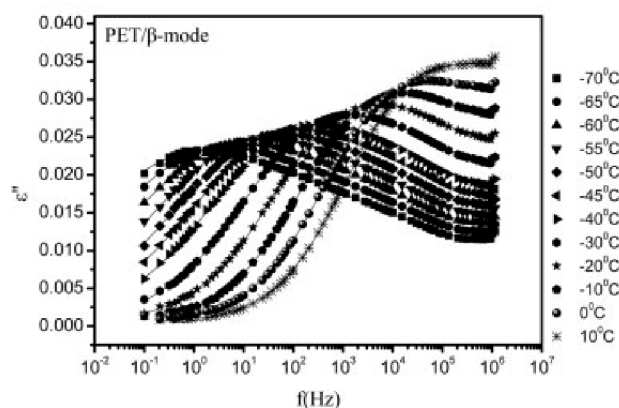
Όταν $C^*(\omega) = C_0$ το ρεύμα που μετριέται προηγείται της τάσης κατά $\pi/2$. Όταν ο πυκνωτής περιέχει διηλεκτρικό, η φάση και το πλάτος του ρεύματος αλλάζουν. Το ρεύμα προηγείται της τάσης κατά γωνία $\varphi < \pi/2$, αφού στην περίπτωση αυτή το ρεύμα έχει δύο συνιστώσες, εκ των οποίων η μία είναι 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 $\varphi + \pi = \pi/2$. Η γωνία δ ονομάζεται γωνία απωλειών και δίνεται από τη σχέση:

$$\tan \delta = -\frac{ImC^*}{ReC^*}$$

Η μέτρηση αυτή επαναλαμβάνεται για ένα εύρος συχνοτήτων του εφαρμοζόμενου σήματος, που μπορούν να είναι από 10^{-2} έως 10^7 Hz και θερμοκρασιών από 110 K μέχρι μία θερμοκρασία αρκετά πριν τη τήξη του υλικού (για να μη το καταστρέψουμε). Η ψύξη σε θερμοκρασίες υπό το μηδέν, επιτυγχάνεται μέσω ψύξης με υγρό άζωτο [4].

Από την κορυφή της καμπύλης που δίνει ο κάθε μηχανισμός (α ή β) εξάγονται τα σημεία που θα προσαρμοστούν οι εξισώσεις Arrhenius και VTFH. Στο σχήμα 2.7 φαίνεται ο μηχανισμός β όπως εμφανίζεται σε δείγμα PET. Η κορυφή που εμφανίζεται μπορεί να προσεγγιστεί με μία σχέση Havriliak-Negami. “Διαβάζοντας” για κάθε θερμοκρασία το μέγιστο της καμπύλης, μπορεί να σχεδιαστεί το διάγραμμα Arrhenius και να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού.

Για τις μετρήσεις με την τεχνική διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου, χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής απόκρισης συχνότητας Alpha Analyzer. Το δοκίμιο τοποθετήθηκε μεταξύ δύο κυκλικών επιχρυσωμένων ηλεκτροδίων μέσα στην κυψελίδα των μετρήσεων (BDS1200), η οποία συνδέεται μέσω καλωδίων BNC με τον αναλυτή, ενώ ο έλεγχος της θερμοκρασίας του δοκιμίου πραγματοποιείται μέσω αυτοματοποιημένου συστήματος ψύξης-θέρμανσης (Quatro Novocontrol). Τόσο ο αναλυτής όσο και το σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας ελέγχονται από ηλεκτρονικό



Σχήμα 2.7: Ο β -μηχανισμός σε poly (ethylene terephthalate)

υπολογιστή, ο οποίος διαθέτει κατάλληλο λογισμικό για την καταγραφή και επεξεργασία των αποτελεσμάτων (Windeta).

2.3 Θερμορεύματα Αποπόλωσης (TSDC)

Η μέθοδος των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (Thermally stimulated discharge current - TSDC) χρησιμοποιείται συμπληρωματικά της τεχνικής Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS) για τη μελέτη της μοριακής κινητικότητας των πολυμερών. Οι μετρήσεις με την τεχνική αυτή αντιστοιχούν σε μετρήσεις των διηλεκτρικών απωλειών, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, σε χαμηλές συχνότητες στην περιοχή $10^{-2} - 10^{-4}$ Hz και παρέχουν, με μεγάλη ακρίβεια, μία γρήγορη καταγραφή των μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης.

Ένα βασικό πείραμα TSDC περιλαμβάνει δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, το δοκίμιο βρίσκεται μεταξύ των οπλισμών ενός επίπεδου πυκνωτή κυκλικών οπλισμών και σε θερμοκρασία T_p , τέτοια ώστε οι διπολικές μονάδες να έχουν μεγάλη κινητικότητα. Εφαρμόζεται συνεχές πεδίο E_p για χρόνο t_p , τέτοιο ώστε η πόλωση να βρίσκεται σε ισορροπία με το ηλεκτρικό πεδίο (πόλωση κορεσμού). Στη συνέχεια το δοκίμιο ψύχεται γρήγορα σε θερμοκρασία T_0 , τέτοια ώστε ο χρόνος αποκατάστασης των διπόλων να είναι αρκετά μεγάλος και η πόλωση $P(T_0) = P_s(T_p)$.

Στο δεύτερο στάδιο, το δοκίμιο βραχυκυκλώνεται μέσω ενός ευαίσθητου ηλεκτρομέτρου και μηδενίζεται το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Θερμαίνοντάς το γραμμικά, καταγράφεται το ρεύμα αποπόλωσης, που προέρχεται από την απελευθέρωση των επαγόμενων φορτίων στους οπλισμούς του πυκνωτή. Το ρεύμα παίρνει τις μεγαλύτερες τιμές του όταν ο ρυθμός μείωσης της πόλωσης, λόγω των μοριακών κινήσεων στο εσωτερικό του δοκιμίου με την προσφορά θερμικής ενέργειας, γίνεται συγκρίσιμος με το χρόνο του πειράματος.

Το διάγραμμα του ρεύματος αποπόλωσης, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, ονομάζεται θερμόγραμμα αποπόλωσης. Ένα τέτοιο διάγραμμα συνήθως αποτελείται από διάφορες κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε μοριακές κινήσεις, που ενεργοποιούνται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι μηχανισμοί που παρουσιάζουν μεγάλους χρόνους

αποκατάστασης, εμφανίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ως εκ τούτου, με σειρά αυξανόμενης θερμοκρασίας εμφανίζονται οι δευτερεύοντες μηχανισμοί γ , β , ..., ο κύριος μηχανισμός α και οι μηχανισμοί που οφείλονται στη διεπιφανειακή πόλωση. Οι πληροφορίες που εξάγονται από ένα τέτοιου είδους διάγραμμα είναι οι θερμοκρασίες μεγίστου T_{max} του ρεύματος αποπόλωσης και η συνεισφορά του κάθε μηχανισμού στη στατική διηλεκτρική σταθερά. Η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται ο κάθε μηχανισμός σημειώνεται και θεωρείται ότι αντιστοιχεί σε θερμοκρασία με χρόνο αποκατάστασης ίσο με 100 s. Υπολογίζοντας την ισοδύναμη συχνότητα σε αυτή τη θερμοκρασία, συμπληρώνεται ακόμα ένα σημείο στο διάγραμμα Arrhenius που εξάγεται από την τεχνική DRS [3].

Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκε κυψελίδα μετρήσεων που διατίθεται από την εταιρεία Novocontrol. Η πειραματική διάταξη περιλάμβανε ένα ηλεκτρόμετρο μεγάλης ευαισθησίας (Keithley 617), το σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας Quatro Novocontrol και κατάλληλο πρόγραμμα για την ανάλυση των δεδομένων που δίνει η εταιρία.

2.4 Μέτρηση αγωγιμότητας Συνεχούς Ρεύματος

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σ ενός υλικού συνδέεται με την ειδική του αντίσταση ρ μέσω της σχέσης $\sigma = 1/\rho$. Η ειδική αντίσταση ρ προσδιορίζεται μέσω μέτρησης της αντίστασης R και των διαστάσεων του δείγματος. Συνήθως χρησιμοποιείται δοκίμιο με σχήμα παραλληλόγραμμης ράβδου, όπου πραγματοποιούνται ηλεκτρικές επαφές με τις δυο απέναντι κάθετες πλευρές. Μια τάση V , εφαρμόζεται κατά μήκος της ράβδου και το ρεύμα I που διαρρέει το υλικό μετράται με τη βοήθεια αμπερομέτρου που είναι συνδεδεμένο σε σειρά. Εναλλακτικά, μπορεί να εφαρμόζεται ρεύμα από μια πηγή ρεύματος και να μετράται η τάση από ένα βολτόμετρο. Η αντίσταση υπολογίζεται από το νόμο του Ohm $V = IR$, ενώ η ειδική αντίσταση υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\rho = \frac{Rwh}{l} \quad (2.6)$$

όπου w είναι το πλάτος του δοκιμίου, h το ύψος του και l το μήκος του. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή και σαν μέθοδος των δύο επαφών. Πηγή σφαλμάτων της μεθόδου αποτελούν οι αντιστάσεις που εισάγονται από τα σύρματα καθώς και η αντίσταση επαφής ανάμεσα στο υλικό και τα ηλεκτρόδια.

Τα δείγματα που μετρήθηκαν είχαν μορφή φιλμ. Σε κάθε πλευρά τους εξαχώθηκαν ηλεκτρόδια χρυσού (η διαδικασία θα περιγραφεί αναλυτικά στην παράγραφο 2.7) για να εξασφαλιστεί η καλή επαφή και η ύπαρξη ομογενούς δυναμικού. Δίνοντας κάποια τάση στο κάθε ηλεκτρόδιο μετρήθηκε το ρεύμα που διέρρεε το κύκλωμα. Λαμβάνοντας υπό όψιν το μέγεθος του ηλεκτροδίου καθώς και το πάχος του δοκιμίου, μπορούμε να υπολογίσουμε την αγωγιμότητα του σε S/cm [1].

Για τις μετρήσεις της αντίστασης χρησιμοποιήθηκε η συσκευή 2400 Source Meter (Keithley).

2.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM), προσφέρει εικόνες πολύ μεγαλύτερης μεγέθυνσης από αυτή που πετυχαίνουν τα οπτικά μικροσκόπια. Τοποθετώντας ένα δείγμα νανοσύνθετου πουλυμερούς στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μπορεί να μελετηθεί η επιφάνειά του, να ελεγχθεί αν είναι πορώδες και να εξεταστεί πόσο καλή είναι η διασπορά του εγκλείσματος στην μήτρα.

Κατά την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, παράγεται μία δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας μερικών keV η οποία κατευθύνεται πάνω στο υπό μελέτην δείγμα. Όταν η δέσμη πέφτει στο υλικό, τρεις αλληλεπιδράσεις μπορούν να συμβούν [9]:

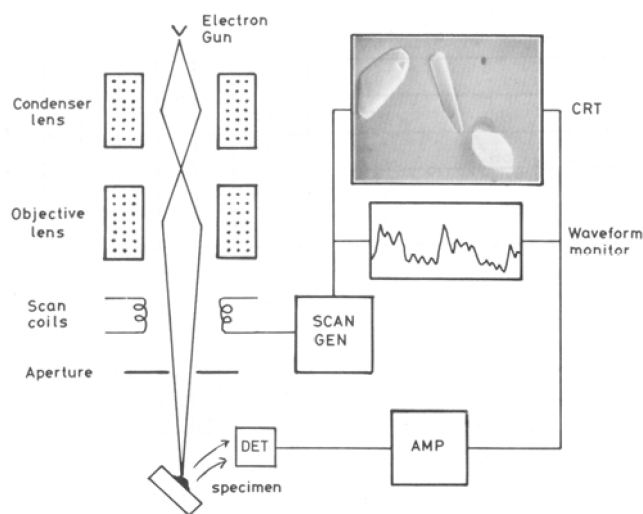
1. Κάποια ηλεκτρόνια “οπισθοσκεδάζονται” ως αποτέλεσμα της ηλεκτρομαγνητικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων ελεύθερων ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης και των θετικά φορτισμένων πυρήνων των ατόμων του δείγματος (σκέδαση Rutherford).
2. Κάποια ηλεκτρόνια της δέσμης (πρωτογενή) αλληλεπιδρούν απ' ευθείας με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος, δίνοντάς τους αρκετή ενέργεια για να φύγουν από το άτομο (δημιουργία δευτερογενών ηλεκτρονίων).
3. Αφού φύγει ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο από μια εσωτερική στοιβάδα του ατόμου, ένα ηλεκτρόνιο από κάποια υψηλότερη στάθμη πέφτει και έρχεται να καλύψει το κενό που δημιουργήθηκε, εκπέμποντας ένα φωτόνιο, το οποίο συχνά είναι στο μήκος κύματος των ακτίνων X.

Η σκέδαση Rutherford είναι μια ελαστική διαδικασία και τα ηλεκτρόνια αλλάζουν διεύθυνση χωρίς να χάσουν κινητική ενέργεια. Αν σκεδαστούν προς τα πίσω (οπισθοσκέδαση) μπορούν να βγουν από το υλικό. Τότε, μπορούν να ανιχνευτούν από το όργανο μέτρησης που βρίσκεται κοντά στο δείγμα.

Τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια έχουν συνήθως μικρότερη ενέργεια (0–200 eV), αλλά και πάλι ορισμένα καταφέρνουν να βγουν από το υλικό και να ανιχνευτούν. Η γωνία εξόδου τους από το υλικό εξαρτάται από τη γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων και της επιφάνειας. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια δίνουν εικόνες υψηλής αντίθεσης (contrast).

Κάθε ακτίνα X έχει ένα μήκος κύματος χαρακτηριστικό της ηλεκτρονικής μετάβασης που έγινε μεταξύ των δύο ηλεκτρονικών στοιβάδων του ατόμου που παρήχθη και είναι χαρακτηριστική του στοιχείου που τη παρήγαγε. Έτσι, μετρώντας την ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτονίων μπορεί να γίνει ταυτοποίηση των στοιχείων που απαρτίζουν το υπό μελέτην υλικό. Η τεχνική αυτή ονομάζεται X-ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

Μια τυπική διάταξη SEM φαίνεται στο σχήμα 2.8. Ένα ηλεκτρονικό κανόνι θερμοιονικής εκπομπής παράγει ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται σε ενέργεια 1-40 keV. Η δέσμη εστιάζεται μέσω ενός ή δύο συμπυκνωτών φακών, έτσι ώστε στο επίπεδο του δείγματος να έχει διάμετρο 2-100 nm. Η λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με την βοήθεια των πηνίων σάρωσης, ενώ ένας ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων μετρά τα παραγόμενα ηλεκτρόνια. Ταυτόχρονα, η κηλίδα



Σχήμα 2.8: Απλοποιημένη διάταξη SEM [2]

της οθόνης CRT σαρώνει την οθόνη παράλληλα με την δέσμη των ηλεκτρονίων και η φωτεινότητά της διαμορφώνεται από το ενισχυμένο σήμα του ανιχνευτή. Η σάρωση γίνεται σε μια περιοχή (raster) που χωρίζεται σε έναν αριθμό οριζόντιων γραμμών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η ποσότητα των δευτερογενών ηλεκτρονίων που προέρχονται από κάθε σημείο του δείγματος να απεικονίζεται σαν οπτική εικόνα στην οθόνη CRT [2].

Η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται είναι ο λόγος των διαστάσεων της οθόνης CRT προς τις πραγματικές διαστάσεις της περιοχής που σαρώνει η δέσμη των ηλεκτρονίων στο δείγμα. Η διακριτική ικανότητα ενός SEM εξαρτάται από την ωφέλιμη μεγέθυνση του αντικειμενικού του φακού, αλλά κυρίως από τη ελάχιστη διάμετρο δέσμης που είναι δυνατό να παράγει και, άρα, από το ηλεκτρονικό κανόνι και το συμπυκνωτή φακό.

Υπάρχουν δύο κύρια προβλήματα κατά την παρατήρηση πολυμερών με χρήση SEM. Πρώτον, τα πολυμερή είναι κακοί αγωγοί του ηλεκτρισμού. Ως αποτέλεσμα συγκεντρώνεται φορτίο στην επιφάνεια του υλικού. Όταν συμβεί αυτό, το πεδίο που δημιουργεί το φορτίο αλληλεπιδρά με την ακτίνα και αλλοιώνει το σήμα. Έτσι, είναι απαραίτητο να δημιουργηθεί μία αγώγιμη στρώση πάνω από το δείγμα που μελετάται για να λυθεί το πρόβλημα. Δεύτερον, συχνά τα πολυμερή είναι μαλακά υλικά και τα ηλεκτρόνια που προσκρούουν στο δοκίμιο επηρεάζουν την επιφάνειά του. Για τη μείωση αυτού του φαινομένου, χρησιμοποιείται μικρό δυναμικό επιτάχυνσης της δέσμης, πράγμα που μειώνει την μέγιστη δυνατή ανάλυση και αντίθεση της παραγόμενης εικόνας.

Στη συνέχεια εξετάζονται οι πληροφορίες που αντλούνται από μια εικόνα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου. Λόγω του μικρού πάχους από το οποίο προέρχονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, όταν η δέσμη των ηλεκτρονίων σχηματίζει μικρή γωνία με την επιφάνεια του δείγματος, τα παραγόμενα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι περισσότερα από την περίπτωση της μεγάλης γωνίας. Κατά συνέπεια η εικόνα που προκύπτει

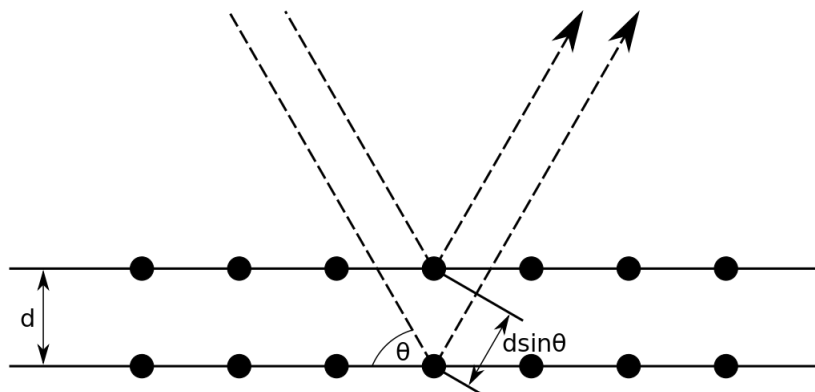
από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, παρουσιάζει το ανάγλυφο της επιφάνειας του δείγματος. Οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε προεξοχές, ενώ οι σκοτεινές σε εσοχές της επιφάνειας.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος και εξαρτώνται από τον ατομικό αριθμό Z του υλικού. Κατά συνέπεια, μπορούν να μας δώσουν μια εικόνα της χημικής σύστασης του υλικού.

Για τις μετρήσεις SEM χρησιμοποιήθηκε ένα μικροσκόπιο Nova NanoSEM 230 (FEI Company), λειτουργώντας με δυναμικό επιτάχυνσης 10 keV. Στο θάλαμο που τοποθετήθηκαν τα δείγματα δημιουργήθηκε υψηλό κενό στα $2.3 \cdot 10^{-6}$ mbar.

2.6 Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction - XRD) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται στη δομική ανάλυση, κυρίως κρυστάλλων. Τα πολυμερή εμφανίζουν κρυστάλλωση σε διάφορα κρυσταλλογραφικά πλέγματα. Μέσα από μια τέτοια ανάλυση, μπορεί να βρεθεί το είδος των κρυστάλλων που εμφανίζει το υπό μελέτη πολυμερές καθώς και το ποσοστό .



Σχήμα 2.9: Ανάκλαση Bragg σε δύο κρυσταλλογραφικά επίπεδα ενός μονοκρυστάλλου.

Για να γίνει πιο κατανοητό το φαινόμενο, γίνεται χρήση ενός παραδείγματος. Έστω ένας μονοκρύσταλλος και δύο κρυσταλλογραφικά του επίπεδα όπως φαίνονται στο σχήμα 2.9 και δύο ακτίνες του προσπίπτοντος κύματος να ανακλούν μία στο πάνω επίπεδο και μία στο κάτω. Η γωνία ανάκλασης θα είναι ίση με τη γωνία πρόσπτωσης. Θα παρατηρηθούν περιθλώμενα κύματα μόνο στις διευθύνσεις όπου τα ανακλώμενα κύματα συμβάλλουν ενισχυτικά. Αν η απόσταση μεταξύ των δύο κρυσταλλογραφικών επιπέδων είναι d , τότε η διαφορά οπτικού δρόμου μεταξύ των ακτίνων που ανακλώνται σε γειτονικά επίπεδα θα είναι $2d \sin \theta$, όπου θ η γωνία που σχηματίζει η προσπίπτουσα δέσμη με τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Ενισχυτική συμβολή μεταξύ ακτίνων ανακλώμενων σε γειτονικά επίπεδα έχουμε όταν η διαφορά του οπτικού δρόμου των δύο ακτίνων είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.7)$$

Οι ανακλώμενες δέσμες στα διάφορα κρυσταλλογραφικά επίπεδα ενός κρυστάλλου, έχουν την ίδια φάση μόνο για ορισμένες τιμές της γωνίας θ και μόνο γι' αυτές συμβάλλουν ενισχυτικά. Συνεπώς, για την παρατήρηση ανάκλασης Bragg είναι απαραίτητη η κατά συνεχή τρόπο μεταβολή της γωνίας θ σε μια ευρεία περιοχή τιμών [4].

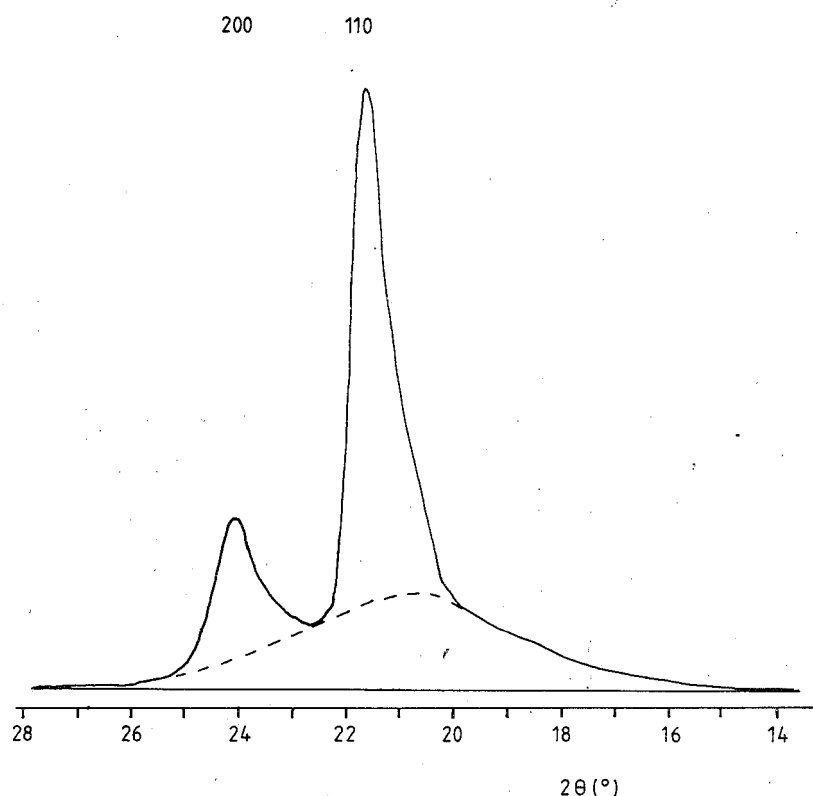
Η παραγωγή ακτίνων X γίνεται μέσω του βομβαρδισμού ενός στόχου με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας. Ηλεκτρόνια που παράγονται θερμιοτικά από ένα αρνητικά φορτισμένο νήμα (κάθοδος), επιταχύνονται και προσκρούουν στον στόχο (άνοδο) μέσω ενός υψηλού δυναμικού της τάξης των 20-60 [keV]. Όλα αυτά συμβαίνουν μέσα σε έναν σωλήνα κενού, ώστε να αποφευχθεί η σκέδαση των ηλεκτρονίων από σωματίδια του αέρα. Καθώς τα ηλεκτρόνια προσκρούουν στο στόχο, διεγείρουν τα άτομα του στόχου και κατά την αποδιέγερσή τους εκπέμπουν φωτόνια, τα οποία συνήθως έχουν ενέργειες στην περιοχή των ακτίνων X. Η ενέργεια των φωτονίων έχει να κάνει αποκλειστικά με τη διέγερση των ατόμων του στόχου και, άρα, με το υλικό του στόχου εν γένει. Συνήθως, για στόχος χρησιμοποιείται κάποιο υλικό όπως χαλκός, σίδηρος, κοβάλτιο ή χρώμιο [9].

Κατά την Περίθλαση Ακτίνων X, το υπό μελέτην δοκίμιο ακτινοβολείται σε μια συγκεκριμένη γωνία, ενώ σαρώνεται με έναν ανιχνευτή μια ευρεία περιοχή γωνιών για την καταγραφή της σκεδαζόμενης ισχύος. Από τη μέτρηση προκύπτει το φάσμα της περίθλασης, όπου καταγράφεται η ένταση της σκεδαζόμενης δέσμης, συναρτήσει της γωνίας 2θ . Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστές οι γωνίες στις οποίες εμφανίζονται τα διάφορα κρυσταλλογραφικά πλέγματα. Συγκρίνοντας το φάσμα του υλικού με τη βιβλιογραφία γίνεται η ταυτοποίηση των κρυσταλλογραφικών πλεγμάτων που υπάρχουν στο δοκίμιο.

Εκτός από τις κορυφές που δίνει η ενισχυτική συμβολή, υπάρχει και η περίθλαση που δίνει η άμορφη φάση του πολυμερούς (άμορφη ύαλος). Αν διαχωριστεί η περίθλαση που προέρχεται από ενισχυτική συμβολή των κρυσταλλογραφικών πλεγμάτων του υλικού από αυτή που προέρχεται από την άμορφη ύαλο, μπορεί να υπολογιστεί το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης του υλικού. Ένα παράδειγμα φαίνεται στο σχήμα 2.10. Στο πολυαιθυλένιο, το μέγιστο της περίθλασης της άμορφης ύαλου είναι ακριβώς κάτω από μια κορυφή περίθλασης, οπότε το ύψος και το ακριβές σχήμα της άμορφης περιοχής είναι δύσκολο να εκτιμηθεί. Η τεχνική που ακολουθείται είναι η εξής: χαράσσεται μία καμπύλη, η οποία εφάπτεται της πειραματικής καμπύλης σε όλα τα σημεία εκτός από τις κορυφές περίθλασης. Η καμπύλη αυτή θεωρείται ως η καμπύλη της άμορφης ύαλου. Γνωρίζοντας τις καμπύλες για την άμορφη και τη κρυσταλλική φάση, υπολογίζονται τα εμβαδά και από αυτά το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης στο υλικό, βάσει του τύπου 2.8.

$$f_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad (2.8)$$

Για τις μετρήσεις με την τεχνική της περίθλασης Ακτίνων X, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή X'Pert PRO (PANalytical). Χρησιμοποιήθηκε στόχος Χαλκού και το δυναμικό επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων ήταν 45 keV. Τα φάσματα των μετρήσεων αναλύθηκαν με το πρόγραμμα X'Pert Data Collector.



Σχήμα 2.10: Φάσμα περίθλασης για πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει την υπολογιζόμενη περίθλαση της άμορφης υάλου [9].

2.7 Προετοιμασία των Δοκιμίων

Τα δοκίμια που μετρήθηκαν ήταν πολυμερή Poly(butylene terephthalate) (PBT) και Poly(ethylene terephthalate) (PET) με εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes - CNT). Η μορφή τους ήταν αυτή ενός φιλμ. Για να εξασφαλιστεί καλή επαφή των ηλεκτροδίων με το δείγμα, κατά τις τεχνικές DRS και TSDC και Μέτρησης Αγωγιμότητας Συνεχούς Ρεύματος, εξαχνώθηκαν πάνω στο δείγμα δύο ηλεκτρόδια χρυσού κατοπτρικά στις δύο επιφάνειές τους.

Τα ηλεκτρόδια των συσκευών που ήρθαν σε επαφή με τα ηλεκτρόδια που εναποτέθηκαν στο υλικό, ήταν φτιαγμένα από χαλκό. Προτού χρησιμοποιηθούν, καθαρίστηκαν με ειδικό προϊόν για γυάλισμα χάλκινων αντικειμένων.

Για την εξάχνωση των ηλεκτροδίων, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή EMS 550X Sputter Coater, με ρύθμιση να δουλεύει στα 25 mA για 4 λεπτά, δίνοντας σαν αποτέλεσμα μια λεπτή στρώση πάνω από το υλικό, πάχους 30 nm. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε μάσκα, ώστε το ηλεκτρόδιο που εναποτέθηκε στο πολυμερές να έχει στρογγυλό σχήμα, διαμέτρου $D= 12$ mm.

Τέλος, για να εξασφαλιστεί η αγωγιμότητα της επιφάνειας του δείγματος, που χρειαζόταν για την Ηλεκτρονική μικροσκοπία, έγινε πάλι εναπόθεση λεπτού φιλμ χρυσού στο δοκίμιο, για λιγότερο χρόνο αυτή τη φορά (1 λεπτό), αφού ένα πολύ λεπτό φιλμ αρκεί για να εξασφαλίσει την αγωγιμότητα της επιφάνειας. Να σημειωθεί

ότι αυτή η επικάλυψη είναι πολύ λεπτή και δεν επηρεάζει το ανάγλυφο της επιφάνειας του δείγματος.

3.1 Υλικά και παρασκευή

Υλικά

Τα δοκίμια παρασκευάστηκαν στο Γερμανικό ερευνητικό κέντρο Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. από την ερευνητική ομάδα της Δόκτορος Doris Rospiech.

Τερεφθαλικός διμεθυλεστέρας (Dimethyl terephthalate - DMT) (Aldrich, καθαρότητα > 99%) επανακρυσταλλωποιήθηκε δύο φορές σε αιθανόλη και ξηράνθηκε για 12 ώρες σε θερμοκρασία 50 °C σε περιβάλλον κενού, πριν χρησιμοποιηθεί. Αιθυλενογλυκόλη (Ethylene glycol - EG) (Aldrich, καθαρότητα: 99.8%, περιεκτικότητα σε νερό < 0.003%) χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενίου) (PET), όπως αγοράστηκε σε σφραγισμένο μπουκάλι και αντίστοιχα 1,4 βουτανδιόλη (1,4 butanediol - BD) για την παρασκευή του πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενίου) (PBT). Οξικό κάλιο (Potassium acetate) (Aldrich) ξηράνθηκε κι αυτό για 12 ώρες σε θερμοκρασία 50 °C σε περιβάλλον κενού, πριν χρησιμοποιηθεί. Οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων αγοράστηκαν από την Nanocyl S. A. (Βέλγιο). Χρησιμοποιήθηκαν νανοσωλήνες Nanocyl 3150 (μη κανονικοποιημένοι) και Nanocyl 3153 (κανονικοποιημένη με OH) (μέση διάμετρος 9.5 nm, μέσω μήκος στην τάξη του 1 μm, καθαρότητα > 95%).

Σύνθεση νανوسύνθετων και προετοιμασία δοκιμίων

Τα νανوسύνθετα PET/MWCNT παρασκευάστηκαν από πολυσυμπύκνωση τήγματος DMT με μοριακή περίσσεια EG, ενώ τα νανوسύνθετα PBT/MWCNT από πολυσυμπύκνωση τήγματος DMT με μοριακή περίσσεια BD. Παρόμοια διαδικασία παρασκευής εφαρμόστηκε σε όλα τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν. Παρακάτω, περιγράφεται με ακρίβεια ένα παράδειγμα:

Τα συστατικά DMT (0.04 mol, 7.768 g), και EG (0.08 mol, 4.980 g) ζυγίστηκαν μαζί παρουσία καταλύτη (potassium acetate, 0.00130 mmol, 0.130 g), και η αντίστοιχη ποσότητα MWCNT προστέθηκε σε μία προ-ξηραμένη φιάλη εξοπλισμένη με είσοδο αζώτου, μηχανικό αναδευτήρα και κεφαλή απόσταξης. Η φιάλη κλείστηκε και πέρασε

Πίνακας 3.1: Όλα τα δοκίμια, περιεκτικότητες και μήτρες

Κωδικός δοκιμίου	Περιεκτικότητα σε MWCNT (wt%)	Σχόλιο
AK 7	-	PBT
PET-8	-	PET
AK 13	-	PET-P
JS 18	2.5	PBT-CNT
JS 17	1.5	PBT-CNT
JS 9	0.5	PBT-CNT
JS 10	0.4	PBT-CNT
JS 11	0.3	PBT-CNT
JS 12	0.2	PBT-CNT
JS 13	0.1	PBT-CNT
JS 14	0.05	PBT-CNT
JS 19	0.05	PBT-CNT
JS 20	0.05	PBT-CNT
AK 14	0.3	PBT-CNT
AK 15	0.3	PET-P-CNT
JS 15	0.3	PET-P-CNT
JS 16	0.3	PET-P-CNT

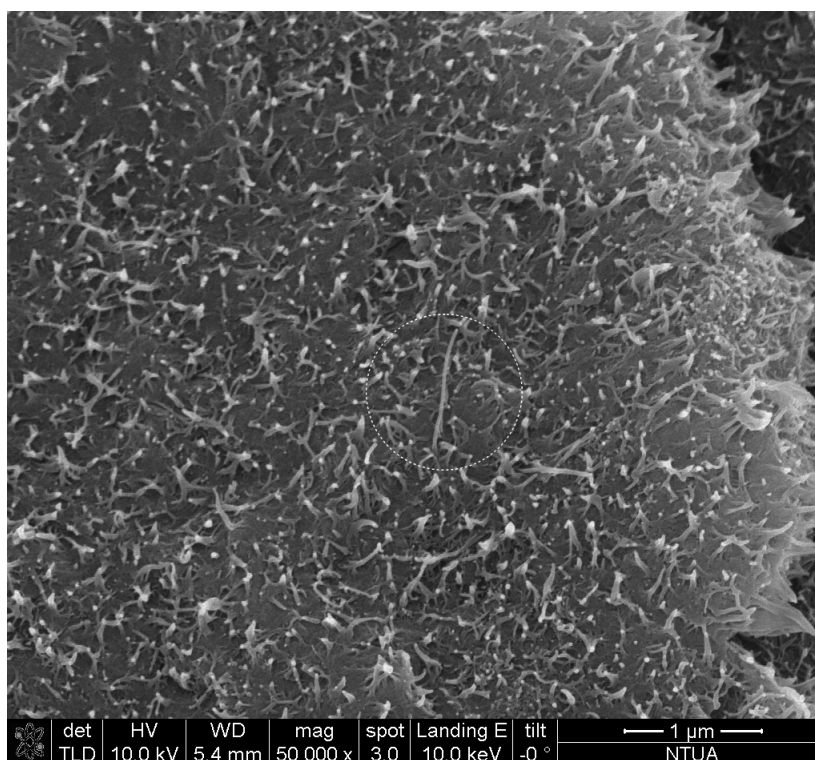
από τρεις κύκλους εναλλαγής αζώτου/κενού. Η πολυσυμπύκνωση πραγματοποιήθηκε υπό συνεχή ανάδευση σε δύο βήματα. Το πρώτο πραγματοποιήθηκε υπό συνεχή ροή αζώτου με τη φιάλη μέσα σε μια δεξαμενή θέρμανσης (heating bath) σε θερμοκρασία 150 °C, και αυξάνοντας συνεχώς τη θερμοκρασία μέχρι τους 270 °C μέσα σε μία ώρα. Η πολυσυμπύκνωση υπό ροή αζώτου συνεχίστηκε για μισή ώρα ακόμα στους 270 °C. Μετά, εφαρμόστηκε κενό στη φιάλη (10^{-2} mbar) και η πολυσυμπύκνωση συνεχίστηκε για 3 ώρες ακόμα στους 270 °C. Στη συνέχεια, η φιάλη βγήκε από τη δεξαμενή θέρμανσης και το υλικό που είχε προκύψει αφαιρέθηκε από τη φιάλη αμέσως. Το υλικό χρησιμοποιήθηκε όπως παρασκευάστηκε σε διηλεκτρικές και ηλεκτρικές μετρήσεις.

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν στις διηλεκτρικές μετρήσεις (πλακίδια πάχους ~ 0.5 [mm] και διαμέτρου ~ 30 [mm]) πιέστηκαν αφού προξηράνθηκαν (4 ώρες στους 100 °C, σε φούρνο κενού) χρησιμοποιώντας μία θερμοπρέσα (Perkin Elmer, US) (συνθήκες πίεσης: 260 °C, 1 min, 4000 kg) ακολουθούμενη από ψύξη, σε ένα εργαλείο ψύξης, για να εξασφαλιστούν η συγκρίσιμη θερμική ιστορία και οι λείες επιφάνειες [21].

Οι πυκνότητα του PBT είναι $d_m = 1.31$ g/cm³ και η πυκνότητα των CNT είναι $d_f = 1.75$ g/cm³. Η μέση διάμετρος των νανοσωλήνων ήταν 9.5 nm και το μέσο μήκος < 1 μm. Η καθαρότητά τους ήταν $> 95\%$ και η περιεκτικότητα σε οξειδία μετάλλου $< 5\%$. Η κανονικοποίηση των νανοσωλήνων Nanocyl 3153 ήταν $< 4\%$

3.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

Η πιο απλή τεχνική για τον έλεγχο της καλής διασποράς των εγκλεισμάτων στην μήτρα είναι ο έλεγχος με μικροσκόπιο. Τα οπτικά μικροσκόπιο δεν έχουν αρκετά μεγάλη διακριτική ικανότητα ώστε να διακρίνουν σωματίδια με διαστάσεις νανομέτρων, οπότε έγινε χρήση ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Η ενέργεια της δέσμης ήταν 10 keV, οπότε το θεωρητικό όριο της ευκρίνειας του οργάνου είναι 1.2 nm^1 , αρκετό να για παρατηρήσουμε τους νανοσωλήνες που έχουν διάμετρο αρκετών νανομέτρων.

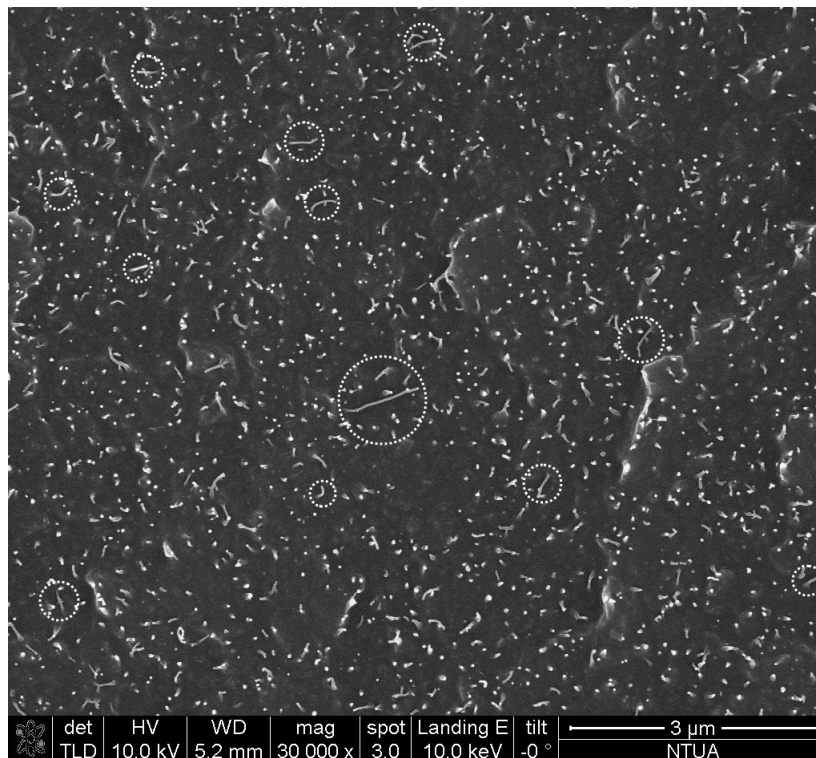


Σχήμα 3.1: Στην εικόνα φαίνεται η επιφάνεια μίας τομής του δοκιμίου PBT+2.5%CNT. Έχει σημειωθεί η θέση ενός νανοσωλήνα άνθρακα. Η μορφολογία της επιφάνειας δεν επιτρέπει την αναγνώριση άλλων νανοσωλήνων.

Το ενδιαφέρον της μελέτης επικεντρώθηκε στη διασπορά των εγκλεισμάτων στον όγκο των δοκιμίων και όχι στην επιφάνεια, γι' αυτό και δημιουργήθηκε σ' αυτά τομή μέσω θραύσης. Η ανάλυση και η κλίμακα που χρησιμοποιήθηκαν, σημειώνονται στο κάτω μέρος κάθε σχήματος. Εξετάστηκαν τα δοκίμια με τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες, δηλαδή τα PBT+2.5%CNT και PBT+1.5%CNT. Επίσης, θεωρήθηκε ότι η διασπορά στην επιφάνεια της τομής, είναι αντιπροσωπευτική και για τον υπόλοιπο όγκο των δοκιμίων.

Η εικόνα της δομής του πρώτου δοκίμια φαίνεται στο σχήμα 3.1. Πάνω στην εικόνα έχει σημειωθεί η θέση ενός νανοσωλήνα. Συγκρίνοντας την εικόνα με τη μπάρα

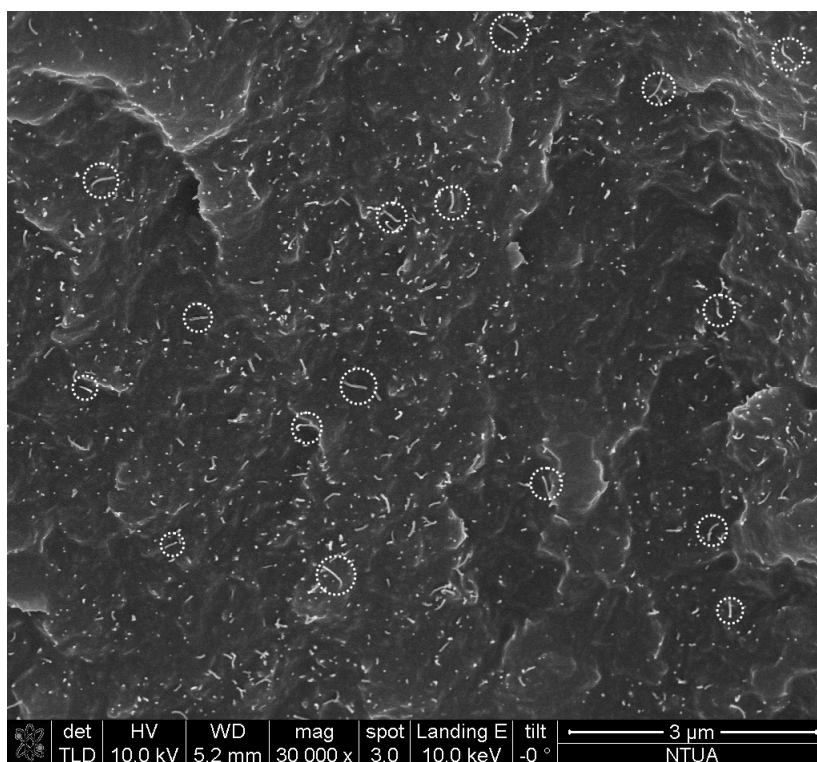
¹ Αν θεωρηθεί αμελητέα τη μάζα των ηλεκτρονίων, τότε ισχύουν οι τύποι των φωτονίων από την Κβαντική Μηχανική. Οπότε $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{E}$ το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων. Οπότε, η διακριτική ικανότητα θα είναι $d \simeq 10\lambda = 1.2 \text{ nm}$



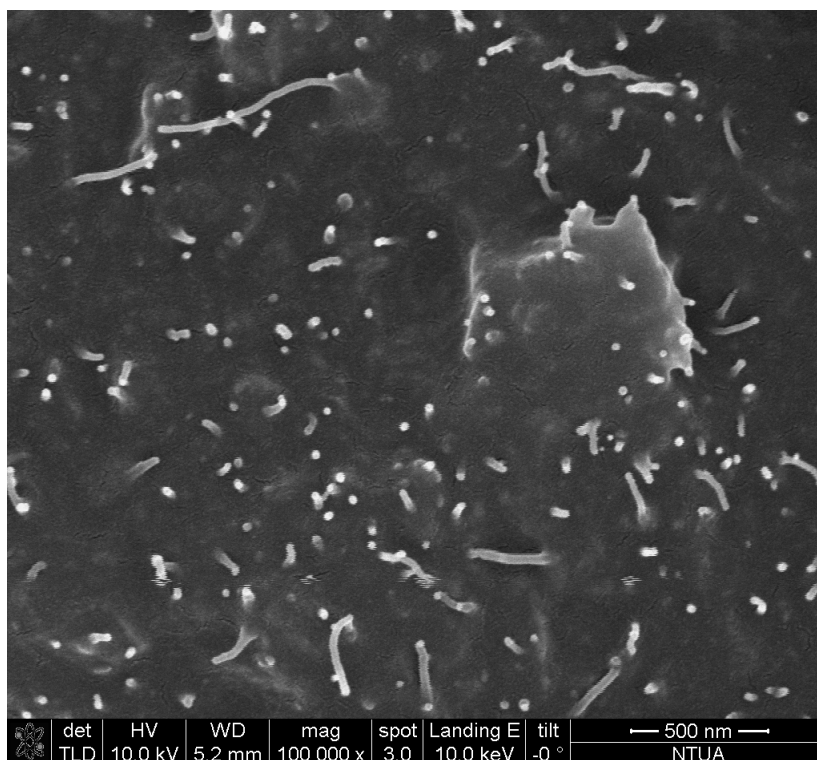
Σχήμα 3.2: Στην εικόνα φαίνεται η επιφάνεια μίας τομής του δοκιμίου PBT+1.5%CNT. Έχουν σημειωθεί οι θέσεις αρκετών νανοσωλήνων άνθρακα.

της κλίμακας της εικόνας, είναι σαφές ότι το μήκος του είναι αρκετές εκατοντάδες νανόμετρα. Όμως, στην επιφάνεια του υλικού διακρίνονται και αρκετές “ουρές” που δημιουργήθηκαν κατά τη θραύση του υλικού και την απόσπαση των δύο κομματιών του και καθιστούν δύσκολο τον εντοπισμό άλλων νανοσωλήνων.

Για την αποφυγή της δημιουργίας τέτοιων δομών κατά τη θραύση του δοκιμίου, ακολουθήθηκε διαφορετική τεχνική θραύσης στο δείγμα PBT+1.5%CNT (τεχνική ψυχρής θραύσης - cryofracture). Το δείγμα έμεινε κάτω από σταθερή ροή υγρού αζώτου ώσπου να εξισωθούν οι θερμοκρασίες τους και ακολούθησε η θραύση και η δημιουργία τομής. Όπως φαίνεται στα σχήματα 3.2, 3.3 και 3.4, η τεχνική της ψυχρής θραύσης βελτίωσε το τελικό αποτέλεσμα κατά πολύ. Οι εικόνες είναι από τρεις διαφορετικές περιοχές της τομής και σε διαφορετική μεγέθυνση. Στα σχήματα 3.2 και 3.3 έχουν σημειωθεί οι θέσεις μερικών μόνο από το σύνολο νανοσωλήνων, ώστε να καταστεί σαφές ότι νανοσωλήνες εντοπίζονται σε όλο τον όγκο του υλικού. Επίσης δε παρατηρούμε πουθενά συσσωματώματα. Είναι σαφές ότι η συγκεκριμένη τεχνική παρασκευής των δοκιμίων έδωσε πολύ καλή διασπορά των εγκλεισμάτων μέσα στη μήτρα.



Σχήμα 3.3: Στην εικόνα φαίνεται η επιφάνεια μίας τομή του δοκιμίου PBT+1.5%CNT. Έχουν σημειωθεί οι θέσεις αρκετών νανοσωλήνων άνθρακα.

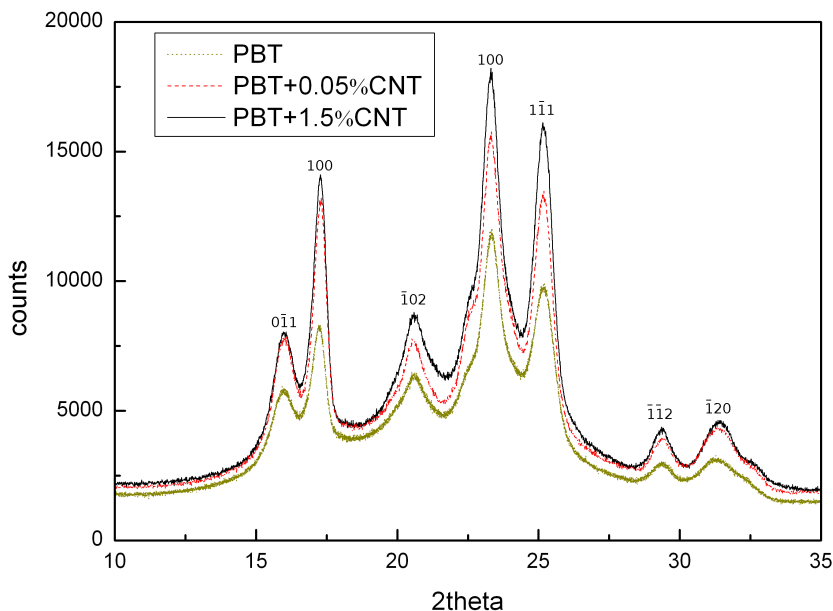


Σχήμα 3.4: Στην εικόνα φαίνεται η επιφάνεια μίας τομή του δοκιμίου PBT+1.5%CNT σε μεγάλη μεγέθυνση. Διακρίνονται αρκετοί νανοσωλήνες άνθρακα.

3.3 Περίθλαση ακτίνων X

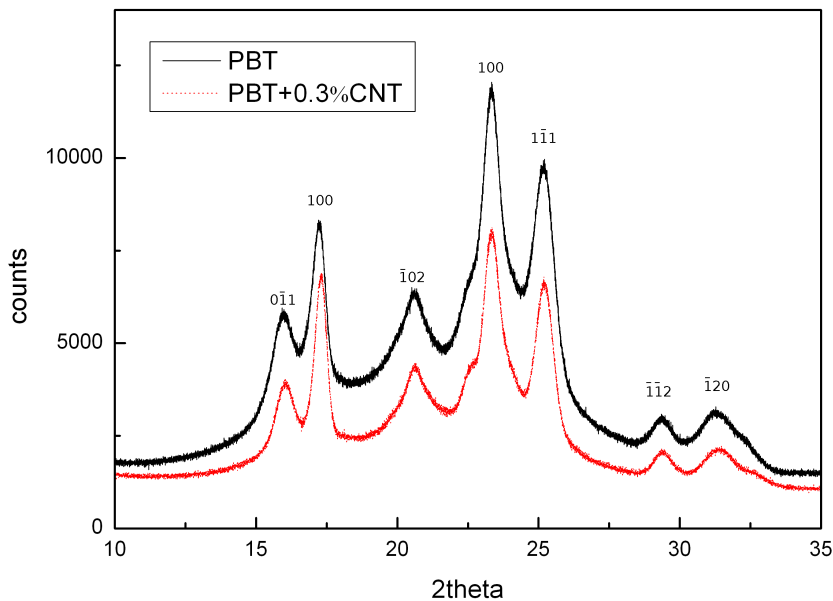
Τα δοκίμια που μελετήθηκαν, όπως έδειξαν οι μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας, είναι ημικρυσταλλικά. Δεν χρησιμοποιήθηκε κάποια ιδιαίτερη τεχνική κατά την παρασκευή τους για τη δημιουργία μονοκρυστάλλων, οπότε το φάσμα περίθλασης αναμενόταν να είναι αυτό ενός πολυκρυσταλλικού υλικού. Με τη χρήση της τεχνικής Περίθλασης Ακτίνων X είναι δυνατή η ανάλυση της κρυσταλλικής και άμορφης φάσης των δοκιμίων αλλά και η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών πλεγμάτων των δοκιμίων.

Στο σχήμα 3.5 παρουσιάζονται τα φάσματα σκέδασης ακτίνων X για καθαρά και νανოსύνθετα δοκίμια PBT και η ταυτοποίηση των κορυφών, όπως βρέθηκαν στη βιβλιογραφία. Οι μετρήσεις έγιναν σε ένα ευρύ φάσμα γωνιών, από 5 έως 90 μοίρες, αλλά οι σημαντικότερες κορυφές εμφανίζονται στο παράθυρο από 10 έως 35 μοίρες. Επίσης, σε μεγαλύτερες γωνίες υπεισέρχεται στη μέτρηση το φάσμα της βάσης που στηρίζονταν τα δοκίμια, οπότε, οι μετρήσεις μεγαλύτερων γωνιών δεν ήταν αξιόπιστες ώστε να παρουσιαστούν. Όμοια στο σχήμα 3.6 παρουσιάζονται τα φάσματα για δύο ακόμα δοκίμια. Το καθαρό PBT και τα νανοςύνθετα, εμφανίζουν τις ίδιες κορυφές αν και με διαφορετικά ύψη. Αυτό υποδεικνύει ότι, η παρουσία νανοσωλήνων άνθρακα επηρεάζει το ποσοστό κρυσταλλικότητας αλλά δε δημιουργεί κρυσταλλίτες διαφορετικούς από αυτούς που παρουσιάζει η μήτρα δίχως έγκλεισμα. Η αύξηση στην κρυσταλλικότητα, παρουσία νανοσωλήνων άνθρακα, σημαίνει ότι οι νανοσωλήνες λειτουργούν ως κέντρα εμπυρήνωσης για τη δημιουργία κρυσταλλιτών [20].



Σχήμα 3.5: Το φάσμα τριών δοκιμίων και το κρυσταλλικό πλέγμα που αντιστοιχεί σε κάθε κορυφή [22].

Για τον υπολογισμό της κρυσταλλικότητας χρησιμοποιείται ο τύπος 2.8. Όπως αναλύθηκε στην παράγραφο 2.6, υπολογίζεται το εμβαδό των κορυφών του φάσματος



Σχήμα 3.6: Το φάσμα δύο δοκιμίων και το κρυσταλλικό πλέγμα που αντιστοιχεί σε κάθε κορυφή [22].

και διαιρείται με το εμβαδό του συνολικού φάσματος περίθλασης του δοκιμίου. Στον πίνακα 3.2 σημειώνονται οι τιμές της κρυσταλλικότητας που υπολογίστηκαν. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα αποτελέσματα της τεχνικής DSC, στα πλαίσια του σφάλματος των πειραματικών τιμών.

Πίνακας 3.2: Ποσοστά κρυσταλλικότητας των δοκιμίων PBT

Δείγμα	Κρυσταλλικότητα $X_c(\%)$
AK7, PBT	35
JS20, PBT+0.05%CNT	38
AK14, PBT+0.3%CNT	34
JS17, PBT+1.5%CNT	40

3.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Οι θερμικές μεταβάσεις των PBT και PET και η επίδραση σε αυτές της προσθήκης νανοσωλήνων άνθρακα, μελετήθηκαν με την τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Το σύνολο των δοκιμίων που μελετήθηκαν φαίνονται στον πίνακα 3.3. Η θερμοκρασιακή περιοχή σάρωσης ήταν από τους $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως τους $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ και επιλέχθηκε έτσι ώστε να ξεκινά χαμηλότερα από την υαλώδη μετάβαση των δοκιμίων και να καταλήγει ψηλότερα από την τήξη τους. Οι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης ήταν $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Η χημική αδράνεια στο περιβάλλον του φούρνου της συσκευής εξασφαλίστηκε μέσω σταθερής ροής αζώτου $20\text{ ml}/\text{min}$.

Πίνακας 3.3: Δοκίμια που μελετήθηκαν με DSC

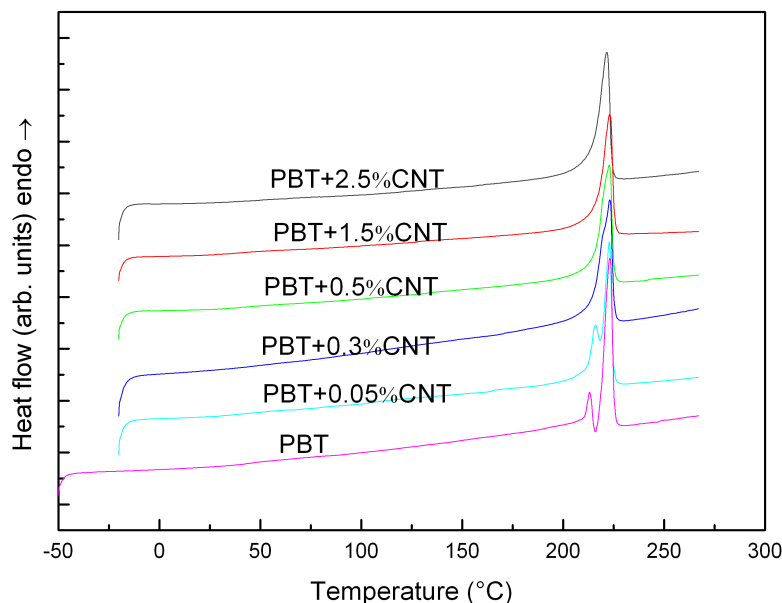
Κωδικός δοκιμίου	Περιεκτικότητα σε MWCNT (wt%)	Πολυμερική Μήτρα
AK 7	-	PBT
JS 20	0.05	PBT
JS 11	0.3	PBT
JS 9	0.5	PBT
JS 17	1.5	PBT
JS 18	2.5	PBT
PET-8	-	PET

Όλα τα δοκίμια ψύχθηκαν από τη θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια πέρασαν δύο κύκλους θέρμανσης-ψύξης, καταλήγοντας ξανά σε θερμοκρασία δωματίου. Κατά την πρώτη θέρμανση και τήξη του υλικού, σβήνεται η θερμική προϊστορία του, οπότε, θεωρούμε ως αντιπροσωπευτικό θερμόγραμμα του υλικού αυτό που παίρνουμε από τη δεύτερη θέρμανση και την ψύξη που προηγείται. Στα σχήματα 3.7 και 3.8 φαίνονται τα θερμογράμματα των διαφόρων δειγμάτων PBT που προκύπτουν από τη προβολή της κανονικοποιημένης, ως προς τη μάζα, ροής θερμότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Οι ενδόθερμες κορυφές εμφανίζονται προς τα πάνω, ενώ οι καμπύλες έχουν μετατοπιστεί κατακόρυφα για καλύτερη ευκρίνεια.

Από το σχήμα 3.7 παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία τήξης του PBT δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη προσθήκη νανοσωλήνων. Η δεύτερη κορυφή που παρατηρείται στα δοκίμια με μικρή περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες, αποτελεί προϊόν ατελούς κρυστάλλωσης ή άλλου τύπου κρυστάλλων. Η περίθλαση ακτίνων X όμως, δεν αποκάλυψε ύπαρξη άλλων κρυστάλλων, οπότε πρόκειται για ατελείς κρυστάλλους.

Οι διπλές κορυφές κατά την τήξη, μπορούν να συσχετιστούν με τη διαδικασία τήξης-επανακρυστάλλωσης π.χ. ένα λεπτό στρώμα υλικού λιώνει και προκαλεί κρυστάλλωση σε ένα παχύτερο στρώμα, το οποίο έχει υψηλότερη θερμοκρασία τήξης. Το φαινόμενο γίνεται λιγότερο εμφανές όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες. Αυτό υποδηλώνει ότι η παρουσία των νανοσωλήνων επηρεάζει τη διαδικασία επανακρυσταλλοποίησης. Μία εξήγηση είναι ότι η κρυσταλλοποίηση των πολυμερικών αλυσίδων ευνοείται στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν δημοσιευτεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες [24].

Αντίθετα, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης επηρεάζεται (σχήμα 3.8) και μάλιστα μεταφέρεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός που αποδίδεται στη δράση των



Σχήμα 3.7: Η δεύτερη θέρμανση των PBT. Παρατηρείται ότι η θερμοκρασία τήξης είναι σταθερή ανεξαρτήτως περιεκτικότητας σε εγκλείσματα.

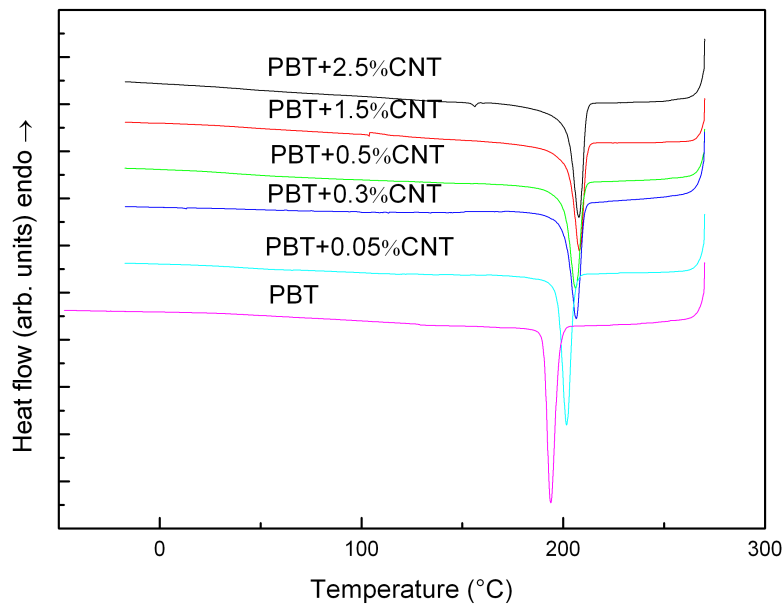
νανοσωλήνων άνθρακα ως εξωγενών πυρήνων κρυστάλλωσης. Οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και τήξης καθώς και η ενθαλπία της κάθε μετάβασης καταγράφονται στον πίνακα 3.4. Στην παράγραφο 2.1 δόθηκε η εξίσωση 2.1 που επιτρέπει τον υπολογισμό της κρυσταλλικής φάσης σε κάποιο υλικό αν γνωρίζουμε την ενθαλπία τήξης του 100% κρυσταλλικού υλικού. Επειδή τα μελετούμενα υλικά είναι σύνθετα, ο παραπάνω τύπος θα χρειαστεί μια μετατροπή ώστε να λάβει υπ' όψιν και το έγκλεισμα (το έγκλεισμα δεν κρυσταλλώνεται - μόνο η μήτρα). Έτσι προκύπτει η εξίσωση 3.1:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{(1 - \varphi)\Delta H_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Όπου το φ είναι το ποσοστό κατά βάρος σε έγκλεισμα και ΔH_0 η ενθαλπία του 100% κρυσταλλικού πολυμερούς. Για το PBT, $\Delta H_0 = 142 \text{ J/g}$ [20] ενώ για το PET, $\Delta H_0 = 140 \text{ J/g}$ [19].

Αφού γίνουν οι απαραίτητοι υπολογισμοί, συμπληρώνονται τα ποσοστά κρυσταλλικότητας στον πίνακα 3.4. Άξιο μελέτης είναι το γεγονός ότι το ποσοστό κρυσταλλικότητας που προκύπτει από την ενθαλπία κρυστάλλωσης πρώτης ψύξης, είναι διαφορετικό από το ποσοστό της ενθαλπίας τήξης της δεύτερης θέρμανσης, ενώ θα περίμενε κανείς να είναι ίδιο, αφού πρόκειται για τους ίδιους κρυστάλλους (ή και μεγαλύτερο αν υποθέσουμε ότι είχαμε ψυχρή κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση²). Αυτό όμως δεν

²Κατά τη γρήγορη ψύξη δεν προσφέρεται στο υλικό ο χρόνος για να κρυσταλλωθεί πλήρως, έτσι η διαδικασία κρυστάλλωσης ολοκληρώνεται κατά τη θέρμανση, μόλις οι αλυσίδες αποκτήσουν την απαιτούμενη κινητικότητα, δηλαδή για θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_g . Στο θερμόγραμμα, η ψυχρή κρυστάλλωση εμφανίζεται ως μία εξώθερμη κορυφή, σε κάποια θερμοκρασία μεταξύ της υαλώδους μετάβασης και της τήξης.



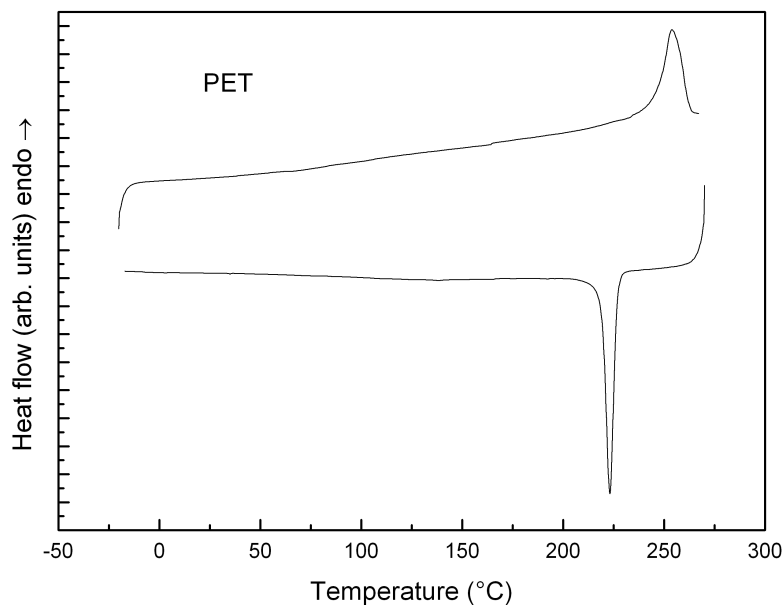
Σχήμα 3.8: Η πρώτη ψύξη των PBT. Παρατηρείται ότι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης αυξάνεται αναφορικά με την περιεκτικότητα σε εγκλείσματα.

συμβαίνει σε όλα τα δείγματα. Θα θεωρηθούν πιο αξιόπιστα τα αποτελέσματα που δίνει η καμπύλη της κρυστάλλωσης, που καταγράφηκε κατά την ψύξη, καθώς είναι πιο κοντά στην ιδανική καμπύλη που περιγράφηκε στη θεωρία. Όσον αφορά τα ποσοστά κρυσταλλικότητας, παρατηρείται μία μείωση με τη προσθήκη νανοσωλήνων. Το τελευταίο έρχεται σε αντίθεση με τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 3.3 καθώς και μετρήσεων θερμιδομετρίας σε παρόμοια συστήματα από τη βιβλιογραφία [24].

Μία ακόμα πληροφορία που δίνουν τα θερμογράμματα είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης που εμφανίζεται στο θερμογράμμα κατά την θέρμανση. Για την ανάγνωση της τιμής της, χρησιμοποιήθηκαν τα θερμογράμματα της πρώτης θέρμανσης, αφού κατά τη δεύτερη η αλλαγή στη θερμοχωρητικότητα ήταν πολύ μικρή και η ανάγνωση του διαγράμματος ήταν πρακτικά αδύνατη. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 3.10. Επίσης, σημειώνονται οι βοηθητικές γραμμές για τον υπολογισμό της ακριβούς θερμοκρασίας της υαλώδους μετάβασης, όπως αναφέρθηκαν στην παράγραφο 2.1. Η αλλαγή στη θερμοχωρητικότητα που μετράται από αυτό το διάγραμμα χρειάζεται μία κανονικοποίηση, ώστε να αναφέρεται μόνο στο ποσοστό της άμορφης φάσης του υλικού, η οποία γίνεται μέσω της εξίσωσης 3.2. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στον πίνακα 3.5.

$$\Delta C_p^* = \frac{\Delta C_p}{1 - X_c} \quad (3.2)$$

Τέλος, η αλλαγή στη θερμοχωρητικότητα, στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, για όλα τα δοκίμια κατά την πρώτη θέρμανση, παρουσίασε ένα “καπέλο”, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.10 για το δοκίμιο PBT+1.5CNT. Αυτό οφείλεται σε διεργασίες

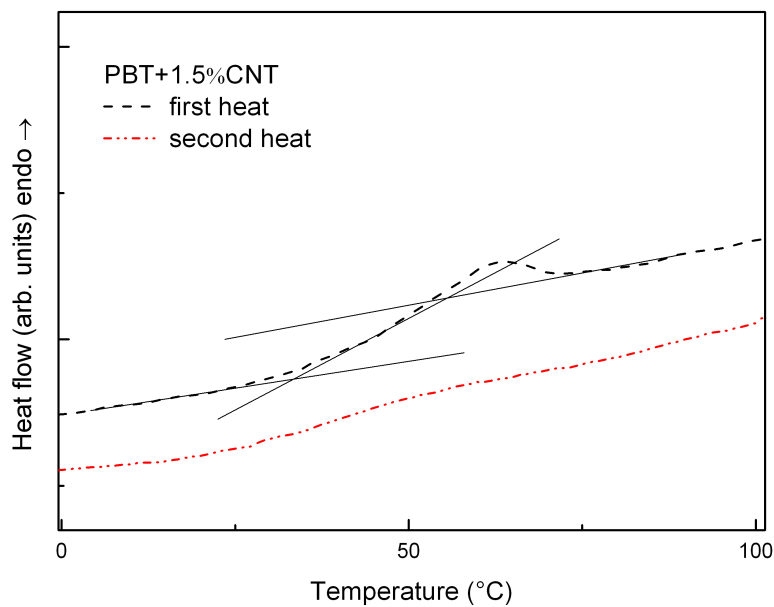


Σχήμα 3.9: Η δεύτερη θέρμανση και η πρώτη ψύξη του PET. Το σκαλοπάτι της υαλώδους μετάβασης είναι πολύ πιο έντονο κατά τη πρώτη θέρμανση.

γήρανσης του υλικού, που έγιναν αισθητές καθώς η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του, είναι κοντά σε αυτή του περιβάλλοντος.

Πίνακας 3.4: Θερμοκρασίες Τήξης και Κρυστάλλωσης, η ενθαλπία των μεταβάσεων και τα ποσοστά κρυσταλλικότητας

Δοκίμιο	Τήξη (δεύτερη θέρμανση)			Κρυστάλλωση (πρώτη ψύξη)		
	$T_m(^{\circ}C)$	$\Delta H_m(J/g)$	$X_c(\%)$	$T_c(^{\circ}C)$	$\Delta H_c(J/g)$	$X_c(\%)$
PBT	223	50.1	35	194	56.1	40
PBT+0.05%CNT	223	45.1	32	202	56.3	40
PBT+0.3%CNT	223	51.2	36	207	49.5	35
PBT+0.5%CNT	223	45.8	32	206	47.9	34
PBT+1.5%CNT	223	43.5	31	208	43.4	31
PBT+2.5%CNT	222	53.7	39	208	51.4	37
PET	254	41.2	29	223	46.2	33



Σχήμα 3.10: Ο πρώτη και δεύτερη θέρμανση νανοσύνθετου PBT σε θερμοκρασίες κοντά στην υαλώδη μετάβαση.

Πίνακας 3.5: Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g), αλλαγή στη θερμοχωρητικότητα (ΔC_p) και η κανονικοποίησή της ως προς την άμορφη φάση (ΔC_p^*).

Δοκίμιο	$T_g(^{\circ}C)$	$\Delta C_p(J/g^{\circ}C)$	$\Delta C_p^*(J/g^{\circ}C)$
PBT	44	0.232	0.414
PBT+0.05%CNT	44	0.093	0.143
PBT+0.3%CNT	51	0.206	0.312
PBT+0.5%CNT	49	0.186	0.266
PBT+1.5%CNT	49	0.206	0.320
PBT+2.5%CNT	50	0.757	1.376
PET	73	0.090	0.125

3.5 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία

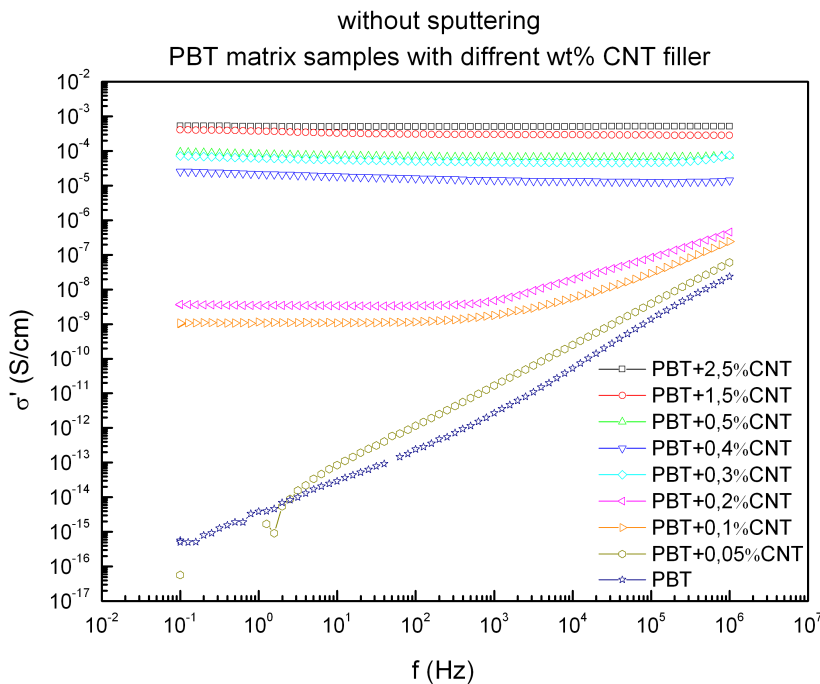
Η τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου επιτρέπει την αναλυτικότερη μελέτη της συμπεριφοράς των μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης, συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συχνότητας. Οι μετρήσεις έγιναν είτε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είτε σε συνθήκες ελεγχόμενης θερμοκρασίας, σαρώνοντας θερμοκρασιακό εύρος από $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ με βήμα 10, 5 ή και $2.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ όπου κρίθηκε απαραίτητο. Σε κάθε θερμοκρασία έγιναν μετρήσεις της αγωγιμότητας και της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας, που κυμαινόταν σε τιμές $10^{-1} - 10^6\text{ Hz}$. Στον πίνακα 3.5 φαίνονται όλα τα δοκίμια που μετρήθηκαν με την τεχνική αυτή.

Πίνακας 3.6: Δοκίμια που μελετήθηκαν.

Δοκίμιο
AK 7, PBT
JS 20, PBT+0.05%CNT
JS 13, PBT+0.1%CNT
JS 12, PBT+0.2%CNT
JS 11, PBT+0.3%CNT
JS 10, PBT+0.4%CNT
JS 9, PBT+0.5%CNT
JS 17, PBT+1.5%CNT
JS 18, PBT+2.5%CNT
PET-8, PET
AK 13, PET-P
AK 15, PET-P+0.3%CNT
JS 15, PET-P+0.3%CNT
JS 16, PET-P+0.3%CNT

Μετρήσεις σε θερμοκρασία δωματίου

Για να εξασφαλιστεί η καλή επαφή μεταξύ των δοκιμίων και των ηλεκτροδίων της συσκευής, εναποτέθηκαν ηλεκτρόδια χρυσού (sputtering) στις επιφάνειες που θα έρχονταν σε επαφή με τα ηλεκτρόδια της συσκευής. Αυτό είχε επίδραση στις τιμές των μετρήσεων. Γενικά, παρατηρήθηκε μια αυξητική τάση και στην αγωγιμότητα και στη διηλεκτρική συνάρτηση. Η ερμηνεία που δίνεται είναι η εξής: Τα δύο ηλεκτρόδια με το υπό μελέτην δοκίμιο ανάμεσά τους, αποτελούν έναν πυκνωτή. Πριν το sputtering, λόγω της κακής επαφής των ηλεκτροδίων με το υλικό, δημιουργούνταν πυκνωτές αέρα στη διεπιφάνεια δοκιμίου-ηλεκτροδίου, που οι τιμές της αγωγιμότητας, διηλεκτρικής συνάρτησης κ.τ.λ. του αέρα ήταν χαμηλότερες από αυτές του ύπο μέτρηση υλικού και έτειναν να μειώσουν και την τιμές των τελικών αποτελεσμάτων. Ένα παράδειγμα της διαφοράς των μετρήσεων πριν και μετά το sputtering φαίνεται στα σχήματα 3.11 και 3.12. Βλέπουμε ότι οι τιμές της αγωγιμότητας είναι περίπου μέχρι και 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες μετά το sputtering.

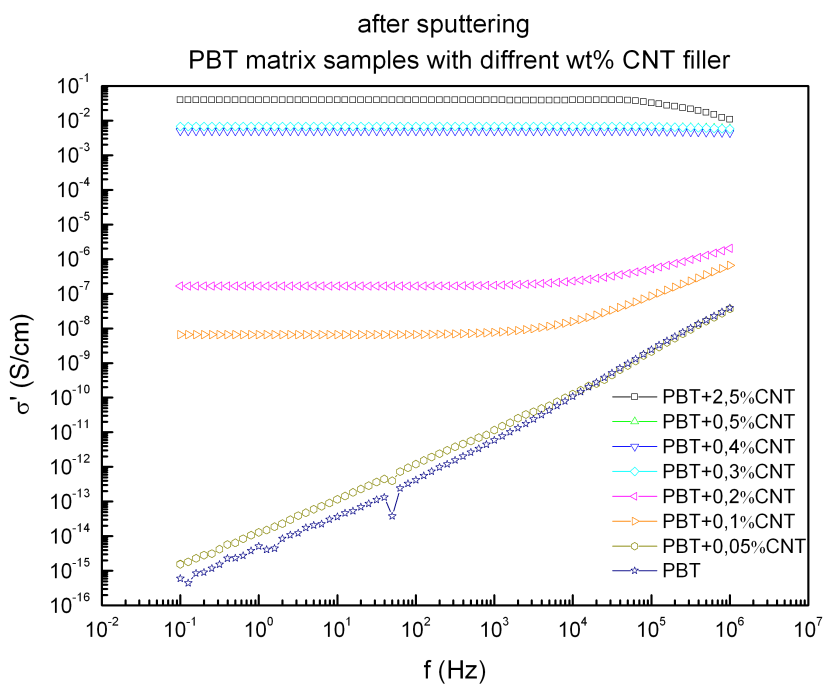


Σχήμα 3.11: Παρουσιάζεται η αγωγιμότητα των δοκιμίων PBT πριν την εφαρμογή του sputtering. Εμφανίζεται πλατό DC αγωγιμότητας για περιεκτικότητες μεγαλύτερες του 0.1% κατά βάρος σε εγκλείσματα.

Το σχήμα 3.12 δίνει κι άλλες πληροφορίες. Σε δοκίμια με μικρή ή καθόλου περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες, παρατηρείται η τυπική απόκριση της αγωγιμότητας ενός διηλεκτρικού υλικού, συναρτήσει της συχνότητας - ο λογάριθμος της αγωγιμότητας αυξάνει γραμμικά με το λογάριθμο της συχνότητας. Ωστόσο, για μεγαλύτερες περιεκτικότητες η αγωγιμότητα παραμένει σταθερή, για ένα εύρος συχνοτήτων που αυξάνεται με την περιεκτικότητα σε εγκλείσματα - τα δοκίμια είναι πλέον αγωγία. Πρώτο παρουσιάζει τέτοια συμπεριφορά το PBT+0.1%CNT, που σε χαμηλές συχνότητες η αγωγιμότητα είναι ανεξάρτητη της συχνότητας, ενώ σε υψηλότερες αυξάνει γραμμικά. Η περιοχή της γραμμικής εξάρτησης ονομάζεται *πλατό DC*. Το πλατό αυξάνει έως ότου καταλάβει όλη την περιοχή συχνοτήτων. Επίσης η τιμή της αγωγιμότητας αυξάνει όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε εγκλείσματα. Η μικρή μείωση της αγωγιμότητας που παρατηρείται στο δοκίμιο PBT+2.5%CNT δεν είναι πραγματική (οι τιμές βρίσκονται εκτός των επιτρεπτών ορίων μετρήσεως του οργάνου).

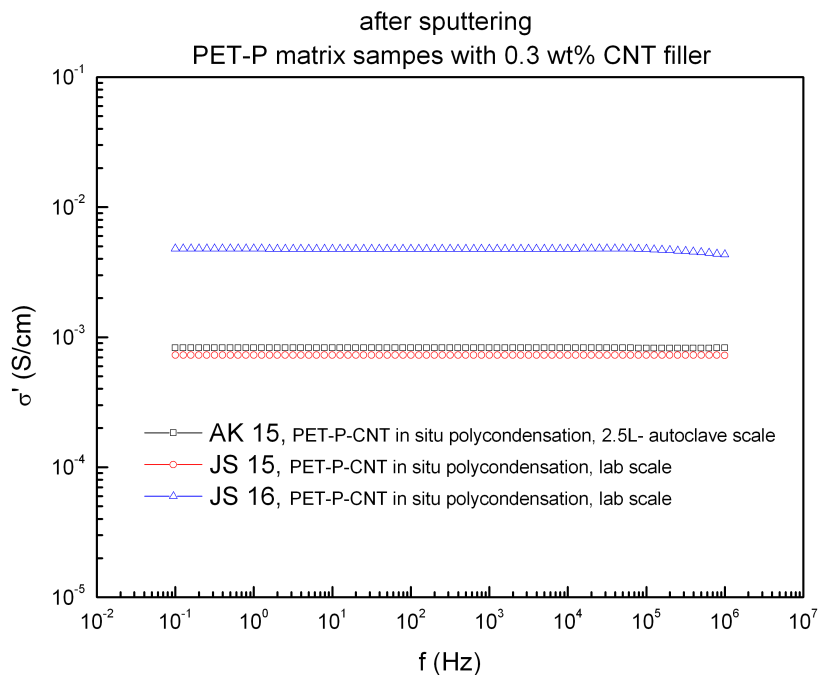
Τα δοκίμια γίνονται αγωγία για κάποιο ποσοστό κατά βάρος σε εγκλείσματα, μεταξύ 0.05% και 0.1%, άρα σε αυτή τη περιοχή αναμένεται να υπολογιστεί το κατώφλι διαφυγής (παράγραφος 3.8).

Στη συνέχεια, μελετώνται οι διαφορετικές αποκρίσεις δοκιμίων με ίδια περιεκτικότητα εγκλείσματος που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές τεχνικές. Στο σχήμα 3.13 φαίνονται τρία δείγματα PET-P+0.3%CNT που παρουσιάζουν διαφορετικές τιμές αγωγιμότητας. Αντίστοιχα, στο σχήμα 3.14 φαίνονται δύο δοκίμια PBT+0.3%CNT που παρουσιάζουν διαφορετικές τιμές αγωγιμότητας (διαφορά πάνω από τρεις τάξεις μεγέθους).

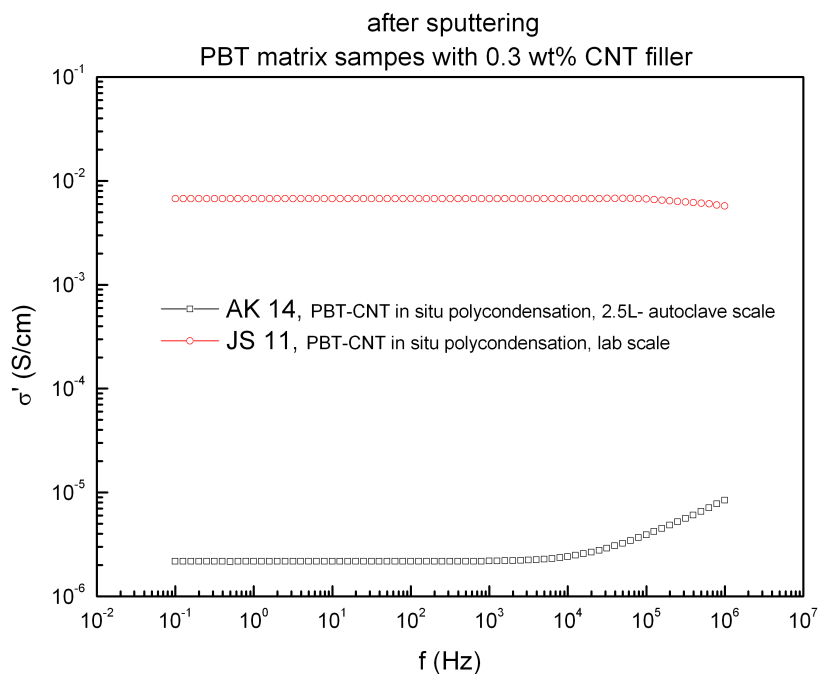


Σχήμα 3.12: Παρουσιάζεται η αγωγιμότητα των δοκιμίων PBT μετά την εφαρμογή του sputtering. Εμφανίζεται πλατό DC αγωγιμότητας για περιεκτικότητες μεγαλύτερες του 0.1% κατά βάρος σε εγκλείσματα, όπως και πριν το sputtering, αλλά η τιμές της αγωγιμότητας παρουσιάζουν αύξηση έως δυο τάξεις μεγέθους

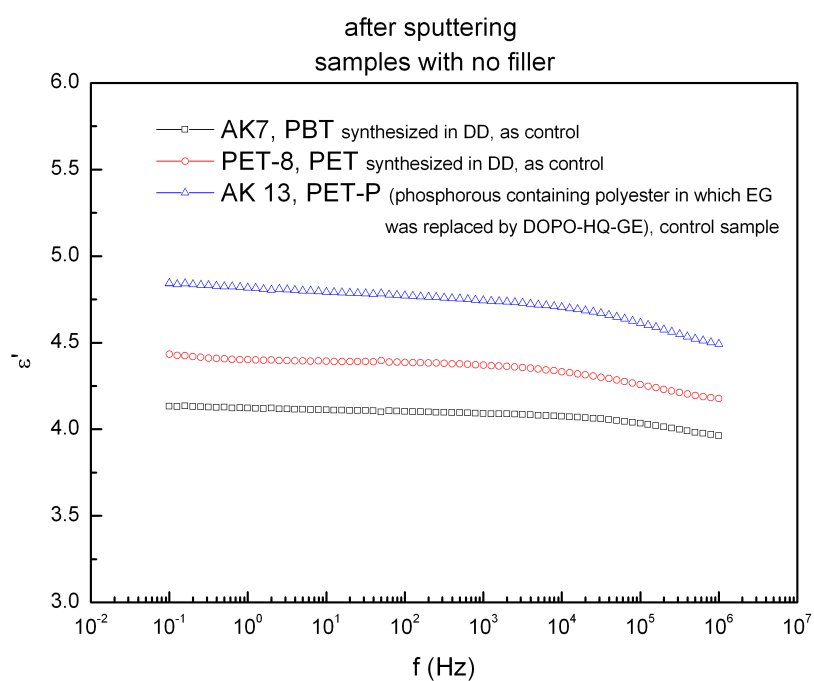
Στο σχήμα 3.15 βλέπουμε την εξάρτηση του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης, συναρτήσει της συχνότητας για τα τρία δοκίμια που δεν έχουν εγκλείσμα.



Σχήμα 3.13: Σύγκριση αγωγιμότητας τριών δοκιμίων PET-P+0.3%CNT παρασκευασμένα με διαφορετικές τεχνικές.



Σχήμα 3.14: Σύγκριση αγωγιμότητας δύο δοκιμίων PBT+0.3%CNT παρασκευασμένα με διαφορετικές τεχνικές.



Σχήμα 3.15: Παρουσίαση του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς για τις τρεις μήτρες.

Μετρήσεις συναρτήσεων της θερμοκρασίας

Στη συνέχεια μελετήθηκαν τα δύο μη αγώγιμα δοκίμια PBT & PBT+0.05%CNT σε διάφορες θερμοκρασίες για την παρατήρηση των μηχανισμών μοριακής κινητικότητας του υλικού. Οι μηχανισμοί εμφανίζονται ως κορυφές στο διάγραμμα του λόγου απωλειών ϵ'' συναρτήσεων της συχνότητας. Όπως αναφέρθηκε και στη παράγραφο 2.2, ο λόγος απωλειών μεγιστοποιείται στην περιοχή συχνοτήτων που ο χαρακτηριστικός χρόνος της κίνησης των μόνιμων μοριακών διπόλων είναι συγκρίσιμος με την περίοδο του πεδίου.

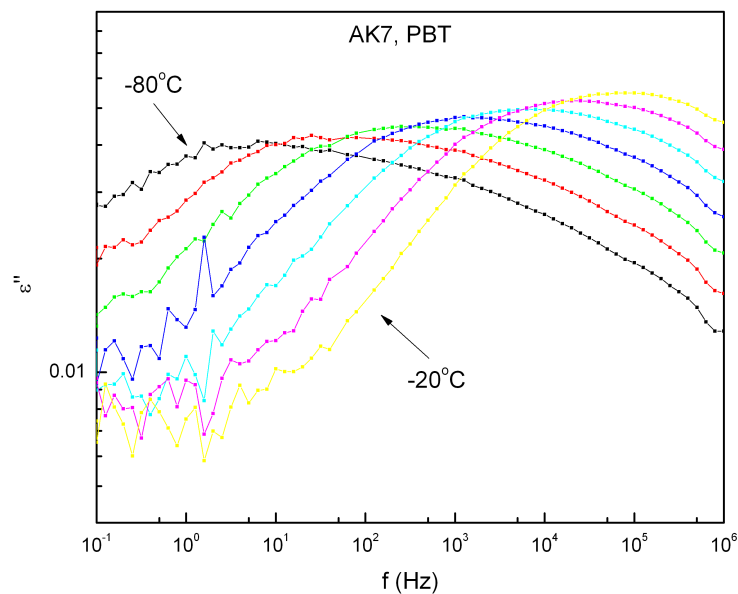
Στα σχήματα 3.16 και 3.17 φαίνονται οι μηχανισμοί β και α του δοκιμίου PBT και αντίστοιχα στα σχήματα 3.18 και 3.19 για το δοκίμιο PBT+0.05%CNT. Ο μηχανισμός β έχει να κάνει με τη κίνηση των πλευρικών ομάδων των πολυμερικών αλυσίδων και εμφανίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ ο μηχανισμός α (που σχετίζεται με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης), έχει να κάνει με τη κίνηση του κυρίου σώματος των πολυμερικών αλυσίδων, οι οποίες χρειάζονται περισσότερη ενέργεια για να “ξεπαγώσουν” και εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Και για τα δύο δοκίμια, ο μηχανισμός β βρίσκεται στο παράθυρο συχνοτήτων για θερμοκρασίες από $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ενώ ο μηχανισμός α εμφανίζεται σε θερμοκρασίες $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Διαβάζοντας τη συχνότητα που εμφανίζεται η κορυφή του κάθε μηχανισμού συναρτήσεων της θερμοκρασίας, σημειώνονται τα σημεία που θα χρησιμεύσουν για την ανάλυση της θερμοκρασιακής εξάρτησης του χρόνου αποκατάστασης των μηχανισμών (παράγραφος 3.7).

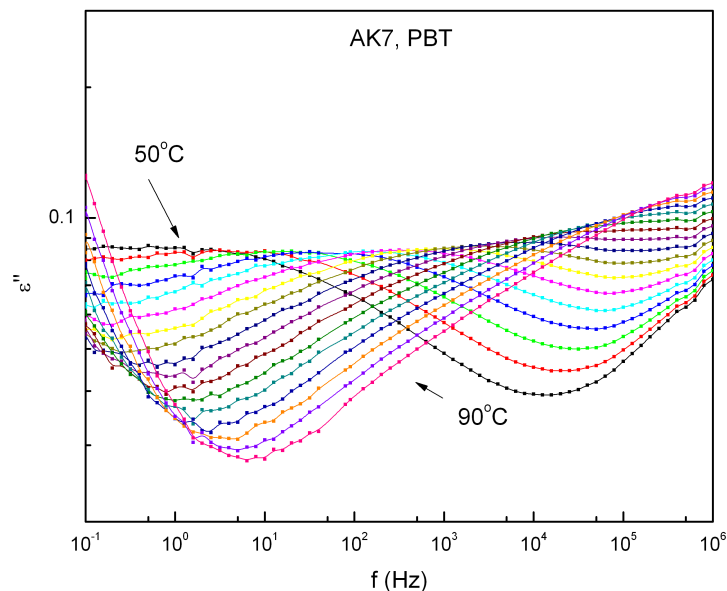
Σε όλα τα διαγράμματα, παρατηρείται ότι ο εκάστοτε μηχανισμός εμφανίζεται σε μεγαλύτερη συχνότητα, όσο αυξάνει η θερμοκρασία. Όταν το δοκίμιο είναι σε υψηλή θερμοκρασία, οι πολυμερικές αλυσίδες έχουν περισσότερη ενέργεια και ακολουθούν πιο εύκολα τις αλλαγές του ηλεκτρικού πεδίου.

Οι παραπάνω μετρήσεις παρουσιάστηκαν σε διαγράμματα ισόθερων καμπυλών: παρουσιάστηκε η εξάρτηση του λόγου απωλειών συναρτήσεων της συχνότητας για σταθερή θερμοκρασία. Αυτός ήταν και ο τρόπος που εκτελέστηκαν οι μετρήσεις - για κάθε θερμοκρασία σαρωνόταν μία περιοχή συχνοτήτων. Μπορούν όμως να παρουσιαστούν και σε διαγράμματα ισόχρονων όπως στο σχήμα 3.20: για σταθερή συχνότητα παρουσιάζεται η εξάρτηση του λόγου απωλειών από τη θερμοκρασία. Τα ανοικτά σύμβολα αναφέρονται στο δοκίμιο PBT+0.05%CNT ενώ τα κλειστά στο καθαρό PBT.

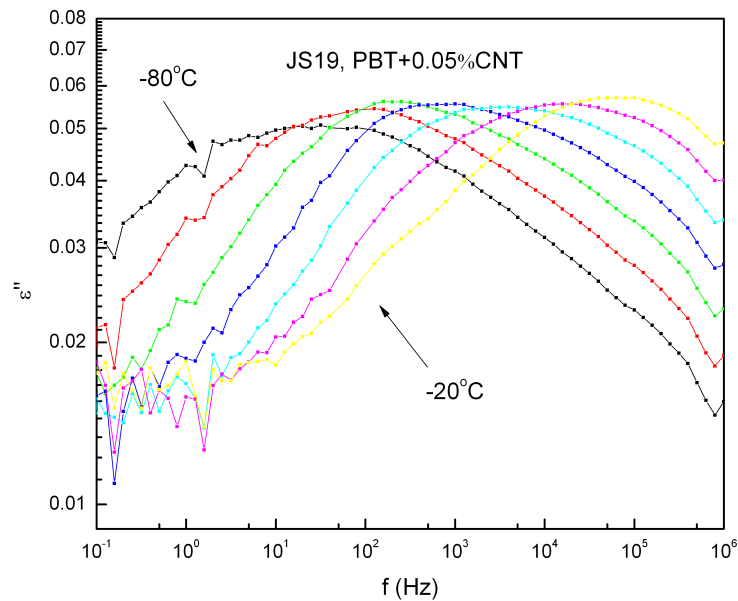
Κάθε ισόχρονη καμπύλη παρουσιάζει δύο κορυφές. Η κορυφή που βρίσκεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία αντιστοιχεί στον μηχανισμό β , ενώ η κορυφή που βρίσκεται σε υψηλότερη, στον μηχανισμό α . Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, η θερμοκρασία εμφάνισης των μηχανισμών αυξάνει όσο αυξάνει η συχνότητα: οι πολυμερικές αλυσίδες, για να ακολουθήσουν τις γρήγορες μεταβολές του πεδίου, χρειάζονται μεγαλύτερη ενέργεια, έτσι η μεταβολή εμφανίζεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Σε αντιστοιχία με την ανάλυση των διαγραμμάτων των ισόθερων, μπορεί να γίνει καταγραφή της θερμοκρασίας της κορυφής του κάθε μηχανισμού συναρτήσεων της συχνότητας για την εύρεση της θερμοκρασιακής εξάρτησης του χρόνου αποκατάστασης των μηχανισμών.



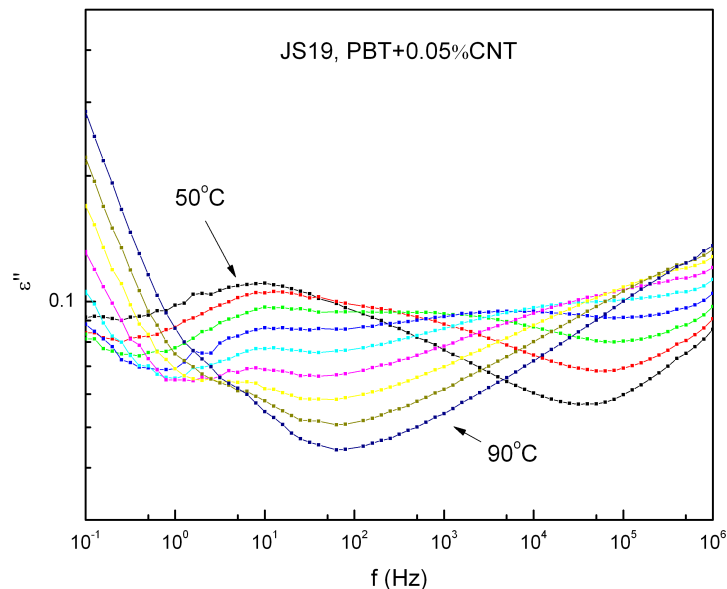
Σχήμα 3.16: Διακρίνεται ο μηχανισμός β για το καθαρό PBT. Η συχνότητα κορυφής του μηχανισμού αυξάνει με τη θερμοκρασία. Η κάθε μέτρηση απέχει $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ από την επόμενη.



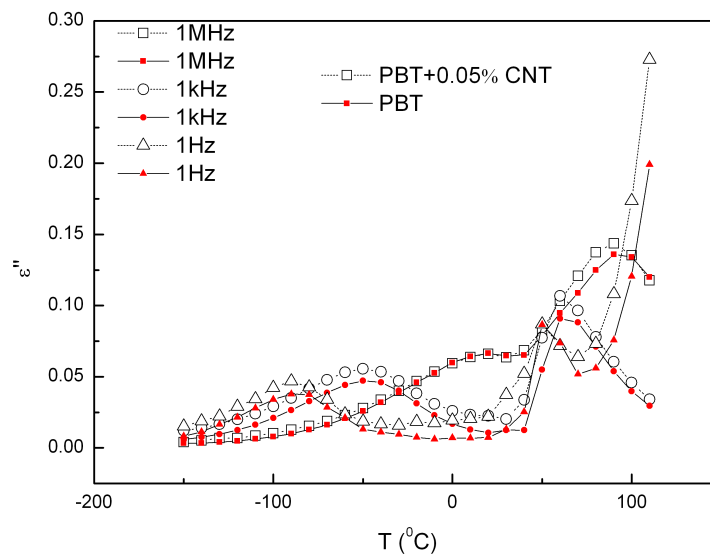
Σχήμα 3.17: Διακρίνεται ο μηχανισμός α για το καθαρό PBT. Η συχνότητα κορυφής του μηχανισμού αυξάνει με τη θερμοκρασία. Η κάθε μέτρηση απέχει $2.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ από την επόμενη.



Σχήμα 3.18: Διακρίνεται ο μηχανισμός β για το καθαρό PBT+0.05%CNT. Η συχνότητα κορυφής του μηχανισμού αυξάνει με τη θερμοκρασία. Η κάθε μέτρηση απέχει 10 °C από την επόμενη. Έγινε μία μέτρηση ανά 10 °C.



Σχήμα 3.19: Διακρίνεται ο μηχανισμός α για το καθαρό PBT+0.05%CNT. Η συχνότητα κορυφής του μηχανισμού αυξάνει με τη θερμοκρασία. Η κάθε μέτρηση απέχει 5 °C από την επόμενη.



Σχήμα 3.20: Διάγραμμα ισόχρονων για τα δοκίμια PBT (κλειστό τετράγωνο) & PBT+0.05%CNT (ανοικτό τετράγωνο) για τρεις συχνότητες. Η κορυφή στις χαμηλές θερμοκρασίες υποδηλώνει τον μηχανισμό β, ενώ η κορυφή στις υψηλές, τον μηχανισμό α.

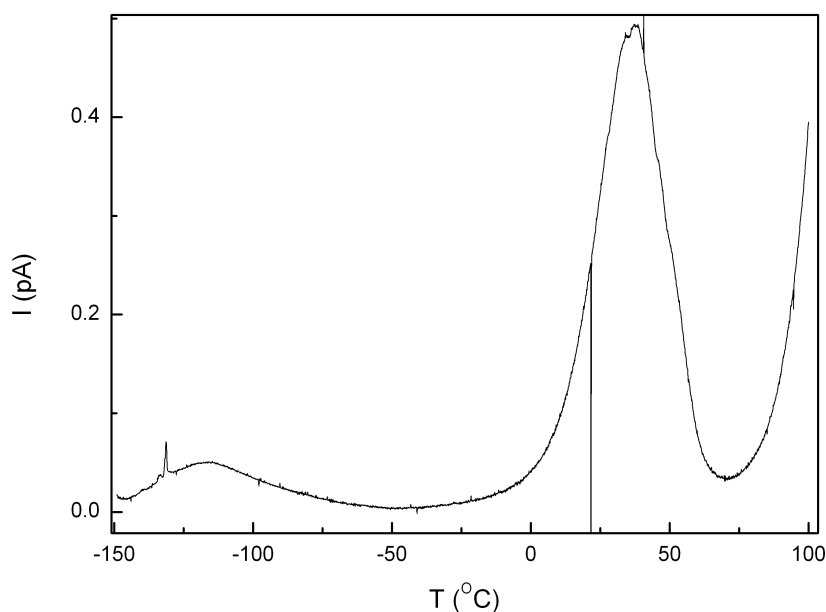
3.6 Θερμορεύματα αποπόλωσης

Το δοκίμιο καθαρού PBT εξετάστηκε και με την τεχνική θερμορευμάτων αποπόλωσης. Το δοκίμιο πολώθηκε στους $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 3 λεπτά με τάση 100 V . Στη συνέχεια, η θερμοκρασία του κατέβηκε στους $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, μηδενίστηκε η τάση που του είχε εφαρμοστεί και τέλος η θερμοκρασία του ανέβηκε μέχρι τους $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Σαν αποτέλεσμα, προκύπτει το διάγραμμα 3.21 που δίνει το ρεύμα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Διακρίνονται δύο κορυφές που αντιστοιχούν στους μηχανισμούς α και β . Οι θερμοκρασίες που εμφανίζονται, σημειώνονται στον πίνακα 3.6.

Μπορεί να γίνει αντιστοίχιση αυτών των θερμοκρασιών σε συχνότητα, ώστε να συμπληρωθούν τα δεδομένα της θερμοκρασιακής εξάρτησης των χρόνων αποκατάστασης που θα αναλυθούν στην παράγραφο 3.7. Ο ισοδύναμος χρόνος αποκατάστασης, είναι $\omega = 2\pi f = 1/100\text{ s}$. Οπότε κατά κάποιο τρόπο, και αυτό είναι ένα ισόχρονο διάγραμμα.

Πίνακας 3.7: Οι θερμοκρασίες των δύο παρατηρούμενων μηχανισμών

Μηχανισμός	Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$)
β	-116
α	36



Σχήμα 3.21: Διάγραμμα θερμορευμάτων αποπόλωσης για το δοκίμιο καθαρού PBT. Η κορυφή σε χαμηλή θερμοκρασία υποδηλώνει τον μηχανισμό β , ενώ η κορυφή στην υψηλή, τον μηχανισμό α .

3.7 Ανάλυση μηχανισμών μοριακής κινητικότητας

Από τις τεχνικές DRS και TSDC προκύπτουν δεδομένα για τους μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας των δοκιμίων. Στη παράγραφο 2.2, δόθηκαν οι εξισώσεις 2.4 και 2.5 που αποτελούν τα θεωρητικά μοντέλα των μηχανισμών β και α αντίστοιχα. Οι εξισώσεις αυτές ξαναδίνονται και εδώ:

$$f = f_0 e^{-\frac{E_{act}}{kT}} \quad \text{εξίσωση Arrhenius}$$

$$f = f_0 e^{-\frac{B}{T-T_0}} \quad \text{εξίσωση VTFH}$$

Στο διάγραμμα 3.22 σημειώνονται τα πειραματικά σημεία που προέκυψαν από την ανάλυση που προηγήθηκε. Κάθε σημείο αποτελεί τη κορυφή της ισόχρονης ή ισόθερμης καμπύλης των σχημάτων της παραγράφου 3.5. Η ανάλυση για τον μηχανισμό β έγινε βάσει των διαγραμμάτων των ισόθερμων, ενώ για τον μηχανισμό α βάσει των διαγραμμάτων των ισόχρονων. Στα σημεία του διαγράμματος που προέκυψε, έγινε προσαρμογή των παραπάνω εξισώσεων, και οι τιμές των διαφόρων σταθερών των εξισώσεων, σημειώνονται στους πίνακες 3.8 και 3.9.

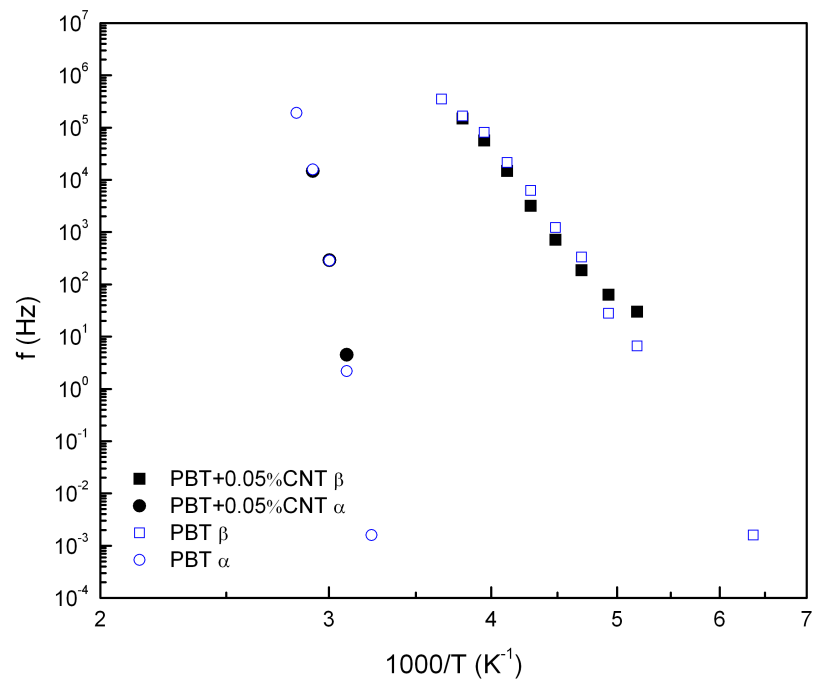
Οι τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που σημειώνονται στον πίνακα 3.9, διαφέρουν από αυτές που υπολογίστηκαν κατά τη θερμική ανάλυση (παράγραφος 3.4). Επειδή κατά τη θερμική ανάλυση η παρατήρηση της T_g ήταν άμεση, τα αποτελέσματά της θεωρούνται πιο αξιόπιστα. Η διαφορά αυτή, βρίσκεται στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος και είναι αναμενόμενη, καθώς η τεχνική που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία είναι προσεγγιστική και θα μπορούσε να έχει δώσει διαφορετικό αποτέλεσμα με μικρή αλλαγή των παραμέτρων προσαρμογής.

Πίνακας 3.8: Αποτελέσματα προσαρμογής της εξίσωσης Arrhenius για μηχανισμό β από διαγράμματα ισόθερμων

Δοκίμιο	$E_{act}(eV)$
PBT	0.64
PBT+0.05%CNT	0.62

Πίνακας 3.9: Αποτελέσματα προσαρμογής της εξίσωσης VTF για μηχανισμό α από διαγράμματα ισόχρονων

Δοκίμιο	$T_g(^{\circ}C)$	$T_0(K)$	$B(K)$
PBT	50	311	311
PBT+0.05%CNT	33	299	588



Σχήμα 3.22: Στο διάγραμμα arrhenius φαίνονται τα σημεία των μηχανισμών α και β για τα δοκίμια καθαρού PBT και PBT+0.05%CNT.

3.8 Κατώφλι Αγωγιμότητας

Κατά τη παρασκευή σύνθετων υλικών με εγκλείσματα που τα καθιστούν αγώγιμα, τίθεται το ερώτημα ποια είναι η κρίσιμη περιεκτικότητα για την επίτευξη της αγωγιμότητας. Αυτό μπορεί να απαντηθεί με χρήση της θεωρίας διαφυγής, όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 1.4. Αρχικά γίνονται μετρήσεις αγωγιμότητας των δοκιμίων, με δύο διαφορετικές τεχνικές: μετρήσεις εναλλασσόμενου ρεύματος (AC) σε χαμηλή συχνότητα και μετρήσεις συνεχούς ρεύματος (DC).

Στα δοκίμια έχει ήδη γίνει sputtering. Για τις μετρήσεις αγωγιμότητας συνεχούς ρεύματος δεχόμαστε a priori ότι το ρεύμα ρέει μέσα από τον κύλινδρο που ορίζουν οι επιχρυσωμένες περιοχές στις δύο επιφάνειες του δείγματος. Μετράται η αντίσταση R του κάθε δοκιμίου και υπολογίζεται η αγωγιμότητα σ με μικρή μετατροπή του τύπου 2.6, ως εξής:

$$R = \frac{l}{\sigma s} \quad (3.3)$$

Όπου l το πάχος του δοκιμίου, s η επιφάνεια του ηλεκτροδίου (επιχρυσωμένης περιοχής). Οι μετρήσεις εναλλασσόμενου ρεύματος έγιναν μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και συχνότητα 1 Hz. Τα αποτελέσματα σημειώνονται στον πίνακα 3.10.

Πίνακας 3.10: Μετρήσεις Αγωγιμότητας

Δοκίμιο	AC (1 Hz) (S/cm)	DC (S/cm)
JS19, PBT+0.05%CNT	1.54×10^{-15}	-
JS13, PBT+0.1%CNT	6.582×10^{-9}	6.9×10^{-9}
JS12, PBT+0.2%CNT	1.671×10^{-7}	1.6×10^{-7}
JS11, PBT+0.3%CNT	6.73×10^{-3}	5.44×10^{-3}
JS10, PBT+0.4%CNT	5.02×10^{-3}	4.63×10^{-3}
JS9, PBT+0.5%CNT	6.57×10^{-3}	5.26×10^{-3}
JS18, PBT+2.5%CNT	3.95×10^{-2}	2.32×10^{-2}
AK 14, PBT+0.3%CNT	2.17×10^{-6}	2.21×10^{-6}

Στο σχήμα 3.12 φαίνεται ότι μόνο τα δοκίμια με περιεκτικότητες κατά βάρος μεγαλύτερες του 0,05% παρουσιάζουν πλατό αγωγιμότητας συνεχούς ρεύματος, οπότε αναμένουμε το κατώφλι διαφυγής να βρίσκεται κάπου ανάμεσα στις τιμές 0,05% και 0,1% κατά βάρος. Στους υπολογισμούς που ακολουθούν γίνεται χρήση των τιμών αγωγιμότητας από τις μετρήσεις συνεχούς ρεύματος.

Τα αποτελέσματα κατωφλίου διαφυγής (percolation point) δίνονται σε περιεκτικότητα κατ' όγκο, αφού αυτό είναι το κρίσιμο μέγεθος βάσει του οποίου καταστρώνονται και τα θεωρητικά μοντέλα. Για τα δοκίμια που μελετώνται, είναι απαραίτητη η μετατροπή των κατά βάρος περιεκτικοτήτων, σε περιεκτικότητες κατ' όγκο. Για τον υπολογισμό τους, πρέπει πρώτα να βρεθεί ο όγκος που καταλαμβάνει κάθε φάση στο υλικό. Η πυκνότητα d του υλικού ορίζεται ως:

$$d = \frac{m}{V} \Leftrightarrow V = \frac{m}{d} \quad (3.4)$$

Πίνακας 3.11: Οι αντιστοιχισή περιεκτικότητων κατά βάρος p σε περιεκτικότητες κατ' όγκο ϕ για τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν.

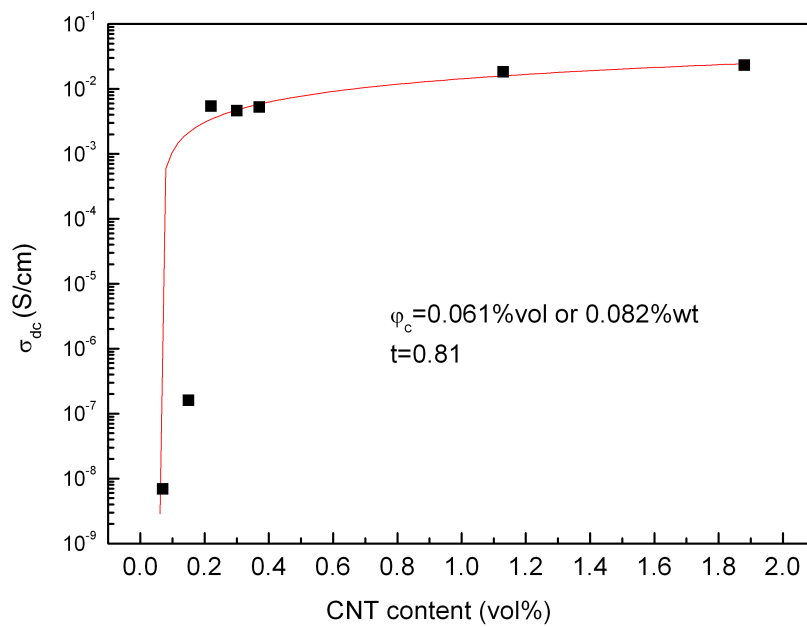
p	ϕ
0	0
0.0005	0.0004
0.001	0.0007
0.002	0.0015
0.003	0.0022
0.004	0.0030
0.005	0.0037
0.015	0.0113
0.025	0.0188

Αν ένα σύνθετο δοκίμιο έχει βάρος $m = 100$ g και το έγκλεισμα είναι σε ποσοστό 1% τότε το βάρος του εγκλείσματος θα είναι $m_f = 1$ g. Γνωρίζοντας την πυκνότητα του εκλείσματος, υπολογίζεται εύκολα ο όγκος που καταλαμβάνει. Οι ίδιοι υπολογισμοί ισχύουν και για τη μήτρα. Εν τέλει, ο υπολογισμός του ποσοστού κατ' όγκο γίνεται βάσει του τύπου:

$$\phi = \frac{V_f}{V_f + V_m} \quad (3.5)$$

Όπου V_f ο όγκος του εγκλείσματος και V_m ο όγκος της μήτρας. Στον πίνακα 3.11 συμπληρώνονται όλα τα ποσοστά κατά βάρος και τα αντίστοιχα κατ' όγκο. Η πυκνότητα του PBT είναι $d_m = 1.31$ g/cm³ και η θεωρητική πυκνότητα των CNT είναι $d_f = 1.75$ g/cm³.

Αξιοποιώντας τις μετρήσεις αγωγιμότητας προσαρμόζεται ο τύπος 1.1 ώστε να ταιριάζει όσο το δυνατόν καλύτερα στα πειραματικά σημεία. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 3.23 μαζί με τα πειραματικά σημεία. Το κατώφλι διαφυγής που υπολογίστηκε είναι εντυπωσιακά χαμηλό, αλλά παρόμοια αποτελέσματα έχουν προκύψει και δημοσιευτεί στο παρελθόν από το εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Ε.Μ.Π.: σε δοκίμια PET με εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα, το κατώφλι αγωγιμότητας είχε προκύψει $p_c = 0.06$ wt% [21].



Σχήμα 3.23: Υπολογισμός κατωφλίου διαφυγής. Στο διάγραμμα σημειώνονται τα σημεία των μετρήσεων αγωγιμότητας και η καμπύλη που προσαρμόστηκε σε αυτά. Το κατώφλι αγωγιμότητας υπολογίζεται να είναι $p_c = 0.06\text{vol}\%$.

Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, μελετήθηκαν νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά, τα οποία είχαν ως εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων. Οι μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν Πολυ(τερεφθαλικό αιθυλένιο) (PET) και Πολυ(τερεφθαλικό βουτυλένιο) (PBT). Κύριο ζητούμενο αποτέλεσε η διερεύνηση των σχέσεων δομής-ιδιοτήτων αγώγιμων και μη, νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών. Παρακάτω συνοψίζονται τα κυριότερα αποτελέσματα της μελέτης.

Κατά το μορφολογικό χαρακτηρισμό με χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης, επιβεβαιώθηκε η καλή διασπορά των νανοσωλήνων στην πολυμερική μήτρα.

Με χρήση της τεχνικής Περίθλασης Ακτίνων Χ, έγινε ταυτοποίηση των κρυσταλλικών πλεγμάτων των δοκιμίων. Ο υπολογισμός της κρυσταλλικότητάς τους, που έγινε βάσει του φάσματος περίθλασης, έδειξε αύξηση της κρυσταλλικότητας με την περιεκτικότητα σε εγκλείσματα.

Κατά τη θερμιδομετρία, υπολογίστηκε το ποσοστό κρυσταλλικότητας, από τα θερμογράμματα που λήφθηκαν κατά την ψύξη και παρατηρήθηκε μικρή μείωση της κρυσταλλικότητας για περιεκτικότητες μεγαλύτερες του $0.05wt\%$ και μικρότερες του $1.5wt\%$. Το τελευταίο έρχεται σε αντίθεση με τις μετρήσεις Περίθλασης Ακτίνων Χ καθώς και μετρήσεων θερμιδομετρίας σε παρόμοια συστήματα από τη βιβλιογραφία. Επίσης, με τη προσθήκη νανοσωλήνων παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, γεγονός που αποδίδεται στη δράση των νανοσωλήνων άνθρακα ως εξωγενών πυρήνων κρυστάλλωσης.

Μελετήθηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (με μετρήσεις συνεχούς και εναλλασσόμενου ρεύματος) για πολλές περιεκτικότητες και προέκυψε αύξηση της αγωγιμότητας με την προσθήκη νανοσωλήνων. Επίσης, μελετήθηκε και το κατώφλι αγωγιμότητας βάσει της γνωστής σχέσης από τη θεωρία διαφυγής. Με τη προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων στην παραπάνω σχέση, προέκυψε κατώφλι διαφυγής $p_c = 0.06vol\%$. Η τιμή αυτή είναι ιδιαίτερα χαμηλή και επιδεικνύει την πολύ καλή διασπορά των νανοσωλήνων στην μήτρα, όπως παρατηρήθηκε και με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης. Η παρασκευή με *in situ* πολυμερισμό οδηγεί στη δημιουργία νανοσύνθετων με πολύ χαμηλό κατώφλι αγωγιμότητας.

Τέλος, για τα μη αγώγιμα δοκίμια (αυτά με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες μι-

κρότερη του κατωφλίου διαφυγής p_c), μελετήθηκαν οι μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας. Παρακολουθήθηκαν οι μηχανισμοί β και α του PBT, σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και συχνοτήτων. Η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού β προέκυψε $E_{act} = 0.63$ eV, ενώ οι νανοσωλήνες άνθρακα δεν επηρεάζουν τον μηχανισμό ως προς τη θέση και την ενέργεια ενεργοποίησης.

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσης διπλωματικής εργασίας μελετήθηκαν νανοσύνθετα πολυμερικά συστήματα, τα οποία είχαν ως εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα πολλών τοιχωμάτων (MWCNT). Οι πολυμερικές μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πολυ(τερεφθαλικό βουτυλενιο) (PBT) και πολυ(τερεφθαλικό αιθυλένιο) (PET). Κύριο ζητούμενο αποτέλεσε η διερεύνηση των σχέσεων δομής - ιδιοτήτων των δοκιμίων, καθώς και η αλλαγή αυτών αναφορικά με την περιεκτικότητα σε νανοεγκλείσματα.

Μελετήθηκαν οι ηλεκτρικές, διηλεκτρικές, θερμικές και μορφολογικές ιδιότητες των δοκιμίων. Το ενδιαφέρον εστιάστηκε στη διασπορά των εγκλεισμάτων στη μήτρα, στους μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων, στις θερμοκρασίες των μεταβάσεων των υλικών, στη κρυσταλλικότητα των δοκιμίων αναφορικά με την περιεκτικότητα σε εγκλείσματα και στο ηλεκτρικό κατώφλι αγωγιμότητας. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν περιέλαβαν θερμική ανάλυση μέσω Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), διηλεκτρική φασματοσκοπία μέσω των τεχνικών Διηλεκτρικής φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS), Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC) και Μετρήσεων Αγωγιμότητας Συνεχούς Ρεύματος. Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός έγινε μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) και Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD).

Παρατηρήθηκε πολύ καλή διασπορά των εγκλεισμάτων στη μήτρα και αύξηση του ποσοστού κρυσταλλικότητας και της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης με την περιεκτικότητα σε εγκλείσματα. Όπως αναμενόταν, η αγωγιμότητα αυξάνει συναρτήσει της περιεκτικότητας ενώ το κατώφλι αγωγιμότητας είναι $p_c = 0.06vol\%$. Τέλος, υπολογίζονται οι παράμετροι των μηχανισμών μοριακής κινητικότητας για τα μη αγωγή δοκίμια.

Λέξεις Κλειδιά

Πολυ(τερεφθαλικό βουτυλενιο), Πολυ(τερεφθαλικό αιθυλένιο), Νανοσωλήνες Άνθρακα, κατώφλι αγωγιμότητας

Abstract

In this diploma thesis, polymer nanocomposites with multi-wall carbon nanotubes (MWCNT) as fillers, were studied. Poly(butylene terephthalate) (PBT) and poly(ethylene terephthalate) (PET) were used as polymer matrices. The main object was to obtain a general view on the influence of the fillers on the properties of the nanocomposites.

The thermal, electric/dielectric properties and morphology of the samples have been studied. More Specifically, the study focused on the dispersion of the fillers, the molecular mobility mechanisms, the transition temperatures, the crystallization dependance of the fillers an the electrical percolation threshold. The technical methods used for this purposes, included thermal analysis via Differential Scanning Calorimetry (DSC), dielectric characterization via Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) and Thermally stimulated discharge current (TSDC) and DC Voltage Measurements. Finally, the morphology has been studied using Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD).

There has been found a good dispersion of fillers and increase of crystallinity and crystallization temperature as the content of fillers increased. As expected, conductivity increased also as a fuction of fillers content and the percolation threshold was found to be $p_c = 0.06vol\%$. Finaly, the parameters of molecular mobility were studied.

Keywords

Poly(butylene terephthalate), PBT, Poly(ethylene terephthalate), PBT, Carbon Nanotubes, CNT, MWCNT, percolation threshold

Βιβλιογραφία

- [1] Χ. Πανδής, *Ανάπτυξη και μελέτη πολυμερικών υλικών για τη χρήση τους σε χημικούς αισθητήρες*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2009
- [2] Ν. Μπούκος, *Σημειώσεις Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας*, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος
- [3] Σ. Κρυπωτού, *Μελέτη της Σχέσης Δομής-Ιδιοτήτων σε Υβριδικά Πολυμερικά Πλέγματα*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2005
- [4] Δ. Παπαδημητρίου, Π. Πίσσης *Σημειώσεις για το μάθημα: Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2002
- [5] Κ. Παναγιώτου *Επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών*, 3η έκδοση, Θεσσαλονίκη 2006
- [6] Ε. Λογκάκης, *Σύνθεση νανο-πολυμερικών υλικών και οι ηλεκτρικές και θερμομηχανικές τους ιδιότητες*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2009
- [7] Μ. Λάλια-Καντούρη, Σ. Λιοδάκης, Γ. Παπανικολάου *Θερμική Ανάλυση: Θεωρία-Οργανολογία-Εφαρμογές*, Επιστημονικές Εκδόσεις Παριστιανού Α.Ε., Αθήνα 2006
- [8] Δανιήλ Φραγκιαδάκης, *Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανο-σύνθετα πολυμερικά υλικά*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2006
- [9] D. Campbell and J.R. White, *Polymer Characterization: Physical techniques*, Chapman and Hall, London UK, 2005
- [10] Peter Hedvig, *Dielectric Spectroscopy of Polymers*, Adam Hilger LTD Bristol, 1977

- [11] A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London 1983
- [12] T. Hatakeyama and F.X. Quinn, *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*, Wiley, 1995
- [13] Ulf W. Gedde, *Polymer Physics*, Chapman and Hall, 1995
- [14] John Scheirs and Timothy E. Long, *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, John Wiley and Sons, Ltd, 2003
- [15] S.N. Bhattacharya, R.K. Gupta, M.R. Kamal, *Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice*, Hanser, 2008
- [16] Joseph H. Koo, *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization and Applications*, McGraw-Hill, Nanoscience and Technology Series, 2006
- [17] E.T. Thostenson et al., *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*, Composites Science and Technology, vol. 61, pp. 1899-1912, 2001
- [18] Richard Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley, Classics Library Edition, 1998
- [19] S. Mazinani, A. Aji & C. Dubois, *Structure and properties of melt-spun PET/MWCNT nanocomposite fibers*, Polymer Engineering and Science, vol. 50, no. 10, pp. 1956-1968, 2010
- [20] D. Wu, L. Wu, G. Yu, B. Xu & M. Zhang, *Crystallization and thermal behavior of multiwalled carbon nanotube/poly(butylene terephthalate) composites*, Polymer Engineering and Science, vol. 48, no. 6, pp. 1057-1067, 2008
- [21] E. Logakis, P. Pissis, D. Pospiech, A. Korwitz, B. Krause, U. Reuter, et al., *Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites*, European Polymer Journal, 46(5), 928-936, 2010
- [22] M. Yokouchi, et al., *Macromolecules*, 9, 266, 1976
- [23] I. Balberg, C.H. Anderson, S. Alexander & N. Wagner *Excluded volume and its relation to the onset of percolation*, Physical Review B, vol. 30, no. 7, pp. 3933-3943, 1984
- [24] A. Prado, M. Kwiatkowska, S.S. Funari, Z. Roslaniec, G. Broza, K. Schutle, *Studies on Morphology and Interphase of Poly(butylene terephthalate)/Carbon Nanotubes Nanocomposites*, Polymer engineering and Science, vol. 50, no. 8, pp. 1571-1576, 2010